

氯化钾与五硼酸钠复分解反应制备五硼酸钾的动力学

张金平, 孙勇, 杨刚, 李佐虎

(中国科学院过程工程研究所, 北京 100080)

摘要: 研究了利用氯化钾晶体和五硼酸钠溶液的复分解反应制备五硼酸钾的方法. 考察了五硼酸钠溶液浓度、反应温度和反应物摩尔配比($KCl:NaB_5O_8$)对五硼酸钾结晶率的影响, 结果表明, 五硼酸钠溶液浓度是影响反应的最主要因素, 反应温度和反应物摩尔配比的影响次之. 采用选取控制步骤法并引入修正的 Debye-Hückel 活度系数模型和 Bromley 渗透系数模型研究了该反应的动力学的影响规律, 得出反应级数为 2, 表观反应活化能为 85.8 kJ/mol, 反应主要受四水五硼酸钾晶体析出的控制.

关键词: 氯化钾; 五硼酸钠; 复分解反应; 五硼酸钾; 反应动力学

中图分类号: TQ110.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-606X(2007)05-0934-05

1 前言

五硼酸钾是一种比较重要的碱金属硼酸盐^[1,2], 用于金属焊接、金属冶炼、润滑油添加剂等领域, 也作为生产氮化硼的原料^[1]. 近年来的研究表明, 五硼酸钾是比较重要的无机非线性晶体, 可以作为良好的激光材料, 已经成功应用于紫外激光器等方面^[3-5]. 在某些富产硼酸盐的地区, 利用五硼酸钾借助硼酸盐自身的循环可提取卤水中的氯化钾^[6,7].

关于五硼酸钾的制法^[8-11], 主要是利用其溶解度小的特点, 通过反应结晶析出水合五硼酸钾晶体. 文献中主要是从不同五硼酸钾制法的反应机理及反应工艺条件方面展开研究, 杨刚等^[12]对比了制备五硼酸钾的不同方法, 其中之一是采用氢氧化钠、硼酸和氯化钾通过复分解反应制备五硼酸钾, 研究了不同的原料配比对反应的影响, 并考察了反应的收率. 本工作借助氯化钾晶体和五硼酸钠溶液制备四水五硼酸钾晶体, 通过实验研究, 考察了原料配比、反应温度和五硼酸钠浓度对反应的影响, 在此基础上得到适宜的反应工艺参数, 并研究了反应的动力学过程, 通过详细的理论分析, 建立了该反应的宏观动力学模型, 研究了反应的动力学规律.

2 实验

2.1 试剂和仪器

NaOH, H_3BO_3 , KCl(分析纯, 北京化学试剂公司); 恒温水浴(HH-501型, 常州国华电器有限公司), 火焰光度计(FP-640型, 上海精密仪器有限公司).

2.2 五硼酸钠溶液的制备

按反应方程式 $NaOH+5H_3BO_3=NaB_5O_8+8H_2O$, 以 $H_3BO_3:NaOH=5:1$ 的摩尔配比, 将一定量的硼酸和氢氧化钠加入到一定量的水中, 加热到一定温度进行溶解反应, 即可得到一定浓度的五硼酸钠溶液.

2.3 实验方法

实验在置于恒温水浴中的三角瓶中进行. 反应之前, 按上述方法制备所设定反应温度下一定体积和浓度的 NaB_5O_8 溶液, 按设定的摩尔配比称取 KCl, 当 NaB_5O_8 溶液搅拌并定温至预定温度时, 加入 KCl, 反应一定时间. 反应结束后, 于冷水浴中搅拌冷却至室温, 再于 0~5 °C 的温度下将物料静置结晶 30 min, 然后进行固液分离, 冷水洗涤固相并在 90 °C 下干燥至恒重. 记录固体质量, 分析其中的硼、钾、钠、氯含量, 计算固体中五硼酸钾含量及五硼酸钾的结晶率.

