

초저온 GC를 이용한 H₂-D₂ 혼합기체 분리 Cryogenic Gas Chromatographic Separation of H₂-D₂ Mixtures

이숙경, 송규민, 김광신, 홍승열
한국전력공사
대전광역시 유성구 문지동 103-16

요 약

수소동위원소인 H₂, HD, D₂의 정량분석을 위해 상온과 액체질소 온도인 -195.8℃ 초저온 GC를 이용하였다. 분석용 칼럼으로는 10%의 MnCl₂로 코팅된 알루미나 컬럼과 Molecular Sieve 5A 칼럼을 사용하였으며, Carrier gas로는 수소, 헬륨, 네온, 아르곤을 비교하였다. MnCl₂로 코팅된 알루미나 칼럼은 -195.8℃에서 H₂, HD, D₂를 잘 분리하였으나, 상온에서는 수소를 흡착하였다. 칼럼 비교를 위해 선택한 Molecular Sieve 5A 칼럼은 액체질소 온도에서는 수소를 흡착하였고, 상온에서는 수소를 분석할 수 있었으나, 동위원소별로 분리되지는 않았다. 수소, 헬륨, 네온 carrier gas에서 각각 0.3% D₂-99.7% H₂ 혼합기체를 분석하여 본 결과 네온을 carrier gas로 썼을 때 가장 좋은 결과를 얻을 수 있었다. carrier gas의 유속은 50 ml/min이 적당하였다.

Abstract

Cryogenic GC was used to analyse hydrogen isotopes H₂, HD, and D₂ quantitatively with liquid nitrogen at -195.8℃. Columns used to analyze were alumina coated with 10% MnCl₂ and molecular sieve 5A. Four different carrier gases, hydrogen, helium, neon, and argon were used to compare the characteristics. Alumina column coated with 10% MnCl₂ separated H₂, HD, and D₂ well at -195.8℃ but adsorbed all hydrogen isotopes at room temperature. On the contrary, molecular sieve 5A column adsorbed hydrogen isotopes at -195.8℃ but didn't adsorb them at room temperature. However, this column was not available to separate hydrogen isotopes at room temperature. Neon showed best results than other carrier gases in the analysis of 0.3% D₂-99.7% H₂ gas. The optimum flow rate of the carries gas was 50 ml/min.

1. 서론

가스크로마토그래피(Gas Chromatography : GC)는 기기 구성 및 조작이 단순하고, 높은 분해능 때문에 수소동위원소 분석에 널리 이용되고 있다. 수소동위원소는 물리화학적 특성이 유사하여 분리가 어렵기 때문에 분석이 까다롭고, 특히 저농도 분석을 위해서는 특수한 장치가 필요하다. Pd-Pt alloy 칼럼과 GC-Mass를 이용하여 수소동위원소를 상온에서 분리하기도 하나[1], 분해능을 높이기 위해서는 컬럼을 저온으로 유지하는 것이 바람직하다. GC를 이용한 일반적인 수소동위원소 분석은 78K 근처에서 molecular sieve와 같은 흡착제에 수소동위원소의 물리흡착특성 차이를 이용한 것이다[2]. 따라서 수소동위원소 분해능은 온도 및 흡착제의 종류에 영향을 받게된다. 또 분석시 사용하는 운반기체에 의해서도 영향을 받는다. 즉 GC의 Detector로 열전도도검출기(TCD:Thermal Conductivity Detector)를 사용한 경우 수소와 운반기체와의 열전도도 차이에 의해 분해능이 결정된다. 수소와 중수소를 분리, 정량하기 위해 GC에 이용 가능한 운반기체로는

H₂, He, Ar 및 Ne이 있다.

최근에는 상온이나 그 이상의 온도에서 Palladium에 의한 수화물 형성에 동위원소 효과가 있음이 관찰되어[3], 이를 GC에 응용하기도 한다[4], 그러나 이는 운전절차가 복잡하고, 칼럼 내의 삼중수소 재고량이 비교적 높으며, 저온 GC법보다 운전조건에 많이 좌우되는 단점이 있어[5], 이의 개선법이 연구되고 있다[1].

본 논문에서는 GC를 이용하여 H₂, HD, D₂를 분리, 정량하는 최적의 방법을 찾아내고자 액체질소를 이용한 초저온 칼럼을 제작하고, 수소동위원소 분석을 통해 온도 및 칼럼 충전물의 영향을 평가하였다.

