

黃酸우라닐과 水素와의 反應

咸 鎔 默 · 申 柄 湜

漢陽大學校 工業化學科

(접수 1980. 9. 25)

On Reaction Between Uranyl Sulfate and Hydrogen

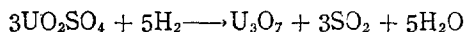
Yong Mook Ham and Byung Sik Shin

*Department of Industrial Chemistry,
Hanyang University, Seoul 133, Korea*

(Received September 25, 1980)

要 約

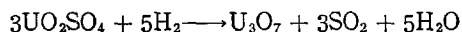
黃酸우라닐과 水素와의 反應에 對하여 反應速度와 反應過程을 462~490°C 와 水素分壓 0.4~1.0 atm 의 範圍에서 研究하였다. 黃酸우라닐과 水素와의 反應은 다음과 같이 表示할 수 있다.



上記 反應은 反應生成物과 水素分壓에 對하여 各各 1 次이고 活性化 에너지는 26.6 Kcal/mole 이었다.

ABSTRACTS

The kinetics and the process of the reaction between uranyl sulfate and hydrogen have been studied isothermally in range of 462 to 490°C and 0.4 to 1.0 atm in hydrogen partial pressure. The reaction is represented as follows;



The reaction was first order with respect to solid product and hydrogen partial pressure, respectively. The value of the activation energy was found to be 26.6 Kcal/mole.

1. 諸 論

黃酸우라닐의 水和物과 無水物에 對한 熱分解¹⁾ 熱力學的 性質²⁾ 및 其他 여러가지 物性^{3), 4)}에 對한 많은 研究가 報告되어 있으며, 黃酸우라닐은 760°C에서 U_3O_8 , SO_3 , SO_2 , O_2 등으로 熱分解된다고 Notz와 Jaffe¹⁾에 依하여 報告되어 있다. 또한 우라늄의 酸化物은 高溫에서 條件에 따라 UO_3 와 UO_2 사이에서 變化함이 알려져 있다.^{4), 7)}

本 研究에서는 黃酸우라닐과 水素와의 氣相-固相 反應過程을 熱天秤, X-線 廻折分析 및 化學分析等으로 追跡하고, 水素分壓이 反應速度에 미치는 影響等에 對하여 研究檢討하였으며 아울러 우라닐鹽(UO_2SO_4 나 $UO_2C_2O_4$)의 熱分解 反應으로 生成되는 U_3O_8 혹은 우라늄酸化物의 水素還元⁷⁾에 依해서 生成되는 UO_2 와는 달리 本 實驗에서는 U_3O_7 의 酸化物이 얻어졌으므로 이를 報告한다.

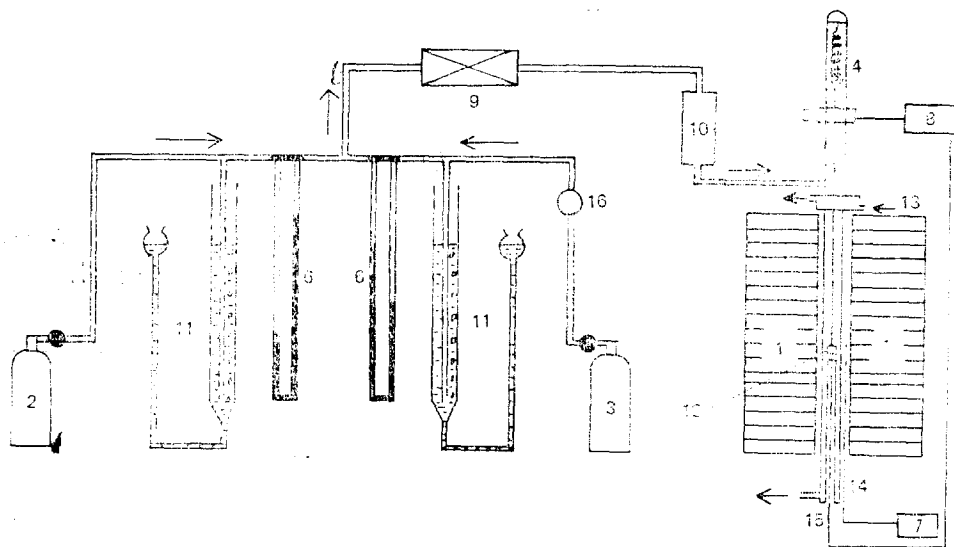
2. 實 驗

2.1. 試 料

黃酸우라닐; 黃酸우라닐의 無水物을 實驗에 使用하였다. 無水物은 特級試藥의 黃酸우라닐 3水鹽($UO_2SO_4 \cdot 3H_2O$)을 Notz와 Jaffe¹⁾의 方法에 따라 窒素氣流中에서 約 500°C로 10時間 加熱 脫水하여 만들었으며 化學分析和 X-線廻折分析¹⁾으로 確認하였다.

