

트리튬 배기체 처리를 위한 산화반응

임성팔, 김광락, 이민수, 백승우, 정홍석, 안도희
한국원자력연구소

Catalytic Oxidation of Tritium in Off-gas

Sung Paal Yim, Kyung Sik Min, Soo Lee, Seungwoo Paek,
Hong Suk Chung, Do-Hee Ahn
Korea Atomic Energy Research Institute

1. 서론

중수를 사용하는 연구용원자로, 가압중수로형 원자력발전소, 기타 트리튬 취급시설 등에서 운전 중에 발생하는 트리튬 배기체는, 배기체 중의 트리튬 농도가 낮을 경우, 지금까지는 주로 대기 중에 그대로 방출하여 왔지만 점차 배기체 관리 기준이 엄격하여 지는 추세와 아울러 원자력 산업의 발달과 함께 대기 중 방출이 어려운 비교적 높은 농도의 트리튬을 함유하는 트리튬 배기체의 발생도 예상되므로 트리튬 배기체 처리의 중요성이 높아지고 있다.[1]

트리튬 배기체는 수소 상태의 트리튬(DT, HT, T₂) 또는 수증기 상태의 트리튬(DTO, HTO, T₂O)을 포함하고 있다. 수소 상태의 트리튬은 촉매를 사용하여 산화반응에 의해 수증기 상태의 트리튬으로 전환시킨 후 흡착제를 사용하여 회수한다.[2-6]

본 연구에서는 친수성 팔라듐 촉매와 소수성 백금 촉매를 사용하여 수소 상태의 트리튬을 수증기 상태의 트리튬으로 전환시키기 위한 산화반응에 대하여 관찰하였다. 특히 팔라듐 촉매에 대하여는 반응온도 20~50 °C 범위에서 초기 수소 농도, 유량, 온도, 습도 등의 변화에 따른 전환율을 측정하여, 그 영향을 평가하였다.

2. 이론 및 분석

유사 1차 반응속도식을 사용하여 촉매에 의한 트리튬(수소) 산화반응을 관찰하였다. 전환율(f)는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$f = 1 - \frac{C_{in}}{C_{out}} \quad (1)$$

여기서, C_{in} 은 촉매탑에 주입되는 배기체(공기)중의 트리튬(수소) 농도이며, C_{out} 은 산화반응 후 촉매탑에서 배출되는 배기체중의 트리튬(수소) 농도이다. 전환율은 1차 반응속도식을 사용하여 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$f = 1 - \exp(-k V_c / Q) \quad (2)$$

여기서, $k[\text{min}^{-1}]$ 은 반응속도상수, V_c 는 촉매탑내 촉매의 부피[L], Q 는 촉매탑내 배기체의 유속[L/min]이다. 위 두 식을 사용하여 각 조건에서의 전환율을 측정하여 반응속도상수를 구할 수 있는데, 이를 다시 정리하면 다음과 같다.

$$k = \frac{Q}{V_c} \ln \left(\frac{1}{1-f} \right) \quad (3)$$

3. 실험

실험에 사용한 장치의 구성을 그림 1에 나타내었다. 본 실험에서는 방사성 동위원소인 트리튬 대신에 취급이 용이한 수소를 사용하였다. 그림에 나타낸 바와 같이, 1 mol.% 수소를 공기와 혼합하여 적당한 수소 농도의 시료 기체를 만든 후 이를 촉매탑에 주입하였다. 촉매탑에 주입되는 기체중의 수소 농도와 촉매탑을 통과한 기체중의 수소 농도를 각각 측정하여 수증기로의 전환율을 구하였다.

