

基于热重分析的菱镁矿分解动力学解析

张强^{1,2}, 何宏平¹, 陶奇¹

(1. 中国科学院广州地球化学研究所, 广东 广州 510640; 2. 中国科学院大学, 北京 100085)

摘要: 本文利用热重(TG)分析方法, 探讨了菱镁矿的热分解过程。根据热微商(DTG)曲线峰顶温度, 结合 Kissinger 及 Ozawa-Doyle 方法拟合计算得到菱镁矿热分解的活化能和指前因子($\lg A$)分别为 211.55 kJ/mol 和 11.07 s⁻¹。依次采用单曲线拟合、多元非线性拟合及 Malek 方法判定得出菱镁矿热分解过程属于三维相界反应模型(R3), 其动力学方程为: $d\alpha/dT = (10^{11.07/\beta}) \cdot e^{-211.55 \times 10^3 / (8.314 \times T)} \cdot 3(1-\alpha)^{2/3}$ 。

关键词: 菱镁矿; 热重分析; 分解动力学; 机理函数 1

中图分类号: P579; P578.6⁺¹

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2014)02-0391-06

Decomposition kinetics of magnesite deduced from thermogravimetric analysis

ZHANG Qiang^{1,2}, HE Hong-ping¹ and TAO Qi¹

(1. Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China)

Abstract: Decomposition kinetics of magnesite was investigated by using thermogravimetric (TG) analysis. The activation energy (E) and pre-exponential factor ($\lg A$) were calculated from Kissinger and Ozawa-Doyle equations and the peak value of derivative thermogravimetry (DTG) data was used as the maximum temperature. The calculated E and $\lg A$ were 211.55 kJ/mol and 11.07 s⁻¹, respectively. The reaction mechanism was further discussed by using single-TG curve, multivariate non-linear regressions and Malek method, respectively. The obtained results indicate that the reaction was a three-dimensional phase boundary reaction (R3). The kinetic equation was as follows: $d\alpha/dT = (10^{11.07/\beta}) \cdot e^{-211.55 \times 10^3 / (8.314 \times T)} \cdot 3(1-\alpha)^{2/3}$.

Key words: magnesite; thermogravimetry; decomposition kinetics; reaction mechanism

菱镁矿是一种以碳酸镁为主要成分的方解石族天然矿物。目前全球已探明的菱镁矿资源储量超过100亿吨, 主要分布在中国、朝鲜、俄罗斯、斯洛伐克等国家。其中我国是菱镁矿储量最大的国家, 约占全球总储量的31%(王兆敏, 2006)。菱镁矿是镁工业及耐火材料工业重要的镁源(陈肇友等, 2005; Demir and Donmez, 2008), 同时也被广泛应用于建材、化工、医药食品、农业及环保行业(郝万晨,

2002; 郭如新, 2002; 李连会等, 2010; Kipcak and Ozdemir, 2012)。在菱镁矿资源利用过程中, 煅烧是其重要的改性方式。利用高温条件下菱镁矿分解得到煅烧产物, 煅烧产物具有较高的活性, 为后续处理和利用提供更有利的条件。目前, 相关研究主要集中在菱镁矿热分解产物的物相结构和产物性质方面(孙世清等, 1988; Birchal *et al.*, 2000; 李环, 2006), 只有少量的研究对其热分解动力学过程进行

收稿日期: 2013-09-05; 修订日期: 2013-12-06

基金项目: 国家自然科学基金(41002015); 广东省自然科学基金(S2011010003599); 佛山市院市合作项目(20111071010019)

作者简介: 张强(1983-), 男, 博士研究生, 从事环境矿物学与资源循环利用研究, E-mail: zhangqiang@gig.ac.cn; 通讯作者: 陶奇(1980-), 博士, 副研究员, 从事矿物合成、矿物材料研究, E-mail: taoqi@gig.ac.cn.

