

팔라듐 회수 및 촉매제조

정홍석 · 이성호 · 김광락 · 강희석 · 백승우 · 김상복 · 유재형 · 이한수 · 안도희

한국원자력연구소

대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

모의 폐액으로 부터 팔라듐을 회수하여 촉매를 제조하였다. 모의 폐액은 장수명핵종 소멸처리 전환시의 균분리 공정에서 발생하는 8성분 폐액으로 하였다. 팔라듐의 회수율은 99.5% 이상이며, 그 순도는 99% 이상의 고품질의 것이었다. 회수된 팔라듐을 사용하여 소수성촉매를 제조하였으며, 이 촉매는 $400\text{m}^2/\text{g}$ 이상의 높은 비표면적을 갖는 것으로 나타났다. 질량비로 10%의 시제품촉매를 제조하여 93%의 삼중수소 교환반응효율을 얻을 수 있었다.

1. 서 론

최근 근본적인 고준위 방사성 물질의 처분 및 이용 대책으로 장수명 핵종 소멸처리연구가 활발히 수행되고 있다. 이러한 개념의 신기술은 고준위 방사성 핵종으로 인한 일반 대중의 원자력에 대한 부정적 시각을 해소시킬 뿐만 아니라, 사용후 핵연료에 포함된 고가원소들을 회수,활용할 수 있는 가능성을 제시하고 있다. 群分離된 액체폐기물에는 팔라듐이 다량 함유되어있다. 그러나, 현재는 고가의 팔라듐을 전량 輸入에 의존하고 있으므로, 우리나라에 적합한 群分離 放射性 貴金屬의 화학처리 및 이용기술의 開發이 요구되는 실정이다. 따라서 본 연구에서는 모의 폐액에 다량 함유된 팔라듐을 회수하여 촉매를 제조하고 삼중수소 분리반응 성능을 정량적으로 관찰하고자 한다. 이 연구는 고준위 방사성 액체폐기물 등에 함유된 팔라듐을 백금대체 촉매

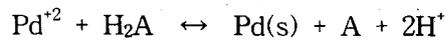
물질로 회수.활용하는데 이용될 것이다

2. 팔라듐 촉매의 제조

실험에 사용한 폐액 및 팔라듐(Pd)의 회수와 촉매제법은 다음과 같다.

2.1. Pd의 선택적 회수실험

시제품 촉매를 만들기 위하여 아스코빅산을 이용하여 Pd(II)의 선택적 분리.회수실험을 수행하였다. 백금족 금속들로 구성된 1성분계(Pd), 3성분계(Pd, Rh, Ru) 및 8성분계(Pd, Rh, Ru, Cs, Sr, Fe, Ni, Ba) 모의 폐액에서 Pd(II)의 선택적 분리 및 회수를 위해 아스코빅산의 농도를 0.01M~0.14M, 질산농도를 0.1M~2M로 변화시키면서 아스코빅산에 의한 Pd(II)의 침전특성을 연구하였다. 아스코빅산에 의한 Pd의 환원 침전은 다음과 같이 Pd이온이 아스코빅산과의 환원 반응에 의하여 Pd 금속이 침전하고 질산농도가 증가함에 따라 Pd는 이온 상태로 존재한다.



실험 결과 질산 농도 0.1M~2M 인 1성분계 모의 폐액에서는 0.03M의 아스코빅산을 주입시켰을 때 Pd(II)가 99.9% 이상 침전되었고, 3성분계 모의 폐액의 질산농도 0.1M~2M인 용액에서 0.03M의 아스코빅산을 주입할 때 Pd(II)가 99.8% 이상 침전하였다. 또한, 8성분계로 구성된 모의 폐액에서도 질산농도가 2M 이하인 경우 0.06M의 아스코빅산을 첨가함으로써 99.5% 이상의 Pd(II)를 침전 분리시킬 수 있었다. 아스코빅산에 의한 Pd(II)의 침전률은 질산농도가 증가할수록 감소하였다. 회수한 Pd(II)로 촉매를 제조하기 위하여 모의 폐액 중 Pd(II) 침전물을 원심분리 및 여과법에 의하여 고액 분리시킨 후 질산용액에 용해시켜 사용하였다. 그림 1과 같이 아스코빅산을 이용한 Pd(II)의 분리법은 다성분계 모의 폐액에서 Pd(II)만 선택적으로 회수하는데 매우 효과적임이 확인되었다. 침전물로 분리회수된 Pd(II)의 순도는 99%

이상으로 예측된다.

