

KAERI/AR-667/2003

기술 현황 분석 보고서

크립톤 및 크세논 처리기술

A State of the Art Report on the Treatment
Technology of Kr/Xe

KAERI

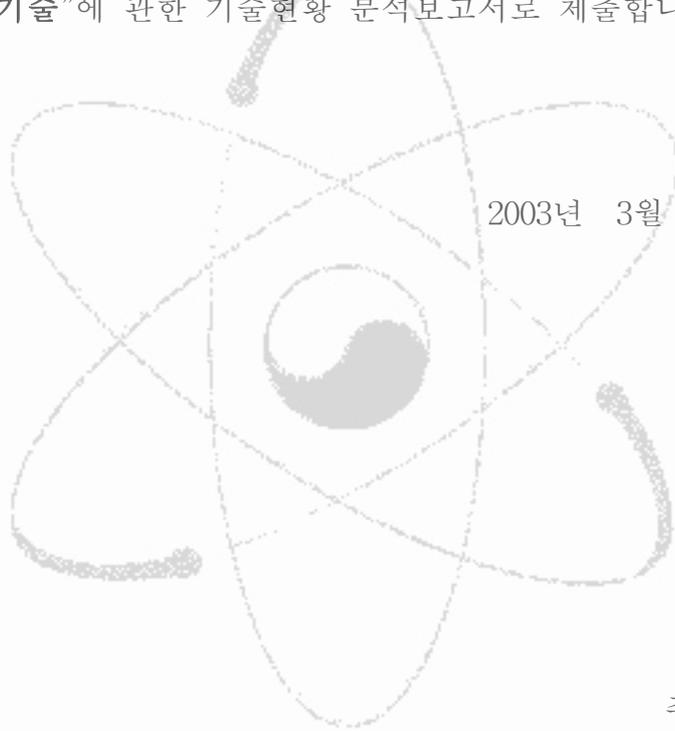
한국원자력연구소

제 출 문

한국원자력연구소 소장 귀하

본 보고서를 “건식공정 고방사성 핵물질 처리기술개발”과제의 “크립톤 및 크세논 처리기술”에 관한 기술현황 분석보고서로 제출합니다.

2003년 3월 일



주저자 : 신진명
공저자 : 박장진
양명승
주소영
신설우

요 약 문

가압경수로 사용후핵연료를 이용한 건식공정 핵연료 제조공정 중 산화·환원 단계에서 불활성 기체인 크립톤 및 크세논이 발생된다. 크립톤 및 크세논의 발생량은 온도에 매우 민감하여 고온일수록 많이 방출되며 연소도가 증가할수록, 그리고 초기 기공도가 낮을수록 핵분열기체의 방출량이 증가하게 된다. 건식공정 핵연료 제조공정 중 산화·환원공정에서 발생하는 기체상 폐기물의 방사능 분포 중 크립톤이 차지하는 비율은 약 90~95% 정도로 대부분을 차지하고 있다. 따라서 크립톤의 특성, 처리방법 및 처분방법 등을 파악하는 것이 필요하다.

본 보고서에서는 다양한 사용후핵연료 이용시설에서 발생하는 배기체 중 불활성기체인 크립톤과 크세논에 대하여 이들의 특성, 처리방법, 처분방법에 대해서 기술현황을 분석하였다. 또한 크립톤 제거 매질의 효율, 안정성, 재활용 기술 그리고 경쟁성을 고려하여 DUPIC 배기체 처리공정에 적합한 처리 기술을 조사하였다.

SUMMARY

Krypton and xenon as inert gases were generated from OREOX process during the DUPIC manufacturing process. Krypton and xenon were very sensitive to temperature. The release of krypton and xenon from spent fuel were increased with the increase of temperature and burn up, and with the decrease of initial porosity. The distribution radioactivity of gaseous waste generated from OREOX process is mainly attributed to krypton regardless of burnup and cooling time. Also, the radioactivity contribution of krypton is from 90 to 95% regardless of burnup and cooling time. Hence it is needed to understand the characteristics, treatment and disposal methods of krypton.

This state-of-the-art-report describes characteristics, various treatment technologies, and disposal methods for krypton and xenon. This report also discusses the removal efficiency, safety, recycle and competitiveness of zeolite applicable to the off gas treatment system for DUPIC process.

목 차

제 1 장 서 론	1
제 2 장 본 론	4
제1절 불활성기체(Kr/Xe)의 특성	4
1. 불활성기체의 발생	4
2. 물리화학적 특성	8
3. 불활성기체의 발생량	11
4. 방사학적 영향	13
5. 인체에 대한 독성	15
제2절 Kr/Xe 회수·분리 기술	18
1. 저온증류/정류(cryogenic distillation/rectification)법	18
2. 용매흡수(Solvent absorption)법	23
3. 고체매질 흡착(adsorption on solids)	25
4. 막투과법(Permeation through membrane)	27
제3절 Kr/Xe 처분기술	29
1. 지층처분기술	29
가. 불활성기체의 주입	29
나. 고체에 포유	29
2. 해양처분기술	30
제4절 Kr/Xe 흡착처리 기술	31
1. 흡착이론	31
2. 흡착매질	33
가. 활성탄(Activated Carbon)	35
나. 제올라이트(zeolite)	36

제 3 장 결 론58

참 고 문 헌59

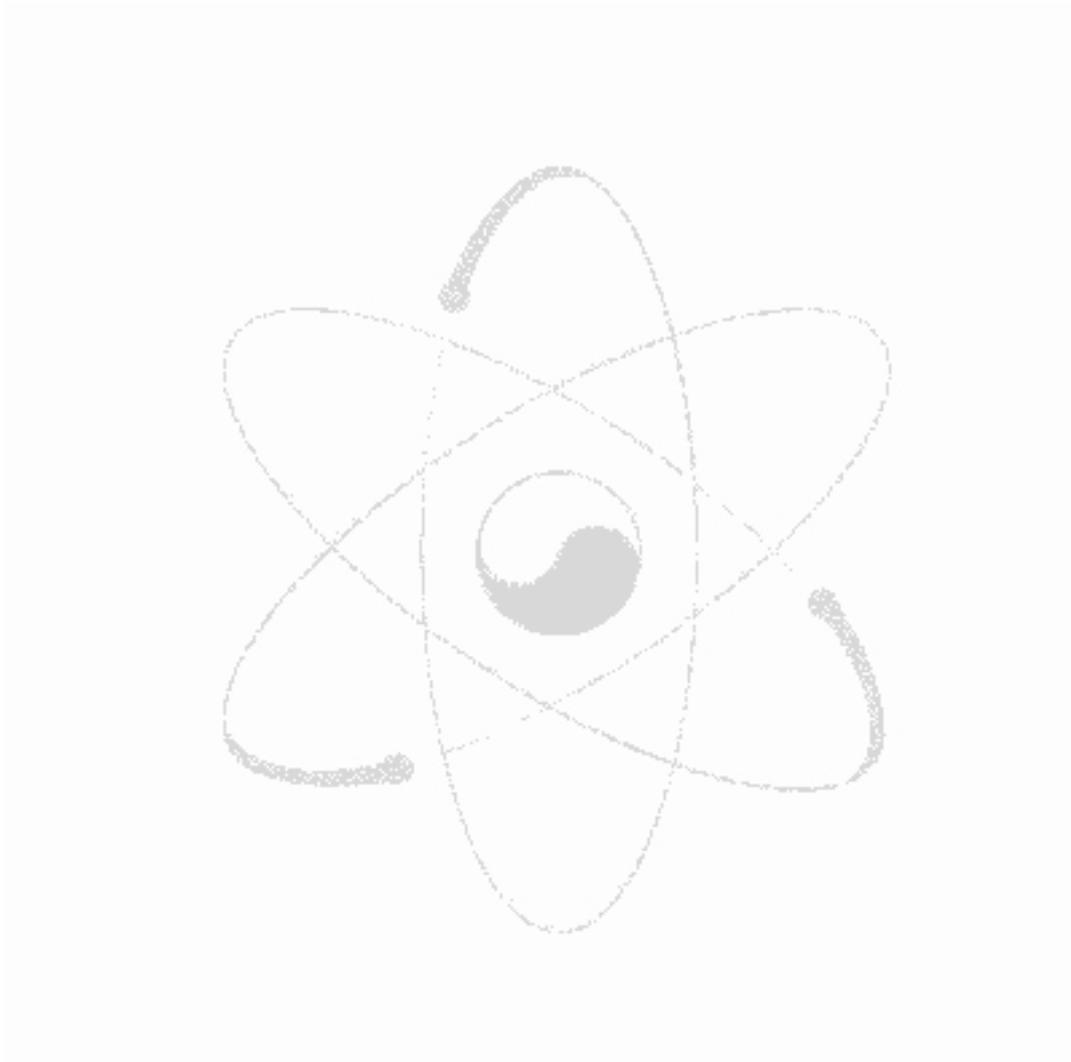


표 목 차

Table 1. Maximum values for fractional release of xenon and krypton during reactor operation of UO ₂ fuel in LWRs at several burnup and temperature	5
Table 2. Radioactivity and distribution of each element in spent PWR fuels	6
Table 3. Expected release rate of fission products during OREOX and sintering process	7
Table 4. Physical properties of krypton and xenon	8
Table 5. The krypton's isotopes	9
Table 6. The xenon's isotopes	10
Table 7. Long-lived radioactive inert gas products	11
Table 8. Gaseous wastes in DUPIC process	12
Table 9. Gaseous discharges from fuel reprocessing facilities	13
Table 10. Kr-85 concentration in tissues and radiation dose estimates for rats exposed chronically to atmospheres containing $3 \times 10^{-3} \mu\text{Ci } ^{85}\text{Kr/mL}$	17
Table 11. Cryogenic distillation/rectification process data	22
Table 12. Solvent absorption process data	24
Table 13. Adsorption process data	26
Table 14. Comparison of characteristics of Kr recovery process	28
Table 15. The characteristics of adsorbents	35
Table 16. 분자크기와 제올라이트 공경크기에 따른 흡착 가능한 분자	40
Table 17. 주요 합성제올라이트 흡착제의 특성	41
Table 18. Purification processes with zeolite adsorbents	42

Table 19. Krypton dynamic adsorption capacity, cc STP /g	44
Table 20. Solid adsorbents studied	47
Table 21. Annual volumes of material used to immobilize Kr-85 for a 2000 MTHM per year reprocessing plant	48
Table 22. Processing and storage parameters for encapsulating krypton in zeolite and porous glass	49
Table 23. Experimental results	50
Table 24. Fixation of Kr and Xe in zeolite CaA(CaO/Al ₂ O ₃ = 0.79) at 650°C	56
Table 25. Gas release from encapsulation of Xe in vitrified zeolites exposed to liquid water at 25°C	57

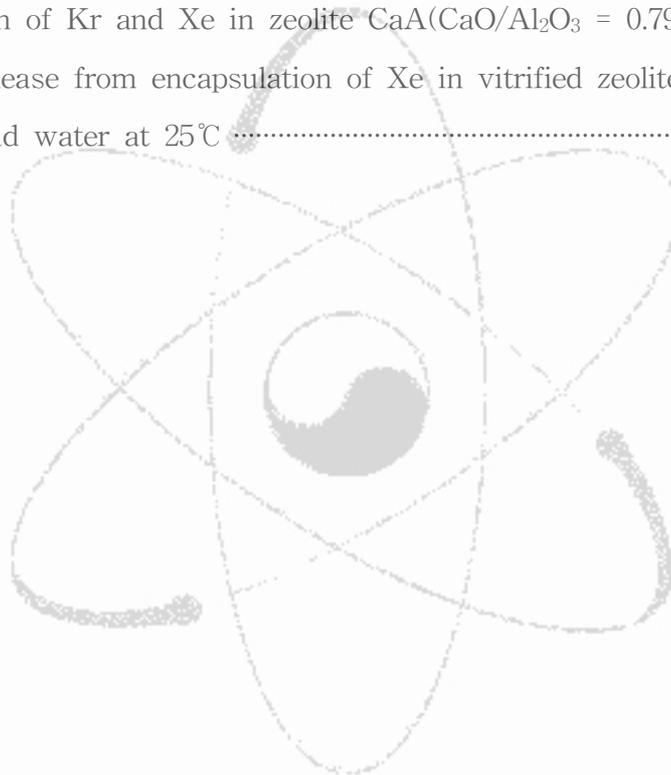


그림 목 차

Fig. 1. The distribution of gaseous waste generated from OREOX process according to burnup and cooling time of spent PWR fuel.	7
Fig. 2. Tokai 재처리시설의 폐기물처리 흐름도.	15
Fig. 3. Schematic diagram of removal strategies for Kr-85 arising from reprocessing.	19
Fig. 4. The removal system of krypton and xenon.	20
Fig. 5. 흡착층의 단면도.	32
Fig. 6. 흡착제의 기공크기 분포.	34
Fig. 7. 전형적인 제올라이트 골격의 구조.	37
Fig. 8. Kr enrichment system.	45
Fig. 9. Schematic diagram of experimental apparatus.	51
Fig. 10. Adsorption isotherms on zeolite 13X molecular sieves.	52
Fig. 11. Adsorption isotherms on silica gel.	53
Fig. 12. Schematic flow sheet for noble gas separation with the use of selective inorganic adsorbents.	55

제 1 장 서 론

삶의 질이 높아짐에 따라 에너지에 대한 소비 또한 급속히 증가하고 있으며 이에 따라 요구되는 전력 또한 증가하고 있다. 기후변화협약과 관련되어 한계성이 보이는 기존 화석에너지를 대체하여 경제성이 있는 원자력에너지 기술은 필수 불가결한 과제이며, 더욱이 후행핵연료주기기술은 첨단기술이기 때문에 원자력 선진국에서도 기술이전을 기피하고 있어 기술자립이 시급한 실정이며, 지속적인 원자로의 증설은 이에 대한 많은 기술력을 개발·보완하여야만 당위성을 부여하고 있다.

현재, 한국에서는 총 발전량의 50% 정도의 전력을 원자력에 의존하고 있으며 이에 따른 매년 많은 양의 사용후핵연료를 배출됨에 따라 각종 방사성폐기물이 배출되고 있는 실정이다.

원자력 발전시 발생하는 사용후핵연료의 안전한 처리는 원자력의 지속적인 증가와 더불어 해결해야 할 문제이며, 현재 진행되고 있는 DUPIC핵연료주기기술은 사용후핵연료를 핵비확산성 특성을 갖는 건식공정을 통해 재활용하는 기술로 독창적인 핵연료 주기기술이다. 경수로 원자로에서 연소 후 방출된 사용후핵연료에는 약 1.5%의 핵분열성 물질이 잔존하고 있어 0.71% U-235를 함유하는 천연 우라늄을 원료로 사용하는 중수로 원자로에서 재사용이 가능하다. 이러한 개념으로부터 출발한 DUPIC(Direct Use of Spent PWR Fuel In CANDU reactor) 핵연료 주기 기술 개발은 경수로 사용후핵연료를 직접 재가공하여 중수로 원자로에 다시 사용하고자 하는 자원 재활용 개념의 기술이다. 현재 DUPIC 핵연료 주기기술을 개발하기 위해 실제 사용후핵연료를 이용하여 1999년 4월부터 핫셀에서 DUPIC 핵연료를 제조하고 있다.

DUPIC 핵연료제조공정은 사용후 경수로핵연료의 탈피복, 산화·환원 및 소결과정을 거치게 된다. 경수로 사용후핵연료 분말의 소결성이 우수한 UO_2 분말을 제조하기 위하여 산화·환원공정(OREOX : Oxidation/ REDuction of OXide fuel)을 거치게 된다. 3회의 산화·환원 공정 동안 UO_2 는 약 32%의 부피가 증가된 U_3O_8 로 산화되고 다시 UO_2 로의 환원 과정이 반복되면서 미세 분말화가 이루어진다. 산화단계 주요 특성은 $500^{\circ}C$, 5.5 L/min 유량의 공기분위기하에서 운전이 진행된다. 반면에

환원에서는 700℃, 13 L/min 유량의 4%-H₂/Ar 분위기하에서 진행된다. 제조된 압분체를 고밀화 시켜 단위체적당 가능한 많은 양의 핵분열물질이 포함된 소결체를 제조하기 위하여 소결과정은 4%-H₂/Ar 분위기, 1700℃하에서 수행된다.

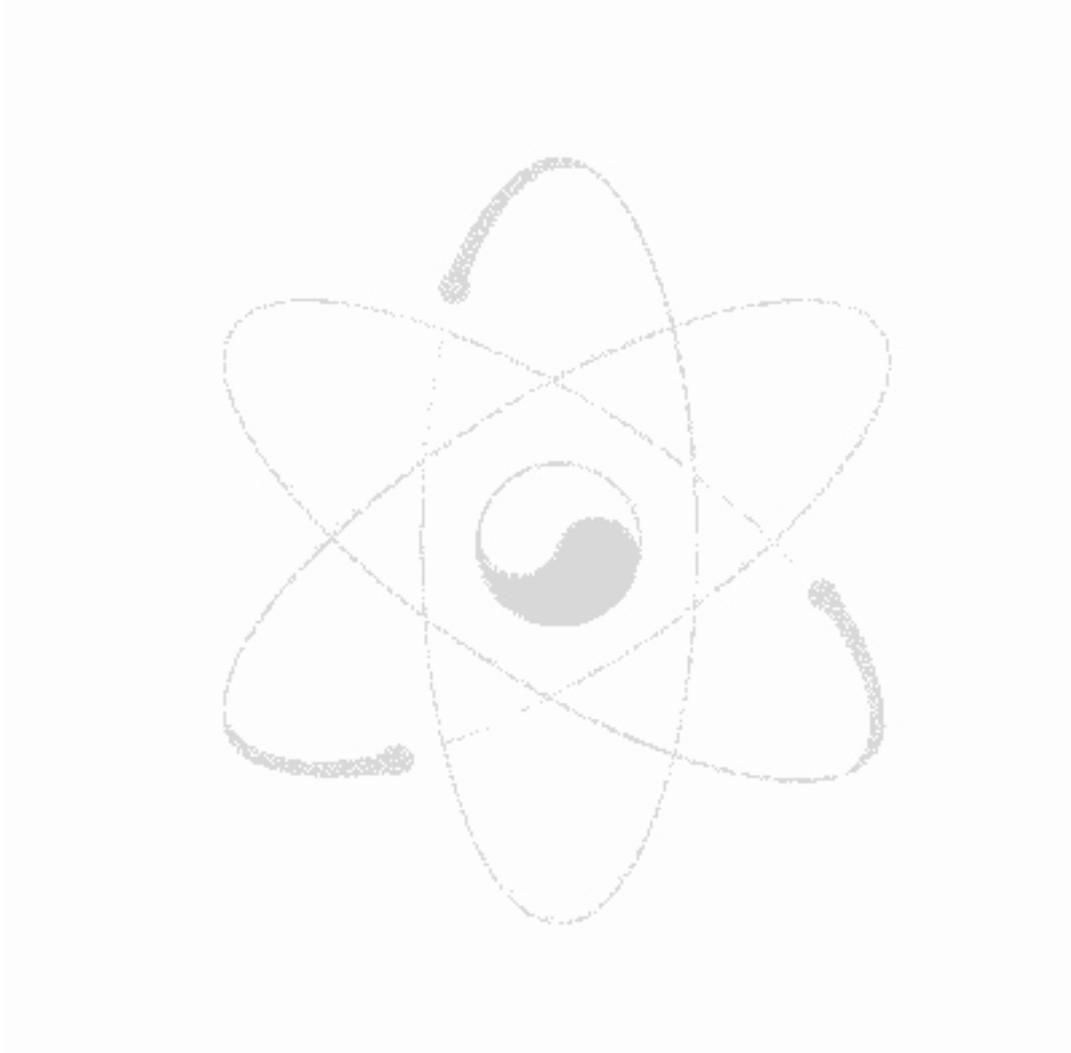
따라서 고온조건하에서 DUPIC 핵연료제조공정시 핵연료로부터 휘발성 및 준휘발성 핵분열 및 핵분열생성물 기체폐기물들이 발생하여 배기처리설비 및 핫셀의 환기설비를 통하여 외부로 방출된다. 방출되는 방사능 물질의 양과 특성은 원소의 종류에 따라 서로 다르다. 현재 DUPIC 핵연료 제조설비에는 각 과정의 특성에 맞는 방사성폐기물 처리공정 장치가 설치되어 운전되고 있다.

원자력시설에서 발생하는 배기체를 대기로 방출하기 전에 허용농도 이하로 감소시키기 위하여 각 공정에서 생성되는 핵종의 양, 배기체로 방출되는 누출율을 파악하고 그리고 이를 효율적으로 제거하기 위한 적절한 기술을 선정하여 적용하기 위해서는 제거효율, 재활용성, 처분안정성 등을 고려하여 가장 경제성이 있는 처리기술을 개발하는 것이 필요하다.

사용후핵연료를 재활용하는 공정에서 발생하는 기체폐기물은 핵연료봉내에서 발생되어 그대로 피복관내에 존재하는 폐기물이므로 원자력발전소에서는 피복관의 결함을 통해서만 외부로 발생된다 이에 반해, 재활용 공정에서는 핵연료봉을 절단하게 되므로 거의 전량이 그대로 발생되게 된다. 이들 기체폐기물 중 Kr, Xe 같은 불활성기체는 가압경수로형 원자력발전소의 운영과정에서는 거의 발생되지 않으므로 무시되고 있으나 사용후핵연료를 재활용하는 과정에서는 그 발생량과 방사능을 고려하면 필수적으로 관리해야 할 핵종이다. 이에 따라 불활성기체 처리기술에 대해 원자력 선진국에서 이루어진 기술개발의 추이 및 연구동향을 정리, 분석하고자 하였고 이를 통해 우리나라 현 실정에 가장 적합한 기술개발의 방향을 제시하고자 한다.

Kr과 Xe 등과 같은 불활성기체를 배기체의 흐름에서 분리 및 회수하기 위해 현재까지 개발되었거나 개발중인 대부분의 공정은 물리화학적 기본원리를 이용한 것들이다. 전처리 공정에 따라 약간 차이가 나고, 보다 우수한 분리효과를 얻기위해 대부분의 공정에서 저온을 사용하기도 하지만, 크게 저온증류/정류법, 흡수법, 흡착법, 그리고 선택투과법 등으로 분류할 수 있다. 특히 Kr이나 Xe과 같은 기체에 대해서는 저온증류법, 또는 고체고정화법, 준휘발성기체는 포집할 수 있는 고체물질과 반응하여 처리하는 방법등이 개발되거나 연구중에 있다.

