

월성 TRF LPCE 공정 전산모사  
A Simulation of the Wolsong TRF LPCE Process

김광신, 이숙경, 송규민, 손순환

전력연구원  
대전광역시 유성구 문지동 103-16

요 약

월성 삼중수소 제거 설비의 전반부 공정인 수소동위원소 액상 촉매 교환 공정의 다중관형 촉매탑을 전산 모사하였다. 수소동위원소는 D/T와 H/D의 두가지 2성분계로서 각각 WTRF와 pilot plant를 모사한 것이다. 촉매탑은 단열이 되고 수소동위원소간의 잠열 차이가 작고 삼중수소의 농도가 매우 낮기 때문에 에너지 수지는 무시하였다. 촉매탑내의 압력강하, 촉매층 및 친수층의 효율, 탑상부 수증기의 회수 등이 고려되었다. 전산모사는 탑하부에서부터 iteration 없이 순차적으로 계산되어 올라왔다. 촉매탑이 성능은 온도의 증가에 따라 증가되며 압력이 낮으면 성능이 좋아 졌다. 100kg/h, 삼중수소몰분율  $6.3 \times 10^{-6}$ 인 중수를 DF 35로 처리하는데 반응단 55단인 촉매탑을 사용하려면 70°C 이상의 온도에서 촉매층의 효율은 0.8, 친수층의 효율은 0.69이상이 되어야 하는 것으로 나타났다.

Abstract

The concentric tubular type hydrogen isotope liquid phase catalytic exchange(LPCE) column for the front end process of the Wolsong Tritium Removal Facility(WTRF) was simulated. Both D/T and H/D systems were simulated for the WTRF and the pilot plant for the WTRF respectively. As the difference of latent heats among the hydrogen isotopes and the amount of tritium in the feed heavy water are very small as well as the column is thermally insulated, energy balance was ignored in the model. Pressure drop, the efficiencies of the catalytic bed and the hydrophilic bed, and the recycle of the condensed vapour to the top of the column were considered in the model. The column is simulated from the bottom progressively so that no iteration was required. The performance of the column was enhanced as the increase of the column temperature and the decrease of the pressure. To process the feed heavy water of 100 kg/h and tritium content of  $6.3 \times 10^{-6}$  in mole fraction with the detritiation factor of 35 using a 55 stage column the column temperature would be 70°C and the efficiency of the hydrophilic bed should be more than 0.69 when the efficiency of the catalytic bed was 0.8.

## 1. 서 론

월성에 건설될 예정인 삼중수소제거설비(Wolsong Tritium Removal Facility, WTRF)의 전반부 공정인 수소동위원소 액상촉매교환공정(Liquid Phase Catalytic Exchange, LPCE)은 촉매층과 친수층으로 구성된 다중관형 반응단(그림 1)을 수직으로 배치한 반응탑의 형태로 되어 있다. 이 액상 촉매교환탑을 설계하기 위해서는 pilot plant 실험을 통한 자료와 이 자료를 이용한 전산 모사가 필요하다. WTRF LPCE 촉매탑과 유사한 형태의 반응탑에 대한 전산모사는 일본에서 몇차례 연구한 바 있다. [1,2,3,4,5,6]. 이 연구들은 일본의 Fugen 발전소 중수승급기를 설계하기 위한 것으로 이 중수승급기의 촉매탑은 촉매층과 친수층이 수직방향으로 교대로 배치된 형태로 되어 있으나(그림 2) 유체의 경로가 다를 뿐 그 이론적인 구조는 매우 유사하다고 할 수 있다. 여기서는 WTRF LPCE를 전산 모사하고 이를 일본 모델들과 비교하겠다. 그리고 전산모사를 통하여 변수들의 영향과 WTRF LPCE의 설계요건(처리량, 처리 농도, DF 값 등)에 따른 설계 예측치를 구해보겠다.

