



핵연료주기 폐기물 재활용기술개발

Development of the Reuse Technology
for Radioactive Waste from Nuclear Fuel Cycle

배기체 처리기술 개발

Development of the Off-gas
Treatment Technology

연구기관

한국원자력연구소

30-48

과학기술부

L

KAERI/RR-1832/97

핵연료주기 폐기물 재활용기술개발
Development of the Reuse Technology
for Radioactive Waste from Nuclear Fuel Cycle

배기체 처리기술 개발
Development of the Off-gas
Treatment Technology

연구기관
한국원자력연구소

과학기술부

제 출 문

과학기술부장관 귀하

본 보고서를 “핵연료주기폐기물 재활용기술개발 - 배기체처리 기술개발” 과제의 결과보고서로 제출합니다.

1998. 9.

주관연구기관 : 한국원자력연구소

총괄 연구 책임자 : 오 원 진

연구 책임자 : 이 후근

연구 원 : 이 후근, 박 근일

조 일훈, 이 기원

최 병선, 정 명수

책임 감 수 위 원 : 서 인석

감 수 위 원 : 박 성원

요 약 문

I. 제 목

핵연료주기폐기물 재활용기술개발 - 배기체처리 기술개발

II. 연구의 목적 및 필요성

사용후핵연료를 이용하는 DUPIC, Fission Moly, 핵종소멸처리, 사용후핵연료의 이용, 핵주기폐기물 처리공정 또는 습식 건식 저장보다 안전하게 관리하는 차세대 저장관리공정 등으로부터 기체상으로 발생하는 핵분열물질에는 불활성 기체인 Kr, Xe과 준휘발성 기체인 요오드, C-14, Ru, Cs 등이 있으며, 산성가스로는 Cl₂ 기체도 발생된다. 이와 같은 방사성 기체폐기물(배기체)과 산성가스는 인체의 위해도가 매우 크고 장치의 부식을 초래하기 때문에 주위 환경과 작업종사자를 보호하기 위한 시설의 안전성 확보를 위해 허용농도 이하로 필히 제거되어야 한다. 이를 위해서는 각 공정에서 발생하는 기체 핵종의 종류 및 양, 그리고 누출율을 파악하고 제거효율, 재활용성, 처분 안전성 등을 고려하여 가장 경제성이 있고 효율적인 처리공정 기술을 개발하는 것이 필요하다.

III. 연구의 내용 및 범위

- 핵연료주기 공정으로부터 발생하는 불활성기체 및 준휘발성기체에 대한 처리기술을 분석하고 재활용성, 처분 안전성을 바탕으로 적절한 공정을 선정.
- 방사성요오드 제거용 AgX(13X에 은첨착), AgS(실리카겔에 은첨착)의 실험실적으로 제조하여 80 ~ 300℃ 온도범위에서 메틸요오드 흡착성능을 평가하고 활성탄의 성능과 비교

- Soda lime 및 활성탄, 13X에 의한 CO₂ 제거성능을 평가하고 상대습도의 영향을 고찰
- 굴폐각을 이용하여 CO₂ 제거용 구형 및 입상 Ca(OH)₂ 반응물질 제조를 위한 기초 특성분석을 수행
- 천연 및 합성제올라이트, 활성탄을 이용하여 고농도에서 Kr 흡착성능을 비교하였으며 표면개질한 천연제올라이트의 수분흡착 영향을 평가
- 원자력시설에서 방사성 유기요오드 흡착제거용 TEDA/KI 첨착활성탄을 탈착공정과 재첨착공정을 통하여 재활용하기 위한 기초실험을 수행

IV. 연구개발 결과 및 활용에 대한 건의

- 방사성 기체폐기물중 불활성가스인 Kr/Xe과 준휘발성가스인 요오드, C-14, Ru/Cs을 제거기술을 분석한 결과, 고온에서 방사성요오드의 효과적 제거를 위해서 은첨착 무기 고체흡착제와 후처리용으로 PbX 이용공정, CO₂ 처리를 위해서 Ba(OH)₂ · 8H₂O나 Ca(OH)₂를 이용공정, 루테늄의 포집에는 혼합금속산화물(BaCO₃-Fe₂O₃, BaCO₃-TiO₂ 등) 또는 이트리아를 사용한 Y₂Ru₂O₇과 리튬산화물, 세슘의 경우는 pollucite 형태로 포집할 수 있는 원료매질이 적합한 것으로 판단됨
- 방사성요오드 제거용 AgX 및 AgS의 메틸요오드 흡착성능을 활성탄의 성능과 비교한 결과, 온도가 증가할수록 흡착능은 증가한 것으로 나타났고 최적 흡착조건인 150℃에서 흡착능은 AgX>AgS>활성탄 순으로 나타남
- Soda lime의 CO₂ 제거성능은 활성탄 또는 13X 에 비하여 월등히 높았고 상대습도가 증가할수록 제거율은 크게 증가하였으며 85% 습도조건에서 충전층의 높이는 유속이 13cm/sec 일 경우 적어도 12cm 이상이 되어야 유리한 것으로 나타났으며, 굴폐각을 이용하여 CO₂ 제거용 구형 및 입상 Ca(OH)₂ 반응물질 제조 가능성을 제시함

- 천연 및 합성제올라이트, 활성탄을 이용하여 고농도에서 Kr 흡착성능을 비교한 결과, 활성탄의 흡착능은 미미하였으며 5A와 13X의 흡착특성은 큰 차이가 나지 않았고, 중성염과 산으로 전처리한 천연 제올라이트의 흡착능은 큰 변화가 나타나지 않았음
- TEDA/KI 첨착활성탄을 유동층에서 가열공기를 이용하여 200℃에서 약 120분동안 탈착시험한 결과 TEDA 탈착율은 80%정도였고, 아세토나이트릴 용매를 이용한 KI 추출율은 우수하였으며, 재첨착 활성탄의 방사성요오드 제거효율은 99.6%(기준치 : 97%)이고 물리적 특성도 합격기준을 만족하여 폐첨착활성탄의 재활용 가능성을 입증함

SUMMARY

I. Project Title

Development of the Reuse Technology for Radioactive Waste from Nuclear Fuel Cycle - Development of the Off-gas Treatment Technology

II. Objective and Importance of the Project

Radioactive off-gases, which are Kr/Xe as noble gases, iodine, C-14 and Ru/Cs as semi-volatile gases and Cl₂ as an acidic gas, are generated from the DUPIC process, the Fission Moly, nuclide transmutation process, nuclear fuel cycle process and the next generation storage process. In order to protect an environment and workers from these off-gases, which have highly hazardous effects on the human body and induce the corrosion of nuclear facilities, all these off-gases have to be removed under an acceptable level of concentration. For this purpose, it is necessary to develop the most efficient treatment technology, it should be also cost effective, considering a removal performance, waste recycling and safety of disposal.

III. Scope and Contents of the Project

- Analyzing treatment technologies for noble gases and semi-volatile gases generated from nuclear fuel cycle, and selection of the optimal process considering a recycling and safety of disposal.

- Evaluation of the adsorption capacity of methyl iodine on AgX (silver-impregnated 13X) and AgS (silver-impregnated silica gel) at the temperature of 80~300°C, and comparison with the adsorption performance and capacity of activated carbon.
- Investigation of CO₂ removal capacity using soda lime, activated carbon and 13X, and identification of the effect of relative humidity.
- Characterization of the preparation method of granular calcium hydroxide as a CO₂ removal sorbent using oyster shells.
- Comparison of the adsorption capacities of Kr on the natural or synthetic zeolite and the activated carbon at high concentration, and analysis of the effect of humidity on the water adsorption of natural-zeolite.
- Performance of the principal experiments for recycling of activated carbon through the desorption and re-impregnation process of TEDA/KI-impregnated carbon as a removal sorbent for organic radioiodines.

IV. Results and Proposal for Further study and Applications

- From the accomplishment of the analysis of treatment technologies for Kr/Xe, radioiodines, C-14 and Ru/Cs, the following sorbent materials for each off-gases are practically applicable, respectively: the silver-impregnated inorganic adsorbent for radioiodines at high temperature; Ba(OH)₂ · 8H₂O or Ca(OH)₂ for CO₂; the mixed metal oxide materials (BaCO₃-Fe₂O₃, BaCO₃-TiO₂, etc.) or Y₂Ru₂O₇ using yttria for Ru; the pollucite source materials for Cs removals.

- From the comparison of adsorption capacities of methyl iodine on AgX, AgS and activated carbon, the adsorption capacity increased with increasing temperature, specifically as an order of AgX > AgS > activated carbon at 150°C.

- CO₂ removal capacity of soda lime was much higher than that of activated carbon or 13X; the removal rate increased with increasing RH(relative humidity); the optimal BD(bed depth) should be about 12 Cm at RH=85%; the suggestion of a preparation method of granular-type Ca(OH)₂ as a sorbent material using oyster shells.

- From the comparison of Kr removal capacities of natural or synthetic zeolite and activated carbon, Kr removal capacity of activated carbon was generally low; those magnitudes were not clearly discernible between 5A and 13X; that of natural zeolite pretreated with acid or neutral-salt was not greatly improved.

- From the desorption of TEDA/KI impregnated carbon in fluidized bed at 200°C for about 120 minutes, the desorption rate of TEDA was about 80%; it showed a high extraction rate of KI using acetonitrile solvent; the radioiodine removal efficiency of re-impregnated carbon was 99.6%(the reference value: 97%); its physical properties were satisfied with the test level; consequently, the practical possibility of recycling of waste impregnated-carbon has been proved.

TABLE OF CONTENTS

| | |
|--|----|
| Chapter 1. Introduction | 1 |
| Chapter 2. The radioiodine removal technology | 3 |
| Section 1. Introduction | 3 |
| Section 2. Radioiodine treatment technology using solid sorbents | 6 |
| Section 3. Experimental | 9 |
| 1. Analysis of the physical properties and preparation method of Ag-impregnated adsorbent | 9 |
| 2. Experimental method and apparatus | 13 |
| Section 4. Results and Discussion | 16 |
| Section 5. Conclusion | 24 |
| Chapter 3. The CO ₂ removal technology | 27 |
| Section 1. Introduction | 27 |
| Section 2. Source-term and chemical forms of ¹⁴ CO ₂ | 28 |
| Section 3. Status of ¹⁴ CO ₂ treatment technology | 31 |
| Section 4. Experimental | 44 |
| Section 5. Results and Discussion | 49 |
| 1. Comparisons of characteristics of CO ₂ removal process by activated carbon, 13X and soda lime | 49 |
| 2. CO ₂ removal by soda lime | 55 |
| 3. The effect of R.H.(Relative Humidity) on the performance of CO ₂ removal by soda lime | 59 |
| 4. Analysis of characteristics of the preparation method for CO ₂ removal sorbent using oyster shell | 65 |
| Section 6. Conclusion | 67 |
| Chapter 4. The Kr/Xe treatment technology | 69 |

| | |
|---|-----|
| Section 1. Introduction | 69 |
| Section 2. Theoretical aspects | 71 |
| Section 3. Experimental method and apparatus | 74 |
| 1. Adsorbents | 74 |
| 2. Acids, neutral-salts or alkalis treatment of natural zeolite | |
| 3. Dealuminating process | 76 |
| 4. Analytical methodology | 76 |
| Section 4. Results and Discussion | 79 |
| Chapter 5. The Ru/Cs treatment technology | 89 |
| Section 1. Introduction | 89 |
| Section 2. Ruthenium treatment technologies | 89 |
| Section 3. Cesium treatment technologies | 94 |
| Section 4. Results and Discussion | 96 |
| Chapter 6. Development of reuse technology for used impregnated activated carbon | 97 |
| Section 1. Introduction | 97 |
| Section 2. Desorption experiment of impregnated activated carbon | 101 |
| Section 3. Results and discussion of desorption experiment | 106 |
| Section 4. In-place leak test for charcoal filter | 110 |
| Chapter 7. Conclusions | 113 |
| References | 115 |

목 차

| | |
|---|----|
| 제 1 장 서 론 | 1 |
| 제 2 장 방사성요오드 제거기술 | 3 |
| 제 1 절 서 설 | 3 |
| 제 2 절 고체흡착제에 의한 방사성요오드의 처리기술 | 6 |
| 제 3 절 실 험 | 9 |
| 1. 은침착 고체흡착제의 제조 및 물리적 특성 분석 | 9 |
| 2. 실험장치 및 방법 | 13 |
| 제 4 절 결과 및 고찰 | 16 |
| 제 5 절 결 론 | 24 |
| 제 3 장 CO ₂ 처리기술 | 27 |
| 제 1 절 서 설 | 27 |
| 제 2 절 ¹⁴ CO ₂ 의 발생원 및 발생형태 | 28 |
| 제 3 절 ¹⁴ CO ₂ 의 처리기술 현황분석 | 31 |
| 제 4 절 실 험 | 44 |
| 제 5 절 결과 및 고찰 | 49 |
| 1. 활성탄, 13X 및 Soda lime에 의한 CO ₂ 제거성능 상호비교 | 49 |
| 2. Soda lime에 의한 CO ₂ 제거 | 55 |
| 3. Soda lime에 의한 CO ₂ 제거성능에 미치는 상대습도의 영향 | 59 |
| 4. 굴폐각을 이용하여 CO ₂ 제거용 반응물질 제조를 위한 기초특성 분석 | 65 |
| 제 6 절 결 론 | 67 |

| | |
|---------------------------------|-----|
| 제 4 장 Kr/Xe 처리기술 | 69 |
| 제 1 절 서 설 | 69 |
| 제 2 절 이론적 고찰 | 71 |
| 제 3 절 실험장치와 방법 | 74 |
| 1. 흡착제 | 74 |
| 2. 천연제올라이트의 산·중성염, 알칼리 처리 | 74 |
| 3. 탈알루미늄화 공정 | 76 |
| 4. 분석방법 | 76 |
| 제 4 절 결과 및 고찰 | 79 |
| | |
| 제 5 장 루테튬/세슘 처리기술 | 89 |
| 제 1 절 서 설 | 89 |
| 제 2 절 루테튬 처리기술현황 | 89 |
| 제 3 절 세슘 처리기술현황 | 94 |
| 제 4 절 결 론 | 96 |
| | |
| 제 6 장 사용된 침착활성탄 재활용 공정개발 | 97 |
| 제 1 절 서 설 | 97 |
| 제 2 절 침착활성탄 탈착공정 실험 | 101 |
| 제 3 절 탈착실험 결과 및 논의 | 106 |
| 제 4 절 활성탄필터의 현장 누출검사 | 110 |
| | |
| 제 7 장 종합 결론 | 113 |
| 참고문헌 | 115 |

표 목 차

| | | |
|-----------|---|----|
| Table 1. | 방사성요오드 제거용 고체흡착제의 물리적 특성 | 13 |
| Table 2. | 메틸요오드 분석을 위한 실험장치의 운전조건 및 GC 분석 조건 | 15 |
| Table 3. | Adsorption limits for metal-exchanged zeolites at 150 °C | 22 |
| Table 4. | Comparison of CH ₃ I loading capacities on various adsorbents at 150 °C | 22 |
| Table 5. | Predicted carbon-14 release in the absence of control from 1000 MW(e)/yr reactors and 40,000 MW(e)/yr reprocessing plants | 28 |
| Table 6. | Calculated C-14 production rates for different reactor types | 29 |
| Table 7. | Solubility and decomposition properties of Group I(alkali metal) and Group II(alkaline earth) carbonates at low CO ₂ partial pressures | 36 |
| Table 8. | Molar volume relationships among some possible carbon dioxide adsorbents | 37 |
| Table 9. | Physical properties of A/C, 13X and soda lime | 45 |
| Table 10. | GC conditions for analyzing CO ₂ gas | 46 |
| Table 11. | Experimental conditions for fixed bed adsorption | 49 |
| Table 12. | Summary of experimental conditions and results for CO ₂ removal by activated carbon, 13X and soda lime at R.H=15% | 60 |

| | | |
|-----------|---|----|
| Table 13. | Compounds of dried oyster by EDAX analysis | 66 |
| Table 14. | 천연제올라이트의 화학물 조성 | 75 |
| Table 15. | Comparisons of Characteristics of Ru Removal Processes | 90 |
| Table 16. | 루테늄 제거용 대표적 고체흡착제의 장단점 비교 | 93 |
| Table 17. | 세슘 제거용 흡착제인 Silicates와 Aluminosilicates의 특성비교 | 95 |

그림 목 차

| | | |
|----------|--|----|
| Fig. 1. | SEM photomicrographs for AgX and AgS after Ag impregnated | 10 |
| Fig. 2. | EDAX spectrum for AgX and AgS after Ag impregnated. | 11 |
| Fig. 3. | Experimental Schematics for Adsorption of CH ₃ I, I ₂ and NO _x gas. | 14 |
| Fig. 4. | Effect of bed temperature to CH ₃ I adsorption on base carbon.(C ₀ = 6 × 10 ⁻⁴ mol/l, bed depth = 3 cm) | 17 |
| Fig. 5. | The breakthrough curve of CH ₃ I on AgX(20 wt%) (C ₀ = 6 × 10 ⁻⁴ mol/l, bed depth = 3 cm) | 18 |
| Fig. 6. | The breakthrough curve of CH ₃ I on AgS(20 wt%) (C ₀ = 6 × 10 ⁻⁴ mol/l, bed depth = 3cm) | 20 |
| Fig. 7. | The breakthrough curve of CH ₃ I on various adsorbents (C ₀ = 6 × 10 ⁻⁴ mol/l, bed depth = 3cm) | 23 |
| Fig. 8. | The flow sheet of off-gas treatment in LWR fuel reprocessing facility | 32 |
| Fig. 9. | Ca(OH) ₂ utilization as a function of bed height to LUB(length of unused bed) ratio for the Ca(OH) ₂ process | 40 |
| Fig. 10. | Calibration curves for analyzing CO ₂ gas | 47 |
| Fig. 11. | Schematic diagram of experimental apparatus for CO ₂ removal | 48 |
| Fig. 12. | Breakthrough curves of CO ₂ removal by soda lime, activated carbon and MS 13X at R.H=15%(C ₀ =4400ppm) | 50 |

| | |
|---|----|
| Fig. 13. Comparison of CO ₂ removal capacities by soda lime, activated carbon and MS 13X at R.H.=15%(Co=580ppm) | 52 |
| Fig. 14. Schematic diagram of 4-bed molecular sieve assembly for CO ₂ removal | 54 |
| Fig. 15. Breakthrough curves of CO ₂ removal by soda lime at various input concentrations and R.H= 15%(bed depth=2cm) | 57 |
| Fig. 16. Effect of bed depth on CO ₂ removal by soda lime at R.H= 15%(Co=580ppm) | 58 |
| Fig. 17. Effect of relative humidity on CO ₂ removal by soda lime at bed depth of 4cm and input conc. of 580ppm | 62 |
| Fig. 18. Effect of relative humidity on CO ₂ removal by soda lime at bed depth of 12cm and input conc. of 550ppm | 63 |
| Fig. 19. Effect of the restart after stopping a CO ₂ gas supply on CO ₂ removal by soda lime at bed depth of 12cm and input conc. of 550ppm | 64 |
| Fig. 20. 다성분 흡착 시스템 장치 | 75 |
| Fig. 21. Breakthrough curves of Kr on activated carbon,5A,13X | 80 |
| Fig. 22. Breakthrough curves of Kr on natural zeolite | 81 |
| Fig. 23. Breakthrough curves of water vapor on activated carbon, zeolite at R.H.=20% | 82 |
| Fig. 24. Effect of the surface modification of natural zeolite on breakthrough curves of water vapor at R.H.=20% | 83 |
| Fig. 25. Comparisons of breakthrough curves of water vapor with various adsorbents at R.H.=50% | 84 |

| | |
|---|-----|
| Fig. 26. Effect of the surface modification of natural zeolite on breakthrough curves of water vapor at R.H.=50% | 85 |
| Fig. 27. Comparisons of breakthrough curves of water vapor with various adsorbents at R.H.=70% | 86 |
| Fig. 28. Schematic diagram for desorption experiment using fluidized bed | 104 |
| Fig. 29. Reuse process of used impregnated activated carbon by wet method | 105 |

제 1 장 서 론

사용후핵연료를 이용하는 DUPIC, Fission Moly, 소멸처리, 사용후핵연료의 이용, 핵주기폐기물 처리공정 또는 습식 건식 저장보다 안전하게 관리하는 차세대 저장관리공정 등으로부터 기체상으로 발생하는 핵분열물질에는 불활성 기체인 Kr, Xe과 준휘발성 기체인 요오드, C-14, Ru, Cs 등이 있으며, 산성가스로는 Cl₂ 기체도 발생된다. 이와 같은 방사성 기체폐기물(배기체)과 산성가스는 인체의 위해도가 매우 크고 장치의 부식을 초래하기 때문에 주위 환경과 작업종사자를 보호하기 위한 시설의 안전성 확보를 위해 허용농도 이하로 필히 제거되어야 한다. 이를 위해서는 각 공정에서 발생하는 기체 핵종의 종류 및 양, 그리고 누출율을 파악하고 제거효율, 재활용성, 처분 안전성 등을 고려하여 가장 경제성이 있고 효율적인 처리공정 기술을 개발하는 것이 필요하다.

따라서 본 연구에서는 발생하는 여러 종류의 기체에 대한 기존의 처리 기술 및 공정들을 제거효율 및 재활용성, 처분 안전성의 관점에서 상호 비교·분석한후 적절한 공정을 선정하였다. 또한 선정된 공정을 바탕으로 각 기체 별로 적합한 처리매질을 개발하기 위하여 '97년 연구에서는 준휘발성 기체 중 요오드 및 C-14(CO₂), 불휘발성 기체 중 Kr의 제거성능을 평가하였다. 먼저 방사성요오드 제거용 AgX(13X에 은첨착) 및 AgS(실리카겔에 은첨착)을 실험실적으로 제조하여 메틸요오드 흡착성능 실험을 80 ~ 300°C 범위에서 수행하고 활성탄의 성능과 비교하였으며, soda lime 및 활성탄, 13X에 의한 CO₂ 제거성능을 평가하고 상대습도의 영향을 고찰하였으며 굴폐각을 이용하여 CO₂ 제거용 구형 및 입상 Ca(OH)₂ 반응물질 제조를 위한 기초 특성분석을 수행하였다. 또한 천연 및 합성제올라이트, 활성탄을 이용하여 고농도에서 Kr 흡착성능을 비교하였으며 표면개질한 천연제올라

이트의 수분흡착 영향을 평가하였다. 아울러 원자력시설에서 방사성 유기요오드 흡착제거용 TEDA/KI 침착활성탄을 탈착공정과 재침착공정을 통하여 재활용하기 위한 기초실험을 수행하였다.

제 2 장 방사성요오드 처리기술

제 1 절 서 론

원자력발전소 및 사용후핵연료를 이용하는 원자력시설에서 발생하는 방사성요오드 제어는 반드시 제거되어야 하는 방사성 핵종이다. 방사성요오드의 제거는 환경보호 및 방사선 작업종사자의 안전한 보호를 위해서도 반드시 완벽한 처리가 이루어져야 한다. 원자력시설로부터 발생하는 기체 방사성물질은 그 화학성분이 다양하며 각 성분의 특성에 적합한 각각의 처리방법이 요구되기 때문에 복잡하고 다양한 처리공정이 요구된다. 더구나 원자력시설의 사고시에는 방사성 배기체 물질이 다량 발생할 뿐만 아니라 기체방사성물질 처리시스템의 운전도 고온, 고습도로 달라지게 되어 처리공정도 이에 상응할 수 있도록 설계되어야 한다. 이러한 기체 방사성폐기물 중 특히 방사성요오드는 발생량이 비교적 많을 뿐 아니라 인체 및 자연환경에 미치는 위해도가 크므로 이의 발생원 및 형태, 제거 방법등에 대하여 많은 연구가 수행되어 있다[1,2].

원자력발전소에서 방사성요오드의 발생형태에 관한 연구는 주로 중대 사고시를 가정하여 수행되고 있으며, 이동경로와 발생형태에 따라 여러가지 형태로 존재하는 것으로 알려져 있다[2]. 방사성요오드의 발생원을 살펴보면, I-129는 반감기가 1.7×10^7 yr로 매우 긴 핵종으로 I-129는 천연 및 인공적으로 생성될 수 있으며 세계적으로 그 발생량이 증가하는 추세에 있다. 생성된 방사성요오드 동위원소들 중에서 I-129만이 반감기가 매우 길어 방사성 핵종으로써의 위험을 지니고 있다. 천연적으로 생성되는 방사성요오드는 우라늄의 자발적인 핵분열 반응 및 대기 중에서 Xe과 우주선이 상호 반응하여 생성되는데, 이렇게 천연적으로 생성된 방사성요오드의 연간 평균 발생량은 10 mg/yr 정도이다[3]. 또한 PWR 1호기에서 발생되

는 요오드는 33,000 MWd/T의 우라늄 연소시 179 g I-129/metric ton이며, 5 ton/day의 처리능력을 가진 핵연료 이용시설에서는 2.3×10^5 g I-129/yr의 방사성요오드가 발생된다[4].

방사성요오드는 ^{129}I 뿐만 아니라 여러 가지 동위원소도 생성되는데 약 200일 이상이 경과하면 거의 소멸되어 없어진다. 핵연료 용해 공정에서 발생하는 방사성요오드는 원소요오드인데, 용해조배기체 및 공정배기체에서 발생하는 유기 오염물과 반응하여 유기요오드도 생성된다. 이러한 반응에 의해서 생성되는 유기 요오드는 주로 methyl iodide(CH_3I)인데 이것은 공정배기체 및 용해조배기체에서 발생하는 요오드의 수 %에 불과하다.

방사성요오드 규제요건은 방사성기체폐기물 처리시설의 방호요건을 만족할 수 있는 가장 최신의 규제요건을 적용하여야 한다. 방사성 방호에 있어서 가장 핵심이 규제요건은 ICRP(International Commission of Radiological Protection)인데 ALARA 개념을 적용한 것으로 ICRP에서는 방사선 작업종사자에 대해서는 인체에 대해서는 5 mSv/yr로 제한하고 있으며 갑상선 등에 축적될 수 있으므로 인체의 각 기관별로 규제 제한치를 별도로 적용하고 있다[5,6,7]. 또한 독일의 Radiation Protection Article 28, 1. Paragraph 3에 의하면 "원자력발전소의 사고에 대해 구조 및 기술적 방호 수단은 사고시 발전소 주변의 일반인에 미칠 수 있는 최대 허용 피폭 선량은 전신에 대해 5 rem 이고 갑상선에 대해서는 15 rem을 초과할 수 없다." 고 규정하였다[8].

사용후핵연료 이용시설은 공정의 운전이나 방사성폐기물을 저장시에 발생하는 유해한 화학 물질이나 방사성기체를 규제치 이하로 제한할 수 있는 처리설비를 갖추어야 하고 기체처리 공정에서 방출되는 배출 기체의 농도를 가능한 한 낮출 수 있도록 설계되어야 한다[9]. 또한 모든 배기체 처리 계통은 정상 운전시 방사성 기체의 방출 기준을 규제치 이하로 제한하여야 한다[10,11].

미국 환경청(EPA)은 가압경수로의 핵연료 주기 중에 발생하는 모든 형태의 방사선의 인체에 대한 제한치를 설정하였는데[12] 갑상선에 대해서는 0.75 mSv/yr, 다른 기관 및 전신에 대해서는 0.25 mSv/yr를 제한치로 설정하였다. 갑상선에 대한 EPA의 제한치는 DOE 및 NRC의 규제치의 약 1/20 정도이며 10CFR192에서와 같이 EPA는 핵연료주기에서 환경으로 방출되는 방사성 핵종들의 누출율의 제한치를 규정하였는데 I-129에 대해서는 1.9×10^8 Bq/GW(e)-y, 또한 가압경수로에서의 I-129의 발생률은 3.7×10^{10} Bq/GW(e)-y 로 규정하였다[13]. 이러한 EPA 규제치를 만족하기 위해서 사용후 핵연료 이용시설에서 방사성요오드의 포집 설비는 실제 운전시에 장기간 일정 제염계수(DF=200)를 유지할 수 있어야 한다.

국내의 경우 과학기술처 고시 제 90-11호에 의하면, 방사선 작업 종사자의 최대 허용 피폭 선량은 연간 50 mSv를 초과할 수 없으며, 신체의 부위 또는 기관에 대한 분기 및 연간 최대 허용 피폭 선량을 규정하고 있다.

전세계적으로 많은 국가들이 전체적으로 ICRP 추천 제한치 및 ALARA 개념을 적용하여 왔는데 이러한 ALARA의 개념을 도입함으로써 발전소 내의 방사선 준위가 ICRP 규제치 이하로 감소하는 결과를 초래하게 되었다.

방사성요오드의 발생형태는 원자력발전소의 안전 측면에서 가장 중요한 것으로 발전소의 정상 운전 및 사고시에 운전원의 방사선 피폭을 결정하는 동위원소인 I-131(반감기=8.05 일)과 사용후핵연료 이용시설에서 냉각 후에 발생하는 핵분열 물질중 대부분을 차지하는(약 87%) I-129(반감기= 1.7×10^7 년)과 I-127(stable)로 알려져 있다.

한편 DOG에서 발생하는 방사성요오드의 주 형태는 I_2 인데 이중의 일부는 처리공정상에서 다른 성분들과 반응하여 다른 형태의 요오드를 생성한다. VOG에서는 많은 양의 유기요오드 및 요오드 화합물이 생성될 수 있

는데 현재까지 알려진 요오드 화합물로는 I_2 , HOI, ICN, CH_3I , 및 다른 알킬 요오드 화합물 등이 있다[2].

따라서 원자력발전소 및 사용후핵연료 이용시설에서의 방사성요오드의 제거는 유기물질과 반응하여 생성되는 유기요오드는 원자력발전소의 중대 사고시 가동되는 containment spray system에 의해서 효과적인 제거가 불가능하므로 KI나 TEDA 등의 화학물질이 침착된 활성탄 필터를 사용하는 것을 원칙으로 하고 있다. 그러나 고온, 고습도의 조건하에서 활성탄으로 방사성요오드의 제거성능이 현저히 감소하여 중대사고시나 산증기에 노출되어 있는 사용후핵연료 이용시설에서는 활성탄을 사용할 수 없다. 따라서 이러한 고온, 고습도 분위기 하에서도 효과적으로 방사성요오드를 제거할 수 있는 무기고체흡착제의 개발이 요구되고 있다.

따라서 본 연구에서는 molecular sieve 13X와 silica gel에 은을 침착시킨 은침착 무기고체흡착제를 제조하여 메틸요오드의 제거성능 및 최적운전조건을 조사하였고, 은침착량에 따른 영향과 온도에 따른 흡착량의 비교하였다. 또한 고온에서 활성탄의 메틸요오드 제거성능을 조사하였다.

제 2 절 고체흡착제에 의한 방사성요오드 제거기술

방사성요오드는 원자력발전소, 사용후핵연료의 저장시설 및 사용후핵연료 이용시설에서 발생되며 이의 방출 및 거동에 대하여 많은 연구가 수행되어 왔다.

원자력발전소에서의 방사성요오드의 발생원을 살펴보면, 정상운전시 발생되는 방사성요오드의 양과 발생형태는 비교적 정확히 규명되어 왔고 그 발생량의 계산이 가능하나[14] 냉각재상실사고(LOCA)등과 같은 중대사고시 원자로에서 발생되는 요오드의 방출량 및 거동에 대해서는 아직까지 여러 가지 견해가 있다. 미국의 NRC Reg. Guide 1.3 및 1.4[15] 와

WASH-1400[16]에서 설정한 바 있는 가압경수로의 사고발생 직후에 예상되는 방사성요오드의 발생량 및 그 발생형태를 살펴보면, “노심에서 발생된 요오드의 50%가 방출되면, 그 양의 50%는 격납용기 벽에 부착되고 (plate-out) 나머지 50%는 휘발하는데 그 중의 85%가 원소요오드 형태이고, 5%는 분진상태이며 10%는 유기요오드 형태가 된다”고 하였다. 그러나 위의 규제치들의 가정은 원소요오드가 다량 발생되므로 이를 대부분 제거하여야 할 것으로 요구하고 있었으나, TMI사고 이후에 관찰된 바에 의하면 배출된 요오드중 유기요오드(주로 메틸요오드, CH_3I)가 대부분이었고 원소요오드는 소량이었으며 HOI가 새로운 요오드화합물로 확인되었다[17~20].

앞서 언급했듯이 기상에서 원소요오드가 유기화합물과 반응하여 상당량의 유기요오드가 생성된다. Burger에 의하면 용해조내에서 radiolysis에 의한 alkyl radical과 요오드의 반응에 의해서 유기요오드가 생성된다고 하였다[21]. Alkyl radical은 절단된 핵연료에 존재하는 소량의 oil, 용매추출시 사용된 유기물이나 필터의 누출실험에 사용된 Dioctyl Phthalate (DOP) 등으로부터 생성된다. 가장 간단한 형태의 유기요오드는 CH_3I 인데 이것은 요오드와 소량(4.5×10^{-8} mol/L)의 메탄올이 반응하여 생성된다. 용해조에서 요오드의 농도가 약 0.07 mM 이고 약간 더 낮은 농도의 유기물이 존재할 경우 보통 10% 정도인 0.07 mM 의 요오드가 유기화합물과 반응하여 유기요오드를 생성한다고 하였다.

Pasely등은 CH_3I 에 대한 물리, 화학적 특성을 고찰하였고 아래와 같은 CH_3I 의 평형반응을 제안하였는데 이러한 반응평형은 상온에서 서서히 도달하였다.



또한 Parsly는 CH_3I 에 대한 방사선의 영향을 조사하였는데 크게 radiolysis와 photolysis의 두 가지로 대별하였는데 radiolysis에 대한 연구

는 상당히 많이 진행되었으나 대부분 액상에서의 거동을 조사한 것이다 [17].

Tang 과 Castleman 은 공기 중에서 CH_3I 의 분해속도는 공기와 초기 CH_3I 의 농도에 대한 선량의 함수로 나타냈다[19~20]. 공기 중에서 CH_3I 의 농도가 $10^{-8}\sim 10^{-6}$ mol $\text{CH}_3\text{I}/\text{air}$ 일때 5×10^5 Rad 선량에 의해 factor 10 정도로 감소되며 수증기는 CH_3I 분해를 저해하는 요소로 나타났다.

또한, 방사성요오드는 수용액상에서 가수분해 반응을 하여 아래의 반응식에서 보여주는 바와 같이 hypoiodous acid를 생성한다. 증기/공기중에 HOI의 존재는 1968년 Keller등에 의해서 최초로 가정되었는데 그 이후로 많은 연구자들이[22~26] 습윤분위기 하에서 요오드화합물을 발견하였다.



HOI가 0.5일의 비교적 긴 반감기를 갖고 있음에도 불구하고 기체 화합물로 존재하는지 아니면 안정한 상태로 공기 중에 존재하는지의 여부가 확실치 않다. 그러나 HOI가 배기체 속에 존재한다는 간접적인 근거를 제시하는 많은 반응들이 알려져 있다. Keller등의 실험에 의하면 HOI가 생성되는 최적 조건은 액상에서 요오드의 농도가 10^{-6} M, pH는 10, 그리고 90°C 의 온도로 알려져 있다[27]. 또한 Kabat등은 HOI의 속도식과 관련사항들에 대한 폭넓은 연구를 제시하였다[28].

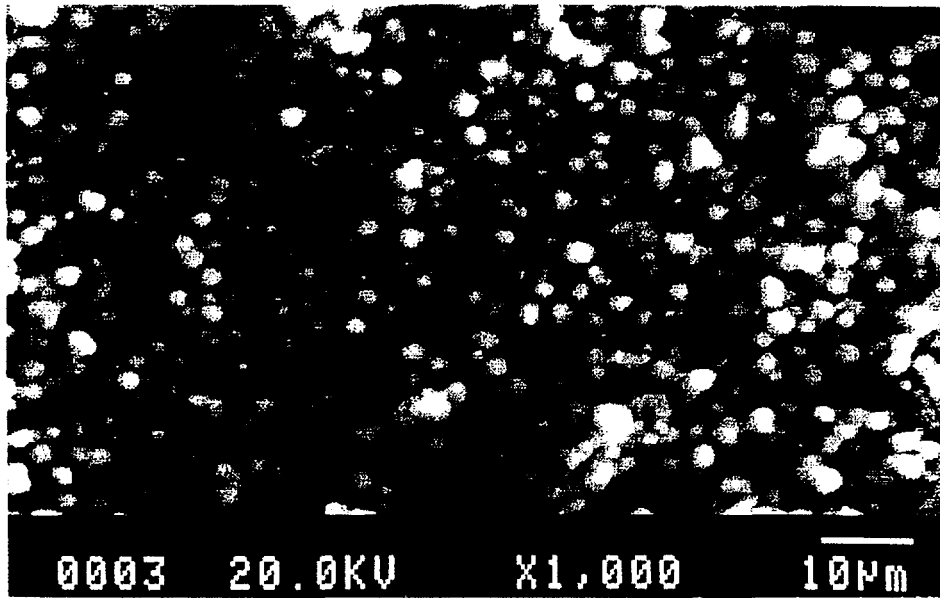
이상의 원자력 관련시설에서 발생하는 방사성요오드 및 그 화합물을 제거하는데 사용되는 흡착제는 크게 탄소계와 비탄소계로 구분되고 탄소계 흡착제에는 비첨착활성탄 및 첨착활성탄으로 다시 분류할 수 있으며 비탄소계 흡착제로는 Zeolite, Silica-gel, Alumina-silicagel 에 납(Pb)이나 은(Ag)을 첨착시킨 흡착매질을 사용한다.

제 3 절 실험

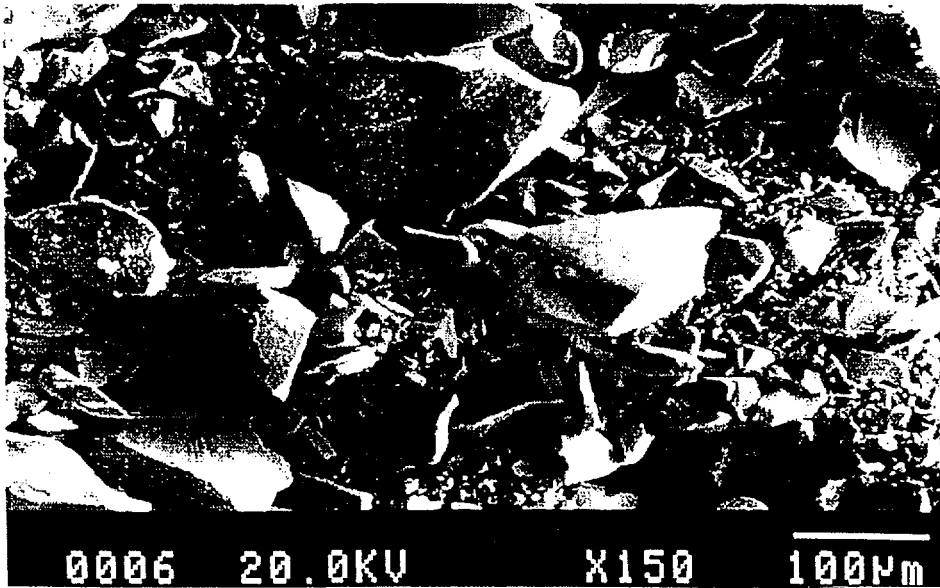
본 실험은 비첨착활성탄 및 은첨착 무기고체흡착제에 의한 유기요오드의 흡착특성을 분석하는데 있다. 활성탄은 국내 동양탄소(주)에서 야자각을 사용하여 제조한 제품을 사용하였으며 그 입자분포는 ASTM 2862[29]에 근거하여 8-12 mesh를 50%, 12-16 mesh를 50% 각각 혼합하여 사용하였다. 또한 Molecular Sieve 13X 및 silica gel에 AgNO_3 를 첨착시켜 은(Ag) 함량이 각각 4wt% 및 20wt%가 되게 제조한 은첨착 무기고체흡착제를 사용하였다.