了探索 (Jesenak *et al.*, 1997)。在热分解动力学参数求解方面, 利用较多的是热分析方法, 其中以热重-差示扫描量热法 (TG-DSC) 及热重-差热分析法 (TG-DTA) 为主 (Demir *et al.*, 2003; Liu, 2011)。采用这两种方法时, 需要一个共同的前提, 即设定试样和参比物的热容在整个反应的过程中保持不变 (沈兴, 1995)。然而, 在菱镁矿热分解的过程中, 因质量变化、相转变以及爆裂等现象的存在经常导致实际过程与理论假设出现较大偏差 (Turcaniova *et al.*, 1996)。因此, 在动力学分析上, 采用热重 (TG) 数据比采用 DSC 或者 DTA 数据的分析结果更加接近实际情况。本文探索了利用 TG 数据对菱镁矿的热分解动力学过程进行解析, 为菱镁矿煅烧改性及资源利用提供理论依据。

1 原料与方法

1.1 实验原料

实验所用菱镁矿来自辽宁大石桥。其物相和化学成分分别由 X 射线衍射 (XRD) 和 X 射线荧光光谱 (XRF) 测试得到。XRD 结果显示其主要物相成分为碳酸镁, 其中的钙、硅杂质分别以白云石及滑石相存在 (图 1)。在菱镁矿形成过程中, 杂质铁常与镁发生类质同像置换存在于碳酸镁的晶格中, 因其含量较少, XRD 图谱中没有明显的杂相。根据 XRF 数据 (表 1) 计算得出其含量分别为: MgCO_3 86.75%, $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ 3.32%, $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ 5.62%, FeCO_3 2.48%。

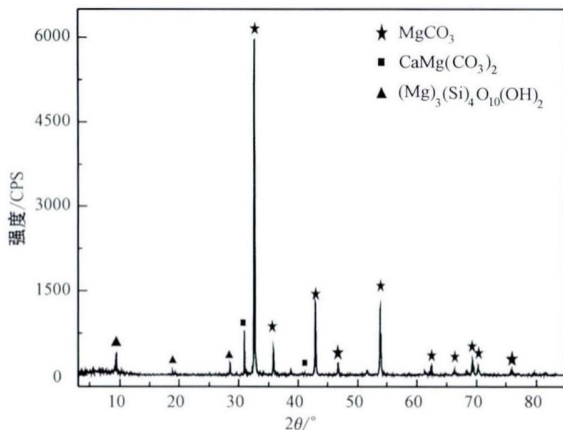


图 1 菱镁矿 XRD 图

Fig. 1 XRD pattern of magnesite

表 1 实验菱镁矿样品化学成分

$w_B/\%$

Table 1 Chemical analyses of magnesite

成分	MgO	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MnO ₂	Fe ₂ O ₃	烧失量(1 000 °C)
含量	44.82	1.01	0.21	3.57	0.06	1.71	49.15

1.2 分析方法

将菱镁矿在 105 °C 条件下烘干后破碎磨至粒径为 100 ~ 150 目标准筛的细度。称取样品质量为 15.00 ± 0.05 mg, 在空气气氛, 气流速率为 60 mL/min 条件下, 分别以 5、10、20、30、40 °C/min 的升温速率将样品从 30 °C 加热到 950 °C, 获得其分解的 TG 曲线。TG 分析在 NETZSCH-STA 409PC 热分析仪上进行。由 TG 曲线得到热微商 (DTG) 曲线, DTG 曲线的峰顶温度为失重率最大时的温度, 表示分解速率达到最大时的温度。

2 结果与讨论

2.1 菱镁矿热分解的 TG-DTG 曲线

菱镁矿在不同升温速率下的 TG-DTG 曲线显示, 菱镁矿热分解的温度区间在 500 ~ 800 °C 之间 (图 2)。不同升温速率条件下菱镁矿失重趋势相同, 失重率均约为 50%。升温速率增大, 最大分解速率温度向高温方向偏移。菱镁矿分解温度受到样品的产地、结晶度以及杂质元素等因素影响会有所不同。例如, 本研究中菱镁矿最大分解速率温度根据升温速率的不同发生在 648.5 ~ 716.1 °C 之间, 与文献 (Boris, 2002) 报道值 (441 °C) 存在较大差异。其 TG 曲线在急剧下降后在 750 ~ 800 °C 范围内 (40

