研究简报

硫酸铝钾热分解反应动力学模型

张建军* 魏海玉 任志强
(河北师范大学实验中心, 石家庄 050016)

关键词: 硫酸铝钾 热分解 动力学
分类号: O614.3+1 O643.12

近年来,在热分析动力学研究领域内,已有许多动力学模式及相应数据处理方法来描述固相反应的最可能机理,如:Archar 微分法[1]Coats-Redfe 积分法[2]相结合的方法和等温过程与非等过程相结合的方法[3]等。而最近 Dollimore 等人[4]提出了利用 TA 曲线的特征来确定动力学模型的方法,从而避免了对 $f(\alpha)$和 $g(\alpha)$ 逐一尝试的麻烦。本文就是用该法来研究硫酸铝钾的热分解动力学。硫酸铝钾热分解过程虽然已有人研究[5],但其动力学则未见文献报道。

1 实验部分

实验工作在美国 PE 公司 TGA7 热分析仪上完成,反应气氛为氮气,流速为 40mL·min^{-1},升温速率为 3,5,10℃·min^{-1},温度范围 25~825℃,硫酸铝钾为分析纯,试样用研钵研磨成粉末后使用,用量 4.85±0.5mg。

2 理 论

美国的 Dollimore 等人[4,6,7]最近提出了一个不以传统的 Arrhenius 速率常数公式,即:

$$K = A \cdot \exp(-E/RT) \tag{1}$$

而以 Harcourt 和 Esson 提出的速率常数公式[8],即:

$$K = C \cdot T^m \tag{2}$$

为基础导出的 TA 数据的动力学处理方法,在式(2)中,由另一对常数 C 和 $m(m>0)$ 代替了 Arrhenius 式中的活化能 E 和指前因子 A,于是,不等温动力学方程式变为:

$$\mathrm{d}\alpha/\mathrm{d}T = (1/\beta)Kf(\alpha) = (1/\beta)C \cdot T^m f(\alpha) \tag{3}$$

式中,β 为加热速率(下同)。取对数,得:

$$\log[(\beta \cdot \mathrm{d}\alpha/\mathrm{d}T)/\mathrm{f}(\alpha)] = \log C + m \cdot \log T \tag{4}$$

和积分式:

$$g(\alpha) = \int \mathrm{d}\alpha/f(\alpha) = (C/\beta)\int T^m \mathrm{d}T \tag{5}$$

(5)式积分及取对数,为:

收稿日期:2000-09-01。收修改稿日期:2000-10-23。
河北师范大学科学研究基金资助项目。
*通讯联系人。
第一作者:张建军,男,36 岁,副研究员;研究方向:热分析动力学。

$$\log(g(\alpha)) = \log B + (m+1)\log T \quad (6)$$

式中 $B = C/\beta(m+1)$,

利用 TG-DTG 曲线的特征来确定动力学模式:(1)分别判断 TG 曲线上的反应起始温度 T_i 和终止温度 T_f 是模糊的(diffuse)还是明确的(sharp)[7]。(2)在 DTG 曲线上获得半峰高处的两个半峰宽值:低温侧的半峰宽 $\Delta L_0 T$ 和高温侧的半峰宽 $\Delta H_1 T$。(3)确定 α_{max} 即在 DTG 峰温处的转化分数 α 的数值。

综合上述 TG-DTG 曲线的特征和数值,可按表 1 和示意图 1 确定动力学模式函数,或至少可浓缩最可能函数的选择范围。

表 1 根据 TG-DTG 曲线特征判断动力学模式

Table 1 Characterization of Kinetic Mechanisms Based on the Shape of TG-DTG

group	mechanisms	characteristie features of T_i and T_f	$\Delta L_0 T / \Delta H_1 T$
A	A2, A3, A4	T_i sharp; T_f sharp	≈1
B	R2, R3, D1, D2, D3, D4	T_i diffuse; T_f sharp	≫1
C	F1, F2, F3	T_i diffuse; T_f diffuse	≈1