1. 은첨착 고체흡착제의 제조 및 물리적 특성분석

Molecular Sieve 13X(6~16 mesh) 및 silica gel(6~16 mesh)에 AgNO_3 를 첨착시키는 방법은 NUREG/CR-1599(1983)에 따라 제조하였다[30]. 은첨착 실리카겔의 경우, 실리카겔을 6-16 mesh로 sieving하고 30 mesh 이하를 제거한 다음, silica gel에 일정한 수분함량이 유지되도록 sieve된 실리카겔을 100~105°C에서 약 48시간 건조시킨다. 건조된 실리카겔이 AgNO_3 를 첨착시킬 때 실리카겔이 깨지지 않도록 실리카겔의 습도를 약 10 wt% gain을 유지하도록 약 24시간 정도 humidify시킨 다음 일정농도의 AgNO_3 를 첨착시켜 실리카겔과 AgNO_3 혼합물을 약 24시간 동안 80°C에서 감압상태로 건조시켰다. 제조된 은첨착 실리카겔은 첨착 전후의 무게증가를 측정하여 첨착율을 측정하였고, 이를 확인하기 위하여 EPMA(SEM-EDAX) 분석을 수행하였다(그림 1, 2 참조). 본 연구에서는 상기의 방법을 이용하여 4wt% 및 20wt%의 흡착제를 제조하였고 활성탄 및 이들 흡착제들의 물리적 특성을 표 1에 나타내었다.

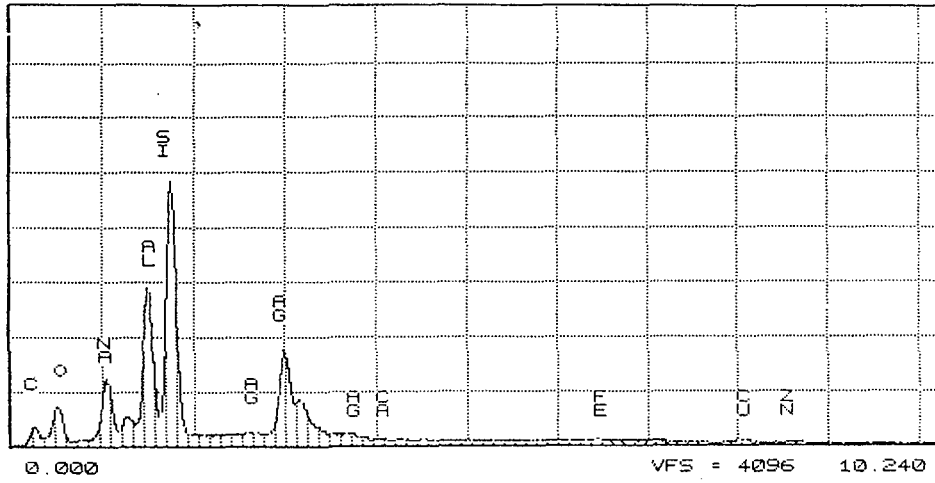


(a) AgX

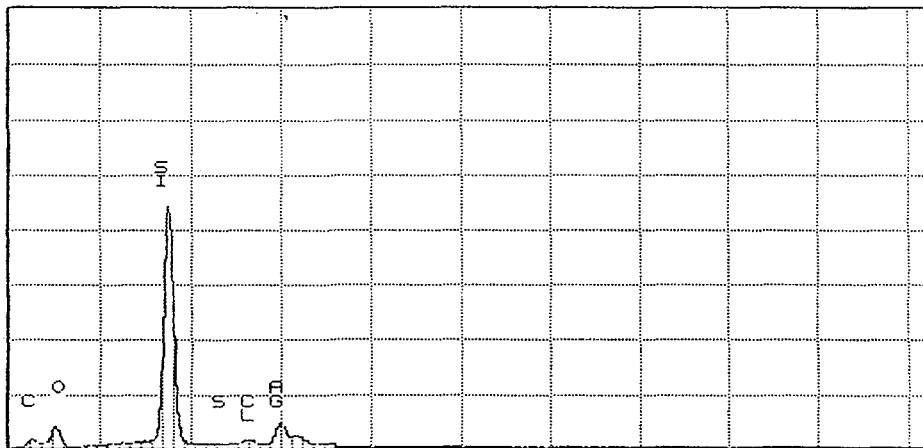


(b) AgS

Fig. 1. SEM photomicrographs for AgX and AgS after Ag impregnated.



(a) AgX(20 wt%)



(b) AgS(20 wt%)

Fig. 2 EDAX spectrum for AgX and AgS after Ag impregnated.

가. SEM-EDAX 결과 분석

13X 및 실리카겔을 담체로 하여 제조한 은첨착 무기 흡착제의 표면 특성 및 은 첨착량의 상대적인 비교를 위하여 SEM 및 EDAX 분석을 수행하였다. 그림 1의 (a)는 13X에 은을 20wt%로 첨착한 흡착제(AgX)의 SEM 사진이며, (b)는 실리카겔에 은을 동일 무게%로 첨착한 시료(AgS)의 SEM 사진이다. 그림에서 보는 바와 같이 AgX의 경우 첨착된 Ag cluster는 표면에서 관찰되지 않았으나 AgS의 경우 같은 배율은 아니지만 실리카겔의 표면에 하얀색의 금속 Ag cluster가 관찰되었다.

이상의 결과로 볼 때 13X에 첨착된 Ag는 미세기공내의 Na 또는 K 이온과 이온교환이 되어 첨착된 것으로 생각되며 실리카겔은 기공표면에 Ag가 많이 첨착되는 것으로 여겨지며 이에 대한 보다 정밀한 분석이 요구된다고 생각된다. 그림 2는 EDAX 기기를 이용하여 20wt% AgX와 AgS의 표면성분을 분석한 결과이다. EDAX은 기기 특성상 미세기공내의 성분까지는 분석이 거의 불가능하며 표면으로부터 약 5~10Å 정도의 깊이까지만 분석이 가능하다.

그림 2의 (a),(b)는 AgX와 AgS의 분석결과를 각각 보여주고 있으며, 그림에서 보는 바와 같이 Ag의 스펙트럼이 두 경우 모두 나타나고 있어 은이 첨착되었음을 확인할 수 있었으며, 다른 이온들과의 상대적인 비교로서 은의 atomic %를 보면 AgX의 경우 12.77%로 나타났고 AgS의 경우는 12.19%로 두 가지 시료가 거의 비슷한 atomic%를 나타내었다. 20wt%의 은 첨착량은 첨착용액(AgNO₃ 용액) 제조시 용액내에 첨가된 은의 무게를 기준으로 계산한 값이며, EDAX 분석결과가 약간 낮게 나타난 이유는 앞서 설명한 바와 같이 EDAX 분석기기의 한계로 인하여 나타난 결과로 생각된다. 이상의 결과로 볼 때 13X와 실리카겔을 이용하여 제조한 은 첨착 무기흡착제의 제조는 상당히 재현성이 있는 것으로 여겨진다.

Table 1 방사성요오드 제거용 고체흡착제의 물리적 특성

| Properties \ Adsorbent | Base Carbon | Silver Zeolite (AgX) | Silver Silica-gel (AgS) |
|------------------------|------------------|----------------------|-------------------------|
| Support Material | Activated Carbon | MS 13X | Silica-gel |
| Pore Size(Å) | 15.3 | 8~9 | 100 |
| Impregnated Material | - | Ag | AgNO ₃ |
| Silver contents(wt%) | 0 | 4, 20 | 4, 20 |

2. 실험장치

본 연구에서 사용한 실험장치와 방법을 간략히 기술하면, 실험장치는 그림 3에 나타내었는데, 그림에 표시한 바와 같이 실험장치는 크게 원소요오드 및 메틸요오드 발생장치, 습도조절장치, 흡착층 그리고 GC를 이용한 분석장치로 구성되어 있다. 특히 모든 실험장치는 관내에 요오드가 부착하려는(plate-out) 특성으로 인하여[31] 요오드의 손실이 생길 수가 있으므로 이를 최소화하기 위해 Pyrex glass를 사용하였다. 또한 메틸요오드의 발생기의 출구부터 흡착탑을 거쳐 GC로 공급되는 관과 GC를 거처나온 후에 배출되는 메틸요오드가 통과하는 배관을 모두 Heating Tape를 쓰고 온도 조절기를 이용하여 전기적으로 가열, 80℃로 온도를 유지하였다. 흡착층에 공급되는 기체온도는 흡착층 입구에 설치된 Thermocouple을 이용하여 측정하였고 흡착층은 내부직경 18mm, 외부직경 22mm, 길이 700mm의 Pyrex Column을 사용하였다. 흡착층을 활성탄 및 은첨착 고체흡착제로 3 cm 높이로 충전한 후 메틸요오드를 흘려보내기 전에 일정온도와 건조공기를 흘려보내서 일정 농도의 메틸요오드를 발생시켜 GC로 흡착량을 측정하였다. 본 연구에서 수행한 흡착실험 변수의 범위와 흡착탑을 통과하여 유출되는 메틸요오드 기체농도를 측정하기 위한 GC 분석조건과 실험장치의

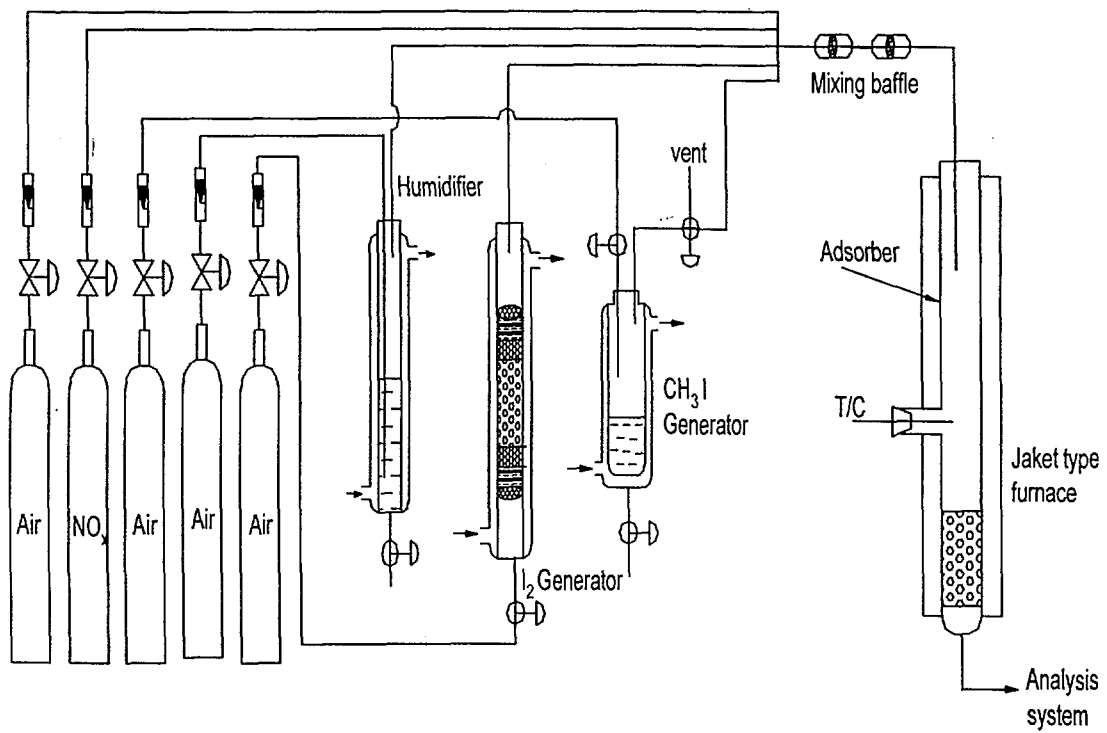


Fig. 3. Experimental Schematics for Adsorption of CH_3I , I_2 and NO_x gas.

운전조건을 표 2에 나타내었다.

본 연구에서 수행하고자 하는 실험변수로서는 흡착매질에 따른 흡착특성조사, 메틸요오드의 농도, 활성탄 층의 깊이, 주위온도 및 습도변화, 그리고 NO_x, SO_x등과 같은 불순물의 영향을 들 수 있으나 1차 년도에 실제 수행한 변수는 흡착매질의 흡착특성조사, 메틸요오드의 농도변화, 그리고 온도변화에 따른 영향만을 조사하였다.

Table 2 메틸요오드 분석을 위한 실험장치의 운전조건 및 GC 분석조건

| Experimental Parameters | Operating Conditions | Remarks |
|----------------------------------|--|-------------------|
| Process Flow rate (l/min) | 4.0 | |
| Superficial Velocity (cm/sec) | 26 | |
| Bed Depth (cm) | 3.0 ~ 6.0 | |
| Input Concentration (mol/min) | $3.0 \times 10^{-5} \sim 6.0 \times 10^{-5}$ | CH ₃ I |
| Gas Temperature(°C) | 30 | |
| Bed Temperature(°C) | 30 ~ 300 | |
| Relative Humidity(%) | Dry | Process air 사용 |
| GC Analysis Conditions | | |
| - Capillary Column Material | GS-Q | |
| - Detector | PDD | |
| - Carrier Gas(He) Flow(ml/min) | 6 | |
| - Oven Temperature(°C) | 140 | |
| - Detector Temperature(°C) | 160 | |
| - Auto Sampler Volume(ml) | 1.0 | |
| - Sampling Interval(min) | 5 | |

제 4 절 결과 및 고찰

비침착활성탄에 의한 메틸요오드 흡착실험을 표 2의 조건에서 수행한 후 활성탄에 흡착된 메틸요오드의 무게를 측정하고 이 결과로부터 비침착활성탄의 흡착성능을 측정하였다.

건조조건하에서 base carbon에 의한 메틸요오드의 흡착성능곡선을 그림 4에 도시하였다. 그림 4의 결과를 보면, base carbon의 메틸요오드의 흡착능은 온도가 증가함에 따라 급격히 감소함을 보여주고 있다. 특히 70℃ 이상에서 메틸요오드의 흡착성능이 현저히 감소함을 보이고 있는데, 흡착온도가 150℃ 이상에서의 메틸요오드 흡착능은 흡착온도가 30℃ 일 때와 비교할 때 약 10배정도 감소하였다.

이는 메틸요오드가 base carbon과 물리흡착을 하기 때문에 온도가 증가함에 따라 base carbon에 흡착되는 메틸요오드보다 활성탄으로부터 탈착되는 속도가 더 크기 때문이다.

원자력발전소의 배기체 처리에는 활성탄 필터가 세계적으로 널리 이용되고 있다. 그러나 활성탄은 NO_x가 존재할 경우 산화반응에 의해 활성탄이 소모되고 화재위험이 있으며, 발화온도가 낮고, 고온에서는 흡착된 요오드가 쉽게 탈착되며, 방사성요오드가 흡착된 활성탄은 장기처분에 적합하지 않기 때문에 사용후핵연료 이용시설의 배기체 처리시설에는 사용하는 것은 적합하지 않다.

따라서 본 연구 결과로부터 알 수 있듯이 고온, 고습도 분위기에서 메틸요오드를 제거하는데 활성탄의 사용이 불가능함을 제시하고 있다.

Molecular Sieve 13X를 AgNO₃로 침착시킨 은침착 제올라이트(AgX)와 Silica-gel에 AgNO₃를 침착시킨 은침착 실리카겔(AgS)에 메틸요오드를 흡착시켜 제거할 때 각 흡착매질의 흡착능을 조사하였다.

그림 5는 온도변화에 따른 AgX의 메틸요오드의 흡착성능을 나타낸 것

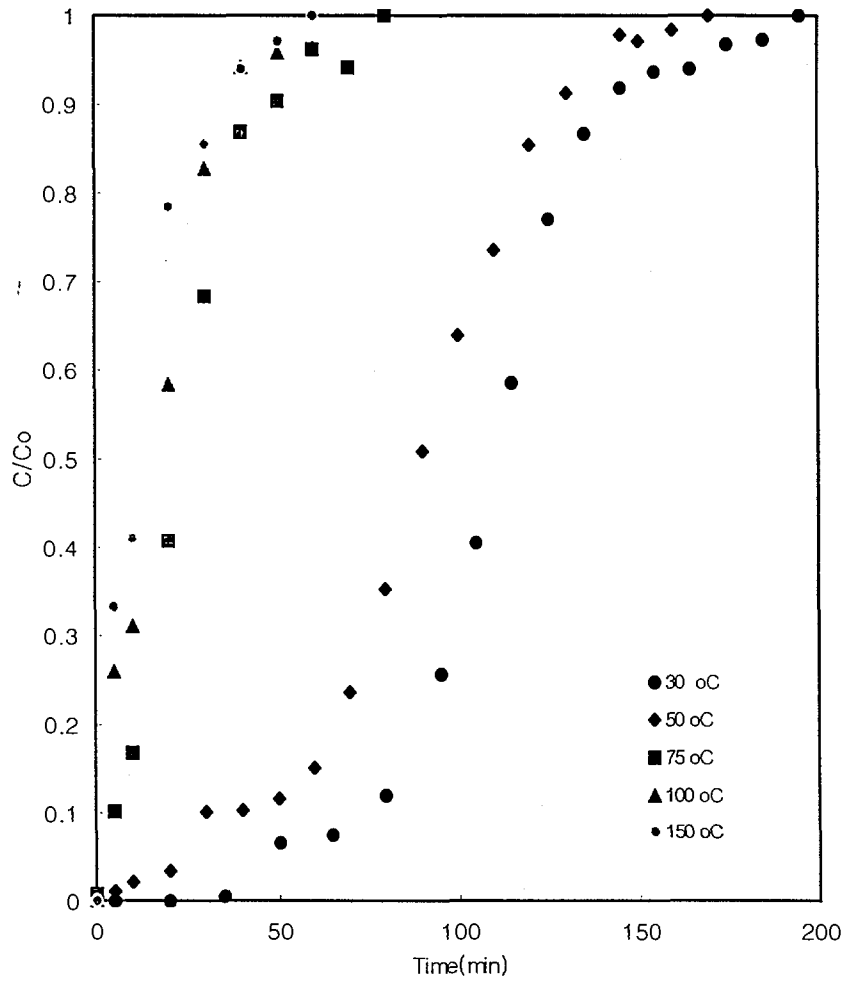


Fig. 4. Effect of bed temperature to CH_3I adsorption on base carbon.
 ($C_0 = 6 \times 10^{-4}$ mol/l, bed depth = 3 cm)

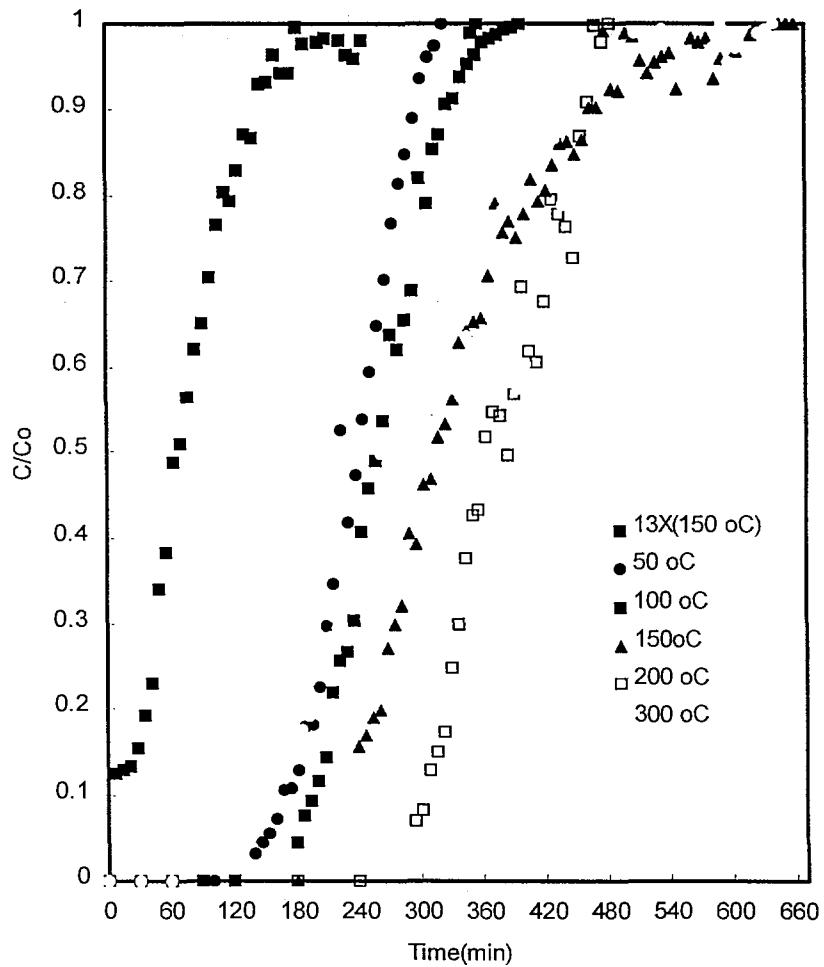


Fig. 5. The breakthrough curve of CH_3I on $\text{AgX}(20 \text{ wt}\%)$
 $(C_0 = 6 \times 10^{-4} \text{ mol/l, bed depth} = 3\text{cm})$

인데, 그림에서 보는 바와 같이 13X보다 은첨착 제올라이트(AgX)의 메틸요오드 제거성능이 더 우수함을 보였고, 흡착층의 온도가 증가함에 따라 메틸요오드의 흡착능이 증가하였음을 알 수 있다. 이는 메틸요오드가 활성탄과 물리 흡착하였던 것과는 달리 AgX와 메틸요오드가 화학흡착하기 때문에 흡착층의 온도, 반응온도가 증가할수록 화학반응 속도가 증가하여 흡착능의 증가를 가져온 것으로 보여진다. 또한 150 °C 이상의 온도에서는 흡착능의 변화가 크지 않았다.

금속이 은으로 치환된 zeolite상에서 방사성요오드의 흡착기구는 엄격히 정의되지 않았지만 AgX와 요오드간의 상호작용에 대해서는 Wilhelm 등[32]에 의해 제시된바가 있는데, 아직까지 금속이 치환된 방사성요오드의 흡착기구는 확립되어 있지 않으며 Thomas 등에 의해 제안된 반응식은 다음과 같다[33].



AgX는 100 °C 이상의 온도에서 수소와 강한 친화력을 나타내며 CH₃I에 대한 AgX의 흡착능은 활성탄에 비해 최소 20배 이상 높은 반면에 가 격은 활성탄에 비해 20배 이상 고가이나 고온에서도 비연소성이고 요오드 흡착에 영향을 별로 받지 않으므로 사용후핵연료 이용시설의 배기체처리에 사용하는 것이 제안되어 왔다.

그림 6은 AgS를 이용하여 메틸요오드의 제거성능을 온도변화에 따라 조사한 것인데, AgS 역시 은을 첨착하지 않은 silica gel 보다 은을 첨착한 AgS가 메틸요오드 제거성능이 우수하였고, 온도가 증가할수록 메틸요오드의 흡착능이 증가함을 보여주고 있다. 흡착층의 온도가 100 °C 이상에서는 흡착능의 변화가 없으며, 300 °C에서 흡착시켰을 때에는 흡착능의 감소가 나타났다.

AgS에 첨착된 AgNO₃는 메틸요오드와 반응하여 다음과 같은 불용성

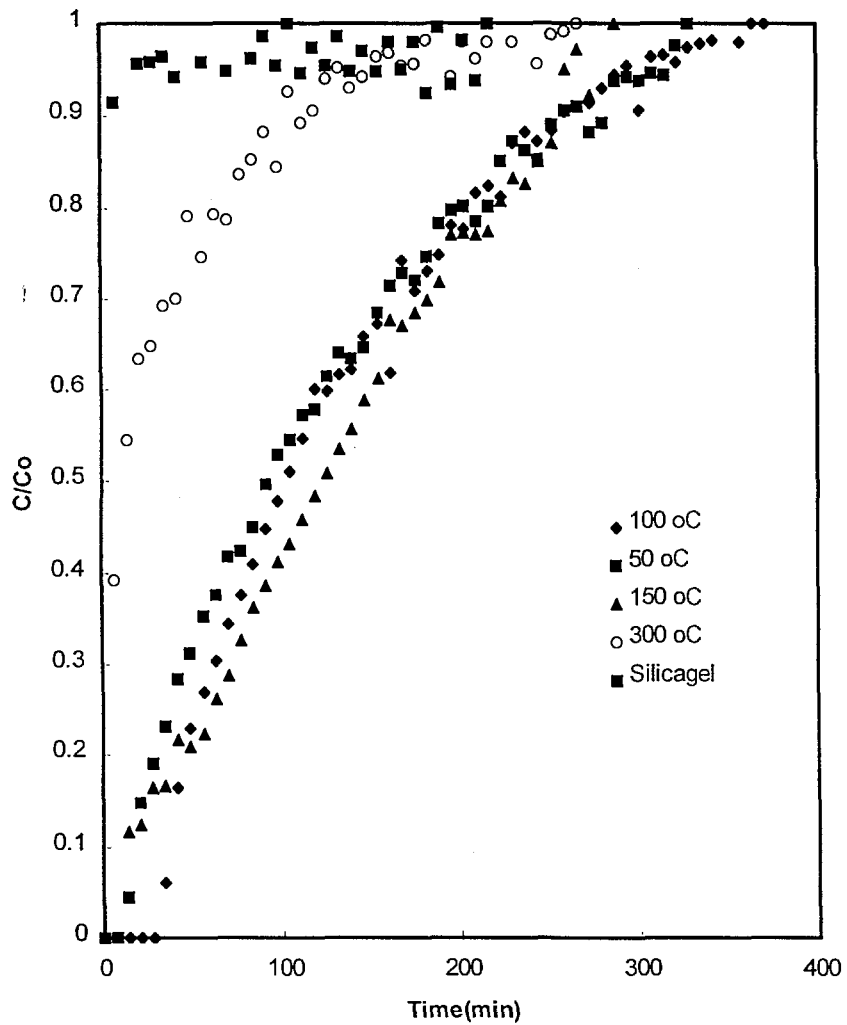
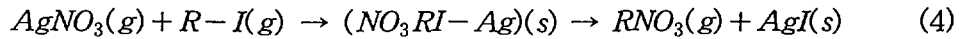


Fig. 6. The breakthrough curve of CH_3I on $\text{AgS}(20 \text{ wt}\%)$
 ($C_0 = 6 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$, bed depth = 3cm)

인 silver iodide로 전환된다.



여기서 최종생성물인 silver nitrate와 AgI 는 용해되기 극히 어렵다.

또한 150 °C에서 최적 흡착제거성능을 보였는데 이는 독일의 Wilhelm 등이 제시한 연구결과와도 유사한 결과를 얻을 수 있었다[34]. Wilhelm은 AgS의 비표면적과 기공율이 110~185 m²/g, 700~980 mm²/g 정도라고 하였으며, AgS을 사용하여 CH₃ I을 효과적이고 경제적으로 제거하기 위해서는 20~40 °C에서 공급기체의 상대습도가 70% 정도로 제한하여야 한다고 하였다. 운전중 흡착재의 표면에 수증기나 산의 응축을 피하기 위해 공급기체를 가열하는 데 사용후핵연료 이용시설의 요오드 필터에 대해서는 최적 운전 온도가 150 °C 라고 하였다[34].

Wilhelm은 AgS을 사용후핵연료 이용시설의 공정배기체에 사용하였을 경우 I₂ 와 CH₃ I의 제거효율이 심각한 감소가 일어났다고 보고하였는데, 이것은 공정배기체 중에 존재하는 유기 불순물에 의한 환원 영향으로 인하여 AgNO₃가 Ag₂O 로 전환되기 때문인 것으로 나타났다. 그러나 NO₂-공기를 통과시켜 Ag의 산화를 방지함으로써 공정배기체에서의 운전 결함을 제거할 수 있음은 NO₂가 AgS의 기능에 유익하게 작용한다는 것을 나타낸다. 따라서 실제 사용후핵연료 이용시설에서 오염물질에 의한 영향을 제거하기 위해 NO_x을 포함하는 용해조배기체 중 AgS 필터로 요오드를 제거한 후 잔여 요오드는 공정배기체 처리 계통에 설치된 요오드 필터에 의해 처리되어 지는 것으로 알려져 있다..

150 °C에서 흡착시켰을 때, 13X는 은이 침착하지 않았을 경우에도 약간의 메틸요오드를 흡착하는 반면, silica gel의 경우는 반응초기부터 메틸요오드의 흡착이 거의 일어나지 않음을 보여주고 있다. 이것은 13X의 경우 제올라이트를 구성하는 Na와 I⁻가 이온교환을 하기 때문으로 판단된다.

요오드흡착에 연구된 다른 양이온은 Cd, Cu, Pb, K, Hg, Zn, Mn, Co 와 Ni 등이 있는 데 비교적 성능이 양호한 양이온은 Pb, K, Cd등이 있으나 Ag보다는 비효율적이다. 이러한 양이온들의 요오드 흡착능을 비교하여 보면 표 3과 같이 정리 할 수 있는데, 표 1.3에 나타낸 바와 같이 NaX가 요오드를 흡착함을 알 수 있다.

Table 3 Adsorption limits for metal-exchanged zeolites at 150 °C[33].

| Adsorbent | Iodine Loading (mg I ₂ / g-bed ^a) | | |
|-----------|--|-----------|-------------|
| | Saturated | Physorbed | Chemisorbed |
| NaX | 369 | 334 | 30 |
| AgX | 349 | 135 | 214 |
| PbX | 179 | 153 | 26 |
| CdX | 374 | 329 | 45 |

^a : based on dry weights of 0.61 g/cm³ for NaX, 0.71 g/cm³ for CdX, 0.85 g/cm³ for AgX, and 0.85 g/cm³ for PbX

한편 그림 7은 AgX와 AgS의 은침착량에 따른 메틸요오드 흡착능을 비교한 것인데, 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 은침착량이 증가할수록 메틸요오드 흡착능이 증가함을 알 수 있다. 또한 표 4에서는 활성탄과 AgX, 그리고 AgS와의 메틸요오드 흡착능을 상호비교한 결과 150 °C에서 활성탄에 흡착한 메틸요오드의 흡착량을 기준으로 할 때, AgS는 약 3배, AgX는 20배 정도의 높은 흡착능을 갖는 것으로 나타났다.

Table 4 Comparison of CH₃I loading capacities on various adsorbent at 150 °C

| Adsorbent | Loading Capacity at 150 °C | Relative Capacity |
|-------------|----------------------------|-------------------|
| Base Carbon | 5 | 1.0 |
| AgX(20 wt%) | 103 | 20.6 |
| AGS(20 wt%) | 16 | 3.2 |

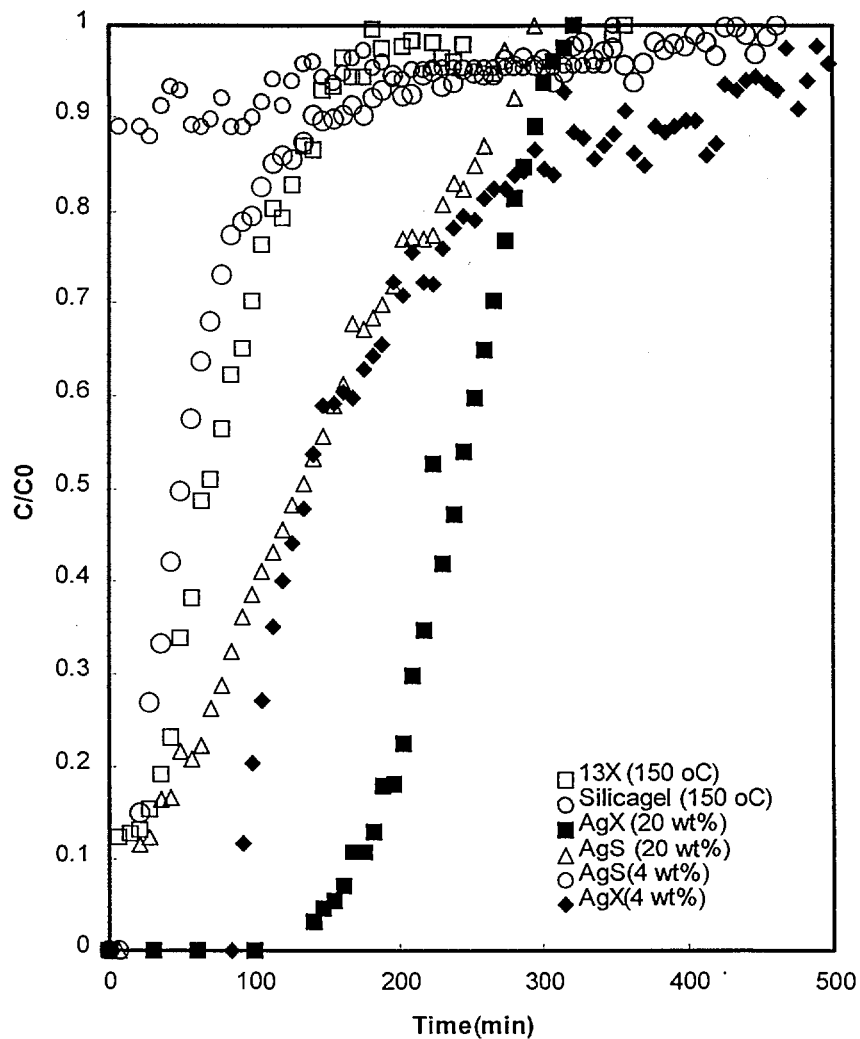


Fig. 7. The breakthrough curve of CH_3I on various adsorbents
 ($C_0 = 6 \times 10^{-4}$ mol/l, bed depth = 3cm)

제 5 절 결 론

방사성요오드 제거기술은 원자력발전소의 공기정화계통이나 사용후핵연료 이용시설에서 필수적으로 적용되어야 하는 기술이다. 따라서 원자력발전소의 중대사고시 또는 DUPIC 공정과 같은 핵연료 재활용 공정에서 다량으로 발생하는 방사성 유기요오드를 고온, 고습도 하에서도 효과적으로 제거할 수 있는 침착제와 침착활성탄 필터 또는 무기 고체흡착재 필터의 개발이 요구된다.

앞에서 살펴본 바와 같이 고온에서 방사성요오드 제거용 은침착 무기 고체 흡착제는 활성탄에 비해 제거 능력이 우수하여 폐기물 량의 감소 효과를 기대할 수 있으며, 화학적으로 안정한 형태로 흡착하기 때문에 사용된 필터의 처분시 장기 보관이 용이한 이점을 가지고 있다. 또한 AgX의 경우에는 150℃ 이상에서도 방사성요오드를 효과적으로 제거할 수 있어서 원자로의 중대 사고시에도 효과적으로 사용될 수 있을 것으로 판단된다. 또한 은침착 무기 고체흡착제는 활성탄에 비해 열 안정성이 매우 우수하므로 방화 장치 등의 필터계통에 사용이 가능하며, 원자로의 비상 운전시에만 사용될 경우에는, 사용 수명이 활성탄에 비해 반영구적으로 사용할 수 있을 것이다. 따라서 방사선 작업종사자의 피폭을 대폭 감소시킬 수 있을 것으로 예상된다. 또한 은침착 고체흡착제중 150℃에서 메틸요오드 흡착능은 AgX>AgS>활성탄 순으로 나타났다.

향후에는 1차년도에 제조하지 못했던 은침착 mordenite(AgZ)를 제조하여 메틸요오드 흡착능과 처분안전성을 조사하고, 아울러 여러 가지 은침착 고체흡착제의 요오드 흡착성능에 미치는 수분, NO_x, 기타 불순물의 영향을 조사하고 최적운전조건을 정립하여야 할 것으로 판단된다.

또한, 은침착 고체흡착제로부터 방출된 방사성요오드는 납(Pb)이 이온교환된 X-type zeolite(PbX)에 의해 제거될 수 있고 PbI₂X 형태로 화학 흡

착된 방사성요오드는 실온 및 고온에서도 안정하게 존재하므로 장기처분에 적합하므로 이에 대한 연구도 수행되어야 할 것으로 판단된다.

제 3 장 CO₂ 처리 기술

제 1 절 서 설

트리튬이나 Kr-85, I-129와 비슷하게 C-14도 원자력시설에서 매우 다양하게 발생하는 방사성 핵종이다. C-14는 반감기가 5,730년으로 매우 길며 약한 β 선을 방출하고(최대 0.156 MeV), 생물체 내로의 흡수가 쉽게 일어나므로 인체의 위해도가 크다고 할 수 있으며, C-14가 환경으로 방출될 경우 다른 방사성 핵종의 위험도와 비교하여 보면 그 정도가 크지는 않지만 안전성 및 환경보호측면에서 C-14가 방출되는 것을 억제하는 것은 매우 중요하다. 원자력발전소의 경우 CANDU 원자로에서 가장 많은 양의 ¹⁴CO₂가 발생되고 사용후핵연료를 처리하는 DUPIC 공정이나 사용후핵연료 이용시설에서는 약 330 ppm 정도의 CO₂가 발생된다[35~38].

CO₂의 제거방법은 크게 세정용액에 의한 흡수, 고체 물질과의 반응에 의한 제거 및 물리적 흡착에 의한 제거로 구분할 수 있으며, 최적의 제거공정을 선택하기 위해서는 대상 공정의 특성(온도, 압력, 습도 및 농도, 유량) 및 향후 장기 처분시 안정성까지 고려하여야 한다.

따라서 본 장에서는 이제까지 개발된 CO₂ 제거공정에 대한 특성 및 제거효율 그리고 고정화된 흡착제의 처분시 안정성에 대하여 전반적으로 고찰한 결과 고체 흡착제를 이용한 공정이 가장 적절한 것으로 나타났는 바, 가장 많이 사용되는 고체 흡착제로서 활성탄 및 제올라이트 13X 그리고 soda lime을 이용한 CO₂의 제거성능을 상호 비교하였으며 soda lime에 의한 CO₂ 제거시 주요 공정변수인 층높이 및 상대습도의 영향을 고찰하여 최적의 공정조건을 설정하기 위한 기초 데이터를 얻어내었다. 아울러 해양 폐기물인 굴패각을 원료로 하여 CO₂ 제거용 반응물질을 제조하기 위한 기초특성을 분석하였다.

제 2 절 $^{14}\text{CO}_2$ 의 발생원 및 발생형태

1. $^{14}\text{CO}_2$ 의 발생원

원자력시설에서 발생하는 C-14는 3가지 주요한 중성자반응, 즉 $^{14}\text{N}(n,p)^{14}\text{C}$; $^{13}\text{C}(n,\gamma)^{14}\text{C}$; $^{17}\text{C}(n,\alpha)^{14}\text{C}$ 에 의하여 생성된다. 1,000 MW(e) 원자로 및 40,000 MW(e) 사용후핵연료 이용시설에서 발생하는 C-14의 연간 발생속도의 예를 표 5에 제시하였다.

Table 5. Predicted carbon-14 release in the absence of control from 1000 MW(e)/yr reactors and 40,000 MW(e)/yr reprocessing plants[35]

| | Nuclear facility | Release rate in TBq/yr | |
|---|------------------|------------------------|-----------------------|
| | | Atmospheric release | Surface water release |
| 1,000 MW(e) Nuclear Reactor | BWR | 0.37 | 3.7×10^{-4} |
| | PWR | 0.26 | 3.7×10^{-4} |
| | HWR | 7.41 | |
| | MAGNOX | 0.37 | |
| | AGR | 0.37 | |
| | HTR | 0.04 | |
| | FBR | 0.04 | |
| 40,000 MW(e) Fuel Reprocessing Plant | LWR | 18.5 | |
| | HTR | 133 | |
| | FBR | 8.14 | |

또한 C-14는 주로 핵연료 및 피복관, 원자로의 일차 냉각시스템에 존재하며 여러 종류의 원자로 형태에 따른 발생속도를 표 6에 수록하였다. ^{12}C 과 ^{13}C 과 같은 안정한 동위원소들도 역시 UO_2 와 zircaloy에서 불순물 및 활성생성물로 존재하는데, 이러한 안정된 원소에 의하여 희석이 되며

희석인자(isotopic dilution factor)는 약 50~100 정도가 된다.

