H 2003 춘계학술발표회 논문집
한국원자력학회

방사성 이산화탄소 제거를 위한 흡착제별 제거 효율 평가

Performance evaluation of adsorbents for removal of CO_2

강덕원, 김진태, 지준화, 이재근

한국전력공사 전력연구원
대전광역시 유성구 문지동 103-16

요약

중수로 원전에서 발생하는 방사성이산화탄소를 제거하기 위해 개발한 다양한 흡착제들에 대한 성능평가를 실시하였다. 평가결과, 활성탄이나 탄소섬유와 같은 비표면적이 큰 기공에 CO_2가 잘 흡수될 수 있는 물질을 담지 시키면 이산화탄소의 흡착량을 증가시킬 수 있다는 것을 알 수 있었고, 습도 제어하에서는 흡착량이 더욱 증가됨이 확인 되었다. 또한, 상용 흡착제인 LiOH와 $Ca(OH)_2$에 대해서도 동일 실험 조건하에서 흡착 성능을 평가해 본 결과 일정 습분 존재 하에서 $Ca(OH)_2$가 가장 흡착성능이 뛰어난 것으로 나타났다.

Abstract

The performance evaluation was accomplished for various adsorbents developed to remove CO_2 produced in nuclear power plants with a heavy-water reactor. Evaluation results show that materials were well impregnated to adsorb CO_2 in large surface area absorbent such as activated carbon or carbon fiber, it causes the amounts of adsorption of CO_2 to increase. It was observed that the amounts of adsorption increased in the present of the constant quantity of vapor. Also, Using commercial adsorbents (LiOH and $Ca(OH)_2$) experienced. Result of evaluation show that $Ca(OH)_2$ performs with the best adsorption of CO_2 with the constant vapor state.

1. 서론

과기부 고시(제98-12호)에 의거 환경감시 항목으로 지정되어 있는 C-14은 최대에너지가 156keV인 β선을 방출하는 핵종이며 반감기는 무려 5,730년에 달한다. C-14 비방사능 준위는 원자력발전 설비로부터의 방출, 핵실험, 자외선 등이 일으키는 자연적 방사화학 반응 등 여러 가지 요인에 의해서 변화될 수 있으며 주로 탄화수소나 이산화탄소 형태로 존재하는 C-14에 기인하며, 일반 대기중의 C-14 비방사능 준위는 약 0.25 Bq/gC정도인 것으로 알려져 있다. 대기중의 방사능 이산화탄소는 동, 식물에 의한 호흡이나 탄소 동화 작용을 통해 생물체 내에 고정되고, 먹이사슬의 경로를 거쳐 인체 내에 축적될 수 있어 다른 방사성 화합물보다 각별한 관리와 감시가 요구된다. 실제 원자력 발전소에서 사용후 핵연료 이용시설에는 약 330 ppm 정도의 CO_2가 발생된다. 이산화탄소의 제거 방법은 크게 세정 용액에 의한 흡수, 고체 물질과의 반응에 의한 제거 및 물리적 흡착에 의한 제거법이 있으며 최적의 제거 공정을 선택하기 위해서

는 대상 공정의 특성(온도, 압력, 습도 및 농도, 유량) 을 고려하여야 한다.
본 연구에서는 CO_2 제거 장치에 탑재하기 위해 자체 제작한 흡착제와, 기존에 시판되고 있는 흡착제에 대한 흡착효율 실험을 실시하였다.

2. 이론

2.1 흡착이론

기체혼합물의 평형흡착은 흡착질 분자와 고체 표면사이의 결합성질에 따라서 물리흡착 (physical adsorption)과 화학흡착(chemical adsorption) 으로 분류될 수 있다. 물리흡착은 Vander Waals 및 정전기력에 의해 이루어지는 반면에, 화학흡착은 흡착제와 흡착질 사이의 전자 이동을 수반한다. 표 1에 일반적으로 알려져 있는 물리흡착과 화학흡착의 특징을 비교하였다. 흡착질 분자를 흡착제 표면상의 원자들이 잡고 있는 힘에 대해서는 현재까지 광범위한 연구가 진행되어 왔으며 정량적인 계산은 불가능하지만 서로 다른 힘의 성질들에 대해서는 이론적으로 많이 정립되어져 있다. 이 힘들은 일반적으로 분산력 또는 정전기적 인력으로 이해되는데 후자의 경우 흡착제의 극성 표면에서만 존재한다. 분산력은 어떤 두 원자 또는 분자간에 존재하는 힘으로서 각 원자내의 전자밀도의 빠른 변화에 기인하여 발생하는 전기모멘트로 인한 인력이다. 흡착질 분자와 거리 z만큼 떨어져 있는 흡착제 표면사이의 총 위치에너지를 Φ(z)라고 할 때, 물리흡착은 다음과 같이 표현된다.

