

제올라이트의 크립톤 흡착에 대한 탈알루미늄 처리 효과

Dealuminization Treatment Effect of Krypton Gas Adsorption on Zeolite

신진명, 신철우, 박장진, 이호희, 양명승
한국원자력연구소
대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

DUPIC(Direct Use of Spent PWR Fuel In CANDU Reactors) 핵연료 제조 OREOX 공정 중 불활성 핵분열 가스인 크립톤이 발생된다. 본 연구에서는 크립톤을 안전하게 처리하기 위해 고체매질 흡착법을 선택하였다. Kr을 효과적으로 흡착하기 위한 제올라이트의 최적 탈알루미늄 추출 조건을 결정하기 위해서 염산용액의 농도를 달리하여 예비 실험을 수행하였다. 실험결과 제올라이트를 2N의 염산용액으로 탈알루미늄 처리하는 경우가 염산용액으로 처리하지 않은 경우보다 제올라이트의 표면적은 감소하였으나 미세기공과 세공용적이 증가하면서 크립톤 흡착량이 증가하였다.

Abstract

During the OREOX process of DUPIC fuel fabrication, krypton is released as a noble fission gas. In order to treat Kr safely, adsorption method on solids has been selected. In order to determine the optimum extraction conditions of zeolite for Kr adsorption, the preliminary experiments for the concentration of hydrochloric acid were conducted. It was found that zeolite treated with 2N hydrochloric acid solution is superior to the zeolite untreated with HCl solution. When the zeolite was treated with 2N hydrochloric acid, it was found that the surface area was decreased. The micropores and the pore volume were increased and the adsorption amount of Kr gas was increased.

1. 서론

DUPIC(Direct Use of Spent PWR Fuel In CANDU Reactors) 핵연료주기기술은 경수로 사용후핵연료를 핵확산 저항 특성을 갖는 건식직접재가공 공정을 통해서 중수로에 재활용하는 기술이다[1]. DUPIC 핵연료 제조공정은 경수로 사용후핵연료봉을 인출 절단한 다음, 탈피복하여 피복관과 소결체를 분리하고 분리된 핵물질은 산화/환원 열처리(OREOX : Oxidation and Reduction of Oxide fuel) 공정을 통하여 재소결이 가능한 분말로 처리되며 이러한 처리 과정 중 일부 가스 형태의 핵분열 생성물은 제거된다. 이렇게 준비된 분말을 이용하여 전형적인 핵연료 제조방식에 따라 소결체를 제조하며, 이를 새로운 피복관에 장전, 용접하여 연료봉을 제조하게 되고, 다시 이들 연료봉을 이용하여 연료집합체를 제조하게 된다.

사용후핵연료를 재활용하는 과정에서 발생하는 Kr과 Xe은 발생량과 방사능 때문에 관리해야 할 핵종으로 분류되고 있으며, 크립톤의 경우 OREOX공정에서 방출되는 것으로 확인되었다[2, 3, 4]. 또한 10.8년의 긴 반감기를 갖기 때문에 쉽게 감소가 이루어지지 않아 100년 이상의 기간동안 안전하게 저장·관리하여야한다[5].

Kr은 불활성기체로서 화학적인 반응성이 거의 없다. Kr을 배기체 흐름에서 분리·회수하기 위해 현재까지 개발되었고 개발중인 대부분의 공정은 물리화학적인 기본원리를 이용한 것이다. 실제적인 공정에 적용되는 기본 원리로 볼 때 크게 저온증류/정류, 용매흡수, 고체매질 흡착, 그리고 막투과법으로 나눌 수 있다.

제올라이트의 기본구조는 SiO_4 와 AlO_4 사면체로 이루어진 다공성 알루미늄 실리케이트 결정이다. 정사면체의 기하학적 구조를 갖는 규소이온은 +4가의 양전하를 띠기 때문에 4개의 산소원자에 의해서 전기적으로 균형을 이루며 중성을 나타나게 한다. 그러나 +3가의 알루미늄이온들은 4개의 산소원자들에 의해 결합되어 정사면체의 구조를 형성하기 때문에 -1가의 음전하를 갖는다. 그러므로 각 알루미늄 사면체는 전기적으로 중성을 유지하기 위해서 주위에 +1 또는 +2가의 전하를 갖는 금속양이온이 존재하므로 구조적으로 안정하게 되고 이들 양이온은 제올라이트의 고유한 특성인 이온교환능을 가지고 있기 때문에 필요에 따라 적절한 양이온으로 쉽게 치환될수 있다[6].

