

월성 삼중수소제거시설의 액상촉매교환탑 설계

Design of the Liquid Phase Catalytic Exchange Column for the Wolsong Tritium Removal Facility

안도희, 백승우, 김광락, 정홍석, 최희주, 김정국, 강희석, 이한수

한국원자력연구소
대전광역시 유성구 덕진동 150

김위수, 송규민

한진 전력연구원
대전광역시 유성구 문지동 103-16

요 약

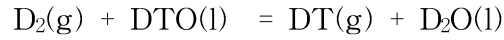
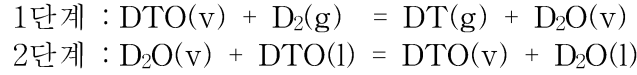
2005년에 건설예정인 월성 원전의 삼중수소제거시설의 전이공정은 국내에서 개발된 소수성 촉매와 다중관형 촉매탑을 이용한 액상촉매교환공정이 채택되었다. 본 연구에서는 액상촉매교환공정의 해석을 위해 수학적 모델을 제시하였으며 변수들간의 관계식을 설정하였다. 이러한 공정해석과 pilot plant 시험 결과들로부터 월성 삼중수소제거시설의 설계요건을 만족시키는 다중관형 촉매탑의 최적설계를 수행하였다.

Abstract

The LPCE (Liquid Phase Catalytic Exchange) process was selected for the transfer process in the (WTRF) Wolsong Tritium Removal Facility that will be installed in 2005. The LPCE process uses the hydrophobic catalyst and multi-layered column which have been developed in Korea. This study suggests a mathematical model and establishes the relations between process variables for the process analysis. The optimal design of the multi-layered column to meet the design requirements of the WTRF was carried out based on the process analysis and pilot plant test results.

1. 서 론

액상촉매교환공정에서는 액상의 삼중수소화 중수 DTO(l)로부터 삼중수소가 기상
의 중수소 DT(g)로 이동되는데, 다음과 같이 두 단계의 반응이 동시에 이루어진다.



다중관형 촉매탑의 한 section은 촉매층과 친수층으로 구성되어 있는데, 1단계 반응은 촉매층에서 2단계 반응은 친수층에서 일어난다[1]. 월성 삼중수소제거시설의 설계요건에 맞는 다중관형 촉매탑의 설계를 위해서는 액상촉매교환공정의 해석은 물론 촉매층과 친수층의 특성 자료가 필수적이다. 액상촉매교환공정의 해석은 안도회 등에 의해 수행된 바가 있으나[2], 친수층의 최대 반응효율을 이론단수가 1일 때의 농도로 가정하였다. 그러나 친수층에서는 증기상과 액상의 유체가 향류로 흐르면서 반응하므로 친수층의 높이가 증가되면 이론단수도 증가한다. 따라서 본 연구의 공정 해석에서는 친수층의 반응 성능을 반응효율 대신 이론단수로 나타내었다. 그리고 pilot plant 시험 등을 통하여 얻은 촉매층과 친수층의 반응 성능 등의 특성 자료를 토대로 다중관형 촉매탑의 설계를 수행하였다.

2. 본 론

2-1. 액상촉매교환공정의 해석

그림 1에 액상촉매교환공정의 흐름도를 나타내었다. 탑 상부에 삼중수소 농도 z_f 의 원료중수를 유량 L_1 으로 공급하고, 탑 하부에 초저온 증류공정의 상부생성물 즉 삼중수소 농도가 x_0 인 중수소를 유량 L_h 로 공급한다. 탑 하부의 saturator에서는 삼중수소 농도가 y_0' 인 포화중수증기가 생성되어 유량 V_2 로 상부 쪽으로 흐르게 되며 삼중수소 농도가 z_0 로 낮아지고 유량이 L_1 인 중수가 생성되어 유출된다. 탑 상부의 냉각기에서는 삼중수소 농도가 y_{n+1} 이고 유량이 V_2 인 포화중수증기가 액화되어 원료중수와 혼합되어 삼중수소 농도가 z_{n+1} 인 중수가 유량 L_2 로 탑 하부로 흘러 내려간다. 그러므로 탑내 액체 유량 L_2 는 원료중수 유량 L_1 과 탑 상부에서 응축된 중수증기 유량 V_2 의 합이다. 탑 상부에서 중수증의 삼중수소가 중수소로 전이되어 삼중수소 농도가 x_{n+1} 로 높아지고 유량이 L_h 인 중수소가 유출되어 초저온 증류탑의 원료로 공급된다.

n번째 section의 촉매층 효율 η_c 와 수증기와 중수소간의 분리계수 α_g 는

$$\eta_c = (y_n - y_{n-1}') / (y_{ne} - y_{n-1}') = (x_{n-1} - x_n) / (x_{n-1} - x_{ne}) \quad (1)$$

로 정의된다. 여기서, y_{ne} , x_{ne} 는 반응이 평형에 도달했을 때의 수증기와 중수소중의 중수소농도이다.