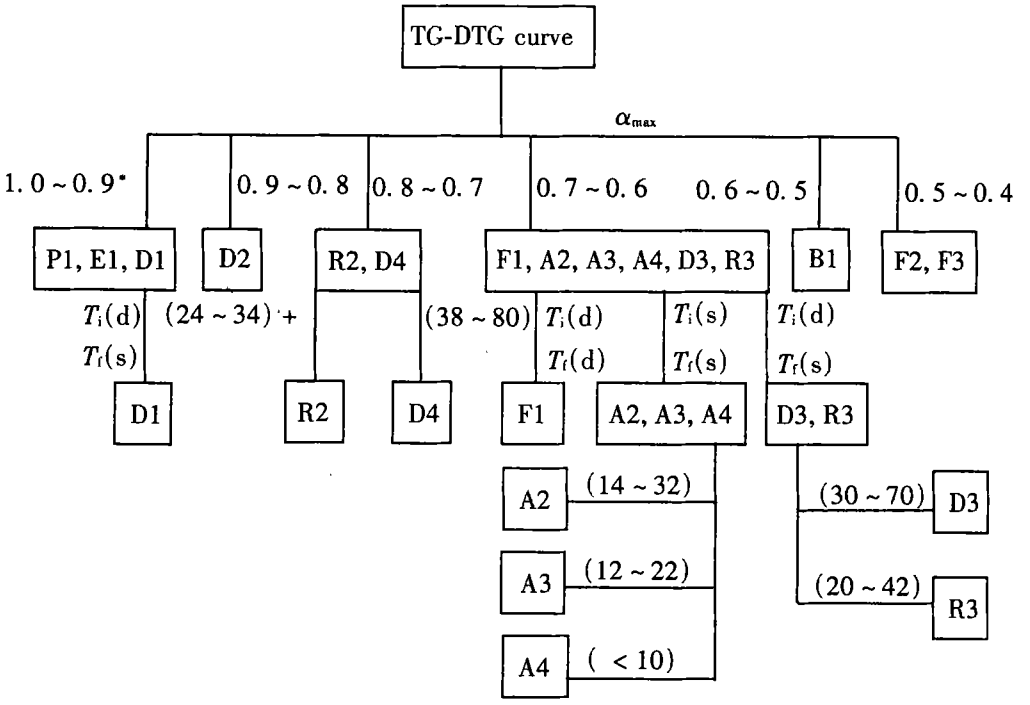

图 1 根据 TG-DTG 曲线的特征确定动力学模式的流程图

Fig. 1 Flow chart showing the procedures in recognizing the kinetic mechanisms

*: α_{max}; +: half width; d: diffuse; s: sharp

3 结果与讨论

3.1 热分解过程

$KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ 在升温速率为 5℃ · min^{-1} 时的热分解曲线如图 2 所示,热分解数据见表 2,由图 2 可知 $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ 的分解分两步进行。根据 TG 曲线出现的平台及失重百分率,可推断出第一步分解在 37.5 ~ 270℃温度范围内,失重百分率为 45.04% 相当于失去 12

表 2　$KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ 的热分解数据

Table 2　Thermal Decomposition Data for $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ from TG and DTG Analysis

stage	temp. range /℃	DTG peak temp/℃	loss of mass(wt%) TG	loss of mass(wt%) theory	probable composition of expelled groups	intermediate
Ⅰ	37.5 ~ 270	85.00	45.04	45.57	$-12H_2O$	$KAl(SO_4)_2$
Ⅱ	573.7 ~ 708.7	672.52	24.43	25.31	$-SO_3$	$K_2SO_4 + Al_2O_3$
			69.47[Δ]	70.88[Δ]		

Δ: Total loss of mass (wt%)

个水分子（理论失重值 45.57%），生成中间体 $KAl(SO_4)_2$，这与文献报道[5]的脱水过程有所不同。第二步分解在 573.77 ~ 708.77℃温度范围内，失重百分率为 24.43%，相当于失去 1 个 SO_3 分子(理论失重值为 25.31%)，生成最后产物 K_2SO_4 和 Al_2O_3。至此，$KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ 总失重 69.47%(理论值为 70.88%)。根据以上推断，在此条件下 $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ 的热分解过程如下：

$$KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O \rightarrow KAl(SO_4)_2 + 12H_2O \quad [1]$$

$$2KAl(SO_4)_2 \rightarrow K_2SO_4 + Al_2O_3 + 3SO_3 \quad [2]$$

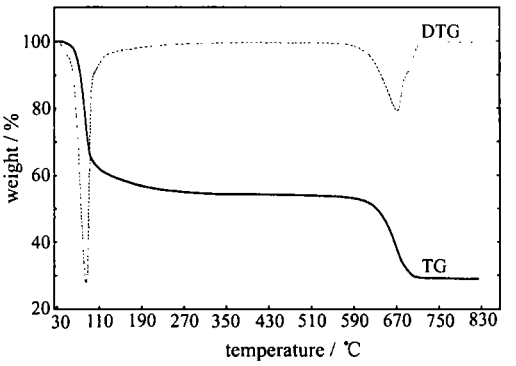

图 2　$KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ 的热分解 TG-DTG 曲线

Fig. 2　TG-DTG curves of $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ ($\beta = 5$℃ · min^{-1})

