

块状菱镁矿热分解机理及动力学方程的建立

周宝余¹, 李志坚^{1,2}, 吴 锋^{1,2}, 曲殿利^{1,2}, 徐 娜^{1,2}, 李林山³

(1. 辽宁科技大学高温材料与镁资源工程学院 鞍山 114051; 2. 辽宁省镁资源与镁质材料工程技术研究中心 鞍山 114051;

3. 辽宁丰华实业有限公司 营口 115100)

摘要: 采用 TG 法对块度为 20 mm、30 mm、40 mm 和 50 mm 的立方体状菱镁矿的热分解进行了研究。结果表明: 在相同转化率条件下, 块状菱镁矿的分解活化能随块度增加而增大, 块度 ($L=20\sim 50\text{ mm}$) 与活化能的关系为: $E=4.795\times L+34.070(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$ 。块状菱镁矿在不同的分解阶段, 受不同的机理函数控制: 分解前期, Anti-Jander 方程控制的 $n=2$ 的 3D 模型为最概然机理函数, 动力学方程为: $d\alpha/dT=6.111\times 10^{10}\times\beta^{-1}\exp[(4.098-0.577\times L)\times T^{-1}](1+\alpha)^{2/3}[(1+\alpha)^{1/3}-1]^{-1}$; 分解中期, Avrami-Erofeev 方程控制的 $n=3$ (Code: AE3) 的随机成核和随后长大模型为最概然机理函数, 动力学方程为: $d\alpha/dT=1.422\times 10^9\times\beta^{-1}\exp[(4.098-0.577\times L)\times T^{-1}](1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{-2}$; 分解后期, Avrami-Erofeev 方程控制的 $n=3/2$ 的随机成核和随后长大模型为最概然机理函数, 动力学方程为: $d\alpha/dT=2.477\times 10^9\times\beta^{-1}\exp[(4.098-0.577L)\times T^{-1}](1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{-2}$ 。本研究为制定块状菱镁矿生产 MgO 工艺提供了理论依据。

关键词: 菱镁矿; 热分解; 机理函数; 动力学方程

中图分类号: TQ175

文献标识码: A

文章编号: 1000-985X(2014)07-4823-06

Thermal Decomposition Mechanism and Establishment of Kinetic Equations of Block Magnesite

ZHOU Bao-yu¹, LI Zhi-jian^{1,2}, WU Feng^{1,2}, QU Dian-li^{1,2}, XU Na^{1,2}, LI Lin-shan³

(1. School of High Temperature Materials and Magnesite Resource Engineering, University of Science and Technology Liaoning, Anshan 114051, China; 2. Engineering Research Center of Magnesite Resource and Magnesite Materials Liaoning, Anshan 114051, China;

3. Liaoning Fenghua Industrial Co. Ltd., Yingkou 115100, China)

(Received 19 November 2013, accepted 8 May 2014)

Abstract: Thermal decomposition of cubic magnesite blocks with the side length of 20 mm, 30 mm, 40 mm and 50 mm were investigated by TG. The results indicate that under the same conversation ratio, decomposition activation energy increases with size of block magnesite increasing. The relation between block size ($L=20\sim 50\text{ mm}$) and activation energy meets the formula: $E=4.795\times L+34.070(\text{kJ}/\text{mol})$. Thermal decomposition of magnesite block is controlled by different mechanism functions at different decomposing stages: At earlier stage, 3D mould with $n=2$ controlled by Anti-Jander's formula is the most probable mechanism function. Decomposition equation is $d\alpha/dT=6.111\times 10^{10}\times\beta^{-1}\exp[(4.098-0.577\times L)\times T^{-1}](1+\alpha)^{2/3}[(1+\alpha)^{1/3}-1]^{-1}$; In the middle stage, random nucleation and subsequent growth models with $n=3$ (Code: AE3) controlled by Avrami-Erofeev formula is the most probable

收稿日期: 2013-11-19; 修订日期: 2014-05-08

基金项目: 国家科技支撑计划资助项目(2012BAB06B02)

作者简介: 周宝余(1986-), 男, 辽宁省人, 硕士。E-mail: 15242200657@163.com.

