

## Pd합금 투과막 운전특성 연구

정홍석, 김광락, 백승우, 이민수, 심명화\*, 임성팔, 안도희

한국원자력연구소, 대전광역시 유성구 덕진동 150번지

\*과학기술연합대학원대학교, 대전광역시 유성구 어은동 52번지

방사성 동위원소인 트리튬 오염물질은 핵확산저항성 핵연료주기공정, 중수형 원자로와 트리튬을 활용하는 첨단시설 등의 국내 원자력 산업에서 기체, 수용액 및 유기상의 다양한 화합물 형태로 발생되며, 원자력의 국민 수용성 확보를 위해서 ALARA 개념으로 안전하게 처리되어야 한다. 특히 삼중수소수 등의 오염물질을 재활용하거나 환경으로 방출을 억제시키기 위한 트리튬의 제거 및 분리 기술의 확보는 국민 보건 향상과 트리튬 응용제품을 수출산업으로 육성할 수 있는 기반 기술 조성에 필수적이다. 트리튬관련 산업의 배수 중 트리튬 배출관리 기준은 선진국은 물론 국내에서도 국민 보건 향상 측면에서 계속 엄격해질 것으로 전망되므로 원자력 산업의 지속적인 발전을 위해서는 트리튬 오염물질의 처리기술 확보가 요구된다. 트리튬 처리기술의 개발은 원자력에 대한 수용도 제고와 국민이해 기반조성에 긍정적인 역할을 하게 될 것이다. 특히, 트리튬 응용에 대한 연계 협력업무도 활성화할 수 있을 뿐만 아니라, 관련된 환경산업은 지속적이고 꾸준한 기술발전 및 일반사회의 관심으로 국민 이해기반이 조성될 것으로 기대된다.

이러한 삼중수소수를 처리하기 위한 CECE (Combined Electrolysis and Catalytic Exchange, 전기분해 촉매교환결합) 공정은 삼중수소수(HTO)로부터 트리튬을 HT형태로 제거하는 경제적인 공정이다. CECE 공정은 수소동위원소 교환탑, 전기분해조와 투과막으로 구성되어 있다(Fig. 1). 교환탑에서 농축된 삼중수소수는 전기분해되어 삼중수소화 된다. 이 삼중수소에는 수분과 산소 등 불순물이 있다. 투과막은 수소만 선택적으로 분리 통과시킨다. 이와 같이 불순물이 제거된 삼중수소(HT)는 Ti 스펀지에 안전하여 저장된다. 본 논문에서는 삼중수소 정제를 위한 Pd합금 투과막 운전특성을 분석하여 향후 본격적인 삼중수소수 처리공정 개발에 대비하고자 한다.(Fig. 2)

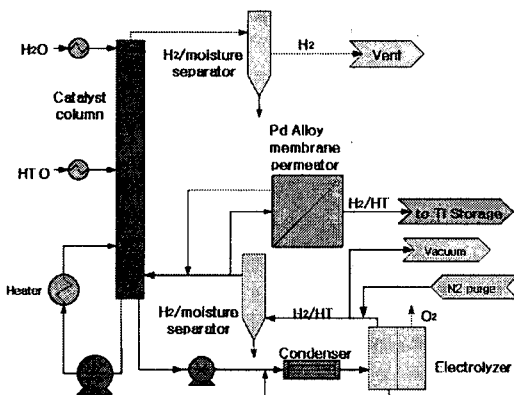


Fig. 1. Pd alloy membrane permeator system.

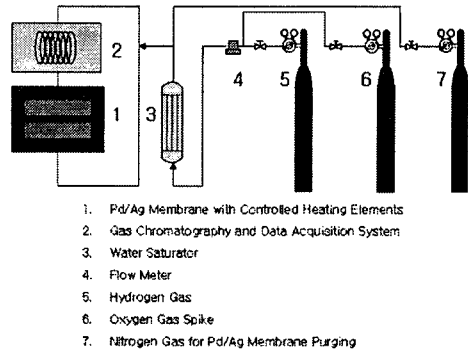


Fig. 2. Membrane design data acquisition.

팔라듐 합금은 수소 투과 분리에 쓰인다. 참고로 은막은 산소 분리에 쓰인다. 순수한 팔라듐은 300℃ 이하, 20기압 이하에서 수소 함량이 높아질수록 α상에서 β상으로 변하기 때문에, 수소 분리에 적합하지 않다. 상변화는 막을 팽창 및 수축으로 파손되게 한다. 따라서 합금은 은을 23-25%

함유한다. 막은 다공성 담체 위에 1-10 $\mu$ m의 아주 얇은 두께로 만든다. 다공성 담체 재질은 유리, 알루미늄 및 지르코니아 등이다. Pd 합금 막의 분리계수는 무한대(순수 수소 중 불순물 1ppb 이하)이다.

