

文章编号: 1004 - 0609(2004)04 - 0686 - 05

Sr(OH)₂·8H₂O 非等温热分解动力学分析^①

刘相果, 彭晓东, 谢卫东, 刘江, 权燕燕

(重庆大学 机械工程学院, 重庆 400044)

摘要: 以天青石还原分解产物的浸取液(SrS)为原料, 氢氧化钠为辅助化工原料制备纯度> 99.70%的Sr(OH)₂·8H₂O。利用差示扫描量热-热重法(DSC-TG)对Sr(OH)₂·8H₂O进行非等温热分解试验研究, 并用Kissinger法和Freeman-Carroll法分析计算了热分解脱水反应动力学参数。结果表明: Sr(OH)₂·8H₂O在50℃左右开始脱水分解, 至130℃以上基本完全分解成粉末状的Sr(OH)₂; Sr(OH)₂·8H₂O的热分解过程以两个阶段进行, 且两阶段吸热峰之间的温度范围小; 两阶段的热分解反应表观活化能分别为 $E_1=75.26\text{ kJ/mol}$, $E_2=95.11\text{ kJ/mol}$, 其热分解反应级数依次为 $n_1=1.17$, $n_2=1.29$ 。

关键词: 八水氢氧化锶; 制备; 非等温热分解; 动力学参数

中图分类号: TQ 132.3; TF 827.2

文献标识码: A

Kinetic analysis of non-isothermal decomposition of Sr(OH)₂·8H₂O

LIU Xiang-guo, PENG Xiao-dong, XIE Wei-dong, LIU Jiang, QUAN Yan-yan
(College of Mechanical Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China)

Abstract: High purity Sr(OH)₂·8H₂O (> 99.70%) was prepared from NaOH and leaching water containing SrS, which was produced by reductive process of celestite. Non-isothermal decomposition of Sr(OH)₂·8H₂O was investigated by differential scanning calorimetry and thermogravimetry method, and kinetic parameters of decomposition was calculated and analyzed using Kissinger method and Freeman-Carroll method, respectively. The results show that Sr(OH)₂·8H₂O begin to decompose about 50℃ and change into powder strontium hydrate (Sr(OH)₂) completely above 130℃. The decomposition process of Sr(OH)₂·8H₂O is divided into two stages, whose activation energies and reactive indexes are following: $E_1=75.26\text{ kJ/mol}$, $n_1=1.17$ (first stage); $E_2=95.11\text{ kJ/mol}$, $n_2=1.29$ (second stage), respectively.

Key words: Sr(OH)₂·8H₂O; preparation; non-isothermal decomposition; kinetic parameter

锶有“金属味精”之称, 在金属、非金属材料、橡胶、涂料等材料中, 添加适量的锶及其化合物, 都可以改变其某种性能或使其具有特殊的性能。金属锶及其化合物广泛应用于电子信息、化工、轻工、医药、陶瓷、冶金等十多个行业^[1]。

纯金属锶的传统制备方法是先采用熔盐电解法制备锶合金^[2-3], 再经真空蒸馏而获得纯金属锶。新近报道的纯金属锶制备新工艺是直接通过真空热

还原 SrO 而获得的^[4-5]。该工艺中, 高纯 SrO 的制备工艺是关键因素之一。当采用 SrCO₃ 热分解制备 SrO 时, 其分解温度高(> 1 000℃), 耗能大。理论分析和试验研究发现, 将制备 SrCO₃ 的中间产物 SrS 制备 Sr(OH)₂·8H₂O, 经低温脱水(< 150℃)获得 Sr(OH)₂, 再经中温分解(< 500℃)即可获得 SrO。与 SrCO₃ 高温热分解工艺相比, 该方法分解温度低, 耗能小, 分解工艺易于控制, 可望成为一

① 基金项目: 国家 863 计划资助项目(2003AA32X050)

收稿日期: 2003-08-06; 修订日期: 2003-11-20

作者简介: 刘相果(1976-), 男, 博士研究生。

通讯作者: 彭晓东, 教授, 博士生导师; 电话: 023-65111625(O), 13883569852(M); E-mail: pxd@cqu.edu.cn

种纯金属锶制备的新工艺。

本文采用天青石热还原产物 SrS 的水浸取液为原料, NaOH 为辅助化工原料, 制备高纯 $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, 采用 DSC-TG 法对 $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 在空气中的非等温热分解过程动力学进行了研究。旨在为高纯度 SrO 及金属锶制备技术提供理论依据。

