2002 춘계학술발표회 논문집
한국원자력학회

가압중수로에서의 FT-IR 를 이용한 새로운 중수누설 온라인 감시기술

The Advanced Technique of On-line D_2O Leakage Monitoring Using FT-IR in CANDU NPP

손욱, 김경숙, 강덕원
주재범, 최승렬
정회일

한국전력공사 전력연구원
대전광역시 유성구 문지동 103-16

한양대학교 안산캠퍼스
경기도 안산시 사 1 동 1271

한양대학교 안산캠퍼스
서울시 성동구 행당동 17

요약

가압중수로에서 감속재와 냉각재로써 사용되는 중수의 누설여부를 정확히 감시하는 것은 원자로의 효율적인 운영을 위해서 매우 중요하다. 중수의 누설을 감시하기 위하여 현재 월성 1 호기에 사용되고 있는 분산형 적외선 분광기는 노후화로 인하여 분석 감도가 낮고 대체 부붐의 품절 등으로 이를 보완할 수 있는 새로운 분석 기술의 개발이 절실히 요구되는 실정이다. 본 연구에서는 상대적으로 분석 감도가 높고 운영비가 적게 드는 동시에 온라인 분석이 용이한 퓨리에 변환 적외선 분광기 (FT-IR)를 이용하여 경수 내에 존재하는 미량의 중수에 대한 정량 분석 가능성을 확인하였다. 실험결과 FT-IR 을 이용한 온라인 중수농도 측정의 경우, 기존의 적외선 분광법의 ±10 ppm 보다 약 50 % 향상된 ±5.1 ppm 의 오차 범위를 얻을 수 있었다. 따라서 FT-IR 을 이용한 온라인 분광법은 향후의 중수 감시 기술로서 반드시 개발•확보되어야 할 중요한 분석 기술이라고 판단된다.

Abstract

In a CANDU reactor, it is necessary to monitor the leakage of D_2O that serves as a moderator and a coolant. The present monitoring systems at Wolsong-1 is dispersive infrared spectrometer. However, owing to the problems, such as low sensitivity and degradation of the equipment, it is needed to develop a new instrumental method for the monitoring of D_2O leakage. This demand made us to carry out a series of experiments to test the possibility of FT-IR as a new monitoring method for the D_2O leakage. Our experimental results show that the D_2O on-line monitoring using FT-IR gives the precision of ±5.1 ppm that is an improved value of dispersive infrared spectrometer by about 50 %. Therefore, it is worthwhile to develop the FT-IR method as a future technique for the D_2O leakage monitoring system.

1. 서론

CANDU 형 원전으로 불리는 가압중수로에서는 중성자를 감속시키는 감속재와 핵분열 과정 중 연료에서 발생한 열을 증기발생기(steam generator)를 통해 2 차계통으로 전달하는 냉각재로써 중수(D_2O)를 사용한다. 600 Mwe 급 가압중수로에 사용되는 중수는 총 474 톤으로, 냉각재 187 톤, 감속재 254 톤 그리고 예비용으로 33 톤이 각각 확보된다. 그러나 이와 같이 확보된 중수는 원전 운전 중에 여러 요인에 의해서 경수를 사용하는 2 차 계통으로 누설될 가능성이 상존하고 있다. 모든 천연수 속에는 0.015 % 함량의 중수만이 존재하므로, 원자로에 사용될 수 있는 99.8 % 농축 순도의 중수를 얻기 위해서는 막대한 에너지와 비용이 소요된다. 따라서, 농축된 중수의 가격은 1 kg 에 약 2 백 달러 정도로 매우 비싼 편이다. 원자로의 발전 비용을 절감시키기 위해서는 중수의 농도를 정확히 감지하여 그 누설 정도를 최소화 시킬 필요가 있다. 따라서 중수 누설의 최소화는 일차측 방사능 오염의 저감화에도 매우 중요하다 (참고 : 월성 1 호기의 중수 소모량 허용 기준치는 하루에 14.3 kg, 연간으로는 5.2 톤으로 전체 중수량의 약 1 %에 해당됨).

