

Membrane을 이용한 삼중수소 제거 촉매탑 설계

김광신, 손순환, 송규민

전력연구원

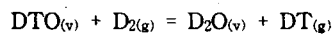
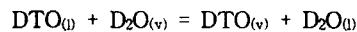
대전광역시 유성구 문지동 103-16

요약

중수속의 삼중수소 제거 공정인 액상 촉매 교환 반응에서 중수의 촉매 표면 응축에 의한 성능 저하가 큰 문제의 하나로서 성능 저하를 감소시키기 위한 여러 가지 형태의 촉매탑이 고안 되었다. 본 연구에서는 membrane을 사용하여 중수와 촉매를 분리시킴으로써 촉매 성능 저하를 감소시킬 수 있는 촉매탑의 설계를 시도하였다. 세 가지 촉매탑이 고안되었는데 sheet type의 membrane을 사용한 multilayered type과 double spiral type, hollow fiber membrane을 사용한 hollow fiber cartridge type 등이다. multilayered type은 구조가 단순하여 scale-up이 용이하고 double spiral type은 다른 type보다 유로의 blocking 문제가 작고 hollow fiber cartridge type은 최대의 비표면적을 가질 수 있다.

1. 서론

액상 촉매 교환 공정은 원자로 내에서 중성자에 의해 생성된 중수속의 삼중수소를 촉매를 사용한 교환 반응으로 중수소 기체로 옮겨 분리, 농축하는 것으로서 비슷한 공정인 기상 촉매 교환 공정과의 차이는 기상 촉매 공정에서는 중수를 가열하여 수증기 상태로 만든 후 반응시키고 액상 촉매 공정에서는 반응 속도를 높이기 위하여 약간의 가열은 하나 (60°C - 80°C 정도) 액체 상태의 중수를 중수소와 반응시키는 점이다. 액상 촉매 교환 반응은 다음과 같이 두 단계의 반응으로 이루어진다.



첫 번째 반응은 물의 증발 응축 반응으로서 중수속의 삼중수소가 수증기 상태로 되는 것이며 수증기로 된 삼중수소화 중수는 두 번째 반응에서 중수소로 전이하게 되는 데, 이 두 번째 반응은 촉매를 필요로 한다. 현재 촉매로 쓰이고 있는 물질은 백금으로서 반응 면적을 넓히기 위해 다공성의 담체에 함침시켜서 사용되고 있다. 액체 상태의 중수가 촉매 부근에 존재하지 않는 기상 촉매 공정과는 달리 액상 촉매

공정에서는 물이 백금 표면에 응축하게 되면, 물에 대한 수소의 용해도가 낮은 관계로 응축된 증수가 촉매 반응을 방해하게 된다. 액상 촉매 공정의 개발은 이러한 촉매 표면의 물의 응축을 방지하는 소수성 촉매를 개발함으로써 성립되었는데 실제 소수성 촉매를 사용하여도 촉매의 반응성 감소는 피할 수 없었다. 차선책으로 이러한 성능 저하를 최소화 하기 위한 방법들이 고안되었는데 그 기본 아이디어는 물의 촉매에 접촉하는 것을 최대한 방지하는 것이다. 본 연구에서는 이러한 접촉 방지 방법의 하나로 membrane을 사용하는 촉매탑의 설계를 연구하였다.

