# 盐类溶解动力学的数学模型和热力学函数

夏树屏1,高世扬1.2,刘志宏2,宋粤华1

(1. 中国科学院青海盐湖研究所西安二部, 陕西西安 710043;

2. 陕西师范大学应用化学研究所. 陕西西安 710068)

摘 要:总结了研究盐类溶解动力学的方法和数学模型。采用 C 语言编写了自 动寻优的单线形法,实现了 含4 个参数的通用程序,并例举了研究实例。另外讨论了热力学函数的处理,也例举了研究实例。

关键词: 溶解动力学: 数学模型: 热力学函数

中图分类号:0611 文献标识码: A 文章编号: 1008-858×(2003) 02-0009-09

地球上的天然水、海水和盐湖卤水的形成, 都是由于岩石风化、经雨水冲刷、矿物淋滤等作 用将不同来源的盐份溶解于水中的结果。溶解 现象对自然界矿物的形成。人类生理过程和生 产实践中有着重要的作用。溶解总是伴随着结 晶过程,因为盐类的晶体表面积、形状、物性与 制备方法有关。盐在溶解时受外界条件的多种 影响,致使动力学测定条件难以严格控制。因 而这方面的研究不如热力学平衡态的研究面 广,也不如结晶动力学研究普遍和深入。然而 溶解过程至关重要,近年来这方面的研究为人 们所关注。

无机盐一般有单盐和复盐,有些复盐在水 中溶解时不发生转化,也有些复盐在水中溶解 时发生相转化(不对称溶解)。影响物质溶解的 因素很多,主要有晶粒大小、表面不完整性、存 在杂质离子、温度和搅拌速率等。当指定一种 物质,在恒定温度下进行溶解时,外界影响溶解 的因素以搅拌速度为主。对扩散而言,随搅拌 速度增高,溶解速率增加,是正效应关系。而对 表面反应和化学反应却不明显。因而,改变搅 拌速率,研究溶解过程,也可提供一种途径来表 现反应机制的根据。

#### 盐类溶解动力学研究 1

1.1 溶解动力学研究方法<sup>[1]</sup>

在水中很快和很慢溶解的盐类很难进行研 究。研究盐的溶解方法有两大类。一类是单晶 法,另一类是粉末法。测定方法有化学分析法、 有机溶剂测定法、旋转电极法、流动法、高速视 频摄象法、示踪原子标记法和选择性电极法。 随着现代物理化学方法的发展,人们设计了一 些与仪器联用的方法(如多参数跟踪,计算机采 集溶液 pH 值, 电导和离子电位)、瞬间停留法、 紫外可见光谱法、快速流动池 Raman 光谱法。 有些方法受到盐类离子特性的限制.难以进行。 有些盐类单晶又不易制得. 所以许多化学工作 者对单晶溶解动力学研究多是采用中等的天然 矿物进行溶解速率、动力学参数的研究。在多 数情况下是采用粉末法,在不同温度、不同搅拌 速率和不同时间取液样进行化学分析或者应用 选择性电极测定离子电极电位值,从宏观动力 学来研究时间和浓度关系、液一固相关系和固 相组成。由物相鉴定作为确定相转化产物和反 应机理。

收稿日期: 2002-10-28

作者简介: 夏树屏( 1932-), 女, 研究员, 主要从事镁化学和溶液化学研究. C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnl

多年来高世扬和夏树屏等人根据不同盐类和复盐的特性,采用多种方法研究了盐和复盐溶解过程的相转化、反应机理和计算动力学参数,确定动力学方程式,获得了一些新结果。同时采用溶解达到平衡时的数据,计算溶解度、溶度积常数和盐溶解的  $\Delta H$ ,  $\Delta G$  和  $\Delta S$  等热力学函数。以下举例我们进行过的盐和复盐的溶解动力学研究结果。

1.1.1 压片和旋转法

对于溶解速率很快的盐,一般难以对其溶 解过程进行研究。为降低盐的溶解速率,采取 样品压片。

(1) 将碱金属盐在不同压力的压模机上压 片成紧密的样品后进行溶解过程实验研究<sup>[1]</sup>。 将光卤石(KCl°MgCl2°6H2O)压片,在一定盐溶 液中测定溶解过程<sup>[2]</sup>。

(2) 将高温制得的晶须  $9Al_2O_3 \circ 2B_2O_3$  与付 产  $K_2SO_4$  熔块在不同搅拌速率和不同温度下, 不同时间时进行取样分析  $K^+$ 和  $SO_4^{2-}$ ,研究了 熔块中  $K_2SO_4$  溶浸过程, 解决了溶盐中回收  $K_2SO_4$  的最佳工艺条件<sup>[3]</sup>。

1.1.2 化学分析法

对于一些溶解速率中等的复盐可以用取样 进行化学分析的方法测定溶解过程。

(1) 对氯碳酸镁<sup>[4,3]</sup> 和两种氯氧化镁, (5MgO°MgCl2°8H2O和3MgO°MgCl2°8H2O)在不 同搅拌速率、不同温度和不同时间取液固相样 品分析及对固相进行物相鉴定,结果表明该复 盐溶解时转化为氢氧化镁。获得它们的溶解度 相关动力学参数和热力学函数等<sup>[4]</sup>。这对于氯 氧镁水泥的性能理论解释奠定了基础。