국내에서 현재 가동 중인 가압중수로는 월성의 총 4 기로서 전 호기에서 중수 누설 정도가 감시되고 있다. 현재 운영 중인 1 호기의 감시 장비는 1985 년에 도입된 분산형 적외선 분광기 (dispersive IR spectrometer)로서 운영 기간의 장기화에 따른 장비의 노후화 및 분광기의 감도 저하로 인하여 정밀한 중수누설 감시의 한계에 도달해 있을 뿐만 아니라 제작사인 Barringer Research Limited 가 장비의 생산을 중단하여 고장 시 부품 공급이 원활하지 못하다는 애로점이 있다. 분산형 적외선 분광기술은 분석 시 전처리가 필요 없으며 부가적인 폐기물이 방출되지 않는다는 장점 뿐만 아니라 온라인 측정이 매우 용이하다는 장점이 있으나 상대적으로 분석 감도가 낮다는 단점이 있다. 그러나 최근에 널리 사용되고 있는 퓨리에 변환형 적외선 (FT-IR) 분광기는 분산형 적외선 분광기가 가지고 있는 장점 이외에 분산형 분광기의 단점으로 지적되어 온 고감도의 분석이 가능하기 때문에 기존의 중수 누설 감시장비를 대체할 수 있는 차세대 분석 장비로 기대가 모아지고 있다. 본 연구에서는 수십-수백 ppm 정도의 미량 중수를 포함하는 시료를 제조한 다음, FT-IR 을 이용하여 시료 중에 존재하는 중수의 양을 온라인 상에서 정량 분석하여 그 결과를 통계적으로 해석함으로써 FT-IR 이 중수누설 감시 기술에 적용될 수 있는 가능성을 검토하였다.

2. 본론

2.1 적외선 분광법에 의한 중수 분석의 원리

중수로에서 일어나는 중수누설의 감시에서는 경수(H_2O) 내에 존재하는 중수(D_2O)의 농도를 온라인 상에서 정확히 측정하여 실시간에 대한 중수의 농도변화를 감시하는 것이 가장 중요하다. 경수 내에 중수가 미량으로 존재하는 경우 물 분자와 중수 분자 간의 충돌로 인하여 거의 모든 중수가 중간 형태인 HDO 로 바뀌게 되므로 실제로 분석대상이 되는 물질은 HDO 이다. 일반적으로, 경수는 적외선을 매우 잘 흡수하는 물질이기 때문에 경수 속에 포함된 다른 성분의 흡수 밴드들은 물의 강한 흡수 밴드에 의해 가려지게 되어 분석이 불가능한 경우가 많다. 그러나 중수의 경우에는 경수에서 흡수가 비교적 약하게 일어나는 에너지 영역에서 강한 흡수를 나타내므로 이를 이용한 중수의 정량 분석이 가능하다. 즉, 그림 1 에서 경수와 중수의 적외선 single beam spectrum 을 비교해 보면, 중수에 대한 적외선 흡수가 강하게 일어나는 영역 (2200 2700 cm^{-1}) 에서 경수에 대한 적외선 흡수는 상대적으로 약하게 일어나는 현상을 관측 할 수 있다. 이 에너지 영역에서 시료를 통과한 적외선의 흡수도 (absorbance)는 Beer 의 법칙에 의하여 시료 내의 중수 농도에 비례하며, 그 흡수도의 차이를 검출하여 중수의 정량적인 농도를 결정할 수 있다.

2.2 FT-IR을 이용한 중수의 정량 분석 실험

본 실험에서는 기준 스펙트럼(reference spectrum)과 시료 스펙트럼을 각각 측정한 다음, 두 스펙트럼 간의 상대적인 비로써 시료의 흡수도 (absorbance)를 결정하는 single beam 방식을 채택하였으며 3 차 증류수의 single beam 스펙트럼을 기준 스펙트럼으로 취하였다. 증류수 자체에는 약 150 ppm 정도의 중수가 포함되어 있지만 제조한 모든 농도의 시료에 대하여 동일한 증류수의 기준 스펙트럼을 이용하여 흡수 스펙트럼을 얻음으로써 기존의 중수 농도가 전체 농도에 미치는 영향을 배제하였다.

2.2.1 레벨의 중수 시료에 대한 정량 분석

먼저 이론상의 FT-IR 에 의한 중수분석 가능성을 확인하기 위해서 % 레벨의 중수 시료에 대한 정량 분석을 수행하였다. 측정에 사용된 시료의 농도는 1 %, 0.5 %, 0.1 % 이었으며 적외선 분광 실험 조건은 다음과 같다.

