



트리튬의 특성 및 취급기술

정홍석

〈공동연구〉 이민수, 김용익, 정해성*

한국원자력연구소 핵연료주기기술개발단/

* 한맥방사선(주) 기술연구소

1. 서론

트리튬(삼중수소, ^3H)은 약한 베타선을 방출하는 수소의 동위원소이다. 지구상에서는 우주선과 공기가 반응하여 매년 수 MCi의 트리튬이 자연발생되고 있다. 트리튬의 반감기는 12.3년으로, 축적된 트리튬의 5.5%는 매년 자연소멸되어 방사능이 없는 헬륨(^3He)으로 전환된다.

원자력발전과 관련하여 트리튬이 중요한 첫 번째 이유는 중수로형 원자력발전소에서 호기당 매년 약 1MCi의 트리튬이 방사성 부산물로 생성되기 때문이다. 트리튬이 중요한 두 번째 이유는 트리튬은 인류의 영원한 에너지원으로 기대되는 핵융합 연료이기 때문이다. 연간 약 150kg의 트리튬으로 1,000MW급 원자력 발전을 할 수 있다.

따라서 본 논문에서는 트리튬 생성과 제거, 처리, 취급 및 이용기술 전반에 대해 살펴봄으로써, 원전의 안전 운전에 기여하고 후손을 위한 궁극적 핵융합에너지 연료 공급에 대비하고

자 한다.

2. 트리튬의 특성 및 생성

2.1 트리튬의 특성

2.1.1 트리튬의 핵적 특성

트리튬의 방사능은 1939년에 미국 UC Berkeley 대학의 Alvarez 교수팀에 의해 발견되었다. 트리튬은 12.3년의 반감기로 자연붕괴하여 18.6keV의 β 선을 방출하면서 Helium-3로 변환된다. 트리튬의 중성자 포획단면적은 6μ barns 이하에 불과하다. 트리튬 1g은 9,600Ci의 방사능을 나타낸다. 표1에 열중성자와 반응하여 트리튬을 발생하는 주요 핵반응을 나타내었다. Lithium-6와 Helium-3의 핵반응단면적이 큼을 알 수 있으며, 이런 특성은 인공적으로 트리튬을 제조하는데 이용된다.

2.1.2 트리튬의 물리화학적 특성

트리튬과 그 동위원소의 분자와 그 산화물들

의 주요 물성을 표2에 나타내었다. 트리튬 화합물의 물리화학적 특성은 수소 화합물의 값과 큰 차이가 없음을 알 수 있다.

2.1.3 트리튬의 생물학적 특성

트리튬 산화물은 수소분자 형태일 때에 비해 10,000배 이상 인체에 유해하다. 왜냐하면 수분은 인체에 쉽게 흡수되기 때문이다. 일단 인체에 수분의 형태로 흡수된 트리튬은 4~18일의 생물학적 반감기를 가지고 체내수로 체류한 후 배출된다. 흡수된 트리튬 중 일부는 체내 유기화합물과 화학교환 반응을 일으킨다. 실제 90% 이상의 피폭은 체내수 형태의 트리튬에

기인하며, 유기화합물 형태는 피폭에 10%이하로 영향을 미친다. 체내수의 반감기는 하루에 물을 2.7l 마실 때 10.2일, 12l 마실 때 2.4일 정도이다. 트리튬 작업종사자에 있어서 물을 많이 마시는 것이 매우 중요함을 알 수 있다. 유기화합물의 형태로 치환된 체내 트리튬의 생물학적 반감기는 대개 한달 내외이나, DNA 등에 치환된 트리튬의 생물학적 반감기는 수 백일에 달한다.

과학기술부 고시에 따르면 일반 개인에 대한 트리튬의 최대허용농도는 공기중 $4 \times 10^{-7} \mu\text{Ci}/\text{cm}^3$, 수중 $6 \times 10^{-3} \mu\text{Ci}/\text{cm}^3$ 이다. 천연수 중의 트리튬 농도는 약 $4.6 \times 10^{-8} \mu\text{Ci}/\text{cm}^3$ 으로,

표1. 트리튬 생성 중성자 핵반응

핵반응	발열량(MeV)	핵반응단면적(barns)
$^2\text{H} (n, \gamma) ^3\text{H}$	6.258	5.3×10^{-4}
$^3\text{He} (n, p) ^3\text{H}$	0.765	5.3×10^3
$^6\text{Li} (n, \alpha) ^3\text{H}$	4.794	9.5×10^2
$^7\text{Li} (n, n\alpha) ^3\text{H}$	-2.465	8.6×10^{-2}

표2. 트리튬의 물성 비교

물 성	H ₂	D ₂	T ₂	H ₂ O	D ₂ O	T ₂ O
분자량	2	4	6	18	20	22
비등점, ℃	-252.8	-249.5	-248.1	100.0	101.4	101.5
빙점, ℃	-259.2	-254.4	-252.5	0.0	3.8	4.5
밀도, kg/m ³	0.084	0.168	0.251	1,000	1,105	1,215
천연함량, %	99.985	0.015	0.000	99.985	0.015	0.000

지구상의 트리튬 환경은 매우 깨끗하고 안전하다고 말할 수 있다.