## 2. system definition

WTRF의 다중관형 LPCE 촉매탑(그림 1)은 다음과 같이 정의할 수 있다. 서로 분리되어 있는 촉매층과 친수층이 한 반응단안에 촉매층은 바깥쪽, 친수층은 안쪽에 동심 실린더 형태로 존재한다. 이러한 반응단을 수직방향으로 중첩하여 구성한 촉매탑은 전체적으로 볼 때 중력에 의해 액체 반응물이 밑으로 떨어지고 수증기로 포화된 기체 반응물이 탑의 하부에서 상부로 올라가는 향류(counter-current flow) 반응기이다. 반응물의 흐름을 좀더 자세히 보면 액체 반응물은 위에서 반응단의 중심에 있는 친수층만을 통과하여 직선으로 내려가고 수소기체는 촉매탑의 밑으로부터 들어와 먼저 반응단의 바깥쪽에 있는 촉매층을 통과하고나서 같은 반응단의 안쪽에 있는 친수층의 밑으로부터 위로 지나가게 된다. 이때 친수층을 지나면서 포화된 수증기를 다음층의 촉매층으로 가지고 가게 된다. 즉, 촉매층에서는 액상의 물은 통과하지 않고 수증기와 수소기체가 병류(co-current flow)로 반응하게 되고 친수층에서는 수소기체는 반응하지 않고 액상의 중수와 기상의 중수증기가 향류(counter-current flow)로 반응하게 된다. 촉매탑에 대한 정의 내용을 정리하면 다음과 같다.

- 촉매층에서는 병류로 반응이 일어난다.
- 친수층에서는 향류로 반응이 일어난다.
- 촉매층에서의 반응은 평형에 도달할 때까지 일어나는 것으로 한다.

실제 반응단에 있어 10 cm 미만의 촉매층 높이로도 반응이 평형상태에 도달할 수 있는데 비하여 친수층의 높이는 수십 cm 이므로 충분한 양의 촉매를 넣어 촉매층에서의 반응은 평형상태에 도달하도록 한다. 다만 by-pass 등의 이유로 반응이 평형치까지 일어나지 않을 수 있으므로 효율 향을 넣어 이를 보정하도록 한다.

- 촉매탑내에서 반응에 의한 엔탈피는 없다고 가정한다.

DTO와 D<sub>2</sub>O의 기화열은 다르지만 그 차이가 작고 modeling 해야할 WTRF에서의 중 삼중수소 농도는 극히 미량이므로 촉매탑 전체로 볼 때 엔탈피의 변화는 없다고 본다. 그리고 촉매탑은 완

전혀 단열되어 열출입이 없는 것으로 가정한다.

- 촉매층의 분리계수와 친수층의 분리계수는 온도만의 함수인 식을 사용하였다.
- 수소기체는 수증기로 포화되어 있다.

촉매탑하부에서 올라오는 수소기체는 포화기를 통과하면서 수증기로 포화된 상태로 반응기에 들어오는 것으로 가정한다. 따라서 수증기의 유량은 전체압력과 포화수증기압, 중수소기체의 유량으로부터 계산한다. 압력강하를 고려할 경우에는 전체압력이 변하므로 수증기의 유량도 따라서 변하게 된다.

- 촉매탑 상부에서 중수소기체와 함께 나가는 수증기는 응축, 회수되어 탑상부로 되돌려진다.

촉매탑의 온도가 비교적 높고 기체의 유량이 액체의 유량보다 많기 때문에 무시할 수 없는 양의 수증기가 촉매탑 상부로 나가기 때문에 이는 촉매탑으로 되돌려 져야한다. 예를 들어 기/액 유량 비가 2일 때 온도가 60°C에서는 중수 공급량의 약 30%, 70°C에서는 약 46%의 수증기가 발생된다.

