'95 춘계학술발표회 논문집
한국원자력학회

촉매를 이용한 삼중수소수의 탈삼중수소반응

정홍석, 이한수, 강희석, 백승우, 안도희
한국원자력연구소

송명재, 손순환
한전기술연구원

요 약

중수형 원자력발전소의 중수는 중성자 흡수반응에 따라 그 일부가 삼중수소화 된다. 삼중수소의 제거반응에 효율적인 고분자 백금촉매를 제조하여 회분식 반응기에서 탈삼중수소 반응실험을 수행하였다. 기액접촉반응탑내에서 고분자 촉매는 탈삼중수소 반응에 유효한 활성이 있음을 확인하였다.

1. 서 론

삼중수소(tritium)는 중수형 원자력발전소의 가동에 따라 감속재와 냉각재에 축적되는 유해방사성 물질이다. 1993년 9월에 한전에서 발표한 장기 전력수급계획에 의하면, 우리나라는 표 1과 같이 새로이 4기의 중수형발전소를 건설, 운전할 예정이다.

삼중수소는 중수형 발전소의 감속재와 냉각재의 구성원소인 중수소가 중성자와 핵반응을 일으켜 일부가 삼중수소로 전환되어 생성된다. 이 삼중수소는 반감기 12.36년으로 자연붕괴되어 소량씩 소멸된다. 이와같은 생성과 소멸을 감안하여 삼중수소 축적식이 유도된다.

중수중 단위 방사능을 A Ci/kg D_2O로 하면

$$A = Am \{ 1 - \exp(-\lambda t) \}$$

여기서 Am은 포화방사능치로 월성 1호기의 경우, 감속재는 Am = 80 Ci/kg D_2O, 냉각재는 Am = 2.5 Ci/kg D_2O 인 것으로 추정된다. 한편 삼중수소의 붕괴상수 λ = 0.056 yr^{-1} 이다.

표 1의 중수형 발전소 계획과 1983년 이래 가동중인 월성 1호기에 축적되는 삼중수소의 총량을 윗 식을 사용하여 구할 수 있다. 한편, 최근 월성 1호기 삼중수소생성에 미치는 He-3 의 영향평가가 연구되었는 바, 이는 보다 정밀한 삼중수소 축적예상농도 계산에 유용할 것으로 기대된다.[1]

월성 1호기의 운전경험으로부터 유도된 삼중수소 축적식을 이용하여 발전소 건설계획에 따른 월성원전의 삼중수소 총 예상 축적량을 산출한 결과 그림 1과 같았다. 삼중수소 재고는 월성 2호기가 가동되는 1997년 부터 다소 빠른 속도로 증가하기 시작하여, 2000년이 되면 현재의 2배, 2010년에는 현재의 약 5배 이상으로 증가하여 총 52 MCi가 축적된다. 삼중수소에 의한 원전 종사자의 방사선 피폭과환경 오염을 크게 줄이기 위해서는 원자로계통에서 근원적으로 삼중수소를 제거할 수 있는 설비가 필수적이다.

본 고에서는 삼중수소제거시설의 국산화를 위하여 최적공정으로 알려진 촉매복합공정의 핵심소재인 고분자 백금촉매를 제조하고 그 성능을 경수와 삼중수의 혼합물의 탈삼중수소 반응을 통해 확인하였다.[2,3]

2. 고분자촉매의 제조

촉매의 담체로는 구형의 입자를 형성시키는데 유리한 현탁 중합법을 이용하여 스티렌-디비닐벤젠 공중합체를 합성하였는 데 그 순서는 다음과 같다.

