

## 삼중수소 분리용 초저온증류에서 중간재비기가 증류탑 부피에 미치는 영향

### Effect of Intermediate Reboiler on Column Volume in Cryogenic Distillation for Tritium Separation

송규민, 손순환, 홍승열  
한국전력공사 전력연구원  
대전광역시 유성구 문지동 103-16

#### 요 약

초저온증류를 이용한  $D_2/DT$ 계 분리에서 중간재비기를 설치할 경우 증류탑내 중수소 재고량을 최소로 하는 증류탑 설계방법을 제시하였다. 물질수지식과  $D_2$ 와  $DT$ 간의 평형관계식을 이용하여 증류탑의 부피를 최소로 하기 위한 중간재비기의 위치와 용량을 결정하였으며, 최적환류비를 구하였다. 공급액내 삼중수소 농도를 10 Ci로 가정하였을 때,  $DT$  80%로 농축하는 경우 최적 중간재비기 설치 위치는  $DT$  몰조성비가  $1.2 \times 10^{-6}$ 인 지점이었으며, 중간재비기의 reboil-up ratio는 14.8였다. 또한 이때 최적 환류비는 약 5.8였다.

#### Abstract

The installation of an intermediate reboiler into cryogenic distillation for  $D_2/DT$  separation was proposed to minimize the deuterium inventory in the column. The location and capacity of the intermediate reboiler was determined and the optimum reflux ratio was calculated by using the mass balance and the equilibrium relationship between  $D_2$  and  $DT$ . When the tritium concentration in feed was 10 Ci and the mole fraction of  $DT$  in bottom product was 0.8,  $DT$  mole fraction at the optimum location of the intermediate reboiler was  $1.2 \times 10^{-6}$ , the reboil-up ratio of the intermediate reboiler was 14.8, and the optimum reflux ratio was about 5.8.

#### 1. 서론

삼중수소 제거설비(TRF : Tritium Removal Facility)에서  $D_2$ 와  $DT$ 를 분리하는 삼중수소 농축공정으로 초저온증류(CD : Cryogenic Distillation)가 이용된다. 초저온증류는 23K 근처의 초저온에서 상대휘발도 차이를 이용하는 기술이다. 초저온증류에서 실제로 분리가 일어나는 곳은 초저온 증류탑인데 이를 설계하는데 있어서 높이와 부피가 제약조건으로 작용한다. 즉 폭발성이 강한 수소동위원소를 다루고 있을 뿐만 아니라 방사성 물질인 삼중수소를 포함하고 있어, 이들 재고량을 최소화하는 것이 안전성 측면에서 유리하다. 또한 증류탑의 부피 최소화는 건설비도 함께 줄일 수 있으므로 경제성 측면에서도 유리하다.

일반적으로 증류탑의 부피는 설계목표치인 처리량과 공급액의 조성, 생산물의 조성과 수율이 결정된 상태에서 환류비에 의해 결정된다. 환류비에 따라 충전된 packing이 최적의 성능을 나타낼 수 있는 탑내 기체유속과 이에 적절한 증류탑 직경이 결정된다. 그러나 재비기가 1개 설치된 일반적인 증류방식으로는 증류탑의 부피를 최소화하는데 한계가 있다. 이를 보완하여 증류탑 부피를 좀 더 줄이고자 중간재비기 설치방안을 도입하였다.

중간재비기는 증류탑 중간부분에 설치된 재비기로 탑하부로 내려오는 액상흐름의 일부를 조성변화없이 기화시켜 다시 유입시켜 주는 역할을 한다. 따라서 증류탑 하부로 내려오는 액상흐름의 양이 감소하므로 탑저 재비기에 걸리는 부하가 줄고 증기유량이 감소하여 증류탑 하부의 직경을 줄일 수 있다. 이때 증류탑 하부의 직경에 영향을 미치는 주요 변수는 중간재비기의 용량과 설치 위치를 들 수 있다. 즉 이들 두 변수에 의해 공급단 하부의 증류탑 직경이 결정되며 수소동위원소의 탑내 재고량을 최소로 하는 최적조건을 결정할 수 있다.

