

一水硬铝石的热分解反应动力学^①

杨华明, 杨武国, 胡岳华, 邱冠周
(中南大学 资源加工与生物工程学院, 长沙 410083)

摘 要: 根据一水硬铝石(α -AlOOH)分解前后的 X 射线衍射(XRD)谱, 判断其热分解后主要生成 α -Al₂O₃。分别用 Coats-Redfern 积分法和 Kissinger 方法处理了不同升温速率下一水硬铝石的差热曲线, 两种方法得到的热分解反应动力学参数非常接近, 计算所得的活化能分别为 254.54 kJ/mol 和 244.08 kJ/mol, 并推断了反应的动力学模型和反应机理。研究表明一水硬铝石的热分解符合 Mampel 单行法则, 相对应的机理为随机成核和随后增长。

关键词: 一水硬铝石; 热分析; 反应动力学; 活化能

中图分类号: TQ 170.1

文献标识码: A

铝土矿是生产氧化铝和金属铝材的主要原料。我国铝土矿储量非常丰富, 全国探明储量达 22.88 亿 t, 其中主要为一水硬铝石型^[1, 2]。通常一水硬铝石都是和脉石共生在一起的, 鉴定一水硬铝石及其杂相的结构特征并分析其热分解机理, 不仅对控制氧化铝的工业生产过程, 而且对直接将一水硬铝石型矿石应用于表面工程领域, 如制备氧化铝基复合陶瓷层, 具有积极的理论指导意义。

迄今为止, 国内外学者对铝土矿热分解反应的研究不多, 且由于国外的铝土矿主要为三水铝石型(gibbsite, γ -Al(OH)₃)和一水软铝石型(boehmite, γ -AlOOH), 一水硬铝石型相对较少^[3], 所以国外的研究主要集中于前二者, 如 Klopogge 等^[4, 5]利用远红外技术研究了一水软铝石的热分解行为; MacKenzie 等^[6, 7]则研究了机械活化对三水铝石和一水软铝石热分解的影响, 而专门针对一水硬铝石的热分解反应研究较少。本文作者利用不同升温速率下的多条 DTA 曲线和不同的处理方法, 并结合 X 射线衍射技术, 着重研究了一水硬铝石热分解过程的动力学参数, 并推断了该反应的动力学模型和反应机理。

1 理论基础

用差热法研究化学反应的动力学一般用非等温法, 即在线性升温条件下测出差热曲线, 再利用差热曲线求出有关动力学参数。采用多个升温速率

所得的多条差热曲线可以使计算更为简单和准确^[8-10]。

对于热分解反应, 其动力学方程的一般表达式为

$$\frac{d\alpha}{dt} = kf(\alpha) \quad (1)$$

式中 k 为反应速率常数, α 为反应的转化率, t 为时间, n 为反应级数, $f(\alpha)$ 为反应的机理函数的微分形式。Arrhenius 公式为

$$k = A \exp\left[-\frac{E}{RT}\right] \quad (2)$$

式中 E 为表观活化能, J/mol; A 为频率因子, min⁻¹; R 为气体常数, 8.314 J/(mol·K); T 为温度, K。将式(2)代入式(1), 则

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left[-\frac{E}{RT}\right]f(\alpha) \quad (3)$$

在恒定的程序升温速率 β 下, $dT = \beta dt$, 将 $dt = dT/\beta$ 代入式(3)得

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \exp\left[-\frac{E}{RT}\right]f(\alpha) \quad (4)$$

2 实验

2.1 原料

实验所用的一水硬铝石样品取自河南郑州, 经预处理研磨至过 325 目筛($< 43 \mu\text{m}$), 其中一水硬铝石含量达 94% 以上, 杂质对一水硬铝石的热分解不会产生干扰。

① 基金项目: 国家重点基础研究发展规划项目(G1999064901)。

作者简介: 杨华明(1968-), 男, 教授, 博士。

通讯联系人: 杨华明, 教授, 博士; 电话: 0731-8830549; 传真: 0731-8710804; E-mail: Hmyang@mail.csu.edu.cn

