

水氯镁石的热解机理及动力学

黄小芳, 吴玉龙, 杨明德, 胡湖生, 党杰, 张建安

(清华大学核能与新能源技术设计研究院, 北京 100084)

摘要: 采用热重差热质谱联用技术(TG-DTA-MS)和热分析技术(TG-DTA)研究了水氯镁石热解过程的反应机理和动力学行为。结果显示, 水氯镁石热解分4个阶段, 前2个阶段共脱除4个结晶水, 后2步脱水和水解并存, 第1步的分解反应属于球形对称相界面反应为控制步骤的R3机理, 后3步属于Avrami-Erofeev的成核及核成长为控制步骤的A1机理, 4步表观活化能 E_a 分别为81.13, 125.4, 230.4和164.1 kJ/mol, 频率因子分别为 2.95×10^{10} , 2.70×10^{15} , 4.07×10^{26} 和 $4.75 \times 10^{16} \text{ s}^{-1}$ 。

关键词: 水氯镁石; 热解机理; 动力学

中图分类号: O642.13

文献标识码: A

文章编号: 1009-606X(2006)05-0729-05

1 前言

镁是一种极为重要的有色金属, 自然界的镁资源主要以水氯镁石($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)形式存在, 海水、井矿盐卤水及盐湖卤水都含有大量的水氯镁石。我国的镁资源十分丰富, 仅青海察尔汗盐湖镁的储量就达 $16 \times 10^8 \text{ t}^{[1-3]}$ 。金属镁主要通过电解无水氯化镁得到, 水氯镁石必须先脱水形成无水氯化镁后才能用来生产金属镁, 因此水氯镁石脱水成了镁资源利用中十分重要的一环。水氯镁石不能直接受热脱水至无水氯化镁, 前4个结晶水容易失去, 但脱除后2个结晶水时易发生水解。因此关于水氯镁石脱水, 包括机理及动力学的研究对镁资源的合理利用及我国西部盐湖资源的开发至关重要。

目前国内外在水氯镁石热解脱水的机理和动力学方面做了很多研究^[4-8]。陈建军等^[5]用示差扫描量热法研究了青海察尔汗盐湖水氯镁石脱水过程的动力学; Kirsh等^[7]通过DTA, TG, DTG等方法研究发现, 水氯镁石脱水反应的表现反应级数和表观活化能随着氯化镁水合数的减少而增加; Novikov等^[8]研究了伏尔加矿区水氯镁石的脱水机理和热力学。这些工作对热解过程的总机理大都是根据每步热分解阶段的失重推测得到, 并没有对热解过程中逸出的气体作进一步定性考察, 因此所得结论的可靠性未知。此外, 在研究热解失重动力学时, 对失重的动力学机制仅假设为最简单的幂函数形式而未作广泛的检验, 因此所得每步分解机理和动力学参数准确性不佳。本研究采用热重差热质谱联用仪(TG-DTA-MS)研究了水氯镁石的热解机理, 定性检测了每步热分解的逸出气体, 从而更准确地解释了各步热解机理。该方法已在 ZrO_2 粉制备、碳纳米管 SiO_2 复合

材料制备等过程中得到了较好的应用验证^[9-11]。本工作采用热重差热联用仪(TG-DTA), 用Doyle方程和Coats-Redfern方程, 代入16个常见固相热分解机理的动力学机制函数, 研究了水氯镁石热分解反应机理及其动力学行为, 为水氯镁石脱水的研究和工业化提供了基础数据。

2 实验

2.1 试样选取

试样1为北京益利精细化学品有限公司提供的分析纯六水氯化镁, 平均粒径0.31 mm。试样2由试样1研细得到, 平均粒径0.18 mm。

2.2 实验方法

试样1的TG-DTA-MS测定采用德国Netzsch公司生产的STA429C综合热分析仪与瑞士Balzers公司生产的ThermoStarTM质谱仪联机耦合进行。实验条件如下: 测定气氛氮气, 温度范围室温至300℃, 升温速率5℃/min, 试样用量31.450 mg, TG量程200 mg, DTA量程1000 μV , 质量扫描速度1 amu/s, 系统真空度 $3.6 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 。预先在各通道中设定不同的质量数, 预定的检测离子见表1。

