

示差熱分析 및 炭酸鹽의 Kinetic Parameter.

柳 榮 鴻* 田 海 秀*

DTA and Kinetic Parameters of Carbonates

Young Hong Yoo, Hai-Soo Chun

Dep't of Chem. Eng. Woo-Sok University

ABSTRACT

We report the calibration factors of Differential Thermal Analysis Apparatus for the determination of heat of reaction by means of "micro-packing technique", and kinetic parameters, such as activation energy of reaction (E) and order of reaction (n), for the decomposition of sodium bicarbonate, potassium bicarbonate, and calcium carbonate by the method we have developed, whereby both E and n can be directly obtained.

The results indicate that the calibration factor versus temperature is linear, and kinetic parameters agree very well with the data obtained by the dynamic thermogravimetric analysis method.

서 론

1) DTA peak 면적과 엔탈피 변화와의 관계는 분석 기기와 시료용기의 모양에 따라 다양한 논문^(1~6)이 발표되었으나 복잡한 정수들이 나타날뿐 아니라 각 물질마다 서로 다른 값이므로 실제 응용하기에는 대단히 어려웠다.

본연구에서는 "미량충진법"을 써서 광범하게 적용할 수 있는 단일 정수를 여러 온도에 따라 정하고자한다.

2) DTA 곡선을 해석하여 활성화에너지(E), 반응차수(n), 및 반응속도정수를 결정하고자 시도한 방법에는 근본이론이 서로 다른 두가지가 있다.

그 하나^(7~10)는 DTA 곡선의 좌우 대칭도를 나타내는 shape index 로 부터 n 을 구하고, 승온율과 peak 정점 온도와의 상호관계로 부터 E 를 결정하고자 시도한 방법이다.

그리고 다른 하나는 반응속도식과 에너지 수지식으로 부터 얻어지는 결과식에 의하여, n 을 가정^(11~14)하고 E 를 정하거나 Arrhenius Plot 의 시행오차법^(15,16)으로 n 와 E 를 추산하는 방법이다.

본연구에서는 뒤의 방법중 가정이나 시행오차조작을

피하고도 n 와 E 를 동시에 결정할 수 있도록 식을 더 전개하고, 단순분해하는 탄산염(NaHCO_3 , KHCO_3 , CaCO_3)에 이를 적용하여 n 와 E 를 각각 구하고, Dynamic TGA 법으로 부터 얻은 값과 비교 검토하고자 한다.

이 론

DTA 면적과 엔탈피 변화 관계.

시료와 기준물질이 동시에 균일승온율로 가열되면 어느 점 t_i 에서(Fig. 1 참조) 시료는 엔탈피 변화가 일어나지만 기준물질측에는 아무런 열효과가 일어나지 않는다. 이때 시료측과 기준물질측의 에너지 수지식은 각각 다음과 같다.

$$C_{pr}dT_r = gk_r(T_b - T_r)dt + dH \quad (1)$$

$$C_{pi}dT_i = gk_i(T_b - T_i)dt \quad (2)$$

여기서 T_r , T_i 는 시료와 기준물질의 중심부 온도로서 열전대가 나타내는 온도이다. 그리고 이식들은 열전대를 통하는 열손실⁽⁸⁾과 복사열은 무시하고 세워진 식이다.

시료와 기준물질 사이에 물성의 차이가 거의 없도록 (즉 $k_r \approx k_i \approx k$, $C_{pr} \approx C_{pi} \approx C_p$) 조작한다면, (1), (2)식으로부터 다음식을 얻는다.

*友石大學校 化工科

$$dH = gk(T_r - T_i)dt + C_p d(T_r - T_i) = gk\Delta T dt + C_p d(\Delta T) \quad (3)$$

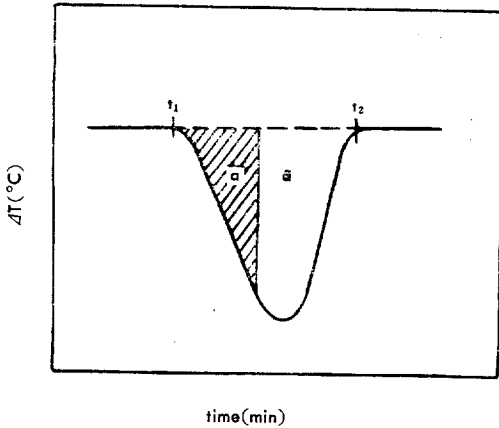


Fig. 1. Simple DTA Curve

(3)식을 엔탈피 변화가 시작되는 t_1 으로 부터 변화가 종료되어 다시 기준선에 도달한 점 t_2 까지 적분하면

$$\Delta H_T = gk \int_{t_1}^{t_2} \Delta T dt + C_p \int_{t_1}^{t_2} d(\Delta T) = gkA \quad (4)$$

