

文章编号:2095-0411(2017)02-0059-06

一水草酸钙热脱水非等温动力学研究

宗封琦,孙云昊,金 秋

(常州大学 石油化工学院,江苏 常州 213164)

摘要:以热重分析研究一水草酸钙热脱水过程动力学,通过非模式函数法中的 Ozawa 法计算的活化能 E 及其不确定度,确定了转化率 $\alpha > 40\%$ 时脱水活化能为常数并以此进行动力学数据处理。采用积分-微分相结合的方法研究一水草酸钙热脱水过程非等温动力学,比较同一机理函数的微分和积分法的结果,推测了一水草酸钙热脱水过程的动力学参数,确定了一水草酸钙热脱水反应速率表达式。

关键词:非等温动力学;一水草酸钙;反应机理函数

中图分类号:O 657

文献标志码:A

doi:10.3969/j.issn.2095-0411.2017.02.011

Study on Non-Isothermal Kinetics of Thermal Dehydration of Calcium Oxalate Monohydrate

ZONG Fengqi, SUN Yunhao, JIN Qiu

(School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: In this paper, dynamics process of thermal dehydration of calcium oxalate monohydrate was studied based on thermogravimetric analysis. The activation energy E and its uncertainty were calculated using the Ozawa method known as model-free method. The dehydration activation energy is determined to be constant when the conversion rate was $\alpha > 40\%$ followed by kinetic processing. Non-isothermal dynamics process is studied by combination of differential and integral methods, and the kinetic parameters of the thermal dehydration of calcium oxalate monohydrate is proposed by comparing the results of differential and integral methods. The kinetic equation of the thermal dehydration process for $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ is determined.

Key words: non-isothermal kinetic; calcium oxalate monohydrate; reaction mechanism function

热分析动力学^[1-2] (Thermal analysis kinetics) 是用热分析技术研究物质的物理变化和化学反应的动力学参数和反应机理的方法。该方法快速、试样用量少、不需要分析反应物和产物等特点而得到快速发展。其中的“非等温动力学”^[1,3-4] 已成为热分析动力学的核心,较之传统的定温动力学有更多的应用领域和应用前景。

文献检索显示国内热分析动力学三因子广泛采用的方法是积分法和微分法相结合^[5-7],从众多可能的机理函数中找出最合理的机理函数以确定动力学参数即模式函数法(model-fitting method)。Ozawa 等转化率法在不涉及机理函数假设的前提下能获得较为可靠的活化能 E 值即非模式函数法(model-free method),目前应用最为广泛。由于动力学补偿效应及活化能 E 和指前因子 $\ln A$ 之间的依赖关系,人们发现在将数据与动力学函数配合时会出现许多机理函数的线性都很好,而与之对应的 E 和 A 却相差很大的情况,有时甚

收稿日期:2016-10-20。

作者简介:宗封琦(1965—),男,江苏常州人,高级实验师。

至会出现不只一个机理函数符合判断标准。因此,本文对文献[8-14]所用的动力学参数求取的方法作了一点改进,以热重分析研究一水草酸钙热脱水过程动力学,通过 Ozawa 法的 E 值与转化率 α 的关系来分析在一水草酸钙热脱水过程中是否遵循单一动力学机制并作为积分法-微分法所得的动力学参数的验证,通过比较同一机理函数的微分和积分法结果,推测了一水草酸钙热脱水过程所遵循的机理及动力学参数,算出速率常数,提出一水草酸钙热脱水反应速率表达式。一水草酸钙热脱水过程较为典型,对其的热分析动力学研究,可为其它复杂的过程动力学研究提供参考依据。模式函数法与无模式函数法相结合,所得动力学参数可信度会更高。

1 原理

热分析动力学的目的在于定量表征化学反应或相变过程,借助于一定的数学处理方法,求出能描述某反应的“动力学三因子”^[9],即指前因子 A ,活化能 E 和动力学模型函数 $G(\alpha)$ 或 $f(\alpha)$ 。