물과 수증기간의 분리계수를 α_g 라고 할 때, 삼중수소 농도가 낮은 경우

$$\alpha_g = y_{ne} / x_{ne} \quad (2)$$

이다. 식 (1)과 (2)로부터

$$y_n = \alpha_g x_n + (1 - \eta_c)(y_{n-1}' - \alpha_g x_{n-1}) \quad (3)$$

축매층에서의 삼중수소 물질수지로부터

$$y_n = \gamma_g(x_{n-1} - x_n) + y_{n-1}' \quad (4)$$

$$x_n = x_{n-1} - \frac{1}{\gamma_g}(y_n - y_{n-1}') \quad (5)$$

여기서, $\gamma_g = L_h / V_2 = P_{D2} / P_{D2O}$ 로 중수소와 중수증기의 분압비로 정의된다. 액상축매교환공정에서는 중수소가 L_h 의 유량으로 계통압력 P_{sys} (kPa)의 saturator에 주입되고, 순환하는 중수에 의해 온도 T(K)로 포화되므로 $P_{sys} = P_{D2} + P_{D2O}$ 이다. 따라서

$$\gamma_g = L_h / V_2 = (P_{sys} - P_{D2O}) / P_{D2O} \quad (6)$$

로 표시할 수 있다. 중수의 분압 P_{D2O} (kPa)는 온도 T(K)만의 함수로 다음의 회귀식을 사용하였다. 즉 중수증기 유량은 saturator의 평형온도와 압력에 의해 결정된다.

$$P_{D2O} = 10^{[7.01448 - (1544.32 + 124209/T)/T]} \quad (7)$$

식(3)과 (4)로부터 n번째 section의 축매층에서 반응 후 떠나는 중수소흐름의 삼중수소 농도 x_n 은

$$x_n = \left(1 - \frac{\eta_c \alpha_g}{\alpha_g + \gamma_g}\right) x_{n-1} + \left(\frac{\eta_c}{\alpha_g + \gamma_g}\right) y_{n-1}' \quad (8)$$

식(4)에서 제 n단의 축매층에서 반응 후 떠나는 중수증기중의 삼중수소 농도 y_n 은

$$y_n = \left(\frac{\alpha_g \gamma_g \eta_c}{\gamma_g + \alpha_g}\right) x_{n-1} + \left(1 - \frac{\gamma_g \eta_c}{\alpha_g + \gamma_g}\right) y_{n-1}' \quad (9)$$

로 표시된다.

친수층의 성능은 number of theoretical stages 즉 N_s 로 표시하였다. 친수층의 하부로 들어가는 중수증기중의 삼중수소 농도를 y_b , 상부로 나가는 그것을 y_a 라고 할 때, 친수층의 이론단수 N_s 는 LPCE 공정과 같이 조작선과 평형선이 직선으로 가정할 수 있는 경우 다음 식과 같이 표시할 수 있다.

$$\frac{y_b - y_a}{y_b - y_a^*} = \frac{(L/mV) - (L/mV)^{N_s+1}}{1 - (L/mV)^{N_s+1}} \quad (10)$$

여기서 L 과 V 는 액상과 증기상 흐름의 몰 유량, m 은 평형선의 기울기이고, y_a^* 와 y_b^* 는 중수와 기액평형을 이루는 중수 증기상의 삼중수소 농도이다.