- 수소 동위원소는 D/T 와 H/D의 두가지 2성분계를 채택하였다. D/T 2성분계는 WTRF를 전산 모사한 것으로 실제에 있어서는 미량의 경수소도 존재하지만 무시하고 중수소와 삼중수소만 존재하는 것으로 가정하였다. 즉, 고려된 화학종은 D<sub>2</sub>O, DTO, D<sub>2</sub>, DT이다. 삼중수소의 농도가 낮으므로 T<sub>2</sub>O와 T<sub>2</sub>도 없는 것으로 가정하였다. H/D 2성분계는 방사성 물질인 삼중수소를 사용할 수 없는 pilot plant 실험을 모사하기 위한 것으로서 H<sub>2</sub>O, HDO, H<sub>2</sub>, HD 만 고려 되었다.

전산모사 프로그램은 Microsoft사의 Visual C++ 6.0을 사용하였다.

### 3. modeling

n 번째 반응단을 그림 3에 표시 하였다. 여기서 x는 액상의 중수, y는 중수증기, z는 중수소기체 중의 삼중수소의 몰분율을 나타낸다. 중수증기의 삼중수소 농도는 촉매층과 친수층 모두에서 변하므로 촉매층에서 친수층으로 넘어갈 때의 농도는 y'으로 표시하였다. 반응단의 번호는 밑에서부터 위로 올라가도록 붙였다. 즉, 촉매탑하부의 saturator를 n=0으로 하고 맨 아래 반응단을 n=1로 하였다.

#### 3.1. 촉매층

촉매층에서의 반응은 분리계수식과 물질수지식으로 표시할 수 있다. 촉매층에서의 반응은 병류 반응이므로 반응이 최대한 일어 나게 되면 촉매층에서 나가는 중수소기체와 중수증기가 평형상태에 있게 된다. 그러므로 중수소기체와 중수증기간의 분리계수식은 다음과 같이 표현된다.

$$\alpha_g = \frac{(H_2/HD)_g}{(H_2O/HDO)_v} = \frac{(1-z_n)/z_n}{(1-y_n)/y_n}$$

물질수지식은 다음과 같이 표시된다.

$$G_{n-1}z_{n-1} + V_{n-1}y_{n-1} = G_n z_n + V_n y_n'$$

여기서 G는 기체의 유량, V는 수증기의 유량을 나타낸다.

촉매층에서의 효율은 다음식으로 표시된다.

$$\eta_g = \frac{y_{n-1} - y_n'}{y_{n-1} - y_e}$$

여기서  $y_e'$ 은 분리계수식에서 구한 값을 쓴다.

### 3.2. 친수층

친수층에서의 반응도 분리계수식과 물질수지식으로 표시할 수 있다. 친수층에서 중수와 중수증기 사이의 반응은 향류로 일어나므로 친수층의 높이가 무한대일 경우 친수층에서 나가는 중수증기 중의 삼중수소 농도  $y_n$ 과 친수층으로 들어오는 중수 중의 삼중수소 농도  $x_{n+1}$ 은 평형 상태에 있게 된다. 실제 친수층의 높이는 한정되어 있으므로 친수층의 모델은 나가는 중수증기와 들어오는 중수가 이 평형치로부터 얼마나 벗어나 있는 가를 효율식으로 표시하여 모델링하였다. 즉 분리계수식은

$$\alpha_l = \frac{(1 - y_n)/y_n}{(1 - x_{n+1})/x_{n+1}}$$

이 되며 여기서 구한  $y_n$ 은 평형값  $y_{n,e}$ 이 된다. 이로부터 실제  $y_n$  값은 다음의 효율식으로 구하게 된다.

