

‘99 춘계 학술발표회 논문집
한국원자력학회

트리튬 고정화를 위한 수소흡수실험

A Study on the Hydrogen Absorption for the Tritium Immobilization Process Development

강희석 · 이한수 · 정홍석 · 안도희 · 태승우 · 김광라 · 이성호

한국원자력연구소
대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

트리튬 고정화기술의 개발에 대한 예비 과정으로 수소흡수 실험을 수행하기 위해 흡수실험장치를 설치하였다. 이 실험장치에 대한 검정곡선을 얻고 장치의 manifold 부피를 측정하였다. 지르칼로이에 대한 수소흡수 예비실험을 수행하였다. 지르칼로이의 활성화 처리 및 수소흡수평형 도달시간을 확인하였다. 지르칼로이의 활성화 처리과정에서 단계별로 시료 모양의 변화과정이 관찰되었다. 수소흡수평형 도달시간은 시료가 충분히 활성화처리된 조건에서 약 3분 정도인 것으로 확인되었다.

Abstract

A hydrogen absorption apparatus was installed for the experiment of hydrogen absorption as a basic procedure for the tritium immobilization. The calibration curve for the absorption apparatus was prepared and its manifold volume was measured. The basic experiment on hydrogen absorption was conducted by using the zircaloy scrap. The surface of the zircaloy scrap was activated and the equilibrium time on hydrogen absorption was determined. Morphology change of the zircaloy scrap was observed according to the progress of activation. Equilibrium time of hydrogen absorption was about 3 minutes in case of the sufficient pre-activation.

1. 서 론

수소저장재는 수소와 반응하여 수소화물을 형성하는 금속이나 합금 등을 말하며 수소저장용 매체로서 금속이나 합금에 대한 연구가 선진국에서 활발히 진행되고 있다. 또한 위의 수소저장재의 저장원리를 이용하여 트리튬의 임시 및 영구저장에 대한 응용연구도 공업선진국을 중심으로 실시되고 있다. 수소저장합금을 수소의 저장 및 수송기술에 응용 가능하게 하는 특징은 수소저장 밀도가 상당히 높고, 고압용기나 극저온용 단열용기가 필요 없으며, 액체수소에서의 증발과 같은 손실이 없기 때문에 장시간 저장이 가능하다. 또한, 가압 또는 승온 등의 간단한 조작으로 수소가스의 흡수 방출이 가능하므로 안정성이 뛰어난 장점이 있다. 이와 같은 수소저장합금의 우수한 특성으로 인하여 파이프라인 설치가 곤란한 지역으로의 수송, 중/단거리의 수송, 수소제조 플랜트에 수반되는 저장설비 등에 실용화될 가능성이 크다.

한편 월성발전소와 같은 중수로형 발전소에서는 중수의 방사화에 의해서 매년 삼중수소가 계통내에 누적되고 있으며, 누적된 삼중수소는 발전소 작업자들의 운전과 방사성 물질의 환경방출 등에 영향을 미친다. 더욱이 1983년 운전을 시작한 월성 1호기 이외에 같은 부지 내에서 월성 2, 3, 4호기가 건설 중에 있어 1999년 총 4기의 중수로가 운전하게 되며 따라서 월성부지의 삼중수소 축적량 및 환경 방출량이 점차 증가하게 된다. 계통내의 삼중수소 농도를 감소시키는 방안은 여러가지가 있지만 현실적으로 볼 때 삼중수소제거공정을 이용하여 계통내의 삼중수소의 농도를 낮추는 방안이 가장 타당한 것으로 보고된 바 있다[1].

액상축매교환방응 및 초저온 증류공정을 이용하여 삼중수소를 분리하는 공정은 첫째 전처리등을 포함한 액상축매 교환공정이 있으며 둘째 액상축매교환공정으로부터 나오는 수소를 처리하는 공정 및 초저온 증류 공정, 그리고 마지막으로 추출된 삼중수소를 저장하는 저장공정으로 되어 있다[2]. 수소의 저장은 기체상태 혹은 액체상태로도 저장이 가능하지만 삼중수소와 같이 위험도가 높은 경우는 대개 고형화하여 저장하며 고형화 하는 방법중의 하나가 metal hydride를 이용하는 것이다. metal hydride에 사용되는 금속으로서는 일반적으로 우라늄이나 티타늄 등이 많이 사용되고 있는데 ZrCo, ZrNi과 같이 Zr 합금도 연구되고 있다.