FT-IR model	Bio-Rad FTS 6000
Beam Splitter	Gold-Coated KBr
Detector	Nitron-Cooled MCT(mercury cadmium telluride)
Window(Static Cell)	CaF_2
Reference Spectrum	Distilled Water
Resolution	4 cm^{-1}
Scanning Number	32
Pathlength	0.1 mm

중수 농도 1 %, 0.5 %, 0.1 %시료에 대한 적외선 흡수 스펙트럼을 그림 2 에 나타내었다. 이 그림에서 중수의 농도 증가에 따라 2200 2700 cm^{-1} 영역의 적외선 흡수 밴드의 면적이 현저히 증가하는 현상을 관측할 수 있다. Galactic 사의 GRAM software 를 이용한 Gaussian curve fitting 방법을 이용하여 각 농도에 대한 적외선 흡수 밴드의 면적을 정량적으로 계산하였으며, 그림 3 에 밴드 면적과 농도의 상관 관계를 도시하였다. 이 그림에서 두 매개변수 사이에는 매우 좋은 상관관계 (R^2 = 0.9994)가 성립함을 알 수 있었으며 이 실험을 통하여 이론적으로 예상하였던 FT-IR 에 의한 경수 내에 존재하는 중수의 정량 분석이 가능하다는 사실을 입증할 수 있었다.

2.2.2 ppm 레벨의 중수 시료에 대한 정량 분석

FT-IR 에 의한 경수 내에 존재하는 미량의 중수 농도를 정량적으로 분석하기 위하여 100-250 ppm 농도의 중수 시료 총 29 개를 제조하였다. 이 중 19 개의 시료에 대한 FT-IR 스펙트럼을 통계적으로 분석하여 검량선을 작도하였으며, 이 검량선을 이용하여 나머지 10 개의 중수 농도에 대한 예측을 시도하였다. 검량선 제도에 사용된 19 개 시료의 농도는 각각 100, 105, 115, 120, 135, 140, 150, 155, 170, 175, 180, 190, 195, 210, 225, 230, 245, 250 ppm 이었으며, 예측에 사용된 10 개 시료의 농도는 각각 110, 130, 145, 160, 165, 185, 200, 205, 220, 240 ppm 이었다. 실험에 사용한 적외선 분광 실험 조건은 다음과 같다.

FT-IR model	ABB Bomem MB 104 series

Beam Splitter	Gold-Coated KBr
Detector	DTGS(deuterated triglycine sulphate)
Window(Static Cell)	CaF_2
Reference Spectrum	Distilled Water
Resolution	8 or 16 cm^{-1}
Scanning Number	48
Pathlength	0.2 mm

검량선 제도에 사용된 19 개 시료에 대한 적외선 흡수 스펙트럼을 그림 4 에 도시하였다. 이 스펙트럼에서 중수로 인해 나타나는 2200 2700 cm^{-1} 영역의 진동 밴드에 대하여 앞서 언급한 Gaussian curve fitting 방법을 실시하여 밴드 면적을 구하였으며, 계산된 밴드 면적과 농도의 상관관계를 그림 5 에 도시하였다. 그림에서 보는 바와 같이 이들 ppm 레벨의 중수 시료 또한 % 레벨의 시료들과 마찬가지로 밴드 면적과 농도간의 좋은 상관관계(R^2 0.98)를 보여주고 있다. 나머지 예측용 10 개 시료에 대해서는 동일한 실험 방법에 의하여 결정된 2200 2700 cm^{-1} 영역의 밴드에 해당하는 농도와 검량선에 의하여 예측된 농도를 비교하였으며, 그 결과를 그림 6 에 나타내었다. 이 그림에서 SECV 와 SEP 는 각각 Standard Error of Cross Validation 과 Standard Error of Prediction 을 의미하는 것으로, 전자는 전체 시료(29 개)에 대한 오차의 표준편차를 가리키며, 후자는 예측에 사용된 시료 (10 개)의 오차에 대한 표준편차를 나타낸다. 이들 값으로부터 FT-IR 을 이용한 중수의 정량 분석에서 밴드의 면적을 이용하였을 경우 9.9 ppm 정도의 정확도를 나타냄을 알 수 있다. 보다 신빙성 있는 통계 결과를 얻기 위하여 이미 얻은 분광 데이터를 화학통계처리(Chemometrics) 방법인 PLS (Partial Least Square)법을 이용하여 분석하였으며, 동일한 시료에 대하여 PLS 법으로 구한 농도와 실제 농도와의 상관 관계를 그림 7 에 나타내었다. 이 그림에서 알 수 있듯이, 전체 시료에 대한 오차의 표준편차를 의미하는 값인 SECV 가 이전의 9.3 ppm 에서 3.2 ppm 으로 크게 향상되었음을 볼 수 있다. 또한 사용한 검량선부터 구한 예측용 시료 농도의 오차에 대한 표준편차 값도 3.2 ppm 정도로 밴드의 면적으로부터 구했을 때의 9.9 ppm 보다 크게 향상되었음을 알 수 있다.

