

## 수증기-수소계에서 중수소교환과정의 반응속도와 총괄물질이동결수

유별, 김증만

위대한 수령 김일성 동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

《원자력을 생산에 받아들이기 위한 연구사업을 전망성있게 진행하며 방사성동위원소와 방사선을 공업과 농촌경리를 비롯한 여러 부문들에 널리 적용하여야 할것입니다.》  
(《김일성전집》 제27권 391페이지)

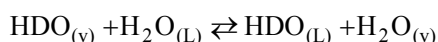
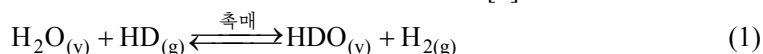
대부분의 중수생산공정은 백금촉매가 존재하는 수증기-수소계에서 진행되는 중수소교환반응에 기초하고있다.[1, 4]

선행연구[1]에서는 촉매결면에서 진행되는 수증기와 수소사이의 중수소교환반응에 대한 운동학연구에 균일계에서 성립하는 반응속도방정식을 아무런 전제조건이 없이 적용함으로써 불균일계에서의 동위원소교환과정을 원만히 설명하지 못하였다.

우리는 촉매결면에서 진행되는 중수소교환과정의 반응속도와 총괄물질이동결수를 해석적으로 결정할수 있는 공식들을 얻기 위한 연구를 하였다.

### 1. 문 제 설 정

물-수소계에서의 중수( $\text{HDO}$ ) 농축과정은 두단계 즉 수증기-수소계에서의 중수소교환단계 및 수증기와 물사이의 중수소교환단계를 거쳐 진행된다.[6]



여기서  $v$ 와  $g$ ,  $L$ 은 각각 증기상과 기체상, 액체상을 표시한다.

선행연구[1]에서는 다음의 반응속도방정식들을 리용하여 수증기-수소계에서 진행되는 중수소교환반응의 운동학을 연구하였다.

$$\frac{dC_{\text{HDO}}}{d\tau} = k(\alpha y - x) \quad (2)$$

$$\frac{dC_{\text{HDO}}}{d\tau} = k[\alpha(1-x)y - x(1-y)] \quad (3)$$

여기서  $C_{\text{HDO}}$ 와  $x$ 는 각각 증기상에서  $\text{HDO}$ 의 물질량농도와 물질량분률,  $y$ 는 기체상에서  $\text{HD}$ 의 물질량분률,  $k$ 는 반응속도상수,  $\alpha$ 는 분리계수,  $\tau$ 는 요소반응시간이다.

화학운동학의 견지에서 볼 때 식 (2)와 (3)은 물질이동저항이 없는 균일계에서 성립된다. 그러므로 물질이동과정에 확산 및 흡착, 중수소교환, 탈착과정들이 진행되는 주어진 불균일반응계에 아무런 전제조건도 없이 이 식들을 적용하는것은 과도한 근사로 된다.

촉매결면에서 진행되는 불균일반응의 특징은 촉매결면근방에서의 물리적과정(반응물들의 촉매결면으로의 확산 및 생성물들의 해당한 상내부으로의 확산)과 촉매결면에서의 화학적과정(흡착, 반응, 탈착)이 밀접히 결합되어 진행되는데 있으므로 두 요소과정들을

함께 고찰하여 반응속도를 결정하여야 한다. 여기서 화학적과정은 촉매결면에서만 진행되므로 물질이동저항의 영향을 받지 않으며 촉매결면에서 성분들의 농도와 반응속도상수만의 함수로 된다.

한편 물리화학에서 논의되고있는 랭뮤어-힌셀우드물림새에서는 촉매결면에서 반응물들의 농도가 흡착등온식으로부터 결정되는 덮임률  $\theta$ 에 대응된다고 보고 운동학적구역에서의 반응속도를 흡착평형상수와 분압들의 함수로 정의하였으며 그것을 반응속도로 단정하였다.[5]

우리는 불균일계에서 화학적과정과 물리적과정이 밀접히 결합되어 진행되기때문에 흡착등온식만으로는 반응물들의 농도를 결정할수 없다는 견해에 기초하여 수증기-수소계에서 진행되는 중수소교환과정을 수력학리론에 기초하여 취급하기로 하였다.