본 기술현황분석보고서는 다양한 사용후핵연료 이용시설에서 발생하는 배기체중 불활성기체인 Kr과 Xe에 대해 현재까지 개발된 배기체 처리에 대한 각 단위기술에 대해서 기술현황을 분석하고 또한 처리에 적합한 처리매질의 개발 그리고 배기체의 처리기술의 안정성, 매질의 안정성, 재활용 기술 그리고 경쟁성을 고려하여 최적의 처리기술을 정하여 차후 배기체처리기술의 연구개발의 지표로 활용하고자 하였다.



제 2 장 본 론

제 1 절 불활성기체(Kr/Xe)의 특성

1. 불활성기체의 발생

원자력발전소의 핵연료피복관내 생성된 불활성기체의 방출은 피복관의 결함이나 누수, 방사능조절을 위한 기체 탈기(gaseous stripping)에 의해 원자의 형태로 외부로 배출되며 기체폐기물 수집 및 처리계통을 통하여 대기로 방출되는 양은 전체 배출되는 양의 1% 미만이다.

사용후핵연료의 재활용공정에서 발생하는 기체폐기물은 핵연료봉내에서 발생되어 그대로 피복관내에 존재하기 때문에 실제로 피복관의 결함을 통해서만 외부로 유출되어지나 재활용공정시에는 핵연료봉의 절단에 의해 배출되어진다.

기체폐기물중 Kr, Xe 같은 불활성기체의 경우 핵분열기체로 핵연료내에 고용되지 못한 상태로 핵연료 matrix내에 분포하고 있으며, 연소도에 따라 핵분열기체가 증가하게 되면 핵분열과편의 이동 궤적 및 전위주위를 따라 발생된 결정 내부 기포와 결정립계에 분포한 기포를 만들게 되고, 이어서 핵연료에서 방출되어 핵연료와 피복관 사이 및 plenum에 존재하기 된다. 방출량은 온도에 매우 민감하여 고온일수록 많이 방출되며 연소도가 증가할수록, 그리고 초기 기공도가 낮을수록 핵분열기체의 방출량이 증가하게 된다.

우라늄 원소가 중성자를 받아 핵분열을 함으로 생성되는 Kr, Xe 등과 같은 불활성기체는 전체 생성되는 기체의 약 10% 정도를 차지하며, 그 중에서 Xe의 양이 90% 정도인 것으로 알려져 있다[1,2].

사용후핵연료를 재활용하는 과정에서 발생하는 Kr과 Xe은 발생량과 방사능 때문에 관리해야 할 핵종으로 분류되고 있으며, 일반적으로 조사 단계의 연소도 및 온도가 증가할수록 많으며 Table 1에 경수로에서 연소도와 온도에 따라 예상되는 최대 발생량을 보여주고 있다. Table 2에 ORIGEN II code를 이용하여 연소도는

34,770 MWD/MTU 및 44,000 MWD/MTU 이고 냉각기간은 13 년인 사용후핵 연료를 1 kg UO₂ 기준으로 핵종별 방사능 분포 및 반감기를 나타내었다. Table 3은 OREOX 공정과 sintering 공정중에 발생하는 fission products 예상 발생량을 제시하였다[3,4].

Table 1. Maximum values for fractional release of xenon and krypton during reactor operation of UO₂ fuel in LWRs at several burnup and temperature

Volume average temperature(°C)	Burnup(MWd/MTU)	Fractional release
1000(12kW/ft)	20,000	0.12
	25,000	0.15
	30,000	0.20
	35,000	0.30
	40,000	0.42
	45,000	0.55
1400(16kW/ft)	20,000	0.35
	25,000	0.40
	30,000	0.50
	35,000	0.55
	40,000	0.65
	45,000	0.75
<1000 and with centerline less than 1250	20,000	0.0025
	25,000	0.0050
	30,000	0.010
	35,000	0.015
	40,000	0.030
	45,000	0.060

Table 2. Radioactivity and distribution of each element in spent PWR fuels

	34,770 MWD/MTU		44,000 MWD/MTU		Half-life
	Radioactivity Ci	Radioactivity %	Radioactivity Ci	Radioactivity %	
H	3.52E-01	0.11	4.28E-01	0.11	H-3 : 12.32 yr
Co	2.57E-02	0.01	3.23E-02	0.01	Co-60 : 5.27 yr
Kr	3.60E+00	1.14	4.45E+00	1.13	Kr-85 : 10.76 yr
Sr	4.86E+01	15.36	5.97E+01	15.21	Sr-90 : 28.0 yr
Y	4.86E+01	15.37	5.97E+01	15.21	Y-90 : 64.5 hr
Ru	5.69E-02	0.02	7.88E-02	0.02	Ru-106 : 1.0 yr
Rh	5.69E-02	0.02	7.89E-02	0.02	Rh-106 : 30 sec
Cd	2.73E-02	0.01	3.86E-02	0.01	Cd-109 : 453 d Cd-113m:9E+15 yr
Sb	4.64E-01	0.15	6.06E-01	0.15	Sb-125 : 2.6 yr
Te	1.13E-01	0.04	1.48E-01	0.04	Te-125m : 57.40 d
Cs	7.23E+01	22.84	9.22E+01	23.50	Cs-134 : 2.1 yr Cs-137 : 30 yr
Ba	6.67E+01	21.06	8.45E+01	21.51	Ba-137m : 2.6 min
Pm	3.51E+00	1.11	3.62E+00	0.92	Pm-147 : 2.65 yr
Sm	3.01E+01	0.09	3.45E-01	0.09	Sm-151 : 90 yr
Eu	4.00E+00	1.26	6.01E+00	1.53	Eu-154 : 8.6 yr Eu-155 : 4.9 yr
Np	1.88E-02	0.01	3.33E-02	0.01	Np-239 : 2.35 d
Pu	6.44E+01	20.34	7.49E+01	19.07	Pu-239 : 2.4E+4 yr Pu-240 : 6.6E+3 yr
Am	1.95E+00	0.62	2.20E+00	0.56	Am-241 : 458 yr
Cm	1.46E+00	0.46	3.52E+00	0.90	Cm-242 : 163 d
Total	3.17E+02	100.00	3.93E+02	100.00	

Table 3. Expected release rate of fission products during OREOX and sintering process

Elements (Release rate, %)	H	Kr	I	Ru	Cs	Tc	Cd	Se	Sb	Rb	Te	C	Ag
OREOX	100	100	40	2	0	10	-	10	-	0	10	100	10
Sintering	-	-	60	-	99	-	100	90	100	99	90	-	-

Table 3의 예상 누출율을 고려하여 연소도 및 냉각기간 변화에 따른 기체상 폐기물의 조성을 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1에 제시된 것처럼 크립톤의 경우 OREOX 공정에서 연소도 및 냉각기간 변화에 상관없이 전체 방사선량 중 차지하는 비율이 90%에서 95% 사이로 대부분을 부분을 차지하고 있다.

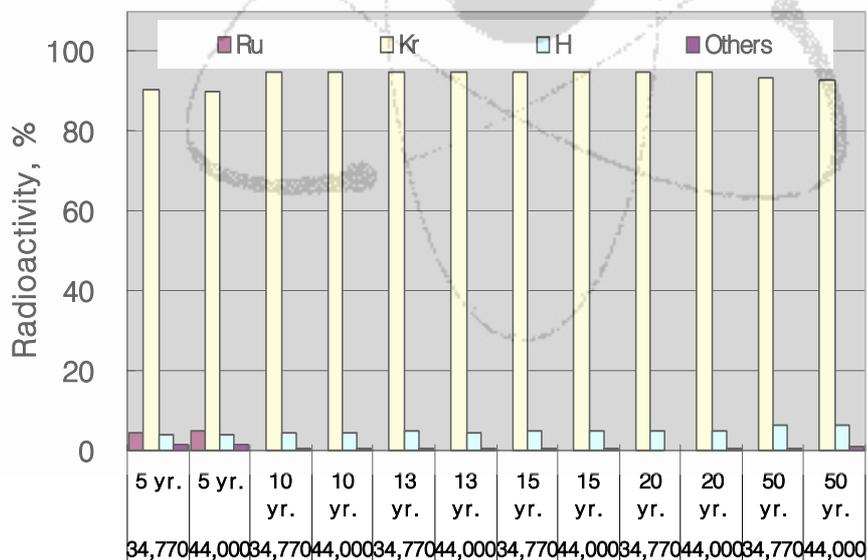


Fig. 1. The distribution of gaseous waste generated from OREOX process according to burnup and cooling time of spent PWR fuel.

2. 물리화학적 특성

핵반응기내 U-235의 핵분열은 불활성가스인 Kr과 Xe을 포함하는 많은 여러 가지의 동위원소를 생성한다. 이들 기체는 연료내 존재하고 있다가 연료의 재처리 과정에서 대기로 배출된다. 대부분의 Kr과 Xe의 동위원소는 안정적이거나 안정한 종류로 빠르게 붕괴된다. 가장 긴 장수명 방사성 핵종은 Kr-85로 반감기가 10.7년이며, Xe-133의 반감기는 5.3일이다.

Xe-133의 경우 배출 후 몇 개월간의 냉각기간 동안에 미미한 수준까지 붕괴되지만, Kr-85의 경우 반감기가 Xe-133에 비해 매우 길며 그것의 농도 또한 재처리공정중 기체상의 방사성 배기체의 대부분을 차지한다고 설명할 수 있다. 조사된 U-235 연료에 대한 불활성기체인 Kr과 Xe의 물리적인 특성을 Table 4에 나타내었고, 각각의 동위원소를 Table 5와 Table 6에 나타내었다[3,5].

Table 4. Physical properties of krypton and xenon

Property	Unit	Kr	Xe
Critical temperature at 760 torr	°C	-63.75	16.59
Critical pressure	atm	56.0	60.2
Boiling point	°C	-153.40	-108.12
melting point	°C	-156	-112
Density at boiling point	kg/L	1.5465	1.9959
Density at STP	kg/m ³	3.744	5.896
Heat of vaporization	kcal/kg	25.8	23.7
	kcal/m ³	96.59	139.74
Heat conductivity	W/cm K	95.1	55.5
Amounts in air	vpm	1	0.08
Ratio in air	-	12.5	1
Ration in fission product gas	-	1	10

Table 5. The krypton's isotopes

Element of Isotope	Natural Abundance(%)	Atomic Mass or Weight	Half-life	Decay mode/ Energy(/MeV)
³⁶ Kr	-	83.80		
Kr-71	-	70.9505	0.10 s	β ⁺ , EC/10.5
Kr-72	-	71.9419	17.0 s	β ⁺ /5.0 EC/
Kr-73	-	72.9389	27.0 s	β ⁺ /6.7 EC/
Kr-74	-	73.9333	11.5 m	β ⁺ /3.1 EC/
Kr-75	-	74.93104	4.3 m	β ⁺ /4.90 EC/
Kr-76	-	75.92595	14.8 h	β ⁺ /1.31
Kr-77	-	76.92467	1.24 h	β ⁺ /80/3.06 EC/20/
Kr-78	0.35(2)	77.92039		
Kr-79m	-	-	53.0 s	I.T./0.1299
Kr-79	-	78.920083	1.455 d	β ⁺ /7/1.626 EC/93/
Kr-80	2.25(2)	79.916379		
Kr-81m	-	-	13.1 s	I.T./0.1904
Kr-81	-	80.916593	2.1×10 ⁵ y	EC/0.2807
Kr-82	11.6(1)	81.913485		
Kr-83m	-	-	1.86 h	I.T./0.0419
Kr-83	11.5(1)	82.914137		
Kr-84	57.0(3)	83.911508		
Kr-85m	-	-	4.48 h	β ⁻ /79/I.T./21/0.305
Kr-85	-	84.912530	10.73 y	β ⁻ /0.687
Kr-86	17.3(2)	85.910615		
Kr-87	-	86.913359	1.27 h	β ⁻ /3.887
Kr-88	-	87.91445	2.84 h	β ⁻ /2.91
Kr-89	-	88.91764	3.15 m	β ⁻ /4.99
Kr-90	-	89.91953	32.3 s	β ⁻ /4.39
Kr-91	-	90.9234	8.6 s	β ⁻ /6.4
Kr-92	-	91.92611	1.84 s	β ⁻ /5.99 n/
Kr-93	-	92.9312	1.29 s	β ⁻ /8.6 n/
Kr-94	-	93.9343	0.21 s	β ⁻ /7.3
Kr-95	-	94.9397	0.78 s	β ⁻ /9.7
Kr-97	-	-	< 0.1 s	β ⁻

1. isotope or element : for elements, the atomic number and chemical symbol are listed. For nuclides, the mass number and chemical symbol are listed. Isomers are indicated by the addition of m, m1, or m2.

2. Isotopic abundance : in atom percent

3. Atomic mass or weight : Atomic mass relative to ¹²C=12. Atomic weight is given on the same scale.

4. Half-life : Half-life in decimal notation. μs=microseconds; ms=mili-seconds; s=seconds, m=minutes; h=hours; d=days; and y=years.

5. Decay Mode/Energy : Decay modes are α=alpha particle emission ; β⁻=negative beta emission ; β⁺=positron emission ; EC=orbital electron capture ; IT=isomeric transition from upper to lower isomeric state ; n=neutron emission ; SF=spontaneous fission. Total disintegration energy in MeV units.

Table 6. The xenon's isotopes

Element of Isotope	Natural Abundance(%)	Atomic Mass or Weight	Half-Life	Decay Mode/ Energy(/MeV)
${}_{54}\text{Xe}$		131.29		
Xe-110		109.9445	0.2 s	β^+ / 9.2
Xe-111m			0.9 s	EC, β^+
Xe-111		110.9416	0.7 s	EC, β^+ /10.6 α /
Xe-112		111.9357	3.0 s	EC, β^+ /7.2 α /0.8/
Xe-113		112.9334	2.8 s	EC, β^+ /9.1
Xe-114		113.9281	10.0 s	β^+ , EC/5.9
Xe-115		114.9270	18.0 s	β^+ , EC/7.6
Xe-116		115.9214	56.0 s	β^+ , EC/4.3
Xe-117		116.9206	1.02 m	β^+ , EC/6.5
Xe-118		117.917	4.0 m	β^+ , EC/3.0
Xe-119		118.9156	5.8 m	β^+ , EC/5.0
Xe-120		119.91216	40.0 m	β^+ , EC/97/1.96, β^+ /3/
Xe-121		120.91138	39.0 m	β^+ /44/3.73 EC/56/
Xe-122		121.9086	20.1 h	EC/0.9
Xe-123		122.90848	2.00 h	β^+ /23/2.68 EC/77/
Xe-124	0.10	123.905895		
Xe-125m			57.0 s	I.T./0.252
Xe-125		124.906398	17.1 h	EC/1.653
Xe-126	0.09	125.90427		
Xe-127m			1.15 m	I.T./0.297
Xe-127		126.905179	36.4 d	EC/0.662
Xe-128	1.91	127.903531		
Xe-129m			8.89 d	I.T./0.236
Xe-129	26.4	128.904780		
Xe-130	4.1	129.903509		
Xe-131m			11.9 d	I.T./0.164
Xe-131	21.2	130.905083		
Xe-132	26.9	131.904155		
Xe-133m			2.19 d	I.T./0.233
Xe-133		132.905906	5.243 d	β^- /0.427
Xe-134	10.4	133.905395		
Xe-135m			15.3 m	I.T./
Xe-135		134.90721	9.10 h	β^- /1.15
Xe-136	8.9	135.90722		
Xe-137		136.91156	3.82 m	β^- /4.17
Xe-138		137.91399	14.1 m	β^- /2.77
Xe-139		138.91879	39.7 s	β^- /5.06
Xe-140		139.9216	13.6 s	β^- /4.1
Xe-141		140.9267	1.72 s	β^- /6.2
Xe-142		141.9297	1.22 s	β^- /5.0
Xe-143m			0.96 s	β^-
Xe-143		142.9352	0.30 s	β^- /7.3
Xe-144		143.9385	1.2 s	β^- /6.1
Xe-145			0.9 s	β^- , (n)

핵분열시 생성되는 불활성기체인 Kr의 동위원소로는 Kr-82, 83, 84, 85 및 86 등이며, Xe의 경우 Xe-128, 130, 131, 131m, 132, 133, 134 및 136 등이 존재한다. 이들 대부분의 동위원소는 반감기가 매우 짧아 곧 안정한 원소가 되고 비교적 장반감기를 갖는 핵종으로는 Kr-85, Xe-131m, Xe-133이며, 이들의 발생량은 Table 7에 나타내었다[6].

Table 7. Long-lived radioactive inert gas products

Radionuclide	Half-life	In discharge fuel 10^6 Ci/yr		
		At discharge	150-day decay	10-yr decay
^{85}Kr	10.76 yr	0.308	0.300	0.162
total Kr		85.0	0.300	0.162
$^{131\text{m}}\text{Xe}$	11.8 days	0.174	8.50×10^{-5}	0
^{133}Xe	5.27 days	43.9	1.46×10^{-7}	0
total Xe		178	8.51×10^{-5}	0

Notes) U-fueled 1000-MWe PWR, 3-yr fuel life

3. 불활성기체의 발생량

원자력발전소의 경우 핵연료피복관내에서 생성된 불활성기체는 피복관의 결함을 통해서만 1차 냉각수로 방출되며, 또 이들의 일부만이 누수나 방사능 조절을 위한 기체 탈기(gaseous stripping)에 의해 원자로 외부로 배출된다. 이렇게 배출된 불활성기체는 기체폐기물 수집 및 처리계통을 거치는 동안 감쇄탱크나 활성탄 흡착층을 통과하면서 방사능이 크게 줄어 대기로 방출되는 양은 전체 원자력 산업에서 배출되는 양의 1% 미만이다[5].

사용후핵연료를 재활용하는 공정의 경우 핵연료봉을 절단시 배출되는 피복관내 존재하는 불활성기체의 방사능 정도는 이 공정내 발생하는 기체중 불활성기체인 Kr-85가 기체폐기물의 90% 이상을 차지한다.

Kr-85는 원자로 중에서 연료의 연소에 따라 연료 중에서 생성되는 것이며 재처리하는 사용후연료의 연소도, 냉각기간 등에 의해 사용후연료중에 함유되는 Kr-85의 양이 정해진다. 사용후연료를 재처리 할 때 사용후연료중에 함유된 Kr-85는 연료집합체의 전단, 용해공정에서 거의 전량이 방출된다.

외국에서 가동중이거나 개발되었던 몇가지 사용후핵연료 재활용 공정에서 발생하는 기체폐기물의 방사능을 Table 8에 나타내었다. 가압경수로형 원자로에서 회수된 사용후핵연료를 10년의 냉각기간을 거친 후 절단하여 CANDU형 핵연료로 제조하는 공정의 경우 예상되는 기체폐기물은 Table 9와 같으며 표에서 보는 바와 같이 Kr-85가 전체 발생 기체폐기물 방사능의 94%를 차지하고 있어 Kr-85의 처리기술 확보가 시급하다고 할 수 있다[7,8].

Table 8. Gaseous wastes in DUPIC process

Radionuclide	Half-life	Activity(Ci/MTU)	Weight(g/MTU)
H-3	12.33 yr	332.2	3.441×10^{-2}
C-14	5.730×10^{-4} yr	1.242	2.786×10^{-5}
Kr-85	10.76 yr	5337	13.60
I-129	1.57×10^{-2} yr	3.298	186.7

Notes) Burnup : 35,000 MWd/MTU
10-yr decay after discharge

Table 9. Gaseous discharges from fuel reprocessing facilities

Plant	Capacity (te/a)	Discharge activity, TBq			
		I-129	Kr-85	H-3	C-14
Sellafield	1500	0.03	5.3×10^{-4}	170	5.4
Cap La Hague	1600	0.0191	6.27×10^{-4}	25.4	_3>
WAK	40	5.4×10^{-5}	2800	5.1	0.17
THORP	1200	0.0501	4.11×10^{-5}	46.1	0.728
WAW ^{1>}	350	0.00185	1.6×10^{-5}	1500	13
EDRP ^{2>}	70	0.0021	3.1×10^{-4}	19	0.093

Notes : 1> Proposed Wackersdorf facility, abandoned in 1989.

2> Proposed European Demonstration Reprocessing Plant for FBR fuel, abandoned in 1989

3> Information no available

Sellafield, Cap la Hague and WAK data do not refer to full capacity operation

4. 방사학적 영향

사용후연료 중에 존재하는 Kr-85는 재처리공장의 대량 배기중에 섞여 굴뚝으로부터 대기중으로 방출되고 있다. 방출된 Kr은 Ar 등과 마찬가지로 불활성가스이기 때문에 농축되거나 축적되지 않고 대기중으로 희석되면서 섞이게 된다. 일본의 Tokai 재처리공장의 배기통으로부터 방출되는 Kr-85는 대기중에서 희석되지만 Kr-85를 함유하는 배기중의 방사성물질에 의한 최대피폭지점(핵연료사이클개발기구 부지경계) 주민의 연간실효선량당량은 0.014 mSv이며, 자연방사선에 의한 연간 피폭선량인 2.4 mSv/yr의 170분의 1 정도라고 평가되어 있기 때문에 인체에의 영향은 크지 않으며, 또 이 지점의 방사선량 측정의 결과로부터도 허용농도 이상의 결과가 전혀 검출된 바 없다고 보고하고 있다. 사용후연료 1톤(연소도 33,000

MWd/t, 냉각기간 180일)속에 포함되어 있는 Kr-85의 방사능은 11,000 Ci($4.1E+14$ Bq)이다. 세계의 각 재처리공장에서는 Kr이 제거되지 않고 공장배기에 포함되어 배출되고 있다. Fig. 2는 현 공정시스템의 흐름도이다.

Kr은 자연계에 존재하며 일반적으로 대기중 농도는 1.4 ppm이다. 또 Ne, Ar등과 같이 불활성가스이기 때문에 지표나 생물체에 농축, 축적되는 것과 같은 일은 없다. 천연 Kr은 모두 비방사성동위체로 되어 있다.