그림 1의 n 번째 section에서 물과 수증기와의 반응 후의 평형 중수소농도를 각각 z_{ne}, y_{ne}' 라 하고, 물과 수증기간의 분리계수를 α_v 라고 할 때, 삼중수소 농도가 낮은 경우

$$\alpha_v = z_{ne}/y_{ne}' = 1/m \quad (11)$$

로 표시할 수 있다. 친수층내 액상과 증기상 흐름의 몰 유량비 $\gamma_l = V_2/L_2$ 이므로 식 (10)은 다음과 같이 표시된다.

$$\frac{y_n - y_n'}{y_n - z_{n+1}/\alpha_v} = \frac{1 - \alpha_v/\gamma_l}{1 - (\alpha_v/\gamma_l)^{N_s+1}} \quad (12)$$

친수층의 삼중수소 물질수지로부터 y_n' 을 구하면 다음과 같다.

$$y_n' = y_n - \frac{1}{\gamma_l}(z_n - z_{n+1}) \quad (13)$$

한편, 분리계수는 다음과 같이 온도 $T(K)$ 만의 함수이다[3].

$$\begin{aligned} \alpha_v &= \exp\left[0.066076 - \frac{61.03}{T} + \frac{14198.4}{T^2}\right] \\ \alpha_g &= \alpha/\alpha_v \\ \alpha &= \exp\left[0.838 - \frac{737.3}{T} + \frac{291250}{T^2} - \frac{3.1806 \times 10^7}{T^3} + \frac{5.0868 \times 10^8}{T^4}\right] \end{aligned} \quad (14)$$

식 (8, 9, 12, 13)을 살펴보면, x_{n-1}, y_{i-1}', z_n 이 주어질 경우 식(8)에서 x_n , 식(9)에서 y_n 이 구해지며, 식(12)와 (13)의 연립방정식을 풀면 z_{n+1} 과 y_n' 을 구할 수 있다. 따라서 탑 하부의 농도들이 주어질 때, 순차적으로 계산하면 탑 상부의 농도들을 계산할 수 있다.

탑 하부 saturator내 중수중의 삼중수소 농도 z_0 , 탑 상부로 들어가는 원료중수중의 삼중수소 농도 z_f , CD공정의 DF factor ($DF = x_{n+1}/x_0$), 온도, 유량, 압력, 촉매층 효율과 친수층의 N_s 가 주어졌을 때, 촉매탑의 높이를 결정하는 총 section의 수를 구하는 과정은 다음과 같다.

a) y_0' 와 z_1 의 계산 : 탑하부의 saturator에서 포화되는 중수증기중의 삼중수소 농도 y_0' 는 z_0 와 평형관계에 있으므로 $y_0' = z_0/\alpha_v$ 이다. 액상과 증기상의 물질수지식에 의해 z_1 은 다음과 같이 구한다.

$$z_1 = \frac{L_1 \cdot z_0 + V_2 \cdot y_0'}{L_2} \quad (15)$$

b) x_0 를 가정 : CD로부터 탑 하부로 들어오는 중수소중의 삼중수소 농도 x_0 를 적절히 가정한다. 첫번째 section의 촉매층에서 중수증기중의 삼중수소가 중수소 흐름으로 전이되기 위해서는 $x_0 < y_0' / \alpha_g = y_0' / \alpha_v / \alpha_g$ 이어야 한다.

c) 식 (8, 9, 12, 13)을 이용하여, x_1, y_1, z_2, y_1' 을 구한다. 이 과정을 n번째 section까지 반복하면 $x_{n+1}, y_{n+1}, z_{n+1}, y_n'$ 을 계산할 수 있다.

d) 이 때 구한 x_{n+1} 은 CD공정의 DF factor ($DF = x_{n+1}/x_0$)를 만족하여야 하므로 x_0 를 다시 가정하고 b), c), d)의 과정을 반복하여 $|x_{n+1} - x_0 \cdot DF| \leq \epsilon$ 이 만족할 때까지 trial and error method를 이용하여 $x_{n+1}, y_{n+1}, z_{n+1}, y_n'$ 을 구한다.

e) 탑 상부로 유출되는 중수증기는 응축되어 다시 주입된다. 이 때의 물질수지식으로 부터 원료중수중의 삼중수소 농도 z_f 는 다음과 같이 계산될 수 있다.

$$z_{f, cal} = \frac{L_2 \cdot z_{n+1} + V_2 \cdot y_{n+1}'}{L_1} \quad (16)$$

f) Section n이 증가함에 따라 $z_{f, cal}$ 은 증가하므로 $z_{f, cal} \geq z_f$ 가 되었을 때의 n 값이 총 section의 수가 된다.

2-2. WTRF의 설계요건

액상촉매교환탑과 관련된 WTRF의 설계요건은 다음과 같다.