通讯作者: 李志坚, 教授。E-mail: askj5212086@163.com

mechanism function. Decomposition equation is $d\alpha/dT = 1.422 \times 10^9 \times \beta^{-1} \exp [(4.098 - 0.577 \times L) \times T^{-1}] (1 - \alpha) [-\ln(1 - \alpha)]^{-2}$; in the later stage, random nucleation and subsequent growth models with $n = 3/2$ controlled by Avrami-Erofeev formula is the most probable mechanism function. Decomposition equation is $d\alpha/dT = 2.477 \times 10^9 \times \beta^{-1} \exp [(4.098 - 0.577L) \times T^{-1}] (1 - \alpha) [-\ln(1 - \alpha)]^{-2}$. The study provides a theoretical basis for the planning of block magnesite production MgO process.

Key words: magnesite; thermal decomposition; mechanism function; kinetic equation

1 引言

菱镁矿是一种以 $MgCO_3$ 为主要化学成分的天然矿物,我国已探明菱镁矿储量 35.64 亿吨,居世界首位^[1-3]。菱镁矿是我国具有战略意义的资源^[4],主要用于制备耐火原料,同时还广泛用于建材、化工、农牧业、造纸、航空航天、汽车及环保等领域^[5-6],因此研究菱镁矿的热分解过程具有重要的意义。

关于菱镁矿热分解动力学方面的研究文献较少,刘欣伟^[7]、鲁仁予^[8]等研究了菱镁矿在氮气气氛中的热分解动力学;蒋引珊^[9]、郑红霞^[10]等研究了静止空气中菱镁矿的热分解动力学。上述研究所用的试验原料均是粒径微小($L < 1$ mm)、质量微小($M < 1000$ mg)的粉状菱镁矿,对于块度 $L > 20$ mm 的菱镁矿热分解动力学方面的文献几乎为零。菱镁矿本身工业意义并不大,只有在分解后形成以氧化镁为主成分的重烧镁砂后才具有广泛用途。目前制备重烧镁砂普遍采用竖窑,入窑菱镁矿的块度均在 20~80 mm 之间。粉状菱镁矿与块状菱镁矿相比,颗粒相对均匀化,母盐假相和化学键遭到破坏,不能直接反应块状菱镁矿在竖窑内煅烧过程中发生的物理化学变化,而非等温分解动力学可以揭示块状菱镁矿热分解过程的反应机理,获得最概然机理函数以及动力学参数^[11],因此研究块状菱镁矿热分解动力学为工程研发提供的理论依据更加可靠,为生产实践提供的理论指导更加具有现实意义。

2 实验

2.1 实验原料

采用辽宁大石桥某矿菱镁矿作为试验原料,其化学成分见表 1。

表 1 菱镁矿的化学成分

Table 1 Chemical compositions of magnesite

MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	IL	/wt%
46.17	0.57	0.30	0.30	1.02	50.48	

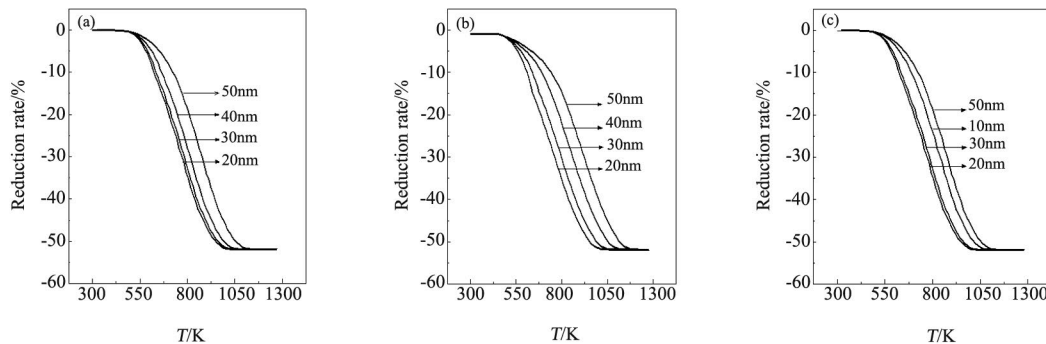


图 1 不同块度试样的 TG 曲线

Fig. 1 TG curves of different size block magnesite (a) $3 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$; (b) $5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$; (c) $7 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$