3.2　非等温热分解动力学

$KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ 的第二步热分解的特征参数列于表 3，由表 3 可知不同升温速率的 T_i 是模糊的(diffuse)的，T_f 是明确的(sharp)的，$\Delta L_0 T / \Delta H_1 T > 1$，因此可以确定该分解属于表 1 中的 B 组，可能的模型包括 R2、R3、D1、D2、D3 等，由表 3 知不同升温速率的 α_{max} 值都在 0.6 ~ 0.7 之间，因此由图 1 得 D3 和 R3 是可能的模型。因为半峰宽≥42，且≤70 时为模型 D3; 半峰宽 < 42，且 ≥30 时模型 D3、R3 都有可能；当半峰宽 < 30，且≥20 时为模型 R3，通过 DTG 曲线得该分解的半峰宽如表 3 所列: 70 ≥ Half-width ≥42，因此第二步热分解的动力学模型为 D3。且不同升温速率(3，5，10℃ · min^{-1})下的动力学模型是一样的。动力学模型为 D3 时相关的动力学函数 $g(\alpha) = [1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^2$、$f(\alpha) = 3/2(1 - \alpha)^{2/3}[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^{-1}$，因此第二步热分解的动力学方程为 $d\alpha/dT = (1/\beta) CT^m(3/2(1 - \alpha)^{2/3}[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^{-1})$，根据 TG 和 DTG 曲线对标题化合物热分解过程求得基础数据 α、T 和 $d\alpha/dT$ 列于表 4。将表 4 中的基础数据代入方程(**4**)和(**6**)，通过最小二乘法可计算出 Harcourt 和 Esson 提出的速率常数公式(**2**)中的 m 和 C，见表 5。

表 3　$KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ 第二步热分解的机理特征参数

Table 3　Parameters Pertaining to Mechanism-Characteristic Features for the Decomposition of $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ for Stage 2

No.	β /(℃ · min^{-1})	Tp/℃	shape T_i	shape T_f	$\Delta L_0 T / \Delta H_1 T$	α_{max}	half-width/℃
1	3	647.5	diffuse	sharp	1.294	0.6239	45.2
2	5	672.52	diffuse	sharp	2.238	0.6757	42.1
3	10	675.00	diffuse	sharp	2.007	0.6182	45.4

表 4 标题化合物的第二步热分解 TG-DTG 的基础数据

Table 4 Base Data for $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ Determined by TG and DTG

No.	β = 3℃ · min^{-1}			β = 5℃ · min^{-1}			β = 10℃ · min^{-1}		
	T	α	$d\alpha/dT$	T	α	$d\alpha/dT$	T	α	$d\alpha/dT$
1	884.4	0.1104	0.51	901.92	0.1191	0.68	903.15	0.0980	1.04
2	886.9	0.1331	0.56	904.42	0.1332	0.78	905.65	0.1104	1.21
3	889.4	0.1532	0.60	906.92	0.1549	0.84	908.15	0.1240	1.40
4	891.9	0.1746	0.66	909.42	0.1719	0.94	910.65	0.1406	1.58
5	894.4	0.1973	0.72	911.92	0.1923	1.02	913.15	0.1581	1.75
6	896.9	0.2229	0.77	914.42	0.2136	1.10	915.65	0.1781	1.92
7	899.4	0.2567	0.86	916.92	0.2365	1.17	918.15	0.1990	2.07
8	901.9	0.2871	0.94	919.42	0.2619	1.27	920.65	0.2220	2.22
9	904.4	0.3218	1.05	921.92	0.2931	1.39	923.15	0.2463	2.39
10	906.9	0.3599	1.12	924.42	0.3226	1.51	925.65	0.2727	2.60
11	909.4	0.3992	1.20	926.92	0.3543	1.63	928.15	0.3017	2.84
12	911.9	0.4501	1.30	929.42	0.3880	1.74	930.65	0.3336	3.07
13	914.4	0.4968	1.37	931.92	0.4238	1.85	933.15	0.3681	3.33
14	916.9	0.5447	1.42	934.42	0.4638	1.98	935.65	0.4043	3.52
15	919.4	0.5944	1.42	936.92	0.5125	2.10	938.15	0.4444	3.73
16	920.65	0.6239	1.43	939.42	0.5562	2.20	940.65	0.4840	3.95
17	921.9	0.6431	1.40	941.92	0.6012	2.29	943.15	0.5279	4.16
18	924.4	0.6992	1.30	944.42	0.6478	2.31	945.65	0.5722	4.22
19	926.9	0.7424	1.16	946.92	0.6765	2.33	948.15	0.6182	4.27
20	929.4	0.7788	1.04	949.42	0.6948	2.30	950.65	0.6630	4.25
21	931.9	0.8134	0.98	951.92	0.7406	2.15	953.15	0.7081	4.10
22	934.4	0.8519	0.86	954.42	0.7881	1.75	955.65	0.7499	3.73
23	936.9	0.8793	0.72	956.92	0.8189	1.41	958.15	0.7874	3.48
24	939.4	0.9024	0.65	959.42	0.8455	1.24	960.65	0.8236	3.18
25	941.9	0.9234	0.62	961.92	0.8709	1.14	963.15	0.8551	2.60
26	944.4	0.9448	0.56	964.42	0.8918	1.05	965.65	0.8790	1.92
27	946.9	0.9658	0.44	966.92	0.9172	0.97	968.15	0.7965	1.55
28	949.4	0.9795	0.34	969.42	0.9355	0.92	970.65	0.9122	1.51
29	951.9	0.9893	0.23	971.92	0.9538	0.82	973.15	0.9293	1.51
30	954.4	0.9957	0.14	974.42	0.9696	0.67	975.65	0.9450	1.45
31				976.92	0.9808	0.51	978.15	0.9604	1.34
32				979.42	0.9892	0.36	980.65	0.9732	1.21
33				981.92	0.9958	0.22	983.15	0.9855	1.04

