

《기술보고》

월성 발전소의 삼중수소 제거를 위한 촉매복합공정 해석

배재홍 · 이준식

수원대학교

이한수 · 정홍석 · 김광락

한국원자력연구소

송명재 · 손순환

한국전력공사

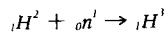
(1994. 9. 27 접수)

요 약

중수로형 원자력 발전소에서는 가동년수가 증가함에 따라 중수는 삼중수소로 오염된다. 오염된 중수의 정화에 적합한 공정으로 평가되는 기액촉매교환-화학평형-증류공정으로 이루어진 촉매복합공정의 주요 설계변수를 설정하여, 이 변수들이 촉매탑 및 증류탑의 용적과 초저온 냉동부하에 미치는 영향을 분석하였다. 촉매탑은 조작선 기울기가 약 0.634, 그리고 제 1, 제 2 증류탑의 농축율 및 삼중수소 제거율을 변화시킬 때 최적 환류비 값이 각각 약 7과 4.7일 때 최적조건임을 밝혔다. 그리고 저온증류공정해석을 위하여 Fenske, Underwood, and Gilliland Equation과 Smoker Equation을 사용하여 이 두모델식의 계산값을 비교 검토한 결과 거의 유사한 설계값을 얻을 수 있음을 확인하였다.

1. 서 론

월성 원자력 1호기는 높은 가동률로 좋은 평가를 받고 있지만, 가동년수가 차츰 증가하면서 중수중 삼중수소 농도도 점차 높아지고 있으며, 근본적으로 삼중수소를 중수로 부터 분리 제거할 필요성이 대두되고 있다. 삼중수소는 중수로형 원자력발전소의 가동에 따라 감속재와 냉각재에 축적되는 유해방사성 물질이다. 삼중수소는 원자로 내에서 중수소가 중성자와 핵반응을 일으켜 일부가 삼중수소로 전환되어 생성된다.



그런데 이러한 삼중수소는 중수와 물리화학적 물성치가 매우 유사하여 분리 및 정화가 어렵다.

또한 중수로내의 삼중수소는 극미량인 3.45 ppm (원자분량 : 삼중수소 농도가 10Ci/kg중수일 때) 정도 존재한다. 삼중수소를 분리제거하는 공정에는 물증류, 수소

증류, 물전해, 화학교환, 촉매교환반응, 촉매복합, 전해 복합공정 등이 있다. 이러한 여러 공정 중 촉매복합공정이 PHWR(가압중수형 원자로, Pressurized Heavy Water Reactor)의 삼중수소 분리제거에 적합한 것으로 알려져 있다[5-10].

촉매복합공정은 한개의 액상촉매 교환반응탑과 두개의 초저온 증류탑 그리고 화학평형탑으로 구성되어 있다. 단일공정의 전산모사에 있어서, 액상촉매공정모사는 Shimizu 등이 연구한바 있으며[11-15], 초저온 증류공정모사는 Yamanishi 등에 의해 연구된 바 있다[16, 17]. 그러나, 실질적으로 발전소의 삼중수소 제거 해석을 위해서는 복합(Combined)공정의 Simulation이 반드시 필요하게 된다. 하지만 아직까지 촉매복합공정의 체계적 해석은 거의 수행되지 않은 실정이다. 이에 본 연구에서는 촉매탑에서는 NTU-HTU method, 그리고 수소 증류탑에서는 다성분계에 관한 Fenske-Underwood-Gilliland Equation(FUG Eq-

uation)을 이용한 촉매복합공정을 모사하여 공정의 설계 모델을 정립하고 주요 변수가 공정설계에 미치는 영향을 분석하고자 한다. 또한 Smoker Equation을 이용하여 공정모사를 함으로써 FUG Equation과 비교하고자 한다.

2. 수학적 해석

2.1. 삼중수소제거 공정 및 공정변수

본 연구에서는 중수로에서 발생한 삼중수소를 분리 제거하기 위하여 기액 교환 촉매탑, 2개의 초저온 증류탑, 그리고 한개의 화학평형장치로 이루어진 촉매복합공정의 해석을 위하여 그림 1과 같이 설정하였다. 그림 1에서 보는 바와 같이, 원자로부터 10Ci/kg D₂O의 오염된 중수가 촉매탑 상부로 들어가서, 촉매탑 내에서 기액 교환반응과 촉매 반응을 통해 중수중의 삼중수소가 중수소쪽으로 전이되어 탑하부에서 0.3Ci/kg 중수를 얻는다. 가스상의 삼중수소를 포함한 중수소는 액화되어 초저온의 제 1증류탑으로 들어가 DT가 농축되고 다음에 이 DT는 촉매를 이용한 화학평형장치를 통과하여 T₂상태로 전환되며 이를 제 2증류탑에서는 더욱 농축시켜 최종적으로 금속하이드라이드 형태로 저장한다.

촉매복합공정의 최적설계를 위하여 고려해야 할 사항은 초기투자비를 적게 들이면서 동시에 초저온 냉각비를 저렴하게 하기 위하여 촉매탑 및 증류탑의 용적을 작게 하고 증기유량을 적게 하여야 한다. 따라서 촉매탑과 각 증류탑의 용적과 증기몰랄 흐름을 최소화하기 위하여 설정한 변수는 제 1증류탑의 농축율(Enrichment

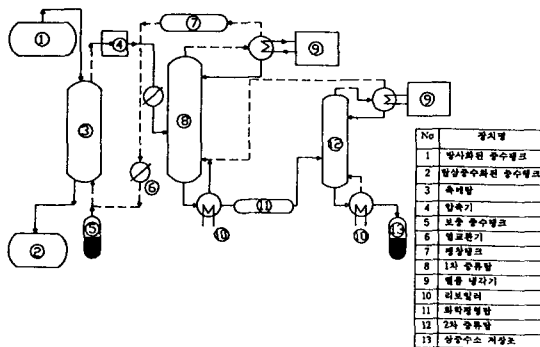


그림 1. 삼중수소 제거공정도

Factor, EF), 제 2증류탑의 삼중수소 제거율 (Detritiation Ratio, DTR), 촉매탑에서의 조작선 기울기(L/V), 각 증류탑의 환류비(R1, R2)로 하였다. 이 컴퓨터 모사의 설계 조건 및 주요 변수들은 표 1에 나타내었다.

촉매 복합공정의 기본설계를 위한 컴퓨터 모사에 다음과 같은 가정들을 도입하였다.