2.2 实验仪器及方法

将菱镁矿切制成边长 L 分别为 20 mm、30 mm、40 mm 和 50 mm 的立方状试样,在 101-2 型电热恒温鼓风干燥箱中 $110 \text{ }^\circ\text{C}$ 烘干 24 h,采用国产 RZ-12-17 型热重仪(称量范围 0~500 g,精度 0.001 g,可控温度范围

473.15 ~ 1873.15 K) 在空气气氛下,将各个块度的试样分别以 $3 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ 、 $5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ 和 $7 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ 的升温速率从室温(300 K)升温至 1273.15 K。其 TG 曲线见图 1。

3 结果与讨论

3.1 块度对菱镁矿分解的影响

根据非等温反应动力学理论,得到线性升温条件下 MgCO_3 分解的动力学方程积分式^[12]为:

$$G(\alpha) = \int_0^\alpha d\alpha / f(\alpha) = A \cdot \beta^{-1} \int_{T_0}^T \exp(-E/R/T) dT \approx A \cdot \beta^{-1} \int_0^\alpha \exp(-E/R/T) dT \quad (1)$$

式中: α 为 MgCO_3 转化为 MgO 的转化率; A 为指前因子, min^{-1} ; β 为升温速率, $\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$; T 为热力学温度, K; E 为活化能, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; R 为气体常数 ($8.314 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1}$); $f(\alpha)$ 为扫描控制的机理函数。

求动力学各种积分参数的方法皆可归纳为对方程(1)的各种近似处理。试验采用等转化率法,即 Flynn-Wall-Ozawa 法^[13]。其优点是基本上避免了动力学补偿效应的影响,不依赖于机理函数,就可以使动力学三参数分离求解,避开了因机理反应函数的假设不同而可能带来的误差。根据 Ozawa 方程^[14]:

$$\lg \beta = \lg [(AE/R/G(\alpha))] - 2.315 - 0.4567E/R/T \quad (2)$$

在不同的升温速率 β 下,选择相同的转化率 α ,则 $G(\alpha)$ 为一个恒定值,由于 $\lg \beta - T^{-1}$ 值呈线性关系,根据斜率就能求出活化能 E 。本实验采用升温速率 β 分别为 $3 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ 、 $5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ 和 $7 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$,转化率 α 的值分别为 0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7、0.8 和 0.9,得到边长为 20 mm、30 mm、40 mm 和 50 mm 的块状菱镁矿试样的活化能 E ,结果见下表 2。

表 2 不同块度菱镁矿热分解的活化能

Table 2 Activation energy of different size block magnesite

α	$L = 20 \text{ mm}$		$L = 30 \text{ mm}$		$L = 40 \text{ mm}$		$L = 50 \text{ mm}$	
	$E/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	r	$E/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	r	$E/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	r	$E/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	r
0.1	268.498	0.994	460.228	0.996	504.119	0.998	638.796	0.995
0.2	201.779	0.992	292.164	0.995	409.856	0.996	432.921	0.995
0.3	158.902	0.998	271.611	0.998	273.723	0.997	277.946	0.995
0.4	137.679	0.989	155.018	0.993	196.208	0.996	239.371	0.995
0.5	103.553	0.998	113.496	0.987	217.125	0.994	233.127	0.994
0.6	95.625	0.995	140.926	0.994	153.153	0.996	212.538	0.995
0.7	78.511	0.989	108.351	0.998	110.651	0.998	171.942	0.993
0.8	53.343	0.997	71.158	0.991	96.107	0.998	137.113	0.995
0.9	20.223	0.998	65.300	0.994	72.880	0.994	93.941	0.995
	$\bar{E} = 124.235$		$\bar{E} = 186.472$		$\bar{E} = 225.980$		$\bar{E} = 270.885$	

从表 2 可以看到,随着菱镁矿块度增大,分解的平均活化能 \bar{E} 增大,根据计算拟合(见图 2),菱镁矿块度 ($L = 20 \sim 50 \text{ mm}$) 与其活化能 ($E/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) 呈线性关系:

$$E = 4.795L + 34.070 \quad (3)$$

活化能可作为菱镁矿热分解反应的一个重要指标,能够有效地反映不同块度菱镁矿热分解的难易程度。根据图 2 和公式(3)可知,菱镁矿块度越大就越难分解,分解所需能量越大。结合文献[15]本文认为菱镁矿中 MgCO_3 分解为可逆反应过程,如果 CO_2 排出较快,体系的 CO_2 分压远低于平衡分压, MgCO_3 将迅速分解为 MgO ,但随着菱镁矿块度增大, CO_2 在块体中扩散的路径增加,扩散阻力增加, CO_2 排出较慢,将导致体系的 CO_2 分压升高。根据文献[16]报导,可得出 MgCO_3 体系