$$\Phi(z) = \Phi D + \Phi R + \Phi P + \Phi F + \Phi FQ \quad \cdots\cdots (1)$$

윗 식에서 ΦD + ΦR 은 두 원자 혹은 분자간의 인력과 반발력에 의한 것이고 ΦP는 흡착질 분자 중에 쌍극자를 유도하는 극성 표면에 대한 상호 작용력에 의한 것이다. ΦF는 만약 흡착질 분자가 영구쌍극자를 가질 경우를 고려한 것이며, ΦFQ는 4극자 모멘트 Q를 갖는 흡착질 분자에 대한 것이다. 결국 흡착에 있어서의 이런 작용력들을 고려해볼 때 주어진 흡착질 분자에 대해서는 극성 표면상에서 더 강하게 흡착할 것이며, 또한 동일한 표면에 대해서는 영구쌍극자 및 4극자들을 갖는 흡착질 분자들이 더 높은 결합세기를 나타내게 된다. 기존의 흡착제들을 비교해 볼 때 활성탄소가 가장 낮은 극성을 갖는다고 알려져 있다.

2.2. 평형흡착 등온곡선

주어진 기체-고체의 한 쌍에 대한 평형에 있어서 흡착된 양은 현상학적으로 다음 식으로 나타낼 수 있다.

$$Q = f\,(P, T) \quad \cdots\cdots (2)$$

여기서 Q는 흡착제 단위질량당 흡착된 기체의 몰수이고, P는 압력, T는 온도이다. 고정된 온도에 있어서 Q는 P만의 함수이며, 이것을 평형흡착 등온곡선(equilibrium adsorption isotherm)이라 부른다. 모든 흡착분리공정에 대한 추진력은 위 식으로 나타나는 평형으로부터 벗어남에 근거한다. 따라서, 흡착등온곡선에 대한 정보는 이 공정의 설계에 있어서 필수적이다. 이 평형 등온곡선으로부터 조작온도와 압력범위에서 흡착제의 용량, 흡착제의 재생방법, 제품 순도, 미 사용탑의

길이 등에 대한 인자들을 추정할 수 있다.

3. 흡착 실험

3.1. 흡착제의 선정과 제조

기체상 CO_2와의 화학반응에 의한 흡착 제거에 초점을 맞추어 대상 흡착제를 선정하였으며, 최종적으로 가능성 있는 대상 흡착제로 LiOH와 $Ca(OH)_2$를 선정하였다.

Li(OH)의 경우에는 잠수함 내 CO_2 제거에 실제로 이용되고 있는 상용화된 제품을 이용하였으며, $Ca(OH)_2$의 경우에는 여러 가지 변수에 대한 실험을 통해 얻어진 최적의 배합비를 이용하여 자체 제작하였는데, 흡착제 제조에는 $Ca(OH)_2$ 외에 바인더 물질로 PVA(Poly Vinyl Alcohol)와 PEG(Poly Ethylene Glycol), 그리고 물을 첨가하였으며 이들 원료를 균일하게 혼합하여 흡착제의 원료로 사용하였다. 흡착제는 혼합기를 이용하여 충분히 배합한 다음에 120℃에서 3시간 건조시킨 후, 다시 200℃에서 1시간, 350℃에서 3시간동안 소성 과정을 거쳐 지름 5m, 길이 5㎜ 크기의 원통형 펠렛으로 제작하였다.

흡착제는 LiOH H_2O(Junsei)시약을 이용하여 활성탄, 활성탄소섬유(felt, fiber)에 각각 원하는 양을 담지하였다. 담지하는 방법으로는 담체로 사용하는 활성탄과 활성탄소섬유의 세공부피를 이용하여 해당하는 양만큼의 용액에 LiOH를 녹이고 이것을 담지하는 방법을 이용하였는데 주로 소량의 물질을 담지할 때 사용하였다.

과량을 담지할 경우에는 함침법을 이용하여 담지하였는데, 세공부피보다 훨씬 많은 양의 용액에 LiOH를 녹인 후 담체를 넣어 일정시간 교반하다가 용액을 증발시켜 담체 위에 LiOH가 그대로 남아있도록 제조하였다.

