

Mg-Al 복합 황산염 수화물의 열분해 속도

박홍채 · 오기동
부산대학교 무기재료공학과
(1987년 4월 7일 접수)

Kinetics of the Thermal Decomposition of Mg-Al Sulfate Hydrate

Hong-Chae Park and Ki-Dong Oh
Dept. of Inorganic Mat. Eng., Pusan National University
(Received April 7, 1987)

요 약

비등온적 열중량법으로 Mg-Al 복합 황산염 수화물의 열분해에 대한 속도론적 연구를 행하였다. 23 수염의 탈수반응은 50°~400 °C의 온도 범위에서 10 수염을 거쳐서 무수황산염, $MgAl_2(SO_4)_4$ 로 진행하며, 이 무수염의 탈황산 반응은 650°~970 °C 사이에서 2 단계로 일어난다. $MgAl_2(SO_4)_4 \cdot 23H_2O$ 와 $MgAl_2(SO_4)_4 \cdot 10H_2O$ 의 탈수 및 $MgAl_2(SO_4)_4$ 와 $MgSO_4$ 의 분해를 위한 활성화 에너지는 각각 4.9, 16.6, 10.5, 4.5 kcal/mole 이다. 또한 이들 4 단계의 분해반응은 각각 Jander 식, 2차원적 확산모델, contracting volume 및 contracting area 모델에 의해서 지배된다.

ABSTRACT

Kinetic studies were made on the thermal decomposition of hydrated magnesium aluminum double sulfate by a nonisothermal TG method.

Thermal analyses of the dehydration of tricosahydrate showed that the reaction proceeded via decahydrate to the anhydrous $MgAl_2(SO_4)_4$ in the range 50° to 400°C. Decomposition of $MgAl_2(SO_4)_4$ occurred as the two-step between 650° and 970°C. Dehydration of $MgAl_2(SO_4)_4 \cdot 23H_2O$ and $MgAl_2(SO_4)_4 \cdot 10H_2O$ followed a Jander equation with an activation energy of 4.9 kcal/mole and a 2D diffusion controlled with an activation energy of 16.6 kcal/mole, respectively. $MgAl_2(SO_4)_4$ fitted the contracting volume model with an activation energy of 10.5 kcal/mole, and $MgSO_4$ fitted a contracting area model with an activation of 4.5 kcal/mole.

1. 서 론

활성화 스피넬($MgAl_2O_4$) 분체의 제조를 위한 중요 한 출발물질인 Mg-Al 황산염의 열분해 반응에 대한 보고¹⁻³⁾는 다소 있으나 이에 대한 속도론적 연구는

거의 없는 것 같다.

고체의 열분해 속도는 일반적으로 일정한 온도, T 와 압력, P 하에서 시간, t의 함수로서 반응된 물질의 분율, α 를 측정함으로써 연구된다. 반응기구는 실험 데이터와 속도식을 비교함으로써, 활성화 에너지와

빈도인자는 여러 온도하에서 얻은 데이터를 Arrhenius plot 함으로써 결정된다.

Skramovsky⁴⁾가 속도론적 데이터 연구를 위한 TG 곡선의 이용 가능성을 제시한 이래 TG 측정으로부터 속도 데이터를 수학적으로 계산하는 여러 방법⁵⁾이 제시되었다. 이러한 방법들의 대부분은 열분해 반응이 다음과 같이 표현되는 전형적인 반응 속도식에 따른다는 가정에 근거하고 있다.

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(1-\alpha)^n \quad \dots\dots\dots(1)$$

여기서 α 는 물질의 반응율이고 t 는 시간, k 는 속도 상수, 그리고 n 은 반응차수이다. 그러나 많은 경우에서 실질적인 속도식은 매우 복잡하다. 따라서 Zsakó⁶⁾는 식(1)의 일반형인 식(2)를 유도하였다.

$$\frac{d\alpha}{dt} = k\alpha^a(1-\alpha)^b \quad \dots\dots\dots(2)$$

여기서 a, b 는 실험상수이다.