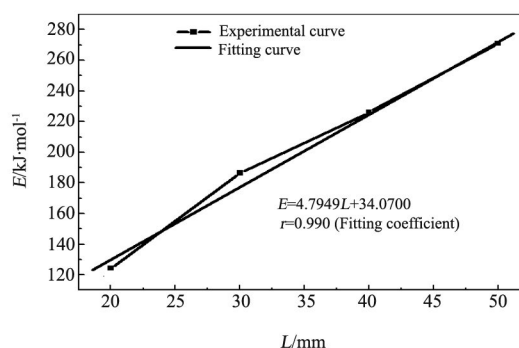


图 2 菱镁矿块度与活化能线性关系

Fig. 2 Linear relationship between size and activation energy of different size block magnesite

中 CO₂ 分压升高,使分解反应的 Gibbs 自由能升高,体系分解的化学沸腾温度升高, MgCO₃ 分解受到抑制,只有加热至与其化学沸腾温度相等时, MgCO₃ 分解反应才能顺利进行。这就说明,在转化率相同的条件下,随着菱镁矿块度的增加,分解所需的温度上升,即所需能量增加。

表 3 G(α) -lgβ 关系线性回归计算结果

Table 3 Linear regression results calculated by G(α) -lgβ

T/K	No.	L = 20 mm			L = 30 mm			L = 40 mm			L = 50 mm		
		a	b	r	a	b	r	a	b	r	a	b	r
673.15	1	-1.848	-1.058	-0.994	-2.091	-1.016	-0.994	-2.315	-1.067	-0.997	-2.613	-1.052	-0.993
	2	-2.135	-1.068	-0.974	-2.381	-1.023	-0.995	-2.608	-1.073	-0.998	-2.909	-1.056	-0.993
	6	-2.774	-1.078	-0.974	-3.023	-1.030	-0.995	-3.253	-1.078	-0.998	-3.556	-1.059	-0.997
	8	-2.830	-1.010	-0.993	-3.066	-1.002	-0.996	-3.285	-1.057	-0.997	-3.579	-1.005	-0.993
	17	-1.354	-0.816	-0.974	-1.543	-0.777	-0.955	-1.718	-0.813	-0.997	-3.579	-1.045	-0.995
	18	-1.805	-1.087	-0.974	-2.058	-1.037	-0.954	-2.291	-1.083	-0.997	-2.596	-1.063	-0.993
	19	-2.708	-1.631	-0.974	-3.087	-1.556	-0.964	-3.436	-1.625	-0.996	-3.894	-1.595	-0.993
	20	-3.610	-2.175	-0.973	-4.116	-2.074	-0.955	-4.582	-2.167	-0.997	-5.192	-2.126	-0.994
	29	-1.387	-0.539	-0.973	-1.512	-0.515	-0.954	-1.627	-0.539	-0.997	-1.778	-0.530	-0.992
	31	-1.214	-0.536	-0.974	-1.338	-0.513	-0.955	-1.453	-0.538	-0.988	-1.604	-0.529	-0.992
	773.15	1	-1.067	-1.159	-0.974	-1.059	-1.026	-0.872	-1.161	-0.970	-0.988	-1.184	-1.140
2		-1.333	-1.185	-0.975	-1.324	-1.050	-0.872	-1.428	-0.992	-0.988	-1.453	-1.163	-0.994
6		-1.950	-1.210	-0.974	-1.939	-1.075	-0.872	-2.046	-1.015	-0.988	-2.074	-1.187	-0.993
8		-2.083	-1.017	-0.992	-2.077	-0.986	-0.991	-2.174	-0.993	-0.998	-2.194	-1.002	-0.995
17		-0.719	-0.927	-0.975	-0.710	-0.825	-0.873	-0.793	-0.779	-0.989	-0.816	-0.908	-0.992
18		-0.959	-1.237	-0.975	-0.947	-1.100	-0.873	-1.057	-1.038	-0.989	-1.088	-1.210	-0.993
19		-1.438	-1.855	-0.975	-1.420	-1.650	-0.873	-1.586	-1.557	-0.988	-1.632	-1.815	-0.994
20		-1.918	-2.473	-0.975	-1.893	-2.199	-0.873	-2.114	-2.076	-0.988	-2.176	-2.420	-0.993
29		-0.975	-0.605	-0.975	-0.969	-0.537	-0.872	-1.023	-0.508	-0.988	-1.037	-0.593	-0.998
31		-0.808	-0.599	-0.975	-0.803	-0.531	-0.872	-0.856	-0.502	-0.988	-0.869	-0.587	-0.993
873.15		1	-0.487	-0.525	-0.995	-0.445	-0.538	-0.985	-0.545	-0.526	-0.999	-0.662	-0.533
	2	-0.693	-0.571	-0.995	-0.645	-0.589	-0.984	-0.758	-0.569	-0.995	-0.888	-0.569	-0.995