3.2. CO_2를 이용한 흡착 실험

방사성 이산화탄소 대신에 일반 이산화탄소를 이용하여 흡착실험을 진행하였다. 이산화탄소의 농도는 947 ppm CO_2/He을 이용하였고 필요에 따라 He으로 희석하여 전체의 농도를 맞추도록 하였다. 흡착제의 양은 0.1-1g까지 사용하였고, 이산화탄소의 농도와 흡착제의 양, 그리고 유량(50-200 ㎖/min)을 변화시켜, 가능하면 완전히 흡착된 경우가 2-3시간 안에 나타나도록 조절하였다. 수분이 존재하는 경우에 대해서는, circulator를 이용하여 수증기의 증기압을 계산하여 필요한 양의 수증기에 맞는 온도로 조절하여 실험을 실시하였다. 수증기의 함량은 0-10%까지 변화를 주었으며, 기준조건은 5%가 되도록 하였다. 수증기는 GC로 들어가기 전에 trap을 이용하여 응축시켜 제거하여 GC내부로는 가스만 들어가도록 하였다. 이산화탄소의 농도 분석은 600D GC를 이용해 sample loop의 양을 크게 증가시켜 낮은 농도의 이산화탄소를 on-line으로 분석하였다. 검출기는 열전도도검출기(TCD)를 사용하였고, 칼럼은 Chromosorb 104(HP)를 사용하였다. 그림 1에 실험에 사용한 장치를 개략적으로 나타내었다.

4. 결과 및 고찰

4.1. 온도에 따른 영향

전구물질로 사용하는 LiOH를 온도에 따라 흡착실험을 실시한 결과를 그림 2에 나타내었다. 온도가 증가할수록 이산화탄소의 흡착량이 증가하는 것으로 나타났다. 표 2에는 활성탄과 탄소섬유를 이용하여 제조한 시료를 이용하여 상온과 350℃에서 이산화탄소를 흡착시켜 흡착량을

계산한 것을 나타낸 것이다.
표 2에서 보는 바와 같이 LiOH가 분산되어 있는 경우 상온보다는 온도가 올라간 경우의 흡착량이 크게 증가함을 볼 수가 있었지만, 탄소섬유에 담지한 경우에는 흡착량이 매우 낮음을 관찰할 수가 있었다. 이것은 활성탄보다 탄소섬유에 함침법으로 담지하는 경우 담지가 제대로 이루어지지 않아 실질적으로 LiOH의 함량이 많지 않기 때문으로 보여진다. 향후 실험은 상온(30℃)에서 수증기가 존재하는 조건(5%)에 대해 주로 실험을 하였으며 이후에는 수증기가 존재하는 상온조건에서 실험을 수행하였다.

4.2. 이산화탄소 흡착
그림 3은 이산화탄소만 존재하는 조건에서 시료의 흡착곡선을 나타낸 것이다. 이산화탄소만 존재할 경우에는 이산화탄소가 나타나기 시작하는 시점에서부터 완전한 흡착이 이루어지는 점까지의 시간이 비교적 짧게 나타나고 있다. 이것은 확산에 의한 영향이 거의 나타나지 않음을 보여주는 것이다. 그림 4는 이산화탄소와 수증기가 같이 존재하는 경우의 흡착곡선을 나타낸 것이다. 이산화탄소만 존재하는 경우보다 수증기가 같이 존재하게 되면, 이산화탄소의 흡착량이 크게 증가하는 것을 볼 수가 있다. 또한 이산화탄소가 검출되기 시작하는 시점에서 완전히 흡착되는 점까지의 시간이 이산화탄소만 존재하는 경우보다 더 길어짐을 관찰할 수 있었다.

