2000 추계학술발표회 논문집
한국원자력학회

고온공정에서 은이온교환 합성제올라이트 및 TEDA 첨착활성탄에 의한 유기요오드 제거성능 비교

Comparison of Removal Efficiency of Organic Iodide Using Silver Ion-exchanged Synthetic Zeolite with TEDA-Impregnated Activated Carbon at High Temperature

박근일, 조일훈, 김인태, 이재광*, 김준형

한국원자력연구소
대전광역시 유성구 사서함 105

* 충남대학교 화학공학과

요 약

원자력시설에서 방사성요오드 제거용으로 사용되는 TEDA 첨착활성탄의 고온공정에서의 메틸요오드의 제거성능을 은이온 교환된 합성제올라이트(AgX)와 상호 비교하였다. 온도범위 30°C ~ 400°C에서 온도변화에 따른 메틸요오드의 흡착량 및 탈착후 잔존량을 측정한 결과, 비첨착활성탄의 흡착성능은 온도가 증가함에 따라 급격히 감소하지만 TEDA 첨착활성탄의 흡착성능은 100 °C 부근에서도 AgX와 거의 유사한 값을 나타내었고, 탈착후 잔존량은 250 °C 까지도 비첨착활성탄에 비하여 매우 높은 값을 유지하였다. 또한 100 °C이상의 고온공정에서 AgX 및 TEDA 첨착활성탄을 충전한 고정층 파과특성을 상호 비교하였으며, 반응 생성기체의 분석으로부터 AgX에 의한 메틸요오드 제거 메커니즘을 제안하였다.

Abstract

Removal efficiency of methyl iodide at high temperature process by TEDA-impregnated activated carbon used for radioiodine retention in nuclear facility was experimentally compared with that of silver ion-exchanged synthetic zeolite(AgX). In temperature ranges of 30°C to 400°C, adsorption capacity of un-impregnated carbon was sharply decreased, but TEDA-impregnated carbon showed similar values of adsorption capacity of AgX even around 100°C. Especially, loading amount of methyl iodide on TEDA carbon up to 250°C represented higher values compared to un-impregnated carbon. Breakthrough curves of methyl iodide in fixed bed packed with AgX and TEDA-impregnated carbon at high temperature was compared. Removal mechanism of methyl iodide on AgX was proposed, based on analysis of by-product gas generated from adsorption reaction.

1. 서 론

원자력발전소 및 사용후 핵연료를 이용하는 원자력시설등에서 발생되는 방사성 중 특히 방사성요오드는 발생량이 비교적 많을 뿐 아니라 인체 및 자연환경에 미치는 위해도가 크므로 정상 운전시 뿐만 아니라 사고시에도 방사성 기체의 방출 기준을 규제치 이하로 처리되어야 한다. 따라서 이를 위하여 방사성요오드의 발생원 및 화학적 형태, 제거 방법등에 대하여 많은 연구가 수행되어 왔다[1~5]. 원자력발전소 및 사용후 핵연료 이용시설에서 발생하는 방사성요오드는 계통내의 유기물질과 반응하여 방사성 유기요오드(특히 메틸요오드)로 전환되며 이러한 방사성 유기요오드는 원자력 발전소의 중대사고시 가동되는 Spray 시스템에 의해서 효과적인 제거가 불가능하므로 KI나 TEDA등의 화학물질이 첨착된 활성탄 필터를 사용하는 것을 원칙으로 하고 있다[2, 5]. 또한 사용후 핵연료를 취급하는 DUPIC 공정의 경우 주로 유기요오드보다는 원소요오드 특히 I-129의 발생량은 무시할 수 없을 정이며, 고온공정에서 방사성요오드를 제거용으로 은이온교환 제올라이트를 사용하고있다. 일반적으로 원자력발전소에서 사용중인 TEDA 첨착활성탄은 사고시의 고습도 조건에서도 제거성능을 유지할 수 있도록 주기적으로 성능검사를 수행하고 있지만, 고온 조건하에서 첨착활성탄에 의한 방사성요오드의 제거성능은 급격히 감소하고 발화의 가능성 때문에 사용후 핵연료 이용시설과 같은 고온공정일 경우 첨착활성탄을 사용할 수 없다. 따라서 이러한 고온분위기 하에서도 효과적으로 방사성요오드를 제거할 수 있는 은교환 무기고체흡착제의 국내 자체개발을 위하여, 본 실험실에서는 여러가지 은교환 무기흡착제를 제조하여 방사성 유기요오드의 제거성능을 전반적으로 평가하였고, 제조된 은교환 흡착제의 보다 다양한 성능평가를 위하여 사용한 흡착제(담체) 종류에 따른 공정온도 변화에 따른 성능평가를 수행하였으며, 이를 바탕으로 제올라이트 13X 담체를 이용한 은교환 무기흡착제 (AgX)의 최적 제조조건을 설정하고 은 교환량 및 공정온도 변화에 따른 메틸요오드의 제거성능을 은의 이용률 관점에서 평가하여 최적 운전조건을 제시하였다[6~8].