(2) 测定了软钾镁矾在不同 MgCb 和 NaCl 溶液中的溶解机理和动力学过程<sup>[7]</sup>。获得不同 温度时的动力学参数方程<sup>[8]</sup>。

1.1.3 多参数跟踪法

对于溶解反应较快的复盐溶解过程,可以 采用离子选择性电极进行它们的溶解过程研 究。我们研制了用计算机采集溶液中离子的电 位、pH 值和电导数据,能够在线检测和绘图,实 现了多参数跟踪<sup>(9</sup>)。

(1) 钠硼解石 ( $Na_2O^{\circ}2CaO^{\circ}5B_2O_3^{\circ}16H_2O$ )

溶解过程进行研究。 $H^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$  电极进行 计算机多参数跟踪采集数据。获得动力学方程 的各个参数, 计算得出溶度积常数 Ksp 和热力 学函数  $\Delta H_x \Delta G$  和  $\Delta S^{[10]}$ 。

(2) 用细小的氯柱硼镁石晶体在不同条件 下(搅拌速率、温度 10~60°C), 对溶解过程不 同 t 时, 取液相和固相进行化学分析并对其固 相进行物相鉴定。确定溶解过程反应机理进行 溶解  $C_t - t$  曲线数据处理。计算得到动力学参 数和热力学函数<sup>[11]</sup>。

1.1.4 快速分离法

设计了一套减压快速分离液*一*固装置。研 究了钾光卤石和软钾镁矾溶解动力学<sup>[12]</sup>。

# 2 溶解机制和数学模型

溶解机制:对盐类溶解全过程的认识如溶 解机制、溶解速率、反应类型及动力学方程等首 先需要确定反应机制。确定复盐的溶解机制就 是要确定是同步溶解或是不相容性溶解。许多 复盐在溶解过程中不是按复盐的组份进入溶 液,而是发生相转化反应。这样需要确定无机 盐在水中溶解是否发生水解与复盐转化为什么 产物。例如许多硼酸盐在水中溶解时发生转 化,直接测定溶解度,不能认为是真实的溶解 度。发现氯柱硼镁石(2MgO°2B2O3°MgCl2° 14H<sub>2</sub>O) 在 50<sup>°</sup>C以下形成产物(MgO ° B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ° 4H2O)是非晶态,随后转化为多水硼镁石(2MgO °3B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>°15H<sub>2</sub>O),在 60<sup>°C</sup>时形成柱硼镁石<sup>[13~16]</sup>. 在高温水热 200 ℃反应还可转化为β—纤维硼 镁石<sup>[17]</sup> 。还研究了钠硼解石在多温下的相转 化和溶解<sup>[18]</sup>。如光卤石(MgCl2 °KCl °6H2O)在 水中转化为 KCl, 软钾镁矾 ( MgSO4 °K2SO4 ° 6H2O)在水中转化为 K2SO4 等表明这些复盐属 干不相溶性的溶解。近几年来我们又进行在水 合硼酸盐复盐氯柱硼镁石中加入第三组份 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 后可以转化为库水硼镁石<sup>[19]</sup> 实验研究。

数学模型:一般研究盐在溶解过程中随时 间而变化的物理或化学特性宏观量。根据不同 的理论假设,从化学研究角度,一般是用浓度与 时间关系得到不同的模型。用模型对实验测得 的不同时间的浓度变化数据进行吻合求算方程 的参数,计算值与实验值相比较。吻合较好的 方程,其参数要合理,误差最小(3%~5%),可 判断反应机理所属类型。盐溶解过程包括扩散 过程、表面反应、化学反应和结晶过程。而动力 学应取决于反应最慢的过程。所以多数溶解受 控于扩散过程、表面过程或扩散和表面过程联 合控制。

2.1 Avrami 模型

Avrami 模型是 1939 年提出, Kakai 于 1973 年用 Arvami 动力学方程研究了 50 多种金属氢 氧化物在酸性水溶液中的溶解过程, 获得较好 结果。Avrami 提出的模型是一个对数方程, 展 开为  $X=1-\exp(-Kt')=1-e^{-Kt'}$ , 式中 K 是 反应常数, X 是反应摩尔分数, n 是反应级数。

*n*<1初始反应速度很快;随着时间增长而 *n*=1,最初与最后反应速度相同;*n*>1最初反 应速度为零。

 $e^{-Kt^{n}} = 1 - X, \ln(-Kt^{n}) = \ln(1 - X)$  $Kt^{n} = -\ln(1 - X);$ 

两边取对数: $\ln K + n \ln t = \ln (1 - x)$ ] (1)