본 연구는 트리튬제거 공정에서 마지막으로 처리해야하는 고정화기술을 개발하기 위해 수소저장금속으로 알려진 지르칼로이에 대한 수소흡수 예비실험을 수행하였다. 먼저 한국원자력연구소의 핵연료 피복재 가공과정에서 발생하는 폐지르칼로이에 대한 수소흡수 실험을 수행하기 위해 흡수실험장치를 설치하였다. 이 실험장치에 대한 검정 실험으로 검정곡선을 얻고 활성화 처리 및 수소흡수평형 도달시간을 확인하였다. 이 결과를 이용하여 티타늄 등의 다른 트리튬 저장재에 대한 흡수실험 조건 및 절차, 그리고 트리튬 고정화와 관계된 P-C-T curve의 실험적 측정 방법 등에 대한 예비자료를 얻고자 하였다.

2. 실 험

지르칼로이의 수소흡착 실험을 수행하기 위한 장치를 그림 1에 사진으로 나타내었다. 시스템의 한쪽은 가스 공급라인과 연결되어 있으며 다른 한쪽은 진공라인과 연결되어 있다. 진공라인에 연결된 진공펌프의 배출구는 수소를 배기하기 때문에 여기에 라인을 연결하여 실험 중 배출되는 수소를 후드로 방출시켰다. 시스템의 밸브 등이 고압에서 적절한 제품을 사용하였기 때문에, 진공펌프의 경우 고진공용 2차 펌프를 이용하지 않고 rotary pump만을 이용하였다. 진공도를 측정하기 위한 vacuum gauge는 Granville-Phillips사의 275 convectron gauge로서 최대 1000 torr 및 최저 4 mtorr를 측정할 수 있다. 가스라인에는 헬륨과 수소가스가 three way valve에 연결되어 필요에 따라 헬륨과 수소를 이용할 수 있도록 제작하였다. 헬륨은 manifold 및 샘플 bottle의 부피를 측정하는데 사용되었으며 최대 사용 압력은 약 5기압이었다. 수소의 경우는 직접 지르칼로이에 흡착되는 물질이므로 실험 범위를 고려하여 60 기압의 고압까지 가능한 가스 regulator를 선택하였다. 시스템은 고압 및 진공을 유지할 수 있도록 swagelok이나 welding으로 연결되었으며 재질은 stainless를 사용하였다. 시스템 내의 밸브들은 solenoid valve를 사용하였다. solenoid valve에 사용되는 가압공기 라인이 시스템에 연결되는 중간에 필터를 달아 가압공기 내의 미세한 먼지 및 수분을 충분히 제거할 수 있도록 하였다.

시스템에 초기의 manifold 부피를 측정하기 위한 reference volume 50 ml를 부착하였으며 일정한 온도를 유지하기 위하여 물속에 잠기도록 하였다. 압력 센서는 Omega 제품으로 최대 약 68 기압까지 견딜 수 있는 것이며 이로부터의 정보는 multimeter (Keithley)에 전달되어 전압으로 표시될 수 있도록 하였다. 한편 pressure gauge에 전원을 공급하기 위한 장치로서는 Hewlett Packard사의 전원공급장치를 사용하였으며 sample reactor의 온도 및 manifold가 잠겨있는 water bath의 온도를 제어하기 위해서 DX-4 digital temperature controller(한영전자)를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

수소흡착실험을 위한 지르칼로이 스크랩은 Zr-4[3]이며 현재 한국원자력연구소에서 생산하고 있는 핵연료 피복관의 잔여재료를 사용하였다. 잔여재료는 두 가지 형태로 만들어지고 있는데 첫째는 핵연료봉의 끝 부분 마개를 만드는 과정에서 strip 형태로 발생되고 있으며 나머지 하나는 핵연료봉의 중간부분에 돌출된 부위로서 핵연료봉들을 접합시켜 bundle로 만들기 위한 것으로 chip 형태로 만들어지고 있다. 피복관, 피복관 끝의 마개, 그리고 지르칼로이 waste의 두 가지 형태를 각각 그림 2, 3, 4에 나타내었으며 시료로 사용된 지르칼로이의 조성은 안도희 등[4]이 보고한 바와 같이 Zr이 97.8%이고 Sn이 1.37%, 그리고 Fe, Cr 등의 금속이 미량 함유되어 있다.