动力学实验方法同上, 间隔一定时间取样, 用滤膜过滤, 分析滤液中 K^+ , Na^+ , Cl^- 及 B 的浓度.

2.4 分析方法

硼的分析采用以 HCl 标准溶液进行滴定的双指示剂法, Cl^- 的分析采用以 K_2CrO_4 作指示剂的沉淀滴定法, K^+ 和 Na^+ 采用火焰光度法进行分析.

3 结果与讨论

3.1 各因素对反应的影响

五硼酸钠溶液浓度、反应温度和反应物摩尔配比 ($KCl:NaB_5O_8$) 是影响反应的主要因素.

收稿日期: 2006-11-03, 修回日期: 2007-03-20

基金项目: 国家重点基础研究发展规划(973)基金资助项目(编号: 2004CB719701); 中国科学院知识创新工程前瞻性项目资助(编号: 062702)

作者简介: 张金平(1976-), 男, 内蒙古自治区鄂尔多斯市人, 博士研究生, 研究方向为化工过程生态化; 李佐虎, 通讯联系人, Tel: 010-62525607.

图 1 是不同温度下不同浓度五硼酸钠溶液中五硼酸钾的结晶变化情况. 可以看出, 在其他条件相同的情况下, 五硼酸钾的结晶率随着五硼酸钠溶液浓度的增加而增大, 并且增加幅度逐步趋缓.

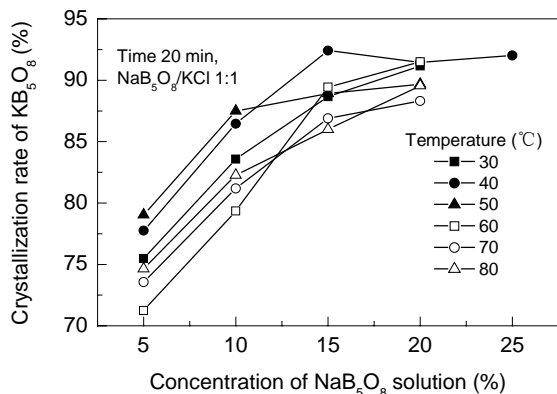


图 1 NaB₅O₈ 溶液浓度对 KB₅O₈ 结晶率的影响
Fig.1 Effect of concentration of NaB₅O₈ solution on crystallization rate of KB₅O₈

温度对反应的影响主要表现在两个方面, 一是影响反应平衡, 二是影响反应速率. 图 2 是各浓度五硼酸钠溶液中不同温度下五硼酸钾的结晶率. 由图可知, 结晶率随温度增加先增大后减小, 但总体上变化幅度不大, 总的来说, 反应温度以 30~50 °C 为宜.

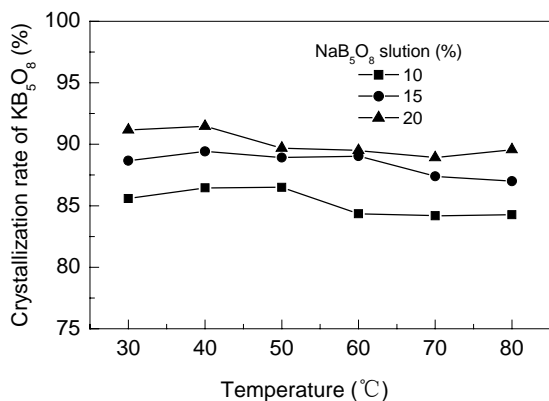


图 2 反应温度对 KB₅O₈ 结晶率的影响
Fig.2 Effect of reaction temperature on crystallization rate of KB₅O₈

图 3 是 KCl/NaB₅O₈ 摩尔比变化对五硼酸钾结晶率的影响. 由图可见, 在饱和的五硼酸钠溶液中, 当 KCl 不足或与 NaB₅O₈ 等量时, 五硼酸钾的结晶率随摩尔比变化很小, 当 KCl 过量时, 五硼酸钾的结晶率随摩尔比增加而有所减小. 一般来说, KCl/NaB₅O₈ 摩尔比取 1:1 为宜.

