

백금족 귀금속 촉매의 삼중수소 분리반응특성

정홍석, 백승우, 강희석, 이한수, 안도희, 김광락, 이성호
한국원자력연구소
대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

백금족 원소인 Rhodium 과 Palladium 담지 SDBC 고분자촉매를 제조하여 삼중수소 분리반응 특성을 실험하였다. 수중에서도 고효성을 유지하는 소수성촉매 제조를 위하여 고수율의 벌크중합법에 의한 SDBC 고분자담체를 합성하였다. 삼중수소 분리반응실험은 수소유속과 반응온도를 촉매물질에 따라 변화 시켜서 반응효율을 측정함으로써 수행하였다. 실험결과 Rhodium-SDBC 와 Palladium-SDBC 공히 삼중수소 분리반응에 활성이 있는 것으로 나타났으며, 특히 Rhodium은 유망한 백금대체 촉매물질로 개발될 수 있음이 밝혀졌다.

1. 서 론

최근 근본적인 고준위 방사성 물질의 처분 및 이용 대책으로 장수명 핵종 소멸처리 연구와 액체금속연료 주기기술개발연구가 활발히 수행되고 있다.[1-6] 이러한 개념의 신기술은 장수명 고준위 방사성 핵종으로 인한 일반 대중의 원자력에 관한 부정적 시각을 해소시킬 뿐만 아니라, 사용후 핵연료에 포함된 고가원소들을 회수.활용할 수 있는 가능성을 제시하고 있다.[7-8] 따라서 본 연구에서는 사용후 핵연료에 다량 포함된 Rhodium 과 Palladium 을 사용한 고분자 촉매를 제조하여 삼중수소 분리반응 성능을 정량적으로 관찰하고자 한다. 이 연구는 고준위 방사성 액체폐기물 등에 함유된 Rhodium 과 Palladium을 백금대체 촉매물질로 회수.활용하는데 이용 될 것이다.

2. 실 험

실험에 사용한 촉매담체 및 귀금속 촉매의 제법과 특성실험을 상세히 설명하면 다음과 같다.

2.1 고분자 담체의 제조

고분자 담체는 스티렌-디비닐 벤젠의 중합체를 이용하였다. 일정한 크기를 가진 촉매담체를 높은 수율로 제조하기 위하여 bulk 중합법으로 담체를 합성하였다. 먼저 스티렌 및 디비닐 벤젠의 단량체에서 억제제를 NaOH로 충분히 제거한 후 원하는 양만큼 취해서 교반하였다. 여기에 적당한 유기용매를 선정하고 침전제 및 팽윤제의 비율을 조절한 후 단량체 용액에 혼합했다. 미리 제작된 bulk 중합공정을 위한 용기에 단량체 용액을 넣고 85 °C의 분위기에서 약 12시간 반응시켰다. 반응 후 고형화된 고분자담체를 적당한 크기로 자른 후 아직까지 고분자 담체에 포함되어 있는 유기 용매를 고순도 질소를 사용하여 230 °C에서 제거시켰다. 용매를 제거한 담체는 데시케이터에 보관하여 필요한 경우 사용하였다. 제조된 담체의 특성은 BET 장치를 사용하여 비표면적 및 기공 분포를 측정하였다.

2.2 귀금속 촉매의 제조

수소동위원소 교환반응에대한 여러 가지 귀금속 담지촉매의 활성변화를 알아보기 위하여 합침법을 이용하여 각각의 1wt.% 귀금속(Platinum, Palladium, Rhodium)촉매를 제조하였다. 담체로는 제조된 SDBC를 사용하였으며, 각각의 금속합침시약으로는 H_2PtCl_6 , $PdCl_2$, $RhCl_3$ 을 사용하였다. SDBC가 소수성을 나타내므로 물을 사용할 수 없으며, 각각의 금속 시약을 Ethanol에 녹여 일정농도의 금속 합침용액을 제조하였다. 각각의 금속합침용액에 일정양의 SDBC 담체를 넣고 80°C에서 약 4시간동안 교반시킨 후, 용액을 모두 증발시켜 각각의 금속화합물이 담지된 금속담지촉매를 얻었다. 이 촉매를 수소를 사용하여 230°C에서 15시간동안 환원시킴으로써 최종적인 각각의 귀금속 담지 촉매를 제조하였다.