2.2.3 ppm 레벨의 중수 시료에 대한 온라인 정량 분석

FT-IR 을 이용하여 경수 내에 존재하는 중수를 정량적으로 분석하는데 있어 또 하나의 중요한 목표는 실시간에서 중수의 정량적인 농도 변화를 관측하는 것이므로, 온라인 시스템을 적용한 분광 기술을 개발하는 것이 매우 중요하다고 할 수 있다. 온라인 시스템을 FT-IR 분광 기술에 적용하기 위하여 흐르는 시료에 적외선을 조사할 수 있는 flow cell 을 이용한 FT-IR 분광 실험 장치를 고안하였다. 이번에 사용한 flow cell 분광 장치의 개념도를 그림 8 에 나타내었다. Flow cell 의 window 로는 조해성이 없는 CaF_2 를 사용하였으며, pathlegth 는 0.2 mm 로 하였다. micro-syringe pump 를 이용하여 측정하고자 하는 농도의 시료를 매우 느린 유속으로 유지하면서 온라인 상에서 적외선 흡수 스펙트럼을 측정하였다. 또한 이 온라인 실험에서는 동위원소 질량분석기(isotope ratio mass spectroscopy)를 이용하여 측정에 사용한 시료의 정확한 농도를 미리 확인하였다, 질량분석에 의해 측정된 실험에 사용된 중수 시료의 총 개수는 9 개이며 각각의 농도는 98.3, 106.8, 116.7, 125.1, 130.6, 133.8, 143.8, 148.7, 153.9 ppm 이었다. 이번 실험에서는 측정에 사용한 중수 시료의 정확한 농도를 알 수 있었기 때문에 따로 검량선을 구하지 않고, 질량분석기로 구한 농도의 값과 FT-IR 로

구한 농도의 값과의 차이를 이용하여 온라인 측정의 분석 성능을 평가하였다. 온라인 적외선 분광 실험 조건은 다음과 같다.

FT-IR model	ABB Bomem MB 104 series
Beam Splitter	Gold-Coated KBr
Detector	DTGS
Window(Static Cell)	CaF_2
Reference Spectrum	Distilled Water
Resolution	8 or 16 cm^{-1}
Scanning Number	48
Pathlength	0.2 mm
flow rate	20mL/min

측정된 스펙트럼 가운데 5 개의 서로 다른 농도에 대한 FT-IR spectra 를 그림 9 에 나타냈으며 표 1 과 그림 10 에 총 11 개 측정 스펙트럼에 대하여 curve fitting 방법을 이용하여 얻은 밴드의 면적과 농도와의 상관 관계를 도시하였다. 표 1 과 그림 10 에서 보는 바와 같이 flow cell 을 이용한 온라인 측정 결과도 static cell 의 경우와 마찬가지로 두 매개변수 사이에 매우 좋은 상관관계 (R^2=0.9898) 가 성립한다는 사실을 확인할 수 있었으며, SEP 값도 static cell system 에서의 실험 결과 (3.2 ppm) 와 비교하여 오히려 더 향상된 값 (2.7 ppm)을 얻었다. 본 온라인 실험을 통하여 결정된 정확도 (오차범위)를 표 1 에 함께 수록하였다.

표 1. 질량분석기에 의하여 결정된 중수 농도와 FT-IR 에 의한 결정된 농도와의 비교

Peak Area of FT-IR spectrum	Conc. prediction (ppm)		Difference (ppm)
	Mass Spectroscopy	Peak Area of FT-IR	
1.6912	98.3	96.7	1.6
1.9815	106.8	108.3	-1.5
2.2799	116.7	120.2	-3.5
2.3091	125.1	121.3	3.8
2.4909	130.6	128.6	2.0
2.7337	133.8	138.2	-4.4
2.8297	143.8	142.1	1.7
2.9906	148.7	148.5	0.2
3.1530	153.9	154.9	1.0
	correlation = 0.9898 accuracy = ±5.1 ppm		standard deviation = 2.7