한편 Satava와 Skvára⁷⁾는 반응기구에 관한 보다 많은 정보를 제공하고 TG곡선의 계산을 간단히 하기 위하여 Zsakó의 방법을 일반화시켰으며, Freeman과 Carroll⁸⁾은 미분방정식 (1)의 해를 구하기 위한 미분법을 유도하였다.

본 연구에서는 Mg-Al 복합 황산염 수화물의 열분해 반응을 비등온적이고 연속적으로 취급하여 Satava와 Skvára의 해법과 Freeman과 Carroll의 미분법을 이용하여 합당한 반응기구를 규명하고 반응속도를 제시 하고자 시도하였다.

2. 반응해석

등온조건하에서 고체의 열분해 속도는 일반적으로

$$\frac{d\alpha}{dt} = kf(\alpha) \quad \dots\dots\dots(3)$$

로 표현된다. 여기서 $f(\alpha)$ 는 반응기구에 의존하고 k 는 속도상수이다. k 의 온도 의존도는 다음의 Arrhenius 식으로 나타낼 수 있다.

$$k = Z\exp(-E/RT) \quad \dots\dots\dots(4)$$

여기서 E 는 활성화 에너지이고, Z 는 빈도인자이다.

TGA조건하에서 계의 온도는

$$dT = q \cdot dt \quad \dots\dots\dots(5)$$

에 의해서 직선적으로 증가한다. 여기서 q 는 가열속도이다. 식(3), (5)를 식(4)에 대입하면 식(6)을 얻게된다.

$$\frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{Z}{q} \exp(-E/RT) dT \quad \dots\dots\dots(6)$$

이 식의 적분은 TG곡선에 해당한다.^{6,7)} 만약 함수 $f(\alpha)$ 를 안다면 좌변을 적분하여 새로운 함수 $g(\alpha)$ 로 둘 수 있다. 또한 활성화 에너지 E 를 안다면 우변 역시 T 에 대하여 적분할 수 있다. 따라서 식(6)의 적분형인 식(7)을 얻을 수 있다.

$$g(\alpha) = \frac{ZE}{Rq} p(x) \quad \dots\dots\dots(7)$$

함수 $p(x)$ 는

$$p(x) = \frac{e^{-x}}{x} - \int_x^\infty \frac{e^{-u}}{u} du \quad \dots\dots\dots(8)$$

로 정의되며 여기서 $u = E/RT$ 이고 $x = E/RT_0$ 이며 T_0 는 반응을 α 에서의 온도이다. Doyle⁹⁾와 Zsakó는 이 함수를 도표화 시켰다. 식(7)의 양변에 \log 를 취하면

$$\log \frac{ZE}{Rq} = \log g(\alpha) - \log p(x) = B \quad \dots\dots\dots(9)$$

가 된다. 여기서 B 는 화합물의 성질과 가열속도에 의존하고 반응온도에는 무관하다.^{6,7)} 식(1), (2)가 열분해를 단지 대수적으로 표현하는데 반하여 함수 $g(\alpha)$ 는 반응기구에 대한 속도식에 해당한다. Satava와 Skvára는 고체의 열분해 기구에 가장 근접하는 속도식에 대하여 $\log g(\alpha)$ 값을 계산하여 도표화 시켰으며, 이때 이들이 사용한 α 함수는 Table 1과 같다.

미분방정식 (1)의 해를 구하기 위하여 Freeman과 Carroll의 미분법이 가장 널리 이용된다. 식(4)의 k 를 식(1)에 대입하면

$$\frac{d\alpha}{dt} = Z\exp(-E/RT)(1-\alpha)^n \quad \dots\dots\dots(10)$$

이 된다. 식(10)의 dt 에 식(5)를 대입하면 다음의 식(11)을 얻을 수 있다.