$$\eta_l = \frac{y_n' - y_n}{y_n - y_{n,e}}$$

### 3.3. simulation procedure

WTRF의 LPCE는 설계요건으로 주어진 처리량과 삼중수소 제거율(Detritiation Factor, DF)에 따라 공급되는 중수중의 삼중수소를 제거해야 한다. 그러므로 LPCE의 전산모사는 주어진 운전조건에서 필요한 농도까지 삼중수소의 농도가 내려갈 수 있는 반응단의 개수를 계산한다. 전산모사는 계산의 편의를 위하여 촉매탑의 하부에서 시작하는데 중수가 탑상부로 공급되기 때문에 실제 주어진 조건은 탑 상부의 농도이다. 그러므로 하부의 농도는 DF값을 사용하여 계산하고 반응단을 계속 증가시키면서 반응단 상부로 들어오는 중수의 농도가 공급되는 중수의 농도와 같거나 크게 되면 전산모사를 중단하게 된다. 반응단수를 구하기 위해 주어지는 변수들을 표 1에 정리하였다. 공급되는 중수유량, 즉 WTRF의 처리용량 및 농도, DF 값은 설계요건으로 지정되어 있는 값이고 그 밖의 변수들은 일반적인 조업 조건을 고려하여 전산모사를 위한 초기값으로 주어졌다. 특히 중수소의 농도 및 유량은 WTRF의 후반부 공정인 CD의 설계를 고려하여 잠정적으로 고정된 값이다.

촉매단수를 계산하는 방법은 다음과 같다.

- (1) 공급되는 중수 농도와 DF값으로부터 처리된 중수의 농도, 즉 saturator에서의 농도  $x_0$ 를 계산한다.
- (2) 포화수증기압, 압력강하, 전체 압력, 물질 수지식으로부터 각단에서의 기체, 액체, 수증기의 유량을 미리 계산해둔다.
- (3) saturator에서는 수증기와 액체가 완전 평형을 이루는 것을 가정하여  $x_0$ 로부터  $y_0, x_1$ 을 계산한다.
- (4)  $z_0, y_0$ 를 사용하여 첫 번째 반응단( $n=1$ )의 촉매층에서의 반응을 계산하여  $y_1', z_1$ 을 구한다. 촉매층에서의 계산은 3.1에 나온 식을 사용한다.
- (5)  $x_1, y_1'$ 을 사용하여 첫 번째 반응단의 친수층에서의 반응을 계산하여  $y_1$ 과  $x_2$ 를 구한다. 친수층

에서의 계산은 3.2에 나온 식을 사용한다.

(6)  $n=2$  이상의 반응단에 대해서도 (4)번과 (5)번의 계산을 반복한다.

(7)  $x_{n+1}$ 의 값이  $x_{in}$ 보다 크거나 같으면 계산을 중단한다.

이 방법에서는 implicit equation이 없고 그밖에도 iteration이 필요하지 않으므로 계산 시간이 빠른 것이 특징이다.

### 3.4. 일본 모델과의 비교

Isomura et al.[1]의 모델은 초기의 모델로서 친수층을 1 NTU로 가정하고 효율은 고려하지 않았다. 증수승급기를 위한 모델이므로 동위원소는 H/D 만을 고려하였다. Shimizu et al.[2,3]의 모델은 역시 H/D system으로서 촉매탑의 중간으로 feed point를 잡고 feed point의 위쪽은 저온으로 하고 아래쪽은 고온으로 운전하는 dual temperature model이다. 이 모델에서는 반응층의 효율을 고려하였다. Kinoshita et al.[4]은 두가지 3성분계 동위원소 system을 제시하였다. 하나는 증수에 소량의 경수소와 삼중수소가 있는 경우이고 다른 하나는 경수에 소량의 증수소와 삼중수소가 있는 경우이다. 이 모델은 앞의 모델들과 달리 분리계수가 온도와 농도에 따라 변하는 보다 정밀한 식을 사용하였으나 효율은 고려하지 않았다. 이 모델은 이론적인 연구를 목적으로 하고 있어 전산모사의 초기 조건이 현실을 고려하지 않고 설정되었다. Takamatsu et al.[5]의 모델은 Kinoshita et al.[4]의 모델을 기초로 하고 있으나 증수승급기에 초점을 맞추어 삼중수소가 포함되지 않은 H/D 2성분계를 대상으로 하였다. 이 모델에서도 효율은 고려되지 않았다. 이 모델이 WTRF LPCE에 가장 가까우나 근본적인 차이점이 있다. 즉 촉매탑 자체는 이론적으로 거의 동일하나 촉매탑 하부에 saturator 대신 전기분해조가 있어 증수소기체를 공급하고 촉매탑 상부에는 recombiner가 있어 증수소를 증수로 재결합시킨다. 이에 비하여 WTRF LPCE에서는 후반부 공정인 초저온 증류 공정 (Cryogenic Distillation, CD)에서 증수소를 공급받고 탑상부의 증수소는 CD로 되돌아가게 된다. Kinoshita[6]의 모델은 Takamatsu et al.[5]의 모델을 개량한 것으로서 효율향을 추가하였다.