3. 결론

이번에 수행한 일련의 실험을 통해서 FT-IR 을 이용한 중수의 온라인 정량 분석이 하다는 사실을 확인할 수 있었다. 특히 FT-IR 에 의한 온라인 측정시의 오차 범위는 t-factor 를 사용하여 99.9 %의 신뢰한계에서 구하면 약 ±5 ppm 인데, 이 값은 현재 월성 1 호기에서 운영 중인 분산형 적외선 분광장치의 오차 범위인 ±10 ppm 보다 50 % 향상된 값이다. 이러한 결과는 서론에서도 언급한 FT-IR 의 우수한 성능계수(figures of merit)에 기인하는 것으로, 앞으로 IR source 와 detector 등의 시스템의 최적화를 통하여 보다 좋은 결과를 얻을 수 있을 것으로 기대된다. 또한 FT-IR 장비는 다른 분석 장비와 비교하여 가격이 매우 저렴하고 유지, 관리가 용이한 장점을 가지고 있다. 또한 중수누설 감시 능력 저하는 중수로형 원전을 운영하고 있는 모든 나라에서 공통적인 문제점으로 대두되고 있기 대문에, FT-IR.을 이용한 새로운 중수 감시기술은 연구개발 대상으로 충분한 가치가 있다고 생각되며, 이 분야의 선도적 역할을 하기 위한 매우 중요한 기술로 기대된다.

참고문헌

1. D.A.Skog, F.J.Holler and T.A.Nieman, 기기분석의 원리, pp. 997-1019, 자유아카데미 (2000).
2. 중수로개요, pp. 5-22, 한국전력공사(1992).
3. 중수관리, http://www.kaeri.re.kr/act/main.htm