2.2 트리튬의 생성

2.2.1 천연계에서의 트리튬 생성

대기권 상층부에서는 우주선의 중성자가 질소와 반응하거나, 즉 $^{14}\text{N}(n, ^{12}\text{C})^3\text{H}$ 또는 산소와 반응하여, 즉 $^{16}\text{O}(n, ^{14}\text{C})^3\text{H}$ 트리튬을 생성한다. 태양으로부터의 양성자도 질소, 산소 및 탄소와 반응하여 트리튬을 생성하는데 기여한다. 대기권에서 매년 생성되는 트리튬의 총량은 약 6MCi 정도이며, 지구상의 천연 트리튬 총 재고는 약 100MCi에 달하는 것으로 알려져 있다.

2.2.2 원전에서의 트리튬 생성

중수로형 원자력발전소의 냉각재와 감속재의 구성 원소인 중수소는 중성자와 핵반응을 일으켜 일부가 트리튬으로 전환된다. 이렇게 생성된 트리튬은 반감기 12.3년으로 자연 붕괴되어 소량씩 소멸된다. 이와 같은 생성과 소멸을 감안하여 다음과 같은 트리튬 축적식이 유도되었다.

$$A = A_m(1 - e^{-\lambda t})$$

여기서 A: 트리튬 농도(Ci/kg D₂O)

A_m: 트리튬 포화농도(Ci/kg D₂O)

λ: 붕괴상수 (0.056/년)

t: 시간 (년)

월성1호기의 경우 포화농도는 냉각재의 경우 1.95, 감속재의 경우 89.2 Ci/kg D₂O로 추정된다. 중수로형 원자력발전소에서 생성되는

트리튬은 호기당 약 1MCi/a 정도이다.

3. 트리튬 처리 기술

3.1 세계의 트리튬 분리현황

3.1.1 프랑스 Grenoble 공장

이 공장은 Max von Laue - Paul Langevin 연구소(ILL)의 57MWt 중수로형 High Flux 중성자 실험로에 설치되어 있다. 트리튬을 제거하지 않았을 때, 이 원자로의 중수 내 트리튬 포화농도는 84Ci/l D₂O이다. 트리튬 분리공정으로 연간 0.16MCi의 트리튬을 제거하여 중수계통을 1.7Ci/l D₂O 수준으로 유지시킨다. 공정개발은 프랑스 CEA가 건설은 스위스 Sulzer사가 하였으며, 기상축매공정을 채택하고 있다. 세계 최초의 트리튬 분리공장으로 현재 29년째 가동중이다.

3.1.2 캐나다 Darlington 공장

캐나다의 최대 전력회사인 Ontario Hydro 사는 중수로형 원자력발전소들로부터 생성된 트리튬을 분리하는 공장을 Darlington에 세웠다. Sulzer사에서 설계한 이 공장은 Darlington 발전소의 중수는 물론, 다른 발전소로부터 이송된 중수도 처리하고 있다.

1987년이래 가동중이며, 모든 Ontario Hydro사 발전소의 중수내 트리튬 농도를 감속재 10, 냉각재 0.5Ci/kg 이하로 유지할 수 있게 운전되고 있다. 트리튬 추출용량은 14.0MCi/a으로 프랑스 Grenoble에 비해 87.5배의 대용량이다. 이 공장은 8단의 기상축매공정과 4기의 초저온 증류탑으로 구성되어 있다.

3.1.3 기타

상기한 두 공장 외에도 세계 각국은 자국의 필요에 따라 트리튬 분리용 pilot 실험을 실시하였다. 캐나다 AECL은 액상축매복합 공정을 개발하여 NRU 원자로에서 트리튬을 추출할 계획을 1981년에 세웠다. 1983년에 토목공사를 하고 1984년에 Sulzer사와 초저온 증류부분을 계약하여 1986년에 주요 조립품을 도입 설치하였다. 1988년에는 주요 공정이, 1989년에는 보조계통의 설치가 완료되었다.

현재는 전 공정이 완성된 상태이며 Cold Commissioning 중이다. 이 공장은 순도 95%의 트리튬을 매년 50g씩 분리할 수 있도록 설계되었다. 원료 중수유량은 25g/h이다.