表 5 不同的方法得到的动力学参数

Table 5 Kinetic Parameters Obtained from Different Methods

No.	β /(℃ · min^{-1})	E/(kJ · mol^{-1}) (A-D)	ln$A$ (A-D)	m (H&E-D)	m (H&E-I)	ln$C$ (H&E-D)	ln$C$ (H&E-I)
1	3	523.46	68.85	69.04	80.39	470.72	552.42
2	5	484.01	62.61	62.43	70.50	426.71	486.80
3	10	507.47	65.92	65.16	74.36	445.12	513.49

A-D is Arrhenius differential method; H&E-D is Harcourt and Esson differential method; H&E-I is Harcourt and Esson integral method.

3.3 活化能对温度或 α 的依赖性

因为 $K(T) = A \cdot \exp(-E/RT) = CT^m$ (7)

于是在间隔 ΔT 不大的两个温度 T_1 和 T_2 处的 E 和 A 应该相同,因此可导出

$$E = m(\ln T_2 - \ln T_1)\, R \cdot T_1 \cdot T_2 / \Delta T \qquad (8)$$

将表 4 中升温速率为 5℃ · min^{-1} 时的温度以及由微分方程和积分方程得到的 m 和 C 数据代入方程(8)获得活化能 E 后用(7)式求得指前因子 A 值,计算结果列于表 6 中。我们根据表 4 和表 6 中的数据分别做 E 对 α、T 之间的关系图。如图 3 和 4 所示。由图 3 和图 4 中可以看出,升温速率为 5℃ · min^{-1} 时活化能 E 是随着 α 和 T 的上升而增大的,并且与 T 成线性关系。同样也得到了升温速率为 3 和 10℃ · min^{-1} 时的活化能 E 也是随着 α 和 T 的上升而增大的,并且与 T 成线性关系。

表 6　升温速率为 5℃ · min^{-1} 时的第二步热分解动力学数据

Table 6　Kinetic Parameters of Thermal Decomposition of $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ for Stage 2 (β = 5℃ · min^{-1})

No.	E_1 (H&E-I)	$\ln A_1$ (H&E-I)	E_d (H&E-D)	$\ln A_d$ (H&E-D)	No.	E_1 (H&E-I)	$\ln A_1$ (H7E-I)	E_d (H&E-D)	$\ln A_d$ (H&E-D)
1	528.74	63.46	468.17	60.51	2	530.08	63.64	469.35	60.67
3	531.75	63.86	470.83	60.86	4	533.07	64.04	471.99	61.02
5	534.61	64.24	473.36	61.20	6	535.91	64.41	474.51	61.35
7	537.31	64.60	475.75	61.51	8	538.95	64.81	477.20	61.70
9	540.46	65.01	478.54	61.88	10	541.72	65.17	479.66	62.02
11	543.33	65.38	481.08	62.21	12	544.82	65.57	482.40	62.38
13	546.18	65.75	483.60	62.53	14	547.77	65.95	485.01	62.71
15	549.11	66.13	486.20	62.87	16	550.56	66.31	487.49	63.03
17	552.01	66.50	488.77	63.20	18	553.70	66.71	490.26	63.39
19	555.00	66.88	491.42	63.53	20	556.55	67.08	492.79	63.71
21	558.22	67.29	494.27	63.89	22	559.37	67.43	495.29	64.02
23	560.90	67.62	496.64	64.19	24	562.29	67.80	497.87	64.35
25	563.93	68.00	499.32	64.53	26	565.31	68.18	500.54	64.68
27	566.80	68.36	501.87	64.85	28	568.29	68.55	503.19	65.01
29	569.65	68.72	504.38	65.16	30	571.39	68.93	505.92	65.35
31	572.59	69.08	506.99	65.48	32	574.05	69.26	508.28	65.64
33	575.63	69.45	509.68	65.81					

