

# 工业废弃物水氯镁石热分解行为与动力学研究

徐寒露, 董辉, 赵亮, 程道宽

(东北大学 冶金学院, 辽宁 沈阳 110819)

**摘要:** 为了确定水氯镁石热解行为和动力学参数,在不同升温速率下对其进行了热重分析.依据微商热重分析(DTG)和热重分析(TGA)曲线将水氯镁石分解分成第Ⅱ阶段(73.92~278.14 °C)、第Ⅲ阶段(278.14~540.27 °C)和第Ⅳ阶段(540.27~849.52 °C)3个主要的质量损失过程,并利用多阶段反应分离(K-K)法进一步划分DTG曲线重叠部分.通过XRD与傅里叶变换红外(FTIR)光谱分析热解产物,明确了水氯镁石的分解机理:脱水由Mg—O—H键断裂引发,而Mg—O键增强则促使水解反应发生,阻碍脱水.最终,采用Friedman法测定了子反应活化能,结合自定义反应函数与动力学补偿效应,构建了热解动力学模型.

**关键词:** 水氯镁石;脱水反应;热解;动力参数;热重分析

中图分类号: TQ 132.2 文献标志码: A 文章编号: 1005-3026(2025)03-0052-08

## Study on Thermal Decomposition Behavior and Kinetics of Industrial Waste Bischofite

XU Han-lu, DONG Hui, ZHAO Liang, CHENG Dao-kuan

(School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China. Corresponding author: DONG Hui, E-mail: Helenxululu@outlook.com)

**Abstract:** Thermogravimetric analysis was carried out at different heating rates to determine the pyrolysis behavior and kinetic parameters of bischofite. Based on the differential thermogravimetry (DTG) and thermogravimetric analysis (TGA) curves, the bischofite pyrolysis was divided into three main mass-loss processes, namely, stage II (73.92~278.14 °C), stage III (278.14~540.27 °C) and stage IV (540.27~849.52 °C). The multi-stage reaction separation (K-K) method was utilized to further divide the overlapping DTG curves. The pyrolysis products were analyzed by XRD and Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, and the pyrolysis mechanism of bischofite was clarified that the dehydration is triggered by the breakage of the Mg—O—H bond, while the enhancement of the Mg—O bond prompts the hydrolysis reaction and hinders the dehydration. Finally, the activation energy of the sub-reaction was determined by Friedman's method, and the pyrolysis kinetic model was constructed by combining the customized reaction function with the kinetic compensation effect.

**Key words:** bischofite; dehydration reaction; pyrolysis; kinetic parameters; thermogravimetric analysis

水氯镁石是盐湖工业在提取钾资源后形成的工业废弃物<sup>[1]</sup>.它是一种含结晶水的氯化镁( $MgCl_2 \cdot nH_2O$ )的固体矿物,每年因提取钾资源而形成的水氯镁石超8 000万t<sup>[2]</sup>.然而,在实际生产过程中水氯镁石的利用率很低,只有不到总废弃物质量的1%,导致保留在水氯镁石中有价值的

镁资源被浪费并作为废弃物排放<sup>[3]</sup>.因此,这种废弃物的排放严重影响了盐湖生态环境和化学组成的可持续发展.考虑到水氯镁石对环境的负面影响和其中留存的大量镁资源,回收水氯镁石废弃物是必然且有益的.

近年来,许多先进的技术如石灰乳沉淀法、

氢氧化钠沉淀法、氨沉淀法<sup>[4-8]</sup>被用于从水氯镁石中回收镁资源.这些方法中碱性沉淀剂的毒性、利用效率、杂质等问题都会影响到最终镁产品的品质.相比之下,热解法是一种很有潜力的水氯镁石处理方法.此技术具有产品分布广泛、环境影响小、操作简单等优点<sup>[9-10]</sup>.由于热解过程产生大量水蒸气和腐蚀气体,导致设备遭受严重腐蚀,影响设备的安全运行<sup>[11]</sup>,所以将水氯镁石热解直接应用于实际生产面临着巨大的挑战.这些问题主要源于对水氯镁石热解行为和动力学缺乏深入的研究.

热重分析方法可为研究热解过程提供定量求解的动力学参数<sup>[12-13]</sup>.这些动力学参数包括活化能、反应模型和指前因子.目前,研究人员已经利用热重分析方法研究了水氯镁石的热解过程和分解机理.Li等<sup>[14]</sup>利用热重分析(TGA)和X射线衍射(XRD)研究了不同温度、升温速率和环境气氛下的热分解机理与产物.Zhang等<sup>[15]</sup>采用XRD、热重分析-差示扫描量热(TG-DSC)和化学分析方法研究了水氯镁石的热解过程.结果表明,水氯镁石在300℃以下发生的是脱水反应,超过400℃则发生水氯镁石的水解反应.Huang等<sup>[16]</sup>利用热重分析实验将水氯镁石分解过程分为6个阶段.上述研究使用Doyle, Coats-Redfern和Malek方法对水氯镁石分解反应动力学进行研究.Doyle和Coats-Redfern方法是在单一升温速率下采用模型适配法求解动力学参数的方法.模型适配法求解动力学参数会受到反应模型和实验条件的影响.

无模型法在求解水氯镁石的热解动力学参数时发挥着有效且可靠的作用<sup>[17]</sup>.此方法的优势在于,即便在热解动力学模型未知的情况下,仍能准确获得动力学参数,并且已经广泛用于生物质热分解参数的计算<sup>[18]</sup>.水氯镁石的动力学参数计算主要使用模型适配法,且动力学参数来源于单一升温速率下的数据,这在理论计算上仍存在一定的局限性.因此,本文利用热重分析仪在5、10和15 K/min的升温速率下进行实验,采用无模型法中的Friedman微分法确定动力学参数,建立动力学方程.此外,本文还采用XRD和傅里叶变换红外光谱(FTIR)对水氯镁石热解产物进行了分析,以期进一步了解其热解机理.