## 2. 방정식계와 풀이절차

촉매가 포함되어있으며 비압축성인 동위원소교환반응계에서 반응물과 생성물은 이동하며 열효과는 없다고 가정하자. 그리고 계에서의 물질변환은 오직 촉매결면 또는 상계면에서만 진행된다고 하자.

이 경우에 성분들의 분포는 다음의 연속방정식과 운동량방정식, 대류확산방정식을 만족시킨다.[2]

$$\begin{aligned} \operatorname{div} \vec{v} &= 0 \\ \frac{\partial \vec{v}}{\partial \tau} + (\vec{v} \cdot \operatorname{grad}) \vec{v} &= -\frac{1}{\rho} \operatorname{grad} P + \nu \Delta \vec{v} + \vec{F} \\ \frac{\partial C_j}{\partial \tau} + (\vec{v} \cdot \operatorname{grad}) C_j &= \operatorname{div}(D_j \operatorname{grad}) C_j \end{aligned} \quad (4)$$

여기서  $\vec{v}$ 와  $\rho$ ,  $\nu$ 는 각각 반응물 또는 생성물의 이동속도와 밀도 및 운동학적점성계수,  $\vec{F}$ 는 단위체적의 반응물 또는 생성물에 작용하는 바깥힘,  $P$ 는 계의 압력,  $C_j$ 와  $D_j$ 는 각각  $j$ 번째 성분의 농도와 확산계수이다.

반응물 또는 생성물의 확산계수가 일정하다고 가정할 때 식 (4)의 경계조건으로는 상내부와 촉매결면에서의 농도구배로 인한 반응물 또는 생성물의 이동속도가 그 결면에서의 확산흐름밀도와 같아지는 조건으로 설정할수 있다. 그러므로 촉매결면에서 진행되는 요소반응들에 대한 질량작용의 법칙이 만족된다면 촉매결면의 법선방향을 반응물 또는 생성물의 확산방향으로 설정한 경우에 제2종경계조건은 다음식으로 주어진다.

$$-D_j \vec{n} \cdot \operatorname{grad} C_j \Big|_{\Sigma} = k \prod_{i=1} (C_{i,m}^s)^{q_{i,m}} - k' \prod_{i=1} (C_{i,p}^s)^{q_{i,p}} = J \quad (5)$$

여기서  $C_{i,m}^s$ 와  $C_{i,p}^s$ 는 각각 촉매결면에서  $i$ 번째 반응물성분과 생성물성분의 농도,  $q_{i,m}$ 과  $q_{i,p}$ 는 각각 주어진 요소반응에서  $i$ 번째 반응물성분과 생성물성분의 반응차수,  $k$ 와  $k'$ 는 각각 정반응 및 역반응의 속도상수,  $J$ 는 촉매결면에서의 요소반응속도,  $\vec{n}$ 는 반응물 또는 생성물확산방향의 단위벡터이며  $\Sigma$ 는 반응면을 의미한다.

일반적으로는 식 (5)를 경계조건으로 가지는 식 (4)의 해석적인 풀이가 존재하지 않지만 단순한 경우에는 준정상근사를 리용하여 다음식으로 표시되는 촉매결면에서의 요소반응속도  $J$ 를 결정할수 있다.

$$J = f(k, k', D_1, D_2, \dots, D_n, C_1^0, C_2^0, \dots, C_n^0, w, \tau)$$

여기서  $C_j^0 (j=1, 2, \dots, n)$  은 각각 성분들의 초기농도,  $n$ 은 성분들의 종수,  $w$ 는 반응물의 체적속도이다.

이 경우에 평균반응속도는 촉매결면에서의 요소반응속도들을 1차원적으로 평균하는 방법으로 얻을수 있다.

$$\bar{J} = \frac{1}{z_0} \int_0^{z_0} J dz$$

여기서  $z_0$  은 특성선의 길이(촉매립자가 구형인 경우에는 직경)이다.