4.3. LiOH의 담지량에 따른 영향
그림 3-4와 같이 나타난 흡착곡선을 이용하여 이산화탄소가 처음으로 나타나는 시간까지를 흡착시간으로 보고 그때까지의 흡착량을 계산하여 그림으로 도시하였다. 그림 5는 LiOH·H_2O (Junsei)의 함량을 달리하여 활성탄에 담지한 시료에 대해 LiOH 1 ㏖당 흡착되는 이산화탄소의 흡착량을 나타낸 것이다. 전구물질(LiOH·H2O)만을 이용하여 실험한 결과와 비교하여 볼 때, 활성탄에 담지하여 제조한 시료의 흡착량이 크게 증가하는 것을 관찰할 수가 있었다. 이것은 표면적이 넓은 활성탄의 표면에 LiOH가 골고루 분산되어 이산화탄소와 접촉할 수 있는 부분이 크게 증가되기 때문에 나타나는 현상이라 생각되어진다. 하지만 이산화탄소만 존재하는 조건에서 담지량이 많아질수록 흡착량이 감소하는 것은 LiOH의 분산도가 떨어지기 때문인 것으로 여겨진다. 또한 수증기가 존재하는 조건에서의 흡착량이 이산화탄소만 존재할 때의 흡착량보다 더 많아지는 것을 관찰할 수가 있었다. 그림 6은 성형체로 제조된 LiOH 이용하여 담지한 경우의 이산화탄소 흡착량에 대해 나타낸 것이다. 그림5와 비교하여 흡착량이 전체적으로 약간 낮지만, 수증기가 존재하는 조건에서의 흡착량이 더 많아지는 현상은 같게 나타났고, 또한 담지량에 따라 최대 흡착량을 가지는 부분이 존재하는 것이 같게 나타났다. 하지만 Junsei시약의 경우에는 LiOH·H_2O가 30wt% 존재하는 경우의 흡착량이 가장 크게 나타난 반면에 삼영화학 성형체를 이용하여 제조한 경우에는 10wt%를 담지한 경우가 가장 높게 나타났다. 수증기가 존재하지 않는 조건에서는 담지량이 증가할수록 흡착량도 증가하지만 수증기가 존재하는 조건에서는 최대점을 가지는 것으로 나타났다. 표 3에는 그림 5와 그림 6에 나타낸 시료들의 LiOH 1 ㏖ 기준이 아닌 시료 1g을 기준으로 측정 한 흡착량을 나타내었다.
LiOH의 담지량이 증가할수록 이산화탄소의 흡착량은 같이 증가하는 것으로 나타났다.

4.4. 수증기함량에 따른 영향

그림 7은 이산화탄소와 수증기가 존재하는 조건에서 수증기의 함량 변화에 따른 이산화탄소 흡착 실험 결과를 나타내었다. 시료는 삼영화학에서 제공한 LiOH 성형체 0.2g을 사용하였다. 수증기 함량이 증가할수록 흡착되는 이산화탄소의 양이 증가하는 것으로 나타났다. 수증기가 소량 존재하더라도 흡착량이 증가하는 것은 앞의 실험결과와 일치하였다.

4.5. 상용시료에 대한 실험

앞의 LiOH를 이용한 실험 이외에 4가지 시료에 대해 이산화탄소의 흡착량을 수증기가 존재하는 조건에서 측정하였다. 시료 4가지는, Lithium silicate(일본), Molecular sieve, Ca(OH)2, Sodalime 등이다. 4가지 시료를 이용하여 흡착량을 측정한 결과를 그림 8에 나타내었다. 이들 시료 중에 $Ca(OH)_2$의 흡착량이 상온에서 가장 높은 것으로 나타났다.

4. 결론

원전에서 발생하는 방사성이산화탄소를 제거하기 위한 고효율 흡착제를 개발하기 위해 제조한 다양한 시료들에 대한 흡착성능을 평가하였다. 실험결과, 활성탄이나 탄소섬유와 같은 표면적인 넓은 물질에 흡착제를 잘 분산시킨다면 이산화탄소의 흡착량을 증가시킬 수 있다는 것을 알 수 있었고, 수증기가 존재하면 흡착량이 더욱 증가하는 것을 관찰할 수 있었다. 기존에 사용되는 흡착제인 LiOH와 $Ca(OH)_2$는 상온의 수증기 존재조건에서 흡착량이 증가한다는 것을 알 수 있었다. 또한, 고효율 흡착제를 개발하기 위해 흡착제 표면에 LiOH 및 $Ca(OH)_2$ 등을 담지하여 흡착 성능을 실험해 본 결과, 기대 이상의 흡착 효율을 얻을 수 있었으며, 향후 흡착제 표면의 개질을 위한 다양한 표면개질 기술이 접목되어 진다면 보다 효율이 우수한 C-14 흡착제의 개발이 가능할 것으로 기대된다.

참고문헌

1) 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, Spring-field, VA, 1979
2) 강덕원외4명, “중수로 감속재 계통내 C-14 저감 기술 개발(최종보고서), 한국전력 연구원, PP. 49-68, 2002. 9.
3) H. Braun, H. Gutowski, H. Bonka, and D. Grundlen, "Plant for Retention of C-14 in Reprocessing Plants for LWR Fuel Elements," In Proc. 17th DOE Nuclear Air Cleaning Conference, CONF-820833, pp. 381-399, 1983