$D_2/DT$ 계 초저온증류에 적합한 packing 선정은 추후 상세설계등에서 반영될 것이므로 여기서는 packing의 특성에 대한 영향을 고려하지 않았다. 다만 본 연구는 중간재비기의 적용에 의한 증류탑 부피변화를 예측하고 최적화하는 기본원리를 제공하려는 목적으로 수행하였다. 이를 위해  $D_2/DT$ 계 초저온증류탑의 부피 최소화를 위해 중간재비기를 설치한다는 가정하에 중간재비기의 용량과 설치위치의 변화에 따라 증류탑 부피증감에 미치는 영향을 조사하고, 증류탑 부피 최소화를 위한 최적환류비, 중간재비기의 용량 및 설치위치를 결정하고자 한다.

## 2. 본론

### 2.1 TRF-CD의 특징

수소동위원소 분리를 위한 초저온증류는 23K~25K의 초저온에서 수소동위원소간의 상대휘발도 차이를 이용하여 중수소를 증류탑 상부로 삼중수소를 증류탑 하부로 분리해 내는 기술이다. TRF용 초저온증류는 다음과 같은 특징을 갖는다.

- ① 23K~25K의 초저온에서 운전
- ② 포화증기 혹은 과열증기 상태의 공급액 유입
- ③ 약 1.3의 낮은 상대휘발도
- ④ 공급액내 분리대상물질인 삼중수소 조성이 매우 낮음.
- ⑤ 공급액의 대부분이 증류탑 상부로 나옴. (반대로 증류탑 하부로 나오는 양은 매우 적음.)

TRF-CD는 공기 분리를 위해 적용되는 일반 초저온증류에서처럼 공급액을 포화증기나 과열증기 상태로 유입시킨다. 이것은 공급단 아래로 흐르는 액상흐름의 양을 줄여주고 탑저 재비기의 용량을 낮춰주는 효과가 있다. 수소동위원소를 취급하므로 기액평형상수 값이 비슷하여 상대휘발도는 1에 가까운 값을 나타낸다.  $D_2/DT$ 의 경우 상대휘발도가 약 1.3으로 비교적 작아 이론단수가 크며 기액유량비 조절범위가 좁다. 공급액내 분리대상인 삼중수소의 조성이 상당히 낮아 최종적으로 증류탑 하부로 생산되는 양이 극히 적고, 삼중수소를 일정 조성 이상으로 농축할 경우 거의 전범위의 조성분포를 가지게 된다. TRF-CD의 이러한 특징으로 볼 때 증류탑 하단에서 생산되는 삼중수소의 양이 극미량인데도 불구하고 많은 양의 중수소를 증류탑 하부까지 흘려 보내는 비효율적인 운전방식보다는 중간재비기를 사용하여 이를 최소화하는 것이 효율적이다.

### 2.2 중간재비기(intermediate reboiler)

중간재비기는 증류탑의 중간에 설치되어 상부에서 흘러내려오는 액상흐름의 일부를 미리 끓여 증류탑 하단에 설치된 하부재비기의 부하를 줄이거나, 열이용율을 높이려는 목적등으로 설치된 재비기이다. 중간재비기가 설치되는 지점의 하부는 액상흐름이 줄어들고 결국 증류탑 하부재비기에서 reboil-up되는 증기유량이 줄어들게 되므로 증류탑의 직경이 작아도 된다. 또한 중간재비기를 통해 액상흐름의 일부가 기화되므로 증류탑 하부재비기의 부하가 줄어들게 된다.

중간재비기가 없을 때와 있을 때의 재비기 총 열용량은 거의 차이가 없다. 단지 변하는 것은 중간재비기가 증류탑 중간에 설치되므로 재비기의 온도가 좀 더 낮아지고 열이용면에서 유리하다는

장점이 있다. 그러나 초저온 증류의 경우엔 열원을 얻는 것보다 냉원을 얻는 것이 어려우므로 이러한 효과는 미비한 반면, 증류탑의 부피나 증류탑내 수소재고량이 감소하는 등의 장점이 있다.