- 1) 촉매탑 유입수는 다량의 중수와 미량의 삼중수로 구성되어 있다.
- 2) 각 탑은 정온, 정압하에서 운전되며 각 탑의 기액 유량이 일정하며 조작선이 적선이다.
- 3) 각 탑의 분리계수와 촉매탑의 물질전달계수가 일정하다.
- 4) 촉매탑과 제 1증류탑은 2성분계로 가정하고 화학평형장치 다음 단계인 제 2증류탑은 3성분계로 가정한다.

2.2. 각 탑에 대한 수치해석

2.2.1. 촉매탑 해석

촉매반응탑은 trickled bed reactor인데 물속에서도 고활성을 유지하는 소수성 백금촉매로 채워져 있으며,

표 1. 촉매 복합공정의 설계조건 및 변수

공정 변수		값
촉매탑	온도	60°C
	압력	1 atm
	원료삼중수 농도	10Ci /kgD ₂ O
	생성수 농도	0.3-5Ci /kgD ₂ O
	물질전달계수	2.4m ³ /s m ³
	기체유속	1m /s
	분리계수	1.538
원료 유입속도	1000mol /hr	
증류탑	온도	24K
	압력	1 atm
	증기압	
	T ₂	554.8 mmHg
	D ₂	838.4 mmHg
	DT	680.6 mmHg
HETP	0.3m	
화학평형장치	온도	50K
	평형상수	2.60

그 제법은 주로 특허의 형태로 발표되었다[18-22]. 중수형 원자력 발전소에서 촉매탑으로 유입되는 중수는 대부분의 D₂O와 미량의 DTO 그리고 극미량의 다른 성분들로 구성되어 있기 때문에 이 전산 모사에서는 D₂O와 DTO의 2성분계를 가정하였다. 촉매탑에서의 기본 반응은 기액 계면 반응과 촉매 반응으로 나눌 수 있는데,

기액 계면 반응은,

$$D_2O(v) + DTO(l) = D_2O(l) + DTO(v) \quad (1)$$

촉매반응은,

$$DTO(v) + D_2(g) = D_2O(v) + DT(g) \quad (2)$$

그래서 전체 반응은 식 (1)과 (2)에서,

$$DTO(l) + D_2(g) = D_2O(l) + DT(g) \quad (3)$$

와 같이 된다.

촉매탑에서는 위의 식 (3)에서 보듯이 DTO (1) 중의 T가 D₂ (g) 중의 D와 원자간의 교환반응을 통해 D₂ 가스로 이동하므로 원자분율로 물질수지식을 세웠다.

촉매탑의 분리계수는,

$$\alpha = \frac{(T/D)_{liquid}}{(T/D)_{gas}} = \frac{x/(1-x)}{y^*/(1-y^*)} \quad (3)$$

이고 60°C에서 1.538로 알려져 있다[1]. 그리고 식 (4)에 의해 평형선(Equilibrium line)이 결정된다.

촉매탑 물질수지식,

$$L_a x_a + V_b y_b = L_b x_b + V_a y_a \quad (5)$$

에서 탑내의 기액유량이 일정하다고 가정하면, 다음과 같은 조작선(Operating line)이 얻어진다.

$$y_b = y_a - \frac{L}{V}(x_a - x_b) = y_a - m(x_a - x_b) \quad (6)$$

위의 평형선과 조작선을 그림 2와 같이 나타낼 수 있으며, 여기에서 촉매탑 조작선 기울기의 최소값과 최대값은 다음과 같이 얻어진다.

$$(L/V)_{Min} = \frac{y_a - y_b^*}{x_a - x_b}, \quad (L/V)_{Max} = \frac{y_a}{x_a - x_b} \quad (7)$$

따라서 식 (6)을 사용하여 식 (7)에서 구한 조작선의 기울기 범위내에서 기울기를 변화시키며 촉매탑의 높

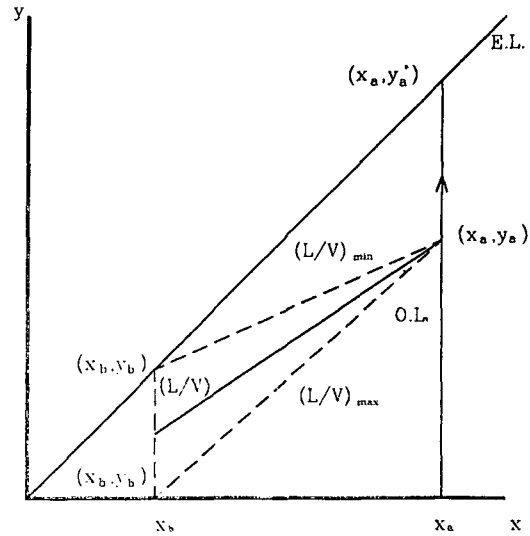


그림 2. 촉매탑 조작선과 평형선

이, 용적, 증기 유량을 구하여 최적화할 수 있다.

그래서 촉매탑의 높이(ZT)는 다음과 같은 식으로부터 구하였다[23].

$$Z_T = HTU \cdot NTU = \frac{F}{k_{g,a}} \int_{y_a}^{y_b} \frac{dy}{y - y^*} = \frac{F}{k_{g,a}} \frac{y_b - y_a}{(y - y^*)_{LMT}} \quad (8)$$

2.2.2. 증류탑 및 화학평형탑 해석

촉매탑 상부로 부터 DT를 포함한 D₂가스는 증류탑에 들어가기 전에 온도 24K로 냉각 액화된다. 증류탑 공정 모사는 증류탑에서의 물리적 변화에 대한 해석이므로 성분 조성을 물분율로 나타내어 경질 성분인 D₂를 기준 성분으로 하여 FUG Equation과 Smoker Equation을 이용하여 해석하였다.

(1) 제 1증류탑

제 1증류탑은 유입수 중의 삼중수소 농도가 낮고, 초저온 24K 하에서 그 평형이 매우 느리게 일어남으로 2 성분계(D₂, DT)로 가정하였다.

제 1탑부터 제 2탑까지 포함한 경계에서의 삼중수소 원자분율 물질수지식은 다음과 같다.

$$F_1 \cdot x_{f1} = V_1 \cdot y_1 + L_1 \cdot x_p = (V - L_p) \cdot y_1 + L_p \cdot x_p \quad (9)$$

그리고 제 1중류탑의 상부와 삼중수소가 제거된 중수소 성분은 촉매탑의 원료가 되므로 다음과 같이 식이 성립된다.

$$Vy_b = V_i y_i = (V - L_p) y_i \quad (10a)$$

$$\text{또는 } V_i = Vy_b / y_i \quad (10b)$$

제 1중류탑 환류비(reflux ratio), R1이 변화할 때 이 중류탑의 직경과 밀접한 상관 관계가 있는 기상의 유속, V_{a1} 은 변화한다. 제 1중류탑 환류탑에서의 물질수지 식과 환류비의 정의에 의하여 다음식이 유도된다.

$$V_{a1} = (R_1 + 1) V_i = (R_1 + 1) (V - L_p) \quad (11)$$

따라서, 환류비가 결정되면 식(11)에 의하여 제 1중류탑의 기상의 유속이 변화하고 이에 따라 적합한 중류탑의 직경이 결정된다.

