

최종연구보고서

플라즈마 방법을 이용한
수소동위원소(3중수소)분리추출방법
개발에 관한 연구
Separation Process of Tritium Using
Plasma Method

연구기관
아주대학교

과 학 기 술 부

제 출 문

과 학 기 술 부 장 관 귀 하

본 보고서를 “플라즈마 방법을 이용한 수소동위원소(3중수소) 분리추출방법 개발에 관한 연구” 과제 의 최종보고서로 제출합니다.

2004. 5. 31.

연 구 기 관 명 : 아주대학교

연 구 책 임 자 : 이 용 무

연 구 원 : 구 일 교

심 재 회

최종연구보고서 초록

과제관리 번호	M2-0203-00-110 8	해당단계 연구기관		단계구분	(해당단계) 1단계/(총단계)
연구사업명	중사업명	원자력 연구기반확충사업			
	세부사업명	기초연구사업			
연구과제명	대과제명				
	세부과제명	플라즈마 방법을 이용한 수소동위원소(3중수소) 분리추출방법 개발			
연구기관명 (연구책임자)	아주대학교	해당단계 연구인력	내부 :0.3 M·Y	연구비	정부 :45,330 천원
			외부 :0.875M·Y		민간 : 천원
			계 :1.175M·Y		계 :45,330 천원
위탁연구	연구기관:		연구책임자:		
국제공동연구	상대국명:		상대국연구기관명:		참여기업
색인어 (각5개이상)	한글 : 동위원소교환반응, 중성자포획, 중수, 중수소, 삼중수소, 적외선분광법, 발광분광법, 플라즈마				
	영어 : isotope exchange reaction, neutron capture, heavy water, deuterium, tritium, FT-IR, emission spectroscopy, plasma				
요약				면수	
<p>1. 연구개발목표 및 내용 중수로 원자력 발전시스템에서 생성되는 삼중수소화 중수(DTO)분리추출방법의 전 단계인 이동공정에서 기존축매 방법을 대체하는 새로운 고효율 방법인 플라즈마 이동공정의 개발. 대학연구실의 특성상 이중수소화중수(HDO)의 이동공정에서 제안방법의 효율성과 효용성 입증.</p> <p>2. 연구결과 실용적이고 효율성 높은 플라즈마 방법의 개발에 필수적인 대기압, 대면적 방전과 적정 전극구조 개발. 상기한 방법의 개발에 근거하여 흐르는계에서의 플라즈마 반응로 및 반응시스템 제작. 적외선 및 플라즈마발광에 근거한 분자분광법을 이용하여 이동공정의 핵심인 수소교환반응의 진행도를 측정. 이 방법에 의한 교환반응의 효율성(30% 교환반응이 수초내에 완료)과 순환식 장기운전(20시간 이상)가능성의 입증.</p> <p>3. 기대효과 및 활용방안 삼중수소의 분리에 필요한 수소동위원소 교환반응기술은 비단 중수소 원자로의 안정적인 운전뿐만 아니라 핵융합 프로그램에 결정적인 공헌을 할 수 있는 기술적 근거 및 수소생성을 겸비한 차세대 원자로의 개발에 필요한 기술적 근거를 제공하게 된다. 더욱이나 이 분야의 연구가 선진국의 기술이전의 기피 대상이 되기 때문에 순수 국내기술개발이라는 점에서 원자핵 관련 기술에서 파급효과가 클 것으로 기대된다.</p>					

요 약 문

I. 제 목

플라즈마 방법을 이용한 수소동위원소(3중수소) 분리추출방법 개발

II. 연구개발의 목적 및 필요성

원자력 발전 기술 중에서 특히 중수형 발전 시스템에서 해결해야 할 주요 과제중의 하나는 감속 및 냉각제로 사용되는 중수에서 생성되는 삼중 수소화중수(DTO)의 제한농도 유지 문제이다. 중수에서의 삼중수소의 분리는 일반적으로 두 단계의 분리공정으로 구성되어있는데 첫 단계는 삼중 수소화중수(DTO)로부터 삼중수소(DT)로 이동시키는 공정이고, 그 다음으로 DT, T₂등을 초 저온 증류공정에 의하여 분리하는 공정이 뒤따른다. 이동 공정에 관한 기술로는 촉매법, 전기분해법등이 알려져 있으나 장치의 소형화, 반응의 신속성, 국내원천기술의 축적 등이라는 관점에서 새로운 기술의 개발이 요구되고 있다. 본 연구는 흐르는 계에서 대기압 플라즈마 화학반응을 이용하여 삼중수소의 효율적인 분리 기술을 개발하는데 최종목표를 두고 있으며 방사성물질 취급허가 취득문제 때문에 우선 대학교 연구실에서 수행이 가능한 중수소의 분리로 기술의 타당성을 실증하는 것에 목표를 두었다. 플라즈마화학 기술과 동위원소 분리 기술의 접목은 원자력 발전사업의 환경친화도 향상 및 고 순도 삼중수소 추출 산업에 새로운 전기를 부여할 것이다.

III. 연구개발의 내용 및 범위

- 흐르는(H₂, D₂O) 혹은 (D₂, H₂O)계에서 대기압 조건에서의 지속적이고 안정적인 전기방전을 일으키는 전극형태와 방전조건 결정
- 대기압 플라즈마 반응로 제작
- 대기압 플라즈마에서의 교환반응 실험조건의 최적화
- 흐르는계에서 교환반응 진행정도 측정
- (HDO, H₂O)표준용액제조
- 교환반응을 위한 순환공정 시스템구축
- 교환반응 생성물의 분석

IV. 연구개발결과

먼저 흐르는계의 대기압 상태에서 지속적인 방전을 일으키는 전극형태와 방전조건을 찾아내었다. 이에 근거하여 수소 동위원소 교환반응을 위한 플라즈마반응기를 제작하고 이를 이용하여 대기압상태의 (H_2O/D_2), (D_2O/H_2)시스템에서 수소 동위원소의 교환반응의 빠른 진행을 입증하였다. 플라즈마를 이용하여 교환반응을 일으킨 결과 D_2O/H_2 와 H_2O/D_2 의 교환반응에서 $D_2O + H_2 \rightarrow HDO + HD$ 와 $H_2O + D_2 \rightarrow HDO + HD$ 로 교환반응이 일어남을 적외선 분광법(FTIR)과 플라즈마 발광분석법(Plasma Emission Spectroscopy)을 사용하여 측정하였다. 또한 흐르는 계에서(시간당 약 20L의 유속) D_2O/H_2 의 경우 0.5W의 전력사용으로 100ml의 부피를 갖는 반응로에서 지속적인 방전을 일으키는데 성공하였다. 이때 교환반응이 거의 지체없이 열역학 값에 매우 근접하는 30% 정도 진행됨을 확인하였고 소모되는 전기에너지는 260J/L의 작은 값을 나타내었다.

다중처리 교환반응을 관찰하기 위하여 순환공정시스템을 구축하고 교환효율에 관하여서 연구하였다. 먼저 순환공정을 위하여 25 ~ 65%의 HDO가 함유된 표준 D_2O 용액을 플라즈마반응을 통하여 제조하였고 순환공정시 순환횟수에 따른 교환반응 진행정도의 증가를 측정하였다. 단일 혹은 다중연속방전에서 수소교환진행정도는 순환횟수를 거듭함에 따라 점진적으로 감소되었다. HDO/ H_2O 계의 반응속도에 관한 실험치에 근거하여 분리계수를 계산하였다.

V. 연구개발결과의 활용계획

본 연구를 통하여 플라즈마를 이용한 동위원소 교환반응을 촉진 시킬 수 있음을 실증하였으며 이 방법에서의 교환반응의 특성을 알아보았으며 또한 최적의 교환반응의 조건을 알아내었다. 본 연구에서 축적된 플라즈마 방법에 의한 가스상 화학반응 변조기술을 이용하여 동위원소 교환반응을 실제 삼중수소에 적용하는 추가적인 연구가 이루어지면 본 기술의 실용화의 단계까지 이를 수 있으리라 본다. 이를 이용하여 효율적인 삼중수소 농축방법개발에 의한 중성자발생 등 의료용, 산업용, 및 학술용 동위원소의 국내생산에 활용되리라 기대된다. 이 연구를 통해 개발된 대기압 플라즈마 방법은 수소 생성을 겸비한 차세대 원자로의 개발에서 기존의 전기분해, 열화학 cycle, 촉매법과는 전혀 다른 고효율이고 단일 공정에 의존하는 경제적인 순수 국내기술 개발에 직접응용가능성이 높은 것으로 예상된다.

S U M M A R Y

I. Project Title

Separation Process of Tritium Using Plasma method

II. Research Objective and Background

For the management of heavy water reactor a primary issue is to maintain the tritium concentration below the critical value. Tritium recovery for heavy water reactors generally consists of two separation processes, the transfer process that transfers tritium from tritiated heavy water to tritiated hydrogen, and the concentration process that separates and enriches the tritium. Due to the safety concerns with handling tritium isotopes, (DTO/D₂) system is replaced by (HDO/H₂) in this investigation.

This research is aimed at developing a new transfer method using atmospheric pressure plasma technique applied to a flowing system. The ultimate objective of the research is to demonstrate the feasibility of the plasma-chemical approach as a practical and efficient method for facilitating the transfer of non-radioactive hydrogen isotope (deuterium) between water and deuterium gas.

III. Outline and Scope of the Research

- Determination of optimized electrode configuration and discharge conditions for stable electrical discharge through flowing gas mixture of (H₂, D₂O) or (D₂, H₂O) when pressure is maintained at atmospheric pressure.
- Design and fabrication of the plasma reaction chamber based on the experimental conditions optimized.
 - Determination of energy efficient processing conditions.
 - Preparation of standard (HDO/H₂O) solutions.
 - Development of circulatory processing system for multiple treatments.

IV. Highlights of the Experimental Results

It was found that micro hollow cathode discharge(MHC) powered by 60Hz AC was able to sustain the plasma through flowing (D₂O, H₂) system maintained at atmospheric pressure. The electrode assembly was constructed by placing a thin dielectric spacer between two thin metal electrodes through which 100 μ m dia meter micro holes are bored.

Since such electrode configuration enlarges the glowing plasma area by more than factor of two compared to that by needle-plane electrode configuration, the size of the plasma reactor was reduced to less than one tenth of that originally planned. With the flow rate of the gas mixture maintained at around 350ml • min⁻¹ , and with the power set at 0.5W, a stable discharge was sustained in the 100ml reaction chamber.

The gas flowing through the plasma chamber underwent an instantaneous exchange between hydrogen isotope registering 30% advance of the reaction, very close to the thermodynamic value. In such case the ratio of the volume of the treated gas to the electrical energy was found to be near 250J/L or 4L/kJ.

With implementation of a circulatory treatment system in which the treated water was condensed and revaporized with further hydrogen exchange with H₂ gas, a set of standard (HDO/H₂O) solution were prepared. The extent of the conversion of HDO into H₂O was gradually decreased with addition of each circulation step. The separation factor was calculated using the experimental values regarding the rate of HDO/H₂O system.

V. Utilization of the Outcome of the Research

The methodology of the research can be directly applied to any exchange reactions including the tritium isotope(T) with the aim of its separation. Direct applications of the approach to the tritium separation of CANDU type of reactors may not be urgent, because traditional catalytic methods are well established even for large-scale process up to commercial package. However, the approach can be utilized as a totally domestic technology for small-scale production of tritium that has wide applications in the field of medicine and industry.

Futhermore, the plasma-chemical method advanced through the research can be explored for its potential use in hydrogen generation for the next-generation high temperature nuclear reactors.

CONTENTS

Chapter 1	Introduction	15
Chapter 2	Background and Status of the Related Technology	17
	Section 1. Overview	17
	Section 2. Traditional transfer methods	17
	1. Vapor phase catalytic exchange	18
	2. Liquid phase catalytic exchange	18
	3. Electrolysis	19
	4. Combined electrolysis-catalytic exchange	19
	5. Laser separation	19
	Section 3. Plasma chemical method	20
	1. Advantages of plasma method	20
	2. Atmospheric pressure discharge	23
Chapter 3	Approach, Experiments and Results	27
	Section 1. Generation of stable atmospheric pressure plasma	27
	1. Electrode configuration and power source	27
	2. Reaction chamber	35
	3. Diagnosis of the reactions by molecular spectrophotometry	37
	Section 2. Exchange reaction in flowing system	51
	1. Optimized conditions	51
	2. Energy efficiency	60
	Section 3. Circulatory treatment system	61
	1. Experimental set-up	62
	2. Preparation of (H ₂ O/HDO) standard solutions	65
	3. Extent of the exchange vs. the number of the circulation	66
	4. Separation factor	72
Chapter 4	Accomplishments and Contributions	73
Chapter 5	Impact	75

Chapter 6 Advances of the Related-Technology in Other Nations.....76

References.....76

목 차

제 1 장 서론	15
제 2 장 국내·외 기술개발 현황	16
제 1 절 기술 분석 개요	17
제 2 절 교환반응촉진을 위한 기존 방법	18
1. 증기상 촉매교환	18
2. 액상 촉매교환	18
3. 전기분해방법	19
4. 전기분해-촉매교환 복합공정	19
5. 레이저광 분리	19
제 3 절 플라즈마 화학방법	20
1. 플라즈마 화학방법의 장점	20
2. 대기압 플라즈마 방법	23
제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과	27
제 1 절 대기압 플라즈마 발생	27
1. 전극형태 및 전원	27
2. 반응로 제작	35
3. 분광진단 장치	37
제 2 절 흐르는계에서 수소동위원소 교환반응 진행정도 측정	51
1. 실험조건의 최적화	51
2. 에너지 효율	60
제 3 절 교환반응을 위한 순환공정시스템 구축	61
1. 공정 시스템	62
2. 표준용액제조	65
3. 순환횟수에 따른 교환반응진행	66
4. 순환횟수에 따른 분리계수변화	72
제 4 장 연구 개발목표 달성도 및 대외 기여도	73
제 5 장 연구개발결과의 활용계획	75

제 6 장 연구개발과정에서 수집한 해외 과학기술정보.....	76
참고문헌.....	76

그림 목 차

[그림 1-1] 연구영역	16
[그림 2-1] 플라즈마에서의 전류-전압 특성	23
[그림 2-2] Kogoma 그룹의 (a) 반응기와 (b) glow plasma 형성 사진	24
[그림 2-3] 일반적인 DBD방전전극의 형태	25
[그림 2-4] MHC의 전극의 형태(a)와 (b)방전모습	25
[그림 2-5] Bardos 그룹에 의하여 개발된 전극형태: (a) 단일 전극형태와 이를 (b)병렬 연결시킨 전극	26
[그림 3-1] Micro hollow cathode 플라즈마전극	28
[그림 3-2] 플라즈마 power 측정용 oscilloscope 장치	29
[그림 3-3] D ₂ O & H ₂ O 수증기 발생장치와 온도조절기	30
[그림 3-4] 수소 유량조절장치와 압력계	31
[그림 3-5] Paschen's curve	32
[그림 3-6] He 가스를 이용한 MHCP방전모습	33
[그림 3-7] D ₂ O 수증기를 이용한 MHCP방전	34
[그림 3-8] 플라즈마 교환반응시스템 실험장치	35
[그림 3-9] 플라즈마 동위원소교환반응기	36
[그림 3-10] 분광분석시스템	37
[그림 3-11] 적외선 분광기를 이용한 교환반응 분석 실험 장치	38
[그림 3-12] 가시광선분광기를 이용한 교환반응 분석 실험 장치 ...	39
[그림 3-13] H ₂ O 흡수스펙트럼	41
[그림 3-14] D ₂ O 흡수스펙트럼	41
[그림 3-15] H ₂ O/D ₂ 교환반응에 의한 HDO 스펙트럼	42
[그림 3-16] D ₂ O/H ₂ 교환반응에 의한 HDO 스펙트럼	43
[그림 3-18] H ₂ O 방전에 의한 H원자의 스펙트럼	45
[그림 3-19] D ₂ O 방전에 의한 OD라디칼의 스펙트럼	45
[그림 3-20] D ₂ O 방전에 의한 D원자의 스펙트럼	47
[그림 3-21] H와D원자 방출 스펙트럼	48
[그림 3-22] H ₂ O/D ₂ 교환반응에서 방출스펙트럼	49
[그림 3-23] D ₂ O/H ₂ 교환반응에서 방출스펙트럼	50
[그림 3-24] 흐르는 계에서의 방전시간에 따른 교환반응의 진행정도	52
[그림 3-25] 닫힌계에서의 방전시간에 따른	

교환반응의 정량적인 분석	53
[그림 3-26] 흐르는 계에서 power변화에 따른 교환반응 측정	54
[그림 3-27] 닫힌계에서 power변화에 따른 교환반응측정	55
[그림 3-28] power의 변화에 따른 교환반응효율	56
[그림 3-29] 수소의 유량의 변화에 따른 교환반응진행정도	57
[그림 3-30] 1W에서 장시간동안의 교환반응 측정	58
[그림 3-31] 6W에서 장시간동안의 교환반응 측정	59
[그림 3-32] 순환공정시스템의 실험 장치	62
[그림 3-33] 순환공정용 condenser system	63
[그림 3-35] 순환공정을 이용한 교환반응 실험장치	64
[그림 3-36] HDO/D ₂ O 표준용액의 제조 및 순환공정 개념도	65
[그림 3-36] 순환횟수에 따른 교환반응의 진행도	67
[그림 3-37] 단일방전, 순환연속방전에서의 에너지효율	71

표 목 차

[표 3-1] MHCP를 방전시키기 위한 조건	32
[표 3-2] He 가스를 이용한 MHCP방전조건	33
[표 3-3] D ₂ Ovap 가스를 이용한 MHCP방전조건	35
[표 3-4] FT-IR 측정조건	38
[표 3-5] 적외선 흡수띠	40
[표 3-6] D ₂ O + H ₂ 교환반응 방전조건	43
[표 3-7] 교환반응경로	44
[표 3-8] H ₂ O 방전조건	44
[표 3-9] H ₂ O + D ₂ 교환반응 방전조건	48
[표 3-10] D ₂ O + H ₂ 교환반응 방전조건	49
[표 3-11] D ₂ O + H ₂ 교환반응 방전조건	53
[표 3-12] 대기압 플라즈마를 이용한 동위원소 교환반응의 최적조건	59
[표 3-13] 교환반응에 사용된 에너지	60
[표 3-14] 물의 조성비 (1W power 사용시)	69
[표 4-1] 대기압 플라즈마를 이용한 동위원소 교환반응의 최적조건	74

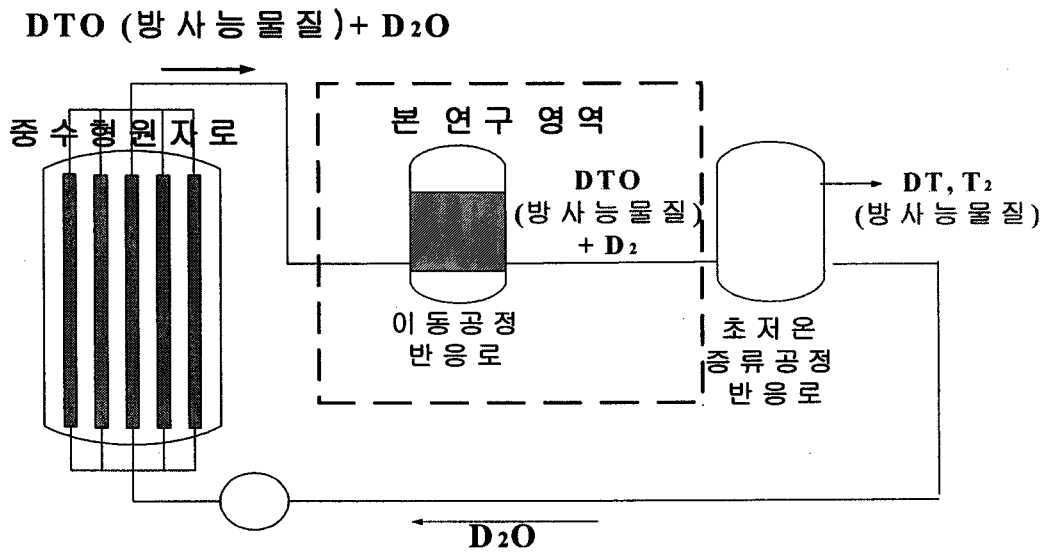
제 1 장 서 론

원자력 발전 기술 중에서 특히 중수형 발전 시스템에서 해결해야 할 주요 과제중의 하나는 감속 및 냉각제로 사용되는 중수에서 생성되는 삼중수소화중수(DTO)의 제한농도 유지 문제이다. 중수로 냉각재 및 감속재 중의 삼중수소농도를 낮추기 위하여 이용되는 삼중수소 분리는 삼중수소화 중수(DTO)로부터 삼중수소화 중수소(DT)로 삼중수소를 이동시키기는 이동공정과 D_2 , DT, T_2 등의 비등점의 차이를 이용하여 비방사능이 높은 삼중수소 함유분자로 선택분리하는 회수공정으로 구성된다[1].

회수공정의 경우 “한국 원자력 연구소”에 의하여 “삼중수소 제거를 위한 초저온 수소동위원소 증류공정 기술개발”이란 사업으로 초저온 증류법에 의한 기술이 개발되었으며 또한 전자기법, 레이저법 그리고 분리막을 사용한 방법이 “서울대학교”와 “원자력연구소”를 중심으로 국내에서 개발되고 있으며[2, 3] 前단계인 이동공정에 관하여는 촉매 교환법에 근거한 공정이 개발 운전되고 있다.

삼중수소 정제에 관한 연구는 그 성격상 선진국들의 견제 대상이 되는 점을 고려해볼 때 학술적인 차원에서 비록 소규모 생산이라도 우리의 독자적인 원천기술을 비축함이 국익상 필요하다고 인지되고 있다. 특히 삼중수소를 비롯한 수소동위원소 분리기술은 1950년대 이후 군사기술로 개발되어 왔기 때문에 상세한 기술 자료들에 관한 접근이 용이하지 않은 실정이다. 비록 국내에서 월성 원전등에 삼중수소분리공정이 부착되어 운전 중에 있지만 이와 병행하여 순수국내기술에 근거한 분리기술은 차세대 원자력사업에 도움이 될 것으로 예견되고 있다.

본 연구는 흐르는계에서 대기압 플라즈마 화학반응을 이용하여 삼중수소의 효율적인 분리 기술을 개발하는데 최종목표를 두고 있으며 방사성물질 취급허가 취득문제 때문에 우선 대학교 연구실에서 수행이 가능한 중수소의 분리로 기술의 타당성을 실증하는 것에 목표를 두었다. 본 연구팀은 1997년도에 일년간 사업으로 약 1/15 기압의 고립된 계에서 플라즈마 방법이 수소동위원소교환반응에 사용될 수 있음을 입증한바 있다[4, 5]. 대기압 플라즈마방법은 표면상이나 기체상에 일어나는 화학반응을 촉진시키는 수단으로 큰 주목을 받고 있다. 따라서 수소동위원소교환반응의 촉진에 이 방법을 이용하는 것은 흥미로운 접근방법이 될 것이다. 또한 플라즈마 방법이 실용성을 갖기 위해서는 안정한 대기압, 대면적 방전이 반드시 해결되어야 할 기술적명제이다. 그러나 대기압 상태에서 물과 수소혼합물을 매체로 하여 안정한 플라즈마를 형성하는 것은 큰 난제이며 본 연구는 이러한 기술적 문제를 해결하는 것을 연구의 주요목표로 책정하였다.



[그림 1-1] 연구영역

제 2 장 국내 · 외 기술개발 현황

제 1 절 기술 분석 개요

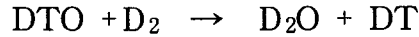
중수형 원자로에서 발생하는 삼중 수소화중수(DTO)의 분리추출 공정은 삼중수소/중수소 교환반응이 일어나는 前공정과 삼중수소함유 수소가스를 분리농축 시키는 後 공정으로 구분된다. 본 연구는 그 중에서 前공정인 교환반응에 관한 것이다. 교환반응에 관한 기술은 제 2 절에 요약되어 있으며 본 연구에서 접근방법으로 채택한 플라즈마 방법에 관한 개요는 제 3 절에 소개 되었다.