## 1 实验和方法

### 1.1 原料准备

实验所用的水氯镁石原料购自中国青海西部镁业公司.原料是西部镁业在盐湖提取钾资源时,在蒸发池中形成的工业废弃物.采购的废弃物经烘箱干燥,研钵研磨至75 μm进行了电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-OES)分析,固体废物中MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O的质量分数为86.06%,其他杂质离子见表1.

表1 水氯镁石中主要杂质离子的质量分数  
Table 1 Mass fraction of major impurity ions in bischofite %

Ca <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Sr <sup>2+</sup>	Si <sup>4+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
0.162	0.0915	0.794	0.00355	0.00362	0.2682

### 1.2 热重分析

采用型号为SDT Q600的热重分析仪,考虑到颗粒尺寸对传热传质过程的影响,每次称量样品(3.5 ± 0.1) mg.基于工业上水氯镁石分解的实际条件,选择在纯氮气环境下进行分解反应的研究.为了减小分解反应中产生的气体产物(如H<sub>2</sub>O, HCl)对反应速率可能产生的分压影响,设定气体流量为100 mL/min,并分别以5、10、15 K/min的升温速率将样品从室温(25℃)加热至850℃.记录水氯镁石热分解过程中反应各阶段的起始、结束和峰值温度.以上的实验过程重复3次并取平均值,以确保实验结果的可靠性.

### 1.3 热解产物分析

为了进一步了解水氯镁石热分解机理,在热重分析实验的基础上,对各阶段的分解产物进行了XRD和FTIR分析.各阶段的分解产物与升温速率为5 K/min时热重分析实验所显示各阶段的结束温度相对应.这些阶段的产物通过管式炉焙烧法进行制备,管式炉升温速率设定为5 K/min,氮气作为保护气体.煅烧后的样品需多次恒质量处理,以确保各阶段的质量减少与热重分析结果相一致.然后,将样品冷却至室温,并进行XRD和FTIR分析.XRD分析采用型号为Bruker D8X的射线粉末衍射仪,扫描速率为12(°)/min,扫描范围为10° ~ 80°.FTIR分析采用型号为Shimadzu IR Prestige-21的红外光谱仪,扫描范围为400 ~ 5 500 cm<sup>-1</sup>.

## 1.4 动力学分析

一般的动力学方程可以用温度函数  $K(T)$  和转化率函数  $f(\alpha)$  的乘积来表示. 温度函数  $K(T)$  可用 Arrhenius 方程表示, 转化率函数  $f(\alpha)$  受热解反应模型的影响<sup>[19-20]</sup>. 水氯镁石热分解动力学方程式如下:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A e^{-\frac{E_a}{RT}} f(\alpha). \quad (1)$$

式中:  $E_a$  为活化能, J/mol;  $R$  为理想气体常数, J/(mol·K);  $A$  为指前因子, min<sup>-1</sup>;  $T$  为样品温度, K;  $\alpha$  为转化率.

一般来说, 动力学参数的计算方法主要有无模型法和模型适配法<sup>[10,13,21]</sup>. 采集不同升温速率下的热重数据是无模型法求解动力学参数所必需的. 此外, 无模型法的显著优势在于求解动力学参数时不需要对  $f(\alpha)$  作任何预先的假设, 有效避免了热解反应模型固定而导致动力学参数计算不准确的问题<sup>[17,22]</sup>. Vyazovkin 等<sup>[23]</sup> 建议动力学委员会 (ICTAC) 使用各种等转换方法进行热分析, 包括 Friedman, Flynn-Wall Ozawa (FWO), Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) 和其他方法. 与 FWO 和 KAS 方法相比, Friedman 方法在计算过程中没有对实验数据进行近似, 更加准确. Friedman 方法动力学参数计算如下<sup>[24]</sup>:

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{\alpha,i} = \ln(Af(\alpha)) - \frac{E_a}{RT_{\alpha,i}}. \quad (2)$$

式中,  $T_{\alpha,i}$  为不同升温速率条件下, 任意给定的转化率对应的温度值.

将任意转换率  $\alpha$  下的  $\ln(d\alpha/dt)_{\alpha,i}$  与  $1/T_{\alpha,i}$  作图,  $\ln(Af(\alpha))$  由拟合直线的截距得到; 活化能  $E_a$  由斜率得到. 在实际应用中, 结合动力学补偿效应和 Cai 等<sup>[25]</sup> 提出的自定义反应模型函数, 可以实现指前因子和反应模型的非线性拟合.

## 2 结果与讨论

### 2.1 水氯镁石的热重分析

水氯镁石在升温速率为 5, 10 和 15 K/min 时, 25 ~ 850 °C 的微商热重分析 (DTG)、差示热分析 (DTA)、热重分析 (TGA) 和转化率曲线见图 1. 如图 1a 和图 1b 所示, 由 DTG 曲线可知, 水氯镁石的分解过程被划分为 4 个阶段. 第 I 阶段 (25 ~ 73.92 °C), 主要是去除样品吸附的表面水, 这一过程使 DTG 曲线出现由样品吸水和蒸发引发的波动. 由热重 (TG) 曲线可见, 由于预先进行了样

品的干燥处理, 第 I 阶段的质量损失相对于其他阶段较小. 在分解过程中, 质量损失最大的阶段是分解的第 II 阶段 (73.92 ~ 278.14 °C), 质量损失率达到了 46.48%. 根据 Huang 等<sup>[16]</sup> 说明, 这阶段主要发生的是  $MgCl_2 \cdot nH_2O$  ( $n=4, 6$ ) 向  $MgCl_2 \cdot nH_2O$  ( $n=1, 2$ ) 的转化. 第 III 阶段 (278.14 ~ 540.27 °C), 质量损失率 53.78%. 如果在理论上第 III 阶段仅发生脱水反应, 则质量损失率为 53.2%. 实际质量损失率与理论值的偏差, 是因为  $MgCl_2 \cdot nH_2O$  ( $n=1, 2$ ) 在 250 °C 以上出现的不稳定分解, 导致了氯化氢气体脱除, 从而使得热解产物中出现了  $MgOHCl \cdot xH_2O$ <sup>[14-15]</sup>. 在第 IV 阶段 (540.27 ~ 849.52 °C), 质量损失率为 80.32%. 由 TG 曲线可见, 升温速率为 5 K/min、温度为 800 °C 时, 质量几乎不随温度变化, 这表明水氯镁石的分解基本完成. 由 DTA 曲线可见, 水氯镁石 3 个主要阶段的分解过程均属于吸热反应.

