

산화세리움의 산분해에 미치는 몇가지 인자들의 영향

주혜련, 오미영

희토류원소는 동식물의 성장을 촉진시키고 병에 대한 저항과 견딜성을 높여주는것으로 하여 농산과 축산, 잠업과 양어, 림업 등 인민생활향상과 관련된 여러 분야에서 그 응용영역이 더욱 넓어지고있다. 그러나 지금까지 희토류산화물의 하나인 산화세리움[1-3]의 산분해운동학에 대한 구체적인 연구결과는 발표된것이 거의 없다.

우리는 산화세리움의 산분해과정에 미치는 인자들의 영향을 평가하고 운동학적으로 고찰하였다.

실험 방법

시약으로는 CeO_2 , $\text{H}_2\text{SO}_4(98\%)$ 을, 기구로는 자기비커, 모래욕, 저음대, 온도계, 둥근밀플라스크, 깔때기를 리용하였다.

CeO_2 을 저울질하여 자기비커에 넣고 주어진 농도의 정제류산을 넣은 다음 350°C 까지의 온도구간에서 온도와 시간을 변화시키면서 CeO_2 을 산분해시켰다. 이때 용액의 색이 붉은색으로부터 노란색으로 변한다.

CeO_2 의 산분해률(%)은 다음식으로 계산하였다.

$$\alpha = \frac{m_0 - m}{m_0} \times 100$$

여기서 m_0 , m 은 반응전과 반응후의 시료량(g)이다.

실험결과 및 고찰

류산농도의 영향 CeO_2 을 200°C 에서 2h동안 각이한 농도의 류산으로 산분해시킬 때 분해률변화는 그림 1과 같다.

그림 1에서 보는바와 같이 류산농도가 50%이상일 때 CeO_2 이 급격히 산분해되며 90%정도일 때 80%정도이다. 따라서 류산농도를 90%로 정하였다.

산분해온도의 영향 CeO_2 을 90% 류산으로 30min 동안 분해시킬 때 분해온도에 따르는 분해률변화는 그림 2와 같다.

그림 2에서 보는바와 같이 반응온도가 200°C 일 때 CeO_2 의 산분해률이 제일 높다는것을 알수 있다. 반응온도가 너무 높으면 부반응생성물이 생기면서 불용성침전물이 형성된다. 따라서 반응온도를 200°C 로 정하였다.

분해시간의 영향 CeO_2 을 200°C 에서 90% 류산으로 분해시킬 때 반응시간에 따르는 분해

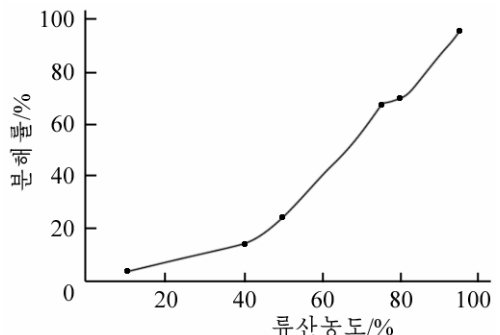


그림 1. 류산농도에 따르는 분해률변화

를 변화는 그림 3과 같다.

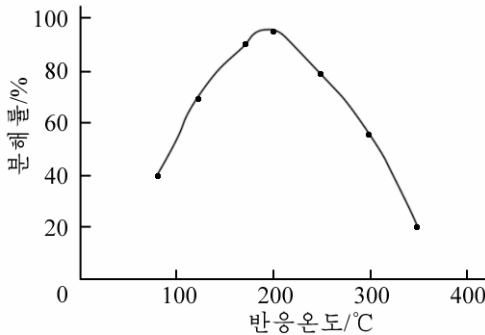


그림 2. 반응온도에 따르는 분해률변화

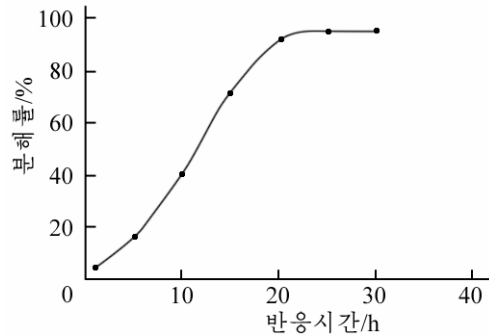


그림 3. 반응시간에 따르는 분해률변화

그림 3에서 보는바와 같이 반응시간이 20min정도일 때 CeO_2 의 산분해반응이 충분히 진행된다는것을 알수 있다.

CeO_2 의 산분해운동학 산화세리움의 산분해반응물립새는 다음과 같다.

첫째; 용액속에서 대류 및 확산에 의한 류산의 산화세리움상계면으로의 이동(외부확산)

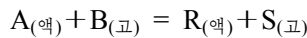
둘째; 류산이 산화세리움분말표면에 흡착(내부확산)

셋째; 분말표면에서 류산과 산화세리움의 반응, 생성물의 표면부착(화학반응)

넷째; 물의 작용에 의한 생성된 류산염의 탈착(산분해공정)

다섯째; 류산염들의 용액속으로의 확산

산분해반응식은 다음과 같다.