## 4. 결과 및 토론

온도가 올라가면 촉매층 및 친수층의 분리계수는 감소하여 반응이 적게 일어나게 되나 수증기압은 증가하게 되어 수증기의 비율이 높아지므로 반응에 좋은 효과를 주게 된다. 그 결과 표 2에서 보듯이 온도가 올라감에 따라 필요한 반응단수는 줄어들게 된다. 실제 WTRF LPCE의 반응단 하나의 높이가 50 ~ 100 cm 정도 될 것으로 예상되므로 100단 이상의 전산모사는 하지 않았다. 표 2의 결과는 효율을 1로 본 것이므로 실제로는 좀 더 많은 수의 반응단이 필요할 것으로 예상된다. 그러므로 반응온도는 60°C 이상이 되어야 할 것으로 생각된다. 온도가 너무 높을 경우에는 반응단수의 감소도 작을뿐더러 수증기의 양이 너무 많아 운전이 어려움이 예상되므로 온도의 상한은 80°C 정도가 적당하다고 생각된다.

압력강하는 반응단의 특성에 따른 것으로 임의로 바꿀 수 있는 변수는 아니다. Pilot plant 실험 결과 압력강하는 약 0.3 kPa 정도 될 것으로 예상된다. 표 3에서 보듯이 압력강하가 클수록 단수가 약간 줄어들게 되는데 이는 압력이 내려가면 수증기의 비율이 늘어나 온도 상승시의 효과와 비슷하게 반응이 좋아지기 때문이다.

촉매층과 친수층의 효율은 실제로는 1일 수는 없다. 특히 친수층의 경우는 높이가 무한대일 경우에 효율이 1이 되기 때문에 실제 효율은 1보다 작게 된다. 실제 반응단의 높이를 고려할 때 약 55단 정

도가 적당한 촉매탑의 높이가 되므로 55단의 촉매탑에 대하여 60, 70, 80℃에서 친수층과 촉매층의 효율의 상관관계를 그림 4에 표시하였다. 이 그림에서 보면 60℃에서는 촉매층이나 친수층의 효율이 0.9 이상이 되어야 반응단수가 55단 이하로 되므로 60℃는 온도가 너무 낮은 것으로 판단된다. pilot plant 실험 결과 촉매층의 효율은 0.8 정도 되는 것으로 나타났으므로 70℃에서는 친수층의 효율이 0.69 이상이 되면 반응단수가 55단 이하로 된다. 이 정도의 효율은 충분히 나올 수 있으므로 촉매탑의 온도는 70℃ 이상이 적당하다고 보인다.

기/액 유량비 변화에 대한 영향은 몇가지 문제점이 있어서 조사하지 않았다. 우선 유량비를 변화 시키려면 기체나 액체 유량중 최소한 한가지를 변화시켜야 하는데 액체의 유량은 설계요건으로 고정되어 있으므로 기체의 유량만 변화가 가능하다. 그러나 기체의 유량은 WTRF의 후반부 공정인 CD 공정에 직접적인 영향을 미치게 되므로 유량을 변화시키는 것은 WTRF 전체를 최적화한다는 입장에서 쉽지 않다. 또한 친수층의 효율이 변화가 없다는 가정하에 기체의 유량을 증가시켜 본 결과 반응단수가 현저히 감소하기는 하였으나 기/액 유량비의 변화에 따라 친수층의 효율도 변하므로 이 모사 결과는 신뢰할 수 없다. 유량비의 효과를 알기 위해서는 유량비와 친수층 효율간의 관계를 실험적으로 알아내지 않으면 안 된다. 앞으로 pilot plant 실험에서 유량비 변화 실험을 할 예정이며 그 결과를 포함시키면 보다 정확한 모델이 만들어 지리라 기대된다.

