

# 升溫速率對礦物熱分解反應動力學之影響- 主導曲線模型應用初步研究

林書弘、鄧茂華

國立台灣大學地質科學所

## 摘要

本研究中，我們採用一種全新的主導曲線模型(Master Curve Model)分析三種礦物合成粉體的熱分解反應，並嘗試擬合出各反應之主導曲線以描述其反應過程之溫度、時間與反應歷程。主導曲線模型(Master Curve Model)是一個可以準確預測各種動力學反應變化的全新模型，只要由實際的實驗數據得到其反應的主導曲線，即可用來預測此種動力學反應變化的過程。實驗設計上，將方解石、膽礬和石膏等三種礦物合成粉體以幾組不同升溫速率加熱，並以主導曲線模型(MCM)擬合熱重分析資料而得出諸反應的主導曲線。根據主導曲線分析的結果，進一步探討主導曲線模型在預測礦物熱分解反應歷程上的準確性與其限制。理論上，主導曲線模型(MCM)應可以描述方解石、膽礬與石膏等合成粉體的熱分解反應之溫度、時間與反應變化量的函數關係，並預測這些熱分解反應之反應過程，然而實際上各種變因如升溫速率或顆粒徑大小均可能造成反應機制的差異以致於造成誤差。本研究初步結果顯示，石膏與方解石熱分解反應均無法得到較好的擬合曲線。膽礬三個階段的結晶水脫水反應擬合結果中，第一階段與第二階段反應無法得到較好的擬合結果；第三階段結晶水脫水反應則有較好的擬合結果；膽礬於570°C時發生的熱分解反應也顯示出無法得到較好的擬合結果。初步結果顯示，熱分解反應可能受溫度、時間以外的因素影響而導致其無法得到較好的擬合曲線。本研究為一初步研究，未來將針對其它礦物的動力學反應進一步探討主導曲線模型的適用性，並設計新的實驗方法以得到更好的擬合結果。

## 前言

主導曲線(MCM)是一個由一般化學反應動力學所推導出來的模型。同時主導曲線模型(MCM)也是本研究小組所發展出可能可以被廣泛應用到所有化學動力學反應的簡單模型。主導曲線模型已證實可以適用在微米級以及奈米級陶瓷燒結緻密化過程之描述。本研究中將討論主導曲線模型在礦物熱分解反應上的適用性以及其限制。在將 MCM 運用來分析更為複雜的反應之前，本研究先針對三種礦物的熱分解動力學反應來進行初步之可行性分析研究。透過熱分析以及主導曲線模型(MCM)擬合結果，進一步討論是否可以用主導曲線模型來描述其反應歷程以及其限制因素。實驗中礦物粉體之加熱分解反應之變化量則可以採用熱重分析儀(TGA)來記錄樣品之重量變化而獲得。

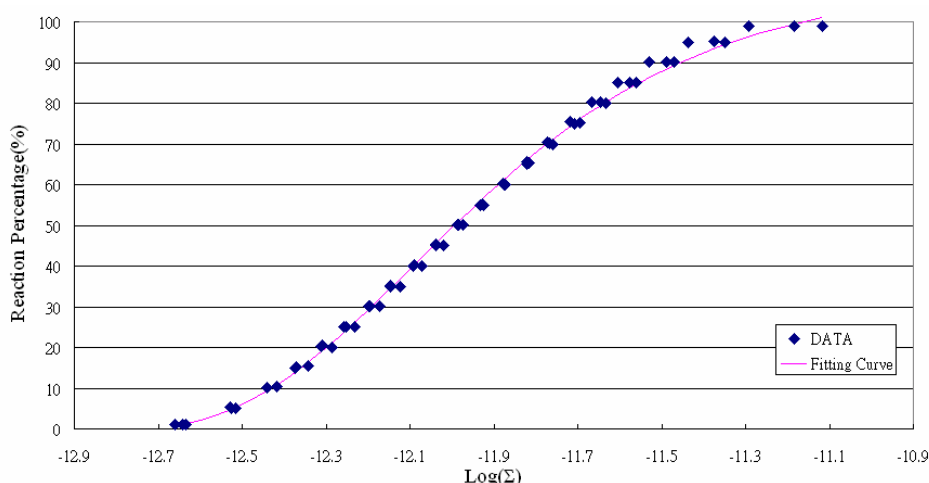
## 實驗方法

本研究工作採用方解石( $\text{CaCO}_3$ )、膽礬( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )、石膏( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )三種純度均大於 99%的合成粉體樣本作為測試材料。三種試樣粉體在加熱之後產生不同種類的反應。方解石( $\text{CaCO}_3$ )加熱後發生熱分解反應產生氣態產物 $\text{CO}_2$ 和固態產物 $\text{CaO}$ ；石膏( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )在加熱後僅發生單一階段結晶水脫水反應。膽礬( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )加熱後隨溫度逐漸升高依序發生三階段脫水反應，分別從 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 脫水成 $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ，第三階段脫水成無水膽礬( $\text{CuSO}_4$ )，並且在  $570^\circ\text{C}$  左右開始熱分解成固態產物 $\text{CuO}$ 和氣態產物 $\text{SO}_3$ 。

