

重庆万盛炼镁用白云岩分解动力学及影响因素的研究

刘欢^{1,2}, 龙思远^{1,2}, 周玉乐¹, 杨怀德¹, 游国强^{1,2}

(1. 重庆大学材料科学与工程学院, 重庆 400044; 2. 国家镁合金材料工程技术研究中心, 重庆 400030)

摘要:对重庆万盛地区的白云岩进行了 TG-DTG 热分解实验, 研究其热分解机理和影响该机理的实验因素。结果表明, 该地区白云岩热分解过程遵循三维扩散(球形对称 Jander 方程)机理, 热分解活化能 $E = 357.4 \text{ kJ/mol}$ 。基于研究结果, 建立了白云岩热分解过程的动力学模型。通过影响因素的对比实验发现, 随着试样颗粒粒径的减小和试样重量的增加, 白云岩的热分解活化能值会随之升高, 而白云岩中 SiO_2 含量以及保护气体流速的改变对白云岩热分解活化能的影响很小。

关键词:白云岩; 热分解; 动力学; 影响因素

中图分类号: TF822; P588.24⁺5

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2013)06-1001-05

The kinetic mechanism and influential factors of the thermal decomposition process of magnesium-smelting dolomite from Wansheng area of Chongqing

LIU Huan¹, LONG Si-yuan^{1,2}, ZHOU Yu-le¹, YANG Huai-de¹ and YOU Guo-qiang^{1,2}

(1. College of Materials Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China;

2. National Engineering Research Center for Magnesium Alloys, Chongqing 400030, China)

Abstract: Thermal decomposition reactions of dolomite samples from Wansheng area of Chongqing were investigated by the simultaneous TG/DTG experiments to reveal the thermal decomposition mechanism and influential factors. The results show that the thermal decomposition process of dolomite samples follows the three-dimensional diffusion (three dimensional particle shape, Jander equation) model, and the value of the activation energy for the thermal composition is 357.4 kJ/mol. The kinetic model of the thermal decomposition process has been established based on the research results. The contrast experiments of the influential factors show that the value of the activation energy for the thermal composition would be increased significantly with the decrease of sample particle size and the increase of sample weight; nevertheless, the change of the SiO_2 content of dolomite and the flow rate of protective gas has little impact on the activation energy of thermal decomposition of the dolomite samples.

Key words: dolomite; thermal decomposition; kinetics; influential factors

氧化镁和氧化钙是硅热还原法炼镁的主要原料, 由煅烧白云岩制得。白云岩的煅烧条件严重影响着氧化镁和氧化钙的质量, 而理解白云岩的热分解

动力学机理和影响该机理的因素是制定白云岩煅烧条件的前提。尽管目前有关白云岩热分解机理的研究报道较多 (Birchal *et al.*, 2000; Samtam *et al.*,

收稿日期: 2013-06-15; 修订日期: 2013-09-13

基金项目: 国家自然科学基金青年基金资助项目(51105393); 中央高校基本科研业务基金(CDJXS11132226)

作者简介: 刘欢(1988-), 男, 硕士研究生, 主要从事白云岩等岩矿石在原镁冶炼中的热力学、动力学研究, E-mail: huanliu1988@sina.com。

2002; Demiir *et al.*, 2003; Beruto *et al.*, 2003; Maitra *et al.*, 2005; Gunasekaran and Anbalagan 2007; Kök *et al.*, 2008), 但由于不同产地的白云岩化学组分中,除了主要成分碳酸钙、碳酸镁外,还含有其它不同组分,而各组分的热分解温度、分解机制不同(顾长光,1990;翟学良等,2000),都会使白云岩热分解机理和活化能值产生差异。国内关于重庆地区白云岩热分解动力学机理及其影响因素的研究还尚无报道,而重庆作为国内重要的镁合金生产基地之一,产业链覆盖原镁冶炼(重庆博奥镁业)及镁合金产品制造(汽车、摩托车企业)领域,本文对该地区白云岩的热分解机理和影响该机理的因素进行研究,对于控制白云岩的煅烧条件,进而生产出高质量的硅热还原法炼镁原料(氧化镁和氧化钙)具有重要的科学意义和工程应用价值。

