

삼중수소 취급설비의 수소동위원소 분석용 GC 컬럼 개발

송규민, 고병욱, 김민철, 손순환, 박종기*

한수원(주) 중앙연구원, 대전시 유성구 유성대로 1312번길 70

*한국에너지기술연구원, 대전시 유성구 가정로 152

kmsong@khnp.co.kr

1. 서론

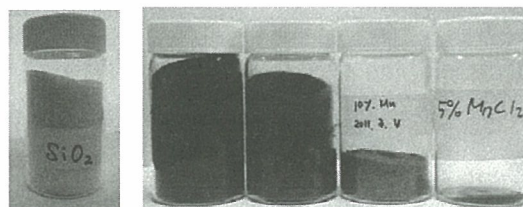
한수원(주) 중앙연구원은 월성원전 삼중수소제거설비에서 생산되는 삼중수소의 활용성을 제고하기 위해 삼중수소 계량분배시설을 구축한 바 있다. 본 설비는 삼중수소의 정확한 계량분배를 위해 계량용기를 이용하여 삼중수소를 정량하고 기체크로마토그래프(GC, Gas Chromatograph)를 이용하여 정성분석을 한다. 정량·정성분석을 위해 PVT-c법을 이용하는데 계량용기의 압력과 온도를 측정하며 기체크로마토그래프를 이용하여 농도를 측정한다. 기체크로마토그래프는 수소동위원소와 헬륨 등 기타 성분을 액체질소온도에서 분리컬럼과 열전도검출기를 이용한다. 현재 삼중수소 계량분배시설에 적용하고 있는 기체크로마토그래프용 컬럼은 AECL에서 개발한 것이다. 본 논문에서는 수소동위원소 분석용 컬럼의 국산화를 위해 개발한 충전물과 분석실험결과를 소개하고자 한다.

2. 본론

2.1 GC 컬럼 충전물 제조

실리카 기반의 GC 컬럼 충전물을 제조하였다. 제조사 Alltech의 크기가 80~100 mesh의 실리카를 지지층으로 하며 망간을 코팅하여 사용하였다. 망간은 수소동위원소의 분리를 위한 흡탈착 특성을 좋게 하는 물질로 알려져 있다. 알루미늄에 망간코팅이나 분자체에 바나듐옥사이드와 산화철을 적용할 사례도 있다[1,2]. 충전물은 실리카에 망간용액을 주입한 후 건조시키는 방법으로 제조하였다. 이렇게 제조된 충전물을 1/8"의 5 m 구리관에 넣는다. 이때 구리관 한쪽 끝에 소량의 유리섬유를 넣거나 10 μ m 금속필터를 이용하여 충전물이 새어나오지 않도록 하였다. 충전시 필터로 막힌 쪽은 진공펌프를 연결하며 반대쪽으로 충전물을 깔대기를 이용하여 넣는다. 충전물이 촘촘히 충전되도록 구리관 끝면을 끌고루 진동시켰다. Figure

1은 실리카의 망간 코팅 전후의 모습을 보여주고 있다. 망간 코팅 비율이 증가할수록 색이 진해졌다.



(a) Silica

(b) Mn coated silica

Fig. 1. Packing materials for GC column.

2.2 분석조건

제조된 컬럼을 GC에 장착한 후 컬럼내의 충전물에 흡착되어 있을 수 있는 불순물을 제거하기 위해 활성화 작업을 한다. 오븐의 온도를 250 $^{\circ}$ C로 설정하고 헬륨을 3시간 이상 흘려보낸다. 이때 검출기의 신호안정성을 보고 불순물의 완전제거 여부를 확인한다. 불순물 제거시간은 경우에 따라서 24 시간 이상 소요될 수도 있다.

GC는 Figure 2와 같이 구성하였으며 컬럼은 Figure 3에서처럼 액체질소 항온조에 넣어 온도를 유지하였다. 분석대상인 수소동위원소체 즉, H₂, HD, HT, D₂, DT, T₂는 충전물과의 친화도 차이가 크지 않아 상온에서는 분리가 어렵고 액체질소 온도에서나 가능하다. 따라서 초저온 GC는 일반 GC와 개념은 동일하나 컬럼의 오븐온도가 매우 낮다는 특징이 있다. Table 1은 GC의 운전조건을 보여주고 있다. 운반기체로 알곤과 네온을 적용하였다. 컬럼의 온도를 액체질소온도로 했을 경우 네온을 이용하였으며 다른 온도에서는 알곤을 이용하였다. 이는 네온의 가격이 높기 때문에 알곤의 대체적용 가능성을 살펴보기 위한 것이다[3]. 네온을 이용한 실험에서는 분석직전까지 헬륨을 운반기체로 사용하다가 샘플링할 때 네온으로 교체하여 사용하였다. 이 방법은 가격이 상대적으로 비싼 네온의 소비를 줄이기 위해 수

소동위원소분석법에 많이 적용하는 방법이다.

