

## 고효율 방사성이산화탄소 흡착제 개발

### Development of Adsorbent for Radioactive Carbon Dioxide

지준화, 강덕원  
한국전력공사 전력연구원  
이재의, 한재욱  
아주대학교 분자생명공학부

#### 요 약

중수로형 원전의 감속재 상층기체에 포함되어 원전 주변 대기로 방출되는 방사성이산화탄소 ( $^{14}\text{CO}_2$ )를 효과적으로 흡착하여 분리, 고정할 수 있는 고효율 흡착제를 개발하기 위해, 활성탄 및 활성탄섬유에 금속수산화물(LiOH)을 담지한 몇 가지의 흡착제를 대상으로 XRD, BET, SEM/EDX 분석을 수행하였으며, 이산화탄소 흡착 성능을 시험하였다. 성능 시험 결과, 활성탄과 LiOH를 물리적으로 혼합한 시료가 함침법으로 LiOH를 활성탄에 담지한 시료에 비해 흡착 성능이 우수함을 알 수 있었으며, 활성탄의 표면을 개질한 결과 1N 질산으로 처리하였을 때에도 흡착 성능이 향상됨을 확인하였다.

#### Abstract

To develop an effective adsorbent for radioactive Carbon Dioxide,  $^{14}\text{CO}_2$ , which is discharged to nearby atmosphere from nuclear power plants of CANDU type, we made some preliminary adsorbents and tested their abilities of  $\text{CO}_2$  removal. The chemical agents used was LiOH and we supported or impregnated it on the surface or the internal volume of activated Carbon(GW-H). The physical and chemical properties of various adsorbents were measured using methods such as XRD, BET. SEM images were taken to investigate the change of surface morphology of the adsorbents. Finally, amount of  $\text{CO}_2$  adsorption of them were verified under specific conditions. We found that mechanical mixing of LiOH and activated Carbon showed the maximum  $\text{CO}_2$  removal ability, while surface activation of activated Carbon by Nitric Acid-treatment enhanced its  $\text{CO}_2$  removal efficiency to some degree.

#### 서 론

과기부고시(제98-12호)에 의거, 환경감시항목으로 지정되어 있는 방사성탄소, C-14은 최대에너지 156keV의  $\beta$ 선을 방출하는 핵종이면 5,730년에 달하는 긴 반감기를 가지고 있다. C-14의 비방사능 준위는 원자력발전설비로부터의 배출, 핵실험, 자외선 등이 일으키는 자연적 방사화학반응 등 여러 가지 요인에 의해서 변화될 수 있으며, 일반 대기에서의 C-14 비방사능 준위는 약 0.25Bq/gC 정도인 것으로 알려져 있다. 대기중의 C-14 방사능은 주로 탄화수소나 이산화탄소 형

태로 존재하는 C-14에 기인하며, 특히 방사성이산화탄소( $^{14}\text{CO}_2$ )는 동, 식물에 의한 호흡이나 탄소 동화작용을 통해 생물체 내에 고정되고 먹이사슬의 경로를 거쳐 인체 내에 축적될 수 있어 다른 방사성 핵종보다 각별한 관리와 감시가 요구된다. 국내의 환경을 위협하는 주요 C-14 방출원으로는, 현재 18기가 설치, 운전되고 있는 원자력발전소를 들 수 있으며, 특히 가압중수로를 채택하고 있는 월성 원전은 감속재 상층기체를 필요에 따라 외부로 방출시키는 계통의 특성상 방사성이산화탄소 형태를 C-14의 방출여지가 타 발전소보다 높아 더욱 세심한 C-14 방출 감시가 요구된다.

최근 CANDU형 원자로를 채택하고 있는 월성 원전의 호기별 C-14 방출량이 높아짐에 따라 국내의 규제기관은 원전사업자로 하여금 C-14 방출목표를 설정, 준수하기 위한 종합적인 대책을 강구토록 권고하기에 이르렀다. 이에 따라, 원전 주변 환경에 미치는 영향을 최소화하고, 향후 더욱 엄격해질 것으로 예상되는 방출 규제에 대응하기 위하여, 기체중 존재하는 C-14을 효과적으로 흡착, 분리할 수 있는 흡착제 개발 연구에 착수하게 되었다.