表1 预设定的检测正离子

| m/z | Expected positive ion |
|-------|------------------------|
| 17 | HO^+ |
| 18 | H_2O^+ |
| 35 | Cl^+ |
| 36 | HCl^+ |

试样2的TG-DTA测定采用日本精工EXSTA6000型热重差热仪。实验条件为: 测定气氛氮气, 温度范围室温至300℃, 升温速率5℃/min, 样品用量23.324 mg,

收稿日期: 2005-11-09, 修回日期: 2006-01-13

作者简介: 黄小芳(1980-), 男, 浙江省瑞安市人, 硕士研究生, 化学工程专业; 杨明德, 通讯联系人, Tel: 010-89796088, E-mail: yangmd@mail.tsinghua.edu.cn.

灵敏度 TG 1 mg, DTA 1 mV.

3 结果与讨论

3.1 TG-DTA-MS 测定结果及分析

试样 1 的 TG-DTA 曲线如图 1 所示, 热解逸出气体的正离子质谱图见图 2. 由图可见, 试样分解分 3 个台阶, 第 1 台阶 50~210℃, 质量损失约为 34.0%, 与 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 脱除 4 个结晶水的质量损失理论值(35.4%)相当, 相应的 DTA 曲线出现吸热峰, MS 图出现 HO^+ 和 H_2O^+ 峰, 而没有 Cl^+ 与 HCl^+ 峰, 由此表明这一台阶失去 4 个结晶水, 而不存在水解. 第 2 台阶 210~240℃, 质量损失为 12.49%, DTA 曲线在相应位置出现吸热峰, MS 图在此区间出现 H_2O^+ , OH^+ 与 HCl^+ 峰, 其中 H_2O^+ 离子强度是 HCl^+ 离子强度的 30 多倍, 可认为这一过程以脱水为主, 存在微量水解. 第 3 台阶 240~289℃, 质量损失为 10.59%, DTA 曲线出现吸热峰, MS 图出现 H_2O^+ , OH^+ 与 HCl^+ 峰, 且 H_2O^+ 的强度与 HCl^+ 在同一数量级, 由此说明这一过程脱水反应与水解反应共存.

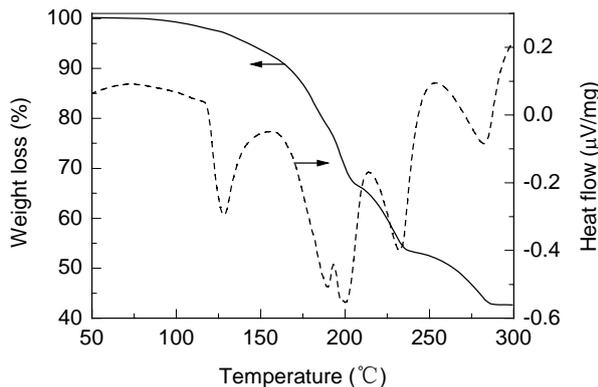


图 1 试样 1 的热重分析曲线
Fig.1 TG-DTA curves of the sample 1

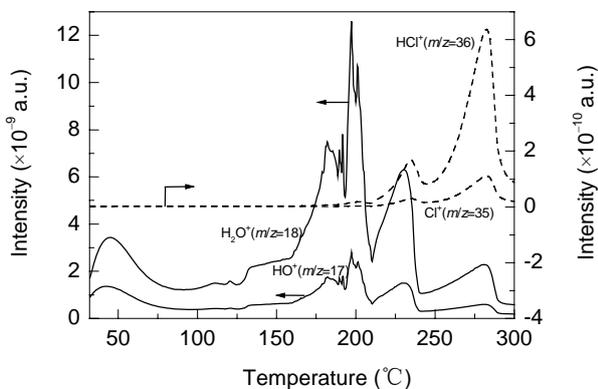


图 2 试样 1 热分解逸出气体的质谱图
Fig.2 Mass spectrograms of gases evaporated from thermal decomposition of the sample 1