중간재비기는 자체로 기액평형을 이루는 한 단이며 동시에 열공급양에 따라 증기량과 액체유량을 조절할 수 있다. 따라서 무한대의 중간재비기가 설치된 증류탑은 이론적으로 가역증류(reversible distillation)를 가능하게 한다. 가역증류에서는 조업선과 평형곡선이 일치하며 이론단수는 무한대가 된다.

중간재비기의 용량을 설명하기 위한 변수로 reboil-up ratio를 정의하여 사용하였다. 이 값은 중간재비기를 거치지 않고 그대로 흘러내려오는 액체유량과 중간재비기에서 다시 기화되어 증류탑 상부로 올려보내지는 증기유량의 비를 말한다. 즉 중간재비기의 reboil-up ratio는 다음과 같이 표현된다.

$$R_{R} = \left( \frac{L_{S} - L_{R}}{L_{R}} \right) \quad (1)$$

여기서  $L_S$ 와  $L_R$ 은 각각 중간재비기 상부와 하부의 증류탑내 액상유량이다.

중간재비기를 통해 증류탑으로 유입되는 증기의 조성은 증류탑에서 중간재비기로 유출되는 액상의 조성고 동일하다. 따라서 중간재비기에서 증류탑으로의 유입단은 증류탑에서 중간재비기로의 유출단보다 1~2단 정도 아래에 있게 된다.

그림 1-(a)는 중간재비기가 설치되지 않은 증류탑으로 이때 증류탑 상부와 하부간의 직경차이는 거의 없다. 중간재비기가 설치된 경우 초저온증류탑은 그림 1의 (b)와 (c)와 같은 형태를 가질 수 있다. 중간재비기가 설치됨으로써 중간재비기가 설치된 단을 중심으로 증기유량의 변화만큼 직경변화가 생겨 중간재비기 하부의 증류탑 직경이 줄어들게 된다. 그림 1-(c)는 중간재비기를 설치할 위치에서 증류탑을 둘로 나눈 경우이다. 이 경우 두 번째 증류탑은 stripping column이 된다. 첫 번째 증류탑에서 두 번째 증류탑으로 증기를 이송할 때 펌프를 사용하지 않을 경우 총 열공급양은 두 번째 증류탑으로 보내지는 증기유량에 해당되는 만큼의 에너지가 더 요구된다. 또한 두 번째 증류탑에 별도의 응축기가 필요하게 되며 그 용량은 두 번째 증류탑의 환류비에 의해 결정된다. 그림 1-(b)의 경우를 단순히 두 개의 증류탑으로 나눈다고 했을 때는 첫 번째 증류탑에서 유입되는 증기를 응축시킬 정도의 응축기 용량을 가져야 한다.

### 2.3 최적화 문제 및 주요변수

초저온증류탑에 중간재비기를 설치할 경우, 중간재비기와 관련하여 두 가지 주요변수가 추가된다. 주요변수는 중간재비기가 설치되는 위치와 중간재비기의 용량이다. 중간재비기의 설치 위치는 중간재비기로 유입되는 액상조성으로 볼 수 있으며, 중간재비기의 용량은 중간재비기에서 reboil-up되는 증기유량으로 볼 수 있다. 따라서 증류탑 부피를 최소화 하기 위한 최적화 문제는 환류비와 중간재비기의 위치 및 용량의 함수로 표현될 것이다.

$$\text{Minimize } \xi = f(R, z_R, R_R) \quad (2)$$

여기서  $R$ 은 환류비(reflux ratio)이며,  $z_R$ 은 증류탑에서 중간재비기로 유출되는 액상흐름의 조성이다. 그리고  $R_R$ 은 중간재비기의 reboil-up ratio이다.

함수  $f$ 는  $R$ ,  $z_R$ ,  $R_R$ 에 따른 증류탑 부피를 나타내며 증류탑내 증기유량과 이론단수를 곱한 값과 비례한다. 증류탑 부피는 증류탑에 충전되는 packing의 특성에 따라 달라 질 수 있다. 그러나 본 연구에서 다루고 있는 설계조건 범위에서는 packing의 특성 변화가 미비하다고 가정하고 설계 조건에 따른 증류탑의 상대부피를 비교하였다. 증류탑 부피 비교를 위해 증류탑 직경은 증기유량과

비례하고 높이는  $NTU_{OG}$ (Number of Transfer Units, overall gas-phase)와 비례한다고 가정하였다.  $NTU_{OG}$ 는 다음과 같이 정의된다.

$$NTU_{OG} = \int_{y^*}^{y_{in}} \frac{1}{y^* - y} dy \quad (3)$$

여기서  $y^*$ 는 액상조성과 평형을 이루는 증기상의 조성을 나타낸다.

