

트리튬 분리 고정화 요소기술 연구

A Study on the Separation and Immobilization of Tritium

정흥석, 이한수, 김광락, 강희석, 백승우, 이성호, 박종민, 안도희

한국원자력연구소
대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

중수로형 원자로에서 생성되는 트리튬의 분리 고정화를 위한 요소 기술을 개발하였다. 촉매교환 공정에 있어서, 소수성 촉매와 친수성 충전물의 혼합층으로 구성된 트리클 베드는 향류흐름형으로 운전된다. 이때는 물이 직접 촉매와 접촉하게 되므로 촉매의 활성 저하가능성이 중요하다. 따라서 본 연구에서는 백금 담지 촉매를 제조하여, 80시간에 걸쳐 성능 변화를 관찰하였다. 연속적인 액상촉매교환반응에도 불구하고 촉매탑의 성능이 저하되지 않았다. 트리튬 분리를 위한 초저온 증류공정의 전산 모사 프로그램을 개발하였다. 본 프로그램은 정밀 계산기법을 이용하여 증류탑 내의 수소동위원소의 조성분포에 미치는 설계 및 운전변수의 영향을 예측할 수 있는 용도로 개발되었다. 물질수지식들은 안정된 수렴을 확보하는 임폴리시트 스킴인 Quasi-Newton 계산기법을 이용하여 조성 및 온도를 구하고, 각 이론단에서 엔탈피 수지식을 이용하여 액상 유량들을 계산할 수 있었다. 핵연료 제조공정의 부산물로 생성되는 지르칼로이를 사용하여 고정화 반응의 특성을 연구하였다. 지르칼로이를 활성화 전처리한 후, 43기압의 수소를 수초만에 고정화시킬 수 있었다.

Abstract

The control of tritium is of increasing concern to the nuclear power plants. A very effective method for control of tritium in reactor systems is to separate the tritium and to immobilize it. In this study, a liquid phase Pt/SDBC catalyst was prepared for the hydrogen isotope exchange reaction. The catalyst has proven very effective for the hydrogen - liquid water exchange reaction. A rigorous computer simulation program was also prepared for the determination of the isotopic composition profile in a cryogenic distillation column. The final step of the tritium treatment process is the immobilization. Activated zircaloy scraps have proven very effective for the immobilization reaction.

1. 서론

중수로형 원자로에서 트리튬은 주로 중수 중의 중수소와 중성자와의 반응에 의해 트리튬 산화물 형태(DTO)로 생성되며, 그 생성속도는 자연붕괴 등의 소멸속도보다 상대적으로 크므로 발전소 가동년수가 증가함에 따라 계통중수 중의 트리튬 농도는 증가한다. 삼중수소화 중수로부터 트리튬을 분리하여, 중수는 원자로로 순환하고 트리튬은 고정화 시키는 공정은 크게 세 단계로 구성되어 있다. 먼저 트리튬을 산화물 형태에서 기체상(DT)으로 전이시키는 촉매화학교환공정, 이어서 중수소와 트리튬 혼합기체(D₂/DT)로부터 트리튬을 분리시키는 초저온 증류공정과 마지막으로 농축된 기체상의 트리튬(T₂)을 안정한 금속트리타이드로 고정화하는 트리튬 취급공정이 그것이다. 이 공정의 기술적인 특징은 중수 중에 산화물 형태로 존재하는 트리튬을 기체상의 트리튬으로 전이시키고 농축하여 저장하는 것이다. 이는 기체상의 트리튬이 산화물 형태에 비해 방사선 위험도가 1/10,000 이하인 안전성을 고려한 것이다. 트리튬에서 방출되는 베타선은 에너지가 낮아 외부 피폭은 문제가 되지 않지만, 신체 내로 흡수되면 방사선 장애를 일으킬 수 있다. 트리튬에 의한 피폭으로부터 작업자, 주변 환경 및 주민을 보호하기 위해서는 가능한 한 트리튬 농도와 환경 방출량을 최소화할 필요가 있으므로 트리튬 분리 및 고정화 연구가 수행되고 있는 것이다.