반응속도는 다음과 같이 표시된다.

$$\gamma = -\frac{dC_A}{d\tau} = a \cdot \frac{C_{A, \text{액}} - C_{A, \text{비}}}{\delta / D_A + 1/k_C} \quad (1)$$

여기서 $C_{A, \text{액}}$ 은 액상에서 A물질의 농도, $C_{A, \text{비}}$ 는 비집상태에서 A물질의 농도, α 는 반응액단위체적당 분산된 고체알갱이의 결면적(m^2/m^3), δ 는 액상격막의 두께, k_C 는 반응속도상수이다.

반응물립새로부터 산화세리움의 산분해과정은 생성물이 미반응물을 둘러싸면서 진행되는 반응으로서 반응이 알갱이속에서 진행되며 반응물질은 생성물층확산에 의하여 반응계면까지 도달한 다음 결면반응에 참가한다는것을 알수 있다. 결면반응이 주목하는 성분 A에 대하여 비가역1차반응이라면 반응속도식은 다음과 같다.

$$\gamma = -\frac{dC_A}{d\tau} = a \cdot \frac{C_{A, \text{액}} - C_{A, \text{비}}}{\delta / (D_{\text{제}} \cdot S_{\text{확}}) + 1/(k_C \cdot S_{\text{반}})} \quad (2)$$

여기서 $D_{\text{제}}$ 는 생성물층에서 A성분의 확산계수, $S_{\text{확}}$ 은 평균확산면적, $S_{\text{반}}$ 은 평균반응계면적이다.

주목하는 성분 A의 변화율 $x = (C_{A, 0} - C_{A, \text{액}}) / C_{A, 0} = 1 - C_{A, \text{액}} / C_{A, 0}$ 을 식 (2)에 대입하면

$$\frac{dx}{d\tau} = \frac{1-x}{\delta / (D_{\text{제}} \cdot S_{\text{확}}) + 1/(k_C \cdot S_{\text{반}})} \quad (3)$$

이 미분속도식을 제곱합렬전개하고 첫 3개 항만 취하여 다음과 같은 식을 얻는다.

$$\delta / (D_{\text{제}} \cdot S_{\text{확}}) + 1/(k_C \cdot S_{\text{반}}) = f(x) = a_0 + a_1 \cdot x + a_2 \cdot x^2 = (1 + \alpha \cdot x + \beta \cdot x^2) / k \quad (4)$$

식 (4)를 식 (3)에 대입하면 다음과 같다.

$$\frac{dx}{d\tau} = \frac{k(1-x)}{1+\alpha \cdot x + \beta \cdot x^2} \quad (5)$$

x 가 커질수록 $S_{\text{반}}$, $S_{\text{확}}$ 은 작아지고 δ 는 커진다.

식 (5)를 적분하면

$$\ln(1/(1-x)) - \alpha' \cdot x - \beta' \cdot x^2 = k' \tau. \quad (6)$$

여기서 $\alpha' = (\alpha + \beta)/(1 + \alpha + \beta)$, $\beta' = \beta/2(1 + \alpha + \beta)$, $k' = k/(1 + \alpha + \beta)$ 이다.

k 는 반응계면적, 확산면적, 확산두께 등 인자들이 반응전과정에 일정하다고 가정할 때 속도상수로, α , β 는 반응과정에서 인자들의 변화가 반응속도에 미치는 영향을 정량적으로 표현하는 결수로 볼수 있다.

만일 $\beta=0$ 이라면 식 (6)은 다음과 같다.

$$\ln(1/(1-x)) - \alpha' \cdot x = k' \tau \quad (7)$$

산화세리움의 산분해실험자료에 대한 통계적회귀분석에서 식 (6), (7)을 회귀방정식으로 리용하였을 때 상관결수는 각각 0.938, 0.975이다. 즉 산화세리움의 산분해과정은 상관결수값이 큰 식 (7)에 따라 진행된다는것을 알수 있다.

온도에 따르는 결보기속도상수 k 는 표와 같다.

반응의 활성화에너지는 $E = 59.5 \text{ kJ/mol}$ 이다.

표. 온도에 따르는 결보기속도상수				
온도/K	363	413	453	473
k/min^{-1}	0.030	5 0.271	1.425	2.872

맺 는 말

산화세리움의 산분해반응조건은 류산농도 90%, 산분해온도 200°C, 산분해시간 30min이다. 류산에 의한 산화세리움의 산분해반응운동학모형은 $\ln(1/(1-x)) - \alpha' \cdot x = k' \tau$ 에 따르며 반응의 활성화에너지는 59.5kJ/mol이다.

참 고 문 헌

- [1] D. A. White et al.; Separation Science and Technology, 32, 6, 1037, 1997.
- [2] F. Kawakami et al.; Progress in Nuclear Energy, 30, 1, 2011.
- [3] J. Glinski; J. Molecular Structure, 559, 1, 59, 2001.

주체106(2017)년 10월 5일 원고접수

Effect of Some Factors on Acid Decomposition of CeO₂

Ju Hye Ryon, O Mi Yong

The optimal decomposition conditions of CeO₂ by sulfuric acid are 90% of sulfuric acid, 200°C of decomposition temperature and 30min of decomposition time.

The kinetic model of acid decomposition of CeO₂ is $\ln(1/(1-x)) - \alpha' \cdot x = k' \tau$ and the activation energy is 59.5kJ/mol.

Key words: cerium, acid decomposition