Table 1. Kinetic Equations

Function	Equation
D ₁	$\alpha^2 = kt$
D ₂	$(1-\alpha) \ln(1-\alpha) + \alpha = kt$
D ₃	$[1 - (1-\alpha)^{1/3}]^2 = kt$
D ₄	$(1 - 2/3\alpha) - (1-\alpha)^{2/3} = kt$
F ₁	$-\ln(1-\alpha) = kt$
A ₂	$\sqrt{-\ln(1-\alpha)} = kt$
A ₃	$\sqrt{-\ln(1-\alpha)^3} = kt$
R ₂	$1 - (1-\alpha)^{1/2} = kt$
R ₃	$1 - (1-\alpha)^{1/3} = kt$

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{Z}{q} \exp(-E/RT) (1-\alpha)^n \dots\dots(11)$$

양변에 \ln 를 취하면

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dT}\right) = \ln\frac{Z}{q} - \frac{E}{RT} + n \ln(1-\alpha) \dots\dots(12)$$

가 된다. 미분하면

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dT}\right) = -\frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T} + n [d \ln(1-\alpha)] \dots\dots(13)$$

가 되고, 양변을 $d[\ln(1-\alpha)]$ 로 나누면

$$\frac{d \ln\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)}{d \ln(1-\alpha)} = -\frac{E}{R} \left[\frac{d \frac{1}{T}}{d \ln(1-\alpha)} \right] + n \dots\dots(13)$$

이 되어

$$y = -\frac{E}{R} x + n \dots\dots(15)$$

의 단순형으로 나타낼 수 있다. 식(15)는 보통 x 에 대하여 y 를 plot 함으로써 나타내고 활성화 에너지, E 는 직선의 기울기로부터 구한다. 또한 반응차수, n 의 값은 절편으로부터 결정된다.

3. 실험순서

1급의 황산마그네슘, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ (katayama 화학)와 특급의 황산알루미늄, $Al_2(SO_4)_3 \cdot 16 \sim 18 H_2O$ (Shinyo 고순도 화학)의 시약을 사용하여 $MgO/Al_2O_3 = 1$ (몰비)이 되게 0.5 mol/l의 혼합수용액을 만들고 40°C에서 진공 건조시킨 후 대기중에서 충분히 흡습시켜서 수화물 상태의 시료를 얻었다. 체가름하여 200~270 mesh의 분체 15~20 mg을 평량하여 지름 5 mm 높이 3 mm 크기의 백금도가니에 분말상태로 담고 TG-DTA (Rigaku 社)를 사용하여 유동하는 공기중에서 승온속도 5°C/min으로 실온에서 1300°C까지 가열하면서 온도 변화에 따른 무게의 감량을 연속적으로 측정하였다. 유동공기 분위기하에서 황산염의 생성가스 분압은 0에 가깝다.

TG곡선을 온도구간 5°C로 세분하여 이에 해당하는 무게의 변화를 Freeman과 Carroll의 미분식을 프로그래밍¹⁰⁾ 시킨 퍼스널 컴퓨터(삼성, SPC-1000)에 입력하여 반응분율, α 와 활성화 에너지, E 및 반응차수, n 을 통계적으로 구하였다. 각 단계에서의 전 반응분율을 α 값 0.05구간으로 나누고 이에 해당하는 온도, T_n 를 TG곡선으로부터 읽어, T_n 에 대하여 여러 속도과정(Table 1)에 대한 Satava와 Skvára의 $\log g(\alpha)$ 값을 plot하여 가장 합당한 반응 속도식을 찾아 내었다.

4. 결과 및 고찰

시간과 온도의 함수로서 무게의 연속적인 변화를 Fig. 1에 도시하였다. TG곡선에서 400°C까지 2단계 탈수에 의한 47.1%(약 23수염)의 감량과 650°C~970°C에 걸쳐서 2단계 탈황산으로 인한 약 36%의 감량이 확인되었다. 한편 DTA 및 XRD분석결과³⁾ 400°C이하의 저온부에서 두 황산염의 단독 또는 중복의 탈수에 의한 일련의 흡열피크와 황산알루미늄의 분해에 해당하는 780°C를 정점으로 하는 흡열피크 및 황산마그네슘의 분해에 해당하는 950°C부근의 작은 흡열피크가 발견되었다. 이러한 DTA결과는 탈수부분을 제외하고는 동결전조염^{1,2)}의 경우와 유사하였다.

