

DU의 흡장반응에서의 속도론 메커니즘에 대한 분석

박종철, 구대서, 정홍석*
대전광역시 유성구 대덕대로 989번길 111 한국원자력연구원
(*hschung1@kaeri.re.kr**)

Analysis of kinetic mechanism in DU hydriding

Jongcheol Park, Daeseo Koo, Hong Suk Chung*
Korea Atomic Energy Research Institute, 989-111, Daedeokdaero, Yuseong, Daejeon,
Korea
(*hschung1@kaeri.re.kr**)

Abstract

금속수소화물의 흡장반응의 경우 일반적으로 반응속도결정 단계가 확산(diffusion)단계이거나, 화학적 흡장(chemisorption) 단계, 또는 표면 침투 단계 (surface penetration) 단계 중 하나가 된다. 이중, 본 연구실에서의 실험 및 분석에 의해 추론해본 결과, DU의 경우 확산보다는 화학적 흡장 단계가 반응속도 결정 단계, 즉 rate-limiting step이 되는 것으로 판단되어졌다.

금속수소화물의 화학적 흡장을 표현하는 식은 매우 많은데, 이들은 모두 각각의 특색을 가지고 있다. 즉, 3차원 확산을 고려한 식이라던지, 아님 3차 상 경계 반응에서의 식을 표현한 것, 또는 무작위 nucleation을 표현한 것 등등이다. 그런데, 이들 kinetic equation의 경우, metal에 따라 적용되는 식들이 달라지고, 또 반응 mechanism에 영향을 받기 때문에, 이를 결정하는 것은 중요하다고 할 수가 있다. 따라서, 본 연구에서는 DU의 흡장반응을 kinetic관점에서 분석해보고, DU에 가장 잘 맞는 kinetic equation을 찾아내어 이를 적용하여 DU hydriding 반응을 해석해보고자 한다. 또한 이를 토대로, 차후에는 탈장에까지 적용하는 것을 목표로 하고자 한다.

서론

에너지 위기는 현재 모든 지구상의 나라들이 겪고 있는 문제이자 과제이며 이를 해결하는 것이 지상과제이다. 에너지 문제를 현명하게 해결하는 나라가 미래의 에너지 전쟁에서 우위를 점하게 된다는 것은 이미 널리 알려진 사실이다. 이 때문에 여러 나라들은 대체 에너지를 비롯하여 여러 가지 차기 에너지를 개발 중에 있다. 이 중 가장 주목받고 있는 것 중에 하나가 바로 핵융합 에너지이다. 핵융합 에너지는 중수소와 삼중수소를 1×10^8 °C에서 원자핵을 융합시켜 헬륨과 중성자를 배출하는 과정에서 생기는 막대한 에너지를 말한다.



여기에서 중수소와 삼중수소는 수소의 동위원소로 수소와 화학적 성질이 거의 같다. 수소의 경우 공기보다 가볍고 폭발적이며 무색, 무취이므로 취급하기가 매우 어렵다. 따라서 저장하

는데 여러 가지 다른 방법들이 이용되는데, 그 중 하나가 수소를 흡수하는 금속인 금속수소화물에 흡수시켜 저장시키는 방법이다. 금속수소화물의 경우, 상온에서는 수소를 흡수했다가 (수소 흡장) 온도를 올리면 수소를 배출하게 된다 (수소 탈장). 금속수소화물의 경우 여러 가지가 있는데, 본 연구에서는 결손우라늄 (depleted uranium, DU)을 사용하였다. 수소 흡장의 과정을 확산 (diffusion), 화학적 흡장 (chemisorption), 표면 침투 (surface penetration)의 3 단계 중의 하나가 rate-limiting step인 경우가 많은데, 이중 DU의 경우에는 화학적 흡장이 rate-limiting step이 된다. 따라서, 본 연구에서는 여러 kinetic equation을 사용하여 속도 상수를 구해보고, 이를 실험값과 비교분석하여 어떤 kinetic equation이 가장 잘 들어맞는지를 알아보려고 한다.

본론

1. 모델링 가정.

본 연구에서는 모델링을 용이하게 하기 위하여 몇 가지 가정들을 설정하였다.