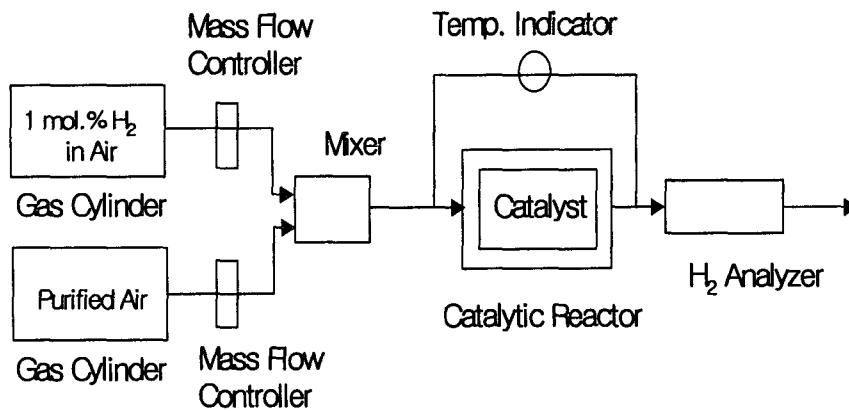
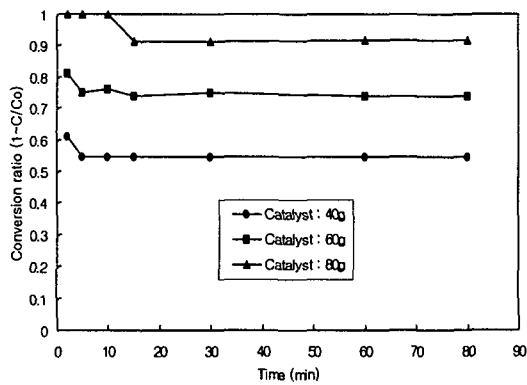


Fig. 1. Flow diagram of experimental equipment system

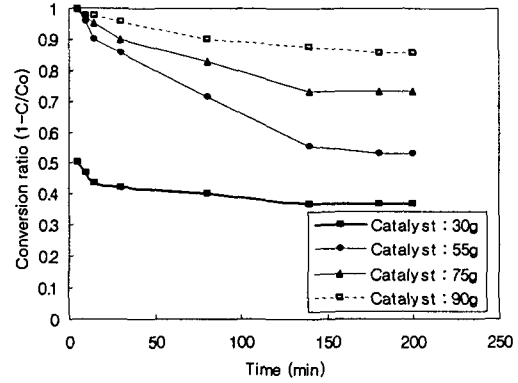
실험에서 친수성 팔라듐 촉매는 Aldrich사의 0.5 wt.% Pd/Alumina 촉매를 구입하여 사용하였으며, 소수성 백금 촉매는 1 wt.% Pt/SDBC 촉매를 직접 제조하여 사용하였다. 촉매탑은 내경 28mm x 길이 200mm 인 것과 내경 38mm x 길이 500mm 인 것 두 종류를 사용하였다. 반응 온도는 20~50 °C 범위에서, 유량은 20~50 L.hr 범위에서 실험하였다. 수소 농도는 후지사의 열전도도 기체분석기(모델 ZAF)를 사용하여 측정하였다.

4. 결과 및 토론

친수성 팔라듐 촉매와 소수성 백금 촉매에 대하여 초기 수소 농도 0.1 mol.%, 온도 20 °C, 유량 24 L/hr의 조건에서 수소의 전환율을 측정 한 결과는 Fig. 2와 같다.



