

合成一水硬铝石热分解动力学的 DSC 研究^①

周 红 曾文明 陈启元

(中南工业大学)

摘 要

用DSC法研究了一水硬铝石热分解过程的动力学,用Ozawa法和Kissinger法处理数据得到一水硬铝石热分解的活化能为 $240.9 \pm 8.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

关键词: 一水硬铝石 热分解动力学 DSC

我国绝大多数铝土矿为一水硬铝石型铝土矿,总储量约为15亿吨,是我国铝工业目前唯一的矿物原料。在“八·五”计划期间,国家将重点发展氧化铝的生产。因此研究一水硬铝石型铝土矿的性质有重要的现实意义。

Lima-de-Faria^[1]在1963年曾对一水硬铝石的热分解动力学作过研究,但得到的活化能值偏低。本工作在DSC上用非等温反应分析的方法研究了一水硬铝石的热分解过程,并得到了其热分解反应的活化能。

1 实验

实验是在法国产DSC-111差示扫描量热计上进行的。仪器的放大范围为0.25 mV。实验试样经X-射线衍射分析为纯一水硬铝石粉末,干燥后筛分,粒度为 $0.0625 \pm 0.0020 \text{ mm}$ 。每次实验试样重为 $30 \pm 0.1 \text{ mg}$,均匀地放于铂舟内,试样上恒速通过纯氩气流,以随时带走分解时产生的水蒸汽。实验采用的升温速率为1、1.5、3、4、5 °C/min。为了保证在不同的升温速率下各次实验的反应条件相同,每次实验前,仪器均经过长时间稳定。

量热计与美国HP公司的HP-85A微型计

计算机联机作实验数据在线采集并存储,用内存较大的HP-87XM微机对存储的数据进行处理。

2 数据处理与结果

DSC测定的数据先转化为反应度(α)-温度(T)曲线,再分别用Ozawa法和Kissinger法进行处理,计算一水硬铝石热分解的活化能。

Ozawa法^[2]的基本思路是:

反应的分解速度可表示为

$$-\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) g(\alpha) \quad (1)$$

式中 α 是反应度; $g(\alpha)$ 是 α 的函数,其形式与反应机理有关; E_a 是分解反应的活化能。上式积分得

$$-\int_{\alpha_0}^{\alpha} \frac{1}{g(\alpha)} d\alpha = A \int_{t_0}^t \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) dt$$

当温度以恒定速率 β 上升时,因为 $\beta = dT/dt$, 则有

$$-\int_{\alpha_0}^{\alpha} \frac{1}{g(\alpha)} d\alpha = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) dT \quad (2)$$

通常在低温时反应速度很小,则有下列近似式成立。

$$\int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) dT \approx \int_0^T \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) dT$$

令

$$\frac{E_a}{R} P\left(\frac{E_a}{RT}\right) \approx \int_0^T \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) dT$$

其中, 如果 $E_a/RT > 20$, 则有近似式

$$\lg P(E_a/RT) \approx -2.315 - 0.4567(E_a/RT) \quad (3)$$

对于一定的反应度 α , 如果反应机理没有变化, $g(\alpha)$ 是定值, (2)式左边为与升温速率无关的常数, 推得

$$\frac{AE_a}{\beta_1 R} P\left(\frac{E_a}{RT_1}\right) = \frac{AE_a}{\beta_2 R} P\left(\frac{E_a}{RT_2}\right) = \dots \quad (4)$$