	6	-1.244	-0.622	-0.995	-1.188	-0.646	-0.985	-1.317	-0.616	-0.997	-1.463	-0.608	-0.995
	8	-1.573	-0.473	-0.994	-1.537	-0.483	-0.986	-1.623	-0.477	-0.999	-1.727	-0.488	-0.995
	17	-0.139	-0.506	-0.996	-0.091	-0.529	-0.984	-0.200	-0.498	-0.999	-0.321	-0.486	-0.995
	18	-0.185	-0.675	-0.995	-0.121	-0.705	-0.984	-0.267	-0.664	-0.999	-0.428	-0.648	-0.995
	19	-0.277	-1.012	-0.996	-0.182	-1.058	-0.986	-0.401	-0.995	-0.999	-0.642	-0.972	-0.994
	20	-0.370	-1.350	-0.995	-0.242	-1.410	-0.985	-0.534	-1.328	-0.999	-0.856	-1.296	-0.995
	29	-0.622	-0.311	-0.995	-0.594	-0.323	-0.984	-0.658	-0.308	-0.998	-0.731	-0.304	-0.995
	31	-0.471	-0.298	-0.995	-0.445	-0.309	-0.985	-0.506	-0.296	-0.995	-0.575	-0.294	-0.995
	973.15	1	-0.010	-0.249	-0.998	-0.028	-0.271	-0.978	-0.052	-0.319	-0.997	-0.100	-0.375
2		-0.066	-0.343	-0.999	-0.099	-0.360	-0.981	-0.140	-0.408	-0.999	-0.214	-0.458	-0.985
6		-0.396	-0.493	-0.994	-0.458	-0.494	-0.983	-0.528	-0.536	-0.996	-0.644	-0.567	-0.986
8		-1.177	-0.206	-0.997	-1.191	-0.226	-0.978	-1.210	-0.268	-0.997	-1.248	-0.320	-0.983
17		0.684	-0.500	-0.974	0.611	-0.485	-0.985	0.532	-0.509	-0.995	0.410	-0.515	-0.988
18		0.912	-0.667	-0.974	0.815	-0.647	-0.985	0.710	-0.679	-0.995	0.546	-0.686	-0.988
19		1.367	-1.001	-0.997	1.223	-0.971	-0.987	1.065	-1.018	-0.995	0.819	-1.029	-0.989
20		1.823	-1.334	-0.997	1.630	-1.295	-0.985	1.420	-1.357	-0.995	1.092	-1.372	-0.988
29		-0.198	-0.246	-0.994	-0.229	-0.247	-0.983	-0.264	-0.268	-0.996	-0.322	-0.284	-0.986
31		-0.102	-0.210	-0.996	-0.125	-0.214	-0.982	-0.153	-0.237	-0.996	-0.201	-0.257	-0.986
1073.15		1	0.052	-0.126	-0.995	0.076	-0.166	-0.933	0.108	-0.309	-0.994	0.157	-0.488
	2	0.092	-0.246	-0.996	0.132	-0.311	-0.948	0.146	-0.476	-0.995	0.179	-0.690	-0.993
	6	0.080	-0.621	-0.994	0.156	-0.737	-0.974	0.031	-0.837	-0.997	-0.009	-1.034	-0.990
	8	-1.128	-0.102	-0.996	-1.109	-0.135	-0.932	-1.081	-0.247	-0.997	-1.040	-0.404	-0.996
	17	1.416	-0.984	-0.994	1.507	-1.042	-0.985	1.220	-0.978	-0.995	1.105	-1.083	-0.986
	18	1.887	-1.206	-0.990	2.010	-1.389	-0.985	1.627	-1.304	-0.995	1.474	-1.444	-0.987
	19	2.831	-1.808	-0.993	3.014	-2.084	-0.985	2.440	-1.957	-0.995	2.211	-2.167	-0.987
	20	3.775	-2.411	-0.990	4.019	-2.779	-0.985	3.254	-2.609	-0.995	2.948	-2.889	-0.986
	29	0.040	-0.310	-0.995	0.078	-0.369	-0.974	0.016	-0.419	-0.998	-0.005	-0.517	-0.990
	31	0.055	-0.214	-0.997	0.084	-0.260	-0.966	0.059	-0.329	-0.996	0.057	-0.433	-0.996