Kr-85가 외부로 방출되면 매우 빠른 시간내에 확산되어 대기중에 분산되어 방사학적 및 기상학적인 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. Kr-85가 화학적으로 안정된 상태라 먹이사슬이나 인체에 축적되지 않으므로 인간에게 미치는 방사학적인 효과가 I-129에 비해 백만 분의 1 미만으로 분석되고 있다. 기상학적으로는 대기중에 존재하는 다량의 Kr-85에 의해 전기전도도가 변하게 되고 이로 인해 기상패턴의 큰 변화가 예상된다고 알려져 있다. 이러한 기상학적 변화는 현재의 원자력 산업의 비추어 보면 약 10^{16} Bq 정도의 축적이 이루어지는 2050년 정도로 예견되고 있다 [8-10].

현재로서는 대기중에 방출된 Kr-85에 대해서는 어떤 자연적인 농축과정도 존재하지 않기 때문에 대기중에 존재하는 양을 효과적으로 제어하기 위해서는 외부 방출기준이나 배출량 저감기술적용에 대한 국제적인 협약이나 IAEA의 권고가 필요하다. 아직까지는 미국과 독일만이 국내법으로 Kr-85 방출허용농도를 각각 1.85×10^{15} Bq/(GW·yr)와 8.14×10^{14} Bq/(GW·yr)으로 규정하고 있는 상태이고, 우리나라를 포함한 그 외의 국가들은 일반인 또는 작업자의 공기중 허용농도를 정하여 포괄적으로 관리하고 있을 뿐이다[11,12].

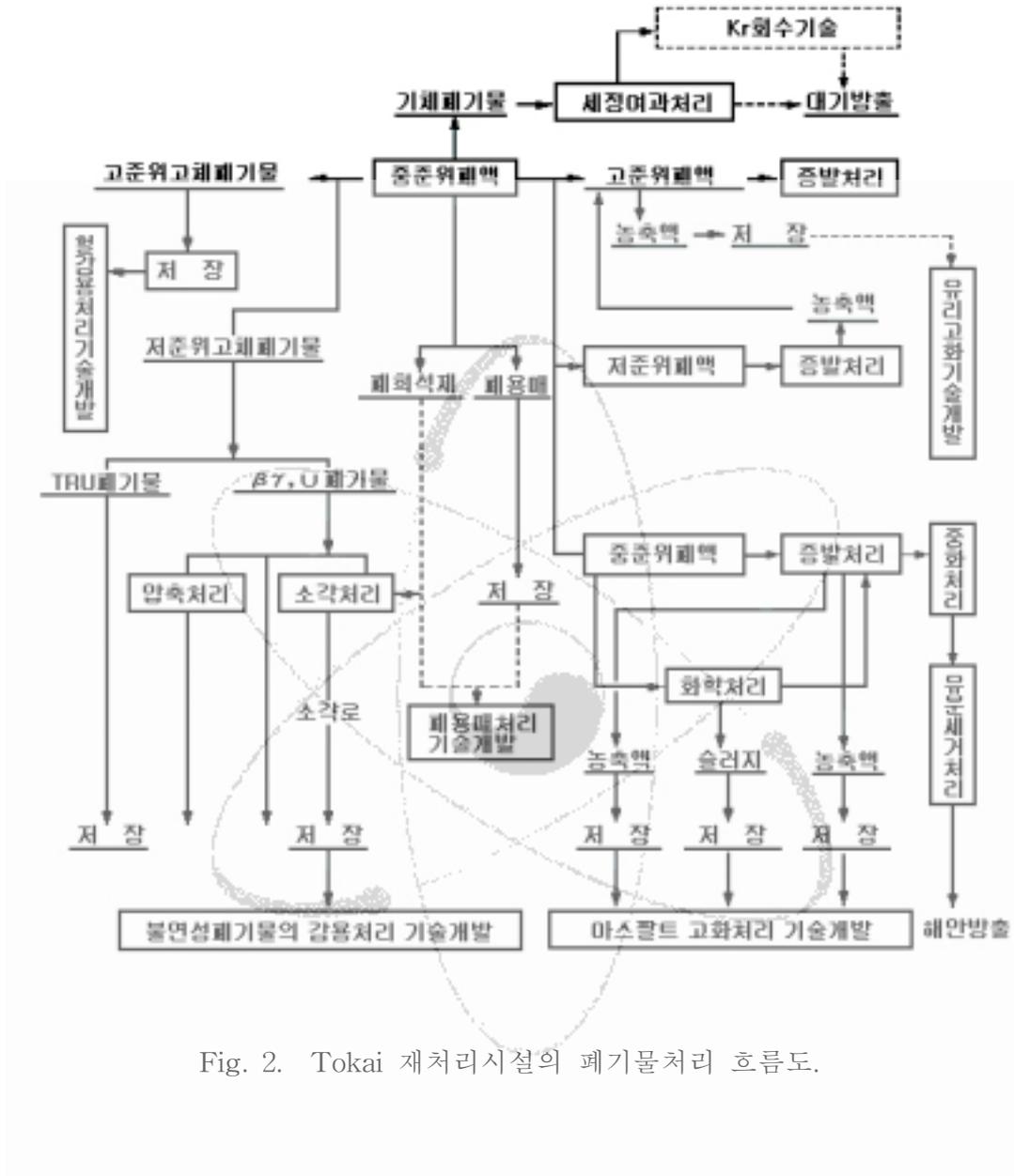


Fig. 2. Tokai 재처리시설의 폐기물처리 흐름도.

5. 인체에 대한 독성

불활성 기체의 생물학적 불활성은 축적을 제한하고 살아가기 위해 필요한 내부

장기와 조직에 유지시간을 연장시키는 역할을 한다. 이러한 물리적 생화학적인 제한에도 불구하고 Kr은 피부나 폐보다 다른 부위에서 생물학적인 활성도를 보이는데, 예를 들면 Kr과 다른 불활성 기체는 일반적으로 마취제(Fe75)로 역할을 하고, Kr-85는 조혈조직(Ki75)에 방사선 피해 유발과 관련되어지게 된다.

환경폭로에 대한 생물학적인 Kr-85의 영향을 보기 위하여 최대허용농도(MPC(maximum permissible concentration) : 3×10^{-7} $\mu\text{Ci/mL}$)의 0, 100, 1,000, 10,000배인 Kr-85를 Wistar종 암수 쥐에 Kr-85를 단계적으로 조절하여 피폭시켜 조사한 결과, 808일동안 24hr/day, 7days/week 계속 폭로시켰을 때 최초의 400마리의 10%만이 살아남았으며 체중의 증가나 백혈병이나 종양의 발병률을 조사했을 때 Kr-85의 폭로에 대한 상관관계는 뚜렷하지 않았다. 600~800일동안 3×10^{-3} $\mu\text{Ci Kr/mL}$ 에 폭로시킨뒤 쥐의 조직내 Kr-85의 농도를 측정된 결과를 Table 10에 보여주고 있다. 지방과 신장에는 높게 나타나고 있으며, 반면에 뼈와 골수에는 가장 낮은 농도로 나타났다. 그러나 이 결과로 조직내 Kr-85의 의미있는 축적이라 보기에 는 어려우며 보다 더 많은 연구가 요구된다[13].

또한, 일본의 Tokai 재처리공장에서 조사한 내용에 따르면 평균연소도 28,000 MWd/t, 냉각기간 180일의 사용후연료를 하루에 0.7톤 처리하는 경우에 공장배기와 함께 90m 높이의 배기구으로부터 방출되는 Kr-85의 양은 약 1012 Bq/일이다. 공장 부지의 연간 매시의 기상관측 데이터를 이용한 대기의 확산방정식으로부터 배기중의 방사성물질에 의한 주변의 연간최대피폭지점이 구해지고 있다. Kr-85를 주로 하는 방사성물질에 의한 핵연료사이클개발 부지 주변환경의 최대피폭지점에서의 주민의 연간실효선량당량은 0.014 mSv라고 평가되어 있다(Kr-85에 의한 값은 0.0048 mSv). 이 값은 자연방사선에 의한 평균적 연간피폭선량 2.4 mSv의 1/170 정도이다. 또 실제로 이 지점의 모니터링 포스트의 방사선량 측정결과로부터 전혀 이상치는 검출된 바 없다. 따라서 Kr-85에 의한 주변 주민에의 영향은 거의 없다고 조사되었다.

한편 재처리 배기중의 불활성기체는 Kr외에 Xe이 포함되어 있으나, 그 양은 Kr의 약 8배이상이지만 Kr-85보다 감쇠가 빠르기 때문에 그 방사능은 무시할 수 있는 정도이다[14].

Table 10. Kr-85 concentration in tissues and radiation dose estimates for rats exposed chronically to atmospheres containing $3 \times 10^{-3} \mu\text{Ci } ^{85}\text{Kr/mL}$ *

Tissue	^{85}Kr concentration (nCi/g \pm SD)	Cumulative beta dose (rad/yr)
skin surface	-	1465**
lung	1.2 \pm 0.4	28***
fat	1.05 \pm 0.21	4.9
adrenals	0.54 \pm 0.66	2.5
spleen	0.27 \pm 0.12	1.25
large intestine	0.27 \pm 0.09	1.25
kidneys	0.18 \pm 0.03	0.84
liver	0.15 \pm 0.03	0.69
testes	0.15 \pm 0.05	0.69
brain	0.15 \pm 0.01	0.69
ovaries	0.12 \pm 0.27	0.56
bone	0.09 \pm 0.03	0.42

* Values are averages of six rats sacrificed after 600 to 800 days of continuous exposure in the Kr-85 atmosphere.

** Skin surface dose was determined by thermoluminescent dosimetry.

*** The Kr-85 concentration in lung includes both tissue-bound and atmospheric Kr-85. The dose was calculated assuming a static lung volume of 5mL and a lung weight of 2.5g. The dose from tissue-bound Kr-85 was considered negligible.

제2절 Kr/Xe 회수·분리 기술

불활성기체는 영족원소의 고유 특성, 즉 화학적인 반응성이 거의 없는 안정한 상태이기 때문에 화학반응을 이용한 방식은 거의 없다. Kr을 배기체의 흐름에서 분리, 회수하기 위해 현재까지 개발되었거나 개발중인 대부분의 공정은 물리화학적인 기본원리를 활용한 것들이다. 전처리 공정에 따라 조금씩 차이가 나고 또 보다 우수한 분리효과를 얻기 위해 대부분 공정에서 저온을 활용하기도 하지만 실제적인 주공정에 적용된 기본 원리만을 고려할 때 크게 저온증류/정류, 흡수, 흡착, 그리고 선택투과로 4가지로 분류할 수 있다.

LWR's에 발생하는 불활성가스인 Kr-85에 대한 가능한 운용모델을 Fig. 3과 Fig. 4에 나타내었으며, 대부분 사용후핵연료의 재처리공정중에 발생하는데 주로 핵연료를 자르거나, 질산에 용해시킬 때 대기중 광범위하게 확산되어 배출되어진다 [15,16].

1. 저온증류/정류(cryogenic distillation/rectification)법

저온증류는 4가지 방법중 기술적으로 가장 진보한 형태의 방법이다. 이 기술은 기액분리 공정에 기초를 두고 있다. ICPP(Idaho Chemical Processing Plant)는 1960년대 이래로 Kr-85를 분리하기 위한 저온 단위 공정을 운영해오고 있다. 현재, 독일, 벨기에, 일본은 재처리 배가스 처리에 대한 이 기술을 개발시키고 있다.

액상 혼합물에 존재하는 성분을 주어진 온도에서 서로 다른 증기압을 갖고 있는데 이러한 특성을 이용하여 불활성기체를 분리하는 기술이다. 오래 전부터 대기중의 Kr, Xe 및 희유기체를 상업적으로 추출하는 미국의 ICPP가 이 기술을 이용하고 있으며, 독일의 Kernforschungszentrum Karlsruhe (KfK)와 벨기에 Mol의 Studiecentrum voor Kernenergie/Centre d'Etudes de l'Energie Nucleaires (SCK/CEN)에서는 실험실 및 pilot 규모의 연구개발이 장기간에 걸쳐 진행된 바 있다. 그 외에도 독일의 Kernforschungsanlage Julich (KfA)와 프리스의 Commissariata

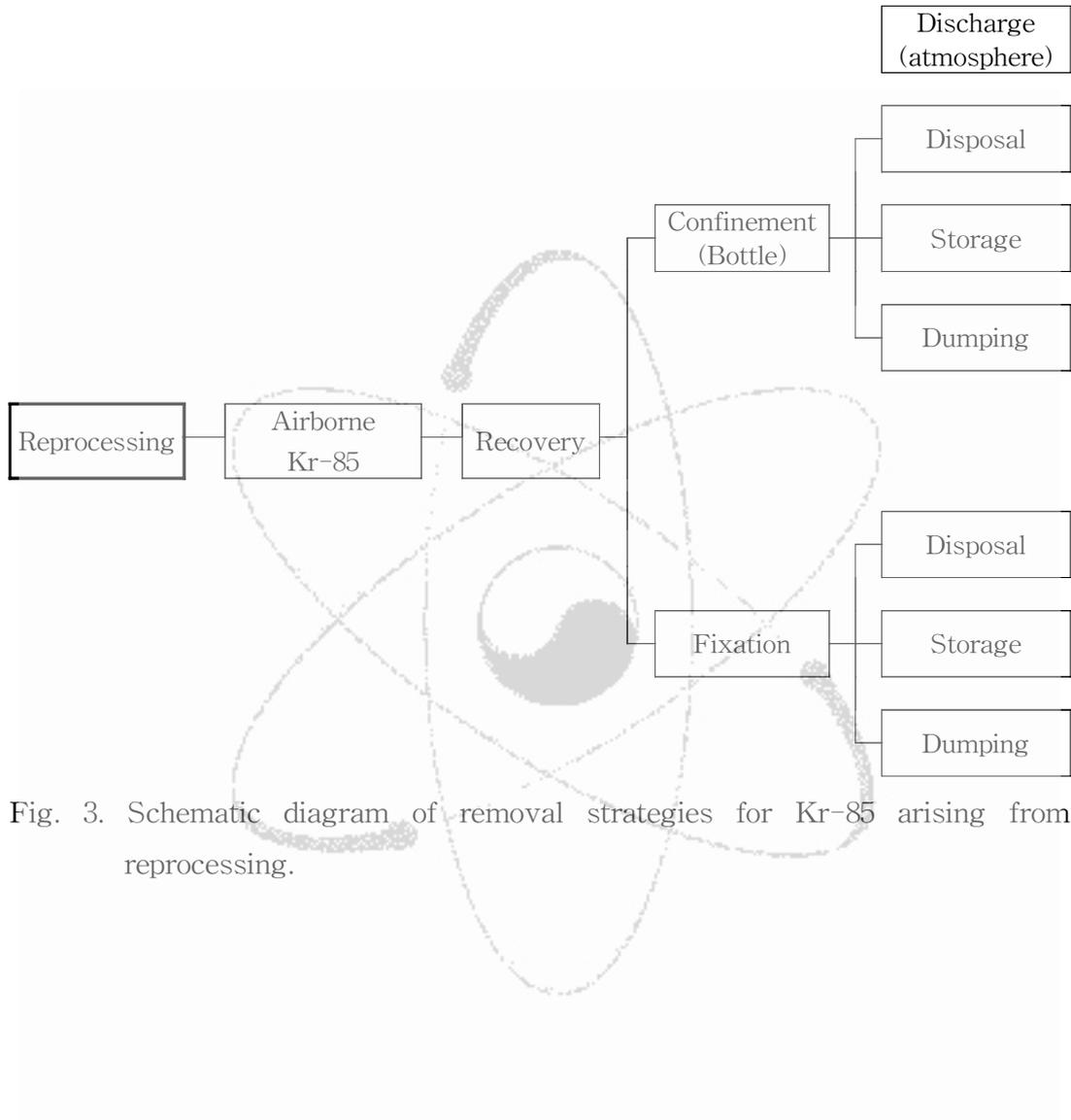


Fig. 3. Schematic diagram of removal strategies for Kr-85 arising from reprocessing.

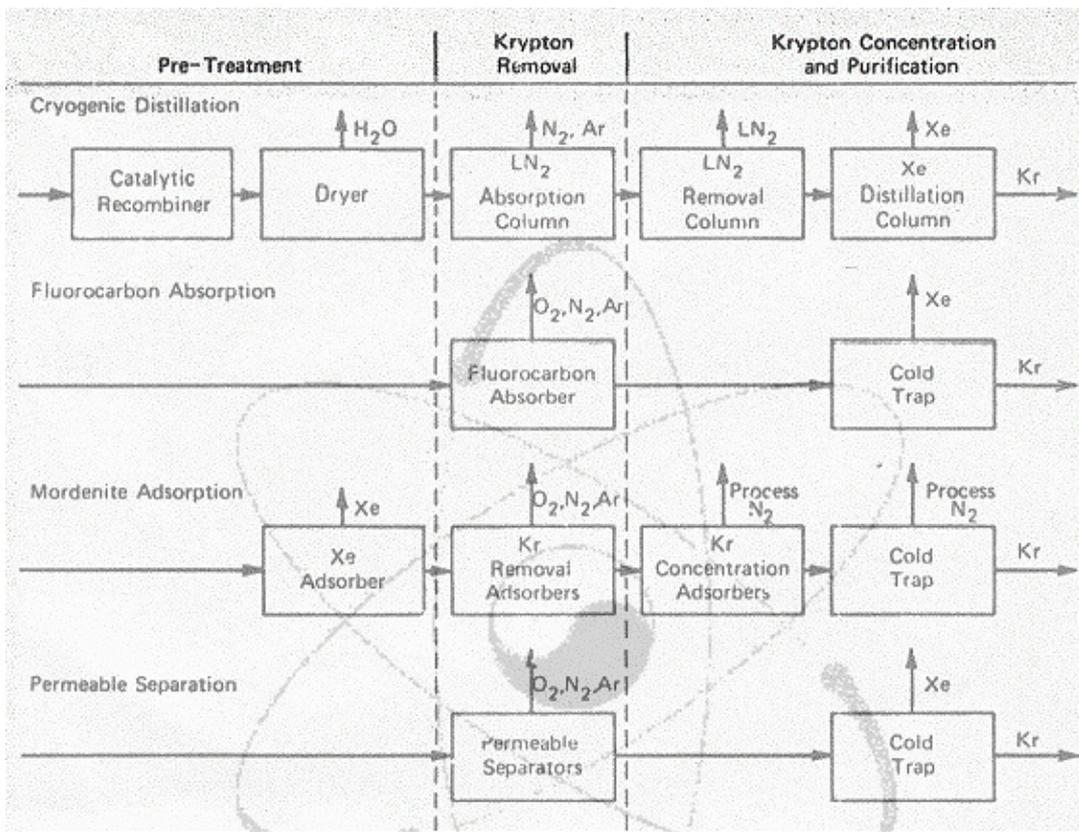


Fig. 4. The removal system of krypton and xenon.

l'Energie Atomique Centre d'Etudes Nucleaires(CEA-FAR)에서 pilot단계의 공정개발이 이루어졌고, 일본의 Power Reactor and Nuclear Fel Development Corporation (PNC)에서는 Tokai Mura의 핵연료재처리 시설에서 발생하는 Kr의 처리에 적용하고 있는 등 실증단계의 기술검증이 이루어진 유일한 기술이다[17-27].

공정은 여러개의 전처리 단계에서 운반체 기체와 Kr과 Xe을 제외한 거의 모든 성분이 제거된 후에야 저온 증류탑, 정류탑을 지나며너 각각으로 분리되게 된다. 첫번째 증류탑에서 Xe이 회수되며, 이어서 2번째 탑인 정류탑에서 Kr이 회수된다. 그러나 이 기술은 배기체 혼합물중 다른 성분에 의해 야기되는 문제점을 해결하기 위해 전처리가 필요하며 가능한 불활성 기체의 분리단계에서는 Kr, Xe 및 N₂ 의 3가지 성분만 남도록 하여야 한다[7,8,12].

불활성기체의 분리에 앞서 전처리로 H-3, C-14, I-129와 같은 휘발성 기체를 먼저 제거하여야 하며, 따라서 불활성기체 분리, 회수공정은 전체 배기체 처리공정의 맨 마지막 단계에 위치하여야 한다.

Kr-85에 의해 산소가 분해되면 오존이 발생하는데 정류단내에 축적되는 경우 자체 또는 미량의 탄화수소와 함께 폭발할 위험성이 크므로 전처리 단계에서 산소를 제거해야 한다. 대부분의 산소제거 공정이 촉매상에서 수소를 이용한 환원법인데 수소의 연소한계를 초과하지 않도록 수소농도의 정밀한 제어가 필요하며 또는 미량의 탄화수소와 함께 폭발한 위험성이 크므로 전처리 단계에서 산소를 제거해야 한다.

방사분해에 의해 생성되거나 용해성 배기체중에 함유된 질소산화물은 탄화수소와 함께 폭발적으로 반응하거나 공정 내부에 축적, 응축되어 산화물 제거용 촉매를 손상시키게 된다. 따라서 알칼리 용액과 접촉시키거나(NO₂만 제거시), 촉매분해 또는 환원법(모든 질소산화물 제거시)에 의해 이들을 제거시켜야 한다.

응축이 될 수 있는 성분, 특히 물은 공정의 관이 막히지 않도록 제거하여야 한다. 대부분의 물은 산소와 함께 제거되며 그 나머지 수분이나 증기는 실리카겔이나 분자체를 이용하여 제거시킨다. 용해성 배기체 성분인 이산화탄소와 탄화수소 역시 공정을 막히게 할 수 있으므로 제거시켜야 하며, 특히 탄화수소의 경우 오존과 질소산화물과 함께 폭발할 위험성이 크다.

Xe : Kr의 존재비가 약 10:1로 대기중의 비율과 거의 반대인데, 이 경우 질소가 많이 존재하는 액상 혼합물에서 Xe의 결정화가 이루어지지 않도록 하여야 한다.

각국에서 개발되었거나 연구중인 저온증류/정류 공정에서 일본의 PNC 공정의 경우만이 전처리 단계에서 Xe까지 제거하고 있으며 그 외 나머지 모든 공정들의 경우 불활성기체의 분리·회수는 전처리를 거친후 증류/정류탑에서 이루어지고 있다. 대부분의 전처리 단계에 있어 매우 낮은 농도의 불순물을 제거해야 하기 때문에 귀금속을 촉매로 활용한 기술이 적용되고 있는데 Rh, Pd, Ru, Pt 등이 사용되고 있다. 그 외에도 수분을 제거하는 공정이 꼭 필요한데 응축기를 활용하거나 분자체를 통과시키는 방법이 주로 이용되고 있다. 이들 각 공정에 대해 주요 운전자료를 Table 11에 나타내었다[5].