그리고 촉매탑에서는 삼중수소 원자분율과 제 1중류탑에서의 중수소 물분율과는 다음과 같은 관계식이 성립된다.

$$X_{a1, D_2} = 1 - 2y_b \cdot \left(\frac{V}{V - L_p} \right) \quad (12a)$$

$$X_{f1, D_2} = 1 - 2y_a \quad (12b)$$

또한 제 1중류탑 하부의 중수 농도는 DT의 농축율(EF)에 의하여 다음식과 같이 결정된다.

$$X_{b1, D_2} = 1 - (1 - X_{f1}) \cdot EF \quad (13)$$

제 1중류탑에 대한 단수(Number of Plate)는 2성분계에 대한 Fenske, Underwood and Gilliland 방정식(FUG Equation)에서, 이론 단수(N)는 다음 식으로 계산할 수 있다[24].

$$N = \frac{0.75 \left(1 - \frac{R - R_m}{R + 1} \right)^{0.5688} + N_m}{1 - 0.75 \left(1 - \frac{R - R_m}{R + 1} \right)^{0.5688}} \quad (14)$$

여기서, 최소 환류비(R_m)와 최소 이론단수(N_m)는 다음 식들에 의해 계산될 수 있다.

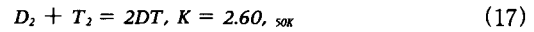
$$R_m = \frac{1}{\alpha - 1} \left(\frac{X_a}{X_f} - \frac{\alpha(1 - X_a)}{1 - X_f} \right) \quad (15)$$

$$N_m = \frac{\ln \left(\frac{X_a}{1 - X_a} \frac{1 - X_b}{X_b} \right)}{\ln \alpha} \quad (16)$$

제 1중류탑에서는 주성분이 D_2 이고 미량의 DT가 존재하므로 분리계수(α)를 D_2 와 DT의 증기압비로 계산하였다.

(2) 화학평형장치 해석

제 1중류탑의 탑하부에서 배출되는 중수소는 그 주성분이 DT형태로 존재하며, 이의 T_2 로의 전이가 매우 느리게 일어남으로 촉매를 사용한 화학평형장치를 이용하여 T_2 로 전환시켜 농축되도록 설계하였다. 이때의 화학평형반응식은 다음과 같다.



이에 대한 해석은 단순한 2차 방정식으로 해석할 수 있고 50K에서의 평형성분 D_2 , DT, T_2 를 구하였다. 화학평형 장치온도 설정은 50K 이상에서는 평형상수 값의 변화가 크지 않으므로 50K로 정하였다.

(3) 제 2중류탑 해석

화학 평형장치를 통과하여 T_2 를 함유한 중수소는 다시 온도 24K까지 냉각 액화되어 제 2중류탑에 유입된다. 제 2중류탑에서 DT, T_2 의 분리는 화학평형탑을 거친 후 제 2중류탑에서 탑상하부에서 생성된 DT와 T_2 의 물 분율비가 일정비율로 분리농축 또는 탈중수소화되는 것으로 가정하였다. 즉, 화학평형탑을 거쳐 제 2중류탑으로 주입되는 성분은 D_2 , DT, T_2 로 이루어져 이들 각 성분의 물분율을 X_{2, D_2} , $X_{2, DT}$, X_{2, T_2} 로 하면 제 2중류탑에서 DT와 T_2 는 다음 식(18)과 같이 균일비로 탑하부에서 농축되고, 탑상부에서도 탈삼중수소화 되는 것으로 가정하였다. 이러한 가정은 Rodmann 등에 의해서 제안되고 응용된 바 있다[25]. 따라서 제 2중류탑 상하부의 각 성분은 생성물의 삼중수소 원자분율 x_p 그리고 탈삼중수소율(DTR)에 의해서 다음과 같이 결정된다. 제 2중류탑에 주입되는 원료수중 T_2 와 DT의 물분율비가 γ 라 하면 식(18)가 성립된다.

$$\frac{X_{2, T_2}}{X_{2, DT}} = \frac{X_{p, T_2}}{X_{p, DT}} = \frac{Y_{2, T_2}}{Y_{2, DT}} = \gamma \quad (18)$$

그리고 제 2중류탑 탑하부 생성물의 전체 삼중수소 원자분율 x_p , 생성물중 T_2 , DT의 분자 물분율인 X_{p, T_2} , $X_{p, DT}$, 그리고 원자분율인 x_p , DT와 다음과 같은 관계가 있다.

$$x_p = x_{p, T_2} + x_{p, DT} = X_{p, T_2} + \frac{1}{2}X_{p, DT} \quad (19)$$

식 (18), (19)에 의하여

$$X_{p, DT} = \frac{2x_p}{2r+1} \quad (20)$$

$$X_{p, T_2} = \frac{2rx_p}{2r+1} \quad (21)$$

$$x_{p, D_2} = 1 - X_{p, DT} - X_{p, T_2} \quad (22)$$

여기서, x_{p, D_2} 값은 0과 1사이의 값을 가지므로 x_{p, D_2} 의 값이 제 2중류탑 해석시 이 범위를 벗어날 경우 삼중수소가 x_p 만큼의 농축이 불가능한 경우이므로 x_p 값을 재가정하여 계산하여야 한다.

또한 제 2중류탑 탑상부는 변수인 삼중수소 제거율 DTR에 의하여 결정된다. 탑상부 생성물 전체 삼중수소 원자분율을 $y_{2, T}$ 그리고 DT, T_2 의 각 성분의 분자분율을 Y_{2, T_2} , $Y_{2, DT}$ 그리고 원자분율을 y_{2, T_2} , $y_{2, DT}$ 라고 하면 다음과 같은 관계식이 성립된다.

$$\begin{aligned} y_{2, T} &= y_{2, T_2} + y_{2, DT} = Y_{2, T_2} + \frac{1}{2}Y_{2, DT} \quad (23) \\ &= (x_{j_2, T_2} + x_{j_2, DT}) \cdot DTR \\ &= (X_{j_2, T_2} + \frac{1}{2}X_{j_2, DT}) \cdot DTR \end{aligned}$$

식 (18), (23)에 의하여 탑상부의 삼중수소 물분율은 다음과 같이 계산된다.

$$Y_{2, DT} = \frac{2y_{2, T}}{2r+1} \quad (24)$$

$$Y_{2, T_2} = \frac{2ry_{2, T}}{2r+1} \quad (25)$$

$$Y_{2, D_2} = 1 - Y_{2, DT} - Y_{2, T_2} \quad (26)$$

여기서, $0 \leq Y_{2, D_2} \leq 1$ 이므로 Y_{2, D_2} 값이 이 범위를 벗어난 경우 변수인 탈삼중수소율값 DTR을 재가정하여 계산하여야 할 것이다.