2. 트리튬 분리 촉매반응

촉매교환공정에 있어서, 소수성 촉매와 친수성 충전물의 혼합층으로 구성된 트리클 베드 형태의 다단탑은 상부로부터 액상 물이 흘러내리고 수증기에 포화된 수소가 혼합층 상부로 올라가는 향류흐름형으로 운전된다. 이때는 물이 직접 촉매와 접촉하게 되므로 촉매의 활성 저하가능성이 중요하다. 따라서 본 연구에서는 백금 담지 스티렌 디비닐 벤젠 촉매를 제조하여, 80시간에 걸쳐 성능 변화를 관찰하였다. 본 연구에서 개발된 소수성 촉매의 실용화를 위해서 trickle bed 형태의 촉매교환탑에서 중수흐름과 수소흐름간의 중수소교환반응에 대한 촉매층의 활성을 측정하였다. 0.8wt% Pt/SDBC 촉매와 촉매작용을 하지 않는 친수성 충전물 (wire-mesh rings, double wound, 3x3mm, Normschliff Gerätebau-Wertheim)을 부피비로 50% 혼합한 다단탑에 대하여 성능 실험을 수행하였다.

촉매 활성을 측정하기 위한 실험장치는 안도희 등[1]이 사용한 것과 같은 것을 사용하였다. 실험장치는 내경 29mm의 촉매탑, 친수성 충전물인 Berl saddle이 채워져 있는 내경 64mm와 높이 1200mm의 포화기, 중수와 수소 공급장치, 중수소 농도 분석을 위한 시료채취장치와 온도조절장치들로 구성되어 있다. 천연수소는 항온조에 의해 촉매탑의 온도보다 2℃정도 높게 가열되어 포화기 하부로 주입되는데 유량은 mass flow controller에 의해 시스템의 압력변동에 관계없이 일정하게 유지된다. 포화기는 water jacket에 의해 천연수소와 같이 촉매탑의 온도보다 2℃정도 높게 유지된다. 촉매탑 상부의 중수흐름은 항온조에 의해 촉매탑의 온도(45℃)로 가열되어 주입되는데, 상부로 흐르는 중수증기로 포화된 수소흐름과 향류로 내려가면서 촉매탑에서 중수소교환반응이 일어난다. 반응 후 촉매탑 상부로 나가는 수소흐름중의 일부는 dry ice trap에서 수분이 제거된 후 중수소의 농도 분석을 위해 GC (Gas Chromatograph)로 주입된다.

상세한 실험조건을 그림 1에 나타내었다. 수소흐름의 유량을 제외한 모든 변수 즉 촉매탑의 dimension과 온도, 탑상부 중수흐름의 유량과 중수소 농도, 탑하부 수소흐름의 중수소 농도를 일정하게 유지하였다. 3.6 D-mole%인 중수와 천연수소간의 수소교환반응 활성을 측정하였다. 반응 온도는 45°C, 그리고 중수흐름의 유량은 0.012mol/s로 일정하게 하여 실험하였다.

반응 시간에 따른 촉매탑의 성능 변화를 조사하기 위하여 백금 촉매에 친수성의 wire-mesh ring을 부피비로 50% 혼합한 촉매탑을 대상으로 3일간 반응실험을 수행하였다. 수소유속은 0.33m/s이고 반응시간에 따른 탑상부 수소흐름의 중수소 농도의 변화를 그림 2에 나타내었다. 3일간의 연속적인 액상촉매교환반응에도 불구하고 촉매탑의 성능이 저하되지 않음을 알 수 있었다.