Zr 합금에 대한 수소 흡착평형 실험을 수행하기 이전에 시험장치에 대한 calibration을 실시하였다. 시스템 내의 압력에 대한 출력 방법이 multimeter에서 out-voltage(mV)로 표시되기 때문에 이 수치에 대한 압력 단위로의 환산과 시스템을 둘러싸고 있는 주변 온도의 변화에 따른 압력

표시의 정확성 및 재현성을 반복 시험하였다. 이들 결과의 대표적인 경우를 표 1에 보였으며 검정 곡선을 그림 5에 나타내었다. 이때의 기울기는 0.030이었으며 절편의 평균값은 -0.586mV 이었다. 표와 그림에서 보인 바와 같이 경미한 실온의 변화 조건에서도 시스템 내의 압력변화에 따른 voltage 출력이 직선관계로 잘 나타났으며 반복실험에 대한 재현성이 우수한 것으로 확인되었다.

P-C-T 곡선을 측정하기 위해서는 시스템의 정확한 부피 측정이 중요하므로 지르칼로이의 활성화 처리 전에 manifold의 부피를 측정하였다. 지르칼로이 시험장치의 manifold 부피를 측정하기 위해 manifold가 담겨있는 water bath에 일정한 수위를 유지시킨 다음 헬륨 가스를 이용하여 모두 7회의 반복측정을 수행하였다. 그 결과를 표 2에 나타내었으며 평균값을 취한 결과 manifold 부피는 58.87 cc 로 결정되었다.

Zr-4의 수소흡착 평형실험을 수행하기 전에 시료의 표면에 형성되어 있는 oxide film을 제거해 주어야 수소흡착이 잘 이루어질 수 있으므로 미리 시료의 활성화 처리[5]를 필요로 한다. 지르칼로이의 활성화 처리 방법은 고온에서 충분한 압력의 수소를 시료에 장입시켜서 활성화시킨 다음 진공으로 degassing 하는 과정을 충분한 회수로 되풀이해서 이루어진다. Zr-4 시료의 활성화 처리시, 수소를 흡착시킬 때는 보통 600°C 정도의 온도에서 수행하며 degassing시에는 수소가 이미 시료와 매우 안정되게 결합을 이루고 있으므로 1000°C 이상의 고온에서 진공으로 장시간 방출을 시켜야 한다.

Zr-4 시료의 활성화 처리를 위해 미리 아세톤에 30분 동안 담가둔 시료를 오븐에서 건조시킨 다음 적당량의 시료를 반응관에 넣고 활성화 처리를 수행하였다. 수소화 반응시의 온도는 약 40기압의 수소 압력에서 600°C 의 온도로 시작하여 압력변화가 없을 때 반응관을 공냉 및 수냉의 방법으로 냉각시켜서 수소가 합금내로 들어가는 것을 촉진시켰으며 degassing 시에는 금속으로부터 수소의 완전한 탈착을 위해 1000°C 의 온도에서 수행하였다. 그림 5에 활성화 처리 과정에서 단계별로 시료 모양의 변화과정을 나타내었다. 활성화가 진행될수록 표면이 매끄럽고 완전했던 모양의 시료가 표면 및 내부에 균열이 생겨서 작은 크기로 쪼개진 다음 활성화가 더 진행이 되면 미세한 분말과 같이 변화함을 확인할 수 있다. 이것은 Zr-4 시료의 표면에 존재하던 수소가 시료 표면의 균열이 시작되면서 시료의 내부로 침투하여 수소화반응을 일으키기 때문인 것으로 추측되었다. 이미 안도희 등[4]이 각각 약 10 g 및 1 g의 Zr-4 시료에 대한 활성화 처리과정을 시간에 따른 수소압력의 변화로 나타낸 바에 의하면 초기에 약 40기압의 압력을 보이던 수소가 약 3분 이내에 거의 모든 수소량이 소모되는 것으로 나타나고 약 10분만에 시스템내에 장입된 모든 수소가 소모된 것으로 보고한 바 있다.

수소흡수평형실험 장치의 설치 후 약 1g의 Zr-4 시료에 대한 평형실험을 실시하였다.그림 7은 Zr-4에 수소를 흡수시킬 때 시간에 따른 압력변화를 나타낸 것이다. 그림에서 나타내었듯이 흡수는 약 3분 정도이면 평형에 도달할 정도로 매우 빨리 일어나며 따라서 이 결과는 Zr-4 시료가 충분한 activation이 이루어졌음을 의미하고 있다. 따라서 이 결과는 이후에 지르칼로이에 대한 수소 또는 트리튬 흡수실험에서 평형에 도달되는 시간의 기준으로 적용할 수 있을 것으로 생각되

었다. 또 티타늄 또는 그 밖의 다른 트리튬 저장재 등에 대한 트리튬 흡수실험에서도 동일한 방법으로 시료의 충분한 활성화처리 확인 및 흡수평형시간을 비교, 확인해야 할 것이다.

