

④ 265-269

均匀棒状过氧化氢合碳酸钠制备及非等温热分解动力学

吴淑荣*

0614.112

(西北大学应用化学研究所热化学研究室, 西安 710069)

本文制备了均匀棒状过氧化氢合碳酸钠, 化学分析确定其组成为 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}_2$, 用 DTA-TG-DTG 技术并辅以 X-ray 分析研究了它在静态空气、流动氧气和流动氮气气氛中的非等温热分解过程及动力学。

关键词:

均匀棒状过氧化氢合碳酸钠

热分解过程

非等温热分解动力学

棒状

过氧化氢合碳酸钠因具有漂白、消毒和供氧等性能而得到广泛应用。它的热行为研究也随之引起了人们关注。Dantinne 等^[1]用 DTA、TG 和量热计等技术测定了 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}_2$ 中 Na_2CO_3 与 H_2O_2 间的键能。Galwey 等^[2]用等温法在真空下求得了 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}_2$ 热分解动力学方程及表观活化能。本文研究了文献尚未报道的在静态空气、流动氧气和流动氮气气氛中均匀棒状过氧化氢合碳酸钠的非等温热分解动力学。

1 实验部分

1.1 均匀棒状过氧化氢合碳酸钠制备

将 Na_2CO_3 (A. R.) 溶液在低于 15°C 和强烈搅拌下, 按 $\text{Na}_2\text{CO}_3 : \text{H}_2\text{O}_2 = 1 : 1.5$ 摩尔比例把 H_2O_2 (A. R.) 溶液快速地加入 Na_2CO_3 溶液中, 得到的晶体抽滤并先后用乙醇、乙醚洗涤, 于 30°C 空气中干燥, 即可得到白色疏松状的均匀棒状过氧化氢合碳酸钠粉晶, 其尺寸约 $40 \times 3 \times 3 \mu\text{m}$, 如图 1 所示。

1.2 组成分析

H_2O_2 测定采用碘量法^[3]; CO_3^{2-} 采用盐酸滴定法; Na_2O 采用 CO_3^{2-} 被测后的混合液蒸发至干并在 400°C 灼烧至恒重, 以 NaCl 形式称量换算为 $\text{Na}_2\text{O}(\%)$ 。组成分析结果($\%$): Na_2O 39.86 (39.48), CO_2 27.90 (28.03), H_2O_2 32.26 (32.48), 括号内为按拟定 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot$

图 1 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}_2$ 的 SEM 照片Fig. 1 SEM photograph for $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}_2$

收稿日期: 1996-09-03. 收修改稿日期: 1997-04-30.

* 通讯联系人.

第一作者: 吴淑荣, 女, 55 岁, 副研究员, 研究方向: 无机材料热化学.

表1 均匀棒状过氧化氢合碳酸钠热分解的特征数据

Table 1 Characteristic Data of Thermal Decomposition for Uniform Rodlike $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}_2$

atmosphere	sample weight (mg)	heating rate ($^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$)	DTA peak ($^{\circ}\text{C}$)	TG ($^{\circ}\text{C}$)	DTG peak ($^{\circ}\text{C}$)	weight loss (mg)		$E(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$ (average value)	
						found	calc.	Reich method	Kissinger method
static air	10.09	1	110-(125)-132	101-137	127	3.14	3.28		
	10.10	2	120-(141)-145	107-148	139	3.17	3.28	83	78
	9.19	5	134-(154)-168	122-174	154	2.98	2.98		
	9.31	10	139-(166)-240	128-271	167	3.03	3.02		
oxygen flow 350 ml $\cdot$ min $^{-1}$	10.05	1	109-(126)-131	97-132	125	3.16	3.26		
	10.18	2	122-(139)-144	99-150	139	3.20	3.31	75	82
	10.10	5	132-(154)-168	104-168	153	3.30	3.29		
	10.12	10	138-(163)-197	111-213	164	3.20	3.29		
nitrogen flow 350 ml $\cdot$ min $^{-1}$	10.10	1	110-(126)-132	101-134	127	3.18	3.29		
	10.11	2	110-(139)-146	108-150	139	3.18	3.29	80	84
	10.13	5	133-(154)-167	122-172	154	3.19	3.29		
	10.08	10	139-(165)-206	131-212	166	3.25	3.27		
average values under 3 atmospheres								79	81

$$\ln(T^2/\beta) = \ln(E/R) - \ln A + E/RT_s \quad (4)$$

和利用 TG 数据通过 Reich 非机理方程。

$$E = \frac{2.33R \log[(\beta_2/\beta_1)(T_1/T_2)^2]}{(1/T_1) - (1/T_2)} \quad (5)$$

表2 常用机理函数 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}_2$ 热分解表观活化能 $E(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$ 和相关系数 r Table 2 Commonly Adopted Mechanism Functions, Apparent Activation Energies (E , $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ and Regression Coefficient (r) for Thermal Decomposition of Uniform Rodlike $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}_2$

mechanism functions		activation energies, E			Average values	
symbol	integral forms $g(\alpha)$	static air	O ₂ flow	N ₂ flow	E	r
		$\beta = 2^{\circ}\text{C}/\text{min}$	$\beta = 2^{\circ}\text{C}/\text{min}$	$\beta = 2^{\circ}\text{C}/\text{min}$		
		$\alpha = 0.02-0.98$	$\alpha = 0.1-0.99$	$\alpha = 0.07-0.97$		
D_1	α^2	373.5	318.7	350.8	348	0.9717
D_2	$\alpha + (1-\alpha)\ln(1-\alpha)$	409.4	354.8	386.7	384	0.9779
D_3	$[1 - (1-\alpha)^{1/3}]^2$	459.7	403.5	434.4	433	0.9829
D_4	$(1-2\alpha/3) - (1-\alpha)^{2/3}$	425.7	370.7	402.2	400	0.9801
F_1	$-\ln(1-\alpha)$	255.0	225.3	240.3	240	0.9827
A_2	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$	124.2	109.3	116.8	117	0.9819
A_1	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/3}$	80.5	70.8	75.6	76	0.9807
R_2	$2[1 - (1-\alpha)^{1/2}]$	224.1	186.4	202.1	201	0.9806
R_3	$3[1 - (1-\alpha)^{1/3}]$	226.5	198.4	213.8	213	0.9823