2. 연구 동향

수소동위원소의 분리에 membrane을 사용한 연구는 실용화 되지는 않았으나 수행된 바가 있다. Chimielewski, Zakrzewska-Trznadel et al.¹⁾²⁾³⁾⁴⁾⁵⁾은 membrane distillation으로 수소 및 산소 동위원소 분리 연구를 하였다. membrane distillation은 최근에 개발된 증류방법의 하나로서 물질에 따라 vapor가 membrane을 통과하는 속도가 다른 것을 이용해서 압력차를 driving force로 하여 증류를 하는 것이다. 이들의 연구를 보면 친수성 membrane을 사용한 pervaporation으로 연구를 시작하여¹⁾ 소수성 membrane인 PTFE membrane을 사용한 membrane distillation으로 발전시켰다. 이 일련의 연구에서는 촉매 교환 반응과는 달리 수소동위원소를 산화물상태에서 그대로 분리했다. 이 방법의 문제점은 모든 membrane separation 공정들이 공통적으로 가지고 있는 것으로 처리속도가 느리다는 것이다. 미국 Pacific Northwest National Laboratory에서는⁶⁾⁷⁾ 비교적 고온에서도 견디고(320℃) 화학적으로도 안정하며 방사선에도 강한 무기 membrane인 polyphosphazenes를 사용하여 실험을 하고 특허까지 냈으나 재정적인 이유로 연구를 중단한 상태이다. gas permeability가 낮은 고무중 한 종류인 NBR을 방사선에도 강하고 삼중수소의 투과도가 특히 낮도록 가공하여 실험한 것도 있다.⁸⁾ 핵융합반응로에서는 삼중수소의 분리를 위하여 palladium membrane⁹⁾이나 gas separation membrane¹⁰⁾ 등을 사용하기도 했다.

3. membrane의 구비 조건

액상 촉매 공정을 처음으로 개발한 AECL의 mixed bed나 ordered packing의 경우에는 물과 촉매가 서로 접촉하게 된다. 이것은 앞에 적은 바와 같이 촉매의 성능 저하를 가져오게 되므로 물과 촉매가 직접 닿지 않는 방법을 모색하게 되었다. 이러한 이유에서 본 연구에서는 앞 절에서 언급한 membrane 공정들이나 일반적인 membrane을 사용한 분리공정들과는 전혀 다른 목적으로 membrane을 사용하였다. 본 연구에서 membrane을 사용하는 가장 중요한 목적은 액상의 증수는 통과하지 못하지만 수증기는 자유로이 통과할 수 있게 하는 것이다. 즉 삼중수소를 포함한 증수증기가 membrane을 통과하여 촉매와 증수소가 있는 쪽으로 이동하여 촉매에서 증수소와 교환반응을 일으키고 반응 결과 발생한 증수증기는 다시 membrane을 통과하여 증수속으로 들어 오게 된다. 일반적인 경우 membrane을 사용하여 분리할 때 net flux는 membrane을 투과하여 한쪽 방향으로 이동하나 본 연구에서는 설명한 바와 같이 양쪽방향으로 다 이동할 수 있어야 하므로 membrane을 써서 분리 할 때와는 달리 net flux는 거의 없게 된다. 그러므로 수소기체가 증수증기로 포화된 상태로 반응이 진행되기 때문에 증수는 거의 평형상태에 있게

되고 삼중수소는 농도차에 의해 이동하게 된다. 이와같은 목적을 위하여 친수성 membrane을 사용하는 데에는 문제가 있다. 그 하나는 물분자가 membrane내에 들어가서 생기는 swelling현상으로서 swelling으로 말미암아 membrane의 강도가 떨어지고 변형이 생기게 된다. 또한 보통 친수성 membrane의 수명은 2년 정도로서 10년 이상 계속 운전을 해야하는 TRF에 사용하기에는 수명이 너무 짧다. 소수성 membrane의 경우에는 수증기의 투과는 membrane에 존재하는 pore를 통해서만 이루어진다. pore를 통해 이루어지는 확산에는 다음과 같은 세가지가 있다. pore size가 수증기의 mean free path보다 작을 경우에는 Knudsen diffusion이 주로 일어나게 되고 pore size가 mean free path보다 크면서 pore 내가 수증기로 차 있을 경우에는 Poiseuille flow가 주로 일어나게 되고 수증기 이외의 기체가 pore 내에 차 있게 되면 molecular diffusion이 주요한 flow mechanism 이 된다. 이 세 종류의 flux를 수식으로 표시하면 각각 다음과 같다.¹¹⁾¹²⁾