4. 결 론

트리튬 고정화기술의 개발에 대한 예비 과정으로 수소저장 금속으로 알려진 지르칼로이에 대한 수소흡수 예비실험을 수행하였다. 한국원자력연구소의 핵연료 피복재 가공과정에서 발생하는 폐 지르칼로이에 대한 수소흡수 실험을 수행하기 위해 흡수실험장치를 설치하였다. 이 실험장치에 대한 검정 실험으로 검정곡선을 얻고 장치의 manifold 부피를 측정하였으며 활성화 처리 및 수소 흡수평형 도달시간을 확인하였다.

검정 실험에서는 압력 변화에 따른 출력전압이 직선관계가 잘 이루어지고 있음을 확인하였고 반복실험에 대한 재현성도 우수한 것으로 확인하였다.

실험장치의 manifold 부피는 7회 반복 측정하여 평균값을 취한 결과 58.87 cc로 측정되었다.

지르칼로이의 활성화 처리과정에서 단계별로 시료 모양의 변화과정이 관찰되었다. 활성화가 진행될수록 표면이 매끄럽고 완전했던 모양이 수소가 시료의 내부로 침투하여 수소화반응의 결과로서 표면 및 내부에 균열이 생겨서 작은 크기로 쪼개진 다음 활성화가 더 진행이 되면 미세한 분말과 같이 변화하였다.

수소흡수평형 도달시간은 시간은 시료가 충분히 활성화처리된 조건에서 약 3분 정도인것으로 확인되었다. 그러나 향후 티타늄 등의 다른 저장재에 대한 비교실험이 수행되어야 할 것이다.

***감사 : 본 연구는 과학기술부의 원자력연구개발사업의 일환으로 수행되었음.**

참 고 문 헌

- [1] 송명재 등, "삼중수소 분리용 고분자 촉매 및 교환공정 개발," 전력연구원, KEPRI-93N-J02, 1995
- [2] G.Vasaru, "Tritium Isotope Separation," CRC Press, 1993
- [3] 서경수 등, "핵연료피복재 지르칼로이의 가공기술개발", KAERI/RR-468/85, 1986
- [4] 안도희 등, "지르칼로이 스크랩의 수소흡수, 저장," 한국원자력학회, '97춘계학술발표회 논문집, 1997
- [5] 이재영 등, "금속수소화물을 이용한 수소 저장기술 개발," 한국과학기술원, NO 5360, 1990

Table 1. Calibration on the zircaloy test apparatus

구분	pressure(psia)	out-voltage(mV)	T _{bath} (°C)	T _{room} (°C)
1 회	5.8×10^{-5}	-0.585	14	21
	14.72	-0.139	14	21
	34.7	0.455	14	21
	54.7	1.073	15	21
2 회	7.7×10^{-5}	-0.585	15	20
	14.72	-0.140	15	20
3 회	7.7×10^{-5}	-0.586	15	21
	14.72	-0.140	15	21
	34.7	0.453	15	21
	54.7	1.070	17	20
4 회	5.8×10^{-5}	-0.586	17	20
	14.68	-0.142	17	20
	34.7	0.453	17	20
	54.7	1.060	17	23

Table 2. Measuring of manifold volume on zircaloy test apparatus

구분	T _{bath} (°C)	T _{room} (°C)	P _m (psia)*	P _e (psia)**	V _r (cc)***	V _m (cc)****
1 회	15	17.5	18.30	9.90	50	58.93
2 회	15	18	16.57	8.97	50	58.99
3 회	15	18	21.00	11.36	50	59.00
4 회	15	18	34.80	18.77	50	58.53
5 회	15	18	50.73	27.30	50	58.25
6 회	16	18	18.23	9.87	50	58.97
7 회	16	18	13.57	7.37	50	59.41

평균**58.87**

- * pressure in manifold
 ** pressure in equilibrium
 *** volume of reference cylinder
 **** volume of manifold