收稿日期: 2003-05-19; 修订日期: 2003-07-08

2.2 实验方法

取样品约 30 mg, 在煅烧炉中依次烧至 300、400、500、600 和 700 °C, 并保温 2 h, 取出样品在日本理学(Rigaku) D/max- γ A 型 X 射线衍射仪上作 XRD 测试, 测试条件为 CuK α 辐射, 后置石墨单色器, 管压、管流分别为 50 kV、100 mA, 扫描速度为 4°/min。

用 CRY-2 型热分析仪研究样品在不同升温速率下的差热(DTA) 曲线。每次取样约为 20 mg, 升温速率(β) 依次为 3、6、9 和 12 K/min。各升温速率下样品的 DTA 曲线如图 1 所示。

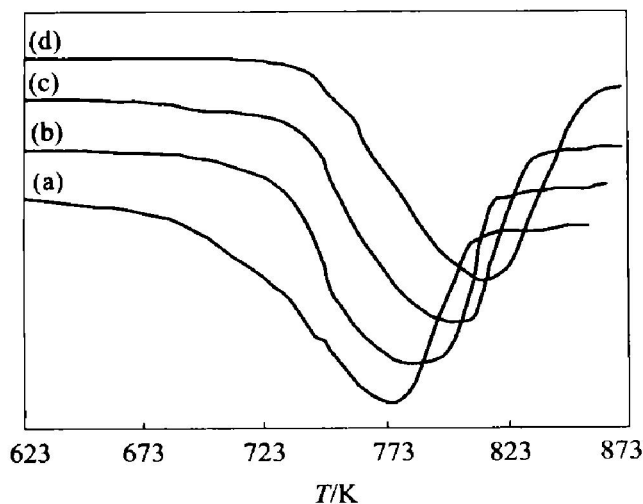


图 1 不同升温速率时样品的 DTA 曲线

Fig. 1 DTA curves of sample at different heating rates

(a) —3 K/min; (b) —6 K/min;
(c) —9 K/min; (d) —12 K/min

3 结果与讨论

3.1 一水硬铝石的热分解反应

样品在不同温度下煅烧后的 XRD 叠加图如图 2 所示。从图 2 上可以看出, 在 400 °C 以下, 样品基本上没有发生分解反应, 衍射图上主要为一水硬铝石的衍射峰; 在 500 °C 时, 一水硬铝石的最强峰晶面(110 晶面) 所对应衍射峰的强度迅速降低, 部分其它峰甚至消失, 衍射图上主要为 α -Al $_2$ O $_3$ 的衍射峰; 继续升高温度, 一水硬铝石的峰完全消失, 只剩下 α -Al $_2$ O $_3$ 的衍射峰。这说明一水硬铝石分解后生成 α -Al $_2$ O $_3$, 反应温度在 500 °C 左右。反应方程式为 2α -AlOOH = α -Al $_2$ O $_3$ + H $_2$ O。

3.2 Coats-Redfern 积分法计算的反应动力学参数

对于简单的热分解反应, 可假设 $f(\alpha) = (1 -$

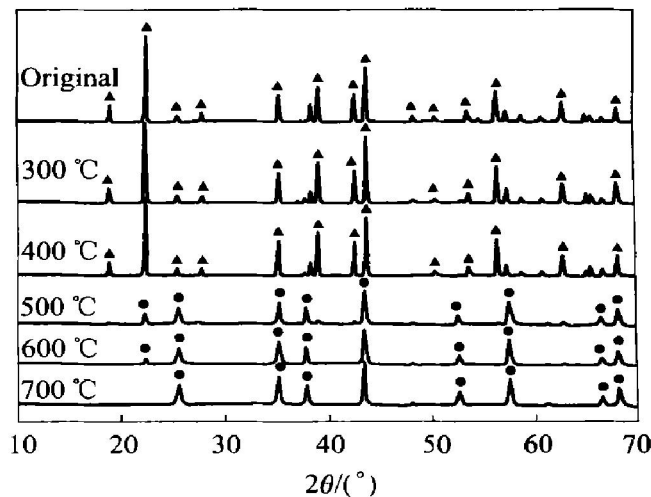


图 2 样品焙烧前后的 XRD 图

Fig. 2 XRD patterns of original diaspore and calcinated samples
▲ — α -AlOOH; ● — α -Al $_2$ O $_3$