## 2.4 물질수지

중간재비기가 설치된 초저온증류탑의 경우 일반 증류탑을 설명하는 물질수지식 이외에 중간재비기와 증류탑 하부재비기 사이에 물질수지식들이 추가된다.

### (1) 조업선(Operating Line)

그림 2는 초저온증류탑에 중간재비기를 설치하였을 경우를 나타낸 그림이다. 그림 2-(a)는 중간재비기가 설치된 경우 물질수지식을 유도하기 위해 나타낸 것이다. 각각의 물질수지식으로부터 조업선의 상수들을 표 1에 정리하였다. 그림 2-(b)는 중간재비기가 설치되었을 경우 조업선의 변화를 보여주고 있다. 응축기, 공급단, 중간재비기 유출단, 중간재비기 유입단 그리고 하부재비기 간의 4개의 조업선을 갖게 된다. 중간재비기가 설치되지 않은 기존의 조업선(점선)보다 기울기가 증가되며, 기액유량비가 변함으로써 필요한 단수는 약간 증가하게 된다. 중간재비기에서는 유입되는 액상흐름의 조성 and 증기흐름의 조성이 같다.

표 1. 증류탑 위치별 조업선 상수.

위 치 \ 조 업 선	$y = m \cdot x + c$	
	m	c
응축기 ~ 공급단	$L/V$	$(1-L/V)y_D$
공급단 ~ 중간재비기로 유출단	$L/(V-F)$	$[1-L/(V-F)]x_B$
중간재비기로 유출단 ~ 중간재비기 유입단	$L/[(1+R_{DR})(V-F)]$	$LR_{DR}/[(1+R_{DR})(V-F)]z_{DR}$ $+ [1-L/(V-F)]x_B$
중간재비기 유입단 ~ 재비기	$\frac{L}{(1+R_{DR})\left(V-F-\frac{LR_{DR}}{1+R_{DR}}\right)}$	$\left[1 - \frac{L}{(1+R_{DR})\left(V-F-\frac{LR_{DR}}{1+R_{DR}}\right)}\right] \cdot z_B$

### (2) 전산모사

환류비, 중간재비기의 위치 및 용량에 따른 증류탑 부피를 비교하기 위해 다음의 조건에서 전산모사를 수행하였다.

- ① 공급액의 삼중수소농도는 10 Ci이며 DT 형태이다.
- ② 공급액은 포화증기로 공급된다.
- ③ 초저온증류탑을 통해 제거되는 삼중수소는 99%이다.
- ④ 초저온증류탑 하부로 농축되는 삼중수소의 농도는 80%이다.

### 3. 결과 및 토의

#### 3.1 환류비의 영향

환류비에 따라 설계하고자 하는 증류탑의 부피가 바뀔 수 있다. 환류비가 증가하면 증류탑 높이는 감소하나 직경이 커진다. 반면에 환류비가 감소할수록 증류탑 직경은 감소하나 높이가 증가한다. 그림 3은 중간재비기를 설치하지 않았을 경우, 환류비에 따른 증류탑의 부피와 이론단수를 나타낸 것이다. 이때 최소 환류비는 3.2이었으며, 최적 환류비는 약 4.6이었다. 이론단수는 115단으로 공급단 상부는 49단, 공급단 하부는 66단이었다. 환류비의 변화에 대한 공급단 하부의 이론단수의 변화는 공급단 상부의 이론단수 변화에 비해 민감하지 않았다. 이것은 공급단의 DT 구성과 증류탑 상부 생성물의 DT 조성차이가 크지 않기 때문이다. 다만 환류비가 최소 환류비와 비슷한 값으로 운전될 경우 평형곡선과 조업선이 근접하여 공급단 하부의 이론단수도 급격하게 증가할 수 있다.