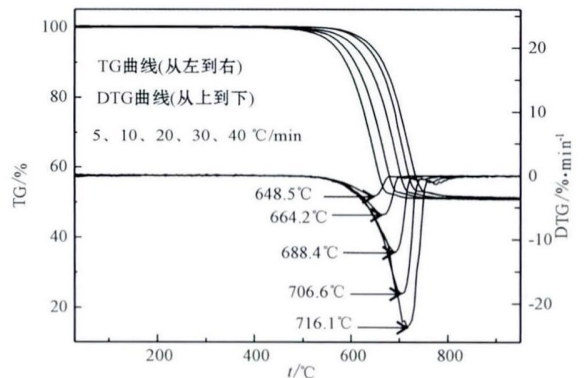


图 2 菱镁矿 TG-DTG 曲线

Fig. 2 TG-DTG curves of magnesite

℃/min 升温速率曲线)出现平缓下降的台阶。这是由白云石分解造成的,由 DTG 曲线可以得到其最大分解速率温度为 781.4℃。此分解过程与主要物相碳酸镁的分解过程相互独立;含硅杂质因其以滑石相存在加热不会发生分解,两者的存在不会对菱镁矿分解的 TG 曲线产生影响;杂质铁与镁发生类质同像置换存在于晶格中,当置换量达到一定程度后可能会对分解过程产生影响,而样品中铁含量相对镁含量仍然很小。因此,以 TG-DTG 曲线来解析分解动力学是合理的。

2.2 活化能(E)与指前因子(A)的计算

菱镁矿中碳酸镁的分解属于非均相非等温分解过程。反应方程如下:



根据非等温动力学理论可得线性升温条件下的分解动力学方程(Niu *et al.*, 2010)式(1)。动力学解析的目的是求解分解过程中的动力学三因子:活化能(E)、指前因子(A)和机理函数 $f(\alpha)$ 。

$$d\alpha/dT = A/\beta \cdot e^{-E/RT} \cdot f(\alpha) \quad (1)$$

式中: T 为反应温度(K); α 为在温度 T 时的反应分解分数; A 为指前因子(s^{-1}); β 为线性升温速率(K/min); E 为活化能(kJ/mol); R 为理想气体常数, $R = 8.314 \text{ J} / (\text{mol} \cdot \text{K})$; $f(\alpha)$ 为机理函数的微分形式。

在求解活化能(E)及指前因子(A)的方法中, Kissinger 和 Ozawa-Doyle 方法能对宏观反应过程活化能进行求解,并具有快速简洁的求解过程而获得了广泛的应用。

2.2.1 Kissinger 方法

Kissinger 方法常用于 DTA 或者 DSC 数据求取动力学参数(Kissinger, 1957), 其主要的假设是 DTA 或者 DSC 曲线峰顶数值为最大反应速率发生的温度。然而实际上, 反应的最大速率并不一定发生在 DTA 或者 DSC 曲线峰顶温度处。因此, 在进行动力学解析过程中常利用 DTG 曲线峰顶温度 T_p 替代 DTA 或者 DSC 曲线峰顶温度进行修正。Kissinger 方程如下:

$$\ln(\beta/T_p^2) = \ln(AR/E) - (E/RT_p)$$

由方程可知, 只需获得不同升温速率下 DTG 曲线的峰顶温度 T_p , 以 $\ln(\beta/T_p^2)$ 对 $1/T_p$ 进行线性拟合, 即可从拟合的直线斜率计算得到分解的活化能, 并求得指前因子。