2. 실험

2.1 기기 구성

그림 1에 수소동위원소 분석에 사용된 GC의 기기 구성도를 나타냈다. GC는 Hewlett Packard 5890 Series II이고, Detector는 열전도도검출기(TCD:Thermal Conductivity Detector)이다. 분석컬럼을 액체질소온도(78K)로 유지시키기 위하여 액체질소조를 제작 설치하였으며, 분석컬럼은 GC의 inlet과 outlet(detector부분)에 1/8" 구리관으로 연결하였다. 또한 HD 분석을 위해 HD converter(0.4% Pt Carbon)를 설치하였다.

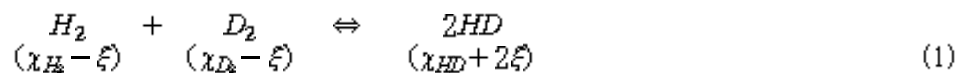
분석시료는 99.999% 고순도 H₂와 0.3% D₂-99.7% H₂ 저농도 혼합기체이다. HD는 그림 1에 나와 있는 HD converter(0.4% Pt Carbon)를 이용하여 0.3% D₂-99.7% H₂ 혼합기체를 변환시켜 측정하였다. H₂와 D₂는 혼합되어 있어도 HD로의 변환이 거의 없으나[6], HD converter를 이용하면 상온에서도 H와 D가 신속하게 HD로 변환된다. 운반기체로는 He, Ne, H₂를 이용하여, 상온과 78K에서 분석하였다.

칼럼은 두가지를 사용하였다. 첫 번째는 MnCl₂로 코팅된 알루미나를 채운 것으로, 이는 activated alumina에 약 10%의 MnCl₂가 입혀진 분말(60-80 mesh)을 SUS column(길이 3m, 직경 1/8")에 채워 만들었다. 두 번째는 상기 칼럼과의 비교를 위해 Molecular Sieve 5A(Supelco 제품)로 제작하였다. 첫 번째 칼럼과 동일한 조건을 주기 위하여 SUS column(길이 3m, 직경 1/8")에 60-80 mesh size Molecular Sieve 5A를 채워 만들었다.

각 운반기체는 수분 제거기, 불순물 제거기를 통과한 후 액체질소조에 담긴 gas purifier를 지나 GC로 유입된다. gas purifier는 78K에서 불순물을 제거하기 위한 것으로 SUS column(길이 1m, 직경 1/4")에 60-80 mesh size Molecular Sieve 5A를 채워 제작하였다.

2.2 H₂, D₂ 및 HD의 농도

본 실험에서 사용한 기체는 99.999% H₂와 0.3% D₂-99.7% H₂ 혼합기체이다. HD의 농도는 converter에서 평형을 이룬다고 가정하고 다음과 같이 계산하였다[7]. H₂, D₂ 혼합기체는 HD converter로 유입되고, 유출되는 기체 조성간의 관계는 다음과 같이 나타낼 수 있다.



$$K = \frac{[\chi_{HD} + 2\xi]^2}{[\chi_{H_2} - \xi][\chi_{D_2} - \xi]} \quad (2)$$

여기서 K는 평형상수값이며 χ_{H_2} , χ_{D_2} , χ_{HD} 값은 평형반응에 참여하는 성분들만의 mole비이다. 식 (2)로부터 ξ 값을 다음과 같이 구할 수 있다.

$$\xi = \frac{-(4\chi_{HD} + K(1 - \chi_{HD})) \pm \sqrt{(4\chi_{HD} + K(1 - \chi_{HD}))^2 - 4(4 - K)(\chi_{HD}^2 - K\chi_{H_2}\chi_{D_2})}}{2(4 - K)} \quad (3)$$

여기서 ξ 값은 다음의 제한조건을 만족하여야 한다.

$$\begin{aligned} 0 < \chi_{HD} + 2\xi < 1 \\ 0 < \chi_{H_2} - \xi < 1 \\ 0 < \chi_{D_2} - \xi < 1 \end{aligned} \quad (4)$$

HD converter를 거친 후 유속변화는 없으므로($\therefore 2\xi - \xi - \xi = 0$) 평형반응에 참여한 성분들의 조성은 최종적으로 다음과 같이 표현된다.

$$\begin{aligned} \chi_{H_2}' &= (\chi_{H_2} - \xi) \times (\chi_{H_2} + \chi_{D_2} + \chi_{HD}) \\ \chi_{D_2}' &= (\chi_{D_2} - \xi) \times (\chi_{H_2} + \chi_{D_2} + \chi_{HD}) \\ \chi_{HD}' &= (\chi_{HD} + 2\xi) \times (\chi_{H_2} + \chi_{D_2} + \chi_{HD}) \end{aligned} \quad (5)$$

수소동위원소들의 평형반응상수값은 아래 표 1과 같다[7].