위식 적분중 t_1 과 t_2 에서 ΔT_1 과 ΔT_2 는 모두 영이므로 마지막 항은 소거되었다. 그리고 (4)을 단일상수로 취하면

$$\Delta H_T = kA \quad (5)$$

(5)식은 전엔탈피 변화는 기록계상의 곡선면적에 비례함을 나타낸다. 따라서 시료 단위 질량당 엔탈피는 다음식과 같다.

$$\Delta H = \frac{k}{W_0} A \quad (6)$$

DTA data와 반응속도 해석.

반응이 진행됨으로 인하여 나타나는 엔탈피는 그 반응량에 비례하므로 다음 관계를 얻는다.

$$dH = -\frac{kA}{W_0} dW \quad (7)$$

(3)식과 (7)식을 결합하여 적분하면

$$-\frac{dW}{dt} = \frac{W_0}{kA} \left[k\Delta T + C_p \frac{d(\Delta T)}{dt} \right] \quad (8)$$

$$W = W_0 - \frac{W_0}{kA} \left[k \int_{t_1}^t \Delta T dt + C_p \int_{t_1}^t \frac{d(\Delta T)}{dt} dt \right] = \frac{W_0}{A} [\bar{a} - \alpha \Delta T] \quad (9)$$

한편, 단일성분의 분해반응일 경우 일반적인 반응속도식에 Arrhenius 식을 대입하면 일정온도⁽⁷⁾에서 다음 식을 얻는다.

$$-\frac{dW}{dt} = F e^{-\frac{E}{RT}} W_1^{-(n-1)} W^n \quad (10)$$

(10)식에서 W_1 은 시료가 기준물질이나 다른 불활성 물질로 희석되었을 경우 전체 무게이고, W_0 는 그중 반응물질의 초기량이다.

(8), (9)식을 (10)식에 대입하여 정리하면

$$\frac{\Delta T + \alpha \frac{d(\Delta T)}{dt}}{A} = \left[\frac{\bar{a} - \alpha \Delta T}{A} \right]^n \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \cdot F \cdot \left(\frac{W_0}{W_1} \right)^{n-1} \quad (11)$$

또는

$$\Delta T + \alpha \frac{d(\Delta T)}{dt} = [\bar{a} - \alpha \Delta T]^n \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \cdot F \cdot \left(\frac{W_0}{AW_1} \right)^{n-1} \quad (11a)$$

(11a)식을 대수취하고 마지막 항을 상수로 놓으면

$$\ln \left[\Delta T + \alpha \frac{d(\Delta T)}{dt} \right] = n \ln (\bar{a} - \alpha \Delta T) - \frac{E}{RT} + C \quad (12)$$

(12)식을 한 DTA 곡선상에서 미소증분을 취하면 다음과 같다.

$$\left\{ \frac{\Delta \ln \left[\Delta T + \alpha \frac{d(\Delta T)}{dt} \right]}{\Delta \ln (\bar{a} - \alpha \Delta T)} \right\} = n - \frac{E}{R} \left\{ \frac{\Delta \left(\frac{1}{T} \right)}{\Delta \ln (\bar{a} - \alpha \Delta T)} \right\} \quad (13)$$

(13)식은 DTA data에 의하여 kinetic parameter를 결정할 수 있는 식으로서 양쪽 괄호내의 값을 직각좌표에 plot하여 얻어지는 직선의 절편과 기울기로 부터 n 와 E 를 동시에 얻을 수 있는 식이다.

실 험

장치

Automatic Recording Differential Thermal Analysis System (A.I.CO)로서 수직원통형 Pt-wound furnace, Plotamatic 690 plotter (B.B & N Inc) 및 Cold junction이 부착되어 있다. 시료와 기준물질은 block의 대칭腔에 충전되며, block는 외부爐에 의하여 air-medium 또는 inert gas-medium으로 가열(자동조절에 의하여)된다. 시료용기는 두종류로서, 하나는 5~10mg의 미량을 충전할 수 있는 양측개방 원통형 micro-cup(1.8 mm dia, 6.3mm long, Inconel)이고 다른것은 60~400 mg을 충전할 수 있으며 한쪽만 개방되고 밑바닥이 요철되어 열전대위에 올려 놓게 된 macro-cup(4.5mm dia, 9.5mm long, Inconel)이다. 그리고 秤量에는 Mettler H-6 Digital Balance를 사용하였다.

