

用热分析技术研究氟碳铈精矿 碳酸钠焙烧反应动力学^①

柳召刚 马 莹

(包头稀土研究院, 包头 014010)

魏绪钧 徐秀芝 冯法伦

(东北大学, 沈阳 110006)

摘 要 利用山东微山氟碳铈精矿添加 20% Na_2CO_3 的 TG-DTA 曲线, 采用 Freeman-Carroll 法和差减微分法热分析技术, 研究其焙烧反应动力学, 取得了令人满意的结果。利用 TG 曲线计算得到的反应表观活化能 $E = 188.6 \text{ kJ/mol}$, 反应级数 $n = 0.89$; 利用 DTA 曲线计算得到的反应表观活化能 $E = 181.4 \text{ kJ/mol}$, 反应级数 $n = 0.73$ 。两种方法计算的结果吻合较好。同单纯氟碳铈精矿的焙烧反应动力学计算结果相比较, 加入 Na_2CO_3 使氟碳铈精矿的焙烧分解反应变得复杂, 但可以使反应的活化能降低, 有利于精矿的分解。

关键词 氟碳铈矿 热分析 焙烧 动力学

中图法分类号 O641.3

利用热分析技术研究反应动力学始于 50 年代, 50 年代后期到 60 年初期先后发展了几十种动力学数据处理方法^[1]。这些方法的优点是速度快、方便、试样少, 不需进行反应物和产物的分析, 就可以了解整个反应的全貌。只要反应过程有明显的热焓变化和质量变化, 原则上都能利用热分析技术研究反应动力学, 如果几个过程对应一个热焓变化或质量变化, 则测定的反应活化能就是一个总的表观活化能。

作为稀土工业的重要原料, 氟碳铈矿得到了广泛的应用。氟碳铈精矿的焙烧分解是一种简单、方便的分解方法。关于氟碳铈矿焙烧的研究已有报导^[2-4], 但其反应动力学的研究十分有限, 文献[5, 6]也只研究了单纯氟碳铈精矿焙烧反应的 动力学, 而氟碳铈精矿加 Na_2CO_3 焙烧反应动力学的研究还未见报导。本文利用热分析技术研究了氟碳铈精矿添加 20% Na_2CO_3 焙烧的反应动力学行为。

1 实验部分

1.1 实验原料

实验以山东微山氟碳铈精矿为原料, 该矿呈浅黄绿色, 化学成分在表 1 中给出。所加 Na_2CO_3 为分析纯。

1.2 实验方法和仪器

烘干的氟碳铈精矿加 20% Na_2CO_3 , 经研细、混匀, 在 LCT-2 型热天平(北京光学仪器厂)上进行 TG-DTA 实验, 气氛为静态空气,

表 1 氟碳铈精矿的化学成分

Table 1 Chemical composition of bastnasite concentrate(%)

REO	F	S	P	SiO ₂	CO ₂
67.71	7.07	0.20	0.15	0.24	19.64
CaO	MgO	BaO	Fe ₂ O ₃	ThO ₂	
1.20	1.12	1.56	1.53	0.40	

① 收稿日期: 1997-01-16; 修回日期: 1997-04-18 柳召刚, 男, 31 岁, 工程师

升温速度为 5 K/min, 所用坩埚为 Al_2O_3 坩埚。

2 动力学计算基本原理

对于化学反应, 由文献[7]可得下式:

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

式中 α 是反应转化率, A 是反应频率因子, Φ 是升温速度, E 是反应活化能, n 是反应级数。

2.1 利用 TG 曲线研究动力学的 Freeman-Carroll 法^[7]

在 TG 曲线上, 定义 α 为 $T(t)$ 时质量损失与总质量损失之比,

$$\alpha = \frac{m_0 - m}{m_0 - m_\infty} = \frac{\Delta m}{\Delta m_\infty} \quad (2)$$

式中 m_0 为初始质量, m_∞ 为最终质量, m 为 $T(t)$ 时的质量。

由 Freeman-Carroll 法, 将式(1)取对数, 并用差减的形式改写, 经整理得:

$$\frac{\Delta \lg(\frac{d\alpha}{dT})}{\Delta \lg(1-\alpha)} = - \frac{E}{2.303R} \left[\frac{\Delta(\frac{1}{T})}{\Delta \lg(1-\alpha)} \right] + n \quad (3)$$

作 $\frac{\Delta \lg(\frac{d\alpha}{dT})}{\Delta \lg(1-\alpha)}$ vs $\frac{\Delta(\frac{1}{T})}{\Delta \lg(1-\alpha)}$ 图, 根据斜率可求出反应的活化能 E , 其截距为反应级数 n 。