利用(3)式可得

$$-\lg \beta_1 - 0.4567 \frac{E_a}{RT_1} =$$

$$-\lg \beta_2 - 0.4567 \frac{E_a}{RT_2} = \dots$$

因此得出结论: 对于一定的反应度, 升温速率的对数与温度的倒数成直线关系, 直线斜率为 $-0.4567E_a/R$, 由斜率即可求得活化能 E_a 。

在一定的 α 下, 以 $\lg \beta$ 对 $1/T$ 作图(图1), 通过各直线斜率得到一水硬铝石试样分解的各个反应阶段的活化能, 处理结果见表1。

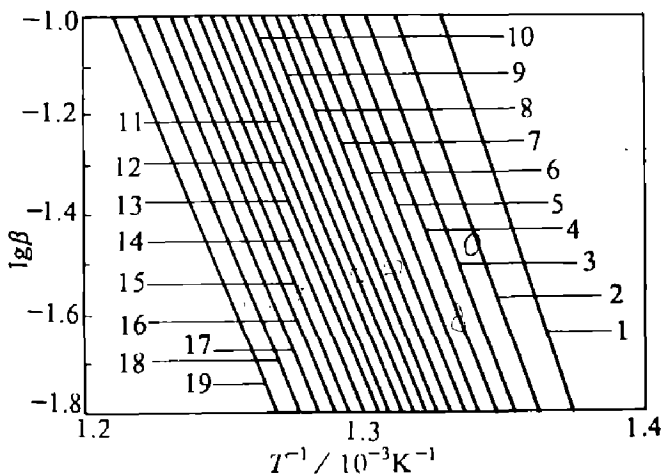


图1 用 Ozawa 法求活化能的 $\lg \beta - 1/T$ 图

由表1可见反应各阶段活化能变化不大, 大部分值很接近。起初的几组数据中, α 很小, 活化能 E_a 稍稍偏大, 可能是分解初期相变机理不同或实验误差造成的。本文中略去前三组数据, 得活化能的平均值为 247.7 ± 5.0

$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

表1 不同反应度下的活化能及线性相关系数

α	$E/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	β	R
0.05	300.215	20.868	-0.9959
0.10	275.793	18.864	-0.9981
0.15	266.328	18.015	-0.9988
0.20	260.220	17.465	-0.9993
0.25	256.237	17.086	-0.9995
0.30	253.061	16.779	-0.9996
0.35	250.488	16.524	-0.9998
0.40	248.099	16.287	-0.9998
0.45	246.442	16.108	-0.9998
0.50	245.534	15.986	-0.9999
0.55	244.316	15.842	-0.9999
0.60	243.588	15.733	-0.9999
0.65	242.852	15.622	-1.0000
0.70	243.300	15.593	-1.0000
0.75	243.588	15.547	-1.0000
0.80	244.304	15.525	-1.0000
0.85	245.417	15.524	-1.0000
0.90	246.889	15.536	-1.0000
0.95	249.115	15.578	-0.9999

Kissinger 法^[3]的基本思路是:

分解速度可表示为

$$d\alpha/dt = A(1-\alpha)^n \exp(-E_a/RT) \quad (5)$$

α 是反应度, 指数 n 为常数。反应过程中随着温度升高, 反应速度增加至一最大值, 然后减小, 到反应完后速度为零。若温度以一恒定速率 β 上升, 对(5)式求导得

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{d\alpha}{dt} \right) = \frac{d\alpha}{dt} \left[\frac{E_a \beta}{RT^2} - \right.$$

$$\left. An(1-\alpha)^{n-1} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \right] \quad (6)$$

当(6)式为0时, 反应速度有最大值, T_m 为峰值温度, 则

$$E_a \beta / RT_m^2 = An(1-\alpha)_m^{n-1} \exp(-E_a/RT_m) \quad (7)$$

又可推得

$$\ln(\beta/T_m^2) = \ln[(AR/E_a)n(1-\alpha)_m^{n-1}] - E_a/RT_m \quad (8)$$

若 α_m 值与 β 无关, 则由(8)式可得

$$d[\ln(\beta/T_m^2)]/d(1/T_m) = -E_a/R$$

因此, $\ln(\beta/T_m^2)$ 与 $1/T_m$ 成直线关系, 通过直线的斜率 $-E_a/R$ 可求得活化能。

实验测得在各升温速率下, 样品的峰值温

度分别为 758.79、768.16、780.83、785.72 及 792.68 K。用 Kissinger 法处理，以 $\lg\beta / T_m^2$ 对 $1/T_m$ 作图，结果见图 2，通过直线斜率计算得活化能为 $234.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，相关系数为 -0.9971 。