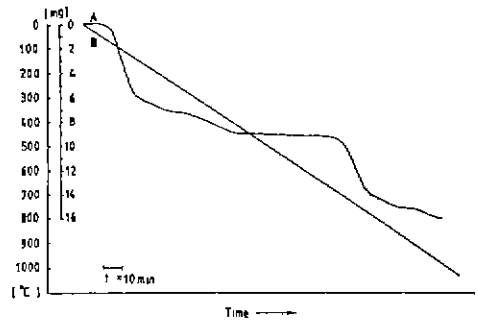
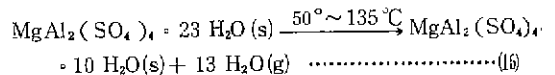
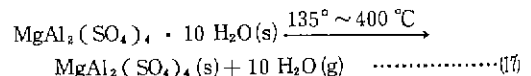


Fig. 1. Thermogram for decomposition of magnesium aluminum sulfate tricosahydrate. Curve A: Plot of weight loss vs. time. Curve B: Plot of temperature vs. time. Heating rate: 5°C/min.

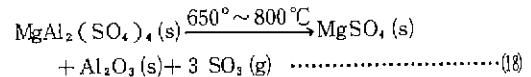
따라서 이 복합 황산염 수화물의 열분해 과정의 화학반응은 제 1, 2 단계의 탈수반응과 제 3, 4 단계의 탈황산 반응을 거쳐서 스피넬로 결정화 한다는 것을 알 수 있다. 즉, 제 1 단계 열분해 반응은



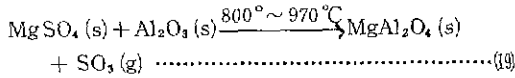
이고, 제 2 단계 열분해 반응은



이며, 제 3 단계 열분해 반응은



이고, 제 4 단계 열분해 반응은



이다. 각 단계에서의 중량 감소는 이론값과의 차이가 2%이내 이다.

열분해 반응의 각 단계별로 여러 속도모델(Table 1)에 대한 $\log g(\alpha)$ 값을 해당 온도, T_a 에 대하여 plot 하여 Figs. 2와 3, 4, 5에 나타내었다. 반응 온도에 대한 $\log g(\alpha)$ 값의 plot 가 직선적이면 그 반응모델의 적용이 타당하다. 따라서 제 1, 2 단계의 탈수반응은 α 구간 0.3~1.0에서 각각 Jander 식과 2차원적 확산모델을 따르며 제 3 단계 탈황산 반응은 거의 전 반응구간에 걸쳐서 contracting volume 모델을, 제 4 단계 탈황산 반응은 α 구간 0.2~1.0에서 contracting area 모델을 따름을 알 수 있다. 따라서 Mg-Al 복합 황산염 수화물의 탈수반응은 표면확산에 의해서 핵이 생성되어 반응층이 입자의 표면으로부터 내부로 성장함에 따라 진행하며, 탈황산 반응은 분해계면이 이동함에 따라 대단히 빠른 표면 핵 생성에 의해서 진행되는 것을 알 수 있다. 이러한 결과는 Warner 와

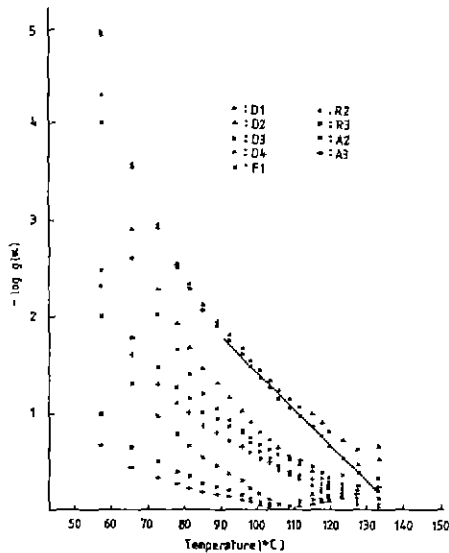


Fig. 2. Plots of $\log g(\alpha)$ vs. T for various kinetic equations. The heavy straight line is fitted to the most probable kinetic equation for the thermal decomposition of 1st stage : $\text{MgAl}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 23\text{H}_2\text{O}(s) = \text{MgAl}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}(s) + 13\text{H}_2\text{O}(g)$.