如图 1a 所示, 第 II 阶段的 DTG 曲线上有 3 个明显的峰值. 当升温速率为 5 K/min 时, 这 3 个峰值分别出现在 124.14, 156.76 和 221.40 °C. 2 个峰谷的值分别为 138.90 和 170.11 °C. 由于谷值未降至零, 说明在前面反应尚未完成之前就已经发生了新的反应<sup>[13]</sup>. 由此可见, 在第 II 阶段至少存在 3 个相互竞争的反应. 第 IV 阶段 DTG 曲线的 728.86 和 757.56 °C 两个峰值也涉及两个相互竞争的反应. 根据 Zhang 等<sup>[15]</sup> 和 Li 等<sup>[14]</sup> 的研究, 竞争反应是  $MgOHCl \cdot xH_2O$  的脱水反应和水解反应. 本文水解反应是指分解过程中产生挥发性氯化氢的反应.

水氯镁石的分解是一个多阶段的反应, 为了确定每个阶段的初始温度和结束温度, 图 1c 和图 1d 说明了初始温度和结束温度的确定方法 (以升温速率 5 K/min 为例). 初始温度的确定采用了 Liu 等<sup>[26]</sup> 提出的方法. 该方法是在 DTG 曲线峰值点  $A$  处画一条垂直线, 这条垂直线与 TG 曲线相交于点  $B$ , 点  $B$  处的切线与基线的交点  $C$  所对应的温度就是初始温度  $T_i$ . 第 II 阶段和第 IV 阶段的子反应分离, 采用了 Chen 等<sup>[27]</sup> 提出的 K-K 方法. 当 DTG 曲线展现出肩峰特征时, 对应的二次微分曲线 (DDTG) 达到一个局部的最小值时, 子反应便近似结束对应各阶段的结束温度  $T_e$ . 根据热重分析, 水氯镁石的分解主要发生在第 II 阶段、第 III 阶段和第 IV 阶段. 采用上述各阶段初始温度和结束温度区间的确定方法, 第 II 阶段被分为 3 个子反应, 即 II-1, II-2, II-3. 第 IV 阶段被分为 2 个

子反应,即IV-1和IV-2.表2列出了各阶段的初始温度 $t_i$ 、结束温度 $t_e$ 以及最大分解速率温度 $t_{max}$ 和最大分解速率 $k$ .各阶段的最大分解速率 $k$ 由DTG

曲线的峰值表示,这些峰值所对应的温度即为最大分解速率温度 $t_{max}$ ; $\beta$ 为升温速率.

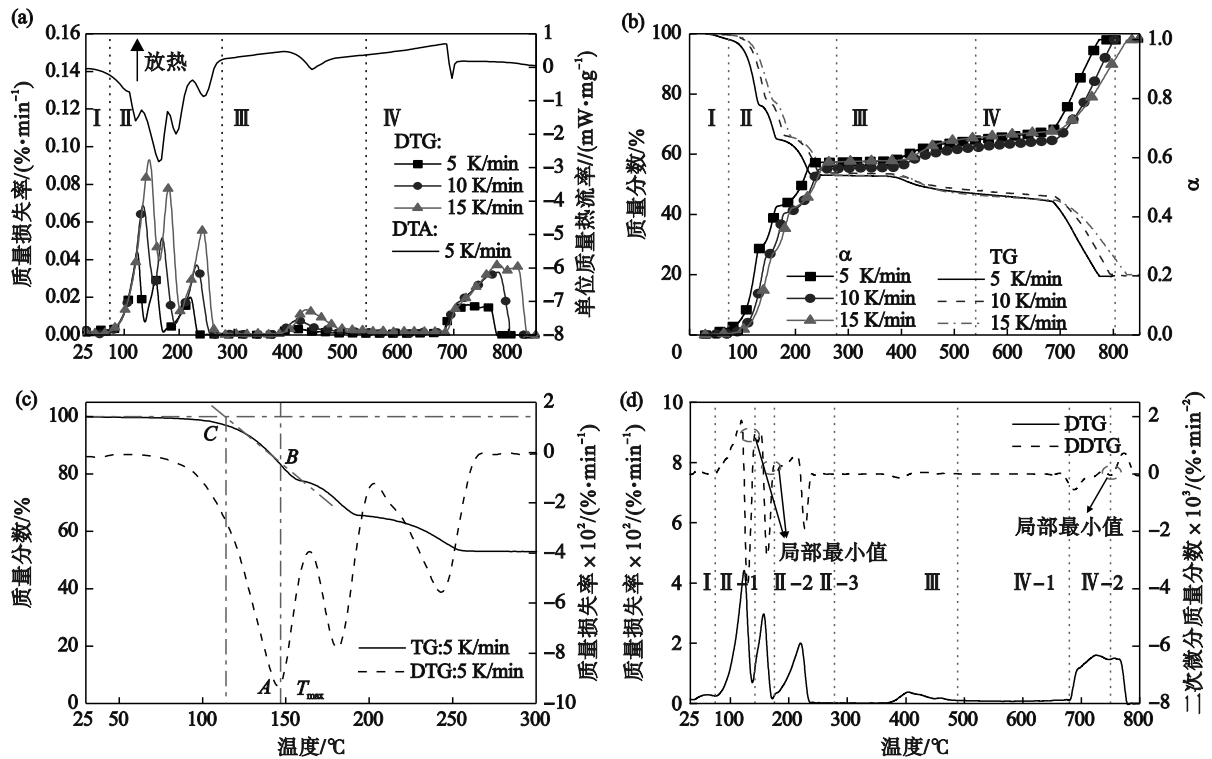


图1 水氯镁石的DTG,DTA和TG曲线

Fig. 1 DTG, DTA, and TG curves of bischofite

(a)—DTG曲线和DTA曲线;(b)—TG曲线;(c)—初始温度确定方法;(d)—结束温度确定方法.

