

고순도 흑연 분말의 산소분위기 가스화 속도론 모델프리 해석

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

1. 서론

전 세계 흑연감속로 해체과정에서 약 27 만 톤의 방사화 흑연 폐기물이 발생되고 있으나, 적정 처리기술의 부재로 해체 현장에 임시 저장중이다. 방사화 흑연과 같은 탄소폐기물은 가연성이므로 가스화를 시키고 잔류하는 핵종을 안정화하여 처리하는 방법이 가장 유리하다. 본 연구에서는 원자력산업에서 사용되는 흑연과 같은 등급의 고순도 흑연 분말의 산소 분위기에서 가스화 속도론적 해석을 모델프리 방법으로 수행하였다.

2. 본론

2.1 실험

Alfa Aesar사의 흑연분말 (99.9995%, 325 mesh)를 사용하였으며, 열중량분석기(TGA, TA Instruments SDT Q600)를 이용하여 다른 산소분압 조건 ($P_{O_2}=0.021, 0.04, 0.06, 0.08, 0.1$ MPa)에서 1000°C 까지 0.5, 1, 2, 4, 8 K/min의 승온 속도로 시료의 중량 변화를 연속적으로 측정하였다.

2.2 실험결과

대표적인 결과의 예로 $P_{O_2} = 0.06$ MPa 에서의 TGA 시험결과를 그림 1에 나타내었다. 550°C 이상에서 다음과 같이 탄소가 산화되는 것을 알 수 있다.

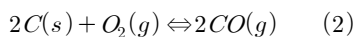
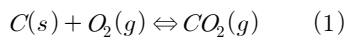


Fig. 2에 8K/min인 조건에서 산소분압의 변화에 따른 결과를 나타내었다. 승온율이 높을수록, 산소분압이 낮을수록 흑연의 온도에 따른 흑연의 분해 속도가 낮아진다.

2.3 모델프리 속도론적 해석방법

본 연구에서는 Model-free 방법에 의해 속도론적 해석을 수행하였다. 위 식 (1) 및 (2)와 같이 기체와의 반응이 수반되는 반응에서의 반응속도($d\alpha/dt$)는 온도함수 $k(T)$, 반응모델함수 $f(\alpha)$ 및 반응기체 압력 함수 $h(P)$ 로

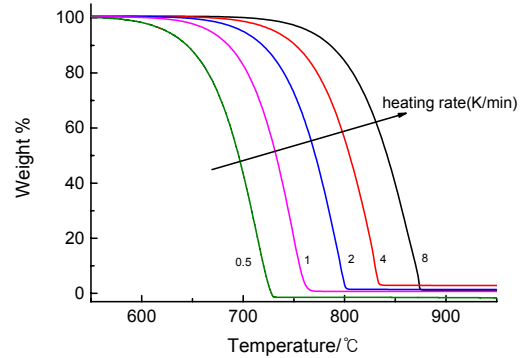


Fig. 1. Weight loss pattern of graphite powder under different heating rates ($P_{O_2} = 0.06$ MPa).

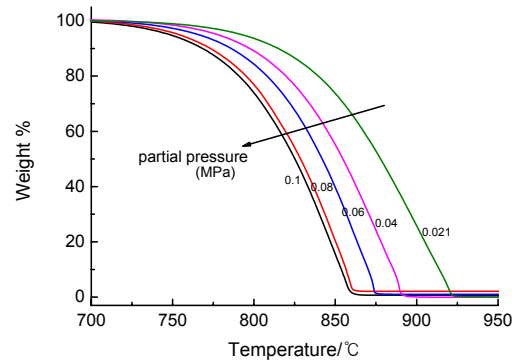


Fig. 2. Weight loss pattern of graphite powder under different oxygen partial pressures ($dT/dt = 8$ K/min).

다음과 같이 표현된다.

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha)h(P) \quad (3)$$

위 (3)식에서 온도함수 $k(T)$ 는 Arrhenius 함수의 형태로는 식 (4)로, non-Arrhenian 함수의 형태로는 식 (5)로 나타낼 수 있다.

$$k(T) = A e^{-\frac{E}{RT}} \quad (4)$$

$$k(T) = A' T^m \quad (5)$$

위 식 (4), (5)에서 A 는 반응의 frequency factor, E 는 activation energy, m 은 non-Arrhenian temperature function index 이다. 위 (4) 및 (5) 식을 이용하여 differential isoconversional method에 의한 model free kinetic analysis를 다음 식 (6) 및 (7)을 이용하여

수행하고 이를 Fig. 3, 4에 나타내었다.

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln[A(\alpha)f(\alpha)h(P)] - \frac{E(\alpha)}{R} \frac{1}{T} \quad (6)$$

$$\log\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \log[A(\alpha)f(\alpha)h(P)] - m \log T \quad (7)$$

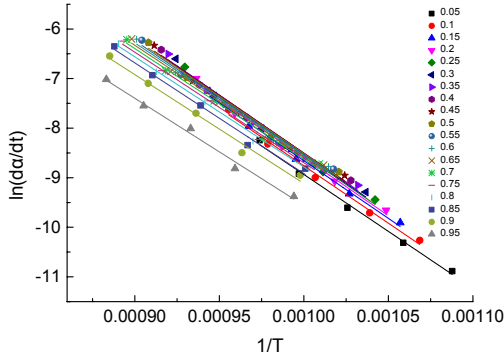


Fig. 3. Activation energy determination ($P_{O_2} = 0.08$ MPa).

