’99 춘계 학술발표회 논문집
한국원자력학회

은교환 제올라이트(AgX)에 의한 유기요오드 제거성능

Removal Efficiency of Organic Iodide by Silver-Exchanged Zeolite

박근일, 최병선,김인태,조일훈,이민옥*,김준형

한국원자력연구소
대전광역시 유성구 사서함 105
* 한남대학교 화학공학과

요 약

원자력발전소 중대사고시 또는 핵연료주기 공정 등의 고온공정에서 발생하는 방사성 유기요오드를 제거하기 위하여 제조된 은교환 제올라이트(AgX)의 흡착성능을 고정층 흡착탑을 이용하여 평가하였다. 먼저 담체로 사용된 활성탄, zeocarbon 및 제올라이트 13X 흡착제의 공정온도 변화에 따른 흡착성능을 분석하였으며, 이 결과를 바탕으로 AgX의 은 교환량 및 흡착온도에 따른 메틸요오드 제거성능을 평가하여 은의 이용률을 고려한 최적의 운전조건을 제시하였다. AgX의 메틸요오드 제거성능은 공정온도가 150 ~ 200°C 범위에서 가장 높게 나타났으며, 은 교환량이 약 10 wt%일 경우 메틸요오드 제거시 은의 이용율이 92%로서 가장 효과적인 것으로 나타났다. 따라서 DUPIC공정과 같은 고온공정에서 발생되는 방사성요오드를 제거하기 위하여 본 연구에서 성능평가한 AgX를 효과적으로 활용할 수 있을 것이다.

Abstract

The removal efficiency of radioactive organic iodide generated under accident conditions at nuclear power plants or nuclear fuel cycle processes by silver-exchanged zeolite(AgX) was experimentally evaluated. First of all, adsorption capacities of various adsorbents such as activated carbon, zeocarbon and zeolite 13X as a function of process temperature were analyzed. Optimal operating condition for the removal of methyl iodide using AgX was suggested, based on silver-exchanged amounts and adsorption temperature. The effective removal efficiency of methyl iodide by AgX was obtained at conditions that the process temperature is in the range of 150°C to 200°C and the silver exchanged amount is about 10 wt%. Therefore, the practical applicability of silver-exchanged zeolite for the removal of radioiodine generated from the DUPIC process was consequently suggested.

I. 서 론

원자력발전소 및 사용후핵연료를 이용하는 원자력시설등에서 발생되는 방사성 기체폐기물은 그 화학성분이 다양하며 각 성분의 특성에 적합하게 각각의 처리방법이 요구되기 때문에 복잡하고 다양한 처리공정이 요구된다. 특히 원자력 시설의 사고시에는 방사성 기체폐기물이 다량 발생할 뿐만 아니라 처리계통의 운전조건이 고온, 고습도로 달라지게 되어 처리공정도 이에 상응할 수 있도록 설계되어야 한다. 이러한 방사성 기체폐기물 중 특히 방사성요오드는 발생량이 비교적 많을 뿐 아니라 인체 및 자연환경에 미치는 위해도가 크므로 반드시 완벽한 처리가 이루어져야 하는 데, 모든 배기체 처리 계통은 정상 운전시 뿐만 아니라 사고시에도 방사성 기체의 방출 기준을 규제치 이하로 처리할 수 있도록 설계되어야 한다[1~3]. 따라서 이를 위하여 방사성요오드의 발생원 및 화학적 형태, 제거 방법등에 대하여 많은 연구가 수행되어 왔다[4~7].