H&E-D is Harcourt and Esson differential method; H&E-I is Harcourt and Esson integral method.

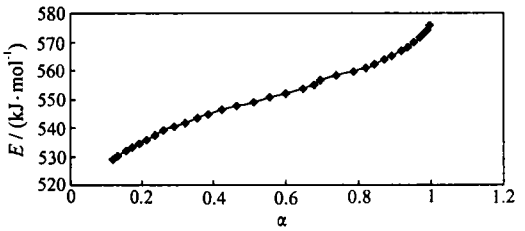

图 3　活化能 E 与 α 的关系曲线

Fig. 3　Plot of E against α taken from the mid-point of the ΔT increment (β = 5℃ · min^{-1})

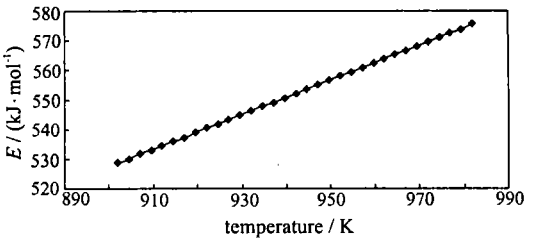

图 4　活化能与温度的关系曲线图

Fig. 4　Plot of E against temperature in kelvin taken from the mid-point of the ΔT increment (β = 5℃ · min^{-1})

4　结　论

标题化合物的热分解在实验温度范围内分两步进行，在 270℃ 以下分一步脱去 12 个水。第二步热分解的动力学模型为 D3，其动力学方程为 $d\alpha/dT = (1/\beta)\, CT^m (\, 3/2(1-\alpha)^{2/3}[1-$

$(1-\alpha)^{1/3}]^{-1}$)。同时得到了活化能 E 是随转化率 α 和温度 T 的上升而增大的,并且与温度 T 呈线性关系。

参 考 文 献

[1] Achar B. N. *Proc. Int. Clay Conf, Jerusalem*, **1966, 1**, 67.

[2] Coats A. W., Redfern J. D. *Nature*, **1964, 201**, 68.

[3] House J. E., Manquardt L. A. *J. Solid State Chem.*, **1990, 89**, 155

[4] Dollimore D. et al *Thermochim. Acta*, **1996, 282 ~ 283**, 13.

[5] Erdey L. *Periodica Polytech.*, **1957, 1**, 35.

[6] LU Zhen-Rong(陆振荣) *Wuji Huaxue Xuebao*(*Chinese J. Inorg. Chem.*), **1998, 14**(2), 119.

[7] LU Zhen-Rong(陆振荣) *Xiandai Kexue Yiqi*(*Modern Scientific Instruments*), **1998, 5**, 27.

[8] Harcourt A. V., Esson W., Phil Trans R. *Soc. Lomdon Ser A*, **1995, 186**, 187.

Kinetics Model of Thermal Decomposition Reaction of Aluminum Potassium Sulphate

ZHANG Jian-Jun[1,*] WEI Hai-Yu REN Zhi-Qiang

(*Experimental Center, Hebei Normal University, Shijiazhuang* 050016)

The thermal decomposition process of $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ and its kinetics has been studied by TG-DTG. By Dollimore method, D3 is defined as the second step of thermal decomposition kinetic model and its kinetic equation is $d\alpha/dT = (1/\beta) CT^m(3/2(1-\alpha)^{2/3}[1-(1-\alpha)^{1/3}]^{-1})$. At the same time, it has been found that the apparent activation energy E increases with the increases of fraction of conversion α and the absolute temperature T, and then it shows that a linear relationship with the temperature T has been obtained.

Keyword: **aluminum potassium sulphate** **thermal decomposition** **kinetic model**