1 实验

1.1 $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 的制备

将 SrCO_3 生产工艺流程中 SrS 浸取液与 NaOH (分析纯) 混合, 由于 $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 的溶解度变化大(见表 1)^[6-7], 在常温下形成 $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 沉淀。沉淀物经两次加热溶解-冷却结晶(重结晶过程)后, 过滤并在 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 烘烤 1 h, 最终获得 $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 晶体, 化学分析法测定其纯度为 99.73 %。

表 1 $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 在 100 g 水中不同温度下的溶解度

Table 1 Solubility of $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ at different temperatures in 100 g water

Temperature/ °C	0	20	40	60	80	90	100
Solubility/ g	0.35	0.69	1.80	3.13	7.03	13.60	24.20

1.2 $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 热分析测试

使用 DSC-TG 热分析仪 (NETZSCH STA-449C, Germany) 对 $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 进行非等温热分析测试。试验中, 每次取 $15.50 \pm 0.1\text{ mg}$ 试样, 均匀分布在铂金坩锅中, 升温速度分别为 2, 5, 7, $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 。获得的 DSC-TG 曲线如图 1 所示。

分析图 1 中的 DSC-TG 曲线可看出: $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 在 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 左右开始失去结晶水, 至 $130\text{ }^\circ\text{C}$ 附近基本上完全失去结晶水, 总失重率为

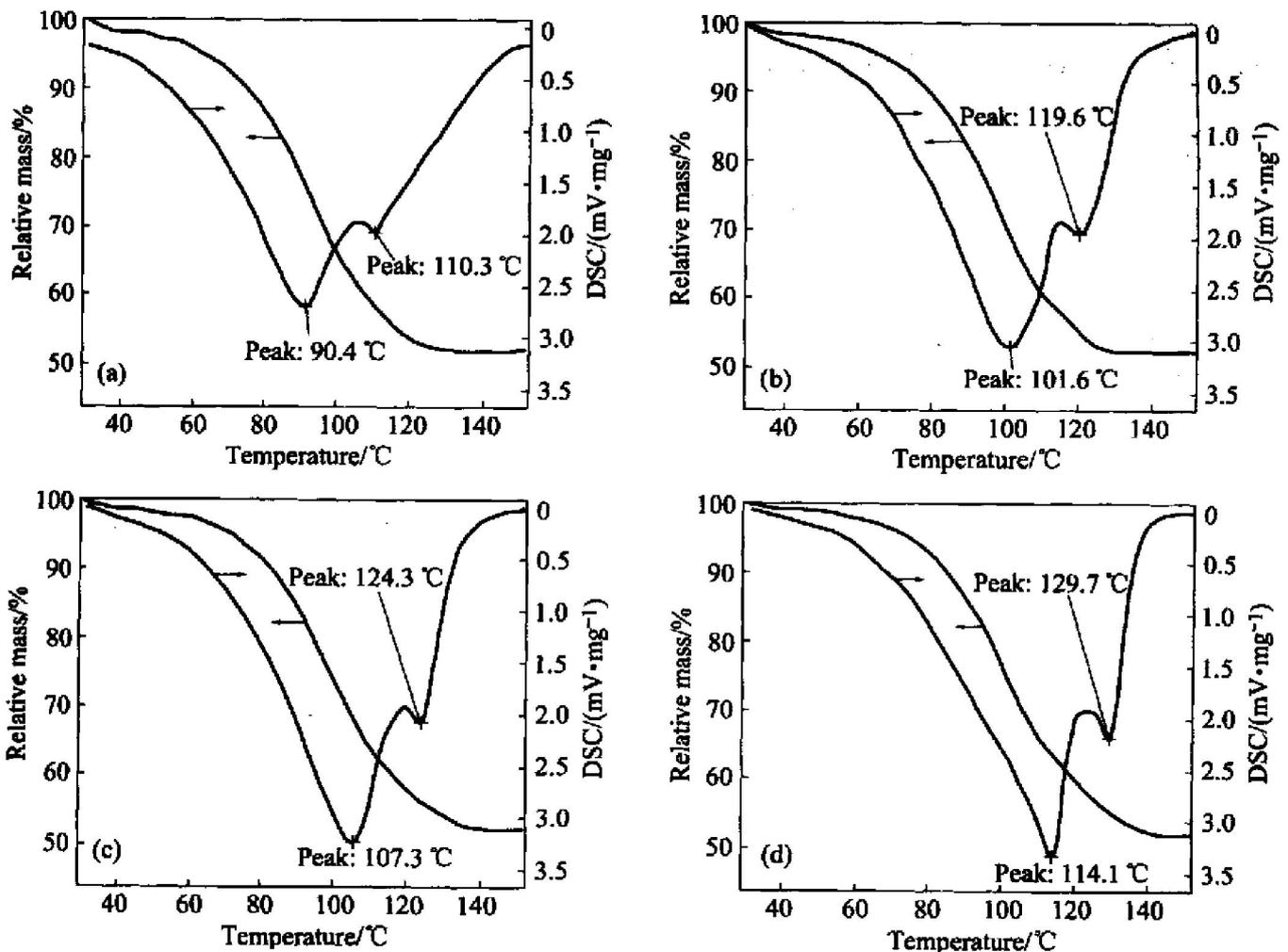
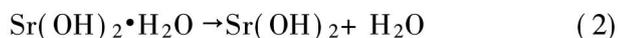