표 1. 수소동위원소 H, D, T의 온도별 평형상수

평형상수식	온도(K)					
	0	273.1	298.1	400	500	600
$[\text{HD}]^2/[\text{H}_2][\text{D}_2]$	0	3.18	3.25	3.48	3.62	3.72
$[\text{HT}]^2/[\text{H}_2][\text{T}_2]$	0	2.42	2.56	2.97	3.24	3.44
$[\text{DT}]^2/[\text{D}_2][\text{T}_2]$	0	3.79	3.82	3.88	3.92	3.94

상온 25°C일 때 K는 3.25이므로, 이를 기준으로 0.3% D₂-99.7% H₂ 혼합기체가 HD converter를 거치기 전후의 수소동위원소들의 측정값 및 계산값은 다음과 같다.

표 2. 실험에 쓰인 기체의 수소동위원소별 농도(단위:%)

	Standard*	평형상태(K=3.25 기준)
H ₂	99,566	99,241
HD	0,107	0,757
D ₂	0,327	$1,776 \times 10^{-4}$

(* : 한국표준과학연구원에서 제작시 제시한 분석값)

2.3 실험방법

TCD 온도는 상온으로, oven은 끈 상태에서 GC를 기동시킨다. 운반기체의 유속을 점검하며 TCD 온도를 120°C로 올린다. 컬럼이 상온인 상태에서 99.999%의 H₂를 측정하여 GC와 컬럼 내에 있는 질소 및 산소의 제거를 확인한 후, 컬럼을 액체질소조에 넣는다. 이 상태에서 0.3% D₂-99.7% H₂ 혼합기체를 측정하고, HD converter를 거쳐 생성된 HD를 측정한다.

운반기체를 He, Ne, H₂으로 변경하여 각 단계를 반복 수행한다.

3. 결과 및 토의

3.1 컬럼특성

MnCl₂로 코팅된 알루미늄 컬럼은 저온에서 H₂, HD, D₂를 분리하였다. 이에 비해 Molecular Sieve 5A 컬럼은 상온에서는 중수소 분리가 가능하였으나, 78K에서는 수소를 흡착만 하였지, 탈착은 일어나지 않아 분리가 불가능하였다. 이는 Molecular Sieve 5A 컬럼을 액체질소조에서 빼내

있을 때 그동안 흡착되었던 수소 기체가 일시에 빠져나오는 현상을 보고 확인할 수 있었다.

그림 2와 그림 3은 $MnCl_2$ 로 코팅된 알루미나 칼럼을 이용하여 수소동위원소들을 분석하여 본 그래프이다. $MnCl_2$ 로 코팅된 알루미나 칼럼은 수소 peak가 대칭형으로 나타나지 않고, tail이 있는 비대칭형 peak를 형성하였다. 이러한 현상은 packing내 void가 많은 경우에 나타날 수도 있지만, 수소와 흡착제 간의 surface diffusion과 bulk diffusion의 상대적 비율에 의해 나타난다고 생각된다. 즉, 분석시료 내 수소량이 많아질수록 bulk diffusion이 지배적이게 되어, retention time(RT)이 짧아지는 경향을 보일 수 있다. 따라서 분석량이 많아질수록 peak의 RT는 빨라지나 tail은 잘 일치한다[11]. 저온에서는 수소가 먼저 분리되었고, 그 후 HD, D_2 의 순서로 분리되었다. 이 때 측정된 peak는 그림 3의 (a), (b), (c)와 같다. 각 성분별 RT값은 다음과 같다.

$$\begin{aligned} RT_{H_2} &= 7.5\text{분} \\ RT_{HD} &= 11.5\text{분} \\ RT_{D_2} &= 15.7\text{분} \end{aligned}$$