## 실험 방법

활성탄(GW-H 32×60(일)), 시약급 LiOH를 함침법과 물리적으로 각각 담지한 활성탄, 그리고 1N의 질산으로 처리한 활성탄에 LiOH를 함침법으로 담지한 흡착제를 사용하였다. 이들 흡착제의 특성 분석은, 질소를 흡착시켜 각 흡착제의 비표면적과 세공의 부피와 분포를 측정하였고, XRD를 이용하여 LiOH의 결정구조와  $\text{CO}_2$ 의 흡착에 의한 구조 변화를 측정하였으며, SEM/EDX 사진을 통해 LiOH 담지와 산 처리에 의한 활성탄의 표면 형상의 변화를 확인하였다. 마지막으로, GC를 이용하여  $\text{CO}_2$  흡착 능력을 실시간으로 측정하여 각 흡착제의 효율과 시간경과에 따른 효율 변화를 조사하였다. 이산화탄소 흡착 성능 시험은 대기압, 30℃의 온도 하에서 이루어졌으며 각 흡착제는 실험에 앞서 200℃의 He 기체를 이용하여 2시간동안 고온, 건조시키는 전처리를 하였다.

## 실험 결과

### <SEM/EDX 및 XRD 측정결과>

그림 1에 활성탄의 산처리에 따른 표면 형상의 변화를 나타내었다. 황산처리한 결과도 질산처리한 결과와 유사한 변화를 보였으며, 전반적으로 산 처리에 의해 활성탄의 표면이 불규칙적으로 변형되는 것을 확인할 수 있었다. 질산 및 황산 처리에 의한 활성탄 표면의 성분 변화를 표 1에 나타내었다.

표 1 산처리한 활성탄의 EDX 측정 결과

element	HNO <sub>3</sub> treated GW-H			H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> treated GW-H	
	weight %	atomic %		weight %	atomic %
C	74.12	79.23	C	81.55	85.59
O	25.88	20.77	O	18.11	14.27
			S	0.34	0.13

그림 2에는 물리적 혼합과 LiOH 수용액을 이용하여 함침시킨 활성탄의 SEM 사진을 나타내었다. 물리적 혼합의 경우 LiOH 분말이 활성탄의 세공 사이에 비교적 잘 분산되어 있음을 알 수 있으며, LiOH 수용액에 의한 함침의 경우에는 활성탄 구조의 뚜렷한 변화나 변형이 보이지 않았다.

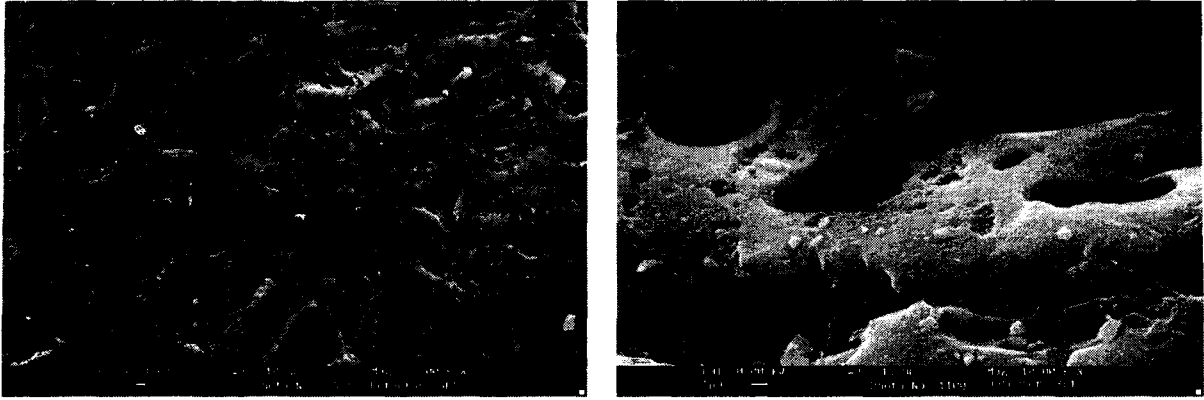


그림 1 산처리 전(좌)과 1N 질산 처리후의 활성탄의 SEM 사진(×300)