- 수소 기체는 이상 기체로 가정한다.
- 수소 기체의 물리적 성질은 이상기체의 법칙을 따른다.
- DU의 열전도도, 비열, 밀도 등은 상수값으로 본다.
- Rate-limiting step에서의 반응 속도가 전체 반응속도를 대변한다. 즉 확산이나 표면 침투에 의한 영향은 무시하기로 한다.

2. Kinetic equation.

[1] 3차원 확산식 (Jander equation)

Jander 식은 다음과 같이 표현된다 [6,9]

$$[1 - (1 - \xi)^{1/3}]^2 = kt \quad (2)$$

이를 ξ 에 대하여 나타내면 식 (3)과 같이 된다.

$$\xi = 1 - [1 - (kt)^{0.5}]^3 \quad (3)$$

Jander 식은 3차원 상에서 분자가 확산하는 과정에서 반응을 한다는 가정하에 세운 식이다. 즉 반응 속도식에 확산에 따른 항이 고려되어 있다고 볼 수 있다.

[2] 3차원의 상(phase)경계 반응식.

UH₃의 반응을 살펴보면, 가운데 우라늄 코어가 있고 그 주변에 UH₃층이 있으며 그 외곽에 수소기체 층이 있다는 것을 알 수 있다. 3차원의 상 경계 반응식은 바로 이 고체상과 기체상 사이의 반응을 나타내는 식이라고 할 수 있다. 표현하면 다음과 같다.

$$1 - (1 - \xi)^{1/3} = kt \quad (4)$$

이를 ξ 에 대하여 나타내면 식 (5)와 같이 된다.

$$\xi = 1 - [1 - (kt)]^3 \quad (5)$$

[3] 마지막으로 가장 일반적으로 1차 반응식으로 표현되는 경우이다. 이는 반응속도가 반응한 분율 (fraction)에 직접 연관이 있다는 가정에서 나온 식이다. 반응공학 교재나 일반적인 반응식을 표현할 때 가장 흔하게 사용되어지는 식이기도 하다.

$$-\ln(1 - \xi) = kt \quad (6)$$

{

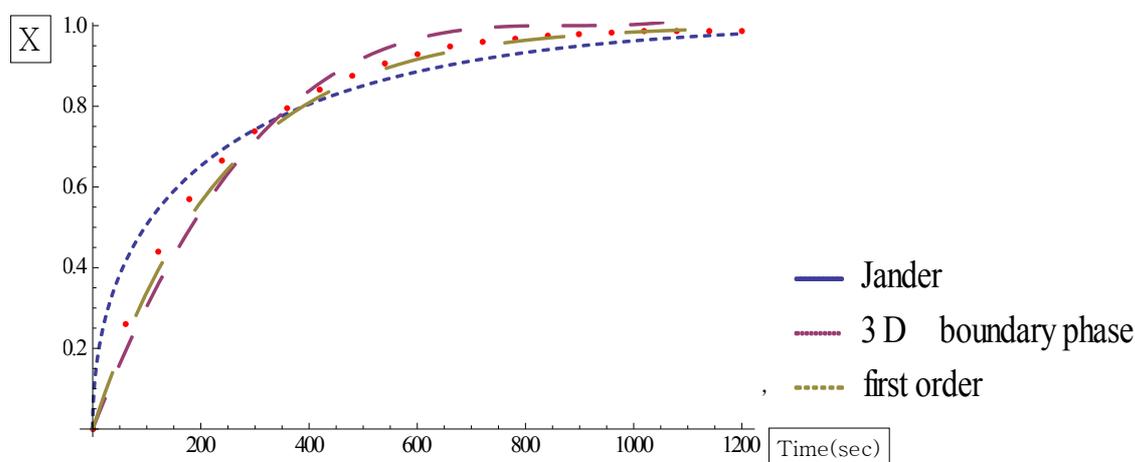


그림 1. 실험데이터와 속도식 해석과의 비교 그래프.

이를 ξ 에 대해 표현하면,

$$\xi = 1 - \text{Exp}[-kt] \quad (5)$$

이들 3가지 식들을 사용하여, 속도 상수를 구하고 실험데이터와 비교하여 가장 맞는 속도식이 어떤 것인지를 살펴보기로 한다.

[4] 각 식에서의 속도 상수.