Table 6. Calculated C-14 production rates for different reactor types[35]

| | C-14 Production in GBq/(GW(e)-y) | | | | | | | |
|------------------------------|----------------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-------------|-------|-----------------------|-----------------------|
| | Source | BWR | PWR | HWR | MAG- NOX | AGR | HTR | FBR |
| Around pressure vessel | N-14 | 0.02 | 0.18 | 0.18 | 0.02 | 0 | 0.18 | 37 |
| | C-13 | 2.59×10^{-5} | 2.96×10^{-5} | 1.11×10^{-4} | 2.22 | 2.22 | 2.59×10^{-5} | 1.85×10^{-5} |
| Coolant | N-14 | 2.22 | 29.6 | 925 | 270 | 263 | 0.74 | 0.74 |
| | O-17 | 189 | 229 | 6,480 | 40.7 | 37 | 0 | 7.4×10^{-5} |
| | Fission | 22.2 | 22.2 | 22.2 | 22.2 | 18.5 | 18.5 | 18.5 |
| Fuel | C-13 | 0.01 | 0.01 | 0.03 | 0.03 | 0.01 | 2.96×10^{-4} | 3.7×10^{-4} |
| | N-14 | 281 | 289 | 962 | 4,810 | 481 | 115 | 74 |
| | O-17 | 163 | 167 | 481 | 3.7 | 122 | 59.2 | 111 |
| Fuel cladding | C-13 | 0.01 | 0.02 | 0.02 | 0.01 | 0.02 | | 3.7×10^{-4} |
| | N-14 | 629 | 740 | 1,260 | 1,300 | 1,180 | | 296 |
| | O-17 | 0.55 | 0.74 | 1.11 | 0.11 | 0.01 | | 0.01 |
| Graphite moderator | C-13 | 0.55 | | | 4,070 | 1,300 | 1,180 | |
| | N-14 | | | | 6,660 | 2,180 | 2,000 | |
| | O-17 | | | | 0.74 | 0.03 | 0.03 | |
| Total production rate | All | 1,300 | 1,480 | 10,100 | 18,500 | 5,590 | 3,370 | 555 |

LWR 사용후핵연료를 건식처리하는 AIROX(Atomic International Reduction Oxidation)공정은 산화(400℃) 및 환원(600℃) 반응을 반복하면서 UO₂ 핵연료를 분말화시키는 데, 이 과정에서 여러 종류의 휘발성 및 준 휘발성기체가 발생하게 되며, 배기체 처리 관점에서에서는 탈피복관 과정에서 사용후핵연료내 휘발성핵종은 모두 방출된다고 가정하는 것이 가장 보수적이다. 5년 냉각되고 연소도가 33,000 MWD/ MTU인 PWR 핵연료 67%와 27,500 MWD/MTU 연소도인 BWR 핵연료 33%을 AIROX 공정으로 처리할 경우 발생하는 C-14양은 0.34 g/MT이 된다. AIROX공정과 유사한 DUPIC공정중 탈피복 산화과정에서 발생하는 C-14의 양은 1.88×10^{-3}

g/l 정도인 것으로 고려하고 있으며 다음과 같은 가정하에서 계산된 결과이다[36].

- 핵연료 초기 농축도 : 3.5%
- PWR 사용후핵연료 평균 연소도 : 44,000 MWD/MTU
- 사용후핵연료 냉각기간 : 5 년
- DUPIC 공정의 처리 용량 : 5 kg UO₂/batch
- 공기 유속 : 5 l/min

2. C-14의 발생형태

C-14는 원자력발전소의 정상운전시나 핵연료가 손상될 경우뿐만 아니라 사용후핵연료 저장 및 사용후핵연료 이용 공정에서 발생하며 배기체내에서는 대부분 CO₂의 형태로 존재하는 것으로 보고되고 있다[37,38]. 그러나 일부 자료에서는 핵연료내에 존재하는 탄소는 주로 CO의 형태로 존재하는 것으로 보고되고 있다[39]. 즉 핵연료내에 초기에 불순물로 존재하는(PWR 핵연료 집합체당 3.4 g-mole로서 약 100 ppm)성분까지 포함하여 대부분의 탄소는 핵연료내에 탄화칼슘(카바이드) 또는 CO의 형태로 존재하고 CO의 일부는 기상으로 빠져나가며 그중 일부는 zircaloy 피복관과 반응하여 ZrC 또는 ZrO₂를 형성할수 있다고 보고하였다. 사용후핵연료 핀 내의 free gas 중 CO 또는 C-14의 함량에 대한 정확한 정보는 없지만, 미국 H.B. Robinson 2 원자로에서 조사된 핵연료 핀으로부터 발생된 기체를 질량분광계(mass spectrometer)를 사용하여 분석한 결과 많은 양의 N₂가 검출되었다. 질량분광계를 이용하여 기체분석할 경우 N₂ 와 CO를 구분하기 힘들기 때문에 검출된 성분 대부분이 CO라고 가정할 경우 기체내의 CO의 양은 탄소 총량의 2.5~3%에 해당되고 이는 핵연료내에 초기에 존재하는 정도의 양이다. 원자로 조업시 형성된 C-14의 상당부분이 기상으로 이동하

여 CO의 형태로 존재할 가능성이 크며 이 양은 분율로서 0.1 이하가 될 것으로 추정하였다. 사용후핵연료 이용공정에서 핵연료가 용해될 때 C-14는 대부분 CO₂ 형태로 방출되며, C-14중 CO 형태로 존재하는 분율은 1~2% 정도이며 탄화수소는 발견되지 않았다고 보고하였다[39~41]. 33 GWd/t-U (2850 GJ/kg U)의 평균 연소도를 가진 사용후핵연료 5개의 핀내의 평균 C-14 총량은 9.0 GBq/tU 이었고, 이는 방출된 총 탄소산화물의 약 0.1%에 불과하다. 사용후핵연료 이용을 위한 용해조 배기체공정에서 C-14는 약간의 CO와 더불어 주로 CO₂ 형태로 발생한다. C-14의 양은 CO₂ kg당 0.9 Ci C-14로서 CO₂의 0.08%가 ¹⁴CO₂이다[40,41]. 이상의 관점에서 보면, 핵연료내에 존재하는 C-14의 화학적 형태는 주로 CO이지만 기상으로 방출될 경우 공기중의 산소와 반응하여 상당부분이 CO₂로 전환되고 그 중 일부는 CO의 형태로 존재하는 것으로 생각된다.

C-14의 처리 관점에서 보면, 사용후핵연료 이용공정중 용해조 배기체에서 가장 많은 양의 C-14이 발생된다. 그림 8에서 보는 바와 같이 배기체 처리공정의 Kr, Xe 처리단계 전에 C-14을 제거하며, C-14는 대부분 CO₂ 또는 저분자량의 탄화수소 형태로 존재한다. 저분자량의 탄화수소는 촉매산화반응(백금 또는 산화구리 촉매)에 의하여 CO₂로 전환시켜 제거한다. ¹²CO₂ 와 ¹³CO₂로부터 ¹⁴CO₂ 동위원소를 분리할 필요는 없으며 공정상의 모든 CO₂를 제거하여 고정화시킬 필요가 있다. 사용후핵연료 이용공정의 배기체 내에 C-14이 미량 포함되어 있으며 CO₂ 기체 농도 범위는 10~300 ppm 정도이고, 고온 냉각로(HTGR) 핵연료의 사용후핵연료 이용시에도 CO₂가 많이 발생된다.

제 3 절 ¹⁴CO₂ 의 처리기술 현황분석

¹⁴CO₂를 제거하기 위하여 많은 기술들이 제안되었고 개발되어 왔으며,

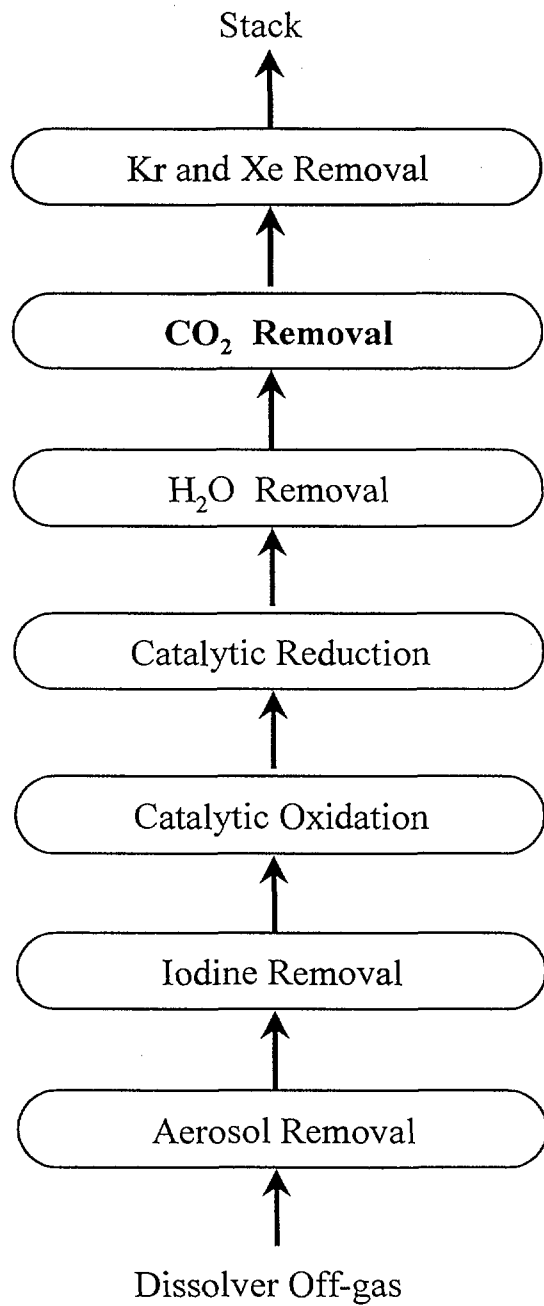


Fig. 8. The flow sheet of Off-gas treatment in LWR fuel reprocessing facility.

이러한 기술들을 크게 나누면 다음과 같다.

- 고정화 단계 이전에 물리적 흡수 및 예비농축을 시키는 공정 : 불염화 탄소(Fluorocarbon)용매 공정 및 KALC 공정,
- 고정화 단계 이전에 활성표면에 물리적 흡착 및 예비농축을 시키는 공정 : 제올라이트(molecular sieve)이용 공정,
- 고정화 단계 이전에 세정용액을 사용하여 화학반응시키는 공정 : Double- alkali 공정,
- 화학반응을 통하여 한 공정으로 제거 및 고정화를 시키는 공정 : 알칼리 토금속 수산화물 슬러리 및 알칼리 토금속 수산화물 고체 이용 공정.

흡수공정은 Kr의 제어와 연관시켜 선택할 수 있으며, 제올라이트에 의한 흡착에 의하여 CO₂ 를 농축하는 것은 상업적으로 유용한 공정이다. 화학반응에 의해 CO₂ 를 제거하고 고정화시키는 기술을 선정하는데 있어서 중요한 사항으로 최종 폐기물 처분을 고려하여 생성물질이 화학적인 안전성이 있는지를 고려하여야 하며, 다음의 네 가지 기술을 예로 들 수 있다. 유량이 높고 농도가 낮을 경우 기체-고체의 반응에 의하여 CO₂ 를 직접 고정화시킬수 있으며 그 예로서 Ca(OH)₂ 또는 Ba(OH)₂ 수화물을 사용하여 CO₂ 와 화학반응시켜 제거하며 이 공정은 단순하고 경제적으로 매우 유리하다. 그러나 CO₂ 농도가 높을 경우 double-alkali 공정과 Ca(OH)₂ 또는 Ba(OH)₂ 슬러리 공정과 같은 복잡한 공정을 사용하는 것이 유리하다. 따라서 이상의 네 가지 기술들에 대한 특성 및 운전자료들을 종합적으로 서술하고자 한다.

1. Kr-85 제어와의 연관을 고려한 CO₂ 제거공정

불염화탄소 용매내로 흡수를 통하여 공기흐름내의 Kr, Xe과 CO₂ 를 제거하는 공정은 그 효과가 입증되어 성공적으로 사용되어 왔으며, 이 기술

은 미국 및 독일에서 많은 연구를 수행하였다[41~45].

미국 Oak Ridge와 독일에서 개발된 공정은 흡수탑, 증류탑 및 세정탑으로 공정이 구성되어 있으며 CO₂ 제거효율이 높지만, Kr-CO₂ 혼합물로부터 CO₂ 를 제거함에 따라 Kr-85에 의하여 CO₂ 고정화 생성물이 오염되어 폐기물 처분이 매우 복잡하게 된다.

제올라이트에 의한 흡착을 이용하여 CO₂ 를 제거하는 공정은 상업적으로 유용한 기술이다[35, 46~48]. 13X 제올라이트는 대략 기공크기가 1nm 정도로서 일반적으로 CO₂ 제거에 효과적이며, 적절하게 흡착제를 재생하면 100 이상의 높은 제염계수를 얻을 수 있다. 더욱이 Kr-85의 흡착량은 CO₂ 파과곡선상에서 거의 미미하게 나타나고[46], 파과점에서 CO₂ 의 흡착량은 제올라이트의 형태, 온도, 흡착제의 증기압, 공존 성분 예를 들면 기체내의 수분 양에 따라 달라지며, 일반적으로 흡착량은 0.5 wt% 이상이다. 제올라이트의 재생은 압력 및 열 스윙, 불활성기체 purge 또는 이상의 기술들을 혼합하여 수행한다.

2. 금속 수산화물(Metal hydroxide) 고체와 CO₂ 기체반응에 의한 제거

유량이 많고 CO₂ 농도가 낮은 배기체 내의 CO₂ 를 기체-고체 반응에 의하여 제거하고 고정화하기 위해서는 다음의 기준을 만족하여야 한다.

- 반응속도가 공정조건에서 적절하여야 한다.
- 열역학적인 평형관계가 CO₂ 제거에 있어서 적절하여야 한다.
- 반응에 의하여 생성된 물질이 열적 및 화학적 안전성이 적절하여 장기-처분의 요구조건을 만족하여야 한다.
- 반응물의 용해도가 크면 반응물의 이용율을 높여서 최종 생성물내의 반응물의 농도가 최소가 되도록 하여야 한다.

일반적으로 주기율표상 Group I(알칼리 금속)과 Group II(알칼리 토금

속) 수산화물은 상기 요구조건중 처음 두 번째 항목을 만족한다. 생태계 시스템에서 CO₂ 를 제거하는 데 가장 광범위하게 사용하는 Ascarite(석면 상에 NaOH가 포함된 형태)와 LiOH·H₂O[49~52]는 탄산염의 안정도가 낮아 최종 처분을 고려하면 부적절하다(표 7 참조).

Soda lime(NaOH-Ca(OH)₂ 혼합물) 혹은 baralyme(Ca(OH)₂-Ba(OH)₂ 혼합물)을 사용할 경우 CO₂ 제거효율은 매우 높은 것으로 알려져 있다[53~55]. 하지만 전자의 경우 Na₂CO₃ 생성물의 용해도가 문제가 되고 후자의 경우 반응물의 이용율이 낮은 단점이 있다. 표 7에서 보는 바와 같이 칼슘, 스트론튬과 바륨탄산염은 용해도가 매우 낮으며 높은 온도에서 분해된다. 스트론튬 및 바륨 수산화물은 다른 알칼리 토금속 수산화물과 다르게 상온에서 수화물 형태로 존재하고 대부분 배위수(Coordination number)는 1과 8이다. 따라서 Sr(OH)₂·8H₂O와 Ba(OH)₂·8H₂O의 경우 생성물에 의하여 반응물이 코팅되는 것은 문제되지 않으며, 일반적으로 Sr(OH)₂ 수화물보다는 Ba(OH)₂ 수화물을 상업적으로 쉽게 얻을 수 있다.

두 가지 수산화물을 사용할 경우 수화물이 반응시 방출되고, 잔여 반응물이 다공성의 생성물로 코팅될 가능성이 있다. 여러 가지 금속 수산화물과 탄산염 결정의 물 부피 비를 Pilling-Bedworth(PB)비 값으로 비교하여 표 8에 수록하였다[40,41,49]. PB 비가 1보다 크다는 것은 확산저항 확률이 크다는 것을 의미하며 1보다 적은 것은 생성물의 다공성이 커진다는 것을 의미한다. 이러한 관계를 벗어나는 경우는 고체의 상승효과(synerg effects)나 물리적 변화 예를 들면 소결(sintering)이 일어날 경우이다. 만일 PB비가 크면 생성물 층의 균열이 일어나고 벗겨져서 새로운 반응물이 노출된다. 표 8을 기준으로 볼 때, LiOH·H₂O, Sr(OH)₂·8H₂O, Ba(OH)₂·H₂O와 Ba(OH)₂·8H₂O가 화학반응이 적절하다면 CO₂ 제거에 대하여 효과적인 물질이라고 할 수 있다. 그리고 Ba(OH)₂·8H₂O가 Ba(OH)₂·H₂O보다 더 효과적이며 Ca(OH)₂의 PB 비가 1.18로 나타나는 것은 확산저항이 크고 반

응물 전환율이 낮다는 실험결과와 일치하고 있다.

Table 7. Solubility and decomposition properties of Group I(alkali metal) and Group II(alkaline earth) carbonates at low CO₂ partial pressures

| Materials | Properties | Molal solubility | | Decomposition Temperature(°C) |
|---------------------------------|------------|----------------------|----------|-------------------------------|
| | | 25°C | 100°C | |
| <i>Group I carbonates</i> | | | | |
| Li ₂ CO ₃ | | 0.18 | 0.10 | 1310 |
| Na ₂ CO ₃ | | 2.80 | 4.26 | - |
| K ₂ CO ₃ | | 8.10 | 4.41 | - |
| Rb ₂ CO ₃ | | 19.48 | - | 740 |
| Cs ₂ CO ₃ | | 8.00 | - | 610 |
| <i>Group II carbonates</i> | | | | |
| MgCO ₃ | | 0.00126 ^a | - | 350 |
| CaCO ₃ | | 0.00013 | 0.000375 | 825 |
| SrCO ₃ | | 0.000075 | 0.00044 | 1340 |
| BaCO ₃ | | 0.000124 | 0.00032 | 1450 |

a : Cold water

가. 바륨 수산화물(Barium hydroxide)이용 공정

ORNL에서 개발된 공정으로 Ba(OH)₂ · 8H₂O를 고정층 캐니스터에 충전하여 다음 반응식에 의하여 CO₂ 를 제거한다[40,41,56,57].



이 공정을 사용하면 상온,상압조건에서 330 ppm의 CO₂ 를 제거하여 100 ppb까지 농도를 낮출 수 있으며, 열역학적으로 계산하여 보면 평형농도는 ppt(parts-per-trillion) 수준까지 도달할 수 있다.

Ba(OH)₂ 수화물은 수화물의 정도에 따라 증기압이 다르며 온도가 높고 수화물의 양이 클수록 증기압이 높아지므로 수화물의 형태에 따라 시스템 내의 습도가 크게 영향을 받는다. 만일 입자 주위의 기체가 수증기로 포화

되어 있으면 생성된 과량의 물이 기공구조내에 남아있게 되어 총괄 반응에 영향을 미친다. 수산화물-탄산염 반응은 일반적으로 발열반응으로 알려져 있다. $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 에 의하여 CO_2 를 제거하는 실험은 주로 상업적으로 손쉽게 얻을 수 있는 조각(flake) 형태를 이용한 경우가 많다. 적절한 조건 하에서 CO_2 와 반응할 때 다공성이 70% 이상인 조각형태의 흡착제는 BaCO_3 로 전환시 변형되지 않았으며 용해된 반응물은 100% 전환되어 최종 폐기물 처분시 매우 안정된 물질이 된다.

Table 8. Molar volume relationships among some possible carbon dioxide adsorbents

| Substance | Formula Weight | Density (g/cm ³) | Molar Volume (cm ³ /mol) | Pilling-Bedworth Ratio |
|---|----------------|------------------------------|-------------------------------------|---------------------------------------|
| LiOH | 23.95 | 1.43 | 16.75 | 1.07 |
| LiOH.H ₂ O | 41.96 | 1.51 | 27.79 | 0.64 |
| Li ₂ CO ₃ | 73.89 | 2.07 | 35.70 | |
| NaOH | 40.01 | 2.13 | 18.78 | 1.47 ^a , 1.13 ^b |
| Na ₂ CO ₃ | 106.00 | 2.51 | 42.25 | 1.14 |
| Na ₂ CO ₃ .H ₂ O | 124.02 | 2.25 | 55.12 | |
| Na ₂ CO ₃ .H ₂ O | 58.34 | 2.39 | 24.41 | 1.18 |
| Mg(OH) ₂ | 84.33 | 3.04 | 27.77 | |
| MgCO ₃ | 74.10 | 2.34 | 31.63 | 0.29 |
| Ca(OH) ₂ | 100.09 | 2.71 | 36.92 | |
| CaCO ₃ | 265.76 | 1.90 | 139.87 | 0.31 |
| Sr(OH) ₂ .8H ₂ O | 147.63 | 3.70 | 39.90 | 0.86 |
| SrCO ₃ | 315.48 | 2.10 | 144.73 | |
| Ba(OH) ₂ .8H ₂ O | 189.48 | 3.65 | 51.8 | |
| Ba(OH) ₂ .1H ₂ O | 197.35 | 4.43 | 44.47 | |
| BaCO ₃ | | | | |

a : Na₂CO₃.H₂O, b : Na₂CO₃

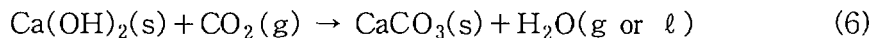
ORNL에서는 $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 를 사용하여 CO_2 농도가 4.8%와 88 Vol.

%인 조건에서 유속(선속도 : 7~21 cm/sec), 온도(22~42℃), 상대습도(0~80%) 그리고 반응층의 높이가 30~50cm로 변화하면서 CO₂ 제거 시험을 수행한 결과[56], 층의 압력강하는 반응전환율이 높아짐에 따라 서서히 증가하지만 상대습도가 증가하면 급격하게 커졌으며 또한 층내에서 물의 응축은 나타나지 않았지만 제거효율과 층의 반응 전환율은 모두 높게 나타났다. 유입기체의 상대습도가 55~60%이상일 경우 초기 운전시 압력강하가 나타났는데 그 이유는 국부적인 반응속도와 물 생성속도가 크기 때문으로 해석하였다. 즉 반응물질내의 기공에서 물의 모세관 응축이 일어나 수화반응이 다시 나타나고 재결정화가 커지게 되어 반응물질의 비표면적이 증가함으로써 BaCO₃로 전환시 반응물이 쪼개지고 열화되어 압력강하가 커진다고 할 수 있다. 그러나 일단 정상상태(농도 및 전환율 분포가 층내에서 일정할 경우)에 도달할 경우 층 하류흐름에서 압력강하는 일어나지 않는다. 이러한 결과로부터 유입기체의 상대습도가 55~60% 이상일 경우 유입기체내 CO₂ 농도를 서서히 높이거나 초기 운전시 유속을 서서히 낮추면 층에서 나타나는 압력강하를 감소시킬 수 있다.

이상의 내용을 종합적으로 정리하면, Ba(OH)₂·8H₂O를 사용하여 CO₂를 제거한 기술은 bench와 파일롯트 규모로 실증된 바 있으며, 제거효율이 매우 높고(유출농도를 100 ppb까지 감소시킴) 반응물의 이용율이 높으며(전환율이 99% 이상) 거의 상온 조건에서 운전이 가능하다. 그러나 유출기체의 상대습도가 60%이상일 경우 압력강하가 크게 나타나므로 유입기체의 습도를 60% 이하로 조절하여야 한다.

나. 칼슘 수산화물(Calcium hydroxide) 공정

Ontario Hydro 연구진에 의하여 개발된 공정으로 Ca(OH)₂를 고정층에 충전하여 다음 반응식에 의하여 CO₂를 제거한다[39,58,59]



실험에 사용된 반응물은 입자 크기가 0.5~2.37 μm 인 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 로서 특별하게 제조하였다. 습도변화에 따른 제거효율 시험 결과, $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 공정과 유사하게 표면 수분이 총괄 반응 메커니즘에 있어서 크게 영향을 미치는 것으로 나타났다. 온도가 높고 상대습도가 증가할수록 반응속도는 화학반응에 의해 지배되고 반응 경계면으로부터 CaCO_3 생성물이 제거되어 새로운 반응물이 노출되므로 반응에 크게 유리하지만, 습도가 낮을 경우 반응속도는 생성된 탄산염층을 통한 확산에 크게 지배를 받게되어 제거효율이 낮아진다. 또한 기공내에서 모세관 응축은 기공부피의 약 2%정도만 일어나므로 수증기 응축에 의한 반응속도가 영향은 크지 않는 것으로 보고되었다[58]. 기체 선속도가 3.3 cm/sec이고 층 깊이가 8 cm, 고습도 조건에서 속도상수는 100 min^{-1} (1.7 s^{-1})였다. 5% 유출 파과점에서 층내 반응물의 66wt%가 반응하지 않은 상태였으며 최대 전환율은 85wt%였다. 속도상수 특성을 근거로 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 에 의한 CO_2 의 제거반응은 기체막 또는 기공내의 확산이 주 저항이 아니고 반응속도에 영향을 받는 것으로 결론지을 수 있다[59]. 또한 5% 유출 파과점에서 미반응 층깊이(LUB, Length equivalent of Unreacted Bed)는 층 높이에는 무관하지만 기체 유속의 함수로 표현할 수 있었다. LUB는 기체속도가 3.3 cm/sec에서 13.3 cm/sec로 증가함에 따라 0.8 cm에서 3.4 cm로 증가하였으며, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 반응물 이용율과 층 깊이/LUB의 상관관계를 그림 9에 도식하였다. 그림에서 보는 바와 같이 5% 유출 파과점에서 반응물의 이용율은 최적 조건에서 층 깊이가 증가함에 따라 일정 값에 접근하였으며, 최대 이용율은 85% 였다.

3. Double-Alkali 공정

Double-alkali공정은 두 단계로 구성되어 있다. 첫 단계는 CO_2 가 NaOH 용액을 통과하여 흡수되고 잔여 용액이 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 또는 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 슬러리와 접촉하여 최종 생성물로 전환된다. 용액에서의 총괄 반응식은 다음

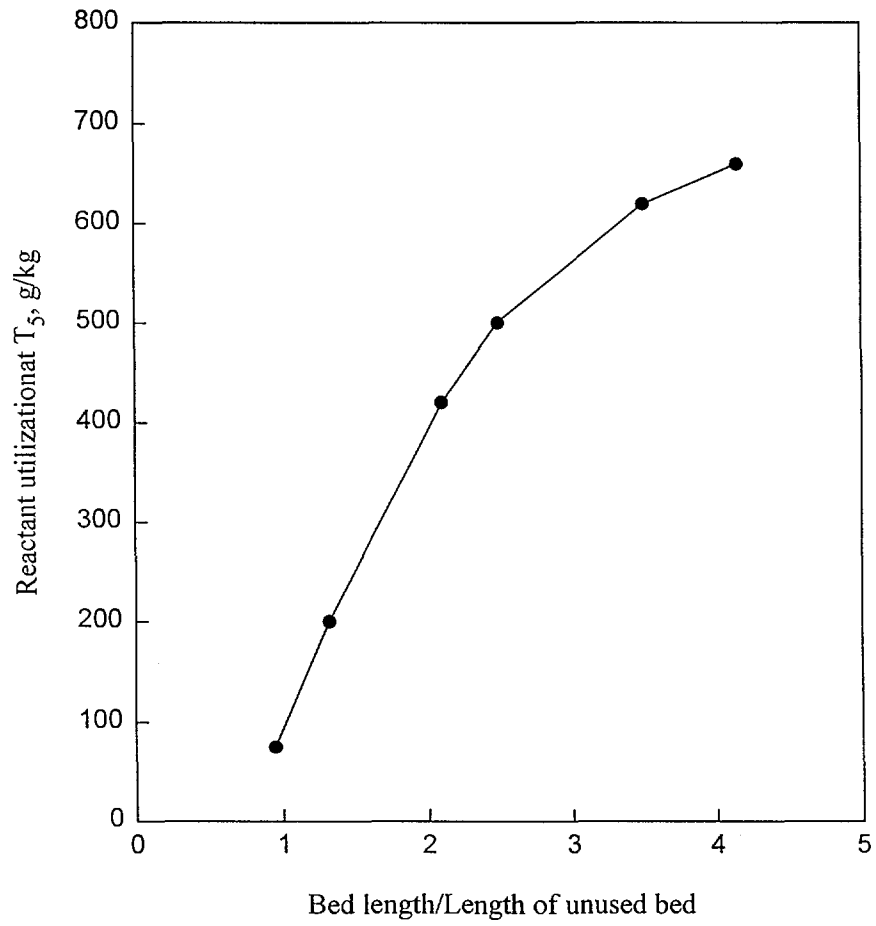
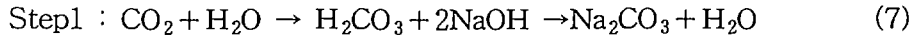


Fig. 9. Ca(OH)_2 utilization as a function of bed height to LUB(length of unused bed) ratio for the Ca(OH)_2 process.

과 같다.



탄산염의 용해도가 매우 낮기 때문에 2 단계에서 생성된 CaCO_3 또는 BaCO_3 는 거의 모두 침전된다. 첫 번째 반응은 충전층에서 수행되며 기체와 세정용액은 서로 반대방향으로 접촉한다. Holladay는 기체농도가 약 330 ppm으로 낮을 경우 기-액 물질전달에 미치는 기상의 저항이 매우 크다고 주장하였으며 CO_2 농도가 1% 이상일 경우 주 저항이 액체상으로 이동한다고 하였다[60]. 기체 유량이 20~30 kg/hr(부피유속으로 8~12 m^3/hr 이고 선속도는 35~52.5 cm/sec에 해당됨)이고 액체유량이 150 ℓ/hr , 운전압력이 2 bar인 조건에서 파일롯트 규모로 조업한 결과를 토대로 최적 세정 용액농도는 1.5~1.7 M NaOH였다. 교반 탱크에서 Ca(OH)_2 와 접촉시켜 세정용액을 재생하는 속도는 빠르게 나타났으며, 최종적으로 점도가 있는 진흙형태의 반응물이 24시간 이내에 생성되었다.

CO_2 가 흡착된 제올라이트를 재생하기 위해서는 thermal swing과 불활성기체 purge 방법을 혼합하여 사용하는 데 이때 발생하는 CO_2 기체의 농도가 3600 ppm정도일 경우 기체를 30°C로 냉각하고 double-alkali 공정에 주입한다. NaOH 용액농도를 1.5~1.7 N(6 wt%)로 할 경우 제거효율은 매우 좋아 유출기체내의 CO_2 농도를 15 ppm 이하로 제거할 수 있으며(제염계수는 240이상임) 이때 반응물의 이용율은 62%까지 가능하다. 세정용액중 Na_2CO_3 는 교반조에서 과량의 Ca(OH)_2 와 약 1시간 정도 접촉하여 90%정도 NaOH로 전환된다. 교반이 끝난 후 2시간 동안 약간의 Na_2CO_3 을 함유하는 재생된 NaOH 용액은 흡입관을 이용하여 제거한다. NaOH용액 농도를 6wt%로 만들기 위하여 NaOH 용액을 첨가하고 재생된 용액은 탱 또는 저장탱크로 재순환된다. CaCO_3 슬러리 침전물은 최종 처분을 위하여

펌프로 빼내어 시멘트와 혼합시킨다.

조업관점에서 보면, 세정용액 재생과정에서 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 보다는 더 값이 비싼 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 로 대체하는 것이 여러 가지 유리한 점이 있다. $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 는 용해도가 커서 hydroxyl 이온 농도가 증가하게 되며 따라서 Na_2CO_3 와 의 반응성이 더 증가하게 된다. 또한 BaCO_3 의 용해도가 낮고 밀도가 크기 때문에 BaCO_3 침전물로부터 재생된 세정용액의 분리가 용이하게 된다.

4. 알칼리 토금속 수산화물 슬러리를 이용한 CO_2 제거

교반조에서 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 혹은 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 슬러리와 CO_2 가 접촉하여 알칼리 토금속 탄산염 생성물을 얻을 수 있는 가능성에 대하여 많은 연구가 수행되었다[61~63]. 본 공정의 물질전달 속도는 충전층에서는 $0.5\sim 3.0 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$ 이지만 교반조에서는 접촉면적이 크기 때문에 약 $30 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$ 으로 더 크다. Holladay와 Haag[60]은 직경이 20.3cm(7ℓ 슬러리 부피)인 교반조에서 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 슬러리를 이용하여 고농도 CO_2 의 제거효율을 측정 한 결과 CO_2 의 제거효율은 매우 높았으며 다중 교반조를 직렬로 연결할 경우 효율이 더 좋다는 것을 확인할 수 있었으며 CaCO_3 생성물의 침강속도는 임펠러 속도가 높아짐에 따라 증가하고 기체 유속이 높아지면 감소하였다. CO_2 농도가 낮을 경우(0.033% 와 3% CO_2)에도 실험을 수행하였는 데, 교반조 직경이 27.3 cm(16ℓ 슬러리 부피)이고 기체흐름을 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 와 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 1 M 슬러리, $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 슬러리 0.4와 0.75M, 1 M NaOH 용액 과 각각 접촉시킨 다음 CO_2 제거효율을 측정 한 결과, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 슬러리 (pH=12.5)를 사용한 경우 보다 NaOH(초기 pH=14)와 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ (pH=13.6) 를 사용한 경우가 제거효율이 더 높았다. 이러한 결과는 동일한 장치를 사용하여 Patch 등이 수행한 결과와 거의 일치하였다[64].

5. $^{14}\text{CO}_2$ 고정화 흡착제 폐기물의 처분기술

$^{14}\text{CO}_2$ 를 고정화시킨 흡착제 폐기물의 최종 처분형태는 C-14의 제거 및 고정화기술을 선정하는 데 있어서 중요한 인자가 된다. C-14의 경우 적어도 57,000년 동안 생태계로부터 방사성 핵종을 격리시킬 수 있는 폐기물 처분기술을 적용하여야 한다. 이러한 기준을 고려하여 볼 때 C-14는 화학적으로 고정화된 형태로 저장하여야 한다. 주기율표상 Group I와 II 수산화물은 일반적으로 CO_2 에 대하여 반응성이 높고 반응후 탄화물을 형성한다. Group I 수산화물 반응물로부터 생성된 탄화물은 용해도가 높아 처분시 문제가 있으며 Group II 원소중 분자량이 높은 탄화물은 상당히 안정적이다. 칼슘 및 스트론튬, 바륨 탄화물은 용해도가 매우 낮으므로(25°C 에서 $0.000075 \sim 0.00013 \text{ gmol}/\ell$) CO_2 의 장기 처분시 매우 적합한 물질이고, 상대적으로 $850^\circ\text{C} \sim 1450^\circ\text{C}$ 의 고온에서 열분해된다. 이러한 탄화물들을 콘크리트 매질과 혼합하여 처분한다. Double-alkali와 알칼리 토금속 슬러리 공정으로부터 발생된 생성물은 시멘트와 혼합하여 최종 처분형태로 만든다.

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ 또는 $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 이용공정으로부터 생성되는 고체 탄산염 생성물의 처리방법에는 여러 가지가 있다. 안정한 형태로 만들기 위하여 생성물을 grout와 합친다. 추가적으로 고정화된 각각의 캐니스터 또는 전체 캐니스터에 시멘트 또는 grout 용액을 공급한다. 이러한 방법을 사용하면 폐기물 취급단계를 줄일 수 있으며 각 캐니스터는 환경으로 방출을 억제하는 2차 방어막이 된다. 또 다른 방법으로 bitumen 또는 고분자내에 탄산염 생성물은 고정화되는것을 제안하였다[42].

실제로 기체처리의 계통도를 설계하기 위해서 특정 제거공정상에서 여러 가지 배기체 성분의 영향과 이에 따른 안정도 및 최종 고정화 생성물의 방사능 정도를 포함하여야 한다. $^{14}\text{CO}_2$ 제거공정이 ^{85}Kr 제거공정의 전 단계에 있을 경우, 상당량의 Kr이(β , γ 방출) CO_2 제거 및 고정화 공정을 통과하게 된다. Kr-85가 CO_2 제거 공정에서 흡착되면 총괄 방사능에 미치는

영향이 크기 때문에 이러한 폐기물은 Low Specific Activity(LSA) 폐기물로 구분할 수 없다.

시멘트내의 CaCO_3 와 BaCO_3 의 장기 용출 저항 시험은 많이 수행되지는 않았지만, PNC의 Scheele와 Burger 연구 결과에 의하면[65] 시멘트 매질의 증류수에 대한 용출저항은 매우 좋으며 바닷물일 경우 용출속도가 증류수에서 속도에 비하여 85%만큼 감소하였다고 하였다. 용출액내에 CO_2 가 용해되어 있을 경우 유동성이 좋은 안정한 bicarbonate이온의 형성에 의하여 용출속도가 더 커지게 된다. 하지만 칼슘을 함유한 무기물에 의하여 bicarbonate의 상당량이 포집되므로 콘크리트내에 고정화시킴으로서 ^{14}C -시멘트 매질의 건전성은 증가한다.

사용후핵연료 이용시설의 용해조로부터 발생하는 배기체의 전형적인 유속은 $14\text{m}^3/\text{min}$ 이며, 조업시간을 320일로 가정할 경우 CO_2 의 연간 발생량은 3.2 MT (metric ton)가 된다. 시멘트내에 CaCO_3 가 30wt% 있을 경우 연간 발생된 시멘트의 양은 13.7 m^3 과 30 MT가 된다. BaCO_3 의 경우는 24.6 m^3 과 59 MT가 된다. 9% vol. 기준(Trevorrow의 기준)을 가정할 경우 BaCO_3 와 CaCO_3 에 해당되는 값은 $44.5\text{m}^3(98\text{MT})$ 와 $36.2\text{m}^3(74.6\text{MT})$ 이 된다. Evans등은 NRC의 지원으로 1980년에 여러 가지 고정화 방법에 대한 검토를 수행하였으며 평가기준은 단순성, 신뢰성, 안정성, 경비, 기술현황, 취급방법등이었다. 콘크리트내에 BaCO_3 와 CaCO_3 를 곧바로 넣어 처분하는 것은 68.1 포인트의 점수를 기록하였으나, 콘크리트내에 BaCO_3 캐니스터를 고정화시킬 경우 점수는 88 포인트로서 더 우수한 결과를 보이고 있다[55].