表2 起始温度 $T_i$ ,结束温度 $T_e$ ,最大分解速率温度 $T_{max}$ ,最大分解速率 $k$ ,转化率 $\alpha$

Table 2 Initial temperature  $T_i$ , ending temperature  $T_e$ , and maximum decomposition rate temperature  $T_{max}$ , maximum decomposition rate  $k$ , and conversion rate  $\alpha$

II-1						III					
$\beta/(\text{K}\cdot\text{min}^{-1})$	$t_i/^\circ\text{C}$	$t_e/^\circ\text{C}$	$t_{max}/^\circ\text{C}$	$k/(\%\cdot\text{min}^{-1})$	$\alpha$	$\beta/(\text{K}\cdot\text{min}^{-1})$	$t_i/^\circ\text{C}$	$t_e/^\circ\text{C}$	$t_{max}/^\circ\text{C}$	$k/(\%\cdot\text{min}^{-1})$	$\alpha$
5	104.00	142.24	124.14	0.045	0.31	5	357.42	488.81	404.66	0.0041	0.65
10	114.09	161.81	133.46	0.069	0.31	10	369.44	527.70	413.82	0.0074	0.64
15	121.45	173.05	145.89	0.093	0.31	15	387.04	540.27	430.56	0.0130	0.65
II-2						IV-1					
$\beta/(\text{K}\cdot\text{min}^{-1})$	$t_i/^\circ\text{C}$	$t_e/^\circ\text{C}$	$t_{max}/^\circ\text{C}$	$k/(\%\cdot\text{min}^{-1})$	$\alpha$	$\beta/(\text{K}\cdot\text{min}^{-1})$	$t_i/^\circ\text{C}$	$t_e/^\circ\text{C}$	$t_{max}/^\circ\text{C}$	$k/(\%\cdot\text{min}^{-1})$	$\alpha$
5	142.24	174.84	156.76	0.030	0.44	5	671.27	750.14	728.86	0.016	0.91
10	161.81	202.33	170.66	0.053	0.43	10	682.11	776.96	766.17	0.032	0.90
15	173.05	213.60	181.52	0.078	0.44	15	684.91	803.78	782.74	0.037	0.92
II-3						IV-2					
$\beta/(\text{K}\cdot\text{min}^{-1})$	$t_i/^\circ\text{C}$	$t_e/^\circ\text{C}$	$t_{max}/^\circ\text{C}$	$k/(\%\cdot\text{min}^{-1})$	$\alpha$	$\beta/(\text{K}\cdot\text{min}^{-1})$	$t_i/^\circ\text{C}$	$t_e/^\circ\text{C}$	$t_{max}/^\circ\text{C}$	$k/(\%\cdot\text{min}^{-1})$	$\alpha$
5	174.84	239.45	221.40	0.020	0.59	5	750.14	796.55	757.56	0.015	0.99
10	202.33	262.29	233.88	0.037	0.57	10	776.96	823.04	778.71	0.033	0.99
15	216.60	278.14	243.64	0.056	0.59	15	803.78	849.52	815.77	0.036	0.99

## 2.2 XRD分析

为进一步探索水氯镁石的热解反应,在升温速率为5 K/min时,对不同预处理温度(142,175,

239,488,750,800 °C)下热解产物的XRD分析见图2.

预处理温度对应于表2中的结束温度.由图

2可知,当分解温度达到II-1阶段的结束温度,即142℃,此时的分解产物为 $\text{MgCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,表明水氯镁石( $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )在II-1阶段发生了脱水反应.然而,产物中仍然出现了 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的峰,这可能是由于产物在热处理或XRD测试过程中吸水所致.当热解温度升高至II-2阶段的结束温度175℃时, $2\theta$ 值在20°~45°之间的强度下降,这可能是由于 $\text{MgCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ( $n=4,6$ )分解为 $\text{MgCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ( $n=1,2$ )所致.当热解温度升至II-3阶段的结束温度239℃时, $2\theta$ 值在20°~45°之间的强度进一步减弱.同时, $2\theta$ 为15°和55°时, $\text{MgOHCl} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{MgOHCl}$ 的特征峰增强<sup>[16]</sup>.热解温度持续升高至III阶段的结束温度488℃时,结晶水的特征峰几乎消失,并在热解温度750℃后完全转化为最终产物 $\text{MgO}$ .

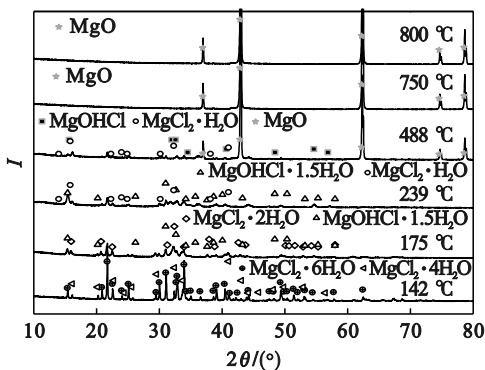


图2 水氯镁石热解产物的XRD谱

Fig. 2 XRD spectra of bischofite pyrolysis products

### 2.3 FTIR分析

利用FTIR分析各反应阶段官能团行为随温度的变化规律见图3.在3 725~3 000  $\text{cm}^{-1}$ 和1 638  $\text{cm}^{-1}$ 处O—H有2个特征波段.这些特征带属于不同的O—H基团.3 725~3 000  $\text{cm}^{-1}$ 波段与O—H伸缩振动有关,1 638  $\text{cm}^{-1}$ 波段与配位水的弯曲振动有关.1 051  $\text{cm}^{-1}$ 处的波段为 $\beta\text{Mg—O—H}$ 面内弯曲.同时, $\text{Mg—O}$ 的振动由608  $\text{cm}^{-1}$ 表示.