본 계산에서 계산 도구는 Wolfram Mathematica를 활용하였음을 미리 밝혀둔다. Mathematica의 비선형모델적합법을 사용하여 각각의 식을 대입하여 풀어내고 그래프를 그린 결과가 그림 1에 나타나있다. 속도상수는 Jander식의 경우 $k = 0.00044/\text{sec}$ ($R^2=0.9964$)이다. 3차원 상 경계반응에서의 값은 $k = 0.0011379/\text{sec}$ ($R^2=0.9976$)로 조사되어졌으며, 1차 속도식의 경우, $k = 0.00414/\text{sec}$ ($R^2=0.9977$)로 계산되었다. 그래프에서 볼 수 있듯이, 1차 속도식이 실험 결과와 가장 잘 부합하는 것으로 나타났다. 즉 전환률은 시간의 지수 값에 비례하는 관계라는 것을 알 수가 있다.

결론

금속수소화물에 의한 수소 흡장 과정은 크게 확산, 표면침투, 화학적 흡장의 3가지 단계 중 한 가지 단계에 의해 그 반응속도가 지배를 받는데 그 중 DU에 의한 수소흡장과정은 화학적 흡장 (chemisorption)단계가 속도 결정 단계 (rate-limiting step)이 된다.

Mathematica를 사용하여 비선형모델적합법에 의해 조사한 결과, DU에 의한 수소흡장 과정은 1차 속도식으로 나타냈을 때가 실험 결과와 가장 부합하였으며, R^2 값도 가장 높았다. 즉 DU의 수소흡장 과정을 1차 속도식에 의해 나타내어진다고 볼 수 있다. 이 때의 속도 상수는 $k = 0.00414/\text{sec}$ 이다.

Acknowledgement

본 연구는 교육과학기술부의 국제핵융합실험로 공동개발사업(NRF 2009-0070685) 및 국가핵융합연구소의 지원으로 수행되었습니다.

참고 문헌

- [1] D. Chung, J. Lee, D. Koo, H. Chung, K. Kim, H. Kang, M. Chang, P. Camp, K. Jung, S. Cho, S. Yun, C. Kim, H. Yoshida, S. Paek, and H. Lee, "Hydriding and Dehydriding Characteristics of Small-Scale DU and ZrCo Beds," *Fusion Engineering and Design*, **88**, 2276 (2013).
- [2] H. Chung, M. Shim, D. Ahn, M. Lee, C. Hong, H. Yoshida, K. Song, D. Kim, K. Jung, S. Cho, "Korea's Activities for the Development of ITER Tritium Storage and Delivery Systems," *Fusion Science and Technology*, **54**, 18 (2008).
- [3] M. Shim, H. Chung, H. Yoshida, H. Jin, M. Chang, S. Yun, S. Cho, "Experimental Study on the Delivery Rate and Recovery Rate of ZrCo for ITER Application," *Fusion Science and Technology*, **54**, 27 (2008).
- [4] H. Yoo, W. Kim, H. Ju, "A numerical comparison of hydrogen absorption behaviors of uranium and zirconium cobalt-based metal hydride beds," *Solid State Ionics*, dx.doi.org//10.1016/j.ssi.2013.10.019.
- [5] R. D. Penzhorn, M. Devillers, M. Sirch, "Evaluation of ZrCo and other getters for tritium handling and storage", *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 170, 1990, p. 217-231.
- [6] Hancock JD, Sharp JH. "Method of Comparing Solid-State Kinetic Data and Its Application to the Decomposition of Kaolinite, Brucinite, and BaCO₃." *J. Am. Ceramic Soc.* 55(2), 1972, 74-77.
- [7] Kenneth S. Krane., "Introductory Nuclear Physics", John Wiley & Sons, Inc. 1988 pp. 529-530.
- [8] Dongyou Chung, Doyeon Jeong, Daeseo Koo, Hiroshi Yoshida, Kyu-Min Song, Min Ho Chang, Hyun-Goo Kang, Sei-Hun Yun, Seungyon Cho, Ki Jung Jung, Hongsuk Chung. "Fusion fuel gas recovery and delivery characteristics on a tray-type ZrCo bed." *Fusion Engineering and Design*, Vol. 86, 2011, p. 2233-2236.
- [9] Jing Liu, Xu Zhang, Qian Li, Kuo-Chih Chou, Kuang-Di Xu. "Investigation on kinetics mechanism of hydrogen absorption in the La₂Mg₁₇-based composites." *Int. J. Hydrogen Energy*, 34, 2009, 1951-1957.