$\alpha)^n$, 则对式(4)按 Coats-Redfern 积分^[11, 12]。当 $n = 1$ 时, 有:

$$g(\alpha) = -\ln(1-\alpha),$$

$$\ln \left[\frac{-\ln(1-\alpha)}{T^2} \right] = \ln \left[\frac{AR}{\beta E} \left(1 - \frac{2RT}{E} \right) \right] - \frac{E}{RT} \quad (5)$$

当 $n \neq 1$ 时, 有

$$\ln \left[\frac{[1 - (1-\alpha)^{1-n}]}{T^2(1-n)} \right] = \ln \left[\frac{AR}{\beta E} \left(1 - \frac{2RT}{E} \right) \right] - \frac{E}{RT} \quad (6)$$

根据测得的反应差热曲线, 在不同升温速率下, 样品的转化率 α 与反应温度 T 的关系如表 1 所示。

对于一般的反应温区及大部分的 E 值而言, 式

(5) 中 $\ln \left[\frac{AR}{\beta E} \left(1 - \frac{2RT}{E} \right) \right]$ 的参数几乎都是常数^[12], 故不考虑此部分中 T 的影响, 取表 1 中数据, 由式(5)中以 $\ln \left[\frac{-\ln(1-\alpha)}{T^2} \right]$ 对 $1/T$ 作图(见图 3), 得近似直线, 这表明一水硬铝石样品加热分解反应为一级反应。通过直线斜率 $-E/R$ 可求反应的活化能, 由截距可求出频率因子 A (以 $\ln A$ 表示, 下同)。不同加热速率下活化能相近, 如表 2 所列。

3.3 Kissinger 方法计算反应的动力学参数

假设 DTA 曲线上峰顶温度 T_m 处的反应速率最大, 且反应服从动力学方程式^[13, 14], 则式(4)在 T_m 处有

$$\frac{d}{dT} \left| \frac{d\alpha}{dT} \right| = 0 \quad (7)$$

且

表 1 不同升温速率(β)下样品的转化率(α)与反应温度(T)的关系

Table 1 Relationship between sample transformation rate(α) and reaction temperature(T) at different heating rates

β/ (K·min ⁻¹)	T/K										
	α= 0	α= 10%	α= 20%	α= 30%	α= 40%	α= 50%	α= 60%	α= 70%	α= 80%	α= 90%	α= 100%
3	715	743	751	758	764	770	775	781	788	799	835
6	721	762	771	778	784	789	794	799	805	813	853
9	724	764	780	787	794	800	806	813	821	834	858
12	731	771	783	792	800	806	811	817	825	835	863