방사성요오드 규제요건은 방사성기체폐기물 처리시설의 방호요건을 만족할 수 있는 가장 최신의 규제요건을 적용하여야 한다. 방사성 방호에 있어서 가장 핵심이 규제요건은 ICRP(International Commission of Radiological Protection)인데 ALARA 개념을 적용한 것으로 ICRP에서는 방사선 작업종사자에 대해서는 인체에 대해서는 5 mSv/yr로 제한하고 있으며 갑상선 등에 축적될 수 있으므로 인체의 각 기관별로 규제 제한치를 별도로 적용하고 있다. 또한 독일의 Radiation Protection Article 28, Paragraph 3에 의하면 최대 허용 피폭 선량은 전신에 대해 5 rem이고 갑상선에 대해서는 15 rem을 초과할 수 없다고 규정하고 있다[8~11]. 미국 환경청(EPA)은 갑상선에 대해서는 0.75 mSv/yr, 다른 기관 및 전신에 대해서는 0.25 mSv/yr를 제한치로 설정하였다. 갑상선에 대한 EPA의 제한치는 DOE 및 NRC의 규제치의 약 1/20 정도이며 10CFR192에서와 같이 EPA는 핵연료주기에서 환경으로 방출되는 방사성 핵종들의 누출율의 제한치를 규정하였다[12,13]. 이러한 EPA 규제치를 만족하기 위해서 사용후 핵연료 이용시설에서 방사성요오드의 포집 설비는 실제 운전시에 장기간 일정 제염계수(DF=200)를 유지할 수 있어야 한다.

원자력발전소 및 사용후핵연료 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[14, 15]. 그러나 고온, 고습도의 조건하에서 첨착활성탄에 의한 방사성요오드의 제거성능은 급격히 감소하며 사용후핵연료 이용시설과 같은 고온공정일 경우 첨착활성탄을 사용할 수 없다. 따라서 이러한 고온, 고습도 분위기 하에서도 효과적으로 방사성요오드를 제거할 수 있는 은교환 무기고체흡착제(Silver-exchanged Inorganic Solid Adsorbent)의 국내 자체개발을 위하여, 본 연구에서는 ’97년도에 여러가지 은교환 무기흡착제를 제조하여 방사성 유기요오드의 제거성능을 전반적으로 평가하였다[16]. 따라서 이의 계속 연구로서 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.

II. 실 험

본 실험은 은교환 무기흡착제에 의한 유기요오드의 제거성능을 분석하는데 있으며, 비교 대상 흡착제로서 활성탄 및 zeocarbon을 선정하였다. 제올라이트 13X는 Aldrich(USA)사의 제품으로서 8~16 mesh로 입자크기를 sieving하여 사용하였으며, 활성탄은 국내 ㈜한일그린텍의 야자각 활성탄, zeocarbon은 국내 ZEOBUILDER사에서 제공한 2~3mm 직경의 구형 형태를 사용하였다.

은교환 제올라이트(AgX)는 $AgNO_3$시약을 이용하여 이온교환 방법에 의하여 제조하였는 데 NUREG/CR-1599에 제시된 방법을 기초로 하였다[17]. 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 확인하였다. 제조된 AgX는 이온교환 전후의 무게 증가를 측정하여 이온 교환량을 계산하였고 최대 약 30 wt%였다.

본 연구에서 사용한 실험장치와 방법을 간략히 기술하면, 실험장치는 그림 1에 나타내었다. 특히 모든 실험장치는 관내에 요오드가 부착하려는 (plate-out) 특성으로 인하여 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 80℃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 GC로 흡착량을 측정하였다. 본 연구에서 수행한 흡착실험 변수의 범위와 메틸요오드 기체농도를 측정하가 위한 GC 분석조건 및 운전조건을 표 2에 나타내었다.

III. 결과 및 고찰

먼저 표 2의 실험조건에서 흡착제(담체) 종류에 따른 흡착온도 변화에 따른 메틸요오드 흡착성능을 평가하였으며 이를 그림 2에 도식하였다.

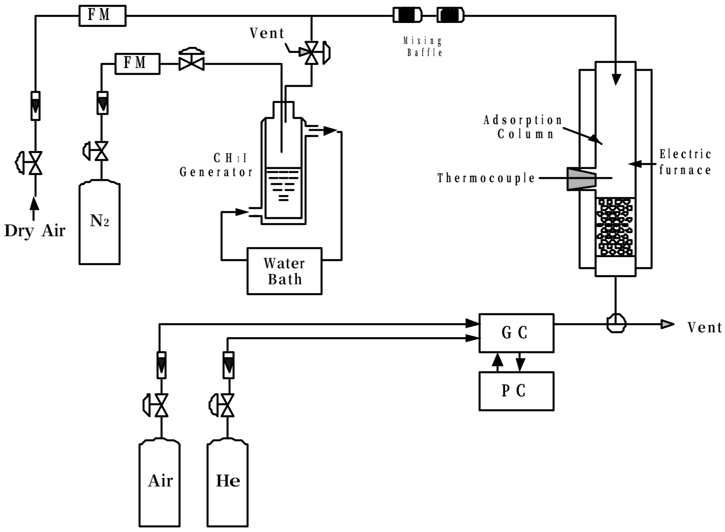

Fig. 1. Flow diagram of the experimental apparatus.