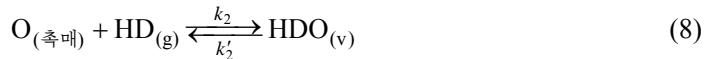
그러므로 촉매의 단위체적당 유효결면적을  $a$ 라고 한다면 시간에 따르는 단위체적당 농도변화로 표시되는 반응속도방정식은 다음과 같이 표시된다.

$$\pm dC_j / d\tau = a \bar{J}(k, k', D_1, D_2, \dots, D_n, C_1^0, C_2^0, \dots, C_n^0, w, \tau) \quad (6)$$

여기서 왼쪽의 부호는 반응물성분인 경우에  $-$ , 생성물성분인 경우에  $+$ (일반적으로 생략됨)이다.

### 3. 수증기-수소계에서의 반응속도방정식과 물질이동결수

반응 (1)의 물질재는 다음과 같다.[3]



이 물질재에 의하면 수증기의 해리로 생성된 산소원자는 촉매결면에 흡착된 상태로 존재하므로 그것을 제외한 4종의 성분들만이 대류흐름에 참가하며 산소원자의 농도는 경계조건에 포함된다.

설정된 문제를 단순하게 취급하기 위하여 증기상과 기체상은 촉매의 미끈한 결면( $y=0$ )에서  $w$ 의 체적속도로 이동한다고 가정하며 흐름방향( $z$ 축방향)에로의 확산이동과 법선방향( $y$ 축방향)에서의 반응속도변화를 무시하자. 그리고 촉매결면에서 일어나는 요소반응 (7)과 (8)의 속도는 질량작용의 법칙을 만족시킨다고 하자.

이 경우에 주어진 반응계에서 4종의 성분들의 분포는 다음의 방정식과 경계조건에 의하여 결정된다.

$$w \frac{\partial C_j}{\partial z} = D_j \frac{\partial^2 C_j}{\partial y^2} \quad (j \text{는 } H_2O, H_2, HD, HDO)$$

$$D_{H_2O} \left( \frac{\partial C_{H_2O}}{\partial y} \right)_{y=0} = k_1 C_{H_2O}^s - k'_1 C_{H_2}^s C_O^s = J_1$$

$$D_{H_2} \left( \frac{\partial C_{H_2}}{\partial y} \right)_{y=0} = -k_1 C_{H_2O}^s + k'_1 C_{H_2}^s C_O^s = -J_1$$

$$D_{HD} \left( \frac{\partial C_{HD}}{\partial y} \right)_{y=0} = k_2 C_{HD}^s C_O^s - k'_2 C_{HDO}^s = J_2$$

$$D_{\text{HDO}} \left( \frac{\partial C_{\text{HDO}}}{\partial y} \right)_{y=0} = -k_2 C_{\text{HD}}^s C_{\text{O}}^s + k_2' C_{\text{HDO}}^s = -J_2$$

$$\partial C_{\text{O}}^s / \partial \tau = k_1 C_{\text{H}_2\text{O}}^s + k_2' C_{\text{HDO}}^s - C_{\text{O}}^s (k_1' C_{\text{H}_2}^s + k_2 C_{\text{HD}}^s) = 0$$

$$C_j = C_j^0 \quad (z=0 \text{ 일 때})$$

여기서  $C_j$ 는 상내부에서 주어진 성분의 농도이며  $J_1$ 과  $J_2$ 는 각각 반응 (7)과 (8)의 속도로서 중간농축구간에서는  $J_1 \approx J_2$ 이다.