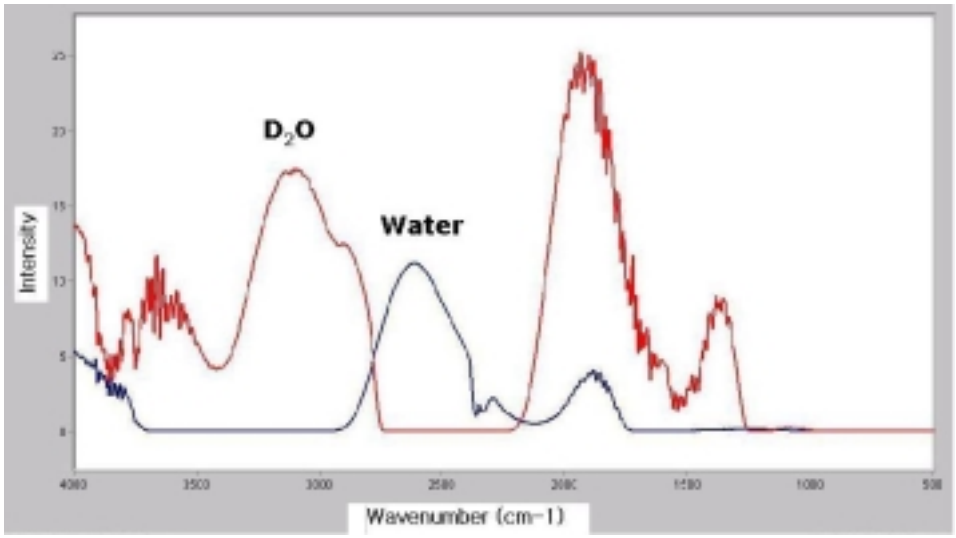


그림 1. FT-IR single beam spectra for D_2O and H_2O

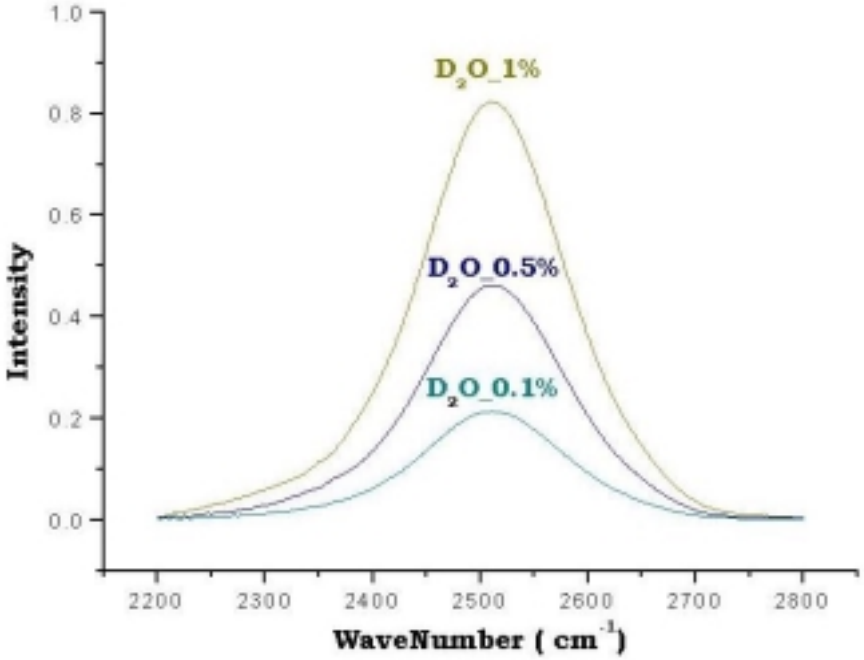


그림 2. FT-IR spectra for 0.1 %, 0.5 % and 1 % D_2O solutions

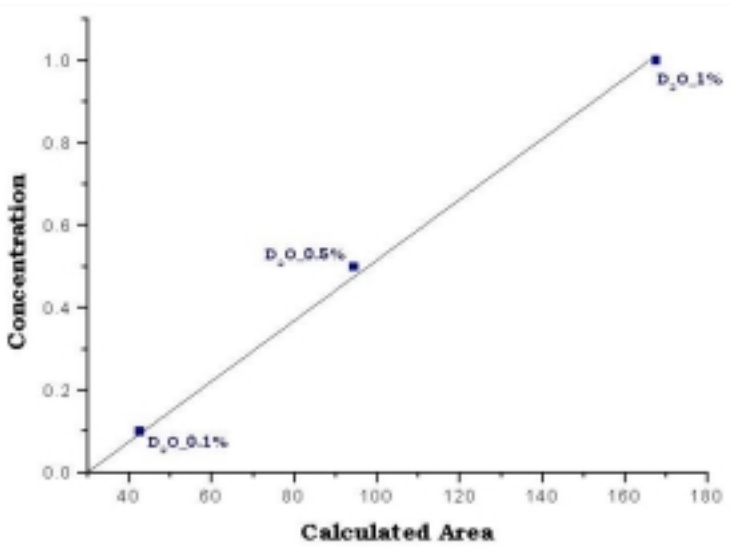
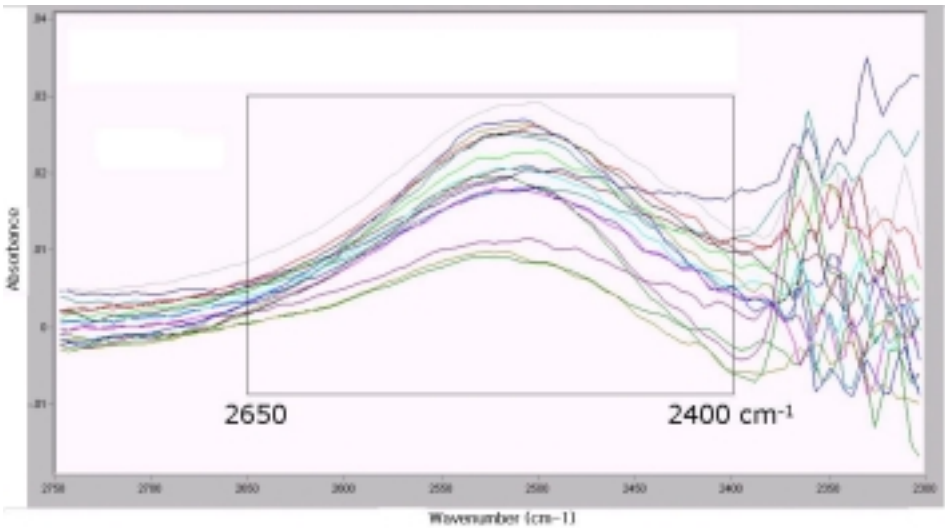


그림 3. Calibration line obtained from D_2O band areas for 0.1 %, 0.5 % and 1 % D_2O solutions



