

산소분위기에서 고순도 흑연의 가스화 속도론적 해석 및 예측

최윤정*, 양희철, 김형주, 정동용

한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 989번길 111

*yjchoi@kaeri.re.kr

1. 서론

흑연은 중성자에 잘 견디고 화학적으로 안정하여 원자로 내의 연료봉이나 감속재, 반사체 및 지지체 등 원자력 산업에 다양하게 이용된다. 수명이 다한 흑연 감속로는 운전중을 중지하고 해체 과정을 거치게 되며 이때 다량의 방사화된 흑연 폐기물이 발생하게 되는데, 흑연 폐기물은 다양한 방사성 동위원소와 방사성 유해가스의 생성으로 방사능이 높으므로 안전한 처리기술이 필요하다. 방사화 흑연과 같은 탄소폐기물은 가연성이므로 소각이나 열분해와 같은 열처리로 가스화하여 부피를 감소시키는 방법이 유리하다. 따라서 본 연구에서는 원자력산업에서 사용되는 흑연과 같은 등급의 고순도 흑연 분말을 산소 분위기에서 TG로 열중량 분석하여 흑연의 가스화 속도론적 해석과 예측을 수행하였다.

2. 본론

2.1 실험방법

시료는 Alfa Aesar사의 흑연분말 (99.9995%, 325 mesh)을 열중량분석기(TGA, TA Instruments SDT Q600)를 이용하여 $P_{O_2}=0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.1$ MPa의 각 산소 분압 조건에서 0.5, 1, 2, 4, 8 °C/min의 속도로 1000°C 까지 승온시켰다.

2.2. 가스화 속도론 해석

일반적인 고체시료의 열분해 및 산화분해 반응 속도는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_0(P_{O_2})^n \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(\alpha) \quad (1)$$

이 식에서 α 는 전환율(-), k_0 는 반응속도상수 ($s^{-1}Pa^{-n}$), P_{O_2} 는 산소분압(Pa), n 은 산소분압의 반응차수, $f(\alpha)$ 는 열분해 반응 메커니즘에 의존하는 함수이다. 식 (1)을 $dT/dt=\beta$ 를 이용하여 식 (2)와 같이 온도의 함수로 정리할 수 있다.

$$\frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{K_0}{\beta} (P_{O_2})^n \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT \quad (2)$$

식(2)를 적분 하면 다음과 같다.

$$g(\alpha) = \frac{ZE}{\beta R} p(y) \quad (3)$$

여기서 $g(\alpha)$ 는 식 (3)의 좌변의 적분 결과이며 Z 는 $k_0(P_{O_2})^n$ 의 적분식이다. $p(y)$ 는 식 (3)의 우변의 온도함수의 적분식(Temperature integral)으로 해석적으로 완전한 풀이가 불가능하므로 다양한 근사해가 제시되었고 지금도 논의 되고 있다. 본 연구에서는 Wanjun 등이 제시한 $p(y)$ 값에 대한 다음의 근사해를 적용하였다[1].

$$-\ln[p(y)] = 0.377739 + 1.894661 \ln y + 1.001450y \quad (4)$$

위 식 (4)를 식 (3)에 적용하여 반응 모델을 모르는 상태에서, 식 (5)로 활성화 에너지를 구할 수 있다.

$$E = \frac{-R}{1.001451} \left(\frac{d \ln(\beta/T^{1.894661})}{d(1/T)} \right) \quad (5)$$

Fig. 1에 산소분위기에서의 TGA 실험결과를 나타내었다. Fig. 1에서 얻어지는 일정 전환율에 도달하는 온도데이터와 식 (5)을 이용하여 $1/T$ vs. $\ln(\beta/T^{1.894661})$ 의 값을 플롯하여 기울기로부터 $\alpha=0.2\sim 0.8$ 의 평균 활성화 에너지를 구하였고 값은 183 KJ/mol이다.