제올라이트의 특이한 결정 구조는 산업적으로 유용한 각종 물리화학적 특성들을 유발시킨다. 일반적으로 제올라이트는 구조상의 공동 내에 많은 양의 물을 함유하지만 쉽게 탈수가 된다. 이 탈수된 제올라이트는 적합한 크기와 형태의 무기 및 유기 분자들을 선택적으로 흡착하게 된다. 제올라이트의 흡착 및 분자체의 특성과 관련된 응용 분야로는 각종 가스의 탈수 목적을 위한 건조제로의 이용, 특정 가스의 발생장치에 응용, 천연가스 및 LPG에서의 SO_2 및 CO_2 등의 불순 가스의 제거에 응용, 파라핀류 탄화수소의 추출에 응용 등이 있다. 일반적으로 제올라이트의 흡착능은 양이온의 위치와 종류, 기공분포와 크기등에 따라 다양하게 달라진다[7].

제올라이트의 탈알루미늄(dealuminization)은 제올라이트의 골격구조내의 Al을 다른 원자로 치환하며, 제올라이트의 열적 안정성을 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. 본 연구에서는 Kr을 효과적으로 흡착하기 위한 제올라이트의 최적 탈알루미늄 추출 조건을 결정하기 위해서 염산용액의 농도를 달리하여 탈알루미늄 특성 변화와 Kr 가스의 흡착 특성 변화를 알아보려고 하였다.

2. 실험방법

제올라이트의 전처리는 열, 화학적 처리에 따른 구조적인 안정성을 증진시키고 제올라이트내에 존재하는 이물질을 제거하기 위한 것으로 흡착하고자하는 물질을 대상으로 흡착력을 증진시키기 위해 사용되는 효과적인 방법으로서 많이 사용되고 있다.

본 연구에 사용된 합성제올라이트로는 Aldrich社의 Molecular Sieve 5A, 8-12mesh를 이용하였다. 제올라이트 내부에 존재하는 불순물을 제거하기 위해 끓는 증류수로 세척하고 105℃의 oven에 24시간동안 건조시켰다. 건조시킨 제올라이트는 데시케이터에서 보관 후 100℃의 수증기에서 12시간동안 접촉한 후 105℃에서 24시간동안 건조시켰다. 탈알루미늄 처리를 위해 0.5N, 1N, 2N 그리고 5N의 염산용액을 준비하였다. 건조된 제올라이트는 염산용액 10mL당 1g의 비율로 혼합한 후 이를 12시간동안 50-60rpm으로 교반하여 표면을 처리하였다. 탈알루미늄화 시킨 제올라이트는 중성이 될 때까지 증류수로 수세한 다음 105℃에서 24시간동안 건조하였다. 제올라이트 탈알루미늄화 공정을 그림 1에 제시하였다.

염산의 농도별 탈알루미늄 처리시킨 농도에 따른 제올라이트의 Kr 가스 흡착량을 측정하여 흡착특성을 살펴보았다. 탈알루미늄 처리한 제올라이트를 이용한 Kr 가스 흡착성능을 분석하기 위해 그림 2와 같이 실험장치를 구성하였다. 제올라이트 흡착 컬럼을 통과하고 나오는 Kr 가스를 분석하기 위해 TCD(Thermal Conductivity Detector)가 설치된 Donam DS6200 가스 크로마토그래피를 사용하였으며 가스의 흐름은 MFC(mass flow controller)를 이용하였다. 흡착실험은 상온하에서 수행하였으며 GC의 column은 GS-Molsieve, 30m×0.53mm을 사용하였다. 흡착실험에 사용된 가스는 Ar balance-4% H₂, 115ppm Kr 10mL/min이며 carrier gas는 Helium(99.99%) 4.6mL/min을 사용하였다. Oven의 온도는 50℃, detector의 온도는 125℃로 설정하였다. Column은 oven 온도 150℃에서 6시간 이상, 35℃ 24시간 carrier gas를 통해 전처리하였다.

탈알루미늄 처리에 따른 제올라이트의 결정구조 변화를 확인하기 위해 XRD(X-ray diffraction, Siemens, D5000)를, 미세기공 확대효과를 알아보기 위해 BET(Brunauer - Emmett - Teller, Micrometrics 2400)법을 이용하였다.