본 논문에서는 이러한 연구의 계속으로 원자력발전소에서 현재 사용중인 TEDA 첨착활성탄의 고온공정에서의 사용한계를 메틸요오드 흡착성능과 탈착후 잔존량의 관점에서 평가하였으며, 무게비 10wt%로 은이온 교환된 합성제올라이트(AgX-10wt%)의 고정층에서 흡착 파과특성과 상호 비교하였다.

2. 실 험

본 실험은 TEDA 첨착활성탄 및 은이온 교환 무기흡착제에 의한 유기요오드의 제거성능을 분석하는데 있으며, 담체로 사용한 활성탄 및 13X의 온도증가에 따른 흡착성능을 비교하였다. 제올라이트 13X는 Aldrich(USA)사의 제품으로서 8~16 mesh로 입자크기를 sieving하여 사용하였으며,

활성탄은 국내 ㈜한일그린텍의 야자각 활성탄로서 13X와 동일한 입자크기를 사용하였다.

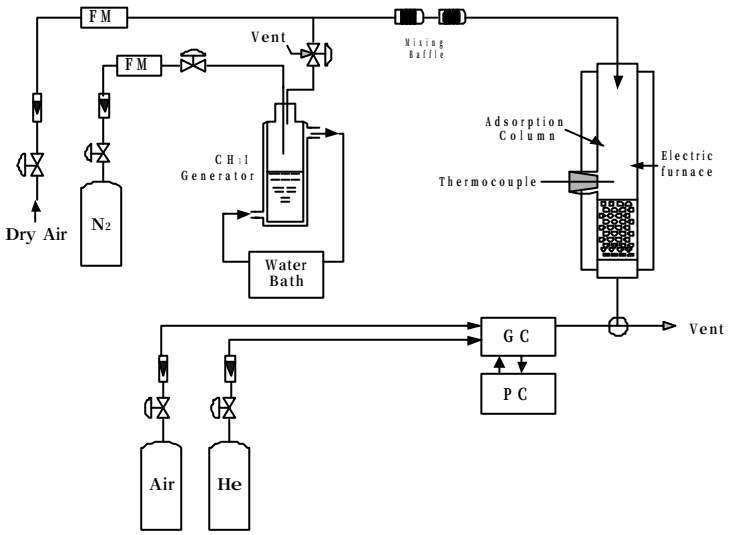
TEDA 첨착활성탄의 제조방법은 본 연구실에서 제안한 특허에 상세히 기술되어 있으며[9], 본 실험에서는 TEDA 첨착량은 6.5 wt%였다. 은교환 제올라이트(AgX)는 $AgNO_3$시약을 이용하여 이온교환 방법에 의하여 제조하였는 데 , 먼저 일정 입자크기로 조절한 13X가 물과 접촉하였을 때 부서지지 않도록 하기 위하여 포화증기에 약 3일 동안 접촉시켜 일정 수분함량을 유지시킨 후 증류수로 여러 번 세척하여 부서진 작은 파편을 제거하고 은을 이온교환시키기 위하여 일정농도의 $AgNO_3$용액에 넣어서 약 24시간 동안 방치한다. 이온 교환된 13X를 증류수로 2~3회 세척한 후 약 24시간 동안 120℃에서 감압상태로 건조시켰다. 본 연구에서는 AgX 제조시 포화증기에 의한 전처리 영향을 비교하기 위하여 전처리하지 않고 $AgNO_3$용액(ml)/담체양(g)의 비를 1 ~ 1.2로 하여 제조한 결과 흡착성능에는 큰 차이를 보이지 않음을 확인하였으며, 제조된 AgX는 이온교환 전후의 무게 증가를 측정하여 이온 교환량을 계산하였다.

