

우라늄에서의 수소 동위원소의 흡착-탈착 특성 조사

박대엽, 백승우, 이민수, 안도희, 손순환*, 송규민*

한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 1045(덕진동 150-1)

*한국전력연구원 대전광역시 유성구 문지동 103-16

dypark@kaeri.re.kr

1. 서론

금속 수소화(Metal hydride)는 수소동위원소(hydrogen isotopes)를 저장하는데 있어서 가장 일반적인 방법이다. 특히 금속이 미세입자로 되어있을 때 수소와의 반응이 가장 잘 일어난다. 금속수소화반응은 $M(s) + x/2Q_2(g) \leftrightarrow MQ_x(s)$ ($Q = H, D, T$)과 같은 반응식을 따르며 이 반응은 발열반응이고 상온에서 자발적으로 일어난다. 다양한 금속이 삼중수소의 저장재로서 평가되어지고 있다. 삼중수소(tritium)를 장기간 저장하기 위한 금속 재료로 티타늄(titanium)이 널리 사용되지만 임시저장재로는 우라늄(uranium)이 선호된다. 다른 금속들과 비교하여 우라늄 수소화는 중간적인 해리 압력을 가지며 우라늄과 수소의 반응은 100~250 °C의 낮은 온도에서 일어나며 400 °C 이상의 온도에서 우라늄으로부터 수소가 쉽게 떨어져 나간다[1, 2, 3]. 이러한 이유로 우라늄은 수소동위원소의 안전한 취급, 운반 그리고 저장을 위한 재료로써 여러 연구가 진행되어 왔다. 본 연구에서는 우라늄(Depleted Uranium=DU)을 수소동위원소의 저장재로 개발하기 위해 열화우라늄과 수소의 흡착-탈착 특성을 조사하였다.

2. 실험 및 결과

이 실험에서 우라늄(MW =238g/mol)은 Peak et al.[1]의 논문에서 사용된 우라늄의 동위원소특성이 같은 것을 사용하였고 99.99% 고순도 수소가스를 사용하여 우라늄과의 반응특성을 알아보았다. 실험 장치는 Fig. 1과 같이 구성되었다. 구성요소로는 시스템 내부계통에 진공을 만들어주기 위한 Turbo Molecular pump(TMP)와 rotary pump가 있으며, TMP를 이용하여 10^{-6} torr이하의 진공을 만들 수 있다. 그리고 우라늄과 수소를 반응시킬 반응기와 이것을 가열하기 위한 가열로가 있다. 반응기에 thermocouple을 설치하여 온도 변화를 측정하였다. 압력변화는 MKS PR4000 Baratron gauge(1000 torr head, uncertainty ± 1 torr)로 측정하였다. 각 센서로부터 측정된 데이터는 Lab View를 통해서 수집하였다.

2. 1. 우라늄의 활성화

약 0.67 g의 우라늄 시료를 준비된 반응기에 넣고 장치와 결합한다. 그리고 이것을 상온에서 rotary pump와 TMP를 이용하여 압력이 10^{-6} torr이하인 진공상태로 만든다. 우라늄은 금속표면에 산화 막으로 덮여 있어 상온에서 수소와 반응하지 않는다. 이러한 우라늄 시료의 활성화를 위해 진공 annealing과 수소흡착-탈착과정을 반복한다. 이것을 제거하기 위해 고온에서 수소를 주입시켜준다. 우라늄 내에 포함되어 있는 휘발성불순물을 제거하기 위해 450 °C로 반응기를 가열한 후 5시간동안 유지시켜 제거한다. 그 후, 반응기의 온도를 200 °C로 맞춘 후 560 torr의 수소를 반응기로 주입한다. 수소가 시료에 모두 흡착이 될 때까지 온도를 유지한다. 주입된 수소가 시료에 모두 흡착되면 진공상태에서 반응기의 온도를 450 °C로 올려 5시간동안 흡착된 수소를 탈착시킨다. Fig. 2는 200 °C에서 시료에 수소를 흡착시킬 때의 압력변화를 나타내고 있다. 수소흡착은 30분후에 완료되었다. 이 후의 활성화 과정은 상온 흡착과 450 °C탈착을 수회 반복한다.

2. 2. 우라늄의 분말화

우라늄의 흡착-탈착 특성을 보기위한 압력-조성 등온곡선 실험을 하기에 앞서 시료가 미세분말상태가 되어 있어야한다. 상온에서 수소를 흡착시키고 고온 진공상태에서 탈착시키는 과정을 수차례 반복함으로써 시료를 미세분말상태로 만들 수 있다. Fig. 3은 수소 흡착-탈착과정이 반복됨에 따라 수소 흡착되는 속도의 변화를 나타내고 있다. 흡착-탈착 횟수가 많아질수록 수소흡착속도가 빨리지는 것을 볼 수 있고 흡착-탈착과정이 반복됨에 따라 흡착속도가 빨리지는 것은 흡착-탈착이 될 때 시료의 입자의 크기가 작아지기 때문이다[4]. 4회, 5회에서는 일정한 흡착속도를 보였다. 이로 부터 우라늄시료가 다음 실험인 압력-조성 등온곡선 실험을 하기에 적합한 미세분말상태로 된 것이라고 판단할 수 있다. 수소흡착은 1분

내에 흡착이 완료됐으며 수소가 우라늄에 흡착된 수소함량(H/U)은 이론적인 값과 같은 3이었다.