국내의 삼중수소 분리에 관한 연구는 한국원자력 연구소에서 촉매법에 의한 교환과 초 저온 법에 의한 분류 방법 등에 관하여 오랜 연구를 해 왔으며 특히 백금계 촉매에 의한 중수소/삼중수소 교환기는 이미 월성발전소에서 가동 중이다. 본 연구진은 이 분야연구사업에 종사해온 원자력 연구소의 연구진과 방문 혹은 대화를 통하여 국내 기술개발내역에 큰 관심을 가져왔다. 본 연구에서 수행한 플라즈마 방법에 의한 수소 동위원소 교환반응에 관한 연구는 매우 기초적인 문제를 다루었으며, 기존의 촉매법을 대신하여 대기압 플라즈마 방법을 사용했을 때 교환반응 속도에 관한 물리화학적인 문제의 규명에 초점을 맞추었다. 따라서 기존의 촉매방법과 본 플라즈마 방법과의 기술비교는 이 시점에서는 그 의미가 크지 않다. 왜냐하면 기존의 방법은 이미 성숙된 테크놀로지의 범주에 속하기에 관련 논문 역시 시스템 설계를 주제로 다루고 있으며 아직도 대학연구실에서 수행되는 플라즈마 방법의 경제성을 기존방법과 비교하는 것은 용이치 않다. 다만 촉매방법에 의한 기본data 특히 어느 주어진 분리계수를 달성하기 위한 촉매 column의 길이 혹은 체류시간 그리고 이러한 촉매 column의 경제단가 등에 관한 정보가 있으면 촉매방법과 플라즈마방법의 극히 초보적인 단계에서의 기술비교가 가능한 것이다.

대기압 플라즈마 방법은 표면이나 기체상에서의 화학반응의 촉진에 이용되는 수단으로 최근 큰 각광을 받고 있다. 수소동위원소 분리에 이 방법을 응용함은 기존의 촉매법과의 단순비교를 떠나서 새로운 기술의 개발이라는 측면에서 큰 의미를 갖게 된다. 이 방법의 특성상 공정의 소규모화, 반응속도의 증가 등을 기대해볼 수 있다는 점 이외에도 순수 국내 원천기술의 개발이라는 점에서 의미를 갖게 된다.

제 2 절 교환반응촉진을 위한 기존 방법

교환반응의 핵심은 중수형 원자로에서 냉각수로 사용되는 중수중에 포함된 삼중수소화 중수(DTO)중의 방사능을 가지는 tritium을 중수소(D₂)와 반응시켜 DT로 변환 시키는 것이다.

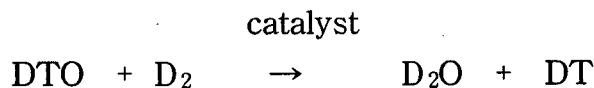


이로 인하여 교환 반응후의 중수에는 방사능물질인 tritium은 제거되고 방사능물질이 제거된 중수는 원자로로 다시 공급되어 냉각수로 사용하게 된다.

기존에 연구되어온 교환반응공정에는 전기화학, 촉매기술, 금속재료, 레이저 기술등이 복합된 공정으로 주로 캐나다, 프랑스, (구)소련 등에서 개발되어왔다. 이 공정을 대표하는 것으로는 증기상 촉매교환(VPCE)[1], 액상촉매교환(LPCE), 전기분해-촉매교환(CECE)분리등의 방법이 있다[6, 8-13].

1. 증기상 촉매교환

프랑스 원자력공사에서 개발된 증기상 촉매교환법은 D₂O/DTO를 기화시키고 초저온 증류공정탑에서 재순환되어 유입되는 D₂가스와 촉매를 접촉시켜서 교환반응을 일으키는 방법이다. D₂O와 DT 교환된 생성물은 기상과 액체상으로 응축 분리되어 중수는 다시 중수로로 유입된다.



여기서는 백금계의 고가의 촉매가 사용되는 것으로 알려져 있으며 고온(300°C)에서 반응이 진행되기 때문에 에너지 효율에서 취약점을 가지고 있다[1, 8, 10-12].

2. 액상 촉매교환

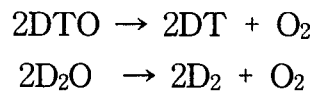
Canada에서 개발된 방법으로 증기상 촉매교환법에서 교환효율을 증가시키기 위하여 액상에서 촉매를 사용하는 방법이다. 액상의 촉매의 경우 기존의 백금계촉매에 소수성처리가 된 촉매의 제조가 가장 중요한 기술로 알려져있다.

액상 촉매교환법은 최근 소수성촉매의 개발을 배경으로 중수의 증기화없이 액상에서 삼중수소의 교환반응을 일으키는 공정의 단순성과 저온(80°C)에서 교환반

응이 일어나는 적은 동력비 소요로 각광받고 있는 공정이다. 그러나 낮은 교환효율과 고가의 촉매를 사용한다는 단점을 갖고 있다[6, 8-12].

3. 전기분해방법

중수로부터 삼중수소화된 중수(DTO)가 전기분해조로 공급되며 전기분해에 의하여 D_2/DT 수소동위원소와 산소로 분해된다.



전기분해에 사용되는 동력비가 너무 크다는 단점을 가지고 있다[8, 10-12].

4. 전기분해-촉매교환 복합공정

이 공정 역시 Canada에서 개발되었으며 전기분해법의 약점인 과다 동력소비를 보강하기 위하여 촉매 교환법을 복합시킨 방법이다. 액상 촉매 교환반응에서와 같이 소수성촉매를 사용하여 교환반응을 촉진하였다. 이 공정은 소수성 촉매를 통과한 액체와 전기분해조로부터 생성된 DT/D_2 가스와 접촉시켜 삼중수소의 교환반응을 유발시킨다. 이 교환반응을 통하여 흐르는 물의 삼중수소화 변환정도가 증가하게 되며 촉매탑 밑에 collector를 위치시켜 흐르는 물을 받아 전기분해조시키면 생성되는 수소가스의 삼중수소 함유량 역시 증가하게 된다. 교환효율이 증가하였으나 공정이 너무 복잡하여 운전이 어려움을 가지고 있다[7].

5. 레이저 광분리

이 방법은 첫 단계로 CHF_3 와 같은 불소화합물과 삼중수소화 중수사이의 교환반응을 $NaOH$ 와 dimethyl sulfoxide(DMSO)등의 존재 하에서 촉진시켜 삼중수소 불소화합물을 생성시킨다. 이 화합물의 특정진동을 여기 시키기 위하여 다음단계로 적외선 파장의 Laser광을 조사시킨다. 이때 삼중수소불소가스(TF)가 쉽게 분리되어 나오기 때문에 이 방법은 높은 분리계수를 갖게 된다. 레이저 cell로부터 방출되는 가스는 CHF_3 , C_2F_4 , TF, HF 같은 성분을 포함한다. 이중 TF와 HF는 $0^\circ C$ 정도로 냉

각시킨 NaF pellet과 반응을 하게 되며 이때 HF와 TF가 포집된다. 열을 가하여 포집된 HF, TF를 방출 시키고 Ca같은 금속과 반응하게 하여 H₂, T₂같은 수소가스로 환원시켜 초 저온 증류탑으로 보낸다. 그러나 삼중수소 불소화합물의 합성, 불소화합물의 취급, Laser 발진을 위한 동력의 소비 등의 문제를 많이 갖고 있으며 상용화되기까진 많은 시간을 필요로 하고 있다. 레이저광을 이용하여 삼중수소결합의 양자모드를 여기 시키면 교환반응속도가 가속되어지는 것을 가장 기본적인 물리화학 지식의 범주에 속하는 것으로서 이론적으로는 우아하나 에너지 효율성이라는 측면에서 실용성은 크지 못하다[11, 12, 14].

제 3 절 플라즈마 화학방법

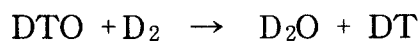
1. 플라즈마 화학방법의 장점

플라즈마는 그 동작온도에 따라 저온플라즈마(cold plasma)와 열 플라즈마(hot plasma)로 구분된다. 그 구분온도는 경우에 따라 다르며 열 플라즈마는 보통 3000K이상의 온도를 갖는다. 대부분의 저온플라즈마의 경우 낮은 압력에서 발생될 경우 전자의 온도가 매우 높고 나머지분자의 온도가 낮기 때문에 비 평형플라즈마로 일컬어진다. 열 플라즈마의 경우 전자의 온도와 나머지분자의 온도차가 거의 없어 평형플라즈마라 불린다. 이중 저온 플라즈마의 경우 반도체 산업이 성장함에 따라 저온성과 비평형성의 장점에 의하여 첨단산업의 중추적인 역할을 담당하게 된다. 그러나 저온 플라즈마가 반드시 비평형 상태에 놓이는 것은 아니다[16, 17].

플라즈마기술의 개발은, 특히 플라즈마의 발생의 특성, 그리고 응용에 관하여서는 많은 물리학자와 공학자들에 의하여 주도되어져있다. 특히 반도체 공정에서의 표면 처리를 위한 저온플라즈마의 이용은 플라즈마의 가장 큰 응용분야로 지금까지 가장 많은 연구가 이루어지고 있다. 그러나 플라즈마에 의하여 일어나는 화학반응의 분자상태에서의 메커니즘 규명 등에 관한연구는 아직도 초보적인 단계에 있다.

기체상에 전기를 인가해주어서 쉽게 발생한 전자들이 전장에 의하여 가속되어 분자들과의 비탄성 충돌에 의하여 분자들은 여기 되며 전극에서의 이차전자들의 생성 등으로 플라즈마를 안정화 시킨다. 저온 플라즈마의 경우 반응기체 전체에서 전자가 차지하는 수($10^{-7} \sim 10^{-9}$)가 매우 적어 시스템의 열 온도는 높지 않으나 분자나 이온들의 양자상태의 여기 때문에 촉매 등의 사용 없이도 반응속도를 높이는 결과를 가져오게 된다[18].

플라즈마에서의 비 평형성은 두 가지 의미를 갖는다. 첫째는 전자와 분자들 간의 온도차가 발생한다는 뜻이며, 둘째 의미는 플라즈마 영역내의 분자들의 양자분포가 평형분포에서 벗어난다는 것이다. 이와 같이 플라즈마 상태에서 여기된 분자들은 불과 수백K의 온도에서 아주 높은 반응성을 가진다는 큰 이점을 가지고 있다. 기존의 고가의 촉매를 이용하는 대신 본 연구에서는 플라즈마방법을 이용하여 삼중수소의 교환반응의 촉진을 도모하였다. 이러한 저온 플라즈마를 수소동위원소 교환반응에 이용하면 촉매의 사용 없이도 교환반응을 저온에서 빠르게 진행시킬 수 있게 된다.



중수로에 중성자포획에 의하여 DTO가 생성되며 교환반응에 의하여 DTO를

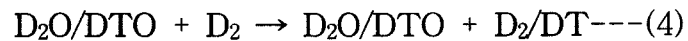
DT로 이동시키게 된다. 본 연구에서는 위의 수소동위원소 교환반응에 플라즈마 화학방법을 적용하여 그 효용성을 연구하는 것을 목표로 하였다 그러나 대학교 연구실의 실정상 방사능을 갖는 삼중 수소화 중수 대신하여



와 같은 중수소를 이용한 교환반응을 연구하여 삼중수소에서 교환반응의 가능성을 타진하여보았다. H₂O 와 D₂의 반응으로부터 HDO가 생성되면 그 생성액의 응축과 성분분석에 의하여 여러 농도비의 H₂O/HDO표준용액 제조가 가능해지며 이 표준용액과 H₂의 반응



으로부터 중수로 발전에서의 반응

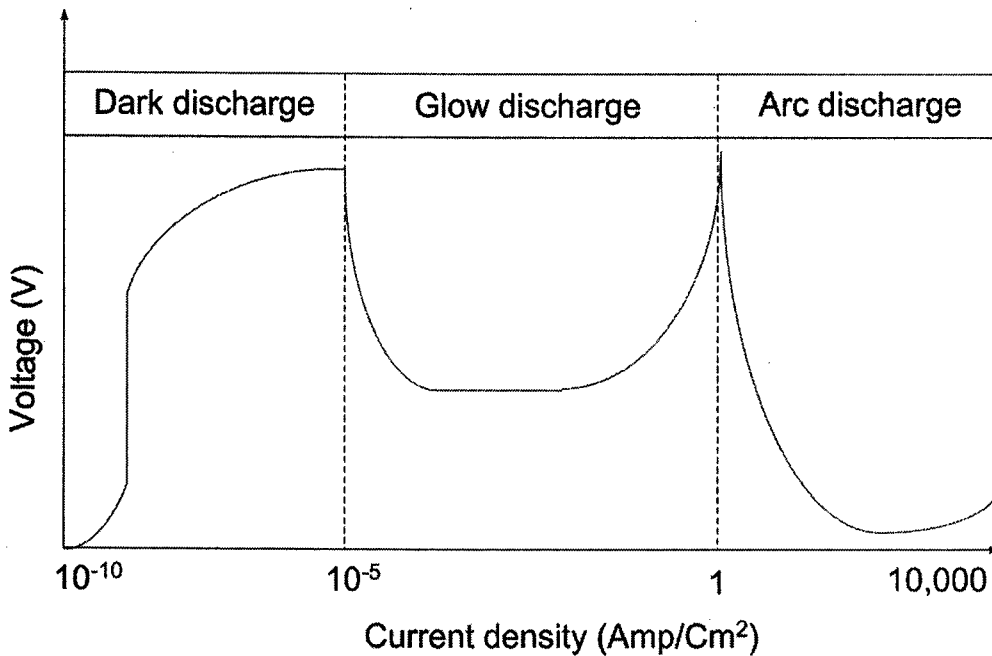


의 모사가 가능해진다. 그러나 D₂ 가스가 워낙 고가이기 때문에 H₂ 가스를 주로 사용하여 H₂O/D₂O/HDO표준용액을 제조하고 이 표준용액과 H₂의 반응으로부터 역 추정하여 반응(3)의 분리계수의 계산이 가능함을 3장 3절에 자세히 설명하였다. 또한 순환공정시스템을 이용하여 여러 농도의 H₂O/HDO 표준용액을 제조하여 다중처리에 의한 교환효율의 변화를 조사하였다.

2. 대기압 플라즈마

고체, 액체, 기체에 이은 제 4의 상태인 플라즈마를 이용한 연구는 핵융합에서 반도체응용까지 여러 분야에서 활발히 진행되어 왔다. 이중 저온 플라즈마는 일반적으로 진공에 가까운 압력상태에서만 생성시킬 수 있는 것으로 알려져 있다. 이로 인하여 플라즈마에 대한 연구는 과거 주로 진공상태에서 발생하는 플라즈마에 대하여 주로 연구되었다. 이는 플라즈마기술의 주 응용분야인 반도체 분야와 표면처리가 플라즈마의 연구를 주도해 왔기 때문이다. 이는 이 분야에서 고도의 청정반응을 요구 하는 것에 무관하지 않다. 그러나 진공에서의 플라즈마를 발생시키기 위해서는 고가의 진공반응기와 진공장치가 필요하다. 또한 화학반응이 진공의 환경에서 일어나기 때문에 반응가스의 밀도가 매우 낮아 표면 처리를 정밀하게 조정가능하다는 장점이 있으나 기체의 처리에서는 반응에 참가하는 가스의 수가 너무 적어 효율을 떨어뜨리는 단점을 가지게 된다[18].

플라즈마는 기체에 방전을 일으키기 위하여 걸어준 전압-전류의 특성에 따라 dark discharge, glow discharge, arc discharge로 크게 세부분으로 나뉜다.

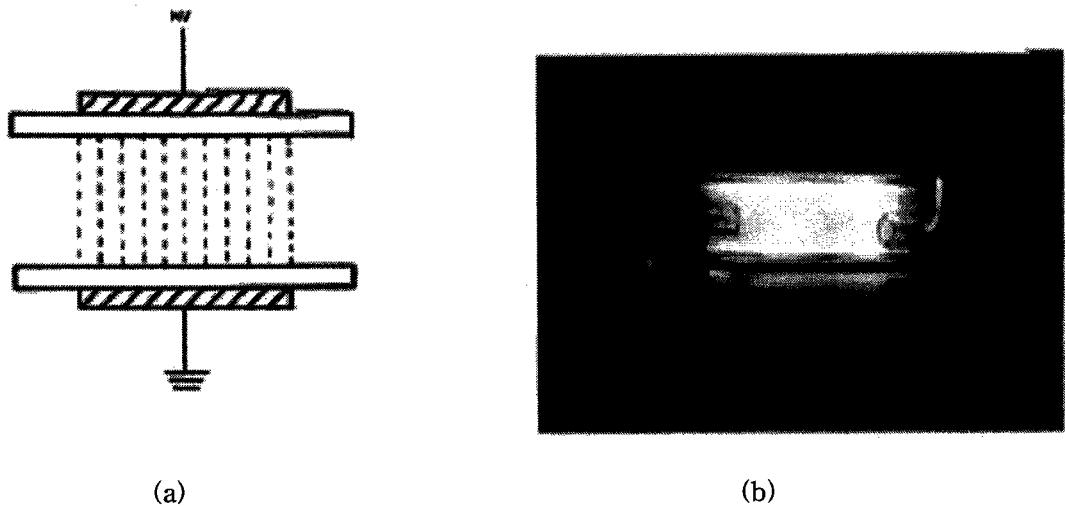


[그림 2-1] 플라즈마에서의 전류-전압 특성

과거 대기압 방전의 경우 dark discharge와 arc discharge의 두 영역에서 주로 연구가 이루어 졌다. 그러나 glow discharge의 경우 안정적인 방전의 유지가 어렵고 Arc로의 변이가 쉬워 많은 연구가 이루어지지 않은 실정이다. Dark discharge의 경우 corona discharge란 용어로 더 잘 알려져 있으며 주로 오존의 생성이나 공

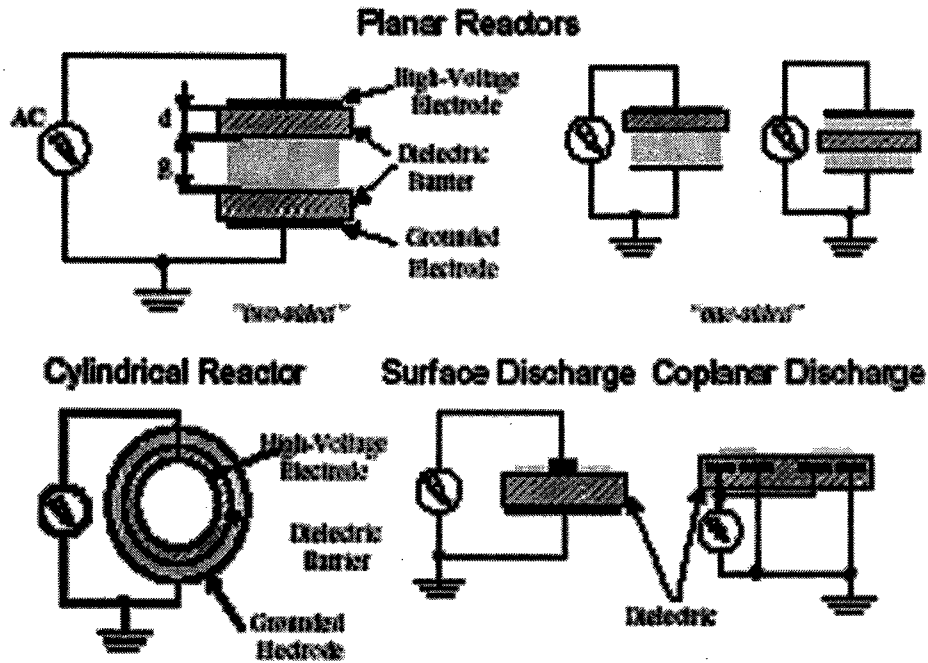
기의 정확에 응용되어 실용화되었다. 그러나 이영역의 경우 이온화율이 너무 낮아 화학반응을 일으키기에 충분한 에너지를 제공하지 못한다는 단점을 가지고 있다. 다음으로 arc discharge가 대기압에서 사용되고 있으나 주로 고온의 특성을 이용한 용접이나 세라믹 재질의 코팅 등에 사용되고 있다. 그러나 arc discharge를 화학반응에 사용할 경우 고 전류가 요구되어 전력의 소모가 크고 전극의 손상에 의한 방전의 안정도가 떨어지는 등의 문제점을 가지고 있다.

최근 1990년 후반에 glow discharge를 대기압 환경에서 안정적으로 생성시키는 연구 결과가 발표되었고 대기압 glow discharge의 특성과 응용에 대해서 국내·외에서 활발한 연구가 진행중이다. 일본 Shopia 대학의 Kogoma 그룹에서는 두개의 평판 전극사이 부도체(dielectric barrier)를 삽입시킨 전극과 반응가스로 He를 사용하여 대기압에서 안정적으로 방전을 일으키는데 성공하였다 [그림 2-2]참조. Dielectric barrier discharge(DBD)의 경우 대기압 방전에 현재 가장 많이 사용되고 있으며 이때의 방전조건은 다음과 같다. 첫째, 하나이상의 부도체를 전극사이에 삽입하며. 둘째, He, Ne, Ar 등의 불활성 기체에 반응가스를 첨가하여 사용하며. 마지막으로 1kHz 이상의 고주파를 가지는 전원의 사용이다 [그림 2-3 참조]. DBD의 경우 안정적인 방전을 쉽게 형성시킬 수 있으나 위의 세 가지 조건을 벗어나면 안정적인 방전이 어려워진다는 단점을 가지고 있다[20-21].



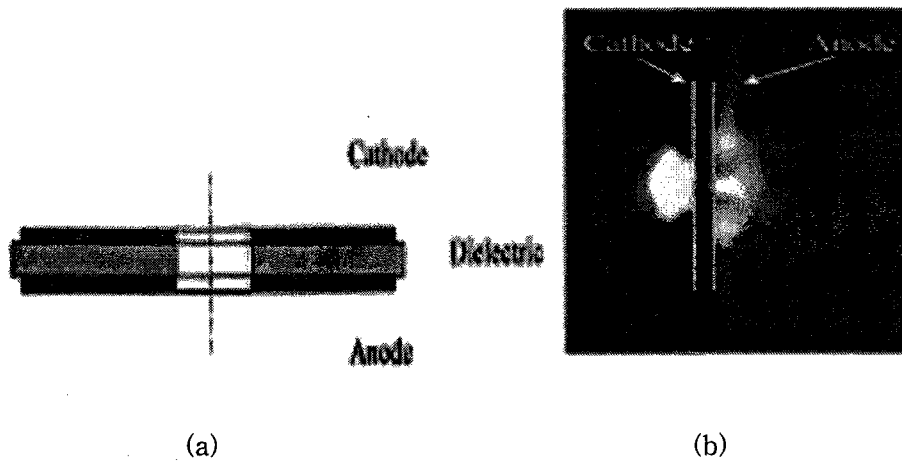
[그림 2-2] Kogoma 그룹의 (a) 반응기와 (b) glow plasma 형성 사진

미국의 Roth 그룹에서는 대기압 DBD에서의 mechanism의 규명에 많은 연구를 진행 중이다. 또한 프랑스의 Massines 그룹에서는 셔터 타임이 매우 빠른 CCD를 이용하여 방전에서 전기장의 변화에 따른 변화를 관찰하여 대기압 DBD의 방전 mechanism을 알아보는 연구가 이루어지고 있다[22-24].



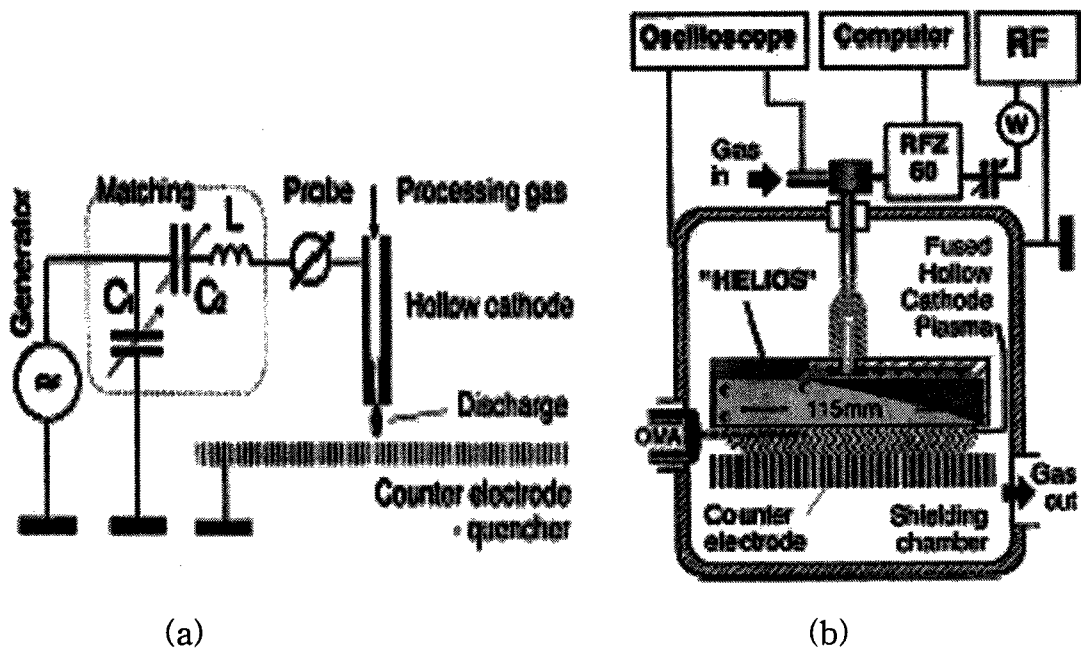
[그림 2-3] 일반적인 DBD방전전극의 형태

한편으로 미국의 Schoenbach 그룹에서는 DBD형태의 전극을 사용하지 않고 micro hollow cathode(MHC)라는 전극의 구조를 이용하여 그 동안 AC전원에서만 가능하던 대기압 방전을 DC전원을 사용하여 안정적인 glow discharge를 성공시켰다 [그림 2-4 참조]. 이 방전의 특징은 그 동안의 대기압 plasma에 비하여 플라즈마의 밀도가 아주 크고 작은 에너지(수W)를 사용하고도 안정적인 플라즈마를 생성할 수 있다는 것이다[25, 26].