本文采用了非等温方法中的模式函数法^[10]与非模式函数法相结合来求算“动力学三因子”。通过非模式函数法中的 Ozawa 法^[11]求取热脱水过程中的 E ,由于该方法中不引入动力学模型函数,因此得到的 E 是比较可靠的。通过 E 与 α 的关系来判断该反应过程是否遵循单一动力学机制。再通过模式函数法中的积分法与微分法同时处理实验数据来求得动力学三因子。如反应机理选择合适的话,则积分法与微分法所得的 E 、 A 值最为接近且线性关系良好($r \approx 1$),并且应该与 Ozawa 法所得 E 值接近。微分法与积分法分别采用了 Achar 方程^[12]与 Coats-Redfern 方程^[13]。

$$\text{Ozawa 公式} \quad \lg \beta = -0.4567 \frac{E}{RT} + \text{常数}$$

$$\text{Achar 公式} \quad \ln \left[\frac{d\alpha/dt}{f(\alpha)} \right] = \ln A - \frac{E}{RT}$$

$$\text{Coats-Redfern 公式} \quad \ln \left[\frac{G(\alpha)}{T^2} \right] = \ln \frac{AR}{\beta E} - \frac{E}{RT}$$

式中: β 为升温速率; A 为前因子; E 活化能; T 为温度; R 为气体常数; $G(\alpha)$ 、 $f(\alpha)$ 分别为反应机理函数积分表达式与微分表达式。

2 实验条件

仪器:德国耐驰公司 TG 209 F3 热重分析仪。实验样品: $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$,分析纯,样品质量:4.9 ~ 5.1 mg。升温速率分别为:3、7、10、15 K/min,气氛: N_2 ,流量为 50 mL/min。

3 结果与讨论

3.1 热分析数据

一水草酸钙在不同升温速率下的热重(TG)曲线见图 1,微商热重(DTG)曲线,见图 2。图 1 中一水草酸钙在 360 K 开始失去结晶水,460 K 时失去全部结晶水。图 2 为一水草酸钙失水变化率,在 430 K 左右达到失水速率最大值。从 TG 曲线采集不同升温速率 β 下同一失重率 α 时所对应的温度值见表 1,从 DTG 曲线可以得到不同 β 同一 α 下所对应的失水速率,即 DTG 数据,见表 2。

3.2 活化能与转化率的关系

由表 1 的数据代入 Ozawa 公式,则 $\lg \beta - 1/T$ 的关系图,如图 3 所示。

Ozawa 法线性拟合结果及所得活化能见表 3。由表 3 和图 4 可以得出 $\alpha > 40\%$ 以上,斜率在考虑其展伸不确定度^[15]的范围内是常数,一水草酸钙热脱水的 E 的平均值为 $86.9 \pm 2.2 \text{ kJ/mol}$, $k = 2 (p = 0.95)$ 。而在 $\alpha < 40\%$ 时一水草酸钙热脱水的 E 值是个变量,该部分数据不能用 Arrhenius 公式进行数据处理。因此在后续的动力学函数的确定过程中只采用了 $\alpha > 40\%$ 以上的数据。