고농도의 삼중수소를 농축시키는 이 제 2중류탑에서의 전체 삼중수소 원자분율 물질수지식은 다음과 같다.

$$F_2 = V_2 + L_p \quad (27)$$

$$F_2 x_{j_2} = L_{b1} x_{b1} = V_2 y_2 + L_p x_p \quad (28)$$

이를 정리하면

$$V_2 = L_p (x_p - x_{j_2}) / (x_{j_2} - y_2) \quad (29)$$

$$\text{여기서, } x_{j_2} = x_{j_2, DT} + x_{j_2, T_2} = \frac{1}{2}X_{j_2, DT} + X_{j_2, T_2} \quad (30)$$

$$y_2 = y_{2, DT} + y_{2, T_2} = \frac{1}{2}Y_{2, DT} + Y_{2, T_2} \quad (31)$$

제 1중류탑과 마찬가지로 환류비에 의하여 제 2중류탑의 기상 유속은 다음식에 의하여 결정된다.

$$V_{a2} = (R_2 + 1)V_2 \quad (32)$$

제 2중류탑에 대한 단수는 FUG Equation의 다성분계에 대한 다음 식으로부터 계산하였다.

$$N = \frac{1 - EXP \left[\frac{1 + 54.5 \frac{R - R_m}{R + 1}}{11 + 117.2 \frac{R - R_m}{R + 1}} \cdot \frac{\frac{R - R_m}{R + 1} - 1}{\left(\frac{R - R_m}{R + 1}\right)^{0.5}} \right] + N_m}{EXP \left[\frac{1 + 54.4 \frac{R - R_m}{R + 1}}{11 + 117.2 \frac{R - R_m}{R + 1}} \cdot \frac{\frac{R - R_m}{R + 1} - 1}{\left(\frac{R - R_m}{R + 1}\right)^{0.5}} \right]} \quad (33)$$

여기서 최소 환류비(R_m)와 최소 이론 단수(N_m)는 다음 식에서 계산된다[26].

$$R_m = \frac{\frac{X_{fi} + X_{fr}}{\alpha_{fr} - 1} + \frac{X_{fi}}{\alpha_{ir} - 1}}{(X_{fi} + X_{fj}) (1 + 1 X_{fi} X_{fr})} \quad (34)$$

여기서, 하첨자 $i = D_2$

$$j = DT$$

$$r = T_2$$

$$N_m = \frac{\ln \left[\left(\frac{V_a X_{ar}}{L_b X_{bi}} \right) \cdot \left(\frac{L_b X_{br}}{V_a X_{ar}} \right) \right]}{\ln \alpha_{ir}} \quad (35)$$

여기서, 분리계수는 Mittelhauser[27]의 자료를 사용하였다.

2.3. Smoker Equation을 이용한 중류탑 해석

Rodmann 등은 수소 저온중류공정에 관하여 Smoker Equation을 이용하여 해석을 시도하였다 [25].

여기에서는 전체 중류탑을 2성분계로 가정하여 해석하였는데, 삼중수소 농도(T_2)가 높은 중류탑에서 D_2 와 DT 를 가상 성분(Pseudo Component)으로 가정하여 T_2 함께 2성분계로 해석하였다. Smoker Equation은 다음의 식 (36)와 (37) 같이 Stripping 부분(NS)에

대한 식과 Rectifying 부분(NS)에 대한 식으로 나누어진다 [26].

$$N_R = \frac{\ln \left[\frac{X_a}{1-X_a} \frac{1-X_f}{X_f} \frac{\left(\frac{R}{R_m} \frac{X_f}{X_a} \right)}{\frac{R}{R_m-1}} \right]}{\ln \left(\alpha \frac{R}{R+1} \right)} \quad (36)$$

$$N_S = \frac{\ln \left[\frac{1-X_b}{X_b} \frac{X_b}{1-X_b} \frac{R(\alpha-1)X_f + \alpha X_f + \alpha X_f - 1}{R(\alpha-1)X_f - 1} \right]}{\ln \left(\frac{\alpha(R+1)X_f}{RX_f+1} \right)} \quad (37)$$

위의 식은 이성분계로서 상하부 생성물이 거의 순수한 물질일 경우 잘 적용되는 것으로 알려져 있는데 제 1 증류탑의 경우 삼중수소 농도가 아주 작음으로 D₂와 DT만의 성분으로 가정할 수가 있고 제 2 증류탑의 경우는 경질성분으로 D₂와 중질성분으로 DT/T₂로 가정하였다. 또한 이런 해석이 정밀모사에 의한 해석과 잘 일치하였음을 밝히고 있다. 이에 본 공정모사에서는 Smoker Equation을 이용한 프로그램과 동시에 개발하여 FUG Equation을 사용하여 두 프로그램을 비교하였다.

3. 공정설계 결과 및 고찰

이상의 삼중수소 제거 공정에 대한 수학적 해석을 기초로 하여 전산 프로그램을 작성하여 장치의 최적화와 운전비의 최소화를 위한 값들을 구하여 보았다.

3.1. 촉매탑 조작선 기울기 변화 효과

촉매탑 삼중수소(T)의 유입농도(x_a)를 10Ci/kg D₂O로 고정하고 배출 농도(x_b)를 5 Ci/kgD₂O에서 0.3Ci/kgD₂O까지 변화시켜 본 결과를 그림 3에 도시하였다. 그림에서 보는 바와 같이 모든 배출농도에서 조작선 기울기가 클수록 촉매탑 유량(Vc)과 촉매탑 체적(VCT)이 작아지고 Reduction Factor (x_a/x_b)가 작을수록 조작선 기울기 (m(L/V))의 범위가 커져 촉매탑에서의 농축은 적어지지만 운전조건이 완화됨을 알 수 있었다. 그러나 이번 공정모사에서는 월성발전소에서의 실제 적용을 고려하여 급수농도는 10Ci, 회수된 중수는 0.3Ci로 저감화하는 것으로 설계하였다. 이때 그림 3에