$$\text{Knudsen diffusion: } J_K = 1.064 \frac{\tau \epsilon}{X \delta} \left(\frac{M}{RT} \right)^{0.5} (P_1 - P_0) = C_K (P_1 - P_0)$$

$$\text{Poiseuille flow: } J_P = 0.125 \frac{\epsilon r^2}{X \delta} \frac{MP_m}{\eta RT} (P_1 - P_0) = C_P P_m (P_1 - P_0)$$

$$\text{molecular diffusion: } J_D = \frac{D \epsilon}{X \delta} \frac{M}{RT} \frac{P_1 - P_0}{Y_{in}} = \frac{C_D}{Y_{in}} (P_1 - P_0)$$

본 연구에서는 membrane의 pore size가 물분자의 mean free path와 비교한 만한 크기이고 (Table 1. 참조) 수소 기체가 pore 내에 존재하므로 Knudsen diffusion과 molecular diffusion이 주요 flow mechanism이 된다.⁵⁾

4. 촉매탑의 설계

membrane을 써서 물이 통과하는 지역과 수소가 통과하는 지역을 분리하게 되면 촉매가 직접 물에 닿지 않아 촉매의 성능 저하가 감소되는 것 외에도 다른 장점이 있다. 즉 random packing의 경우 channeling의 가능성이 존재한다. 다시 말해서 물과 가스의 분포가 고르지 않아 촉매탑의 성능이 저하될 가능성이 있다. membrane을 사용하였을 경우 물과 가스가 지나가는 곳이 미리 고르게 분포되도록 결정되어 있으므로 불균일한 분포에 대한 우려는 없다. 또한 membrane을 사용하였을 경우에는 서로 간의 유로가 다르므로 flooding의 염려가 없어 중수와 중수소의 유량이 상호간 제한을 받지 않는다. 그러나 membrane의 사용에도 몇 가지 문제점은 있다. 우선 membrane 사용할 때 보편적으로 존재하는 fouling 현상이다. 그렇지만 본 연구의 결과가 적용되는 월성 TRF의 경우 순도가 아주 높은 중수와 중수소를 사용하는 것이므로 정상 조업시에는 문제가 되지 않는다. 또한 membrane은 설비에 일반적으로 사용되는 금속류보다는 그 강도가 떨어지므로 운전시 손상이 될 위험성이 더 크다. 그러나 공정면에서 볼 때 중요한 약점은 membrane을 사용하지 않았을 때보다 수증기의 증발 응축이 어렵다는 점이다. 그러나 이 약점은 균일한 유체의 분포로 channeling 등의 불균일 분포가 없이 표면적이 보장이 되어 있다는 점과 비표면적을 늘림으로 보상할 수 있다. 특히 표면적의 증가는 hollow fiber의 사용으로 현저히 늘릴 수

있다. 다음과 같은 세 종류의 촉매탑이 설계되었다. 그 중 두 가지는 sheet 형태의 membrane (Millipore 사의 Fluoropore)을 사용하였고 나머지 하나는 hollow fiber 형태의 membrane (Sumitomo Electric 사의 Poreflon)을 사용하였다. Millipore 사의 Fluoropore는 PTFE 재질의 membrane으로서 supporting layer는 PE로 되어 있다. membrane의 소수성 특성을 살리기 위하여 supporting layer가 없는 쪽이 물과 닿도록 설정했다. Sumitomo Electric Industries 사의 Poreflon은 재질이 PTFE인 외경 2 mm, 내경 1 mm의 hollow fiber membrane으로서 달리 supporting layer는 없다. 이 membrane들의 특성은 Table 1에 요약되어 있다.