본 연구에 사용되는 투과막은 할로젠, 할로젠 화합물, 황 화합물 및 금속 화합물 또는 증기 같은 부식성 물질 분위기에서 사용하면 안 된다. 질소, 일산화탄소, 이산화탄소, 수증기, 암모니아 및 메탄은 투과막에 해를 주지 않으나, 해당 분압만큼 수소 투과량을 감소시킨다. 특히 기름, 유기화합물, 솔벤트, 그리스, 파이핑 화합물 및 피팅 윤활제(납 성분 함유 시는 더욱 나쁨)는 투과막의 성능을 떨어뜨린다. 수은, 납, 아연 및 철의 염도 투과막에 좋지 않다. 산소는 1,000ppm 이상이 수소에 혼합되어 공급되면 안 된다. 산소는 부식성은 없지만, 수소와 팔라듐 촉매 상에서 반응하여 막의 온도를 올려 막손상을 초래하게 된다. 예로 1,000ppm의 산소는 막의 온도를 30 $^{\circ}$ C 상승시킨다. 최적 운전압력은 13.6atg이며, 최대 압력인 17.0atg를 넘으면 안 된다. 투과막은 온도가 최대 450 $^{\circ}$ C를 넘으면 안 되고, 수소분위기에서 300 $^{\circ}$ C 미만으로 냉각 되도록 안 된다. 따라서 투과막 수명을 최대화하기 위해, 투과막 냉각 전에 수소를 반드시 퍼지 시켜야 한다. 가동 중, 정전이 10초 이상 지속되면, 질소로 라인을 45분 이상 퍼지하여 막을 보호한다. 수소 주입 전에도 feed 라인은 진공 처리하는 것이 필요하다. 가동 전, 산소 제거를 위해 막의 양측을 진공화 한다. 진공화가 퍼징보다 유효하다. 수소 주입은 막의 온도가 400 $\pm$ 25 $^{\circ}$ C일 때 시행한다. 히터 가열 전이나, 가동 후 수소가 투과막에 남아 있으면 막이 손상된다. 히터 가열 시, 막의 열응력 최소화를 위해, 400 $^{\circ}$ C 승온 시간은 45분 이상으로 한다. 막의 온도가 400 $^{\circ}$ C가 되면 비로소 feed 가스를 서서히 주입한다. 투과막의 성능은 400 $^{\circ}$ C에서나 425 $^{\circ}$ C에서나 거의 같으므로 400 $^{\circ}$ C보다 높은 온도에서 운전할 이유가 없다. 그러므로 투과막 운전온도는 400 $^{\circ}$ C로 설정하고, 실제 운전은 유량에 따라 375-425 $^{\circ}$ C 범위에서 수행한다. Bleed 양은 산업수소의 경우 1%이며, 전해수소의 경우, 1%보다 적어도 무방하다. 운전 중 가장 중요한 사항은 수소 안전이다. 수소는 공기 중, 4-75% 농도일 때 연소된다. 수소는 공기 중, 18-59% 농도일 때 폭발한다. 공기 중 자동 점화 온도는 500 $^{\circ}$ C이다. 200mA@24VDC의 매우 약한 전기 방전에 점화되므로 수소의 유출에 각별히 주의한다. 투과막 안전운전 절차는 Table 1과 같다.

운전 시간	운전 절차
가동 전	투과막 양측 라인을 진공화 함
히터 가동	투과막을 45분 이상에 걸쳐 서서히 400 $^{\circ}$ C로 승온
feed 주입	feed 가스를 서서히 주입하여 13.6atg 되게 함
bleeding 시작	bleed 가스 밸브를 열
순수 수소동위원소 생산	생산된 순수 수소동위원소를 Ti 스펀지에 흡장시킴
가동 중지 절차	순수 수소 밸브를 잠금, feed 밸브를 잠금, bleed 밸브를 잠금
진공화	투과막 양측 라인을 진공화 함
아이들링	48 시간 이내의 아이들링 시는 진공 또는 질소 상태에서 히터 켜
가동 중지	히터 전원 차단

Table 1. Operation procedure for the safe membrane handling

감사의 글: 본 연구는 과학기술부의 원자력연구개발사업의 일환으로 수행되었음.