[그림 2-4] MHC의 전극의 형태(a)와 (b)방전모습

다음으로 스웨덴의 Bardos 그룹에서는 수백 μm 의 바늘형태의 hollow cathode를 이용하여 안정적인 대기압 방전을 발생시키는데 성공하였으며[그림 2-5 참조] 이를 여러 개 병렬로 연결하여 플라즈마 발생영역의 증가를 가져오는 전극구조를 개발 하여 표면처리에 응용하고 있다[27]. 여기서 하나 중요한 사항은 hollow cathode를 전극으로 사용한 대기압의 플라즈마의 경우 DBD와 달리 He, Ne, Ar 등의 가스를 사용하지 않고도 안정한 방전의 형성이 가능하다는 점이다. 대기압 glow 방전의 경우 현재 위에 소개한 전극의 형태 외에도 다양한 전극의 형태를 이용하여 안정된 방전을 일으키는 연구가 계속되고 있다. 그러나 아직 안정적인 방전의 형성에 중점을 두어 연구되어 아직 대기압방전에서의 화학반응에 대한 연구는 세계적으로도 아직 걸음마 단계이다.



[그림 2-5] Bardos 그룹에 의하여 개발된 전극형태: (a) 단일 전극형태와 이를 (b) 병렬 연결시킨 전극

본 연구실에서는 대기압 방전에 관한 수년간의 연구를 통하여 다양한 방전 형태와 전극구조를 이용하여 안정적인 대기압 방전을 성공시켰으며 이를 이용하여 플라즈마화학반응에 중점을 두어 연구를 진행 중이다. 특히 기체상의 화학반응에 플라즈마방법을 이용하고 있다. 본 연구에서는 그동안 축적된 대기압 방전의 기술을 이용하여 1997년에 본 연구팀에서 수행한바 있는 “플라즈마 화학기술의 이용한 삼중 수소 분리방법 개발”을 통하여 입증된 플라즈마 방법의 타당성을 한 단계 높여 그 실용성의 입증을 주요목표로 책정하였다.

제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과

제 1 절 대기압 플라즈마 발생

대기압 플라즈마는 일반적으로 아주 불안정한 상태로 알려져 있으며 안정적인 방전의 형성을 위하여 많은 연구가 진행 중이다. 대기압 방전의 안정적인 유지에 중요한 요인으로는 전극의 형태, 전원, 반응가스등을 들 수 있다. 본 장에서는 대기압 방전을 수소동위원소 교환반응에 이용하기 위하여 본 연구에 사용한 전극의 형태와 전원, 반응기, 그리고 플라즈마화학반응을 관찰 하기위한 분광진단장치에 관하여 기술하였다.

1. 전극형태 및 전원

본 연구에서는 대기압 플라즈마를 이용한 수소동위 원소교환반응의 효율성을 증대시키기 위하여 고가의 불활성기체인 He, Ar, Ne등을 사용하지 않고 수증기와 수소가스만을 반응가스로 사용하여 방전을 일으켰다. 불활성 기체를 전혀 사용하지 않으므로 플라즈마를 통과할 때의 반응기체의 양은 크게 증가한다. 또한 기존의 대기압 방전에서 사용되던 RF, Pulse, Mid frequency power등의 전원장치를 사용하지 않고 가정용 60Hz 전원과 transformer를 이용하여 전원의 단순화를 목표로 삼았다. 대기압 방전의 발생에서의 목표를 간단히 정리하면 아래와 같다.

① 수증기와 수소만 이용하여 안정된 대기압 방전의 형성

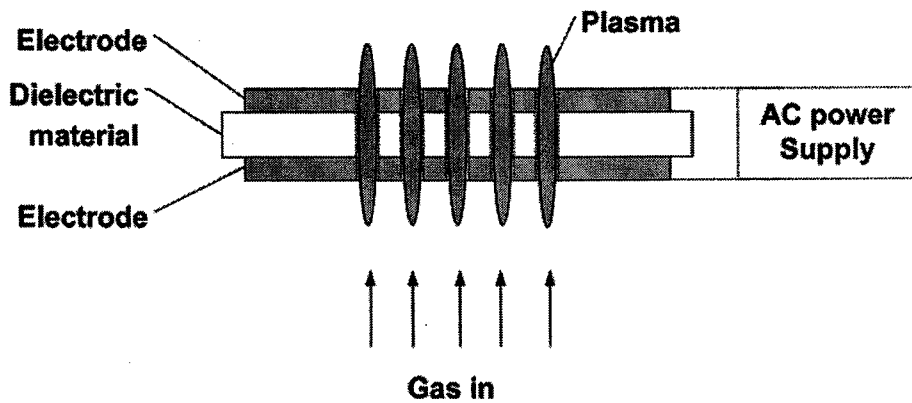
② 60Hz의 가정용 전원을 이용하여 안정된 대기압 방전 형성

기존의 대기압 플라즈마에서 안정적인 방전을 일으키기 위하여 주로 사용되던 He, Ar등의 가스를 사용하지 않고 수증기를 이용하여 방전을 일으켜야 함으로 대기압 방전에 주로 사용되는 DBD방전을 사용할 수 없었다. DBD의 경우 두 전극 사이에 절연체를 넣어 주고 전극사이의 gap에 방전이 일어날 기체를 넣어주어 방전을 일으키는 방법이다. 이 방법의 경우 안정적인 glow방전을 넓은 표면에 쉽게 일으킬 수 있다는 장점을 가지고 있으나 플라즈마발생과 안정화를 위하여 고가의 He, Ar등의 가스를 이용해야만 하는 단점을 갖는다. 또한 반응가스의 유입량이 늘어남에 따라 방전의 안정도가 떨어진다는 단점을 가지고 있다. 본 연구에서 사용해본 결과에 의하면 DBD방전에서 수증기가 첨가되면 방전이 불안정해지며 반응가스인 수증

기의 양이 증가함에 따라 방전이 소멸되는 현상을 관찰 할 수 있었다.

이런 문제점을 극복하기 위하여 본 연구에서는 최근 Schoenbach 그룹에 의하여 개발된 micro hollow cathode (MHC) 방법을 이용하여 수증기매체에서의 대기압방전의 안정화를 도모하였다. Micro hollow cathode discharge 방법은 적은 전기 에너지를 사용하여 대기압에서 안정적인 플라즈마를 발생시키는 방법으로 전극과 절연체를 가로지르는 수백 μm 의 micro hollow 속에서 플라즈마를 발생시킨다. 이 방법은 작은 에너지 (수 W)를 이용하고도 안정적으로 대기압에서 플라즈마를 생성시킬 수 있다. 또한 다른 플라즈마 발생방법과는 달리 hollow cathode 방전에서는 전극내부에서 고밀도의 플라즈마가 생성되므로 다른 플라즈마에 비하여 반응성이 우수한 특성을 가지고 있다. 이러한 micro hollow를 여러 개 병렬로 배열시켜 넓은 면적의 플라즈마 생성이 가능하게 되어 일시에 많은 양의 유체를 처리함으로써 입력 에너지 당 혹은 단위 부피당 처리 화학반응속도를 증가시킬 수 있었다. 또한 기존의 진공 플라즈마 생성에서 필요한 고가의 진공장비가 불필요하다는 큰 장점을 갖고 있다.

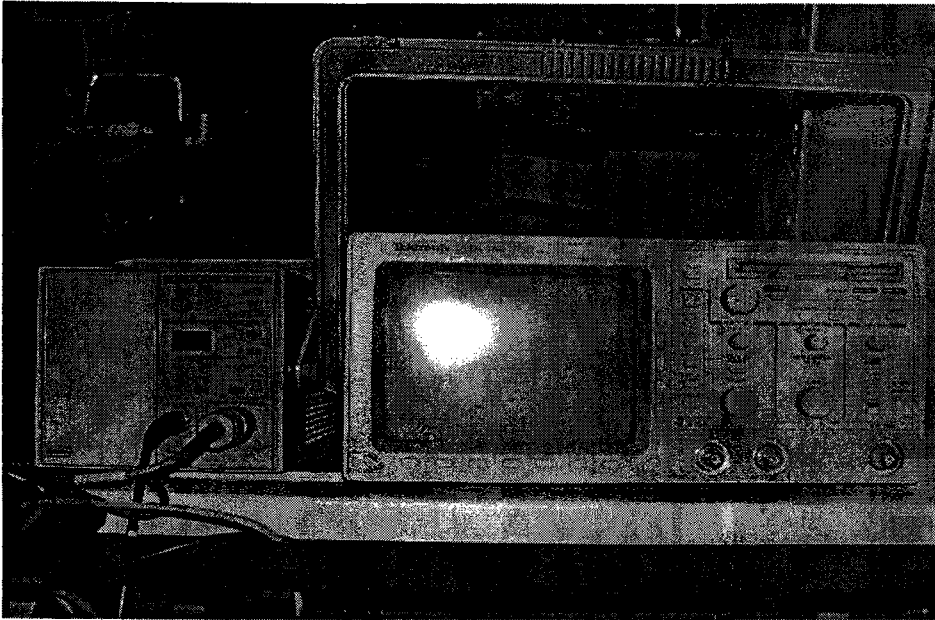
플라즈마발생을 위한 전극은 200 μm 두께의 두 알루미늄 전극사이에 1mm 두께의 절연체를 위치하고 300 μm 크기의 micro hole을 여러 개 뚫는 형태를 취하였다. 넓은 면적의 플라즈마를 생성시키기 위하여 1mm 간격으로 49개의 micro hollow hole을 전극에 만들었다. MHC 플라즈마 전극을 [그림 3-1]에 나타내었다.



[그림 3-1] Micro hollow cathode 플라즈마전극

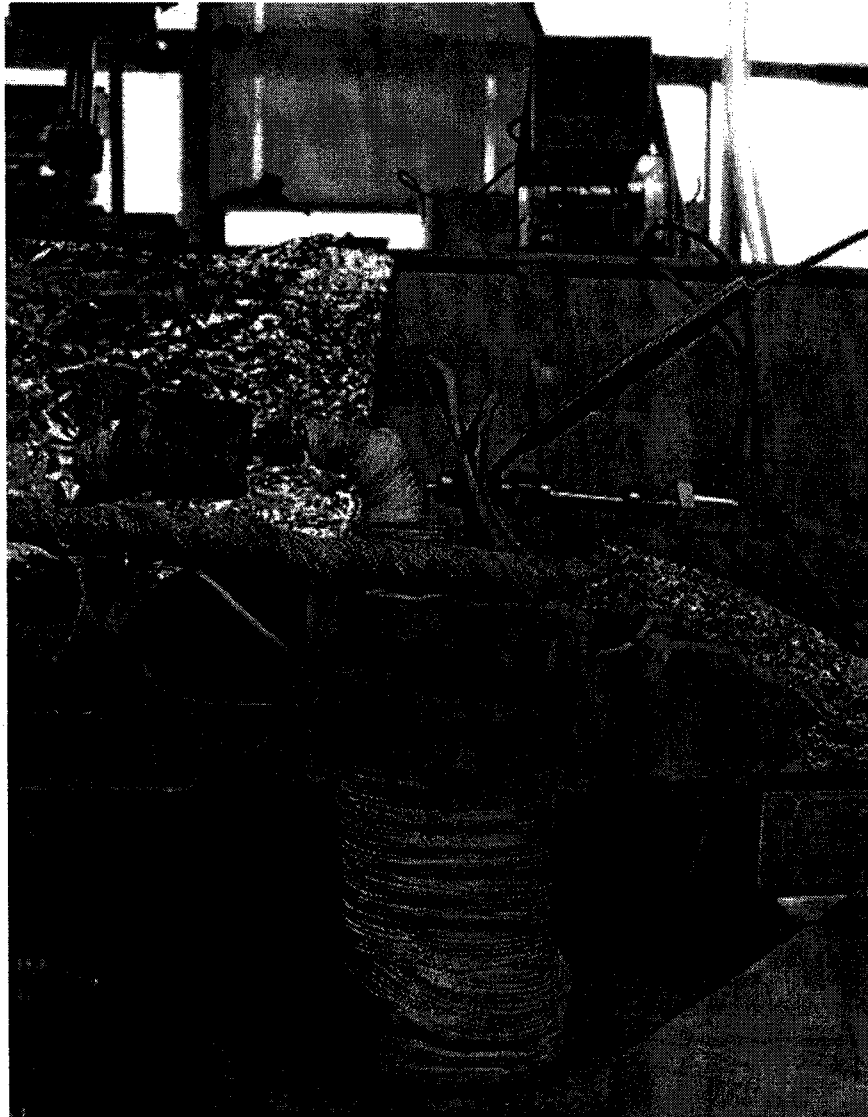
본 연구에서는 기존의 고가의 RF, Pulse를 이용한 플라즈마발생전원을 대신하여 가정용 60Hz, 220V의 전원을 승압기와 슬라이다스를 사용하여 플라즈마 발생전원으로 사용하였다. 이로 인하여 실제 처리에 이용할 경우 시스템의 원가를 크게 절약하는 효과를 가져왔다. 위의 장치에 의하여 플라즈마발생과 안정화에 최적의

전압과 전류를 공급하였으며 그 측정은 오실로스코프(Tekronix TDS 380)와 current probe(Tekronix TM 502A)를 이용하여 수행하였다. 플라즈마 발생시의 전압과 전류를 측정하기 위한 장치를 [그림 3-2]에 보여주었다.



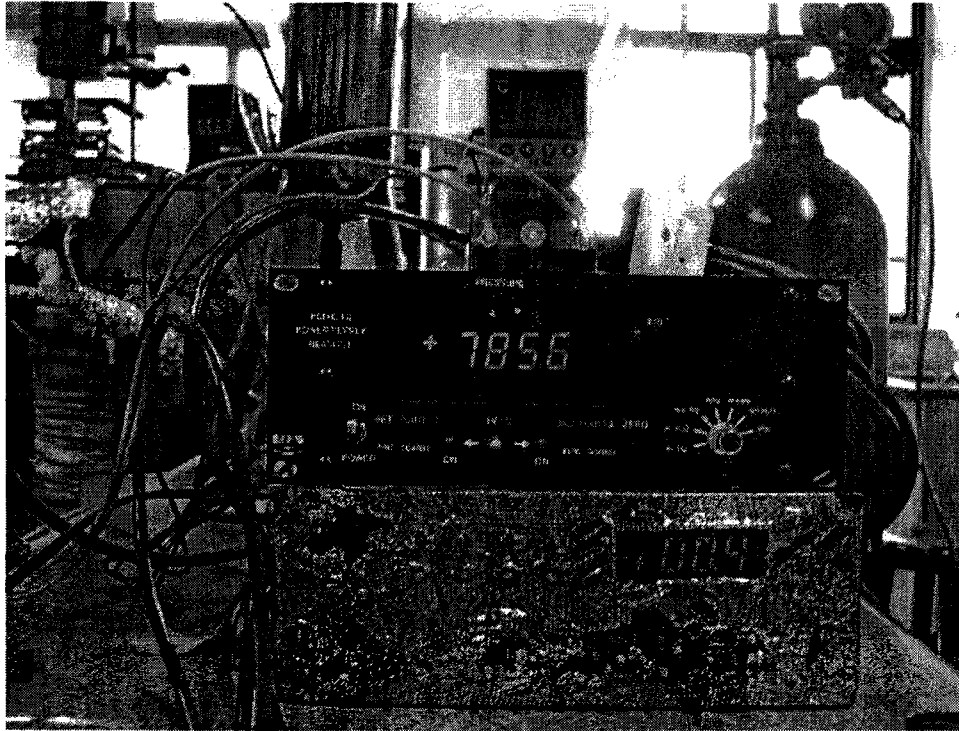
[그림 3-2] 플라즈마 power 측정용 oscilloscope 장치

반응가스의 정량적이고 안정적인 유입을 위하여 증수와 수소가스등 반응가스의 주입은 MFC(Mass Flow Controller, MKS 1179A & 247D) 와 MFM(Mass Flow meter, Sierra series 820 top-track)를 사용하였다. 수증기의 발생을 위하여 H_2O , D_2O 를 $80^{\circ}C$ 로 가열하였다. H_2O , D_2O 기체의 유속은 가열기의 온도에 의하여 조정할 수 있었다. [그림 3-3]에 수증기 공급 장치와 온도조절장치를 나타내었다.



[그림 3-3] D₂O & H₂O 수증기 발생장치와 온도조절기

반응기 내부의 압력측정을 위하여 압력계(Baratron 268A)를 사용하였다. [그림 3-4]에 수소의 유량과 압력의 측정을 위한 압력계를 보여주었다.



[그림 3-4] 수소 유량조절장치와 압력계

본 연구에서 삼중수소화중수의 교환반응에 대기압플라즈마를 이용하기 위해서는 대기압에서 안정적으로 방전이 발생이 되는지를 먼저 알아보았다. 왜냐하면 본 연구에서 사용하는 수소가스를 작동기체로 사용하는 경우 안정성에 문제점이 발생하기 때문이다. 먼저 대기압에서 플라즈마 생성이 쉬운 He가스를 이용하여 최적의 플라즈마 생성조건을 찾은 후 본 실험에서 사용할 가스인 H_2 , D_2 , H_2O_{vap} , D_2O_{vap} 가스의 방전을 살펴보았다. 이에 근거하여 교환반응에 필요한 장치 제작 및 실험연구의 경험을 축적하였고 따라서 안정적인 플라즈마를 교환반응에 적용함에 따른 시행착오나 결정적인 오류를 줄일 수 있었다. Glow 방전에 의하여 안정적이면서도 대면적의 플라즈마를 생성 시키고 흐르는 계에서 플라즈마에 의한 처리량을 극대화 하기 위하여 위에서 이미 언급된 micro hollow cathode(MHC) 플라즈마 방법을 사용 하였다. MHC플라즈마는 아주 작은 micro(100~500 μ m) hole속에서 플라즈마 방전이 일어나기 때문에 안정적인 glow플라즈마의 생성이 가능해진다. Micro hollow hole을 여러 개 병렬로 연결하여 처리량의 증가를 도모하였다. 따라서 needle전극을 사용하였을 경우의 플라즈마 발생영역에 비하여 100배 이상으로 발생영역의 증가가 가능하였으며 이런 결과로 원래 계획했던 1L크기의 반응로를 1/10로 축소시키고도 처리용량을 15배 올릴 수 있었다.

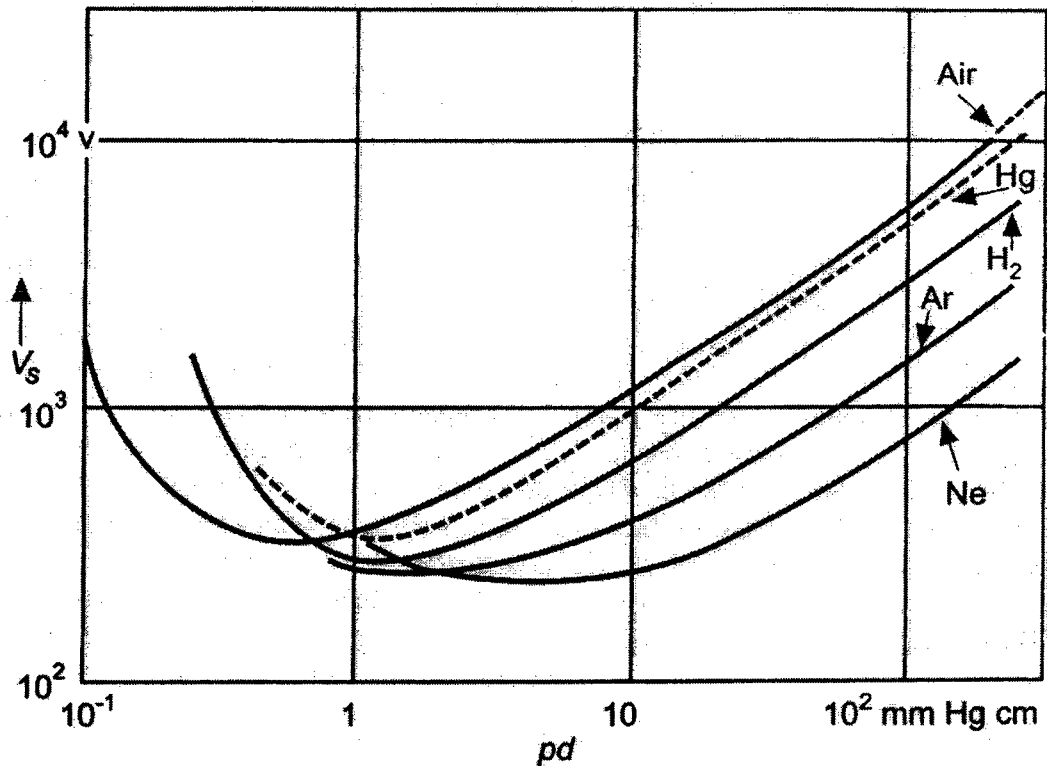
He 가스를 사용하여 대기압방전에서의 가스의 유량과 인가전압을 변화시키

면서 최적조건을 찾아보았다. Micro hollow cathode 플라즈마를 안정적으로 생성시키기 위한 인가전압 조건을 [표 3-1]에 나타내었다.

[표 3-1] MHCP를 방전시키기 위한 조건

Hole size(μm)	전압(V_{rms})	전류(mA_{rms})	flow rate(cc/min)
300	500V	0.5mA ~ 5mA	50sccm ~ 300sccm
500	700V	0.5mA ~ 5mA	50sccm ~ 300sccm
700	1000V	0.5mA ~ 5mA	50sccm ~ 300sccm

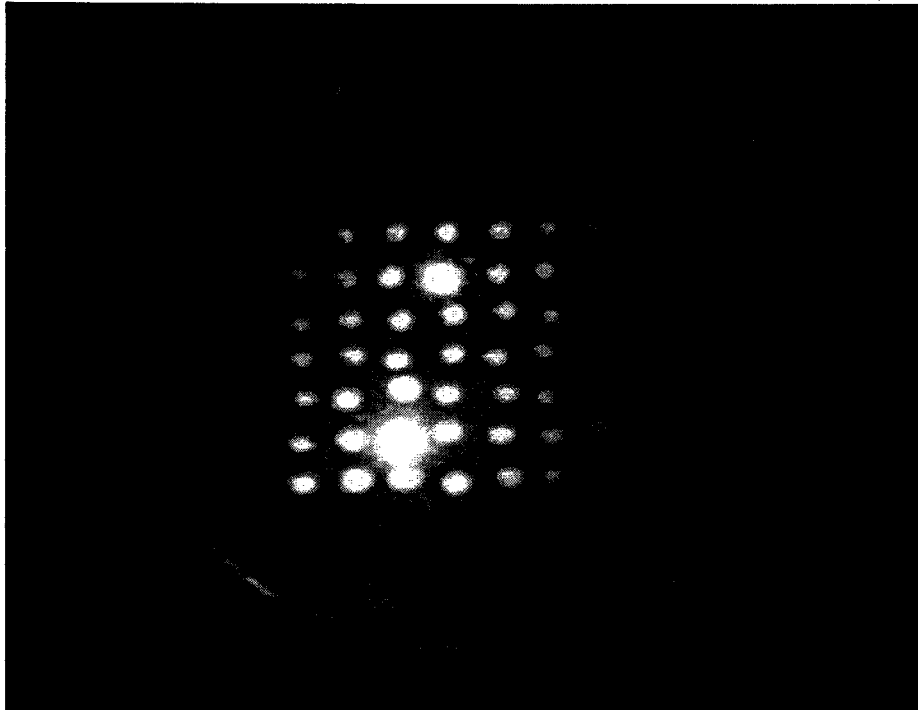
Hole의 크기가 커짐에 따라 플라즈마를 방전시키기 위한 인가전압이 높아지는 것을 알 수 있다. MHC의 경우 전극간의 거리와 hole의 크기를 동일한 변수로 보아도 무방하다. 이는 대기압에서의 전극간의 거리와 압력의 곱(pd)과 플라즈마를 발생시키기 위하여 인가되는 전압(V_s)을 나타내는 paschen's curve를 보면 압력(p)이 일정한 경우 breakdown voltage(V_s)와 전극간의 거리(d)는 거의 선형적인 비례관계를 보여주기 때문이다. [그림 3-5]에 Paschen's curve를 나타내었다.