2.2.2 Ozawa-Doyle 方法

Ozawa-Doyle 方法是一种多曲线积分法处理 TG

数据, 求解动力学参数的方法(Ozawa, 1992; Ma Guixia *et al.*, 2004), 其方程如下:

$$\lg \beta = \lg [AE/Rf(\alpha)] - 2.315 - (0.4567E/RT_p)$$

由方程可知, 在同一机理函数 $f(\alpha)$ 条件下, $\lg \beta$ 与 $1/T_p$ 呈现线性关系, 利用不同升温速率条件下的 DTG 曲线峰顶温度, 即可求得反应的活化能。

根据 Kissinger 与 Ozawa-Doyle 方程, 结合 DTG 曲线峰顶温度进行拟合, 结果显示两种方法拟合均具有较好的线性相关性, 相关系数均大于 0.98(图 3 及图 4)。由两种方法拟合方程计算得到活化能也较为接近(表 2)。

表 2 菱镁矿分解动力学拟合参数

Table 2 Kinetic parameters of decomposition kinetics of magnesite

方程式	$E/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\lg A/\text{s}^{-1}$	相关系数
Kissinger	209.13	11.07	0.9847
Ozawa-Doyle	213.96	—	0.9869
平均值	211.55	11.07	0.9858

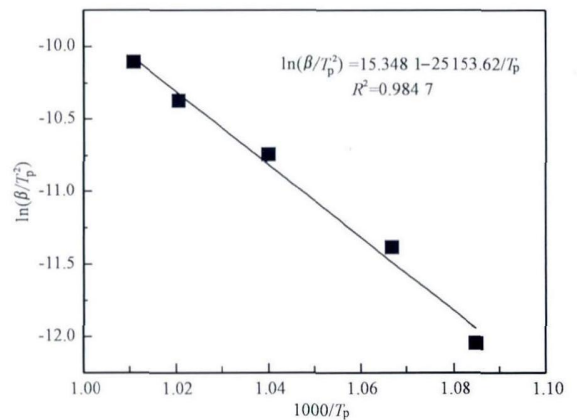


图 3 Kissinger 方程拟合曲线

Fig. 3 Fitting curve based on Kissinger equation

2.3 动力学机理函数的确定

热分析测试结果中, 单条 TG 曲线即包含了所有的动力学参数。因而首先利用单 TG 曲线进行拟合求解。菱镁矿热分解主要包括两个过程: 原矿与分解产物界面的化学反应过程及分解产物 CO_2 通过产物层的扩散过程。这也是在选择动力学机理函数主要考虑的方面。结合文献报道, 选用其中 5 种可能性较大的反应机理函数(Samtan *et al.*, 2002; 郑瑛等, 2002), 将单条 TG 曲线数据在热动力学软件

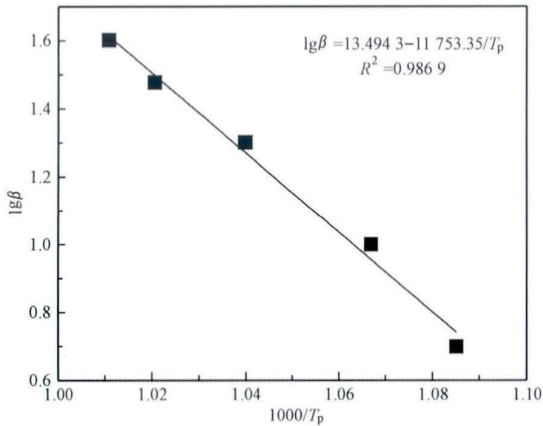


图 4 Ozawa-Doyle 方程拟合曲线

Fig. 4 Fitting curve based on Ozawa-Doyle equation

NETZSCH-Kinetic 2 中进行拟合。上述 5 种动力学机理函数进行拟合的相关性均大于 0.999, 不同的反应类型得到的活化能和指前因子之间也存在很大的差异(表 3), 因此不能通过单 TG 曲线拟合结果去判断其机理函数。