4. FT-IR spectra of 19 standard D_2O solutions in a static system

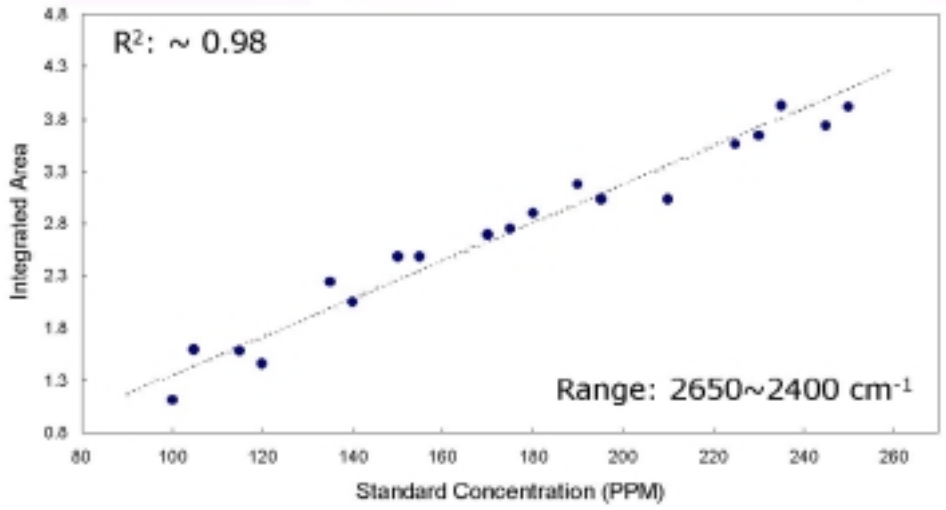


그림 5. Calibration line obtained from 19 standard D_2O solutions in a static system

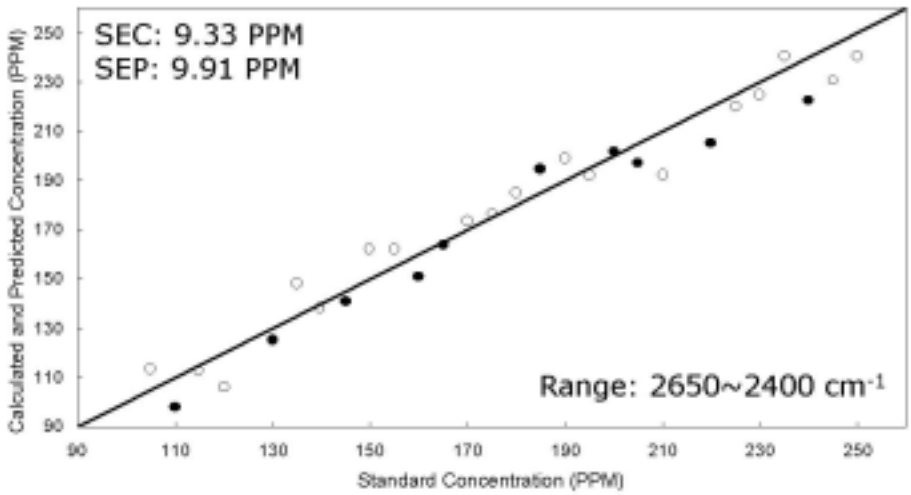


그림 6. Concentration prediction by the band area for 10 D_2O solutions in a static system

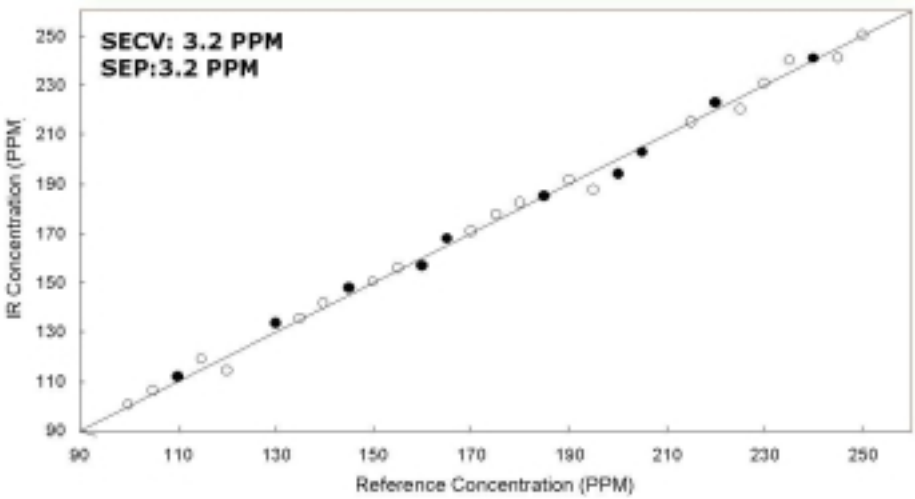


그림 7. Concentration prediction by the PLS method for 10 D_2O solutions in a static system