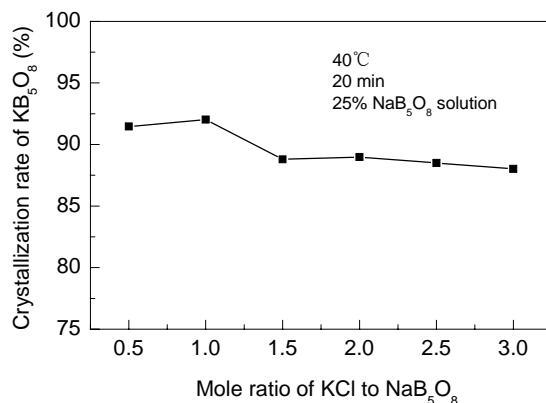
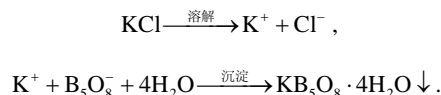


图 3 反应物摩尔比对 KB₅O₈ 结晶率的影响
Fig.3 Effect of reactant mole ratio on crystallization rate of KB₅O₈

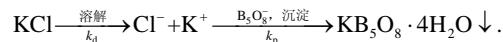
3.2 反应动力学

3.2.1 反应机理及动力学方程

氯化钾与五硼酸钠的复分解反应实际上包括 2 个过程, 即氯化钾的溶解和五硼酸钾晶体的沉淀, 简单表示如下:



或者可以表示为一个连串反应过程:



其中, 第一个过程是易溶性强电解质 KCl(室温下溶解度在 30% 以上且极易电离)的溶解及离解, 是一个进行得很快的反应过程, 可迅速达到平衡. 第二个过程是四水五硼酸钾晶体形成并结晶析出的过程, 根据实验中观察到的现象, 该反应起始速率较快, 白色沉淀物较快出现, 但随后沉淀物增加速度逐步变慢, 反应速率逐步减慢, 反应需一定时间才可接近平衡, 可以说该复分解反应主要受四水五硼酸钾晶体沉淀析出的控制. 故这里采用选取控制步骤法^[13]来研究该反应的动力学过程. 由于四水五硼酸钾的沉淀析出为反应的控制步, 可以认为 $k_p \ll k_d$, 所以反应总速率为第二步的速率, 可描述为

$$r = r_p = \frac{dM}{dt} = k_p(\omega - 1)^n, \quad (1)$$

其中, r 和 r_p 分别是反应总速率和沉淀速率[mol/(L·s)], M 是固体量(mol/L), k_d 和 k_p 分别是溶解速率常数和沉淀速率常数[mol/(L·s)], ω 称为饱和指数, n 是反应级数, 为离子活度积与难(微)溶物溶度积常数的比值.

根据式(1), 反应总速率可以表示为

$$r = r_p = \frac{dM_{KB_5O_8}}{dt} = -\frac{d[B_5O_8^-]}{dt}$$

$$k_p \left(\frac{\alpha_{B_5O_8^-} \alpha_{K^+} \alpha_{H_2O}^4}{K_{sp,KB_5O_8 \cdot 4H_2O}} - 1 \right)^n = k_p \left(\frac{\gamma_{\pm}^2 [K^+] [B_5O_8^-] \alpha_{H_2O}^4}{K_{sp,KB_5O_8 \cdot 4H_2O}} - 1 \right)^n \quad (2)$$

变形为

$$\ln r = \ln k_p + n \ln \left(\frac{\gamma_{\pm}^2 [K^+] [B_5O_8^-] \alpha_{H_2O}^4}{K_{sp,KB_5O_8 \cdot 4H_2O}} - 1 \right) \quad (3)$$

由实验结果求出反应速率作图, 根据直线斜率和截距即可得出反应级数和速率常数.

3.2.2 活度系数、水活度和四水五硼酸钾的溶度积常数的确定

根据式(3)对实验结果进行拟合, 但需知道 K^+ 和 $B_5O_8^-$ 的平均活度系数、水活度和四水五硼酸钾的溶度积常数.