Table 11. Cryogenic distillation/rectification process data

Center(country)	Plant scale	G(NM ³ /hr)	Kr DF	Kr pur. % Xe pur. %
ICPP(US)	small industrial radioactive	35~50	14~32	8.8 55.5
SCK/CEN(Fr)	pilot semi-radioactive	25~30	>500	- -
KfK(Ger)	Large technical non-radioactive	50	>10 ³	>99 >99.95
PNC(Japan)	Large technical non-radioactive	50~110	>10 ²	95
CEA/FAR(Fr)	pilot non-radioactive	20	>10 ⁴	-
KfA(Ger)	small pilot radioactive	1~3	10 ⁶ ~10 ⁹	99.9

미국 ICPP 공정의 경우 Kr, Xe 외에도 다른 희유기체를 분리하는 기술이기 때문에 회수되어진 기체의 순도는 그리 높지 않으나 독일의 KfK, KfA 등에서 회수되어지는 Xe의 경우 순도가 높아 공업적으로 활용이 가능할 것으로 예상된다. 일반적으로 제염계수가 10^3 이상을 가져야 방사성 물질을 처리하는 시설로서 경제성을 가지는 것을 고려할 때 미국, 일본의 공정보다는 유럽에서 개발되고 있는 기술들이 경쟁력을 갖고 있는 것으로 판단된다. 이상과 같은 결과를 종합해 보면 저온 증류/정류 기술을 이용하여 Kr을 분리·회수 공정은 실증단계의 기술검증까지 거친 가장 널리 알려지고 많이 개발된 기술이라 할 수 있다. 그러나 공정이 복잡하고 매우 정밀한 조업이 이루어져야 하며, 높은 에너지의 소모와 높은 초기 투자 및 운영비등의 단점과 경제성이나 기술적인 측면에서는 거의 개발이 완료되어 개선의 여지가 별로 없는 기술로 평가된다[28].

2. 용매흡수(Solvent absorption)법

액상의 유기용매에 불활성기체가 잘 용해되는 특성을 이용하여 불활성기체를 분리·회수하는 기술이다. 이때 사용되는 용매는 Kr(또는 최소한 영족기체)에 대해 선택적이고 방사선에 잘 분해되지 않아야 한다. Kr과 Xe에 대해 선택성을 보이는 용매로는 사염화탄소(tetra-chlorometane, CCl_4), 지방족 및 방향족 탄화수소류, 질소산화물류, 프레온 가스(di-fluorodichloromethane, CF_2Cl_2 ; Freon-12 or R-12) 등이 있으나, 더 나아가 Xe 존재하에서 Kr만이 선택적으로 흡수하는 용매는 없다. 이 system은 ORGDP(Oak Ridge Gaseous Diffusion Plant)에 의해 개발되었으며 pilot plant 규모의 실험 정도까지 광범위하게 냉각 실험까지 수행되어져 왔다[8].

액체 프레온가스(R-12)를 용매로 사용하는 공정이 미국 Brookhaven National Laboratory (BNL)에서 처음 제안된 후 현재는 미국과 독일을 중심으로 비방사성 파이롯트 규모까지 연구되고 있다. R-12는 산소, 질소 및 아르곤에 비해 Kr과 Xe을 선택적으로 흡수할 뿐만 아니라 독성이 없고, 값이 싸며, 안정하여 우수한 용매로 평가되고 있다. 그리고 R-12를 이용한 흡수공정은 저온 증류/정류 공정에 비해 배기체 중에 함유된 다른 성분에도 별로 영향을 받지 않으며 비교적 다양한 운전조건

에서도 높은 효율을 보이는 것으로 평가되고 있다. 미국 Oak Ridge National Laboratory (ORNL) 공정의 경우 흡수탑을 높게 하여 단일 탑내에 서로 다른 직경의 흡수부, 중간부, 및 탈거부를 두어 분리하는데 반해 독일 KfK 공정은 2개의 탑을 서로 번갈아 가면서 Kr과 Xe을 회수하는 기술이다[5,8,11,29-37].

액체 프레온기체를 이용하여 방사성 불활성 기체를 회수하는 본 공정의 단점으로는 R-12가 방사선에 의해 분해되어 염소와 같은 부식성 물질이 생성되는 것이다. 보통 전체에서 사용되는 용매량의 0.1% 이하만이 분해되나 공기가 포함되면 크게 증가하는 것으로 보고되고 있다. 그 외에도 프레온계 기체의 방출로 인한 오존층의 파괴와 관련해 환경차원에서의 사용규제가 이 공정의 상용화에 장애로 예상된다. 또한 높은 에너지 소모와 높은 초기투자비와 운영비로 인한 경제적인 단점을 갖고 있다. 현재까지 방사성기체에 대하여 실증연구가 이루어지지 않았으나 시간당 약 25Nm³ 기체를 처리하는 파이롯트 규모의 3가지 흡수공정에 대해 주요 운전자료를 Table 12에 나타내었다[11].

Table 12. Solvent absorption process data

Center (country)	G (NM ³ /hr)	solvent	P (bar)	T abs. (K)	Kr DF	Kr pur. % Xe pur. %
ORNL (US)	25	R-12	11~30	213~243	3.4~10 ³	1~10 in
		R-11	22~35	240~269		90~99*
ORNL (US)	25	R-12	11	240 300	2.7~333	1~10 in 90~99*
KfK (Ger)	25	R-12	0.8	120~150 240~270	2.7~500 91~10 ³	>99 99.9999

* No resolution of Kr and Xe.

3. 고체매질 흡착(adsorption on solids)

어떤 표면에 근접한 원자나 분자가 순간적으로 전기적인 극성을 가짐으로 발생하는 van der Waals force은 약하고 근접거리에만 미치지만 기체에 따라 서로 다른 특성을 가지고있는데 이를 이용하는 기술이 흡착이다. 불활성기체의 흡착은 가역적으로 온도와 압력에 따라 달라지므로 이들이 주요 조업변수가 된다.

활성탄은 매우 많은 비표면적을 가질 뿐만 아니라 불활성기체도 잘 흡착시키므로 여기에 배기체를 흡착, 지연시킴으로 단반감기 핵종의 방사능을 줄이는 기술은 이미 원자력발전소의 기체폐기물 처리에 적용되고 있다. PWR형 원자력발전소의 경우 불활성기체의 배출량이 많지 않으므로 대략 50~100일 정도면 Kr-85를 제외한 나머지는 거의 무시할 만한 수준까지 감소하게 된다[38].

비교적 긴 반감기의 Kr-85를 분리하는데는 크게 2가지 방법이 연구되고 있다. 첫 번째 방법은 약 80~210℃ 정도의 온도에서 Xe, Kr 분리용 칼럼 2개를 연결하여 기체가 연속적으로 흘러가면서 분리되는 것으로, 첫 번째 칼럼에서는 Xe의 흡착력이 상대적으로 큰 매질을 사용하여 Xe을 오랜 시간 잡아두는 동안 먼저 탈착된 Kr이 2번째 칼럼으로 들어가 여기서 흡·탈착이 이루어져 Kr이 칼럼을 빠져 나올 시간 정도에 첫 번째 칼럼에서 Xe의 탈착이 이루어지도록 하여 2가지 기체를 분리·회수하는 기술이다[39,40].

또 다른 방법은 -130~-160℃의 저온에서 운전되는 회분식 순환 흡착/탈착 공정으로 온도를 조절하여 흡착과 탈착이 순환하면서 이루어지도록 하여 불활성기체를 분리하는 기술이다. 이와 같이 저온에서의 흡착능력을 활용하는 방법은 결국 보다 우수한 흡착성능을 갖는 고체매질을 찾고 이들의 특성을 파악하기 위한 연구가 선행되어야 하며, 현재까지 이루어진 여러 자료들은 대부분 활성탄과 제올라이트를 대상으로 하고 있다. 활성탄을 흡착매질로 이용하는 경우 NOx가 활성탄에 축적되면 산소와 반응하여 화재를 일으키기 때문에 일반적으로 사용후핵연료의 재활용공정에 적용하기에는 문제가 있는 것으로 알려져 있다[41-52].

흡착기술을 이용하여 배기체중 Kr을 회수하고자 하는 연구는 일본의 Nippon Atomic Industry Group (NAIG), 독일의 KfA, 캐나다의 Atomic Energy of Canada Limited (AECL) 및 미국의 Science Application Inc. 등에서 추진되고 있으며 Table 13에 각 공정의 주요 운전 결과를 나타내었다[6,36-42,52].

Table 13. Adsorption process data

Center (country)		NAIG (Japan)	SAI (US)	KfK (Germany)	AECL (Canada)
Feed(ppm)	Kr	1	200	100	2000
	Xe	0	250	1000	0
Purification	Kr	-	-	84~95	-
	Xe	-	-		-
DF	Kr	-	>150	>10 ³	-
	Xe	-	>10 ³		-
Carrier gas		air	air	air	air
G		40	25	13	0.15
Column dimension(m)		0.3×0.75	0.61×2.7	2×1.6×3.5	0.05×1.2
adsorbent		charcoal	zeolite	charcoal	zeolite
P (bar)		0.6~0.94	ambient	0.2	ambient
T ads (K)		220	190~270	110~140	480

이 방법은 다른 방법에 비해 낮은 초기 투자비와 운영비로 경제성을 도모할 수 있으며 또한 보다 더 안정성을 제공할 수 장점을 가지고 있기 때문에 실험실규모부터 pilot plant 및 상용화에 대한 기술개발이 진행중이다.

4. 막투과법(Permeation through membrane)

1970년대에 일본 Toshiba와 미국에서 주로 연구된 기술로 불활성기체가 membrane을 통과하는 속도가 다른 점을 이용하여 여러 개의 단의 막을 투과시켜 Kr을 농축시키는 방법이다[53-59].

이론적으로 공급농도가 10ppm에 대해 단일 막을 이용하여 27단의 투과를 거치면 제염계수가 103까지 이르러 0.1% Kr까지 농축할 수 있으며, 2중막을 이용하는 경우 33단을 투과시키면 제염계수가 10^4 까지 농축된다고 한다. 막에 대한 방사선 영향은 실리콘 고무의 경우 방사선량 10 Gy 및 선량률 100 Gy/s 가지는 영향을 받지 않고 그 이상에서는 막이 손상되는데, 이 양을 배기체 중의 Kr 농도로 환산하면 약 1% 정도로 방사선에 매우 약한 것이 문제점이다[54,59,60].

막투과 기술은 연구실 규모로만 연구가 수행되었을 뿐 현재는 기술개발이 거의 진행되지 않고 있는 기술이다. 막으로 사용될 수 있는 재질은 polyimide, polyethylene, silica filler, poly-trimethylsilyl-1-propynel, polydimethyl siloxane, poly4methyl pentene, cellulose acetate 등이 있으며, 대부분의 투과막에서 불활성기체는 질소에 비해 상당히 빠른 속도로 투과하고 있으며, 또 각각에 대해서도 서로 다른 속도를 보이고 있어 비교적 적용하기에 쉬운 공정이나 방사선에 대한 안정성 확보가 큰 단점이다.

이상과 같이 현재 연구되고 있거나 이미 연구되어 상용화되어 사용되고 있는 방사성 불활성기체를 분리, 회수하는 기술을 각각 정리하여 Table 14에 나타내었다. 저온 증류/정류 기술은 기술개발의 정도나 적용성 및 안정성을 고려했을 때 가장 우수한 기술로 분석되나 공정자체가 복잡하고 매우 정밀한 조업 조건에 의해 경제성이나 기술적인 측면에서 기술개발의 여지가 거의 없는 기술로 평가되며, 용매흡수법은 적용성 및 안정성도 상당히 우수하며 상대적으로 덜 민감한 조업조건이나 기술적으로 많은 투자와 개발이 이루어져 자체 기술개발의 경쟁력을 확보하기가 어렵게 판단된다. 또한 막투과기술은 방사선의 안정성 확보가 시급하므로 공정개발보다는 매질개발의 선행이 요구되며, 고체흡착법은 최근에 연구개발이 시작되고 공정이 간단하며 잘 알려진 기술을 활용함으로써 충분한 기술경쟁력을 가질 것으로 판단된다[28].

Table 14. Comparison of characteristics of Kr recovery process

	저온증류법	용매흡수법	고체흡착법
분리물질	N ₂ , Ar, O ₂	CF ₂ Cl ₂ , CO ₂	활성탄, 분자체
분리방법	정류	흡수와 탈기	흡착과 탈착
작동방법	연속식	연속식	비연속식
온도	very low	low-very low	low
압력	대기압이상	≤ 1 bar 가능 ≥ 1 bar 실용적	≤ 1 bar 가능 (낮은 온도)
잔류시간	very high 10 ⁵ Ci 40h	very low-low 10 ³ Ci 0.4h (KfK)	low 10 ⁴ Ci 4h
Xe/Kr의 분리	yes	possible	yes
Kr의 순도	high	sufficient-high	sufficient-high
방해물질	H ₂ O, HNO ₃ , NO _x , N ₂ O, CO ₂ , O ₃	H ₂ O, HNO ₃ , NO _x	H ₂ O, HNO ₃ , NO _x , O ₃
O ₂ 제거	수소를 이용한 연소	불필요	불필요
기술개발상태	상용 플랜트	연구 플랜트	실험실 규모

제3절. Kr/Xe 처분기술

원칙적으로 Kr-85는 지층이나 심해저에 처분할 수 있는 것으로 알려져 있다. 그러나 런던 해양투기 방지협약에 따라 현재로서 해양은 처분 대상지가 될 수 없으나 여기서는 일반론에 의거하여 그 동안 검토되어 온 기술적인 현황을 기술하였다.

1. 지층처분기술

지층에 처분하는 기술로는 불활성기체를 주입하는 방식과 고체에 포집시키는 방식의 2가지 안이 고려될 수 있다. 지하의 터널이나 보에 압력용기를 설치한 후에 그 안에 주입시키는 방식은 Kr이 누출되었을 경우 이를 보완하거나 다른 처분방식을 적용하기 위해 접근할 수 없으므로 일반적으로는 적용하지 않는다.

가. 불활성기체의 주입

1960년대 Idaho의 National Test Reactor Site에 위치한 매우 낮은 투과성을 갖는 지층의 지하구조물에 Kr 등을 포함하는 기체를 주입한 바 있다. 그러나 매우 빠른 확산이 일어났고 그 결과 대기중으로 누출되는 속도가 매우 높았었다. 러시아의 경우 불침투층을 가진 함수성 지층으로 저온증류에 의해 분리된 Kr을 주입하려고 하였다. 이 때 불침투층은 점토와 같은 찰흙 등이며 물을 함유하는 바위 위로는 돌형태의 지붕을 두어야 하는 것으로 분석되었다. 또, 불활성기체가 물속으로 이동하면서 기체 동공을 만들게 되는 것을 예상할 수 있다.

이러한 개념을 갖는 기술개발에는 관련 처분부지에 대한 지질학, 지진학 및 수문학적 고찰과 불활성기체의 누출속도 및 기체가 채워진 동공의 방사학적인 영향평가 등이 필요하다.

나. 고체에 포유

고체 물질, 특히 금속 매질에 포집된 Kr은 처분 후에는 일반적으로 여타의 β, γ

핵종을 함유한 고체물질과 비슷하나 방사성 기체가 매우 느리게 누출될 가능성이 있다. 현재 이러한 폐기물의 지층 처분에 대해서도 지속적인 연구가 진행중인데 Kr의 경우에 대해서는 아직 많은 데이터가 없는 상태이다.

2. 해양처분기술

Kr-85를 최종 처분하는 방안으로 압력 철재 용기를 이용해 심해저에 투기하는 방안이 추천된 적이 있다. 비록 해저에서 바닷물로 누출되는 화학적, 물리적 형태와 부차적으로 Kr-85의 이동이나 해저생물에게 미치는 영향 등에 대한 정보가 거의 없다하더라도 한 곳에 15 MCi의 Kr-85를 매년 투기함으로 생태계를 심각하게 손상하게 되는 경우는 거의 없는 것으로 계산되었다. 또 하나의 방안으로는 Kr을 고체물질에 포집시켜 투기하는 방안도 고려할 수 있으나 아직까지 Kr-85를 함유하는 폐기물을 해양 투기한 적은 없는 것으로 알려져 있다.



제4절. Kr/Xe 흡착처리 기술

1. 흡착이론

경계면에서 어느 물질의 농도가 증가되는 현상을 흡착(adsorption)이라고 한다. 기체가 고체표면에 접촉되었을 때 기상 농도에 비해 고체표면의 농도가 더 높아지는 현상을 예로 들 수 있으며, 경계면의 상태에 따라 여러 형태의 흡착이 가능하다.

고체에 액체나 기체의 흡착, 액체에 액체나 기체의 흡착이 있으나 불균일 촉매반응에서는 고체에 대한 기체나 액체의 흡착이 주로 다루어지고 있다. 접촉된 물질이 경계면에만 모이지 않고 다른 물질내로 투과 확산되어 농도가 전체적으로 증가되는 경우를 흡수(absorption)이라 한다. 흡착과 흡수는 경계면에 국한되는 현상인가의 여부로 구별하지만 흡착과 흡수가 동시에 진행되거나 경계면이 애매하여 두 현상을 명확하게 구별하기 어려울 때는 수착(sorption)이라고 한다. 경계면에 흡착된 어느 물질의 농도가 감소되는 현상을 탈착(desorption)이라 한다.

고체 표면에 원자나 분자가 접근하여 순간적으로 전기적인 극성을 띠게됨으로써 발생하는 van der Waals force은 약하고 근거리에만 영향을 미치지만 기체에 따라서 서로 다른 특성을 가지는 성질을 이용하는 기술이 흡착이다. 시스템의 부피가 일정하다면 감소된 부피, 기체의 몰수는 고체내부로 들어가는 흡수나 고체표면에 남는 흡착이 이루어지게 된다. 불활성기체의 흡착의 경우 가역반응으로 진행되어 온도와 압력에 따라 달라지게 되므로 이것이 주요 변수가 된다.

고체표면에 기체가 흡착되면 표면에 흡착층이 형성되고 그 바깥쪽에는 기체가 있게 되고 Fig. 5와 같이 흡착층이 고체표면을 완전히 덮는 흡착상태도 있고 흡착층을 이루지 않고 고체표면의 특정한 흡착점에 드문드문 흡착되는 흡착상태도 있다.

흡착의 경우 van der Waals force에 의한 것으로 분자구조에는 변화가 없고 흡착되는 물질과 고체 표면간에 전자기동이 없는 물리적 흡착과 표면과 흡착된 분자사이에 전자가 이동되어 생성된 이온사이에 나타나는 정전기적 인력이나 전자공유로 결합하는 화학흡착의 형태가 있다[61].

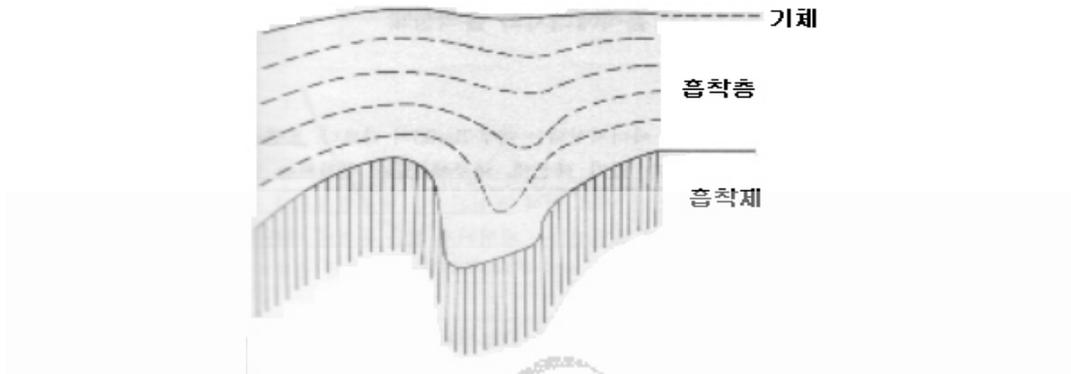


Fig. 5. 흡착층의 단면도.

화학흡착의 예로 iodine이 silver-mordenite에 강력한 흡착에 의해 생성되는 silver-iodine결합을 화학흡착이라 볼 수 있으며, 물리적 흡착의 예는 silver mordenite에 불활성 가스인 Kr의 흡착이다. 고체에 존재하는 Kr의 공정은 약한 인력이 포함된다. 한다. 결정성 aluminosilicate 분자체의 경우에, “sieving”은 흡착되는 원자나 분자가 효과적인 흡착이 되어지기 위해 흡착제의 기공과 미세구조내 적합한 크기가 됨으로써 일어나게 된다.

모든 흡착현상은 동시에 일어나며 시스템의 자유에너지는 감소한다. 엔트로피 또한 감소한다. 함유열의 변화는 $\Delta H = \Delta F + T\Delta S$ 에 의해 주어지고, ΔF 와 ΔS 모두 감소하기 때문에 ΔH 또한 감소하게 된다. 그러므로, 모든 흡착공정은 발열반응이므로, 시스템의 함유열의 감소는 흡착열 때문이다.

평형상태에서 흡착제 g당 흡착된 기체의 양은 온도, 압력, 흡착제의 특성, 피흡착제의 특성의 함수이다. 주어진 gas와 주어진 흡착제의 단위중량에 대하여 흡착된 gas의 양은 온도와 최종 압력의 함수이다.

$$A = f(P, T)$$

온도함수에서 흡착은 압력의 함수이고, 이것을 등온흡착(adsorption isotherm)이라 한다. 압력함수에서의 흡착이 온도의 함수인 경우를 등압흡착(adsorption isobar)라 한다.

GC column과 흡착 bed의 설계를 위한 기본적인 적용은 최근까지 Pence에 의해 고찰되어져 왔다. chambers 이론으로부터 Pence는 동적 흡착계수인 K_d 를 유도해 내었다.

$$K_d = (T_m)(F)/(M)$$

where, K_d = dynamic adsorption coefficient(capacity), cc(STP)/g adsorbent

T_m = residence time of the adsorbate on the adsorbent, min

F = total gas flow, cc(STP)/min

M = mass of adsorbent, g

K_d 는 운반가스의 속도, 피흡착제의 농도, 흡착제의 mesh size, bed의 형태에 따라 영향을 받지 않는다.