3.2 最概然机理函数确定

将方程(2)经处理改写为:

$$\lg G(\alpha) = [\lg(AE/R) - 2.315 - 0.4567E/R/T] - \lg\beta = a + b\lg\beta \tag{4}$$

采用双等双步法,结合多条 TA 曲线上同一温度处的 α 值与文献[12]中不同的机理函数 G(α) 以及不同的 β 带入方程(4)中,以 lgG(α) -lgβ 的关系线性回归,得到不同温度下直线的线性相关系数 r、直线斜率 b 和截距 a。若 b 接近 -1, r 接近 -1, 则对应的 G(α) 就是最概然机理函数^[12]。

本文选取温度 T 值分别为 673.15 K、773.15 K、873.15 K、973.15 K 和 1073.15 K 的温度点, L 为 20 mm、30 mm、40 mm 和 50 mm 的菱镁矿块体在相应温度下的转化率 α , 升温速率 β 为 $3 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ 、 $5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ 和 $7 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ 将数据带入方程(4), 所得 $\lg G(\alpha) - \lg \beta$ 的关系线性回归, 结果见表 3。

从 $\lg G(\alpha) - \lg \beta$ 的关系线性回归可以看出, 在不同的温度段, 菱镁矿块体分解受不同的机理函数控制, 在相同的温度阶段, 机理函数几乎相同。根据表 3 可以看出, 块度为 20 ~ 50 mm 的块状菱镁矿分解分 3 个阶段进行, 即: 分解前期 (673.15 K $\leq T$ < 873.15 K), Anti-Jander 方程 (No. 8) 控制的 $n=2$ 的 3D 模型为最概然机理函数; 分解中期 (873.15 K $\leq T$ \leq 973.15 K), Avrami-Erofeev 方程 (No. 19) 控制的 $n=3$ (Code: AE3) 的随机成核和随后长大模型为最概然机理函数; 分解后期 (973.15 K < T \leq 1073.15 K), Avrami-Erofeev 方程 (No. 17) 控制的 $n=3/2$ 的随机成核和随后长大模型为最概然机理函数。具体信息见表 4。

3.3 菱镁矿热分解方程建立

结合表 2、表 4 和方程(3), 可得出块状菱镁矿热分解动力学的三要素: E 、 A 和 $f(\alpha)$, 将其代入非等温条件下动力学方程^[17]:

$$d\alpha/dT = A \times \beta^{-1} \exp(-E/R/T) f(\alpha) \quad (5)$$

得到块状菱镁矿热分解微分方程式: 分解前期: $d\alpha/dT = 6.111 \times 10^{10} \times \beta^{-1} \exp[-(4.098 - 0.577 \times L) \times T^{-1}] (1 + \alpha)^{2/3} [(1 + \alpha)^{1/3} - 1]^{-1}$; 分解中期: $d\alpha/dT = 1.422 \times 10^9 \times \beta^{-1} \exp[-(4.098 - 0.577 \times L) \times T^{-1}] (1 - \alpha) [-\ln(1 - \alpha)]^{-2}$; 分解后期: $d\alpha/dT = 2.477 \times 10^9 \times \beta^{-1} \exp[-(4.098 - 0.577 \times L) \times T^{-1}] (1 - \alpha) [-\ln(1 - \alpha)]^{-2}$ 。

