

소수성 촉매를 이용한 기상촉매교환공정의 해석

안도희, 김광락, 이성호, 김정국, 이한수, 정홍석
한국원자력연구소
대전광역시 유성구 덕진동 150

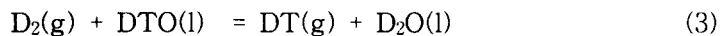
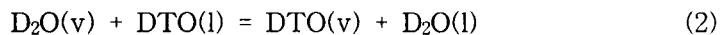
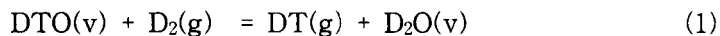
손순환, 김광신, 정양근
전력연구원
대전광역시 유성구 문지동 103-16

요 약

삼중수소화 중수로부터 삼중수소를 가스상의 중수소로 이동시키기 위한 촉매교환 공정에는 친수성 촉매를 사용한 기상촉매교환공정과 소수성 촉매를 사용한 액상촉매교환공정이 있다. 소수성 촉매를 이용한 기상촉매교환공정은 기존의 두가지 공정과는 설계 개념이 달라서 방사선 안전성과 설비의 규모면에서 독특한 특성을 가질 수 있으므로 촉매교환공정의 개발을 위한 첫단계로 공정해석을 시도하였다. 소수성 촉매를 사용한 기상촉매교환공정은 액상촉매교환공정과 유사하게 1atm, 80~100℃에서 운전이 가능하므로 2.7atm, 200℃에서 운전되는 기존의 그것에 비해 방사선 안전성이 뛰어나나, 촉매층의 단수가 35%정도 증가됨을 알 수 있었다. 반면에 액상촉매교환공정에 필요한 촉매층의 단수보다는 훨씬 적음을 알 수 있었다.

1. 서론

수소와 물 사이의 수소동위원소 교환반응은 백금촉매상에서 일어나는 데, 삼중수소화 중수로부터 삼중수소가 가스상의 중수소로 이동하는 반응은 다음과 같이 두 단계로 이루어진다.



반응 (1)은 촉매상에서 일어나며, 반응 (2)는 액체와 기체의 접촉면에서 일어난다. 친수성 촉매를 사용하는 경우 물에 적으면 촉매 활성이 급격히 저하되므로 반응 (1)을 위해서는 액상을 과열 수증기상으로 가열해야 하며, 반응 (1)에서 나온 과열 수증기와 가스를 분리하고 반응 (2)를 위해서는 유체의 온도를 낮추어야 한다. 이러한 공정을 기상촉매교환공정이라고 하는 데, 현재 캐나다의 달링톤 TRF에 8단의 촉매층이 설치되어 200℃, 2.7atm으로 운전되고 있다. 이 공정은 고온, 고압에서 운전되고 유체의 가열과 냉각이 반복되므로 방사선 안전성과 열효율면에서 불리한 단점이 있으나 촉매층의 단수가 매우 적은 장점을 가지고 있다.

이러한 단점을 해결하기 위해 반응 (1)과 (2)를 반응 (3)과 같이 한단계 반응으로 조합할 수 있는 새로운 공정이 제시되었다. 공정내에서 물과 수소가 직접 접촉하므로 이 공정을 액상촉매교환공정이라 하는 데, 액상 또는 포화수증기상의 물이 촉매와 직접 접촉하여도 활성이 저하되지 않는 소수성 촉매가 이용된다. 이러한 액상촉매교환공정은 촉매상에서 물과 수소가 직접 접촉하는 trickle bed 형[1]과 촉매상에서는 포화수증기와 수소가 접촉하는 separated bed 형[2]으로 나눌 수 있다.

최근 본 연구팀에서 개발된 소수성 백금촉매는 separated bed형의 액상촉매교환공정에 적절할 것으로 밝혀졌으며[3], 이를 월성 원전의 삼중수소 제거공정에 적용할 경우 80℃에서 약 80단의 촉매층이 필요한 것으로 보고되었다[4].

본 연구에서는 개발된 소수성 촉매의 실용화를 위한 촉매교환공정 개발의 일환으로 국산 촉매를 기존의 기상촉매교환공정에 적용하였을 때의 공정을 해석하고 그 특성을 기존의 공정과 비교하였다.