[그림 3-5] Paschen's curve

이 결과에 의하여 안정적인 방전은 hole size에 민감함을 알 수 있었다. 전류

값을 5mA 이상으로 인가할 경우 플라즈마의 세기는 증가하나 발생하는 열 때문에 전극의 손상의 우려가 있었다. 유속을 너무 높일 경우에는 넓은 면적에서 안정적인 플라즈마의 발생이 어려웠다. 그리하여 본 연구에서는 300 μ m의 홀을 가진 플라즈마를 이용하여 수소동위원소의 교환반응에 사용하였다.



[그림 3-6] He 가스를 이용한 MHCP방전모습

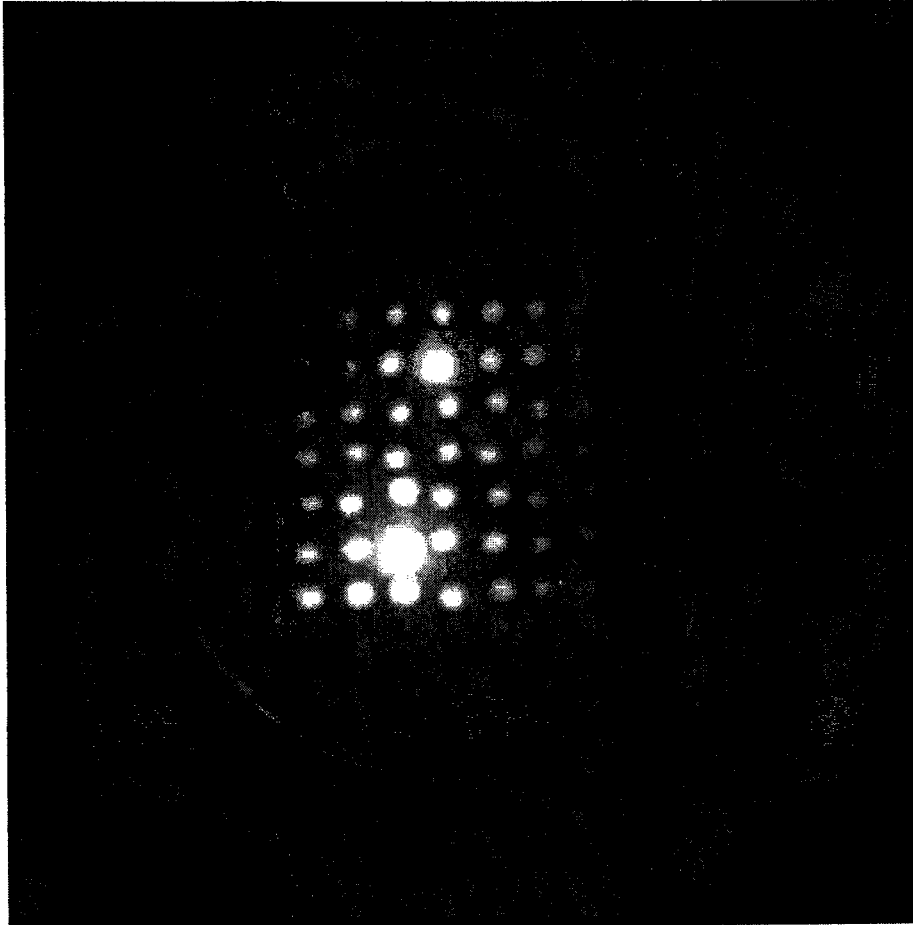
[그림 3-6]은 He 가스를 작동기체로 사용한 경우에 micro hollow를 병렬로 배치하여 다면적의 플라즈마생성시 안정적으로 보라색의 빛을 띄는 방전이 형성되는 것을 보여준다. 이때의 방전조건을 [표 3-2]에 요약하였다.

[표 3-2] He 가스를 이용한 MHCP방전조건

Total pressure (torr)	760torr
He flow rate (cc/min)	100sccm
Discharge voltage(V_{rms})	500 V_{rms}
Discharge current(mA_{rms})	1 mA_{rms}
Discharge power(W)	0.5 W

본 연구에서는 He, Ar등의 플라즈마 발생이 쉬운 가스를 사용하지 않고 수

증기와 수소만을 작동기체로 이용하여 안정적인 플라즈마의 생성에 성공하였다. He을 이용한 안정적인 방전의 생성을 기초로 하여 He 가스의 사용 없이 수증기의 사용만으로 안정적인 방전의 형성이 가능하였다. 이는 세계적으로 처음 시도 되는 방전법으로 300 μ m의 홀을 가진 MHC를 이용하여 안정적인 방전이 가능하였고 이를 [그림 3-7]에 나타내었다.



[그림 3-7] D₂O 수증기를 이용한 MHCP방전

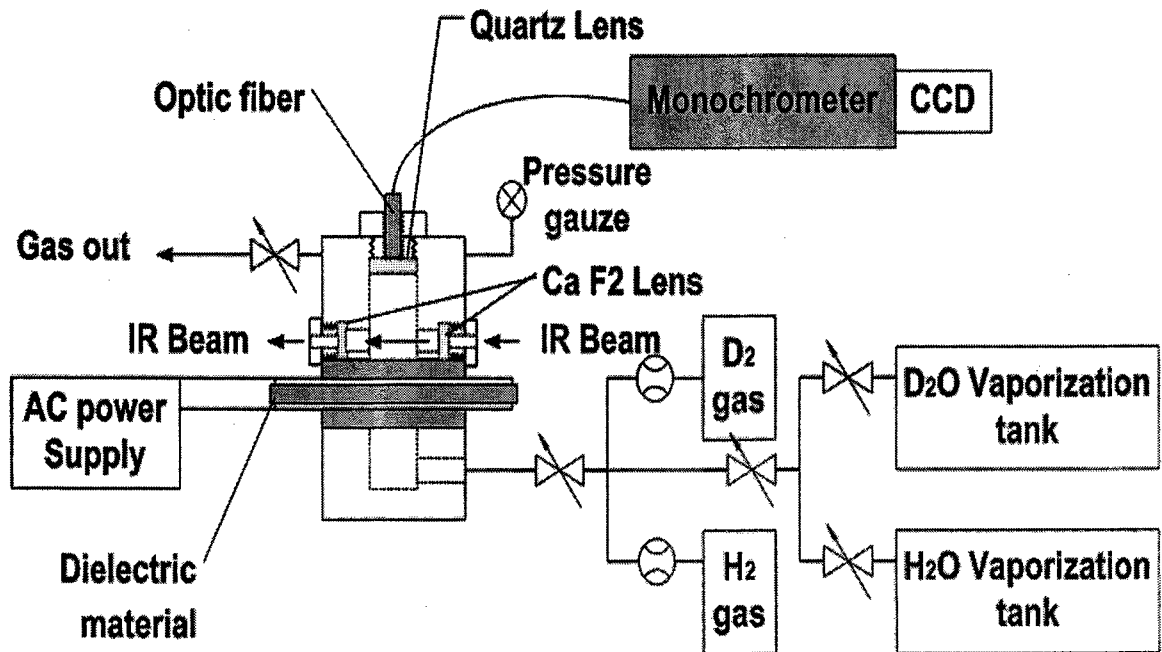
수증기를 이용한 방전의 경우 He을 이용한 방전과 달리 흰색의 방전이 고르게 형성되는 것을 관찰 할 수 있었다. 이때의 방전조건을 [표 3-3]에 요약하였다.

[표 3-3] D₂O_{vap} 가스를 이용한 MHCP방전조건

Total pressure (torr)	760torr
D ₂ O _{vap} flow rate (cc/min)	250sccm
Discharge voltage(V _{rms})	500V _{rms}
Discharge current(mA _{rms})	1mA _{rms}
Discharge power(W)	0.5 W

2. 반응로 제작

본 연구의 전체 실험장치는 [그림 3-8]에서 보여지는 바와 같이 플라즈마 교환반응기, 플라즈마발생을 위한 전원 공급 장치, 가스 및 수증기 주입장치, 그리고 교환반응의 측정을 위한 분광측정을 위한 FT-IR 진단시스템, 가시광선 분광분석기로 구성된다.



[그림 3-8] 플라즈마 교환반응시스템 실험장치

플라즈마 교환반응기는 알루미늄으로 자체적으로 제작하였고 크기는 높이 150mm, 넓이 100mm 의 크기로 제작되었다. 교환반응기는 분광측정을 위한 상층부

와 반응가스 주입을 위한 하층부로 구성되어 있고 교환반응기 중간에 micro hollow cathode플라즈마 생성을 위한 전극이 위치하고 있다. 분광측정을 위한 상층부 아래 쪽에는 FT-IR분석을 위한 CaF_2 렌즈가 위치하고 있고 위쪽에는 플라즈마 발광분석을 위한 Quartz렌즈가 위치하게 된다. 반응기의 모든 연결부분에는 외부에서의 기체의 유입을 막기 위하여 O-ring을 사용하였다. [그림3-9]에 플라즈마 교환반응시스템의 사진을 나타내었다.



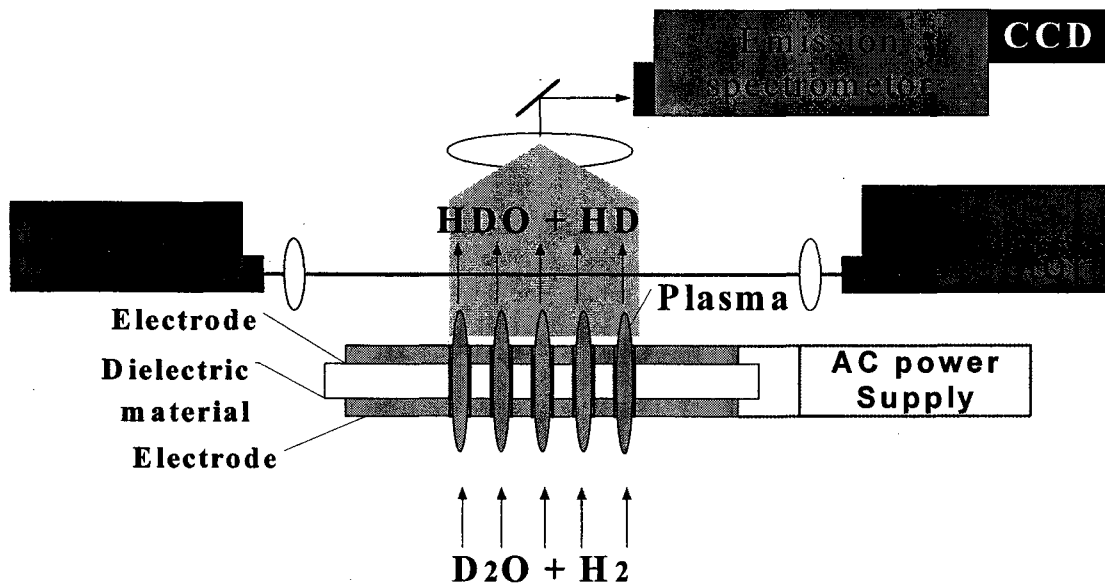
[그림 3-9] 플라즈마 동위원소교환반응기

플라즈마발생을 위한 전극은 앞 절에서 이미 설명된바와 같이 $200\ \mu\text{m}$ 두께의 알루미늄 전극사이에 1mm 두께의 절연체를 위치하고 $300\ \mu\text{m}$ 크기의 micro hole을 1mm 간격으로 49개 만들어 넓은 면적의 플라즈마를 생성시켰다. 이러한 대면적 플라즈마는 교환반응을 신속히 일으키고 반응기체의 처리용량을 높이는데 결정적인 역할을 하게 된다.

3. 분광진단장치

플라즈마를 이용한 수소동위원소 교환반응의 속도 및 반응정도를 측정하기 위하여 FTIR 과 발광분석법을 이용하였다. 플라즈마에 의한 수소동위원소 교환반응을 적외선 분광법으로 측정하기 위하여 반응후 생성물인 HDO와 HD의 진단이 필요하다. (HD의 적외선분광법으로는 측정이 불가능하다.)

방전 전의 $H_2O + D_2$ 혹은 $D_2O + H_2$ 가스혼합물의 흡수띠를 바탕 흡수띠로 사용하였으며 반응 생성물인 HDO의 고유흡광파장에서의 빛의 강도 측정에 의하여 반응 진행 정도를 측정하였다. 교환반응에서 생성되는 생성물인 HDO분자는 적외선 영역에서 감지가 분명한 고유진동수를 갖고 있으므로 적외선분광법을 이용하여 교환반응을 확인할 수 있다. 좀더 자세한 교환반응의 메카니즘을 알아보기 위하여 플라즈마 발광분석법을 사용하였다. 플라즈마 발광 분석법을 이용하여 반응 과정 중에 생멸하는 분자들에 관하여 분석 하였다. [그림 3-10]에 분광분석법의 실험 장치를 나타내었다.



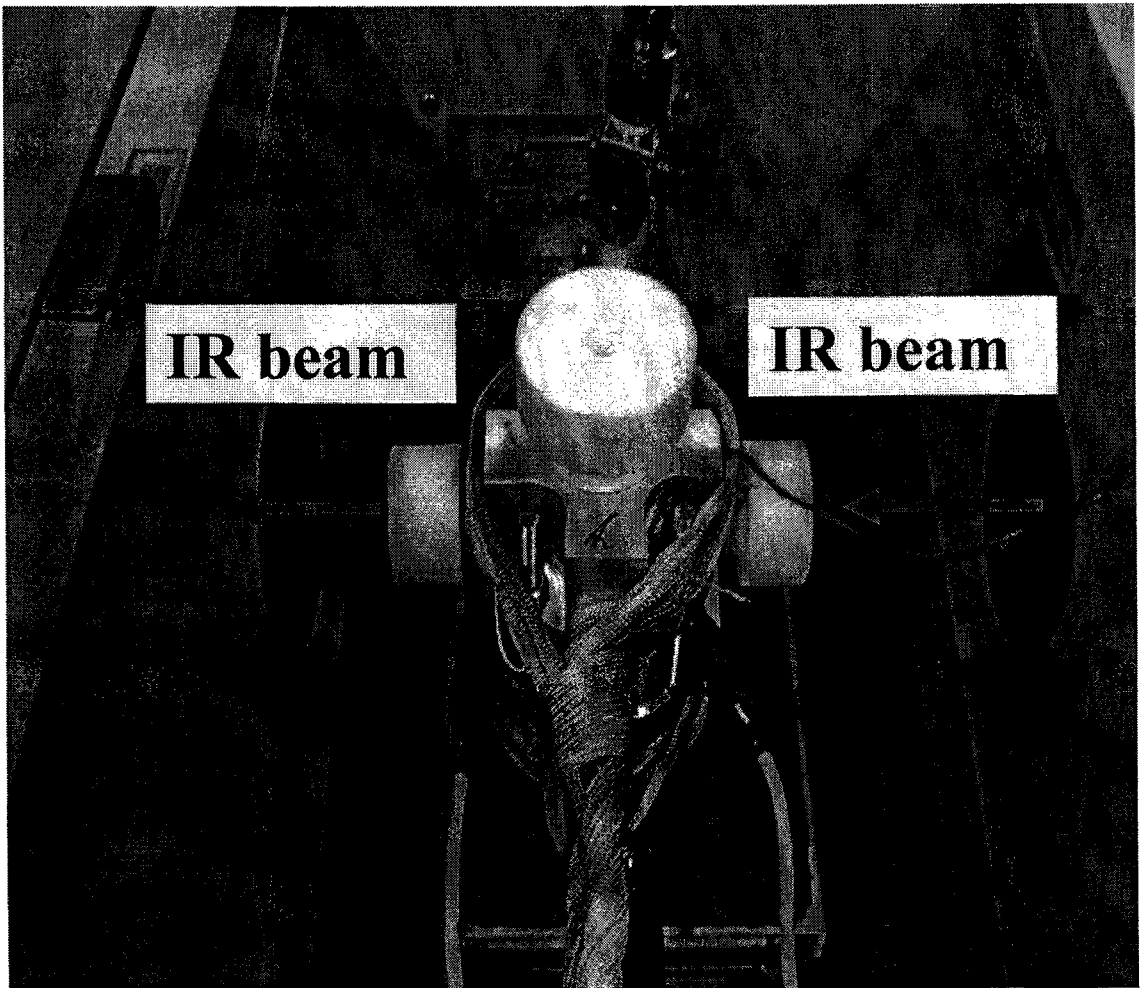
[그림 3-10] 분광분석시스템

본 실험에서 사용한 FT-IR장비는 Nicolet Magma-IR 모델이며 $0.5 \sim 16cm^{-1}$ 까지의 분해능력을 갖고 있다. FT-IR을 사용하여 수소동위원소 교환반응으로부터 생성되는 분자들이 적외선영역에서 갖는 특정진동모드의 흡광도를 측정하였다. 본 연구에서 사용한 분광측정조건들을 [표 3-4]에 나타내었다. [그림 3-11]에 적

외선 분광기를 이용한 교환반응 분석 실험 장치를 나타내었다.

[표 3-4] FT-IR 측정조건

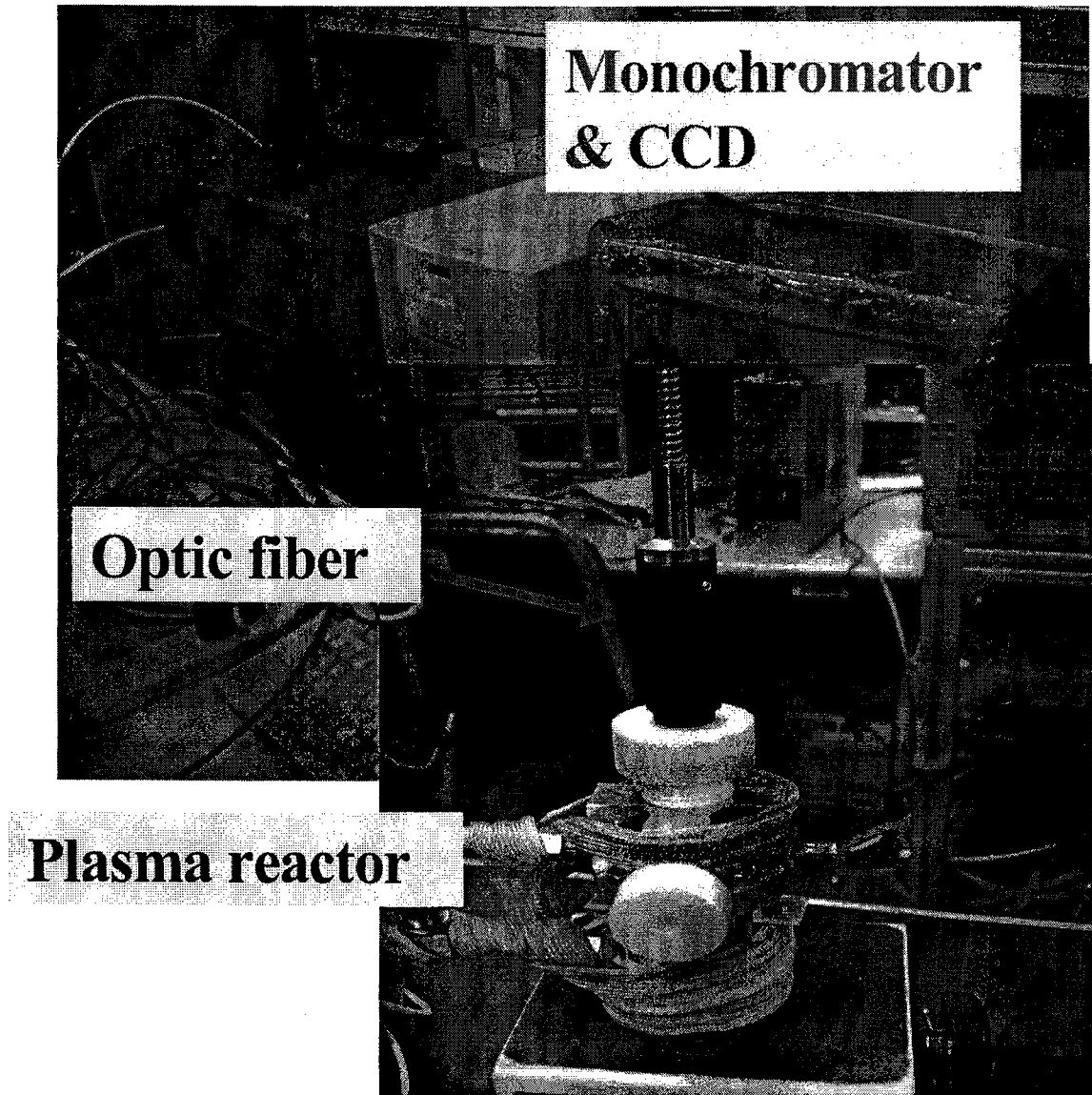
IR range	4000~800 cm^{-1}
Resolution	2 cm^{-1}
Scan number	1
Windows	CaF ₂ (400~1000 cm^{-1})
Detection methode	Single beam



[그림 3-11] 적외선 분광기를 이용한 교환반응 분석 실험 장치

가시광선분광기는 Optic fiber, monochromator(Model DM 702)와 Andor CCD camera (Model DB401-UV)로 구성되어있으며 . 200~1000nm의 영역에서의 분석이 가능하고 1200 gr/mm와 2400gr/mm의 두가지의 grating을 사용함으로 각각

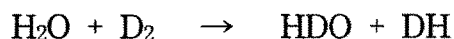
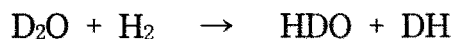
0.05nm와 0.01nm의 분해능을 가지고 분석하였다. [그림 3-12]에 가시광선분광기를 이용한 교환반응 분석 실험 장치를 나타내었다. 본 연구에서는 H_2 , D_2 , H_2O_{vap} , D_2O_{vap} 사이에서 일어나는 수소동위원소 교환반응을 적외선 분광법과 플라즈마 발광 분석법을 이용하여 관찰하였다.



[그림 3-12] 가시광선분광기를 이용한 교환반응 분석 실험 장치

가. 적외선 분광법을 이용한 교환반응 생성물 확인

적외선 분광법을 이용하여 아래의 반응에서의

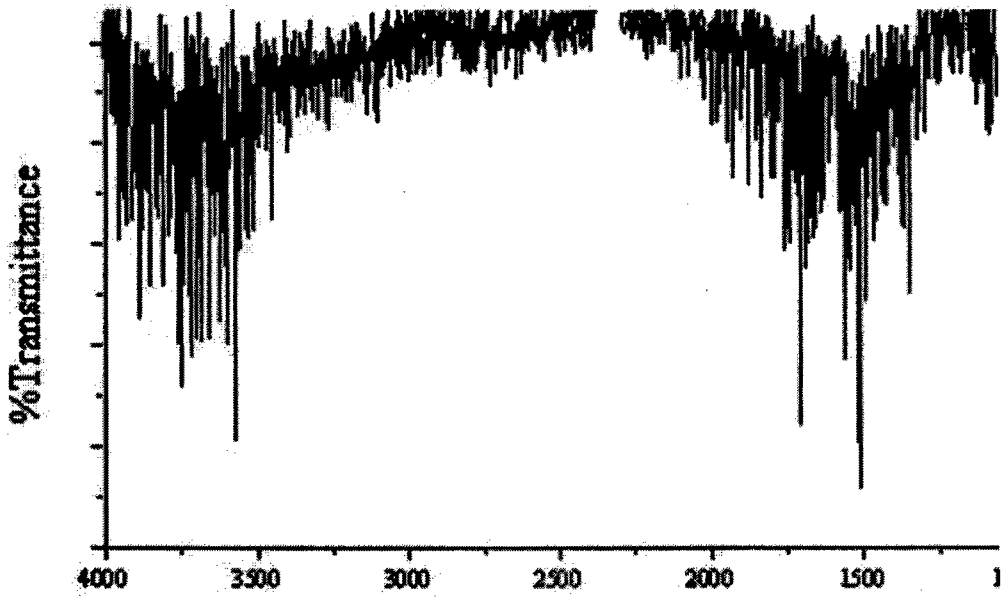


교환반응에서 생성되는 생성물인 HDO분자는 적외선 영역에서 감지가 분명한 고유진동수를 갖고 있으므로 적외선분광법을 이용하여 교환반응을 확인할 수 있다. 본 연구에서 교환반응에 이용한 분자들의 대표적인 적외선 흡수띠를 아래의 [표 3-5]에 나타내었다.