2. 3. 우라늄의 압력-조성 등온곡선

5회의 흡착-탈착과정을 통해서 미세분말상태로 된 시료를 300 °C, 350 °C 400 °C의 온도 각각에 대해서 압력-조성 등온곡선 실험을 하였다. 일정 압력의 수소를 시료가 들어있는 반응기에 주입한다. 흡착에 대한 압력-조성 등온곡선 실험은 수소흡착반응이 완료되어 반응기의 압력이 평형에 이르면 다시 수소를 더 주입한다. 이러한 과정을 우라늄에 대한 수소함량(H/U)이 더 이상 올라가지 않을 때까지 반복한다. 탈착에 대한 압력-조성 등온곡선 실험은 흡착에 대한 실험이 완료된 시점에서 일정부피를 가지는 manifold로 압력을 개방한 후 다시 평형에 이르면 반응기의 밸브를 잠근다. 그리고 manifold 내의 기체를 배출시킨 다음 다시 manifold로 압력을 개방시킨다. 이 과정을 반복하여 수소함량이 0이 될 때까지 반복한다. Fig. 4는 각 온도에서 흡착-탈착에 대한 압력-조성 등온곡선을 나타내고 있다. 각 온도 모두 넓은 plateau 영역이 존재하며 온도가 높아질수록 평형압력이 높아지는 것을 보여준다. 우라늄의 경우는 지르코늄-코발트(ZrCo)와 달리 온도가 높아져도 넓은 plateau 영역을 가지는 것을 볼 수 있었다. 300 °C, 350 °C 400 °C의 등온곡선에서 plateau 영역의 압력을 택하여 Van't Hoff equation을 통해 plateau 영역에서 평형압력과 온도의 상관성 알아보았다. 식(1)로부터 아래와 같은 흡착(UH_{2.6})과 탈착(UH_{2.5})에 관한 식을 얻었다. 그리고 Fig.5에서 두 식을 비교하였다.

$$\log P = -A/T + B \text{ (여기서 A, B는 실험을 통해 얻어진 경험 값이다.)} - (1)$$

흡착 : $\log P_{H_2} (Pa) = -4082/T(K) + 10.97$ 탈착 : $\log P_{H_2} (Pa) = -4991/T(K) + 11.97$

3. 결론

본 연구는 우라늄을 수소 동위원소의 임시저장재로 개발하기 위해 우라늄의 수소흡착-탈착 특성을 조사하였다. 우라늄을 활성화시키기 위해 진공상태에서 450 °C로 가열한 후 200 °C에서 수소를 흡착시켰다. 수소흡착은 상온에서 1분 내에 완료되었으며 수소흡착-탈착을 5회 반복함으로써 미세분말상태가 되었다. 압력-조성 등온곡선을 통해 넓은 plateau 영역의 존재와 온도 상승에 따른 평형압의 상승을 확인하였으며 plateau 영역에서 평형압력과 온도의 상관성을 Van't Hoff equation을 이용해 알아보았다.

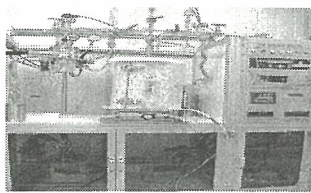


Fig. 1. 금속 수소화 실험장치

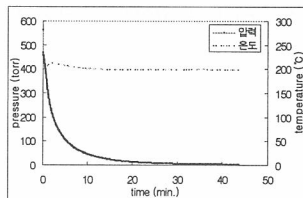


Fig. 2. 우라늄 활성화(200°C)

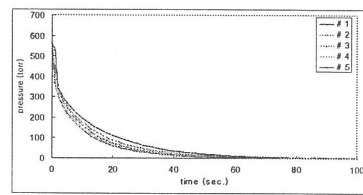


Fig. 3. 흡착탈착횟수에 따른 반응속도변화

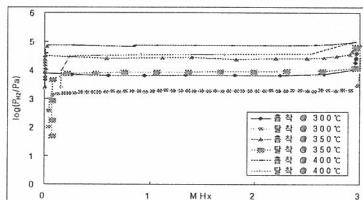


Fig. 4. 온도에 따른 압력-조성 등온곡선

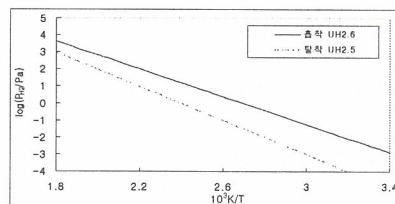


Fig. 5. 흡착-탈착에 대한 Van't Hoff plot

4. 참고문헌

1. S. W. Peak et al., J. Ind. Eng. Chem., 8, 12-16 (2002)
2. F. H. Spedding et al., Nucleonics, 4, 4 (1949)
3. J. B. Condon and E. A. Larson, J. Chem. Phys., 59, 855 (1973)
4. E. H. P. Cordfunke, The Chemistry of Uranium, P.60, Elsevier Publishing Co., Amsterdam(1969)