2.2. Pd의 화학처리

팔라듐 촉매를 제조하기 위하여 침전법에 의해 회수된 Pd 함유용액을 사용하였다. 1,000ppm Pd 용액 100ml를 이용함으로써, 촉매 1g 당 0.1g Pd가 담지되므로 10wt.%의 Pd-SDB촉매를 제조할 수 있었다. 그러나 회수된 Pd 용액은 수용액이므로 소수성 고분자물질인 SDB담체의 기공으로 확산해 들어갈 수 없으므로 촉매를 제조할 수 없다. 따라서 회수된 Pd 용액을 rotavapor에 넣고 60℃정도로 가열하면서 용액의 80% 정도를 증발시킨 후 SDB의 함침용액으로 사용하는 에탄올을 200ml 주입하여 혼합함으로써 Pd 0.1g 함유 에탄올 용액을 제조하였으며, 이 용액을 고분자 촉매담체의 Pd 함침용액으로 사용하였다.

2.3. 사용된 촉매담체의 특성

Pd 담지 촉매의 제조에 사용된 담체는 styrene-divinylbenzene의 공중합체로서 성형제조법을 사용하여 합성하였다. 담체의 겉보기 모양은 원통형의 펠렛으로서 지름이 약 4mm 이고 높이가 약 4mm이며, 겉보기 밀도는 0.17g/ml이다. BET 측정결과 비표면적은 400m²/g 이상이었다. 담체 주요기공의 크기는 17Å 정도를 나타내었으며, micropore area는 161m²/g으로 전체 비표면적의 약 40%를 차지하였으며 mesopore area는 242m²/g을 나타내었다.

2.4. 함침 및 환원

촉매 제조방법으로는 浸漬法 중에서도 비교적 많은 양의 금속을 담지시킬 수 있는 증발건조법을 이용하였다. 침전법에 의해 회수된 Pd 용액으로부터 제조한 0.1g Pd 함유 에탄올용액과 합성된 고분자담체 1g을 Rotavapor에 넣고 약 80℃에서 에탄올을 서서히 증발시켰다. 에탄올이 거의 증발된 후 Rotavapor의 플라스크 내를 감압하여 잔류한 모든 에탄올을 증발시킴으로써 Pd를 담체표면에 석출시켰다. 담체표면에 석출된 Pd화합물은 다음과 같은 환

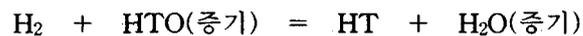
원과정을 거쳐서 Pd촉매로 완성된다. 플라스크내의 입자들을 환원컬럼에 넣은 다음 촉매 표면의 산소를 제거하기 위하여 초기에 질소로 10분 정도 퍼지시킨 후 수소가스를 흘려 보낸다. 이 때 컬럼내의 온도를 4시간에 걸쳐 230℃까지 천천히 올리고 이 온도에서 15시간 환원시켰다. 수소환원 후 230℃의 온도를 계속 유지하면서 2시간 정도 질소를 흘려보냄으로써 백금에 흡착된 수소를 탈착시키고 상온으로 냉각하여 최종적으로 10wt.% 소수성 팔라듐 촉매를 제조하였다.

3. 팔라듐 촉매의 삼중수소 분리반응 성능실험

위와 같이 모의 폐액으로부터 회수하여 제조한 Pd 촉매를 사용하여 삼중수소 분리실증실험을 수행하였다.

3.1 실험

천연수소와 삼중수 간의 화학교환반응을 촉매반응장치에서 수행하였다. 질소로 계통을 퍼지한 다음, 천연수소를 유량계를 통해 충전기포탑으로 보낸다. 충전기포탑에는 이미 측정된 약 수백 Bq/l 농도의 삼중수소수가 들어 있다. 천연수소는 충전기포탑을 통과면서 삼중수소수로 포화된다. 포화를 촉진시키기 위해 충전기포탑은 철망충전물로 채워져 있다. 포화수소는 촉매탑을 통과하면서 다음 반응에 따라 삼중수소로 치환된다.



반응 후의 증기를 액체질소트랩에서 수집하여 액체섬광계수기로 분석하면 탈삼중수소율을 측정할 수 있게 된다.