실험장치와 방법을 간략히 기술하면, 실험장치는 그림 1에 나타난 바와 같으며, 특히 모든 실험장치는 관내에 요오드의 부착에 의하여 요오드의 손실이 생길 수가 있으므로 이를 최소화하기 위해 pyrex glass를 사용하였다. 또한 메틸요오드의 발생기의 출구부터 흡착탑을 거쳐 GC로 공급되는 관과 GC를 거쳐나온 후에 배출되는 메틸요오드가 통과하는 배관을 70℃이상의 일정 온도로 가열하였다. 흡착층에 공급되는 기체온도는 흡착층 중앙에 설치된 열전대를 이용하여 조절하였고 흡착층은 내부직경 18mm, 외부직경 22mm, 길이 700mm의 Pyrex 튜브를 사용하였다. 흡착층을 사용할 흡착제로 일정높이 충전한 후 메틸요오드를 흘려보내기 전에 일정온도와 건조공기를 흘려보내서 일정 농도의 메틸요오드를 발생시켜 흡착실험을 수행하였고, 흡착후 메틸요오드가 포함되지 않은 공기를 주입하여 탈착특성을 분석하였다. 본 연구에서 수행한 흡착실험 변수의 범위와 메틸요오드 기체농도를 측정하기 위한 GC 분석조건 및 운전조건을 표 1에 나타내었다.

Fig. 1. Flow diagram of the experimental apparatus.

Table 2. 메틸요오드 분석을 위한 실험장치의 운전조건 및 GC 분석조건

Experimental parameters	Operating conditions	Remarks
Process flow (l/min)	4.0	
Superficial velocity (cm/sec)	26	
Bed depth (cm)	2.6 ~10	
Input concentration (mol/l)	$10^{-6} \sim 10^{-4}$	
Gas generator temperature (^{o}C)	5 ~ 30	농도에 의존
Bed temperature (^{o}C)	30 ~ 400	
Relative humidity (%)	Dry	Process air 사용
GC analysis conditions		
- Capillary column	GS-Q	
- Detector	PDD*	* Pulse Discharged Detector
- Carrier gas(He) flow rate (ml/min)	6	
- Oven temperature (^{o}C)	140	
- Detector temperature (^{o}C)	160	
- Auto sampler volume (ml)	1.0	
- Sampling interval (min)	5	



3. 결과 및 고찰

먼저, 30℃ ~ 250℃의 온도범위에서 담체로서 사용한 활성탄, 13X 및 TEDA 첨착활성탄,

AgX-10wt%에 의한 온도변화에 따른 최대 흡착량을 흡착제 별로 상호 비교하였으며 이를 그림 2에 도식하였다. 또한 메틸요오드가 흡착된 흡착제에 대하여 흡착시와 동일한 온도에서 탈착실험을 수행하였고 흡착제별로 메틸요오드의 탈착후 잔존량을 그림 3에 나타내었다. 그림 2에 나타난 바와 같이 비첨착활성탄의 경우 온도가 증가함에 따라 메틸요오드의 흡착성능은 급격히 감소하며, 특히 70℃ 이상에서는 흡착성능이 현저히 감소함을 보이고 있다. 이에 비하여 TEDA 첨착활성탄의 경우는 온도가 증가하더라도 비첨착활성탄의 경우보다 감소 폭이 크지 않는 것으로 나타났으며, AgX-10wt%와 비교하여 보면, 100℃ 부근에서 메틸요오드 흡착성능은 비슷한 것으로 나타났다. 이는 온도가 증가함에 따라 메틸요오드와 TEDA의 화학반응에 의한 흡착량의 증가가 커지기 때문으로 생각되며, 고온에서 TEDA 의 휘발 가능성을 무시할 수는 없지만 메틸요오드와 반응후 형성된 TEDA-요오드 착화물은 고온에서도 안정적인 것으로 여겨진다. 아울러 메틸요오드의 탈착후 잔존량을 온도 변화에 따라 측정한 결과를 보면, 비첨착활성탄의 경우 잔존량은 75℃ 이상일 경우 흡착된 메틸요오드 전량이 거의 탈착되지만, TEDA 첨착활성탄의 경우는 250℃ 부근까지도 강한 화학결합을 유지하여 잔존량이 매우 높은 값을 유지하고 있다. 그러나 100℃ 이상에서 AgX-10wt%의 메틸요오드 흡착량 및 잔존량은 TEDA 첨착활성탄에 비하여 평균 30%정도 높은 값을 나타내어 고온에서 효과적임을 보여주고 있다. 그러나 흡착제의 제조 경제성을 고려하여 볼 경우 약 150℃ 부근까지는 TEDA 첨착활성탄도 효과적으로 사용할 수있을 것으로 여겨지지만, 흡착열에 의한 발화가능성에 대한 평가가 수반되어야 한다.