图 1 $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 在不同升温速度下的 DSC-TG 曲线

Fig. 1 DSC-TG curves of $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ heated at different rates
(a) $-2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$; (b) $-5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$; (c) $-7\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$; (d) $-10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$

47.22%，而 Sr(OH)₂·8H₂O 的理论失重率为 54.12%，造成实际失重率与理论失重率差异的原因是 Sr(OH)₂·8H₂O 在 50℃ 长时间烘干过程中失去部分结晶水。

Sr(OH)₂·8H₂O 在不同升温速度下的 DSC 曲线都出现两个吸热峰。说明 Sr(OH)₂·8H₂O 在分解过程中存在多级失水过程。一般情况下，含 N 个结晶水的晶体在分解过程中，前 N-1 个结晶水的失水过程基本上无法区分开，但是最后一个结晶水的失水过程却可以区分开。因此，Sr(OH)₂·8H₂O 的 DSC 曲线上出现两个吸热峰。从理论上讲，TG 曲线也应当出现多级质量损失阶段，但受到设备的热重分析灵敏度及分辨率等因素的影响，致使 TG 曲线上的多级质量损失阶段无法区分。为此，可以认为 Sr(OH)₂·8H₂O 在分解过程中存在如下两个反应：



2 Sr(OH)₂·8H₂O 热分解动力学

分别利用 Kissinger 法和 Freeman-Carroll 法来计算 Sr(OH)₂·8H₂O 热分解动力学参数，并将这两种方法计算的结果加以综合、比较和分析^[8-13]。

2.1 Kissinger 法计算 Sr(OH)₂·8H₂O 分解动力学参数

Kissinger 法是假定微商型热分析曲线峰值温度处的反应速率最大，且服从动力学方程式：

$$\frac{d\alpha}{dt} = A(1-\alpha)^n \exp(-E/RT) \quad (3)$$

式中 α 为分解率(%)；n 为反应级数；E 为活化能(J·mol⁻¹)；R 为气体常数(8.314 J·mol⁻¹·K⁻¹)；t 为时间(s)；A 为频率因子。

根据假设，曲线峰值处的反应速率最大，且有下式成立：

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{d\alpha}{dt} \right) = 0 \quad (4)$$

将式(4)整理化简得

$$\ln \frac{\beta}{T_{\max}^2} = \ln \left[(AR/E) n (1-\alpha_{\max})^{n-1} \right] - \frac{E}{RT_{\max}} \quad (5)$$

式中 T_{max} 为曲线峰值温度(K)；β 为升温速度(K/s⁻¹)。若 α_{max} 与 β 无关，则有 ln(β/T_{max}²) 与 1/

T_{max} 成线性关系，其斜率为 -E/R，即：

$$d \left(\ln \frac{\beta}{T_{\max}^2} \right) / d \left(\frac{1}{T_{\max}} \right) = - \frac{E}{R} \quad (6)$$

另外，Kissinger 认为曲线峰的形状是由反应级数决定的，峰的形状对称性用峰形指数 I 表示，而峰形指数 I 与反应级数 n 之间的关系如下^[14]：

$$\begin{cases} I = 0.63n^2 (n \leq 1) \\ I = \frac{n^2(1.21 + 0.21n)}{n^2 + 1.59} (n > 1) \end{cases} \quad (7)$$