用 $\ln[-\ln(1-X)]$ 对 $\ln t$ 作图。截矩为 hK,可以计算速率常数k,斜率为n,为反应级 数。Kejhink<sup>[30]</sup>在用乙醇进行磷酸二氢钙 (CaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)中萃取生产磷酸和磷酸氢钙[Ca (HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]的研究时,采用上式来计算溶解动力 学参数得到新结果。

2.2 Stumm 模型

Stumm<sup>[21]</sup>指出, 某时间下溶解进入溶液的 离子浓度的变化属于扩散过程时, 它的基本关 系, Stumm 用微分方程表示为:

$$\mathrm{d}C/\mathrm{d}t = \mathrm{K}(C_s - C_t) \tag{2}$$

式中  $C_s$  为该盐溶解平衡时的浓度(或溶解 度 S),  $C_t$  为该盐在 t 时间时的溶解浓度。

溶解过程反应受扩散过程控制情况下,符 合下面微分方程:

$$\mathrm{d}C/\mathrm{d}t = \mathrm{K}(C_{\infty} - C_t)^n \qquad (3)$$

式中 n 为该盐的反应级数。

的,包括界面反应和扩散两种过程外,往往还伴 随着化学反应。采用不同形式修正的 Stumm 微 分方程可以得到较好的结果。

$$\mathrm{d}C/\mathrm{d}t = \mathrm{K}_{1}(C_{\mathrm{s}} - C_{\mathrm{t}}) + \mathrm{K}_{2} \tag{4}$$

$$dC/dt = K_1(C_s - C_t)^{\frac{k}{2}} + (C_t - K_3)$$
 (5)

$$dC/dt = K_1(C_s - C_t)^{\frac{k_2}{2}}(C_t - K_3)$$
(6)

2.3 表面反应速率控制理论

Smoluchowsk 模型<sup>[5,22]</sup>,他提出当晶体的溶 解是受表面反应速率控制时,该溶质的粒子是 球形的在溶解过程中随溶解时间增长粒子半径 和数目减少。

设溶解过程中的反应进度为 a

 $a=(C-C_0)$   $(S-C_0)=C/S$   $(C_0=0)$  (7) 式中C为t时浓度,S为达饱和时浓度。 令  $I_n=[I/(I/3-n)][I-(I-a)^{1/3-n}], n$ =1,2,3,4

或  $\log I_n = \log 3 \, K_R S^n / r_0 + \log t$  (8)

上面方程表明, 晶体溶解过程中的速率控制步骤是一个为 n 的表面反应时, 则为 log *I*<sup>n</sup> 和 log *t* 成直线关系。 *I*<sup>n</sup> 值从方程求得, 反应速率 *K*<sub>B</sub> 值等于:

$$K_{R} = dI_{n} [dtr_{0} [\beta VS^{n}]$$

$$Id = 3[(I-a)^{1/\beta} - 1]$$
(9)

扩散反应

 $\log Id = (3 VDr_0^{-2} S) + \log t$  (10)

我们研究氯碳酸镁盐溶解过程发现用 log *L* 和 log *Id* 分别对 log *t* 作图,有些情况下不 完全是一条直线。表明反应具有表面反应和扩 散两种过程。

2.4 扩散和表面联合控制的溶解理论

$$dC \ dt = K_1 + K_2(C_s - C_t)$$
(11)  
设溶解过程是扩散和表面反应联合控制  
$$dr \ dt = (1 \ \beta) r_0 (I - a)^{-2\beta} d(I - a) \ dt = V^{\circ} K_R(s - c') = V^{\circ} D(C - C') \ r]$$
(12)

C<sup>'</sup>是晶体表面浓度, C 是本体浓度。从 (12)式得

$$C' = (-1/3) r_0^2 (I-a)^{-1/3} (V^{\circ}D)^{-1}$$
  
d(I-a) /dt

许多单志和复盐在水中溶解过程是很复杂。对时间微分。

$$d(I-a) dt = V^{\circ} K_{P} ^{\circ} 3r_{D}^{-1} (I-a)^{2b} [S-C+r_{0}^{2} (I-a)^{-1b} (3V^{\circ}D) d(I-a) / dt]^{n}$$
(13)

n=1 时即表面是一级反应 d t /d(I-a) =  $r_0 / [3V^{\circ}K^1S(1-a)^{3/5}] - r_0^2 \cdot 3^{\circ}V$  $^{\circ}D^{\circ}S(I-a) \cdot 3/4$  (14) 或 t= $(r_0 \cdot 3/3^{\circ} \cdot V^{\circ}D^{\circ}SI_D) - (r_0/3V^{\circ}K_1 \cdot S^{\circ}I_1)$ (15)

当溶解反应是一级反应时,表面反应和扩 散联合控制时方程(24)有解,联合反应控制不 多。盐类溶解受扩散过程和表面反应控制或者 受混合反应所控制,通常可用 Stumm 方程进行 描述

$$\mathrm{d}C/\mathrm{d}t = \mathrm{K}_{1}(C_{\mathrm{s}} - C_{\mathrm{t}})\,\mathrm{K}_{2} \tag{16}$$