根据修正的 Debye-Hückel 活度系数模型^[14], 对于 1:1 价电解质 KB_5O_8 , 其活度系数可表达为

$$\log \gamma_{\pm} = \frac{-A}{1 + 11.1B\sqrt{c}} \sqrt{c} - \log(1 + 0.036c) \quad (4)$$

其中, γ_{\pm} 是活度系数, c 为溶液中 K^+ 或 $B_5O_8^-$ 的浓度, 参数 A, B 不同温度下在 1:1 价电解质水溶液中的值见表 1^[13], $A = 1.8246 \times 10^6 / (DT)^{3/2}$, $B = 50.29 / (DT)^{1/2}$, T 为温度, D 为介质的介电常数, 在这里指水的介电常数. 由式(4)可计算出不同溶液浓度和温度下 KB_5O_8 的平均活度系数.

表 1 在 1:1 价电解质水溶液中 Debye-Hückel 公式中参数值
Table 1 Values of some parameters of Debye-Hückel formula in 1:1 valence electrolyte aqueous solution

Temperature (°C)	A	B
5	0.4952	0.3256
10	0.4989	0.3264
20	0.5070	0.3282
25	0.5115	0.3291
30	0.5161	0.3301
40	0.5262	0.3323
50	0.5373	0.3346
60	0.5494	0.3371
70	0.5625	0.3397
80	0.5767	0.3426
90	0.5920	0.3456
100	0.6086	0.3488

Note: A and B are parameters of Debye-Hückel formula.

本实验水的活度不按 1 处理, 而按下式^[15]计算:

$$\ln \alpha_{H_2O} = -\phi(vmM_{H_2O}/1000) \quad (5)$$

式中, ϕ 为溶液的渗透系数, v 为正负电荷数之和, m 为溶液的质量摩尔浓度, $m = c/\rho_A$, 对于水溶液 $m = c$, 对于

1:1 价电解质 KB_5O_8 的水溶液

$$\ln \alpha_{H_2O} = -0.036c\phi \quad (6)$$

由 Bromley 渗透系数模型^[14]可得出 KB_5O_8 的渗透系数为

$$\phi = 1 - 2.303A/c \left[1 + \sqrt{c} - 1/(1 + \sqrt{c}) - 2 \ln(1 + \sqrt{c}) \right] + 4.606(0.06 + 0.6B) \left[(1 + 2c)/(1 + c)^2 - \ln(1 + c)/c \right] + 1.1515Bc \quad (7)$$

由式(6), (7)可以得出不同溶液浓度和温度下的水活度.

文献中未见到微溶物质五硼酸钾的溶度积常数, 由于五硼酸钾属于在水中能够水解的 AB 型微溶强电解质, 可以根据其溶解度在数值上近似等于其溶度积的平方根来计算五硼酸钾在不同温度下的溶度积常数. 数据见表 2.

表 2 不同温度下五硼酸钾的溶度积
Table 2 Solubility product constants of KB_5O_8 at different temperatures

Temperature (°C)	S (g/100g H ₂ O)	K_{sp} ($\times 10^{-3}$)
0	1.56	4.88
5	1.80	6.48
10	2.08	8.62
20	2.82	15.7
25	3.27	21.0
30	3.81	28.3
40	5.12	40.3
50	6.87	88.6
60	9.05	150
70	11.64	240
80	14.70	369
90	18.27	547
100	22.30	779

Note: S represents solubility and K_{sp} solubility product constant.

3.2.3 动力学方程拟合结果及分析

将动力学实验结果借助软件 Origin 求出五硼酸钾的沉淀速率 r_p , 也即反应的总速率 r . 然后根据式(4), (6)和(7)可以计算出对应的 KB_5O_8 的活度系数和水活度, 再结合表 2 中不同温度下五硼酸钾的溶度积常数, 就可以计算出对应的饱和指数. 此处用 $\ln r$ 对 $\ln(\omega - 1)$ 作图, 结果见图 4.