水素 및 窒素; 水素와 窒素는 五酸化磷을 채워진 乾燥管을 通過시켜 水分을 除去하였고, 窒素中에 含有되어 있는 微量의 酸素는 알칼리성 피크가를溶液을 通過시켜 除去하였다.

水素雰圈氣가스(H_2-N_2); 反應用 水素雰圈氣 가스는 要求되는 水素分壓에 따라 Darken과 Gurry⁵⁾의 方法으로 만들었고, 稀釋氣體로서는 窒素가스를 使用하였다.



- | | |
|---------------------------|--------------------------------------|
| 1. furnace | 9. gas reservoir for gas mixing |
| 2. hydrogen cylinder | 10. drying tube |
| 3. nitrogen cylinder | 11. pressure control system |
| 4. quartz spring | 12. sample vessel |
| 5. differential coil | 13. cooling water |
| 6. flow meter | 14. thermocouple for temp. control |
| 7. temperature controller | 15. thermocouple for temp. recording |
| 8. two pen recorder | 16. pyrogallol solution |

Fig. 1. Schematic experimental apparatus

2. 2. 實驗裝置

本 實驗에 使用한 裝置配列의 略圖는 Fig. 1과 같다.

2. 3. 實驗方法

2. 3. 1. 熱重量分析

石英으로 만든 試料容器(直徑 18mm, 높이 5 mm)에 試料 約 130mg을 水素와 잘 接觸할 수 있도록 얇게 퍼서 넣고 正確히 秤量하여 爐中央部의 反應管內에 熱天秤의 石英스프링에 石英줄로 매달고 水素가스를 通하였다. 水素가스는 一定分壓의 것을 200ml/min.의 一定流速으로 通過시켰고, 爐의 昇溫速度는 3°C/min.로 一定하게 하였다. 反應에 依하여 일어나는 重量減少는 記錄計에 溫도와 함께 記錄하였고 反應生成物은 X-線廻折分析和 化學分析으로 確認하였다.

2. 3. 2. X-線廻折分析

反應에 依해 生成된 固體物質의 X-線廻折分析은 ASTM 카드⁶⁾의 pattern을 標準으로 하여 比較確認하였다.

2. 3. 3. 反應速度

黃酸우라닐과 水素와의 反應速度를 檢討하기 위하여 溫度 462~490°C, 水素分壓 0.4~1.0atm의 範圍內에서 等溫反應實驗을 하였다. 熱天秤의 反應管 및 裝置內部에는 一定分壓으로 調節한 水素雰圍氣가스($H_2 - N_2$)를 充分히 通過시켜 反應가스 雰圍氣로 調整하였고, 爐의 溫度는 所定溫度로 一定하게 維持시켰으며 기타 操作은 2.3.1에 따랐다. 反應이 進行됨에 따라 일어나는 重量減少는 記錄計에 溫도와 함께 自動記錄되었고 反應爐의 溫度는 $P_t - P_i \cdot R \cdot h$ 線으로 測定하였으며 溫度는 自動溫度調節裝置로 $\pm 2^\circ C$ 의 正確度로 調節維持시켰다.