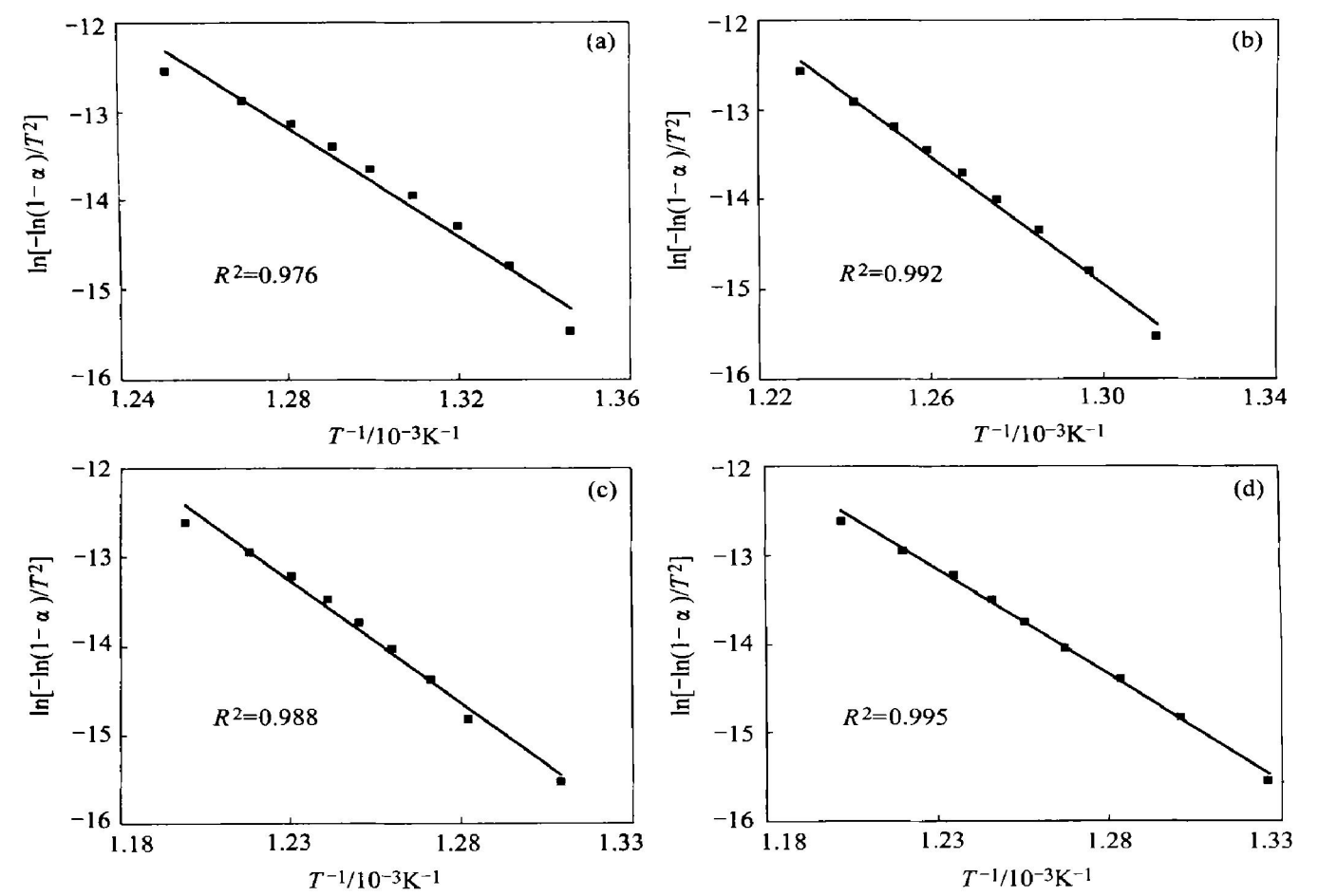


图 3 Coats-Redfern 积分法求样品活化能

Fig. 3 Calculation of activation energies of sample by Coats-Redfern integral method
(a) -3 K/min; (b) -6 K/min; (c) -9 K/min; (d) -12 K/min; R^2 —Correlative coefficient

表 2 不同升温速率样品分解的动力学参数

Table 2 Kinetic parameters of sample decomposition at different heating rates

β/(K·min ⁻¹)	E/(kJ·mol ⁻¹)	ln(A/min ⁻¹)
3	254.76	31.31
6	295.21	35.73
9	228.19	25.14
12	239.99	27.92

$$\frac{E}{RT_m^2} = \frac{An}{\beta} (1-\alpha)^{n-1} \exp\left[-\frac{E}{RT_m}\right] \quad (8)$$

当 $n=1$ 时, 可得

$$\ln\left[\frac{\beta}{T_m^2}\right] = -\frac{E}{RT_m} + \ln\left[\frac{AR}{E}\right] \quad (9)$$