1 实验

实验所用白云岩取自重庆万盛地区采矿现场,

由重庆博奥镁业有限公司提供。重庆万盛地区白云岩的矿床厚度较稳定,矿石呈灰白色,晶体为自形晶,块状结构。TG-DTG 热分解实验前,采用玛瑙坩埚将试样研磨成颗粒粒径不等的 3 组试样,具体为 A 组:粒径介于 75~106 μm 之间, B 组:粒径介于 53~75 μm 之间, C 组:粒径介于 47~53 μm 之间。由于 B 组试样的粒径适中,故以 B 组试样作为代表,采用 X 射线荧光光谱仪(XRF-1800)和化学滴定方法检测 B 组试样元素成分以及采用 Rigaku D/max-2500PC 型 X 射线衍射仪(XRD)检测试样的物相组成。然后再在 B 组中取出部分试样均匀分成 4 份,采用 TGA/DSC 同步热分析仪(TGA/DSC 1/1100SF)进行热分析实验,温度范围为 25~1 200 $^{\circ}\text{C}$,升温速率分别为 10、15、20 和 25 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$,保护气氛为空气,气体流速为 30 mL/min ,实验结果作为白云岩热分解活化能的计算依据。另外,为了研究在实验条件下影响白云岩热分解活化能的因素,本文进行了 4 组热分析对比实验,升温速率均为 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$,具体实验参数见表 1。

表 1 研究白云岩热分解活化能影响因素的对比实验参数

Table 1 Contrast experiment parameters of the influential factors on the value of the activation energy for the thermal composition

组号	变量	试样来源	气体流速/ $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$	颗粒粒径/ μm	试样重量/ mg	SiO_2 含量/%	
第 1 组	(1)	C 组	30	47~53	10	2.75	
	(2)	颗粒粒径	B 组	30	53~75	10	2.75
	(3)	A 组	30	75~106	10	2.75	
第 2 组	(4)	C 组	30	47~53	2	2.75	
	(5)	试样重量	C 组	30	47~53	5	2.75
	(6)	C 组	30	47~53	10	2.75	
第 3 组	(7)	C 组	30	47~53	10	2.75	
	(8)	SiO_2 含量	C 组	30	47~53	10	5.55
	(9)	C 组	30	47~53	10	11	
第 4 组	(10)	C 组	10	47~53	10	2.75	
	(11)	气体流速	C 组	30	47~53	10	2.75
	(12)	C 组	60	47~53	10	2.75	

2 结果与分析

2.1 白云岩成分分析

图 1 是试样的 XRD 检测结果,表 2 是其化学成分 XRF 检测及依据 GB 3 286.1~GB 3 286.12-82 的化学分析结果。由图 1 和表 2 可以看出,该地区白云岩主要由白云石组成,试样中 Si 含量有 2.75%,主要以石英形式存在,其他化学组成成分见

表 2 所示。

2.2 白云岩热分解动力学机理

描述固态物质 $A(s)$ 热分解为 $B(s)+C(g)$ 的动力学问题时,常用如下两种不同形式的方程来表示(胡荣祖等,2001):

$$da/dt = kf(\alpha) \quad (1)$$

$$G(\alpha) = kt \quad (2)$$

式中, α 为 t 时刻 A 的分解程度, $f(\alpha)$ 和 $G(\alpha)$ 分别是微分形式和积分形式的动力学机理函数,两者之

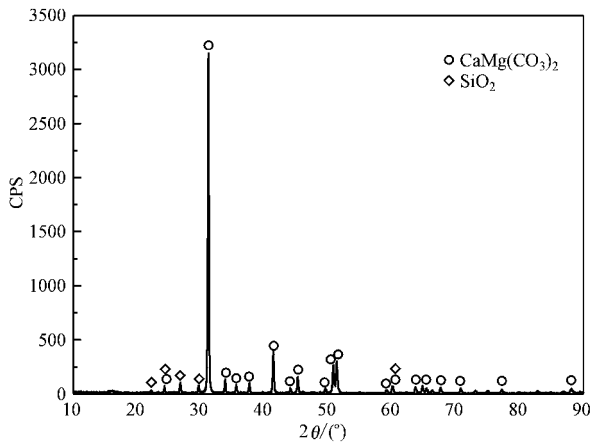


图 1 重庆万盛白云岩的 X-射线衍射图谱

Fig. 1 X-ray diffraction pattern of dolomite sample in Wansheng

表 2 重庆万盛白云岩的化学组成 $w_B/\%$
Table 2 Chemical compositions of dolomite sample in Wansheng

CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	灼烧量	CaO/MgO	总量
30.29	20.91	2.75	0.81	0.421	0.042	0.039	44.11	1.47	100

间的关系有：

$$f(\alpha) = \frac{1}{G(\alpha)} = \frac{1}{\int dG(\alpha)} \quad (3)$$

k 为反应速率常数, 它和反应温度 T 之间的关系可用 Arrhenius 方程表示：

$$k = A \exp(-E/RT) \quad (4)$$

式中, A 为表观指前因子(频率因子), E 为表观活化能, R 为普适气体常量。令升温速率 $\beta = dT/dt$, 则由(1)式和(4)式可得到：

$$\ln \left[\frac{\beta}{f(\alpha)} \frac{d\alpha}{dT} \right] = \ln A - \frac{E}{RT} \quad (5)$$

由式中可以看出, 对于正确的反应机理, $\ln[\beta d\alpha/f(\alpha) dT]$ 必然是 $1/T$ 的线性函数。将图 2 和图 3 中白云岩在不同升温速率下的 TG、DTG 数据以及表 3 中不同的热分解反应机理及其动力学方程代入式(5)的左端, 就可以得到一组 $\ln[\beta d\alpha/f(\alpha) dT] - 1/T$ 的曲线, 各曲线两变量之间的线性相关系数见表 4, 则其中线性最好的曲线即为最概然机理函数曲线。

表 3 列出了常见固体热分解反应机理函数(胡荣祖等, 2001; 李余增, 1987)。

由表 4 可以看出, 机理函数 D3 在升温速率为 10、15、25 °C/min 时的线性相关系数最大, 虽然在升温速率为 20 °C/min 的线性相关系数略低, 机理函数 D2, 但也有 0.982 19, 并高于其他机理函数的线性相

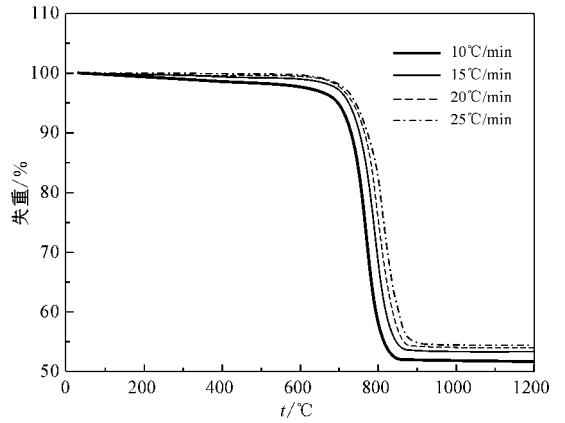


图 2 不同升温速率下的 TG 曲线

Fig. 2 TG curves at different heating rates

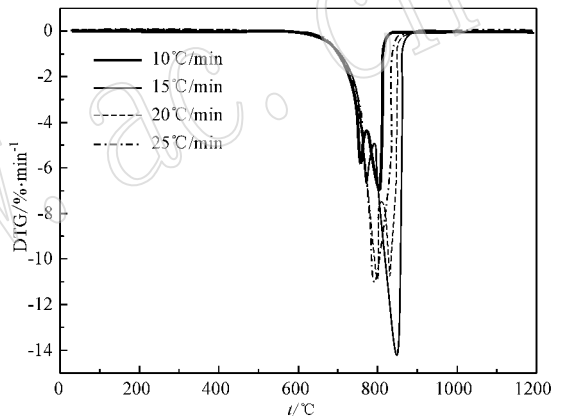


图 3 不同升温速率下的 DTG 曲线

Fig. 3 DTG curves at different heating rates

表 3 常见的固体热分解反应机理函数
Table 3 Commonly seen solid state thermal decomposition reaction mechanism functions