Fig. 1 View of hydrogen absorption apparatus



Fig. 2 View of Zr-4 tubes with tips

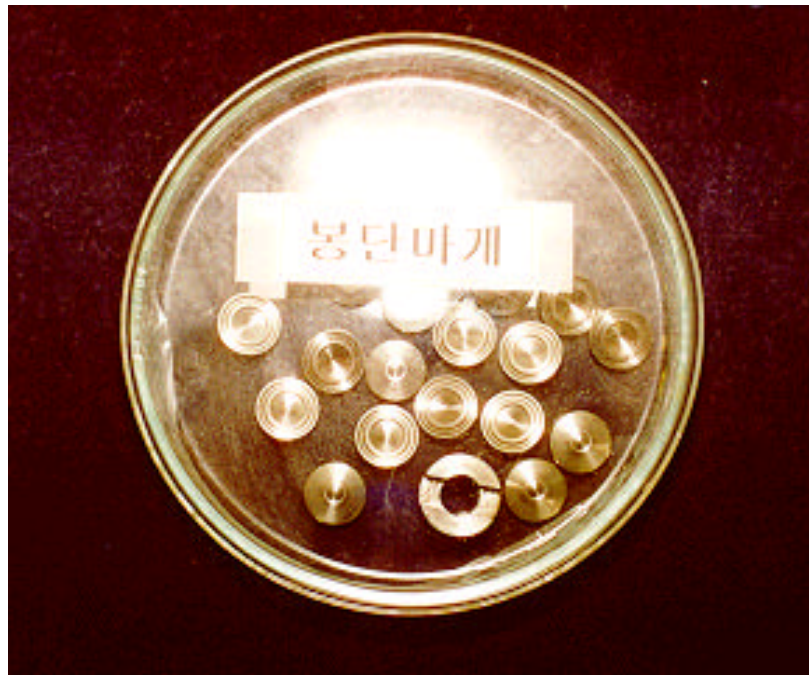


Fig. 3 View of Zr-4 tube stopper

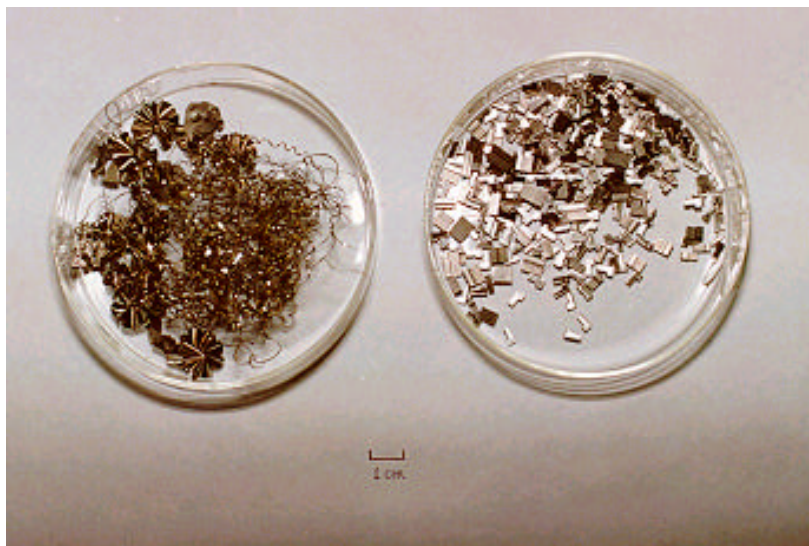


Fig. 4 View of Zr-4 waste : strip(left), chip(right)