2. 수학적 모델

공정의 수학적 해석을 위하여 그림 1과 같이 흐름도를 설정하였는 데 액상 흐름의 유량과 삼중수소 농도를 V, y 그리고 기상흐름의 그것들을 H, x 로 나타내었다. i 번째 촉매층에서의 물질수지, 효율 η , 그리고 저농도 근사에 의한 분리계수 α 들은 다음과 같이 표시할 수 있다.

$$\gamma(x(i) - x(i-1)) = y(i) - y(i+1) \quad (4)$$

$$\eta = \frac{x(i-1) - x(i)}{x_e - x(i)} \quad (5)$$

$$x_e = \frac{\gamma x(i-1) + y(i)}{\alpha + \gamma} \quad (6)$$

여기서 γ 는 기상과 액상의 유량비 즉 H/V이다. 식 (4), (5), (6)을 정리하면

$$x(i) = \frac{\gamma + (1-\eta)\alpha}{(\alpha + \gamma)} x(i-1) + \frac{\eta}{(\alpha + \gamma)} y(i) \quad (7)$$

$$y(i+1) = y(i) + \frac{1}{\gamma} (x(i) - x(i-1)) \quad (8)$$

이 되며, 분리계수 α 는 다음과 같이 온도 T(K)의 함수이다.

$$\begin{aligned} \alpha &= \alpha_{H/T} / \alpha_{H/D} \\ \log \alpha_{H/T} &= 0.292 \log T + 336.5/T - 1.055 \\ \ln \alpha_{H/D} &= -0.2218 + 313.3/T + 8497/T^2 \end{aligned} \quad (9)$$

운전온도 T, 유량비 γ , 촉매층 효율 η , i단의 기액조성 $x(i-1)$ 과 $y(i)$ 이 주어지면 식 (7), (8), (9)를 이용하여 다음 단의 기액조성을 구할 수 있다. 따라서 초기조건으로 원자로에서 유입되는 증수의 삼중수소 농도 $y(1)$, 원자로로 순환되는 증수의 삼중수소 농도 $y(n+1)$, 저온증류공정에서의 삼중수소 제염계수 $DF = x(0)/x(n)$ 이 주어지면 기상촉매교환공정에 필요한 촉매층의 단수를 계산할 수 있다.

3. 결과 및 검토

주요 공정변수의 영향을 상대적으로 파악하기 위한 기준조건은 표1과 같이 달링톤 TRF의 설계 및 운전변수들을 참고하여 선정하였다.

그림 2에 운전온도에 따른 촉매층의 단수와 분리계수의 변화를 나타내었다. 운전온도가 낮아지면 분리계수가 커지는 데, 이는 기상으로의 삼중수소 이동 폭이 작아짐을 의미하므로 더 많은 촉매층의 단수가 필요하게 된다. 소수성 촉매의 사용으로 교환탑의 운전온도를 200℃에서 90℃ 낮출 경우 촉매층의 단수가 8단에서 11단으로 약 35% 증가되었으나 separated bed 형에서 필요한 80단 보다는 매우 작을뿐더러, 방사선 안전측면에서 200℃, 2.7atm으로 운전되고 있는 기존의 기상촉매교환공정보다 매우 유리할 것이다.

그림 3에 기액유량비와 저온증류공정의 제염계수에 따른 촉매층의 단수를 나타내었다. 액체의 유량이 일정할 때 기체의 유량이 증가하고, 저온증류공정의 제염계수가 커지면 촉매교환탑의 단수가 감소됨을 알 수 있다. 이 경우 저온증류공정의 처리량과 탈기도의 증가가 요구되므로 용량이 증가하게 될 것이다.

표 1. 기상촉매교환공정의 기준조건

공정변수	기호	값
원자로 중수의 삼중수소 농도	y(1)	3.483x10 ⁻⁶ (10Ci/kg)
원자로 순환중수의 삼중수소 농도	y(n+1)	9.752x10 ⁻⁸ (0.28Ci/kg)
운전온도	T	473K (200℃)
기액유량비	γ	2.0
촉매층 효율	η	1.0
저온증류공정의 제염계수	DF	50
촉매층의 단수	n	8

4. 결론

국내에서 개발된 소수성 고분자 촉매를 삼중수소 제거시설의 기상촉매교환공정에 적용할 경우 캐나다 달링톤 TRF의 운전조건인 200℃, 2.7atm에서 90℃ 수준의 상압으로 완화시킬 수 있으므로 방사선 안전성 측면에서 매우 유리할 것으로 예측된다. 그러나 촉매층의 단수는 8단정도의 separated bed형보다는 훨씬 적지만 운전조건의 변경에 따라 8단에서 11단으로 35%정도 증가함을 알 수 있었다.

국산 소수성 촉매의 실용화를 위해서는 앞으로 본 연구에서 제시한 기상촉매교환공정과 separated bed형의 액상촉매교환공정을 경제성 측면에서 상세히 비교 분석하고, 실제 반응실험을 통한 실증이 이루어져야 될 것이다.