函数	$f(\alpha)$	反应机理
F1	$1 - \alpha$	随机核化, 每一个粒子有一个核
A2	$\alpha(1 - \alpha) [-\ln(1 - \alpha)]^2$	随机核化, Avrami 方程 I
A3	$\alpha(1 - \alpha) [-\ln(1 - \alpha)]^3$	随机核化, Avrami 方程
R2	$\alpha(1 - \alpha)^2$	相界反应, 圆柱形对称
R3	$\alpha(1 - \alpha)^3$	相界反应, 球形对称
D1	$1/2\alpha$	一维扩散
D2	$[-\ln(1 - \alpha)]^{-1}$	二维扩散, 圆柱形对称
D3	$1.5(1 - \alpha)^{2/3} [1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^{-1}$	三维扩散, 球形对称, Jander 方程
D4	$1.5[(1 - \alpha)^{-1/3}]^{-1}$	三维扩散, 球形对称, Ginstling-Brounshtein 方程

关系数值, 因此可以判定白云岩热分解过程符合表 3 中的 Jander 方程, 机理为三维扩散(球形对称), 反应机理表达式为 $1.5(1 - \alpha)^{2/3} [1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^{-1}$, 将机理表达式代入式(5)中, 可计算出不同升温速率下曲

线的斜率和截距,对 4 种情况下得到的活化能 E 和 $\ln A$ 取平均值有: $E = 357.4 \text{ kJ/mol}$, $\ln A = 37.24$, 则相应的反应机理模型为:

$$\frac{d\alpha}{dt} = 1.49 \times 10^{16} \exp(-357.4 \times 10^3 / RT) \times 1.5 (1 - \alpha)^2 [1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^{-1}$$

表 4 白云岩在不同升温速率下各机理函数的线性相关系数
Table 4 Correlation coefficients corresponding to various mechanism functions at different heating rates at the dolomite thermal decomposition stage

机理函数	$\beta = 10^\circ\text{C}/\text{min}$	$\beta = 15^\circ\text{C}/\text{min}$	$\beta = 20^\circ\text{C}/\text{min}$	$\beta = 25^\circ\text{C}/\text{min}$
F1	-0.984 25	-0.944 95	-0.902 10	-0.822 25
A2	-0.955 00	-0.802 42	-0.569 58	-0.136 30
A3	0.348 39	-0.633 75	-0.231 75	0.253 75
R2	-0.974 09	-0.913 17	-0.836 29	-0.623 96
R3	-0.979 44	-0.928 31	-0.868 30	-0.719 35
D1	-0.978 66	-0.966 54	-0.981 25	-0.954 83
D2	-0.989 93	-0.979 31	-0.984 39	-0.967 26
D3	-0.994 61	-0.984 35	-0.982 19	-0.972 70
D4	0.964 75	-0.888 41	-0.781 57	-0.472 89

注: 负号表示自变量和因变量呈负相关。

2.3 白云岩热分解动力学的影响因素

2.3.1 白云岩颗粒粒径的影响

图 4 为第 1 组实验的实验结果,从图中可以看出,试样(1)(2)(3)的第 1 个分解温度点分别为 798.92°C 、 779.51°C 、 769.81°C ,第 2 个分解温度点为 852.83°C 、 835.57°C 、 817.25°C ,由此可看出,随着试样颗粒粒径的减小,白云岩分解的温度也呈递增趋势,并且温度增幅明显,说明颗粒粒径的减小使白