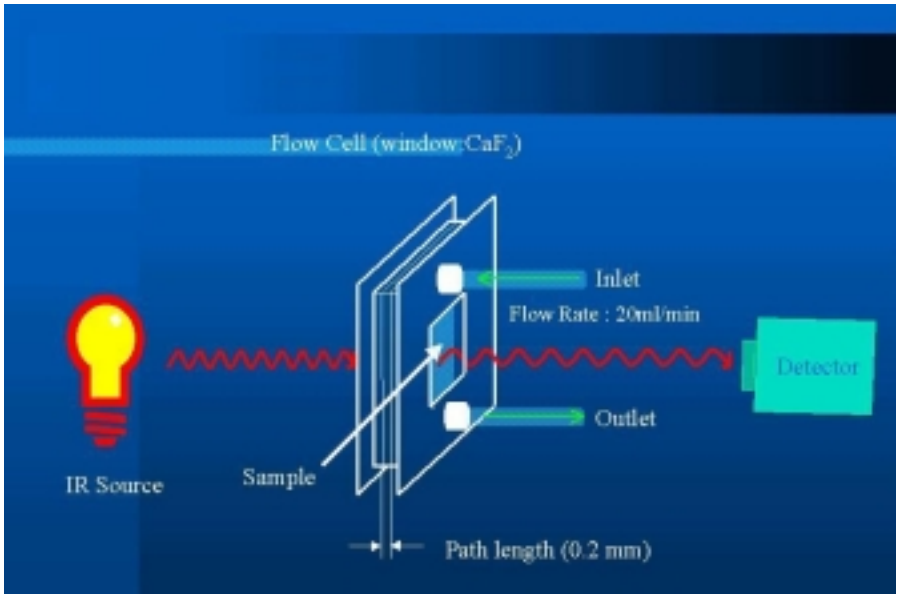


그림 8. Schematic of flow cell system

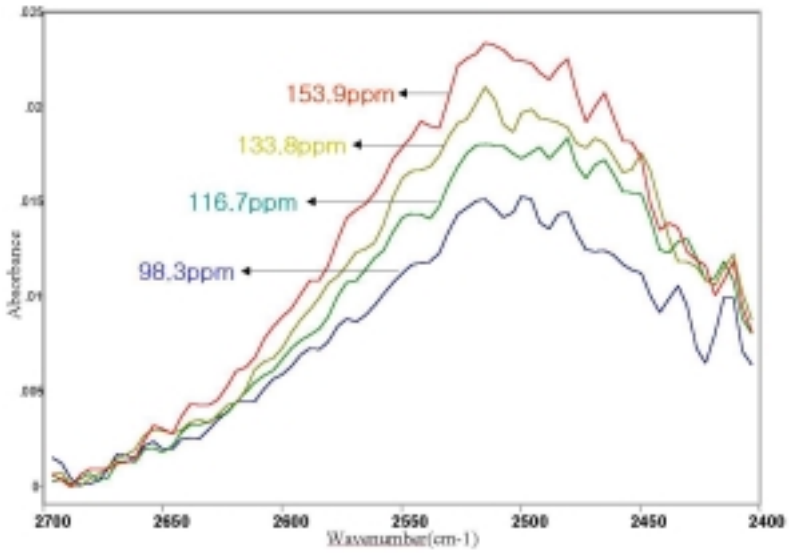


그림 9. FT-IR spectra of 4 different D_2O solutions in a flow system

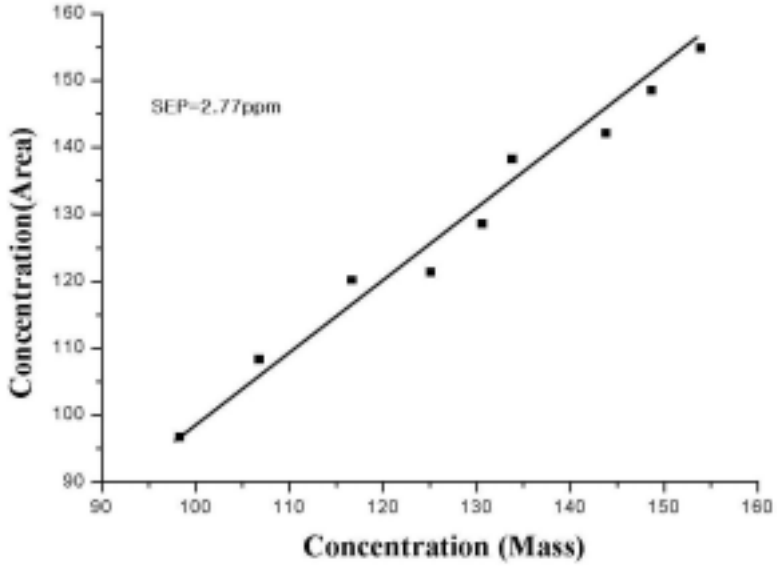


그림 10. Correlation between the concentrations determined by mass spectrometry and the concentrations predicted by infrared band area in a flow system