#### 3.2 중간재비기 위치 및 용량의 영향

중간재비기의 위치는 공급단과 중간재비기가 설치되는 단 사이(intermediate section)의 증류탑 부피를 결정한다. 중간재비기의 위치가 공급단에서 멀어질수록 intermediate section의 증류탑 부피는 증가한다. 반면에 증류탑 하부의 부피는 감소하게 된다. 중간재비기의 위치는 중간재비기가 설치되는 위치의 조성으로 나타낼 수 있다. 이 조성은 공급액과 탑저 생산물의 조성 사이값이 된다. 중간재비기에서 나오는 증기의 조성에 따라 공급단의 위치가 결정된다. 평형상태의 증기상내  $D_2$  조성은 액상의  $D_2$  조성보다 높으므로 일반적으로 중간재비기에서 증류탑으로 유입되는 단의 위치는 증류탑에서 중간재비기로 유출된 단보다 한두단 아래가 된다.

중간재비기의 위치에 따라 증류탑의 직경변화가 가능한 폭이 달라진다. 중간재비기의 위치가 탑저에 가까울수록 증류탑의 직경을 줄일 수 있는 폭이 커진다. 즉 중간재비기의 위치가 탑저로 갈수록 reboil-up ratio를 줄일 수 있어 증기유량을 작게 할 수 있게 되며 증류탑 직경이 작아도 된다. 반면에 증류탑의 설비비가 커지며 liquid hold-up의 저감효과가 떨어진다.

중간재비기의 용량은 증류탑 하부의 부피에 많은 영향을 준다. 중간재비기의 용량이 클수록 증류탑 하부의 직경은 감소한다. 그러나 이론단수가 증가하여 증류탑 높이가 증가할 수 있기 때문에 최적의 중간재비기 용량이 존재할 수 있다.

증류탑의 직경은 증기유량의 제곱근에 비례한다. 따라서 공급단 상부와 하부간의 직경비는 다음과 같이 표현된다.

$$\frac{D_R}{D_S} = \sqrt{\frac{V_R}{V_S}} = \sqrt{\frac{(R+1)D}{R_{\text{eff}}B}} \quad (4)$$

여기서  $D_R$ 과  $D_S$ 는 각각 공급단 상부와 하부의 직경을 말하며,  $D$ 와  $B$ 는 증류탑 상부와 하부 생성물량을 말한다.

탑정·탑저 유량이 일정한 경우, 공급단 상부 증류탑내 증기유량은 최소 환류비일 때 최대가 되고, 공급단 하부 증류탑내 증기유량은 최소 reboil-up ratio일 때 최소가 되므로, 공급단 상·하부간의 직경비는 다음의 범위에 있게 된다.

$$1 \leq \frac{D_R}{D_S} \leq \sqrt{\frac{(R_{\text{min}}+1)D}{R_{\text{eff, min}}B}} \quad (5)$$

#### 3.3 최적 환류비, 중간재비기 위치 및 용량

그림 4는 중간재비기의 DT 구성과 용량에 따른 증류탑 부피변화를 나타낸 것이다. 이때 최적

환류비는 5.8로 중간재비기가 없을 때의 환류비 4.6보다 약간 증가하였다. 공급단 상부의 이론단수는 37단이었으며 공급단과 중간재비기로부터 증기 유입단 사이의 이론단수는 12단이였다. 그리고 중간재비기 하부의 이론단수는 63단이였다. 총 이론단수는 112단으로 중간재비기를 설치하지 않았을 때 보다 약간 줄었다. 이것은 최적 환류비의 증가로 인해 공급단 상부의 이론단수가 줄어들었기 때문이다. 표 2는 중간재비기를 설치한 경우와 설치하지 않은 경우를 비교한 것이다. 중간재비기를 설치하므로써 증류탑부피는 최대 41% 정도 줄어들었으며, 증류탑 하부의 직경은 상부 직경의 4분의 1정도로 줄었다.