3.2 TG-DTA 热分解曲线分析

试样 2 的 TG-DTA 曲线如图 3 所示. DTA 曲线的形状及各峰顶温度与文献^[5,7]基本相似, 共有 5 个吸热峰, 其中第 2 个吸热峰较弱, Kirsh 等^[7]根据实验结果认为该峰为氯化镁的熔化过程. 图 3 的 TG 曲线在 50~119℃ 之间出现 1 个台阶, 质量损失约为 16.8%, 与 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 加热失去 2 个结晶水的质量损失理论值(17.7%)相当, 相应的 DTA 曲线在 104℃ 出现 1 个吸热峰; 在 119~161℃ 之间出现 1 个台阶, 质量损失为 19.5%, 也与 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 失去 2 个结晶水相近, 相应的 DTA 曲线在 148℃ 出现 1 个吸热峰; 在 161~195℃ 之间出现 1 个台阶, 质量损失为 10.3%, 相应的 DTA 曲线在 181℃ 出现 1 个吸热峰; 在 195~256℃ 之间出现 1 个台阶, 质量损失为 10.4%, 相应的 DTA 曲线在 235℃ 出现 1 个吸热峰.

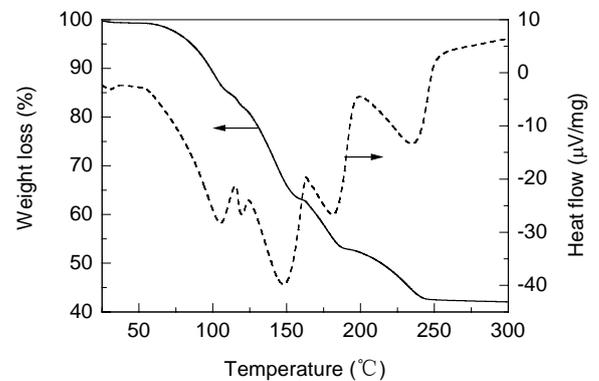


图 3 试样 2 的热重分析曲线
Fig.3 TG-DTA curves of the sample 2

根据试样的 TG-DTA-MS 实验和 TG-DTA 实验测定结果, 可以推测六水氯化镁热解分 4 个阶段, 前 2 个阶段每步失去 2 个结晶水, 第 3 阶段以脱水为主, 存在微量的水解, 第 4 阶段水解和脱水并存. 以上结果与 Kirsh 等^[7]以及陈建军等^[5]的结论基本一致, 唯一的差异是本研究的第 3 阶段存在微量水解. 因本研究采用热重差热质谱联用仪研究了水氯镁石的热解过程, 用质谱仪定性检测了每步热分解的逸出气体, 从而更准确地解释了各步热解过程.

由图 1 和 3 可知, 试样 1 与 2 的 TG 曲线的失重率相当, 分别为 57.3% 和 57.6%, 形状也相近, 两者的 DTA 曲线峰也都有 5 个吸热峰. 但图 1 的 DTA 曲线的吸热峰温度有滞后现象, 原因可能是由于样品 1 的用量和粒度大于样品 2, 此外, 两者的实验设备和实验条件也有所不同. 根据粒度和样品用量对实验的影响, 样品 2 的 TG-DTA 实验结果更准确.

4 热分解反应机理及动力学分析

根据非等温反应动力学理论, 线性升温条件下固相物质的分解反应动力学方程为

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

式中 β 为线性升温速率 ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$), α 为在温度 $T(\text{K})$ 时的反应分解分数, A 为频率因子 (min^{-1}), E 为活化能 (J/mol), $f(\alpha)$ 为动力学机制函数.