3.2. 반응실험결과

기체 유속에 따른 전달계수를 관찰하여 표 1에 나타내었다. 실험은 촉매량 0.6384g, 높이 5cm, 직경 1cm의 80℃의 반응관에서 수행한 것이다. 물질전달

계수는 0.23sec^{-1} 수준이었으며, 반응효율은 0.14m/sec 에서 62.4%, 0.07m/sec 에서 93%로 나타나서 회수 팔라듐의 반응활성이 비교적 큼을 알 수 있었다.

표 1. 수소유속의 영향

실험 번호	수소유량 cm^3/min	수소유속 m/sec	삼중수소농도 (Bq/l)		전달계수 (sec^{-1}) [반응효율]
			원료 수	반응 수	
1	660	0.14	319.57	144.15	0.225 [62.4%]
2	330	0.07	319.57	51.2	0.23 [93%]

4. 결 론

장수명핵종을 소멸처리하기 위하여 고준위 방사성폐기물을 균분리하는 과정에서 생성되는 모의 폐액으로부터 팔라듐이 고순도로 회수 가능함을 실험으로 확인하였다. 회수된 팔라듐으로 시제품 촉매를 제조하여, 반응실험을 통해 시제품 촉매가 삼중수소 분리반응 등의 원자력 산업에 활용될 수 있음을 실증하였다. 본 연구를 통해 얻어진 주요 결론은 다음과 같다.

- Pd, Rh, Ru, Cs, Sr, Fe, Ni 및 Ba의 8성분계로 구성된 모의 폐액으로부터 팔라듐만 선택적으로 분리하기 위하여 아스코빅산을 사용하였다. 모의 폐액 중 아스코빅산과 팔라듐이온은 선택적으로 환원반응을 일으켜 99.5%이상을 침전물로 회수할 수 있었다.
- 회수된 Palladium을 사용한 촉매를 제조하기 위하여 소수성 고분자 담체를 합성하였다. 담체는 스티렌과 디비닐벤젠의 공중합체를 성형중합법으로 제조하였다. 지름 4mm, 길이 4mm의 펠렛형 담체는 겉보기 밀도 0.17g/

ml, 주요기공반경 1.7nm에 400m²/g 이상의 높은 비표면적을 갖는 것으로 나타났다.

소수성 Palladium 촉매의 제조를 위하여 증발건조 함침법을 이용하였다. 80℃의 수소를 사용하여 15시간이상 반응시켰다. 10wt.%의 시제품 촉매를 만들 수 있었다.

시제품 촉매의 성능은 삼중수소 분리실증실험을 수행하여 확인하였다. 시제품 촉매반응탑에서 수소동위원소 화학반응교환을 실시하였다. 물질전달 계수는 0.23sec⁻¹, 평형 반응효율은 수소유속에 따라 90%이상을 나타냄으로 제조된 촉매는 비교적 높은 반응활성을 가짐이 확인되었다.

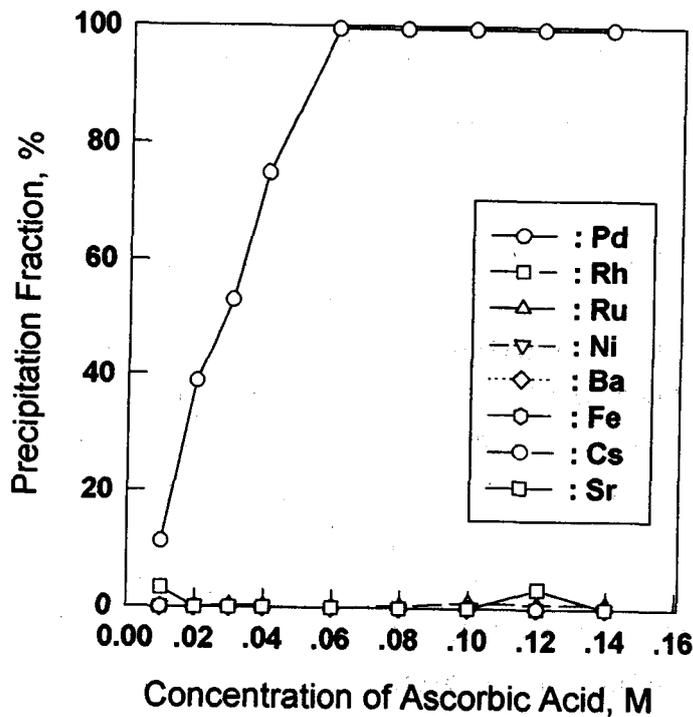


그림 1. 팔성분계 모의 폐액에서 아스코빅산에 의한 Pd의 침전특성