시료

보정상수를 정하기 위하여 쓴 시료는 14종의 GR급(Merk)시약이고, NH_4NO_3 , KNO_3 , Qurltz, K_2SO_4 , NaCl , BaCO_3 는 그의 전이열과 용융열을, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, NaHCO_3 , KHCO_3 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaCO_3 는 그의 분해열을 각각 이용하였다. 이들중 NaHCO_3 , KHCO_3 , CaCO_3 만을 kinetic parameter 결정하는데 사용했다. 그리고 기준물질로서는 Al_2O_3

(Merk, C. P)를 1,100°C로 가열처리한 다음 썼다.

조 작

미량충진법에서는 시료와 기준물질을 micro-cup에 각각 일정량(5~10mg)취하여 열전대에 밀착되도록 끼운 다음 block를 써우고 腔간유부분은 기준물질로 양쪽 같게 충전했다. 단 용융열을 이용하는 시료는 이방법을 택하지 않았다. macro-cup에는 순수시료와 회석시료를 200mg씩 충전하여 조작했다. 회석시료는 기준물질로 50%(wt) 회석하여 균일혼합된 것이다.

가열속도는 4, 8, 12°C/min의 공칭승온율로 조작했으나 실제로는 외부 전압변동으로 약간 차가 있으므로 매번 peak부분에서 실측하여 계산하였다.

한편, peak 면적계산은 planimeter와 tracing paper의 중량으로 환산하였다.

고 찰

보정상수

보정상수는 시료의 열전도도, 열용량, 용기의 형태, 및 장치의 영향을 받는다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 다량충진의 경우 순수시료이건 회석시료이건 각 시료마다 k 값은 다르다. 그러나 미량충진의 경우 k 값은 각 시료에 대하여 거의 일정하여 온도증가에 따라 약간 커질 뿐이다. 이들 값이 표시된 Table 1에서 보편각질의 표준편차는 8.5%이하이다. 그리고 각 시료의 DTA곡선을 Fig. 3에 나타냈다.

kinetic parameter.

(13)식은 한개의 DTA곡선에서 미소간격을 취하고 그점에 해당하는 data를 택하되 기록계상의 환산계수

Table 1. Calibration factors obtained by micro-packing technique.

	NH ₄ NO ₃	CaSO ₄ ·2H ₂ O	CaSO ₄ ·5H ₂ O	NaHCO ₃	KHCO ₃	KNO ₃	Mg(OH) ₂	Ca(OH) ₂	K ₂ SO ₄	NaCl	CaCO ₃
k	0.54	0.54	0.544	0.54	0.55	0.56	0.55	0.57	0.59	0.62	0.60
Std. deviation (%)	5.5	4.2	6.8	3.5	4.0	3.9	7.6	8.5	5.1	5.2	6.2
Temp(°C)	84	120	140	150	210	340	360	400	590	810	820

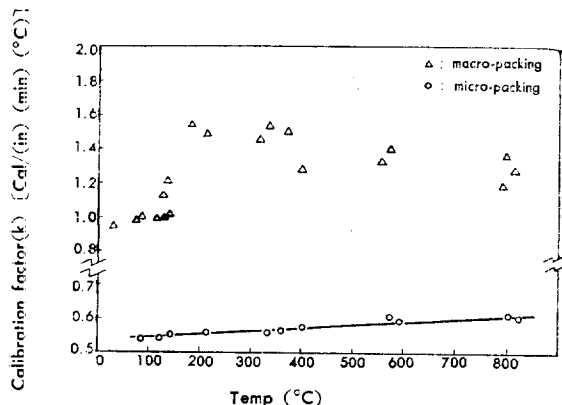


Fig. 2. Calibration factor versus Temperature.

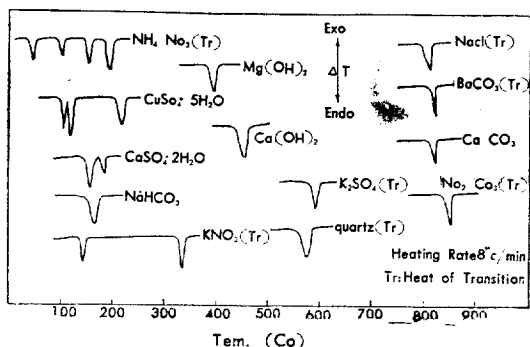


Fig. 3. DTA Curves for various Sample

를 고려해야 한다. 이 식중에 $\frac{d(\Delta T)}{dt}$ 는 주어진 점에서의 기울기이고 실측하여 대입한다. 실측할때 다소의 오차가 있지만 그 향이 다른항의 값에 비하여 작으므로 실측오차는 사실상 영향없다. \bar{a} 는 전체면적에서 주어진점까지의 면적을 뺀 잔유면적이다. 10°C 간격으로 취하여 얻은 결과를 Fig. 4, 5, 6에 표시 했고, dynamic TGA법으로 얻은 값은 Table 2에 비교되었다. 이 결과는 종래 방법에 의해 구한 다른 연구자^(9, 13, 16, 18)들이 발표한 값과도 잘 일치하고 있다.

