

삼중수소 제거를 위한 CECE공정의 충전 촉매탑 설계

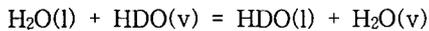
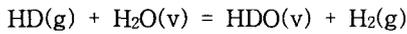
백승우 · 안도희 · 김광락 · 이민수 · 임성팔 · 정홍석

한국원자력연구소, 대전광역시 유성구 덕진동 150번지

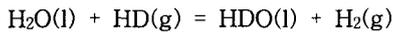
swpaek@kaere.re.kr

액상의 물중에서 삼중수소를 제거하기 위한 공정으로써 소수성 촉매가 충전된 CECE (Combined Electrolysis Catalytic Exchange) 공정이 선정되었다. CECE 공정은 수소생산을 위한 전기분해공정과 수소기체와 액체 물 사이의 중수소 교환을 위한 향류형 충전탑으로 구성되어 있다. 물과의 접촉 조건에서도 활성을 유지하여 증기상 교환 공정에 주로 이용되는 분리형 촉매탑보다 trickle-bed의 설계를 단순화하는 소수성촉매가 충전된 촉매교환탑이 이 공정의 핵심공정이다. CECE 공정은 3개의 단위공정이 연계되어 구성되며, 주요장치는 수소동위원소교환 촉매탑, 전기분해장치 및 투과막 분리장치이다. CECE 공정의 실증은 방사선 관리 문제로 삼중수소를 직접 사용할 수 없으므로 중수처리를 기준으로 한다.

수소-물 사이의 수소동위원소 교환반응은 다음과 같이 두 단계로 진행된다.



첫 번째 반응은 촉매 상에서만 일어나며 두 번째 반응은 기체-액체 계면에서 일어나고, 소수성 촉매가 충전된 trickle bed 형 반응기에서는 위의 두 가지 반응이 동시에 일어난다.



기체 수소와 액체 물이 촉매층을 향류로 흐를 때 기체수소 중의 중수소는 액체 물로 이동하며 이때 같은 몰수의 수소가 물로부터 수소 기체로 이동하여 물질수지가 유지된다. 총괄 물질전달계수 $K_y a$ [$m^3(STP)/s/m^2$] 로 나타내는 trickle bed 형 충전 촉매탑의 촉매성능은 다음과 같은 식으로 나타낼 수 있다.

$$K_y a = \frac{V}{ZS} NTU$$

여기서, V는 수소유량 [$m^3(STP)/s$], Z는 촉매탑 높이 [m], S는 촉매탑 단면적 [m^2] 이다. 수소동위원소 교환반응은 두 상간에 같은 몰수가 서로 반대편으로 확산하는 현상으로 해석되므로, NTU는 다음과 같이 정의된다.

$$NTU(N_{OG}) = \int_{y_t}^{y_b} \frac{dy}{y - y^*} = \frac{y_b - y_t}{\Delta y_L} = \frac{y_b - y_t}{(y_b - y_b^*) - (y_t - y_t^*)} \ln \frac{y_b - y_b^*}{y_t - y_t^*}$$

여기서, y는 기체중의 중수소 몰 분율이며, y^* 는 중수소 몰 분율이 x^* 인 중수와 평형을 이루는 수소의 중수소 몰분율이고, 첨자 b와 t는 촉매탑의 하부와 상부를 나타냄. 중수소농도가 낮을 때, 평형선과 조작선이 직선이므로 이 식은 다음과 같이 로그평균 값으로 간단히 나타낼 수 있다.

총괄물질전달계수의 식으로부터 HTU (Height of an overall exchange Transfer Unit)는 다음과 같이 정의된다.

$$HTU(H_{OG}) = \frac{V/S}{K_y a}$$

따라서 촉매탑 높이는 HTU와 NTU로부터 계산될 수 있다.

$$Z = HTU \cdot NTU (= H_{OG} \cdot N_{OG})$$

이 식을 이용하면, 촉매층 높이(Z)인 향류흐름 trickle-bed 반응기를 이용하여 특정한 반응조건에

서 얻어진 실험 자료로부터 이들 조건에 대한 HTU를 구할 수 있다. 여러 가지 반응조건에서의 trickle-bed 실험에 의하여 측정된 총괄물질전달계수들의 자료를 축적하면, 요구되는 분리 농도에 대하여 같은 조건에서의 촉매탑 높이를 설계할 때, HTU 값의 총괄물질전달계수를 이용하여 계산할 수 있다.