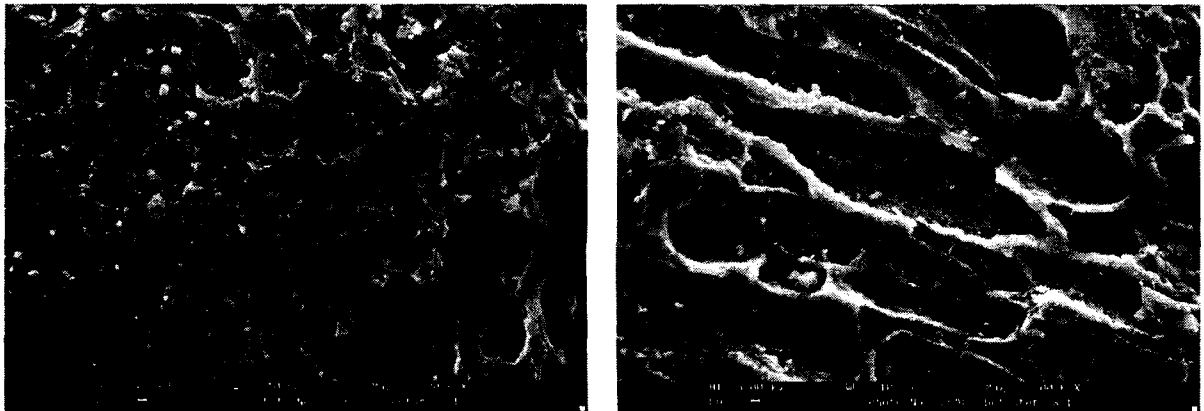


그림 2 LiOH 분말의 기계적 혼합(좌)과 함침(우)후 활성탄의 SEM 사진 (×300)

<N<sub>2</sub> 흡착 결과>

표 2에는 산처리 전후의 활성탄의 비표면적과 세공부피의 변화를 N<sub>2</sub> 흡착 실험을 통해 조사한 결과를 나타내었다. 이미 SEM 사진에서도 예상할 수 있듯이 산 처리에 의해 활성탄의 비표면적이 다소 저하되는 현상을 볼 수 있으며 그 정도는 황산과 질산이 초산이나 염산보다 심하게 나타났다. 활성탄 1g당 세공의 부피 역시 비표면적과 마찬가지로 산 처리에 의해 저하되는 것을 알 수 있으며 그 저하 경향이 비표면적보다 더욱 뚜렷히 나타남을 확인할 수 있다.

표 2 산처리 전후의 활성탄의 질소흡착 실험 결과

	GW-H	1N 초산	1N 질산	1N 염산	1N 황산
BET surface area (m <sup>2</sup> /g)	1172.12	1149.48	1117.13	1088.66	1088
total pore volume (cc/g)	0.5135	0.5024	0.4886	0.4781	0.4211

CO<sub>2</sub> 흡착능 측정 결과

그림 5는 LiOH 1mol당 흡착되는 CO<sub>2</sub>의 양을 물리적으로 혼합된 LiOH의 함량에 따라 나타낸 그래프이다. 700ppm의 CO<sub>2</sub>/He 기체를 LiOH와 활성탄의 혼합물이 들어있는 컬럼에 51ml/min의 유량으로 흘리면서 컬럼 전후의 CO<sub>2</sub> 농도 변화를 관찰한 것이다. 그림에서 보듯, LiOH의 상대적인 함량을 늘려도 LiOH 1mol이 흡착하는 CO<sub>2</sub>의 양은 거의 변화가 없었으며 따라서 물리적인 혼합 시 LiOH의 함량을 높임으로써 비례하여 많은 양의 CO<sub>2</sub>를 흡착시킬 수 있음을 알 수 있다.