根据测得的 DTA 曲线, 在不同升温速率下, 样品的峰顶温度如表 3 所示。取表 3 中数据, 以 $\ln(\beta/T_m^2)$ 对 $1/T_m$ 作图, 如图 4 所示。通过斜率 $-E/R$ 可求反应的活化能 E , 由截距可求出频率因子 A , 利用峰的起止温度和峰顶温度可求出峰形因子 I , 继而算得反应级数 $n(n=1.26I^{0.5})^{1/2}$, 根据图 4 算出的结果见表 4。

3.4 动力学参数分析

表 3 不同升温速率下样品 DTA 曲线上的峰顶温度

Table 3 Peak temperatures in DTA curves of sample at different heating rates

$\beta / (K \cdot \min^{-1})$	T_m / K
3	782
6	797
9	803
12	811

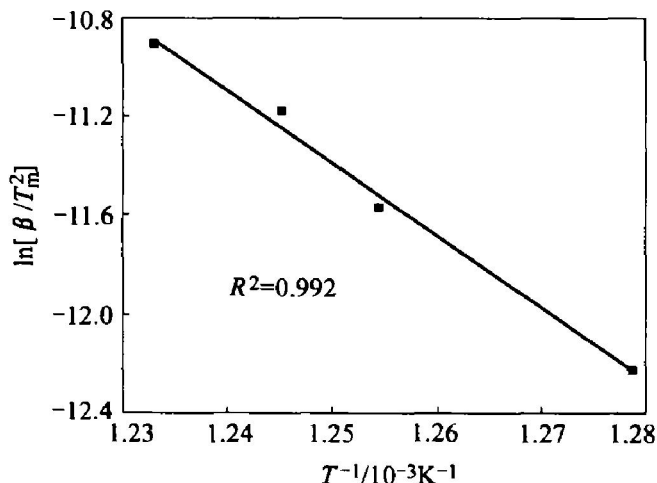


图 4 Kissinger 方法求样品活化能的图

Fig. 4 Calculation of activation energy of sample by Kissinger method (R^2 is correlative coefficient)

表 4 利用 Kissinger 方法求得的样品动力学参数

Table 4 Kinetic parameters of sample by Kissinger method

$E / (kJ \cdot mol^{-1})$	$\ln(A / \min^{-1})$	I	n
244.08	31.69	0.639	1.007

根据文献[15]提供的 30 个机理函数, 经 MATLAB 软件编程计算, 得到一水硬铝石热分解反应所对应的最概然动力学函数的微分形式为 $f(\alpha) = 1 - \alpha$, 积分形式为 $g(\alpha) = -\ln(1 - \alpha)$, 符合一级 Mampel 单行法则, 相对应的反应机理为随机成核和随后增长。

编程计算结果与用 Coats-Redfern 积分法和 Kissinger 方法计算样品的动力学参数均非常接近, 这说明开始所选用的模型是正确的, 计算结果是可信的。

4 结论

1) 一水硬铝石分解得到 $\alpha-Al_2O_3$, 为一级反

应。分解温度在 500 °C 左右, 反应方程式为: $2\alpha-AlOOH = \alpha-Al_2O_3 + H_2O$ 。且升温速率对反应温度有一定的影响, 升温速率越快, 反应温度越滞后。

2) 用 Coats-Redfern 积分法和 Kissinger 方法得到了非常接近的动力学参数, 计算所得的活化能分别为 254.54 kJ/mol 和 244.08 kJ/mol, 频率因子 $\ln(A / \min^{-1})$ 分别为 30.0 和 31.69。

3) 一水硬铝石热分解反应所对应的最概然动力学函数的微分形式为 $f(\alpha) = 1 - \alpha$, 积分形式为 $g(\alpha) = -\ln(1 - \alpha)$, 符合一级 Mampel 单行法则, 相对应的反应机理为随机成核和随后增长。