제 4 절 실험

1. 고체 흡착제의 특성 및 CO_2 농도 분석

본 연구에서는 CO_2 를 제거하는 데 대표적으로 사용되는 고체 흡착제중

활성탄, 제올라이트(13X) 및 Soda lime($\text{Ca}(\text{OH})_2$ 및 NaOH 의 혼합물)의 제거성능을 상호 비교하였다. 실험에 사용된 물질중에서 활성탄은 (주)삼천리에서 생산된 제품, 13X는 Aldrich사에서 제공한 흡착제, Soda lime은 일본 Junsei 사에서 제조한 제품을 특별한 처리를 하지 않았다. 상기의 세 가지 고체 흡착제중 활성탄과 13X는 실험에 사용하기 전에 먼저 분쇄하여 크기를 8~16 mesh인 입자만을 골라 증류수로 세척하고 100 °C의 진공 건조오븐에서 건조하여 수분을 제거하였으며 건조된 흡착제는 용기에 밀봉하여 보관하였다. 그러나 Soda lime은 수용액에서 약간 용해되므로 8~16 mesh로 분쇄하여 전처리하지 않고 사용하였다. 이상의 세 가지 흡착제의 물리적 특성을 표 9에 정리하였다.

Table 9. Physical properties of A/C, 13X and soda lime

| 물리적 특성 | 단위 | 활성탄 | 제올라이트 (13X) | Soda lime |
|---------------------|------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| Particle density | kg/m^3 | 880 | 1,450 | - |
| Total pore volume | m^3/kg | 2.96×10^{-4} | 4.60×10^{-4} | 1.30×10^{-6} |
| Micropore volume | m^3/kg | 1.14×10^{-4} | 4.21×10^{-4} | - |
| Av. pore radius | (Å) | 17.8 | 11.6 | 246 |
| Langmuir surface | m^2/kg | 6.45×10^5 | 1.29×10^6 | 2.8×10^4 |
| Micropore area | m^2/kg | 2.72×10^5 | 7.68×10^5 | - |
| Av. particle radius | m | 7.7×10^{-4} | 4.25×10^{-4} | 7.7×10^{-4} |

본 실험에서 기체크로마토그래피(GC)를 이용한 CO_2 농도분석 및 고정층 실험에 사용한 CO_2 기체는 표준연구소에서 제조한 1.02 vol.%와 9.85 vol.% 표준기체를 사용하였다. 앞서 기술현황 분석에서 언급한 바와 같이 본 연구에서 고려한 공정으로부터 발생하는 CO_2 농도는 최대 1000 ppm이하이므로 낮은 농도범위에서도 CO_2 분석이 가능하여야 한다. 따라서 표 10

에 제시한 조건에서 GC를 이용한 농도 보정 실험을 수행하였는 데, 분석 결과 본 시스템에서는 최저 20 ppm까지 농도분석이 가능한 것으로 나타났으며 CO₂ 농도분석을 위한 보정곡선은 그림 10에 도시한 바와 같다.

Table 10. GC conditions for analyzing CO₂ gas

| 사 양 | 단위 | 제원 및 실험 조건 |
|-------------|--------|--------------------------------------|
| Detector | - | TCD |
| Column | - | Packed with Heyesep Q 80~100 mesh |
| Oven 온도 | ℃ | 70 |
| Detector 온도 | ℃ | 160 |
| He Gas Flow | ml/min | 20 |

2. 고정층에서 CO₂ 제거성능 실험

고정층을 이용한 CO₂ 제거 성능실험은 일반적인 방법을 사용하여 수행하였다. 고정층 장치는 내경이 0.018 m이고 길이가 0.8 m인 유리관으로 제작하였으며, 향후 고온에서의 실험을 고려하여 가열로를 제작하고 유리관을 노 내부에 장착한 다음 층 내부 기체온도를 설정치로 하여 일정 온도로 가열하면서 실험을 수행하였으며, 이와 같이 구성한 장치 구성도는 그림 11에 도시한 바와 같다. 고정층에서 실험방법을 언급하면, 먼저 원하는 양만큼의 흡착제를 고정층에 충전한 후 CO₂ 기체를 공급하기 전에 CO₂농도를 조절하고 필요할 경우 습도발생기로 공기를 공급하여 상대습도를 조절한다. 습도발생기내에는 증류수를 채워 bubbling을 이용하여 습도를 조절하며, 수용액내에 CO₂가 흡수되는 것을 방지하기 위하여 습도발생기를 거쳐 나온 공기내에 CO₂를 일정 양만큼 공급하였으며 mixing baffle을 거치면서 균일하게 혼합된다. 농도 및 상대습도가 일정하게 유지되는 것을 확

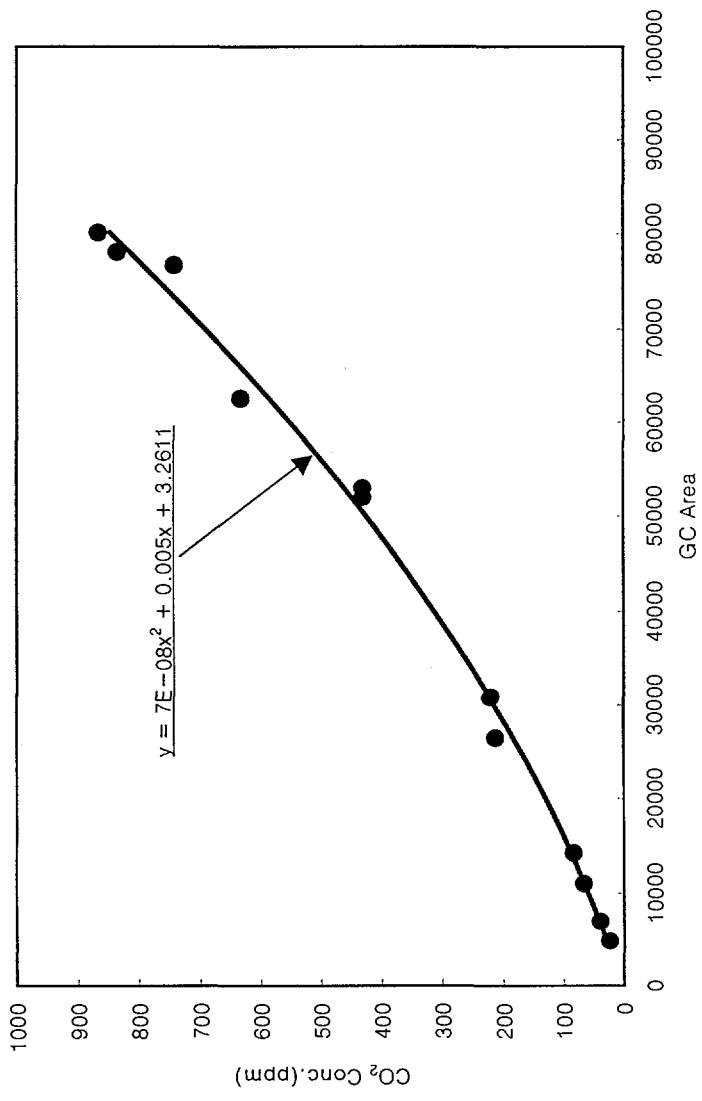


Fig. 10. Calibration curves for analyzing CO₂ Gas.

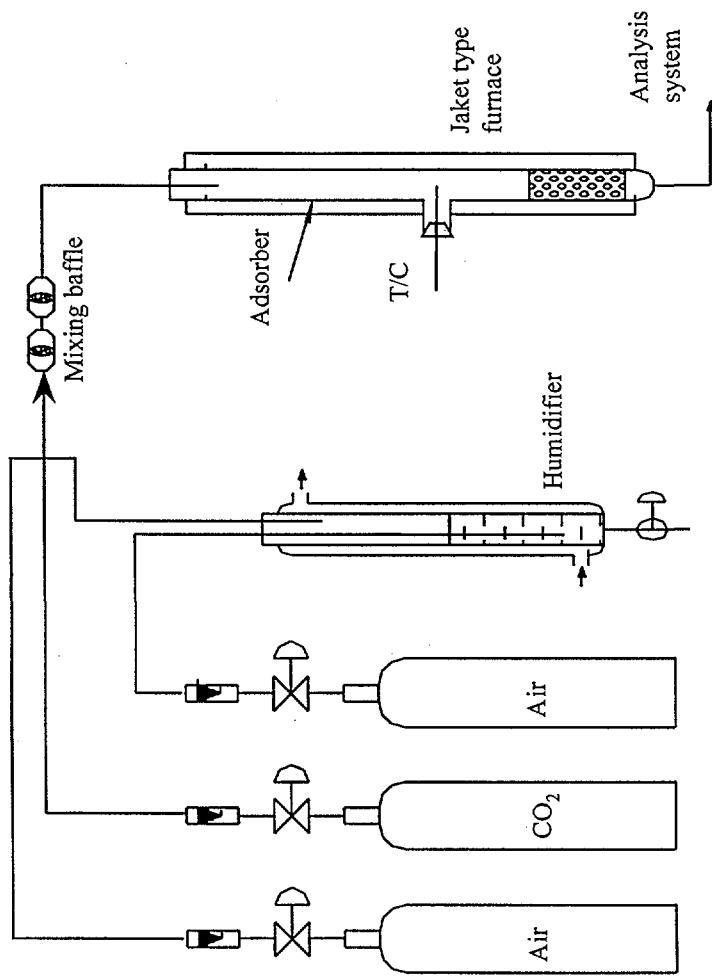


Fig. 11 . Schematic diagram of experimental apparatus for CO₂ removal.

인한 다음 고정층에 공급하였으며 고정층 부피를 감안하여 층 내에서의 dead time을 고려하였다. 실험변수로는 공기 유속, 상대습도 및 흡착제의 층 높이를 들 수 있으며, 공기 유속은 2 ℓ/min로 고정하였는 데 이는 Soda lime과 CO₂와의 반응을 고려하여 축방향 분산이 적절하도록 하기 위해서이며, 층 높이는 미반응층의 영향을 살펴보기 위하여 최대 10cm까지 변화시켰다. 본 고정층 실험의 조건을 표 11에 간략히 기술하였다.

Table 11. Experimental conditions for fixed bed adsorption

| | 단위 | 제원 및 실험 조건 |
|----------------------|-------------------|--------------------------|
| 고정층 높이 | m | 0.02 ~ 0.12 |
| 고정층 직경 | m | 1.8x10 ⁻³ |
| Packing 밀도 | kg/m ³ | 460(활성탄), 880(Soda lime) |
| 유 속 | ℓ/min | 2.0 |
| 온 도 | °C | 30 |
| CO ₂ 주입농도 | ppm | 80 ~ 4,000 |
| 상대습도 | % | 15 ~ 85 |

제 5 절 결과 및 고찰

1. 활성탄, 13X 및 Soda lime에 의한 CO₂ 제거성능 상호비교

일반적으로 CO₂ 기체를 제거하는 데 사용되는 고체 물질로는 크게 활성탄, Molecular sieve 및 CO₂와 화학반응을 일으킬 수 있는 알칼리금속 및 알칼리토금속 계열의 물질 등을 들 수 있다. 따라서 이상의 후보 물질중에서 활성탄, 제올라이트 13X 및 soda lime을 사용하여 CO₂의 흡착성능을 상호 비교하였다. 그림 12는 CO₂ 주입농도를 4,000ppm으로 고정하고 상기의 세 가지 흡착제를 5 g씩 각각 사용하였을 경우 제거성능을 비교할 수 있는 파파곡선을 도식한 결과이다. 이 때 각 물질마다 층 밀도가 서로 다르므로 층 높이는 각각 다르며 5 g을 동일하게 사용하였을 경우 본 장치

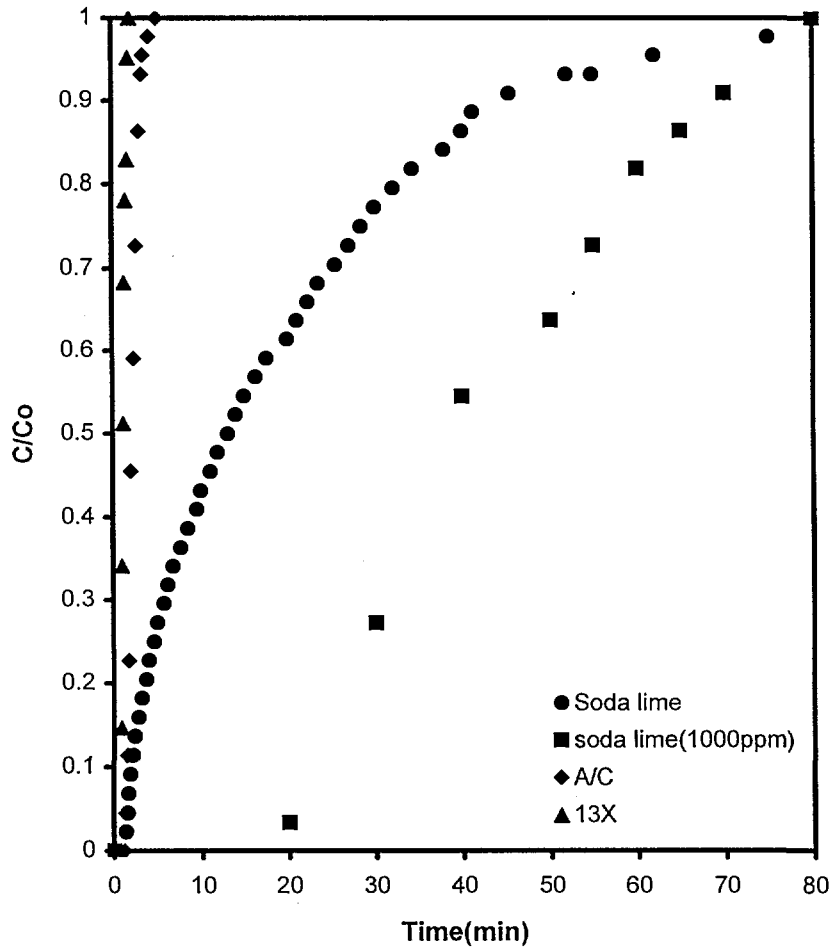


Fig. 12. Breakthrough curves for CO₂ removal by soda lime, A/C, MS 13X at R.H.=15%(Co=4000 ppm)

에서 층 높이는 활성탄, 13X, soda lime 순으로 4.1 cm, 4 cm, 2cm였다. 그림에서 보는 바와 같이 soda lime에 의한 CO₂ 제거성능은 활성탄 및 13X를 사용할 경우보다 월등히 높게 나타났지만 파과점(일반적으로 C/Co=0.05~0.1)은 종류에 관계없이 큰 차이를 보이지 않았다. 그러나 soda lime에 의한 CO₂ 제거성능 파과곡선은 거의 직선형태로 나타났는데 이는 제거 메커니즘이 주로 화학반응에 의하여 일어날 경우 나타나는 전형적인 형태이다[66]. 따라서 최적의 운전조건을 설정하는 데 있어서 주요 변수인 층 높이와 유속에 따른 미반응층의 관계로부터 층 이용율을 최대로 할 수 있는 조건을 도출하여야 한다. 그림 13은 주입농도를 580 ppm으로 고정하고 상기의 세가지 물질에 의한 제거성능을 상호 비교한 결과인데, 활성탄과 13X의 충전량은 soda lime의 3 배, 6배인 15 g과 30 g을 사용하였다. 앞서 그림 12에 나타난 결과와 마찬가지로 soda lime에 의한 CO₂ 제거 성능은 활성탄과 13X에 비하여 매우 우수한 것으로 나타났으며, 활성탄과 13X는 사용한 무게양이 2배 증가하더라도 제거 성능에는 큰 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다. 이상과 같이 CO₂ 기체를 제거하는 데 광범위하게 사용하는 활성탄과 13X에 의한 제거특성을 soda lime의 제거특성과 비교하여 설명하면 다음과 같다.

일반적으로 흡착은 흡착물질과 흡착표면 사이의 각각의 원자, 이온, 분자 간의 결합력(주로 전자기적인 인력)에 의해서 이루어지며 이온교환, 물리흡착, 화학흡착, 특별한 경우의 4 형태로 구분할 수 있다. 이온교환은 정전기적 친화도가 다 큰 다른 흡착물질에 의해서 화학종이 치환되면서 흡착제의 표면에 반대의 전하를 갖는 부위에 정전기적으로 달라붙는 현상이고, 물리흡착은 London 인.척력과 정전기력으로 표현되는 van der Waals 힘에 의해서 일어나는 흡착이고, 화학흡착은 흡착물질과 흡착제간의 화학결합에 의해서 흡착물질이 화학적인 형태가 변화되어 일어나는 흡착이다. 화학결합력은 물리적 힘인 van der Waals 힘보다 훨씬 크다. 특수한 경우의 흡

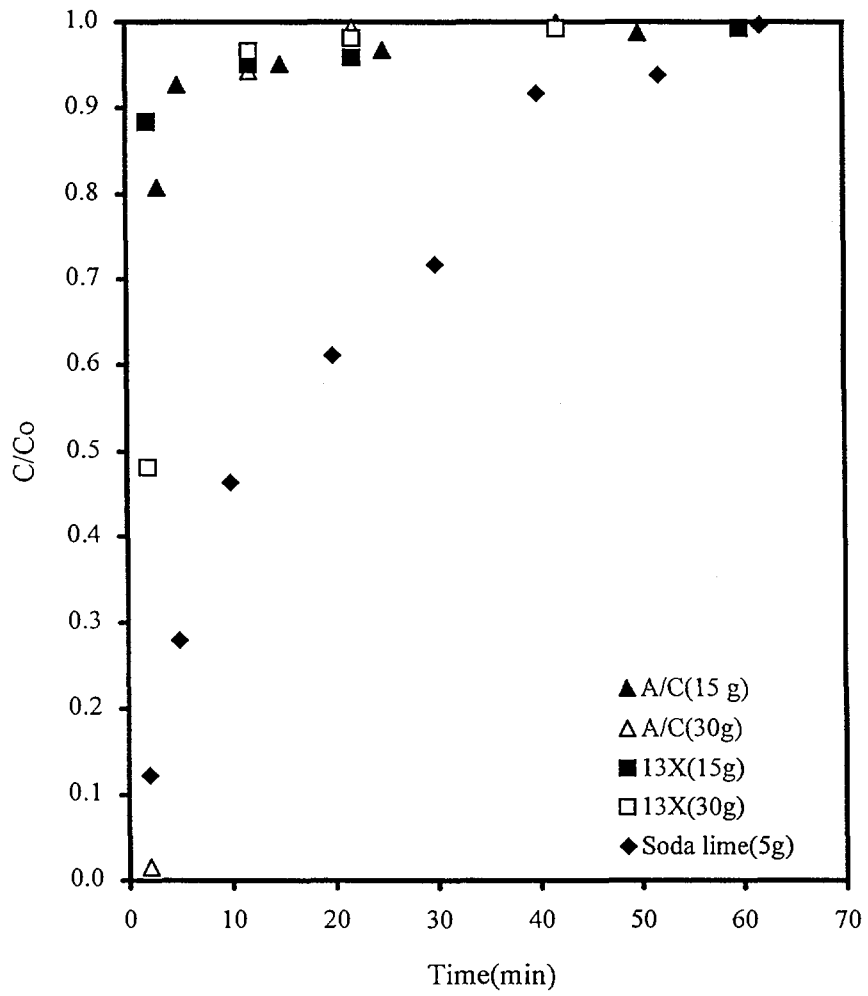


Fig. 13. Comparison of CO₂ removal capacities by soda lime, activated carbon and MS 13X at R.H=15% (Co=580ppm)

착은 흡착제 표면에 있는 기능기에 분자가 달라붙는 것으로 흡착물질은 변형되지 않는다. 반델발스 힘에 의한 흡착은 흡착된 분자나 흡착제가 본래 가지고 있거나 흡착도중 생성된 쌍극자(dipole)나 쌍극자 사이의 인력이나 분자와 원자의 분산력에 의한 것으로, 분자구조에는 변화가 없고 흡착되는 물질과 고체 표면간에 전자이동이 없다.

따라서 흡착제의 표면특성에 따라 흡착능이 결정되며 실리카겔이나 알루미나, 분자체(molecular sieve)는 표면이 극성의 특성을 나타내지만 활성탄 표면은 비극성의 특성을 가진다. 극성표면은 극성물질을 우선적으로 흡착하여 물, 암모니아등을 흡착하는데 용이하며 비극성 표면은 비극성물질인 유기물질을 쉽게 흡착한다. 여기서 CO₂ 분자는 쌍극자 모멘트를 갖지 못하고 주로 quardpole($Q^{-}C^{+}-O^{-}$)를 가지며 표면이 극성인 물질과 상호 결합력이 강한 특성을 가지고 있기 때문에[67], 표면이 비극성인 활성탄에는 흡착성능이 낮으며 흡착은 주로 표면 관능기와의 화학결합에 의하여 이루어진다. 따라서 활성탄을 사용하기 위해서는 표면 개질이 요구된다고 할 수 있다. 또한 CO₂를 제거하는 데 많이 사용하는 Molecular sieve는 제올라이트이며 그 중에서 주로 13X와 5A를 사용하고 양이온 교환에 의하여 흡착이 이루어진다. 제올라이트를 이용하여 CO₂를 제거할 경우 공기중의 수분양이 흡착능을 저하시키므로 실리카겔과 13X 그리고 5A를 조합하여 제거 시스템을 구성하며 그 예로서 그림 14에 제거 공정 시스템을 도식하였다. 먼저 13X와 실리카겔을 사용하여 수분을 제거하며(Desiccant bed, -62℃이하임) 수분제거에 따른 흡착열로 인하여 공기의 온도가 약 21~35℃까지 상승하므로 열교환기를 통과시켜 온도를 낮춘 다음 5A가 충전된 CO₂ 흡착층을 통과시킨다. 이상과 같이 제올라이트를 이용하여 CO₂를 제거할 경우는 상온에서는 흡착성능이 낮으므로 온도를 낮추는 시스템을 설치하여야 한다. 그러나 제올라이트를 사용할 경우 장점으로는 재생이 쉬우며 제올라이트의 재생은 압력 및 열 스윙, 불활성기체 purge 또는 이상의

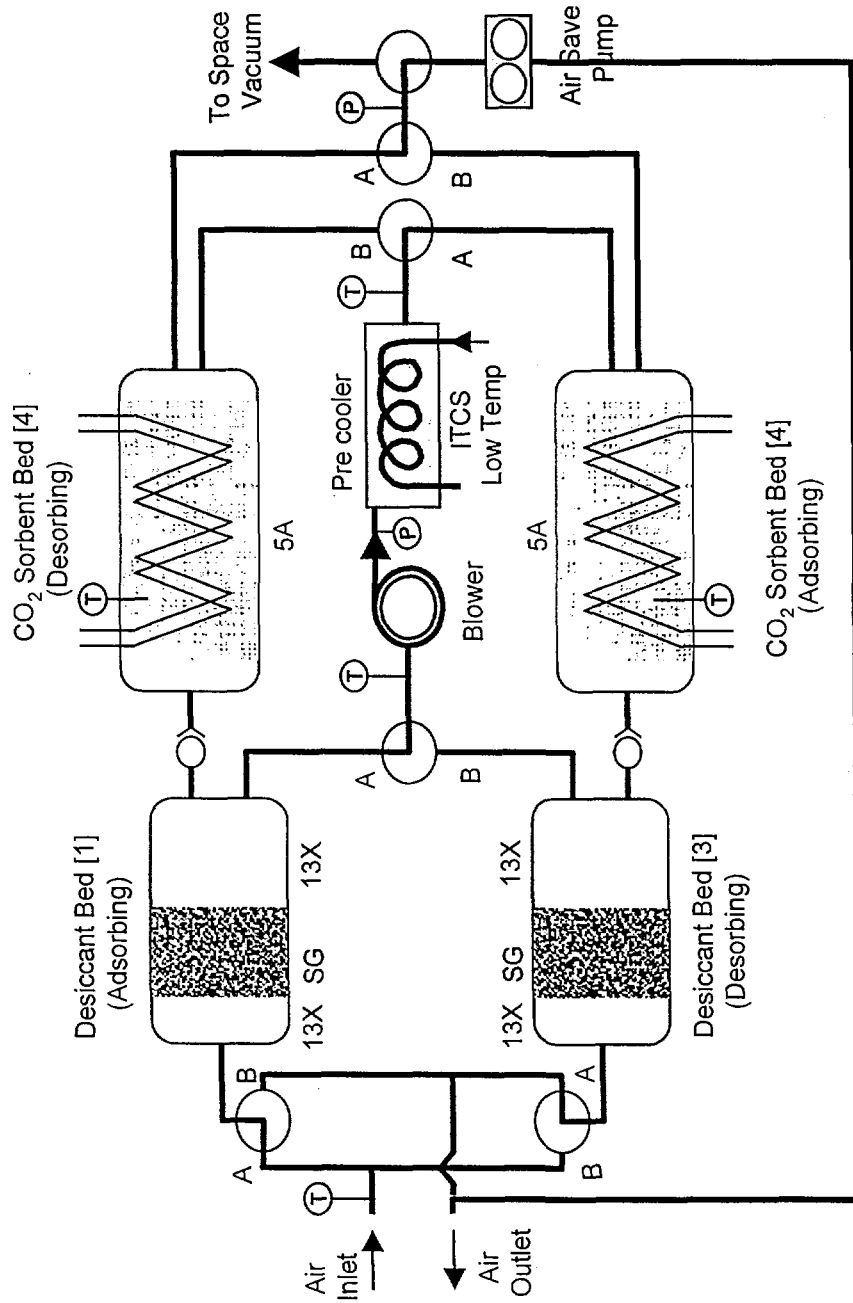
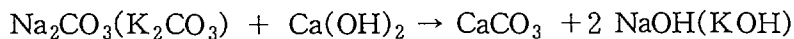
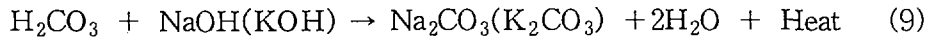
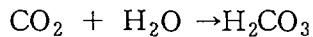


Fig. 14. Schematic Diagram of 4-Bed Molecular Sieve Assembly for CO₂ Removal

기술들을 혼합하여 수행한다. 본 연구 결과에서도 나타난 바와 같이 13X의 경우 흡착성능이 낮은 이유는 상온에서 실험을 수행하였기 때문으로 생각되며, 적용 공정조건에 따라 가장 적절한 제거 시스템을 설정하여야겠지만 향후 조업의 단순성 및 사용한 흡착제의 처분문제 까지를 고려하면 soda lime과 같은 물질을 사용하는 것이 보다 유리할 것으로 생각된다.

2. Soda lime에 의한 CO₂ 제거

본 연구에서 사용한 soda lime은 이제까지 CO₂기체를 제거하는 데 많이 사용되어져 왔으며, 이를 이용하여 CO₂ 제거 성능 시험을 수행한 이유는 향후 뒷절에서 언급하겠지만 해양 폐기물인 굴폐각을 이용하여 CO₂ 제거용 물질을 제조하기 위한 기초연구를 수행하였는 데 차후년도에 제조할 CO₂ 제거용 반응물질의 성능을 soda lime의 제거성능과 비교평가하기 위한 기초 데이터를 생산하기 위해서이다. 화학반응에 의하여 CO₂를 제거하는 데 사용되는 물질로는 크게 Soda lime, Baralyme, Ca(OH)₂, Ba(OH)₂·8H₂O, LiOH등을 들 수 있다. Soda lime은 Ca(OH)₂가 94%, NaOH가 촉매성분으로 약 5%, KOH가 1%로 구성되어 있으며 경도를 크게 하고 분진의 생성을 방지하기 위하여 약간의 silicate가 포함되어 있고 CO₂의 흡수효율은 soda lime의 경도에 반비례한다. Soda lime은 다음과 같은 화학반응식에 의하여 CO₂가 제거되며 미량의 CO₂는 Ca(OH)₂와 직접 반응하여 CaCO₃를 형성하여 제거되지만 이때 반응속도는 매우 느리다.



상기의 화학반응식에서도 나타난 바와 같이 CO₂를 제거하는 데 있어서 공정에 공급되는 기체의 상대습도가 매우 중요한 변수가 된다.

본 실험에서는 상대습도가 15%인 조건에서 soda lime을 사용하여 CO₂ 제거에 영향을 미치는 변수중 층 높이 및 상대습도의 영향을 고찰하여 최적 운전조건을 설정할 수 있는 기본적인 데이터를 구하였다.

먼저 유입되는 CO₂ 기체의 농도변화에 따른 영향을 고찰하였는 데, soda lime의 사용 양을 5 g(단위g당 층 높이는 0.4 cm로서 이 경우 층 높이는 2 cm)으로 고정하고 주입농도를 84 ppm에서 580 ppm까지 변화하였을 경우 파과곡선을 그림 15에 도식하였다. 그림에서 보는 바와 같이 파과시간($C/C_0=0.1$ 기준)은 주입농도가 감소함에 따라 증가하지만 파과시간은 크게 증가하지 않았는 데, 그 이유는 유속이 높거나 층 높이가 낮았기 때문으로 생각된다. 따라서 층 높이 변화에 따른 영향을 고찰하였다. 그림 16은 유속을 2 L/min(선속도 : 13.1 cm/sec)로 고정하고 CO₂ 주입농도가 580 ppm일 경우 사용한 soda lime의 양 변화 즉 층 높이를 2cm~8cm까지 변화하였을 경우 유출되는 CO₂ 기체의 파과곡선을 나타낸 결과이다. 전체적으로 층 높이가 증가할수록 파과시간은 증가하며 층 높이가 4 cm와 6cm일 경우 제거성능은 큰 차이를 보이지 않았는 데 이는 반복실험을 통하여 입증하였다. 그러나 층 높이가 8cm일 경우 파과시간은 크게 증가하며 $C/C_0=0.1$ 로 가정할 경우 6cm(15g 사용)일 경우보다 약 1.6배정도 증가하여 층 높이에 따른 영향이 크게 나타났다. 따라서 공정에 유입되는 기체의 선속도가 13cm/sec 이상일 경우 층 높이는 적어도 10cm 이상이어야 soda lime의 이용율을 최대로 할 수 있을 것으로 생각되며 이러한 결과는 다른 연구결과에서도 나타난 바 있다. 캐나다의 Ontario Hydro에서 Ca(OH)₂ 반응물을 직경이 2.5cm인 고정층에 충전하여 CO₂의 제거 bench 규모 실험을 수행한 결과, 기체 선속도가 3.3 cm/sec이고 층 깊이가 8 cm, 고습도 조건에서 속도상수는 100 min^{-1} (1.7 s^{-1})였으며 5% 유출 파과점에서 층내 반응물의 66wt%가 반응하지 않은 상태였으며 최대 전환율은 85wt%였고, 속도상수 특성을 근거로 Ca(OH)₂ 에 의한 CO₂ 의 제거반응은 기체

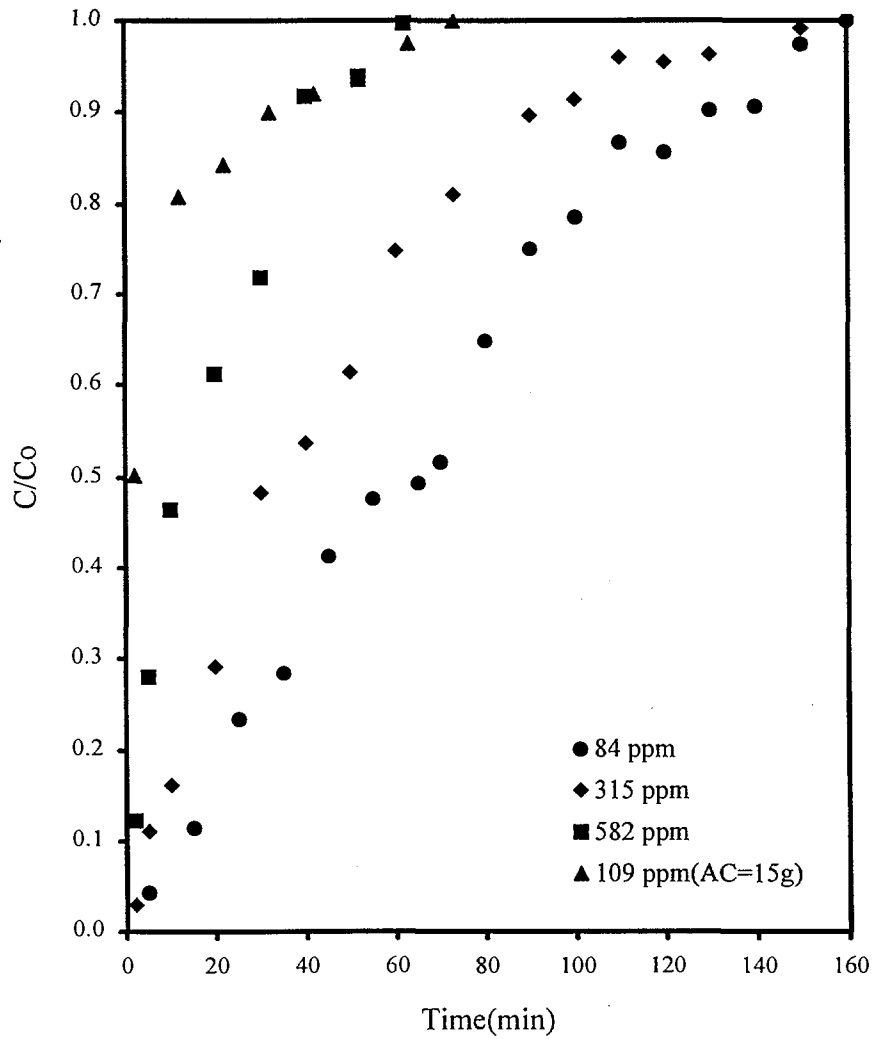


Fig. 15. Breakthrough curves of CO₂ removal by soda lime at various input concentrations and R.H= 15% (bed depth=2cm)

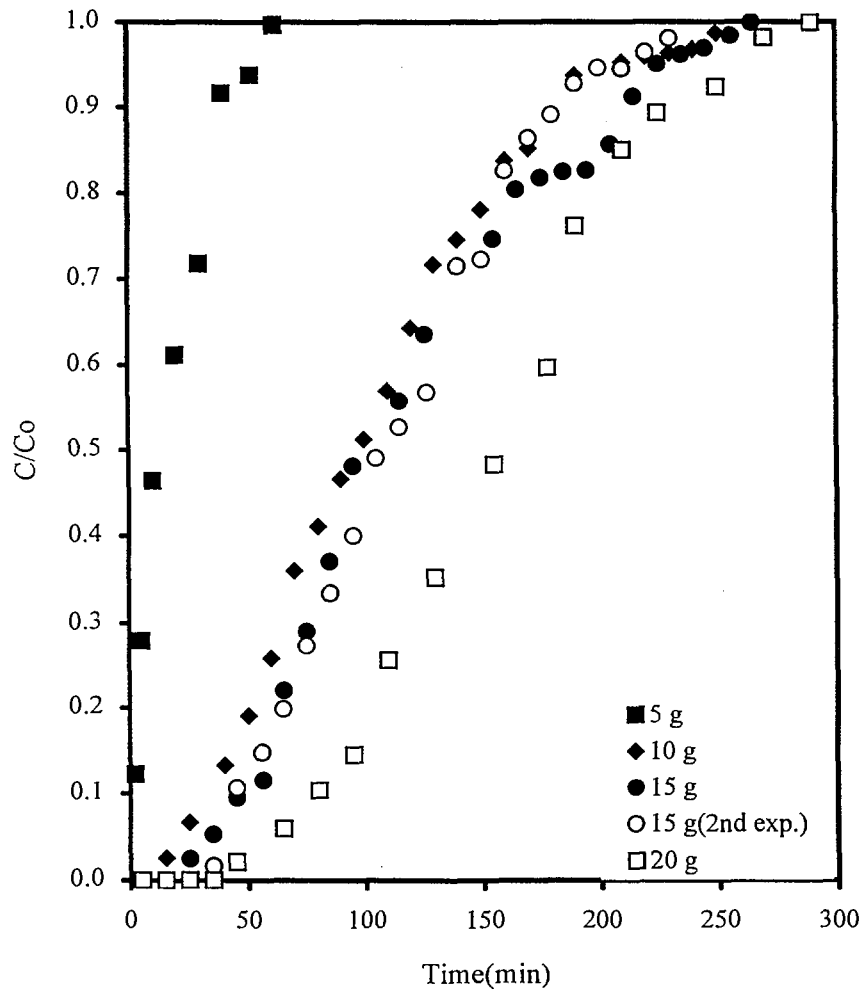


Fig. 16. Effect of bed depth on CO₂ removal by soda lime at R.H= 15%(C_o=580ppm)

막 또는 기공내의 확산이 주 저항이 아니고 반응속도에 영향을 받는 것으로 나타났다[68]. 또한 5% 유출 파과점에서 미반응 층깊이(LUB, Length equivalent of Unreacted Bed)는 층 높이에 무관하지만 기체 유속의 함수로 표현할 수 있었으며 LUB는 기체속도가 3.3 cm/sec에서 13.3 cm/sec로 증가함에 따라 0.8 cm에서 3.4 cm로 증가하였고 5% 유출 파과점에서 반응물의 이용율은 최적 조건에서 층 깊이가 증가함에 따라 일정 값에 접근하였으며, 최대 이용율은 85%였다. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 반응물 이용율이 600 g/kg일 경우 층 깊이/LUB는 4 정도였으며(그림 9 참조) 본 연구에서 수행한 실험에서 층내의 선속도가 13.1cm/sec 이었으므로 이 결과로부터 구한 층 높이는 최소 12cm가 되는 것으로 계산되었다.

이상과 같이 15%의 상대습도 조건에서 CO_2 제거 성능 실험결과를 표 12에 종합 정리하였다.

3. Soda lime에 의한 CO_2 제거성능에 미치는 상대습도의 영향

앞서 언급한 바와 같이 soda lime을 이용하여 CO_2 기체를 제거하는 데 있어서 기체의 상대습도는 주요 변수가 된다.

ORNL에서는 $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 를 고정층 캐니스터에 충전하여 다음 반응식에 의한 CO_2 를 제거 성능실험을 수행하였는 데, 유속이 13 cm/sec로 높고 등은 및 단열조건에서 실험을 수행한 결과 층의 최종 압력차 상태에서 상대습도가 가장 큰 영향을 미치는 것으로 나타났으며 조각형태의 흡착제는 BaCO_3 로 전환이 완료되었을 경우에도 형태를 그대로 유지하였고, 최종 압력강하는 2.0 kPa/m이하였다.

유속이 13 cm/sec이고 1.03기압에서 330 ppm CO_2 기체를 처리시 압력강하가 20 kPa/m 이하인 조업조건을 도출하였는 데 유입기체의 상대습도를 55~60%이하로 유지하여야 하며 또한 $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 의 해리증기압 이하로 유지하여야하는 것으로 나타났다.