多元非线性拟合是通过传统等转化率法的分析结果, 结合其他反应信息, 预设反应过程、机理函数及动力学参数大小, 对多条热分析曲线进行混合拟合, 通过动力学参数的调节得到最佳的拟合结果(张等, 2002)。这种拟合方法具有良好的分辨能力及优异的统计显著性。利用多元非线性拟合的结果显示 R2 及 R3 的相关性优于 D2、D3 及 D4(表 4)。在相关系数接近的情况下, 为了进一步判断最概然机理函数, 可以采用 Malek 方法做更深入的对比(胡荣族等, 2001)。其中机理函数的标准曲线方程为:

$$y(\alpha) = f(\alpha)F(\alpha) / [f(0.5)F(0.5)]$$

实验曲线方程为:

$$y(\alpha) = (T/T_{0.5})^2 \cdot [(d\alpha/dt) / (d\alpha/dt)_{0.5}]$$

其中 $f(\alpha)$ 、 $F(\alpha)$ 为动力学模型机理函数的微分形式及积分形式, $d\alpha/dt$ 可由 TG 曲线求得。以 $y(\alpha)$ 对 α 作图, 若标准曲线和实验曲线重合度越高, 则所对应的机理函数就是最概然的机理函数。以 20 °C/min 曲线为例, 作出实验曲线 S(图 5)。与标准曲线对照可得, 曲线 S 与曲线 D3 及 R3 的重合度较高。结合多元非线性拟合的结果可以判定, 菱镁矿热分解属于 R3 机理, 即三维相界反应模型。其机理函数的微分形式如下:

表 3 单 TG 曲线拟合结果

Table 3 Kinetic parameters deduced from single-TG curve

升温速率/ K·min ⁻¹	反应类型	E/kJ·mol ⁻¹	lg A/s ⁻¹	相关系数
5	D2	300.92	14.22	0.999 842
	D3	347.22	16.44	0.999 863
	D4	315.96	14.50	0.999 867
	R3	166.76	6.35	0.999 866
	R2	155.36	5.80	0.999 875
10	D2	310.07	14.47	0.999 810
	D3	352.64	16.59	0.999 847
	D4	321.76	14.72	0.999 842
	R3	169.20	6.56	0.999 849
	R2	157.84	6.03	0.999 853
20	D2	314.37	14.75	0.999 780
	D3	361.49	16.89	0.999 787
	D4	329.66	15.01	0.999 802
	R3	173.50	6.86	0.999 790
	R2	161.76	6.32	0.999 808
30	D2	367.27	17.47	0.999 776
	D3	422.08	19.98	0.999 831
	D4	384.82	17.83	0.999 815
	R3	203.40	8.50	0.999 832
	R2	189.56	7.86	0.999 827
40	D2	348.70	16.36	0.999 780
	D3	401.40	18.72	0.999 854
	D4	365.57	16.67	0.999 828
	R3	192.69	7.90	0.999 855
	R2	179.83	7.31	0.999 846

表 4 多元非线性分析结果

Table 4 Kinetic parameters deduced from multivariate non-linear regressions

反应类型	E/kJ·mol ⁻¹	lg A/s ⁻¹	相关系数
D2	263.85	11.87	0.997 824
D3	295.05	13.12	0.997 018
D4	273.66	11.82	0.997 571
R3	185.46	7.50	0.999 648
R2	180.47	7.36	0.999 563

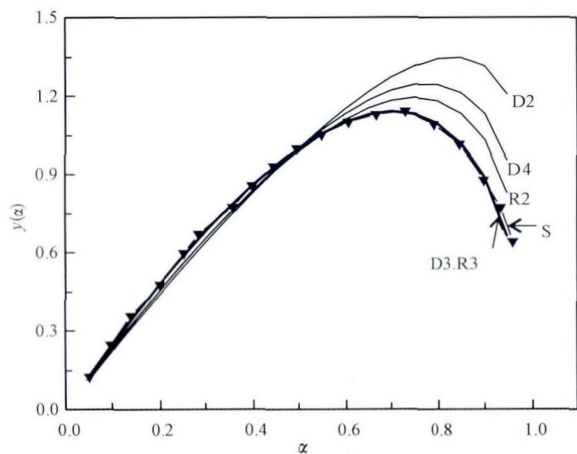
注: 每种反应类型均利用 5、10、20、30、40 °C/min 的热重曲线进行多元非线性拟合。