활성화 에너지가 구해지면 Master-plot 방법으로 적절한 반응모델을 도출할 수 있다. (3)식을 이용하여 $\alpha=0.5$ 을 기준으로 나타내면 다음의 식 (6)이 된다. 식 (6)에서 $y_{0.5}=E/(RT_{0.5})$ 이다.

$$g(0.5) = \frac{ZE}{\beta R} p(y_{0.5}) \quad (6)$$

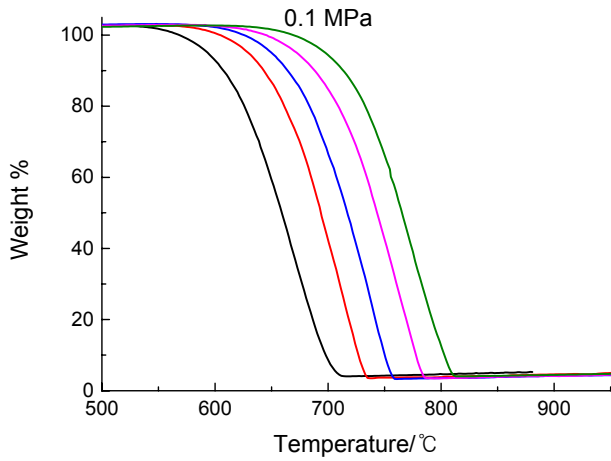


Fig. 1. Weight loss pattern of graphite powder under different heating rates.

식(3)으로부터 주어지는 다음 식 (7)에 의해 여러 가지 반응모델에 대한 적분값 $g(\alpha)$ 로부터 이론적 값인 $g(\alpha)/g(0.5)$ 를 Fig. 2에 나타내고 실험적으로 구해지는 $p(y)/p(0.5)$ 를 비교하였다.

$$\frac{g(\alpha)}{g(0.5)} = \frac{p(y)}{p(y_{0.5})} \quad (7)$$

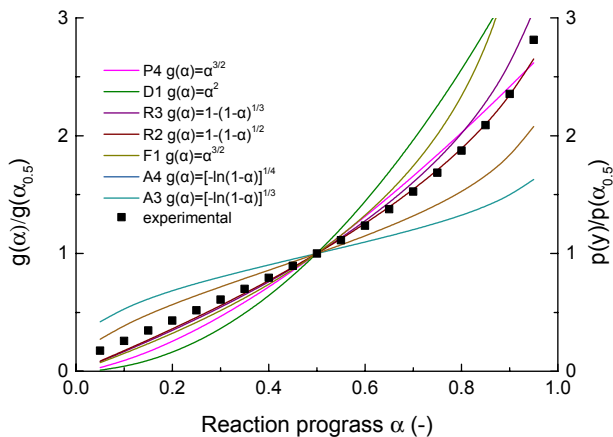


Fig. 2. Master plot for the determination.

Fig. 2를 통하여 $g(\alpha)$ 를 결정하고 다음의 식으로 나타내었다.

$$g(\alpha) = 1 - (1 - \alpha)^{1/2} = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) (P_{O_2})^n t \quad (8)$$

활성화 에너지와 $g(\alpha)$ 를 구하면 식(9)을 이용하여 Z 값을 결정하고, 식(10)으로부터 $\ln Z$ vs. $\ln P_{O_2}$ 값을 플롯하여(Fig. 2) 기울기와 절편으로부터 n , k 를 구하고 반응속도식을 완성할 수 있다. Table 1에 kinetic parameter를 정리하였다.

$$\ln [p(y)] = \ln(\beta) - \ln \frac{ZE}{R} + \ln [g(\alpha)] \quad (9)$$

$$\ln Z = \ln k_0 - n \ln P_{O_2} \quad (10)$$

완성된 반응식을 이용하여 다음 식 (11)로부터 각 처리온도에 따른 완전 가스화에 필요한 처리 시간을 예측할 수 있다.

$$t = \frac{1 - (1 - \alpha)^{1/2}}{k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) (P_{O_2})^n} \quad (11)$$

Table 1. Determined kinetic parameters

Reaction model	$g(\alpha)=1-(1-\alpha)^{1/2}$
Activation energy E	183 (kJ mol ⁻¹)

3. 결론

흑연의 Kinetic analysis를 수행하여 반응식을 완성하고 Kinetic prediction 하였다. 0.01MPa의 산소조건에서 전체 가스화 되는 시간은 800°C에서 약 8 분, 750°C에서 약 20 분, 700°C에서 약 70 분 걸리는 것으로 예측되었다.

4. 감사의 글

이 논문은 정부 (미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임 (원자력연구개발사업, No. NRF-2012M2A8A5025658).

5. 참고문헌

- [1] W. Tang, Y. Liu, H. Zhang, and C. Wang, "New approximate formula for Arrhenius temperature integral", *Thermochimica Acta* 408, 39-43 (2003).
- [2] H. C. Yang, Y.J. Cho, H. C. Eun, E.H. Kim, and I. T. Kim, "Kinetic study of a thermal dechlorination and oxidation of neodymium oxychloride" *Thermochimica Acta* 460, 53-59 (2007).