3.2 온도 영향

액체질소조에 별도의 온도조절장치가 없기 때문에 본 실험에서 선택할 수 있는 온도는 상온과 액체질소온도인 78K가 된다. 상온과 78K에서의 수소동위원소 분석결과는 그림 2와 그림 3에 나타나 있고, 그림 4는 상온에서 분석한 그래프이다. 그림 3은 78K에서 $MnCl_2$ 로 코팅한 알루미나 칼럼으로 H_2 , HD, D_2 를 분석한 결과로서, 저농도의 HD와 D_2 가 뚜렷하게 분석됨을 보여주고 있다. 그림 4에서 보듯이 상온에서 Molecular Sieve 5A 칼럼으로 중수소를 분석할 수 있었으나, 이 때 HD와 D_2 의 RT가 같아 한번의 분석으로 동위원소별 분리는 할 수 없었다. 반면에 Molecular Sieve 5A 칼럼은 -195.8°C 에서 수소를 흡착하여 분석 peak를 나타내지 않았고, $MnCl_2$ 로 코팅한 alumina 칼럼은 상온에서 수소를 흡착하여 분석 peak를 관찰할 수 없었다.

3.3 Carrier Gas 특성 비교

GC의 운반기체로 사용 가능한 기체의 열전도도는 표 3과 같다. 100K에서 H_2 와 He 간의 열전도도차는 0.5이나, Ne과 H_2 는 4.51, Ar과 H_2 는 6.04이다. 결국 Ne와 Ar은 He 보다 H_2 와의 열전도도 차이가 각각 9배 및 12배 크다. 따라서 분석검출기로 TCD를 사용하는 경우 Ar이 운반기체로서 가장 적합하다. 실제로 상온에서의 수소동위원소 분리에는 Argon이 운반기체로 사용된다[1].

표 3. Argon, Helium, Hydrogen, Neon의 열전도도

Temp. (K)	Substance			
	Ar	He	H_2	Ne
100	0.66	7.2	6.7	2.19
150	0.96	9.5	10.1	3.04
200	1.26	11.5	13.1	3.62

그러나 본 실험에서는 측정온도가 78K이므로 Ar을 운반기체로 사용할 수 없다. 각 기체의 끓는점 및 녹는점 특성은 표 4와 같다.

표 4. Helium, hydrogen, neon, liquid nitrogen, argon의 물리적 특성

	Melting Point(°C)	Boiling Point(°C)
He	-272.2	-268.9
H ₂	-259.1	-252.7
Ne	-246.87	-245.9
N ₂		-195.8
Ar	-189.2	-185.7

상기 표에서 보듯이 액체 질소 온도에서는 Argon은 얼어붙는다. 만약 Argon의 끓는점보다 높은 온도(-150°C 정도)에서 온도유지가 가능하고 수소동위원소가 분리된다면 Argon을 운반기체로 사용하는 것이 좋다. 결국 수소와의 열전도도 차이로 보면 Argon이 가장 좋은 운반기체이나 본 장치가 78K 외의 저온을 유지할 수 없기 때문에 Argon을 운반기체로 사용할 수 없었다.

본 실험에서는 운반기체로 이용가능한 He, Ne, H₂에 대해 수소동위원소 분해능을 측정하였다. He을 운반기체로 하여 초저온에서 0.3% D₂-99.7% H₂ 혼합기체를 분석한 결과를 그림 2에 나타냈다. He으로도 초저온에서 수소동위원소를 분리할 수는 있으나[8], 0.3% D₂-99.7% H₂ 혼합기체의 경우 HD 및 D₂의 peak는 baseline의 noise에 묻혀 육안으로 식별하기 곤란하였다. Ne을 운반기체로 하여 동일한 실험을 한 결과를 그림 3에 나타냈다. 초저온에서 H₂, HD, D₂를 뚜렷하게 분리해 낼 수 있었다.

H₂를 운반기체로 사용하였을 경우에는 상온에서도 HD와 D₂ peak가 측정되므로 저온으로 측정하지 않아도 된다. H₂를 운반기체로 하여 Molecular Sieve 5A 칼럼을 이용 상온에서 HD 및 D₂를 분석한 결과를 그림 4에 나타내었다.

3.4 Carrier Gas 유속 비교

본 실험에서는 carrier gas 유속을 20ml/min(그림 3(d))과 50ml/min(그림 3(a), (b), (c))으로 나누어 실험하였다. H₂와 HD의 RT차가 H₂와 D₂의 RT차보다 짧으므로 이의 유속별 비교로 최단분석시간을 조사하였다. 실험결과 50ml/min에서도 분리된 peak가 잘 관찰되므로, 수소동위원소 분리용 액상측매탑의 운전을 신속하게 이해하기 위해서는 유속을 50ml/min으로 높여도 됨을 알 수 있었다.