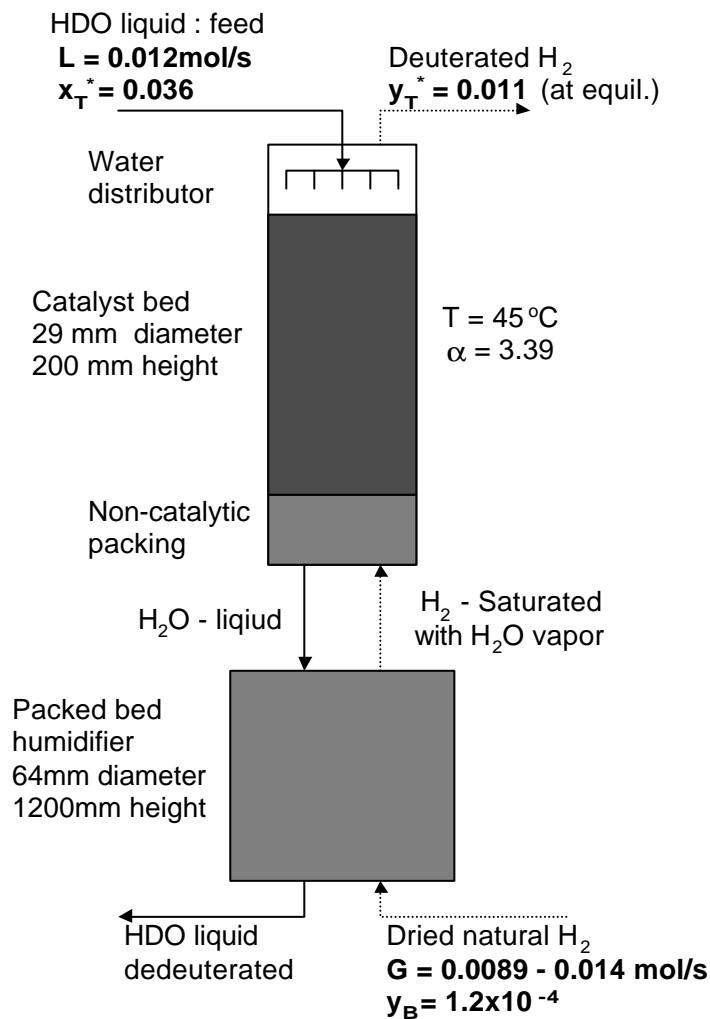


그림 1. 촉매탑 성능실험 조건

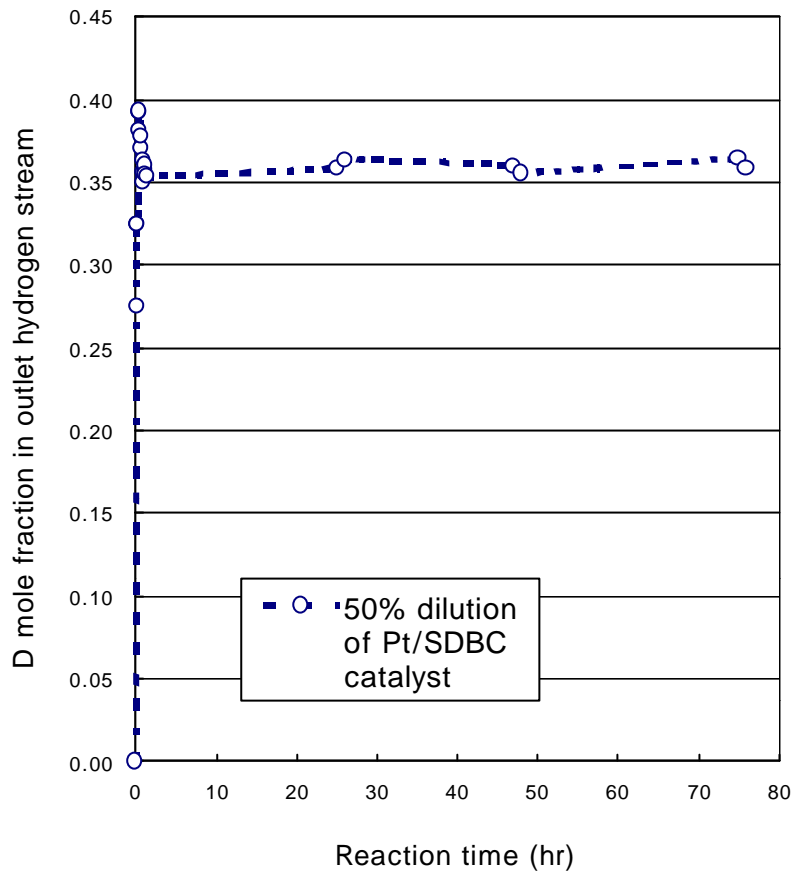


그림 2. 반응시간에 따른 탑상부 수소흐름중의 중수소 농도 변화

3. 초저온공정 전산모사

트리튬 분리를 위한 초저온 증류공정의 전산 모사 프로그램을 개발하였다. 본 프로그램은 정밀 계산기법(rigorous method)을 이용하여 증류탑 내의 수소동위원소의 조성분포에 미치는 설계 및 운전변수의 영향을 예측할 수 있는 용도로 개발되었다. 이 모델은 초저온 증류분리탑 내의 정상상태 운전변수, 열수지 예측, 분리탑 성능평가 또는 최적운전 가이드라인 제시 등에 활용할 수 있는 장점이 있다. 프로그램의 내용은 주어진 이론단 전후의 물질수지는 총체적으로 삼각 선형 대수식으로 표현되어 독립변수인 증류탑내의 액상 조성들을 구할 수 있고, 이들은 다시 조성의 합관계식에 의해 연립 비선형 대수식으로 표현된다. 이 대수식들은 안정된 수렴을 확보하는 임플리시트 스킴인 Quasi-Newton 계산기법(일명: Broyden 방법)을 이용하여 조성 및 온도를 구하고, 각 이론단에서 엔탈피 수지식을 이용하여 액상 유량들을 계산할 수 있다. 이 과정들을 다시 비이상 용액의 라울법칙 편차계수(Raoult's law deviation coefficient)를 고려한 반복계산으로 내부 조성변수들을 최종적으로 구하는 알고리즘으로 구성되어 있다. 정상상태 운전에서는 표 1과 같은 입력조건에서 그림 3과 같은 내부 액상 조성분포를 나타낸다.

표 1. 초저온 증류 공정 입력 자료

Parameters		Values
Flow rate of feed stream (g-mol/h)		100
Temperature of feed stream (K)		24.3
Composition of feed stream (mole fraction)	H ₂	0.1354E-03
	HD	0.1044E-01
	HT	0.9292E-02
	D ₂	0.2476E+00
	DT	0.4844E+00
	T ₂	0.2481E+00
Number of total theoretical stages		30
Feed location		15
Reflux ratio		10
Operating pressure (atm.)		1
Condenser type		Total condenser