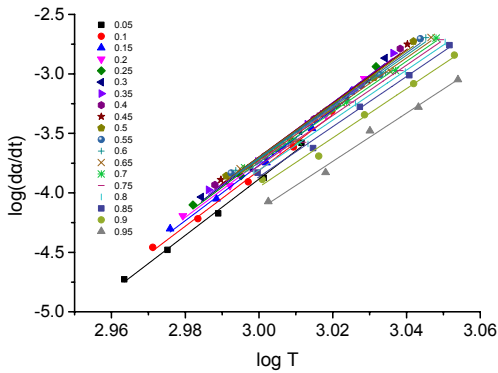


Fig. 4. Temperature exponent (m) determination ($P_{O_2} = 0.08$ MPa).

2.4 모델프리 속도론적 해석결과

Fig. 5에 Fig. 3으로부터 얻어진 reaction progress α 에 따른 activation energy E 와 $\ln(A \cdot f(\alpha)h(p))$ 값을 나타내었다. 산소 분압과 상관 없이 $\alpha = 0.05 \sim 0.3$ 구간에서는 활성화 에너지가 증가하고 $\alpha = 0.3 \sim 0.9$ 구간에서는 약간 감소하다가 $\alpha = 0.9 \sim 0.95$ 에서는 급격히 감소하는 경향을 나타내었다. 또한 평균 활성화 에너지는 $P_{O_2} = 0.06$ MPa에서는 157.76 kJ/mol, 0.08 MPa에서는 190.03 kJ/mol, 0.1 MPa에서는 213.68 kJ/mol, 로 산소 분압이 증가할수록 겉보기 활성화 에너지가 증가하는 것으로 나타났다. Fig. 6에 그림 4로부터 얻어진 reaction progress (α)에 따른 temperature function index m 과 $\log(A' \cdot f(\alpha)h(p))$ 값을 나타내었다. m 값은 $\alpha = 0.05 \sim 0.3$ 구간에서 일정하거나 약간 증가하다가 이후 다소 낮아지는 경향을 나타내었다. 또한 활성화 에너지와 같이 산소분압이 높아질수록 m 값도 높아지는 경향을 나타내었다.

추가연구를 통하여 실제 활성화 에너지를 결정하고 반응속도에 미치는 요소인 반응모델 $f(\alpha)$ 및 산소분압인자 $h(P)$ 를 결정할 것이다.

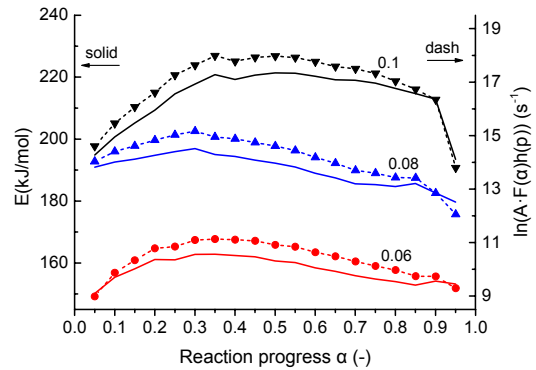


Fig. 5. Activation energy ($E(\alpha)$) and modified frequency factor ($A(\alpha)=A(\alpha)f(\alpha)h(P)$) of graphite gasification.

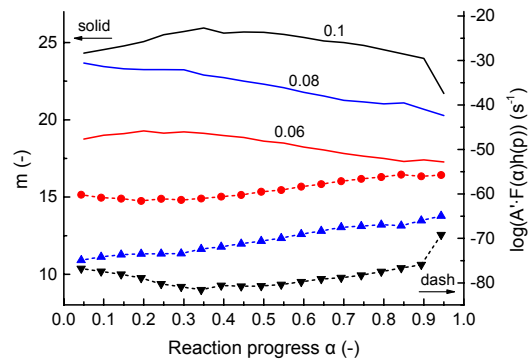


Fig. 6. Temperature exponent M and modified frequency factor ($A'(\alpha)=A(\alpha)f(\alpha)h(P)$) of graphite gasification.

3. 감사의 글

이 논문은 정부 (미래창조과학부)의 재원으로 한 국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임 (원자력 연구개발사업, No. NRF-2012M2A8A5025658).

4. 참고문헌

- [1] Yang, H.-C., Eun, H.-C., Lee, D.-G., Jung, C.-H. & Lee, K.-W. Analysis of Combustion Kinetics of Powdered Nuclear Graphite by using a Non-isothermal Thermogravimetric Method. J. Nucl. Sci. Technol. 43, 1436-1439 (2006).
- [2] Von Lensa, W., Jones, A. N., Vulpius, D. & Banford, A. Treatment and Disposal of irradiated Graphite and other Carbonaceous Waste. ATW - Int. J. Nucl. Power. 56, 263 (2011).