和 
$$dC/dt = K_1(C_s - C_t)K_2 + K_3$$
 (17)

式中 C<sub>1</sub> 为某时刻溶液中离子浓度, K<sub>1</sub> 为 速率常数, K<sub>2</sub> 为反应级数, K<sub>3</sub> 为混合反应机制 的特征函数。

# 2 数据处理

#### 3.1 线性和非线性拟合

y 代表溶解时间 t, 与它对应浓度 C<sub>t</sub>, 由于 溶解速率快的样品, 实验难以取得很多点, 一般 一个样品最少也需取 10 个以上的点, 可先根据 C-t 动力学曲线按线性或非线性方程处理。

线性方程:  $y = a + bC_{t}$  (18) 非线性方程:  $y = a_{0} + a_{1C1} + a_{2C2} + a_{3C3} + \dots + a_{nCn}$  (19)

求出代表实验的方程后,若实验数据不够时可以用中间插点法获得所需数据。

可以用 Excel 或 Origin 作图程序作出不同 条件的实验曲线。

3.2 动力学方程中多参数拟合

Stumm 方程:  $dC dt = K(C_s - C_t)^n$  (20)

式中 *C*<sub>s</sub> 为溶解平衡时的溶解浓度, *C*<sub>t</sub> 为 溶解 *t* 时间时的溶液浓度, *K* 为动力学速度常 数, *n* 为反应幂数。 优化法配合尤格一库塔微分方程组数值, 先赋 与参数任何初值, 用尤格一摩塔法求解微分方 程组, 与实验结果 C。相比较如误差满足 $\Sigma$ =  $10^{-7}$ (精度)打印结果, 不满足采用单纯形优化 参数再求解微分方程式组, 得出值到满足条件 为止。一般要计算几十次达上百次循环。

我们曾用 Fortran 语言编写的动力学数据 处理程序。在68000 计算机上计算过许多体系 的实验结果,由于 68000 上的程序与现在通用 的 PC 机不兼容,我们重新用 Fortran 语言编写 了程序可在 PC 机上运行。但仍然没有当今使 用的 Turb—C<sup>++</sup> 方便,因而又采用 C 语言编写 了通用微分方程计算程序<sup>[23]</sup>。在程序中可将 主程序和调用子程序分开。

原理:动力学中反应速率方程的形式。

 $-\mathrm{d}C/\mathrm{d}t = f(R_1, R_2 \cdots R_n)$ 

*f* 是浓度*C* 的某种形式的函数,  $R_i$ (*i*=1, 2, ……n) 由实验观测数据( $t_i$ ,  $c_i$ ) *i*=1, 2, …m, 选择适合的动力学模型, 绘出参数( $R_1$ ,  $R_2$  ……  $R_n$ ) 的初始化计值用微分方程的数值解法 (Runge-Kulat法) 求出动力学模型在实验点  $t_1$ 处,  $C_i$  计算目标函数 $R_s = (C - C_i)^2$ 。用单线 型法修改参数( $R_1$ ,  $R_2$ , …… $R_n$ )。(满足精度=  $10^{-8}$ ) 使得目标函数  $R_s$  取极小, 从而得到最优 化的参数值。

在 Turb-C<sup>++</sup> 程序下按下列格式输入数据 文件形式:

25 第一行分别为实验温度(25℃);

2 11 2 第二行 方程中参数 个数 2,
 实验数据组数目 11, 动力学模型代号 2;

0.5 1.5 第三行是设置的初始参数(k, n), 如

*t C*<sub>t</sub> 0.090 实验 11 个点 *t*=0 必须赋以数据。 15 0.095 30 0.1540 . .

 $t_n \quad C_n$ .

# 采用 C 语言编写的动力学程序包含多种 形式的 4 个参数方程通用程序, 其框图如图 1

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnl



图 1 基本计算流程图 Fig. 1 Basic calculation flow

在 Turb—C<sup>++</sup>下或 WPS 的非文件编辑下, 建立数据文件。采用单纯形优化法对 Runge— Kutla 微分方程组数值解法进行参数估算, 计算 结果用文件形式保存, 程序简明, 灵活。对输入 数据形式要求不严格, 空格、空行不影响, 计算 迅速, 对以往用 Fortran 语言编写的动力学数据 进行过复算, 获得满意结果。

将数据文件和结果文件,在 Tub-C<sup>++</sup>程 序下加以修改后,调入 Excel 或 Orgian 或其它作 图软件中,绘出实验动力学曲线与计算得出的 动力学曲线进行作图比较。

3.3 热力学函数的估算

根据阿仑尼乌斯(Arrhenius) 方程

$$\ln K = -Ea / RT + 常数$$
(21)

用不同温度下动力学方程中的速率常数  $\ln K$ ,对 1/T 作图,用线性回归程序求算出直线 斜率,然后计算活化能  $Ea(\Delta H)$ 。

也可由不同温度下的溶度积常数 Ksp,按 范特荷夫方程求算溶解热 △*H*。

 $\ln K_{\rm sp2} / K_{\rm sp1} = \Delta H_{\rm s} / R \times (T_2 - T_1) / T_1 \times T_2 \quad (22)$ 