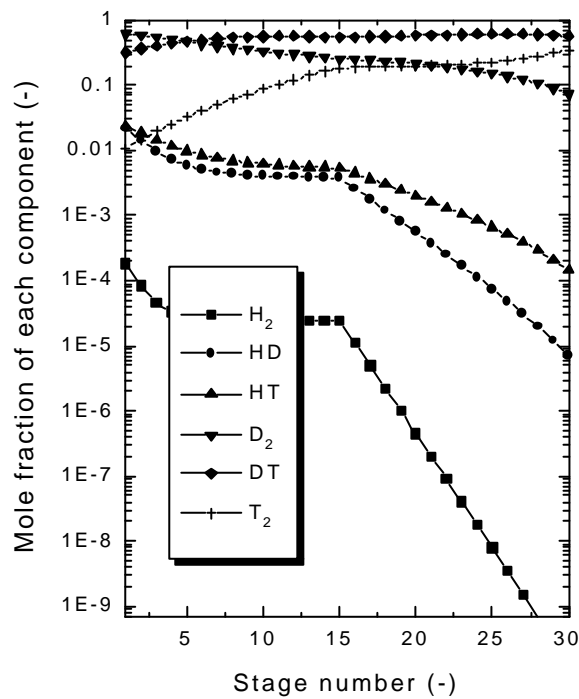


그림 3. 초저온 증류탑 내 정상상태 농도 분포

4 고정화 반응

중수로형 원전에 축적된 트리튬을 회수하여 고정화하는 양은 수 MCi 단위로써 특별한 취급시설과 고도의 기술이 필요하다. 캐나다, 일본, 미국, 러시아 등 원자력 선진국은 트리튬 핵심기술을 보유하고 있다. 미국의 경우 로스알라모스 과학연구소에서는 트리튬 화합물, 수소동위체 분리 및 모니터링 등의 연구용으로 $3 \times 10^4 \text{Ci}$ /회 대규모 취급을 하고 있고, 로렌츠리버모어 연구소는 트리튬 고정화 또는 액체금속으로부터 트리튬 회수 등의 연구로 매회 10^5Ci 또는 연간 10^6Ci 의 규모로, 기타 샌디아연구소, 오크릿지연구소 등에서는 트리튬 타겟의 제조 및 회수 등의 연구를 수행해 오고 있다. 캐나다의 경우 온타리오 하이드로의 달링톤 트리튬 제거설비는 1992년 이후 연간 수십MCi의 트리튬을 분리·회수하여 저장해 오고 있다. 일본의 경우 일본원자력연구소는 트리튬 공정기술 및 안전 취급기술의 연구를 행하기 위해 최대 사용량 10^4Ci , 최대저장량 10^5Ci 용량을 가진 트리튬 공정연구동을 연구소 내에 건설하여 이 작업을 수행하고 있다.

트리튬의 고정화는 환경 위해도를 고려하여 금속 트리타이드법으로 수행한다. 트리튬의 고정화 금속으로는 Titanium, Zirconium, Hafnium, Yttrium, Erbium, Uranium 및 ZrCo, ZrNi 등과 같은 금속 합금이 연구되고 있다. W. J. Holtlander 등의 연구 결과에 의하면 Titanium 및 Zirconium 수소화물의 분해 압력은 25°C 에서 10^{-20}atm 이하이고 1000°C 에서는 거의 완전히 분해가 되기 때문에 트리튬의 회수를 고려한 고정화 물질로서 적합하며, Yttrium 및 Erbium hydride는 1000°C 에서조차 10^{-3}atm 이하의 분해압을 나타냄으로서 비회수(non-recovery) 용 트리튬의 고정화를 위한 더 안정된 재료로 알려졌다.

본 연구에서는 핵연료 제조공정의 부산물로 생성되는 지르칼로이를 사용하여 고정화 반응의 특성을 연구하였다. 그림 4는 실험 장치로 가열 냉각이 가능한 반응기와, 시간에 따른 압력 변화를 관찰하는 데이터 획득 시스템 등으로 구성되어 있다. 지르칼로이를 활성화 전처리한 후, 43기압의 수소를 수초만에 고정화 시킬 수 있었으며, 이를 그림 5에 나타내었다.