Table 1. Characteristics of the membranes

membrane		Fluoropore	Poreflon - 1	Poreflon - 2
nominal pore size	(μm)	0.2	0.2	0.45
thickness	(mm)	0.175	1	1
porosity	(%)	70	45	68

(1) Multilayered type

이 type은 Figure 1.에 나타나 있는 것처럼 폭 5 cm 길이 23 cm 두께 3 mm의 물층과 촉매층이 교대로 쌓여 있는 형태로 물층과 촉매층은 Fluoropore membrane으로 분리되어 있다. 물층의 공간을 확보하기 위해 spacer로 3M사의 나일론 부직포를 사용하였다. 촉매층의 공간은 1 - 2 mm의 촉매로 채워져 있어 수소가 통과하기에 충분한 공간이 있다. 각 물층들은 양쪽 끝에서 서로 통하게 되어 있고 촉매층도 마찬가지이다. 즉, 물은 inlet pipe에서 들어온 뒤 각 물층으로 나뉘어 들어갔다가 함께 모여서 outlet pipe로 나가게 된다. 수소도 마찬가지인데 다만 물층 대신 촉매층을 통과하게 된다. 그림에 표시된 바와 같이 물과 수소는 counter flow로 흐르게 된다. 각 층의 수에 따라 유량이 결정되며 층의 두께가 얇을수록 membrane의 비표면적이 늘어나 기액 접촉면적이 늘어나게 된다. 이 type은 비교적 단순한 구조를 가지고 있어 scale-up하기에 용이하다.

(2) Double spiral type

이 type은 Figure 2.에 나타나 있는 것처럼 membrane을 감아 이중의 spiral의 형태를 하고 있다. 이 spiral의 한쪽 층으로는 물이 흐르게 되고 다른 층에는 촉매가 채워져있고 수소가 흐르게 된다. 양쪽 층 모두에 3M사의 나일론 부직포가 spacer로 사용되어 층 두께가 3 mm 이다. spiral의 직경은 7 cm 이고 폭은 30 cm이다. 경우에도 물과 수소는 counter flow로서 물은 바깥에서 안쪽으로 흐르고 수소는 안 쪽에서 바깥 쪽으로 흐르게 된다. 이 type은 일반적으로 사용되고 있는 spiral type membrane cartridge와는 그 구조가 다르고 오히려 spiral 형 열교환기에 더 가깝다. 이 type에서는 multilayered model과는 달리 한 층의 양쪽 membrane에서 전달되어 오는 물질의 농도가 같지 않다. 예를 들어 한 물층의 안쪽 membrane에 접해있는 수소 가스는 한바퀴 돌아와 같은 물층의 바깥쪽 membrane에 접하게 된다. 이 type에서는 spiral의 직경이 일반 반응탑의 높이에 해당하며 길이가 일반 반응탑의 직경에 해당하게 된

다. 이 경우 역시 층의 두께가 얇을수록 비표면적이 늘어나게 된다. 또한 이 type은 spiral 형태의 장점인 multilayered 형태나 hollow fiber 형태보다 유로 blocking에 강한 면을 가지고 있다.

(3) Hollow fiber cartridge type

이 type도 촉매를 사용하기 때문에 흔히 사용되는 hollow fiber membrane cartridge와는 그 구조가 다르다. Figure 3에 나와 있는 것 같이 작은 원은 외경이 2 mm 인 hollow fiber membrane을 나타내고 큰 원은 직경이 4 mm 인 원통형의 촉매이다. hollow fiber 안쪽으로 물이 흐르게 되고 바깥쪽 촉매가 있는 곳으로 수소가 흐르게 된다. 그림에 나타나 있는 구조는 membrane 대 촉매의 개수 비가 3:1로 구성되어 있는데 이는 물의 증발 응축 표면적을 늘이기 위해서 이다. 실험을 통해 이 비율이 조정될 수 있다. 직경이 작은 hollow fiber를 쓸수록 비표면적은 늘어나게 되며 잘 알려진 바와 같이 hollow fiber는 다른 membrane 형태에 비해 가장 큰 비표면적을 가지고 있다.