흡착공정의 효용성 및 운전비용은 조업조건에 따라 크게 달라진다. 따라서 이를 위하여 흡착 운전조건별 특성을 분석하여야 하며, 일반적으로 충전탑에서 파과 특성 실험을 수행하여 운전 설계 인자를 도출한다. 특히 고온공정에서 흡착열에 의한 영향이 클 경우 충전탑에서의 동적 거동이 매우 중요한 인자가 된다. 따라서 AgX-10wt% 흡착제를 충전한 고정층에서 메틸요오드 파과특성 실험을 온도 및 층 높이, 주입농도 변화에 따라 수행하였으며, 이를 그림 4~5에 도식하였다.

그림에서 보는 바와 같이, 온도가 증가함에 따라 파과시간은 감소하지만 온도 변화에 큰 영향을 받지 않는 것으로 나타났으며, 400 ℃에서 파과곡선은 비정상적인 특성을 나타내었다. 이러한 현상은 Ag촉매에 의한 메틸요오드 분해에 따른 영향으로 여겨지며, 흡착반응 후 생성된 기체의 성분을 분석한 결과 에탄 및 CO_2가 생성됨을 확인할 수 있었다(그림 6, 7참조). 따라서 이상의 결과로부터 AgX 흡착제에서 메틸요오드 흡착 메커니즘은 다음과 같이 진행되는 것으로 여겨진다.

$$2CH_3I + 2Ag \rightleftarrows 2AgI + C_2H_6 \text{ or } 2CH_3I + 2Ag + 1/2O_2 \rightleftarrows 2AgI + CH_3OCH_3$$

즉 온도가 증가함에 따라 메틸요오드는 은촉매에 의하여 분해되어 은과 화학반응에 의하여 제거되는 것으로 보여진다. 따라서 이상의 결과를 바탕으로 AgX에 의한 메틸요오드의 고정층 흡착거동을 해석하기 위해서는 흡착열에 의한 온도영향 및 반응에 의한 생성기체의 영향 등을 다양하게 고려하여야 할 것으로 생각된다.

IV. 결 론

원자력발전소의 중대사고시 또는 DUPIC 공정 등의 고온공정에서 발생되는 방사성 유기요오드 제거용으로 사용되는 TEDA 첨착활성탄 및 은교환 제올라이트(AgX)의 온도 변화에 따른 메틸 요오드 흡착성능을 상호 비교 평가한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