随着温度的升高,代表O—H的伸缩振动带宽度和配位水的弯曲振动峰逐渐减小,这主要是由于结晶水的去除.2 246  $\text{cm}^{-1}$ 对应的H—O—H峰直到750℃以上才完全消失,表明水氯镁石的脱水反应直到反应结束始终存在.结合热重分析和XRD分析,水氯镁石分解的II-1和II-2阶段脱水反应主要是 $\text{Mg—O—H}$ 中的Mg和O—H的分离导致的.这个过程中, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 分解为 $\text{MgCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ( $n=1,2$ ).在分解温度高于239℃之后,主要发生的是 $\text{MgCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ( $n=1,2$ )的脱水反

应.FTIR图谱在239℃以上,表现为 $\text{Mg—O—H}$ 面内弯曲和 $\text{Mg—O}$ 的峰强度变化不大.这说明在II-3阶段之后脱水反应中脱除结晶水的断键形式与II-1阶段和II-2阶段有所不同.这一现象在Song等<sup>[28]</sup>的研究中也得到了验证,因为前两个反应的 $\text{Mg—O}$ 键更长,所以需要更低的温度.而 $\text{MgCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ( $n=1,2$ )具有更紧密的 $\text{Mg—O}$ 键,水分子更难以被去除.因此,Pathak等<sup>[29]</sup>指出,在 $\text{MgCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ( $n=1,2$ )热解过程中更可能发生HCl的释放.这也解释了XRD图谱中在II-3阶段出现的 $\text{MgOHCl} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{MgOHCl}$ 的特征峰.此外,样品在2 350  $\text{cm}^{-1}$ 和1 401  $\text{cm}^{-1}$ 处存在C—O和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 峰,这是由空气中二氧化碳和水对样品的污染所导致的.

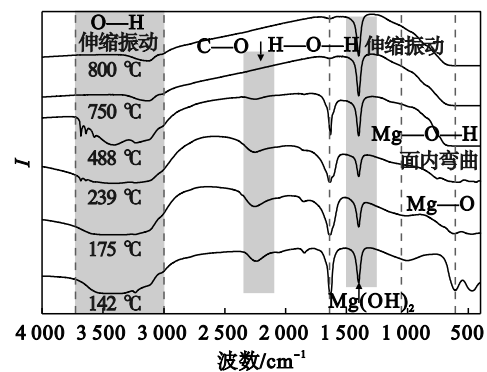


图3 水氯镁石热解产物的FTIR光谱

Fig. 3 FTIR spectra of bischofite pyrolysis products

### 2.4 水氯镁石热解行为

根据热重分析、热解产物XRD及FTIR表征确定热解3个主要阶段的反应机理见图4.由图4可知,脱水反应II-1阶段和II-2阶段在图1b中TG曲线上显示的质量损失率为34.72%,并伴随着3.83 mol的水脱除,且XRD光谱中观察到 $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,这些结果证明了在这个阶段发生了 $\text{MgCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ( $n=4,6$ )分解为 $\text{MgCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ( $n=1,2$ )的反应.在II-3阶段,热重曲线所显示的质量损失率为34.72%,脱除水5.24 mol.理论上,这一阶段应当观察到 $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 向 $\text{MgCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的转化.然而,XRD图谱中出现的 $\text{MgOHCl} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ 的特征峰以及红外光谱显示的 $\text{Mg—O}$ 键增强,这些都提示可能发生了水解平行反应.事实上,Xu等<sup>[30]</sup>和Jin等<sup>[31]</sup>的研究已经报道了这种平行反应,该阶段主要反应是 $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 去除少量的氯化氢后形成 $\text{MgOHCl} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ ,然后在 $\text{MgOHCl} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ 催化下进一步转化为 $\text{MgCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .在分解反应的III阶段,XRD图谱中出现 $\text{MgOHCl} \cdot$

0.3H<sub>2</sub>O 和 MgOHCl 的特征峰,这表明在此过程中, MgCl<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O (n=1) 发生水解反应, 释放出水分子和氯化氢气体. 最后在 IV-1 阶段和 IV-2 阶段中, 存在两种竞争反应, 主要对应于 MgOHCl·0.3H<sub>2</sub>O 和 MgOHCl 的水解生成氧化镁.

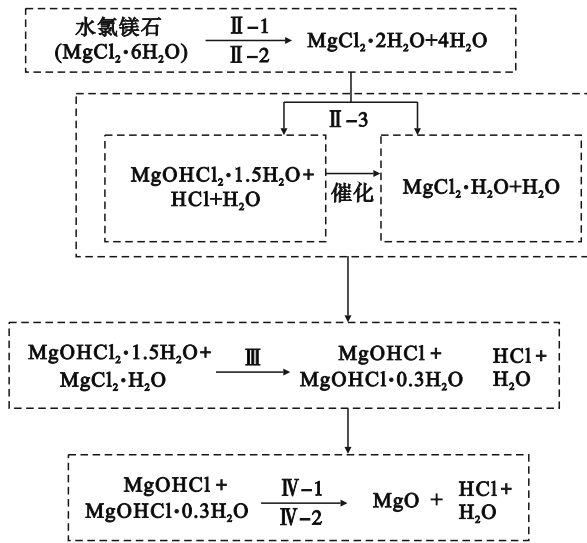


图 4 水氯镁石热解反应机理图

Fig. 4 Reaction mechanism scheme of bischofite pyrolysis

根据 K-K 法, 图 1 热重曲线呈现出的 3 个主要质量损失阶段被划分的 6 个子反应阶段, 通过

对产物 XRD 及 FTIR 分析确定了水氯镁石的分解行为. 下面对这 6 个阶段的反应动力学参数进行深入研究.