表 4 块状菱镁矿分解的动力学参数

Table 4 Decomposition kinetic parameters of block magnesite

Decomposition	Function	$G(\alpha)$	$f(\alpha)$	A/min^{-1}
Earlier stage	Anti-Jander equation	$[(1 + \alpha)^{1/3} - 1]^2$	$3/2 \times (1 + \alpha)^{2/3} [(1 + \alpha)^{1/3} - 1]^{-1}$	4.074×10^{10}
Middle stage	Avrami-Erofeev equation, $n=3$	$[-\ln(1 - \alpha)]^3$	$1/3 \times (1 - \alpha) [-\ln(1 - \alpha)]^{-2}$	4.266×10^9
Later stage	Avrami-Erofeev equation, $n=3/2$	$[-\ln(1 - \alpha)]^{3/2}$	$2/3 \times (1 - \alpha) [-\ln(1 - \alpha)]^{-1/2}$	3.715×10^9

4 结 论

(1) 根据 TG 曲线, 采用 Flynn-Wall-Ozawa 法对不同块度的菱镁矿进行研究, 结果表明: 在相同转化率条件下, 菱镁矿的块度越大, 其分解平均活化能越大, 所需的温度就越高, 块度 ($L = 20 \sim 50 \text{ mm}$) 与活化能的关系为: $E = 4.795 \times L + 34.070$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)。

(2) 采用双等双步法对数据进行处理, 结果表明: 菱镁矿块体在不同的分解阶段, 受不同的机理函数控制。分解前期, Anti-Jander 方程控制的 $n=2$ 的 3D 模型为最概然机理函数; 分解中期, Avrami-Erofeev 方程控制的 $n=3$ (Code: AE3) 的随机成核和随后长大模型为最概然机理函数; 分解后期, Avrami-Erofeev 方程控制的 $n=3/2$ 的随机成核和随后长大模型为最概然机理函数。所求得相应分解阶段的指前因子 A 分别为: $4.074 \times 10^{10} \text{ min}^{-1}$ 、 $4.266 \times 10^9 \text{ min}^{-1}$ 和 $3.715 \times 10^9 \text{ min}^{-1}$ 。

(3) 块度 (20 ~ 50 mm) 的菱镁矿分解动力学微分方程为:

分解前期: $d\alpha/dT = 6.111 \times 10^{10} \times \beta^{-1} \exp[-(4.098 - 0.577 \times L) \times T^{-1}] (1 + \alpha)^{2/3} [(1 + \alpha)^{1/3} - 1]^{-1}$;

分解中期: $d\alpha/dT = 1.422 \times 10^9 \times \beta^{-1} \exp[-(4.098 - 0.577 \times L) \times T^{-1}] (1 - \alpha) [-\ln(1 - \alpha)]^{-2}$;

分解后期: $d\alpha/dT = 2.477 \times 10^9 \times \beta^{-1} \exp[-(4.098 - 0.577 \times L) \times T^{-1}] (1 - \alpha) [-\ln(1 - \alpha)]^{-2}$ 。

参 考 文 献

- [1] 全 跃. 镁质材料生产与应用[M]. 北京: 冶金工业出版社 2008: 5-6.
- [2] Zhao Y N, Zhu G C. Thermal Decomposition Kinetics and Mechanism of Magnesium Bicarbonate aqueous Solution[J]. *Hydrometallurgy* 2007 **89** (3): 217-213.
- [3] 刘永杰, 孙杰环, 孟庆凤. 利用菱镁矿尾矿制备镁硅酸盐水泥的研究[J]. *硅酸盐通报* 2013 **32**(6): 1126-1130.