Table 12 Summary of experimental conditions and results for CO₂ removal by activated carbon, 13X and soda lime at R.H=15%

| Experimental conditions | | | Results |
|---|-----------|-------------|-----------------|
| Input conc. of CO ₂ gas(ppm) | 흡착제종류 | 흡착제 초기무게(g) | 포화된 후 흡착제 무게(g) |
| 84 | Soda lime | 5 | 4.70 |
| 315 | Soda lime | 5 | 4.76 |
| 580 | Soda lime | 5 | 4.77 |
| 580 | Soda lime | 10 | 9.62 |
| 580 | Soda lime | 15 | 14.33 |
| 550 | Soda lime | 20 | 18.97 |
| 550 | Soda lime | 30 | 28.3 |
| 580 | A/C, 13X | 30 | 30.07~30.1 |

유입기체의 상대습도가 55~60%이상일 경우 유속을 낮추면 조업이 가능하며 유입기체의 상대습도가 55~60%이상일 경우 초기 운전시 압력강하가 나타나는 데 그 이유는 국부적인 반응속도와 물 생성속도가 크기 때문으로 해석하였다. 즉 반응물질내의 기공에서 물의 모세관 응축이 일어나 수화반응이 다시 나타나고 재결정화가 커지게 되어 반응물질의 비표면적이 증가함으로서 BaCO₃로 전환시 반응물이 쪼개지고 열화되어 압력강하가 커진다고 할 수 있으나 일단 정상상태(농도 및 전환율 분포가 층내에서 일정할 경우)에 도달할 경우 층 하류흐름에서 압력강하는 일어나지 않는 것으로 나타났다. 이러한 결과로부터 유입기체의 상대습도가 55~60% 이상일 경우 유입 기체내 CO₂ 농도를 서서히 높이거나 초기 운전시 유속을 서서히 낮추면 층에서 나타나는 압력강하를 감소시킬 수 있는 것으로 해석하였다. Ca(OH)₂를 이용하여 상대습도의 변화에 따른 CO₂ 제거 성능 시험결과를 보면, 상대습도가 80%이상일 경우 파과시간(C/Co=0.05)은 크게 증가하여 습도의 영향이 매우 큰 것으로 나타났다. 아울러 사용한 Ca(OH)₂는 다공

성(다공도=0.72)이므로 모세관 응축에 의한 영향을 고려할 수 있는 데 65% 상대습도에서 온도가 25℃에서 45℃로 증가할 경우 층 이용율이 더 증가하는 것으로 보아 모세관 응축이 CO₂ 제거 성능에 큰 영향을 미치지 않은 것으로 나타난 바 있다. Ca(OH)₂를 이용한 CO₂ 제거 성능 연구는 유속과 층 높이의 변화에 따른 층 이용율의 극대화에 관점을 두고 수행되고 있다. 따라서 본 연구에서는 soda lime이 충전된 층의 이용율 향상을 목적으로 상대습도의 영향을 고찰하였다.

그림 17은 주입농도가 580 ppm이고 층 높이가 4cm일 경우 상대습도의 변화에 따른 영향을 도식한 결과인 데, 파과점(C/Co)을 0.1로 할 경우 파과 시간에 미치는 상대습도의 영향이 크게 나타나지 않았다. 그러나 그림 18에 나타난 바와 같이 주입농도를 550 ppm으로 고정하고 층 높이를 12cm로 할 경우 상대습도의 영향이 크게 나타났다. 상대습도가 15%에서 85%로 증가할 경우 파과시간(C/Co=0.1 기준)은 150분에서 약 600분으로 증가하여 4배정도 증가하였다. 따라서 soda lime을 이용하여 CO₂를 제거하기 위해서는 유속이 13cm/sec인 조건에서 층 높이는 적어도 12 cm 이상이 되어야 하는 것으로 나타났으며 이는 다른 연구자의 결과와 일치하고 있다.

아울러 soda lime 충전층의 이용율을 극대화하기 위해서는 상대습도의 조절뿐만 아니라 층의 배열도 중요한 변수가 됨을 알 수 있었다. 그림 19는 주입농도가 550 ppm이고 층 높이가 12 cm인 조건에서 CO₂ 기체가 층으로 유입되는 것을 bypass 시키고 운전을 8시간 정지한 후 재운전을 하였을 경우 유출되는 CO₂ 기체의 변화를 도식한 결과인 데, 그림에서 보는 바와 같이 운전을 정지한 후 재운전을 하였을 경우 유출되는 CO₂ 기체의 농도는 크게 감소하였다. 상대습도가 55%인 조건에서 C/Co가 0.5인 조건에서 운전정지후 재운전하였을 경우 재운전후 100분정도 까지 CO₂ 기체는 거의 전부 제거되었다. 이러한 결과로부터 soda lime의 이용율을 극대화하기 위해서는 상대습도 조절뿐만 아니라 soda lime 충전층을 병렬로 구성하

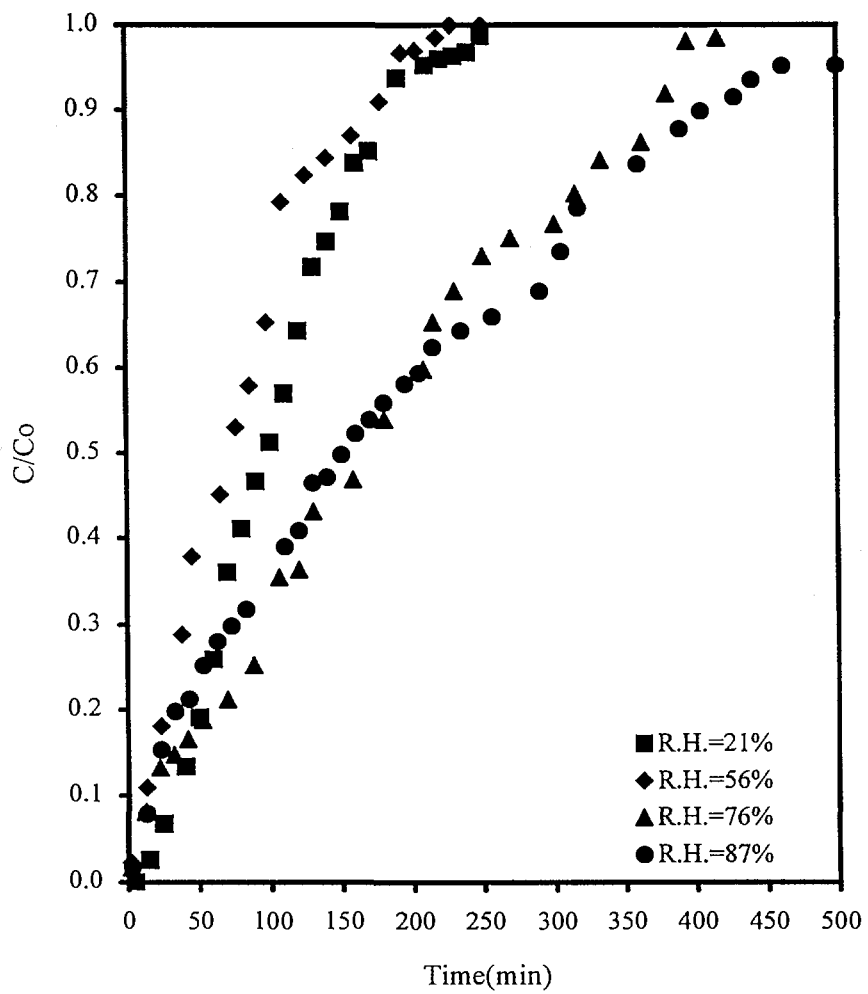


Fig. 17. Effect of relative humidity on CO₂ removal by soda lime at bed depth of 4cm and input conc. of 580ppm

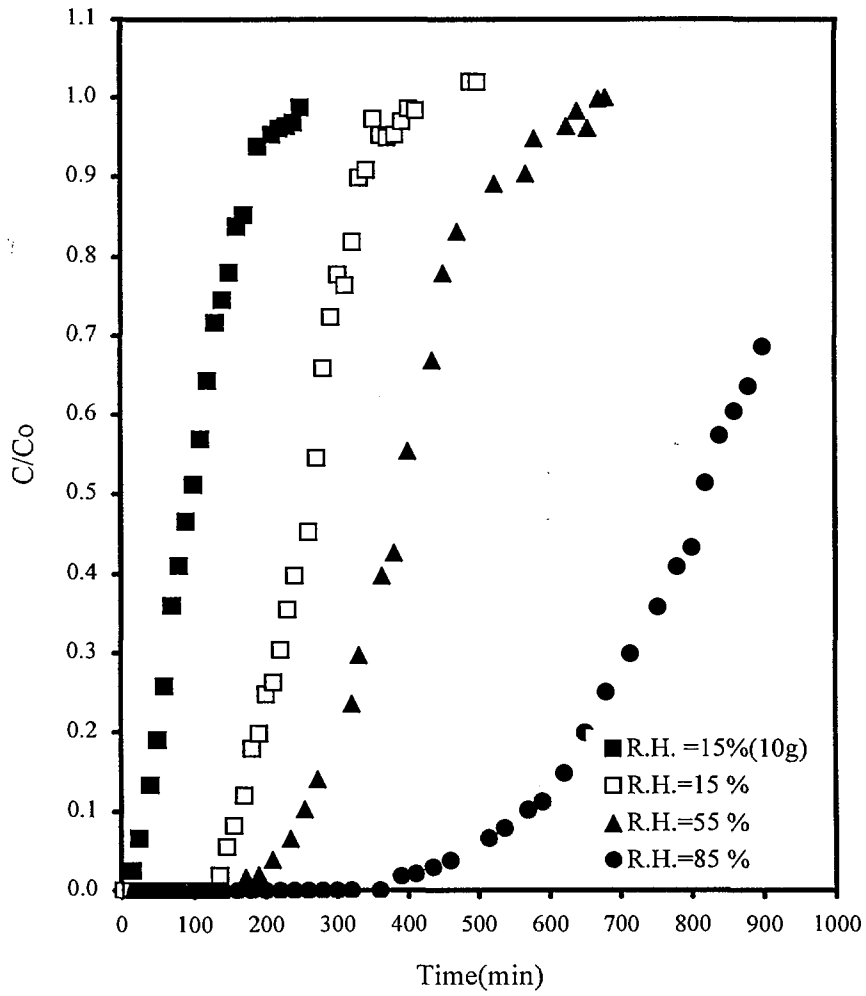


Fig. 18. Effect of relative humidity on CO₂ removal by soda lime at bed depth of 12cm and input conc. of 550ppm

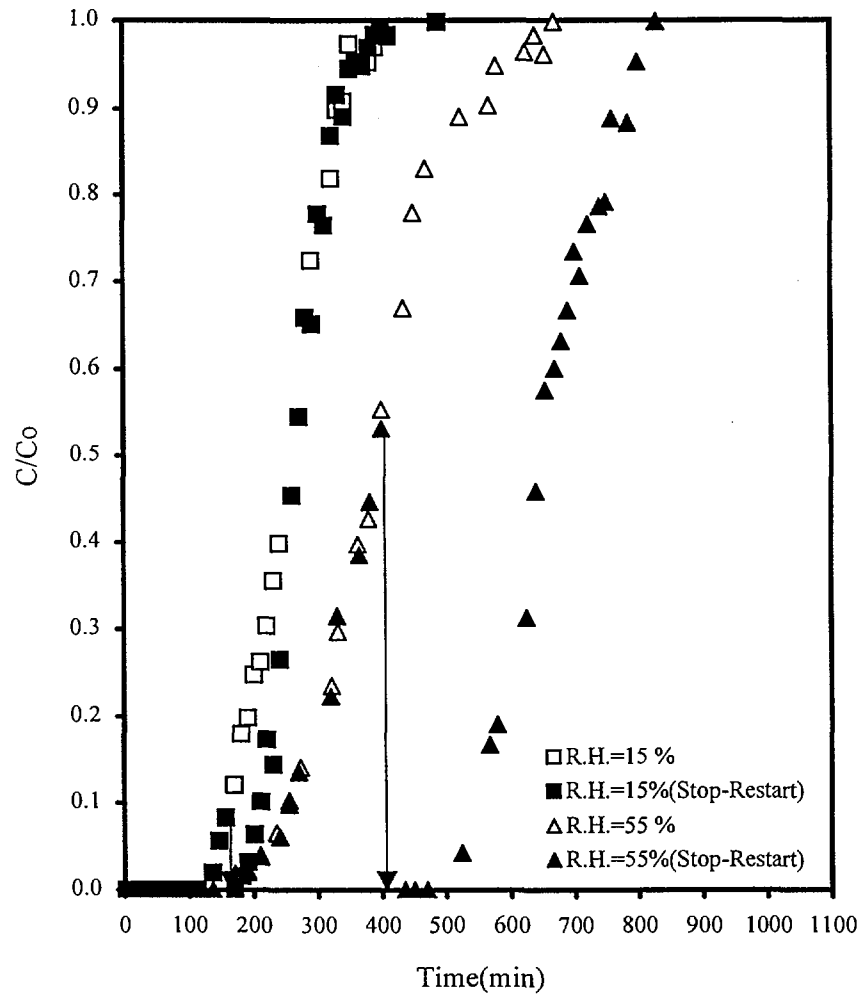


Fig. 19. Effect of the restart after stopping a CO_2 gas supply on CO_2 removal by soda lime at bed depth of 12cm and input conc. of 550ppm.

여 두 층을 교대로 사용하는 것이 매우 유리할 것으로 생각되며, 이러한 결과는 다음과 같이 해석할 수 있다. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 에 의한 CO_2 제거성능에 미치는 상대습도의 영향을 보면, 기체중에 수분이 존재하면 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 미세조직을 변화시켜 형성된 탄산염(carbonate)층의 다공성을 증가시키며 CO_2 기체가 탄산염 층을 쉽게 통과하는 역할을 하는 것으로 알려져 있다. 즉 고습도 조건(90%)에서 CO_2 제거속도는 화학적 반응에 의하여 지배를 받지만 습도가 50%로 감소하였을 경우 제거반응은 화학적으로 지배를 받지 않고 형성된 탄산염 층에서의 확산속도가 반응 율속단계가 된다. 따라서 CO_2 제거반응에서 수분이 존재함으로써 형성된 탄산염 층으로 CO_2 기체의 확산저항을 감소시켜 반응속도를 높이고 반응물 이용율을 증가시키는 역할을 한다. 본 실험결과에서는 운전정지후 재운전에 따라 반응물 이용율이 증가되는 것으로 나타났는데, 운전정지시 soda lime 표면으로부터 형성된 탄산염 층과 내부 미반응층과의 경계면에서 농도구배에 의하여 내부로의 확산등이 일어나 형성된 생성물층의 재분배가 일어나는 과정에서 탄산염층의 다공성이 크게 증가하여 내부의 미반응층이 쉽게 노출됨으로서 CO_2 와의 반응이 쉽게 일어나기 때문으로 생각되며 이러한 현상을 분석하기 위한 실험이 향후 수행되어야 할 것이다.

4. 굴패각을 이용하여 CO_2 제거용 반응물질 제조를 위한 기초특성 분석

해양에서 다량 발생하는 굴패각은 해양 환경오염 방지 및 자원의 재활용 측면에서 보면 응용 가치가 높은 물질이다. 굴패각은 우리나라에서 연간 약 20만톤 정도가 발생하고 있고 그중 약 20%정도가 비료 및 굴종패용으로 사용되고 있으며 나머지는 해양폐기물이기 때문에 매립하여 처분하고 있는 실정이다. 굴패각은 주성분이 탄산칼슘(CaCO_3)으로서 다공성이며 비표면적이 커서 폐수내의 중금속 및 유기물의 흡착에 이용 가능성이 높은 것으로 보고되고 있다. 그러나 본 연구에서는 굴패각을 이용하여 CO_2 기체를 제거할 수 있는 분말 형태가 아닌 구형 및 입상 반응물질 제조에 그 목

적을 두고 있기 때문에, CO₂와의 반응성이 없는 탄산칼슘을 물리.화학적인 처리를 하여 Ca(OH)₂ 계열의 물질로 전환시켜 응용하고자 이에 대한 기초적인 특성분석을 수행하였다.

국내 남해안에서 수집한 굴패각을 수집하여 증류수로 충분히 세척한 후 건조로에서 300℃ 및 800℃로 24시간 건조한 후 분쇄하여 분말화 시킨 후 SEM-EDAX[Model : ZEOL-ZXA 8600] 분석을 수행하여 분말의 원소성분 및 함량을 구하였으며 이를 표 1.13에 정리하였다.

Table 13 Compounds of dried oyster by EDAX analysis

| 성분 | 건조온도 | 300℃ | 800℃ |
|--------------------------------|------|-------|-------|
| CaO | | 94.2% | 96.9% |
| NaO | | 1.4% | 1.9% |
| SiO ₂ | | 2.07% | - |
| Al ₂ O ₃ | | 0.44% | - |
| SO ₂ | | 0.67% | 0.1% |
| Fe ₃ O ₄ | | 0.5% | - |
| MgO | | - | 0.6% |

표 13에서 보는 바와 같이 굴패각을 약 800℃의 고온으로 건조하면 주 성분은 CaO(lime)이 되며 건조시 CO₂가 기체로 발생된다. CaCO₃가 CaO로 전환되는 반응은 가역반응이며 방출되는 CO₂를 제거하면 반응은 빠르게 진행된다. 이와같이 생성된 CaO는 융점이 2,572℃이고 하얀색을 띤 분말형태이며 CO₂와 반응하여 탄산칼슘(CaCO₃)으로 전환되지만 이 반응은 매우 느리다. 또한 CaO는 silicate와 섞여서 용액(solution)을 형성하는 특성이 있으므로 SiO₂와 Na₂CO₃와 CaO를 혼합하고 가열하면 냉각되었을 때에도 결정화가 되지않은 용액이 생성되고 무정형의 거의 하얀색에 가까운 유리와 같은 고체물질로 전환된다. 따라서 굴패각을 건조한 후 분말화시키고 미량의 SiO₂와 Na₂CO₃와 혼합한 후 최적 조건에서 가열하면 경도가 있

는 고체 흡착제를 제조할 수 있을 것으로 생각된다. 그러나 본 공정은 가열에 따른 에너지 소비 및 최적 제조 조건을 얻어내야 하는 문제가 있다.

따라서 에너지 소비가 적게 드는 화학적 제조방법이 유리할 것이므로 다음과 같은 제조 공정을 고려할 수 있을 것이다. CaO는 물과 반응하면 칼슘수산화물(Ca(OH)₂, Slaked lime)이 생성되며 이 생성물은 CO₂와 빠르게 반응하여 Mortar(CaCO₃)로 전환된다. 여기서 얻어진 분말형태의 Ca(OH)₂는 slaked lime으로서 실제 충전탑을 이용한 CO₂ 제거공정에서 압력강하가 커질 뿐만 아니라 충전방법에 많은 문제점을 가지고 있다. 따라서 물과 반응하여 얻어진 Ca(OH)₂에 미량의 SiO₂와 Na₂CO₃를 첨가하여 CO₂가 포함된 공기를 사용하지 않고 질소를 공급하면서 가열건조 시키면 경도가 강한 덩어리 형태의 칼슘수산화물을 얻을 수 있을 것이며 이를 원하는 크기로 분쇄하면 CO₂ 제거용 반응물질로 활용 가능할 것으로 생각된다. 따라서 이와같은 공정 개념을 고려하여 차후년도에는 이의 제조연구를 수행할 예정이다.

제 6 절 결 론

1. CO₂ 제거공정에 대한 특성 및 제거효율 그리고 고정화된 흡착제의 처분시 안정성을 분석한 결과, Ba(OH)₂ · 8H₂O나 Ca(OH)₂를 이용한 공정이 가장 효과적일 것으로 생각되며 유속이 낮고 CO₂의 농도가 낮으며 습도가 높을 경우 Ca(OH)₂ 공정이 유리하며 유속이 높고 CO₂의 농도가 낮으며 습도가 적절한 경우에는 Ba(OH)₂ · 8H₂O공정이 적절한 것으로 나타났다.
2. 고체 흡착제로서 활성탄 및 제올라이트 13X 그리고 soda lime을 이용한 CO₂의 제거성능 평가 및 굴패각을 이용한 CO₂ 제거용 반응물질을 제조에 대한 기초특성을 분석하였다. Soda lime의 CO₂ 제거성능은 활성탄 또는 13X에 비하여 월등히 높았으며, soda lime을 충전한 고정층의 충

높이는 유속이 13cm/sec 일 경우 적어도 12cm 이상이 되어야 CO₂ 제거에 유리한 것으로 나타났다. 또한 soda lime의 이용율을 극대화하기 위해서는 상대습도 조절뿐만 아니라 soda lime 충전층을 병렬로 구성하여 두 층을 교대로 사용하는 것이 매우 유리한 것으로 나타났다.

3. 해양폐기물인 굴패각을 건조하여 분석한 결과 주 성분은 CaO로서 이를 이용하여 CO₂ 기체를 제거할 수 있는 구형 및 입상 Ca(OH)₂ 반응물질 제조를 위한 기초 특성분석을 수행하였다.

제 4 장 Kr/Xe 처리 기술

제 1 절 서 설

Kr과 Xe는 원자력 발전소와 재처리 공장으로부터 대기로 방출되는 방사성 기체로써 이 기체들은 화학적으로 안정한 불활성기체로 대기중에 유출되면 감소되지 않기 때문에 환경 오염의 큰 원인이 된다. 5.3일의 짧은 반감기를 갖는 ^{133}Xe [69]는 기체폐기물 수집 및 처리계통을 거치는 동안 감소되고, 다른 방사성 기체들 또한 몇 달동안 탱크에 저장된후 최종적으로 대기중에 방출되기 때문에 짧은 반감기를 갖는 방사성 기체는 대부분 감소시킬 수 있다. 그러나 10.8년의 긴반감기를 갖는 Kr[69,70]은 쉽게 감소가 이루어지지 않기 때문에 100년 이상의 기간동안 안전하게 저장·관리하여야 한다. 따라서, 공정중의 Kr과 Xe의 유출은 환경적으로 중요한 문제로 대두되고 있다. Kr과 Xe의 분리에 관한 문제는 과거 30년간 연구 대상이었으며, 이들 기체폐기물을 분리하기 위한 방법으로써 저온증류/정류, 흡수, 고체매질을 통한 흡착, 반투막을 통한 선택투과등이 제시되어 왔다. 저온 정류는 방사성 기체 제거에 가장 보편적으로 사용되고 있는 방법이지만 공정이 복잡하고 정밀한 조업이 요구되며 공정 진행중 방사성 기체의 누출문제로 신뢰할 만한 방법은 되지 못한다. 용매 흡수는 액상의 유기 용매에 불활성기체가 잘 용해되는 특성을 이용하여 불활성기체를 분리, 회수하는 기술이다. 액체 프레온 가스를 용매로 사용하는 공정이 미국 Brookhaven National Laboratory (BNL)[71]에서 처음 제안된 후 현재는 미국[72~78]과 독일[79~82]을 중심으로 비방사성 파이롯트 규모까지 연구되고 있다. 액체 프레온 가스는 무독성이고 값이 싸며 안정하여 우수한 용매이지만 방사선에 의해 분해되어 염소와 같은 부식성 물질이 생성된다. 막투과는 1970년대에 일본 Toshiba[83~86]와 미국[87~89]에서 주로 연구

된 기술로 불활성기체가 막물질을 통과하는 속도가 서로 다른 점을 이용하여 여러 단의 막을 투과시킴으로 크립톤을 농축시키는 기술이다. 고체 흡착제에 의한 흡착은 상대적으로 큰 흡착열량과 시간을 갖는 반면, 누출 염려가 없고 2차 불순물 축적이 일어나지 않으며 다른 화학약품이나 에너지를 사용하지 않아 매우 경제적인 방법으로 최근 연구 대상이 되고 있다. 또한 칼럼의 재생을 통해 불순물을 제거가 가능하고 흡착제를 회수하여 다시 사용할 수 있다. 흡착을 이용한 방사성 기체의 제거에 대한 연구는 환경에 대한 관심과 적절한 처리 방법을 찾고자 하는 연구자들의 노력으로 많은 변화와 진전을 거듭하고 있다.

기체폐기물들은 재처리 공정에 따라 함유하고 있는 물질들의 조성이 다르며, 이에 따라 유출되는 방사성 기체의 처리 기술도 달라진다. HTGR process에서 유출되는 기체폐기물들은 다량의 이산화탄소와 소량의 Kr과 Xe을 함유하고 있으며, Pruex process에는 다량의 공기 흐름에 Kr과 Xe과 같은 방사성 기체를 함유한 기체폐기물을 방출하고 있다. 따라서, 공정에 맞는 흡착제를 선택하는 것도 또한 중요한 문제이다. 본 연구에서 사용되는 제올라이트는 결정구조와 함유하고 있는 양이온에 따라 다양하며 각각 다른 흡착특성과 선택성을 갖는다.

방사성 기체 제거를 위한 흡착제로는 활성탄이 높은 흡착능을 갖고 있어 광범위하게 연구되어져 왔으나[90~92] 공정 진행중에 산소와 반응하여 화재의 위험성이 따르므로 최근에는 높은 흡착능, 선택성, 열적 안정성, 재생 가능성, 화학적으로 안정한 무기흡착제로써 제올라이트가 연구의 대상이 되고 있다.

Charles는 molecular sieve 5A를 사용하여 2차 시스템을 통해 CO₂, O₂, Kr 3성분을 분리하였고[93] Matsuoka[94]는 5A와 3A의 온도에 따른 Kr의 흡착특성에 대해 연구하였다. 흡착을 통한 방사성 기체의 제거 뿐만 아니라 제올라이트의 선택적인 흡착특성을 이용한 Kr분리에 관해 Pence[95]는

크로마토그래피법을 이용하였다. 이 크로마토그래피법은 칼럼을 통과하는 기체들이 칼럼에 충전된 흡착제에 따라 각기 다른 흡착력을 보여줌을 이용한 것으로 충전제에 따라 기체들의 머무르는 시간이 다르기 때문에 분리가 가능하다.

본 연구의 목적은 고정층에 의한 흡착 실험을 통해 기존에 많이 연구되어온 활성탄과 제올라이트 13X, 5A 천연제올라이트 Clinoptilolite의 흡착특성과 선택성을 연구하는데 있다. 또한, 이온 교환력으로 도입되는 양이온의 종류와 양에 따라 달라지는 제올라이트의 특성을 이용하여 산처리와 탈알루미늄화에 따른 흡착능과 선택성을 비교하였다.

제 2 절 이론적 고찰

1. 흡착 이론

기체가 고체에 접촉하게 되면 기체의 일부분은 고체에 의해 수착된다. 시스템의 부피가 일정하다면, 감소된 부피, 기체몰수(atoms)는 고체안으로 들어가거나(흡수) 고체표면에 남는다(흡착).

흡착에는 두가지 형태가 있다.

(1) 표면과 흡착된 분자사이에 전자가 이동되어 생성된 이온사이에 나타나는 정전기적 인력이나 전자공유로 결합되는 화학흡착

(2) 반델발스 힘에 의한 것으로 분자 구조에는 변화가 없고 흡착되는 물질과 고체 표면간에 전자기동이 없는 물리적 흡착

화학흡착의 예는 silver-iodine 결합이 일어나는 silver mordenite에 의한 iodine 흡착이 있다. 물리적 흡착의 한 예는 silver mordenite에 대한 Krypton의 흡착이다. 그러므로 고체에 대한 수착 공정은 약한 인력을 수반한다. molecular sieve의 경우, 흡착된 원자 또는 분자는 흡착제의 pore size에 맞는 크기로써 "sieving" 효과에 의해 효과적인 흡착이 가능하다. Kr 과 Xe은 불활성기체로써 화학적인 흡착보다 압력과 온도 변화에 민감한

발열반응인 물리적인 흡착을 한다.

선택성은 혼합 기체 흐름에 다양한 성분에 대한 흡착 평형의 차이에 의존한다. 특히 Kr과 Xe과 같은 불활성기체는 발열 흡착을 하기 때문에 온도가 감소함에 따라 흡착력이 높고 선택성 또한 우수하다.

흡착후 기체분자에 비해 병진운동의 자유도가 줄어들어 엔트로피(ΔS)가 감소하고 흡착엔탈피 변화량(ΔH)도 감소한다. 즉, 분자가 나뉘지 않고 흡착되면 열이 발생한다. 함유열의 변화는 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ 에 의해 주어지고 시스템의 열함량의 감소는 흡착열이다.

평형에서 흡착제의 흡착량은 온도, 압력, 흡착제의 성질, 흡착질의 성질에 따라 변한다. 주어진 흡착제의 단위 무게와 주어진 기체에 대하여 흡착된 기체의 양은 온도와 최종 압력만의 함수이다.

2. 습도에 대한 영향

제올라이트와 활성탄은 양이온과 기능기를 통해 요오드와 같은 물질을 화학적으로 결합하여 흡착하는 화학 흡착에 대한 연구가 많이 이루어지고 있다. 또 다른 극성분자로서 이산화탄소, 물의 흡착에 대한 연구도 진행되고 있다. 이 극성분자의 흡착은 Kr과 Xe과 같은 불활성기체 흡착보다 흡착특성이 좋다.

Barrer과 Coughlan (1968)는 극성분자 CO_2 와 비극성 분자 Kr의 흡착 특성에 대한 clinoptilolite으로부터 골격의 양이온과 음이온 전하를 제거하는 효과에 대해 연구하였다[96]. 제올라이트의 전하를 제거하는 결과로써 이산화탄소가 강력하게 진행되었다. 즉, 모든 산처리된 제올라이트는 Kr에 대해 강력하게 반응한다.

수분도 흡착제에 흡착이 됨으로 인하여 Kr과 Xe의 흡착에 영향을 줄 수 있다. 따라서 기체 흐름속에 습도가 높을수록 흡착제에 대한 Kr과 Xe의 흡착은 더욱 작아진다. Cardile과 Bellamy는 습도에 대한 영향을 무시한

결과 70cc(NTP)/gm의 흡착계수를 구하였다[97]. 그러나 Underhill과 Moeller는 25℃조건에서 공기에 대한 Kr의 흡착계수가 상대습도 5%의 경우 22cc(NTP)/gm, 95%의 경우 72cc(NTP)/gm의 값을 구하였다[98].

Lean Burn 엔진 배기가스내의 NO_x를 제거하기 위한 제올라이트 촉매에 대해 연구하였으며 엔진 배기가스에 함유하고 있는 물에 대한 NO_x 흡착능의 약화를 탈알루미늄화를 통한 Si/Al비를 높임으로써 개선하였다[99]. 또한 산-알칼리 처리후 실리카겔의 산성화로 인한 토양과 수질을 산성화시키며 공해의 오염이 되는 것을 방지하기 위해 천연제올라이트의 방습제 역할을 연구하였으며 천연제올라이트의 산-알칼리처리에 의한 표면적의 감소로 수분의 흡착능도 감소된다고 발표하였다[100].

본 연구에서는 혼합기체의 유량 1ℓ/min로 동일시하여 다양한 흡착제에 따른 Kr과 수분의 흡착특성에 대해 연구하였다.

3. 제올라이트의 특성

제올라이트는 (Si-O)₄ 4면체와 (Al-O)₄ 4면체가 산소를 공유하여 3차원 그물 모양으로 결합된 것이다. (Al-O)₄의 음전하를 중화하기 위해 양이온(보통 Na⁺)이 포함되며 이 양이온은 수용액에 포함된 다른 양이온과 이온교환이 가능하다. 제올라이트의 특성은 도입된 양이온의 종류와 양에 따라 달라진다. 수용액 중에서 안정된 양이온은 어느 것이나 이온 교환법으로 제올라이트에 담지할 수 있다. 그런데 제올라이트는 기본적으로는 내산성이 낮다. 예를 들면 A 및 X 제올라이트는 pH 5 이하에서, Y는 pH 2.5 이하에서 결정 구조가 파괴되며 모더나이트등의 Si/Al비가 높은 제올라이트에서는 산성용액 중에서 결정 구조는 파괴되지 않으나 Al이 용출된다. 이 때문에 이온교환을 할 때에는 교환액의 pH에 주의할 필요가 있다. 또한 본 연구에서는 이와 같은 제올라이트의 특성을 이용하여 산·중성염처리에 따른 이온교환으로 흡착특성과 선택성을 확인하였다.

제올라이트는 결정 골격 중의 Si/Al비에 따라 물과의 상호작용이 크게 달라진다. 즉 Si/Al비가 1~5 범위를 갖는 제올라이트는 물과의 친화력이 매우 강하여 5산화인에 동등한 능력을 가진 건조제로 쓰인다. 그런데 Si/Al비를 높이면 점차 물과의 친화력이 약해지고 Si/Al비가 20 이상의 제올라이트는 물보다 유기물과의 친화력이 강해져 오히려 소수성을 나타낸다. 제올라이트는 다공질 결정 물질이므로 같은 크기의 기공을 가지고 있어 이 기공을 통해 “분자 선별” 즉 분자를 기공에 침입가능한 것과 불가능한 크기의 것으로 분리하는 성능을 가진다. 이를 이용하여 혼합기체에서 기공 내에 들어갈 수 있는 분자가 선택적으로 분리하고 포집한다. 위와 같은 특성들로 제올라이트는 이온 교환체, 흡착제, 분자체, 촉매, 충전제 등으로 사용된다.

제 3 절 실험장치 및 방법

1. 흡착제

본 실험에서 사용된 천연제올라이트 Clinoptilolite는 1.91-2.91gm/cm³의 밀도와 1.7-1.8의 비중, 3.5-4.5의 경도를 갖으며 이온 교환능력은 100Me/100gmin, 기공크기는 5Å와 유사하고 Si/Al의 비가 대략 4.5를 갖으며 한두에서 구입하였다. 이 천연제올라이트에 대한 화학 구성물질은 표 14에 나타나 있다. 13X는 7.4Å의 기공과 1-1.5의 Si/Al비를 갖으며 5Å는 4.5Å의 기공크기를 갖고 Si/Al의 비가 대략 1정도로써 다른 제올라이트와 비교하여 물과 친화력이 높다.

2. 천연제올라이트의 산·중성염·알칼리처리

제올라이트의 전처리는 열, 화학적 처리에 따른 구조적인 안정성을 증진시키고 제올라이트내에 존재하는 이물질들을 제거하기 위한 것으로 흡착하고자 하는 물질을 대상으로 흡착력을 증진시키기 위해 사용된 효과적인 방법

으로 많이 사용되고 있다[101].

Table 14 천연제올라이트의 화학물 조성

| 화학 성분 | 화학 기호 | 분율(%) |
|----------------------------|--------------------------------|--------|
| Silica dioxide | SiO ₂ | 66.50% |
| Aluminum trioxide(Alumina) | Al ₂ O ₃ | 14.70% |
| Ferric trioxide | Fe ₂ O ₃ | 1.68% |
| Magnesium oxide | MgO | 1.25% |
| Calcium oxide | CaO | 1.82% |
| Sodium oxide | Na ₂ O | 1.90% |
| Postassium oxide | K ₂ O | 3.25% |
| Phosphoric anhydride | P ₂ O ₅ | 0.04% |
| Water of crystallization | H ₂ O(+) | 8.04% |

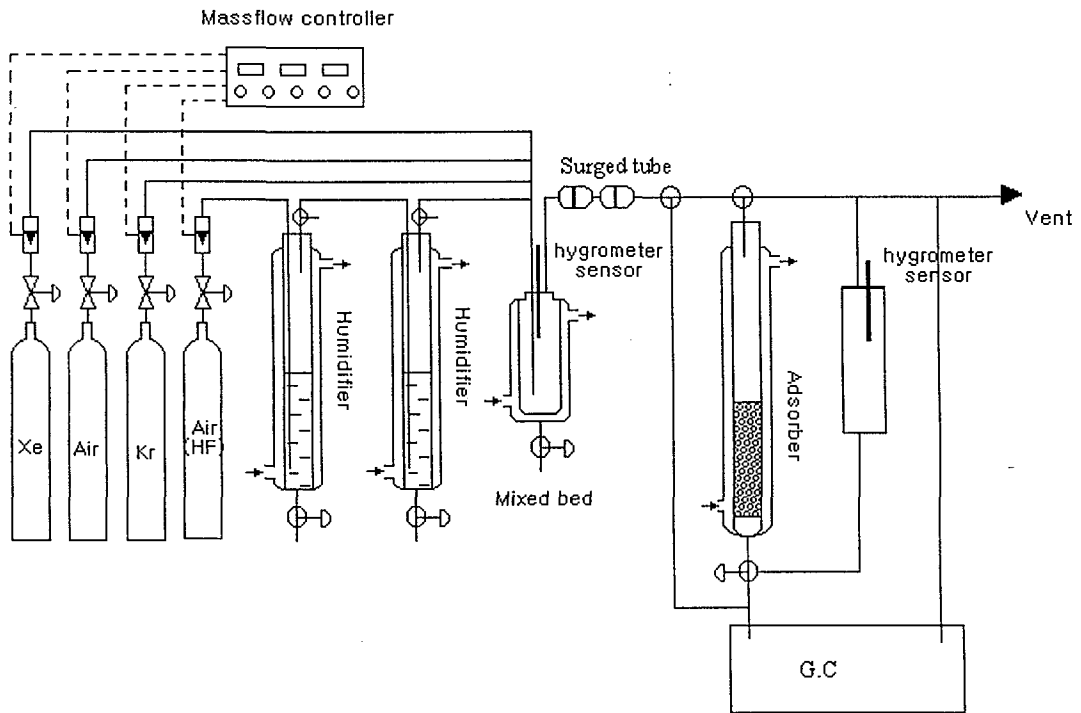


Fig. 20. 다성분 흡착 시스템 장치

우선 8~16mesh의 천연제올라이트를 끓는 증류수로 세척한 후, 105℃의 oven에 24시간동안 건조시킨다. 산·중성염·알칼리처리를 위해 1mol/l의 NaCl, HCl, NaOH를 각각 준비한 후 용액 50ml당 1g의 천연제올라이트를 batch process를 통해 24시간동안 흔들어준다. 처리된 천연제올라이트를 증류수로 세척한 후, 150℃ oven에 24시간동안 건조시킨다. 시료들은 50℃로 유지되는 vaccum oven에 저장한다. 탈알루미늄화된 천연제올라이트의 중성염처리에 의한 흡착특성을 보기 위해 11N-HCl로 처리된 천연제올라이트를 중성염처리하였다.

3. 탈알루미늄화 공정

제올라이트는 강산에 의해 알루미늄이 용출되는 특성을 이용하여 기공의 변화와 소수성을 갖도록 하였다. 지금까지 발달되어온 제올라이트의 탈알루미늄화법은 산의 농도와 온도, 시간, 스팀의 처리등 다양한 방법으로 진행되어왔다. Chem and Smith는 Mordenite의 탈알루미늄화를 위해 538℃ 스팀과 산처리를 통해 Si/Al 비가 100이상으로 높은 Si/Al 비에도 mordenite 구조가 유지되도록 하였다[102].

본 연구에서는 천연제올라이트의 탈알루미늄화를 위해 다음과 같은 실험 방법을 선택하여 진행하였다. 우선, 8~16mesh의 천연제올라이트내의 이물질을 제거하기위해 끓는 증류수로 세척한후 105℃ 오븐에 24시간 건조시킨다. 건조된 천연제올라이트를 50℃ 11N HCl으로 6시간동안 탈알루미늄화시킨다. 탈알루미늄화된 천연제올라이트를 증류수에 세척한 후, 105℃ 오븐에 24시간 건조시킨다. 시료는 50℃로 유지되는 vaccum oven에 저장한다. 본 연구는 중성염처리된 천연제올라이트를 11N-HCl에 의해 탈알루미늄화하여 흡착특성에 대해 연구하였다.

4. 분석 방법

Kr과 Xe을 분석하기 위해 TCD(Thermal Conductivity Detector)를 갖는 Shimadzu GC-14를 사용하였다. GC의 칼럼은 60~80mesh의 Molecular Sieve 5A로 충전된 것으로, 1/8in OD, 2m Length를 사용하였다. GC의 칼럼을 사용하기 위해 280℃의 고온에서 24시간동안 전처리를 하고, Kr과 Xe의 peak가 적절한 retention time과 분리가 되도록 이동상 가스의 유량, 칼럼의 길이와 온도를 적절히 조절한다. 이동상 가스의 유량과 온도가 높거나 칼럼의 길이가 너무 짧으면 peak가 빠르게 나오고 peak의 폭이 좁은 반면, 이동상 가스의 유량과 온도가 낮거나 칼럼의 길이가 길면 peak가 느리게 나오고 폭이 넓어진다. 그러므로 각각의 조건을 적절히 조절하여야만 peak가 서로 겹치지 않으며 원하는 시간대로 peak를 볼 수 있다. 질소와 Kr의 peak는 거의 유사한 시간에서 측정이 되기 때문에 분리가 어렵다. GC의 이동상을 질소로 이용하면 질소의 peak는 검출되지 않는다. Kr는 칼럼의 낮은 온도와 유량에서도 retention time이 작기 때문에 짧은 시간에 측정이 가능하다. 그러나 Xe과 같은 경우 긴 retention time으로 칼럼의 온도와 유량을 조절할 필요가 있다. 원하는 물질을 분석하기 위해서는 적절한 칼럼의 사용과 이동상 가스, 유량, 온도를 맞추는 작업이 요구된다. 흡착실험 과정중에 탈착이 이루어지지 않도록 적절한 유량을 선택하여 공급해야 한다.