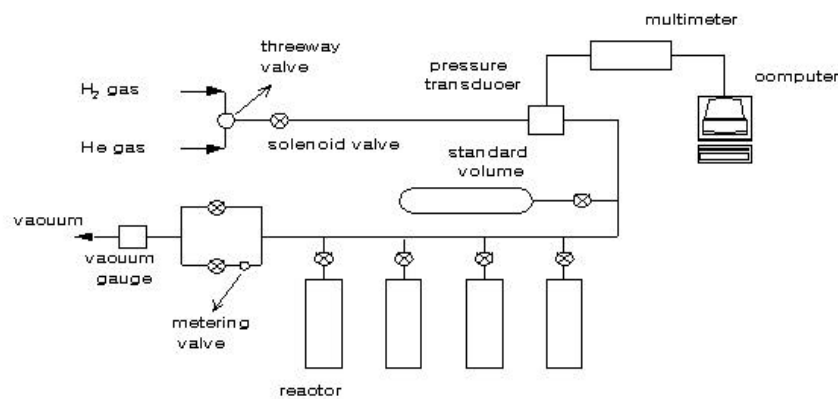


그림 4. 고정화 실험장치

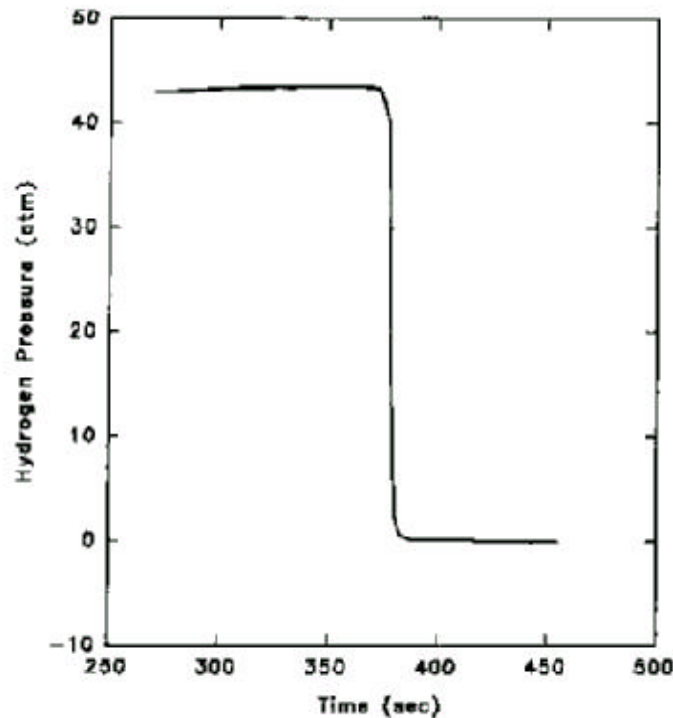


그림 5. 지르칼로이 고정화 반응 실험

5. 결론

삼중수소화 중수로부터 트리튬을 분리하여, 중수는 원자로로 순환하고 트리튬은 고정화 시키는 공정은 크게 세 단계로 구성되어 있다. 먼저 트리튬을 산화물 형태에서 기체상(DT)으로 전이시키는 촉매화학교환공정, 이어서 중수소와 트리튬 혼합기체(D₂/DT)로부터 트리튬을 분리시키는 초저온 증류공정과 마지막으로 농축된 기체상의 트리튬(T₂)을 안정한 금속트리타이드로 고정화하는 트리튬 취급공정이 그것이다. 본 연구에서는 중수로형 원자로에서 생성되는 트리튬의 분리 고정화 기술을 개발하였으며 각 단계별 요소 기술 연구 결과는 다음과 같다.

- 백금 담지 촉매를 제조하여, 80시간에 걸쳐 성능 변화를 관찰하였다. 연속적인 액상촉매교환반응에도 불구하고 촉매탑의 성능은 유지되었다.
- 트리튬 분리를 위한 초저온 증류공정의 전산 모사 프로그램을 개발하였다. 이 프로그램은 정밀 계산기법을 이용하여 증류탑 내의 수소동위원소의 조성분포에 미치는 설계 및 운전변수의 영향을 예측할 수 있는 용도로 개발되었다. 물질수지식들로 부터 Quasi-Newton 계산기법을 이용하여 조성 및 온도를 구하고, 각 이론단에서 엔탈피 수지식을 이용하여 액상 유량들을 계산할 수 있었다.
- 핵연료 제조공정의 부산물로 생성되는 지르칼로이를 사용하여 고정화 반응의 특성을 연구하였다. 지르칼로이를 활성화 전처리한 후, 43기압의 수소를 수초만에 고정화시킬 수 있었다.

이러한 일련의 연구는 추후 중수로형 원자로 계통내 트리튬 농도와 환경 방출량을 감소시키고 트리튬에 의한 피폭으로부터 작업자는 물론 주변 환경과 주민을 보호함으로써 원전의 대국민 신뢰도와 방사선 안전성을 크게 향상시킬 수 있을 것으로 기대된다.

감 사 : 이 연구는 과학기술부의 원자력연구개발사업의 일환으로 수행되었음.

참고문헌

[1] 안도희 등, '98 추계학술발표회 논문집, 한국원자력학회 (1998)