3. 實驗結果 및 考察

3. 1. 黃酸우라닐과 水素와의 反應에 對한 熱重量分析 및 反應解析

黃酸우라닐과 水素와의 反應에 對하여 熱天秤

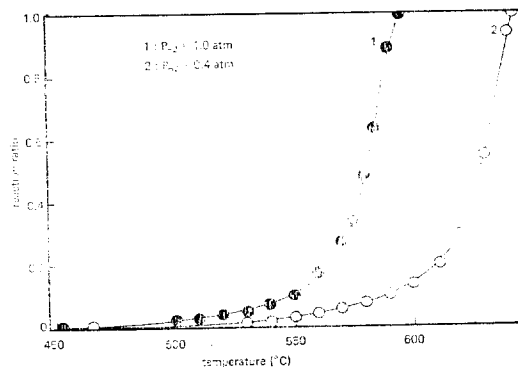


Fig. 2. Typical curves on fractional conversion vs. reduction temperature

으로 熱重量分析을 하여 그 結果를 反應率 α ($\alpha =$ 임의 時間의 重量減少量/反應終了時의 重量減少量) 對 溫도와의 關係로 水素分壓 0.4 atm와 1.0 atm 일때 만을 代表적으로 Fig. 2에 나타냈다.

Fig. 2를 보면 水素分壓에 따라 反應開始溫도와 反應終了溫도가 相異함을 알 수 있다. 여기서 反應終了溫度란 黃酸우라닐과 水素가 反應하여 U_3O_7 이 生成되기 까지의 1次的인 重量減少가 끝나는 熱天秤에서의 溫度를 말한다. 實驗結果 反應開始溫度는 水素分壓이 0.4 atm, 0.6 atm, 0.8 atm, 1.0 atm에서는 各各 466°C, 463°C, 459°C, 453°C로 水素分壓 增加에 따라 낮아지고, 그리고 反應終了溫度도 各各 642°C, 618°C, 605°C, 593°C로 水素分壓 增加에 따라 낮아짐을 알았다.

反應으로 生成된 固體生成物의 X-線廻折圖는 Fig. 3에 나타냈으며, Pattern을 ASTM 카드⁶⁾와 比較하였던바 U_3O_7 의 Pattern과 同一하였다.

또한 氣體生成物을 分析한 結果 SO_2 와 H_2O 임이 確認되었다. 黃酸우라닐의 熱分解反應溫는 $760^\circ C$ ¹¹⁾이고 固體生成物은 U_3O_8 이나 $UO_2SO_4 - H_2$ 의 氣-固系 反應에서 反應開始溫度는 $453^\circ C$ 로 熱分解反應溫度보다 훨씬 낮았다. 따라서 熱分解反應과 $UO_2SO_4 - H_2$ 의 反應은 別個의 反應

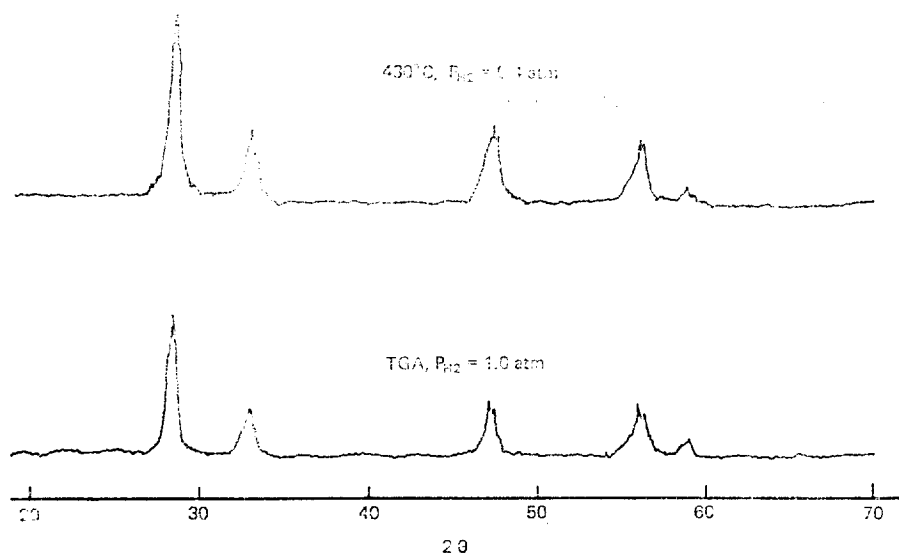


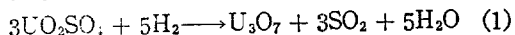
Fig. 3. X-Ray diffraction patterns of solid products

이라 생각된다.