- o D₂O feed flow rate : 100 kg/hr = 1.389 moles/s
- o D₂ flow rate : 2.778 moles/s
- o D₂O feed중의 삼중수소 농도 : 10 Ci/kg-D₂O
- o 탈삼중수소화된 D₂O product중의 삼중수소 농도 : 0.286 Ci/kg-D₂O
- o Cryogenic distillation 공정의 decontamination factor : 50

원료 중수의 유량은 탑 상부에서 응축되어 순환되는 중수증기의 유량은 고려하지 않은 것이므로 탑내 중수의 유량은 1.389 moles/s보다 크다. LPCE 공정의 decontamination factor는 원료와 생성 중수중의 삼중수소 농도비로 정의되므로 $10/0.286 = 35$ 이다. 탑내 중수소의 유량은 원료 중수의 2배이며, 탑 상부로 나가는 중수소중의 삼중수소는 CD 공정에서 제거된 후 탑 하부로 순환되는데 삼중수소의 농도비가 50임을 의미한다.

2-3. 공정 해석 결과

촉매탑의 설계시 한 section의 높이가 일정하다고 가정할 때, 촉매탑의 높이 즉

총 section의 수에 영향을 끼치는 중요한 인자들은 다음과 같다.

- 1) 촉매탑의 DF (원료중수와 생성중수중의 삼중수소 농도비, $z_f/z_0 = 35$)
- 2) 기액 유량비 (중수소와 원료중수의 몰유량비, $L_n/L_1 = 2.0$)
- 3) CD공정의 DF ($x_{n+1}/x_0 = 50$)
- 4) Saturator의 평형압력 ($P_{sys} = 1.3 \text{ atm}$)
- 5) 촉매탑의 온도 (T)
- 6) 친수층의 이론단수(N_s)
- 7) 촉매층의 효율 (η_c)

이중 1-3)은 WTRF의 설계 요건으로 고정된 변수이고, 4)의 saturator 평형압력은 촉매탑 전체의 압력손실에 좌우되는 값인데, 절대압력으로 약 1.3 atm으로 가정하였다. 탑 하부에 설치된 Saturator 압력이 낮을수록 같은 온도에서 증기의 유량도 증가하고 중수의 누출 위험성도 적어지는 장점이 있으나 탑 전체의 압력손실보다 커야한다. Saturator의 압력이 1.3 atm이고 온도가 70°C인 경우 중수 증기의 유량은 약 0.777 mole/s이며, 탑내 중수 유량은 약 156 kg/hr이다.

촉매탑의 온도, 친수층의 이론단수와 촉매층의 효율이 총 section의 수에 미치는 영향을 다음과 같은 가정 하에서 파악하였다.

- o 탑의 온도는 saturator의 온도와 같이 일정하다.
- o 증기 유량은 탑의 높이에 관계없이 일정하다.
- o 친수층의 이론단수와 촉매층의 효율은 온도와 압력에 관계없이 일정하다.

친수층의 이론단수 N_s 가 일정할 때, 촉매탑의 온도와 촉매층의 효율에 따른 총 section의 수를 구하였는데, 그림 2와 3에 친수층의 이론단수가 각각 2와 1인 경우를 도시하였다. 친수층의 이론단수가 2인 경우 그림 2에 나타난 바와 같이 온도가 60에서 90°C로 증가함에 따라 총 section의 수는 촉매층의 효율과 관계없이 60~70°C에서는 크게 감소하다가 80°C 이상에서는 조금씩 감소하고 있음을 알 수 있다. 반면에, 친수층의 이론단수가 1인 경우에는 그림 3에 나타난 바와 같이 온도가 60에서 90°C로 증가함에 따라 총 section의 수는 촉매층의 효율과 관계없이 감소하다가 다시 증가하는데, 약 85°C 부근에서 최소를 나타내고 있다. 이러한 결과들은 온도의 증가에 따라 분리계수가 감소하고 중수의 증기압에 좌우되는 증기의 유량이 증가하기 때문이다. 85°C보다 낮은 범위에서 온도가 증가하면 총 section의 수는 감소하지만, 증기의 유량이 증가되므로 탑 상부 응축기와 가열기의 용량이 증가되어야 함은 물론 유속 증가로 인한 친수층의 이론단수 N_s 가 작아지는 단점이 있다.