그림 6은 활성탄을 산처리 한후 LiOH를 함침시켜 CO<sub>2</sub> 흡착량을 측정한 것이다. 산에 의한 표면 개질 효과는 크지 않은 것을 알 수 있었다. 이때 산은 2% 황산, 2% 초산, 2% 질산을 사용하

였으며 2% 질산처리 후 증류수로 세척한 흡착제의 결과도 함께 나타내었다. 질산에 의한 개질 효과가 황산이나 초산에 의한 경우보다 2배 이상 나타나, 전반적으로 물리적 혼합의 경우보다 흡착량이 적은 것을 알 수 있다.

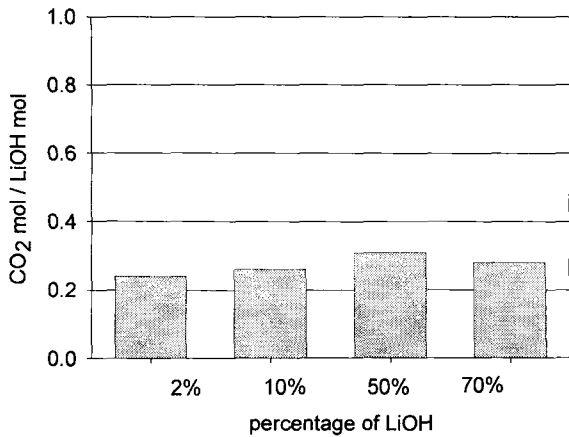


그림 3 물리적혼합에 의한 CO<sub>2</sub>흡착량 변화

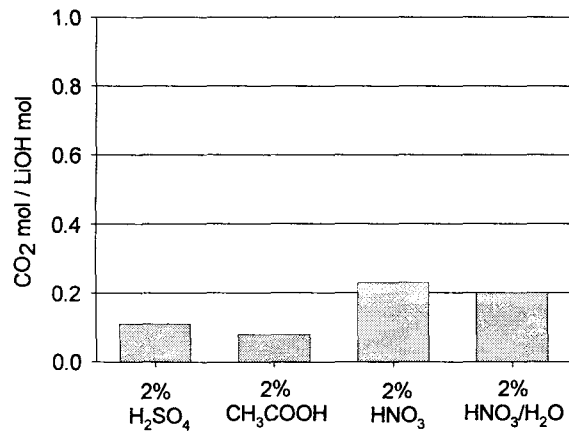


그림 4 산처리의 의한 CO<sub>2</sub> 흡착량 변화

## 결 론

LiOH의 단위 질량당 CO<sub>2</sub> 흡착능을 향상시키기 위해 수행한 본 실험 결과, 활성탄과 LiOH를 물리적으로 혼합한 흡착제가 LiOH를 활성탄에 함침법을 이용해 담지시킨 경우보다 흡착성능이 우수함을 알 수 있었으며, 두 경우에 있어 모두 이론적인 CO<sub>2</sub> 흡착량(0.5 CO<sub>2</sub> mol/LiOH mol)에는 크게 못 미치는 결과를 얻었다. 또한 활성탄 표면을 산처리한 후 LiOH를 담지시킨 경우, 1N의 질산을 이용하여 처리하였을 때 흡착성능의 향상을 목격할 수 있었다. 이와 같은 결과는, 앞으로 물리적인 혼합에 의해 LiOH가 가지고 있는 높은 CO<sub>2</sub>와의 반응성과 활성탄이 가지고 있는 다공성 및 화학적 안정성을 겸비한 고효율 흡착제의 개발이 가능함을 시사하는 것이다.

## 참 고 문 헌

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, Springfield, VA, 1979
2. 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
3. H.K.Song, K.H.Lee, Sep. Sci. thecnol. 33, 2039 (1998)
4. 이영환, 김현진, 최대기, 공업화학 전망, 5, 16 (2002)
5. Hiroki Ago, T. Kugler, F. Cacialli, W. R. Salaneck, M.S.P.Shaffer, A.H.Winde, R.H.Friend, J. Phys. Chem. B. 103, 8116 (1999)
6. 유동관, 김성현, 공업화학, 9, 286 (1998)