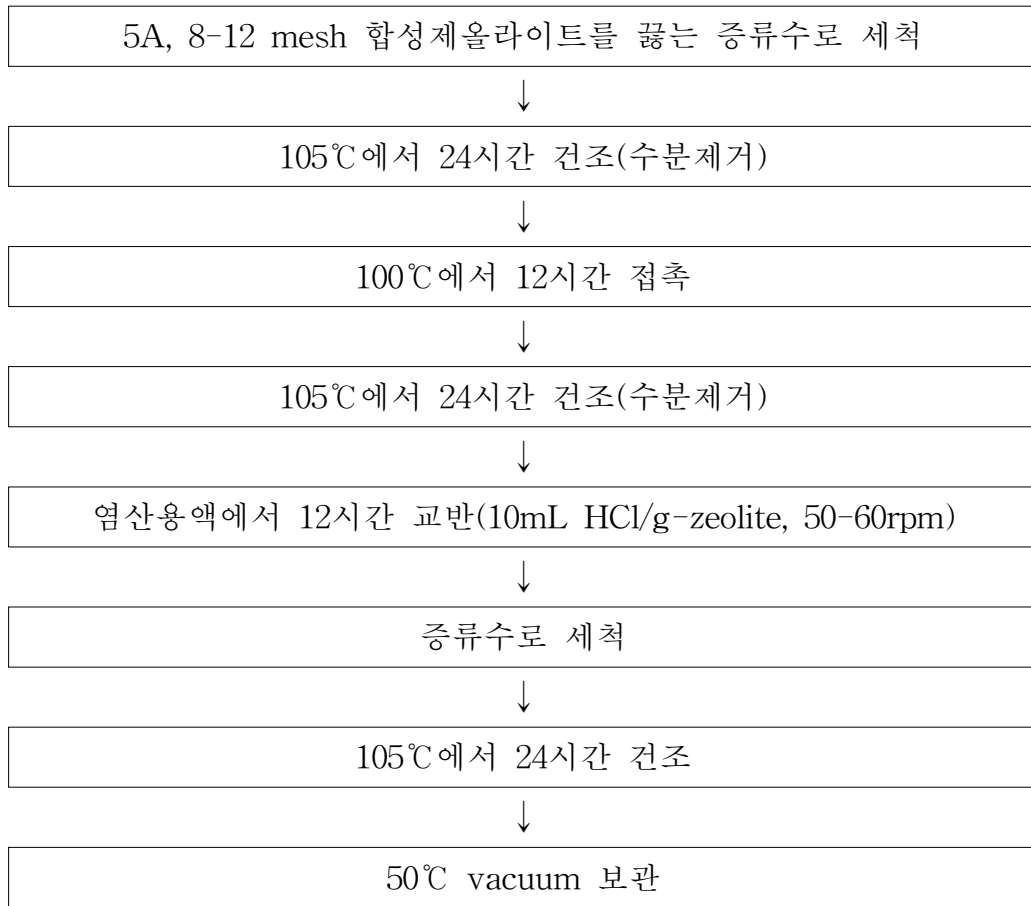


그림 1. Dealuminization treatment process.



그림 2. The adsorption system of Kr and GC analyzer.

3. 결과 및 고찰

염산용액을 이용하여 탈알루미늄 처리한 제올라이트의 흡착특성을 평가하기 위해 Kr 가스 흡착 실험을 수행하였으며 그 결과를 그림 3에 나타내었다. 그림에서 염산용액으로 제올라이트를 처리하지 않은 경우의 Kr 가스 흡착량은 0.52g이었다. 그러나 농도가 각각 0.5N, 1N 그리고 5N인 염산용액으로 탈알루미늄 처리한 제올라이트의 경우는 염산용액으로 처리하지 않은 경우보다 흡착량이 감소하였다. 그러나 2N의 염산용액으로 처리한 경우는 제올라이트의 Kr 가스 흡착량이 1.52g으로 나타났으며 처리하지 않은 제올라이트보다 흡착량이 약 3배정도 증가함을 알 수 있었다.