친수층의 교환반응 성능은 이론단수 N_s 로 표시할 수 있다. 그림 1의 n 번째 section에서 증기상과 접촉 후 친수층 아래로 떨어지는 중수중의 삼중수소 농도 z_n 와 액상과 접촉 후 친수층 위로 나가는 증기중의 삼중수소 농도 y_n' 이 평형에 도달하였을 때 친수층의 이론단수가 1로 정의된다. 이론단수가 무한대인 경우는 z_{n+1} 과 y_n' 이 평형에 도달한 경우로 친수층을 떠나는 중수소중의 삼중수소 농도가 한계치까지 증가하여 친수층으로 들어오는 중수중의 삼중수소 농도와 평형에 이르게 된다. 즉 친수층의 이론단수 N_s 가 증가함에 따라 총 section의 수는 감소할 것으로 예상된다. 그림 4에 촉매탑의 온도가 70°C일 때, 친수층의 이론단수 N_s 와 촉매

층의 효율 η_c 에 따른 총 section의 수를 도출하였다. 그림에 나타난 바와 같이 촉매층의 효율과 관계없이 친수층의 이론단수가 증가함에 따라 총 section의 수는 감소하는 데, 그 감소율은 작아지고 있음을 알 수 있다. 즉, 촉매층의 효율이 0.9인 경우 친수층의 이론단수가 1, 2, 3, 4로 증가함에 따라 총 section의 수는 각각 53, 41, 38, 37로 감소한다. 한편 친수층의 이론단수 증가에 따른 총 section 수의 감소율은 촉매층의 효율이 클수록 약간 커지는 경향이 있다.

2-4. 액상촉매교환탑의 설계

액상촉매교환탑의 설계에 있어서 WTRF 건물의 규모에 가장 큰 영향을 미치는 인자는 탑의 높이이다. 촉매탑의 높이는 다중관형 촉매탑의 경우 대략적으로 한 section 높이와 총 section 수의 곱으로 결정된다.

WTRF 설계요건을 만족하는 총 section의 수는 그림 4에 나타난 바와 같이 설계 변수들인 촉매탑 온도, 친수층의 이론단수와 촉매층의 효율이 클수록 작아진다. 그러나 촉매탑의 온도가 증가하면 탑 내 증기의 유량이 급격히 증가되므로 탑 하부의 heater와 탑 상부의 cooler 용량이 커짐은 물론 다섯 개의 section으로 구성된 pilot plant 시험 결과 70°C 이상의 온도에서는 온도와 유량 등의 변수 제어에 어려움이 발생하였다. 따라서 촉매탑의 설계온도를 제어측면에서 최대인 70°C로 선정하였다. 그리고, 중수소와 물과의 중수소 교환반응에 대한 pilot plant 시험 결과 여러 가지 운전조건에서도 10cm 높이의 촉매층 효율은 0.9 이상으로 측정되었으므로 설계 효율을 0.9로 선정하였다.

한 section의 높이는 그림 5의 다중관형 촉매탑의 내부구조에 도시한 바와 같이 촉매층의 높이와는 상관없이 액체 수집기, 액체 분배기와 packing 높이의 합으로 결정된다. 여기서 액체 수집기와 액체분배기의 높이는 WTRF 설계요건과 같은 일정한 유체 흐름조건에서는 동일하다. 친수층의 형태는 16cm의 단위 packing을 여러 개 쌓는 방식인데, 친수층의 이론단수는 촉매탑의 운전조건에서 단위 packing 당 1이라고 알려져 있다. 친수층의 이론단수는 packing의 높이에 비례하므로 친수층의 이론단수를 증가시키기 위해서는 한 section의 높이가 증가한다. 그러나 그림 4에 나타난 바와 같이 이론단수가 증가함에 따라 총 section 수는 감소하며, 그 감소율은 이론단수가 2일 때 최대이므로 친수층의 이론단수를 2로 설계하였다. 이 경우 친수층에는 32cm의 packing이 채워지며, 이 때 한 section의 높이는 60cm로 예측된다.

월성 삼중수소제거시설의 설계요건을 만족시키는 다중관형 촉매탑의 설계변수는 촉매탑의 온도 70°C, 친수층의 이론단수 2, 촉매층의 효율 0.9이며, 이 때 총 section의 수는 41이다. Pilot plant의 시험은 중수소와 물간의 중수소 교환반응이고, WTRF의 LPCE 공정은 DTO와 중수간의 삼중수소 교환반응이므로 불확실성에 대한 20%의 safety factor를 고려하여 총 section의 수를 50으로 최종 결정하였다. 이 때 다중관형 촉매탑의 높이는 약 30m로 예상된다.