Calibration Technique : 혼합기체의 농도는 MFC를 통해 계산되어 TCD로 측정된다. 혼합기체의 농도에 따라 TCD를 통해 측정된 peak의 area는 달라지며 그 관계는 선형관계를 갖는다. calibration을 하기 위해 각 농도별 Kr의 peak area를 측정하여 도시하면 선형식이 성립된다. 흡착층을 통과하여 나온 혼합기체의 농도는 이 선형식을 통해 계산될 수 있다.

GC의 전처리와 실험방법 : 칼럼에 불순물이 있으면 흡착실험후 흡착질의 농도를 측정하는데 오차가 생기게 된다. 그러므로 칼럼의 불순물의 제

거하기 위해 칼럼의 온도 280°C로 24시간이상 carrier gas를 통해 전처리한다. TCD의 두 칼럼에 1.5kg/cm²의 질소를 이동상으로 공급한 다음, peak time과 다른 peak의 중복이 이루어지지 않도록 칼럼, 주입부, 검출기의 온도를 적절히 지정한다. 본 실험에서는 Kr을 측정하기 위해 30°C의 칼럼, 50°C의 주입부, 검출기는 80°C로 맞추었다. 이 때, 컬럼과 검출기의 온도는 20~50°C정도 차이가 나게 설정한다. GC의 Base line이 일정할 때까지(대략 2~3시간) carrier gas만 흘려보낸다. MFC(Mass-Flow Controller)를 통해 각 기체의 유량을 조절하여 원하는 농도로 맞추고 완전히 혼합이 이루어질때까지 흘려보낸다. base line이 일정하고 혼합이 완전히 이루어지면, 각 기체의 retention time을 고려하면 auto-sampler의 load time과 injection time을 정한다. 본실험에서 측정된 Kr의 peak time은 4분으로 load time은 3분 injection time은 1분으로 정하였다. 고정층에 남아 있는 이물질 제거하기 위해 고정층을 공기로 purging시키는 동시에, by-pass로 혼합기체를 흘려보내어 일정한 농도의 peak가 측정이 되는지 확인한다. 고정층 20cm에 해당하는 각 흡착제의 무게를 잔후 고정층에 넣은후 혼합기체를 공급한다. 고정층을 통과한 혼합기체는 GC의 칼럼을 통과후 TCD를 통해 측정된다. 측정된 peak area는 Kr의 calibration curve를 통해 해당되는 농도를 알수 있다.

습도 측정 ; 그림 20의 실험장치를 통해 알수 있듯이 습도 측정은 hygrometer sensor에서 이루어진다. 두 개의 가습기를 통한 공기의 유량을 조절하여 원하는 습도에 맞춘다. 이때 가습기에 공급되는 공기와 다른 라인을 통해 흐르는 공기의 유량의 합이 1 l/min가 되도록 유지한다. by-pass를 통해 흡착이 이루어지기 전에 초기 습도를 hygrometer sensor를 통해 측정하는 동안 건조 공기를 고정층에 공급한다. 흡착제로 충전한 후 주어진 습도를 갖는 공기를 공급하여 시간에 따른 습도를 측정한다.

제 4 절 실험결과 및 고찰

천연제올라이트의 Kr 흡착능력을 비교하기 위해 활성탄과 13X, 5A의 Kr 흡착실험이 그림 21에서 볼 수 있다. 활성탄은 거의 흡착이 이루어지지 않으며 4.5Å의 기공을 갖는 5A나 7.5Å을 갖는 13X의 Kr흡착특성에는 별 차이가 없었다.

천연제올라이트인 clinoptilolite의 기공크기는 5A와 유사하다. 그러나 천연제올라이트는 5A와는 달리 Si/Al의 비가 높으며 강산처리를 통한 탈알루미늄화로 기공의 변화시킬 수 있다. 그림 22는 중성염과 탈알루미늄화를 위한 강산처리에 따른 천연제올라이트 흡착특성을 보기 위한 결과이다. 그림 22에서 보는 바와 같이, 중성염과 산처리에 따른 Kr의 흡착능력의 변화는 크지 않았다. 지금까지 연구된 결과는 탈알루미늄화에 따라 질소보다 Kr의 흡착능력과 선택성이 우수하다고 밝혀졌다. 그러나, 활성탄이나 제올라이트의 Kr 흡착량이 아주 미량이며 개질에 따른 흡착량의 차이 또한 극히 미량으로 고정층을 통한 실험으로 천연제올라이트와 탈알루미늄화된 천연제올라이트의 Kr 흡착능력의 차이를 볼 수 없다고 생각된다.

그림 23~27을 통해 20%, 50%, 70%로 습도에 따른 각 흡착제의 흡착특성을 볼 수 있다. Kr은 화학적으로 불활성기체로써 물리적인 흡착이 이루어지기 때문에 천연제올라이트의 개질에 따른 큰 변화를 볼수 없었으나 물과 이산화탄소와 같은 극성분자는 제올라이트에 흡착이 잘 이루어지기 때문에 천연제올라이트의 개질에 따른 변화를 확실히 볼수 있었다.

그림 23과 24는 20% 습도에서의 흡착특성을 본 것으로 단순히 건조한 천연제올라이트와 물과 알칼리처리된 천연제올라이트, 5A의 흡착능력은 별 차이가 없었다. 그러나 기공이 7.5Å인 13X와 탈알루미늄화된 천연제올라이트의 수분 흡착은 유사하며 다른 흡착보다 우수한 흡착능력을 보여준다. 또한 중성염처리된 천연제올라이트는 알칼리처리된 것보다 크고 탈알루미

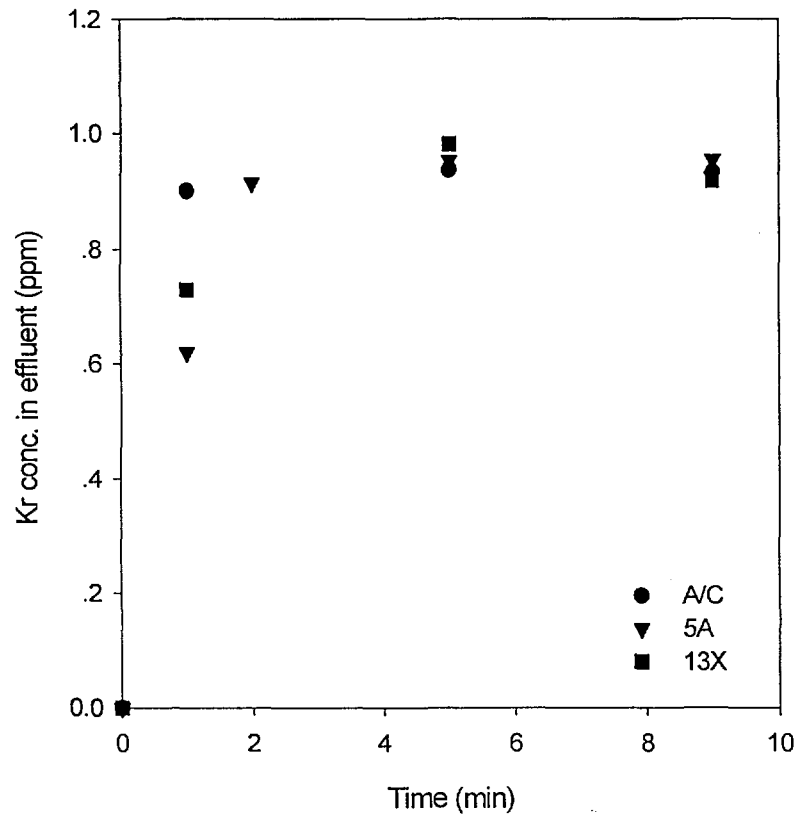


Fig. 21. Breakthrough curves of Kr on activated carbon, 5A 13X

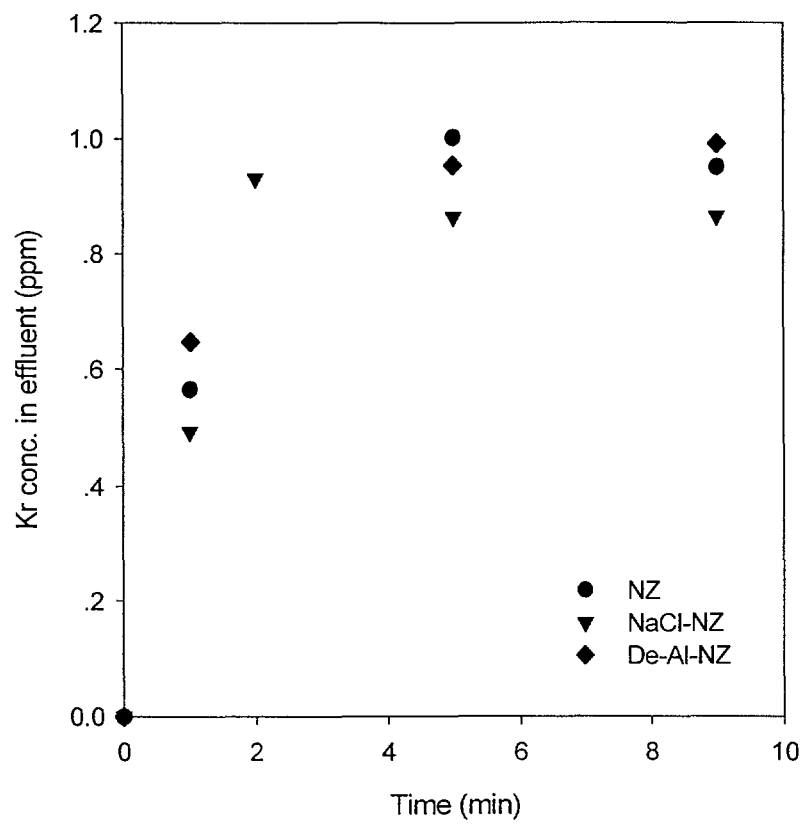


Fig. 22. Breakthrough curves of Kr on natural zeolite

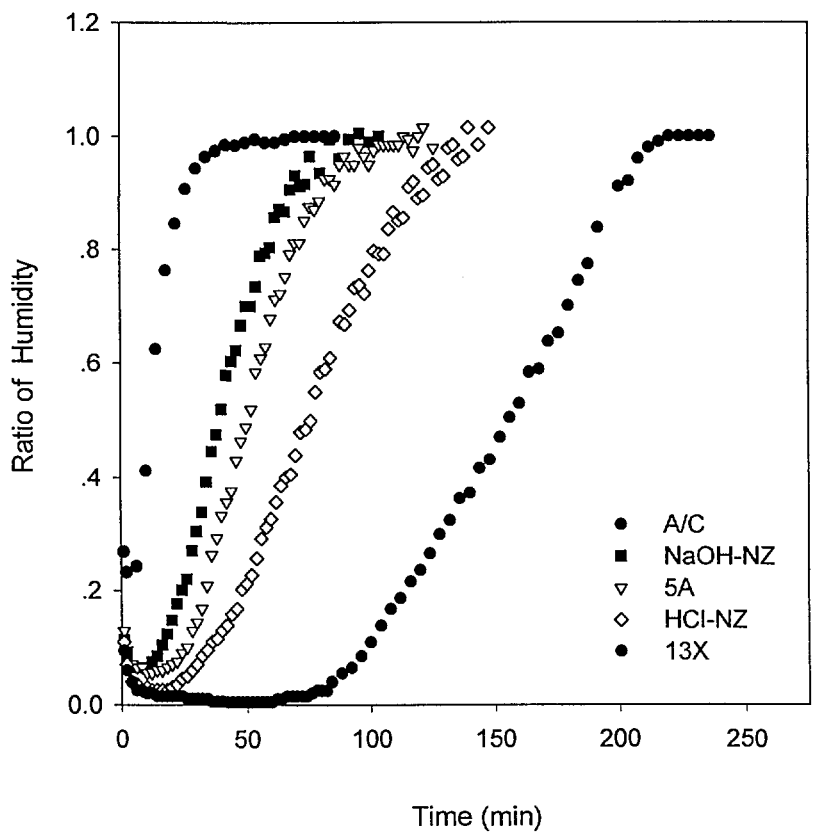


Fig. 23. Breakthrough curves of water vapor on activated carbon, zeolite at R.H.=20%.

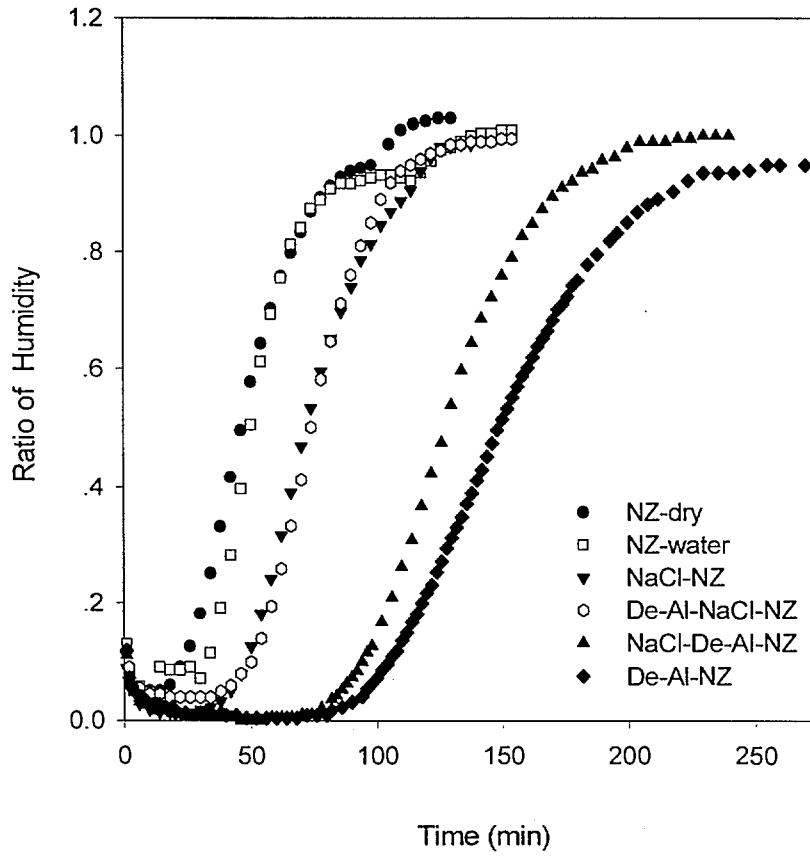


Fig. 24. Effect of surface modification of natural zeolite on breakthrough curves of water vapor at R.H.=20%.

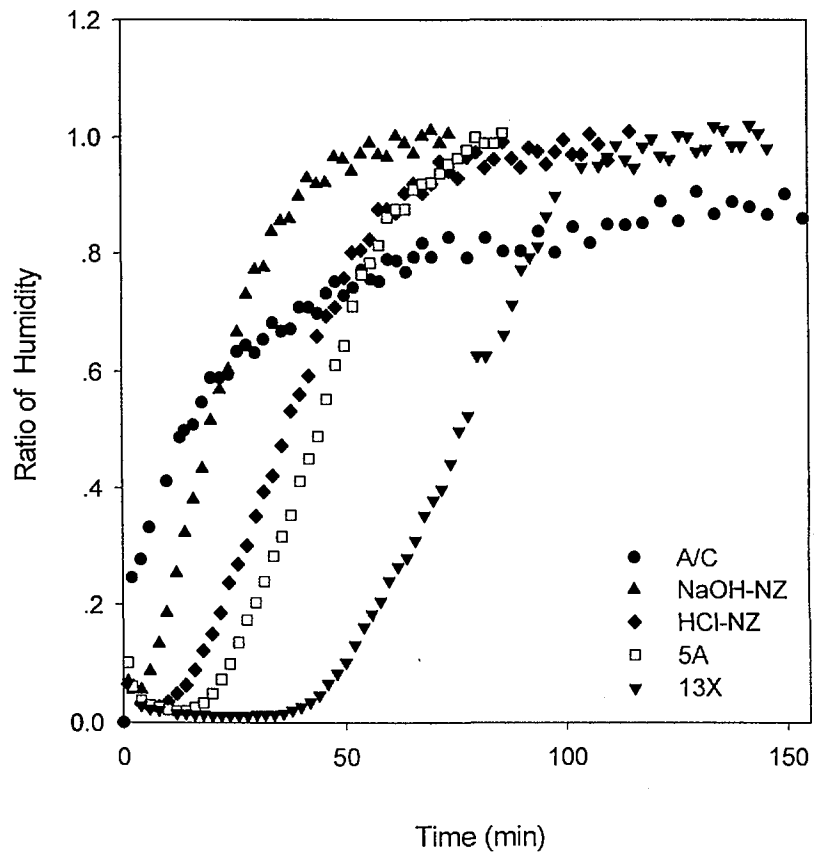


Fig. 25. Comparison of breakthrough curves of water vapor with various adsorbents at R.H.=50%

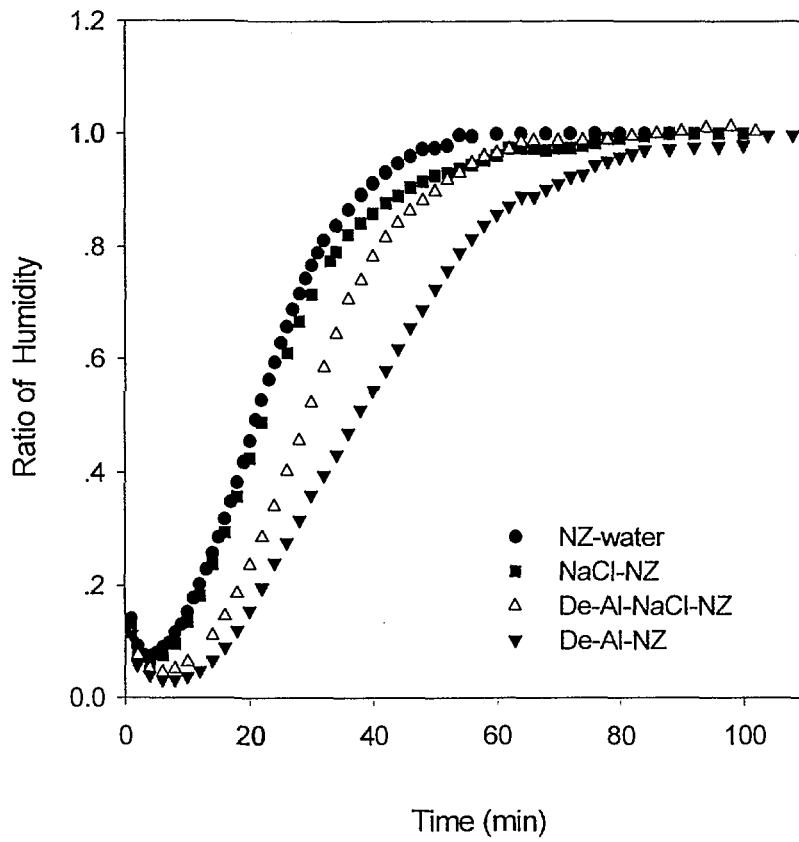


Fig. 26. Effect of surface modification of natural zeolite on breakthrough curves of water vapor at R.H.=50%.

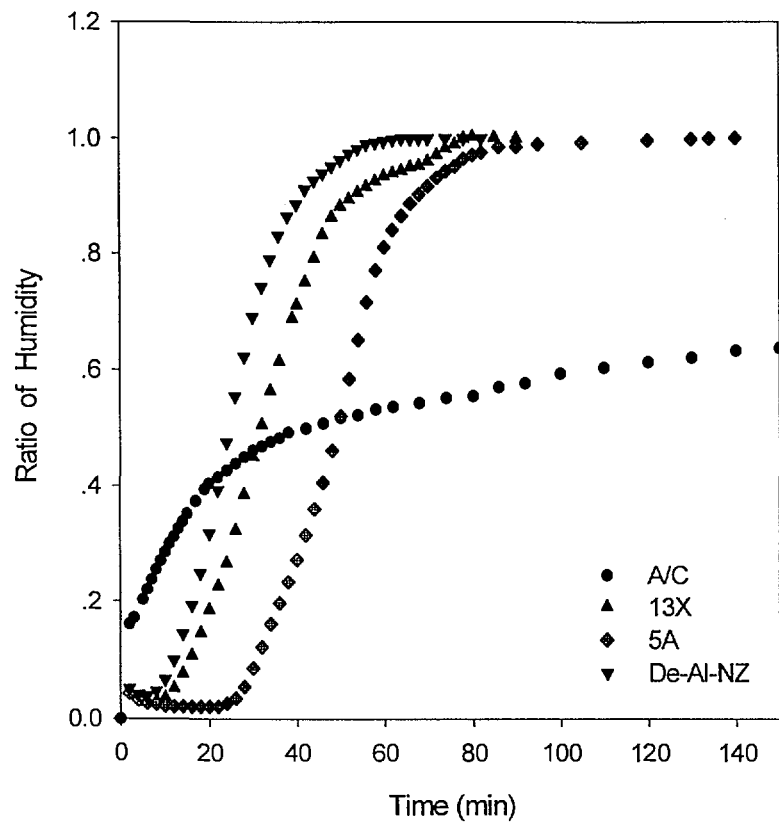


Fig. 27. Comparison of breakthrough curves of water vapor with various adsorbents at R.H.=70%

습화된 것보다는 작다. 탈알루미늄화를 통해 제올라이트는 보통 소수성을 나타낸다고 여러 논문들을 통해 보고되어있으나 본 실험에서는 수분 흡착 실험을 한 결과, 처리하지 않은 천연제올라이트보다 더욱 좋은 수분 흡착 능력을 보여주었다. 한편 탈알루미늄화된 것을 다시 중성염처리한 천연제올라이트의 수분 흡착은 처음부터 중성염처리된 천연제올라이트와 별 차이가 없었다. 실험 결과를 통해 탈알루미늄화를 통한 강산처리로 소수성을 보일 수 있으나 그보다 기공의 변화로 수분이 더욱 잘 흡착 되는 것으로 보여진다. 탈알루미늄화된 천연제올라이트가 소수성이면서 13X와 유사한 수분 흡착 능력을 보이는 것은 기공의 크기가 13X보다 큰 것으로 추정된다. 중성염처리와 탈알루미늄화를 통해 흡착 능력은 더욱 상승하여 중성염처리후 탈알루미늄화를 통해 더욱 좋은 수분 흡착 능력을 얻기 위해 실험한 결과 탈알루미늄화만된 천연제올라이트보다는 낮은 흡착능력을 보여주었다. 이는 중성염처리된 천연제올라이트내의 Na이온으로 탈알루미늄화에 의한 기공변화를 저해하는 효과에 의한 것이라 보여진다.

천연제올라이트를 이용한 방습제를 개발에 있어 화학적 처리에 따른 수분 흡착 능력이 감소된다고 하였고[100] 물에 대한 내구성이 탈알루미늄화를 통한 소수성으로 높아진다[99]고 하였으나 본 연구의 실험결과 화학적 처리나 탈알루미늄화를 통해 더욱 좋은 수분 흡착 특성을 보여주었다.

습도가 높을수록 흡착량은 높아지며 이런 경향은 활성탄의 경우 더욱 선명하다. 활성탄은 소수성이며 저습도에서는 수분 흡착이 잘 이루어지 않으나 고습도에서는 높은 흡착량을 갖는데 이는 그림 25와 27에서 볼 수 있다. 고습도에서의 활성탄의 수분 흡착은 초반에 급속도로 이루어지다 활성탄기공내에 있는 물의 응축으로 흡착이 완만하게 오랫동안 진행이 된다. 고습도일 때 활성탄의 최대 수분 흡착량은 자신의 무게의 30%에 달한다.

본 실험과 같은 개질의 과정을 통해 보다 나은 흡착제의 개발과 경제성, 상용성으로 많은 발전을 이룰 수 있다. 제올라이트는 지금까지 연구를 통

해 방습제, 탈황제, 방사성 폐기물 처리와 중금속이온 제거, 오염물 처리등을 위한 흡착제로써 전망이 밝으며, 현재 제올라이트막에 대한 연구도 진행되고 있다.

제 5 장 루테튬/세슘 처리기술

제 1 절 서 설

핵분열생성물중 루테튬과 세슘은 준휘발성 핵종(semivolatile nuclides) 부류로써, 화학반응 및 주변 기체의 조성·온도 등에 따라 기체, 액체, 고체의 형태로 나타난다. 특히 핵연료주기공정 기체폐기물에 존재하는 ^{106}Ru , ^{137}Cs 등은 장수명 핵분열생성물이며 이것들의 방사능은 물리, 화학, 생물학적인 작용이 일어나는 우리 주변, 즉 자연환경, 생체 및 인간활동에 오랜 기간동안 잔재해 있으면서 영향을 미치는 것으로 알려져 있다[103,104]. 따라서 사용후 핵연료의 산화/환원 공정중에 발생하는 방사성 배기체중 주요 핵종인 준휘발성 루테튬/세슘의 포집은 방사성 기체폐기물 처리에 있어 대단히 중요한 사안이다.

제 2 절 루테튬 처리기술 현황

루테튬의 처리가 심각하고 중요한 문제로 대두되는 이유는 루테튬이 산화될 때 많은 원자가를 취하며(RuO , RuO_2 , RuO_4 등의 산화물들이 형성되는데, 이 중에서 가장 대표적인 화합물은 RuO_4 임), 용액상에서 쉽게 착염(complex salt)을 만들어 한가지 방법으로는 회수가 곤란하기 때문이다. 또한 루테튬 산화물 중에서 RuO , RuO_2 , RuO_3 , RuO_4 등이 휘발성을 나타내는데, monoxide RuO 인 경우 약 1,900 K (약 1,630℃) 이상에서 존재하기 때문에 현재까지는 이 물질에 대해서 고려하지 않고 있다[105].

특히 루테튬이 배기체에 존재할 때 냉각시 에어로졸로 변하여 배기체처리설비의 관벽에 검은색의 침적물(deposit)이 발생될 수 있다. 결국 이런 침적물은 높은 방사선장과 부분적인 배관 막힘을 초래하여 배기체처리장비의 성능에 큰 영향을 미칠 수 있다[106]. 또한, 방사성폐기물의 고화처리공

정으로 핵분열생성물을 포함하는 질산폐액을 고화처리하는 동안 발생하는 ^{106}Ru 이 해안에 방출되면 해조, 어패류 등에 흡착·농축되기 쉬워 수질을 오염시키고, 휘발하는 RuO_4 는 대기를 오염시키는 등 환경오염의 원인이 되고 있다.

Table 15 Comparisons of Characteristics of Ru Removal Processes

| Processes | Wet Trapping | Dry Filtering | |
|-----------------|---|--|--|
| | Condenser, Scrubber, etc. | Physical Adsorption | Catalytic Decomposition |
| Characteristics | <ul style="list-style-type: none"> • Temp. limit: about 60~80°C • Tube-inside: easily corrosive and decontaminated by radionuclides • Major operational problem: plugging of the packing and maintenance | <ul style="list-style-type: none"> • Trapping mat'l: silica gel or molecular sieves • Rxn.: reversible • Favored by low temp. (less than 100°C) • Desorption can be achieved by bed sparging • High efficiency at low temp. | <ul style="list-style-type: none"> • Trapping mat'l: ferric oxide or mixed metal oxide • Rxn.: irreversible • Favored by high temp. (greater than 300°C) • High thermal stability • High efficiency at high temp. |

휘발되는 루테튬산화물의 누출을 억제하기 위하여 물리적인 응축(예: 온도 구배관, Thermal gradient tube) 및 흡착법, 화학적 흡착법 등 많은 연구가

수행되어 왔다[107~109]. 표 15에서 보듯이 루테튬 제거에는 Condenser, Scrubber 등의 습식포집 방법과 물리·화학적 흡착법 등의 건식제거 방식이 있다. 특히 본 연구소에서 연구해왔던 루테튬 포집제로 이트리아를 사용한 pyrochloro 구조의 $Y_2Ru_2O_7$ 과 리튬산화물인 LiO_2 의 경우는 1,400°C까지의 고온에서도 열적으로 안정한 포집제로 판단된다[110].

루테튬 제거를 위한 흡착제(또는 포집제)로서 갖춰야 할 조건은 다음과 같다. 첫째, 흡착능(또는 trapping capacity)이 커야 한다. 즉, 제거효율이 높아야 하며, 둘째, 고온하에서 열적 안정성(thermal stability)을 유지해야 한다.

정상조건(25°C, 60% R.H., 체류시간 0.3초)에서 실리카젤이 원자력시설의 여과계통에서 사용될 수 있는 아주 효과적인 RuO_4 의 흡착제로 발표되었고 [111], 수분이 함유된 공기중의 RuO_4 는 실리카젤상에 검은 침적물의 형태로 포집되며, 그 효율은 99.8% 이상으로 나타났다.

하소 공정에서 발생하는 루테튬 산화물의 포집에 Davison Grade 40 Silica gel을 사용하여 이에 대한 포집능을 조사하였는데[112], 이때의 실험 온도는 배기체의 이슬점(실험조건에서는 80°C 보다 약간 낮음) 보다 약간 높은 온도가 최적온도이며, 그 이상의 온도에서는 제염계수의 값이 급격히 감소하므로 실제운전시 온도에 따라 성능변화가 다양하게 나타날 수 있다. 따라서 저온(약 80°C 정도)에서는 실리카젤이 아주 좋은 성능을 가진 포집제이나, 100°C 이상에서는 열적 안정성을 상실하여 루테튬 포집제로 사용할 수 없다는 큰 단점이 있다.

일반적으로 크롬, 니켈, 코발트, 티타늄, 철 등의 산화물과 알루미늄, 그리고 소듐과 칼슘 규산화알루미늄 등이 루테튬 고정화매질로 제시되고 있는데, 이들은 대략 400~1,000°C에서 루테튬을 포집하여 열적안정성을 갖는 화합물을 형성하는 것으로 나타났다. 특히 열적안정성 측면에서만 고려한다면, 철산화물 및 티타늄산화물의 경우 1,150°C 이하의 온도에서는 포집

된 RuO₂의 누출을 억제할 수 있는 것으로 나타났으나, 그 이상의 온도에서는 대부분이 재휘발하였다[110]. 또한 철산화물의 경우 200~550℃에서는 약 99.5% 이상의 높은 제거효율을 나타내며, 불순물에 대한 저항력이 양호하다. 그러나 포집된 형태, 즉 루테늄과 철 사이에 형성될 수 있는 혼합 금속산화물의 정확한 mechanism이 규명되지 않았으며, 분말형태의 Fe₂O₃에 대한 성형 가공공정이 필요하다는 단점이 있다.

모의 질산폐액을 사용하여 하소로의 배기체로부터 휘발되는 루테늄을 제거하기 위해 알칼리토금속 탄산화물인 BaCO₃와 Fe₂O₃, TiO₂, MnO₂ 등의 금속산화물과의 혼합물이 제시되었다[110]. 이들 중 BaCO₃-Fe₂O₃는 450~750℃에서 95~96%, BaCO₃-TiO₂는 650℃에서 95%, BaCO₃-MnO₂는 550~750℃에서 94% 정도의 높은 제거효율을 나타내었다. 또한 BaCO₃-Fe₂O₃ 경우는 550℃에서 60시간 이상 거의 일정하게 95% 이상의 제거효율을 유지하고 있었으며, 기타의 혼합물도 550℃ 이상에서 24시간 동안 95% 이상의 제거효율을 유지함을 나타냈다. 그러나 이 혼합 금속산화물도 루테늄 포집 후 약 1,400℃ 까지 열적 안정성을 보였으나, 포집반응시 이산화탄소가 발생하는 문제점이 있는 것으로 나타났다.

표 16에서는 휘발되는 루테늄 제거를 위한 각각의 고체흡착매질에 대한 장단점을 비교하였다.

지금까지는 고온의 대기에서 휘발성 루테늄산화물에 대한 포집연구가 포집체의 열적안정성유지 위주로 수행되고 있으나, 이 포집된 루테늄은 영구처분의 안정성과 처분할 양의 감축을 위한 폐기물의 고화처리시 1,200℃ 이상의 온도에서도 열적안정성을 유지할 수 있고, 동시에 포집효율(제거효율)이 우수한 포집체의 개발이 필요하다고 판단된다.

Table 16 루테늄 제거용 대표적 고체흡착제의 장단점 비교

| 흡착제 | 장 점 | 단 점 | 비 고 |
|--|--|---|--|
| Silica gel | <ul style="list-style-type: none"> · 저온(약 80℃ 정도)에서는 아주 효과적인 흡착제: 제거효율 이 약 99.8 % 정도 · regeneration 가능 | <ul style="list-style-type: none"> · 온도조건 한계: 100℃이하에서만 가능 · 100℃ 이상: DF 값 감소(열적안정성 상실) | <ul style="list-style-type: none"> · 일반적으로 실리카겔은 화학 분석결과 철, 코발트, 니켈, 크롬 등의 불순물 함유 |
| 금속산화물 (Fe ₂ O ₃ , TiO ₂ , MnO ₂ 등) | <ul style="list-style-type: none"> · 200~550℃에서는 약 99.5% 정도의 높은 제거효율을 보임 · 포집 capacity 및 배기체중에 포함된 불순물에 대한 저항력이 양호 · 포집상태 안정 | <ul style="list-style-type: none"> · 600℃ 이상부터 루테늄 탈착이 시작됨 · 분말형태의 Fe₂O₃의 경우 성형가공공정의 번거로움이 있음 | |
| 이트리아 (Y ₂ O ₃) | <ul style="list-style-type: none"> · 1,400℃까지 고온에서도 열적안정성 유지 | <ul style="list-style-type: none"> · 포집능은 LiO₂ 등의 금속산화물보다 낮음 | <ul style="list-style-type: none"> · 루테늄과 pyrochlore 구조의 Y₂Ru₂O₇ 형성 |
| 혼합금속산화물 [알칼리토금속 (BaCO ₃) + 금속산화물] | <ul style="list-style-type: none"> · 높은 제거 효율: <ul style="list-style-type: none"> — BaCO₃-Fe₂O₃ ; @450~750℃, 95~96% — BaCO₃-TiO₂ ; @650℃, 95% — BaCO₃-MnO₂ ; @550~750℃, 94% · 장시간 처리시 높은 제거효율 유지 : [BaCO₃-Fe₂O₃]의 경우 약 60시간 정도 | <ul style="list-style-type: none"> · 포집 후 1,200℃ 이상의 고화 처리시 부적합(1,200℃이상부터 열적안정성 상실 및 포집반응시 이산화탄소 발생) | <ul style="list-style-type: none"> · 1,200℃ 이상의 고온하에서도 열적안정성, 포집상태의 안정성 및 높은 제거효율을 장시간 유지할 수 있는 포집제 개발이 필요함 |

제 3 절 세슘 처리기술 현황

루테튬과 같이 세슘동위원소들도 우라늄의 핵분열에 의해 형성되며 이 중 ^{137}Cs 은 가장 문제시 되고 있는 실정이다. 즉 핵분열생성물중 방사선적 위험도가 높고 처분시 타핵종에 비하여 비교적 용출이 잘되는 세슘의 고정화 재료로서 가장 주목받고 있는 것은 aluminosilicates인데 이들의 제조, 침출성, 열적안정성에 관한 연구가 진행되어 왔다.

세슘의 volatilized formation으로는 Cs_2 와 Cs_2O , Cs_2O_2 , Cs_2O_4 , CsOH 등의 화합물이 있는데, 이들 중 열역학적으로 가장 안정한 형태로는 Cs_2O_4 의 초과산화물로 알려져 있다[113]. 표 17에서는 세슘 제거를 위한 대표적 고체포집매질인 silicates 부류와 aluminosilicates 부류의 특성을 비교하였다.

기체상 세슘의 고정화 물질로 Aluminosilicates (CsAlSiO_4 , Pollucite ($\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$), $\text{CsAlSi}_5\text{O}_{12}$), Phosphate ($\text{CsZr}_2(\text{PO}_4)_3$), Titanates (Cs doped $\text{BaAl}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$, $\text{CsAl}_x\text{Ti}_{8-x}\text{O}_{16}$), Pyrolytic-carbon-coated zeolite 등이 있는데, 이들 중 cesium aluminosilicates 부류인 pollucite가 aluminosilicates와 세슘의 수열반응 (hydrothermal reaction)에 의해서 결정화될 수 있으므로, 다른 포집제에 비해 가장 열역학적으로 안정하며, 또한 침출저항도 크므로 세슘의 대표적 고정화 물질로 제안되어 왔다[114,115].

그리고 CsNO_3 와 점토광물인 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ (metakaolin), $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (bentonite), $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (pyrophyllite) 등이 기체상 세슘의 고정화 물질로서의 이용가능성에 대한 타당성 연구가 발표된 바 있다[110].

Table 17 세슘 제거용 흡착제인 Silicates와 Aluminosilicates의 특성비교

| 흡착제 | 장 점 | 단 점 |
|------------------|---|--|
| Silicates | <ul style="list-style-type: none"> · 약 700℃ 이상의 용융점을 갖으며, 열적안정성이 우수함 | <ul style="list-style-type: none"> · 세슘규산염들의 형태가 단순치 않아 결정화 시키기 어려움 : 세슘포집을 위한 고용체 형성이 어려움 |
| Aluminosilicates | <ul style="list-style-type: none"> · Aluminosilicates의 조성 메카니즘 : $[Cs_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2]_x$ · 약 1,000℃까지 열적안정성 유지 · 특히 pollucite($CsAlSi_2O_6$)는 다른 포집제에 비해 가장 열역학적으로 안정하며, 침출저항이 커서 세슘포집제로 가장 적합한 것으로 판단됨 | <ul style="list-style-type: none"> · 포집 후 약 1,000℃ 이상에서 열적안정성이 상실되며, 포집효율이 저하됨 |

본 연구소에서 수행했던 연구과제로[116], 세슘의 고정화재료로서 석탄화력발전소 폐기물인 석탄회(fly ash)와 기체상 세슘의 공급원으로서 $CsNO_3$ 또는 CsI 를 적정비율로 혼합하여 사용하였는데, 석탄회와 $CsNO_3$ 의 혼합물은 820℃ 이상에서, 그리고 석탄회와 CsI 의 혼합물은 940℃ 이상에서 열적으로 가장 안정한 형태의 pollucite($CsAlSi_2O_6$)가 형성됨을 발표하였다. 또한, 발전소폐기물인 석탄회의 포집원료매질로의 사용은 폐기물의 재활용 측면에서도 큰 의미가 있다고 볼 수 있다.

제 4 절 결 론

결론적으로 루테늄의 포집에는 알칼리토금속산화물과 금속산화물과의 혼합금속산화물($BaCO_3-Fe_2O_3$, $BaCO_3-TiO_2$ 등)은 포집효율(약 95% 이상)측면에서, 이트리아를 사용한 $Y_2Ru_2O_7$ 과 금속산화물인 리튬산화물 등의 경우는 고온(약 $1,400^\circ C$)하에서의 열적안정성측면에서 가장 적합한 포집제로 판단되며, 세슘의 경우는, cesium aluminosilicates 계통인 pollucite ($CsAlSi_2O_6$)가 다른 포집제에 비해 가장 열역학적으로 안정하고 침출저항도 크므로, 약 $900^\circ C$ 의 고온에서 기체상 세슘을 열적으로 가장 안정한 pollucite 형태로 포집할 수 있는 원료매질인 석탄회(fly ash) 등이 세슘의 포집원료매질로 가장 적합한 것으로 판단된다.