표 2. 중간재비기를 설치한 경우와 설치하지 않은 경우의 초저온증류탑 비교

비교 대상		중간재비기	
		설치하지 않은 경우	설치한 경우
이론 단수	상부	49	37
	중간부	-	12
	하부	66	63
	합계	115	112
환류비	최소 환류비	3.22	3.22
	최적 환류비	4.62	5.79
최적 reboil-up ratio (중간재비기)		-	14.77
증류탑 하부 직경비 (하부/상부)		1	0.25
증류탑 부피 (중간재비기를 설치하지 않은 경우를 기준)		1	0.59

이는 직접적으로 수소(중수소 및 삼중수소) 재고량을 현저히 감소시킬 수 있는 잇점이 있으며 건설비도 줄일 수 있다. 또한 증류탑내 hold-up이 줄어들어 운전 변수가 바뀔때로 인한 정상상태 도달시간을 줄일 수 있다. 중간재비기를 사용하면서 2기의 증류탑으로 건설할 경우 운전정지나 stand-by 상태 유지면에서도 유리하다.

#### 4. 결론

환류비, 중간재비기의 reboil-up ratio 및 중간재비기의 위치에 따른 증류탑의 부피를 전산모사하였으며, 이를 통해 중수소의 재고량을 최소로 하는 최적 설계변수조건을 찾았다.

공급액의 DT 농도가 10 C이며 이를 80%까지 농축시킬 경우, 초저온증류탑의 부피를 최소화하는 최적 환류비는 5.8, 중간재비기의 최적 reboil-up ratio는 14.8이었으며, 중간재비기의 위치는 DT 몰조성비가  $1.2 \times 10^{-6}$  되는 지점이였다. 이때 증류탑 하부직경은 상부직경의 4분의 1정도였다.

중간재비기를 설치한 경우 증류탑 부피는 중간재비기를 설치하지 않았을 경우에 비해 약 41% 줄었다. 이론단수는 중간재비기를 설치하지 않았을 때 115단에서 중간재비기를 설치한 후 112단으로 약간 줄어들었는데, 이것은 최적 환류비가 약간 증가함으로써 공급단 상부의 이론단수가 줄어드는 효과 때문이다.

## 참고문헌

1. 송규민 등, "초저온 증류공정에서 sidestream equilibrators가 수소동위원소 분리에 미치는 영향", 원자력공학회, Oct, 24-25, p343-348, 1997
2. 송규민 등, "초저온 증류공정에서 Multiple Feed/Sidestream의 영향 검토 보고서", '97전력연-단548, TM,96NJ18,E97,652, 1997
3. C. J. King, "Separation Processes", second edition, McGraw-Hill, 1980
4. G. Vasaru, "Tritium Isotope Separation", CRC Press, Boca Raton, 97, 1993
5. H. M. Mittelhauser and G. Thodos, *Cryogenics*, 358-373, Dec. (1964)
6. J. M. Douglas, "Conceptual Design of Chemical Processes", McGraw-Hill, 1988
7. M. Kinoshita, *Fusion Techn*, **6**, 629-633 (1984)
8. M. Kinoshita, H. Yoshida and H. Takeshita, *Fusion Techn*, **10**, 462 (1986)
9. P. C. Wankat, "Equilibrium Staged Separations", Elsevier, 1988

