

# 등온실험에 의한 고순도 흑연 분말의 가스화 속도론 해석

최윤정\*, 양희철, 김형주, 양인환, 이시영, 정동용, 문제권, 최종원  
 한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 989번길 111  
 \*yjchoi@kaeri.re.kr

## 1. 서론

흑연은 화학적으로 안정하고 핵 분열시 발생하는 중성자에 견디는 능력이 탁월하여 원자로 내의 연료봉이나 감속재, 반사체 등 원자력 산업에 다양하게 이용된다. 오래된 흑연 감속로는 해체 과정을 거치게 되고 이때 다량의 흑연 폐기물이 발생하게 되는데 방사화 폐기물과 같은 탄소 폐기물은 가스화 하여 부피를 감소시키는 방법이 유리하다. 본 연구에서는 원자력산업에서 사용되는 흑연과 같은 등급의 고순도 흑연 분말을 공기분위기에서 일정한 온도로 유지하여 TGA로 열중량 분석하고, 아레니우스 식을 이용하여 활성화 에너지와 반응빈도인자를 구하여 반응 속도식을 완성하였다.

## 2. 본론

### 2.1 실험방법

시료는 Alfa Aesar사의 흑연분말 (99.9995%, 325 mesh)를 사용하였으며, 열중량분석기(TGA, TA Instruments SDT Q600)를 이용하여 공기분위기에서 600, 650, 700, 750°C 의 온도로 일정하게 유지하여 실험하였다.

### 2.2 가스화 속도론 해석

Fig. 1에 공기분위기에서 600, 650, 700, 750°C 의 등온 조건에서의 TGA 실험 결과를 나타내었다.

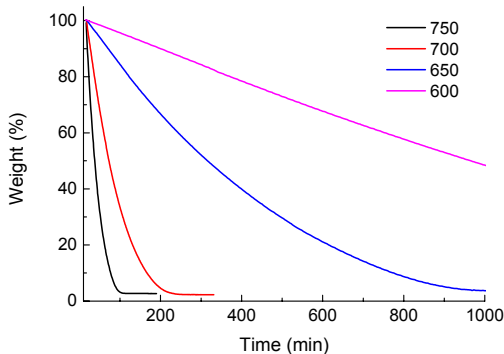


Fig. 1. Isothermal weight loss curves of graphite at the different temperatures.

일반적으로 고체상 반응식(solid-state reaction equation) 은 반응속도 (da/dt), 온도함수 k(T), 반응모델함수 f(α)를 이용하여 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) = Ae^{-\frac{E}{RT}}f(\alpha) \quad (1)$$

Table 1에 주로 사용되는 고체상 반응식을 f(α)의 적분식인 g(α)로 정리하여 나타내었다. 표 1의 모델 식으로부터 얻어진 t/t<sub>0.5</sub> 값과 실험 데이터에서 얻어진 t/t<sub>0.5</sub> 값을 비교하여 나타낸 Fig. 2에서, R<sub>3</sub>모델식이 가장 실험 결과와 유사하였다. Table 2는 각 온도에 대한 t/t<sub>0.5</sub>값과 모델 식을 이용한 t/t<sub>0.5</sub>값을 직선 fitting 하여 얻은 RSS값과 기울기이다. 전체적으로 R<sub>3</sub>모델식의 RSS값이 0.999정도로 실제 반응 데이터와 가장 일치하였다.

Table 1. most commonly used solid state reaction equations

kinetic equation, $g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)}$
D <sub>1</sub> : α <sup>2</sup> =kt
D <sub>2</sub> :(1-α)ln(1-α)+α=kt
D <sub>3</sub> :[1-(1-α) <sup>1/3</sup> ] <sup>2</sup> =kt
D <sub>4</sub> :1-(2/3)α-(1-α) <sup>2/3</sup> =kt
F <sub>1</sub> :-ln(1-α)=kt
R <sub>2</sub> :1-(1-α) <sup>1/2</sup> =kt
R <sub>3</sub> :1-(1-α) <sup>1/3</sup> =kt
Zero order: α=kt
A <sub>2</sub> :[-ln(1-α)] <sup>1/2</sup> =kt
A <sub>3</sub> :[-ln(1-α)] <sup>1/3</sup> =kt
Prout: -ln(α/1-α)=kt
Tompkins: ln(α/1-α)=k Int

Fig. 3에 네 온도에서의 1/T값에 따른 ln(da/dt)<sub>max</sub> 값을 나타내었다. 그래프의 기울기와 절편을 이용하여 활성화 에너지 E 값과 반응 빈도인자 A 값을 각각 196.8 kJ/mol, 7.01×10<sup>6</sup> s<sup>-1</sup>로 구하였다.