우선 계면활성제를 적당량 취하여 그림 2의 반응기에 넣고 증류수를 넣는다(수용액상). 그 후 전처리된 스티렌과 디비닐벤젠 모노머에 중합 개시제를 넣은 용액과 적당한 용매를 섞어(유기상) 이를 반응기에 첨가한다. 교반기의 위쪽 날은 유기상과 수용액상의 경계면에 위치하도록 놓고, 아래쪽 날은 수용액상의 중간 지점에 위치하도록 고정시킨다. 질소 gas를 반응기로 계속 흘려보내어 반응기내의 분위기를 질소로 유지한다. 이후 온도를 올리지 않은 상태에서 교반기를 돌리며 수용액/유기용액의 혼합물이 안정화될 때까지 기다린다(약 1 시간 이상). 이후 온도를 85℃로 천천히 올려 12시간 이상 반응시킨다. 생성된 고분자 입자는 에탄올 및 아세톤으로 씻어서 필터로 걸러낸다. 걸러낸 고분자 입자들을 에탄올과 함께 Soxhlet 장치에 넣고 4시간 이상 가열하여 고분자 입자의 기공에 남아 있는 용매를 제거한다. 그 후 진공 건조기에 넣어 약 80℃로 12시간 이상 말린다.

이 고분자 담체에 H_2PtCl_6 수용액을 사용, 함침법에 의해 백금을 담지하고 수소로 환원하여 고분자 백금촉매를 제조하였다.

3. 탈삼중수소 반응실험

3.1. 실험장치

경수중에 포함된 삼중수소 전이반응을 위한 실험장치는 그림3과 같은 데 반응식은

$$HTO(\ell) + H_2(g) \longrightarrow H_2O(\ell) + HT(g)$$

이며 제조된 고분자촉매로 충전된 반응탑에서 삼중수소수는 천연수소와 반응한다. 이 반응에서 수중의 삼중수소가 수소가스로 이동되는 것이다. 실험에서는 삼중수소수를 물 저장조에 넣고 물 순환 펌프를 통해 반응탑의 위로부터 아랫쪽으로 순환시킨다. 가스는 유량계를 통해 반응탑 아랫쪽으로 유입되어 삼중수소수와 향류 접촉한다. 반응이 끝나 삼중수소를 함유한 수소는 응축기에서 탈습된 후 일부는 송풍기로 재순환되고, 나머지는 재결합기를 통해 폐기된다. 반응실험의 조건은 표 2와 같다.

3.2 회분식 실증실험

삼중수소 분리실증실험을 그림 3의 회분식(Batch) 반응기에서 수행하였다. 원료삼중수는 2740 Bq/ℓ의 원액 199.8 gm과 1.74 Bq/ℓ의 천연수 757.4 gm을 섞어 573.3 Bq/ℓ의 용액 957.2 gm을 제조하여 사용하였다.

고분자촉매를 사용하여 정성적으로 아래 반응식에 의한 탈삼중수 반응을 관찰하였다.

$$HTO(\ell) + H_2(g) \longrightarrow H_2O(\ell) + HT(g)$$

표 3과 그림4에 반응시간에 따른 원료삼중수의 농도변화를 나타내었는 데 고분자촉매가 활성이 있음을 보여주고 있다.

4. 결 론

삼중수소의 제거반응에 효율적인 고분자백금촉매를 제조하였다. 촉매담체로는 스티렌과 디비닐벤젠의 공중합체를 합성하여 사용하였다. 저농도의 삼중수소수를 수소와 촉매반응시킨 결과 제조된 촉매는 삼중수소 전이반응에 유효한 활성이 있음을 확인하였다.

참 고 문 헌

[1] 곽성우, 강창순, "월성 1호기 삼중수소 생성에 미치는 He-3의 영향평가", 한국원자력학회 논문집, '94 춘계 학술발표회 (1994).

[2] 송명재, "중수로의 삼중수소 관리", 원자력산업, 1993, 10월호 (1993).

[3] 송명재, "월성 원전의 삼중수소 관리", 제3회 방사선 안전관리 Workshop, 한전 (1993).

표 1. 중수형 발전소 계획 (PHWR Power Plants Plan)

연도. 월	발 전 소	시설 용량 (MWe)
1997. 6	월성 2 호기	700
1998. 6	월성 3 호기	700
1999. 6	월성 4 호기	700
2006. 6	월성 5 호기	700

표 2. 실험조건

항 목	실 험 조 건
원료 삼중수소 농도	573.3 Bq/l
원료수량	957.2 gm
유량	23 cc/min.
천연수소 공급량	1.0 l/min.
천연수소 순환량	5.13 l/min.