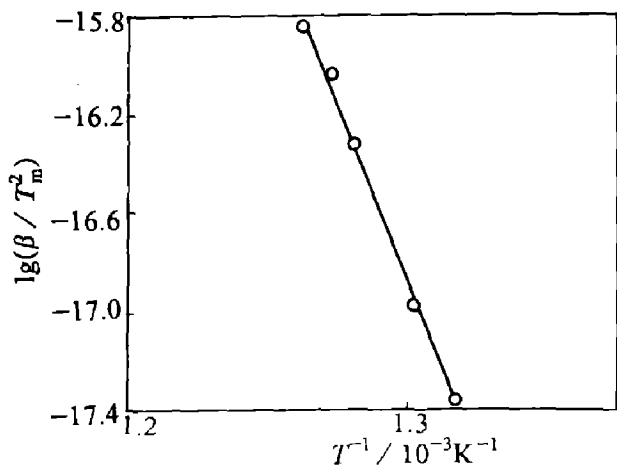


图 2 Kissinger 法求活化能的 $\lg(\beta / T_m^2) - (1 / T_m)$ 图

由 Ozawa 法和 Kissinger 法分别求得的活化能相符。将两种方法的结果取平均值，得到一水硬铝石热分解的活化能为 $240.9 \pm 8.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

计算和作图用的软件是根据文献[4]的方法编制而成的。

3 讨论

图 3 给出了各升温速率下的 DSC 曲线。可以看出，本实验得到的 DSC 曲线为单峰，分解温度范围在 $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 左右，分解产物经 X-射线衍射分析为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ，说明一水硬铝石分解过程一步完成，一水硬铝石热分解直接得到 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ，与 Wefer^[5]和 Sato^[6]的结果一致。

当升温速率分别为 1、1.5、3、4 及 $5 \text{ }^\circ\text{C} / \text{min}$ 时，一水硬铝石对应的分解热分别为 673.8、695.5、687.1、693.0 及 713.8 J/g 。其分解热的平均值为 $692.6 \pm 14.5 \text{ J/g}$ ，即 $41.55 \pm 0.87 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，与 Sabatier^[7]的结果 $41.63 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 非常吻合。

由于在实验的整个温度范围内，由 Ozawa 法得到的活化能基本不变，可以认为在反应过程中反应机理未发生变化。本文用 Ozawa 法和 Kissinger 法这两种不同的非等温反应动力学的分析方法来求取反应的活化能。其中，Kissinger 法是由 DSC 曲线的峰值温度 T_m 来计算的，其前提是在不同的升温速率下峰值处的 α 值相近。表 2 给出了在不同升温速率下的峰温及各反应度下的温度，由表中数据可看出，在五种不同升温速率下峰值处的反应度是相近的。

表 2 各不同升温速率下的峰温及各反应度下的温度

$\beta / \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$	1	1.5	3	4	5
$T_{\text{max}} / \text{K}$	758.79	768.16	780.83	785.72	792.68
各反应度下的对应温度 T / K					
$\alpha = 0.05$	729.36	732.69	743.65	748.25	751.70
$\alpha = 0.10$	735.42	740.04	751.65	756.70	760.76
$\alpha = 0.15$	739.82	745.05	757.14	762.29	766.58
$\alpha = 0.20$	743.42	749.10	761.64	766.82	771.15
$\alpha = 0.25$	746.63	752.65	765.44	770.68	775.14
$\alpha = 0.30$	749.53	755.80	768.84	774.21	778.63
$\alpha = 0.35$	752.18	758.76	771.93	777.40	781.87
$\alpha = 0.40$	754.74	761.46	774.83	780.40	784.95
$\alpha = 0.45$	757.14	764.06	777.63	783.19	787.78
$\alpha = 0.50$	759.54	766.61	780.23	785.92	790.52
$\alpha = 0.55$	761.90	769.12	782.93	788.59	793.26
$\alpha = 0.60$	764.30	771.72	785.53	791.32	796.01
$\alpha = 0.65$	766.80	774.37	788.33	794.11	798.84
$\alpha = 0.70$	769.51	777.22	791.13	797.04	801.75
$\alpha = 0.75$	772.36	780.28	794.23	800.17	804.82
$\alpha = 0.80$	775.57	783.63	797.63	803.57	808.23
$\alpha = 0.85$	779.12	787.34	801.33	807.30	811.97
$\alpha = 0.90$	783.18	791.59	805.53	811.56	816.22
$\alpha = 0.95$	788.24	796.90	810.83	816.82	821.45