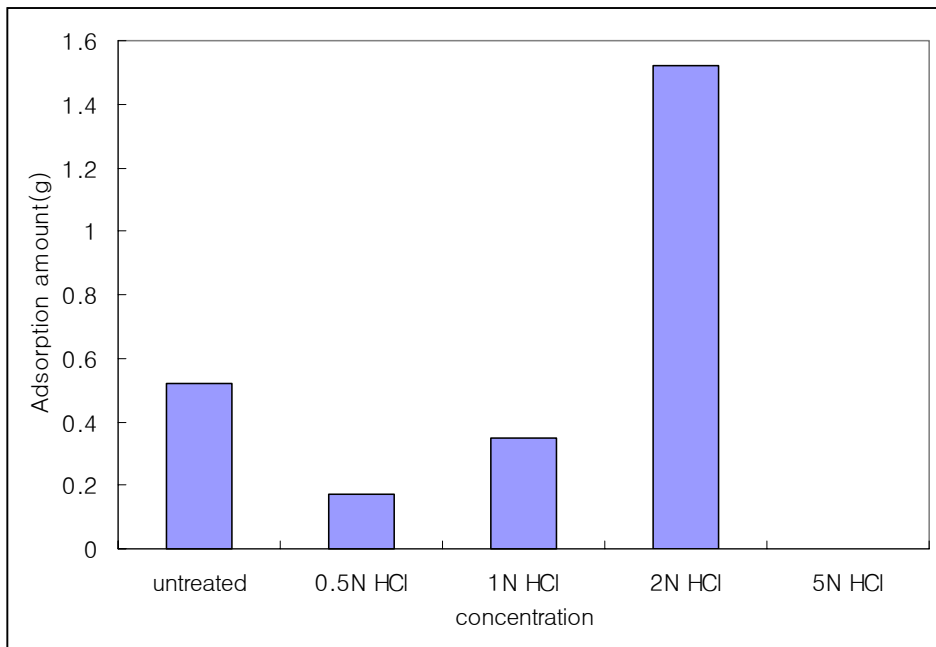


그림 3. Adsorption amount of Kr gas on zeolite according to the treatment concentration.

이것은 제올라이트를 2N의 염산으로 탈알루미늄 처리하는 경우 제올라이트의 결정구조 변화에 따른 세공확대효과가 있었던 것으로 판단된다. 이를 확인하기 위해 제올라이트의 결정구조 변화를 알 수 있는 XRD를 그림 4와 그림 5에, 기공분포 곡선을 그림 6과 그림 7에 나타내었다. 그림 4에서 보이던 알루미늄 화합물 피크가 그림 5에서는 보이지 않았고 단지 규소 화합물 피크만 보였다. 탈알루미늄 처리를 한 경우 제올라이트의 골격구조내의 Al을 다른 원자로 치환하여 구성성분의 상변화가 있음을 확인하였다.

염산으로 탈알루미늄 처리하지 않은 제올라이트의 표면적은 $466\text{m}^2/\text{g}$ 이었으며 2N의 염산으로 처리한 제올라이트의 표면적은 $208\text{m}^2/\text{g}$ 으로 감소하였다. 탈알루미늄 처리하지 않

은 제올라이트의 세공 용적은 0.119cc/g이었으며 2N 염산으로 탈알루미늄 처리한 제올라이트는 0.386cc/g으로 나타났으며 처리하지 않은 제올라이트보다 세공 용적이 3배 이상 증가함을 알 수 있었다. 탈알루미늄 처리한 제올라이트의 경우 100Å 이하의 작은 기공이 많이 발달되어 있음을 알 수 있었고 처리하지 않은 제올라이트를 탈알루미늄 처리한 경우의 기공분포 곡선과 비교할 때 대체로 큰 기공이 많이 발달되어 있음을 알 수 있었다. 제올라이트의 총 세공 용적 중 100Å을 경계로 하여 각각 차지하는 세공 용적 비율을 계산하면 탈알루미늄 처리하지 않은 제올라이트의 100Å 이하의 기공에 의한 세공 용적은 22.3%이고, 2N 염산용액으로 탈알루미늄 처리한 제올라이트의 경우 42.5%로 총 세공 용적 중 모세기공이 갖고 있는 세공 용적의 비율이 상당히 증가하였음을 알 수 있었다.