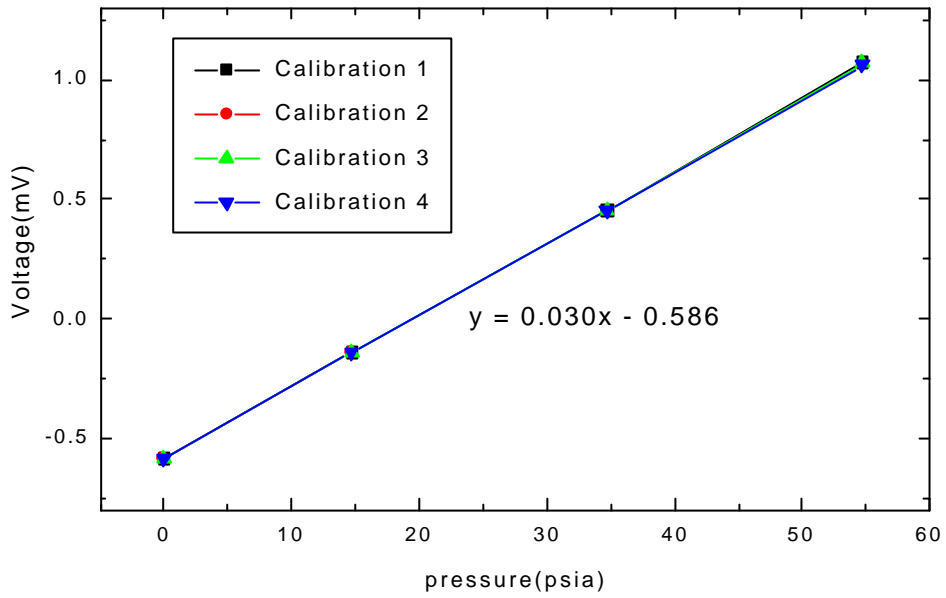


Fig. 5 Calibration curve on the hydrogen absorption apparatus

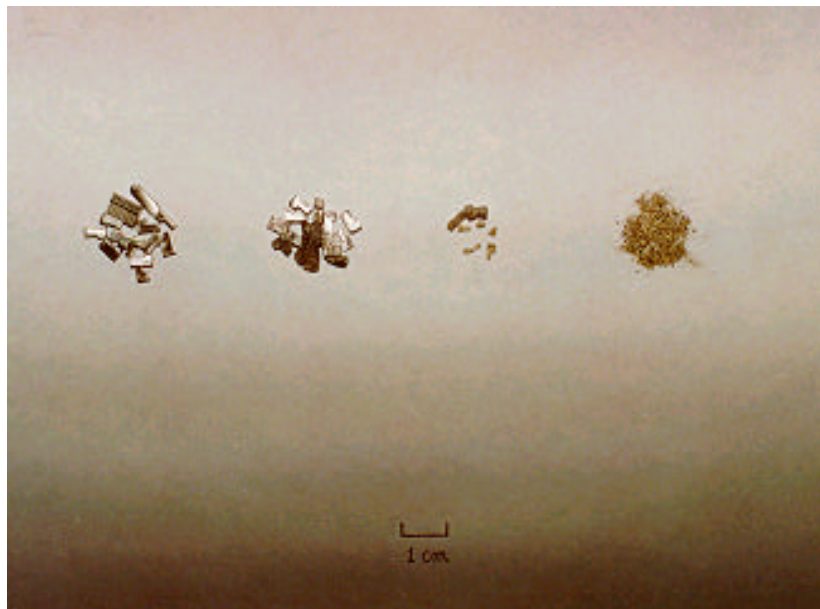


Fig. 6 Shape of Zr-4 with activation sequence

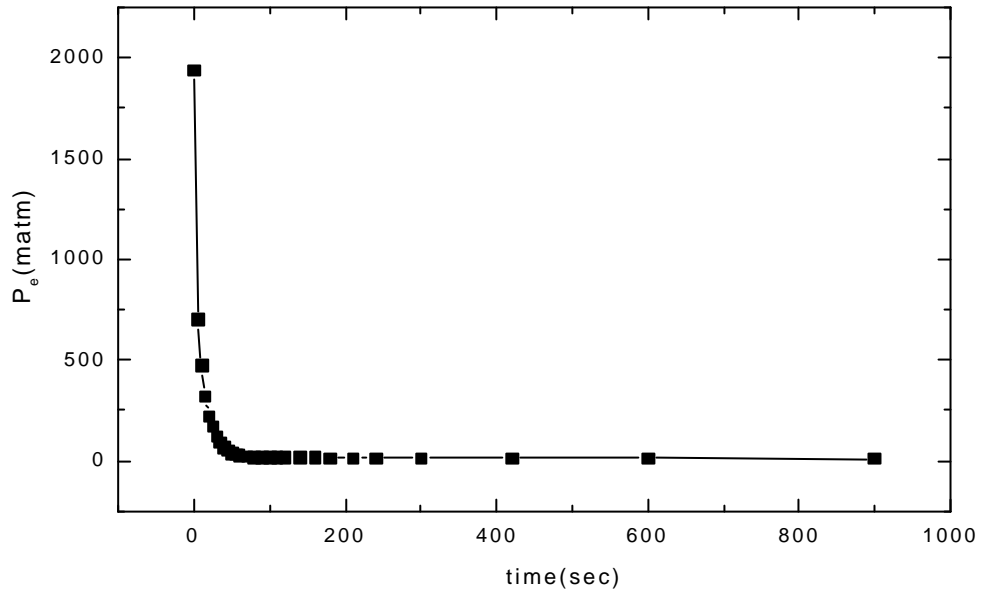


Fig. 7 Hydrogen absorption curve with time