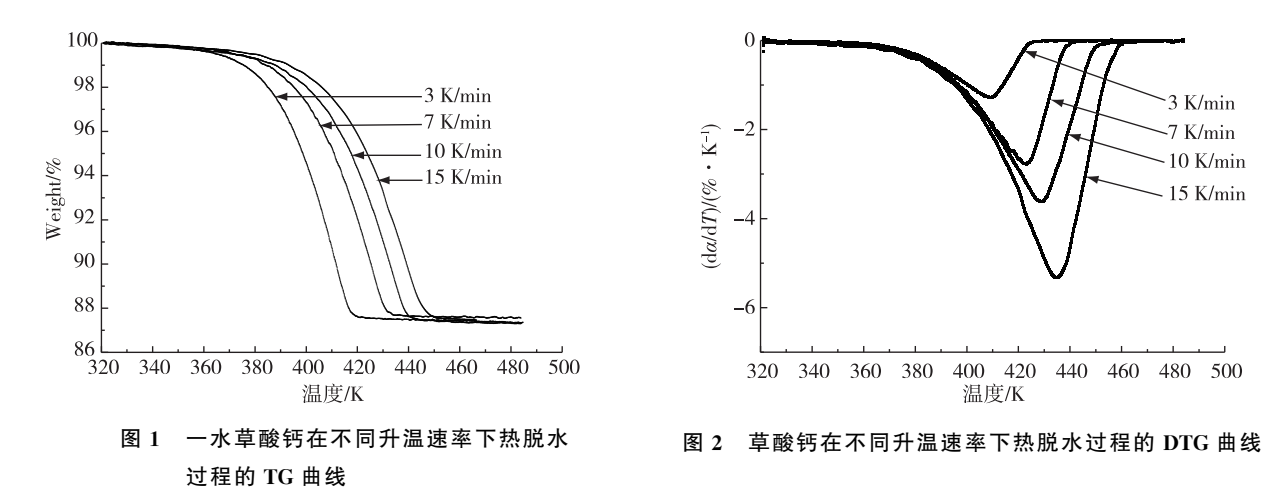


表 1 由 TG 曲线上取得的热重分析基础数据									
α	$\beta/(\text{K} \cdot \text{min}^{-1})$				α	$\beta/(\text{K} \cdot \text{min}^{-1})$			
	3	7	10	15		3	7	10	15
0.05	368.2	376.4	378.4	382.9	0.55	404.2	416.9	424.0	429.5
0.10	378.5	387.9	392.0	395.0	0.60	405.8	418.7	425.8	431.1
0.15	384.2	394.1	399.2	403.9	0.65	407.2	420.4	427.7	433.1
0.20	388.3	398.8	404.3	409.3	0.70	408.8	422.1	429.4	434.9
0.25	391.5	402.4	408.8	413.7	0.75	410.2	423.6	431.0	436.6
0.30	394.2	405.5	411.8	417.2	0.80	411.6	425.2	432.6	438.2
0.35	396.5	408.2	414.9	420.3	0.85	412.9	426.6	434.2	439.8
0.40	398.6	410.9	417.6	422.9	0.90	414.4	428.1	435.7	441.6
0.45	400.7	412.9	419.8	425.4	0.95	415.9	429.8	437.4	443.7
0.50	402.4	414.9	422.0	427.6					

表 2 由 DTG 曲线上取得的热分析基础数据									
α	$\beta/(\text{K} \cdot \text{min}^{-1})$				α	$\beta/(\text{K} \cdot \text{min}^{-1})$			
	3	7	10	15		3	7	10	15
0.05	-0.015 8	-0.035 5	-0.037 9	-0.061 2	0.55	-0.140 9	-0.303 9	-0.404 0	-0.609 4
0.10	-0.035 1	-0.075 2	-0.094 4	-0.132 1	0.60	-0.147 4	-0.311 1	-0.426 8	-0.634 2
0.15	-0.051 4	-0.105 9	-0.137 6	-0.202 4	0.65	-0.154 2	-0.329 2	-0.442 9	-0.655 0
0.20	-0.066 6	-0.135 3	-0.179 9	-0.265 6	0.70	-0.157 2	-0.341 5	-0.447 2	-0.653 8
0.25	-0.079 3	-0.167 2	-0.223 9	-0.328 7	0.75	-0.157 1	-0.341 5	-0.434 9	-0.635 9
0.30	-0.092 2	-0.195 3	-0.258 4	-0.381 3	0.80	-0.149 4	-0.329 6	-0.408 1	-0.604 6
0.35	-0.103 8	-0.218 9	-0.294 3	-0.437 8	0.85	-0.138 1	-0.301 0	-0.374 8	-0.551 3
0.40	-0.113 6	-0.244 8	-0.327 0	-0.495 9	0.90	-0.122 2	-0.268 9	-0.343 7	-0.492 0
0.45	-0.124 6	-0.262 4	-0.353 0	-0.536 8	0.95	-0.102 8	-0.221 0	-0.304 3	-0.422 9
0.50	-0.131 1	-0.278 3	-0.377 8	-0.575 1					

3.3 反应机理函数的确定

热分析动力学研究的主要目的是找出描述反应的动力学方程式,确定反应机理。草酸钙热脱水过程中反应机制并不一致,在数据处理时采用了分段计算。常用的微分和积分形式的动力学机理函数 $G(\alpha)$ 和 $f(\alpha)$ 列于表 4^[1]。把表 4 的 30 种机理函数的微分式与积分式代入相应的公式进行数学处理,符合要求的机理函数序号见表 5($\alpha > 40\%$)。