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)	~5.0	
Input concentration(mol/l)	2.5×10^{-5}	
Gas generator temperature(°C)	5 ~ 30	농도에 의존
Bed temperature(°C)	30 ~ 300	
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(°C)	140	
- Detector temperature(°C)	160	
- Auto sampler volume(ml)	1.0	
- Sampling interval(min)	5	

건조조건하에서 활성탄에 의한 메틸요오드의 흡착성능은 온도가 증가함에 따라 급격히 감소하며, 특히 70℃ 이상에서는 흡착성능이 현저히 감소함을 보이고 있는데, 흡착온도가 200℃ 에서의 메틸요오드 흡착능은 흡착온도가 30℃ 일 때와 비교할 때 약 30배 정도 감소하였다. 이는 메틸요오드가 활성탄과 물리흡착을 하기 때문에 온도가 증가함에 따라 흡착속도보다 활성탄으로부터 탈착되는 속도가 더 크기 때문이다. 본 연구에서 사용한 zeocarbon은 활성탄(40wt%)과 제올라이트 5A(60wt%)의 혼합물로서 흡착온도 변화에 따른 메틸요오드 제거성능을 보면 순수 활성탄과 제올라이트의 중간 특성을 나타내었으며 두 물질의 혼합에 따른 상승효과(Synergy effect)는 거의 나타나지 않는 것으로 생각된다.

이상과 같이 고온공정에서 발생되는 방사성 유기요오드를 제거하기 위해서는 활성탄 사용은 불가능하고 zeocarbon의 이용 가능성도 매우 낮은 것으로 나타났으며 아울러 활성탄은 NOx가 존재할 경우 산화반응에 의해 활성탄이 소모되고 화재위험이 있으며, 발화온도가 낮고, 방사성요오드가 흡착된 활성탄은 장기처분에 적합하지 않기 때문에 사용후핵연료 이용시설의 배기체 처리시설에는 은교환 제올라이트(AgX)를 사용하여야 한다.

따라서 은교환 제올라이트(AgX)을 이용한 메틸요오드의 흡착성능을 평가하기 위하여 은 교환량 및 공정온도의 변화에 따른 영향을 평가하였다. 먼저 은 교환량을 10 ~ 30wt% 무게비로 할 경우 각각의 흡착제에 대한 흡착온도 변화에 따른 메틸요오드 흡착성능을 평가하였으며 이를 그림 3에 제시하였다. 그림에서 보는 바와 같이 담체로 사용된 13X보다 은첨착 제올라이트(AgX)의 메틸요오드 제거성능이 더 우수함을 보인 것은 당연한 결과이며, 흡착층의 온도가 150~200°C의 범위에서 메틸요오드 흡착성능이 최대로 나타났다. 이는 AgX를 사용할 경우 메틸요오드는 은(Ag)과의 화학반응에 의하여 제거되기 때문에 흡착온도, 즉 반응온도가 증가할수록 화학반응 속도가 증가하여 흡착성능이 증가한 것으로 여겨진다. 그러나 반응온도가 300°C에서 흡착 능력이 감소하는 것은 반응온도가 증가함에 따라서 정반응 속도보다 역반응 속도가 더 크기 때문이라 판단된다. 현재까지의 연구결과에 의하면, 금속이 은(Ag)으로 치환된 제올라이트상에서 방사성요오드의 흡착기구는 엄격히 정의되지 않았지만 AgX와 요오드간의 상호작용에 대해서는 Wilhelm 등[14]에 의해 제시된 바가 있는데, 아직까지 금속이 치환된 방사성요오드의 흡착기구는 확립되어 있지 않으며 Thomas 등[18]에 의해 제안된 반응식은 다음과 같이 메틸요오드와 은(Ag)이 반응하여 화학적으로 안정한 형태인 AgI와 hydrocarbon 이 생성되는 것으로 알려져 있다[17].