4. 결론

수소동위원소 분리·농축기기인 삼중수소 제거설비의 수소동위원소 정량분석을 위해 액체질소를 이용하여 78K의 온도에서 H₂, HD, D₂를 분석하였다. 분석의 신뢰도를 제고하기 위하여 2종류의 칼럼, 4종류의 carrier gas를 선정하여 2가지 유속조건에서 분석하였다. 99.999%의 고순도 수소와 저농도의 0.3% D₂-99.7% H₂ 표준혼합기체를 분석대상으로 하여 실제 TRF 운전시 사용 가능한 수소동위원소 분석 최적화를 시도한 결과 칼럼은 MnCl₂로 코팅된 알루미늄 칼럼이 선택되었다. Carrier gas는 H₂, He, Ne, Ar을 고려하였는데, 본 실험의 설정온도인 78K에서는 H₂와 열전도도차가 가장 큰 Argon은 물리적 특성상 사용할 수 없었다. He은 본 실험상의 저온에서 수소동위원소를 분리할 수 있었으나, 저농도의 0.3% D₂-99.7% H₂ 표준혼합기체를 분리하는 데는 적합하지 않았다. Ne은 수소와 중수소를 뚜렷이 구분하였고, 설정한 0.3% D₂-99.7% H₂ 표준혼합기체도 분석가능하여, 가장 좋은 carrier gas로 판명되었다. H₂를 carrier gas로 사용하면 상온 이상에서 HD와 D₂ peak를 얻을 수 있으나, carrier gas 자체에 들어있는 미량의 HD 및 D₂의 값이 불투명하므로 검량된 HD와 D₂의 정확한 값을 알 수 없게되는 단점이 있다[9]. 각 peak의 분리가

능한 최대유속을 구하기 위해 Carrier gas의 유속을 비교한 결과 50ml/min에서도 유의한 peak의 분리를 얻을 수 있었다.

결론적으로, 삼중수소 제거설비의 운전을 위한 수소동위원소 분석을 위해서는 78K의 초저온에 MnCl₂로 코팅된 알루미늄나 컬럼을 이용하고, carrier gas로는 Ne을 유속 50ml/min으로 설정하는 것이 가장 최적임을 알 수 있었다.

참고문헌

- [1] K. Watanabe, M. Matsuyama, T. Kobayashi, S. Taguchi, Gas chromatographic separation of H₂-D₂ mixtures by Pd-Pt alloy near room temperature, Jor. of Alloys and Compounds 257 (1997) pp. 278-284.
- [2] R. Vogd, H. Ringel, H. Hackfort, T. Schober, C. Dieker, Gas Chromatographic Separation of Hydrogen Isotopes on Molecular Sieves, Fusion Technol., Vol 14 (1988) pp. 574-578.
- [3] R. Lasser, Tritium and Helium-3 in Metals, Springer-Verlag, 1989.
- [4] E. Glueckauf and G. P. Kitt, Proc. Symp. Isotopes Separation, Amsterdam, 1957, P. 210.
- [5] A. S. Horen and M. W. Lee, Fusion Technol., 21 (1992) P. 282.
- [6] Lee, Han-Soo : Determination of Hydrogen and Helium Isotopes by Radio-Gas Chromatography, (1994), KAERI/OT-012/94.
- [7] 송규민, 손순환, 김광신, 초저온 증류공정에서 Multiple Feed/Sidestream의 영향 검토 보고서, '97 전력연-단548, TM96NJ18,E97.652(1997)
- [8] 이한수 외, 삼중수소 제거기술 개발(I) 제 2단계 제 2분기보고서, KAERI (1999)
- [9] 손순환, 송규민, 김광신, "튜브형 촉매탑을 이용한 수소동위원소 분리", 한국원자력학회 '98 춘계학술대회, (1998)