표 1. 물리흡착과 화학흡착

	physical adsorption	chemical adsorption
adsorbent	all solid	some solid
adsorbate	all gases	some specific gases
temperature range	low	high
heat of adsorption	low (less than 2 or 3 times latent heat of vaporization)	high (more than 2 or 3 times latent heat of vaporization)
adsorption rate	rapid	slow
coverage	monolayer of multilayer	monolayer
reversibility	reversible	irreversible

표 2. 활성탄과 탄소섬유 시료의 시료의 온도에 따른 흡착량

Sample	CO2 흡착량/g
LiOH/활성탄(1:1), 25℃	0.0068
LiOH/활성탄(1:1), 350℃	0.2566
LiOH/fiber A.C.F(1:1), 25℃	0.0084
LiOH/fiber A.C.F(1:1), 350℃	0.00027

표 3. 시료 1g에 대한 이산화탄소의 흡착량

Sample	CO2흡착량(1g sample)	
	CO2 only	CO2+H2O
10wt%LiOH.H2O(Junsei)/Carbon	0.0056	0.0041
30wt%LiOH.H2O(Junsei)/Carbon	0.0167	0.0757
50wt%LiOH.H2O(Junsei)/Carbon	0.0176	0.0950
10wt%LiOH성형체/Carbon	0.0054	0.0263
30wt%LiOH성형체/Carbon	0.0268	0.0508
50wt%LiOH성형체/Carbon	0.0541	0.0673