또 반응이 종료된 後의 重量減少는 水素分壓이 0.4 atm, 0.6 atm, 0.8 atm, 1.0 atm 인 경우 各 75.7%, 75.7%, 75.6%, 75.5%로 水素分壓에 關係없이 거의 一定하며 이와 같이 重量減少가 水素分壓에 關係없이 거의 一定하다는 것은 水素分壓 0.4~1.0 atm의 範圍內에서는 同一한 反應이 일어남을 나타내는 좋은 증거이고, 그 平均值 75.6%는 UO_2SO_4 가 U_3O_7 으로 變化될때의 重量減少에 相當하는 理論值인 75.2%와 잘 一致하고 있다.

以上の 實驗結果를 綜合하면 水素分壓 0.4~1.0 atm의 範圍內에서는 黃酸우라닐과 水素와의 反應生成物은 U_3O_7 , SO_2 및 H_2O 임을 알 수 있다.

따라서 $\text{UO}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2$ 系 反應은 下記式으로 表現할 수 있다고 본다.



3.2. 等溫反應

黃酸우라닐과 水素와의 反應速度를 檢討하기 위하여 溫度 462~490°C, 水素分壓 0.4~1.0 atm의 範圍에서 等溫實驗을 하였다. 等溫反應에서

도 黃酸우라닐과 水素와의 反應이 式(1)에 따라 일어나는 지를 確認하기 爲하여 各 溫度에서의 反應 生成物을 分析 檢討하였는데 反應은 式(1)에 따라 일어남이 確認되었으므로 이러한 條件下에서 等溫反應速度를 檢討하였다.

實驗結果로 부터 얻은 $\alpha \sim t$ 曲線을 Fig. 4에 나타냈으며, $\alpha \sim t$ 曲線은 Fig. 4에서 볼 수 있는 바와 같이 反應의 誘導期間이 길고 減速期

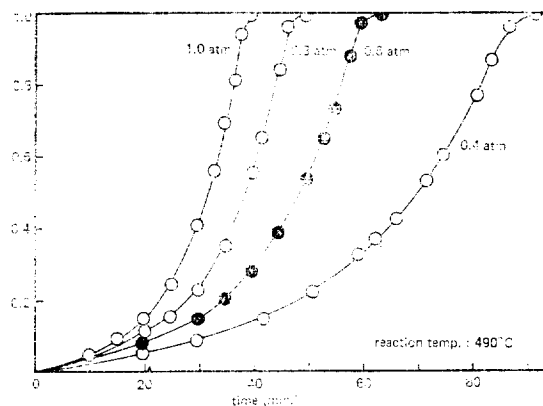


Fig. 4. Typical $\alpha \sim t$ curves in various partial pressure

間이 極히 짧은 特有한 S字型으로 水素分壓이 클수록 反應速度는 急激히 增加하는 것으로 나타나 있다.

이러한 S字型인 $\alpha \sim t$ 曲線의 反應은 mercury fulminate,⁹⁾ barium styphnate,¹⁴⁾ lead styphnate¹⁶⁾, 옥살산銀¹⁵⁾ 등의 熱分解反應과 黃化鐵의 酸化反應¹⁷⁾ 등에서도 볼 수 있고 一般的으로 反應誘導期間을 가지고 있는 化學反應過程은 反應生成物의 自觸作用에 依하여 進行됨이 잘 알려져 있다.^{8,18,19)} 따라서 反應速度가 反應生成物의 量, 未反應物의 量 및 水素分壓에 比例한다면 反應速度式은 다음과 같이 表示할 수 있다.

$$\frac{d\alpha}{dt} = k\alpha(1-\alpha)P_{H_2}^n \quad (2)$$

만일 水素分壓이 一定하면 다음과 같이 된다.

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_1\alpha(1-\alpha) \quad (3)$$