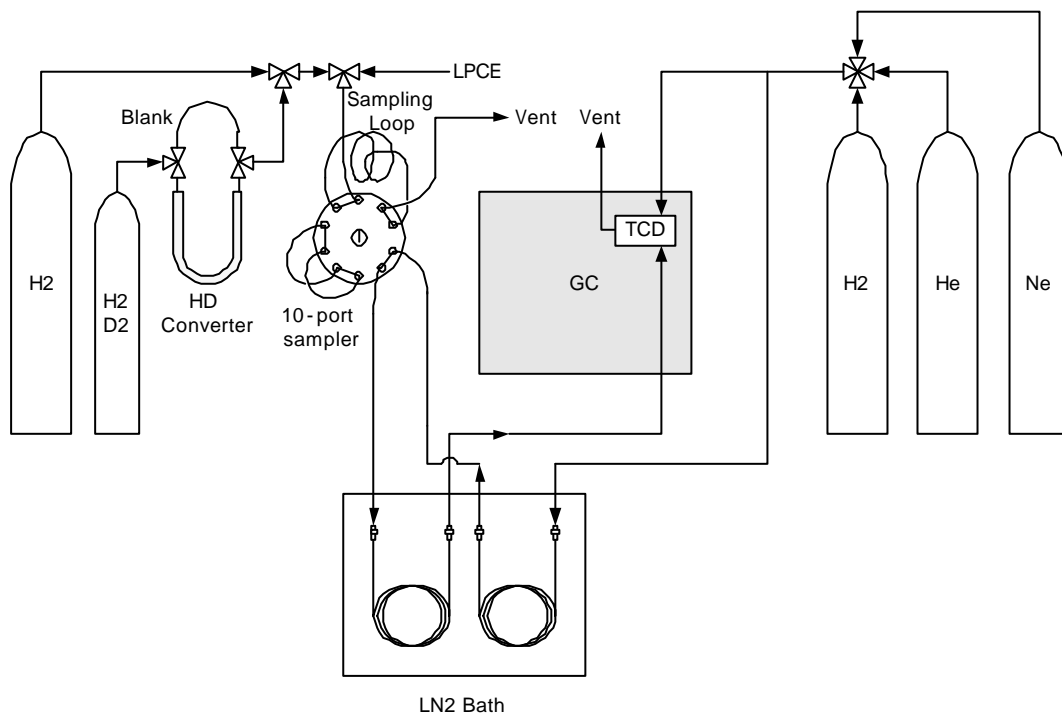
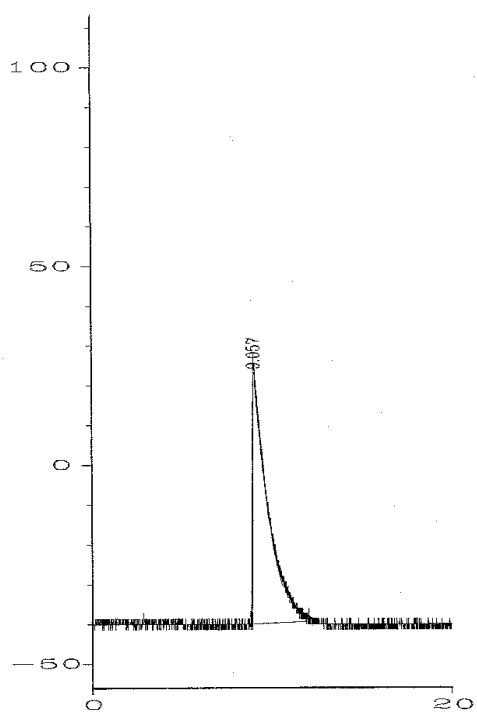
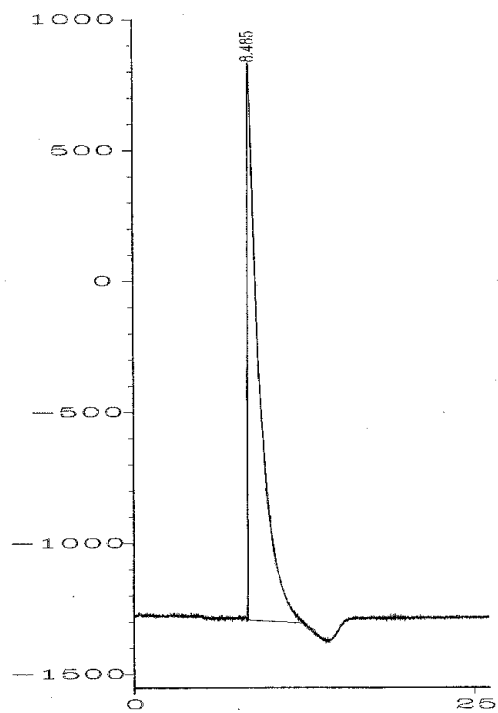