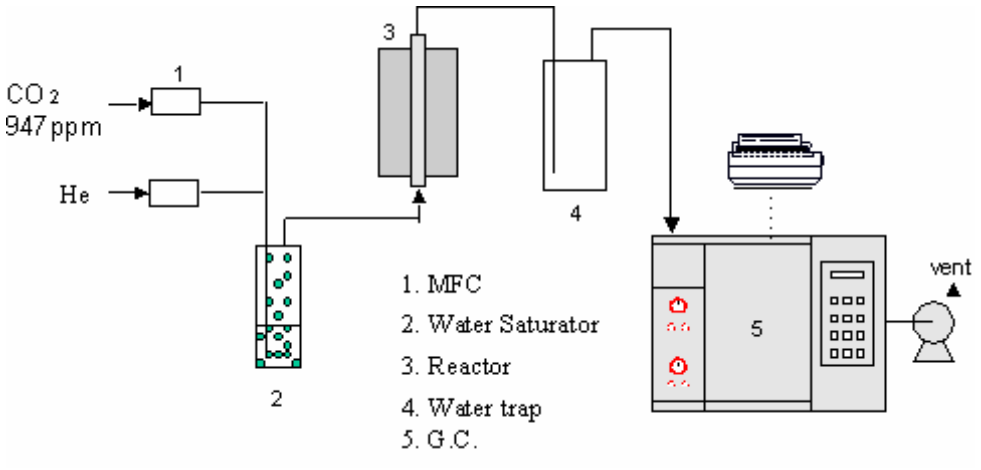

그림 1. 흡착실험 장치 모식도

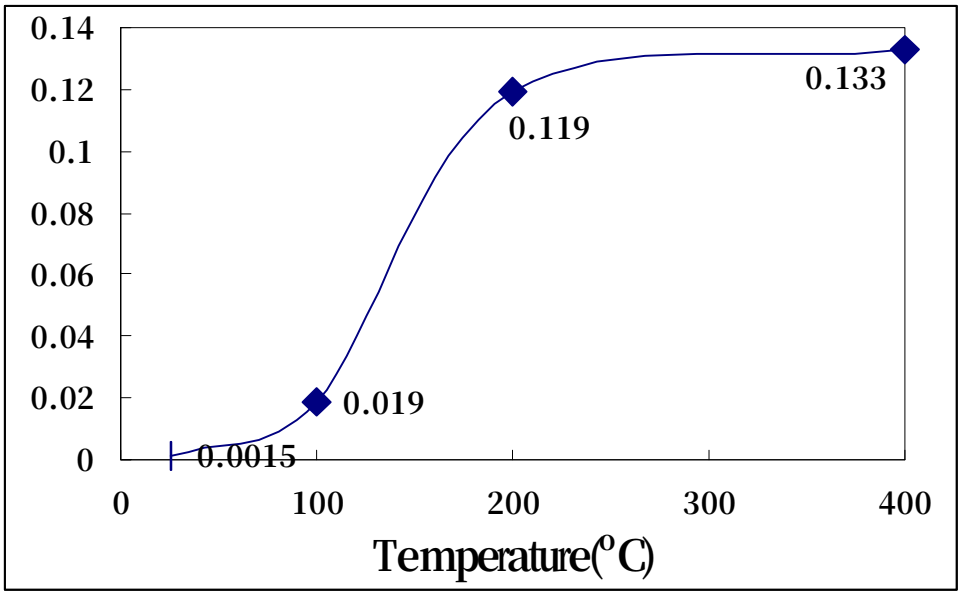

그림 2. LiOH H_2O의 온도에 따른 이산화탄소 흡착량

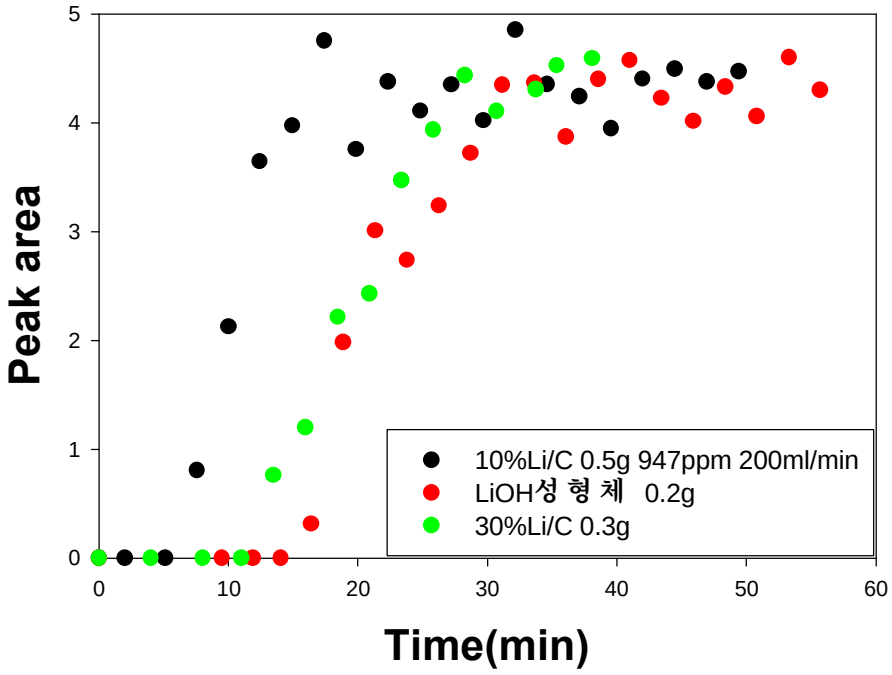

그림 3. 이산화탄소만 존재하는 조건에서의 흡착