分别求得表观活化能平均值(见表1)与由机理方程(3)求得表观活化能平均值(见表2)彼此接近的那个机理函数,即为所求的热分解机理函数。显见,均匀棒状 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}_2$ 非等温热分解过程服从 $[-\ln(1-\alpha)]^{1/3} = kt$ 动力学方程。

为了进一步验证已求得平均活化能值 $76 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和动力学方程 $[-\ln(1-\alpha)]^{1/3} = kt$ 的可靠性, 我们先采用转变率 α 变化对活化能影响较小的所谓等转变率法^[9]求得活化能, 其平均值 $87 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 与 $76 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 大致接近; 后又根据不受实验条件影响的所谓标准作图法^[10], 即以 $Z(\alpha) (=f(\alpha) \cdot g(\alpha))$, $f(\alpha)$ 为机理函数微分形式) 对 α 作出对应于各机理函数的标准曲线, 如图 3 所示, 再以氮气氛 $\beta = 5^\circ \text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的 TG-DTG 实验数据和等转变率法求得的活化能值通过 $Z(\alpha) (=d\alpha/dt \cdot \beta^{-1} \cdot [f(x) \cdot T])$ 对 α 作图, 以实点表示也绘于图 3。依 $Z(\alpha) = d\alpha/dt \cdot \beta^{-1} \cdot [f(x) \cdot T] = f(\alpha) \cdot g(\alpha)$ 的关系^[9,10], 图 3 中实点与 A_3 曲线基本重合, 这就进一步证实了 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}_2$ 在非等温条件下的热分解过程服从 $[-\ln(1-\alpha)]^{1/3} = kt$ 动力学方程。与文献^[1]在真空下用等温法得到的热分解动力方程 $[1 - (1-\alpha)^{1/2}]^{1/2} = k(t - t_0)$ 和活化能值 $121 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 不同, 可能是由于实验样品粒度和形态以及实验条件不同所致。

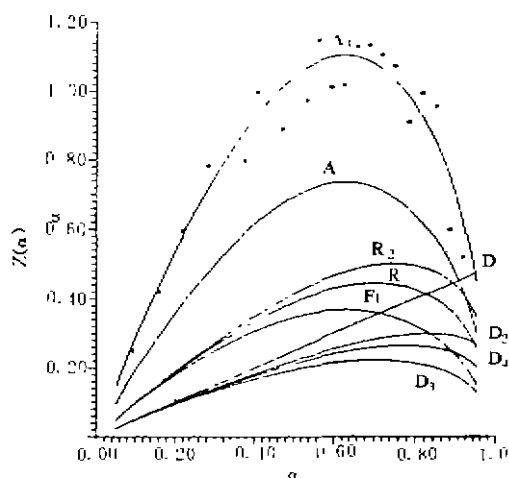


图 3 $Z(\alpha)$ 标准曲线及 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}_2$ 实验数据 (•)

Fig. 3 Master curves of $Z(\alpha)$ and experimental data for $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}_2$

参 考 文 献

- [1] Dantonne, P.; Heyez, S.; Kohler, M. J. *Calorimet. Anal. Therm.*, (C. R.), **1976**, **28**, 9.
- [2] Galwey, A. K.; Hood, W. J. *J. Phys. Chem.*, **1979**, **83**, 1810.
- [3] Pietrzyk, D. J.; Frank, C. W. *Analytical Chemistry*, Second Edition; Academic Press; New York, **1979**, 648.
- [4] Partington, J. R.; Farhallah, A. H. *J. Chem. Soc.*, **1950**, 1934.
- [5] 熊为森、吴淑华、孟 艳. 化学学报, **1987**, **45**(5), 426.
- [6] Satava, V. *Thermochim. Acta*, **1971**, **2**, 423.
- [7] Gadalla, A. M. *Thermochim. Acta*, **1984**, **74**, 255.
- [8] Gadalla, A. M. *Thermochim. Acta*, **1985**, **95**, 179.
- [9] Malek, J. *Thermochim. Acta*, **1992**, **200**, 257.
- [10] Criado, J. M.; Malek, J.; Ortega, A. *Thermochim. Acta*, **1989**, **147**, 377.

PREPARATION AND KINETICS OF NON-ISOTHERMAL DECOMPOSITION FOR UNIFORM RODLIKE SODIUM CARBONATE PERHYDRATE

Wu Shurong

(Thermochemical Research Laboratory, Institute of Application Chemistry, northwest University, Xian 710069)

Uniform rodlike sodium carbonate perhydrate (1) was prepared and characterized by chemical analysis, its elemental component has the formula of $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}_2$. Thermal decomposition process and kinetics of non-isothermal decomposition for (1) in air, oxygen and nitrogen atmospheres were studied using DTA-TG-DTG and X-ray analysis techniques.

Keywords: uniform rodlike sodium carbonate perhydrate thermal decomposition process
kinetics of non-isothermal decomposition