由 Ozawa 法计算得到的活化能值与由 Kissinger 法得到的值很接近，这样由两种不同的方法计算出较吻合的结果，也说明了计算得到的结果是可靠的。Lima-de-Faria^[1]1963 年在研究一水硬铝石煅烧有多孔体系生成的过程中，测定了一水硬铝石分解的活化能为 $100.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，比本工作的结果明显偏低，原因可能是由于多孔体系生成，相变复杂化而引起的。根据以上分析，我们认为本工作的结

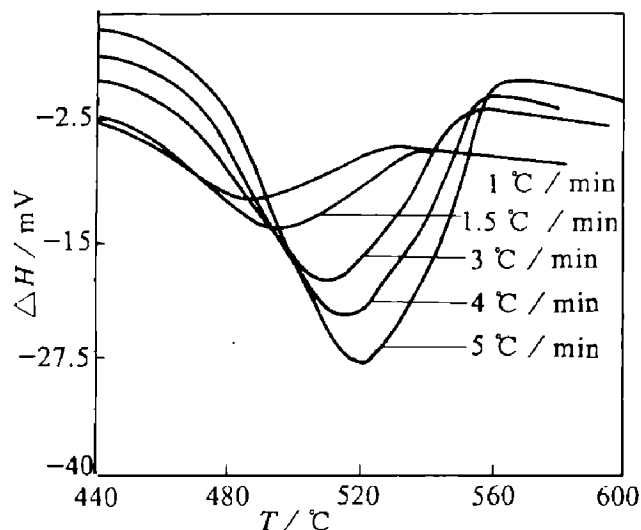


图3 五种升温速率下的DSC曲线

果更准确可靠。

4 结论

(1) 用不同的方法得到的活化能值接近,

(上接第39页)

$\Delta H^\circ / RT^2$, 可求得在上述温度范围内的反应平均热效应 ΔH° 分别为: 30.40 kJ/mol (70~90 °C), 36.56 kJ/mol (90~130 °C), 39.65 kJ/mol (130~150 °C)。根据化学反应等温方程式 $\Delta G^\circ = -RT \ln K_a$, 可得各温度下反应的标准自由焓变化分别为: 19.68 kJ/mol (70 °C), 19.05 kJ/mol (90 °C), 17.12 kJ/mol (130 °C), 16.01 J/mol (150 °C)。

3 结论

(1) 测定了在70、90、105、130、150 °C及各种NaOH浓度下白钨与NaOH反应的浓度平衡常数 K_c , 表明反应的 K_c 值随反应温度

表明计算得到的结果是可靠的。其值为 $240.9 \pm 8.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;

(2) 一水硬铝石的热分解过程比较单纯, 500 °C左右开始分解, 分解产物为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$;

(3) 一水硬铝石的分解热为 $41.55 \pm 0.87 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

参考文献

- 1 Lima-de-Faria, J. Z. Kristallogr. Kristallgeom., Kristallphys. Kristallchem., 1963, 119: 176.
- 2 Ozawa T. Bull Chem Soc Jpn, 1965, 38: 1881.
- 3 Kissinger H E. J Res. Nat. Bur. Stand., 1956, 57: 217.
- 4 陈启元. 博士论文, 中南工业大学, 1986.
- 5 Wefers K. Erzmetall, 1962, 15: 339.
- 6 Sato T. Thermochemica Acta, 1985, 88: 69.
- 7 Sabatier G. Bull Soc Fr Mineral. Crystallogr, 1954, 77: 1077.

的升高和溶液NaOH浓度的增加而增大;

(2) 用曲线外延法得到了反应的平衡常数 K_a , 计算了在上述温度范围内的反应平均热效应 ΔH° , 反应的标准自由焓变化 ΔG° ;

(3) 由于温度和溶液的NaOH浓度对反应的 K_c 值影响较大, 如在150 °C, NaOH浓度为4.061 mol/L下, K_c 可达 2.05×10^{-2} (L/mol), 故在高温和高碱浓度下, 用NaOH分解白钨是可能的。

参考文献

- 1 李洪桂等. 稀有金属与硬质合金, 1987, (1-2): 1.
- 2 Лерлов Л М. Обогащение руг. 1958, (1): 25-34.
- 3 Азнокое Т Ш. Цвет Металл, 1986, (7).
- 4 分析化学手册, 第一分册. 化学工业出版社, 1989.