图 4 中拟合出的各条回归曲线的 2 个常数分别代表表观速率常数的对数值 $\ln k_p$ 和反应级数 n . 由图可见, 各温度下的反应级数均近似为 2, $\ln k_p$ 随反应温度的升高而增大.

由实验结果拟合出的各温度下的反应级数均接近于 2, 因而可以固定反应级数为 2, 并借助 Origin 软件对图 4 中拟合出的反应速率曲线中的速率方程进行再次拟合, 以得到各温度下的理论速率方程和理论速率常数. 拟合结果见表 3.

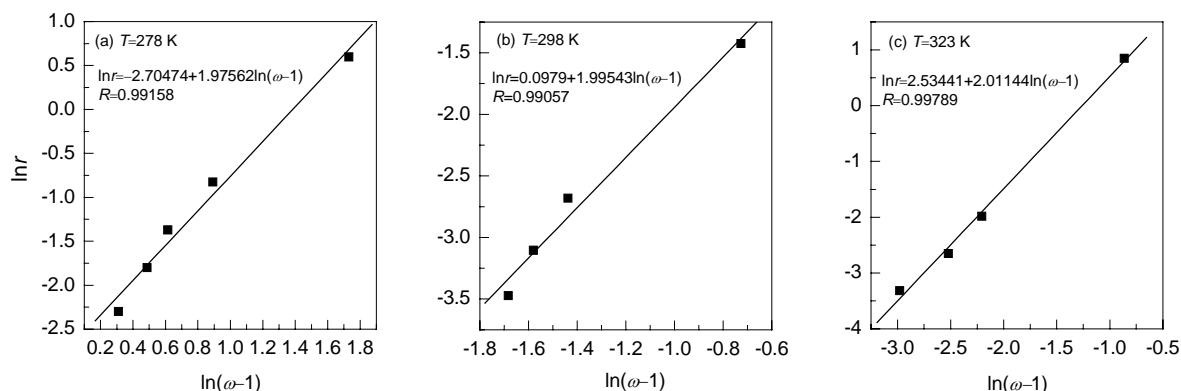


图 4 反应速率拟合曲线
 Fig.4 Simulation of reaction rate

表 3 不同温度下反应的速率方程和理论速率常数

Table 3 Theoretical rate equation and theoretical rate constant of reaction at different temperatures

Temperature (K)	Theoretical rate constant, $\ln k_p$	Theoretical rate equation	Regression coefficient, R
278	-2.75442	$\ln r = -2.75442 + 2 \ln(\omega - 1)$	0.99158
298	0.04285	$\ln r = 0.04285 + 2 \ln(\omega - 1)$	0.99057
323	2.5099	$\ln r = 2.5099 + 2 \ln(\omega - 1)$	0.99789

利用表 3 中不同温度下的速率常数 k_p , 根据 Arrhenius 方程, $k = Ae^{-E/RT}$, 有 $\ln k = \ln A - E/(RT)$, 由此可估算出表观反应活化能 E 为 85.8 kJ/mol. 此活化能包括本征化学反应活化能和物质传递过程的综合结果.

通过研究该反应的动力学过程, 了解反应的动力学规律, 从而可以更为深入地理解反应过程, 确定反应级数和反应活化能, 可以为工业上生产五硼酸钾提供更为精确可控的工艺条件.

4 结论

氯化钾与五硼酸钠水溶液反应可转化成四水五硼酸钾沉淀和氯化钠溶液. 温度较低时, 反应需稍长时间; 温度较高时, 反应可较快达到平衡.

温度和五硼酸钠溶液浓度是影响五硼酸钾结晶率的主要因素, 尤其是五硼酸钠溶液浓度影响更为显著.

动力学研究表明, 反应速率受四水五硼酸钾沉淀析出控制, 反应级数为 2, 反应速率常数随温度升高而增大, 表观反应活化能为 85.8 kJ/mol.