当试验升温速度分别为 2, 5, 7 和 10℃/min 时，试样的 DSC-TG 曲线图分别见图 1(a)~(d)。图中 DSC 曲线都有两个吸热峰值，因此应分别用 Kissinger 法计算各吸热峰的反应活化能 E 及反应级数 n。Kissinger 法数据处理后，以 ln(β/T_{max}²) 对 1/T_{max} 作出图 2, 3。通过直线斜率可计算两个吸热峰反应活化能 E、线性回归相关系数 r，计算结果如下：E₁ = 73.24 kJ/mol, r₁ = -0.995 2 (第 1 吸热峰)；E₂ = 95.11 kJ/mol, r₂ = -0.997 9 (第 2 吸热峰)。

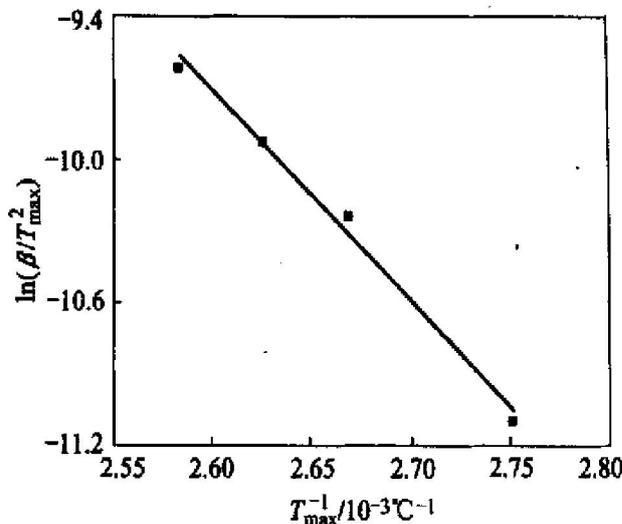


图 2 Kissinger 法求第 1 峰活化能的 ln(β/T_{max}²) - 1/T_{max} 图

Fig. 2 ln(β/T_{max}²) - 1/T_{max} plot for activation energies of the first peak calculated by Kissinger method

利用 Kissinger 峰形指数法计算各分解反应阶段的反应级数，结果见表 2。

2.2 Freeman-Carroll 法计算 Sr(OH)₂·8H₂O 分解动力学参数

Freeman-Carroll 法的基本计算公式为：

$$\frac{\Delta \ln \left(\frac{d\alpha}{dt} \right)}{\Delta \ln(1-\alpha)} = - \frac{E}{R} \cdot \frac{\Delta \left(\frac{1}{T} \right)}{\Delta \ln(1-\alpha)} + n \quad (8)$$

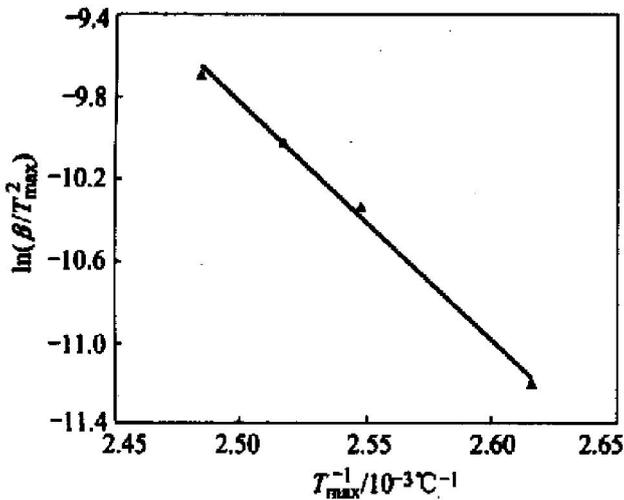


图 3 Kissinger 法求第 2 峰活化能的 $\ln(\beta/T_{max}^2) - 1/T_{max}$ 图

Fig. 3 $\ln(\beta/T_{max}^2) - 1/T_{max}$ plot for activation energies of the second peak calculated by Kissinger method

表 2 用 Kissinger 峰形指数法计算反应级数 n

Table 2 Reactive index n calculated by Kissinger method

Heating rate/($^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$)	The first peak			The second peak		
	I_1	n_1	Average of n_1	I_1	n_1	Average of n_1
2	0.668	1.16		0.748	1.28	
5	0.705	1.22		0.793	1.34	
7	0.706	1.22	1.20	0.748	1.28	1.29
10	0.701	1.21		0.728	1.25	

$$\frac{d\alpha}{dt} = \beta \frac{d\alpha}{dT} = -\beta\varphi \frac{dm}{dT} \quad (9)$$