3. 결론

월성 삼중수소제거시설의 액상촉매교환탑은 100kg/h의 삼중수소화 중수를 중수소와 반응하여 삼중수소 농도를 1/35로 감소시키기 위한 장치이다. 액상촉매교환공정의 해석과 pilot plant 시험 결과들로부터 월성 삼중수소제거시설의 설계요건을 만족시키는 다중관형 촉매탑의 설계를 수행하였다. 촉매탑은 50개의 section으로 구성되고, 총 높이는 약 30m이다. 한 section 내 친수층의 이론단수는 2, 촉매층의 효율

은 0.9이며, 촉매탑의 운전온도는 온도 70℃이다.

참고문헌

- [1] 손순환 등, “수소와 물 사이의 수소동위원소 교환반응용 다중관형 촉매탑”, 1998년 특허출원 제 13918호
- [2] 안도희 등, “월성의 삼중수소 제거시설을 위한 액상촉매교환공정의 해석”, 한국공업화학회 추계학술대회, Vol.1, No.2, pp.706-709 (1997)
- [3] 손순환 등, “삼중수소 제거기술 개발(I) 제1단계”, TR.96NJ18.J1998.45, 전력연구원 (1998)

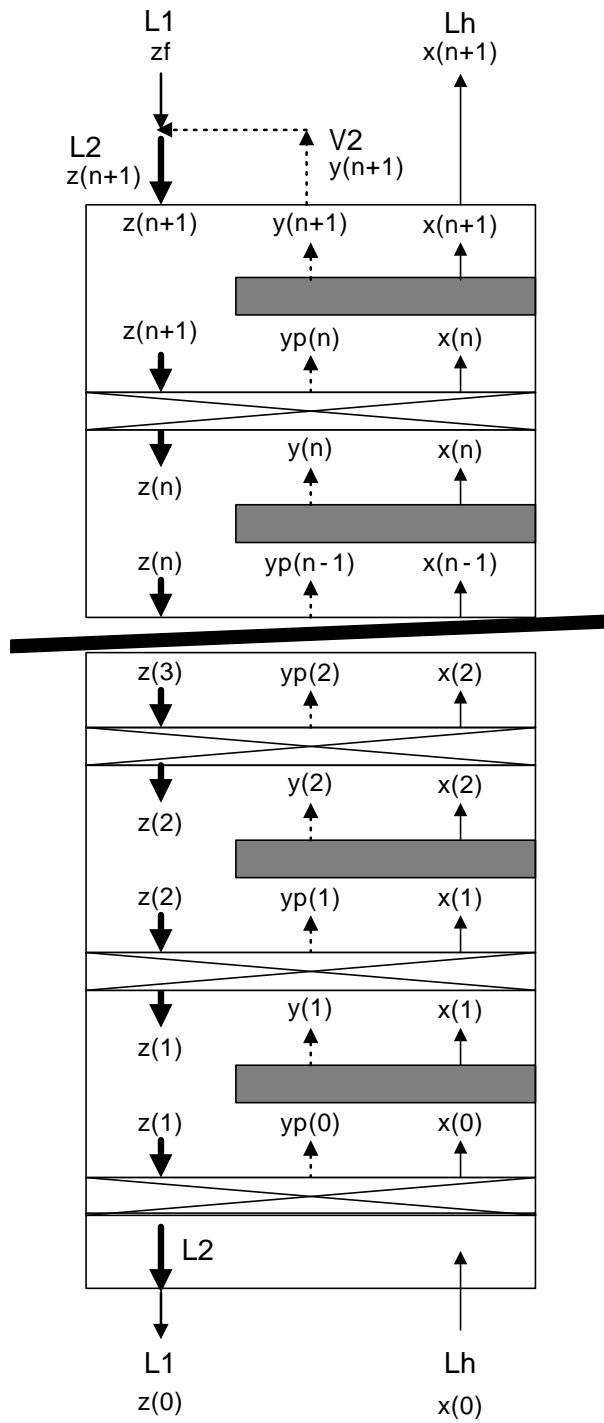


그림 1. 액상축매교환공정의 흐름도

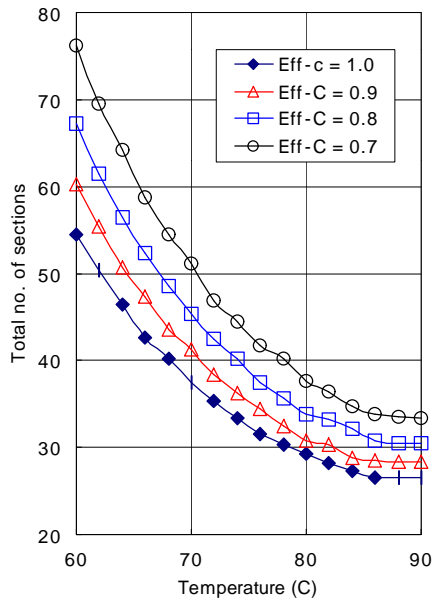


그림 2. 축매탑의 온도와 축매층의 효율에 따른 총 section의 수 (친수층의 이론단수는 2)

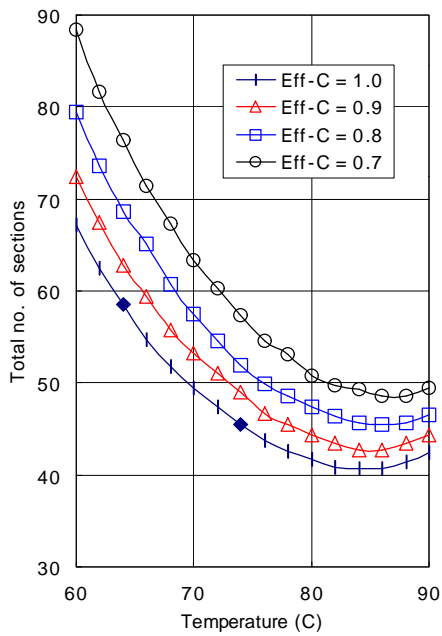


그림 3. 축매탑의 온도와 축매층의 효율에 따른 총 section의 수 (친수층의 이론단수는 1)

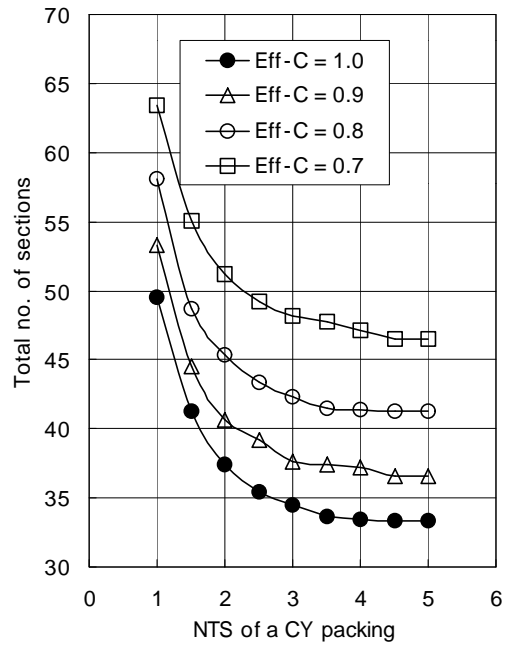


그림 4. 친수층의 이론단수와 촉매층의 효율에 따른 총 section 수의 변화 (촉매탑의 온도는 70°C)

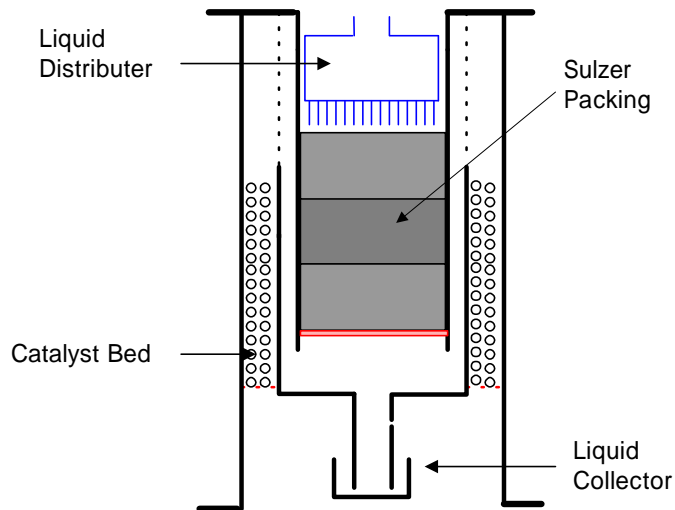


그림 5. 다중관형 촉매탑의 내부구조