参考文献:

[1] 陶连印, 郑学家. 硼化合物的生产与应用 [M]. 成都: 成都科技大学出版社, 1992. 184-186.
 [2] 顾学民, 龚毅生, 汤卡罗. 无机化学丛书(第二卷): 铍, 碱土金属, 硼, 铝, 镓分族 [M]. 北京: 科学出版社, 1990. 278-279.
 [3] Thamizharasan K, Raja S X J, Xavier F P, et al. Growth, Thermal and

Microhardness Studies of Crystals of Potassium Penta Borate (KB_5) [J]. J. Cryst. Growth, 2000, 218: 323-326.
 [4] Rajasekar S A, Thamizharasan K, Pragasam A J A, et al. Growth and Characterization of Pure and Doped Potassium Pentaborate (KB_5) Single Crystals [J]. J. Cryst. Growth, 2003, 247: 199-206.
 [5] Rajasekar S A, Thamizharasan K, Joe G M J, et al. The Role Metallic Dopants on the Optical and Photoconductivity Properties of Pure and Doped Potassium Pentaborate (KB_5) Single Crystals [J]. J. Cryst. Growth, 2004, 84: 157-161.
 [6] Hackspill L, Claude D, Rollet P A A. Manufacture of Potassium Salts from Potassium Chloride [P]. US Pat.: US1892341, 1932-12-27.
 [7] Gurbuz H, Yavasoglu N, Bulutcu A N. Recovery of Potassium Salts from Bittern by Potassium Pentaborate Crystallization [J]. Sep. Sci. Technol., 1996, 31(6): 857-870.
 [8] Gale W A. Method of Preparing Potassium Pentaborate [P]. US Pat.: US2094881, 1937-10-05.
 [9] May F H. Process of Manufacturing Potassium Pentaborate [P]. US Pat.: US2395566, 1946-02-26.
 [10] 黄荣级, 龙小玲, 李刚. 五硼酸钾的形成机理及其生产工艺的研究 [J]. 无机盐工艺, 1996, (1): 18-23.
 [11] 李刚. 五硼酸钾的生产及应用 [J]. 海湖盐与化工, 1989, 18(4): 51-53.
 [12] 杨刚, 张金平, 李佐虎. 五硼酸钾制备方法的对比 [J]. 化工进展, 2005, 24(9): 1011-1014.
 [13] 天津大学物理化学教研室. 物理化学下册, 第三版 [M]. 北京: 高等教育出版社, 1992. 289-290.
 [14] 黄子卿. 电解质溶液理论导论(修订版) [M]. 北京: 科学出版社, 1983. 82, 104.
 [15] 张挺芳, 陆嘉星. 电解质溶液 [M]. 上海: 上海科学技术文献出版社, 1991. 144-145, 150-151.

Kinetics of Replacement Reaction between Potassium Chloride and Sodium Pentaborate for Preparing Potassium Pentaborate

ZHANG Jin-ping, SUN Yong, YANG Gang, LI Zuo-hu

(Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

Abstract: The preparation method of potassium pentaborate (KB_5O_8) was studied with the replacement reaction between potassium chloride and sodium pentaborate solution. The effects of sodium pentaborate concentration, reaction temperature and reactant mole ratio ($\text{KCl}:\text{NaB}_5\text{O}_8$) on the crystallization rate of KB_5O_8 were investigated. The results show that sodium pentaborate concentration is the most influential factor for affecting the reaction, while reaction temperature and reactant mole ratio ($\text{KCl}:\text{NaB}_5\text{O}_8$) are secondary factors. The reaction kinetics was studied by selecting control-step method as well as modified Debye-Hückel activity coefficient model and Bromley osmotic coefficient model. The results show that the reaction order is 2 and apparent reaction activation energy 85.8 kJ/mol, and the reaction is mainly controlled by precipitation of $\text{KB}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Key words: potassium chloride; sodium pentaborate; replacement reaction; potassium pentaborate; reaction kinetics