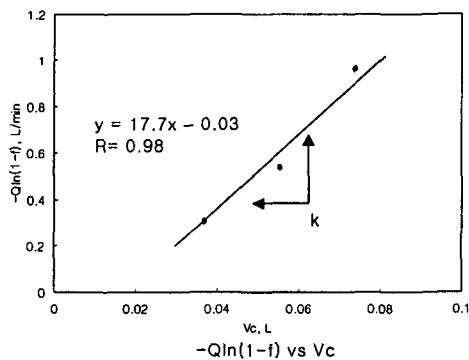
(a) 0.5 wt% Pd/Alumina



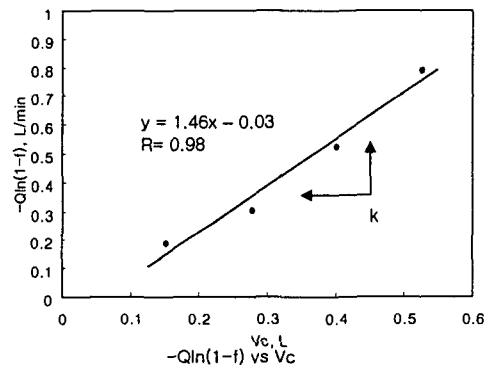
(b) 1 wt% Pt/SDBC

Fig. 2. Changes of conversion ratio by catalytic oxidation

여기서 얻은 데이터를 식 (3)을 이용하여 Fig. 3과 같이 도시함으로써 반응속도상수(k)를 구한 결과, 팔라듐 촉매의 반응속도상수는 17.7 min^{-1} 이었으며, 백금 촉매의 반응속도상수는 1.46 min^{-1} 로 친수성 팔라듐 촉매의 반응속도가 소수성 백금 촉매에 비하여 훨씬 크다는 사실을 알 수 있었다. 따라서 수소 산화성능이 우수하게 나타난 팔라듐 촉매에 대하여 초기 수소 농도, 유량, 온도, 습도 등이 미치는 영향을 더욱 상세히 관찰하였다.



(a) 0.5 wt% Pd/Alumina



(b) 1 wt% Pt/SDBC

Fig. 3. Plot of the experimtal data to obtain the kinetic rate constant

다음 Fig. 4.에 팔라듐 촉매의 초기 수소 농도 변화에 따른 전환율을 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 촉매탑에 주입되는 초기 수소 농도가 높을수록 전환율이 증가하는 것으로 관찰되었다. 1차 반응속도식에 따르면 초기 수소 농도는 전환율에 영향이 없는 것으로 나타나지만, 실제의 경우에는 초기 농도가 높으면 반응열이 발생하기 때문에 전환율이 다소 높아지는 것으로 판단된다. 다음 Fig. 5.에는 주입 유량에 따른 전환율의 변화를 나타내었다. 유량이 커질수록 전환율이 낮아지는 것으로 나타났다. 따라서 촉매탑의 전환율을 높이기 위하여는 가급적 낮은 유량을 유지하는 것이 바람직할 것이다.

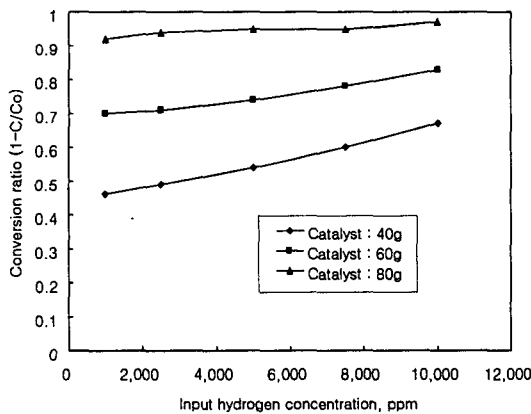


Fig. 4 The effect of input hydrogen concentration on catalytic oxidation

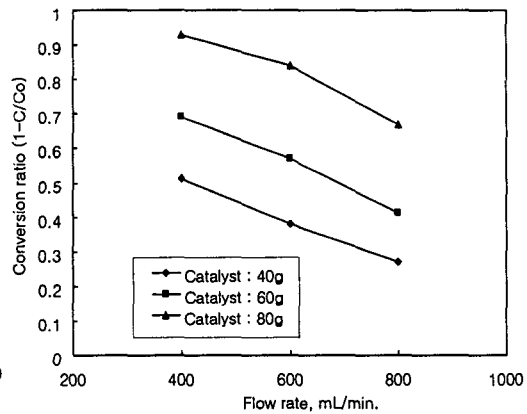


Fig. 5. The effect of flow rate on catalytic oxidation

Fig. 6.에 팔라듐 촉매의 산화반응에 대한 온도의 효과를 나타내었다. 그림에서 보는 바와 팔라듐 촉매는 20~50 °C 범위에서도 충분히 높은 전환율을 나타냄을 알 수 있었다. 또한 온도가 높아질수록 전환율이 크게 증가하는 것으로 나타났다. Fig. 7.은 팔라듐 촉매의 산화반응에 대한 주입 기체(공기)중의 수분의 영향을 나타낸 것이다. 주입 기체 중에 수분이 있으면 촉매의 전환율은 시간에 따라 급속히 감소함을 알 수 있다. 따라서 전환율을 높게 유지하기 위하여는 주입 기체중의 수분을 제거하여 수분 함량을 가급적 작게 하여야 할 것이다.