式中 φ 为换算系数; dm/dT 试样质量随温度的变化率, 即 TG 曲线上某一点的斜率, 其余参数同上。所以, 下式成立:

$$\Delta \ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \Delta \ln(-\beta\varphi \frac{dW}{dT}) = \Delta \ln\left(-\frac{dW}{dT}\right) \quad (10)$$

在 TG 曲线上设定等温区间, 求出式(8)中各

参数在各温度区间的数值, 以 $-\frac{\Delta \ln(\frac{d\alpha}{dt})}{\Delta \ln(1-\alpha)}$ 对

$\Delta(\frac{1}{T})$ 作直线图, 即可求出反应动力学参数 E

和 n 。本文选 $\beta = 5 \text{ } ^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的 TG 曲线进行计算并作图(见图 4), 图中计算温度范围为 $75 \sim 105 \text{ } ^{\circ}\text{C}$, 等温间距为 $5 \text{ } ^{\circ}\text{C}$ 。计算出热分解反应活化能及反应级数如下: 活化能 $E = 77.28 \text{ kJ/mol}$, 反应级数 $n = 1.13$, 线性回归相关系数 $r = -0.9958$ 。

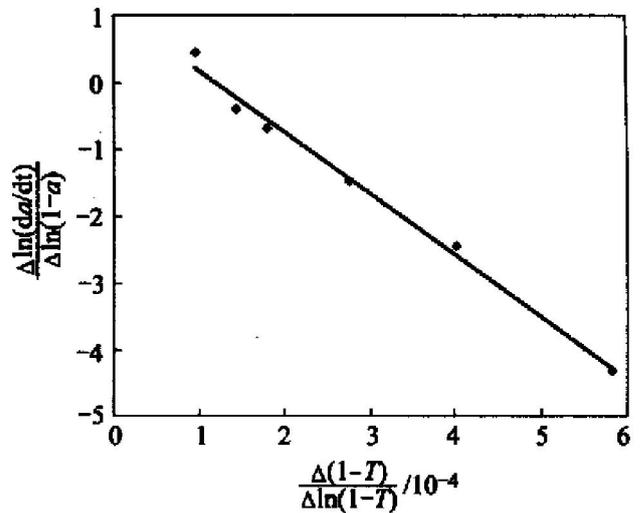


图 4 Freeman-Carroll 法求解活化能和反应级数的 $\Delta \ln(d\alpha/dt) / \Delta \ln(1-\alpha) - \Delta(1/T) / \Delta \ln(1-\alpha)$ 图

Fig. 4 $\Delta \ln(d\alpha/dt) / \Delta \ln(1-\alpha) - \Delta(1/T) / \Delta \ln(1-\alpha)$ plot for activation energies and reactive index calculated by Freeman carroll method

Freeman-Carroll 法计算的热分解动力学参数 E 、 n 的大小与 Kissinger 法计算的第一个吸热峰的动力学参数的大小基本相同, 这是由于两次吸热峰之间的温度范围太小, 致使 TG 曲线表现为一次质量损失阶段, 且第一吸热峰的质量损失比例大而造成的。因此, 对于第一吸热峰来讲, 将 Freeman-Carroll 法和 Kissinger 法的计算结果取平均值, 得到第一吸热峰的热分解动力学参数分别为: $E_1 = 75.26 \text{ kJ/mol}$, $n_1 = 1.17$ 。

3 结论

1) 碱化后的粗 SrS 溶液经两次重结晶后, 可制得 99.73% 的高纯 $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 。

2) $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 在 $50 \text{ } ^{\circ}\text{C}$ 左右开始脱水分解, 至 $130 \text{ } ^{\circ}\text{C}$ 以上基本完全分解成粉末状的 $\text{Sr}(\text{OH})_2$ 。

3) $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 的热分解以两个脱水阶段进行, 两个阶段的热分解表观活化能分别为 $E_1 = 75.26 \text{ kJ/mol}$, $E_2 = 95.11 \text{ kJ/mol}$; 而其分解反应级数依次为 $n_1 = 1.17$, $n_2 = 1.29$ 。

REFERENCES

[1] 陈英军. 我国碳酸锶工业现状及发展方向[J]. 非金属矿, 2002, 25(3): 5-7.