$$RI + AgX \rightleftarrows AgI + C_xH_y \quad \text{여기서, } R = CH_3$$

AgX는 100°C 이상의 온도에서 수소와 강한 친화력을 나타내며 메틸요오드에 대한 AgX의 흡착능은 활성탄에 비해 최소 20배 이상 높은 반면에 가격은 20배 이상 고가이나 고온에서도 비연소성이고 요오드 흡착에 좋은 성능을 보이기 때문에 사용후핵연료 이용시설의 배기체처리에 사용하는 것이 제안되어 왔다. 그러나 AgX의 사용할 경우 대부분 은 교환량을 약 20~30 wt% 무게비로 하여 사용하며 은 교환량이 클수록 방사성요오드 제거성능은 증가하겠지만 경제적인 측면에서 최적의 은 교환량을 평가할 필요가 있다. 그림 3에서 나타난 결과로부터 알 수 있듯이 은의 이온교환양이 증가할수록 메틸요오드의 흡착성능이 증가함을

보이고 있지만, 은 교환량이 9.5wt%에서 28 wt%로 약 3배 증가하더라도 메틸요오드 흡착성능은 약 2배 정도 증가하여 화학 양론적으로 모두 반응하지 못한 것으로 나타났다. 그러나 약 10wt% AgX의 경우 메틸요오드와 은(Ag)은 화학 양론적으로 반응하여 교환된 은이 반응에 거의 기여한 것으로 나타났다. 이러한 이유는 은의 이온교환량이 증가할수록 제올라이트의 기공을 blocking하여 메틸요오드가 기공으로 확산하기 어렵기 때문으로 여겨지며, 이러한 사실은 이온 교환시킨 AgX 흡착제의 BET 측정결과를 보면 어느 정도 예측할 수 있다. 그림 4에 나타낸 바와 같이 은 교환량이 증가할수록 13X 담체에 비하여 pore volume, 특히 micropore volume이 크게 감소하여 20wt% 이상 은(Ag)을 교환시킬 경우 기체 확산저항이 커지지만 10wt%정도 교환시킬 경우에는 비표면적은 13X와 비교하여 거의 차이가 없는 것으로 나타나 기공부피의 감소로 인한 기체확산 저항이 화학반응에 큰 영향을 미치지 않는 것으로 생각된다.

따라서 이상의 결과를 바탕으로 AgX에 의한 메틸요오드의 흡착 제거시 사용된 은의 이용률을 흡착량과 연계하여 분석하였으며 이를 그림 5에 나타내었다. 즉 AgX내의 이온교환된 은과 메틸요오드가 상기의 반응식에 따라 화학 양론적으로 반응하여 제거된다고 할 때(이론 흡착량), 그림에서 보는 바와 같이 은의 이온 교환량이 약 10wt% 일 경우 150°C 에서 반응에 기여한 이용률이 90% 정도로 가장 높음을 알 수 있었다. 즉 메틸요오드를 보다 경제적으로 제거하기 위해서는 이온 교환량을 약 10wt%로 할 경우 은의 이용률 측면에서 가장 경제적이며 흡착온도가 150~200°C 일 때 최대의 흡착성능을 보였다.