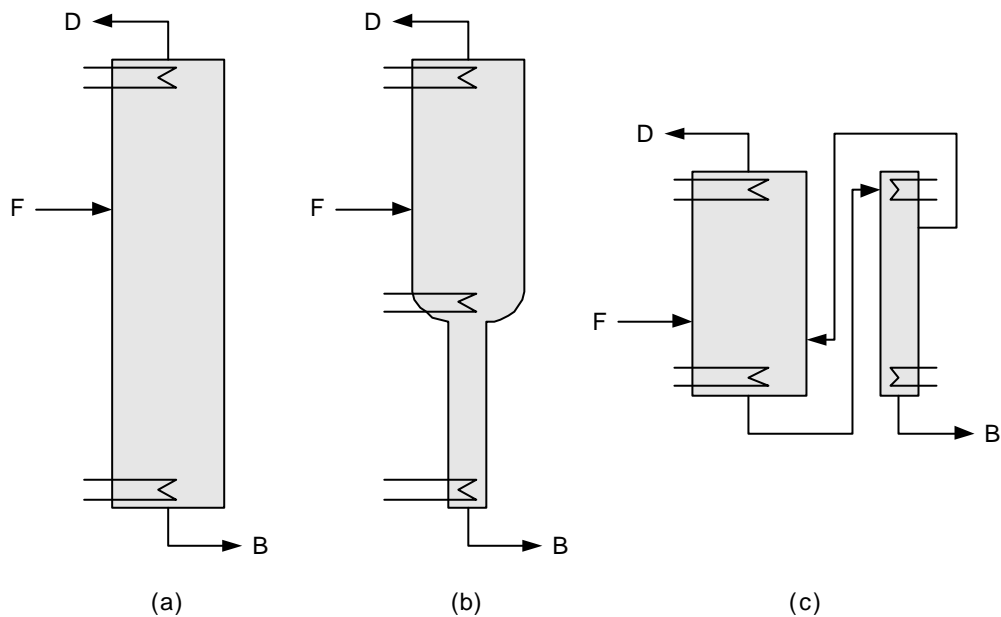
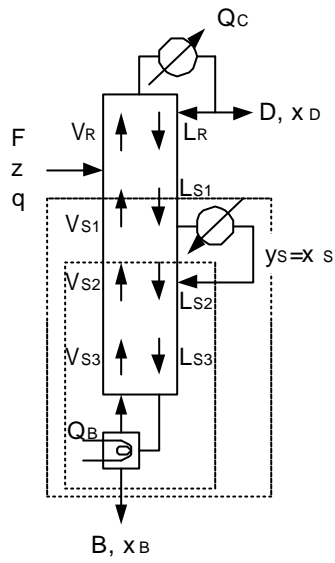
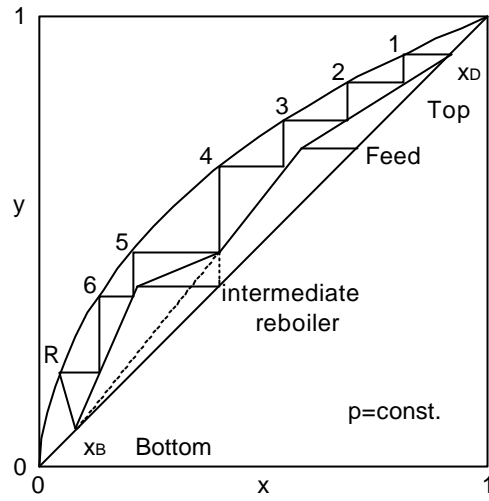


그림 1. 중간재비기를 설치한 경우와 설치하지 않은 경우의 초저온증류탑 형태



(a)



(b)