- CHEN Ying-jun. Status and developing direction of strontium carbonate industry in China[J]. *Non-metallic Mines*, 2002, 25(3): 5-7.
- [2] 徐建华, 陈建华, 邱仕麟. 电解法制取铝锶合金的研究[J]. *轻金属*, 2001, 8: 36-38.
- XIU Jian-hua, CHEN Jian-hua, QIU Shi-lin. Study on preparation Al-Sr alloy by fused salt electrolysis[J]. *Light Metals*, 2001, 8: 36-38.
- [3] 陆庆桃, 余仲兴, 万纪忠, 等. 接触阴极法制取金属锶[J]. *上海金属(有色分册)*, 1992, 13(3): 1-5.
- LU Qing-tao, YU Zhong-xing, WAN Ji-zhong, et al. Preparation of metallic strontium with contact cathode[J]. *Shanghai Metals(Nonferrous Fascicule)*, 1992, 13(3): 1-5.
- [4] 戴永年, 杨斌. 有色金属材料的真空冶金[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2000. 320-325.
- DAI Yong-nian, YANG Bin. *Vacuum Metallurgy of Nonferrous Metals*[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2000. 320-325.
- [5] 李金丽, 张明杰, 郭清富. 真空铝热还原法生产金属锶— SrCO_3 热分解[J]. *东北大学学报(自然科学版)*, 2002, 23(8): 776-778.
- LI Jin-li, ZHANG Ming-jie, GUO Qing-fu. Production of Sr using vacuum thermal reduction of aluminium—thermal decomposition of SrCO_3 [J]. *Journal of Northeastern University(Natural Science)*, 2002, 23(8): 776-778.
- [6] 梁开玉, 赵静波, 杨文清. 碳还原法制高纯度碳酸锶的生产工艺研究[J]. *渝州大学学报(自然科学版)*, 2001, 18(4): 6-12.
- LIANG Kai-yu, ZHAO Jing-bo, YANG Wen-qing. Study on the technology of manufacturing highly pure strontium carbonate by carbon reducing method[J]. *Journal of Yuzhou University(Natural Science)*, 2001, 18(4): 6-12.
- [7] 梁英教, 车荫昌. 无机物热力学数据手册[M]. 沈阳: 东北大学出版社, 1995. 607.
- LIANG Ying-jiao, CHE Yin-chang. *Handbook of Thermodynamic of Inorganic Matters*[M]. Shenyang: Northeastern University Press, 1995. 607.
- [8] 周红, 曾文明, 陈启元. 合成—水硬铝石热分解动力学的DSC研究[J]. *中国有色金属学报*, 1993, 3(2): 40-43.
- ZHOU Hong, ZENG Wen-ming, CHEN Qi-yuan. Kinetic analysis of diasporite thermal decomposition by DSC method[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 1993, 3(2): 40-43.
- [9] Lyon R E. An integral method of non isothermal kinetic analysis[J]. *Thermo-chem Acta*, 1997, 297: 117-124.
- [10] Vyazovkin S. Evaluation of activation energy of thermally stimulated solid-state under arbitrary variation of temperature[J]. *Journal of Computational Chemistry*, 1997, 18(3): 393-402.
- [11] 胡慧萍, 陈启元, 尹周澜, 等. 机械活化黄铁矿的热分解动力学[J]. *中国有色金属学报*, 2002, 12(3): 611-614.
- HU Huiping, CHEN Qi-yuan, YIN Zhou-lan, et al. Kinetics of thermal decomposition of mechanically activated pyrite[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2002, 12(3): 611-614.
- [12] 罗永勤, 嵇鹰, 徐德龙, 等. 等温与非等温过程中 $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的热分解行为[J]. *中国有色金属学报*, 2000, 10(2): 253-257.
- LUO Yong-qin, JI Ying, XU De-long, et al. Thermal decomposition behavior of $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ during isothermal and isothermal processes[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2000, 10(2): 253-257.
- [13] 李浩群, 邵天敏, 陈大融. 一水硬铝石热分解动力学研究[J]. *硅酸盐学报*, 2002, 30(3): 335-339, 446.
- LI Hao-qun, SHAO Tian-min, CHEN Da-rong. Kinetic analysis of diasporite thermal decomposition[J]. *Journal of The Chinese Ceramic Society*, 2002, 30(3): 335-339, 446.
- [14] 高荣杰, 冯丽娟, 杜敏, 等. 低硼氢氧化镁的制备及热分解动力学参数[J]. *青岛海洋大学学报*, 2002, 32(9): 789-794.
- GAO Rong-jie, FENG Li-juan, DU Min, et al. Preparation and kinetics of magnesium hydroxide[J]. *Journal of Ocean University of Qingdao*, 2002, 32(9): 789-794.

(编辑 李艳红)