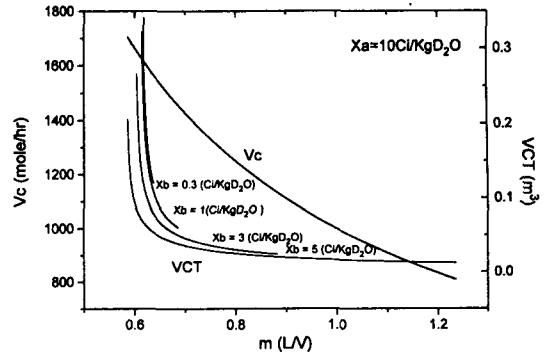


그림 3. 촉매탑 하부생성물 농도의 영향

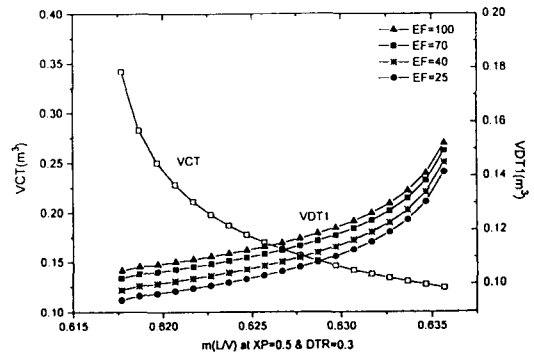


그림 4. 촉매탑 조작선 기울기의 영향

표 2. 촉매탑 설계 결과

설계변수	m(L/V)	Vc(mole/hr)	VCT(m³)	NTU	Dc(m)
결 과	0.634	1577.28	0.12	25.00	0.12

서 보는바와 같이 reduction factor가 클 수록 기울기가 변여유가 작아지므로 촉매탑 설계에 신중을 기울여야 함을 알 수 있었다.

그림 4는 제 1 증류탑의 농축율(EF)을 변수로하여 촉매탑 조작선의 기울기(m)에 대한 촉매탑 및 제 1 증류탑 체적(VCT, VDT1)의 변화를 도시한 것이다. 이때 제 1 증류탑 설계시 2 성분계 FUG 설계식을 사용하였다. 그림 4에서 보는 바와 같이 촉매탑 조작선 기울기가 커짐에 따라 촉매탑의 용적(VCT)이 현저히 작아지는 데 반해 제 1 증류탑의 용적(VDT1)은 제 1 증류탑의 DT

농축율(EF)에 관계없이 거의 변화가 없다가 조작선의 최대 한계값에서 갑자기 커짐을 알 수 있었다. 따라서 촉매를 적게 사용하기 위한 조건은 촉매탑 조작선 기울기를 가능한 한 크게 하는 것이 바람직하여 이 공정모사에서는 최대 조작선 기울기 근처값인 0.634에서 운전하는 것을 최적조건으로 하여 설계 하였다. 이때 결과는 표 2에 나타내었다.

3.2 증류탑 환류비 변화 효과

2성분계 FUG 설계식을 사용하여 촉매탑 최적조건인 조작선 기울기($m=0.634$)에서 제1, 제 2증류탑을 최적화 설계하기 위하여, 제 1증류탑의 삼중수소 농축율(EF)을 25배에서 100배까지 변화시키며 제 1증류탑 환류비에 따른 각 농축율에서의 증류탑 용적(VDT1)과 증기몰랄흐름(V1)의 변화를 그림 5에 도시하였다. 그림에서 보는 바와 같이 농축율(EF)에 관계없이 제 1증류탑 환류비(R1)의 값이 약 7에서 그 용적이 최소가 됨을 알 수 있었다. 그러나, 냉동부하와 비례하는 증기몰랄흐름(V1)은 환류비가 증가할수록 커짐을 보여주고 있다. 따라서 증류탑 체적도 비교적 작고 냉동부하량도 작은 환류비값이 약 5.0~7.0이 되어 최적 환류비값으로 6으로 정하였다. 또한 농축율을 25배에서 100배로 증가시킬수록 탑의 용적과 증기몰랄 흐름이 증가함을 보여주고 있고 특히 증기몰랄 흐름속도는 거의 변화가 없음을 알 수 있었다.

3성분계 FUG 설계식을 사용하고 촉매탑 최적조건($m=0.634$), 제 1증류탑 최적환류비($R1=6.0$), 삼중수소 농축율($EF=25$), 그리고 제 2증류탑 탈삼중수소율($DTR=0.3$)을 일정하게 하고 제 2증류탑의 환류비($R2$)를 변화시키면서 제 2증류탑의 용적(VDT2)과 증기몰랄흐름(V2)의 변화를 그림 6에 도시하였다. 제 1증류탑과 마찬가지로 제 2증류탑의 환류비가 4.7 정도에서 증류탑 용적을 최소로 하지만 증기몰랄흐름은 환류비 값이 증가할수록 커짐을 보여주고 있다. 또한 그림 7에서는 촉매탑과 제 1증류탑의 최적조건하에서 제 2탑의 탈삼중수소율을 일정하게 하고 삼중수소 생성물의 농도를 변수로하고 제 2증류탑의 환류비($R2$)를 변화시켰을 때 제 2증류탑의 탑체적과 냉동부하량을 적게하는 환류비($R2$)범위는 4~7 정도인 것으로 밝혀졌다. 따라서 본 설계에서는 그림 6과 7의 결과를 고려하여 최적환류비를 4.5로 설정하였다.