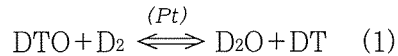
미국 Monsanto Research Corporation, 벨기에 원자력 발전소(CEN) 및 일본 이화학 연구소와 동력로-핵연료개발사업단 등에서도 트리튬 분리연구를 수행한 바 있으며 기타 러시아, 루마니아 및 아르헨티나에서도 일부 연구가 진행되고 있다.

3.2 트리튬 분리기술

3.2.1 트리튬 분리공정 개요

트리튬은 중수로형 원자력발전소의 중수가 중성자와 반응하여 삼중수(tritiated heavy water: DTO)로 전환되면서 생성된다. 이 삼중수는 중수와 달리 베타 붕괴하는 유해 방사능 물질이다. 그런데 이 삼중수는 중수와 물리·화학적 물성치가 흡사하여 분리가 매우 어렵다. 한편, 중수로 내에 삼중수는 극미량인 3.45ppm(원자분율: 트리튬 농도가 10Ci/kg D₂O일 때)정도 존재하므로 트리튬의 분리 제거는 쉽지 않다.

트리튬의 분리는 크게 두 단계로 나누어 수행된다. 첫 단계는 축매 공정이다. 둘째 단계는 초저온 증류 공정이다. 먼저 첫 단계로 중수로에서 생성된 삼중수 내 트리튬은 축매탑에서 중수소와 화학교환반응에 의해 중수소 측으로 이동된다. 즉,



이 반응은 백금 축매상에서 일어나며, 깨끗해진 중수는 원자로로 다시 순환된다. 둘째 단계에서는 트리튬화된 기체 중수소(DT)가 영하 248℃(25K)의 초저온 증류탑으로 이송되어 분별 증류된다. 증류탑의 상부로는 중수소가, 하부로는 트리튬이 농축된다.

3.2.2 트리튬 이동을 위한 축매공정

앞의 반응(1)은 기상 또는 액상에서 수행된다. 기상축매공정은 중수소·삼중수 반응에 백금축매를 사용한다. 반응식(1)의 백금축매는 비표면적이 넓은 활성탄이나 알루미나를 담체로 하고 있기 때문에 중수와 접하면 수분을 흡수하여 즉시 활성을 잃는다. 그러므로 교환 반응에는 기체 중수소와 200℃의 과열 삼중수 증기를 사용하게 된다. 반응물이 둘 다 기상이므로 병류조작을 하게된다. 한편, 목적하는 분리효과를 얻으려면 다단조작이 필요하므로, 한번 반응이 끝난 과열 삼중수 증기는 냉각 응축되어 다음 단계 주입된다. 이때, 반응탑에 들어가기 전 삼중수는 다시 가열하여 과열증기로 만든다. 즉, 기상축매공정에서는 삼중수의 증기화와 냉각응축을 조작단수만큼 반복해야 한다. 프랑스 Grenoble 공장은 3단, 캐나다 Darlington 공장은 8단 조작하도록 설계되어 있다. 기상축매공정은 삼중수의 증기화와 응축

을 반복함에 따른 에너지 소모가 많다.

이와 같은 단점을 보완하기 위해 캐나다 AECL은 수중에서도 활성을 잃지 않는 소수성 촉매를 개발하였다. 이 촉매는 백금촉매를 불소 수지로 표면 처리하여 제조한다. 이러한 촉매표면의 다공성 소수막은 삼중수의 통과를 차단하여 촉매가 젖지 않게 하는 반면, 삼중수증기와 중수소는 통과시켜 백금표면에서 반응(1)이 원활히 일어날 수 있도록 하는 특징을 가지고 있다. 소수성 고분자 촉매를 사용하면 삼중수를 증기화하지 않아도 되므로, 단일탑 내 다단조작이 가능하고 에너지소모가 거의 없게 된다. 한국원자력연구소에서는 원자력 증장기 연구개발 사업을 통해 다공성 스티렌 공중합체에 백금을 담지시킨 소수성 고분자 촉매를 개발하여, 현재는 전력연구원과 공동으로 실용화를 위한 연구를 수행하고 있다.

3.2.3 트리튬 농축을 위한 초저온 증류 공정

촉매공정에서 만들어진 DT 가스는 초저온 증류공정으로 보내진다. 이 공정에서 DT는 분별 증류되어 D₂와 T₂로 전환 농축된다. 캐나다 Chalk River의 초저온증류공정은 두 개의 증류탑으로 구성되어 있다. 제일탑에서는 촉매공정에서 오는 1.4ppm의 DT를 34ppm까지, 제이탑에서는 95%까지 농축시킨다. 내경 15cm, 높이 15m의 제일탑에는 고성능CY패킹이 채워져 있으며, 100이론단을 가지고 있다.