## 5. 결론

WTRF LPCE의 전산 모사 결과 촉매탑의 성능은 온도가 올라감에 따라 분리계수가 작아짐에도 불구하고 좋아지는 것으로 나타났다. 이는 기체층의 수증기의 비율이 높아지기 때문인 것으로 해석된다. 마찬가지로 촉매탑 내부의 압력이 떨어지게 되면 수증기의 비율이 증가되어 성능이 좋아 질 것으로 예상되는데 이는 압력강하가 클수록 촉매탑의 성능이 약간 증가하는 것으로 증명되었다. 기/액 유량비도 촉매탑의 성능에 영향을 미치나 유량비와 친수층의 효율 사이의 관계가 밝혀지지 않아 정확한 효과는 이 모델로서는 알 수 없었다. 촉매탑의 높이를 고려하여 반응단수를 55단 이하로 가정하였을 때 촉매탑의 온도는 70℃이상이 적당하며 이 온도에서 촉매층의 효율이 0.8 이면 친수층의 효율은 0.69 이상으로 설계되어야 하는 것으로 나타났다.

## 6. 참고문헌

- [1] Isomura et al., J. Nucl. Sci. Technol. 17, 308 (1980)
- [2] Shimizu et al., J. Nucl. Sci. Technol. 17, 448 (1980)
- [3] Shimizu et al., J. Nucl. Sci. Technol. 19, 307 (1982)
- [4] Kinoshita et al., Nucl. Technol./Fusion 3, 112 (1983)
- [5] Takamatsu et al., J. Chem. Eng. of Japan 17, 255 (1984)
- [6] Kinoshita, J. Nucl. Sci. Technol. 22, 398 (1985)

표 1 촉매탑 전산모사 변수

변수	비고
공급되는 중수 유량, $x_{in}$	100 kg/h (설계조건)
공급되는 중수 농도, $L_{in}$	$6.3 \times 10^{-6}$ (설계조건)
공급되는 중수소 유량, $G_0$	10000 mole/h (잡정 설계치)
공급되는 중수소 농도, $z_0$	$8.86 \times 10^{-8}$ (잡정 설계치)
온도, $T$	60°C
압력, $P$	110 kPa (탑하부의 압력)
DF	35 (설계조건)
촉매층 효율, $\eta_g$	1
침수층 효율, $\eta_l$	1
압력강하, $\Delta P$	0.3 kPa/반응단

표 2 온도에 따른 단수변화

온도, °C	반응단수
50	82
55	65
60	51
65	41
70	34
75	28
80	23
85	20
90	17
95	16

표 3 압력강하에 따른 단수변화

압력강하, kPa	반응단수
0	54
0.1	53
0.2	52
0.3	51
0.4	51
0.5	50
0.6	49
0.7	48
0.8	48
0.9	47