그리고 회수된 유용배기체의 재활용측면에서 본다면, 루테늄은 Pt-Ru 합금이 전기회로 구성에 이용되고, 전기화학을 이용한 Cl_2 , NaOH의 제조에 쓰이며, 촉매제로써 자동차 매연 제거용으로도 사용된다. 세슘의 경우, 방사선 조사에 의한 식품, 의약품 등의 멸균에 이용되며, 천연 및 합성고무 등이 외부영향(압력, 온도 등)에 대한 안정성을 갖는데 적용되고, 유해 오염물질이 함유된 용수나 폐수 등을 소독 또는 살균하는데 사용된다. 이러한 재활용측면의 기대효과로는, 궁극적으로 환경친화성 차원에서 방사성 기체폐기물의 발생을 저하시키고, 회수된 유용 배기체의 재활용에 의한 처분비용 감소 및 처분장의 활용성증대 등의 효과가 있다.

제 6 장 사용된 침착활성탄 재활용 공정개발

제 1 절 서 설

1. 연구배경 및 목적

원자력시설로부터 발생하는 기체 방사성폐기물중에서 비교적 분열수율이 높고 휘발성물질인 요오드는 인체내에 흡입될 경우 갑상선에 축적되는 경향이 있기 때문에 매우 중요한 핵종으로 고려되므로 원자력시설의 안전성을 향상시키기 위하여 고습도 조건에서도 유기요오드를 흡착제거하기 위해서 사용된 TEDA(TriEthylene -DiAmine)과 KI(Potassium Iodide) 침착활성탄이 사용된다[117]. 사용된 침착활성탄은 성능검사를 거쳐 흡착성능이 저하될 경우에는 새로운 침착활성탄으로 교체되어야 하며, 성능검사에서 불합격된 사용된 TEDA/KI 침착활성탄은 방사성 유기요오드를 흡착하고 있어 사용된 침착활성탄은 방사성 고체폐기물로 분류되어 폐기물 저장소에 저장관리하고 있으며 최종적으로는 처분 대상이 된다.

원자력시설의 운전시간이 증가함에 따라 사용한 침착활성탄의 양은 점차 증가되는 추세이고, 사용된 침착활성탄을 소각처리 또는 고화처리하여 처분하는 대신에 사용된 침착활성탄으로부터 침착물질과 흡착된 방사성요오드를 탈착하여 제거한 후 일반 활성탄과 같이 재생하고, 이어서 재생된 활성탄에 TEDA 또는 KI를 침착하여 침착활성탄으로 제조하여 방사성 유기요오드를 흡착하는 배기체 처리 공정에 재활용할 수 있는 기술이 개발되면 활성탄에 의한 방사성 고체폐기물의 발생량을 저하시킬 수 있으므로 처분 비용을 절감할 수 있고 폐기물 처분장의 여유도를 증가할 수 있으므로 발전소 운전의 경제성을 향상시킬 수 있을 것이고 동시에 원재료인 활성탄을 재활용할 수 있으므로 자원의 재활용이라는 측면에서 경제성이 증대시킬 수 있다. 또한 이러한 기술은 현재 원자력발전국가에서 처분장 확보 문

제를 해결하기 위한 방사성 폐기물의 부피 저감화에 기여할 수 있고 첨착 활성탄을 한번 사용하고 처분하는 방법과 소각하는 방법에 비해 경제성을 크게 향상시킬 수 있으므로 방사성 폐기물을 재사용하는 것이 필요하다.

현재까지 세계적으로 사용된 첨착활성탄으로부터 탈착공정과 재첨착하여 재활용할 수 있는 공정이 개발된 사례가 없고, 이러한 재활용 기술이 개발되면 현재 원자력발전국가에서 처분장 확보 문제를 해결하기 위한 방사성 폐기물의 부피 저감화에 기여할 수 있을 것이고 세계에서 최초로 개발되는 기술이므로 외국으로 기술도 수출할 수 있을 것이다.

2. 국내외 기술개발 현황

당 연구실에서는 1992년 이후부터 ASTM D 3803-89 방법에 의해 방사성 요오드의 흡착성능검사장치를 개발하였고, 현재 국내 원자력발전소에서 사용중인 첨착활성탄의 성능검사를 의뢰받아 검사를 실시하고 있고, 또한 활성탄 생산업체로부터 신품 첨착활성탄에 대한 물리적 성능검사 (ASTM 3802 의 5 검사항목) 및 방사성 요오드 흡착효율검사를 의뢰받아 성능검사를 실시하고 있다. 그리고 중소기업기술지원을 통해 국내 원자력 시설에서 사용되는 첨착활성탄 상용화하여 전량 수입 대체 완료(1992년)하였으며 이들 기술외에도 첨착활성탄중 TEDA 및 KI 함량을 측정할 수 있는 추출 분석기술을 비롯하여 다양한 기술을 보유하고 있다.

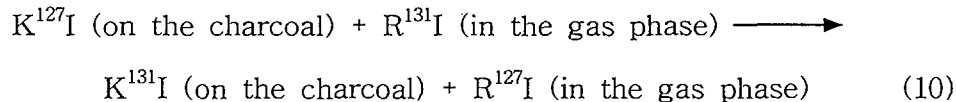
외국의 사례로는 미국, 독일, 영국을 비롯하여 여러 선진국에서 신품 첨착활성탄 제조 및 성능검사기술 보유하고 있고 신품 첨착활성탄에 대한 연구는 활발히 연구되고 있는 실정이나 원자력발전소에서 방사성 요오드를 제거하기 위해 사용된 첨착활성탄을 재활용하여 재사용하는 기술이 개발된 사례가 없다.

3. 침착활성탄 용도

가. 침착활성탄에 의한 유기요오드 흡착기구

침착활성탄은 일반활성탄으로 제거하기 어려운 특정유해물질의 흡착효율을 향상시키거나 또는 흡착탑의 사용시간을 연장하기 위해 일반 활성탄에 특수 화학약품을 첨가하여 세공벽면에 흡착시켜 화학적 활성을 높인 활성탄이다. 일반 활성탄에 의해서 유기요오드를 흡착할 경우 흡착용량이 크나 고습도 분위기 또는 온도가 높아지면 쉽게 탈착되므로 이러한 문제점을 극복하기 위해 원자력시설의 배기체 처리계통에서는 TEDA 또는 KI 침착 활성탄이 이용된다. 흡착되는 요오드중에서 원소요오드는 회색 또는 검정색 고체로서 113.6 °C 에서 용해되고 184.4 °C 에서 끓으며[118], I₂ 는 물과 가수반응에 의해 용해되고[119], CH₃I 는 42.5 °C 에서 끓고 -66 °C 에서 응고된다. 또한 상온에서 요오드의 증기압은 상당히 높은 것으로 알려져 있다[120, 121].

KI, TEDA 침착활성탄에 의한 원소 및 유기요오드의 제거기구는 다음과 같은 3단계로 구별된다. K¹²⁷I가 침착된 활성탄은 유기요오드와 직접 반응하게 되며 다음과 같은 동위원소 교환과정에 의해서 유기요오드가 제거된다[122].

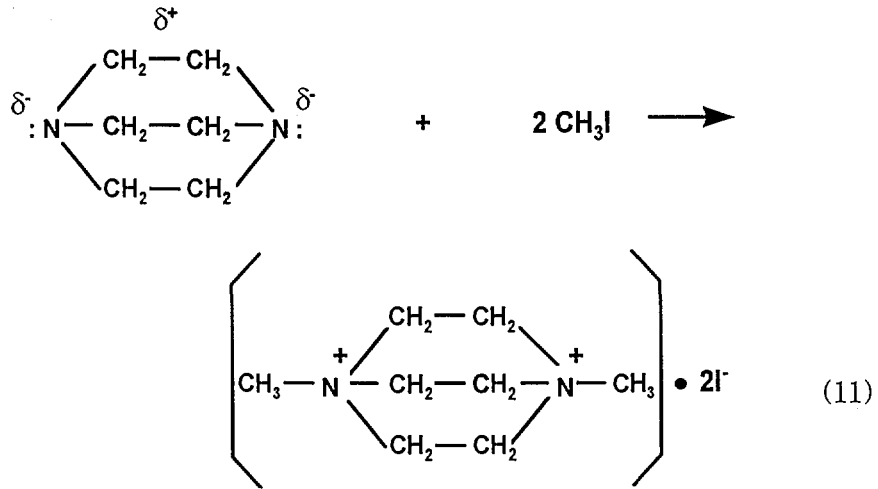


여기서 R = organic group (CH₃⁻, C₂H₅⁻, etc.)

이와 같이 방사성 유기요오드가 안정된 요오드와 동위원소 교환기구에 의해서 교환되어 활성탄층에 들어오는 방사성 유기요오드 화합물이 비방사성 유기요오드 화합물로 되어 배출되는 것을 의미한다. 여기서 CH₃I의 제거효율은 ¹³¹I 로서 제거되는 효율과 같다고 가정하였다.

활성탄에 TEDA가 침착되어 있을 경우 유기요오드는 다음과 같은 반

응에 의하여 4가 암모니움염을 형성한다. 형성된 염은 활성탄에 강하게 부착되어 유기요오드가 포집된다[123].



활성탄필터에 의한 요오드의 최대허용 흡착성능은 활성탄의 형태, 침착제, 운전조건과 피독에 달려있지만, 실제 운전조건에서는 포화되는 경우를 피하기 위하여 10cm 두께의 활성탄필터에 KI+I₂ 침착활성탄 1g 당 CH₃I 는 0.1mg, I₂ 는 1mg 정도로, TEDA 침착활성탄 1g 당 CH₃I 는 1mg, I₂ 는 10mg 까지 포집하도록 제한하고 있다.

TEDA가 침착제로 사용될 경우 100℃ 이상에서는 증기압이 높아져서 활성탄으로부터 TEDA의 증발이 크게 일어나며 190℃ 근처에서는 인화점이 존재하여 발화가능성이 높다[124]. 그러나 KI가 침착된 활성탄의 발화점은 TEDA에 비하여 높다.

나. 활성탄 필터

배기체처리시설에서 침착활성탄은 용기내에 충전된 필터로 사용된다. 활성탄필터는 내부에 충전된 활성탄과 외부 프레임이 일체형으로 되어 있

어 module 형태와 외부 프레임은 배출기체 처리시설에 설치되어 있고 내부에 충전된 활성탄만을 주기적으로 교체하여 사용하는 deep-bed 형태로 구별할 수 있다. Module 형태의 필터는 고정 프레임에 활성탄이 충전되어 있으며 활성탄층의 두께는 5-10 cm이고 deep-bed 형태는 간단한 모양의 외부 프레임에 많은 양의 활성탄을 충전할 수 있어 활성탄층의 두께는 10-50cm 이다. Deep bed 필터의 장점을 더 살펴보면 1) 유기요오드에 대해 제거효율이 우수하고, 2) 보수관리가 용이하고, 3) 가스켓이 필요없고, 4) 대부분 deep bed 에는 2 인치 정도의 guard bed 를 사용하므로 침착활성탄을 오염물질로부터 보호할 수 있고, 5) 현장에서 활성탄을 충전할 수 있고, 6) 침착활성탄 수명이 연장될 수 있다는 점 등을 들 수 있다. 이러한 장점이 있는 반면에 다음의 문제점이 있다. 1) 활성탄층을 통과하는 유체의 압력강하는 module 형태보다 더 크고, 2) 현장에 설치후 현장검사에서 누출이 발생되면 유입구와 출구의 공기흐름이 난류이므로 정확하게 누출부위를 찾아내고 수리하는 것이 사실상 불가능하다는 단점이 있다[125, 126].

제 2 절 침착활성탄 탈착공정 실험

세계적으로 활성탄에 대한 요오드의 흡착에 대한 연구는 많은 연구자에 의해서 수행되었지만 탈착공정에 대한 연구는 진행된 바가 없다. 흡착은 흡착제의 표면과 흡착질이 물리적 또는 화학적인 인력에 의하여 분자가 고체 표면에 접촉되어 표면으로부터 일정한 거리에 머물게 되어 분자의 병진운동의 자유도가 없어지는 현상이고, 다시 분자가 병진운동의 자유도를 얻어 흡착된 분자가 떨어져 나가는 현상, 즉 경계면에 흡착된 물질의 농도가 감소되는 현상은 탈착이다. 분자의 운동 에너지와 흡착된 상태에서 분자의 안정화된 에너지의 차이에 따라 흡착과 탈착의 변화 방향이 결정된다. 계의 온도가 높아 분자의 운동 에너지가 크면 흡착 표면으로부터 분자가 탈착하는 가능성이 높아지게 되며, 물리흡착된 분자뿐만 아니라 화학흡착된

분자도 고온에서 탈착되며, 화학흡착된 물질은 다른 물질로서 탈착되는 것이 가능하므로 이러한 현상을 이용하여 가열공기를 공급하여 흡착된 분자를 탈착하는 기술이다.

일반적으로 사용된 침착활성탄에 흡착된 TEDA/KI 또는 유기요오드를 탈착하기 위해서는 온도와 압력의 변화를 이용하여 탈착조작을 수행하는 방법이 있고 습식방법으로는 특수 화학용액과 사용된 침착활성탄을 저온에서 장시간 교반하여 추출하는 방법이 있다. 본 연구에서는 온도를 가열하는 건식 탈착방식과 유기용매를 이용하여 습식으로 탈착하는 실험을 수행하였다.

1. 건식 탈착법

사용된 침착활성탄에 함유된 TEDA+CH₃I 를 탈착하기 위해서 활성탄과 가열공기의 접촉이 우수하고 침착활성탄 내부에 있는 이물질(먼지 등)을 제거하기 용이한 유동층을 사용하여 탈착조작을 수행하였다. 실험방법은 가열된 공기가 유동층 내부로 유입되어 TEDA+CH₃I 를 탈착하였다. 가열공기에 의한 사용된 침착활성탄의 탈착공정도는 다음 그림 28과 같다.

가열공기에 의한 침착활성탄의 건식 재활용 방법은 가열공기를 사용하여 사용된 침착활성탄으로부터 침착물질과 흡착된 방사성요오드를 탈착하여 제거한 후 일반 활성탄과 같이 재생하고, 이어서 재생된 활성탄에 TEDA 또는 KI를 침착하는 방법이다. 본 실험에서는 가열된 공기를 유동층 내부로 유입시켜 활성탄에 흡착된 가열공기를 이용하여 TEDA+CH₃I 를 탈착하고 아울러 침착활성탄 내부에 있는 미세 분진과 같은 물질을 제거하는 것이 용이하다. 사용된 TEDA 침착활성탄을 유동층에 충전한 후 가열공기를 200℃로 유지하면서 유동층 하부에 공급하여 사용된 침착활성탄의 유동화를 유지하도록 하여 사용된 침착활성탄으로부터 침착물질과 흡착된 방사성요오드가 탈착이 일어나도록 한다. 가열공기를 이용하는 건식탈착법은

유동층 탈착탑에 사용된 침착활성탄을 충전하고, 가열공기를 공급하여 침착활성탄을 유동화하면서 침착물질과 흡착된 물질을 탈착제거하여 일반 활성탄과 같이 재생한 후, 재생된 활성탄은 다시 침착하여 침착활성탄으로 제조하여 방사성 유기요오드를 제거하는 공정에 사용하도록 하고, 재생된 활성탄은 이미 개발된 방사성요오드를 제거하기 위한 TEDA/KI 침착활성탄 제조방법[127], 침착공정과 건조공정이 용이한 침착활성탄 제조용 유동층 건조장치와 그 운전 방법[128], 가열공기로 TEDA 증기를 발생하여 유동층 흡착탑에서 TEDA 침착활성탄 제조방법과 그 장치[129] 등의 기술을 이용하여 다시 침착하여 침착활성탄으로 제조하였다. 가열공기를 유동층에서 탈착하는 기술[130]을 이용하여 그림 28에서 보는 바와 같이 TEDA 침착활성탄 시료 30 g 으로부터 침착활성탄에 함유된 TEDA 를 탈착하기 위해서 가열공기의 유입량은 25 l/min 로 유동층에 공급하였다.

2. 습식탈착법

침착활성탄으로부터 침착제를 추출하기 위해 추출용액을 추출반응기에 넣고 침착활성탄을 넣고 침착제를 추출한다. 아세토나이트릴(CH_3CN) 용액의 추출용기에 TEDA/KI 침착활성탄을 넣고 교반하면서 추출하는데 소요되는 장치는 추출액과 침착활성탄을 교반하여 추출한다.

유기용매를 이용하여 사용된 침착활성탄의 습식 재활용 공정의 장치도는 그림 29와 같다. 사용된 침착활성탄으로부터 TEDA/KI 추출하기 위해 그림 29(a)와 같은 장치를 이용하여 사용된 침착활성탄을 아세토나이트릴(CH_3CN) 용액을 넣은 추출용기에 침적하고 일정 기간 추출공정을 거쳐 침착물질과 흡착된 물질을 추출 제거하여 일반활성탄과 같이 재생한 후, 추출된 추출액은 증류하여 아세토나이트릴 추출용액과 침착물질과 방사성요오드로 분리하였다. 그림 29에서 보는 바와 같이 사용된 TEDA 침착활성탄 시료 30 g 와 추출액인 아세토나이트릴 용액 100 ml 을 추출용기에 넣

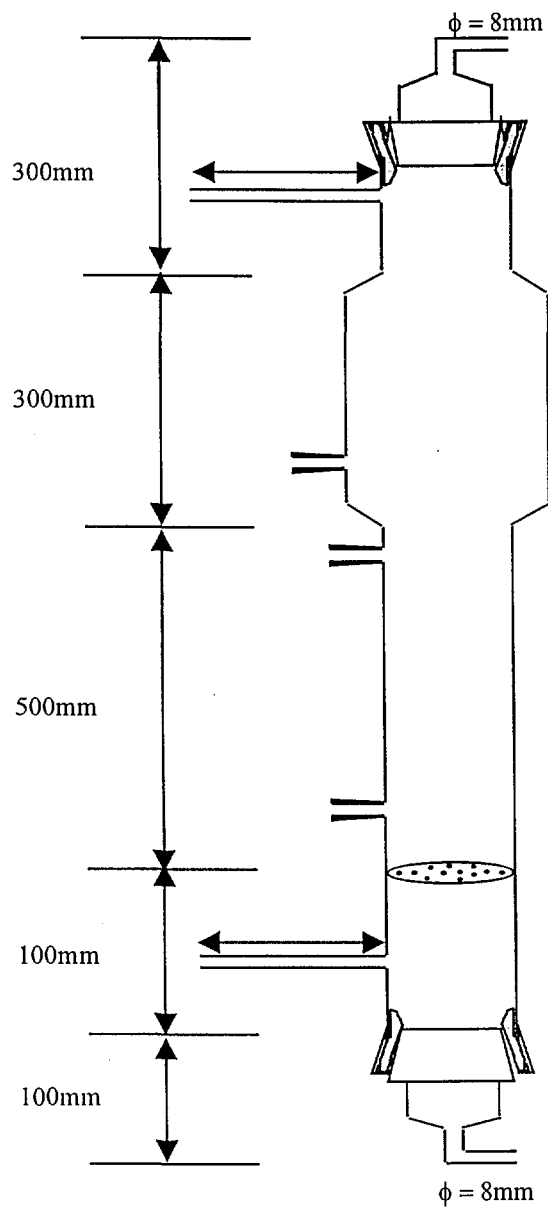


Fig. 28. Schematic diagram for desorption experiment using fluidized bed.

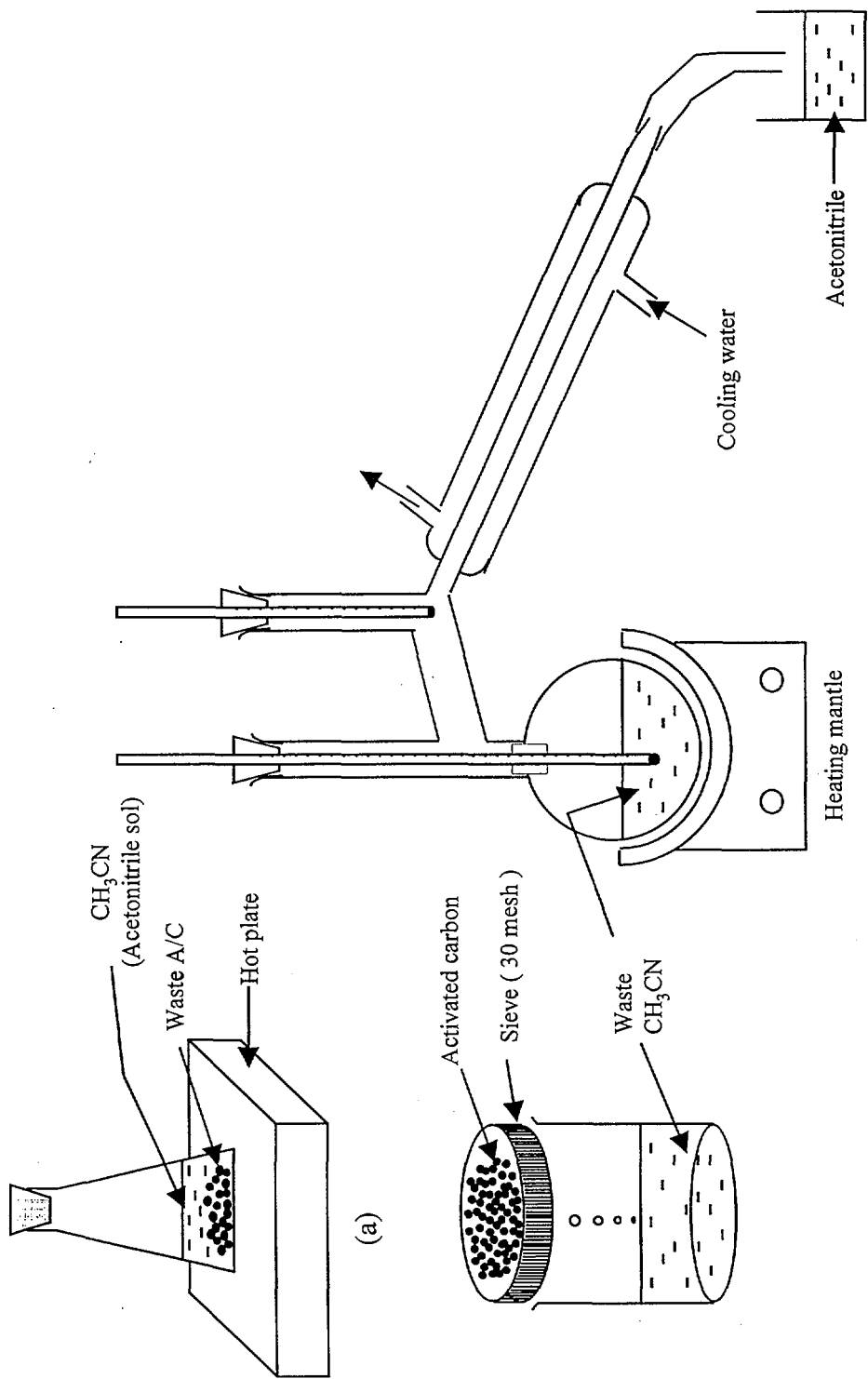


Fig. 29. Reuse process of used impregnated activated carbon by wet method.

고 상온에서 3 시간 정도 교반하면서 추출한다. 추출과정을 거쳐 방사성 유기요오드와 TEDA 가 제거된 재생 활성탄과 아세트나이트릴 추출용액은 분리장치에서 여과기에 의해서 재생 활성탄과 추출후 아세트나이트릴 용액으로 분리하였다. 추출공정에 사용되었고 분리장치에서 재생 활성탄과 분리된 추출후 아세트나이트릴 용액을 재사용하기 위해 증류기에 넣고 83℃ 정도로 가열하면서 회수되는 증기온도는 72℃ 로 유지하였다. 그리고 증류하면 냉각기를 거쳐 회수용기에서 순수 아세트나이트릴 용액을 회수한다.

제 3 절 탈착실험 결과 및 논의

1. 탈착 결과

사용된 TEDA 침착활성탄에 흡착된 TEDA와 방사성 유기요오드를 탈착하기 위해서는 TEDA의 휘발성을 이용하여 고온에서 탈착하는 것이 가능하나 KI 침착활성탄인 경우는 휘발온도가 높아 수용액상에서 추출방법을 통해 제거하는 것이 바람직하다.

가. 건식 탈착

TEDA 침착활성탄을 충전한 유동층에 150 ~ 200℃ 가열공기로 약 60 ~ 120 동안 탈착을 수행한 활성탄중에서 1g을 취하여 추출한 후 비색분석법으로 분석하면 다음 표와 같이 활성탄으로부터 TEDA가 탈착되는 것으로 나타났다.

| 유동화 시간 | 시료의 조건 | TEDA(mol/l) | TEDA 함량(%) |
|--------|--------|----------------------|------------|
| 1 시간 | 탈착전 | 5.1×10^{-3} | 5.72 |
| | 탈착후 | 1.8×10^{-3} | 2.02 |
| 2 시간 | 탈착전 | 3.0×10^{-3} | 3.37 |
| | 탈착후 | 1.2×10^{-3} | 1.35 |

이 결과에서 보는 바와 같이 TEDA가 상당량 잔존하여 활성탄내에 남아있

는 것으로 보여진다. 그러나 온도가 더 증가하면 더 많은 양이 탈착될 것으로 기대된다. 내년도의 연구에서는 온도와 유동화 시간을 변화하여 탈착 실험을 계속할 것이다.

나. 습식 탈착

증류는 용액의 비점 차이를 이용하여 분리하는 기술로서 유기요오드는 비점이 42.4℃로서 아세토나이트릴의 비점인 81.6℃ 보다 낮지만 침착활성탄에 침착된 TEDA와 유기요오드는 반응식 (11)과 같은 화학반응식에 의해서 화합물 형태로 존재하므로 실제로 TEDA 의 비점과 같거나 이보다 더 높다고 추정할 수 있으므로 가열하면 아세토나이트릴 용액이 먼저 증발되어 냉각기를 통해 회수할 수 있다. KI 침착활성탄인 경우 KI 비점이 1330℃로 매우 높고 침착활성탄에서 반응식 (10)과 같은 이온교환반응에 의해 방사성 유기요오드는 KI 형태로 남게되고 안정된 요오드 원소가 유기요오드 형태로 침착활성탄으로부터 배출된다.

1L 삼각플라스크에 사용된 KI 침착활성탄 시료 30g을 아세토나이트릴 용액 100 ml 에 넣고 충분히 추출되게 하기 위하여 3 시간 이상 shaking 하여 추출한 결과 분리된 재생 활성탄에는 1g 당 0.61ml 의 아세토나이트릴 용액을 함유하고 있다. 아세토나이트릴 용액을 함유하고 있는 재생 활성탄으로부터 아세토나이트릴 용액을 회수하기 위하여 건조하는 과정에서 아세토나이트릴 용액이 증기 상으로 배출되므로 증기의 배출되는 출구에 냉각기를 설치하여 배출되는 아세토나이트릴 증기를 냉각하면 회수용기에서 아세토나이트릴 용액을 회수하면서 동시에 재생 활성탄을 건조시킨다. 이와 같이 사용된 추출액으로부터 순수 아세토나이트릴 용액을 증류하여 회수하면 전체 사용된 아세토나이트릴 용액의 70%를 회수할 수 있다.

KI 침착활성탄의 추출용액인 경우 아세토나이트릴 용액을 증류하고 나면 증류장치 바닥에 하얀 색의 결정인 KI가 석출되어 소량의 고체폐기

물 발생된다. 즉, 방사성 고체폐기물인 사용된 침착활성탄이 극미량의 고체 폐기물로 되므로 폐기물의 부피가 획기적으로 감소될 수 있다. 또한 회수된 아세토나이트릴 용액은 사용된 침착활성탄의 추출용액으로 재사용하고, 여과 분리된 추출용액은 증류기에 넣고 가열하면 비점이 낮은 아세토나이트릴 용액이 먼저 증류되어 냉각기를 거쳐 용액으로 회수하여 순수 아세토나이트릴 용액을 추출액으로 재사용하고 침착물질과 방사성 유기요오드는 농축 석출하여 소량 고체 형태로 남아있게 되어 고체폐기물의 양을 최소화할 수 있는 습식공정으로 침착활성탄을 재활용하는 방법으로 최종적으로 농축 석출된 침착물질과 방사성 요오드는 고화처리하여 이를 처분하므로 폐기물의 부피감량이 극히 우수한 기술이라고 할 수 있다.

2. 침착활성탄 성능시험

사용된 침착활성탄으로부터 재활용된 침착활성탄이 원자력급 및 일반 산업용으로서 품질이 만족하는지의 여부를 판단하기 위해서 미국 표준검사 방법 (American Standard Test Method, ASTM) 을 기준으로 물리적 특성검사와 방사성 유기요오드 동위원소를 이용하여 흡착성능검사를 수행하여 그 성능을 만족하는 것이 필요하다. 그러나 아직까지 사용된 침착활성탄에 대한 특별한 규정은 없지만 원자력발전소에서 사용중인 침착활성탄은 ASTM을 기준으로 성능검사를 실시하여 Reg. Guide 1.52 또는 ANSI N 509에서 요구하는 성능을 만족한다면 사용하는데 있어서 안전성 문제는 없을 것이므로 사용된 침착활성탄으로부터 방사성요오드를 탈착공정과 재침착공정 그리고 배기체처리공정을 확립하여 새로운 침착활성탄과 같이 물리적 성능검사 및 방사성 유기요오드 투과효율 검사 등을 만족할 수 있는 안전성 확보 및 이차적으로 발생하는 폐기물을 최소화할 수 있는 배기체처리 기술의 개발이 요구된다. 따라서 침착제와 흡착되어 반응물로 존재하는 방사성요오드를 탈착하는 기술, 탈착된 방사성요오드를 재흡착·흡수하는 기

술, 침착제를 재사용활성탄에 재침착하는 기술 등이 실험을 통하여 확보되어야 한다. 또한 재활용 침착활성탄은 장기간 사용된 것이므로 활성탄의 재질이 열화되었을 우려가 있으나 재활용공정에서 이를 보완하고 ASTM 성능검사 규정에 의해서 만족할 수 있는 침착활성탄 재활용 기술이 요구된다.

실험실적으로 수행되는 방사성 유기요오드 흡착투과효율을 살펴보면 다음과 같다. 새로운 활성탄이나 방사성요오드 처리에 사용중인 활성탄의 시료 일부를 채취하여 정상운전조건보다 더 엄격한 조건하에서 제거효율을 측정하는 것으로 미국의 경우는 ASTM D3803 에 의해 실험실 검사방법이 수행되고 있다. 일반적으로 실험실적검사방법을 위한 실험장치는 공기/기체의 조절부분, source 주입부분과 활성탄성능검사부분으로 구분되어 있다. 공기/기체의 조절부분에서는 담체로서 사용되는 공기가 성능검사장치로 주입되면서 명시된 습도조건을 유지한다. Source 주입영역에서는 I-131 인원소요오드와 메틸요오드를 주입하는 단계이며, 활성탄 성능검사부분에서는 일정량의 활성탄시료를 원주형에 채워넣고 0.2~0.4 sec 의 체류시간을 기준으로 실험이 실시된다.

재생된 활성탄으로부터 침착활성탄을 제조하는 방법은 일반활성탄으로부터 침착활성탄을 제조하는 방법과 동일한 방법으로 제조하였다. 건식방법으로 탈착된 재생 활성탄을 유동층에서 빼낸 후 재생활성탄에 TEDA/KI 를 침착시켜 침착활성탄을 제조한다. 이와 같이 재생된 TEDA 침착활성탄에 대해 제조된 TEDA 침착활성탄이 원자력급으로서 품질이 만족하는지의 여부를 판단하기 위해서는 미국 표준검사방법 (American Standard Test Method, ASTM) 을 기준으로 실시하며, 아울러 방사성 유기요오드 동위원소를 이용하여 흡착성능검사를 수행하여야 한다. ASTM D 3803-89 방법에 의해 방사성 유기요오드 흡착실험을 수행한 결과 99.8%의 흡착효율을 보여 기준치인 97% 이상으로서 방사성 유기요오드의 흡착성능에서 우수한

결과를 나타냈다. 그리고 ASTM D3802 방법에 의해서 첨착활성탄의 경도를 측정된 결과 98.5%를 나타내어 이 또한 기준치인 95%를 초과하여 물리적 특성을 만족하였다. 이러한 결과로부터 가열공기에 의한 사용된 첨착활성탄의 재활용 과정을 거친 TEDA 첨착활성탄은 기준치에 합격한 것으로 나타나 원자력시설에서 배기체처리계통 재활용하는 것이 가능하다.

또한 습식공정으로부터 재활용된 활성탄은 건조장치로부터 빼내어 TEDA를 첨착하여 TEDA 첨착활성탄으로 제조한다. 이와 같이 재생된 TEDA 첨착활성탄에 대해 ASTM D 3803-89 방법에 의해 방사성 유기요오드 흡착실험을 수행한 결과 99.6%를 흡착효율을 보여 기준치인 97% 이상으로서 방사성 유기요오드의 흡착성능에서 우수한 결과를 나타냈다. 그리고 ASTM D3802 방법에 의해서 첨착활성탄의 경도를 측정된 결과 98.7%를 나타내어 이 또한 기준치인 95%를 초과하여 물리적 특성을 만족하였다. 이러한 결과로부터 사용된 첨착활성탄의 재활용 과정을 거친 TEDA 첨착활성탄은 기준치에 합격한 것으로 나타나 원자력시설에서 배기체처리계통 재활용하는 것이 가능하다.

제 4 절 활성탄필터의 현장 누출검사

흡착계통에 사용되는 활성탄의 성능을 실제 운전조건하에서 측정하기 위하여 현장검사를 실시하는 것이 중요하다. 활성탄층의 상류측에 프레온을 주입하고 활성탄필터설비의 상류측과 하류측의 농도를 측정하여 제염효율이 결정된다[131, 132]. 지금까지 현장검사에는 I-131 인 원소요오드나 메틸요오드가 가장 일반적으로 사용되는 방사성물질이다. 기상 냉매인 프레온을 사용할 경우는 활성탄필터의 누출에 대한 정보만을 얻을 수 있을 뿐이고 활성탄필터에 의한 방사성요오드의 제거성능을 알 수가 없다. 현장검사는 시설에 설치된 집합상태의 활성탄필터의 누출검사로서 적절한 운전조건하에서 요오드 포집계통에 대한 성능검사로서 프레온을 사용한 요오드

필터의 누출검사방법이 미국, 인도, 유럽 등의 지역에서 표준검사방법으로 되어 있다[132].

실제 활성탄필터의 운전 성능을 측정하기 위해서 첨착활성탄의 유기요오드 흡착제거능력을 확인하는 실험실 방법이외에 현장검사를 실시하여야 한다. 현장검사는 필터계통(필터, holding rack, housing)의 누출율을 측정하기 위해 활성탄필터를 설치한 후 가동하기 전과 운전후 활성탄의 손상(aging, poisoning) 정도에 따라 주기적(3 개월과 2 년사이)으로 실시한다. 활성탄의 상류측에 source 를 주입한 후 활성탄의 상류측과 하류측의 농도를 측정하여 활성탄의 penetration을 결정하여 효율을 결정한다. Source 주입 위치는 sampling point 에서 충분히 혼합될 수 있도록 duct size 의 10 ~ 20 배 위치떨어진 곳에 주입한다.

현재까지 사용되는 가장 일반적인 source 로는 I-131 인 유기요오드나 원소요오드이며 냉매인 프레온 가스가 이용되기도 한다. 본 연구에서는 방사성물질의 취급을 피할 수 있다는 장점이 있는 프레온 가스를 이용하여 활성탄 필터의 누출율을 측정할 수 있는 장비를 설계도에서 보는 바와 같이 제작하였다(설계 도면 및 사양서 부록 참조). 프레온 가스를 활성탄필터의 상류측에 주입하고 분 간격으로 상류측과 하류측의 농도를 계속해서 분석하여 농도비를 계산하여 투과율을 결정한다. 프레온 가스의 분석은 halide detector를 이용하였다. 현장에서 활성탄필터의 누출율을 측정할 경우에는 필터 제작자 또는 이미 활성탄필터의 누설검사후 프레온 가스를 탈착하지 않았기 때문에 이러한 필터로 현장에서 시험을 할 경우 하류측의 프레온 농도가 상류측에서 보다도 더 높게 나타날 수 있으므로 활성탄필터의 현장검사를 실시하기 전에 최소 6 시간(16 시간이 적절) 정도는 활성탄필터를 운전해서 프레온 가스를 탈착한 후 현장검사를 수행하여야 한다. 이와 같이 현장검사를 실시하기 전에 활성탄 필터의 누출율을 미리 측정하여 차후 발생하는 어려움을 극복하기 위하여 현장에 설치하기 전에 활성탄

필터의 누출율을 측정할 수 있는 시제품을 제작하였고, 이 장치를 이용하여 IMEF에서 설치된 활성탄 필터의 누설검사를 실시하였다.

제 7 장 종합 결론

핵연료주기 공정으로부터 발생하는 방사성 기체폐기물중 불활성가스인 Kr/Xe과 준휘발성가스인 요오드, C-14, Ru/Cs을 제거하는 기존의 처리기술을 분석하였고, 배기체 처리 후 발생 폐기물의 부피 감용과 처분 적합성 및 재활용의 관점에서 요오드 및 CO₂, Kr을 처리할 수 있는 후보 흡착제를 선정하여 이의 제거성능 실험을 수행하였다. 기존의 처리기술 분석 결과, 고온에서 방사성요오드의 효과적 제거를 위해서 은침착 무기 고체흡착제와 후처리용으로 PbX 이용공정, CO₂ 처리를 위해서 Ba(OH)₂·8H₂O나 Ca(OH)₂를 이용공정, 루테늄의 포집에는 혼합금속산화물(BaCO₃-Fe₂O₃, BaCO₃-TiO₂ 등) 또는 이트리아를 사용한 Y₂Ru₂O₇과 리튬산화물, 세슘의 경우는 pollucite 형태로 포집할 수 있는 원료매질이 적합한 것으로 판단된다. 따라서 방사성 요오드 제거용 AgX(13X에 은침착) 및 AgS(실리카겔에 은침착)을 실험실적으로 제조하여 메틸요오드 흡착성능 실험을 80 ~ 300℃ 범위에서 수행하고 활성탄의 성능과 비교한 결과, 온도가 증가할수록 흡착능은 증가한 것으로 나타났고 최적 흡착조건인 150℃에서 흡착능은 AgX>AgS>활성탄 순으로 나타났다. Soda lime의 CO₂ 제거성능은 활성탄 또는 13X에 비하여 월등히 높았고 상대습도가 증가할수록 제거율은 크게 증가하였으며 85% 습도조건에서 충전층의 높이는 유속이 13cm/sec 일 경우 적어도 12cm 이상이 되어야 유리한 것으로 나타났으며, 굴패각을 이용하여 CO₂ 제거용 구형 및 입상 Ca(OH)₂ 반응물질 제조를 위한 기초 특성분석을 수행하였다. 천연 및 합성제올라이트, 활성탄을 이용하여 고농도에서 Kr 흡착성능을 비교한 결과, 활성탄의 흡착능은 미미하였으며 5A와 13X의 흡착특성은 큰 차이가 나지 않았고, 중성염과 산으로 전처리한 천연 제올라이트의 흡착능은 큰 변화가 나타나지 않았다. 아울러 수분의 흡착영향을 실험한 결과 천연 제올라이트를 강산 처리나 탈알루미늄화를

하면 수분 흡착능이 크게 증가하여 합성 제올라이트의 흡착능에 근접하였다. 아울러 원자력시설에서 방사성 유기요오드 흡착제거용 TEDA/KI 침착활성탄을 탈착공정과 재침착공정을 통하여 재활용하기 위한 기초실험을 수행하였다. 유동층에서 가열공기를 이용하여 200℃에서 약 120분동안 탈착시험한 결과 TEDA 탈착율은 80%정도였고, 아세토나이트릴 용매를 이용한 KI 추출율은 우수하였으며, 재침착 활성탄의 방사성요오드 제거효율은 99.6%(기준치 : 97%)이고 물리적 특성도 합격기준을 만족하여 폐침착활성탄의 재활용 가능성을 입증하였다.