2.2 利用 DTA 曲线计算反应动力学的差减微分法^[8]

在 DTA 曲线上, 设 D 是曲线上的任一点, 对应的温度为 T , 温差为 ΔT , S 是曲线下的面积, S_1 是反应进行到 D 点曲线已经扫过的面积, S_2 是反应进行到 D 点至反应结束曲线将要扫过的面积。从 DTA 曲线可以计算反应的热效应 $\Delta H = kS$, k 是与导热有关的仪器常数。温差 ΔT 是由反应热引起的, 所以反应进行的程度, 可以通过到某温度 T (时间 t) 时的反应热 ΔH_t 的分数来度量, 即反应转化率为

$$\alpha = \frac{S - S_2}{S} = \frac{S_1}{S} \quad (4)$$

由差减微分法, 可得下式:

$$\frac{\Delta \lg \Delta T}{\Delta \lg S_2} = - \frac{E}{2.303R} \left[\frac{\Delta(\frac{1}{T})}{\Delta \lg S_2} \right] + n \quad (5)$$

作 $\frac{\Delta \lg \Delta T}{\Delta \lg S_2}$ vs $\frac{\Delta(\frac{1}{T})}{\Delta \lg S_2}$ 图, 根据直线的斜率可以求出反应的活化能 E , 截距为反应级数 n 。

3 结果和讨论

氟碳铈精矿加 20% Na_2CO_3 的 TG-DTA 曲线如图 1 所示。

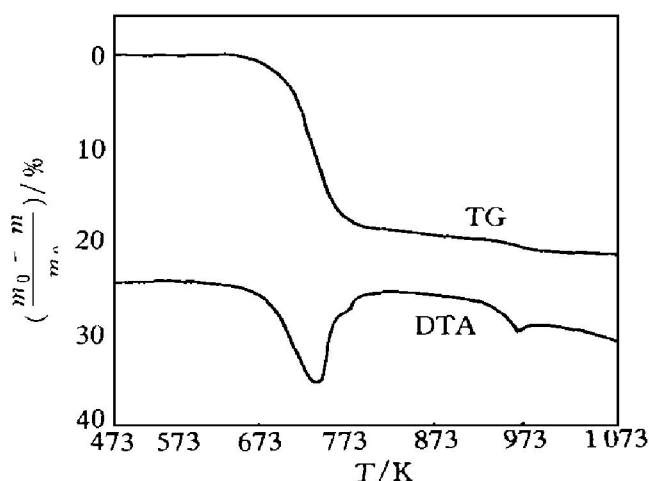
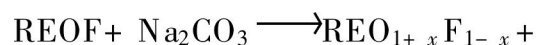


图 1 氟碳铈精矿加 20% Na_2CO_3 的 TG-DTA 曲线

Fig. 1 Thermal analysis of bastnasite concentrate mixed with Na_2CO_3

从图 1 中样品的热分析曲线可以看出, DTA 曲线在 653~823 K 之间有一个明显的吸热峰, 同时 TG 曲线在此温度范围内有明显的质量损失现象, 质量损失率为 21.75%, 表明氟碳铈精矿在此温度范围内与 Na_2CO_3 发生了反应, 有 CO_2 放出^[9], 反应方程式如下:



对图 1 中的 TG 曲线, 用 Freeman-Carroll 法进行数据处理, 并用最小二乘法得到了直线

方程, 如图2所示。

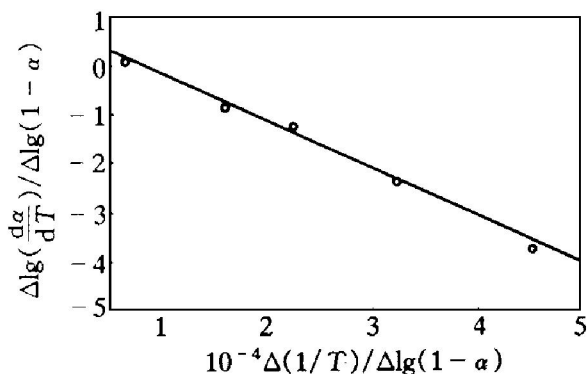


图2 TG曲线动力学计算结果

Fig. 2 Reduction kinetics of thermogravimetry

直线方程为: $y = -9.848 \times 10^3 x + 0.89$, 其相关系数 $|r| = 0.996$ 。由此求出的反应表观活化能 $E = 188.6 \text{ kJ/mol}$, 反应级数 $n = 0.89$ 。