IV. 결 론

원자력발전소의 중대사고시 또는 DUPIC 공정과 같은사용후핵연료 이용시설에서 발생되는 방사성 유기요오드를 고온조건하에서 효과적으로 제거할 수 있는 은교환 제올라이트(AgX)를 이용한 메틸 요오드 흡착성능을 평가한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

방사성요오드 제거용 AgX 흡착제는 활성탄 또는 zeocarbon에 비하여 고온에서 흡착성능이 우수하였으며, 화학적으로 안정한 형태로 흡착하기 때문에 탈착률도 매우 낮은 것으로 나타났다. 또한 은 교환량 및 흡착온도 변화에 따른 AgX의 메틸요오드 흡착성능을 평가한 결과 흡착온도가 150~200°C에서 최대의 흡착성능을 보였으며, 이온 교환량이 약 10wt%인 AgX인 경우가 화학반응에 기여한 은의 이용률 관점에서 가장 효과적인 것으로 나타났다. 따라서 본 연구결과로 부터 DUPIC 공정과 같은 사용후핵연료 이용시설에서 방사성요오드를 제거하기 위해서 은교환 제올라이트의 활용 이 가능할 것으로 생각된다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부의 원자력연구 개발사업의 일환으로 수행 되었읍니다.

References

1. U. S. Atomic Energy Commission, Directorate of Regulatory Standards, Process Offgas Systems for Fuel Reprocessing Plants, Regulatory Guide 3.20, 1974

2. U. S. Nuclear Regulatory Commission, Office of the Federal Register, Standards for Protection Against Radiation, 10CFR20

3. U. S. Department of Energy, U. S. Department of Energy, Environmental Protection, Safety, and Health Protection Program for DOE Operations, DOE Order 5480.1A, 1981

4. W. A. Rodger and S. L. Reese, Reactor and Fuel-Processing Technology, **12**, p173 1969

5. W. Hebel and G. Cottone, (eds.), Management Modes for Iodine-129 ,Harwood Academic, Chur, Switzerland, 1982

6. Radiological Significance and Management of Tritium, Carbon-14, Krypton-85, Iodine-129 Arising from the Nuclear Fuel Cycle, Nuclear Energy Agency, Organization for Economic Cooperation and Development, Paris, 1980

7. 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

8. A.G. Croff and C. W. Alexander, Decay Characteristics of Once-Through LWR and LMFBR Spent Fuels, High-Level Wastes, and Fuel-Assembly Structural Material Wastes, ORNL/TM-7431, 1980

9. International Atomic Energy Agency, Design of Off-Gas and Air Cleaning Systems at Nuclear Power Plants, Tech. No. 274, 1987

10. International Commission on Radiation Protection, Recomm- endations of the ICRP, ICRP Publication 26, 1977

11. National Council on Radiation Protection and Measurement, Recommendations on Limits for Exposure to Ionizing Radiation, NCRP 91, 1987

12. U. S. Environmental Protection Agency, Environmental Radiation Requirements for Normal perations of Activities in the Uranium Fuel Cycle, 40CFR190, Final Environmental Statement, EPA-520/4-76-016, 1976

13. U. S. Environmental Protection Agency, Office of the Federal Register, Environmental Standards for the Management and Disposal of Spent Nuclear Fuel, High-level and Transuranic Wastes, 40CFR191, 1982

14. 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

15. R.H. Bellamy, Elemental Iodine and Methyl Iodide Adsorption on Activated Charcoal at Low Concentrations, Nucl., Safety, vol. 15, 16, November, 1974

16. 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

17. B.G. Motes, NUREG/CR-1599, 1983

18. T.R. Thomas, B.A. Staples, L.P. Murphy, and J.T. Nichols, Airborne Elemental Iodine Loading Capacities of Metal Exchanged Zeolites and a Method for Recycling Silver Zeolite, ICP-1119, 1977

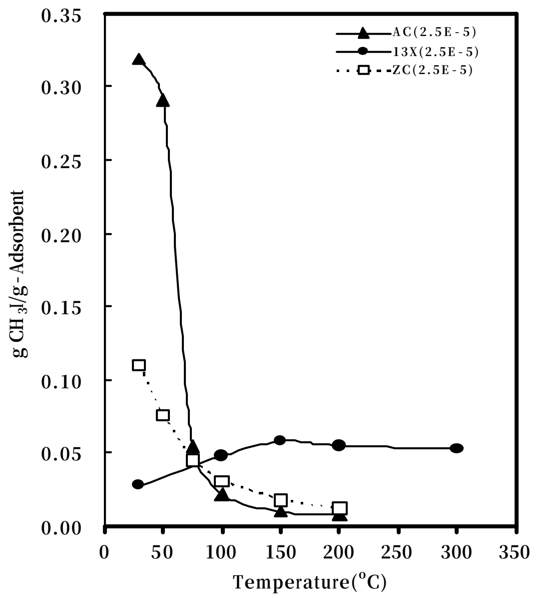

Fig.2. Adsorption amounts of CH_3I with temperature on various adsorbents. (Weight = 7.05g, Input conc.=2.5x10^{-5} mol/l)