등온흡착선과 동적 흡착능은 자주 흡착공정을 설명하기 위하여 사용된다. 이것은 표준상태(STP)하에서 주어진 분압과 온도, 흡착 등온선 값 A 을 표현하기 위하여 쉽게 관계가 이루어지고, 등온선은 흡착에 영향을 받는 압력이 주어지고 또한 흡착 열의 조사를 이끌어내기 위하여 보다 더 유용하다[61,62].

2. 흡착매질

고체흡착제를 이용한 흡착은 다른 방법에 비하여 큰 흡착칼럼과 체류시간을 갖지만 누출 염려가 없고 2차 불순물의 축적이 일어나지 않고 다른 화학약품이나 에너지를 사용하지 않는 매우 경제적인 방법으로 다양한 연구가 진행되고 있다. 특히 고체 흡착제를 이용한 방사성 기체의 제거에 대한 연구는 환경에 대한 관심과 적절한 처리 방안을 찾고자 하는 많은 연구자들에 의해 기술적인 축적과 연구가 이루어지고 있다.

대표적인 흡착제로는 활성탄을 비롯하여 천연 및 합성 제올라이트, 활성알루미나, 분자체탄소 등은 많은 비표면적을 가질 뿐만 아니라 불활성기체도 잘 흡착시키기 때문에 여기에 배기체를 흡착, 지연시키는 특성으로 단반감기 핵종의 방사능을 줄

이 기술은 이미 원자력발전소의 기체폐기물 처리에 적용되고 있다. PWR형 원자력발전소의 경우 불활성기체의 배출량이 많지 않으므로 대략 50~100일 정도면 Kr-85를 제외한 나머지는 거의 무시할 만한 수준까지 감소하게 된다.

흡착제의 종류에 따른 기공크기의 분포를 Fig. 6에 나타내었으며, 각 흡착제의 물리적 특성은 Table 15에 나타내었다[63].

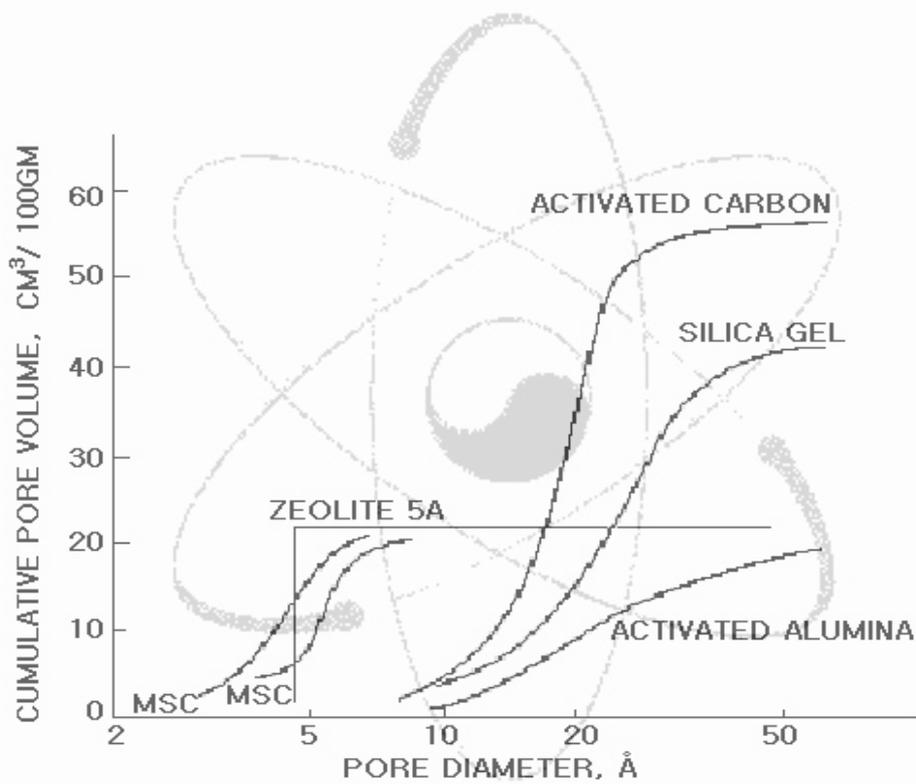


Fig. 6. 흡착제의 기공크기 분포.

Table 15. The characteristics of adsorbents

종 류 물 성	활성백토	활성알루미나	골탄	활성탄	실리카겔	제올라이트	합성수지 흡착제
진밀도 (g/cm ³)	2.4~2.6	3.0~3.3	2.8	1.9~2.2	2.1~2.3	2.0~2.5	1.0~1.4
겉보기밀도 (g/cm ³)	0.8~1.2	0.8~1.9	1.5	0.7~1.0	0.7~1.3	0.9~1.3	0.6~0.7
충진밀도 (g/cm ³)	0.45~0.56	0.49~1.00	0.64~0.80	0.35~0.55	0.45~0.85	0.60~0.75	-
공간율 (-)	0.40~0.55	0.40~0.50	0.45~0.55	0.33~0.55	0.40~0.50	0.30~0.40	-
비표면적 (m ² /g)	100~350	95~350	90~120	500~1300	300~830	400~750	20~800
세공용적 (m ³ /g)	0.6~0.8	0.3~0.8	0.3	0.5~1.4	0.3~1.2	0.4~0.6	0.6~1.0
평균세공경 (Å)	80~200	40~120	100~200	20~50	10~140	-	40~450
비열 (cal/g℃)	0.20	0.21~0.24	0.24	0.20~0.25	0.22	0.19	-
열전도도 (kcal/mh℃)	0.085	0.12	0.012	0.12~0.17	0.12	0.042	-

가. 활성탄(Activated Carbon)

다른 주요 흡착제들과는 대조적으로 활성탄소의 독특한 표면성질은 표면의 산화물기들과 무기불순물에 기인한 비극성 또는 약극성의 표면이라는 것이다. 이 독특한 성질에 의해 활성탄소는 다음과 같은 장점을 갖는다.

활성탄소는 분리 및 정제 공정시 사용 가능한 상용흡착제로 큰 비표면적 때문에 다른 흡착제보다 더 많은 비극성 및 약극성 분자를 흡착할 수 있으며, 예를 들면

표준상태에서 활성탄에 흡착되는 메탄의 양은 같은 중량의 제올라이트 5A에 흡착되는 양의 2배 이상임을 알 수 있다.

활성탄소상의 흡착열 또는 결합세기는 일반적으로 다른 흡착제에서 보다 낮다. 따라서 흡착분자들의 탈거가 더 쉽고, 흡착제 재생을 위한 에너지 소모가 적다. 활성탄소는 습한 기체혼합물 및 수용액을 다루는 공정에 사용되는데 그것은 유기 및 비극성 또는 약극성 화합물들이 그 표면상에서 물보다 더 강하게 더 우선적으로 흡착되기 때문이다.

또한 BET법으로 측정시 비표면적은 300~2,500 m²/g으로 가장 크고, 기상용 활성탄의 경우 지름이 10~25Å 정도이다.

MSC(분자체탄소)의 경우는 제올라이트보다 친수성이 약하므로 습한 기체류를 포함하는 분리공정에 유리하며 주로 공기로부터 질소 생산시 사용하고 4~6Å의 기공 지름을 갖는다.

활성탄은 원자력분야에서 다양하게 사용되고 있고 아직도 많은 연구가 진행되고 있는 흡착제로 방사성 Kr과 Xe을 외부로의 직접 방출을 제어하기 위한 장치로 방사성물질을 활성탄 bed에서 흡착 포집하여 감쇠시킨 후 배출시키게 된다.

Xe-133을 이용하여 흡착공정시 불활성기체보다 높은 농도로 흡착되는 수분의 영향을 건조한 상태의 활성탄과 수분을 함유한 활성탄으로 된 bed와 25°C와 55°C에서 Xe-133을 주입하여 흡착계수를 조사하였을 경우 수분으로 인한 활성탄의 흡착능에 대한 감소효과는 뚜렷하지 않게 나타났다[64].

활성탄에 의한 Kr의 흡착은 광범위하게 연구되어져 왔으며 최근까지 Underhill에 의해 철저하게 개괄되어져 왔다. 활성탄은 Kr의 꽤 높은 용량을 가지고 있으며, HTGR(High temperature gas cooled reactor) plant에서 저온에서 Kr-85와 Xe-133을 포집하기 위해 사용되어지고 있다. 그러나 산소와 유기물의 존재로 인해 화재의 위험성 때문에 Purex형 재처리 공정으로부터 배가스를 처리에 사용하기 위한 실용적인 방법은 아니다[64-67].

나. 제올라이트

1) 제올라이트 특성

제올라이트는 Na, K, Ca과 같은 알칼리 또는 알칼리토류 원소들의 삼차원 구조를 가진 결정형 알루미늄규산염(crystalline aluminosilicate)이며 다음의 양론식과 Fig. 7처럼 골격의 구조를 나타낼 수 있다.

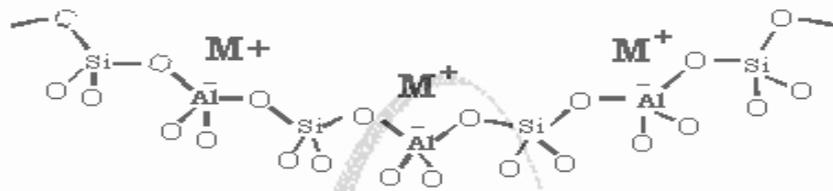
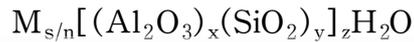


Fig. 7. 전형적인 제올라이트 골격의 구조.

즉, 제올라이트 골격은 실리콘(Si)과 알루미늄(Al)이 각각 4개의 가교산소를 통해 연결되어 있는 삼차원적인 무기고분자(inorganic polymer)이며 이때 알루미늄이 4개의 산소와 결합을 하게 됨에 따라 음전하를 갖는다. 이러한 음전하를 상쇄하기 위하여 다양한 양이온(M+)이 존재한다.

최근에는 "ALPO4"라 불리는 제올라이트 골격의 실리콘(Si)을 인(P)으로 대체한 알루미늄 포스페이트계 제올라이트 유사체가 널리 연구되고 있는데 이들도 넓은 개념에서 제올라이트의 한 계열로 여겨지고 있다. 이 경우에는 골격이 전기적인 중성을 이루고 있으므로 별도의 전하상쇄를 위한 양이온이 필요하지 않다.

뿐만 아니라 실리콘(Si) 대신에 저마니움(Ge) 그리고 알루미늄(Al) 대신에 갈륨(Ga) 또는 보론(B)으로 대체된 제올라이트들이 많은 주목을 받아왔으며, 심지어는 산소(O) 대신에 황(S)으로 대체된 제올라이트도 보고되었다. 이외에도 골격 구성원소로서 Fe, Co, Mn, Ti, Zn 등 금속원소로 대체된 제올라이트 등도 활발히 연구되고 있다. 특히 마이셀(micelle)을 주형으로 이용하여 합성한 반-결정성(pseudo crystalline) 실리카계 MCM 제올라이트들은 세공의 크기가 100 Å 이상으로 확장될 수 있기 때문에 주목을 받고 있다.

제올라이트는 입체망상구조로 탈착이 자유로운 수분을 다량 함유하며 높은 양이온교환능(CEC : cation exchange capacity)과 가스에 대한 선택적 흡착력이 뛰어나

며 균일한 세공경을 갖고 있어 분자체, 흡착제, 건조제, 이온교환체 등으로 응용되고 있다.

제올라이트 세공 속에 존재하는 양이온들은 수용액 중에서 다른 여러 가지 금속 및 유기 양이온으로 용이하게 교환되므로 이러한 성질을 이용하여 물 속의 Ca^{2+} 과 Mg^{2+} 을 Na^+ 이온으로 교환시켜주어 경수를 연수로 변환시켜주는데 널리 사용되고 있다. 이러한 목적으로 제올라이트는 합성세제의 40-50 %을 차지하는 첨가제 즉, 빌더로 사용되고 있다. 특히 유기물로 된 기존의 이온교환수지는 핵발전소에서 방출되는 세슘(Cs-137)과 스트론튬(Sr-90) 등 방사성 동위원소에서 발생하는 방사능에 의해 쉽게 분해가 되나 제올라이트는 장석(feldspar)류의 돌과 같은 성분이므로 방사능에 의해서도 기능과 구조가 손상되지 않는다. 따라서 제올라이트는 핵폐기물을 제거하는데도 사용되는 등 양이온 교환제로 널리 사용되고 있다.

또한 촉매제로써 제올라이트의 양이온을 양성자(H^+)로 교환시켜 얻은 제올라이트는 98% 황산의 산성도와 유사한 강한 산성을 지닌 고체산이 된다. 황산은 300°C 이상의 고온에서 쉽게 분해되지만 제올라이트 고체산은 $800\sim 900^{\circ}\text{C}$ 이상의 높은 온도에서도 견뎌낸다. 이처럼 강한 산성과 고온에서의 안정성으로 말미암아 제올라이트는 원유를 절단하여 가솔린 등 작은 탄화수소 분자를 생성하는 크래킹 촉매 등 다양한 반응의 산촉매로 활발하게 쓰이고 있다. 그 밖에도 제올라이트 세공 내부에 미세한 금속 나노입자들을 내포시켜 이들을 이용한 다양한 촉매 반응도 널리 이용되고 있다.

특히 제올라이트 세공 속의 표면적은 보통 $1000\text{ m}^2/\text{g}$ 에 이르며 이렇게 넓은 표면적은 활성점(active site)을 넓은 면적에 분포시키는데 매우 유리하여 제올라이트를 유용한 촉매로 사용하는데 크게 기여하고 있다. 또한 제올라이트 세공 속으로 들어갈 수 있는 분자들만이 선택적으로 반응하고 또한 세공 속에서 생성된 분자들 중 세공 밖으로 빠져나온 분자들만이 생성물로 얻어지므로 제올라이트 크기선택적(size selective) 또는 형상선택적(shape selective)인 흥미로운 촉매 반응을 일으키고 있다.

한편 제올라이트를 고온에서 진공 탈수시키면 세공내에 세공입구를 통과할 수 있는 다양한 분자들을 흡착시킬 수 있게 되는데 $1000\text{ m}^2/\text{g}$ 에 이르는 내부의 넓은 표면을 이용한 흡착제로서도 활발히 사용되고 있다. 이때 흡착되는 물질이 다시 물이면 제올라이트는 강한 탈수제가 된다.

그밖에도 천연제올라이트들은 여러 가지 용도로 사용되어 왔다. 이를테면 가축용 사료의 첨가제로 사용하여 가축의 성장을 촉진하고, 토양에 배합하여 농작물 수확을 높이고, 특히 이탈리아 지방에서는 건축용 벽돌로 사용하여 계절의 변화에 관계 없이 실내의 온도와 습도를 일정하게 유지하는데도 응용되어온 예들은 매우 흥미로우면서도 지혜로운 사용의 예로 볼 수 있다.

또한 제올라이트는 지구상에서 가장 작은 플라스크 즉, 나노크기의 반응용기로 사용될 수 있다. 즉, 제올라이트내에 형성된 3 - 20 Å 크기의 초미세 세공들은 마치 균일용액 중에서 한 두개의 분자들을 내포하고 있는 용매 cage의 크기와 유사하기 때문에 제올라이트 세공은 견고한 고체용매 cage로도 볼 수 있다. 즉, 제올라이트 세공은 분자 한 두개를 담는 반응용기, 즉 우리가 상상할 수 있는 가장 작은 나노크기의 초미세 반응용기가 된다. 이러한 시각에서 본 연구단 제올라이트 세공속에서 다양한 전하 및 전자이동 반응을 수행하여 왔으며 그 결과 용액 속에서의 반응을 통해서는 관찰할 수 없었던 매우 흥미로운 여러 가지 결과들을 얻어왔다. 또한 얻어진 반응 결과를 통해서 통상적인 방법으로 알아내기 어려운 제올라이트에 관한 여러 흥미로운 물리-화학적 성질들을 밝혀낼 수 있게 되었다.

기타 제올라이트는 가축의 사료에 소량을 섞어주면 가축이 성장이 촉진될 뿐만 아니라 체중도 3-40 % 정도까지 더 불어난다고 한다. 이 원인은 아직 잘 알려져 있지 않지만 제올라이트가 가축의 장을 통과하면서 장 속의 유해한 이온을 교환시켜 외부로 배출하기 때문이지 않을까 하는 추측을 할 수 있다. 제올라이트는 식물 성장에도 좋은 효과를 보인다. 이를테면 채소 경작지 흙에 제올라이트를 5-10 % 정도 섞어주면 가지의 경우 20 %, 당근의 경우에는 60 % 까지 더 많은 수확을 올린다고 한다. 한편 이태리에서는 제올라이트 광산으로부터 직접 제올라이트 벽돌을 생산하여 건축자재로 사용하고 있다. 이렇게 지은 건축물은 보온이 잘되며 특히 여름에는 습기를 흡수하여 건조하게 해주며 겨울에는 오히려 습기를 방출하여 적당한 습도를 유지하는데 탁월한 성능을 발휘한다고 한다.

제올라이트의 종류는 크게 천연제올라이트와 합성제올라이트로 분류할 수 있으며 약 40여종의 천연제올라이트가 알려져 있으며 약 150여종이 인공적으로 합성되어 사용되고 있다. 천연제올라이트로는 mordenite, clinoptilolite, chabazite, erionite 등이 있으며, 합성제올라이트로는 zeolite X형, Y형, A형, ZSM형, L형 ZK형 등이 있다.

분자크기와 제올라이트 공경크기에 따른 흡착 가능한 분자와 주요 합성제올라이트의 흡착제의 특성을 각각 Table 16과 Table 17에 나타내었다. 또한 제올라이트의 를 이용하여 기체의 흡착분리공정에 대하여 Table 18에 표시하였다[63,68,69].

Table 16. 분자크기와 제올라이트 공경크기에 따른 흡착 가능한 분자

종류 및 공경의 크기	흡착 가능한 분자
Size limit for Ca- and Ba-mordenites and levynite about here ($\approx 3.8\text{\AA}$)	He, Ne, Ar, CO, H ₂ , O ₂ , N ₂ , NH ₃ , H ₂ O 등
Size limit for Na-mordenite and Linde sieve 4A about here ($\approx 4.0\text{\AA}$)	Kr, Xe, CH ₄ , C ₂ H ₆ , CH ₃ OH, CH ₃ CN, CH ₃ NH ₂ , CH ₃ Cl, CH ₃ Br, CO ₂ , C ₂ H ₂ , CS ₂ 등
Size limit for Ca chabazite, Linde sieve 5A, Ba-zeolite and gmelinite about here ($\approx 4.9\text{\AA}$)	C ₃ H ₈ , n-C ₄ H ₁₀ , n-C ₇ H ₁₆ , n-C ₁₄ H ₃₀ , C ₂ H ₅ Cl, C ₂ H ₅ Br, C ₂ H ₅ OH, C ₂ H ₅ NH ₂ , CH ₂ Cl ₂ , CH ₂ Br ₂ , CHF ₂ Cl, CHF ₃ , CH ₃ I, C ₂ F ₆ , CF ₂ Cl ₂ , CF ₃ Cl 등
Size limit for Linde sieve 10X about here ($\approx 8.0\text{\AA}$)	SF ₆ , iso-C ₄ H ₁₀ , iso-C ₅ H ₁₂ , CHCl ₃ , CHBr ₃ , CH ₃ I, n-C ₃ F ₈ , n-C ₄ F ₁₀ , B ₅ H ₉ , CCl ₄ , CBr ₄ , C ₆ H ₆ , C ₆ H ₅ CH ₃ , cyclopentane, furan, pyridine, dioxin 등
Size limit for Linde sieve 13X about here ($\approx 10.0\text{\AA}$)	1,3,5-triethylbenzene 등

Table 17. 주요 합성제올라이트 흡착제의 특성

제올라이트형	양이온	공경크기(Å)	벌크밀도(lb/ft ³)	수분흡착량(중량%)
3A(Linde)	K	3	40	20.0
3A(Davison)	K	3	46	21.0
4A(Linde)	Na	4	41	22.0
4A(Davison)	Na	4	44	23.0
5A(Linde)	Ca	5	45	21.5
5A(Davison)	Ca	5	44	21.7
10X(Linde)	Ca	8	40	31.6
13X(Linde)	Na	10	38	28.5
13X(Davison)	Na	10	43	29.5

Table 18. Purification processes with zeolite adsorbents

Process	Feed	phase	adsorbent	process details
Drying of	natural gas	G	4A	T-swing (also P-swing)
	air	G	4A	T-swing (also P-swing)
	refrigerants (chlorocarbons)	G/L	modified 4A	non-regenerative or T-swing
	cracked gas	G	3A	T-swing
	organic solvents	L	3A	T-swing
	acid gas	G	chabazite	T-swing
CO ₂ removal	from air in submarines/spacecraft	G	4A	P-swing
H ₂ S removal	from sour gas	G	CaA or Ca-chabazite	T-swing
SO _x , NO _x removal(Purasiv)	from air	G	silicalite	T-swing
Kr-85 removal	from air	G	silicalite or dealum. H-mordenite	Chromatographic
I-129 removal	from air	G	AgX, Ag-mordenite	T-swing
Concentration of alcohols	from dilute aqueous alcohol	L	3A, 4A	T-swing

2) 제올라이트 연구현황

US EPA는 배출되는 Kr-85의 농도를 50,000 Ci/GWe-yr로 규정하고 있는데, 이것은 생성된 Kr-85의 약 85%는 회수되어야만 한다는 것을 의미하고 있다[70].

제올라이트의 고정방법은 주로 미국의 Exxon Nuclear Idaho의 C. Benedict 등과 독일의 Federal Republic의 Nuclear Research Center Karlsruhe(KfK)의 Penzhorn 등이 주로 연구하여 왔다. 그들의 연구에 의하면 Kr의 제올라이트내 고정은 두 개의 기작을 통하여 제올라이트에 Kr이 고정됨을 발견하였다. 그중 하나는 높은 온도에서 Kr 원자가 Kr 원자의 van der Waals의 직경보다 작은 직경을 가지고 있는 제올라이트 격자속에 들어가는 encapsulation이며, 이후 냉각된 제올라이트는 안정화된다. 나머지 기작은 Penzhorn 등에 의해 연구되고 있는 chemifixation이다. 여기서 Kr 원자는 높은 온도에서 제올라이트 구성성분의 수화반응에 의해 격자의 미세 기공이 폐쇄됨으로서 격자내에서 안전하게 고정되게 된다. 동시에 이 지점에서 제올라이트의 결정구조는 비결정상태로 바뀌게 되며, 이 경우 반응 초기의 격자 기공의 직경은 Kr 원자의 것보다 더 클 것이다[71].