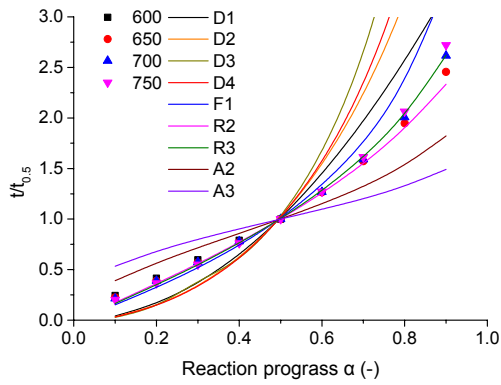


Fig. 2. Plot of  $t/t_{0.5}$  versus reaction progress  $\alpha$ .

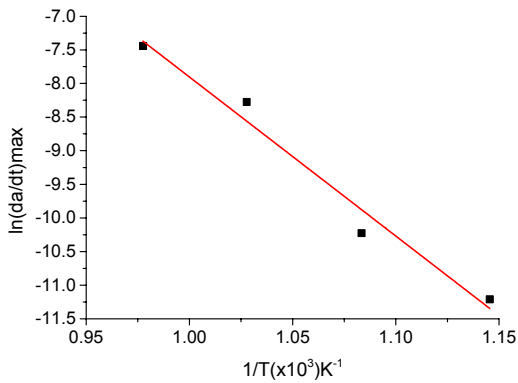


Fig. 3. Arrhenius plot with the use of maximum rates.

### 3. 결론

원자력급 흑연 분말을 이용하여 일정한 온도에서 열중량 분석 실험 후 모델식을 이용하여 흑연 분말의 가스화 속도론적 해석을 수행하고 600~750°C

온도구간에서 흑연의 가스화 모델로 가장 적합한 모델은  $f(\alpha)=3(1-\alpha)^{2/3}$  이며 이때의 RSS값은 약 0.999이다. 활성화 에너지 E값과 반응 빈도인자 A 값은 각각 196.8 kJ/mol,  $7.01 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ 이다.

### 4. 감사의 글

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

### 5. 참고문헌

- [1] I. Halikia, L. Zoumpoulakis, E. Christodoulou, D. Prattis, "Kinetic study of the thermal decomposition of calcium carbonate by isothermal methods of analysis", The European Journal of Mineral Processing and Environmental Protection, Vol.1, No. 2, 1303-0868, pp. 89-102 (2014).
- [2] H. C Yang, H. C Eun, D. G Lee, C. H Jung and K. W Lee, "Analysis of Combustion Kinetics of powdered nuclear graphite by using a non-isothermal thermogravimetric method, Journal of NUCLEAR SCIENCE and TECHNOLOGY, Vol. 43, No. 11, p. 1406-1439 2006).

Table 2. Results of the comparison between  $(t/t_{0.5})_{\text{exp}}$  and  $(t/t_{0.5})_{\text{theor}}$  as obtained by the least-squares method

kinetic equation	Temperature, °C							
	600		650		700		750	
	RSS	slope	RSS	slope	RSS	slope	RSS	slope
D1	0.9934	1.5239	0.9953	1.4999	0.9940	1.4114	0.9943	1.3419
D2	0.9749	2.0028	0.9773	1.9715	0.9848	1.8627	0.9884	1.7735
D3	0.9143	2.9313	0.9162	2.8852	0.9352	2.7409	0.9425	2.6145
D4	0.9573	2.2639	0.9596	2.2285	0.9716	2.1097	0.9766	2.0102
F1	0.9831	1.4015	0.9836	1.3785	0.9917	1.3027	0.9941	1.2397
R2	0.9985	0.9829	0.9982	0.9664	0.9939	0.9083	0.9914	0.8625
R3	0.9995	1.1057	0.9995	1.0873	0.9997	1.0238	0.9988	0.9730
A2	0.9920	0.6288	0.9903	0.6179	0.9850	0.5804	0.9808	0.5508
A3	0.9723	0.4144	0.9695	0.4070	0.9601	0.3816	0.9535	0.3617