또 上記한 化學反應은 自觸反應이므로 一定 水素分壓下에서 化學反應過程에서 생긴 反應生成物의 量에만 依存한다면

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_1\alpha \quad (4)$$

여기서 α 는 反應率이고 k_1 는 比例常數, P_{H_2} 는 水素分壓, n 는 次數다. (3)과 (4)式을 各各 積分하면

$$\ln \frac{\alpha}{1-\alpha} = k_1t + c \quad (5)$$

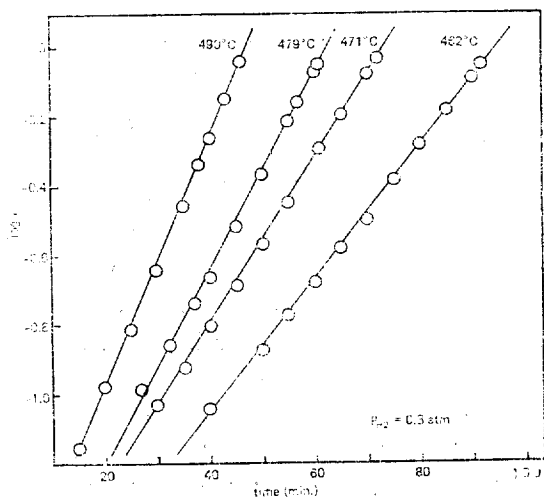


Fig. 5. Typical kinetic plots

$$\ln \alpha = k_1t + c \quad (6)$$

(5)와 (6)式에 따라 $\log \frac{\alpha}{1-\alpha}$ 와 $\log \alpha$ 를 時間 t 에 對하여 各各 plot 하였는데 (6)式만이 $\alpha = 0.08 \sim 0.85$ 사이에서 좋은 直線性을 나타내고 있으며 $P_{H_2} = 0.8$ atm 일때의 實驗結果를 Fig. 6에 表示하였다. 卽 이 反應의 反應物質인 黃酸우라닐은 反應速度에 影響을 미치지 못함을 알 수 있고, 反應生成物만이 反應速度에 影響을 주는 自觸反應의 一種이라 생각된다. 따라서 (4)式은 水素分壓이 一定한 條件에서 反應生成物의 擬1次反應임을 알 수 있다.

한편 水素分壓이 反應에 미치는 影響을 檢討하기 위하여 水素分壓 0.4, 0.6, 0.8, 1.0 atm 일때 各溫度에서 求한 比例常數 k_1 을 各溫度別로 水素分壓에 對하여 圖示한 結果는 Fig. 6에 나타낸 바와 같다.

Fig. 6을 보건대 比例常數 k_1 은 一定水素壓力下에서는 溫度에 따라 差異는 기저오나 水素壓力 0.4~1.0 atm의 全域에서 各溫度別로 좋은 直線性을 나타내고 있으며 一定溫度에서는 水素分壓에 比例하여 增加하고 있음을 볼 수 있다. 따라서 反應速度常數 k 를 求하려면

$$k_1 = kP_{H_2} \quad (7)$$

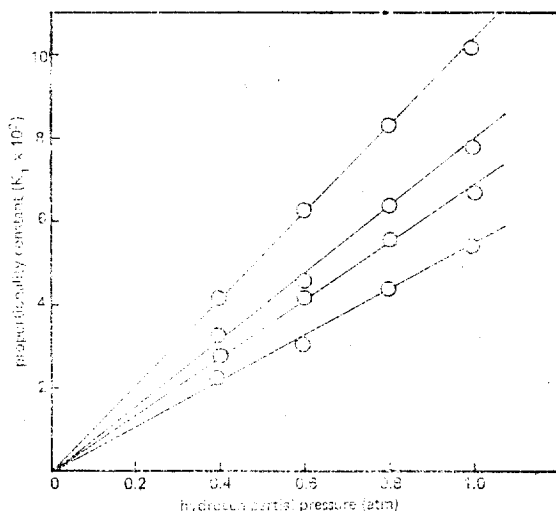


Fig. 6. Effect of hydrogen partial pressure

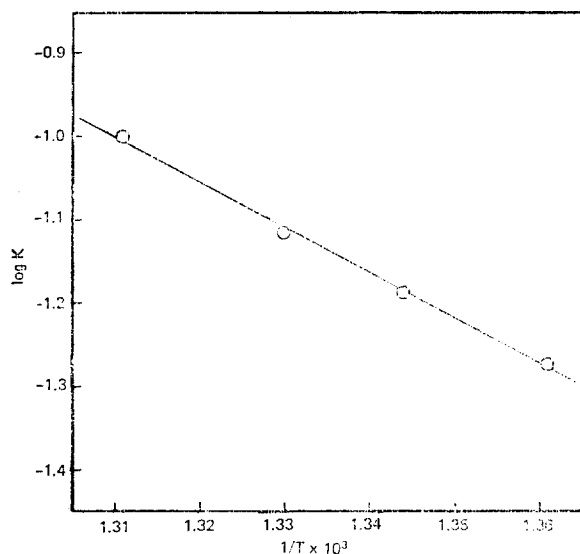


Fig. 7. Arrhenius plot for the reaction of $\text{UO}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2$