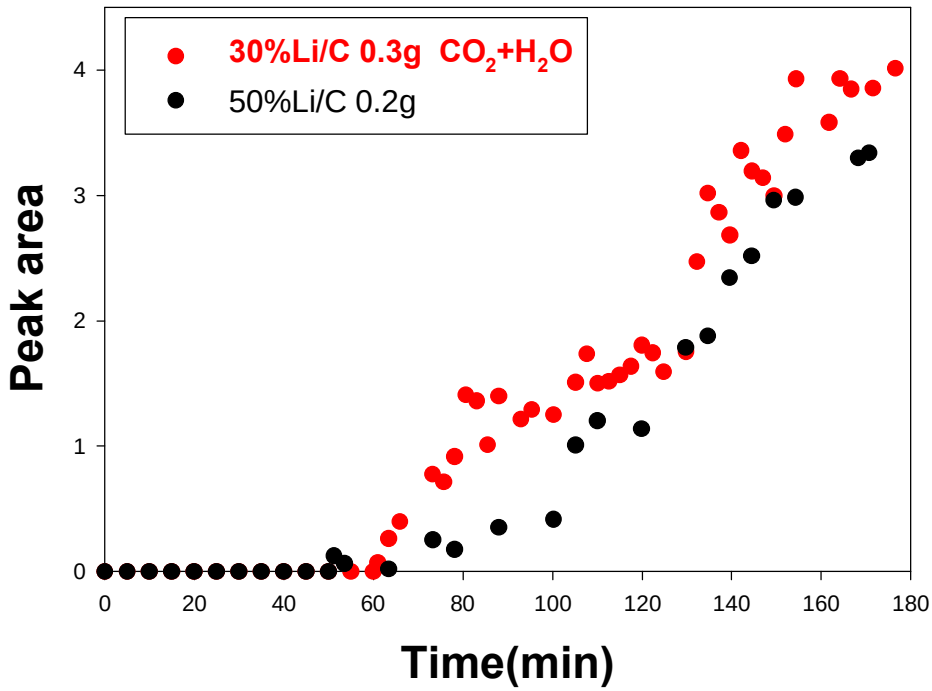

그림 4. 이산화탄소와 수증기가 공존하는 조건에서의 흡착

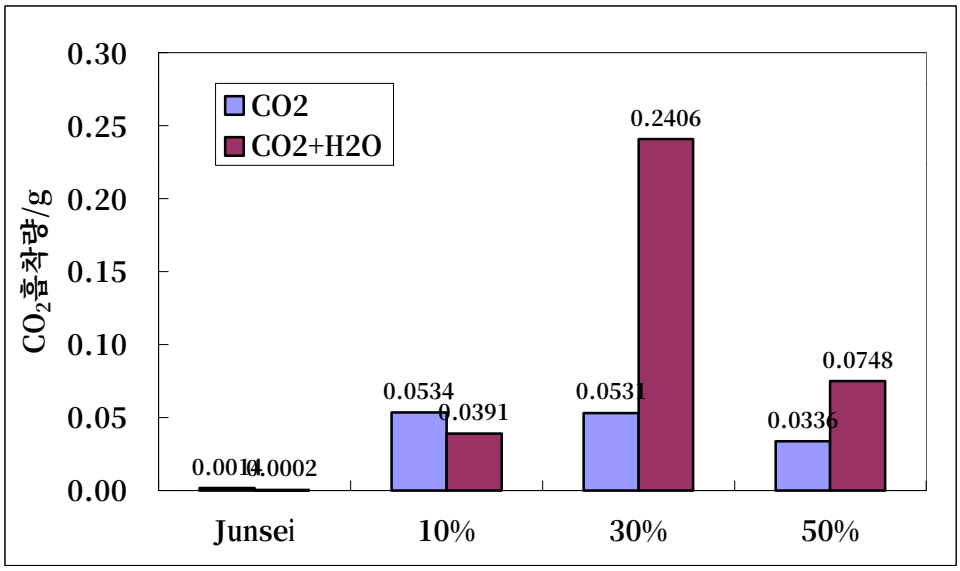

그림 5. LiOH 전구물질(Junsei)의 담지량에 따른 이산화탄소의 흡착량

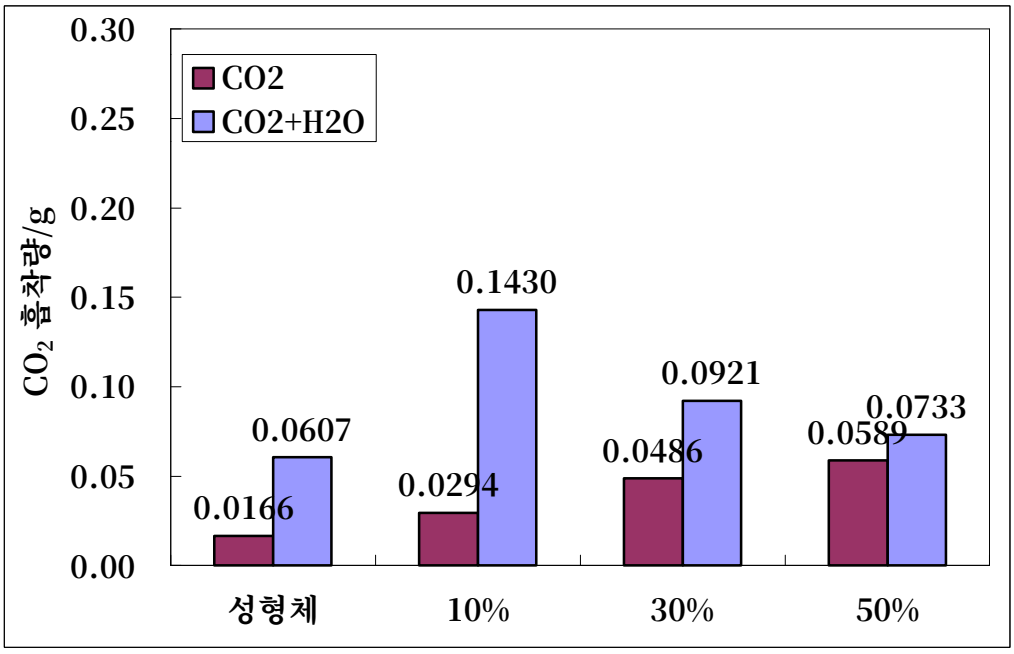