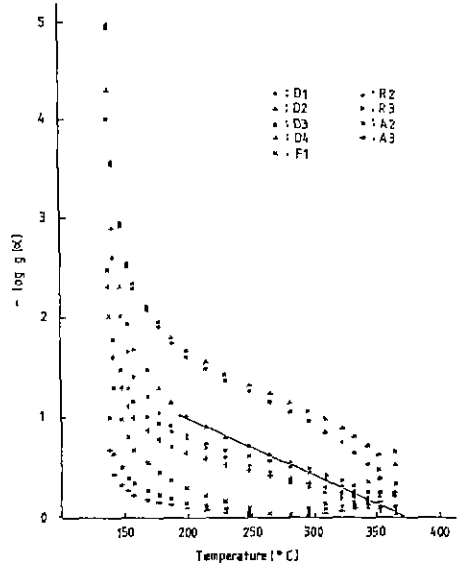


Fig. 3. Plots of $\log g(\alpha)$ vs. T for various kinetic equations. The heavy straight line is fitted to the most probable kinetic equation for the thermal decomposition of 2nd stage : $\text{MgAl}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}(s) = \text{MgAl}_2(\text{SO}_4)_4(s) + 10\text{H}_2\text{O}(g)$.

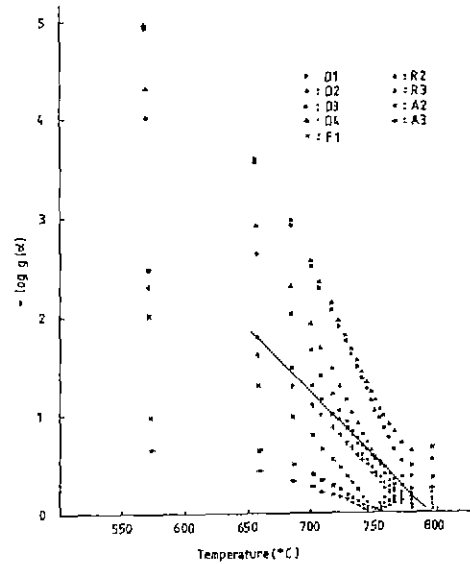


Fig. 4. Plots of $\log g(\alpha)$ vs. T for various kinetic equations. The heavy straight line is fitted to the most probable kinetic equation for the thermal decomposition of 3rd stage : $\text{MgAl}_2(\text{SO}_4)_4(s) = \text{MgSO}_4(s) + \text{Al}_2\text{O}_3(s) + 3\text{SO}_3(g)$.

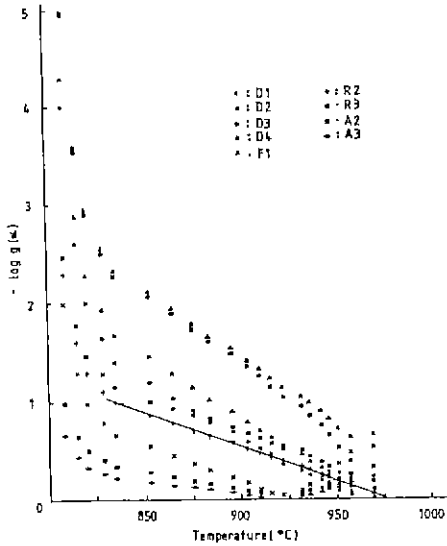


Fig. 5. Plots of $\log g(\alpha)$ vs. T for various kinetic equations. The heavy straight line is fitted to the most probable kinetic equation for the thermal decomposition of 4th stage : $MgSO_4(s) + Al_2O_3(s) = MgAl_2O_4(s) + SO_3(g)$.