일반적으로 원자력발전소에서 사용중인 TEDA 첨착활성탄의 온도변화에 따른 흡착량 및 탈착후 잔존량은 온도가 증가하더라도 비첨착활성탄과 비교하여 매우 높은 값을 나타내었고, 150 °C까지는 사용 가능할 것으로 여겨진다. 특히 100 °C~ 250 °C범위에서 탈착후 잔존량은 AgX-10wt%의 성능과 비교하여 약 30%정도 낮은 값을 나타내었지만, 제조 경제성을 고려할 경우 발화의 가능성을 억제할 수 있다면 사용 가능할 것으로 생각된다. 또한 AgX-10wt% 흡착제를 충전한 고정층에서 메틸요오드 파과특성 실험을 온도 및 층 높이, 주입농도 변화에 따라 수행한 결과, 400 °C에서 파과곡선은 Ag촉매에 의한 메틸요오드 분해에 따른 영향으로 비정상적인 특성을 나타내었으며, 흡착반응 후 생성된 기체의 성분을 분석한 결과 에탄 및 CO_2가 생성됨을 확인할 수 있었고 이를 바탕으로 AgX 흡착제에서 메틸요오드 흡착 메커니즘을 제안하였다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부의 원자력연구 개발사업의 일환으로 수행되었읍니다.

References

1. D. T. Pence and B. A. Staples, "Solid Adsorbents for Collection and Storage of Iodine-129 from Reprocessing Plants," In Proc. 13th AEC Air Cleaning Conference, CONF-740807, Atomic Energy Commission, Washington, DC, August. p157 1974
2. International Atomic Energy Agency, Design of Off-Gas and Air Cleaning Systems at Nuclear Power Plants, Tech. No. 274, 1987
3. J.G. Wilhelm and J. Furrer, "Iodine Filters in Nuclear Power Stations," In CEC Seminar on Radioactive Effiuents from Nuclear Fuel Reprocessing Plants, (Kernforschungszentrum, Karlsruhe, Federal Republic of Germany, 1977
4. R.H. Bellamy, Elemental Iodine and Methyl Iodide Adsorption on Activated Charcoal at Low Concentrations, Nucl, Safety, vol. 15, 16, November, 1974
5. J.C. Wren, C.J. Moore, and M.T. Rasmussen, "Methyl Iodide Trapping Efficiency of Aged Charcoal Samples from Bruce-A Emergency Filtered Air Discharge Systems," *Nuclear Technology*, 125, 28-39, 1999.
6. B.S.Choi, G.I.Park, et al., A Study on the Removal of Radioiodine on Silver-impregnated Adsorbents, Proceeding of the KNS Autumn Meeting, Vol. II, pp. 311-316, Taegu, Korea, 1997
7. G.I.Park, B.S.Choi, et al., Adsorption and Desorption Characteristics of Methyl Iodide on Silver Ion-

Exchanged Synthetic Zeolite at High Temperature, Journal of Korea Nuclear Society, Vol. 32, No. 5, 2000.

8. B.S.Choi, G.I.Park, et al., Adsorption Equilibrium and Dynamics of Methyl Iodide in a Silver Ion-Exchanged Zeolite Column at High Temperatures, Adsorption, Submitted, 2000.

9. 이 후근, 박 근일, 박 성원, 전 관식, 박 현수, 방사성요오드를 제거하기 위한 TEDA/KI 첨착활성탄 제조방법, 특허등록번호 제 072819 호

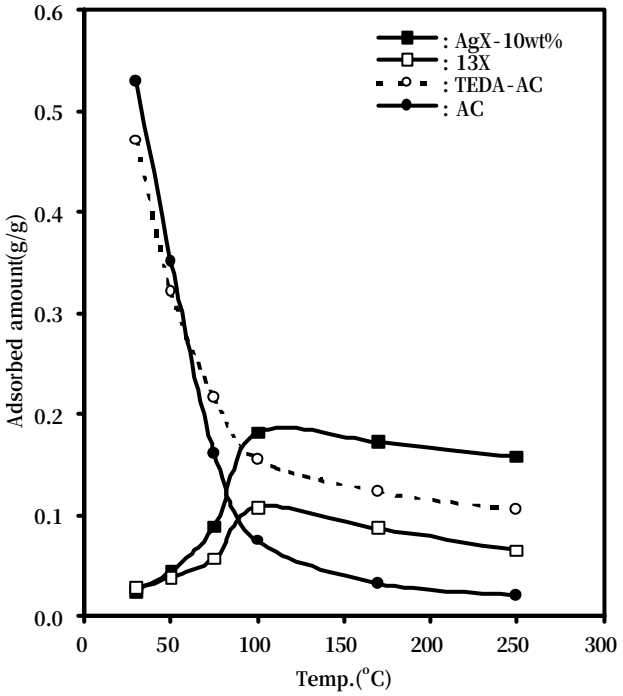


Fig.2. Adsorption amounts of CH_3I with temperature on various adsorbents. (Bed Depth = 3cm, Input conc.=$5x10^{-5}$ mol/l)