그림 6. LiOH 성형체의 담지량에 따른 이산화탄소의 흡착량

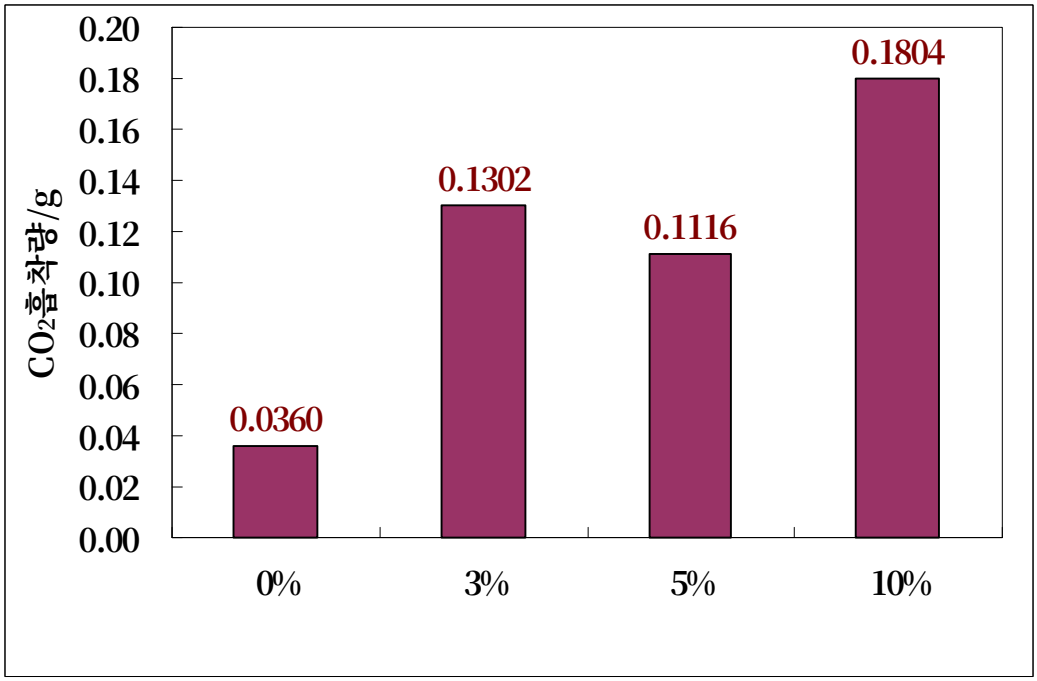

그림 7. 수증기 함량에 따른 이산화탄소 흡착량

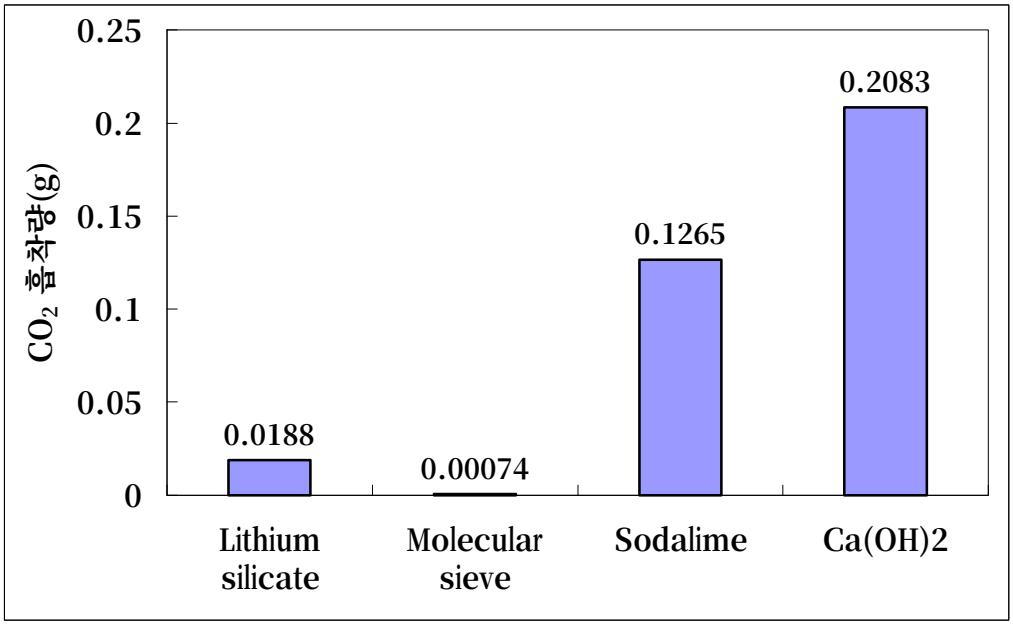

그림 8. 시료별 흡착량(947 ppm CO_2+5%H_2O)