为从试样 2 的单条 TG 曲线对固相分解反应非等温动力学进行研究, 本研究采用 Doyle 机理方程:

$$\ln F(\alpha) = \ln \frac{AE}{BR} - 5.3305 - 1.052 \frac{E}{RT}, \quad (2)$$

式中 $F(\alpha) = \int_0^{\alpha} d\alpha/f(\alpha)$. 由式(2)可知, $\ln F(\alpha)$ 对 $1/T$ 作图应是一条直线. 取 16 个常见固体热分解反应机理^[12,13]的 $F(\alpha)$ 值(见表 2)分别代入式(2), 用最小二乘法求其线性相关系数 r . 同时, 从直线的斜率求得反应活化能 E , 从截距求得反应频率因子 A .

表 2 常见固体热分解反应机理
Table 2 Most frequently used mechanisms of solid state processes

| No. | Mechanism | Symbol | $f(\alpha)$ | $F(\alpha)$ |
|-----|---|--------|--|------------------------------------|
| 1 | 1-Dimensional diffusion | D1 | 0.5α | α^2 |
| 2 | 2-Dimensional diffusion (Valensi Eq.) | D2 | $[-\ln(1-\alpha)]^{-1}$ | $\alpha + (1-\alpha)\ln(1-\alpha)$ |
| 3 | 3-Dimensional diffusion (sphere, Jander Eq.) | D3 | $1.5(1-\alpha)^{2/3}[1-(1-\alpha)^{1/3}]^{-1}$ | $[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$ |
| 4 | 3-Dimensional diffusion (cylinder, G-B Eq.) | D4 | $1.5[(1-\alpha)^{1/3}-1]^{-1}$ | $(1-2\alpha/3)-(1-\alpha)^{2/3}$ |
| 5 | 2-Dimensional phase boundary reaction | R2 | $2(1-\alpha)^{1/2}$ | $1-(1-\alpha)^{1/2}$ |
| 6 | 3-Dimensional phase boundary reaction | R3 | $3(1-\alpha)^{2/3}$ | $1-(1-\alpha)^{1/3}$ |
| 7 | Nucleation and nuclei growth (Avrami-Erofeev Eq., $n=1$) | A1 | $1-\alpha$ | $-\ln(1-\alpha)$ |
| 8 | Nucleation and nuclei growth (Avrami-Erofeev Eq., $n=1.5$) | A1.5 | $1.5(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1/3}$ | $[- \ln(1-\alpha)]^{2/3}$ |
| 9 | Nucleation and nuclei growth (Avrami-Erofeev Eq., $n=2$) | A2 | $2(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1/2}$ | $[- \ln(1-\alpha)]^{1/2}$ |
| 10 | Nucleation and nuclei growth (Avrami-Erofeev Eq., $n=3$) | A3 | $3(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{2/3}$ | $[- \ln(1-\alpha)]^{1/3}$ |
| 11 | Exponential nucleation (Mampel Eq.) | P1 | 1 | α |
| 12 | Exponential nucleation (Mampel Eq.) | P2 | $2\alpha^{1/2}$ | $\alpha^{1/2}$ |
| 13 | Exponential nucleation (Mampel Eq.) | P3 | $3\alpha^{2/3}$ | $\alpha^{1/3}$ |
| 14 | Exponential nucleation (Mampel Eq.) | P4 | $4\alpha^{3/4}$ | $\alpha^{1/4}$ |
| 15 | Power law ($n=1.5$) | C1.5 | $2(1-\alpha)^{3/2}$ | $(1-\alpha)^{-1/2}$ |
| 16 | Power law ($n=2$) | C2 | $(1-\alpha)^2$ | $(1-\alpha)^{-1}$ |

为了进行对比, 本研究也采用了 Coats-Redfern 方程求取动力学参数:

$$\ln [F(\alpha)/T^2] = \ln \frac{AR}{BE} \left(1 - \frac{2RT}{E} \right) - \frac{E}{RT}. \quad (3)$$

式中 $2RT/E$ 的值若随温度变化很小, 则在程序升温过程中可视为常数, 故 $\ln [F(\alpha)/T^2]$ 对 $1/T$ 作图应是一条直线, 从斜率可求得反应活化能, 取反应过程的平均温度, 从截距中求得反应频率因子 A .