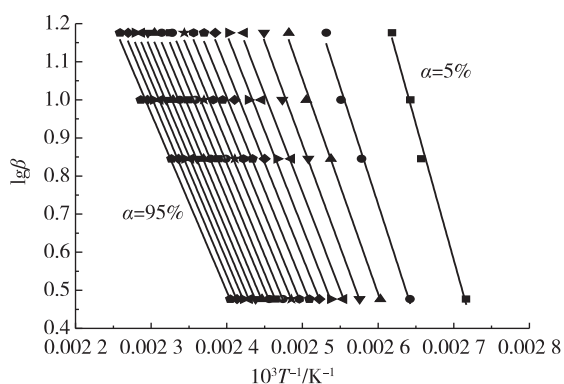
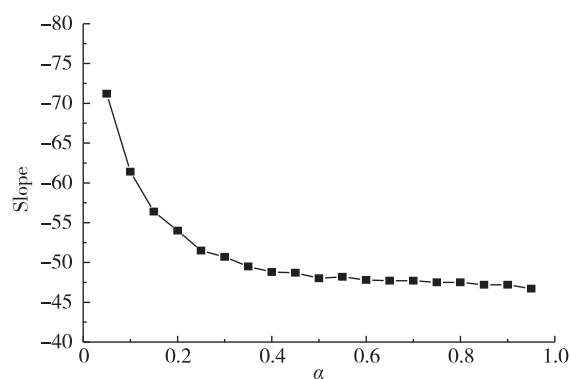
图3 不同转化率下的 $\lg\beta - 1/T$ 的关系图图4 Ozawa 法线性回归斜率及其偏差与 α 的关系

表3 Ozawa 法线性拟合结果及所得活化能

$\alpha/\%$	斜率 $\times 10^{-2}$	斜率偏差 $\times 10^{-2}$	斜率展伸不确定度 $\times 10^{-2}$	R^2	活化能/($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	活化能展伸不确定度/($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)
5	-71.2	4.6	9.0	0.988	129.6	16.38
10	-61.4	3.7	7.4	0.989	111.8	13.47
15	-56.4	2.6	5.2	0.994	102.7	9.47
20	-54.0	2.4	4.8	0.994	98.3	8.74
25	-51.5	3.0	6.0	0.990	93.8	10.92
30	-50.7	2.4	4.8	0.993	92.3	8.74
35	-49.5	2.6	5.2	0.992	90.1	9.47
40	-48.8	2.7	5.4	0.991	88.8	9.83
45	-48.7	2.5	5.0	0.992	88.7	9.10
50	-48.0	2.6	5.2	0.991	87.4	9.47
55	-48.2	2.7	5.4	0.991	87.7	9.83
60	-47.8	3.0	6.0	0.989	87.0	10.92
65	-47.7	2.9	5.8	0.989	86.8	10.56
70	-47.7	2.8	5.6	0.989	86.8	10.19
75	-47.5	2.8	5.6	0.990	86.5	10.19
80	-47.5	2.8	5.6	0.990	86.5	10.19
85	-47.2	2.9	5.8	0.989	85.9	10.56
90	-47.2	2.6	5.2	0.991	85.9	9.47
95	-46.7	2.2	4.4	0.993	85.0	8.01

从表5可以得出,在 $\alpha > 40\%$ 时,符合线性回归判断标准且用Achar法和Coats-Redfern法相结合求得的 E 值与Ozawa法所得 E 值较为接近的只有序号为17的机理函数, $f(\alpha) = 2(1-\alpha)^{1/2}$, $G(\alpha) = 1 - (1-\alpha)^{1/2}$ 。

同时使用积分法和微分法来处理热分析数据,可以有效地解决在非等温动力学数据处理中会出现的许多机理函数的线性都很好而相应的 E 值和 A 值却相差较大的情况,通过比较同一机理函数的积分与微分两个方面的数据,选择最接近的动力学参数,确定反应机理函数。