참 고 문 헌

1. W. A. Rodger and S. L. Reese, Reactor and Fuel-Processing Technology, **12**, p173 1969.
2. W. Hebel and G. Cottone, (eds.), Management Modes for Iodine-129 ,Harwood Academic, Chur, Switzerland, 1982.
3. Radiological Significance and Management of Tritium, Carbon-14, Krypton-85, Iodine-129 Arising from the Nuclear Fuel Cycle, Nuclear Energy Agency, Organization for Economic Cooperation and Development, Paris, 1980.
4. D. T. Pence and B. A. Staples, "Solid Adsorbents for Collection and Storage of Iodine-129 from Reprocessing Plants," In Proc. 13th AEC Air Cleaning Conference, CONF-740807, Atomic Energy Commission, Washington, DC, August. p157 1974.
5. A.G. Croff and C. W. Alexander, Decay Characteristics of Once-Through LWR and LMFBR Spent Fuels, High-Level Wastes, and Fuel-Assembly Structural Material Wastes, ORNL/TM-7431, 1980.
6. International Atomic Energy Agency, Design of Off-Gas and Air Cleaning Systems at Nuclear Power Plants, Tech. No. 274, 1987.
7. International Commission on Radiation Protection, Recommendations of the ICRP, ICRP Publication 26, 1977.
8. National Council on Radiation Protection and Measurement, Recommendations on Limits for Exposure to Ionizing Radiation, NCRP 91, 1987.

9. U. S. Atomic Energy Commission, Directorate of Regulatory Standards, Process Offgas Systems for Fuel Reprocessing Plants, Regulatory Guide 3.20, 1974.
10. U. S. Nuclear Regulatory Commission, Office of the Federal Register, Standards for Protection Against Radiation, 10CFR20.
11. U. S. Department of Energy, U. S. Department of Energy, Environmental Protection, Safety, and Health Protection Program for DOE Operations, DOE Order 5480.1A, 1981.
12. U. S. Environmental Protection Agency, Environmental Radiation Requirements for Normal Operations of Activities in the Uranium Fuel Cycle, 40CFR190, Final Environmental Statement, EPA-520/4-76-016, 1976.
13. U. S. Environmental Protection Agency, Office of the Federal Register, Environmental Standards for the Management and Disposal of Spent Nuclear Fuel, High-level and Transuranic Wastes, 40CFR191, 1982.
14. A. G. Croff, A User's Manual for the ORIGEN₂ Computer Code, ORNL/TM-7176, 1981.
15. Nuclear Regulation Commision, Regulatory Guide 1.4 and 1.4, Rev.2, Assumptions used for Evaluating the Potential Radiological Cosequencce of a LOCA for BWR, June, 1974.
16. Nuclear Regulatory Commission Reactor Safety Study: Assessment of Accident Risks in U.S. Commercial Nuclear Power Plants, NRC Report, WASH-1400, NTIS, October, 1975.
17. L.F. Parsly, Chemical and Physical Properties of Methyl Iodide

- and its Occurrence Under Reactor Accident Conditions, A Summary and Annotated Bibliography, ORNL-NSIC-82, 1971.
18. D.H.F. Atkins and A.E.J. Eggleton, Iodine Compounds Formed on Release of Carrier Free Iodine-131, AERE-M-1211, 1963.
 19. I.N. Tang and A.W. Castleman, Jr., Trans. Am. Nucl. Soc., **11**, 76 (1968).
 20. I.N. Tang and A.W. Castleman, Jr., Radiation Induced Decomposition of Methyl Iodide in Air, USAEC Report BNL-12854, 1968.
 21. L.F. Parsly, Chemical and Physical Properties of Methyl Iodide and its Occurrence Under Reactor Accident Conditions, A Summary and Annotated Bibliography, ORNL-NSIC-82, 1971.
 22. I.N. Tang and A.W. Castleman, Jr., J. Phys. Chem., **74**, 22, 1970.
 23. F.O. Cartan, H.R. Beard, F.A. Duce, and J.H. Keller, "Evidence for the Existence of Hypoiodous Acid as a Volatile Iodine Species Produced in Water-Air Mixtures," In Proc. 10th AEC Air Cleaning Conference, CONF-680821 (Atomic Energy Commission, Washington, DC, 1968).
 24. W.E. Browning, R.E. Adams, and J. Wilhelm, Investigation of Occurrence and Behavior of Volatile Compounds of Iodine, ORNL-3691, 1964.
 25. A.C. Chamberlain, A.E.J. Eggleton, W.J. Megaw, and J.B. Morris, Nucl. Eng., **17**, 519, 1963.
 26. I.E. Nakhutin, N.M. Smirnova, G.A. Laushkina, and G.A. Loshakov, Atomic Energy (USSR), **26**, 390, 1969.

27. J.H. Keller, F.A. Duce, D.T. Pence, and W.J. Maeck, "Hypoiodous Acid: An Airborne Inorganic Iodine Species in Steam-Air Mixtures," In Proc. 11th AEC Air Cleaning Conference, CONF-700816, 1970.
28. M.J. Kabat, "Testing and Evaluation of Absorbers for Gaseous Penetrating Forms of Radioiodine," In Proc. 13th AEC Air Cleaning Conference, CONF-740807, 1974.
29. The American Society of Mechanical Engineers, ANSI/ASME N-509, 1980.
30. B.G. Motes, NUREG/CR-1599, 1983
31. R.H. Bellamy, Elemental Iodine and Methyl Iodide Adsorption on Activated Charcoal at Low Concentrations, Nucl., Safety, vol. 15, 16, November, 1974.
32. J.G. Wilhelm and J. Furrer, "Iodine Filters in Nuclear Power Stations," In CEC Seminar on Radioactive Effluents from Nuclear Fuel Reprocessing Plants, (Kernforschungszentrum, Karlsruhe, Federal Republic of Germany, 1977.
33. T.R. Thomas, B.A. Staples, L.P. Murphy, and J.T. Nichols, Airborne Elemental Iodine Loading Capacities of Metal Exchanged Zeolites and a Method for Recycling Silver Zeolite, ICP-1119, 1977.
34. J.G. Wilhelm, Iodine Filters in Nuclear Power Stations, KFK-2449, 1977.
35. H. Braun, H. Gutowski, H. Bonka, and D. Grundlen, "Plant for Retention of ^{14}C in Reprocessing Plants for LWR Fuel Elements,"

- In Proc. 17th DOE Nuclear Air Cleaning Conference, CONF-820833, pp. 381-399, 1983
36. 전 관식 등, "경·중수로 연계핵연료주기 기술 개발-연계핵연료주기 방사성 폐기물 관리기술개발(2차년도 연차보고서)", KAERI/RR-1469/96, 과학기술처, pp. 100~122, 1995
 37. G.L. Haag, Application of the $\text{CO}_2\text{-Ba(OH)}_2$ Gas-Solid Reaction for the Treatment of Dilute CO_2 -Bearing Gas Streams, PhD thesis (University of Tennessee, Knoxville, TN, 1982), also published as ORNL-5887, Oak Ridge National Laboratory, 1982
 38. G.L. Haag, J.W. Nehls, Jr., and G.C. Young, "Carbon-14 Immobilization via the $\text{Ba(OH)}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ Process," In Proc. 17th DOE Nuclear Air Cleaning Conference, CONF-828033, U.S. Department of Energy, pp. 431-453, 1983
 39. W. Davis, Jr., Carbon-14 Production in Nuclear Reactors, ORNL/NUREG/ TM-12, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, TN, 1977
 40. C.O.Kunz, " ^{14}C Release at Light Water Reactors," In Proc. 17th DOE Nuclear Air Cleaning Conference, CONF-820833, National Technical Information Service, Springfield, VA, pp. 414-430, 1983
 41. M.J. Kabat, "Monitoring and Removal of Gaseous Carbon-14 Species," In Proc. 15th DOE Nuclear Air Cleaning Conference, CONF-780819, National Technical Information Service, Springfield, VA, 1979
 42. R.P. Bush, G.M. Smith, and I.F. White, Nuclear Science and Technology-Carbon-14 Waste Management, EUR 8749 EN, Commission of the European Communities, Luxembourg, 1984

43. M.J. Stephenson and R.S. Eby, "Development of the Faster Process for Removing Krypton-85, Carbon-14, and Other Contaminants from the Off-Gas of Fuel Reprocessing Plants," In Proc. 14th ERDA Air Cleaning Conference, National Technical Information Service, Springfield, VA, 1976
44. M.J. Stephenson, Analysis of a Fractional Stripper, K-1895, Oak Ridge Gaseous Diffusion Plants, 1978
45. D.K. Little, R.S. Eby, J.L. Norton, J.L. Patton, R.M. Schultz, and J.M. Varagoua, "Noble Gas Removal and Concentration by Combining Fluorocarbon Absorption and Adsorption Technologies," In Proc. 17th DOE Nuclear Air Cleaning Conference, CONF-820833, National Technical Information Service, Springfield, VA. pp. 694-715, 1983
46. K.J. Notz, D.W. Holladay, C.W. Forsberg, and G.L. Haag, "Processes for the Control of $^{14}\text{CO}_2$ During Reprocessing," In Proc. International Symposium on Management of Gaseous Wastes from Nuclear Facilities, International Atomic Energy Agency, Vienna, Austria, 1980
47. R.M. Wright, J.M. Ruder, V.B. Dunn, and K.C. Hwang, Development of Design Information for Molecular Sieve Type Regenerative CO_2 Removal Systems, NASA-CR-2277, National Technical Information Service, Springfield, VA, 1973
48. D.W. Breck, Zeolite Molecular Sieves, Wiley, New York, 1974
49. M.M. Markowitz, Foote Prints, 34, 9, 1965
50. D.A. Boryta and H.J. Mass, Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop., 10(4), 489, 1971.

51. D.D. Williams and R.R. Miller, The Effect of Water Vapor on the LiOH-CO₂ Reaction, Part 1-Dynamic Isothermal System, Report No. 6937, Naval Research Laboratory, 1969
52. Handbook of Chemistry and Physics, 52nd Ed., The Chemical Rubber Co., Cleveland, PP. 13~70, 1972
53. W.F. Linke and A Seidell, Solubilities of Inorganic and Metal Organic Compounds, 4th Ed., American Chemical Society, Washington, D. C., 1958
54. A.G. Croff, An Evaluation of Options Relative to the Fixations and Disposal of ¹⁴C-Contaminated CO₂ as CaCO₃, ORNL/TM-5171, 1976
55. A.G. Evans, W.E. Prout, J.T. Buckner, and M.R. Buchner, Management of Radioactive Waste Gases from the Nuclear Fuel Cycle, Comparison of Alternatives, NUREG/CR-1546, DPST-NUREG-80-5, U.S. Nuclear Regulatory Commission, Washington, DC, Vol. 1, 1980
56. G.L. Haag, Carbon-14 Immobilization via the CO₂-Ba(OH)₂ Hydrate Gas-Solid Reaction, ORNL/TM-7693, Oak Ridge National Laboratory, 1981
57. G.L. Haag, G.C. Young, and J.W. Nehls, Jr., Pilot Unit Development of the Ba(OH)₂ · 8H₂O-CO₂ Gas-Solid Reaction for 14C Immobilization, ORNL/ TM-8433, Oak Ridge National Laboratory, 1983
58. V.S. Chew, C.H. Cheh, and R.W. Glass, and V.S. Chew, "Removal of Carbon-14 from Gaseous Stream," In Proc. 17th DOE Nuclear Air Cleaning Conference, CONF-820833, National Technical

- Information Service, Springfield, VA, pp. 400-413, 1983
59. C.H. Cheh, R.W. Glass, and V.S. Chew, "Removal of Carbon-14 from Gaseous Stream," In Proc. IAEA Seminar on the Testing and Operation of Off-Gas Cleaning Systems at Nuclear Facilities, Karlsruhe, F.R.G., IAEA-SR-72/07, International Atomic Energy Agency, Vienna, Austria, 1982
 60. D.W. Holladay and G.L. Haag, "Removal of ^{14}C -Contaminated CO_2 from Simulated LWR Fuel Reprocessing Off-Gas by Utilizing the Reaction Between CO_2 and Alkaline Hydroxides in Either Slurry or Solid Form," In Proc. 15th DOE Nuclear Air Cleaning Conference, CONF-780819, U.S. Department of Energy, pp. 548-569, 1979
 61. B.A. Kondakov, P.V. Kovtunencko, and A.A. Bundel, Russ. J. Phys. Chem., 38, pp. 99-102, 1964
 62. P.C. Schmit, Alternative Ways of Reducing C-14 Emission in HTR Fuel Reprocessing, LB/G/8102/002, Atomic Energy Research Establishment, Harwell, translated by Dr. H. H. C. McKay, 1981
 63. D.W. Holladay, Experiments with a Lime Slurry in a Stirred Tank for the Fixation of Carbon-14 Contaminated CO_2 from Simulated HTGR Fuel Reprocessing Off-Gas, ORNL/TM-5757, Oak Ridge National Laboratory, 1978
 64. K.S. Patch, R.P. Hart, and W.A. Schumacher, Analysis of Barium Hydroxide and Calcium Hydroxide Slurry Carbonation Reactors, ORNL/MIT-300, Oak Ridge National Laboratory, 1980
 65. V.A. Juvekar and M.M. Sharma, Chem. Eng. Sci., 28, 825, 1973

66. Karlsson, H.T., Klingspor, J. and Bjerle, I., "Adsorption of Hydrochloric Acid on Solid State Lime for Flue Gas Clean Up", J. Air Pollution Control Assoc., 31, pp. 1177-1180, 1981
67. K.E. Noll, et al., "Adsorption Technology for Air and Water Pollution Control", Lewis Publishers, INC., p. 23, 1992
68. V.S. Chew, C.H. Chen and R.W. Glass, "Mechanism of the $\text{CO}_2\text{-Ca(OH)}_2$ Reaction", In Proc. 17th DOE Nuclear Air Cleaning Conference, CONF-820833, National Technical Information Service, Springfield, VA. pp. 400-413, 1983
69. M. Benedict, T.H. Pigford, and H.W. Levi ; "Nuclear chemical engineering," McGraw-Hill, New York, (1981).
70. 박현수 외, "경중수로 연계 핵연료 주기 기술 개발(제1단계 타당성 연구 보고)," KAERI/RR-1244/92, 한국원자력 연구소, (1993).
71. M. Steinberg and B. Manowitz, "Recovery of product noble gases," Ind. Eng. Chem. 51, 47 (1959).
72. J.R. Merriman, J.H. Pashley, K.W. Habiger, M.J. Stephenson, and L.W. Anderson, "Concentration and collection of krypton and xenon by selective absorption in fluorocarbon solvents," In Proc. IAEA 10th Nuclear Air Cleaning Conf. 303 (1968).
73. J.R. Merriman, M.J. Stephenson. J.H. Pashley, and D.I. Dunthorn, "Removal of radioactive krypton and xenon from contaminated off-gas streams," In Proc. 11th DOE Nuclear Air Cleaning Conf. 175 (1970).
74. J.R. Merriman, M.J. Stephenson, B.E. Kanak, and D.K. Little, "Removal of noble gases by selective absorption,"

- IAEA-SM-245/53, In IAEA/NEA Symp. Proc. : Management of Gaseous Wastes from Nuclear Facilities, Vienna, 243 (1980).
75. M.J. Stephenson, J.R. Merriman, D.I. Dunthorn. and J.H. Pashley, "Experimental demonstration of the selective absorption process for krypton-xenon removal", In Proc. 12th AEC Air Cleaning Conf., 11 (1972).
 76. M.J. Stephenson, D.I. Dunthorn, W.D. Reed. and J.H. Pashley, "Absorption process for removing krypton from the off-gas of an LMFBR fuel reprocessing plant," In Proc. 13th ACE Air Cleaning Conf., 263 (1974).
 77. M.J. Stephenson and R.S. Eby, "Development of the FASTER process for removing krypton-85, carbon-14 and other contaminants from the off-gas of fuel reprocessing plants," In Proc. 14th ERDA Air Cleaning Conf., 1017(1976).
 78. D.K. Little, R.S. Eby, J.S. Norton, J.L. Patton, R.M. Schultz, and J.M. Varagona, "Noble gas removal and concentration by combining fluorocarbon absorption and adsorption technologies," In Proc. 17th DOE Nuclear Air Cleaning Conf., 694 (1982).
 79. E. Henrich, R. Hufner, F. Weirich, W. Bumiller, and A. Wolff, "Selective absorption of noble gases in freon-12 at low temperature and atmospheric pressure," In Proc. 18th DOE Nuclear Airborne Waste Management and Air Cleaning Conf., 959 (1984).
 80. E. Henrich and F. Weirich, "Development fo a cryogenic cryogenic absorption process for rare gas removal from

- reprocessing off-gas," In Proc. 20th DOE/NRC Air Cleaning Conf., 154 (1988).
81. E. Henrich and R. Hufner, "Modular design of a reprocessing plant off-gas system," *Radioactive Waste Management*, 2, 445 (1984).
 82. E. Henrich, R. von Ammon, and K. Ebert, "Krypton control alternatives," In Proc. 18th DOE Nuclear Air borne Waste Management and Air Cleaning Conf. 1004 (1984).
 83. M. Ohno, O. Ozaki, H. Sato, S. Kimura, and T. Miyauchi, "Radioactive rare gas separation using a separation cell with two kinds of membrane differing in gas permeability tendency," *J. Nuclear Sci. Technol.* 14, 589 (1977).
 84. M. Ohno, A. Kakuta, O. Ozaki, S. Kimura, and T. Miyauchi, "Effects of radiation on gas permselective membranes," *J. Nuclear Sci. Technol.* 14, 673 (1977).
 85. M. Ohno, T. Morisue, O. Ozaki, and T. Miyauchi, "Comparison of gas membrane separation cascades using conventional separation cell and two-unit separation cells," *J. Nuclear Sci. Technon.* 15, 376 (1978)
 86. M. Ohno, T. Morisue, O. Ozaki, and T. Miyauchi, "Gas separation performance of tapered cascade with membrane," *J. Nuclear Sci. Technol.* 15, 411 (1978).
 87. S.A. Stern, F.J. Onorato, and C. Libove, "The permeation of gases through hollow silicone rubber fibre: effect of fibre elasticity on gas permeability," *A.I.Ch.E.*, 23, 567 (1977).

88. S.A. Stern and S.M. Leone, "Separation of krypton and xenon by selective permeation," A.I.Ch. E., 26, 881 (1980)
89. S.A. Stern and S.C. Wang, "Permeation cascades for the separation of krypton and xenon from nuclear reactor atmospheres," A.I.Ch.E., 26, 992 (1980)
90. H. Ringel, "Experiments on Adsorptive Retention of NO_x and Krypton from Dissolver Off-Gas," 17th DOE Nuclear Air Cleaning Conference, CONF-820833, Vol 2, 664-682 (1983)
91. H. Ringel and M. Meßler, "Chromatographic Separation of Kr from Dissolver off-gas at low temperatures," 18th DOE Nuclear Airborne Waste Management and Air Cleaning Conference,
92. N. Matsuoka and N. Momoshima, "An Improved Apparatus for The Determination of Krypton-85 and Xenon-133 in an Emergency Situation," Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Articles, Vol. 120. No. 1. 21-27 (1988)
93. Charles W., "Separation of Krypton from Carbon Dioxide and Oxygen with Molecular Sieves," CONF-760822-3, (1976).
94. Shingo Matsuoka, "Stability of Krypton Fixed in Zeolite-3A and -5A," Journal of Nuclear Science and Technology, 23, 1, 29-36, (1986).
95. D. T. Pence and W. J. Paplawsky, "Noble Gas Separation from Nuclear Reactor Effluents Using Selective Adsorption with Inorganic Adsorbents," 16th DOE Nuclear Air Cleaning Conference, pp. 161-176, (1980).
96. Barrer, R. M. and B. Coughlan, "Molecular Sieves Derived from

- Clinoptilolite," Molecular Sieves, Soc. of Chem. Ind., London (1968)
97. Cardile, F. P. and Bellamy, R. P., "Calculation of Releases of Radioactive Materials in Gaseous and Liquid Effluents from Boiling Water Reactors (BWR-Cale Code)," Report NURFG-0016, Revision 1, U. S. Nuclear Regulatory Commission, Washington, D. C. (1979).
 98. Dwight W. Underhill and Dade W. Moeller, "Review of The Adsorption of Radioactive Krypton and Xenon on Activated charcoal," 16th DOE Nuclear Air Cleaning Conference, pp. 141-160, (1980).
 99. 정 성엽, "Lean Burn 엔진 배기가스내의 NO_x제거를 위한 제올라이트 촉매의 물에 대한 내구성 개선," Therories and Applications of Chem. Eng., 1997, Vol. 3, No. 2, 3453-3456.
 100. 한 연희, "천연제올라이트를 이용한 방습제개발," Therories and Applications of Chem. Eng., 1997, Vol. 3, No. 2, 1745-1748.
 101. 이 대행, "전처리된 천연제올라이트에 의한 중금속이온의 제거," Therories and Applications of Chem. Eng., 1997, Vol. 3, No. 2, 2029-2032.
 102. N. Y. Chen and F. A. Smith, "Preparation of Dealuminized Mordenite," Inorganic Chemistry, 1976, Vol. 15, No. 2, 295-297.
 103. S. Aggarwal, "Studies on simulated nuclear waste of mixed solvent type. Removal of long-lived fission products by ion-exchange and sorption", Salford Univ.(United Kingdom), Sep. 1989.

104. K. G. Anderson, "The characterization and removal of Chernobyl debris in garden soils", Risoe National Lab., Roskilde (Denmark), Jan. 1991.
105. B. Eichler, F. Zude, W. Fan, N. Trautmann and G. Herrmann, "Volatilization and Deposition of Ruthenium Oxides in a Temperature Gradient Tube", Radiochimica Acta 56, 133-140, 1992.
106. M. J. Holdoway, "The Volatilization and Deposition of Ruthenium Dioxide in relation to the FINGAL Process", AERE-R 6418, 1971.
107. J. D. Christian, "Proceeding of the American Nuclear Society and American Institute of Chemical Engineers Meeting, Aug. 5-6, 1976", Vol.1, pp 2-1~2-34, 1977.
108. A. Ortins de Bettencourt and A. Jouan, "Ruthenium Volatility during Vitrification of Fission Products", Part II, CEA-R-3663 (II), AEC-tr-7575, 1969.
109. S. J. Rimshaw and F. N. Case, "Volatility of Ruthenium, Iodine, and Technetium on Calcining Fission Product Nitrate Waste", CONF-801038-4, 1980.
110. 전관식 외7인, 경·중수로 연계핵연료주기기술 개발, KAERI/TR-757, 1996.
111. M. Kelin, C. Weyers, W. R. A. Goossens, "Volatilization and Trapping of Ruthenium in High Temperature Processes", 17th DOE Nuclear Air Conference, pp 371-380, 1982.
112. B. J. Newby, V. H. Barnes, "Volatile Ruthenium Removal from Calciner Off-gas Using Solid Sorbents", ICP-1078, July, 1978.

113. 박현수 외8인, 경·중수로 연계핵연료주기기술 개발, KAERI/RR-1469, 1994.
114. S. Komarneni, B. E. Scheetz, Inorg. Nucl. Chem., 43, 1967, 1981.
115. S. Sasaki, S. Komarneni, R. Roy, J. Am. Ceram. Soc. Bull., 62, 649, 1982.
116. 박장진, 전관식, 신진명, 김연구, 박현수, “기체상 세슘의 포집재로서 석탄회의 활용에 관한 연구(I) - 열분석기를 이용한 세슘의 포집특성 분석”, 한국폐기물학회지, 제13권, 제5호, pp.637~643, 1996.
117. IAEA Technical Report . No 201, IAEA, vienna, (1980)
118. R.C. Brasted, Comprehensive Inorganic Chemistry, Vol. III, Van Nostrand, NY (1954)
119. G. W. Keilholtz and C. J. Barton, ORNL/NSIC-4 (1965)
120. H. W. Thompson and J. W. Linnett, Trans. Faraday Soc. 32, 681 (1936)
121. L. C. Schwendiman, et al., BNWL-530 (1967)
122. R. D. Ackley and R. F. Adams ORNL/TM-2805 (9170)
123. J. Devinentis, NYO-3520-10 (1966)
124. V. R. Deitz, et. al., p. 233, CONF-760822, Vol. 1 (1977)
125. J. G. Wilhelm, et al., CONF-801038 (1981)
126. A. J. Juhola, Nato Advanced Study Institute, series, VOL. 13 (1975)
127. 이 후근 등, 특허 제 072819 호, 방사성요오드를 제거하기 위한 TEDA/KI 침착활성탄 제조방법, 1994. 4. 13 (1994)
128. 이 후근 등, 침착공정과 건조공정이 용이한 침착활성탄 제조용 유동층 건조장치와 그 운전 방법, 특허출원 제 23971 호, 출원일자 : 1994. 9. 23.

129. 이 후근 등, 가열공기로 TEDA 증기를 발생하여 유동층 흡착탑에서 TEDA 침착활성탄 제조방법과 그 장치, 국내 특허출원 제 14642 호, 출원일자 : 1995. 6. 2., 일본 특허출원 제 327609 호, 출원일자 : 1995. 12. 15., 미국 특허출원 제 08/572,700 호, 출원일자 : 1995. 12.
130. 이 후근 등, 일본 특허 제 2702904 호, 유동층을 이용한 사용된 TEDA 침착활성탄에서 TEDA 및 메칠요오드 탈착 방법과 그 장치, 1997. 10. 03., 국내 특허출원 제 14641 호, 출원일자 : 1995. 6. 2., 미국 특허출원 제 08/572,710 호, 출원일자 : 1995. 12. 14.
131. IAEA Technical Report No. 243, IAEA, Vienna (1984)
132. IAEA Technical Report No. 274, IAEA, Vienna (1987)

부록. 활성탄 필터 누출검사 장치

1. 공급사양

1.1 AIR FLOW

1.1.1 AIR FLOW CAPACITY : 0~1,733CFM

1.1.2 AIR FLOW CONTROLLER

MODEL : TTM-109-3-GN-AI

RANGE : 0~1,733CFM

INPUT : 4-20mA

CONTROL OUTPUT : 0-10V

TRANSFER OUTPUT : 4-20mA

1.1.3 AIR VELOCITY TRANSMITTER

MODEL : 640

RANGE : 0-3,000 FPM

OUTPUT : 4-20mA

1.1.4 AIR DUCT SIZE

0.857611548FT (261.4Φ)

1.1.5 AIR VOLUME

$Q = A \cdot V = 1,733\text{CFM}$

1.2 FILTER ΔP TEST

1.2.1 FILTER ΔP RANGE : 0-76.2MMH₂O

1.2.2 FILTER ΔP INDICATOR

MODEL : TRM-006-3-AI

RANGE : 0-76.2MMH₂O

INPUT : 4-20mA

TRANSFER OUTPUT : 4-20mA

1.2.3 DIFFERENTIAL PRESSURE TRANSMITTER

MODEL : 605-3

RANGE : 0-76.2MMH₂O

OUTPUT : 4-20mA

1.3 TEMP & HUMID CONTROL

1.3.1 TEMP & HUMID RANGE

TEMP : 0~100°C

HUMID : 0~100%

1.3.2 TEMP & HUMID CONTROLLER

MODEL : TTM-109-3-IN-AI

RANGE TEMP : 0~100°C

RANGE HUMID : 0~100%

CONTROL INPUT TEMP : 4-20mA

CONTROL INPUT HUMID : 4-20mA

TRANSFER OUTPUT TEMP : 4-20mA

TRANSFER OUTPUT HUMID : 4-20mA

1.4 POWER, AIR, WATER

1.4.1 MAIN POWER

AC 220V 3Φ 100AMPER

(380KWH, MAX LOAD)

1.4.2 AIR

7Kg/Cm²G

1.4.3 WATER

25 ℓ / HR 0.3Kg/Cm²G ~3Kg/Cm²G

1.5 AIR HEATER

MODEL : "U" TYPE TUBE HEATER

CAPACITY : 3Φ 220V 20KWH

MAT'L : SUS TUBE + Ni-Cr WIRE

Q'TY : 12EA (220V 1,667W)

1.6 STEAM BOILER

MODEL : SS-15

CAPACITY : 3Φ 220V 15KWH 24Kg/HR

2. 운전방법

2.1 풍량조절

TYPE-I 필터를 시험할 수 있는 유량을 공급하기 위하여 인버터로 운전한다.

자동으로 운전하기 위해서는 SWITCH를 "AUTO" 로 전환하고 수동으로 조절하기 위해서는 "MAN"으로 전환하여 사용한다.

기체의 유량은 풍속트랜스미터에서 검지하여 풍량조절계에서 지시되고 제어한다.

2.2 온도조절

온도를 조절하기 위해서는 장치내에 설치된 히터에 의해 유입되는 공기를 가열하고 장치에 셋팅된 온도 트랜스미터에 의하여 온도를 검지하여 온도조절계의 지시에 의하여 온도를 제어한다.

2.3 습도조절

습도를 조절하기 위해서 설치된 스팀보일러에서 발생된 증기를 시험 덕트내에 균일하게 분산시켜 장치에 셋팅된 습도 트랜스미터에 의하여 습도를 검지하여 습도조절계의 지시에 의하여 습도를 제어한다.

2.4 필터의 조임과 풀림

CLAMPING 스위치를 "CLOSE"로 셋팅하면 에어실린더가 이동하여 필터를 고정하고 "OPEN"으로 셋팅하면 실린더가 후진하여 필터를 해체시킨다.

에어압력 조절기로 조임 압력을 조절하여 기체의 누설을 방지하여야 한다.

2.5 안전장치

공기의 흐름이 없을때는 공기가열 히터가 과열되어 히터가 손상 받을 수 있고 화재의 위험도 있다.

이러한 상황을 방지하기 위하여 송풍기가 운전되지 않으면 공기가 열히터, 스팀보일러의 운전이 정지되고, 과열방지용 온도 검지센서와 온도조절계에 의해서도 장치의 과열을 방지한다.

스팀보일러는 급수장치와 연결하고 운전시 급수밸브는 항상 "OPEN" 위치에 놓여야 한다.

급수밸브를 "CLOSE"에 위치하면 급수펌프의 과열로 인한 고장의 원인이 된다.

3. 운전지시서

3.1 운전 전 확인 단계

3.1.1 1차 전원(AC 220V 3Φ)을 확인한다.

3.1.2 스팀보일러 급수밸브의 열림 위치를 확인한다.

3.1.3 콤퓨레셔의 밸브가 열려 있는지 확인한다.

3.1.4 과열 온도조절계의 눈금을 확인한다. ($100^{\circ}\text{C} \pm 20\%$)

3.2 운전단계

3.2.1 장치의 MAIN SWICH를 “ON”하고, “전압계”와 “전류계”를 확인한다. 이 때 전압은 $220\text{V} \pm 10\%$ 이내에 있어야 하고 전류는 “0”을 지시하여야 한다.

3.2.2 AIR FLOW의 인버터 “RUN”스위치를 눌러 송풍기를 가동시켜 정격 유량이 흐를 때까지 WARM-UP 한다.

3.2.3 정격 유량이 유지되면 온도, 습도 조절용 스위치를 “ON”한다.

3.2.4 온도, 습도가 안정되면 TEST FILTER를 장착하고 FILTER의 시험을 행한다.

3.3 정지 단계

3.3.1 온도, 습도 스위치를 “OFF”하고 10분간 유지하여 충분히 냉각시킨다.

3.3.2 10분 후 인버터를 “STOP”하고 POWER 스위치를 “OFF”한다.

4. 주의 사항

5.1 장치는 항상 청결을 유지하고 정기적인 점검을 하여야 한다.

5.2 장치의 사용 설명서를 충분히 숙지하여야 한다.

5. 제작도면

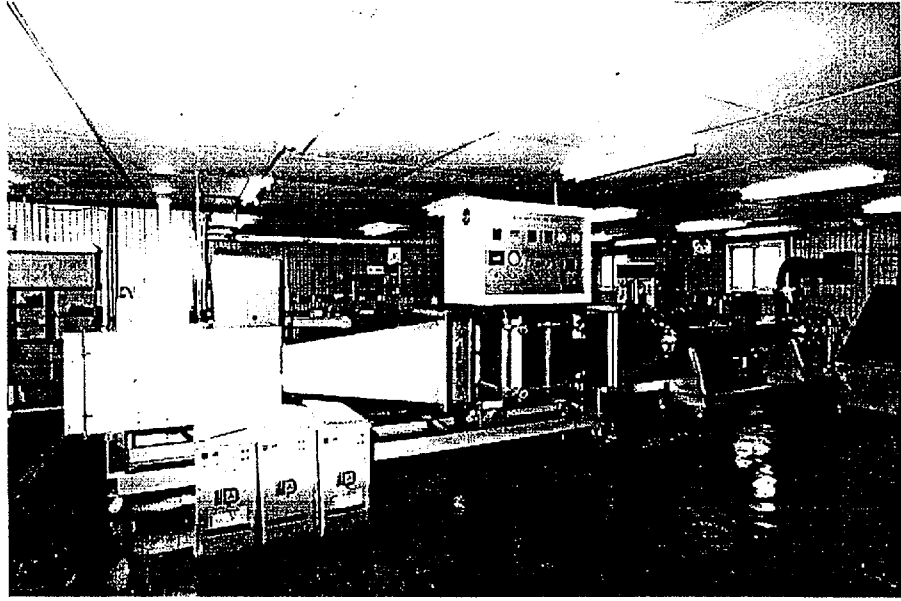


사진 1 활성탄 필터 카트리지 성능검사 장치.

서 지 정 보 양 식

| | | | |
|---------------------------------|--|---------|--------------|
| 수행기관보고서번호 | 위탁기관보고서번호 | 표준보고서번호 | INIS 주제코드 |
| KAERI/RR-1832/97 | | | |
| 제목/부제 | 핵연료주기 폐기물 재활용 기술개발 - 배기체 처리기술개발 | | |
| 연구책임자 및 부서명 (TR, AR인 경우 주저자) | 오 원진, 핵연료주기 폐기물 처리기술개발팀 | | |
| 연구자 및 부서명 | 이 후근, 박 근일, 조 일훈, 이 기원, 최 병선, 정 명수 (핵연료주기 폐기물 재활용 기술개발 분야) | | |
| 출판지 | 대전 | 발행기관 | 한국원자력연구소 |
| 페이지 | 155 p. | 도표 | 있음(○), 없음() |
| 참고사항 | | 발행년 | 1998. 8. |
| 비밀여부 | 공개(○), 대외비(), _ 급비밀 | 보고서종류 | 연구보고서 |
| 연구위탁기관 | 과학기술부 | 계약번호 | |
| 초록 (15-20줄내외) | <p>핵연료주기 공정으로부터 발생하는 불활성기체 및 준휘발성기체에 대한 처리기술을 분석하고 공정의 단순성 및 처분 안전성을 바탕으로 적절한 공정을 선정하였다. 기술분석을 근거로 방사성요오드 제거용 AgX(13X에 은침착), AgS(실리카겔에 은침착)의 실험실적으로 제조하여 80 ~ 300℃ 온도범위에서 메틸요오드 흡착성능을 평가하고 활성탄의 성능과 비교하였다. 또한 Soda lime 및 활성탄, 13X에 의한 CO₂ 제거성능을 평가하고 상대습도의 영향을 고찰하였으며, 글패각을 이용하여 CO₂ 제거용 구형 및 입상 Ca(OH)₂ 반응물질 제조를 위한 기초 특성분석을 수행하였다. 천연 및 합성제올라이트, 활성탄을 이용하여 고농도에서 Kr 흡착성능을 비교하였으며 표면개질한 천연제올라이트의 수분흡착 영향을 평가하였다. 또한 원자력시설에서 방사성 유기요오드 흡착제거용 TEDA/KI 침착활성탄을 탈착공정과 재침착공정을 통하여 재활용하기 위한 기초실험을 수행하였다.</p> | | |
| 주제명키워드 (10단어내외) | 핵연료주기공정, 기체처리, 방사성요오드, 은침착, Soda lime, CO ₂ 제올라이트, Kr, 침착활성탄, 재활용 | | |

| BIBLIOGRAPHIC INFORMATION SHEET | | | | | |
|--------------------------------------|---|---|----------------|---------------------|-------------------|
| Performing Org. Report No. | | Sponsoring Org. Report No. | | Standard Report No. | INIS Subject Code |
| KAERI/RR-1832/97 | | | | | |
| Title/ Subtitle | | Development of the Reuse Technology for Radioactive Waste from Nuclear Fuel Cycle - Development of the Off-gas Treatment Technology | | | |
| Project Manager and Department | | Won Zin Oh (Division of the Technology Development for Radioactive Waste Treatment) | | | |
| Researcher and Department | | Researcher : H. K. Lee, G. I. Park, I. H. Cho, B. S. Choi K. W. Lee, M. S. Jeong (Department of Reuse Technology Development for Radioactive Waste from Nuclear Fuel Cycle) | | | |
| Publication Place | Taejon | Publisher | KAERI | Publication Date | 1998. 08. |
| Page | 155 p. | Ill. & Tab. | Yes(○), No () | Size | 26 Cm. |
| Note | | | | | |
| Classified | Open(○), Restricted (), ___ Class Document | | Report Type | Research Report | |
| Sponsoring Org. | | | Contract No. | | |
| Abstract (15-20 Lines) | | <p>Treatment technologies for noble gases and semi-volatile gases generated from nuclear fuel cycle process were evaluated, and the optimal process was selected based on process simplicity and safety of disposal. Evaluation of the adsorption capacity of methyl iodine on AgX (silver-impregnated zeolite) and AgS (silver-impregnated silica gel) at the temperature of 80~300°C was carried out, and adsorption performances of AgX and AgS were compared with that of activated carbon. CO₂ removal capacity using soda lime, activated carbon and 13X was investigated, and effect of relative humidity was identified. A preparation method of granular calcium hydroxide as a CO₂ removal sorbent using oyster-shells was characterized. This study involves the comparison of the adsorption capacities of Kr on natural or synthetic zeolites and activated carbon at high concentration and an analysis of humidity effect on water adsorption of natural-zeolite. It also was carried out that performance tests for reuse of activated carbon through desorption and re-impregnation process of TEDA/KI-impregnated carbon as a removal sorbent for organic radioiodines.</p> | | | |
| Subject Keywords (About 10 words) | | Nuclear fuel cycle, gas treatment, Radioactive iodine, Silver impregnation, Soda lime, CO ₂ , Zeolite, Kr, Impregnated activated carbon | | | |

핵연료주기 폐기물 재활용기술개발
배기체 처리기술 개발

1998年 9月 日 印刷

1998年 9月 日 發行

發行人 金 聖 年

發行處 韓國 原子力 研究所

大田廣域市 儒城區 德津洞 150

印刷所 大田·忠南印刷工業協同組合

믿는마음 지킨약속 다져지는 신뢰사회

주 의

1. 이 보고서는 과학기술처에서 시행한 원자력연구개발사업의 연구보고서입니다.
2. 이 보고서 내용을 발표할 때에는 반드시 과학기술처에서 시행한 원자력연구개발사업의 연구결과임을 밝혀야 합니다.
3. 국가과학기술 기밀유지에 필요한 내용은 대외적으로 발표 또는 공개 하여서는 아니됩니다.