### 2.5 动力学参数的测定

根据图 1 中数据, 得出升温速率在 5, 10, 15 K/min, 转化率为 0.1~0.9 时 6 个子反应阶段活化能, 采用 Friedman 方法(式(2)), 结果见图 5. 由图 5 可以看出 6 个子反应阶段线性相关系数 R<sup>2</sup> 几乎总是大于 0.9. 除了 IV-1 阶段和 IV-2 阶段, 在转化率为 0.9 时相关系数 R<sup>2</sup> 小于 0.8. 另外, 6 个子反应的活化能 E<sub>a</sub> 随转化率 α 的变化存在波动, 说明水氯镁石在 6 个子反应中仍存在其他复杂的反应<sup>[32]</sup>. II-1 阶段, II-2 阶段和 II-3 阶段活化能 E<sub>a</sub> 随转化率 α 的增加而下降. 这种下降主要是因为挥发性水分在颗粒表面凝结, 水的凝结使颗粒表面温度升高, 进而使颗粒分解速度加快, 减少了活化能 E<sub>a</sub> 的大小. 第 III 阶段的活化能 E<sub>a</sub> 随转化率 α 呈先升高后降低的趋势. 在转化率 α 为 0.1~0.6 时, 活化能急剧增加, 达到 188.26 kJ/mol. 活化能的增加归因于水解反应为吸热反应<sup>[33]</sup>. 当转化率 α > 0.6 时, 活化能 E<sub>a</sub> 随着转化率 α 的降低而降低, 这主要归因于此阶段的部分脱水反应, 并与挥发性水凝结有关. IV-1 阶段和 IV-2 阶段的活化能 E<sub>a</sub> 随转化率 α 变化, 这归因于水解反应为吸热反应.

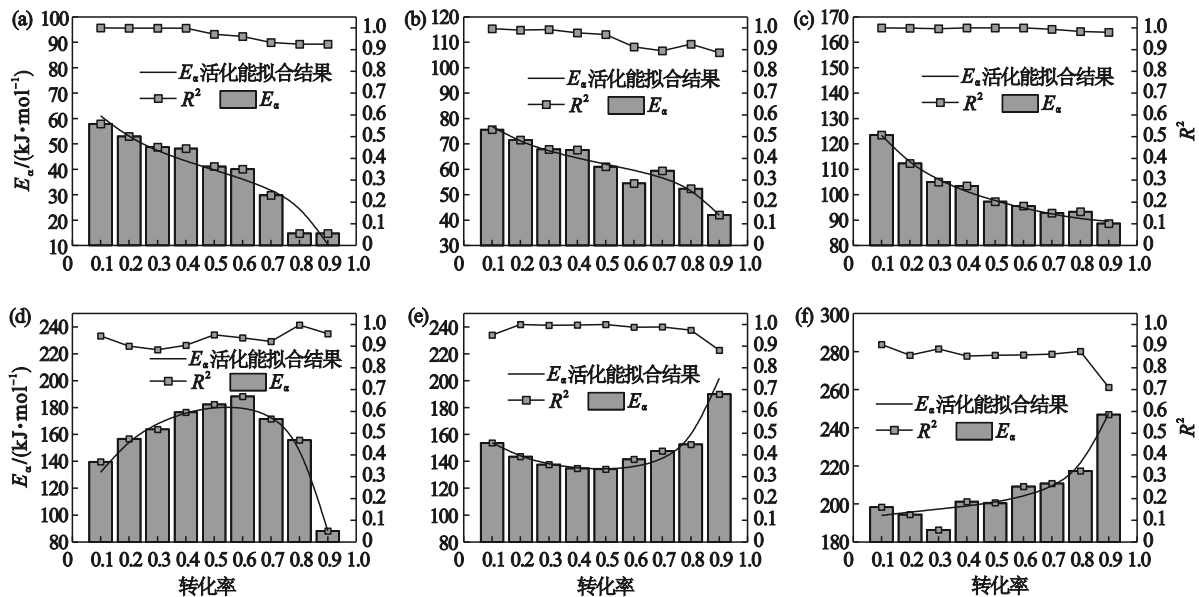


图 5 Friedman 方法计算的 E<sub>a</sub> 结果

Fig. 5 E<sub>a</sub> results calculated by the Friedman method

(a) — II-1 阶段; (b) — II-2 阶段; (c) — II-3 阶段; (d) — III 阶段; (e) — IV-1 阶段; (f) — IV-2 阶段.

根据 Friedman 方法计算, II-1 阶段, II-2 阶段和 II-3 阶段的平均活化能分别为 38.69, 61.34 和 94.63 kJ/mol. III 阶段, IV-1 阶段和 IV-2 阶段的平均活化能分别为 150.97, 141.9 和 207.21 kJ/mol.

表现为 II-1 阶段, II-2 阶段和 II-3 阶段的平均活化能低于 III 阶段、IV-1 阶段和 IV-2 阶段. 这是因为 III 阶段, IV-1 阶段和 IV-2 阶段发生的水解反应所需的能量是脱水所需能量的 2~3 倍. 根据