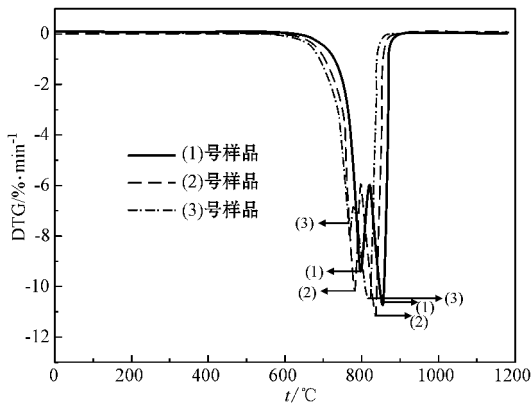


图 4 第 1 组试样的 DTG 曲线

Fig. 4 DTG curves of the first set of dolomite samples

云岩分解活化能增大,究其原因主要是由于试样粒度小,白云岩颗粒间的孔隙也会随之减小,试样的密度增大,这样热分解产生的 CO_2 逸出难度增大,局部的 CO_2 分压也会随之升高,加大了白云岩热分解的难度,从而增大其热分解的活化能值。

2.3.2 白云岩试样重量的影响

图 5 为第 2 组实验的实验结果,试样(4)(5)(6)的分解温度依此为 771.42°C 、 797.71°C 、 827.43°C ,由此看出,白云岩热分解温度和试样重量呈正相关,随着试样重量的不断增加,白云岩热分解温度也随之不断升高,说明试样重量的增加会引起白云岩热分解活化能值的增大(Gallagher and Johnson, 1973)。原因有二:① 由于试样重量越大,导致温度梯度增大引起非平衡状态严重;② 试样重量越大,生成气体的溢出路线相应变长,气体的局部压力增大,从而使得活化能值增大。

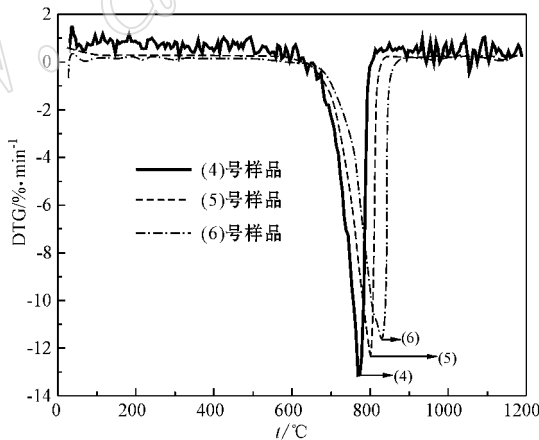


图 5 第 2 组试样的 DTG 曲线

Fig. 5 DTG curves of the second set of dolomite samples

2.3.3 白云岩中 SiO_2 含量的影响

图 6 为第 3 组实验的实验结果,从图中可以看出,随着试样中 SiO_2 的含量逐渐增加,试样的热分解温度并没有出现规律性的递增或递减,均是在 835.57°C 左右。因此,虽然重庆万盛地区的白云岩含硅量比其他地区白云岩的含硅量要高,但这并不会明显增加白云岩热分解的活化能值,使白云岩煅烧难度增大。