2.3 삼중수소 분리반응 실험

삼중수소 분리반응은 다음 식(1)과 같다. 천연수소는 유량계를 통하여 6 mm의 SUS Rachig 링이 82.5 cm 높이로 충전된 내경 5 cm의 흡수칼럼의 아래쪽에 공급된다. 흡수칼럼에는 삼중수소가 약 120cm의 높이로 채워져 있어 공급된 수소는 흡수칼럼의 바닥에서 기포화되어 충전칼럼을 통과하면서 319.57Bq/l의 삼중수소수의 증기로 포화된다. 수증기를 함유한 수소는 충전칼럼을 떠나 귀금속 촉매반응층으로 흘러간다. 약 1.5gm의 촉매가 충전된 내경 1cm, 높이 8.8cm의 촉매층에서 수소동위원소 교환반응이 일어나며 이 반응탑을 통과한 생성물은 액체질소 트랩을 통과시켰다. 액체질소 트랩에서는 기상에 포함된 반응된 삼중수소수가 응축되므로 트랩을 통과하는

기체는 수소만을 함유하게 된다. 응축된 수분을 채취하여 Liquid Scintillation Counter로 삼중수소의 방사능을 측정하였다.

3. 삼중수소 분리반응효율

측매층에서 일어나는 수소동위원소 교환반응은 다음 식으로 표시된다.



이 반응의 효율은 다음의 방법에 따라 계산하였다.

우선 측매층에서의 삼중수소에 대한 성분수지식은 다음과 같다.

$$H(y^o - y^i) = V(x^i - x^o) \quad (2)$$

평형에서의 삼중수소 성분수지식은 다음과 같다.

$$H(y^{o*} - y^i) = V(x^i - x^{o*}) \quad (3)$$

여기서 y^{o*} 와 x^{o*} 는 평형에 도달하여 나가는 수소호름중의 삼중수소 농도와 수증기 중의 삼중수소 농도이다. 평형에서는 분리계수 α 에 의해 다음과 같은 관계가 성립된다.

$$\alpha = \frac{\frac{x^{o*}}{(1-x^{o*})}}{\frac{y^{o*}}{(1-y^{o*})}} \quad (4)$$

그런데 농도가 아주 작을 때는 (4)식은 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\alpha = \frac{x^{o*}}{y^{o*}} \quad (5)$$

식(3)에 분리계수를 나타내는 식(5)을 대입하면

$$y^{o*} = \frac{Vx^i + Hy^i}{H + Va} \quad \text{또는} \quad x^{o*} = \frac{Vx^i + Hy^i}{V + H/a} \quad (6)$$

y^o 는 실험에서 측정된 x^o 값으로부터 식 (2)를 사용하여 구한다. 따라서

$$y^o = \frac{V(x^i - x^o)}{H} + y^i \quad (7)$$

한편, 식(2)와 식(3)에서 반응의 효율은 다음과 같이 정의된다.

$$\eta = \frac{y^0 - y^i}{y^{0*} - y^i} = \frac{x^i - x^0}{x^i - x^{0*}} \quad (8)$$

여기서 y^i 는 천연수소의 농도로 주어진 값이므로, 식(6),식(7) 및 식(8)을 사용하여 각각의 귀금속 촉매의 반응효율을 구하였다.

4. 결과

실용적인 설계.운전 범위인 반응온도 70℃와 80℃, 그리고 수소유속 0.08m/s, 0.16m/s 및 0.24m/s를 기본실험변수로 하여 실험한 결과는 다음 표1과 같다. 포화온도는 상온범위인 18.5-20.5℃에서 실험하였다.

실험번호	촉매금속	수소유량 (l/m)	포화온도 (℃)	반응온도 (℃)	생성물농도 (Bq/l)	반응효율
A1	Pd	0.754	18.6	80	282.63	0.1296
A2	Pd	0.754	18.5	70	285.29	0.1210
A5	Pd	1.131	19.5	80	285.93	0.1186
A6	Pd	1.131	19.2	70	309.00	0.0375
B1	Rh	1.131	19.8	70	267.67	0.1846
B2	Rh	1.131	19.5	80	227.98	0.3230
B4	Rh	0.754	19.9	70	235.09	0.3006
B5	Rh	0.377	20.0	70	221.69	0.3485
B6	Rh	0.377	20.5	80	218.64	0.3580
D1	Pt	0.754	19.3	80	143.91	0.6187

표1. 촉매반응 실험결과

원료삼중수소수의 방사능은 초기의 319.57Bq/l로 부터 반응조건에 따라 143.91-309.00Bq/l까지 탈삼중수소화하는 것이 관찰되었다. 수소의 유속과 촉매 및 반응온도에 따른 반응효율의 변화를 그림 1에 나타내었다.

4.1 유속의 영향

그림 1에 나타난 바와 같이 같은 촉매, 같은 반응속도의 경우, 유속이 증가할수록 반응효율은 떨어진다. 이는 유속이 빨라지면, 체류시간과 반응시간이 상대적으로 작아지므로 나타나는 자연스러운 현상으로 생각된다. 그러나 같은 온도, 같은 촉매일 경우, 유속이 빠르면 탈삼중수소량은 표 2와 같이 증가된다.