吉布斯(Gibbs) 自由能  $\Delta G$  用盐溶解的  $K_{sp}$  按下式求算,

$$\Delta G = -RT \ln K_{\rm sp} \qquad (23)$$

然后由热力学函数  $\Delta G$ ,  $\Delta H$  和  $\Delta S$  的关系 式求溶解熵  $\Delta S$ 。

这里指出溶解动力学计算的数据是在该条 件下获得的,可以弥补一些不足。

# 4 研究实例

确定研究对象后,首先选择研究方法。在 恒温下,实验测得不同时间溶解离子的浓度,作 出溶解过程的 *G* - *t* 曲线,用不同时取的固样 鉴定结果确定固相组成,按选择模型进行数据 处理,得到动力学参数方程。再由不同温度的 动力学反应常数 *K* 计算热力学函数。

#### 4.1 碱金属盐溶解过程研究

我们在文献<sup>(1)</sup> 中, 采用压力机把 LiCl、NaCl 和 KCl盐的晶体压成柱状体置于转动电极上, 放在用 Li、Na、K 阳离子选择性电极和 Cl 阴离 子选择性电极的溶解池中, 在恒温下跟踪记录 溶解过程中不同时间 *t* 时溶解浓度变化。*C*。 是达到饱和时溶解的浓度, *C*<sub>t</sub> 是 *t* 时盐溶解的 浓度, 这两个浓差梯度  $\Delta C = (C_s - C_t)$  是溶解 的推动力, 溶解反应速率  $J(\text{mol} \circ \text{cm}^3 \circ \text{s}^{-1})$  按下 式描述:

$$J = 1.554 D^{23} \gamma^{1.6} \omega^{1.2} \Delta C \qquad (25)$$

式中 *D* 样品的扩散系数, γ 水的动力学粘度, ω 是电极的转速。当样品固定, 水介质温度 恒定后式(25) 可简化为

$$K = 1.554 D^{2/3} \gamma^{1/6} \omega^{1/6}$$
 (26)

$$J = -K(C_s - C_t) \tag{27}$$

这也就是常见的 Stumm 反应受扩散控制 n =1 的动力学方程。

$$\mathrm{d}C\,\mathrm{d}t = K(C_s - C_t) \tag{28}$$

两边取对数  $\ln(C_s - C_t) = Kt - B$  (29)

用  $\ln(C_s - C_t)$  对不同时间 t 作图, 为一条 直线, 斜率为 K。

LiCl 在不同温度 20 °C, 25 °C, 30 °C和 35 °C时 的饱和浓度分别为 18. 5, 19. 2, 19. 9 和 20. 6mol<sup>°</sup> L<sup>-1</sup>。在不同搅拌速率(300, 400, 500r /min), 不 同温度时取样分析结果, 将速率常数列于表 1 中。由表 1 中 LiCl 不同温度和不同搅拌速率计 算的速率常数, 得 n= 1, 12, 19 时溶解反应 属于受扩散控制, NaCl 和 KCl 计算结果相近,

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnl

设

表1 不同温度和不同搅拌速率 LiCl 的溶解速率常数

Table 1 Dissolution rate constants at various temperatures and stir speeds

温度 t/℃	20	25	30	35
300 r/min	3. 78× 10 <sup>-3</sup>	4. 15× 10 <sup>-3</sup>	4. 25×10 <sup>-3</sup>	4. $67 \times 10^{-3}$
400 r/min	4. 36× 10 <sup>-3</sup>	4. 76× 10 <sup>-3</sup>	4. $92 \times 10^{-3}$	5. 39× 10 <sup>-3</sup>
500 r/min	4. $80 \times 10^{-3}$	5. 42× 10 <sup>-3</sup>	5. 56 $\times$ 10 <sup>-3</sup>	$6.09 \times 10^{-3}$

表明这三种碱金属盐溶解反应都属于受扩散控 制。

4.2 软钾镁矾溶解动力学研究

4.2.1 溶解过程 C-t 曲线

文献<sup>10]</sup>已报道,在不同条件下(如不同搅 拌速率)选择在恒定的搅拌速率下,研究了软钾 镁矾先将不同的温度下的溶解过程,测得相应 的  $C_t$ 和 t数据用 Excel = 2000 或 origin 程序作 图,作出  $C_t = t$ 曲线。不同的温度下,软钾镁矾 溶解过程分别用  $C_{M_{2}^{2+}} - t$  和  $C_{k^{+}} - t$  得到图 2 的 6 条曲线。

4.2.2 反应机理

n 随着温度增高而增大, 软钾镁矾属不同 步溶解。初时  $\Delta C_{Mg^{2+}} > \Delta C_{k^+}$ , 表明 MgSO<sub>4</sub> 先 进入溶液, 而后  $\Delta C_{k^+} > \Delta C_{Mg^{2+}}$ , 达到 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 饱 和后开始结晶 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (表 2)。不同的温度下的 软钾镁矾溶解过程由  $C_{Mg^{2+}}$ —t 计算, 软钾镁矾 溶解动力学方程如下:

表 2 不同温度下软钾镁矾溶解过程  $Mg^{2+}$  和  $K^+$  离子浓度(mol h) 测定值

Table 2	Detection results of Mg <sup>∠⊤</sup>	and K⊤	concentrations during	; the	dissolving p	process of	leonite	at different	temperatures
---------	---------------------------------------	--------	-----------------------	-------	--------------	------------	---------	--------------	--------------

<u>10</u> ℃				20 °C				
t/min	$C_{ m Mg}{}^{2+}$	$C_{ m k}^+$	t / min	$C_{ m Mg}{}^{2+}$	$C_{k}^{+}$	$t/\min$	$C_{ m Mg}{}^{2+}$	$C_{ m k}^+$
0	0	0	0	0	0	0	0	0
5	0.8844	0. 7755	5	1. 1443	0.8976	5	1. 5303	0.8489
10	0.9064	0.8164	10	1. 1764	0.9713	10	1. 5599	0.8881
15	0.926	0. 8639	15	1. 1907	1. 0071	15	1. 5759	0. 9309
25	0.9527	0. 9234	20	1. 2081	1. 037	20	1. 5865	0. 9625
35	0.9611	0. 9578	25	1. 2172	1. 0578	25	1. 6206	0. 9978
65	0. 9984	1. 0146	30	1. 2281	1. 0608	35	1. 6282	1. 0183
95	1. 01 34	1. 0583	35	1. 2354	1. 1135	45	1. 6434	1. 0444
155	1. 021	1. 0695	45	1. 2534	1. 1412	55	1. 6586	1. 1002
216	1. 0211	1. 0778	55	1. 2541	1. 1611	75	1. 6282	1. 1498
			65	1. 2651	1. 1872	95	1. 6434	1. 156
			125	1. 2741	1. 2051	155	1. 6586	1. 1839

 $15 \,^{\circ}C \,^{\circ}dC \,^{\prime}dt = -0.0324 + 2.736(0.7350 - C)$ 

(30)  $50 ^{\circ}C dC dt = -0.01322(1.300 - C)^{1.65}$  (31)  $60 ^{\circ}C dC dt = -0.0640(1.360 - C)^{1.92}$  (32)  $70 ^{\circ}C dC dt = -0.3702(1.200 - C)^{1.94}$  (33)  $the C_{k^+} - t \text{ the } K_2SO_4 \text{ falit} = 0.3702 + 1.026 + 1$ 

#### K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>结晶动力学方程

 $15 \ ^{\circ}C \$ 

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnl



图 2 软钾镁矾溶解过程 C-t 曲线



又从文献<sup>[10]</sup>数据计算所得上面结果,表明 15 <sup>℃</sup>时软钾镁矾溶解反应级数 n=1. 溶解受控 干扩散,而 50~70 ℃之间,n 接近于 2,溶解受控 干扩散和表面反应。K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>结晶动力学方程是 Stumm 方程的修正式,结晶的反应机理属于扩 散和化学等综合过程。

由上可见,我们在对复盐的溶解过程研究 中不但可以得到复盐的溶解动力学参数,而且 还可以得到转化形成盐的结晶方程。

4.3 钾光卤石溶解研究

钾光卤石与软钾镁矾一样属于不同步溶解 复盐,从溶解过程的镁离子和钾离子的浓度变 化(表 3) 表明, 复盐中的 MgCl<sub>2</sub> 先进入溶液, KCl 浓度达到过饱和后. 才开始析出 KCl 结晶。钾 光卤石复盐属于不同步溶解 由钾光卤石生产 氯化钾就是根据这个性质。



下面仅举钾光卤石晶体压成柱状后在 15℃ 时的实验数据,用上面我们采用C 语言编写的动 多参数方程通用程序 计算结果列于

表 3 15<sup>°</sup><sup>℃</sup>时钾光卤石的溶解过程 C-t 曲线数据



No	$t/\min$	C( <b>实验</b> )	<i>C</i> (计算)	误差/ %
1	15	0.0592	0. 0592	0.00
2	30	0.0934	0. 1029	10. 23
3	45	0.1366	0. 1354	-0.87
4	60	0.1732	0. 1604	— 7. 40
5	90	0.2050	0. 1961	-4.35
6	120	0.2141	0. 2202	2 87
7	150	0.2288	0. 2376	3.84
8	180	0.2460	0. 2506	1.87
9	240	0.2640	0. 2687	1. 79
10	310	0.2802	0. 2823	0.74
11	430	0. 3053	0. 2962	-299
12	1510	0.3326	0. 3234	-277