준정상근사를 적용하면 반응 (7)의 속도는 다음식으로 표시된다.

$$J_1 = \frac{k_1 k_2 C_{\text{H}_2\text{O}}^0 C_{\text{HD}}^0 - k_1' k_2' C_{\text{H}_2}^0 C_{\text{HDO}}^0}{k_1' C_{\text{H}_2}^0 + k_2 C_{\text{HD}}^0 + \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left[ k_1 k_2 \left( \frac{C_{\text{H}_2\text{O}}^0}{\sqrt{D_{\text{HD}}}} + \frac{C_{\text{HD}}^0}{\sqrt{D_{\text{H}_2\text{O}}}} \right) + k_1' k_2' \left( \frac{C_{\text{H}_2}^0}{\sqrt{D_{\text{HDO}}}} + \frac{C_{\text{HDO}}^0}{\sqrt{D_{\text{H}_2}}} \right) \right] \sqrt{\tau}}$$

그러므로 중간농축구간에서의 1차원적인 평균반응속도는 다음과 같다.

$$\bar{J}_1 = \frac{1}{z_0} \int_0^{z_0} J_1 dz = \frac{k_2' (\alpha C_{\text{H}_2\text{O}}^0 C_{\text{HD}}^0 / C_{\text{H}_2}^0 - C_{\text{HDO}}^0)}{1 + k_2 C_{\text{HD}}^0 / (k_1' C_{\text{H}_2}^0)} \cdot \frac{2}{\beta \sqrt{\theta}} \left[ 1 - \frac{\ln(1 + \beta \sqrt{\theta})}{\beta \sqrt{\theta}} \right] \quad (9)$$

여기서  $\alpha = k_1 k_2 / (k_1' k_2') = K$ ,  $K$ 는 반응평형상수이며

$$\beta = \frac{2}{1 + k_2 C_{\text{HD}}^0 / (k_1' C_{\text{H}_2}^0)} \cdot \frac{k_2'}{\sqrt{\pi}} \left[ \alpha \left( \frac{C_{\text{H}_2\text{O}}^0}{C_{\text{H}_2}^0} \cdot \frac{1}{\sqrt{D_{\text{HD}}}} + \frac{C_{\text{HD}}^0}{C_{\text{H}_2}^0} \cdot \frac{1}{\sqrt{D_{\text{H}_2\text{O}}}} \right) + \left( \frac{1}{\sqrt{D_{\text{HDO}}}} + \frac{C_{\text{HDO}}^0}{C_{\text{H}_2}^0} \cdot \frac{1}{\sqrt{D_{\text{H}_2}}} \right) \right]$$

이다.

이 식은 다음과 같이 쓸수도 있다.

$$\beta = \frac{2}{1 + k_2 y / [k_1' (1 - y)]} \cdot \frac{k_2'}{\sqrt{\pi}} \left[ \alpha \left( \frac{1 - x}{1 - y} \cdot \frac{b}{\sqrt{D_{\text{HD}}}} + \frac{y}{1 - y} \cdot \frac{1}{\sqrt{D_{\text{H}_2\text{O}}}} \right) + \left( \frac{1}{\sqrt{D_{\text{HDO}}}} + \frac{x}{1 - y} \cdot \frac{b}{\sqrt{D_{\text{H}_2}}} \right) \right]$$

여기서  $b = C_{\text{H}_2\text{O}+\text{HDO}}^0 / C_{\text{H}_2+\text{HD}}^0$ 은  $z=0$ 일 때 수증기와 수소의 물질량농도비,  $x$ 와  $y$ 는 각각  $z=0$ 일 때 증기상과 기체상에서 중수소가 포함된 성분의 물질량분률이다.

한편 평형농도  $C_{\text{HDO}}^e$ 는

$$C_{\text{HDO}}^e = \alpha C_{\text{H}_2\text{O}}^0 C_{\text{HD}}^0 / C_{\text{H}_2}^0$$

으로 표시되므로 식 (9)는 중수소교환반응의 운동력

$$C_{\text{HDO}}^e - C_{\text{HDO}}^0 = C_{\text{H}_2\text{O}+\text{HDO}}^0 [\alpha(1 - x)y - x(1 - y)] / (1 - y)$$

에 대응하는 평균반응속도방정식으로 된다.