$$f(\alpha) = 3(1-\alpha)^{2/3}$$

由此可得菱镁矿分解的动力学微分方程为:

$$d\alpha/dT = (10^{11.07}/\beta) \cdot e^{-211.55 \times 10^3 / (8.314 \times T)} \cdot 3(1-\alpha)^{2/3}$$

据此可以预测不同温度条件下从慢速升温(5 °C/min)到快速升温(40 °C/min)的系列过程中菱镁矿分解转化率与分解百分比之间的关系, 从而为菱镁矿煅烧改性过程的控制提供了理论依据。

图 5 $y(\alpha)$ - α 曲线Fig. 5 $y(\alpha)$ - α curve

3 结论

在不同升温速率条件下对菱镁矿进行 TG 分析。根据热微商 (DTG) 数据, 结合 Kissinger 与 Ozawa-Doyale 方程, 拟合计算得到菱镁矿分解反应的活化能和指前因子 ($\lg A$) 分别为 211.55 kJ/mol 和 11.07 s^{-1} 。依次采用单曲线拟合、多元非线性拟合及 Malek 方法判定得出菱镁矿分解过程机理属于三维相界面反应模型 (R3), 其动力学方程为:

$$d\alpha/dT = (10^{11.07/\beta}) \cdot e^{-211.55 \times 10^3 / (8.314 \times T)} \cdot 3(1-\alpha)^{2/3}$$

References

- Birchal V S S, Rocha S D T and Ciminelli V S T. 2000. The effect of magnesite calcination conditions on magnesia hydration[J]. *Minerals Engineering*, 13(14~15): 1 629~1 633.
- Boris V. 2002. Mechanism and kinetics of the thermal decomposition of carbonates[J]. *Thermochimica Acta*, 386: 1~16.
- Chen Zhaoyou and Li Hongxia. 2005. Comprehensive utilization of natural magnesium-containing resources and development of MgO-based refractories[J]. *Refractories*, 39(1): 6~15(in Chinese with English abstract).
- Demir F and Donmez B. 2008. Optimization of the dissolution of magnesite in citric acid solutions[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 87: 60~64.
- Demir F, Donmez B, Okur H, *et al.* 2003. Calcination kinetic of magnesite from thermogravimetric data[J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 81: 618~622.
- Guo Ruxin. 2002. Flue gas desulfurization trial used Mg-base desulfurizer and co-production of magnesium sulfate fertilizer[J]. *Chemical Technology Market*, (8): 4~27(in Chinese).
- Hao Wanchen. 2002. The function of surface activated reagent in magnesite constructing materials[J]. *Journal of Weinan Teachers College*, 17(5): 34~35(in Chinese with English abstract).
- Hu Rongzu and Shi Qizhen. 2001. *Thermal Analysis Kinetics* [M]. Beijing: Science Press, 149~150(in Chinese).
- Jesenak V, Turcianiova L and Tkacova K. 1997. Kinetic analysis of thermal decomposition of magnesite-influence of generated defects and their annealing[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 48: 93~106.
- Kipeak I and Ozdemir M. 2012. Removal of boron from aqueous solution using calcined magnesite tailing[J]. *Chemical Engineering Journal*, 189~190: 68~74.
- Kissinger H E. 1957. Reaction kinetics in differential thermal analysis [J]. *Analytical Chemistry*, 29(11): 1 702~1 706.
- Li Huan. 2006. Preparation of high active magnesia from magnesite[J]. *Refractories*, 40(4): 294~296(in Chinese with English abstract).
- Li Lianhui, Wang Zhendao and Hu Qingfu. 2010. Multi-decomposed of magnesite to prepare medicinal magnesium carbonate[J]. *Non-metallic Mines*, 24(4): 25~27(in Chinese).
- Liu X W, Feng Y L, Li H R, *et al.* 2011. Thermal decomposition kinetics of magnesite from thermogravimetric data[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 107: 407~412.
- Ma Guixia, Zhang Tongli, Zhang Jianguo, *et al.* 2004. Thermal decomposition and molecular structure of 5-aminotetrazolium nitrate [J]. *Thermochimica Acta*, 423: 137~141.
- Niu Shengli, Han Kuihua, Lu Chunmei, *et al.* 2010. Thermogravimetric analysis of the relationship among calcium magnesium acetate, calcium acetate and magnesium acetate[J]. *Applied Energy*, 87: 2 237~2 242.
- Ozawa T. 1992. Estimation of activation energy by isoconversion methods[J]. *Thermochimica Acta*, 203: 159~165.
- Samtan M, Dollimore D and Alexander K S. 2002. Comparison of dolomite decomposition kinetics with related carbonates and the effect of procedural variables on its kinetic parameters[J]. *Thermochimica Acta*, 392~393(15): 135~145.
- Shen Xing. 1995. *Differential Thermal Analysis, Thermogravimetric Analysis and Non-isothermal Solid-phase Reaction Kinetics* [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 124~129(in Chinese).
- Sun Shiqing and Jin Debin. 1988. Calcination process and phase structure of magnesite decomposition[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, (5): 13~17(in Chinese).
- Turcianiova L, Paholic G and Mateova K. 1996. Stimulating the thermal decomposition of magnesite[J]. *Thermochimica Acta*, 277: 75~84.