REFERENCES

- [1] 穆新和. 我国铝土矿资源合理开发利用的探讨[J]. 矿产与地质, 2002, 16(5): 313-315.
MU Xin-he. Discussion on reasonable exploitation of bauxite mineral resources in China[J]. Mineral Resources and Geology, 2002, 16(5): 313-315.
- [2] 刘丽孺, 陆钟武, 于庆波等. 氧化铝生产综合能耗的 ϵ_p 分析[J]. 中国有色金属学报, 2002, 12(6): 1294-1298.
LIU Liru, LU ZHONG-wu, YU Qing-bo, et al. Analysis of comprehensive energy consumption for producing alumina[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2002, 12(6): 1294-1298.
- [3] Saether O M, Follestad B A. Aluminium precipitates formed downstream of springs in a mountainous environment[J]. Water, Air and Soil Pollution, 1999, 114: 121-135.
- [4] Klopogge J T, Ruan H D, Frost R L. Thermal decomposition of bauxite minerals: infrared emission spectroscopy of gibbsite[J]. Journal of Materials Science, 2002, 37: 1123-1126.
- [5] Ruan H D, Frost R L, Klopogge J T. Far-infrared spectroscopy of alumina phases[J]. Spectrochimica Acta A, 2002, 58: 265-272.
- [6] MacKenzie K J D, Temuujin J, Okada K. Thermal decomposition of mechanically activated gibbsite[J]. Thermochimica Acta, 1999, 327: 103-105.
- [7] MacKenzie K J D, Temuujin J, Smith M E. Effect of mechanochemical activation on the thermal reactions of boehmite[J]. Thermochimica Acta, 2000, 359: 87-94.
- [8] Freeman E S, Benjamin C. The application of thermodynamic analytical techniques to reaction kinetics[J]. Journal of Physics Chemistry, 1958, 62: 394-396.

- [9] Ozawa T A. New method of analyzing thermogravimetric data[J]. Bulletin of Chemistry Society of Japan, 1965, 38: 1881 - 1883.
- [10] Brown H E. Introduction to Thermal Analysis: Techniques and Application[M]. London: Chapman & Hall Ltd, 1988. 127.
- [11] Coats A W, Redfern J P. Kinetic parameters from thermogravimetric data[J]. Nature, 1964, 201: 68 - 70.
- [12] 陈镜泓, 李传儒. 热分析及其应用[M]. 北京: 科学出版社, 1985. 6.
CHEN Jing-hong, LI Chuan-ru. Thermal Analysis and Application[M]. Beijing: Science Press, 1985. 6.
- [13] Kissinger H E. Reaction kinetics in differential thermal analysis[J]. Analytical Chemistry, 1957, 29: 1702 - 1704.
- [14] 沈 兴. 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, 1995. 4.
SHENG Xing. Differential, Thermogravimetric Analysis and Non-isothermal Solid-state Reaction Kinetics[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1995. 4.
- [15] 胡荣祖, 史启祯. 热分析动力学[M]. 北京: 科学出版社, 2001. 8.
HU Rong-zu, SHI Qi-zheng. Thermal Analysis Kinetics[M]. Beijing: Science Press, 2001. 8.

Kinetics analysis of thermal decomposition reaction of diaspore

YANG Huā-ming, YANG Wú-guo, HU Yuē-hua, QIU Guān-zhou

(School of Resources Processing and Bioengineering,
Central South University, Changsha 410063, China)

Abstract: Heat-treatment behavior of diaspore($\alpha\text{-AlOOH}$) was investigated using differential thermal analysis (DTA) and X-ray diffraction (XRD) techniques. Corundum($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) was obtained after thermal treatment of diaspore above 500 °C. Coats-Redfern integral method and Kissinger method were used to analyse the DTA curves of samples at different heating rates, and the calculated kinetic parameters for thermal decomposition reaction of diaspore from the two methods are rather close to each other, as the calculated activation energies are 254.54 kJ/mol and 244.08 kJ/mol, respectively. The results indicate that the decomposition of diaspore accords with the Mampole principle and the corresponding mechanism is the random nucleus and the consequent growth.

Key words: diaspore; thermal analysis; reaction kinetics; activation energy

(编辑 何学锋)