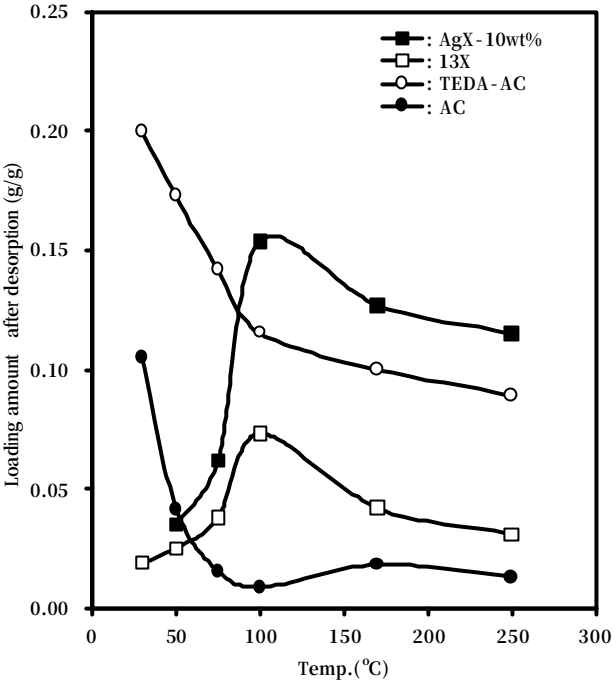


Fig.3. Loading amounts of CH_3I after Desorption with temperature on various adsorbents (Bed Depth = 3cm, Input conc.=$5x10^{-5}$ mol/l).

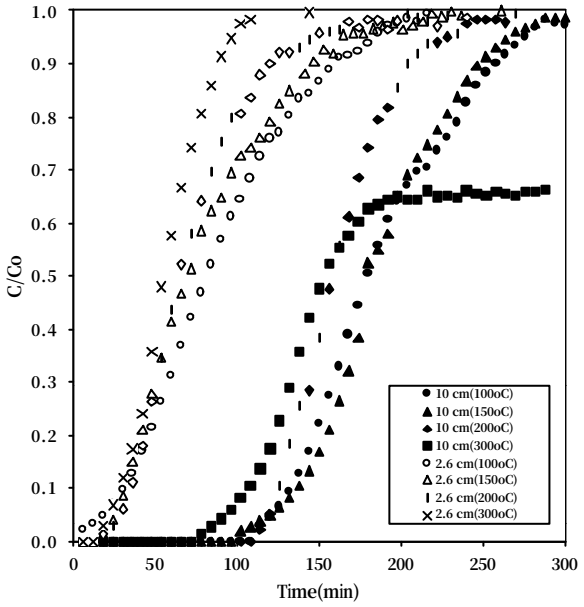


Fig.4. Breakthrough Curves of CH_3I Adsorption with Temperature on AgX-10wt%. (Bed Depth = 2.6, 10 cm, Input conc.=$5x10^{-5}$ mol/l)

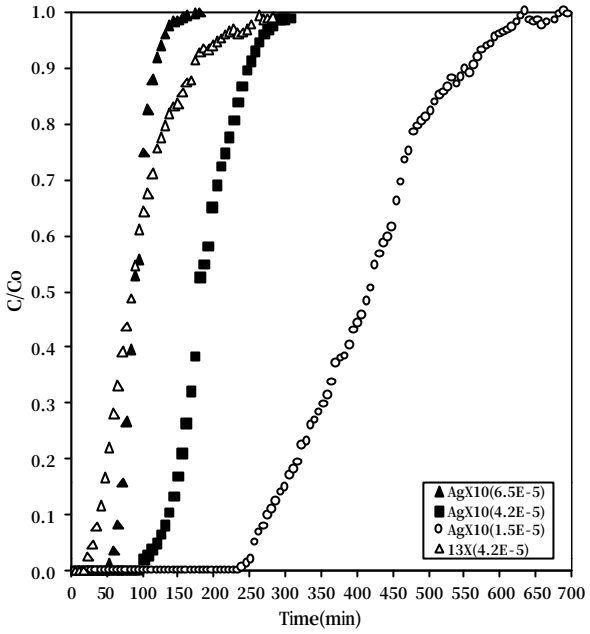


Fig.5. Breakthrough Curves of CH_3I Adsorption with Input Conc. on AgX-10wt%. (Bed Depth = 10 cm, Temp.=150°C)