Ingraham¹¹⁾의 황산알루미늄 암분체에 대한 속도론적 연구와 일치한다. 일반적으로 대다수의 단일 황산염(황산알루미늄, 황산제 2철, 황산베릴륨 등)의 열분해 반응은 contracting geometry 기구에 의해서 지배되는 것으로 보고¹¹⁻¹⁴⁾ 되어있다. 탈황산 반응에 대한 속도 데이터가 contracting geometry 모델과 일치하기 때문에 복합 황산염 무수물의 조직과 관련하여 이 모델의 기하학적 의미를 관찰해 보는것은 흥미롭다. Fig. 6

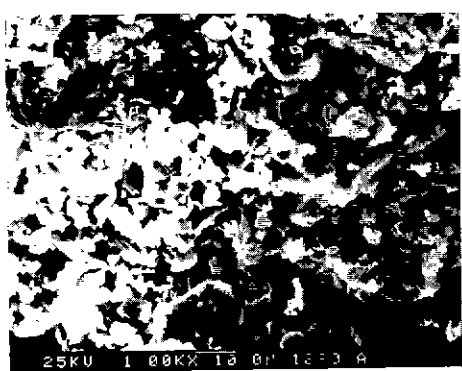


Fig. 6. Scanning electron micrograph of magnesium aluminum sulfate tricosahydrate after 500 °C for 1 h.

은 탈수가 완료되기 위한 충분한 온도인 500 °C에서 1시간 동안 가열한 무수 황산염의 주사형 전자현미경 사진이다. 복합 황산염 무수물의 조직은 불규칙한 응집체의 interconnecting columns로 구성되어 있음을 알 수 있다. 이로부터 무수 황산마크비습의 분해반응은 Johnson과 Schmetler¹⁵⁾에 의해서 관찰된 branching chain 구조와 관계하며, 시린더 표면위의 보다 많은 부위에서 반응핵이 생성되어 일정한 속도로 내부로 진행함에 따라 일어나며, 무수 황산알루미늄의 분해반응이 contracting volume 모델을 따름으로부터 이 황산염은 비교적 단경의 미결정으로 이루어져 있음을 유추할 수 있다.

활성화 에너지와 반응차수를 구하기 위하여 각 반응에 대하여

$$\frac{d \ln \left(\frac{d\alpha}{dT} \right)}{d \ln(1-\alpha)} \text{ 대 } \frac{d \frac{1}{T}}{d \ln(1-\alpha)}$$

를 plot 하고 최소 2승법을 적용시켜 Fig. 7에 나타내었다. 제 1, 2 단계의 탈수와 제 3, 4 단계의 탈황산

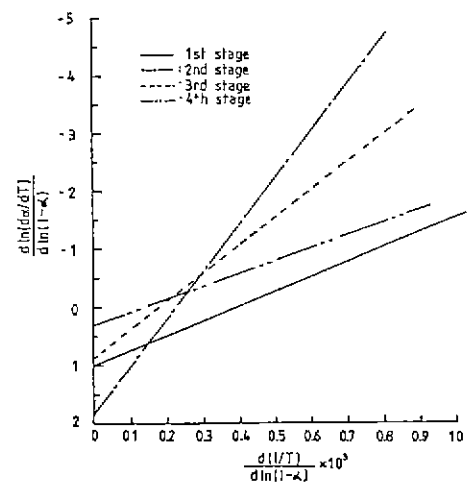


Fig. 7. Decomposition kinetics of magnesium aluminum sulfate tricosahydrate.

반응에 대한 반응차수와 결보기 활성화 에너지는 각각 1.0, 1.8, 0.9, 0.3 과 4.9, 16.6, 10.5, 4.5 kcal / mole 이었다. 이로부터 결정된 1.0 이외의 반응차수는 뚜렷한 물리적 의미가 없다. 분해반응이 진행할 동안 일어나는 구조의 파괴는 이 황산염의 표면적을 증가시키고 따라서 처음의 체가름으로 결정된 분체의 입도는 큰 의미가 없다. 이 복합 황산염 수화물의 분해반응에

대한 겔보기 활성화 에너지는 일련의 연속적인 열분해에 따른 새로운 표면의 생성과 높은 반응성으로 인하여 등은 반응으로 구한 단일 황산염의 분해 속도값^{12, 13)}보다 작았다.