Luo 等<sup>[33]</sup>拟合的公式,建立活化能  $E_a$  与转化率的关系如下:

$$\left. \begin{array}{l} \text{II-1 阶段,} \\ E_a = 33.36 + 2.832\alpha/\ln\alpha - 12.09 \ln\alpha, \\ R^2 = 0.90. \end{array} \right\} \quad (3)$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{II-2 阶段,} \\ E_a = 57.59 + 1.935\alpha/\ln\alpha - 8.378\ln\alpha, \\ R^2 = 0.95. \end{array} \right\} \quad (4)$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{II-3 阶段,} \\ E_a = 86.29 - 0.1755\alpha/\ln\alpha - 16.16\ln\alpha, \\ R^2 = 0.95. \end{array} \right\} \quad (5)$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{III 阶段,} \\ E_a = 215.9 + 14.5\alpha/\ln\alpha + 36.2\ln\alpha, \\ R^2 = 0.98. \end{array} \right\} \quad (6)$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{IV-1 阶段,} \\ E_a = 115.6 - 9.888\alpha/\ln\alpha - 16.42\ln\alpha, \\ R^2 = 0.99. \end{array} \right\} \quad (7)$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{IV-2 阶段,} \\ E_a = 198 - 5.812\alpha/\ln\alpha + 1.837\ln\alpha, \\ R^2 = 0.93. \end{array} \right\} \quad (8)$$

根据式(2),对指前因子  $A$  和反应模型  $f(\alpha)$  进行评估.目前,大多数反应模型的确定采用主

图法.主图法的使用前提正如 Vyazovkin 等<sup>[23]</sup>提到的活化能  $E_a$  随着转化率  $\alpha$  的显著变化,导致指前因子  $A$  随着转化率  $\alpha$  显著变化.这将直接影响主图法判断反应模型的准确性.从活化能  $E_a$  的结果来看,以 IV-1 阶段为例,最大波动可达 67.68 kJ/mol.因此,有必要从实用的角度对主图法进行修正.本文中反应模型的确定是根据 Cai 等<sup>[25]</sup>建立的反应模型.

$$f(\alpha) = \alpha^m \times (1 - q \times \alpha)^n. \quad (9)$$

式中:  $m, n, q$  为常数;结合指前因子  $A$  与活化能  $E_a$  之间的动力学补偿效应,得到式(10).

$$\ln(Af(\alpha)) = a + b \times E_a + \ln(\alpha^m \times (1 - q \times \alpha)^n). \quad (10)$$

式中,  $a, b$  为常数.

实验数据采用 Friedman 方法进行处理,获取了不同转化率  $\alpha$  下的  $E_a$  和  $\ln(Af(\alpha))$  数据.为了更好地分析这些参数,如  $a, b, m, n, q$  的优化,采用了非线性回归分析.经过分析,各阶段的拟合结果如表 3 所示.

表 3 各阶段的拟合结果  
Table 3 Fit results for each stage

阶段	$a$	$b$	$m$	$n$	$q$	$R^2$
II-1	-4.602	0.3015	-0.4682	0.3184	-19.7600	0.9992
II-2	-0.553	0.2802	0.1906	0.2692	0.4812	0.9990
II-3	-2.077	0.2510	-0.0296	0.5817	0.4053	0.9801
III	-4.777	0.1592	-7.0710	1.9570	0.1473	0.9698
IV-1	-5.817	0.1662	0.9998	0.1769	0.9546	0.9991
IV-2	1.169	0.09708	-0.4701	0.9211	3.0000	0.9990

### 3 结 论

1) 根据 DTG 和 TG 曲线分析可知,水氯镁石的分解主要发生在第 II 阶段(73.92 ~ 278.14 °C)、第 III 阶段(278.14 ~ 540.27 °C)和第 IV 阶段(540.27 ~ 849.52 °C).应用 K-K 方法将有 DTG 曲线重叠的第 II 阶段和第 IV 阶段进一步划分.第 II 阶段被分为 3 个子反应 II-1, II-2, II-3 阶段,而第 IV 阶段则被分为 IV-1 和 IV-2 阶段.

2) 根据热重分析、热解产物的 XRD 及 FTIR 表征确定了 II-1 和 II-2 阶段发生了  $\text{MgCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n=4, 6$ ) 分解为  $\text{MgCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n=1, 2$ ) 的反应. II-3 阶段存在水解平行反应,表现为 XRD 图谱中出现的  $\text{MgOHCl} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$  的特征峰以及红外光谱显示的 Mg—O 键增强.在 III 阶段  $\text{MgCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n=1$ ) 发生水解反应,释放出水分子和氯化氢气

体. IV-1 和 IV-2 阶段两种竞争反应,主要对应于  $\text{MgOHCl} \cdot 0.3\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{MgOHCl}$  的水解生成氧化镁.

3) 应用 Friedman 方法确定了水氯镁石子反应的活化能  $E_a$ ,结果表明各子反应的活化能  $E_a$  随转化率  $\alpha$  的变化规律不同,表现为 II-1, II-2 和 II-3 阶段的平均活化能低于 III, IV-1 和 IV-2 阶段.此外,建立了活化能  $E_a$  和转化率  $\alpha$  的关系,并结合自定义反应函数与动力学补偿效应建立了动力学表达式.

#### 参考文献:

- [1] Zhou S Y, Zhou Y, Ling Z Y, et al. Modification of expanded graphite and its adsorption for hydrated salt to prepare composite PCMs [J]. *Applied Thermal Engineering*, 2018, 133:446-451.
- [2] Guo T J, Geng Y, Song X Q, et al. Tracing magnesium flows in China: a dynamic material flow analysis [J]. *Resources Policy*, 2023, 83:103627.
- [3] Yang Q Z, Gao X T, Fang L, et al. Controllable crystal growth of  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  hexagonal flakes and their surface