应用以上两种积分方法是直接由实验数据 α 和 T 求算动力学参数, 避开了由 $d\alpha/dT$ 求算可能引入的计算误差, 是较为合理的.

采用 Doyle 方程和 Coats-Redfern 方程代入 α 和 T 的实验数据, 分别对 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 热分解反应动力学进行了参数计算, 结果见表 3, 其中 s 为平均标准偏差.

判断固相分解反应机理一般以相关性为主要判据, 如相关性均较接近, 可选取平均标准偏差及相关经验为辅助判据. 表 4 为 2 种计算方法的最优分解反应机理及活化能与频率因子. 可以看出, 2 种计算方法结果较接近, 但由于应用 Doyle 方程的条件比 Coats-Redfern 方程更严格, 拟合的相关性较 Coats-Redfern 法普遍有所提高. 从表可见, 第一阶段的机理是以球形对称相界面反应为控制步骤的 R3 机理, 后 3 个阶段的机理是以成

核及核成长为控制步骤的 A1 机理.

按相关性较好的 Doyle 方程式(2)求取动力学参数, 4 个阶段的计算结果为: $E_1=81.13 \text{ kJ}/\text{mol}$, $A_1=2.95 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$, $E_2=125.4 \text{ kJ}/\text{mol}$, $A_2=2.70 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$, $E_3=230.4 \text{ kJ}/\text{mol}$, $A_3=4.07 \times 10^{26} \text{ s}^{-1}$, $E_4=164.1 \text{ kJ}/\text{mol}$, $A_4=4.75 \times 10^{16} \text{ s}^{-1}$. 求得的热分解活化能在热分解温度范围内满足 Doyle 方程的假设 $20 \leq E/(RT) \leq 60$, 说明采用 Doyle 方程是合理的, 故相应的动力学方程式分别为

$$da_1/dT = 2.95 \times 10^{10} e^{-81.13 \times 10^3/(RT)} 3(1-a_1)^{2/3}, \quad (4)$$

$$da_2/dT = 2.70 \times 10^{15} e^{-125.4 \times 10^3/(RT)} (1-a_2), \quad (5)$$

$$da_3/dT = 4.07 \times 10^{26} e^{-230.4 \times 10^3/(RT)} (1-a_3), \quad (6)$$

$$da_4/dT = 4.75 \times 10^{16} e^{-164.1 \times 10^3/(RT)} (1-a_4). \quad (7)$$

文献[5,7]都假设热解反应机理为最简单的幂函数形式 $f(\alpha)=k(1-\alpha)^n$ 来计算动力学参数, 而本工作采用 Doyle 方程和 Coats-Redfern 方程, 代入 16 个常见固相热分解机理的动力学机制函数, 研究水氯镁石热分解反应机理及其动力学行为, 根据判据确定最优的机理和动力学参数, 并对比了 Doyle 方程和 Coats-Redfern 方程的约束条件, 确定了最优的机理和动力学参数, 因此本工作得出的结果更为合理.