$$\bar{J}_1 = \frac{k_2'}{1 + k_2 C_{\text{HD}}^0 / (k_1' C_{\text{H}_2}^0)} \cdot \frac{2}{\beta \sqrt{\theta}} \left[ 1 - \frac{\ln(1 + \beta \sqrt{\theta})}{\beta \sqrt{\theta}} \right] (C_{\text{HDO}}^e - C_{\text{HDO}}^0) = k_L (C_{\text{HDO}}^e - C_{\text{HDO}}^0) \quad (10)$$

여기서

$$k_L = \frac{k_2'}{1 + k_2 C_{\text{HD}}^0 / (k_1' C_{\text{H}_2}^0)} \cdot \frac{2}{\beta \sqrt{\theta}} \left[ 1 - \frac{\ln(1 + \beta \sqrt{\theta})}{\beta \sqrt{\theta}} \right]$$

는 평균겉면물질이동계수이다.

식 (6)과 (10)으로부터 단위체적당 시간에 따르는 농도변화로 표시되는 반응속도방정식은 다음과 같다.

$$\frac{dC_{\text{HDO}}}{d\tau} = a \bar{J}_1 = \frac{k'_2}{1 + k_2 C_{\text{HD}}^0 / (k'_1 C_{\text{H}_2}^0)} \cdot \frac{2a}{\beta \sqrt{\theta}} \left[ 1 - \frac{\ln(1 + \beta \sqrt{\theta})}{\beta \sqrt{\theta}} \right] (C_{\text{HDO}}^e - C_{\text{HDO}}^0) \quad (11)$$

따라서 단위체적당 총괄물질이동결수는 다음과 같다.

$$K_x a = \frac{k'_2}{1 + k_2 C_{\text{HD}}^0 / (k'_1 C_{\text{H}_2}^0)} \cdot \frac{2a}{\beta \sqrt{\theta}} \left[ 1 - \frac{\ln(1 + \beta \sqrt{\theta})}{\beta \sqrt{\theta}} \right]$$

식 (11)은 다음과 같이 쓸수도 있다.

$$\frac{dC_{\text{HDO}}}{d\tau} = K_x a \frac{C_{\text{H}_2\text{O}+\text{HDO}}^0}{1-y} [\alpha(1-x)y - x(1-y)]$$

이 식은 선행연구결과(식 (2)와 (3))와 유사하지만 반응속도상수대신에 촉매의 종류와 반응조건에 관계되는 특성량인 단위체적당 총괄물질이동결수로 표시되었다.

## 맺는 말

촉매결면에서 진행되는 요소반응들에 대한 질량작용의 법칙에 의하여 주어지는 반응속도방정식을 제2종경계조건으로 리용하는 방법으로 중수소교환과정의 반응속도와 단위체적당 총괄물질이동결수를 해석적으로 결정할수 있는 공식들을 얻었다.

## 참고 문헌

- [1] В. М. Андреев и др.; Тяжёлые изотопы водорода в ядерной технике, Атомиздат, 338~357, 1987.
- [2] Г. Левич; Физико-химическая гидродинамика, Издательство наука, 130~148, 1959.
- [3] J. Hagen; Industrial Catalysis, Wiley-VCH, 99~113, 2006.
- [4] J. L. Aprea et al.; International Journal of Hydrogen Energy, 27, 741, 2002.
- [5] R. Atkins et al.; Atkins' Physical Chemistry, Oxford University Press, 989~1001, 2002.
- [6] 肖啸庵; 同位素分离, 原子出版社, 231~250, 1999.

주제 109(2020)년 4월 5일 원고접수

## Reaction Rate and Overall Mass Transfer Coefficient of Heavy Hydrogen Exchange Process in the Water Vapor-Hydrogen System

*Yu Pyol, Kim Jung Man*

We found the formulas about the reaction rate and the overall mass transfer coefficient per unit volume of heavy hydrogen exchange process by using the reaction rate equation given by the law of mass action about the elementary reactions being progressed on the surface of catalyst as the second boundary condition.

Keywords: heavy hydrogen, exchange