利用图1中的DTA曲线, 采用差减微分法进行了动力学计算, 并用最小二乘法得出直线方程, 如图3所示。

直线方程为: $y = -9.473 \times 10^3 x + 0.73$, 其相关系数 $|r| = 0.999$ 。由此求出的反应表观活化能 $E = 181.4 \text{ kJ/mol}$, 反应级数 $n = 0.73$ 。

对通过TG和DTA曲线求得反应表观活化能和反应级数进行比较, 可见两种方法所

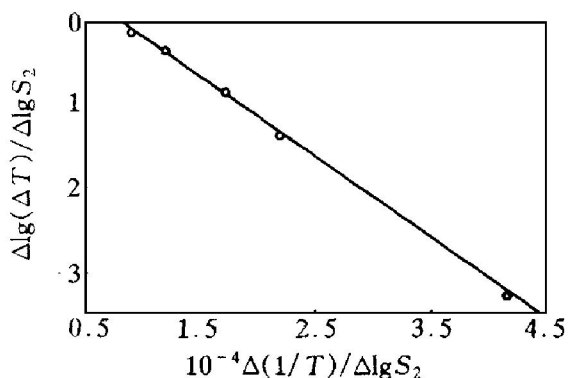


图3 DTA曲线动力学计算结果

Fig. 3 Reduction kinetics of differential thermal analysis

得的结果比较一致。和单纯氟碳铈精矿的动力学计算结果^[6]相比较, 可以看出加入 Na_2CO_3 使反应级数从近似为1变为小于1, 说明加入 Na_2CO_3 使精矿的分解反应变得复杂了; 但 Na_2CO_3 的加入可以使反应的活化能降低, 证明加入 Na_2CO_3 使反应更容易进行, 有利于精矿的分解。

4 结论

用热分析技术研究氟碳铈精矿加20% Na_2CO_3 焙烧反应的动力学, 取得了令人满意的结果。TG曲线计算得到: 反应的表观活化能 $E = 188.6 \text{ kJ/mol}$, 反应级数 $n = 0.89$; DTA曲线计算得到: 反应的表观活化能 $E = 181.4 \text{ kJ/mol}$, 反应级数 $n = 0.73$ 。加入 Na_2CO_3 使反应的活化能降低, 有利于精矿的分解。

REFERENCES

- 1 Yu Boling(于伯龄) and Jiang Jiaodong(姜胶东). Shiyong Re Fenxi(实用热分析). Beijing: Textile Industry Press, 1990.
- 2 平岛克亨, 盐川二郎. 日本化学会志, 1973, 3(3): 496.
- 3 Duncan L K. US 3812233, 1974, 5.
- 4 Wei Zhimin(魏志民), Yan Kechang(颜克昌) et al. Chinese Rare Earths(稀土), 1982, (1): 18.
- 5 Xiang Jun, Zhang Changxiang et al. Trans Nonferrous Met Soc China, 1994, 4(4): 34.
- 6 Liu Zhaogang(柳召刚), Chang Shu(常叔) et al. Chinese Rare Earths(稀土), 1997, 18(2): 15.
- 7 Freeman E S and Carroll B. J Phy Chem, 1958, 62: 394.
- 8 Li Yuzeng(李余增). Re Fenxi(热分析). Beijing: Tsinghua University Press, 1987.
- 9 Liu Zhaogang(柳召刚). Master thesis(学位论文). Northeastern University(东北大学), 1996, 2: 32.

KINETICS OF ROAST REACTION OF BASTNASITE MIXED WITH SODIUM CARBONATE STUDIED BY THERMAL ANALYSIS

Liu Zhaogang and Ma Ying

Baotou Research Institute of Rare Earth, Baotou 014010, P. R. China

Wei Xujun, Xu Xiuzhi and Feng Falun

Northeastern University, Shenyang 110006, P. R. China

ABSTRACT The roast reaction kinetics of bastnasite concentrate mixed with 20% Na_2CO_3 was studied by means of Freeman-Carroll and Subtractive-Differentiation methods with its TG-DTA spectra. The apparent activation energy and reaction order were $188.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ and 0.89 respectively by the TG curve, $181.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ and 0.73 respectively by the DTA curve; these results were almost the same. Compared with the kinetics results of pure concentrate, the decomposition reaction of concentrate consisting of Na_2CO_3 became more complex, but the reaction activation energy decreased. This decrease was of benefit to decomposition reaction of concentrate.

Key words bastnasite thermal analysis roast kinetics

(编辑 袁赛前)