表3 据式(2)拟合的各种MgCl₂·6H₂O热分解反应固相反应机理Table 3 Calculated results using Eq.(2) for different solid state reaction mechanisms for decomposition of MgCl₂·6H₂O

| Symbol | r | s | E (kJ/mol) | A (s ⁻¹) | r | s | E (kJ/mol) | A (s ⁻¹) |
|-------------|--------|--------|------------|-----------------------|--------|--------|------------|-----------------------|
| First phase | | | | Second phase | | | | |
| D1 | 0.9946 | 0.1610 | 131.5 | 6.51×10 ¹⁷ | 0.9831 | 0.2820 | 180.1 | 1.13×10 ²² |
| D2 | 0.9980 | 0.1070 | 145.0 | 4.08×10 ¹⁹ | 0.9900 | 0.2380 | 199.5 | 2.50×10 ²⁴ |
| D3 | 0.9997 | 0.0476 | 162.3 | 4.12×10 ²¹ | 0.9961 | 0.1670 | 224.2 | 1.31×10 ²⁷ |
| D4 | 0.9989 | 0.0815 | 150.7 | 6.77×10 ¹⁹ | 0.9925 | 0.2150 | 207.6 | 7.14×10 ²⁴ |
| R2 | 0.9993 | 0.0342 | 76.89 | 1.01×10 ¹⁰ | 0.9937 | 0.1010 | 106.0 | 3.24×10 ¹² |
| R3 | 0.9997 | 0.0238 | 81.13 | 2.95×10 ¹⁰ | 0.9961 | 0.0833 | 112.0 | 1.42×10 ¹³ |
| A1 | 0.9986 | 0.0556 | 90.43 | 2.28×10 ¹² | 0.9991 | 0.0439 | 125.4 | 2.70×10 ¹⁵ |
| A1.5 | 0.9986 | 0.0370 | 60.28 | 1.19×10 ⁸ | 0.9991 | 0.0293 | 83.62 | 1.19×10 ¹⁰ |
| A2 | 0.9986 | 0.0278 | 45.21 | 9.31×10 ⁵ | 0.9991 | 0.0220 | 62.72 | 2.72×10 ⁷ |
| A3 | 0.9986 | 0.0185 | 30.14 | 8.22×10 ³ | 0.9991 | 0.0146 | 41.81 | 6.99×10 ⁴ |
| P1 | 0.9946 | 0.0803 | 65.73 | 4.13×10 ⁸ | 0.9831 | 0.1410 | 90.08 | 4.65×10 ¹⁰ |
| P2 | 0.9946 | 0.0402 | 32.87 | 1.47×10 ⁴ | 0.9831 | 0.0705 | 45.04 | 1.33×10 ⁵ |
| P3 | 0.9946 | 0.0268 | 21.91 | 575 | 0.9831 | 0.0470 | 30.03 | 2.25×10 ³ |
| P4 | 0.9946 | 0.0201 | 16.43 | 124 | 0.9831 | 0.0353 | 22.52 | 319 |
| C1.5 | 0.8925 | 0.1740 | 29.55 | 1.25×10 ⁴ | 0.9265 | 0.1450 | 42.52 | 1.56×10 ⁵ |
| C2 | 0.8925 | 0.3480 | 59.09 | 2.68×10 ⁸ | 0.9265 | 0.2900 | 85.04 | 6.06×10 ¹⁰ |
| Third phase | | | | Fourth phase | | | | |
| D1 | 0.9619 | 0.4220 | 327.4 | 6.33×10 ³⁷ | 0.9850 | 0.2660 | 236.5 | 9.62×10 ²³ |
| D2 | 0.9726 | 0.3940 | 363.7 | 1.02×10 ⁴² | 0.9913 | 0.2230 | 261.6 | 3.32×10 ²⁶ |
| D3 | 0.9832 | 0.3460 | 410.3 | 1.36×10 ⁴⁷ | 0.9965 | 0.1590 | 293.6 | 3.00×10 ²⁹ |
| D4 | 0.9766 | 0.3790 | 379.0 | 1.79×10 ⁴³ | 0.9934 | 0.2010 | 272.1 | 1.13×10 ²⁷ |
| R2 | 0.9787 | 0.1850 | 193.7 | 6.24×10 ²¹ | 0.9944 | 0.0945 | 138.9 | 3.74×10 ¹³ |
| R3 | 0.9832 | 0.1730 | 205.1 | 1.07×10 ²³ | 0.9965 | 0.0795 | 146.8 | 1.87×10 ¹⁴ |
| A1 | 0.9904 | 0.1460 | 230.4 | 4.07×10 ²⁶ | 0.9986 | 0.0558 | 164.1 | 4.75×10 ¹⁶ |
| A1.5 | 0.9904 | 0.0973 | 153.6 | 2.75×10 ¹⁷ | 0.9986 | 0.0372 | 109.4 | 7.36×10 ¹⁰ |
| A2 | 0.9904 | 0.0729 | 115.2 | 7.79×10 ¹² | 0.9986 | 0.0279 | 82.04 | 9.97×10 ⁷ |
| A3 | 0.9904 | 0.0486 | 76.79 | 2.48×10 ⁸ | 0.9986 | 0.0186 | 54.69 | 1.52×10 ⁵ |
| P1 | 0.9619 | 0.2110 | 163.7 | 2.58×10 ¹⁸ | 0.9850 | 0.1330 | 118.2 | 3.74×10 ¹¹ |
| P2 | 0.9619 | 0.1060 | 81.84 | 7.35×10 ⁸ | 0.9850 | 0.0665 | 59.12 | 3.30×10 ⁵ |
| P3 | 0.9619 | 0.0704 | 54.56 | 5.76×10 ⁵ | 0.9850 | 0.0444 | 39.41 | 3.76×10 ³ |
| P4 | 0.9619 | 0.0528 | 40.92 | 1.76×10 ⁴ | 0.9850 | 0.0333 | 29.56 | 438 |
| C1.5 | 0.9523 | 0.1170 | 80.40 | 1.20×10 ⁹ | 0.9187 | 0.1520 | 54.99 | 2.98×10 ⁵ |
| C2 | 0.9523 | 0.2340 | 160.8 | 6.76×10 ¹⁸ | 0.9187 | 0.3030 | 110.0 | 2.85×10 ¹¹ |