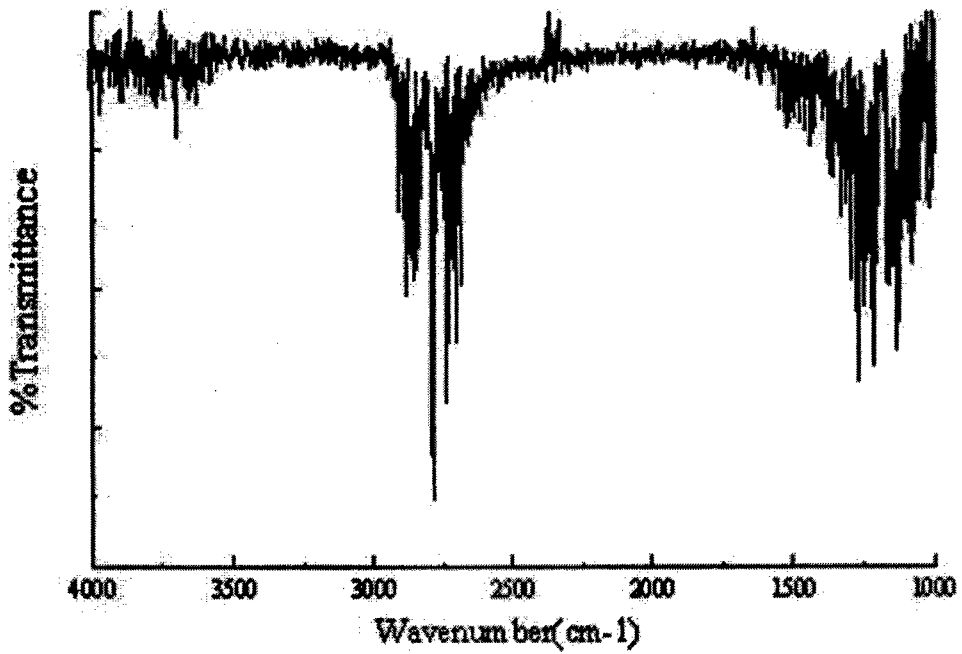
[표 3-5] 적외선 흡수띠

H ₂ O(cm ⁻¹)	D ₂ O(cm ⁻¹)	HDO(cm ⁻¹)
1457.1	1125.6	2719
1507.2	1076.2	1402
1558.8	1023.1	3363
1653.6	1309.5	1434
1696.1	1260.1	
1772.9	1206.3	
3629.7	2874.0	
3744.7	2778.9	
3854.4	2680.4	

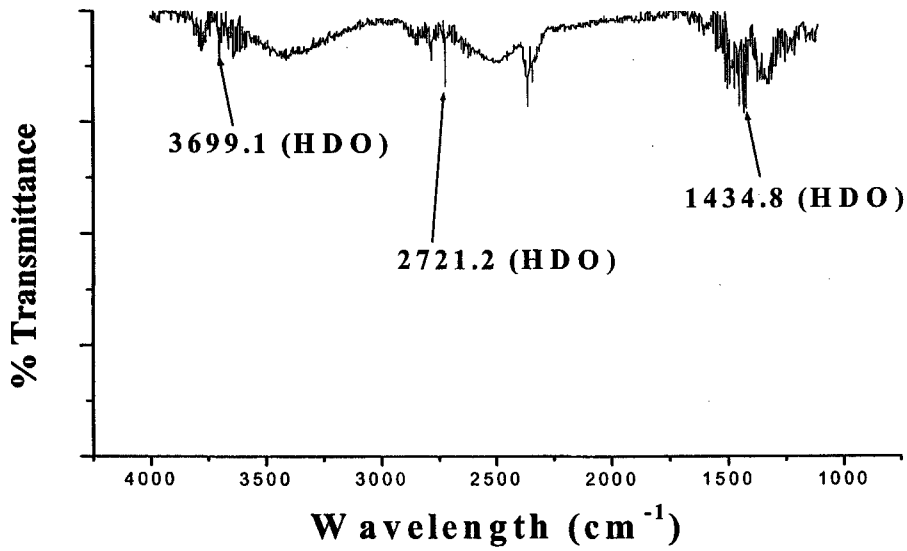
H₂O와 D₂O분자의 적외선 흡수띠를 [그림 3-13]와 [그림 3-14]에 나타내었다.



[그림 3-13] H₂O 흡수스펙트럼

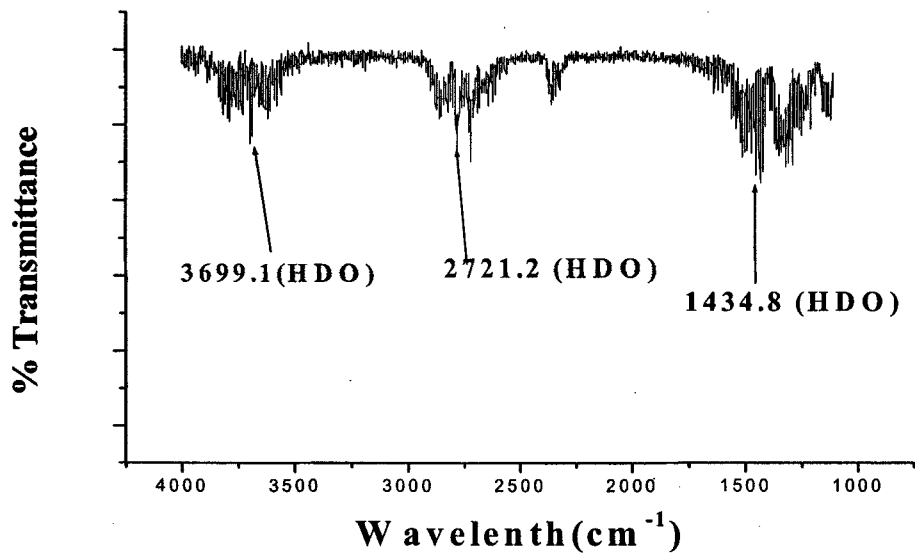


[그림 3-14] D₂O 흡수스펙트럼



[그림 3-15] H₂O/D₂교환반응에 의한 HDO 스펙트럼

위의 [그림 3-15]은 대기압에서 플라즈마를 방전시킨 후 바로 측정된 적외선 스펙트럼이다. 방전 전에는 관찰 되지 않던 HDO스펙트럼이 방전시작 후 바로 나타나는 것을 알 수 있다. 이 결과로 대기압방전을 이용하여 $D_2O + H_2 \rightarrow HDO + DH$ 교환반응이 일어남을 알 수 있다. 다음으로 D₂O + H₂ 혼합가스에 대기압 방전을 가해주어 교환반응을 관찰하였다. 방전 후 HDO의 특정 흡수띠를 역시 3699, 2721, 1443 cm⁻¹에서 관찰 할 수 있었다.



[그림 3-16] D₂O/H₂교환반응에 의한 HDO 스펙트럼

[그림 3-16]에 D₂O + H₂ → HDO + DH 교환반응에 플라즈마를 이용하여 나타난 HDO의 스펙트럼을 나타내었다. 대기압 플라즈마를 이용한 D₂O + H₂ → HDO + DH 교환반응 역시 일어남을 알 수 있다. 이때의 방전조건을 아래의 [표 3-6]에 나타내었다.

[표 3-6] D₂O + H₂ 교환반응 방전조건

Water vapor temperature(°C)	80°C
Water vapor flow rate (cc/min)	250sccm
Total pressure (torr)	760torr
Hydrogen flow rate (cc/min)	100sccm
Discharge voltage(V _{rms})	500V _{rms}
Discharge current(mA _{rms})	1mA _{rms}
Discharge power(W)	0.5 W
Reactor temperature(°C)	100°C

나. 플라즈마 발광 분석법을 이용한 교환반응 진단

이 연구에서는 플라즈마 발광 분석법을 이용하여 플라즈마 내에서 발생하는 교환반응을 관찰하였다. 본 연구에서 예상하는 (H₂O/D₂) 와 (D₂O/H₂)계의 주 반응경로를 [표 3-7]에 나타내었다.

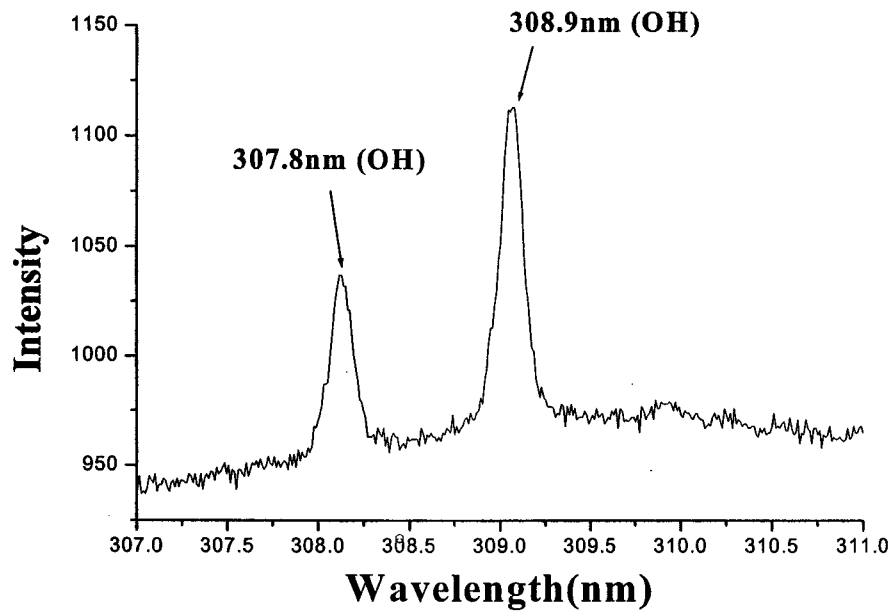
[표 3-7] 교환반응경로

전체 반응	$H_2O + D_2 \rightarrow HDO + HD$
부분 반응	$H_2O \rightarrow OH + H$
	$D_2 \rightarrow D$
	$D + OH \rightarrow HDO$
	$D + H \rightarrow HD$
전체 반응	$D_2O + H_2 \rightarrow HDO + HD$
부분 반응	$D_2O \rightarrow OD + D$
	$H_2 \rightarrow H$
	$H + OD \rightarrow HDO$
	$D + H \rightarrow HD$

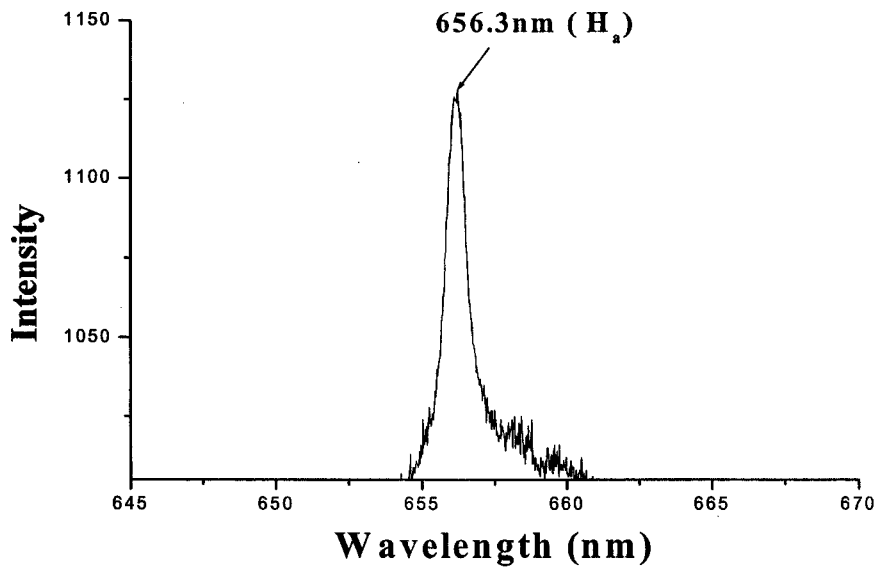
적외선 분광법으로 교환반응의 생성물인 HDO를 측정하여 교환반응의 정도를 관찰할 수 있었다. 그러나 좀더 자세한 교환반응의 메커니즘을 알아보기 위하여 플라즈마 발광분석법을 사용하였다. 플라즈마 발광 분석법을 이용하여 반응 과정 중에 생멸하는 분자들에 관하여 분석하였다. 먼저 H₂O, D₂O, H₂, D₂를 각각 방전시켜 발생하는 스펙트럼을 나타내었다. H₂O의 경우 플라즈마에 의해서 H와 OH로 나누어진다. 그리하여 H₂O의 방전에 의한 방출스펙트럼은 H원자와 OH라디칼의 방출스펙트럼을 얻을 수 있다. 플라즈마방전에 의한 OH라디칼은 307.8nm와 308.9nm에서 얻을 수 있다. H₂O_{vap} 방전에 의한 OH라디칼 스펙트럼을 [그림 3-17]에 나타내었다. 이때의 방전조건을 [표 3-8]에 나타내었다. H₂O_{vap} 방전에 의한 H원자 스펙트럼을 [그림 3-18]에 나타내었다.

[표 3-8] H₂O 방전조건

Water vapor temperature(°C)	80°C
Water vapor flow rate (cc/min)	250sccm
Total pressure (torr)	760torr
Discharge voltage(V _{rms})	500V _{rms}
Discharge current(mA _{rms})	2mA _{rms}
Discharge power(W)	1 W
Reactor temperature(°C)	100°C

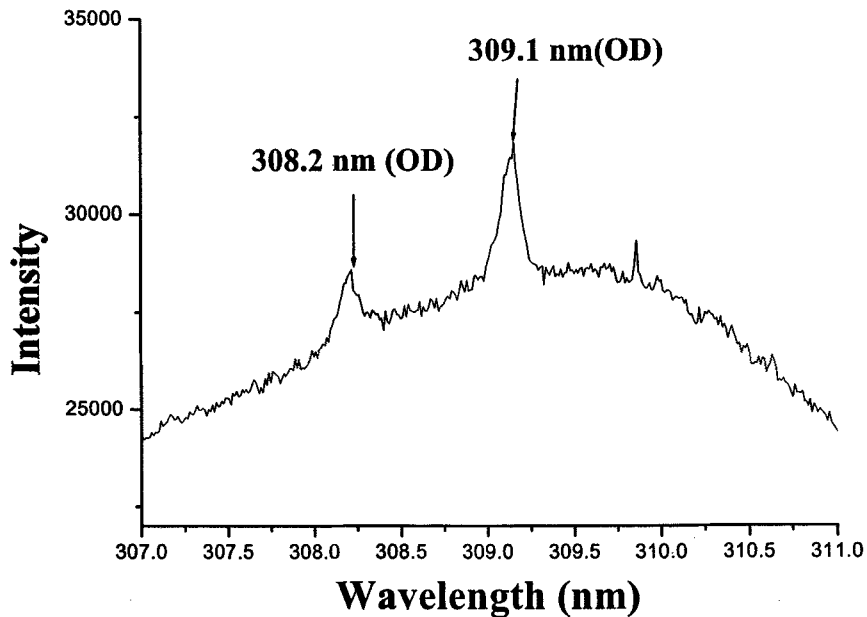


[그림 3-17] H₂O 방전에 의한 OH라디칼의 스펙트럼



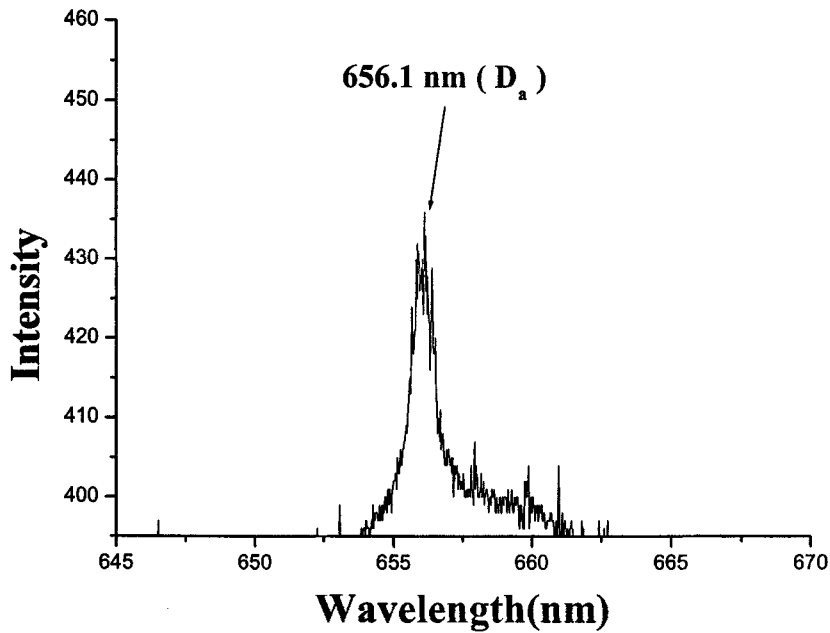
[그림 3-18] H₂O 방전에 의한 H원자의 스펙트럼

H₂O의 방전에 의한 H원자의 스펙트럼은 H_α, H_β, H_γ로 나타난다. 본 실험에서는 그중 H_α(656.3 nm)원자 스펙트럼을 관찰하였다. D₂O의 경우 H₂O의 경우와 같이 D원자와 OD라디칼에 대한 스펙트럼을 관찰 할 수 있다 D는 H의 동위원소이므로 그들의 스펙트럼은 비슷하다. [그림 3-19]에 OD라디칼에 의한 스펙트럼을 나타내었다.



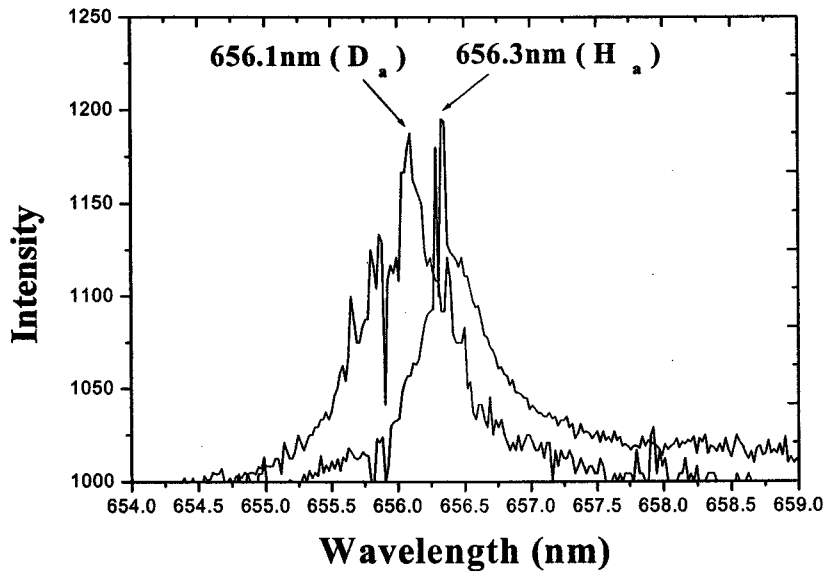
[그림 3-19] D₂O 방전에 의한 OD라디칼의 스펙트럼

OD라디칼의 경우 OH에 비하여 307.8nm(OH)은 308.2nm(OD)로 308.9nm(OH)은 309.1nm(OD)로 약간의 이동이 일어남을 알 수 있다. [그림 3-20]에 D원자에 의한 방출스펙트럼을 나타내었다.



[그림 3-20] D₂O 방전에 의한 D원자의 스펙트럼

D₂O의 방전에 의한 D원자의 스펙트럼 또한 H의 경우와 같이 D_α, D_β, D_γ로 나타난다. 본 실험에서는 그 중 D_α(656.1 nm)원자 스펙트럼을 관찰하였다. H₂와 D₂의 방전에 의한 플라즈마 방출 스펙트럼은 H₂O와 D₂O의 방전에서와 같이 H원자와 D원자에 대한 방출 스펙트럼을 관찰할 수 있다. H와 D원자의 스펙트럼을 비교하여 [그림 3-21]에 나타내었다. D원자와 H원자는 약 0.2nm의 차이를 가짐을 알 수 있다.

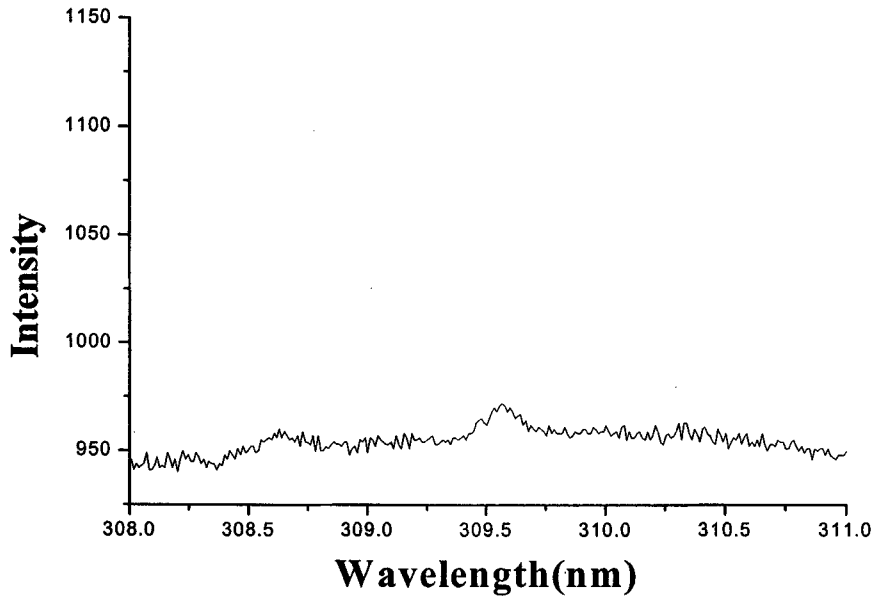


[그림 3-21] H와D원자 방출 스펙트럼

다음으로 $H_2O + D_2$ 와 $D_2O + H_2$ 의 교환반응에서의 플라즈마 방출스펙트럼의 변화를 알아보았다. $H_2O + D_2$ 의 교환반응에서 OH라디칼의 스펙트럼을 [그림 3-22]에 나타내었다. 이때의 방전조건을 [표 3-9]에 나타내었다.

[표 3-9] $H_2O + D_2$ 교환반응 방전조건

Water vapor temperature(°C)	80°C
Water vapor flow rate (cc/min)	250sccm
Total pressure (torr)	760torr
Deuterium flow rate (cc/min)	100sccm
Discharge voltage(V_{rms})	500 V_{rms}
Discharge current(mA_{rms})	2 mA_{rms}
Discharge power(W)	1 W
Reactor temperature(°C)	100°C

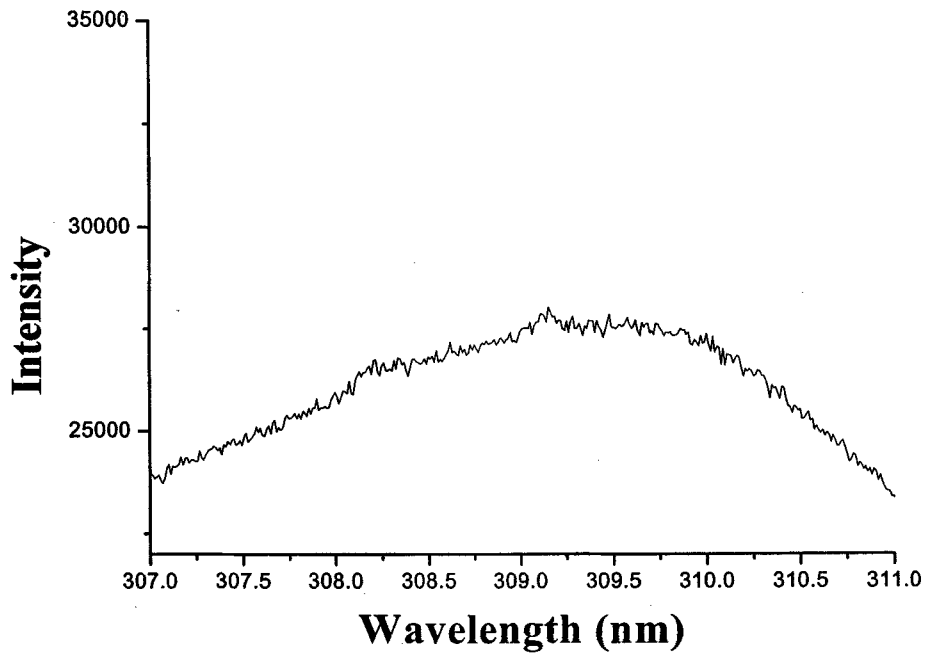


[그림 3-22] H₂O/D₂ 교환반응에서 방출스펙트럼

[그림 3-22]은 H₂O 방출스펙트럼에서 선명하게 나타난 OH라디칼의 스펙트럼이 D₂ 가스를 첨가한 후 플라즈마방전에 의한 교환반응이 시작되자 거의 사라짐을 보여준다. H₂O 플라즈마에 의해서 발생된 OH라디칼은 D₂에 의해 발생된 D원자와 결합하여 위에서 예상한 OH + D → HDO의 반응의 경로에 의하여 소멸됨을 알 수 있다. D₂O + H₂ 교환반응에서 OD라디칼의 플라즈마 방출스펙트럼의 변화를 [그림3-23]에 나타내었다. 이때의 방전조건을 [표 3-10]에 나타내었다.