이상에서 살펴본 바와 같이 본 연구에서는 친수성 팔라듐 촉매와 소수성 백금 촉매를 사용하여 배기체중의 트리튬을 산화하기 위한 기초 실험을 수행하였다. 실제 실험에서는 취급상의 편의성 때문에 트리튬 대신 수소를 사용하여 관찰한 결과, 본 실험조건에서는 친수성 팔라듐 촉매가 소수성 백금 촉매에 비하여 그 효과가 우수한 것으로 나타났으며, 친수성 팔라듐 촉매는 초기 수소 농도 및 온도가 높을수록 전환율이 증가하는 반면, 촉매탑 통과 유

량이 클수록 전환율이 감소하였다. 아울러 촉매탑 주입 기체중의 수분은 촉매의 활성을 크게 감소시키는 것으로 나타났다. 이러한 점들을 고려하여 촉매탑을 설계, 운전한다면 친수성 팔라듐촉매를 사용하여 실온에서도 충분히 배기체중의 트리튬을 산화시킬 수 있다고 판단된다. 또한 본 실험에서 소수성 백금 촉매의 산화 성능은 비록 만족스럽게 나타나지 않았지만 그 사용 가능성을 더욱 높이기 위한 연구를 계속 수행할 계획이다.

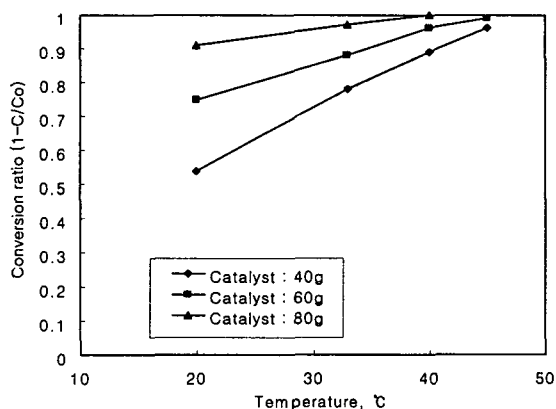


Fig. 6. The effect of temperature on catalytic oxidation

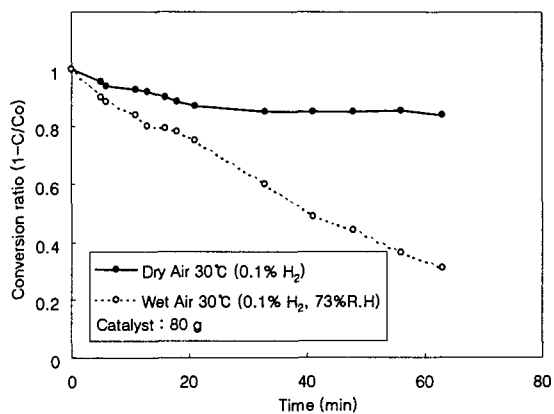


Fig. 7. The effect of moisture in air on catalytic oxidation

참 고 문 헌

- [1] DOE, "Tritium Handling and Safe Storage," DOE-HDBK-1129-99 (1999)
- [2] K. Yamaguchi, Y. Makimoto and H. Kudo, "Detritiation of Glovebox Atmosphere by Using Compact Tritium Removal Equipment," J. of Nuclear Science and Technology, Vol. 19(11), pp. 948-952 (1982)
- [3] M. Nishikawa, "Tritium Scavenging from Gas Stream under Various Conditions," JAERI-M 86-189
- [4] A. Sherwood, "Catalytic Oxidation of Tritium in Air at Ambient Temperature," UCRL-52627 (1979)
- [5] K. Kim, S. Paek, H. Choi and H. Chung, "Catalytic Recombination of Hydrogen and Oxygen in Air Stream," J. Ind. Eng. Chem., Vol.7(2), 116-120 (2001)
- [6] K. MUnakatawa, K. Takahashi, S. Fukada, N. Nakasio and M. Nishikawa, "Removal of Tritium Released into Air by Catalytic Oxidation and Adsorption," Fusion Technology Vol. 28, 918-923 (1995)