실험번호	촉매	반응온도(°C)	수소유속(m/s)	탈삼중수소량 (mBq/min)
A1	Pd	80	0.16	0.482
A5	Pd	80	0.24	0.697
B6	Rh	80	0.08	0.743
B2	Rh	80	0.24	1.898
B5	Rh	70	0.08	0.698
B4	Rh	70	0.16	1.197

표2. 수소유속의 영향

4.2 반응온도의 영향

반응온도가 높으면 반응효율이 향상된다. 그림 1과 같이 70°C의 경우보다 80°C의 경우 높은 반응효율을 나타내며, 그 경향은 높은 유속일 경우 더 현저한 것으로 나타났다.

4.3 촉매금속 간의 효율비교

그림 1에 따르면 표준수소유속인 0.16m/s의 경우, 반응효율은 백금촉매 약 62%, 로듐촉매 약 34% 그리고 팔라듐 촉매 약 13%인 것으로 나타났다. 본 실험 결과는 장수명핵종 소멸처리나 액체금속로 연료처리과정 등에서 회수되는 로듐은 삼중수소 분리반응 촉매로 사용되던 고가의 백금을 대체할 가능성을 보여 주는 것이다.

5. 결론

장수명핵종 소멸처리 또는 액체금속로 연료처리 과정 등에서 발생하는 백금족 원소인 Rhodium 과 Palladium의 삼중수소 분리반응 특성을 관찰하기 위하여 촉매반응 실험수행으로 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 삼중수소 분리반응에 적합한 소수성촉매를 제조하기 위하여 SDBC를 합성하였다. Bulk 중합법으로 고수율의 펠렛형 고분자 담체를 합성할 수 있었다.
- Rhodium과 Palladium을 고분자 담체에 담자.환원시켜 1wt.%의 귀금속 촉매를 제조하여 반응효율을 측정하고 기존의 백금촉매와 성능을 비교하였다.
- 촉매반응효율은 백금,로듐,팔라듐 순서대로, 반응온도가 높을수록, 수소유속이 낮을수록 높은 값을 나타냈다.
- Rhodium촉매의 경우 백금의 1/2이상의 반응효율을 보임으로써, 장차 백금족원소의 회수 및

원자력 산업에의 재활용에 희망적인 지표를 제시하였다.

참 고 문 헌

- [1] 김용희, 조남진, "고준위 방사성핵종 소멸처리 기술의 검토", 한국원자력학회지 25권 3호, 480-496 (1993)
- [2] 황일순, "고준위 방사성폐기물 소멸처리 연구", 기술개발 24집, 1-13 (1995)
- [3] 김영철 등, "액체 금속로 개발", 한국원자력연구소 KAERI/RR-1528/94 (1995)
- [4] National Research Council, "Nuclear Wastes: Technologies for Separation and Transmutation", National Academy Press, Washington, DC (1996)
- [5] H.B.Yang, J.G.Lim and J.H.Yoo, "Partitioning of Minor Actinides and Rare Earths by Solvent Extraction", The Fourth Japan-Korea Symposium on Separation Technology, The Society of Separation Process Engineers, Waseda Univ., Tokyo, Oct. 6-8 (1996)
- [6] 이일희 등, "모의 방사성폐액에서의 개미산 탈질속도 연구", 공업화학 8권 1호, 132-139 (1997)
- [7] 정홍석 등, "고준위 방사성 액체폐기물내 귀금속 화학처리 및 촉매개발", 기술개발 29집, 102-111 (1996)
- [8] 이용수, "현대문명의 빛과 그늘-원자력", 한국원자력문화재단 (1997)

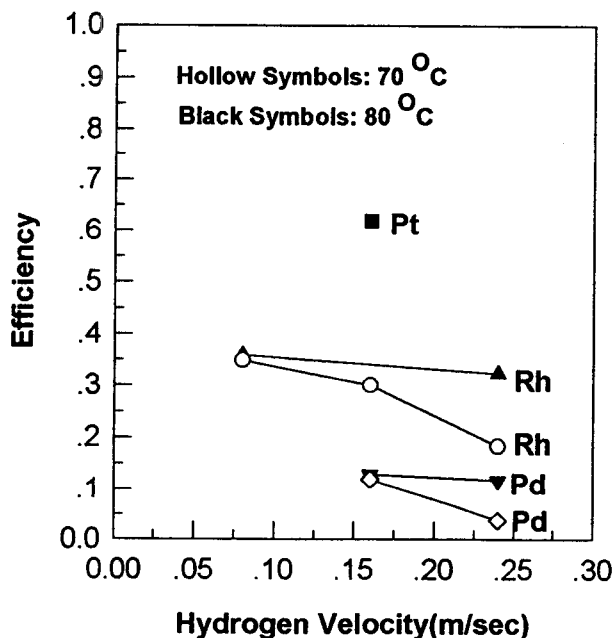


그림 1. 귀금속 촉매의 삼중수소 분리반응효율