三種粉體均個別進行了各種不同升溫速率的熱分析實驗，以化學計量法將熱重分析資料轉換成反應改變量，並將其與時間、溫度變化代入主導曲線模型中以擬合出主導曲線。

## 實驗結果與討論

石膏與方解石的熱分解實驗中，石膏的結晶水脫水反應與方解石熱分解反應接無法得到較好的擬合結果。膽礬( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )的熱分解實驗中，將膽礬合成粉體以  $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 、 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 、 $7^\circ\text{C}/\text{min}$ 等三組不同的升溫速率加熱。膽礬加熱後隨溫度逐漸升高依序發生三階段脫水反應，分別從 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 脫水成 $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ，第三個階段則脫水成無水硫酸銅 ( $\text{CuSO}_4$ )，並且在  $570^\circ\text{C}$  左右開始第四個階段反應，即熱分解成固態產物氧化銅和氣態產物三氧化硫( $\text{SO}_3$ )。膽礬第一與第二階段結晶水脫水反應在其反應的溫度與時間上有部分重疊，故在此溫度時間範圍中，其熱重分析資料受到兩個不同的反應機制所影響，因此無法擬合。膽礬第三階段脫水反應熱重分析資料雖然擬合可得到一較佳之主導曲線(圖一)擬合結果，但其高溫部分反應資料偏移較低溫為明顯。膽礬於  $570^\circ\text{C}$  時發生的熱分解反應也無法得到較好的擬合曲線。



圖一、膽礬以  $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 、 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 、 $7^\circ\text{C}/\text{min}$  三組不同的升溫速率之熱重分析資料所得之擬合結果。縱軸為反應變化百分比，橫軸為  $\text{Log}(\Sigma)$ ， $\Sigma$  為一溫度時間函數。

理論上，主導曲線模型對於單一反應機制的動力學反應過程應可以得到很好的擬合結果，但是從石膏與方解石的分析結果看來，顯然有其他因素對反應速率有所影響。膽礬第三階段結晶水脫水反應與其它幾個反應比較之下可以得到較好的擬合結果，但是初步結果顯示溫度較高時擬合結果與資料點的偏移較為明顯。石膏、方解石與膽礬之擬合結果亦皆顯示此一現象。主導曲線無法成功擬合的可能原因很多，例如升溫速率以及粉體顆粒徑大小所造成。粉體顆粒中可能造成局部性氣體無法逸散出來的現象，因此粉體顆粒徑越大可能造成顆粒內部與表面反應速率應有所差異。因此未來可進一步設計不同顆粒徑粉體配合等溫加熱歷程之分解實驗以降低此兩因素造成的誤差，而得到更好的主導曲線。

## 結論

本次研究過程中首度將主導曲線模型用於礦物的熱分解反應分析。透過主導曲線模型擬合結果發現在石膏、方解石與膽礬合成粉體的分解反應過程中，除膽礬第三皆脫水反應以外，均無法得到較好的擬合結果。分析資料也顯示高溫時擬合結果與資料點的偏差較明顯。在未來研究中可進一步針對不同顆粒徑與等溫加熱歷程之熱分解反應進行討論。透過等溫加熱將可能減少部分升溫速率與溫度所造成的差異而得到較佳的擬合結果。如此則可能將主導曲線模型更準確應用於礦物的分解反應分析預測，甚而進一步推廣至其它動力學反應之分析研究。

## 參考文獻

1. Avrami M. (1939) " Kinetics of Phase Change. I," Journal of Chemical Physics, Vol. 7, p.1103-1112.
2. Avrami M. (1940) " Kinetics of Phase Change. II," Journal of Chemical Physics, Vol. 7, p.1103-1112.
- 3.梁家豪 (2003)，三種分析反應動力學及燒結資料的新方法。台灣大學地質科學系研究所碩士論文，共 159 頁。
- 4.吳慶豐，鄧茂華 (1999) 微細顆粒陶瓷粉末之主導燒結曲線。化工冶金 [ Engineering Chemistry & Metallurgy(china) ] 第 20 卷增刊， p.401-404。
- 5.陳英田 (2000) 數種常見氧化物陶瓷之主導燒結曲線及其應用。國立台灣大學地質科學系研究所碩士論文，共 112 頁。