로 부터 (4)식은 다음과 같이表示된다.

$$\frac{d\alpha}{dt} = k\alpha P_{\text{H}_2} \quad (8)$$

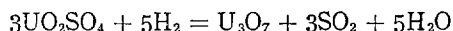
여기서 k 는 속도상수로 온도, 압력, 기체組成 등의 함수이고, P_{H_2} 는 수소분압이다. Fig. 6의 직선의 기울기로부터 속도상수 k 를求하여 $\log k$ 를 $1/T$ 에 대하여 Arrhenius plot하면 Fig. 7과 같으며 겉보기 활성화에너지를求하면 26.6 Kcal/mole이 된다.

(8)식과 같은 모양의 반응속도식은 D.W. DeBerry와 K.J. Sladek의 아황산가스와 금속산화물의 반응,¹⁰⁾ M. Tenenbaum과 T.L. Joseph의 산화철의 수소還元,¹¹⁾ 그리고 S.K. Mukherjee와 N.D. Ganguly의 황화구리의 산화반응¹²⁾ 등에서 찾아볼 수 있다. 황산우라닐과 수소의 반응은誘導期間이 길고減速期間이 極히 짧은急激한反應인 것으로 보아反應生成物 自體가周邊의反應을誘發하고反應속도는反應進行에 따라生成物量에比例하며固體界面의活性部位에 수소吸着¹³⁾으로始作하는反應이라 생각된다.

4. 結 論

수소분압 0.4~1.0 atm의範圍에서 黃酸우라닐과 수소의反應을 研究檢討하였던바 다음과 같은結論을 얻었다.

(1) 黃酸우라닐과 수소의反應은 다음과 같은式으로表示할 수 있다.



(2) 反應속도는反應生成物 및 수소분壓에 각각 1次이다.

(3) 反應의 겉보기 活性化에너지는 26.6 Kcal/mole이었다.

참고 문헌

1. K.J. Notz and H.H. Jaffe, J. Inorg. Nucl. Chem., 25(1963), 851.
2. B.B. Owens and S.W. Mayer, J. Inorg. Nucl. Chem., 26(1964), 501.
3. A.R. Bailey and J.W. Larson, J. Phys. Chem., 75(1971), 2368.
4. K.H. Stern and E.L. Weise, High Temperature Properties and Decomposition of Inorganic Salts, Part 1, Sulfates, U.S. Department of Commerce, National Bureau of Standards (1966), p. 32.
5. L.S. Darken and R.W. Gurry, J. Amer. Chem. Soc., 67(1945), 1398.
6. ASTM X-Ray Powder Data File, Card No. 15-4.
7. R.M. Dell and V.J. Wheeler, Trans. Faraday Soc., 58(1962), 1590.
8. D.A. Young, Solid and Surface Kinetics (Volume 01), Decomposition of Solids, Pergamon Press Ltd., (1966). p. 5.
9. W.E. Garner and H.R. Hailes, Proc. Roy. Soc., A139(1933), 576.
10. D.W. DeBerry and K.J. Sladek, Can. J. Chem. Eng., 49(1971), 781.
11. M. Tenenbaum and T.L. Joseph, AIME Trans., 135(1939), 59.
12. S.K. Mukherjee and N.D. Ganguly, Chem.

- Eng. Sci., 20(1965), 443.
13. G. Parravano, J. Amer. Chem. Soc., 74 (1952), 1194.
14. F.C. Tompkins and D.A. Young, J. Chem. Soc., (1957), 4281.
15. A. Finch, P.W.M. Jacobs, and F.C. Tompkins, J. Chem. Soc., (1954), 2053.
16. H.R. Hailes, Trans. Faraday Soc., 29 (1933), 544.
17. K. Nishihara and Y. Kondo, Sulfuric Acid, 11(1958), 89.
18. 日本化學會編, 固體の關與する無機反應, 東京大學出版會(1975) p. 214.
19. T.J. Gray and V.D. Frechette, Kinetics of reactions in ionic systems, Plenum press(1969) p. 49.