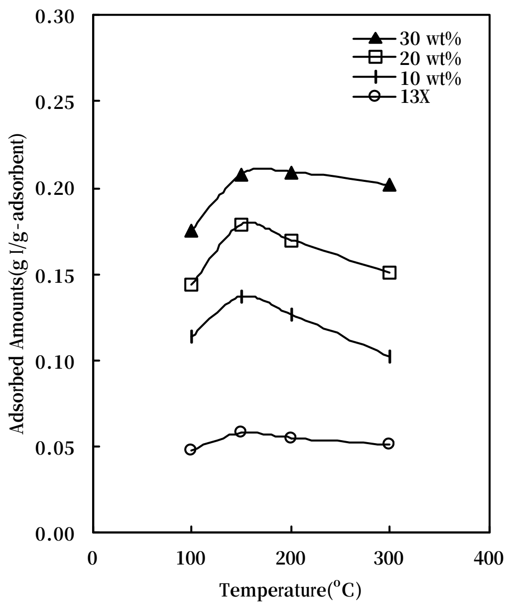

Fig.3. Adsorption amounts of CH_3I with temperature on silver-exchanged zeolite. (Weight = 7.05g, Input conc.=2.5x10^{-5} mol/l)

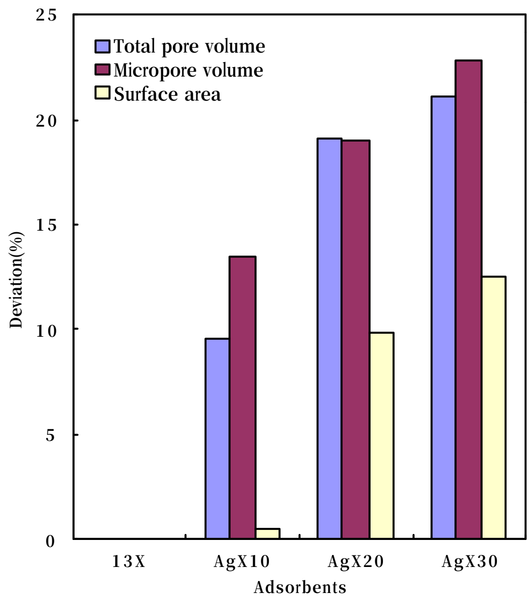

Fig.4. Comparison of physical properties for silver-exchanged zeolite with that for 13X.

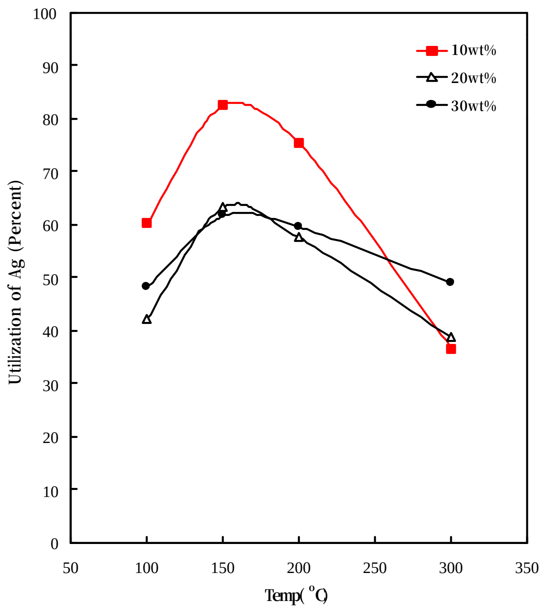

Fig.5. Utilization percent of silver on various on silver-exchanged zeolite based on the chemical reaction. (Weight = 7.05g, Input conc.=2.5x10^{-5} mol/l)