Dynamic TGA에 적용된 식⁽¹⁷⁾은 다음과 같다.

Table 2. Kinetic parameters by DTA and dynamic TGA

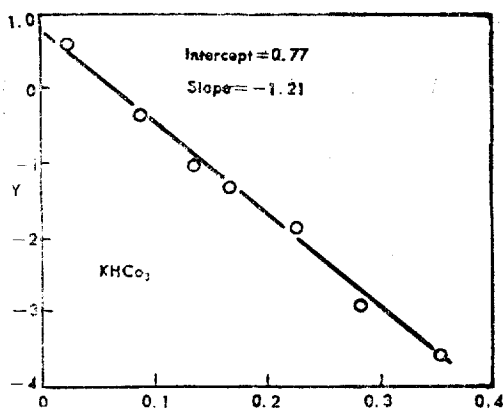
Material	Methods and Source of data	n	E, kcal/mole
NaHCO ₃	DTA	0.85	23.8
	dynamic TGA	0.80	25.0
	Leo Reich ⁽¹⁸⁾	0.83	22~24
	W. W. Wendlandt ⁽¹³⁾	1.0	20.0
KHCO ₃	DTA	0.77	24.3
	dynamic TGA	0.70	24.5
CaCO ₃	DTA	0.33	38.6
	dynamic TGA	0.32	38.1
	H. E. Kissinger ⁽⁹⁾	0.33	24.9
	Y. H. Yoo ⁽¹⁶⁾	0.33	32.0

$$\Delta \ln R_T = n \Delta \ln \tilde{W} - \frac{E}{R} \Delta \left(\frac{1}{T} \right)$$

여기서 R_T 는 thermogram 상의 주어진점의 기울기 이고, \tilde{W} 는 전감소량에서 주어진 질까지의 감소량을 감한 잔유량이다.

그리고 반응속도정수(k')를 구하고자 할때는 (11)식으로 부터 다음과 같이 얻어진다.

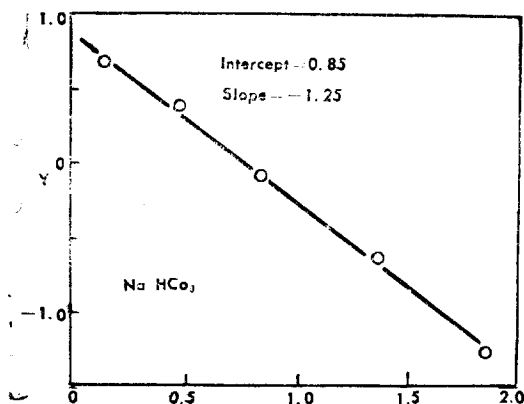
$$k' = \left(\frac{W_1 A}{W_0} \right)^{n-1} \left[\frac{\Delta T + \alpha \frac{d(\Delta T)}{dt}}{(\bar{a} - \alpha \Delta T)^n} \right]$$



$$Y = \frac{\Delta \ln \left[\Delta T + \alpha \frac{d(\Delta T)}{dt} \right]}{\Delta \ln [\bar{a} - \alpha \Delta T]}$$

$$X = \frac{\Delta \left(\frac{1}{T} \right)}{\Delta \ln [\bar{a} - \alpha \Delta T]} \times 10^4$$

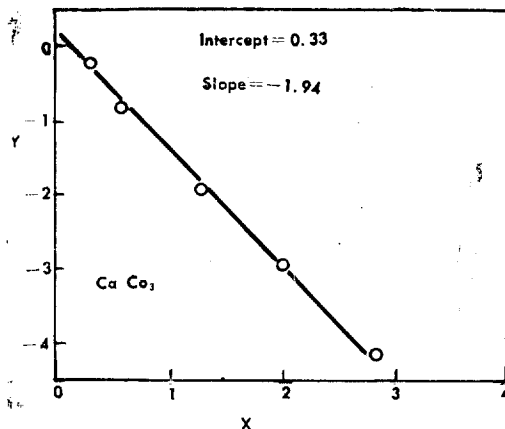
Fig. 4. Determination of n and E of NaHCO_3 from plot of Eq. (13)



$$Y = \frac{\Delta \ln \left[\Delta T + \alpha \frac{d(\Delta T)}{dt} \right]}{\Delta \ln [\bar{a} - \alpha \Delta T]}$$

$$X = \frac{\Delta \left(\frac{1}{T} \right)}{\Delta \ln [\bar{a} - \alpha \Delta T]} \times 10^4$$