참고문헌

1. 안도희 등, *J. Kor. Nucl. Soc.*, **28**, 415 (1996)
2. M. Schimizu, et al., *J. Nucl. Sci. Technol.*, **19**, 307 (1982)
3. 송명재 등, “삼중수소 분리용 고분자 촉매 및 교환공정 개발”, KEPRI-93N-J02, 전력연구원 (1995)
4. 정홍석 등, “핵융합연료 삼중수소 분리반응탑 전산모사”, 한국원자력학회, '96 춘계 학술발표회 논문집(III), p. 453 (1996)

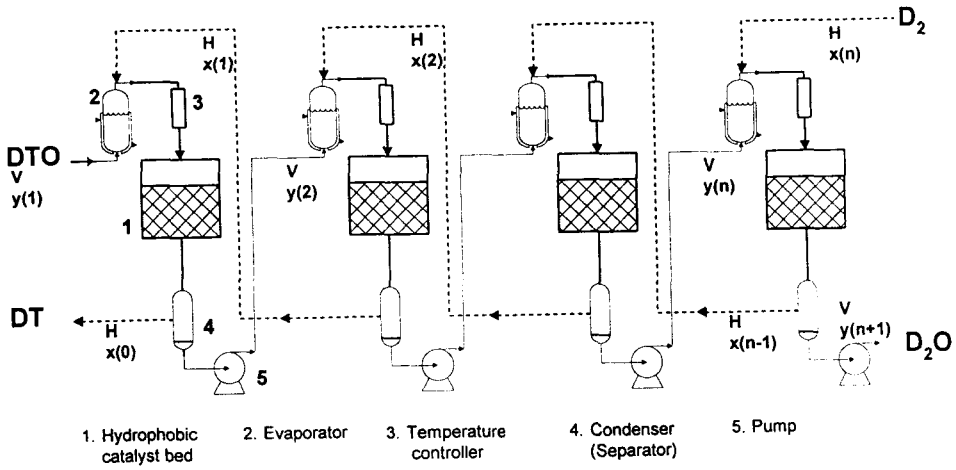


그림 1. 기상축매교환공정의 흐름도

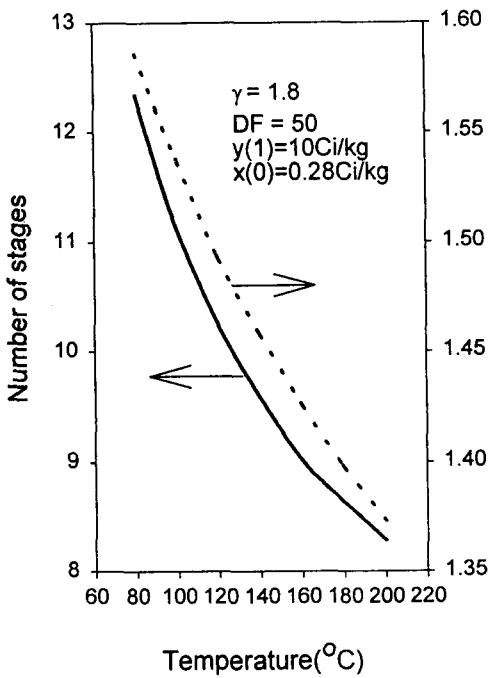


그림 2. 온도에 따른 분리계수와 축매층의 단수

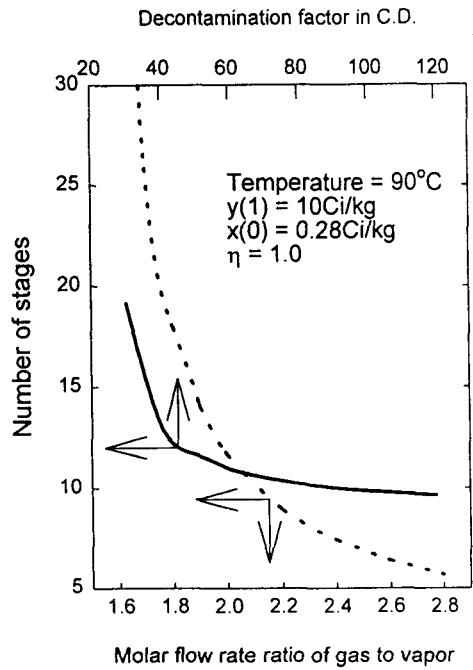


그림 3. 기액유량비와 저온증류공정의 제염계수에 따른 축매층의 단수