表4 据式(2)和(3)拟合的水氯镁石最优热分解机理及活化能

Table 4 Calculated results using Eqs.(2) and (3) for the best fit mechanisms of bischofite thermal decomposition and apparent activation energy

| Equation | Phase | Mechanism | Frequency factor (s ⁻¹) | Correlation coefficient | Standard deviation | Apparent activation energy (kJ/mol) |
|----------|--------|-----------|-------------------------------------|-------------------------|--------------------|-------------------------------------|
| (2) | First | R3 | 2.95×10 ¹⁰ | 0.9997 | 0.0238 | 81.13 |
| | Second | A1 | 2.70×10 ¹⁵ | 0.9991 | 0.0439 | 125.4 |
| | Third | A1 | 4.07×10 ²⁶ | 0.9904 | 0.1460 | 230.4 |
| | Fourth | A1 | 4.75×10 ¹⁶ | 0.9986 | 0.0558 | 164.1 |
| (3) | First | R3 | 1.37×10 ¹⁰ | 0.9996 | 0.0241 | 79.32 |
| | Second | A1 | 2.40×10 ¹⁵ | 0.9990 | 0.0445 | 125.2 |
| | Third | A1 | 1.04×10 ²⁷ | 0.9898 | 0.1460 | 234.9 |
| | Fourth | A1 | 4.97×10 ¹⁶ | 0.9984 | 0.0561 | 164.4 |

5 结论

在惰性气体保护下,温度区间由室温到300℃、线性升温速率为5℃/min时,六水氯化镁热解过程分4个阶段,前2步热分解过程失去4个结晶水,其机理分别为球形对称相界面反应为控制步骤的R3机理与成核及核成长为控制步骤的A1机理,分解反应表观活化能分别为81.13和125.4 kJ/mol,频率因子分别为2.95×10¹⁰和2.70×10¹⁵ s⁻¹.后2步热解过程中脱水和水解共存,其机理都是成核及核成长为控制步骤的A1机理,分解反

应表观活化能分别为230.4和164.1 kJ/mol,频率因子分别为4.07×10²⁶和4.75×10¹⁶ s⁻¹.