[표 3-10] D₂O + H₂ 교환반응 방전조건

Water vapor temperature(°C)	80°C
Water vapor flow rate (cc/min)	250sccm
Total pressure (torr)	760torr
Hydrogen flow rate (cc/min)	100sccm
Discharge voltage(V _{rms})	500V _{rms}
Discharge current(mA _{rms})	2mA _{rms}
Discharge power(W)	1 W
Reactor temperature(°C)	100°C



[그림 3-23] D_2O/H_2 교환반응에서 방출스펙트럼

$D_2O + H_2$ 교환반응에서도 역시 D_2O 에서 나타난 방출스펙트럼에서 나타난 OD라디칼의 스펙트럼이 거의 사라진 것을 알 수 있다. H_2O/D_2 반응에서와 유사하게 D_2O 플라즈마 방전에 의해서 발생된 OD라디칼은 H_2 에 의해서 발생한 H원자와 결합하여 위에서 예상한 $OD + H \rightarrow HDO$ 의 반응에 의하여 소멸된다. 위의 플라즈마 방출 분광법에 의하여 플라즈마 영역에서 일어나는 수소동위원소 교환반응메커니즘이 예상하였던 경로와 일치함을 알 수 있다.

제 2 절 흐르는계에서 수소동위원소 교환반응 진행정도측정

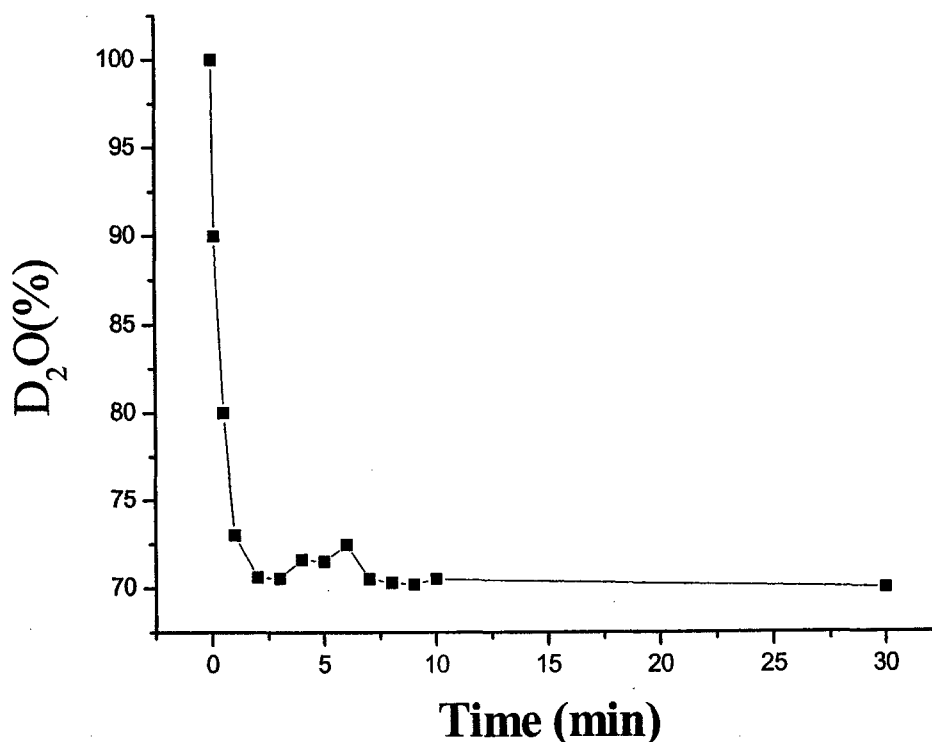
1. 실험조건의 최적화

본 연구는 플라즈마를 이용한 수소동위원소의 교환반응을 촉진시키는 방법에 관한 것이므로 안정적이고 대면적에 걸쳐 밀도 높은 방전이 교환 효율의 가장 큰 인자로 작용한다. 수소 교환반응의 최적화를 위하여 실험조건을 변경하여 교환반응이 가장 효율적으로 일어나는 조건을 구하고자 하였다. 플라즈마를 이용한 교환반응의 경우 전극의 조건과, 사용되는 전원의 조건 그리고 유량에 의해서 크게 영향을 받는다. 그리고 각각의 조건에 따른 교환반응 진행정도를 이용하여 수소동위원소 교환반응의 최적조건을 알아보았다. 또한 플라즈마를 이용한 교환반응의 경우 본 실험실에서 최초로 독자적으로 개발한 방법이므로 아직 장시간 사용에 대한 사전 정보가 전무한 상태이다. 따라서 장시간동안 안정적인 방전의 유지가 매우 중요하다. 실험조건이 최적화 된 경우 안정적으로 교환반응을 일으킬 수 있으므로 20시간 이상의 연속방전을 통하여 교환반응의 진행정도를 관찰하였다.

이미 제 1 절에 서술된바와 같이 발광분석법을 사용하여 교환 반응중 생멸하는 화학종의 존재를 확인 하였으며 적외선 분광기를 이용하여 수소동위원소 교환반응에서의 진행정도를 측정하였다. 방전이 일어나기전의 D_2O 의 특정파장이 플라즈마 방전 시 줄어드는 것으로 시간에 따른 교환반응진행정도를 조사하였다. 실험방법은 다음의 순서를 따랐다. 첫 번째로 반응기 내부에 반응가스인(H_2 , D_2 , H_2O_{vap} , D_2O_{vap})이외의 불순가스(N_2, CO_2, \dots)를 제거 하기위하여 반응기 내부를 10^{-2} torr정도까지 진공상태로 감압하였다. 다음으로 반응기내부에 (D_2O/H_2)혹은 (H_2O/D_2)등의 반응가스를 주입하여 1기압으로 만들어준 후 micro hollow cathode 플라즈마를 발생시켰다. 이때의 반응기는 기화된 H_2O 나 D_2O 의 액화를 방지하기 위하여 열선과 온도센서를 이용하여 $100^\circ C$ 로 유지 시켜주었다. 대기압 micro hollow cathode 플라즈마내부에서 일어나는 수소동위원소 교환반응을 FT-IR과 가시광선분광기를 이용하여 진단하였으며 시간에 의한 참여 화학종의 농도변화에 근거하여 교환속도를 측정하였다. 처음에 반응기에 들어간 D_2O 를 100%로 보면 방전시간에 따른 D_2O 의 감소는 진행 정도의 지표가 되며 이로부터 시간에 따른 교환반응의 진행도를 정량적으로 측정 하였다. 이때 사용한 D_2O 의 흡수띠는 $1206cm^{-1}$ 이다. 흐르는 계의 대기압 플라즈마를 이용한 교환반응에서의 D_2O 의 감소에 의한 교환반응 진행정도를 방전시간의 함수로 나타내었다.

가. 수소동위원소 교환반응측정

본 연구에서는 먼저 대기압 플라즈마를 이용한 수소동위원소의 교환반응에서 반응의 완결정도에 관한 정보를 얻기 위하여 흐르는 계와 닫힌계를 서로 비교 측정하였다. [그림 3-24]에 흐르는 계의 대기압 플라즈마를 이용한 교환반응에서의 D_2O 의 감소에 의한 교환반응 진행정도를 방전시간의 함수로 나타내었다. 측정에 관한 시간, 공간 분해성의 정밀도는 극히 높은 것으로 판명 되었다. 시간분해는 0.1초 이내로 가능하였고 반응영역의 공간 분해성 역시 0.1cm오차 이내로의 측정이 가능하였다.



[그림 3-24] 흐르는 계에서의 방전시간에 따른 교환반응의 진행정도

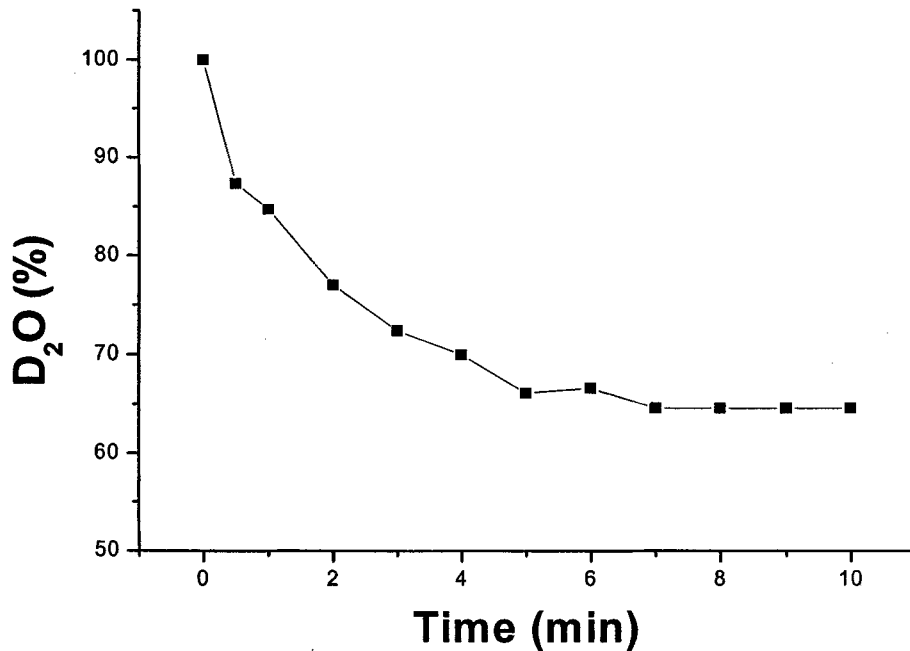
[그림 3-24]으로부터 흐르는 계에서의 교환반응은 0.5W의 power를 사용한 방전 후 약 1분 동안에 급격히 진행되며 곧 정류(steady state) 상태에 이르게 됨을 볼 수 있고 반응 진행정도는 약 30%이었다. 이때의 방전조건은 앞에 기술된 바와 같이 [표 3-11]에 요약되어있다. 기존 촉매법의 반응시간이 10분 이상 소요되는 것에 비교하면 플라즈마 상태(< 1min)에서 반응의 신속성을 알 수 있다. 이 실

험에서 정류상태에 이르기 前 1분 정도의 시간이 소요되는 것은 반응시간에 의한 것이 아니라 방전이 안정화 되는데 필요한 시간으로 보여진다.

[표 3-11] D₂O + H₂ 교환반응 방전조건

Water vapor temperature(°C)	80°C
Water vapor flow rate (cc/min)	250sccm
Total pressure (torr)	760torr
Hydrogen flow rate (cc/min)	100sccm
Discharge voltage(V _{rms})	500V _{rms}
Discharge current(mA _{rms})	1mA _{rms}
Discharge power(W)	0.5 W
Reactor temperature(°C)	100°C

흐르는 계와 같은 조건에서 반응의 완결을 관찰하기 위하여 닫힌계에서 대기압 플라즈마를 이용하여 교환반응의 진행정도를 시간의 함수로 측정하였다. 반응가스를 넣어 1 기압으로 조정 한 후 반응기의 가스출입을 막고 시간에 따른 교환반응의 정도를 D₂O의 감소로부터 측정하였다. [그림 3-25]은 시간에 따른 닫힌계에서의 교환반응 진행정도를 보여준다.

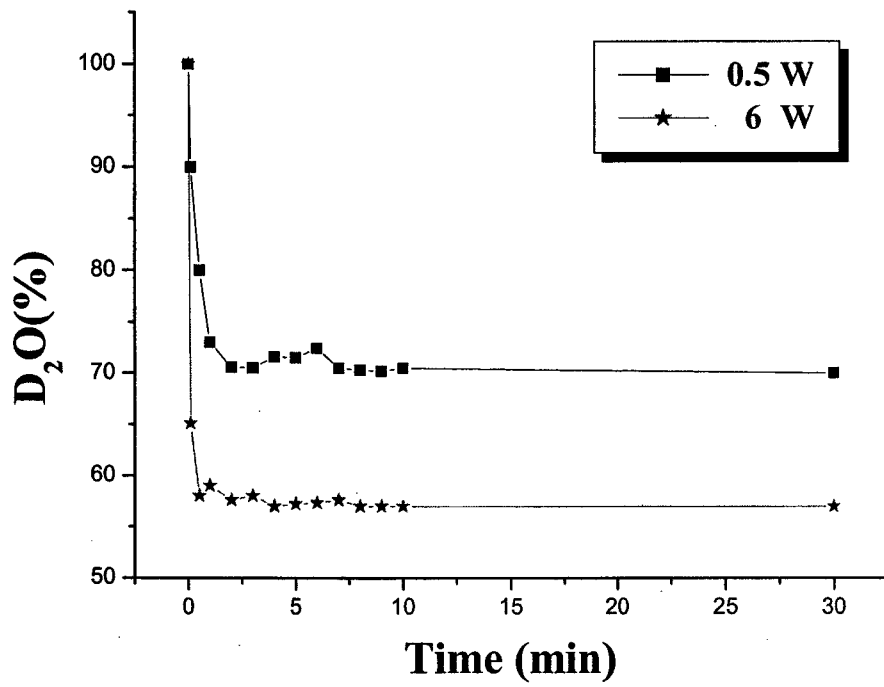


[그림 3-25] 닫힌계에서의 방전시간에 따른 교환반응의 정량적인 분석

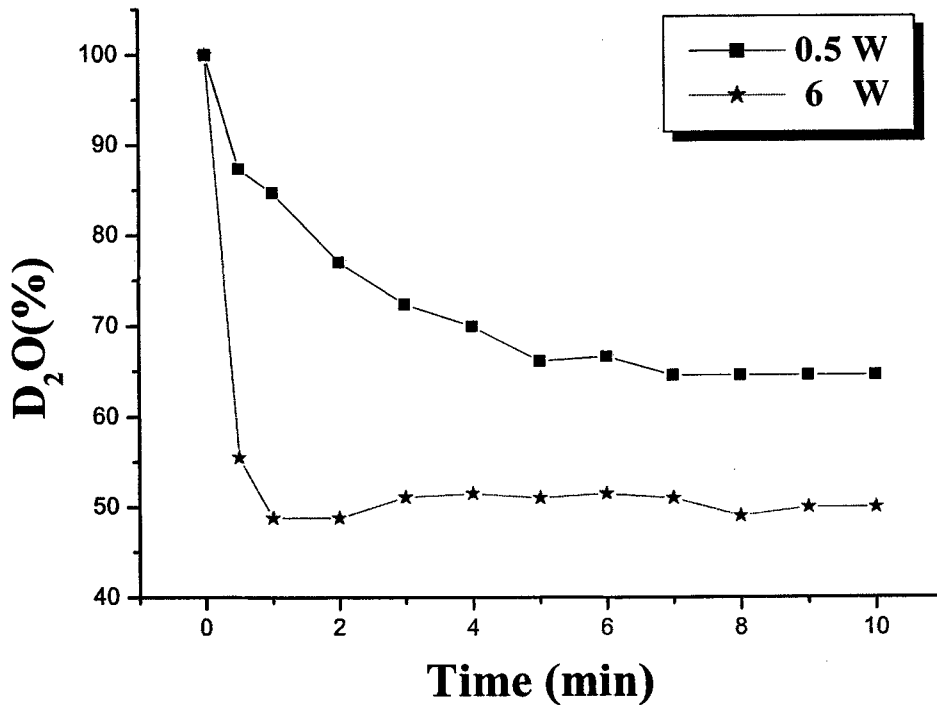
[그림 3-25] 에서 보여지는바와 같이 교환반응이 의사(pseudo)평형점에 도달하는데 흐르는 계(<1 min)와는 달리 5분정도의 시간이 소요됨을 알 수 있고 그 최대 교환 반응진행도가 35%정도임을 알 수 있다. 그 이유는 흐르는 계와 닫힌 계의 경우에는 $D_2O + H_2 \rightarrow HDO + HD$ 교환반응이 일어남에 따라 그 역반응 $HDO + H_2 \rightarrow H_2O + HD$ 의 반응속도 또한 증가하기 때문이다. 여기서 흥미로운 사실은 0.5W power를 사용한 방전시 흐르는 계와 닫힌계의 교환반응진행정도의 차이가 5%정도라는 점이다.

나. Power에 대한 영향

본 연구에서는 대기압 플라즈마를 발생시킴에 있어서 교환반응 진행정도에 미치는 power변화의 효과를 알아보았다. 흐르는 계에서 플라즈마 발생 power의 변화에 의한 교환반응 진행정도를 [그림 3-26]에 나타내었다. 플라즈마 발생전압을 6W로 증가한 경우 정류상태에 이르는 시간도 약간 단축되며 또한 교환반응진행이 약 45%로 증가함을 알 수 있다. Power 증가에 따른 반응 진행정도의 증가는 온도의 효과 및 플라즈마 밀도 증가에 따른 반응속도의 증가 등에 기인하는 것으로 해석된다.

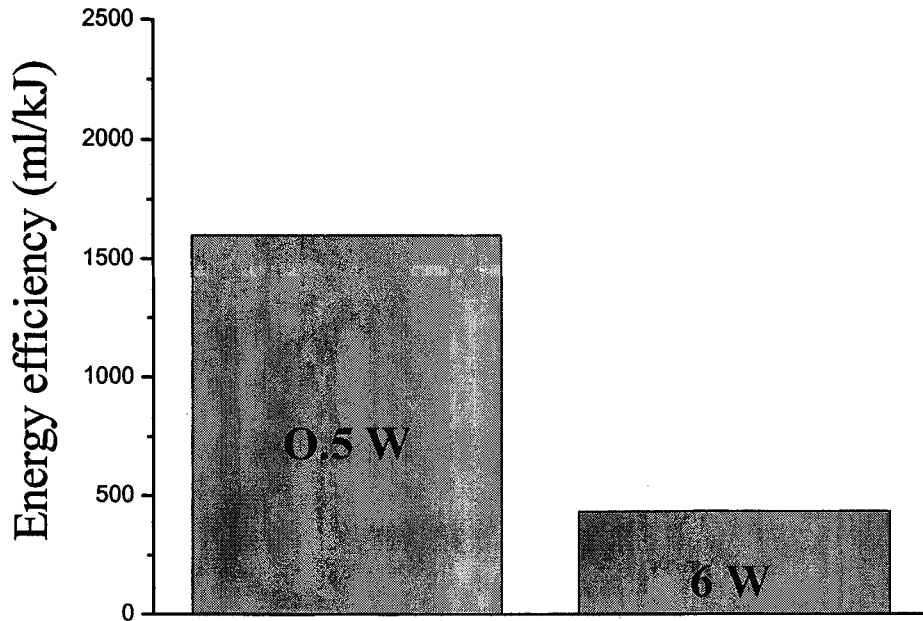


[그림 3-26] 흐르는 계에서 power변화에 따른 교환반응 측정



[그림 3-27] 닫힌계에서 power변화에 따른 교환반응추정

닫힌계에서도 power의 증가에 따라 흐르는 계와 같이 평형에 도달하는 시간이 단축되며 또한 50%정도로 교환진행정도가 증가함을 알 수 있다. 6W power에서의 방전시에도 흐르는 계의 43% 진행정도는 닫힌계의 50% 진행정도에 상당히 근접함을 알 수 있다. 그러나 에너지 효율면의 측면에서 보면 power의 증가는 오히려 에너지효율을 감소시켰음을 알 수 있었다. Power는 달라도 반응로에 입력된 전체 전기에너지를 일정하게 했을 때 0.5W 와 6W 방전시에 입력 에너지 당 처리된 D₂O/H₂ 혼합가스양을 [그림 3-28]에 표시하였다. 6W의 강한 파워를 사용할 때보다 0.5W의 에너지를 사용한 경우가 에너지효율이 8배가량 높음을 보여준다. 0.5W의 power사용시 1L부피의 (D₂O/H₂)가스를 처리하는데 사용되는 에너지가 260J정도로 매우 작은 값을 보여준다. 이 결과는 플라즈마를 발생시키는데 power를 증가하여도 이 증가분이 모두 교환반응의 진행정도를 높이는데 사용되지 못하고 있음을 알 수 있다.



[그림 3-28] power의 변화에 따른 교환반응효율

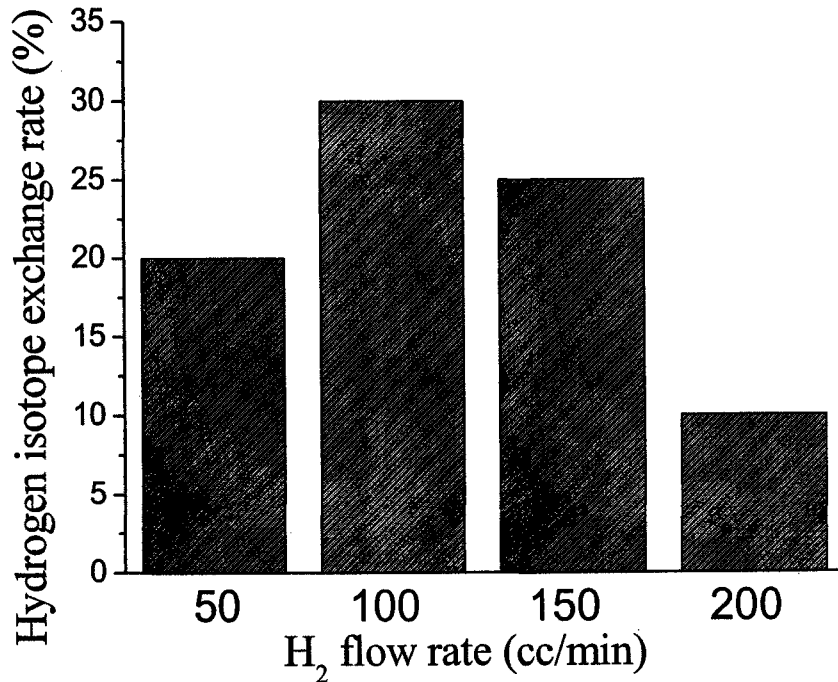
다. 전극의 조건에 따른 최적의 조건

본 연구의 경우 전극의 조건에 따른 교환반응의 진행정도를 알아보았다. MHCP전극의 형태의 전극에서 플라즈마발생에 가장 큰 영향을 미치는 micro-hole의 크기와 수를 변화 시켰을 경우에 교환효율을 알아보았다. 전극의 micro-hole의 크기를 300 ~ 700 μm 로 변화시켜본 결과 300 μm 에서 가장 교환효율이 높음을 관찰 할 수 있었으며 그 이상의 hole 크기를 사용할 경우는 안정적인 방전의 형성을 위하여 인가전압을 상승시켜야하므로 오히려 교환효율이 낮아짐을 관찰하였다. 본 연구에서 사용한 AC power의 경우에는 전극에 49개의 홀을 사용한 경우에서 가장 좋은 교환효율을 나타냄을 알 수 있다. 홀의 수를 너무 증가시킬 경우 안정한 방전을 유지시키기 어려웠다.

라. 유량의 최적화

유량의 경우 H₂O와 D₂O의 유량은 250cc/min으로 고정 시킨 채 수소와 중수소의 유량의 변화를 시킨 경우 100cc/min의 경우에서 가장 안정한 플라즈마가 형성되었다. 유량을 너무 증가시킬 경우 플라즈마의 안정화가 파괴되며 잉여의 수소가

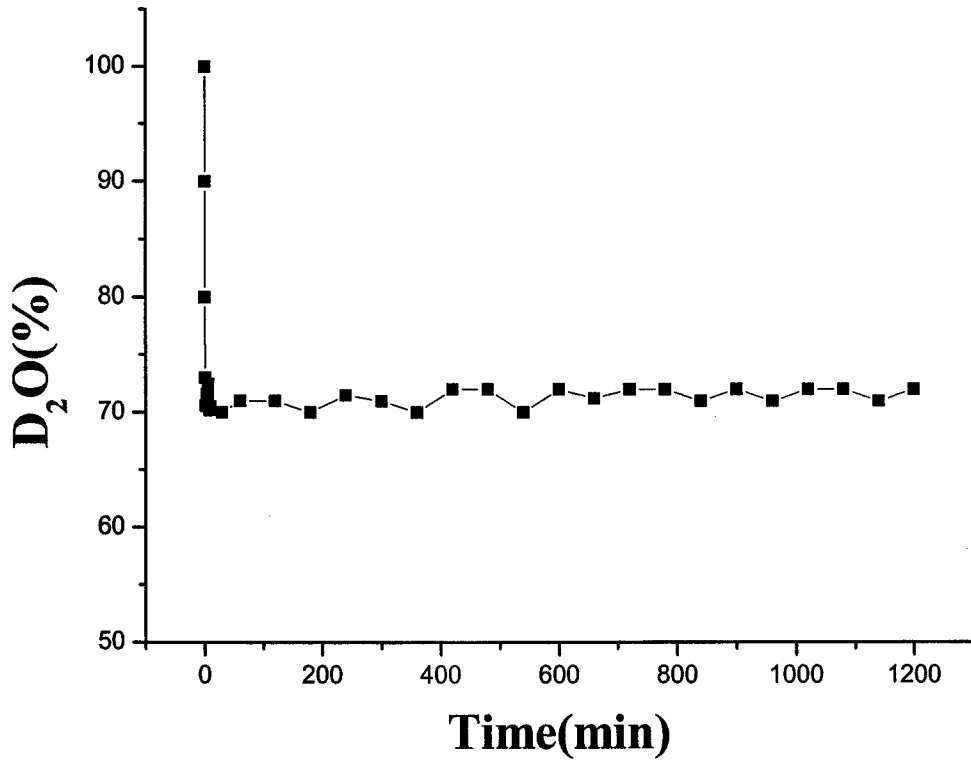
교환반응에 참가하지 못하고 그냥 통과하는 현상이 관찰되었다. 또한 유량을 너무 줄일 경우 교환반응에 참가해야할 수소의 수가 부족하여 교환효율이 줄어듦을 알 수 있다. [그림 3-29]에 수소의 유량에 따른 교환효율의 변화를 나타내었다.