Kr을 포착하고 있는 제올라이트 A의 평균밀도는 그 기체의 끓는점에 있는 액체 밀도의 약 1/2이므로 임계밀도와 거의 같으며, 포착된 기체는 장기간 안정하게 있을 수 있다. 이 기체를 탈착시키기 위해서는 제올라이트를 높은 온도로 가열하거나 화학적으로 용출하여야 하기 때문에 Kr의 제거와 처분이 안정하게 이루어질 수 있는 장점을 가지게 된다.

1931년부터 합성된 mordenites를 포함한 제올라이트에 불활성 가스의 흡착에 대한 연구를 Barrer에 의해 시작되었으며, 핵연료의 재처리시설에서 배출되는 Kr의 제거에 대한 초기의 연구는 Pence, Ruthven에 의한 것이었다[49,52,72,73].

Pence는 유사한 nuclear dissolver off-gas(DOG) streams에 대한 작은 columns에서 Kr에 대한 연구를 처음으로 하였다. 게다가 작은 규모의 연구에서 Pence는 DOG로부터 배출되는 방사능 가스와 NO_x 모두를 제어하기 위한 비방사성인 단계적인 배가스 처리장치를 큰 규모(0.5 cfm)로 설계하여 설치하였다. Pence의 기초적인 실험 연구에서 silver mordenites(AgZ)는 가장 높은 동적 흡착계수의 물질로써 보여주고 있으며, 그 결과를 Table 19에 온도에 따른 Kr의 동적흡착능으로 나타내었다. 최근의 대기온도보다 낮은 온도에 대한 연구의 결과로부터 SAI(the Science

Applications Inc.) system은 Kr의 제거를 위하여 AgZ 대신 HZ(hydrogen mordenite)를 현재 사용하고 있으며, AgZ는 Xe 제거에 사용하고 있다[62].

Table 19. Krypton dynamic adsorption capacity, cc STP /g

Temp.(K) adsorbent	233 (-40°C)	238 (-35°C)	243 (-30°C)	253 (-20°C)	263 (-10°C)	273 (0°C)	303 (30°C)	323 (50°C)	373 (100°C)
AgZ	3245		1483	1033	578	435	42	19	7
HZ		153	131	73		41	11	7	
KZ-H	160			59		31	18	9	
NaZ	106			35		20	9	6	
KZ-Na							8		
CeZ-H							10	9	
CeZ-Na							8		
Alumina							1	1	
Charcoal							18	11	
MS-13X							3	2	
MS-4A							1	1	
MS-5A							6	4	
Si Gel							1	1	

AgZ : silver mordenite

HZ : hydrogen mordenite

KZ-H : potassium mordenite H

CeZ-H : cerium mordenite H

CeZ-Na : cerium mordenite Na

MS-13X : molecular sieve 13X

MS-4A : molecular sieve 4A

MS-5A : molecular sieve 5A

Ruthven의 연구는 Kr과 N₂ 사이에 흡착능의 차이로 분리효율을 증가시키는 연구에 중점을 두어왔다. DOG에서 가장 어려운 분리는 Kr과 N₂이므로, Ruthven은 보다 더 높은 효율을 얻기 위해 Kr/N₂ 분리에 선택적으로 탈알루미늄화된 hydrogen-mordenite를 사용하였다[74-77].

사용후 핵연료의 재처리단계에서 발생하는 Kr-85는 많은 양의 NO와 NO₂속에 매우 낮은 농도로 이들 기체속에 존재한다. 이런 배출가스로부터 고순도의 Kr을 분

리·농축하기 위하여 많은 시도와 연구들을 행하여 왔다[78-81].

Helmut의 Kr과 N₂의 흡착분리는 -130 ~ -180℃에서 흡착 분리시키는 장치로 Kr을 효율적으로 분리하였다. Penzhorn은 Kr을 제올라이트 격자구조내에 가두기 위하여 200~2000 bar의 높은 압력을 유지하면서 720~870K까지 온도를 변화시켰다. 그 이후 제올라이트를 냉각시켜 고정시키는 시스템을 개발하였으며 이때 제거된 Kr 양은 20~40cm³ STP/g이었다[79,80].

Takaaki의 O₂/N₂ 혼합가스에 미량으로 존재하는 Kr을 농축시 O₂/N₂ 보다 더 강하게 흡착되는 수소화반응된 mordenite으로 충전하여 고정된 세 개의 흡착탑을 포함한 시스템을 사용하여 압력변화를 준 흡착/탈착 과정에 의해 효과적으로 농축하였는데 이 Kr 농축장치는 Fig. 8과 같다. 이 장치의 장점은 대기압하에서 15~35℃에서 수행되어 10~1000배 농축됨으로써 효율적이고 경제적이라고 볼 수 있다[81].

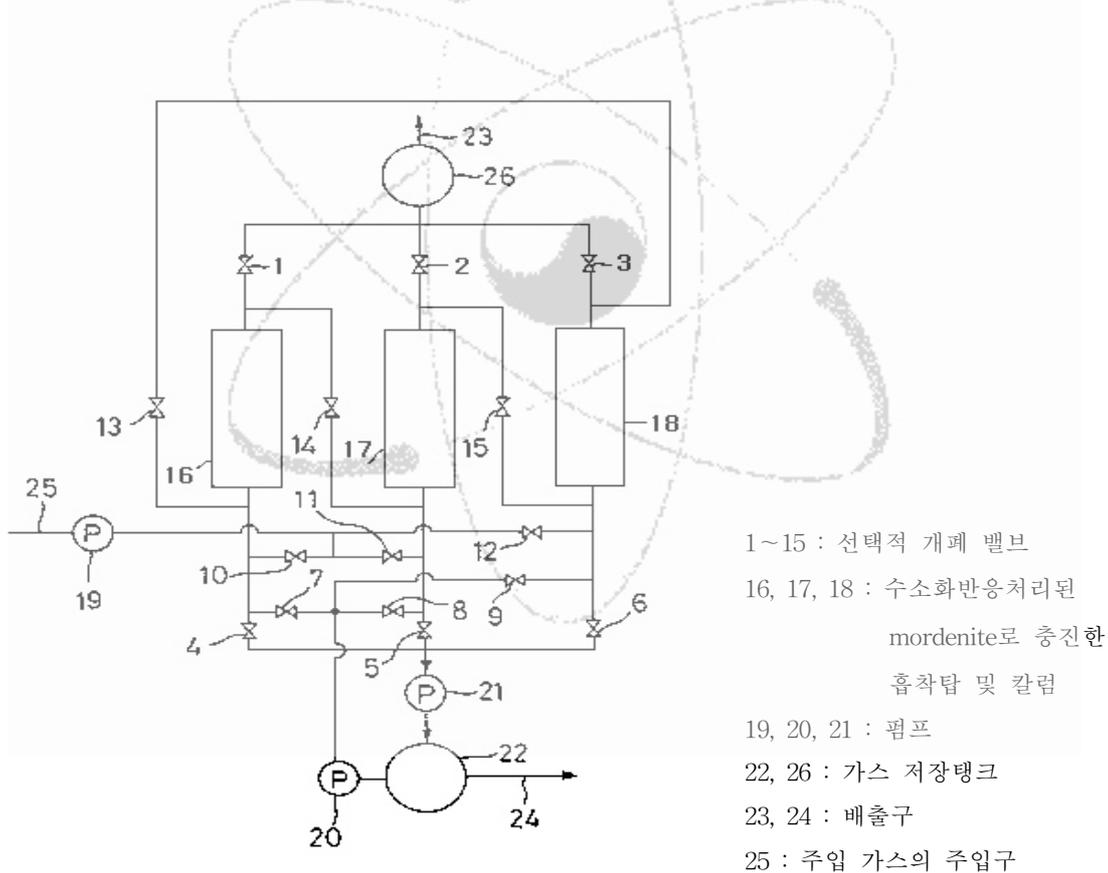


Fig. 8. Kr enrichment system.

Pence의 연구는 핵공정 운영중 배출되는 일반적인 불활성기체와 다른 가스 조성물을 선택적으로 제거하여 회수하는 방법으로 대기 배출가스로 배출되기전 방사성 오염물질을 회수하기 위한 사용후핵연료의 재처리 공정중 배출되는 배출가스 유출을 처리하기 위한 적합하고 유용한 방법이다. 순차적으로 가스의 제거가 이루어지는데 그 중 ① silver-exchanged mordenite의 흡착 bed를 통하여 배가스로부터 Xe의 선택적 제거가 되고, ② silver-exchanged mordenite의 흡착 bed의 multiplicity를 통하여 빠른 흡착주기의 기술을 이용하여 산소로부터 Kr의 선택적 분리가 일어나며, ③ 약 $-140\sim 160^{\circ}\text{C}$ 에서 냉각된 silver-exchanged mordenite의 흡착 bed를 사용하여 대량의 질소 흐름으로부터 Kr의 선택적 분리되고, ④ 약 $-140\sim 160^{\circ}\text{C}$ 로 냉각된 silver-exchanged mordenite의 흡착 bed에서 탈착된 Kr의 농축되어 ⑤ 냉각된 Kr freeze-out trap에 액체질소를 이용하여 탈착된 Kr의 더 많은 양의 농축되어지는 시스템이다. 연구되고 있는 고체 흡착제인 제올라이트에 대한 Kr 흡착량을 Table 20에 나타내었다[62].

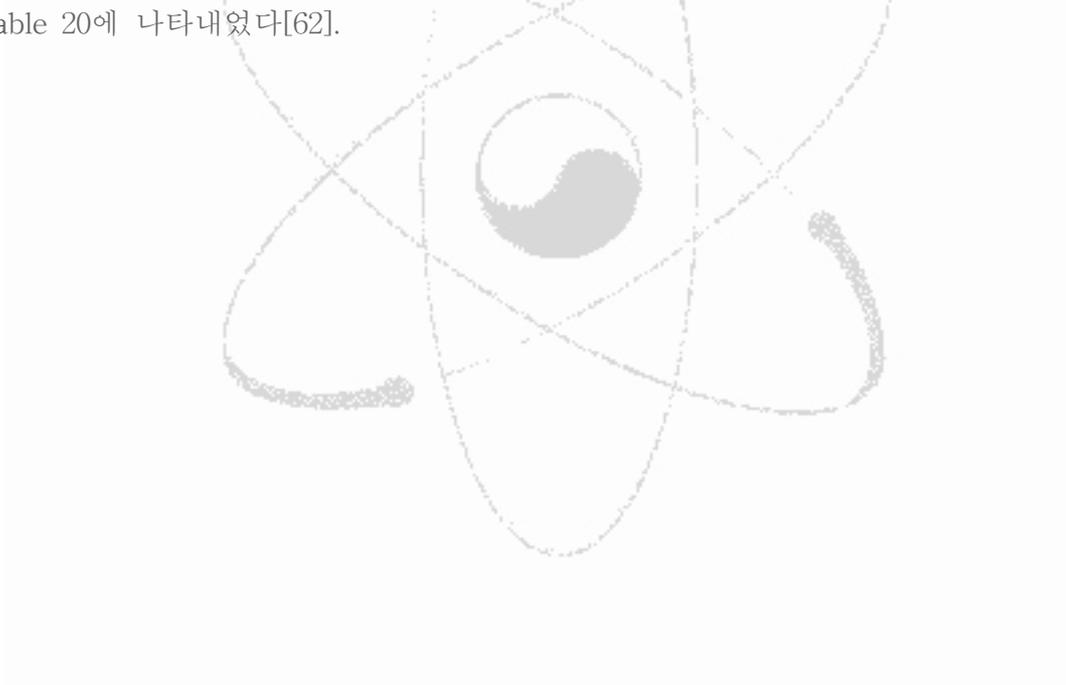


Table 20. Solid adsorbents studied

Adsorbent	Physical Form	Pore size (Å)	Adsorbent in Column (g)
Hydrogen Mordenite	Crystalline	8~9	6.8960
Silver Mordenite	Crystalline	U	9.4000
Sodium Mordenite	Crystalline	7	8.6530
Cerium Mordenite-H	Crystalline	U	11.4000
Cerium Mordenite-Na	Crystalline	U	11.2159
Potassium Mordenite-H	Crystalline	U	10.3020
Potassium Mordenite-Na	Crystalline	U	10.3929
Molecular Sieve-4A	Crystalline	4	7.5360
Molecular Sieve-5A	Crystalline	5	8.7406
Molecular Sieve-13X	Crystalline	13	7.8200
Activated Alumina	Amorphous	None	10.5858
Activated Charcoal	Amorphous	None	3.5976
Silica Gel	Amorphous	None	4.8147

*U : Unknown

Christensen에 의하면 Kr-85를 zeolite 5A와 Vycor porous glass에 고온 고압에 의해 고정시켰으며, 고체 각 m³ 당 STP 기체 30과 50의 Kr의 제거가 각각 900℃에서 다공성 glass와 700℃에서 zeolite 5A에서 100 MPa에서 쉽게 되었다. Kr는 다공성 glass와 zeolite 5A 공극은 sintering process에서 encapsulation 되었다[70].

Kr-85가 대부분 붕괴될 때까지의 장기간(~100 년이상)동안 저장하기 위해 선택할 수 있는 방법들은 강화된 장치에 가압 용기 저장, 깊은 바다에 압력용기 처리, grout 또는 기체에 의해 형성된 다공성 암석에 포집시켜 주입, 금속내 이온

implantation/sputtering에 의해 Kr의 고정, zeolite나 다공성 glass내 고온/고압에서 encapsulation과 같은 방법들을 포함하고 있다. Table 21은 여러 방법들의 저장 부피를 보여주고 있다[82-90].

Table 21. Annual volumes of material used to immobilize Kr-85 for a 2000 MTHM per year reprocessing plant

Immobilizing Method	Annual Volume, m ³
Pressurized cylinders (34 atm)	7
Sodalite	10
Zeolite 5A	5
Sputtered metal	5

Kr-85의 붕괴 생성물인 Ru에 의해 장기 부식으로 저장소나 처분 용기내 Kr의 누수의 가능성이 있기 때문에 장기설계에 의해 또는 이중벽으로 된 기체용기와 같은 Kr-85의 2차, 3차 오염이 장치의 허가에 요구되어야만 할 것이다. Ion implantation/sputtering과 zeolite/glass encapsulation은 현재 개발되고 있는 고정화 공정이다. Ion implantation/sputtering 기술은 미국의 Battelle-Pacific Northwest Laboratories에서 개발되어지고 있다. Table 22는 zeolite/glass encapsulation에 대한 공정에 대하여 나타내었다[70,85,89].

Table 22. Processing and storage parameters for encapsulating krypton in zeolite and porous glass

Material	Encapsulation Conditions					Required Storage Conditions	
	T (°C)	P (atm)	Time (hr)	Loading (cm ³ /g)	Min. HIP size (L)	T (°C)	10 yr leakage (%)
Sodalite	550	1500	15	20	50	210	1.1
Bayer zeolite 5A	520	300	4	20	-	300	0.03
Grace zeolite 5A	700	1000	2	50	16	300	0.03
Thirsty Vycor	900	1000	2	20	30	300	0.02

제올라이트 분자체를 이용하여 90% CO₂와 약간의 O₂을 포함하는 배기체에서 1% 정도의 Kr을 분리하는 시스템에 대한 연구가 Foreberg에 의해 수행되었다. Kr을 농축하기 위하여 Linde 5A 분자체를 이용하여 Kr으로부터 O₂의 부분적 분리가 일어나는 동안 가스흐름으로부터 CO₂를 선택적으로 제거함으로써 세가지 조성 가스의 분리에 효과적이었다. Linde 4A의 경우 CO₂의 제거에는 효과적이지만 Kr는 거의 흡착하지 못하며 5A와 비교하였을 때 CO₂ 흡착 kinetics도 느리게 나타났다. 5A에 대한 Kr, O₂, CO₂의 흡착열은 각각 3.72, 18.00, 12.50 kcal/mole 이었다. Table 23은 위 실험결과를 보여주고 있으며, 대기압하에서 실내온도의 범위에서 Kr의 최대 농도는 52.3~58.0%으로 나타났다. 사용후핵연료 재처리 공정에서 많은 양의 CO₂로부터 Kr-85을 분리하기 위한 경제적이고 신뢰할 수 있는 방법으로 Xe의 추가하여 보다 효과적인 시스템을 개발이 가능한 연구라고 보여진다[91].

Table 23. Experimental results

Run No.	Pressure (atm)	Flow rate (cm ³ /min-cm ²) ^a	L. of mass transfer zone (cm)	Max. Kr conc.(%)	Implied temp. difference(°C)	CO ₂ adsorbed (cm ³ /g) ^b
1	1.0	7.6	1.0	52.3	30	89.8
2	1.0	34.1	2.3	55.6	25	93.9
3	1.0	49.9	1.0	58.0	21	103.5
4	1.0	76.2	1.4	56.2	24	93.5
5	1.0	91.7	1.5	55.5	25	99.6
6	1.14	48.0	1.1	58.6	-	87.9
7	1.14	48.9	1.1	58.2	-	93.8
8	2.36	50.3	2.1	51.6	-	94.6
9	2.36	96.4	3.1	61.8	-	96.6
10	2.36	152.9	2.3	57.4	-	93.1

a : Gas at standard temperature and pressure

b : Gas at standard temperature and pressure adsorbed per gram of molecular sieve

Fig. 9는 PNC Tokai 핵연료 재처리장치에서 재처리공정중 발생하는 Kr을 분리하기 위해 설치된 장치이다. 이 장치에서 CO₂, Xe과 같은 기체의 혼합상태에서 흡착을 통하여 가스로부터 분리되어지게 되는데 제올라이트 분자체 13X와 silica gel을 사용하여 -78~-196°C를 유지하면서 CO₂, Xe, Kr의 흡착특성을 Fig. 10과 Fig 11에 나타내었다. 이 결과 분자체 13X에 선택적으로 흡착되며 쉽게 분리되었으며 silica gel은 Xe에 대하여 선택적으로 흡착됨으로써 Kr이 쉽게 분리됨을 알 수 있었다[92,93].

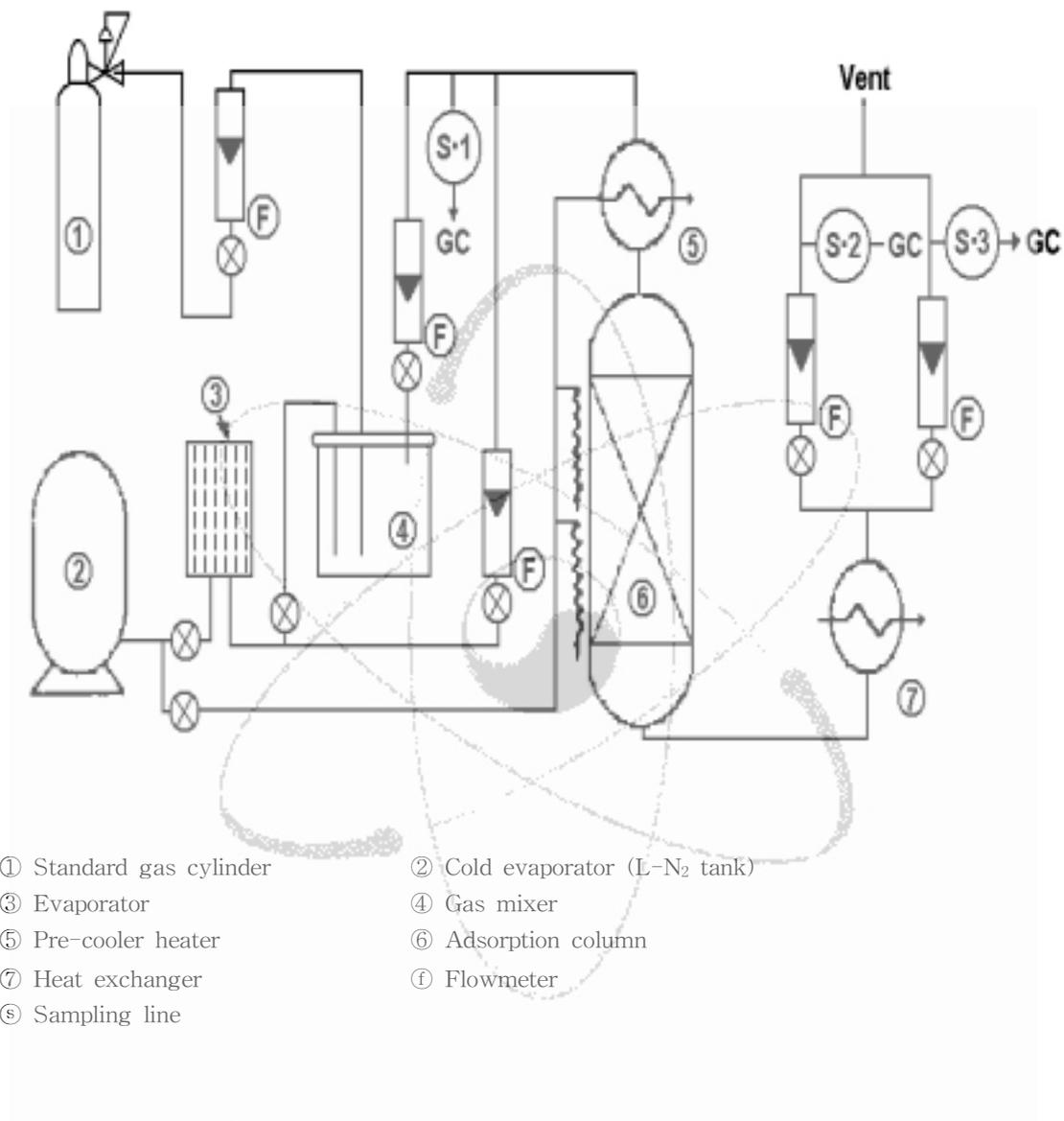


Fig. 9. Schematic diagram of experimental apparatus.