- Liu Y J, Sun J J, Meng Q F. Study on Magnesite Tailing for Preparing Magnesium Silicate Cement[J]. *Bulletin of Chinese Ceramic Society* 2013, **32**(6): 1126-1130.
- [4] 王恩慧. 菱镁耐火材料[M]. 沈阳: 辽宁科学技术出版社, 1999: 3-6.
- [5] Fatih D, Bünyamin D. Optimization of the Dissolution of Magnesite in Citric acid Solutions[J]. *International Journal of Mineral Processing* 2008, **87**(1): 60-64.
- [6] 王兆敏. 中国菱镁矿现状与发展趋势[J]. 中国非金属矿工业导刊 2006(5): 6-8.
Wang Z M. Magnesite Present Situation and Development Trend of China[J]. *China Non-Metallic Mining Industry Herald* 2006(5): 6-8.
- [7] 刘欣伟, 冯雅丽, 李浩然. 菱镁矿热分解微分方程的建立[J]. 无机盐工业 2011 **43**(11): 15-18.
Liu X W, Feng Y L, Li H R. Establishment of Differential Equations of Magnesite Thermal Decomposition[J]. *Inorganic Chemicals Industry*, 2011 **43**(11): 15-18.
- [8] 鲁仁予, 董俊. 菱镁矿在氮气气氛中的热分解动力学[J]. 贵州大学学报(自然科学版) 2009 **26**(2): 45-47.
Lu R Y, Dong J. Kinetics of Thermal Decomposition of Magnesite in Nitrogen[J]. *Journal of Guizhou University (Natural Sciences)* 2009 **26**(2): 45-47.
- [9] 蒋引珊, 王玉洁, 徐长耀, 等. 热分析法研究矿物分解动力学[J]. 长春科技大学学报 2000 **30**(1): 90-93.
Jiang Y S, Wang Y J, Xu C Y, et al. Thermal Analysis of the Kinetics of Decomposition of Minerals[J]. *Journal of Changchun University of Science and Technology* 2000 **30**(1): 90-93.
- [10] 郑红霞, 廖新生, 汪琦. 菱镁矿粉及其料球分解的 TG 动力学[J]. 辽宁科技大学学报 2008 **31**(1): 29-31.
Zheng H X, Liao X S, Wang Q, et al. TG Kinetics of Decomposition of Magnesite Powder and its Pellet[J]. *Journal of University of Science and Technology Liaoning* 2008 **31**(1): 29-31.
- [11] 刘长友, 介万奇. $ZnCl_2 \cdot 2NH_4Cl$ 结晶过程及其热分解行为[J]. 人工晶体学报 2008 **37**(2): 280-284.
Liu C Y, Jie W Q. Crystallization Process of $ZnCl_2 \cdot 2NH_4Cl$ and Its Thermal Decomposition Behavior[J]. *Journal of Synthetic Crystals* 2008, **37**(2): 280-284
- [12] 胡荣祖, 史启祯, 高胜利, 等. 热分析动力学(第二版)[M]. 北京: 科学出版社 2008
Hu R Z, Shi Q Z, Gao S L, et al. Thermal Analysis Kinetics(Second Edition)[M]. Beijing: Science and Industry Press 2008.
- [13] Flynn J H, Wall L A. A Quick, Direct Method for the Determination of Activation Energy from Thermogravimetric Data[J]. *J. Polym. Sci. Part B* 1966 **4**(3): 323-328.
- [14] 郑瑛, 陈小华, 周英彪, 等. $CaCO_3$ 分解机理及动力学参数的研究[J]. 华中科技大学学报(自然科学版) 2002 **30**(12): 86-88.
Zheng Y, Chen X H, Zhou Y B, et al. The Thermo Gravimetric Study on Kinetics of Decomposition of Calcium Carbonate[J]. *Journal of Huazhong University of Science and Technology (Nature Science Edition)* 2002 **30**(12): 86-88.
- [15] 梁永和, 李楠. 结构对高岭石脱水活化能大小的影响[J]. 硅酸盐通报 1989 **8**(3): 53-57.
Liang Y H, Li N. The Influence of the Size of the Activation Energy Structure of Montmorillonite Dehydration[J]. *Bulletin of Chinese Ceramic Society* 1989 **8**(3): 53-57.
- [16] 陈肇友. 化学热力学与耐火材料[M]. 北京: 冶金工业出版社 2005.
- [17] 宋军, 王鉴, 汪丽. 差减微分法研究碳酸钙热分解动力学[J]. 硅酸盐通报 2012 **31**(5): 1294-1297.
Song J, Wang J, Wang L, et al. Application of Differential-derivation Method to the Study of Thermal Decomposition Kinetics of Calcium Carbonate[J]. *Bulletin of Chinese Ceramic Society* 2012 **31**(5): 1294-1297.