表 4 30 种机理函数的公式

No.	Mechanism	$G(\alpha)$	$f(\alpha)$
1	一维扩散	α^2	$\frac{1}{2}\alpha^{-1}$
2	二维扩散	$\alpha+(1-\alpha)\ln(1-\alpha)$	$-\left[\ln(1-\alpha)\right]^{-1}$
3	三维扩散	$(1-2\alpha/3)-(1-\alpha)^{2/3}$	$\frac{3}{2}\left[(1-\alpha)^{-1/3}-1\right]^{-1}$
4	三维扩散	$\left[1-(1-\alpha)^{1/3}\right]^2$	$\frac{3}{2}(1-\alpha)^{2/3}\left[1-(1-\alpha)^{1/3}\right]^{-1}$
5	三维扩散	$\left[1-(1-\alpha)^{1/3}\right]^{1/2}$	$6(1-\alpha)^{2/3}\left[1-(1-\alpha)^{1/3}\right]^{1/2}$
6	三维扩散	$\left[1-(1-\alpha)^{1/2}\right]^{1/2}$	$4(1-\alpha)^{1/2}\left[1-(1-\alpha)^{1/2}\right]^{1/2}$
7	三维扩散	$\left[(1+\alpha)^{1/3}-1\right]^2$	$\frac{3}{2}(1+\alpha)^{2/3}\left[(1+\alpha)^{1/3}-1\right]^{-1}$
8	三维扩散	$\left[1/(1+\alpha)^{1/3}-1\right]^2$	$\frac{3}{2}(1-\alpha)^{4/3}\left[(1-\alpha)^{1/3}-1\right]^{-1}$
9~16	成核与生长	$\left[-\ln(1-\alpha)\right]^n$ $(n=1,2/3, 1/2, 1/3, 4, 1/4, 2,3)$	$\frac{1}{n}(1-\alpha)\left[-\ln(1-\alpha)\right]^{-(n-1)}$
17~22	相界面反应	$1-(1-\alpha)^n$ $(n=1/2, 3, 2, 4,1/3, 1/4)$	$\frac{1}{n}(1-\alpha)^{-(n-1)}$
23~27	幂定律	α^n $(n=1, 3/2, 1/2, 1/3, 1/4)$	$\frac{1}{n}\alpha^{-(n-1)}$
28	二级化学反应	$(1-\alpha)^{-1}$	$(1-\alpha)^2$
29	二级化学反应	$(1-\alpha)^{-1}-1$	$(1-\alpha)^2$
30	二级化学反应	$(1-\alpha)^{-1/2}$	$2(1-\alpha)^{3/2}$

表 5 不同升温速率下筛选的函数序号及 $E(\alpha>40\%)$

No.	$f(\alpha)$		$G(\alpha)$		$\beta/$ (K · min ⁻¹)
	$E/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\ln A/\text{s}^{-1}$	$E/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\ln A/\text{s}^{-1}$	
2	132.1	39.09	164.8	46.38	3
3	167.4	48.22	181.5	50.03	
6	38.7	11.08	42.7	9.79	
9	185.4	55.98	134.4	38.56	
17	88.2	25.94	92.2	24.73	
2	130.2	38.10	157.7	43.58	7
3	163.9	46.46	173.7	46.87	
6	40.3	11.96	40.5	9.49	
9	180.7	53.69	128.3	36.32	
17	87.8	25.79	87.9	23.41	
2	124.6	36.16	156.5	42.77	10
3	158.0	44.27	172.3	45.95	
9	174.6	51.37	127.2	35.70	
17	82.4	24.13	87.2	23.07	
2	115.8	33.68	153.8	41.84	15
3	149.2	41.68	169.6	44.94	
9	167.1	49.06	126.6	35.57	
17	77.1	23.17	85.7	23.73	
21	121.0	39.09	97.7	46.38	

本文所得热力学参数与文献值的对比见表 6。
文献[8,14]活化能的求取使用了转化率全程的数据,本文活化能 E 求取只涉及 $\alpha>40\%$ 以上活化能的

数据,因此难于进一步讨论。本文得到在 $\alpha < 40\%$ 时,活化能随着失重率变化而变化可能是其 α 值处于不同的温度范围所致,也就是说在脱水开始阶段体系处于相对较低的温度,该处有待作进一步的实验探讨。对于非等温法数据计算时分段计算应该更为合理。