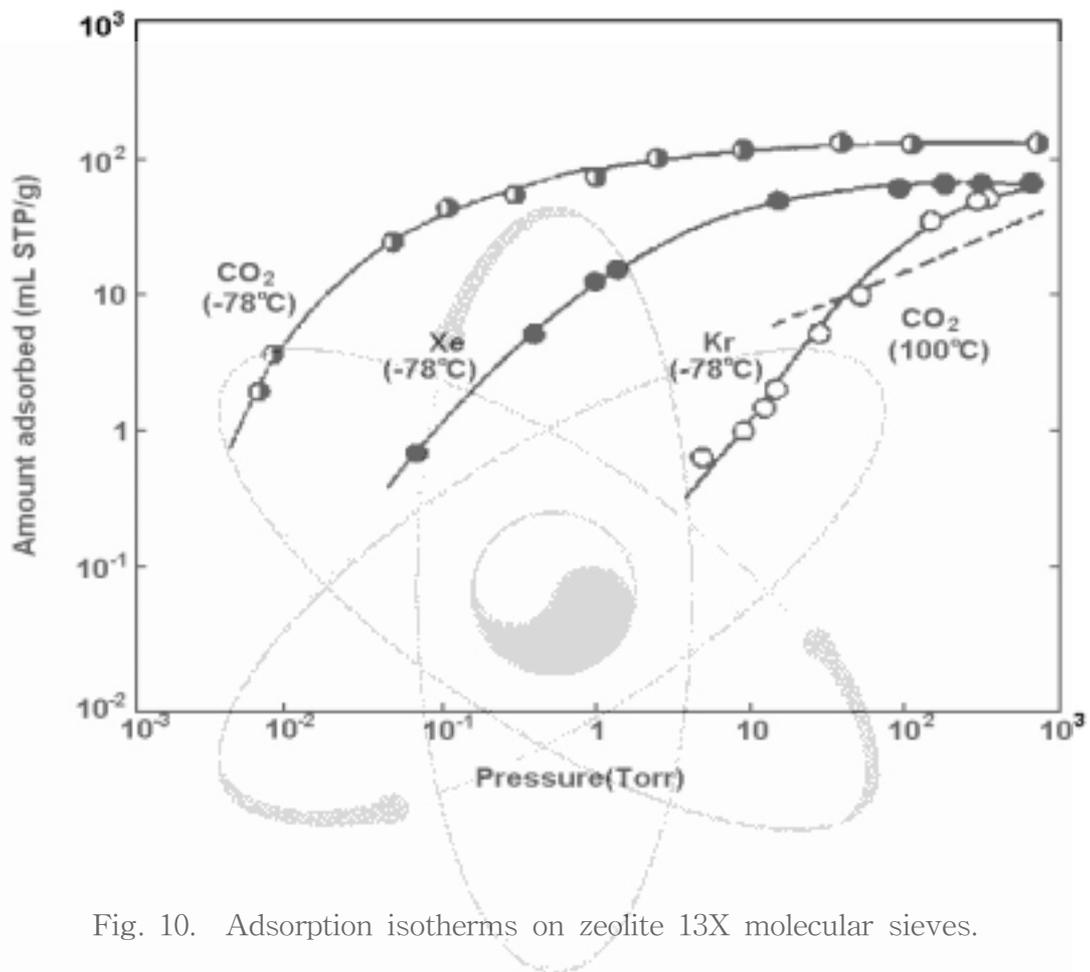


Fig. 10. Adsorption isotherms on zeolite 13X molecular sieves.

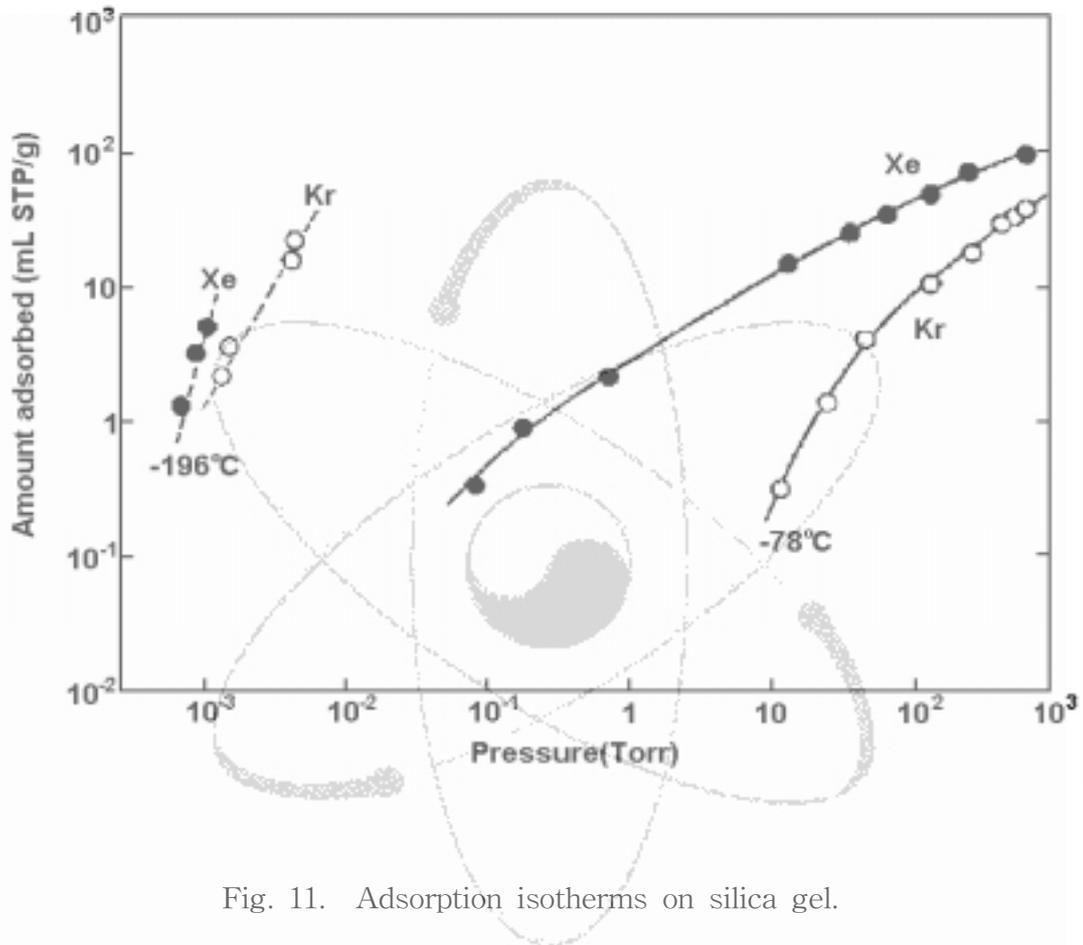


Fig. 11. Adsorption isotherms on silica gel.

또한, ORNL에서 개발된 공정의 경우 사용후핵연료 재처리시 발생되어 대기중으로 배출되는 불활성기체의 분리를 위해 선택적 흡착으로 오염된 가스의 제거와 불활성기체의 분리에 무기흡착제를 사용하고 있다. 수분과 CO₂는 불활성기체를 잘 흡착하지 않는 선택된 제올라이트 3A, 4A로 제거하였다. Xe의 경우 특수제작된 흡착제를 사용하여 DF 10³ 이상이며, O₂ 역시 흡착제를 이용하여 제거하였다. 남아있는

Kr과 N₂ 혼합물 역시 특수개발된 흡착제로 약 -80℃의 저온에서 분리되어지는데 이때 Kr의 DF 역시 10³ 이상이 된다. 여기에 사용된 분리공정은 높은 압력을 요구하지 않고 산소는 불충분한 단계에서 제한된 오존의 형성을 충분하게 미리 제거할 수 있기 때문에 운전비용의 절감으로 다른 공정보다 경제성이 있으며 안정성이 있는 공정이며, Fig. 12에 공정설계도를 나타내었다[48].

Matsuoka는 5A와 3A의 온도에 따른 Kr과 Xe의 흡착특성에 대하여 연구하였으며, 또한 기공의 변화와 소수성을 갖게 하기 위하여 탈알루미늄이 반응된 mordenite를 이용하여 Kr의 흡착시 염산용액에 의해 이온교환된 H-mordenite가 좋은 흡착성능을 가지고 있음을 연구하였다[71,94,95].

제올라이트의 탈알루미늄(dealuminization)은 제올라이트의 골격구조내의 Al을 다른 원자로 치환하며, zeolite의 열적 안정성 향상시키고, Al의 원자수의 감소로 제올라이트내 OH-기의 농도 감소로 인해 산의 세기 증가, 세공내의 양이온에 의해 유효세공크기가 감소되어 세공내의 반응중간물질의 mobility가 감소됨에 따라 부생물질의 생성 억제 효과를 가지게 되며, 탈알루미늄화는 주로 EDTA처리법, 수열처리법, 산처리법, SiCl₄ 처리법 등으로 이루어진다[96,97].

KAERI의 연구에 의하면, 천연 제올라이트 clinoptilolite를 탈알루미늄화시켜 Kr 제거를 위한 기초실험을 수행하였는데 이때 이 외에 활성탄, 제올라이트 5A, 13X 등과 같이 고려하였으며 그 결과 상온, 상압에서 진행되는 실험시 흡착되는 Kr의 양이 미량으로 보다 더 집중적인 연구가 필요하다고 하였다[28].

Jameson의 연구에 의하면 Kr과 Xe의 흡착은 제올라이트 4A의 α-cage에 포함되어 있음을 밝혀내었으며, Benidict는 sodalite를 이용하여 Kr이 encapsulation되었다. 또한, Penzhorn의 연구에 의하며 제올라이트 5A에 Kr이 흡착된 양은 제올라이트 g당 52~66 cm³(52~56cm³ STP Kr/g zeolite)이었다[98-100].

재처리 공정중 발생한 Kr과 Xe를 탈알루미늄반응시킨 5A로 흡착분리시 온도와 압력을 변화시켜 Dorea의 연구결과를 Table 24와 25에 나타내었다. Table 24는 650℃에서 압력변화에 따른 Kr과 Xe의 흡착량과 Table 25는 고정된 Kr과 Xe이 물속에 함침하여 방출된 양을 보여주고 있는데 상대적으로 낮은 온도인 390과 450℃보다는 520과 650℃에서 안정적인 것으로 나타났다[101].

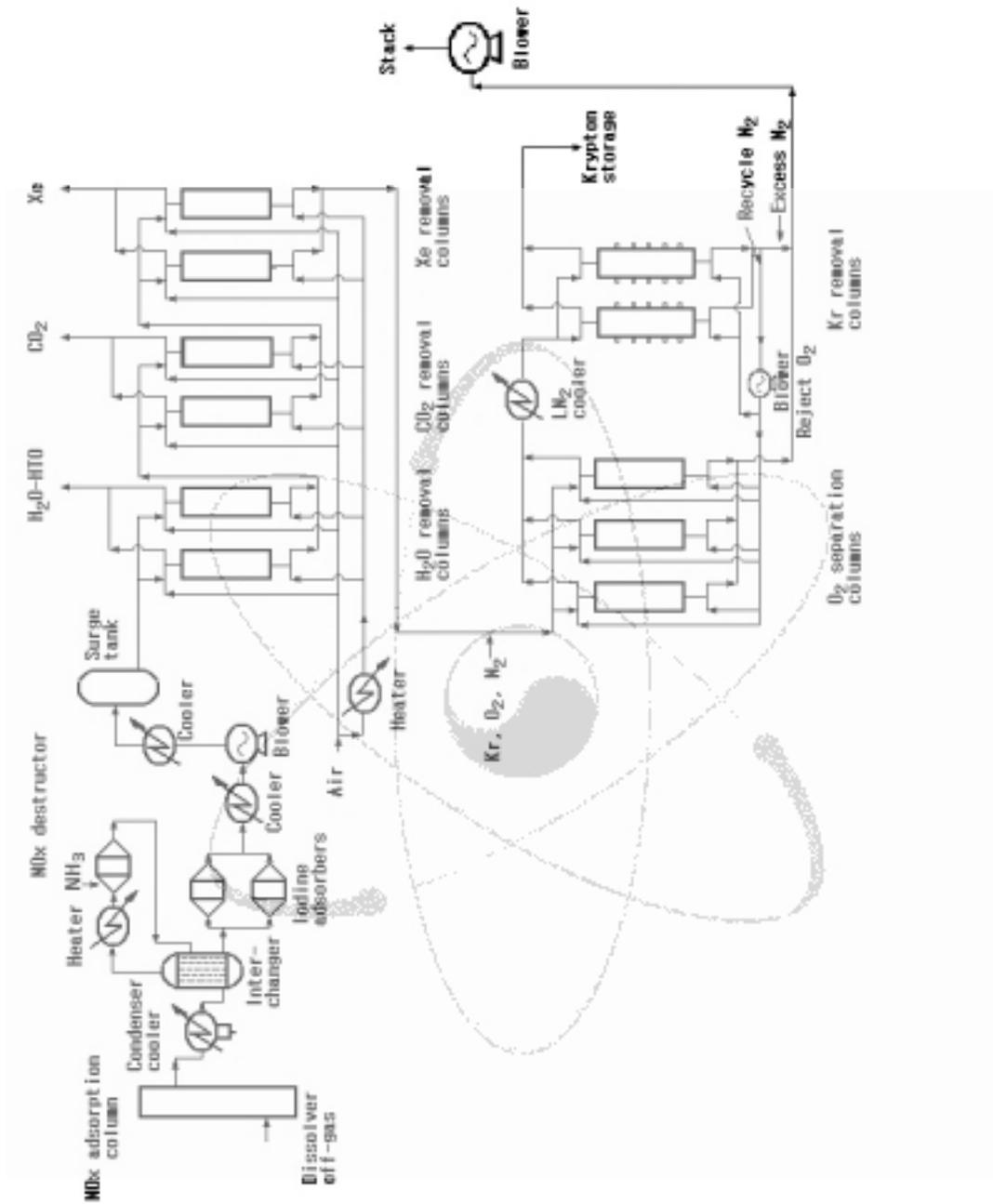


Fig. 12. Schematic flow sheet for noble gas separation with the use of selective inorganic adsorbents.

Table 24. Fixation of Kr and Xe in zeolite CaA(CaO/Al₂O₃ = 0.79) at 650°C.
 Pretreatment of the zeolite was carried out at 450°C and 10⁻² mbar
 over 16hr(residual water approx. 0.5% by weight)

Gas	Pressure (mbar)		Loading* (mL STP/g)	Aggregation form	Specific surface area (m ² /g)
Kr	220	c	13.4	pellets	2.6
Kr	230	a,c	17.2	"	1.6
Kr	500	a,c	24.2	"	1.7
Kr	700	a,c	30.5	"	1.8
Kr	900		30.7	"	1.7
Kr	950		40.8	"	1.5
Kr	1000	a,c	41.8	"	2.0
Kr	1200	a	45.1	"	1.5
Kr	1200	a	45.6	powder	5.0
Kr	1200	a	41.7	"	n.d.
Kr	1400	a,c	46.3	pellets	2.5
Kr	1400	a,c	36.9	"	n.d.
Kr	1400	a,c	37.1	pul. pellets	n.d.
Kr	1670	b,d	56.8	pellets	1.1
Kr	1670	b,d	49.4	"	n.d.
Kr	1670	b,d	50.2	pul. pellets	n.d.
Kr	1940		58.2	pellets	n.d.
<hr/>					
Xe	115		7.1	pellets	3.2
Xe	180	a,d	14.0	"	1.8
Xe	280	a,d	17.2	"	1.9
Xe	334		19.4	"	1.8
Xe	630		29.0	"	2.3
Xe	650	a,d	30.2	"	1.5
Xe	650	a,d	30.0	pul. pellets	1.5
Xe	830		35.1	pellets	2.0
Xe	1000	a,d	40.0	"	1.6
Xe	1190		43.5	"	1.6
Xe	1190		42.6	pul. pellets	1.6
Xe	1300	a,d	41.5	pellets	1.6
Xe	1410	a	43.0	"	1.7

* expressed with respect to unloaded zeolite

a = amorphous state verified by x-ray diffraction

b = small crystalline fraction observed by x-ray diffraction

c = amorphous state verified by IR spectroscopy

d = small crystalline fraction observed by IR spectroscopy

n.d. = non-determined

pul. pellets = pulverized pellets

Table 25. Gas release from encapsulates of Xe in vitrified zeolites exposed to liquid water at 25°C

Fixation temperature (°C)	Loading (mL STP/g)	Weight (g)	Gaseous volume above sample (mL)	Specific surface area (m ² /g)	Exposure time (day)	Release into the gas phase (%)	Loading measured (mL STP/g)	Calculated* (mL STP/g)
390	18.9	0.5020	20	5.0	1	0	18.9	18.9
390	18.9	0.4984	20	5.0	30	3.2	13.3(?)	18.3
390	18.9	0.4984	20	5.0	60	6.6	18.8	17.7
390	18.9	0.5000	20	5.0	180	7.0	16.1	17.6
390	18.9	0.5001	20	5.0	360	n.d.	18.7	-
450	12.1	0.5028	20	2.8	1	0	12.1	12.1
450	12.1	0.5014	20	2.8	30	1.3	11.2	11.9
450	12.1	0.5014	20	2.8	60	6.9	11.8	11.3
450	12.1	0.4996	20	2.8	180	5.6	11.5	11.4
450	12.1	0.4997	20	2.8	360	1.4	12.2	12.0
520	33.2	0.5011	3	3.7	1	0	30.9	33.2
520	33.2	0.5005	3	3.7	5	n.d.	37.9	-
520	33.2	0.5012	3	3.7	70	n.d.	32.6	-
650	42.9	0.5040	3	2.0	1	0.07	42.9	42.9
650	42.9	0.5005	3	2.0	5	0.11	43.6	42.9
650	42.9	0.5005	3	2.0	70	n.d.	42.2	-
650	42.9	0.5023	3	2.0	180	0.9	42.3	42.5

* calculated from the release into the gas phase

n.d. = not determined

제 3 장 결 론

방사성폐기물의 주 발생원인 사용후핵연료의 OREOX공정으로부터 중수로에서 연소된 핵연료의 영구적인 안전관리를 포함하는 경·중수로연료핵연료주기(DUPIC) 전반에 걸친 방사성폐기물 관리의 기본개념을 설정하여 체계적인 세부기술의 개발 중인 기술중 가압경수로 사용후핵연료 집합체를 구성하고 있는 구조재 및 지르칼로이 피복관, 고온공기 또는 수소분위기에서의 산화-환원-소결 등 일련의 공정을 거치면서 배출될 수 있는 기체방사성물질과 기화 또는 승화성 방사성물질중 Kr과 Xe의 효과적인 처리를 위하여 불활성기체 처리기술은 배기체의 흐름에서 분리 및 회수하기 위해 현재까지 개발되었거나 개발 중인 대부분의 공정은 물리화학적 기본원리를 이용한 것들이다. 전처리 공정에 따라 약간 차이가 나고, 보다 우수한 분리효과를 얻기위해 대부분의 공정에서 저온을 사용하기도 하지만, 크게 저온증류/정류법, 용매흡수법, 고체흡착법, 그리고 선택투과법 중 고체상의 흡착제를 이용한 흡착기술이 가장 기술경쟁력을 가진 기술로 분석되었다.

여러 종류의 고체 흡착제중 제올라이트가 우수하게 판정되었으며, 특히 Kr과 Xe에 선택적인 특성을 나타내는 분자체인 제올라이트 4A, 5A, 13X, mordenite, clinoptilolite 등이 효과적으로 흡착공정이 이루어지고, 탈알루미늄 반응된 제올라이트의 골격구조의 변화와 Al/Si의 몰비의 변화로 인한 화학적인 특성 변화로 보다 더 효과적인 것으로 분석되었다.

이러한 고체 흡착제를 이용한 기술은 외국의 경우도 다른 기술에 비해 연구가 진행되어 온 기간이 상대적으로 길지 않고 최근에서야 본격적인 연구가 추진되고 있을 뿐만 아니라 기 알려진 흡착기술을 활용함으로써 충분한 기술경쟁력과 경제성도 가지는 것으로 판단된다.

참 고 문 헌

1. 오원진 외, 원자력시설에서 발생된 배기체 처리기술, KAERI/AR-477/97 (1997).
2. Benedict, M., Pigford, T., Levi, H., "Nuclear Chemical Engineering", McGraw-Hill, New York (1981).
3. Green, R. and Boczar, P., Advanced Fuel Cycles in CANDU Reactors : Reconfirming the Miid, AECL-10156 (1990).
4. Liu, Z., Semeniuk, D., *et al.*, Report on the HOX2 Experiment: Fission-Product Release and Trapping during the OREOX and Sintering Processes, AECL-EACL, DUPIC-AE-022, Fuel Safety Branch Chalk River Lab., Canada (1998).
5. International Atomic Energy Agency, "Separation, Storage and Disposal of Krypton-85", Technical Report Series No.199, IAEA, Vienna (1980).
6. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 76th edition, CRC Press (1995).
7. 박현수 외, "경중수로 연계 핵연료 주기 기술개발(제1단계 타당성 연구보고)", KAERI/RR-1244/92, 한국원자력연구소 (1993).
8. Judd, S. J., "A Review of the RepARATION and Immobilization of Krypton arising from Nuclear Fuel Reprocessing Plant", DOE Report No. DoE/HMIP/RR/92/019, Department of the Environment (1992).
9. Thomas, T., and Brown, R., "Control Decisions for 3H, 14C, 85K, and 129I

Released from the Commercial Fuel Cycle", In Proc. 18th DOE Nuclear Airborne Waste Management and Air Cleaning Conf., 998 (1985).

10. Boeck, W., "Meterological Consequences of Atmospheric Krypton-85", Science 193, 195 (1976).

11. Taylor, P., "A Survey of Methods for Separating and Immobilizing Krypton-85 arising from a Nuclear Fuel Reprocessing Plant", AECL-10252, Atomic Energy of Canada Limited (1990).

12. 과학기술처고시 제96-35호, "방사선량 등에 관한 규정", 과학기술처 (1996).

13. Ballou, J., *et al.*, "Toxicology of Kr-85 : Chronic Exposure Studies", Health Physics, 47, 1, pp.59-71 (1994).

14. Frischknecht, R., Braunschweig, A., Hofstetter, P., Suter, P., "Human Health Damages due to Ionising Radiation in Life Cycle Impact Assessment", Environmental Impact Assessment Review, 20, 159-189 (2000).

15. Bruecher, P. H., "Treatment and Disposal of Special Radioactive wastes Comparing Tritium, Carbon 14, Krypton 85 and Iodine 129", Radioactive Waste Management and Nuclear Fuel Cycle, 7, 195-207 (1986).

16. Waggoner, C., "Technical and Economic Evaluation of Process For Krypton-85 Recovery from Power Fuel-Reprocessing Plant Off-gas", E. I. du Pont de Nemours & Co. Savannah River Laboratory, Aiken, SC 29808 (1982).