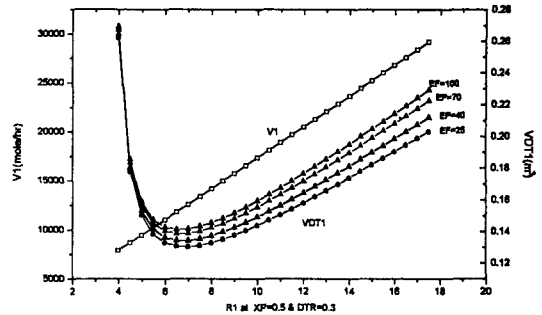


그림 5. 제 1증류탑 농축율의 변화

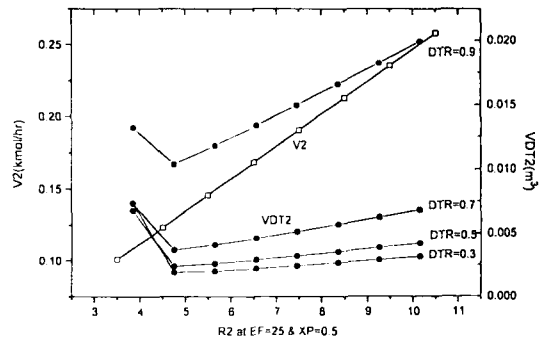


그림 6. 제 2증류탑 탈삼중수소율의 변화

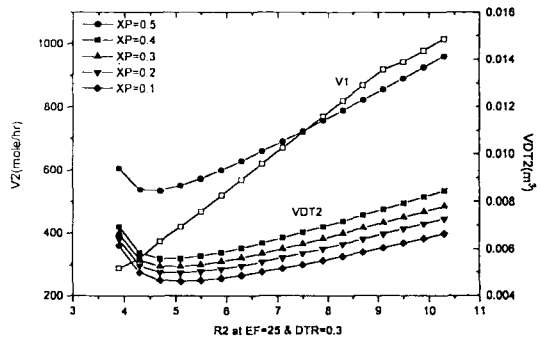


그림 7. 최종 생성물 농도의 영향

3.3. 저온증류공정의 두 설계식 결과 비교

Smoker 설계식을 이용한 프로그램은 물질수지식에

표 3. FUG 설계식과 Smoker 설계식을 사용한 증류공정 설계 비교

증류탑		R	V (mole/hr)	VDT (m ³)	N	Di (m)
제 1 탑	FUG Eq.	5.91	10936.86	0.087	48.89	0.08
	Smoker Eq.	6.00	11040.96	0.094	50.98	0.08
제 2 탑	FUG Eq.	4.45	376.58	0.008	101.52	0.016
	Smoker Eq.	4.50	493.49	0.008	104.33	0.018

서 FUG 설계식과 같으며, 단지 증류탑의 단수를 계산함에 있어서 그 차이가 있다. Smoker 설계식을 사용한 프로그램을 FUG 설계식을 사용한 프로그램과 같은 조건에서 실행시켜 본 결과 표 3과 같은 비교값들을 얻을 수 있었다. 표 3에서 보면 Smoker 설계식을 이용한 전산 모사와 FUG 설계식을 사용한 전산모사치가 제 1 증류탑과 제 2 증류탑에서 거의 일치함을 보여주고 있다. 제 1 증류탑 설계시 FUG 설계식과 Smoker 설계식 사용시 삼중수소농도가 적기 때문에 모두 D₂와 DT의 2성분계로 가정하였고 제 2 증류탑 설계에 있어서는 FUG 설계식을 사용시 3성분계 (D₂, T₂, DT)로, 그리고 Smoker 설계식 사용시에는 D₂와 DT의 가성분(Pseudo Component)과 T₂의 2성분계로 하여 계산하였지만 두 설계식의 결과치가 거의 일치하여 수소동위원소의 저온 증류시 Rodmann이 제안한 2성분계 가정이 타당함을 확인할 수 있었다[25].

3.4. 제 1 증류탑의 농축율과 제 2 증류탑의 탈삼중수소율의 변화

그림 8과 9에 제 1 증류탑의 농축율 변화에 따른 제 1, 제 2 증류탑의 각각의 탑용적(VDT1, VDT2) 및 탑내의 증기물랄흐름(V1, V2)의 변화를 도시하였다. 제 1 증류탑의 농축율은 제 1, 제 2 증류탑의 탑용적(VDT1, VDT2) 및 증기물랄흐름(V1, V2)에 영향을 미친다. 그림 8과 같이 제 1 증류탑의 농축율이 높으면 제 1 증류탑의 탑용적이 커지는 반면, 제 2 증류탑의 탑용적 및 증기물랄흐름은 그림 9와 같이 급격히 감소한다. 제 1 증류탑의 농축율을 25배에서 100배로 증가시키면 제 1, 제 2 증류탑 전체의 용적과 제 1 증류탑의 증기 물랄흐름은 별로 변화가 없는 반면, 제 2 증류탑의 물랄흐름은 700mol/h에서 100mol/h로 감소된다. 따라서 일반 화학공장설계의 경우에는, 에너지 부하 측면에서 볼 때, 가능한 높은 농축율(EF)을 최적 설계값으로 선택하게

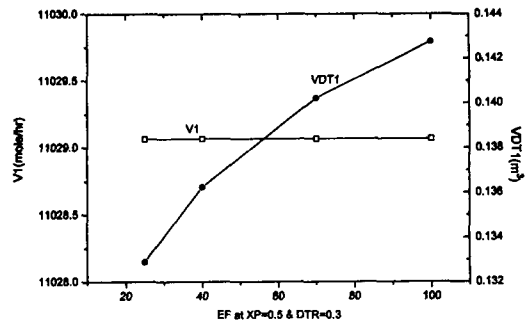


그림 8. 제 1 증류탑용적 및 유량 변화

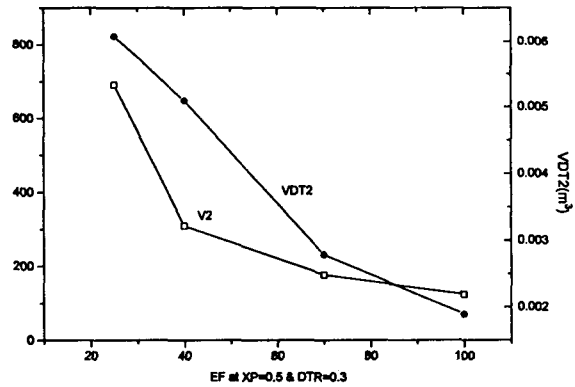


그림 9. 증류탑용적 및 유량 변화

된다. 그러나, 삼중수소 증류탑의 경우, 방사선 차폐가 필요하므로, 용적이 큰 제 1탑은(제 1탑/제 2탑의 용적 ≒ 약 22) 방사성 차폐설계가 불필요하도록 농축율(EF) ≒ 25 되도록 하고, 용적이 작은 제 2탑내의 삼중수소 농도는 상대적으로 더 크게 설계하여, 제 2탑에만 집중적으로 방사선 차폐를 시설하도록 설계할 필요가 있는 것이다. 이는 Holtslander 등의 연구 결과와 일치부합되고 있다[5].