2.3.4 白云岩热分解实验中的气体流速的影响

图 7 为第 4 组实验的实验结果。结果显示,随着保护气体流速的增加,白云岩热分解的温度基本保持不变,都在 821.56°C 附近,这表明保护气体的流

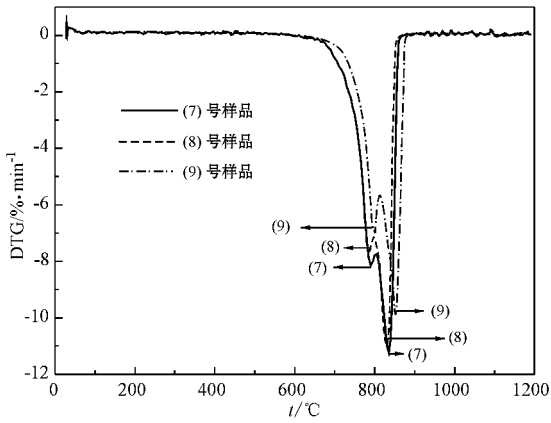


图6 第3组试样的DTG曲线

Fig. 6 DTG curves of the third set of dolomite samples

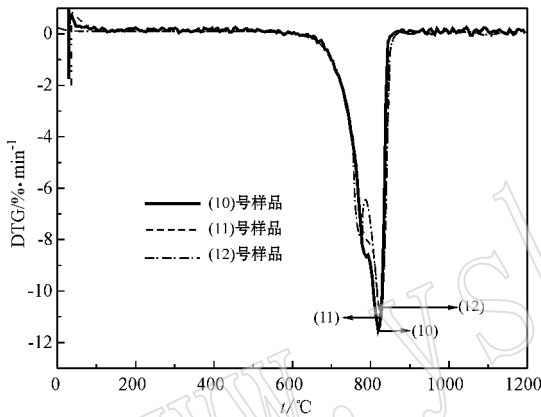


图7 第4组试样的DTG曲线

Fig. 7 DTG curves of the fourth set of dolomite samples

速对试样热分解温度的影响比较小(Maitra *et al.*, 2005)。

3 结论

(1) 重庆万盛地区白云岩热分解遵循三维扩散(球形对称, Jander 方程)机理, 热分解活化能 $E = 357.4 \text{ kJ/mol}$ 动力学方程为:

$$\frac{d\alpha}{dt} = 1.49 \times 10^{16} \exp(-357.4 \times 10^3 / RT) \times 1.5(1-\alpha)^{2/3} [1 - (1-\alpha)^{1/3}]^{-1}$$

(2) 白云岩试样颗粒粒径以及试样重量对白云岩的分解活化能影响显著。随着试样颗粒粒径的减小和试样重量的增加, 均会引起白云岩热分解活化能值的升高, 而白云岩中 SiO_2 含量以及保护气体流速的改变基本对白云岩热分解活化能影响很小。

References

- Beruto D T, Vecchiattini R and Giordani M. 2003. Solid products and rate-limiting step in the thermal half decomposition of natural dolomite in a $\text{CO}_2(\text{g})$ atmosphere[J]. *Thermochimica Acta*, 405: 183~194.
- Birchal V S S, Rocha S D F and Ciminelli V S T. 2000. The effect of magnesite calcination conditions on magnesia hydrator[J]. *Minerals Engineering*, 13: 1629~1633.
- Demiir F, Donmez B and Okur H. 2003. Calcination kinetic of magnesite from thermogravimetric data[J]. *Trans I Chem E*, 6(81): 618~622.
- Gallagher P K and Johnson Jr D W. 1973. The effects of sample size and heating rate on the kinetics of the thermal decomposition of CaCO_3 [J]. *Thermochimica Acta*, (6): 67~83.
- Gu Changguang. 1990. A study on the mechanism of thermal decomposition of carbonate minerals[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 10(3): 266~272 (in Chinese).
- Gunasekaran S and Anbalagan G. 2007. Thermal decomposition of natural dolomite[J]. *Bull. Mater. Sic.*, 30(4): 339~344.
- Hu Rongzu and Shi Qizhen. 2001. *Thermal Analysis Kinetics*[M]. Beijing: Science Press, 1~372.
- Kök M V and Smykatz-Kloss W. 2008. Characterization, Correlation and Kinetics of dolomite samples as outlined by thermal methods[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, (91): 565~568.
- Li Yuzeng. 1987. *Thermal Analysis*[M]. Beijing: Tsinghua University Press, 1~360.
- Maitra S, Choudhury A, Das H S, *et al.* 2005. Effect of compaction on the kinetics of thermal decomposition of dolomite under non-isothermal condition[J]. *Journal of Materials Science*, 40: 4749~4751.
- Samtam M, Dolimore 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*, 135~145.
- Zhai Xueliang and Zhang Yue. 2000. Study of the thermal decomposition mechanism of Taihangshan dolomite[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 20(2): 160~164 (in Chinese with English abstract).
- 顾长光. 1990. 碳酸盐矿物热分解机理的研究[J]. *矿物学报*, 10(3): 266~272.
- 胡荣祖, 史启祯. 2001. *热分析动力学*[M]. 北京: 科学出版社, 1~372.
- 李余增. 1987. *热分析*[M]. 北京: 清华大学出版社, 1~360.
- 翟学良, 张越. 2000. 太行山脉武安白云岩热分解机理[J]. *矿物学报*, 20(2): 160~164.