温度 15℃

参数数目,实验点数,动力学模型代号

2 11 2 初始参数值

 $K_1 = 1.000000e - 01$ 

 $K_2 = 1.80000e \pm 00$ 

最优化参数值

 $K_1 = 3.651785e - 02$ 

 $K_2 = 1.826328e \pm 00$ 

目标函数值=6.681217e-04

收敛误差=7.904152e-8

离差平方=6.68e-4

从表3看出计算值与实验值除个别点外,误 差在 5 %以下。图 3 中溶解曲线和按 stumm 的微 分方程 $-dC dt = K_1 (C_s - C_t)^{\frac{k_2}{2}}$ 计算曲线,时间 在 500 分钟以下吻合较好。它的动力学参数方

15



图 4 20<sup>°</sup>℃时, 氯碳酸盐中氯化镁溶出 的 log In 与 log Id 和 log t 的关系

Fig.4 Correlation of the dissolution of magnesum chloride from magnesium chlorocarbomate 4.4 氯碳酸镁盐的溶解动力学

文献<sup>[3]</sup> 中在 25 <sup>°</sup>C和 30 <sup>°</sup>C时<sup>[13]</sup> 的溶解  $t - C_{M_8}^{2+}$ 动力学曲线,用 stumm 动力学方程,以尤格一库塔法求解微分方程组,计算的拟合参数 k, n 结果如表 4,图 4。

4.5 碱式氯氧化镁的热力学函数计算

文献<sup>(9</sup>已报道,用不同温度时溶解过程测 定数据计算溶解常数 $K_{sp2}$ 和 $K_{sp1}$ ,按范特荷夫 方程求算溶解热 $\Delta H_{s}$ 由吉布斯(Gibbs)自由能  $\Delta G$ ,用盐溶解的 $K_{sp}$ 按下式求算

 $\ln K_{\rm sp2} \not | K_{\rm sp1} = \Delta H_{\rm s} / R \times (T_2 - T_1) / T_1 \times T_2$ 

 $\Delta G = - RT \ln K_{sp}$ 然后由热力学函数  $\Delta G$ ,  $\Delta H$  和  $\Delta S$  的关系式求溶解熵  $\Delta S$ 

 $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$ 

基本组成为 5Mg (OH)  $_2 \, {}^{\circ}$ MgCl2  ${}^{\circ}$ 8H2O 和 3Mg (OH)  $_2 \, {}^{\circ}$ MgCl2  ${}^{\circ}$ 8H2O 的氯氧镁水泥化合物 热力学函数进行计算处理,在 20  ${}^{\circ}$ C 得到 5Mg (OH)  $_2 \, {}^{\circ}$ MgCl2  ${}^{\circ}$ 8H2O 的溶解常数 $K_{sp}$ ,溶 解热 $\Delta H$ ,溶解函数 $\Delta F$  和溶解熵 $\Delta S$ ,它们分 别为 1.38  $\times$  10<sup>-5</sup>,576.2J  ${}^{\circ}$  mol<sup>-1</sup>,570.8J 和 78.2;而 3Mg (OH)  $_2 \, {}^{\circ}$ MgCl2  ${}^{\circ}$ 8H2O 的 $K_{sp}$ ,  $\Delta H$ , $\Delta F$ 和 $\Delta S$ 分别为 1.30 $\times$  10<sup>-4</sup>, -143.1J  ${}^{\circ}$ mol<sup>-1</sup>,211.97J和 192。

表 4 氯碳酸镁溶解过程不同时间 a 与 Id 的 In 计算值(20℃)

Table 4	Calculation results of a	. Id and In of	different moments	during the	dissolution i	process of ma	agnesium	chlorocarbon ate
	ouroundion robuito or u	, ros corros ras or	and croine monitorino	counting and	Ca DOOLGADOIN	0100000 or mi		ornor o con son acc

t/min	a	Id	$I_1$	$I_2$	$I_3$	$I_4$	I <sub>1.5</sub>
0	0	0	0	0	0	0	0
2	0.1162	0. 1261	0. 1288	0. 1372	0. 1463	0. 1562	0. 1329
7	0.212	0. 248	0. 2582	0. 2925	0. 3329	0. 3806	0. 2747
12	0.2311	0. 2746	0. 2872	0. 3298	0. 3808	0. 4421	0. 3075
16	0.34	0. 4457	0. 4788	0. 5993	0. 7607	0. 9787	0. 5347
21	0.3836	0. 5251	0. 5711	0. 7439	0. 9877	1. 335	0. 6502
27	0.4402	0. 6401	0. 7084	0. 978	1. 387	2 016	0. 8295
60	0.6764	1 37	1. 682	3. 394	7. 223	16.8	2 34
120	0.7695	1. 893	2 491	6.324	18.4	58.97	3. 892
540	0.9539	5. 367	10	100.6	1372	21650	30. 19
1440	0.9622	5. 939	11. 82	140. 3	2330	44389	38. 29
5760	0.9996	37.72	274.8	276300	4.32E+08	7. 95E+11	7893