표 3. 시간에 따른 삼중수 농도저하

번호	시간(h)	삼중수소 농도(Bq/l)
1	0.0	573.3
2	3.0	564.9 ± 2.72
3	9.5	533.8 ± 2.63
4	16.0	523.6 ± 2.60
5	29.5	512.0 ± 2.72
6	32.0	506.3 ± 2.59
7	50.0	471.0 ± 7.84

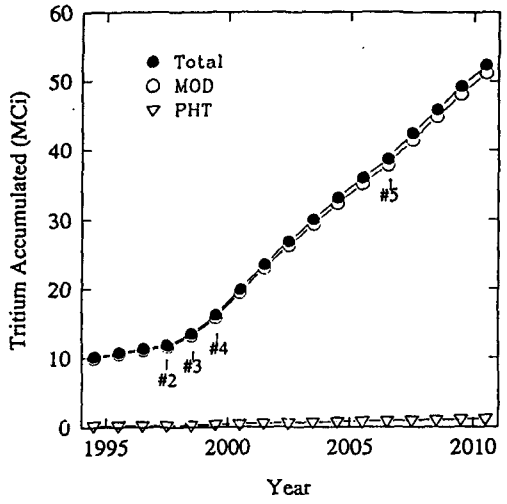

그림 1. 월성원전의 삼중수소 총 예상 축적량

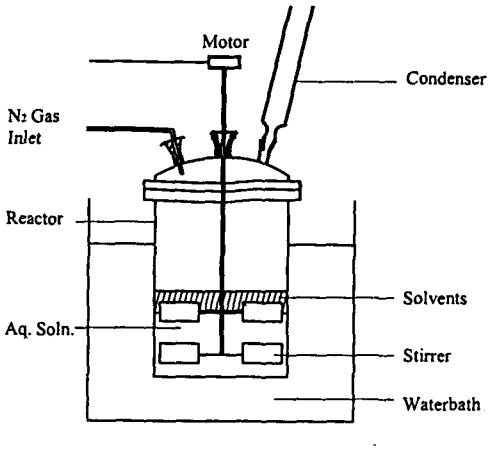

그림 2. 중합반응장치

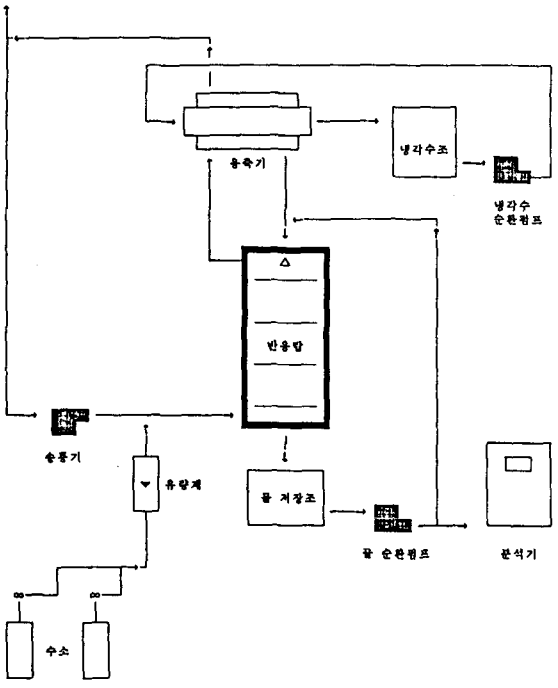

그림 3. 촉매반응 실험장치

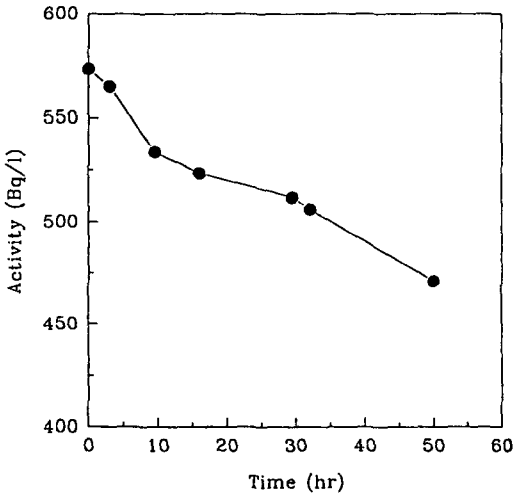

그림 4. 반응시간에 따른 삼중수 농도변화