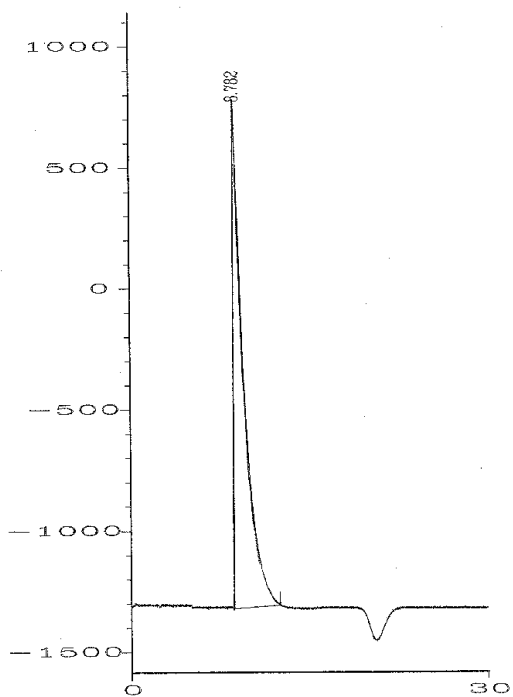
그림 1. 기기구성도



(a)

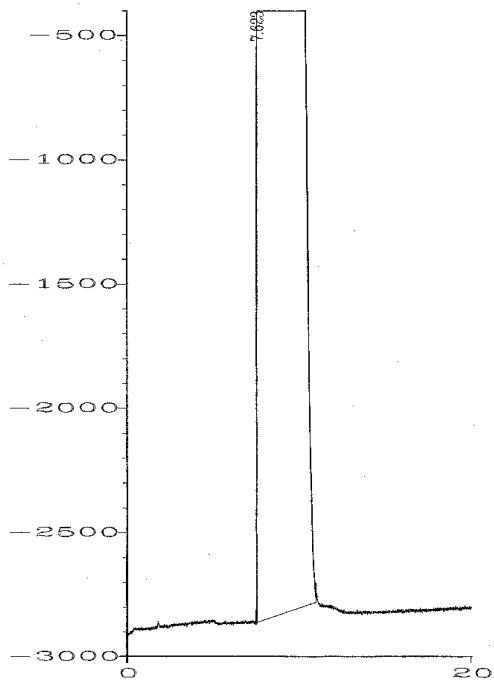


(b)

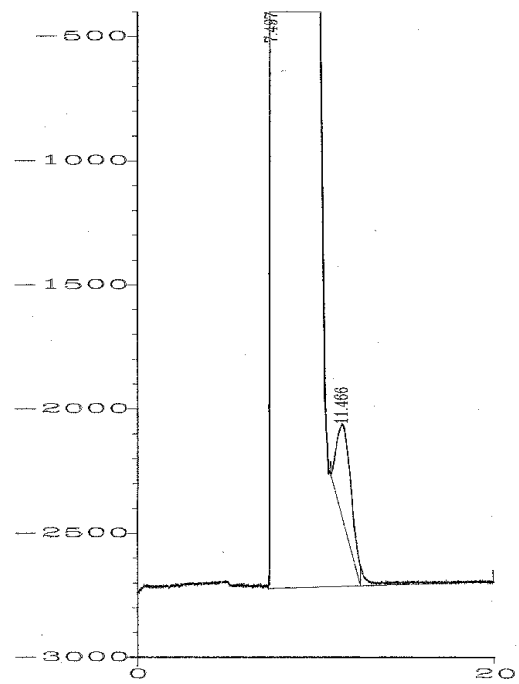


(c)

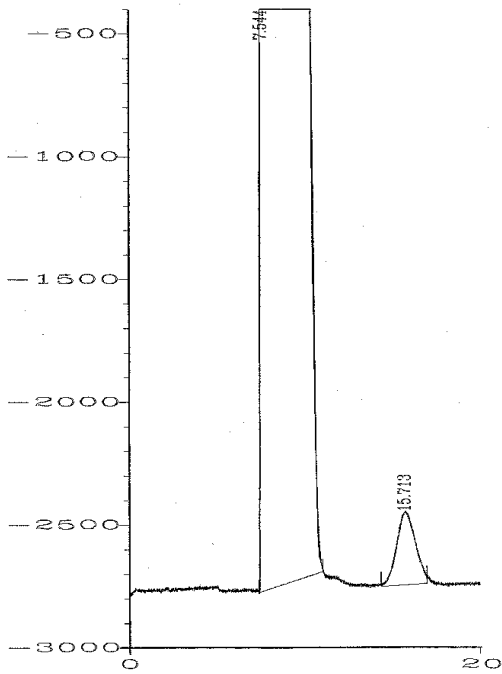
그림 2. He을 운반기체로한 수소동위원소 분석(column MnCl₂ coated column, Temp. 78K, flow rate: 50 ml/min) (a) H₂, (b) HD, (c) D₂