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnl

#### 参考文献:

- 陈若愚,夏树屏,高世扬.旋转电极法研究盐类溶解[J]. 盐湖研究,1994,2(4):45-54.
- [2] 洪显兰,夏树屏,高世扬. 钾光卤石溶解动力学[J].应用 化学,1994,11(3):26-31.
- [3] 白延峰. 硼酸铝晶须的合成和硫酸钾浸溶过程研究[D].西宁: 中国科学院青海盐湖研究所, 1996.
- [4] 夏树屏,童义平,高世扬.氯碳酸镁盐的溶解转化机制及
   动力学研究[J].无机化学学报,1995,11(1):8-14.
- [5] 童义平. 氯碳酸镁盐的溶解研究[D]. 西宁: 中国科学院 青海盐湖研究所,1990.
- [6] 夏树屏,保积庆.氯氧化镁在水中的溶解行为[J].应用化
   学,1995,12(3):43-48.
- [7] 夏树屏,李青风,陈若愚,高世扬.多参数跟踪装置研究 盐和复盐溶解动力学[J].计算机与应用化学,1995,12
   (2):132-136.
- [8] 陈若愚,夏树屏,高世扬.青藏高原钠硼解石在水中溶解 行为的研究[J].矿物学,1993,13(1);52-55.
- [9] 宋粤华,夏树屏.软钾镁矾溶解动力学II[J].盐湖研究, 1995,3(2):45-51.
- [10] 宋粤华,夏树屏。K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup> \$O<sub>4</sub><sup>-</sup> − H<sub>2</sub>O) 三元体系 15−
   75<sup>°</sup>C的研究[J]. 盐湖研究, 1998, 6(1): 18−25.
- [1] 夏树屏,刘志宏,高世扬.氯柱硼镁石在 30 <sup>℃</sup>水中的溶 解和相转化过程[J].无机化学学报,1993,9(3):279— 85.
- [12] 曾忠民,夏树屏,洪显兰. 软钾镁矾溶解动力学 I[J].盐 湖研究,1994,2(1):57-63.
- [13] 刘志宏, 胡满成, 夏树屏, 高世扬, 等. 2MgO°2B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>°

MgCb°14H2O 溶解及相转化的动力学机制研究[J].西 北大学学报 1998, 28(6):509-512.

- [14] 刘志宏, 胡满成, 范承, 等. 2MgO<sup>°</sup>2B<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>°</sup>MgCl<sub>2</sub><sup>°</sup>14H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>O 体系在沸温度的相转化研究[J].化学研究与应用, 2000, 12(4): 434-426.
- [15] 刘志宏,胡满成,夏树屏,高世扬. 2MgO\*2B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\*MgCl<sub>2</sub>\*
   14H<sub>2</sub>O 在 60<sup>℃</sup>水中的溶解及相转化动力学研究[J].高
   等学校化学学报,1999,20(2):186-189.
- [16] Liu Zhihong, Hu Mancheng, Gao Shiyang, Xia Shuping, Kinetics and mechanism of dissolution and transformation of chlorpinnoite in water at 293–313K[J]. Indian Journal of Chemistry, 2002, 41A: 325–329.
- [17] 李武, 高世扬, 夏树屏. 纤维硼镁石的高温水热合成研究[J]. 盐湖研究, 1996, 4(3-4): 43-47.
- [18] 刘志宏,高世扬,胡满成,等. 2MgO<sup>°</sup>2B<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>°</sup>MgCl<sub>2</sub><sup>°</sup>14H<sub>2</sub>O
   H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> → H<sub>2</sub>O 体系 30 <sup>°</sup>C相平衡[J]. 化学学报, 2002, 60
   (5):854 = 858.
- [19] 陈若愚,夏树屏,冯守华,高世扬。钠硼解石在水中的 溶解及相转化研究[J].无机化学学报,1999,15(1):125
   - 127.
- [20] Keskinler B., Bayamohlu M. [J]. Internation Journal of processing, 1992, 36: 259.
- [21] W°斯塔姆, J. J. 摩尔根, 汤鸿霄译. 水化学: 天然水体化
   学平稀导注[M]. 北京: 科学出版社, 1987, 129-134.
- [22] Smoluchowsk V. M. [J]. Z. Physik. Chem. 1918, 92: 129-134.
- [23] 陈世荣,夏树屏,高世扬.通用动力学参数计算程序的 实验及应用[J].西北师范大学学报(自然科学版), 2001,29(2):121-122.

# Mathematical Dissolution Kinetics Model and Thermodynamics Function of Salts

XIA Shu-ping<sup>1</sup>, GAO Shi-yang<sup>1,2</sup>, LU Zhi-hong, SONG Yue-hua

(1. Xi' an Branch, Qinghai Institute of salt lakes, Chinese Academy of Sciences, Xian 710043, China;

2. Institute of Applied Chemistry Shaanxi Normal University, Xi' an 710062, China)

**Abstract:** Study on the dissolution kinetics methods and mathematical model of salts have been reported. The linear and non-linear type and poly parameter Runge-Kutta differential equation of dissolution kinetics has been suggested. The poly parameter general program has been designed by applying simple optimization principle, combining with digital method for solving differential equations using  $C^{++}$  language. The examples of research has been presented. The thermodynamics functions have been discussed.

Key words: Solution kinetics; Athematical model; Thermodynamics functions