5. 결 론

Mg-Al 복합 황산염 수화물의 열분해 속도를 비등온적 열중량법으로 검토하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

(1) 열분석 결과 $MgAl_2(SO_4)_4 \cdot 23 H_2O$ 의 탈수반응은 10 수염을 거쳐서 135~400°C의 온도범위에서 복합 황산염 무수물로 진행하고, $MgAl_2(SO_4)_4$ 의 분해는 600~970°C에서 2 단계로 일어났다.

(2) 23 수염의 탈수분해는 Jander 식을 따르며 이때의 겔보기 활성화 에너지는 4.9 kcal/mole 이고 반응 차수는 1.0 이며, 10 수염의 탈수는 2 차원적 확산모델에 의해서 지배되며 겔보기 활성화 에너지는 16.6 kcal/mole 였다.

(3) 제 3, 4 단계의 탈황산 반응은 각각 contracting volume 및 contracting area 모델을 따르며 이때의 겔보기 활성화 에너지는 10.5, 4.5 kcal/mole 이었다.

REFERENCES

1. Z. Nakagawa, K. Hamano, M. Sakaguchi and S. Kanzaki, "Thermal Decomposition Processes of Magnesium Aluminum Sulfate Hydrate Prepared with a Freeze-Dried Method," *J. Ceram. Soc. Jap.*, **91** (6), 47-53 (1983).
2. J. Hattori and J. Mohri, "Formation Processes of Spinel ($MgAl_2O_4$) by a Thermal Decomposition of a Freeze-Dried Sulfate," *J. Ceram. Soc. Jap.*, **89**(6), 15-19 (1981).
3. H. C. Park and K. D. Oh, "Reaction Processes of the Formation of Mg-Al Spinel by a Thermal Decomposition of a Mixed Sulfate Hydrate," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **23**(6), 71-75 (1986).
4. Skramovsky, S., *Chemi* 9, 157 (1957). pp.66 in THERMAL ANALYSIS (by A. Blazek) Published by Van Nostrand Reinhold Co., London, 1973.

5. Jaroslav Sestak, "Review of Methods of Mathematical Evaluation of Kinetic Data from Nonisothermal and Isothermal Thermogravimetric Measurement," *Silkaty*, **11**(2), 153-90 (1967).
6. J. Zsako, "Kinetic Analysis of Thermogravimetric Data," *J. Phys. Chem.*, **72**(7), 2406-11 (1968).
7. V. Satava and F. Skvara, "Mechanism and Kinetics of the Decomposition of Solids by a Thermogravimetric Method," *J. Am. Ceram. Soc.*, **52**(11), 591-95 (1969).
8. S. Freeman and B. Carroll, "The Application of Thermoanalytical Techniques to Reaction Kinetics. The Thermogravimetric Evaluation of the Kinetics of the Decomposition of Calcium Oxalate Monohydrate," *J. Phys. Chem.*, **62**(4), 394-97 (1958).
9. C. D. Doyle, "Kinetic Analysis of Thermogravimetric Data," *J. Appl. Polmer Sci.*, **5**(15), 285 (1965).
10. H. C. Park, K. D. Oh, Y. G. Son and Y. W. Kim, "Mechanism and Kinetics of the Thermal Decomposition of Hydrated Magnesium Sulfate," Research Report, College of Eng., PNU, **31**, 225-31 (1986).
11. N. A. Warner and T. R. Ingraham, "Kinetic Studies of the Thermal Decomposition of Ferric Sulphate and Aluminum Sulfate," *Can. J. Chem. Eng.*, **40**(12), 263-67 (1962).
12. D. W. Johnson and P. K. Gallagher, "Kinetics of the Thermal Decomposition of $BeSO_4$," *J. Am. Ceram. Soc.*, **55**(5), 232-33 (1972).
13. E. Kato, K. Daimon, and M. Nanbu, "Decomposition of Two Aluminum Sulfates and Characterization of the Resultant Aluminas," *J. Am. Ceram. Soc.*, **64**(8), 436-43 (1981).
14. D. W. Johnson and F. J. Schnettler, "Characterization of Freeze-Dried Al_2O_3 and Fe_2O_3 ," *J. Am. Ceram. Soc.*, **53**(8), 440-44 (1970).