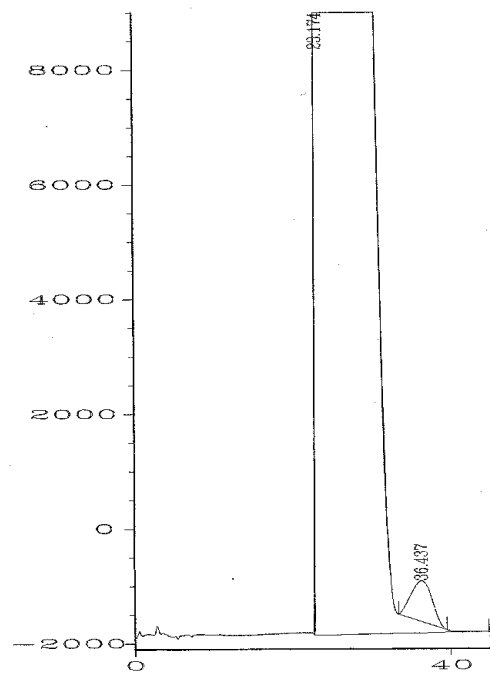
(a)



(b)

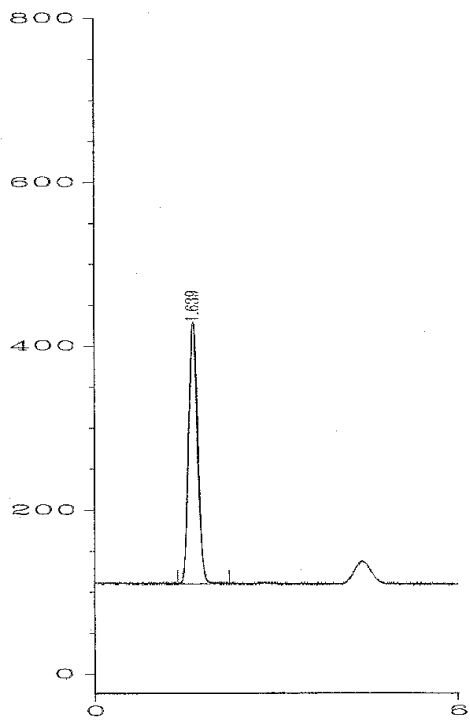


(c)

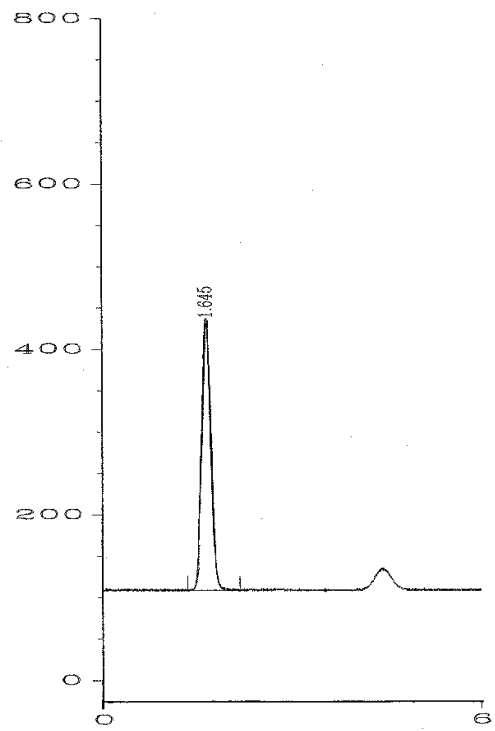


(d)

그림 3. Ne을 운반기체로한 수소동위원소 분석(column MnCl₂ coated column, Temp. 78K, flow rate 50 ml/min-(d) 제외) (a) H₂ (b) HD, (c) D₂ (d) HD (flow rate 20 ml/min)



(a)



(b)

그림 4. H₂를 운반기체로한 수소동위원소 분석(column:Molecular Sieve 5A column, Temp.:상온이상(90℃), flow rate:25ml/min) (a)HD, (b)D₂