- Wang Zhaomin. 2006. Current conditions and developing tendency of magnesite in China[J]. China Non-Metallic Mining Industry Herald, 57(5): 6~8(in Chinese).
- Zhang Kun, Lin Shaokun and Lin Shaoliang. 2002. Introduction to a new method for thermal analysis kinetics-multivariate non-linear regression and its application[J]. Modern Scientific Instruments, 5: 15~18(in Chinese with English abstract).
- Zheng Ying, Chen Xiaohua and Zhou Yingbiao. 2002. The decomposition mechanism of CaCO_3 and its kinetics parameters[J]. Journal of Huazhong University of Science and Technology (Nature Science Edition), 30(12): 86~88(in Chinese with English abstract).
- 郝万晨. 2002. 菱镁建筑材料中表面活性剂的作用[J]. 渭南师范学院学报, 17(5): 34~35.
- 胡荣族, 史启枕. 2001. 热分析动力学[M]. 北京: 科学出版社, 149~150.
- 李环. 2006. 利用菱镁矿制备高活性氧化镁[J]. 耐火材料, 40(4): 294~296.
- 李连会, 王振道, 胡庆福, 等. 2010. 菱镁矿复分解法制取药用碳酸镁[J]. 非金属矿, 24(4): 25~27.
- 沈兴. 1995. 差热、热重分析与非等温固相反应动力学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 124~129.
- 孙世清, 金德斌. 1988. 菱镁矿煅烧过程与物相的结构研究[J]. 硅酸盐通报, (5): 13~17.
- 王兆敏. 2006. 中国菱镁矿现状与发展趋势[J]. 中国非金属矿工业导刊, 57(5): 6~8.
- 张, 林少琨, 林少良. 2002. 热分析动力学多元非线性法简介及其应用[J]. 现代仪器分析, 5: 15~18.
- 郑瑛, 陈小华, 周英彪, 等. 2002. CaCO_3 分解机理与动力学参数的研究[J]. 华中科技大学学报, 30(12): 86~88.

附中文参考文献

- 陈肇友, 李红霞. 2005. 镁资源的综合利用及镁质耐火材料的发展[J]. 耐火材料, 39(1): 6~15.
- 郭如新. 2002. 镁剂烟气脱硫联产硫镁肥料初探[J]. 化工科技市场, (8): 24~27.