参考文献:

- [1] 郭起海. 镁盐的开发与应用 [J]. 应用化工, 1997, (3): 14-15.
- [2] 沈朴, 兰旭光. 水氯镁石的利用: 制备工业氧化镁 [J]. 环境保护, 1989, (10): 20-22.
- [3] 杨宝刚, 于佩志, 李冰, 等. MgO在氯化镁电解过程中的电泳行为 [J]. 轻金属, 2000, (10): 43-45.
- [4] 陈建军, 陈关城, 马培华, 等. 水氯镁石流态化脱水过程的动力学研究 [J]. 青海大学学报, 1999, 17(5): 5-8.
- [5] 陈建军, 马培华, 陈关城, 等. 示差扫描量热法研究水氯镁石脱水过程的动力学 [J]. 盐湖盐与化工, 2000, 29(5): 4-7.

- [6] Moscovitz H, Lando D, Cohen H, et al. Study on the Dehydration of Bischofite [J]. *Ind. Eng. Chem. Prod.*, 1978, 17(2): 156–160.
- [7] Kirsh Y, Yariv S, Shoval S. Kinetic Analysis of Thermal Dehydration and Hydrolysis of $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ by DTA and TG [J]. *Thermal. Anal.*, 1987, 32: 392–408.
- [8] Novikov V L, Abbakumov V G, Vikhman S I. Kinetic Parameters of Chemically Enriched Magnesium Oxide Sintering [J]. *Ogneupory*, 1993, 4: 30–34.
- [9] 陆昌伟, 施剑林, 奚同庚, 等. 化学法制备超细 ZrO_2 粉热分解过程的 TG-DTA-MS 研究 [J]. *材料研究学报*, 1994, 8(2): 144–148.
- [10] 陆昌伟, 张玉峰. SiC 纤维/LAS 复合材料的 TG-DTA-MS 研究 [J]. *复合材料学报*, 1994, 11(3): 38–42.
- [11] 于惠梅, 陆昌伟, 宁金威. 溶胶-凝胶法制备碳纳米管 SiO_2 复合材料过程的 TG-DSC-MS 研究 [J]. *质谱学报*, 2004, 25(2): 65–68.
- [12] 李峰, 何静, 段雪, 等. α -磷酸铝的制备及热分解非等温动力学研究 [J]. *无机化学学报*, 1999, 15(1): 55–60.
- [13] Gao X, Dollimore D. The Thermal Decomposition of Oxalates 26: A Kinetic Study of the Thermal Decomposition of Manganese (II) Oxalate Dihydrate [J]. *Thermochim. Acta*, 1993, 215: 47–63.

Mechanism and Kinetics of Thermal Decomposition of Bischofite

HUANG Xiao-fang, WU Yu-long, YANG Ming-de, HU Hu-sheng, DANG Jie, ZHANG Jian-an

(*Institute of Nuclear and New Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 100084, China*)

Abstract: Reaction mechanism and kinetic behavior of bischofite dehydration were studied by means of the TG-DTA-MS coupling technique and the TG-DTA technique. The results show that there are four steps in the thermal decomposition of bischofite, in the first two steps, four crystallized waters were lost and in the last two steps combined dehydration and hydration took place. The decomposition action of the first step belongs to the R3 mechanism with 3-dimensional phase boundary reaction as the control step, last three steps belongs to the A1 mechanism that Avrami-Erofeev nucleation and nuclei growth as control steps. The apparent active energy of four steps is: 81.13, 125.4, 230.4 and 164.1 kJ/mol respectively, and the frequency factor is 2.95×10^{10} , 2.70×10^{15} , 4.07×10^{26} and $4.75 \times 10^{16} \text{ s}^{-1}$ respectively.

Key words: bischofite; thermal decomposition mechanism; kinetics