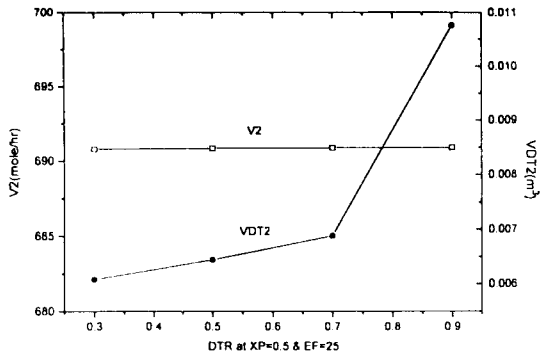


그림 10. 탈삼중수소율의 영향

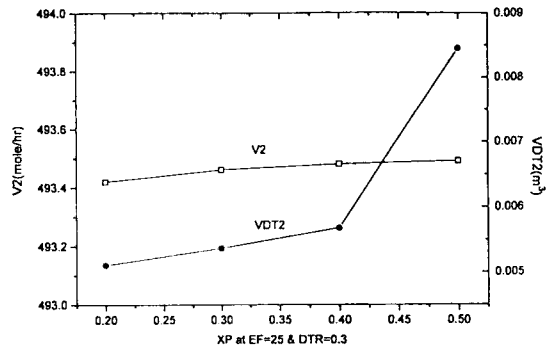


그림 11. 최종생성물의 영향

그림 10은 제 1종류탑의 농축율(EF)과 최종 생산물의 삼중수소농도(xp)를 일정하게 하고, 제 2종류탑의 탈삼중수소율(DTR)을 변화시킬 때 제 2종류탑의 증기 몰랄흐름(V2)과 탑용적(VDT2)의 변화를 도시한 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 제 2종류탑의 증기 몰랄흐름은 거의 변화가 없지만, 탈삼중수소율(DTR) 값이 증가할수록 제 2종류탑의 용적(VDT2)이 급격하게 증가함을 보여주고 있다. 그러나 제 2종류탑의 탈삼중수소율의 변화에 따른 제 1종류탑의 용적(VDT1) 및 증기 몰랄흐름(V1)은 거의 변화가 없는 것으로 나타나는데, 이것은 제 2종류탑에서 제 1종류탑으로의 환류액이 제 1종류탑의 증기 몰랄흐름에 비하여 미미하기 때문인 것으로 판단된다.

4. 월성원자력발전소의 응용

본 프로그램을 월성원전에 활용하기 위해서 삼중수소의 최종농도를 변화시키면서 촉매탑과 증류탑의 최적설계를 수행하고, 발생하는 삼중수소의 양을 구하여 보았다.

그림 11은 촉매탑과 제1, 2종류탑 최적조건에서 제 1종류탑의 농축률(EF)과 제 2종류탑의 탈삼중수소율(DTR)을 일정하게하고 삼중수소 생성물 농도(xp)를 변화시킬 때 제 2종류탑의 용적(VDT2)과 증기 몰랄흐름(V2)의 변화를 도시한 것이다.

그림에서 보는 바와 같이 삼중수소 생성물 농도(xp)가 증가함에 따라 증기 몰랄흐름(V2)은 거의 변화가 없지만 용적(VDT2)은 삼중수소 농도가 0.4까지는 서서히 증가하다가 그 이상의 농도에서는 급격히 증가함을

보여주고 있다. 이에 비하여 제1종류탑의 용적과 증기 몰랄흐름은 삼중수소 농도변화에 그리 큰 변화가 없는 데 이것도 제 1종류탑의 증기 몰랄흐름에 비하여 제 2종류탑의 증기 몰랄흐름이 매우 적기 때문인 것으로 판단된다.

그리고 표 4는 월성원전의 감속재 1000mol/hr 원료 중수중 삼중수소 농도 10 Ci를 0.3 Ci로 낮추었을 때 촉매탑, 제1종류탑 최적조건에서 최종 생성물인 삼중수소 농도(xp)의 변화에 따른 제 2종류탑 용적(VDT2) 및 증기 몰랄흐름(V2) 그리고 삼중수소 생성물량(Lp)을 나타낸 것이다. 삼중수소의 농도를 0.01서 0.5까지 변화시켰을 때 삼중수소량은 급격히 감소함을 알 수있다.

5. 결 론

본 공정 모사는 많은 가정하에서 수행되었지만 이를 통하여 얻고자 한것은 각 탑에 대한 기초설계를 위한 여러 중요 인자들을 정하고 그 인자가 각 탑에 미치는 영향을 파악함으로써 장차 수행될 본격적인 공정설계의 기초를 세우는 데 그 목적을 두었다.

촉매탑의 용적에 관계된 중요 인자는 촉매탑 조작선 기울기이며, 최소의 용적을 가지는 촉매탑을 설계하기 위해서는 최대의 조작선 기울기값 근처에서 운전하도록 해야할 것이다.

증류탑 설계의 주요인자는 제1종류탑의 삼중수소 농축율(EF), 제 2종류탑의 삼중수소 제거율(DTR), 그리고 각 증류탑의 환류비(R1, R2)이다. 촉매탑 최적조건하에서 제1, 제 2종류탑의 최적 환류비값은 각각 6, 4.5 근처 값을 알 수 있었고 제 1종류탑의 삼중수소 농축

표 4. 삼중수소 최종 농도변화에 따른 제 2증류탑의 용적(VDT2) 및 증기물랄흐름(V2)변화 및 삼중수소 생성물량(Lp)*

삼중수소 최종 농도(원자분율)	제 2증류탑		생성물량
	x_p	VDT2(m ³)	V2(mole /hr)
0.01	0.00398	373.89	0.3378
0.05	0.00454	376.02	0.0676
0.1	0.00480	376.28	0.0337
0.2	0.00511	376.42	0.0169
0.3	0.00537	376.46	0.0113
0.4	0.00568	376.48	0.0084
0.5	0.00845	376.49	0.0068

※ 원료중수 사양 : 유입량=1000mole /hr, 삼중수소농도=10Ci /kgD2O, 삼중수소환류농도=0.3 Ci /kgD2O

축매탑, 증류탑

운전조건 : 축매탑 환류비=0.634, 제 1증류탑 환류비=6.0, 제 2증류탑 환류비=4.5

율은 제 2증류탑의 증기물랄 흐름, 특히 탑용적에 크게 영향을 미침을 알 수 있었다. 그리고 본 설계를 월성 원자력 발전소에 응용한 결과 삼중수소 분리제거량을 계산할 수 있었다.

삼중수소 제거 공정모사를 위하여는 일반 화학증류와 달리 수소동위원소 화학평형관계식에 따라, 축매전환기의 설치가 필요함이 밝혀졌다. 이에 따라 축매전환기 전·후로 각각 한개씩의 증류탑이 설치되게 되었다. 일반 화학공장의 최적설계는 증류탑 용적과 증류탑 에너지 부하를 최소화 하는데서 결정된다. 그러나, 본 연구를 통해 방사선 차폐를 고려한 설계는 반드시 증류탑 에너지 부하의 최소화 설계와 일치하지는 않음을 알 수 있었다.

증류탑에 대한 해석을 위하여 이용한 FUG 설계식과 Smoker 설계식의 결과치가 거의 일치하여 본 공정 설계가 비교적 타당함을 확인할 수 있었다.