[그림 3-29] 수소의 유량의 변화에 따른 교환반응진행정도

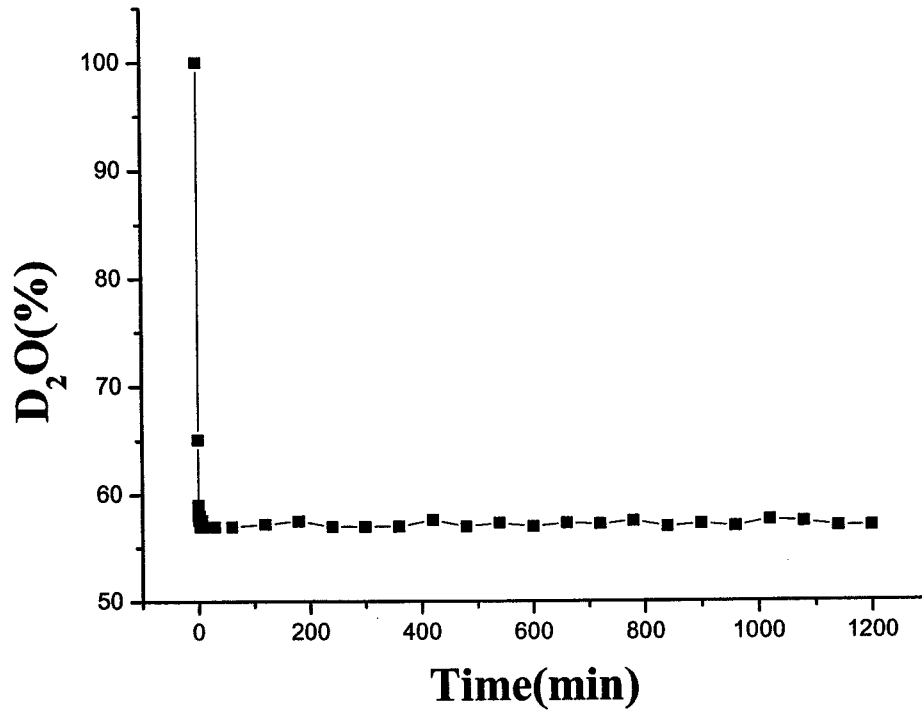
마. 장시간 동작에서의 안정도

플라즈마를 이용한 교환반응의 경우 본 실험실에서 독자적으로 개발한 방법이므로 아직 장시간 사용에 대한 사전 정보가 전무한 상태이기 때문에 플라즈마 안정도의 장시간 지속여부의 확인이 매우 중요하였다. 최적화된 실험조건을 유지하여 연속방전을 시도하였을 때 그 작동시간을 측정결과 당초 연구목표인 1시간동안의 연속작동시간을 훨씬 뛰어넘어 20시간동안 안정적으로 동작하는 것을 알 수 있었다. [그림 3-30]을 보면 1W의 전기에너지를 주입한 경우에 20시간의 작동시간동안 교환반응의 진행정도가 $\pm 5\%$ 이하의 편차 내에서 변화함을 관찰할 수 있었다. 이 결과에 의하면 플라즈마방법은 수소동위원소 교환반응을 일으키는 (H_2O/D_2) 혹은 (D_2O/H_2)의 흐르는 작동가스를 매체로 하였을 때 안정된 대기압 플라즈마가 지속되며 또한 교환반응도 안정되게 일어남을 알 수 있었다.



[그림 3-30] 1W에서 장시간동안의 교환반응 측정

Power를 증가하여도 안정적인 작동이 가능함을 알 수 있었다. [그림 3-31]는 6W의 전기적 에너지를 주입하여 방전을 일으킨 경우에서도 20시간동안 $\pm 5\%$ 이하의 편차에서 교환반응이 진행되는 안정적인 방전과 교환반응이 진행됨을 보여준다.



[그림 3-31] 6W에서 장시간동안의 교환반응 측정

바. 실험조건의 최적화

위의 자료들을 조합하여 본 연구에서 개발한 대기압 플라즈마를 이용한 동위원소 교환반응의 최적화조건을 확립할 수 있었고 이를 [표 3-12]에 요약하였다.

[표 3-12] 대기압 플라즈마를 이용한 동위원소 교환반응의 최적조건

H ₂ O _{vap} & D ₂ O _{vap} flow rate	250cc/min ±5% (80°C±10%)
H ₂ & D ₂ gas flow rate	100cc/min ±5%
micro-hole size	300μm ±5%
micro-hole의 수	40 ~ 50개 ±10%
power	0.5 ~ 10W ±10% (AC : 60Hz)
유전체	알루미나
유전체 두께	200~ 500μm ±5%
온도	100 ~ 120°C±10%
압력	1atm ±5%

2. 에너지 효율

이미 앞 절에서 기술되었으나 본 연구에서 사용한 대기압 플라즈마 방법을 이용하였을 경우 입력 전기 에너지당 교환반응의 진행정도를 다시 요약해보았다. 교환효율은 입력 전기 에너지당 처리된 (D_2O/H_2)가스의 부피로 정의하였다. 대기압 플라즈마를 이용한 본 방법의 경우 플라즈마를 일으키는데 사용된 power가 0.5W 일 때 D_2O/H_2 교환반응의 진행정도는 적외선 분광법에 의하여 측정된 결과 30%로 나타났고 그때 교환반응에 이용된 가스의 양은 21L/Hour 이다. 6W의 에너지를 사용한 경우에는 교환반응 진행정도는 45%로 나타났으며 이때의 가스양 또한 21L/Hour이다. 그 결과를 [표 3-13]에 요약하였다.

[표 3-13] 교환반응에 사용된 에너지

교환 반응에 사용된 Power	1L의 (D_2O/H_2)교환반응에 사용된 에너지
0.5W	260J/L
6 W	2300J/L

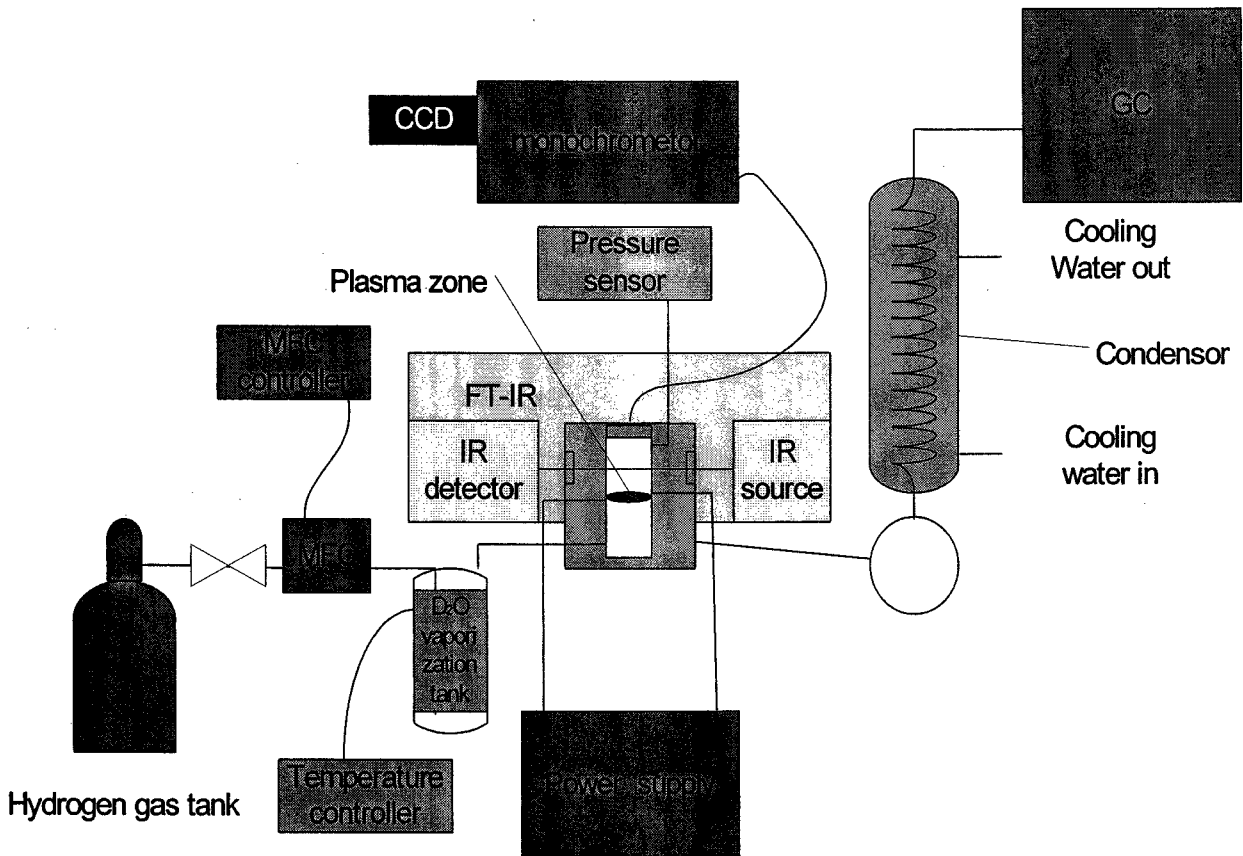
[표 3-13]은 흐르는 계에서 대기압 플라즈마를 이용한 교환반응의 경우 6W의 강한 파워를 사용할 때보다 0.5W의 power를 사용한 경우가 에너지효율이 8배가량 높음을 보여준다. 또한 1L(D_2O/H_2)계의 교환반응에 사용되는 에너지가 260J정도로 매우 작은 값을 보여준다. 이는 소면적 플라즈마 방법(needle전극사용)에 비하여 20배 이상의 처리용량의 증가를 보여준다. 또한 대기압 방전조건 때문에 반응로의 부피를 15배 이상 감소시킴이 가능하였고 따라서 반응로의 부피당 중수소의 처리효율역시 같은 비율로 증가 하였다.

제 3 절 교환반응을 위한 순환공정시스템 구축

본 연구에서는 순환공정시스템을 구축하여 아래에 기술한 연구목적의 달성을 도모하였다. 첫 번째로 H_2O/D_2 의 일 단계 반응이 완료된 후 생성물인 H_2O/HDO 혼합물을 응축시키고 그 농도를 측정하여 표준용액을 제조하고 순환공정시스템에 의한 다단계 증발/응축을 통하여 여러 농도의 표준용액의 제조가 가능한가를 알아보았다. 두 번째 목적은 다단계 플라즈마 반응을 일으킬 경우 교환반응의 진행정도의 증가에 관한 것이다. 세 번째로 총 소모 전기에너지를 일정하게 유지 하였을 때 그 총 에너지를 단일 단계에 집중하였을 경우와 다단계로 분산시켰을 경우 에너지효율의 변화에 관한 사항 이었다. 마지막목적은 순환횟수에 따른 분리계수의 변화에 관한 계산이다.

1. 공정 시스템

본 연구에서는 대기압플라즈마를 이용한 수소동위원소 교환반응을 관찰하기 위하여 순환공정시스템을 제작하였다. [그림 3-32]에 순환공정시스템의 실험 장치를 나타내었다. 순환공정시스템은 플라즈마 반응기와 한차례 순환된 증기를 냉각시키는 콘덴서[그림 3-33]로 구성된다.



[그림 3-32] 순환공정시스템의 실험 장치

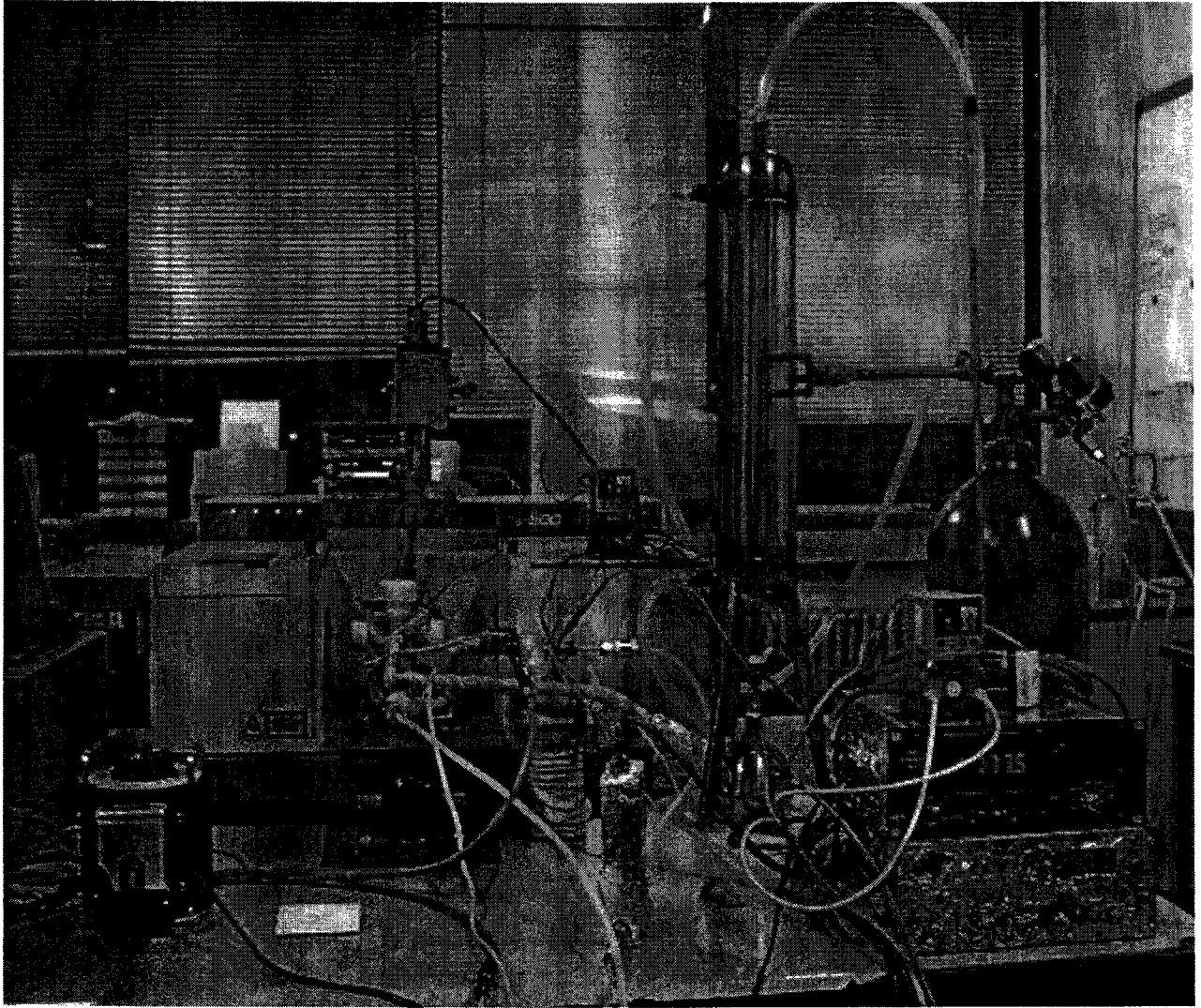
순환공정시스템의 반응기는 앞에서 사용한 대기압 플라즈마 수소 동위원소 교환 반응기를 그대로 사용하였고 또한 최적화된 반응조건을 따라 반응을 진행시켰다. 응축/증발과 플라즈마 반응로를 통과하는 과정을 반복하여 여러 농도의 HDO/D₂O 표준용액을 제조하였다. 중수원자로에서 발생하는 DTO/D₂O 시스템을 모사하기 위해서는 (H₂O/D₂) 반응에 의하여 HDO/H₂O 표준용액을 제조하여야 하나 경제적인 여건 때문에 (H₂O/D₂) 혼합가스의 사용이 용이치 않았다. 따라서 (H₂O/D₂) 반응대신에 (D₂O/H₂) 반응을 선택하였고 따라서 HDO/D₂O 표준용액을 준비하였다. 그러나 HDO/D₂O 표준용액을 사용하여도 분리계수의 계산이 가능함을 section 4에서 설

명하였다. 또한 표준용액속의 HDO의 양은 적외선 분광법(FT-IR)으로 분석하였다.



[그림 3-33] 순환공정용 condenser system

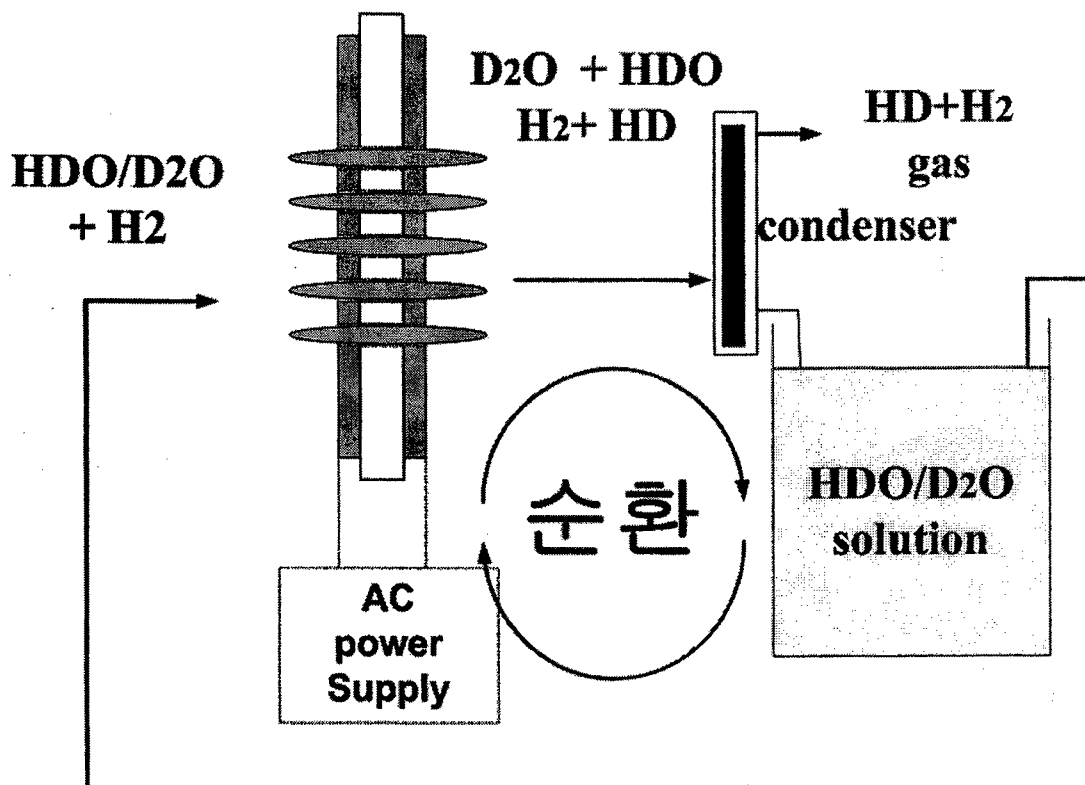
순환 공정 시 순환 횟수 및 HDO 농도에 따른 반응진행도에 관한 정보는 플라즈마 화학방법의 실제 응용 및 교환기설계에 주요 data를 제공해 줄 것이다. 또한 단일방전과 순환다수방전조건에서의 교환반응진행으로부터 전기에너지 효율은 결정할 수 있다. [그림 3-34]은 본 연구팀에서 제작한 순환공정 반응시스템전체를 보여 준다.



[그림 3-35] 순환공정을 이용한 교환반응 실험장치

2. 표준용액제조

순환공정시스템의 목표중의 하나는 $\text{HDO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HD}$ 의 반응을 관찰하기 위하여 $\text{HDO}/\text{H}_2\text{O}$ 의 표준용액을 플라즈마를 이용하여 제조하는 것이다. 그러나 앞에서 설명한 바와 같이 실제 실험에서는 위의 반응을 일으키기 위한 前 단계인 $\text{H}_2\text{O} + \text{D}_2 \rightarrow \text{HDO} + \text{HD}$ 의 반응에 필요한 고가의 D_2 가스 대신에 $\text{D}_2\text{O} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HDO} + \text{HD}$ 의 반응을 통하여 $\text{HDO}/\text{D}_2\text{O}$ 의 표준용액을 제조하였다. 그러나 section 4에서 설명된 바와 같이 이 표준용액을 사용하여도 필요한 계산 및 개념타당성의 입증에는 전혀 문제가 없었다.



[그림 3-36] $\text{HDO}/\text{D}_2\text{O}$ 표준용액의 제조 및 순환공정 개념도

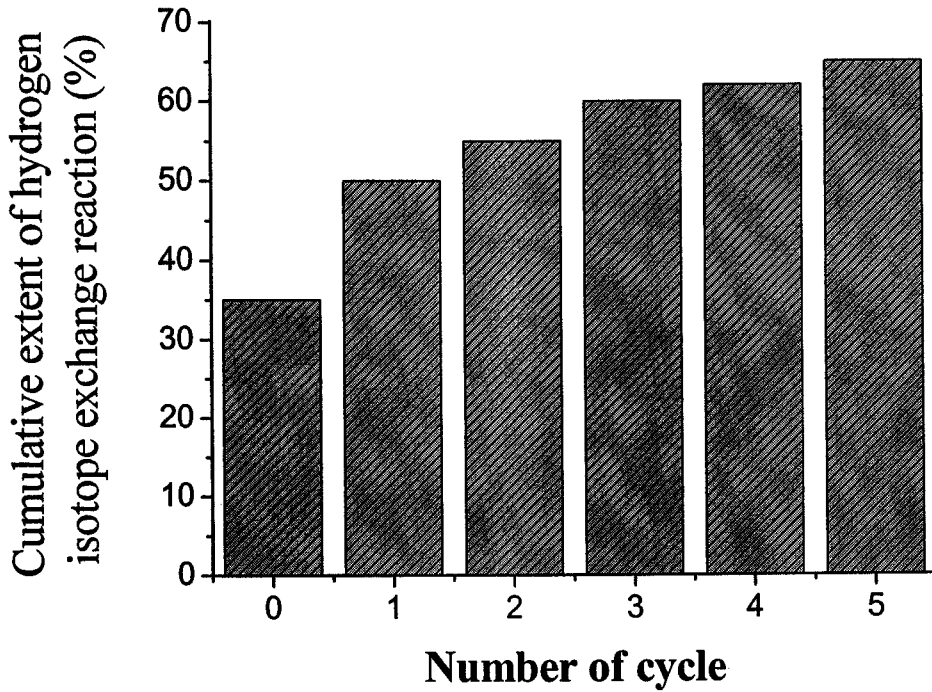
표준용액제조의 첫 단계로는 $\text{D}_2\text{O}_{\text{vap}}$ 와 H_2 혼합가스의 교환반응을 플라즈마에 의하여 진행시키고 그 다음 반응로 통과 가스를 응축시킨다. 이때 H_2 나 HD 가스는 시스템 외부로 방출되고 D_2O 와 HDO 는 냉각되어 어느 농도의 ($\text{HDO}/\text{D}_2\text{O}$)표준용액이 만들어진다. 위의 응축/증발/플라즈마 반응로 통과 과정의 과정을 되풀이 하여야한다. 표준용액을 제조하기 위해서는 물의 증발 후에는 반드시 H_2 가스와의 혼합과정이

뒤따라야 한다. 그리고 표준용액속의 HDO의 농도는 (HDO/D₂O)증발시켜 가스로 만든 뒤 적외선 분광기를 이용하여 측정하였다.