17. Bendixsen, C. L., German, F. O., and Hammer, R. R., "Operation of the ICPP Rare Gas Recovery Facility", ICP-1023, US Atomic Energy Commission

(1973).

18. R, von Ammon., Burkhardt, H. G., Hutter, E., and Neffe, G., "Development of a Cryogenic Krypton-Separation System for the Offgas of Reprocessing Plants", In Proc. 15th DOE Nuclear Cleaning Conf., 640 (1978).
19. R, von Ammon., Bumiller, W., Knittel, G., Mas, C., and Neffe, G., "Behaviour of Impurities in a Cryogenic Krypton Removal System", In Proc. 18th DOE Nuclear Airborne Waste Management and Air Cleaning Conf., 951 (1984).
20. Hutter, E., Ammend, J., R. von Ammon., Bumiller, W., and Neffe, G., "Final Results and Consequences of a Cryogenic Krypton Separation System", In Proc. 19th DOE/NRC Air Cleaning Conf., 549 (1986).
21. Collard, G., Geens, L., Vaesen, P., and Goosens, W., "Experimental Development and Design Aspects of a ⁸⁵Krypton Removal Distillation Unit", In Proc. 16th DOE Nuclear Cleaning Conf., 1072 (1980).
22. Geens, L., Goosens, W., and Collard, G., "Alternative Modes for Cryogenic Krypton Removal", In Proc. 18th DOE Nuclear Airborne Waste Management and the Air Cleaning Conf., 938 (1984).
23. Geens, L., Collard, G., Goosens, W., and Baetsl, L., "Krypton Recovery from Reprocessing Off-gases by Cryogenic Distillation", Radioactive Waste Management and the Nuclear Fuel Cycle 6, 219 (1985).
24. Bohnenstingl, J., Djoa, S., Laser, M., St. Mastera, Merz, E., and Morschl, P., "Separation of the Fission Product Noble Gases Krypton and Xenon from the Dissolver Off-gas in Reprocessing HTGR-fuel", In Pro. 14th ERDA Air Cleaning Conf., 1002 (1976).

25. Bohnenstingl, J., Heindendael, M., Laser, M., St. Mastera, and Merz, E., "Cryogenic Separation of Krypton and Xenon from the Dissolver Off-gas", IAEA-SM-207/20, In IAEA/NEA Symp. Proc. : Management of Radioactive Wastes from the Nuclear Fuel Cycle, Vienna, 129 (1976).
26. Chesne, A., Krlbel, R., Le Bouhellec, J., Miquel, P., and Schneider, E., "Advances made in Areas of Relevance to the Treatment of Gaseous Effluents from Reprocessing Plants", IAEA-SM-207/33, In IAEA/NEA Symp. Proc. : Management of Radioactive Wastes from the Nuclear Fuel Cycle, Vienna, 85 (1976).
27. Naruki, K., "Research and Development of Air Cleaning System of Reprocessing Plant in Japan", In Proc. 18th DOE Nuclear Airborne Waste Management and Air Cleaning Conf., 781 (1984).
28. 오원진 외, 핵연료주기 폐기물 재활용 기술개발, KAERI/RR-1832/97 (1998).
29. Steinberg, M., and Manowitz, B., "Recovery of Product Noble Gases", *Ind. Eng. Chem.*, 51, 47 (1959).
30. Merriman, J., Pashley, J., Habiger, K., Stephenson, M., and Anderson, L., "Concentration and Collection of Krypton and Xenon by Selective Adsorption in Fluorocarbon Solvents", In Proc. IAEA 10th Nuclear Air Cleaning Conf., 303 (1968).
31. Merriman, J., Stephenson, M., Kanak, B., and Little, D., "Removal of Noble Gases by Selective Absorption", IAEA-SM-245/53, In IAEA/NEA Symp. Proc. : Management of Gaseous Waste from Nuclear Facilities, Vienna, 243 (1980).

32. Stephenson, M., Merriman, J., Dunthorn, D., and Pashley, J., "Experimental Demonstration of the Selective Absorption Process for Krypton-Xenon Removal", In Proc. 12th AEC Air Cleaning Conf., 11 (1972).
33. Stephenson, M., Dunthorn, D., Reed, W., and Pashley, J., "Absorption Process for Removing Krypton from the Off-gas of an LMFBR Fuel Reprocessing Plant", In Proc. 13th AEC Air Cleaning Conf., 263 (1974).
34. Little, D., Eby, R., Norton, J., Patton, J., Schultz, R., and Varagona, J., "Noble Gas Removal and Concentration by Combining Fluorocarbon Absorption and Adsorption Technologies", In Proc. 17th DOE Nuclear Air Cleaning Conf., 694 (1982).
35. Henrich, E., Hufner, R., Weirich, F., Bumiller, W., and Wolff, A., "Selective Absorption of Noble Gases in Freon-12 at Low Temperatures and Atmospheric Pressure", In Proc. 18th DOE Nuclear Airborne Waste Management and Air Cleaning Conf., 959 (1984).
36. Henrich, E., and Weirich, F., "Development of a Cryogenic absorption Process for Rare Gas Removal from Reprocessing Off-gas", In Proc. 14th ERDA Air Cleaning Conf., 154 (1988).
37. Henrich, E., and Hufner, R., "Modular Design of a Reprocessing Plant Off-gas System", *Radioactive Waste Management*, **2**, 445 (1984).
38. Moghissi, A., et al., "Nuclear Power Waste Technology", The American Society of Mechanical Engineers, New York (1978).
39. Ringel, H., and Messler, M., "Chromatographic Separation of Krypton from Dissolver Off-gas at Low Temperatures", In Proc. 18th DOE Nuclear

Airborne Waste Management and Air Cleaning Conf., 982 (1984).

40. Tezel, F., Ruthven, D., Boniface, H., and Sridhar, T., "Adsorptive Separation of Kr from N₂-Part II Development of a Pilot Plant Unit", *Canadian J. Chem. Eng.*, **68**, 268 (1990).
41. Ringel, H., and Printz, R., "Pilot Plant Development for Adsorptive Krypton Separation", In Proc. 19th DOE/NRC Air Cleaning Conf., 566 (1986).
42. Ringel, H., Brodda, B., Burbach, T., and Printz, R., "Development of a Process for the Absorptive Separation of Kr-85 from the Off-gas of Nuclear Facilities", In Proc. 21st DOE/NRC Air Cleaning Conf., 1110 (1990).
43. Kanazawa, T. *et al.*, "Development of the cryogenic selective absorption-desorption of radioactive noble gases", In Proc. 14th ERDA Air Cleaning Conf., 964 (1976).
44. Yuasa, Y., Ohta, M., Watanabe, A., and Tani, A., "Selective Adsorption Desorption Method for the Enrichment of Krypton", In Proc. 13th AEC Air Cleaning Conf., 177 (1974).
45. Ratney, R., and Underhill, D., "The effect of High Pressure and Low Temperature on the Adsorption of Xenon and Krypton from Helium and Argon Streams", In Proc. 12th AEC Air Cleaning Conf., 48 (1972).
46. Siegwart, D., Neulander, C., Pao, R., and Sieglar, M., "Measurement of Dynamic Adsorption Coefficients for Noble Gases on Activated Carbon", In Proc. 12th AEC Air Cleaning Conf., 28 (1972).
47. Sun, L., and Underhill, D., "Effect of Flow Rate on the Adsorption coefficient

- of Radioactive Krypton on Activated Charcoal", In Proc. 16th DOE Nuclear Air Cleaning Conf., 1401 (1980).
48. Pence, D., Chou, C., Christian, J., and Paplawsky, W., "Noble Gas Separation with the Use of Inorganic Adsorbents", In Proc. 15th DOE Nuclear Air Cleaning Conf., 512 (1979).
49. Pence, D., "Critical Review of Noble Gas Treatment Schemes", In Proc. 16th DOE Nuclear Air Cleaning Conf., 989 (1980).
50. Ruthven, M., Tezel, F., and Devgun, J., "Adsorptive Separation of Kr from N₂-part I : Adsorptive Screening Studies", *Canadian J. Chem. Eng.*, **62**, 526 (1984).
51. Fan, Y., Lee, T., and Tan, C., "Removal of Radioactive Gases by Zeolite", In Proc. 19th DOE/NRC Air Cleaning Conf., 136 (1986).
52. Pence, D., and Paplawski, W., "Noble Gas Separation from Nuclear Effluents using Selective Adsorption with Inorganic adsorbents", In Proc. 16th DOE Nuclear Air Cleaning Conf., 161 (1980).
53. Ohno, M., Ozaki, O., Sato, H., Kimura, S., and Miyauchi, T., "Radioactive Rare Gas Separation using a Separation Cell with Two kinds of Membrane Differing in Gas Permeability Tendency", *J. Nuclear Sci. Technol.*, **15**, 589 (1977).
54. Ohno, M., Kakuta, A., Ozaki, O., Kimura, S., and Miyauchi, T., "Effects of Radiation on Gas Permselective Membrances", *J. Nuclear Sci. Technol.*, **14**, 673 (1977).

55. Ohno, M., Morisue, T., Ozaki, O., and Miyauchi, T., "Comparison of Gas Membrane Separation Cascades using Conventional Separation Cell and Two-Unit Separation Cells", *J. Nuclear Sci. Technol.*, **15**, 376 (1978).
56. Ohno, M., Morisue, T., Ozaki, O., and Miyauchi, T., "Gas Separation Performance of Tapered Cascade with Membrane", *J. Nuclear Sci. Technol.*, **15**, 411 (1978).
57. Stern, S., Onorato, F., and Libove, C., "The Permeation of Gases through Hollow Silicone Rubber Fibre : Effect of Fibre Elasticity on Gas Permeability", *AICHE*, **23**, 567 (1977).
58. Stern, S., and Leone, S., "Separation of Krypton and Xenon by Selective Permeation", *AICHE*, **26**, 881 (1980).
59. Stern, S., and Wang, S., "Permeation Cascades for the Separation of Krypton and Xenon from Nuclear Reactor Atmospheres", *AICHE*, **26**, 992 (1980).
60. Rainey, R., Carter, W., and Blumkin, S., "Evaluation of the Use of Permselective Membranes in the Nuclear Industry for Removing Radioactive Xenon and Krypton from Various Off-gas Streams", ORNL-4522, Oak Ridge National Lab., (1971).
61. 전학제, 촉매개론, 한림원 (1995)
62. Monson, P., "Krypton retention on solid adsorbents, Du Pont de Nemours(E.I.) and Co., Aiken, SC(USA)", SavannahRiver Lab., United States (1982).
63. Yang, R., "Gas Separation by Adsorption Processes", Butterworths, Boston

(1987).

64. Underhill, D., "The Effect of Moisture on the Adsorption of Xenon by Activated Carbon", *Health Physics : Official J. of the Healthphysics Society*, Pergamon Press Ltd, 77, 3 (1999).

65. Underhill, D., "The Adsorption of Argon, Krypton and Xenon on Activated Charcoal", *Health physics*, Pergamon Press Ltd, 71, 2 (1996).

66. Cooper, M., Simmons, C., and Taylor, G., "Adsorption of Krypton from Helium by low Temperature Charcoal", In *Proc. 13th AEC Air Cleaning Conf.*, 151 (1974).

67. Madih-Ayadi, K., Dupont-Pavlovsky, N., Ceva, T., Convert, P., Croset, B., and Ayadi, A., "Krypton adsorption on graphite pre-plated with dichloromethane", *Surface Science*, Vol. 405, pp.192-200 (1998).

68. Ruthven, D., "Zeolites as selective adsorbents", *Chem. Eng. Prog.*, 84 (1988).

69. Ruthven, D., "Principles of Adsorption and Adsorption Process", John Wiley, New York (1984).

70. Christensen, A., DelDebbio, J., Knecht, D., Tanner, J., and Cossel, S., "Immobilization of krypton-85 in zeolite 5A and porous glass", Exxon Nuclear Idaho Co., Inc., Idaho Falls (USA), United States (1981).

71. Matsuoka, S., "Stability of Krypton Fixed in Zeolite 3A and 5A", *Journal of Nuclear Science and Technology*, **23**, 1, 29-36 (1986).

72. Pence, D., Chou, C., and Palawsky, W., "An Intergrated OFF-GAS

Treatment System Design for Nuclear Fuel Reprocessing Plants Using Selective Adsorption-Final Report", Science Applications, Inc., San Diego, SAI/00979-2 (1979).

73. Ruthven, D., Devgun, J., Tezel, F., and Sridhar, T., "Removal of Kr from N₂ by Selective Adsorption", 16th DOE Nuclear Air Cleaning Conference, CONF-801038, Vol. 1. Paper 3-3 (1980).

74. Koch, R., and Grandy, G., "Retention Efficiency of Charcoal Traps for Fission", Nuclear Science and Engineering Corp, Pittsburgh, PA NSEC-7, (1957) and Retention Efficiencies of Selected Adsorbents for Krypton NSEC-12 (1958).

75. Underhill, D., "Dynamic Adsorption of Fission-Product Noble Gases on Activated Charcoal", USAEC Report NYO-841-9, Harvard School of Public Health, Boston, MA (1967).

76. De Bruijn, H., Gruetter, A., Roemberg, E., Shorrock, J., Werner, L., and Wood, F., "Removal of Fission Product Noble Gases from He of the HTGR Using Charcoal at Low Temperature", Trans. Inst. Chem. Eng. 42, T365 (1964).

77. Underhill, D., and Moeller, D., "Review of Adsorption of Radioactive Krypton and Xenon on Activated Charcoal", 16th DOE Nuclear Air Cleaning Conference, CONF-801038, Vol. 1, Paper 3-1 (1980).

78. Pence, D., *et al.*, "Method for treating a nuclear process off-gas stream", US Patent 4,447,353 (1984).

79. Ringel, H., *et al.*, "Process and Installation for the Adsorptive Separation of

- Krypton from Krypton Nitrogen Gas Mixture", US Patent 4,816,041 (1989).
80. Penzhorn, R., "Method for immobilizing radioactive noble gases in zeolites", US Patent 4,454,062 (1984).
 81. Takaaki Tamura, *et al.*, "Enrichment of krypton in oxygen/nitrogen mix gas", US Patent 5,833,737 (1998).
 82. Yamamoto, Y., *et al.*, "Long-Term Storage of Radioactive Krypton Using Adsorbent and Double Cylinders", Proceeding of the 16th DOE Air-Cleaning Conference, CONF-801038, 2, 104-58 (1980).
 83. Warnecke, L., and Ahner, S., "Air-Cooled Krypton-85 Storage Facility With Natural Convection", Management of Gaseous Wastes From Nuclear Facilities, IAEA-SM-245/11. 645-659 (1980).
 84. Van Dalen, A., Vons, L., and Verkerk, B., "Study On the Possibility of Sea-Disposal of Krypton-85", Management of Gaseous Wastes From Nuclear Facilities, IAEA-SM-245/1, 597-613 (1980).
 85. Whitmell, D., Nelson, R., and Smith, M., "Containment of Krypton in a Metallic Matrix by Combined Ion Implantation and Sputtering", Management of Gaseous Wastes from Nuclear Facilities IAEA-SM-245/7 263-278 (1980).
 86. Barrer, R., and Vaughan, D., "Trapping of Inert Gases in Sodalite and Cancrinite Crystals", *J. Phys. Chem. Solids*, **32**, 731 (1971).
 87. Benedict, R., Christensen, A., Del Debbie, J., Keller, J., and Knecht, D., "Technical and Economic Feasibility of Zeolite Encapsulation for Krypton-85 Storage", ENICO-1011 (1979).

88. Penzhorn, R., Schuster, P., Noppel, H., and Hellwigm, L., "Long-Term Storage of Krypton-85 in Zeolites", Management of Gaseous Wastes from Nuclear Facilities, IAEA-SM-245/10, 291-300 (1980).
89. Penzhorn, R., "Long-Term Storage of ⁸⁵Kr in Zeolite 5A", Proceedings of the 16th DOE Air-Cleaning Conference, CONF-801038, 2, 1047-1058 (1980).
90. Barrer, R., "Zeolites and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves", Academic Press, London (1978).
91. Foreberg, C, W., "Separation of Krypton From Carbon Dioxide And Oxygen with Molecular Sieves", 14th ERDA air cleaning conference CONF-760822-3 (1976).
92. Yuji, H., *et al.*, "Bench scale tests on pre-treatment processes for krypton-85 recovery plant, (1). Dynamic adsorption experiments of carbon dioxide on Molecular Sieve 13X at low temperature", . Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corp.(Japan), PNCT831-7902, Report (1979).
93. Eiichi, I., *et al.*, "Fundamental research on pre-treatment process for Kr-85 recovery system, (4). Adsorption experiments of krypton, xenon and carbon dioxide on some adsorbents at low temperatures", Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corp.(Japan), PNCT831-7901, Report (1979).
94. Kenzo, M., *et al.*, "Screening Test of Adsorbents for Recovery of Krypton", *J. OF NUCLEAR SCIENCE AND TECHNOLOGY*, V.37,N.1 (2000).
95. Kenzo, M., "Nuclear Fuels and Materials -Adsorption Equilibria of Krypton, Xenon, Nitrogen and Their Mixtures on Molecular Sieve 5A and Activated Charcoal", *JOURNAL OF NUCLEAR SCIENCE AND TECHNOLOGY*,

Atomic Energy Soc of Japan, Volume/Issue V.36,N.9 (1999).

96. Sohn, J., Ryu, S., and Choi, S., "The Preparation and Characterization of Dealuminated Y-type Zeolite", *HWAHAK KONGHAK*, 27, 2, 168-175 (1989).
97. Lee, H. J., *et al.*, "Adsorption Property of Water Vapor on the Modified Natural Zeolite", *J. of KSEE*, 21, 4, 643-651 (1999).
98. Jameson, C. J., "Competitive adsorption of xenon and krypton in zeolite NaA: ^{129}Xe nuclear magnetic resonance studies and grand canonical Monte Carlo simulations", American Institute of Physics, *The Journal of chemical physics*, Vol.107 No.11 (1997).
99. Benedict, R. W., "Technical Feasibility of Krypton-85 Storage in Sodalite", Exxon Nuclear Idaho Co., Inc., Idaho Falls (USA) (1979).
100. Penzhorn, R. D., *et al.*, "Chemical fixation of Kr isotopes in zeolite 5A-prerequisite for the determination of 25 keV neutron capture cross sections with the activation method", Analytic of a Report, KFK-3621 (1983).
101. Dorea, A., Penzhorn, R. D., and Ache, H. J., "Sequestration in hydrothermally modified zeolite 5A of Kr-85 from reprocessing: mechanism of fixation and characterization of the product", Commission of the European Communities, Luxembourg, France (1988).

서 지 정 보 양 식

수행기관보고서번호		위탁기관보고서번호	표준보고서번호	INSI 주제코드	
KAERI/AR-667/2003					
제목 / 부제		크립톤 및 크세논 처리기술			
주저자		신진명(건식공정핵연료기술개발부)			
연구자 및 부서명		박장진, 양명승, 주소영, 신설우(건식공정핵연료기술개발부)			
출판지	대전	발행기관	한국원자력연구소	발행년	2003
페이지	71 p.	도표	있음(○), 없음()	크기	210×297 mm
참고사항					
비밀여부	공개(○), 대외비(), ___급비밀		보고서종류	보고서	
연구위탁기관				계약번호	
초록 (15-20줄 내외)		<p>가압경수로 사용후핵연료를 이용한 건식공정 핵연료 제조공정 중 산화·환원 단계에서 불활성 기체인 크립톤 및 크세논이 발생된다. 크립톤 및 크세논의 발생량은 온도에 매우 민감하여 고온일수록 많이 방출되며 연소도가 증가할수록, 그리고 초기 기공도가 낮을수록 핵분열기체의 방출량이 증가하게 된다. 건식공정 핵연료 제조공정 중 산화·환원공정에서 발생하는 기체상폐기물의 방사능 분포 중 크립톤이 차지하는 비율은 약 90~95% 정도로 대부분을 차지하고 있다. 따라서 크립톤의 특성, 처리방법 및 처분방법 등을 파악하는 것이 필요하다.</p> <p>본 보고서에서는 다양한 사용후핵연료 이용시설에서 발생하는 배기체 중 불활성기체인 크립톤과 크세논에 대하여 이들의 특성, 처리방법, 처분방법에 대해서 기술현황을 분석하였다. 또한 크립톤 제거 매질의 효율, 안정성, 재활용 기술 그리고 경쟁성을 고려하여 DUPIC 배기체 처리공정에 적합한 처리기술을 조사하였다.</p>			
주제명키워드 (10단어 내외)		DUPIC 핵연료, 크립톤, 크세논, 처리, 배기체			

BIBLIOGRAPHIC INFORMATION SHEET

Performing Org. Report No.	Sponsoring Report No.	Standard Report No.	INSI Subject Code
KAERI/AR-667/2003			
Title / Subtitle	A State of the Art Report on the Treatment Technology of Kr/Xe		
Project Manager and Department	J.M Shin (Dry Process Fuel Technology Development)		
Researcher and Department	J. J. Park, M. S. Yang, S. Y. Ju, S. W. Shin (Dry Process Fuel Technology Development)		
Publication place	Taejon	Publisher	Korea Atomic Energy Research Institute
		Publication Data	2003
Page	71 p.	Ill. & Tab.	Yes(○), No()
		Size	210×297 mm
Note			
Classified	Open(○), Restricted(), _Class Document	Report Type	Report
Sponsoring Org.		Contract No.	
Abstract(15-20 line)	<p>Krypton and xenon as inert gases were generated from OREOX process during the DUPIC manufacturing process. Krypton and xenon were very sensitive to temperature. The release of krypton and xenon from spent fuel were increased with the increase of temperature and burn up, and with the decrease of initial porosity. The distribution radioactivity of gaseous waste generated from OREOX process is mainly attributed to krypton regardless of burnup and cooling time. Also, the radioactivity contribution of krypton is from 90 to 95% regardless of burnup and cooling time. Hence it is needed to understand the characteristics, treatment and disposal methods of krypton.</p> <p>This state-of-the-art-report describes characteristics, various treatment technologies, and disposal methods for krypton and xenon. This report also discusses the removal efficiency, safety, recycle and competitiveness of zeolite applicable to the off gas treatment system for DUPIC process.</p>		
Subject keywords (about 10 words)	DUPIC fuel, Krypton, Xenon, Treatment, Off-gas		