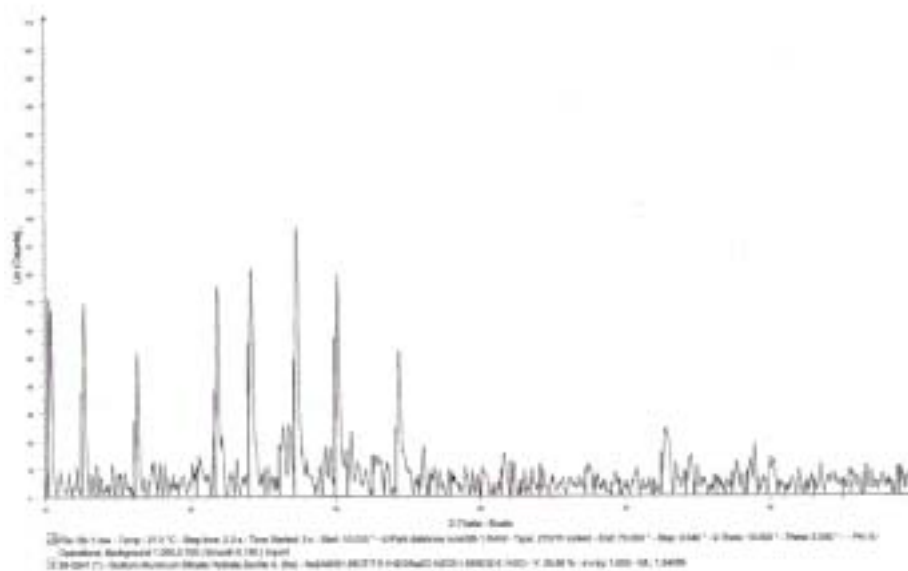


그림 4. X-ray diffractography of zeolite untreated with HCl solution.

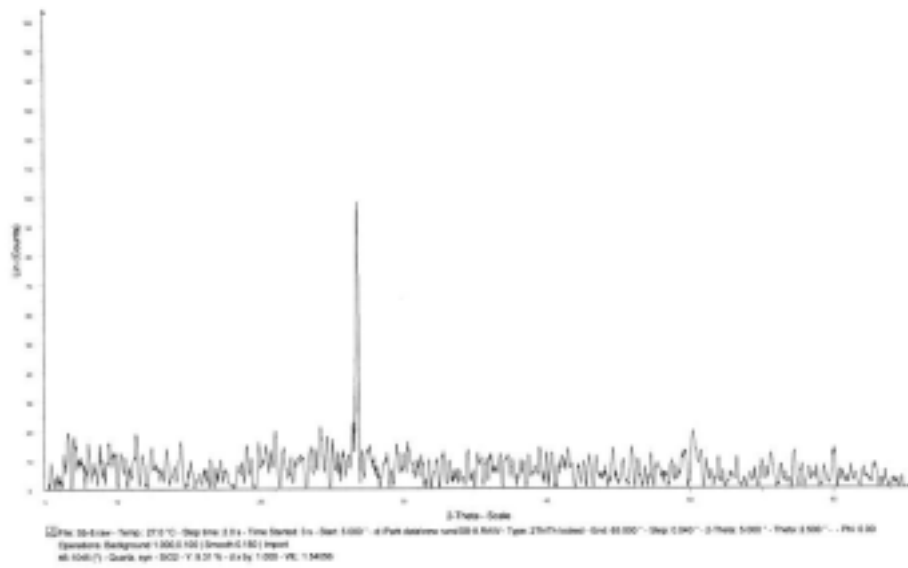


그림 5. X-ray diffractography of zeolite treated with 2N HCl solution.

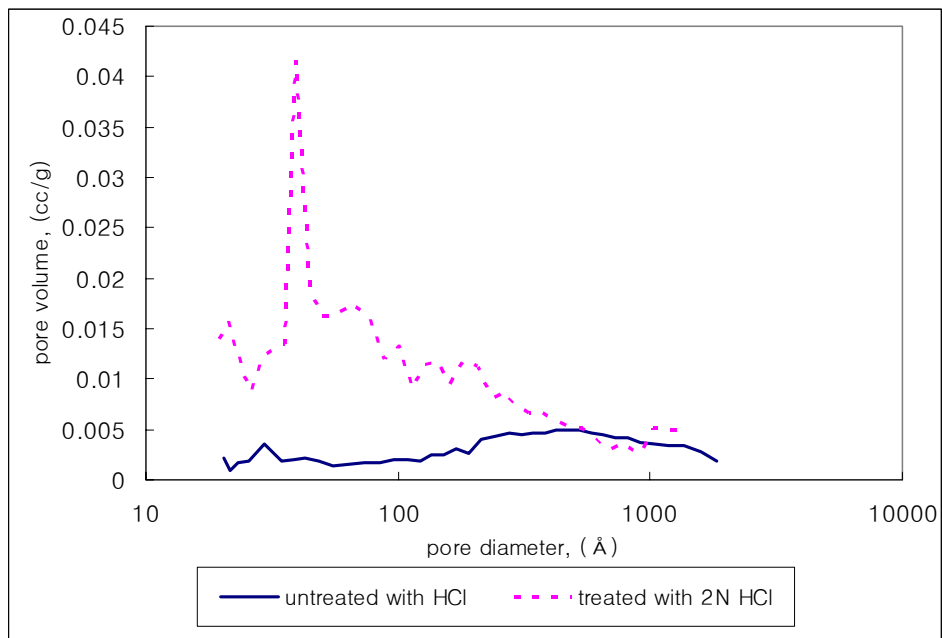


그림 6. Pore size distribution of zeolite.