CECE 요소공정 실증장치는 중수의 유입량은 4ℓ/day 이고 중수소제거율은 10이상으로 설정되었다. 이와 같은 설계기본 자료에 의해 trickle-bed형 충전 촉매탑의 물질수지를 그림 1에 나타내었다. 각각의 물질수지식으로부터 촉매탑을 통과하는 물과 수소기체의 유량 및 농도가 결정되었다. 수소기체 중 중수소농도로부터 NTU가 계산되었음. 촉매탑의 Enriching section과 Stripping section에서의 각각의 NTU는 2.61과 2.87이었다.

일정한 반응조건 즉 반응온도와 기체의 유속이 일정한 조건에서 실험에 의해 측정된 K_{ya} 값으로부터 촉매탑 높이를 계산할 수 있다. 그림 2에 측정된 K_{ya} 값에 따른 촉매탑 높이의 계산 결과를 나타내었다. 표 1에 1.0wt% Pt/SDBC 수소성 백금촉매(KAERI/KEPRI 촉매)와 친수성 충전물(Dixon gauze ring wire-mesh, 6mm x 6mm) 혼합체를 충전한 촉매탑에서 얻어진 실험결과를 이용하여 계산된 촉매탑 설계 자료를 나타내었다. 따라서 반응온도와 수소유속에 따라 촉매탑 높이를 결정할 수 있다. 반응온도 50℃와 수소유속 0.5m/s의 설계조건에서 K_{ya} 는 0.43/s 로 측정되므로 촉매탑의 높이는 1.42 m로 산출되며, 수소유속에 맞는 촉매탑의 직경은 약 1.6cm이었다.

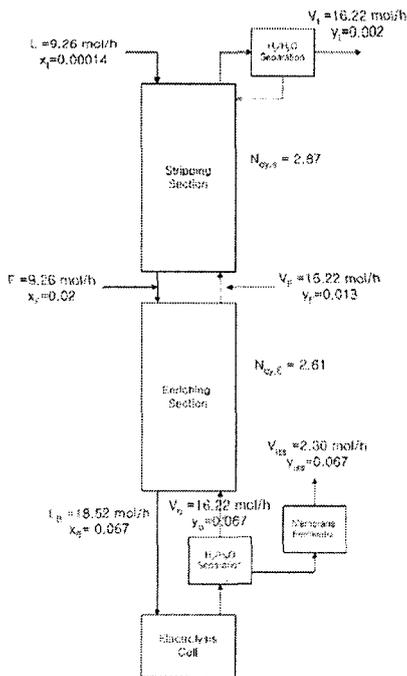


그림 1. 수소동위원소 교환반응을 위한 CECE 공정의 기본 설계

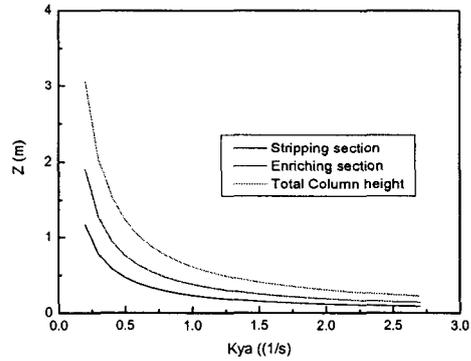


그림 2. K_{ya} 값에 따른 촉매탑 높이의 변화

표 1. 운전조건(온도, 수소유속)에 따른 촉매탑 설계자료

온도 (°C)	유량(m/s)	K_{ya} (1/s)	stripping section (m)	enriching section (m)	Z(m)
60	0.5	0.62	0.37	0.61	0.98
	1.0	0.65	0.36	0.58	0.94
	1.5	0.69	0.34	0.55	0.89
50	0.5	0.43	0.54	0.88	1.42
	1.0	0.46	0.51	0.83	1.34
	1.5	0.48	0.49	0.79	1.28
40	0.5	0.31	0.76	1.24	2.00
	1.0	0.34	0.69	1.11	1.80
	1.5	0.37	0.63	1.01	1.64

감사의 글: 본 연구는 과학기술부의 원자력연구개발사업의 일환으로 수행되었음.