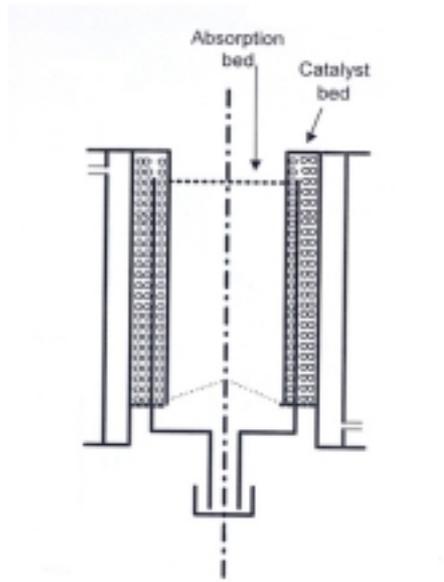


그림 1 다중관형 촉매탑

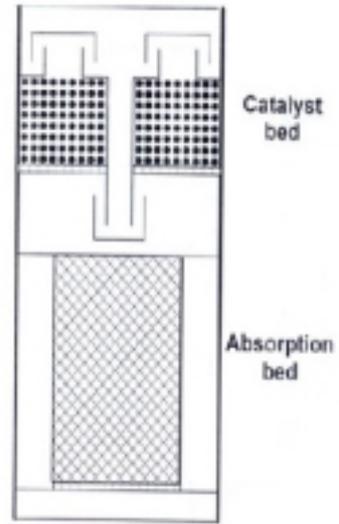


그림 2 일본 촉매탑

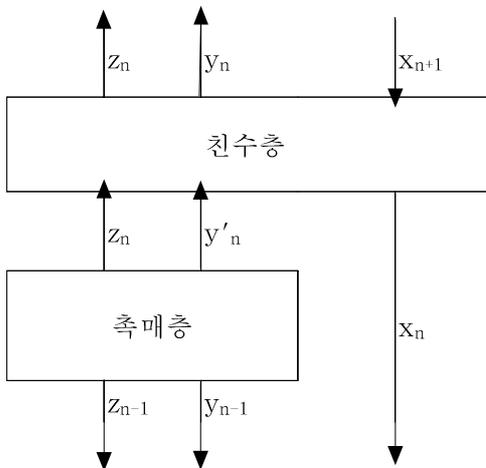


그림 3 n번째 반응단

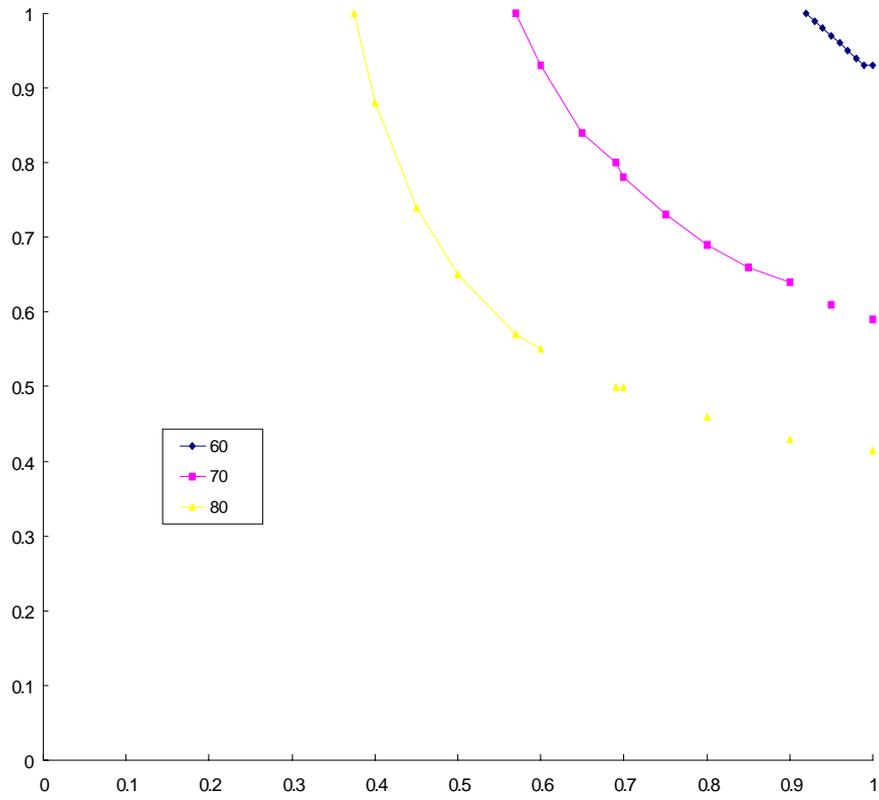


그림 4 촉매층 효율과 친수층 효율의 상관관계