위의 순환횟수를 1 ~ 5회 반복시켜 25% ~ 65%의 HDO가 포함된 D₂O표준용액을 제조하였다. 여기서 주의해야 할 사항은 (D₂O, H₂)혼합가스를 초기 반응물로 사용하고 순환 시에 H₂ 가스를 계속 공급하였을 경우 첫 번째 순환에서는 D₂O/HDO 표준용액이 만들어 지나 2회 이상의 순환부터는 표준용액의 조성이 H₂O/D₂O/HDO로 변한다는 것이다. HDO표준용액의 생성시 플라즈마 반응 후에 기체상에 적외선 분광기를 이용하여 측정한 HDO의 농도에 비하여 condenser를 통과하여 냉각된 용액에서의 HDO의 농도가 약간 감소하였다. 그 이유는 냉각과정에 따른 온도의 변화에서 화학평형의 이동에 기인한 것으로 보인다. 이때의 콘텐서의 응축속도는 0.5 ml/min 정도이다.

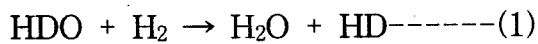
3. 순환횟수에 따른 교환반응진행

플라즈마 발생을 위한 power를 일정한 값으로 유지하면서 순환공정시 순환횟수의 증가에 따른 교환반응의 진행정도를 알아보았다. 먼저 35%의 HDO농도를 갖는 HDO/D₂O표준용액을 순환시켜 순환횟수에 따른 교환진행정도를 측정하였다. 1W의 전력으로 대기압플라즈마를 생성시키고 수소(H₂)가스는 100sccm의 유량으로, HDO/D₂O 표준용액은 분당 250sccm의 유량으로 혼합가스를 만들어 플라즈마 교환반응영역으로 공급하였다. 5회의 순환횟수에 따른 교환반응의 진행정도를 [그림 3-36]에 나타내었다.



[그림 3-36] 순환횟수에 따른 교환반응의 진행도

[그림 3-36]에 의하면 순환공정의 횟수가 늘어남에 따라 교환반응의 진행 정도의 증가율은 점차 줄어드는 것을 알 수 있다. 다시 말하여 순환공정을 계속함에 따라 동위원소 교환율이 현저히 감소하는 것이다. 그 이유는 HDO/D₂O 표준용액을 대기압 플라즈마에 의해서 H₂와 동위원소 교환반응을 시킬 경우 이 반응은 수소와 교환반응을 일으킬 수 있는 D가 HDO와 D₂O에 모두 포함되어 있으므로 서로 경쟁하기 때문이다. HDO와 수소가 반응하는 아래의 반응이 일어날 경우 HDO의 양이 감소하나



그와 반대로 D₂O에 포함된 D와 수소가 반응할 경우 아래의 반응에서처럼 HDO의 양이 증가하게 된다.

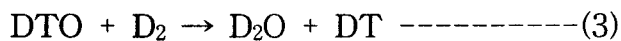


이로 인하여 순환횟수가 증가할수록 HDO가 감소하는 (1)반응과 HDO가 증

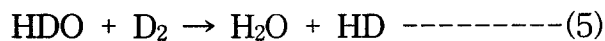
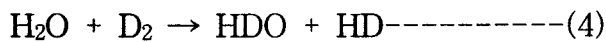
가하는 (2)반응이 함께 일어나 순환횟수가 증가할 때 HDO의 교환반응정도의 증가율은 점차 줄어드는 것이다.

이러한 현상은 앞 절에서 이미 설명한바와 본 연구에서 (H₂O, D₂)대신에 (D₂O/H₂)시스템을 순환공정의 초기가스로 사용하였고 순환횟수를 반복할 때 D₂가스 대신에 훨씬 가격이 저렴한 H₂가스를 사용하였기 때문이다. 만일 원래의 scheme대로 (H₂O,D₂)시스템을 사용하였고 순환횟수를 반복할 때 H₂대신 D₂가스를 사용하였다면 순환횟수에 따른 HDO의 감소율, 혹은 H₂O의 증가율은 위와 전혀 다른 양상을 보였을 것이다.

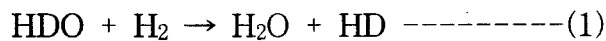
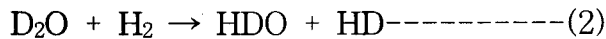
본 연구에서 제조한 표준용액과 H₂가스와의 반응시 교환반응의 진행정도에 관하여 좀더 자세한 설명을 아래에 요약하였다. 삼중수소화중수의 수소동위원소의 플라즈마를 이용한 수소동위원소의 교환반응의 타당성을 모사하기 위하여 실제 중수로에서 일어나는 (3)의 반응과 유사한



(1)반응을 본 연구에서 주 관찰 대상의 반응으로 선택하여보았다. 따라서 (1)반응의 진행정도를 측정하는 것이 본 연구의 핵심사항이 된다. 이를 위해서는 HDO/H₂O의 표준용액이 필요하나 HDO/H₂O의 제조를 위해서는



의 반응을 필요로 한다. 그러나 D₂ 가스가 고가인 관계로



의 반응으로 대체시켰다. 순환공정의 실험결과로부터 우리는 (1)과 (2)의 반응의 종합적인 진행에 관한 정보를 얻었으며 또 단일공정실험결과로부터 (2)반응의 진행정도에 관한정보를 갖고 있으므로 (1)반응의 진행정도의 역 추정이 가능해진다.

위에서 이미 언급된 바와 같이 순환횟수 2회째부터는 표준용액의 조성이

H₂O/D₂O/HDO의 3성분계로 이루어진다. 이때 D₂O와 H₂간의 반응진행정도는 순수한 D₂O를 사용하였을 때나 3 성분계 혼합물을 사용하였을 경우와 동일하다고 볼 수 있다.

[표 3-14] 물의 조성비 (1W power 사용시)

용액의 종류 \ 조성(%)	D ₂ O / HDO / H ₂ O
원 용액	100 / 0 / 0
표준용액 1	65 / 35 / 0
표준용액 2	42 / 50 / 8
표준용액 3	27 / 53 / 20

예를 들어 1W의 power를 사용하였을 경우 100% D₂O는 정량비의 H₂가스와 반응하여 약 35%의 HDO를 생성하며 이 비율은 D₂O의 조성에 관계없이 일정하다고 볼 수 있다. 또한 첫 번째 만들어진 표준용액은 $\frac{[HDO]}{[D_2O]} = \frac{0.35}{0.65}$ 의 조성비를 갖게 된다. 따라서 HDO가 35%인 (D₂O/HDO)표준용액과 H₂간의 반응에서 생성되는 HDO의 조성비는

$$[HDO]_{\text{표준용액 2}} = [HDO]_{\text{표준용액 1}} + [HDO]_{\text{Rex 2}} - [H_2O]_{\text{Rex 1}}$$

로 나타난다. 35%의 교환정도가 유지된다면 반응(2)에 의하여 생성된 HDO는

$$\begin{aligned} [HDO]_{\text{Rex 2}} &= [D_2O]_{\text{표준용액 1}} \times 0.35 \\ &= 0.65 \times 0.35 \\ &= 0.23 \end{aligned}$$

한 차례의 순환이후 표준용액 2에서의 HDO의 조성비는 [표 3-14]에서 보는바와 같이 50%이므로

$$0.5 = 0.35 + 0.23 - [\text{H}_2\text{O}]_{\text{Rex}1}$$

따라서 반응 (1)에 의하여 생성된 H₂O의 조성은 [H₂O]_{Rex 1} = 0.08 반응이고 (1)에 의하여 감소된 HDO의 양은 따라서 0.08(8%)이 되며 반응(1)의 교환반응진행정도 (CF)는

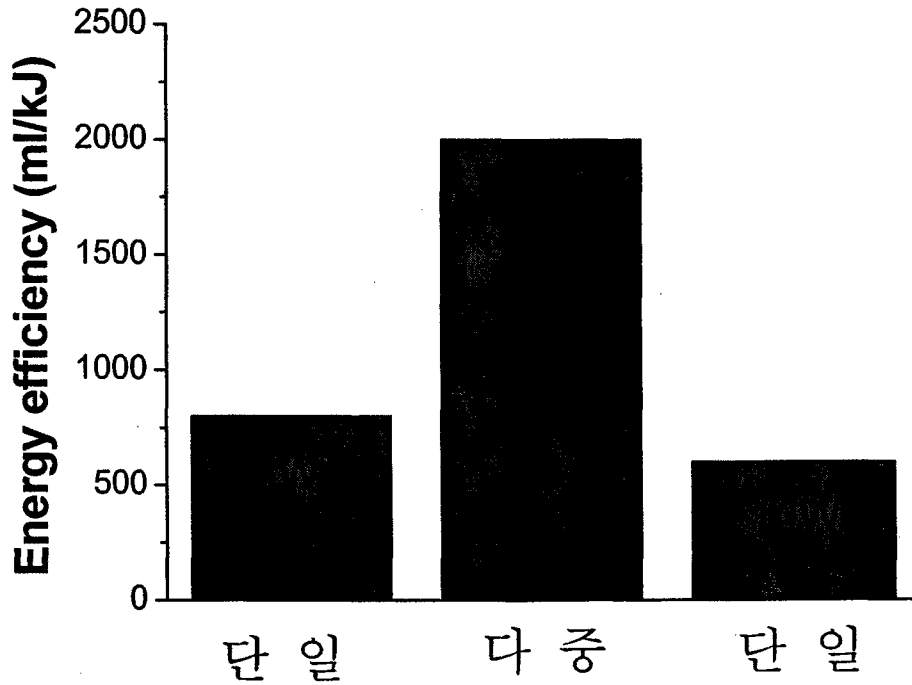
$$\begin{aligned} 0.08 &= [\text{HDO}]_{\text{표준용액 1}} \times \text{CF} \\ &= 0.35 \times \text{CF} \end{aligned}$$

따라서 CF = 0.23이며 표준용액의 HDO가 반응(1)에 의하여 진행되는 정도가 된다. 위의 계산 값을 사용하여 우리는 표준용액 3의 조성비를 계산하고 실험 치와 비교해 보았다.

$$\begin{aligned} [\text{HDO}]_{\text{표준용액 3}} &= [\text{HDO}]_{\text{표준용액 2}} + [\text{HDO}]_{\text{Rex 2}} - [\text{H}_2\text{O}]_{\text{Rex 1}} \\ &= 0.5 + 0.42 \times 0.35 - 0.5 \times 0.23 \\ &= 0.53 \end{aligned}$$

이 값은 표준용액 3의 실험 치(54%)에 매우 근접함을 알 수 있다. 따라서 우리는 위에서 보여준 계산 값 혹은 [그림 3-36]에 보여준 실험 치에 의하여 여러 조성비를 갖는 H₂O/HDO혼합물과 H₂의 교환반응에서 분리계수의 계산이 가능해진다.

순환공정의 에너지효율성을 알아보기 위하여 같은 에너지를 단일방전으로 소모하였을 경우와 순환연속방전으로 다단계로 분산시켰을 경우에너지 효율을 비교해 보았다. 에너지효율의 측정결과를 [그림 3-37]에 나타내었다.



[그림 3-37] 단일방전, 순환연속방전에서의 에너지효율

1W을 5회 순환 연속방전 하였을 경우와 5W를 1회 방전시켰을 경우보다 효율이 두 배 이상 높음을 알 수 있다. 단일방전의 경우 소모된 에너지가 플라즈마 밀도의 증가는 수반하여도 반드시 교환반응의 진행정도의증가로는 반영되지 못하였음을 보여 준다. 따라서 안정한 플라즈마가 지속되는 한 전력(power)을 최소치로 유지하면 에너지효율이 최대가 된다는 지극히 상식적인 결론이지만 교환반응시간을 고려할 때는 power의 증가와 에너지효율 감소라는 대가를 지불하여야 할 것이다.

4. 순환횟수에 따른 분리계수변화

우리는 H₂O/HDO의 혼합물에서 HDO의 조성이 10%에서 1%까지 변하는 표준용액을 준비했다고 가정하고 분리계수(SF)를 구해볼 수 있다[33]. HDO/H₂O 표준용액 + H₂ → H₂O + HD의 반응에서 [HDO]가 10%인 경우는

$$\begin{aligned} SF &= \frac{\frac{[HD]}{[H_2]}}{\frac{[HDO]}{[H_2O]}} = \frac{[H_2O][HD]}{[HDO][H_2]} = \frac{0.9 \times 0.023}{0.077 \times 0.1} \\ &\cong 2.7 \end{aligned}$$

[HDO]가 1%인 경우는

$$\begin{aligned} SF &= \frac{[H_2O][HD]}{[HDO][H_2]} = \frac{0.99 \times 0.0023}{0.0077 \times 0.01} \\ &\cong 29 \end{aligned}$$

위에서 교환반응을 위한 H₂의 양은 HDO의 조성비의 감소에 맞추어 감소했다고 가정하였다.

기존의 촉매방법과 본 연구에서 개발한 플라즈마 방법과의 기술비교를 위해서는 위에 정의된 분리계수와 교환반응진행정도를 우선 두 방법에 동일하게 측정하여야한다. 이때 촉매방법의 촉매column 혹은 체재시간(residence time)과 플라즈마 방법의 반응로의 크기 및 전력 소모 등을 비교하면 그 경제성의 우열이 가려질 것이다. 혹은 두 방법의 경제성을 일정하게 고정시킨 후 (다시 말하여 플라즈마 방법의 소모전기 에너지의 단가에 상응하는 촉매 량을 사용) 교환반응의 진행정도 혹은 분리계수의 비교를 통하여 두 방법의 교환반응 효율성의 비교가 가능해 질 수 있을 것이다.

제 4 장 연구개발 목표 달성도 및 대외 기여도

본 연구에서 제시한 연구목표와 그 핵심내용 및 기여도를 아래에 요약하였다. 목표달성의 가장 큰 핵심 내용은 물과 수소의 혼합가스를 매체로 하였을 때 특히 기체의 압력을 대기압으로 유지시켰을 때 20 l/hr의 유속에서 100ml 정도의 부피를 갖는 반응로에서 0.5W라는 낮은 전력을 소모하면서 지속적인 방전을 성공시켰다는 점이다. 특히 이와같은 방전상태에서 혼합가스는 플라즈마 영역을 통과하면서 거의 순간적으로 열역학 평형값에 매우 근접하는 30% 반응의 진행도를 달성하였다. 순환공정시스템의 구축을 통하여 표준 혼합가스의 제조를 가능케 하였으며 다중 처리방법의 가능성을 입증하였다.

연구목표	연구내용 및 관련연구분야 기술발전 기여도	달성도 (%)
DC방전, RF방전 등을 수행하는 다목적용 플라즈마 반응로 제작	- DC방전, RF방전, AC방전등이 대기압, 대면적에서 가능한 전극구조를 개발하였고 다목적 플라즈마 반응로 및 반응 시스템 완성. - 기존의 축매법과는 전혀 다른 접근방법인 플라즈마 방법의 수소동위원소의 교환반응에의 이용 가능성을 증명함.	100%
분광 측정장치 시스템 구축	- 흐르는 계에서 적외선 분광법 및 발광분자분광법등을 이용하여 0.1초 이내의 시간분해와 0.1cm 오차 이내의 공간 분해등 정밀성을 갖는 분광진단장치 완성. - 분광법을 이용하여 플라즈마를 이용한 수소동위원소교환반응 메커니즘을 정립할 수 있었으며 이를 이용하여 플라즈마에서의 화학반응에 대한 더욱 정밀한 연구가 가능하게 하였다.	100%
물의 분해 반응, H, D 교환반응 속도와 방전형태와의 상관관계 측정	- 방전조건, 전기입력 power등 각종 실험변수와 H, D교환반응효율(단면적)간의 상관관계 정립.	100%
대기압 플라즈마하에서 H, D 교환반응 실험 조건의 최적화	- 미세공동 (micro-hollow) 전극의 전체면적, 미세동공(micro-hole)의 크기 및 밀도, 양극과 음극간에 위치하는 유전체의 종류, 두께, 중수와 수소가스의 유속등의 최적조건 결정. - 최적화조건은 [표 4-1]을 참조.	100%
교환반응을 위한 순환공정 시스템 구축	- 방전후에 반응물의 응축으로부터 중수원자로에서 생성되는 DTO용액의 모사용액에 해당하는 HDO용액의 제조성공. - 응축된 HDO를 재순환 시키는 순환공정에 의하여 에너지효율을 증가시킬 수 있음을 입증.	100%
교환반응 최종 생성물의 분석	- HDO, H ₂ O, D ₂ O농도의 반응로에서 실시간, 공간분해 및 반응완결후의 성분분석에 FT-IR방법적용 가능성 입증.	100%

[표 4-1] 대기압 플라즈마를 이용한 동위원소 교환반응의 최적조건

H ₂ O _{vap} & D ₂ O _{vap} flow rate	250cc/min ±5% (80℃±10%)
H ₂ & D ₂ gas flow rate	100cc/min ±5%
micro-hole size	300μm ±5%
micro-hole의 수	40 ~ 50개 ±10%
power	0.5 ~ 10W ±10% (AC : 60Hz)
유전체	알루미나
유전체 두께	200~ 500μm ±5%
온도	100 ~ 120℃±10%
압력	1atm ±5%

제 5 장 연구개발결과의 활용계획

효율적인 삼중수소 농축에 의한 경제적인 제조방법의 개발은 비단 중수소에 서 삼중수소의 적정농도유지에 관한 응용성뿐만 아니라 핵융합의 원료 및 중성자발 생 및 이를 이용한 동위원소 제조 산업에 긍정적인 효과를 유발할 것으로 예상된다. 수소 생성을 겸비한 차세대 원자로의 개발에서 기존의 전기분해, 열화학 cycle, 촉매 법과는 전혀 다른 고효율이고 단일 공정에 의존하는 경제적인 순수 국내기술 개발의 가능성이 높은 것으로 예상된다.

본 플라즈마 방법의 개발 의미는 크게 두 가지로 본다. 첫째 의미는 삼중수 소를 분리할 수 있는 기존의 방법과는 다른 우리의 독자적인 방법의 제시라는 측면 이다. 다시 말하여 기존 방법에 의한 삼중수소 분리가 선진국들의 기술 견제의 대상 이 될 경우 소규모나마 국내 기술로의 개발 가능성이 있는 원천기술의 소지를 필요 할 것이다. 본 연구를 통하여 우리는 플라즈마 화학방법의 원자력 기초기술로서의 가능성의 제시에 초점을 맞추었다. 이 방법에 근거하여 기존의 촉매법과 비교되는 공정의 개발은 많은 노력과 시간이 필요하며 따라서 현 시점에서는 bench-scale의 장치를 사용하여 설계에 필요한 보다 많은 기본적인 data의 축적이 필요하리라고 본 다. 둘째 의미는 미래 원자력 수소생성의 원천 기술개발에 관한 것이다. 대기압 수증 기를 작동기체로 사용하는 플라즈마 방전 방법의 개발은 고온 원자로의 수소생산 기 술개발에 직접적으로 응용될 수 있으리라 본다. 고온 원자로를 이용한 기존의 수소 제조 방법으로는 고온전기분해나 열화학cycle방법 등이 있으나 에너지 효율 면이나 공정의 복잡성, 대형화 등의 문제 때문에 가까운 시간 내에 실용화되기는 어려운 실 정이다. 본 연구를 통하여 축적된 가장 큰 기술 중의 하나인 물을 매체로 하는 안정 된 플라즈마의 발생은 원자력수소기술개발에 크게 기여할 것으로 예상된다.

제 6 장 연구개발과정에서 수집한 해외 과학기술정보

본 “플라즈마 방법을 이용한 수소동위원소(3중수소) 분리추출방법 개발에 관한 연구”를 통하여 수집한 해외 과학기술정보에는 삼중수소화중수의 교환반응기술, 대기압 glow 방전기술, 플라즈마 화학 기술 등을 들 수 있다.

그 중 삼중수소화 교환반응기술에 대한 기술정보는 참고문헌의 1, 6-14번에 기재되었다. 대기압 glow 방전에 관한기술에 대한정보는 참고문헌 19-27번에 실려 있으며 마지막으로 플라즈마화학 기술에 관한 연구의 정보는 참고문헌 28-32번을 참고하기 바란다.

참 고 문 헌

1. “Handling of Tritium-Bearing Wastes,” IAEA Tech. Rep. 203 (1981)
2. “삼중수소 제거를 위한 초저온 수소동위원소 증류공정 기술개발,” 성 기 응 외, (1995)
3. “효율적인 전자기적 동위원소 분리를 위한 고주파 이온원의 빔 특성 개선 연구,” 황 용 석 외, (2002)
4. “플라즈마 화학기술을 이용한 삼중수소 분리방법 개발,” 이 응 무 외, (1998)
5. “Hydrogen Isotope Exchange Reactions in an Electrical Discharge,” H. J. Kim, Y. D. Park, and W. M. Lee, Plasma Chem. Plasma Process. 20, 259 (2000)
6. “Novel Catalysis for Isotope Exchange between Hydrogen and Ligand Water,” J. P. Butler, J. H. Rolston and W. H. Stevens, in Separation of Hydrogen Isotopes (H. K. Rae ed), ACS Symp. Series No.68, 110 (1978)
7. “Combined Electolysis Catalytic Exchange Proc. For Hydrogen Isotope Separation,” ACS Symp. Series. No. 68 (1978)
8. “Isotope separation,” Stelio Villani, American Nuclear Society (1976)
9. “Nuclear Chemistry Theory and Applications,” G. R. Choppin and J. Rydberg, Pergamon Press (1980)
10. “Safety in Tritium Handling Technology,” F. Mannone, Kluwer Academic Publishers (1993)
11. “Tritium Isotope Separation,” Gheorghe Vasaru, CRC Press (1993)
12. “Tritium Control Tech,” Atomic Energy Commission. Rep WASH-1269 (1973)

13. "Central Tritium Monitor for CANDU," Nuc. Power Nucl. Sci, NS-22 (1975)
14. "Laser-Induced Chemical Processes," V. S. Letokhov, Phys. Today, 33 (1980)
15. "Hydrogen Isotope Exchange Reactions in an Atmospheric Pressure Discharge Utilizing Water as Carrier Gas," I. G. Koo and W. M. Lee, Plasma Chem. Plasma Process, 24, 4 (2004).
16. " Kinetic Processes in Gases and Plasma,," A. R. Hochstin, Acad. Press (1969)
17. " Chemical Reaction in Electrical Discharge," B. D. Blaustein, Adv. In Chem. Ser. Acs (1967)
18. "Industrial plasma engineering vol:1," J. R. Roth, Institute of physics publishing (1995)
19. "Industrial plasma engineering vol:2," J. R. Roth, Institute of physics publishing (2001)
20. "Stable glow plasma at atmospheric pressure," S Kanazawa, M Kogoma, T Moriwaki and S Okazaki, J. Phys. D: Appl. Phys. 838 (1988)
21. "The mechanism of the stabilization of glow plasma at atmospheric pressure," T Yokoyama, M Kogoma, T Moriwaki and S Okazaki, J. Phys. D: Appl. Phys. 1125 (1990)
22. " Atmospheric Pressure plasma processing with microstructure electrodes and microplanar reactors," H. Schlemm, D. Roth, Surf. Coatings Technol. 272 (2001)
23. "Experimental and theoretical study of a glow discharge at atmospheric pressure controlled by dielectric barrier," Francoise Massines, Ahmed Rabehi, Philippe Decomps, Rami Ben Gadri, Pierre Segur, and Christian Mayoux, J. Appl. Phys. 2950 (1998)
24. " The barrier discharge: basic properties and applications to surface treatment," H. -E. Wagner, R. Brandenburg, C. V. Kozlov, A. Sonnenfeld, P. Michel, J. F. Behnke, Vacuum. 417 (2003)
25. " Microhollow cathode discharges," K. H. Schoenbach, R. Verhappen, T. Tessnow, and F. E. Peterkin, Appl. Phys. Lett. 13 (1996)
26. "Direct current high-pressure glow discharges," Robert H. Stark and Karl H. Schoenbach, J. Appl. Phys. 2075 (1999)

27. "Hollow cathode cold atmospheric plasma source with monoatomic and molecular gases," H. Barankova, L. Bardos, Surf. Coatings Technol. 649 (2003)
28. "Effect of water vapor on benzene decomposition using a nonthermal-discharge plasma reactor," A. Ogata, Plasma Chem. Plasma Process, 453 (2000)
29. "Develop of a new dry-desulfurization process by a non-thermal plasma hybrid reactor," Heejoon Kim, Energy & Fuels, 803 (2002)
30. "Emission spectroscopic studies of plasma-induced NO decomposition and water splitting," Jian Luo, J. Phys. Chem. A, 6151 (1999)
31. "The chemistry of dichloromethane destruction in atmospheric-pressure gas stream by a dielectric packed-bed plasma reactor," C. Fitzsimmons, J. Phys. Chem. A, 6032 (2000)
32. "Selective oxidation of methane to methanol and formaldehyde with nitrous oxide in a dielectric-barrier discharge-plasma reactor," H. Matsumoto, J. Phys. Chem. A, 65304 (2001)
33. "화학공학편람," 화학공학편람 편찬위원회, 집문사 (1995)