- modification using graft polymerization [J]. *Advanced Powder Technology*, 2021, 32(7):2634–2644.
- [4] Wu J, Sun Q, Lu J. Synthesis of magnetic core-shell  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{Mg}(\text{OH})_2$  composite using waste bischofite and its catalytic performance for ozonation of antibiotics[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2020, 8(5):104318.
- [5] Lin S N, Zhang T A, Fu D X, et al. Utilization of magnesium resources in salt lake brine and catalytic degradation of dye wastewater by doping cobalt and nickel [J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 270: 118808.
- [6] 徐徽, 蔡勇, 石西昌, 等. 水镁石制取高纯氧化镁的研究 [J]. 湖南师范大学自然科学学报, 2006, 29(1): 52–55. (Xu Hui, Cai Yong, Shi Xi-chang, et al. Study on preparation of high-purity magnesia from brucite [J]. *Journal of Natural Science of Hunan Normal University*, 2006, 29(1):52–55.)
- [7] 刘卫平, 徐徽, 程俊峰, 等. 底液对石灰水法制备氢氧化镁沉降性能的影响 [J]. 材料导报, 2012, 26(sup2): 313–316. (Liu Wei-ping, Xu Hui, Cheng Jun-feng, et al. Effects of base liquid on the settlement property of  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  prepared by lime method [J]. *Materials Reports*, 2012, 26(sup2): 313–316.)
- [8] Liu W P, Xu H, Shi X C, et al. Improved lime method to prepare high-purity magnesium hydroxide and light magnesia from bischofite [J]. *JOM*, 2019, 71(12): 4674–4680.
- [9] Giwa A S, Xu H, Wu J J, et al. Sustainable recycling of residues from the food waste (FW) composting plant via pyrolysis: thermal characterization and kinetic studies [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 180:43–49.
- [10] Siddiqi H, Biswas S, Kumari U, et al. A comprehensive insight into devolatilization thermo-kinetics for an agricultural residue: towards a cleaner and sustainable energy [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 310: 127365.
- [11] Zhang H B, Cao T F, Cheng Y. Synthesis of nanostructured  $\text{MgO}$  powders with photo luminescence by plasma-intensified pyrohydrolysis process of bischofite from brine [J]. *Green Processing and Synthesis*, 2014, 3(3):215–222.
- [12] Nasrullah A, Khan A S, Khan S Z, et al. Kinetics and thermodynamic study of calligonum polygonoides pyrolysis using model-free methods [J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2022, 160:130–138.
- [13] Liu H D, Xu G R, Li G B. Pyrolysis characteristic and kinetic analysis of sewage sludge using model-free and master plots methods [J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2021, 149:48–55.
- [14] Li P, Liu B X, Lai X, et al. Thermal decomposition mechanism and pyrolysis products of waste bischofite calcined at high temperature [J]. *Thermochimica Acta*, 2022, 710:179164.
- [15] Zhang Z M, Lu X C, Yan Y, et al. The dehydration of  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  by inhibition of hydrolysis and conversion of hydrolysate [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2019, 138:114–119.
- [16] Huang Q Z, Lu G M, Wang J, et al. Thermal decomposition mechanisms of  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{MgCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2011, 91(1):159–164.
- [17] Opfermann J R, Kaisersberger E, Flammersheim H J. Model-free analysis of thermoanalytical data-advantages and limitations [J]. *Thermochimica Acta*, 2002, 391(1–2): 119–127.
- [18] Da Silva J C G, Alves J L F, de Araujo Galdino W V A, et al. Pyrolysis kinetic evaluation by single-step for waste wood from reforestation [J]. *Waste Management*, 2018, 72: 265–273.
- [19] Raheem A, He Q, Ding L, et al. Evaluating performance of pyrolysis and gasification processes of agriculture residues-derived hydrochar: effect of hydrothermal carbonization [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 338:130578.
- [20] Alvarenga L M, Xavier T P, Barrozo M A S, et al. Determination of activation energy of pyrolysis of carton packaging wastes and its pure components using thermogravimetry [J]. *Waste Management*, 2016, 53: 68–75.
- [21] Cheng X X, Zhang M, Wang Z Q, et al. IR and kinetic study of sewage sludge combustion at different oxygen concentrations [J]. *Waste Management*, 2018, 74:279–287.
- [22] Liu H, Hong R, Xiang C L, et al. Thermal decomposition kinetics analysis of the oil sludge using model-based method and model-free method [J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2020, 141:167–177.
- [23] Vyazovkin S, Burnham A K, Criado J M, et al. ICTAC kinetics committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data [J]. *Thermochimica Acta*, 2011, 520(1/2):1–19.
- [24] Sun H M, Guo S, Chen S N, et al. Thermal behavior and decomposition mechanism of azobenzene by using kinetic calculation method and molecular dynamics simulation method [J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2022, 161: 447–453.
- [25] Cai J M, Liu R H. Kinetic analysis of solid-state reactions: a general empirical kinetic model [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2009, 48(6): 3249–3253.
- [26] Liu L Y, Pang Y H, Lyu D, et al. Thermal and kinetic analyzing of pyrolysis and combustion of self-heating biomass particles [J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2021, 151:39–50.
- [27] Chen R Y, Xu M J. Kinetic and volatile products study of micron-sized PMMA waste pyrolysis using thermogravimetry and Fourier transform infrared analysis [J]. *Waste Management*, 2020, 113:51–61.
- [28] Song X F, Wang J, Wang X T, et al. Preparation of anhydrous magnesium chloride from  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  II thermal decomposition mechanism of the intermediate product [J]. *Materials Science Forum*, 2005, 488/489:61–64.
- [29] Pathak A D, Nedeá S, van Duin A C T, et al. Reactive force field development for magnesium chloride hydrates and its application for seasonal heat storage [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2016, 18(23):15838–15847.
- [30] Xu J X, Li T X, Yan T S, et al. Dehydration kinetics and thermodynamics of magnesium chloride hexahydrate for thermal energy storage [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2021, 219:110819.
- [31] Jin M M, Sun Y Z, Li P, et al. The thermal decomposition study of  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \cdot 1,4\text{-C}_4\text{H}_8\text{O}_2$  [J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2015, 104:256–263.
- [32] Smeets B, Iype E, Nedeá S V, et al. A DFT based equilibrium study on the hydrolysis and the dehydration reactions of  $\text{MgCl}_2$  hydrates [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2013, 139(12):124312.
- [33] Luo L P, Zhang Z Y, Li C, et al. Insight into master plots method for kinetic analysis of lignocellulosic biomass pyrolysis [J]. *Energy*, 2021, 233:121194.