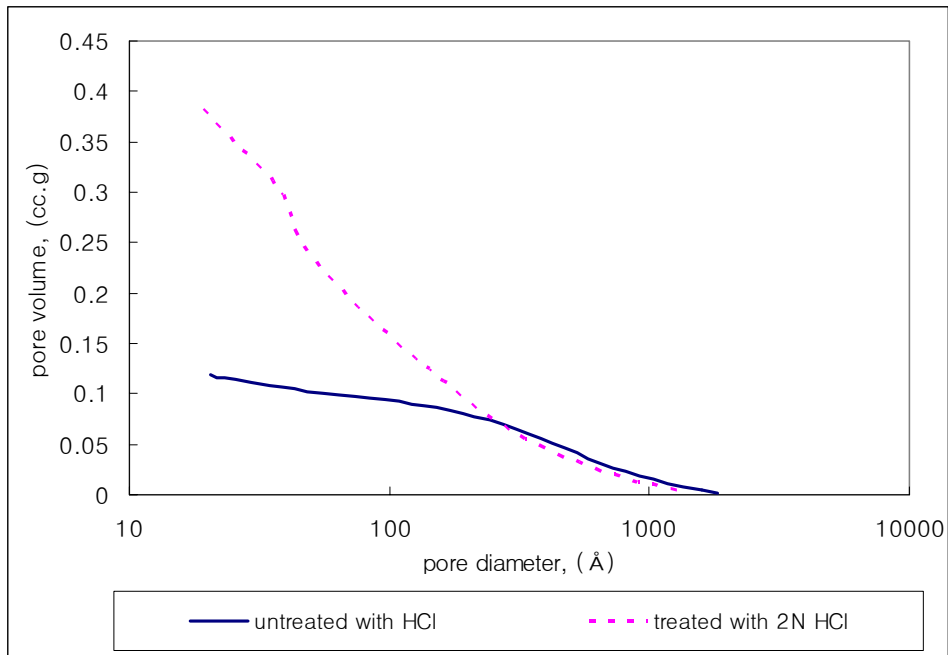


그림 7. Cumulative pore volume.

4. 결론

염산을 이용한 제올라이트의 탈알루미늄 처리에 따른 흡착특성을 평가한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

첫째, 제올라이트를 2N의 염산으로 탈알루미늄 처리한 경우 염산으로 처리하지 않은 제올라이트에 비해 표면적은 감소하였으나 세공용적은 크게 나타났다.

둘째, 탈알루미늄 처리에 의한 세공 확대 효과에 의해 2N의 염산용액으로 탈알루미늄 처리한 제올라이트가 염산으로 처리하지 않은 제올라이트보다 훨씬 많은 흡착량을 나타내었다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부의 원자력 연구개발 사업의 일환으로 수행되었습니다.

5. 참고문헌

- [1] H. S. Park et al., "The DUPIC Fuel Cycle Alternative: Status & Perspective ", Proceedings of the 10th PBNC, 1996, Kobe, Japan
- [2] Green, R., and Boczar, P., Advanced Fuel cycles in CANDU Reactors : Reconfirming the Miid, AECL-10156, 1990
- [3] 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., 1998, Canada
- [4] K. I. Park et al, "Study on the Fission Products Behavior During Fabrication Process of Dry Recycling Fuel and the Performance Test of Radioiodine Trapping", Proceedings of the 1st KRWS, 2003, Teajon, Korea
- [5] M. Benedict, T. H. Pigford, and H. W. Levi; "Nuclear chemical engineering," McGraw-Hill, New York, 1981
- [6] Yang, R. T., "Gas separation by adsorption process," Butterworths, 1987
- [7] J. Y. Lee, H. K. Lee, M. J. Shim, J. S. Lee, S. W. Kim, J. Korean Inst. Surf. Eng., 26(6), 1994