그림 2. 중간재비기를 설치한 경우 초저온 증류탑의 기액흐름과 조업선

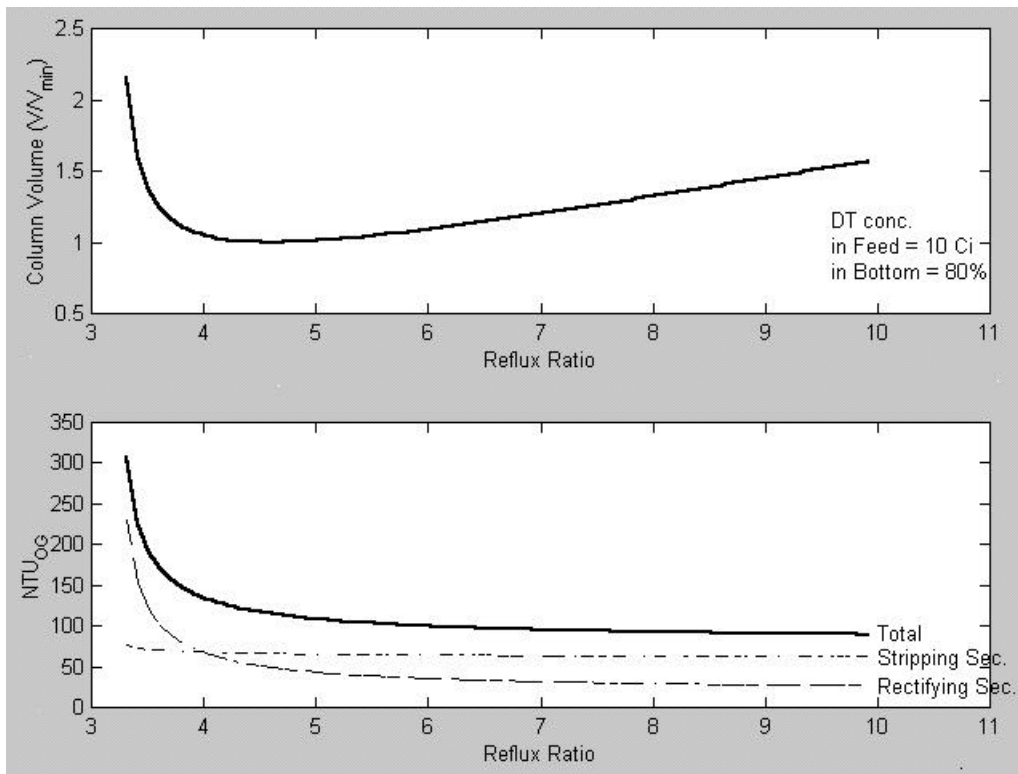


그림 3. 중간재비기를 설치하지 않았을 경우 환류비에 따른 초저온증류탑 부피와 이론단수



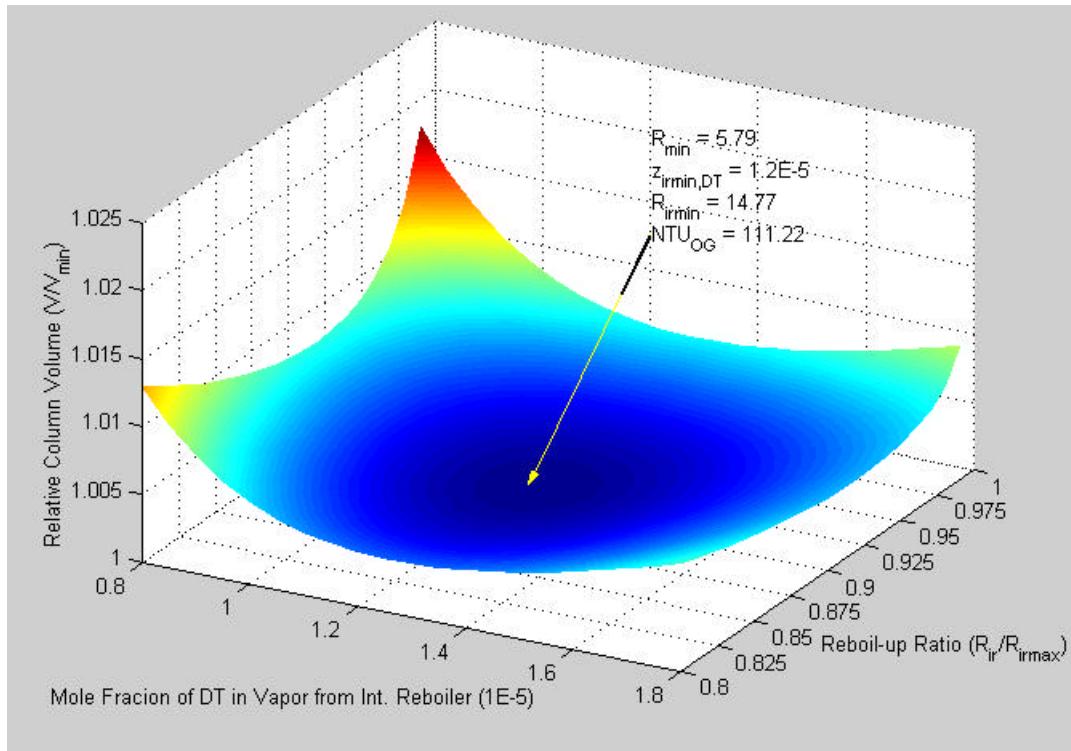


그림 4. 중간재비기를 설치한 경우 환류비, 중간재비기 위치 및 용량에 따른 초저온증류탑 부피변화