表 6 动力学三因子与文献值比较

	$E/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\text{Ln}A/\text{s}^{-1}$	$f(\alpha)$
本文 ¹⁾	86.9 ± 2.2	24.76	$2(1-\alpha)^{1/2}$
文献[8]	110.48	22.64	$2(1-\alpha)^{1/2}$
文献[14]	118.00	27.22	$2(1-\alpha)^{1/2}$

1) $\alpha > 40\%$ 。

4 结 论

采用模式函数法(积分-微分法)与非模式函数法(Ozawa 法)相结合的方法研究了一水草酸钙热脱水过程非等温动力学。通过非模式函数法 E 值的不确定度分析,首次提出了分段处理的概念。本研究在 $\alpha > 40\%$ 时一水草酸钙热脱水的活化能才是一个常量,在非等温动力学数据计算时与文献不同,本文只采用了 $\alpha > 40\%$ 以上的数据得到热动力学参数。比较同一机理函数的微分和积分法结果,并参考了 Ozawa 法的 E 值,确定了一水草酸钙热脱水过程所遵循的机理函数($\alpha > 40\%$)为 $f(\alpha) = 2(1-\alpha)^{1/2}$, $G(\alpha) = 1 - (1-\alpha)^{1/2}$, 反应表观活化能为 $(86.9 \pm 2.2) \text{ kJ/mol}$, $\text{Ln}A$ 为 24.76 s^{-1} , 一水草酸钙热脱水反应速率表达式为 $\frac{d\alpha}{dt} = 1.1 \times 10^{11} (1-\alpha)^{1/2} \exp(-\frac{E}{RT})$ 。

参考文献:

- [1]胡荣祖,史启祯. 热分析动力学. 2 版. [M]. 北京:科学出版社,2001.
- [2]陈镜泓,李传儒. 热分析的反应动力学[J]. 化学通报,1980(1):7-14.
- [3]陆振荣. 热分析动力学的新进展[J]. 无机化学学报,1998,14(2):119-126.
- [4]FLYNN J H. Non-isothermal kinetics: Some merits and limitations[J]. Thermochim Acta,1992,203:503-514.
- [5]BAGCHI T P, SEN P K. Kinetics of densification of powder compacts during the initial stage of sintering with constant rates of heating. A thermal analysis approach(II): Haematite compacts[J]. Thermochimica Acta,1981,51(2/3):175-189.
- [6]VYAZOVKIN S, WIGHT C A. Isothermal and non-isothermal kinetics of thermally stimulated reactions of solids[J]. Int Rev Phys Chem,1998,17(3):407-433.
- [7]FLYNN J H, WALL L A. A quick, direct method for the determination of activation energy from thermogravimetric data [J]. J Polym Sci PolLett,1966,4(5):323-328.
- [8]王映华. 草酸钙的热分析动力学研究[D]. 济南:山东大学,2007.
- [9]EIDER J P. The ' $E-\ln(A)-f(\alpha)$ ' triplet in non-isothermal reaction kinetics analysis[J]. ThermoChim Acta,1998(318):229-238.
- [10]VYAZOVKIN S, WIGHT C A. Model-free and model-fitting approaches to kinetic analysis of isothermal and nonisothermal data[J]. Thermochim Acta,1999,340-341:53-68.
- [11]OZAWA T. A new method of quantitative differential thermal analysis[J]. Bull Chem Soc Jpn,1965,38(11):1881-1886.
- [12]SHARP J H, WENTWORTH S A. Kinetic analysis of thermogravimetric data[J]. Analytical Chemistry, 1969,41(4):2060-2062.
- [13]COATS A W, REDFERN J P. Kinetic parameters from thermogravimetric data[J]. Nature,1964,201:68-69.
- [14]LOZANO R, ROMAN J, DE JESUS F, et al. Kinetic studies by DSC on the thermal decomposition of calcium oxalate [J]. Thermochimica Acta,1989,143:93-100.
- [15]刘智敏. 不确定度及其实践[M]. 北京:中国标准出版社,2000.

(责任编辑:殷丽莉)