사용기호

- D = 중수소
- Di = 탑의 직경
- DTR = 제 2증류탑 삼중수소 제거율
- EF = 제 1증류탑 삼중수소 농축율
- F = 가상 기체 유속 (m/s)
- F1 = 제 1증류탑 유입 유속 (mole /hr)
- F2 = 제 2증류탑 유입 유속 (mole /hr)
- H = 경수소

- HETP = 이론단 높이
- HTU = 전달단 높이
- kya = 물질전달계수
- L = 축매탑내 액상 유속 (mole /hr)
- L₁ = 제 1증류탑 상부환류물 (mole /hr)
- L₂ = 제 2증류탑 상부환류물 (mole /hr)
- Lp = 제 2증류탑 하부 최종산물 (mole /hr)
- N = 이론 단수
- Nm = 최소 단수
- NR = Rectifying Section 의 이론 단수
- NS = Stripping Section 의 이론 단수
- NTU = 축매탑 가상단수
- R = 환류비
- Rm = 최소 환류비
- T = 삼중수소
- V = 축매탑 기상 유속 (mole /hr)
- V₁ = 제 1증류탑 상부 산물 (mole /hr)
- V₂ = 제 2증류탑 상부 산물 (mole /hr)
- VCT = 축매탑의 용적
- VDT = 증류탑의 용적
- x = 액상 원자분율
- x_p = 제 2증류탑 하부 원자분율
- X = 액상 물분율
- y = 기상 원자분율
- y* = 기상 평형 원자분율
- y₁ = 제 1증류탑 상부 원자분율

- y_2 = 제 2중류탑 상부 원자분율
- Y = 기상 물분율
- Z_T = 탑높이
- α = 분리계수
- r = 제 2중류탑에 주입되는 원료중 T_2 와 DT 의 물분율비

하첨자 (Subscript)

- a = 탑상부
- b = 탑하부
- f = 유입부
- c = 촉매탑
- 1 = 제 1중류탑
- 2 = 제 2중류탑

참고문헌

1. 송명재, "월성 원전의 삼중수소 관리", 제 3회 방사선 안전관리 workshop, 한국전력공사, 340 (1993)
2. 김수용, "월성 원자력 1호기 삼중수소 누적농도 저감방안", 기술개발, 14, 한국전력공사 (1993)
3. 양창국, "93년도 환경방사능 관리현황 및 실적", 원자력산업, 13 (1994)
4. 광성우, 강창순, "월성 1호기 삼중수소 생성에 미치는 He-3의 영향평가", 한국원자력학회 춘계학술발표회 논문집 (1994)
5. W.J. Holtslander, T.E. Harrison and D.A. Spagnolo, "The Chalk River Tritium Extraction Plant", Fusion Engineering and Design 12, 357 (1990).
6. D.R.P. Thatcher et al., "The Separation of Tritium from Heavy Water in Trickle Bed Reactors" Instit. Chem. Eng. Symp. Series 87, 159 (1985).
7. M. Hammerli, "CANDU with hydrogen", Int. J. Hydrogen Energy, 8[4], 269 (1983).
8. H.K. Rae, "Separation of Hydrogen Isotopes", ACS Symposium Series 68, 163 American Chemical Society (1978).
9. M. Shimizu, "Separation of Deuterium and Tritium", p.219 & p.79, Kakai Press Center, Tokyo (1982).
10. G. Vasaru, "Tritium Isotope Separation", p. 61, CRC Press (1993).
11. M. Kinoshita and Y. Naruse, "A Mathematical Simulation Procedure for a Tritium System", Nucl. Tech. /Fusion, 3, 112 (1983).
12. M. Shimizu, "Numerical Analysis on Heavy Water Separation Characteristics for a Pair of Dual Temperature Multistage-Type H_2/H_2O -Exchange Columns", J. Nucl. Sci. and Technol., 17[6], 448 (1980).
13. M. Kinoshita, "A New Simulation Procedure for Multistage Water/Hydrogen Exchange Column for Heavy Water Enrichment", 17[3], 255 (1984).
14. M. Shimizu, A. Kitamoto and Y. Takashima, "Numerical Analysis on Heavy Water Separation Characteristics for Pair of Bithermal Trickle-Bed Type H_2/H_2O -Exchange Columns", J. of Nuclear Science and Technology, 20[3], 254 (1983).
15. M. Shimizu, A. Kitamoto and Y. Takashima, "New Proposition on Performance Evaluation of Hydrophobic Pt Catalyst Packed in Trickle Bed", J. of Nuclear Science and Technology, 20[1], 36 (1983).
16. T. Yamanishi et al., "Separation Characteristics of Cryogenic Distillation Column Having Feedback Stream", JAERI-M 93-188 (1993).
17. B. Misra and V.A. Maroni, "Isotopic Enrichment of Plasma Exhausts from Controlled Thermonuclear Reactors by Cryogenic Distillation", Nuclear Technology, 35, 40 (1977).
18. W.H. Stevens, "Process and Catalyst for Enriching a Fluid with Hydrogen Isotopes", Canadian Patent 907, 292 (1972).
19. J.H. Rolston et al., "Process for the Exchange of Hydrogen Isotopes between Streams of Gaseous Hydrogen and Liquid Water", U.S. Patent 4, 025, 560 (1977).
20. J.P. Butler, J.D. Hartog and F.W.R. Molson, "Process for the Exchange of Hydrogen

- Isotopes Using a Catalyst Packed Bed Assembly", U.S. Patent 4, 126, 667 (1980).
21. M. Shimizu et al., "Catalyst Supports", Japanese Patent 61-23022 (1986).
 22. H.A. Angwala, S.E. Wanke and F.D. Otto, "Preparation, Characterization and Activity of Wet-Proofed Pt/Silicalite Catalyst", *Can. J. of Chem. Eng.*, 72, 296 (1994).
 23. W.L. McCabe, J.C. Smith and P. Harriott, "Unit Operations of Chemical Engineering", 4th ed., McGraw-Hill (1992)
 24. R.H. Perry and Don W. Green, "Perry's Chemical Engineers' Handbook", 6th ed., McGraw-Hill (1984)
 25. M. Rodmann and D.W. Howard, "Simulation Calculations for a Catalytic Exchange /Cryogenic Distillation Hydrogen Isotope Separation Process", DP-MS-84-100 (1984)
 26. J.M. Douglass, "Conceptual Design of Chemical Process", McGraw-Hill (1988)
 27. H.M. Mitterhauser and G. Thodos, "Vapour Pressure Relationships up to the Critical Point of Hydrogen, Deuterium, and Tritium, and their Diatomic Combinations", *Cryogenics*, 368 December (1964)