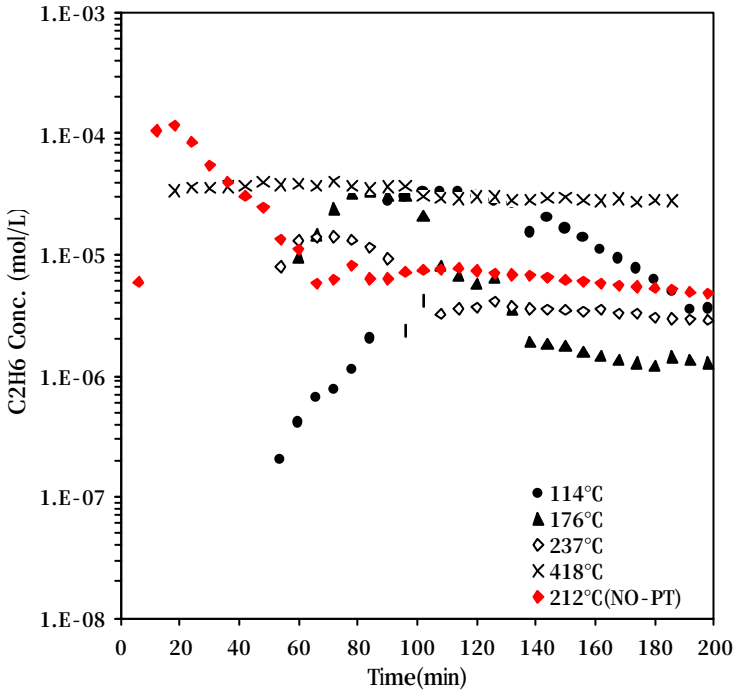


Fig.6. Concentration Profile of Ethane Gas with Adsorption Temperature on AgX-10wt%. (Bed Depth = 10 cm, Temp.=150°C)

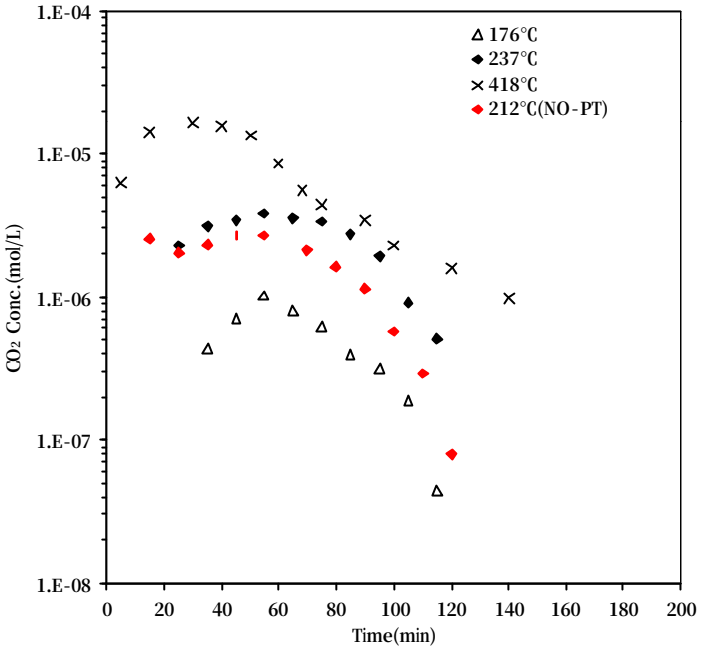


Fig.7. Concentration Profile of Carbon Dioxide Gas with Adsorption Temperature on AgX-10wt%. (Bed Depth = 10 cm, Temp.=150°C)