제일탑 농축률이 Chalk River는 24이고, Grenoble은 250이다. 즉, Chalk River는 공장 정지시 제일탑이 비정상 가열될 경우, Grenoble보다 매우 적은 양의 트리튬이 누설되도록 설계되어 있다. 제이탑은 145개의 이론 단으로 구성되어 있다. 이탑은 아래로 갈수록 내경이 작아지는 삼단계 구조로 설계되어 트리튬 체

류량이 매우 적다.

초저온은 헬륨냉동기로 얻는다. 제일탑 상부 응축기는 영하 249℃, 5kW로, 제이탑 응축기는 0.165kW로 냉각한다. 제일탑 하부 재증발기는 헬륨회로를 이용하고, 제이탑 하부는 전기로 가열한다. 냉동기의 헬륨가스는 이단 왕복동식으로 3기압에서 13기압으로 압축된다. 이코노마이저 헬륨/헬륨 열교환기에서 영하 243℃까지 내려간 가스는 일탑 재증발기를 통과하며 온도가 더 내려간다. 마지막으로 터보 팽창기에서 영하 257℃가 된다. 응축기에 사용된 이 기체는 이코노마이저에서 가열되어 상온으로 되어 다시 압축기로 보내진다. 증류공정은 대기압보다 약간 높은 압력에서 운전된다. 왜냐하면 공기가 혼합되면 동결 또는 폭발의 위험이 있기 때문이다. 증류탑에 주입되기 전 중수소가스는 먼저 5기압으로 압축해 수분을 응축시킨다. 이 중수소를 다시 molecular sieve 건조탑에서 영하 70℃ 노점까지 건조시킨다. 이것을 다시 영하 203℃에서 팽창 냉각시킨 후, 최종적으로 charcoal 흡착탑으로 수분을 완전히 제거한다. 이렇게 완전 탈습된 중수소는 다시 증류공정에 주입된다.

4. 트리튬 취급기술

위와 같이 분리된 고농도 트리튬은 다공성 금속에 흡착되어 안전하게 저장된다. 필요시에는 가열·탈착하여 트리튬을 회수·이용할 수 있도록 하는 트리튬 취급 기술은 다음과 같다.

4.1 트리튬 고정화 기술

트리튬은 티타늄 Ti, 지르코늄 Zr 또는 우라늄 U 등의 금속과 안정한 금속 수소화물을 형성한다. 수소화물을 형성하여 트리튬을 고정화하는 금속을 저장재라고 한다. 한국원자력

연구소에서는 원자력 중장기 연구개발사업을 통해 저장 기술 연구를 수행하고 있다. 저장재 성능실험을 위한 장치를 설계, 제작하였다. 장치 재질은 스텐레스강이며 진공도는 1×10^{-6} Torr이다.

Zr의 경우 1,000℃, Ti의 경우 800℃에서 활성화시켰고, 활성화 압력은 20atm로 하였다. 매우 흡장성이 높아 영구 저장재로 사용되는 Zr 및 Ti은 한 원자 당, 최대 두 개의 수소동위원소를 흡장한다. 반면 탈착이 용이해 임시 저장재로 사용되는 U은 한 원자 당, 최대 세 개의 수소동위원소를 흡장한다.

4.2 트리튬 취급 계통 기술

트리튬 취급 계통은 수소동위원소의 분석, 기체 계통의 정화 및 트리튬 가스의 제거 등의 기능을 갖는다. 수소동위원소와 트리튬 붕괴생성물인 헬륨의 동시 분석기술로 기체 크로마토그래피법을 채용하였다. 트리튬 안전 취급과 환경으로의 위해도를 최소화하기 위해, 배기 트리튬 정화장치에는 팔라듐 귀금속 촉매를 수

소 재결합 공정에 채용하고 있다.

5. 결론

우리 나라는 현재 4기의 중수로형 원자력 발전소가 가동되고 있다. 감속재 및 냉각재로 사용되는 중수 중 일부는 중성자와 반응하여 트리튬을 생성한다. 이 때 매년 발생하는 트리튬의 양은 4MCi에 달한다. 본 연구에서는 트리튬을 분리하여 안전하게 저장하는 기술을 소개하였다. 우리 나라는 원자력 연구개발 중장기 과제를 통해 트리튬을 안전하게 취급 저장하는 기술을 개발 중에 있다. 향후 월성원자력발전소에 삼중수소 제거시설(TRF)이 설치되면, 트리튬의 분리 저장으로 환경으로의 방사능 노출 위험이 감소할 뿐만 아니라, 인류의 궁극적인 에너지원인 핵융합 발전을 위한 원료까지도 확보할 수 있게 될 것이다.

감사: 본 연구는 과학기술부의 원자력연구개발 사업의 일환으로 수행되었음. **KRIA**