Fig. 5. Determination of n and E of KHCO_3 from plot of Eq. (13)



$$Y = \frac{\Delta \ln \left[\Delta T + \alpha \frac{d(\Delta T)}{dt} \right]}{\Delta \ln [\bar{a} - \alpha \Delta T]}$$

$$X = \frac{\Delta \left(\frac{1}{T} \right)}{\Delta \ln [\bar{a} - \alpha \Delta T]} \times 10^4$$

Fig. 6. Determination of n and E of CaCO_3 from plot of Eq. (13)

결론

본연구에서는 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 미량충진법에 의한 보정상수는 각시료에 대하여 거의 일정한 값으로, 0.54~0.62 범위에서 온도에 따라 약간 증가 한다.
- 2) (13)식은 반응차수와 활성화에너지를 동시에 결정하는데 쓸수 있는 식이다.
- 3) NaHCO_3 , KHCO_3 , CaCO_3 의 분해반응차수는 각각 0.85, 0.77, 0.33, 이고, 활성화에너지값은 23.8, 24.3, 38.6kcal/mole 이다.

기호

$A = \int_{t_1}^{t_2} \Delta T dt$, total area based on time, (min)($^{\circ}\text{C}$)

$\bar{a} = \int_{t_1}^{t_2} \Delta T dt - \int_{t_1}^{t_2} \Delta T dt$, (min)($^{\circ}\text{C}$)

$C = F \cdot \left(\frac{W_0}{A W_1} \right)^{n-1}$, constant

C_{pr} , C_{pi} , C_p , specific heat capacity of reactant sample, inert material, and mean value, respectively, Cal/g- $^{\circ}\text{C}$

E activation energy, KCal/mole

F frequency factor

g geometric factor

ΔH_T total enthalpy, Cal/g

ΔH enthalpy, Cal/g

k thermal Conductivity, Cal/(in)(min)(°C)

k calibration factor, Cal/(g)(°C)(min)

k' specific reaction rate constant

n order of reaction

$R_T = \frac{dW}{dt}$, g/min

T_r , T_i , T_b , temp. of center of sample, inert reference material, and block temp. respectively, °C

$\Delta T = T_r - T_i$ temp differential, height of curve, °C

t time, min

W_0 initial weight of reactant sample, gr

W_1 total weight when diluted, gr

$\tilde{W} = W_T - W = (\text{total weight loss}) - (\text{weight loss up to time } t)$

$\alpha = \frac{C_p}{k}$, min

Subscript

r reactant sample

i inert reference material

참 고 문 헌

- 1) R.W. Grimshaw, Trans. Brit. Ceram. Soc., **52**, 50 (1953)
- 2) S. Speil, U.S. Bur. Mines Rept. Invest. No. 3764, 36 pp (1944)
- 3) S.L. Boersma, J. Am. Ceram. Soc., **38**, 281 (1955)
- 4) M.J. Vold, Anal. chem., **28**, 683 (1949)
- 5) G d, Josselin de Jong, J. Am. Ceram. Soc., **40**, 42 (1957)
- 6) W.J. Smothers, Handbook of DTA, 90 pp(1966)
- 7) H.E. Kissinger, J. Research Natl. Bur. Stds., **57**, 217 (1956)
- 8) p. Murray and J. white, Trans. Brif. Ceram. Soc., **54**, 137~187, 204~238 (1955)
- 9) H.E. Kissinger, Anal. Chem., **29**, 1702 (1957)
- 10) K. Akaiand, M. Kase, J. Phys. Chem., **72**, 906 (1968)
- 11) V.M. Padmanabhan, J. Inorg. Nucl. Chem., **12**, 356(1960)
- 12) R.P. Agarwala, Analytica Chim. **24**, 128(1961)
- 13) W.W. Wendlandt, J. Chem. Educ., **38**, 571 (1961)
- 14) J.M. Haschke, Analytica Chim. Acta, **32**, 386 (1965)
- 15) H.J. Borchardt and F. Daniels, J. Am. Chem. Soc, **79**, 41 (1957)
- 16) Y.H. Yoo, Woo-sok University J, (1968) (in print)
- 17) E.S. Freeman and B. Carroll, J. phys. Chem, **62**, 394 (1958)
- 18) Leo Reich, J. Inorg. Nucl, **28**, 1329 (1966)