5. 결론

앞에 제시한 세 가지 type은 현재 제작 중에 있어 기존의 type과 성능을 비교할 수 없으나 좋은 결과를 보일 것으로 기대된다. 이러한 membrane을 이용한 촉매탑을 설계를 바탕으로 좀 더 성능이 좋을 것으로 기대되는 type도 고안되었으나 실용화하기에는 좀더 연구가 필요하다. 예를 들어 membrane에 직접 촉매를 함침시키는 것으로 이렇게 함으로써 촉매가 차지하던 공간을 줄일 수 있고 촉매의 두께가 아주 얇게 되므로 물 접촉에 의한 촉매의 성능저하도 줄일 수 있으리라 기대된다. 다만 현재로서는 membrane의 표면적이 촉매 담체로 쓰기에는 작은 편이며 (현 국산 촉매의 약 1/30) 소수성이 가장 우수한 PTFE에는 촉매의 함침이 잘 되지 않는다. 이러한 문제점들이 해결되면 성능이 더 우수한 촉매탑을 설계할 수 있으리라 기대된다.

참고문헌

1. A.G. Chmielewski et al., Journal of Membrane Science, 55 (1991) 257-262
2. A.G. Chmielewski et al., Journal of Membrane Science, 60 (1991) 319-329
3. A.G. Chmielewski, Separation Science and Technology, 28(1-3) (1993) 909-927
4. A.G. Chmielewski et al., Separation Science Technology 30(7-9) (1995) 1653-1667
5. G. Zakrzewska-Trznadel et al., Journal of Membrane Science 113 (1996) 337-342
6. D.A. Nelson et al., US Patent No. 5,451,322 November 1995
7. D.A. Nelson et al., Journal of Membrane Science 112 (1996) 105-113
8. T. Nakagawa et al., Journal of Membrane Science, 52 (1990) 263-274
9. S.A. Birdsell et al., Fusion Technology, 30 (1996) 905-910
10. T. Ishida et al., Fusion Technology, 30 (1996) 926-930
11. R.W. Schofield et al., Journal of Membrane Science, 33 (1987) 299-313
12. R.W. Schofield et al., Desalination, 77 (1990) 279-294

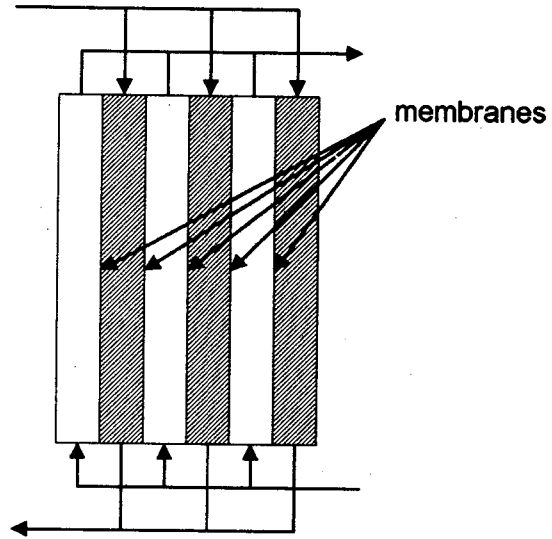


Figure 1. Multilayered type

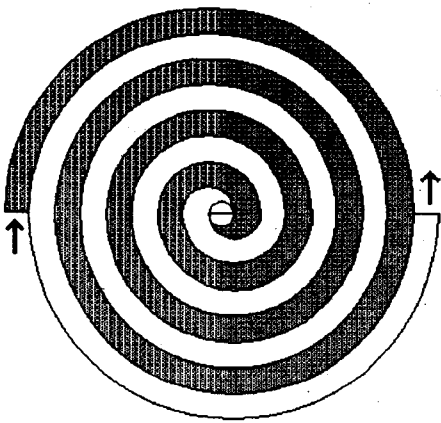


Figure 2. Double spiral type

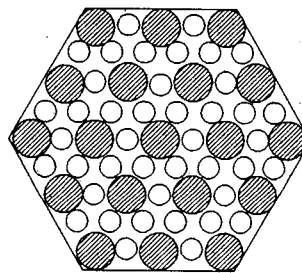


Figure 3. Hollow fiber cartridge