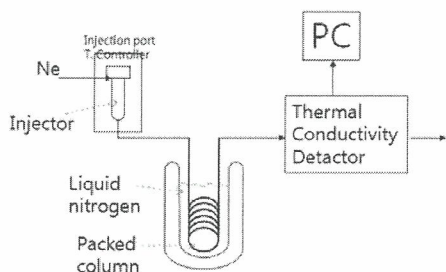


Fig. 2. Conceptual flow diagram of cryogenic gas chromatograph.

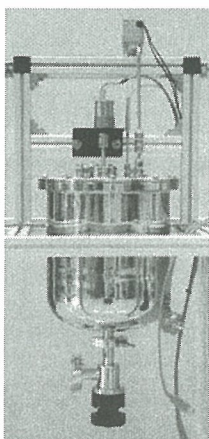


Fig. 3. LN₂ Reservoir with GC column.

Table 1. GC operating conditions.

Carrier Gas	Ar, Ne
Flow rate (ml/min)	40
Detector	TCD
Temperature (°C)	
Injector	40
Oven	30, -50, -80, -196
Detector	150

2.3 결과 및 고찰

Figure 4는 -80°C에서 측정된 대표적인 크로마토그램이다. 수소와 헬륨에 대해 완벽하게 분리되고 있음을 확인할 수 있다. 피크에 프런팅이나 테일링이 거의 나타나지 않고 대칭성이 상당히 좋음을 확인할 수 있다. 기성품 컬럼의 크로마토그램과 비교하면 피크가 안정적인 반면 측정시간은 늘어가는 단점이 있었다. 운반기체의 유속을 높이거나 컬럼길이를 줄이면 측정시간을 단축할 수

있을 것으로 본다. 네온을 운반기체로 사용하였을 경우 수소동위원소들의 피크모양이 대칭적이지 않고 약간의 테일링이 있는 것으로 나타났다. 이와 같은 현상은 네온 분위기에서 수소 동위원소의 흡착등온선이 선형적이지 않고 Langmuir 등온 특성을 갖는 것으로 추측된다. 즉 벨크상의 농도가 증가함에 따라 흡착상의 농도증가가 선형적이지 않고 둔화하는 것으로 보고 있다. 테일링에 의한 중첩을 없애는 방안으로 컬럼의 길이를 늘이거나 충전물의 입자크기를 줄이는 방법을 고려할 수 있다.

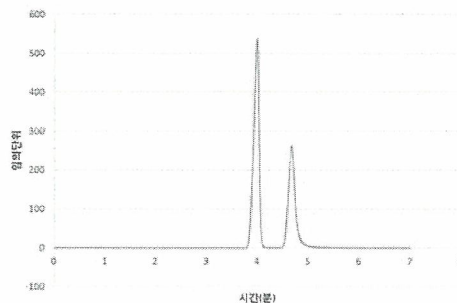


Fig. 4. Chromatogram of H₂ and Helium at -80°C.

3. 결론 및 향후계획

삼중수소 취급설비 운영 시 수소동위원소와 헬륨의 정량·정성분석을 위해 분석용 GC 컬럼을 개발하였다. 충전물은 실리카 지지층에 망간을 코팅하여 제조하였다. 알곤을 운반기체로 수소동위원소 분리실험결과 피크모양이 비교적 대칭의 이상적인 형태를 띠었다. 추가실험을 통해 향후 한수원 중앙연구원 삼중수소 계량분배시설에 적용가능성을 검토할 예정이다.

4. 참고문헌

[1] 김광락 등, *J. Korean Ind. & Eng. Chemistry*, 9(1), 121 (1998).
 [2] Yeshwant Naik et al, *J. Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 247(1), 11 (2001).
 [3] Zhou Junbo et al, *Int. J. Hydrogen Energy*, 31, 2131 (2006).