

합성제올라이트의 모의 트리튬 산화물 흡착특성

김광락, 이민수, 백승우, 안도희, 임성팔, 정홍석, 심명화*

한국원자력연구소, 대전광역시 유성구 덕진동 150번지

*과학기술연합대학원대학교, 대전광역시 유성구 어은동 52번지

삼중수소로 치환된 수소 동위원소 산화물의 흡착 제염에서 광범위하게 사용되는 합성 제올라이트는 높은 함수율을 나타내고, 열적 안정성이 우수하여 고온에서 물리 흡착된 모든 수분을 탈착시킬 수 있으므로 재생 사용이 가능하다. 제올라이트 구조 산화물의 수분 흡착은 높은 온도와 낮은 습도 분위기에서 우수한 흡착용량을 보여주고, 온도와 수증기압에 대한 의존성이 비교적 적기 때문에 안정적인 흡착 제염제로 알려져 있다. 수분 흡착 효율은 흡착제의 잔류 함수량에 의하여 결정되며 합성 제올라이트는 다른 흡착제보다 잔류 함수량이 크에도 불구하고 수분의 흡착 용량은 낮은 수증기압에서도 우수함을 나타내며, 재생은 흡착제의 온도가 임계점에 도달하게 되면 갑자기 탈착하는 특성이 있어 트리튬 함유 수분의 회수가 용이하다. 그러나 장기간 사용으로 가열 재생시 트리튬으로 치환된 결합수의 탈착이 용이하지 않아 흡착제의 트리튬 메모리 용량으로 잔류되므로 후속 흡착주기에서 제염효율이 떨어지거나 감용을 위한 비방사성화 처리공정에 영향을 미칠 수 있음이 알려졌다.

합성 제올라이트는 알칼리 및 알칼리토금속의 규산알루미늄 수화물인 나트륨염으로 화학식은 일반적으로 $Na_m(AlO_2)_m(SiO_2)_n \cdot xH_2O$ ($m \leq n$)로 표시된다. SiO_4 사면체와 AlO_4 사면체가 3차원적인 그물구조를 형성하는 결정체이며, 이 그물눈이 공동을 형성하고, 그 속에 나트륨 이온이 존재한다. 공동은 균일한 지름을 가지며, 가느다란 구멍이 가로 세로로 연결되어 있고, 구멍의 지름(A) 크기에 따라 4A, 5A, 13X 등으로 분류되는데, 이 중에서 5A는 나트륨의 일부가 칼슘으로 치환된 것이다. 제올라이트는 형태별로 구별하면 A형 이외에 beta, mordenite, Y형 등이 있다.

본 연구에서는 흡착제별 트리튬 산화물의 선택성, 용량, 흡착율 및 안정성을 비교 분석하여 제올라이트 구조 산화물 흡착제가 우수함을 선택하고, 이들의 기본 흡착 및 탈착 성능을 알기 위해 관류형 파과특성을 시험할 수 있는 시험 장치를 구축하였다. 이 장치에서 흡착제의 주기적 흡탈착 성능 비교시험을 수행함으로써 트리튬 함유 수분의 제염 효율을 평가하였다.

모의 트리튬 산화물의 흡착시험 장치는 캐리어 기체 공급과 기체 및 액체 질량유량조절기(MFC, Bronkhorst사)로 조합된(Table 1) 흡습장치, 흡착컬럼, 그리고 노점 측정모듈로 구성되었다. 그리고 수소 동위원소(H_2 , HD) 및 산화물(H_2O , HDO) 농도는 사중극자 질량분석기(Quadrupole Mass Spectrometer, Hiden Analytical사)로 측정하였다. 캐리어 기체는 수분의 순도가 1ppm이하인 크로마토그래피 등급의 고순도 공기(N_2 : 79%, O_2 : 21%)를 사용하였다. Molecular sieve 13X, 4A 및 mordenite 흡착제를 내경 11mm에 10cm 높이로 채워진 컬럼을 사용하여 25°C에서 상대습도와 유량별 파과거동 패턴을 확인할 수 있었다. 재생을 위한 가열 탈착은 출구 노점 변화가 없을 때까지 진행하였으며 0.2 l/min의 건조공기 유량으로 약 6시간 정도 소요되었다(Fig.1).

온도에 따른 흡습 캐리어 공급시스템을 이용하여 수소동위원소 산화물 중기의 4A, 13X 및 mordenite 형의 합성 제올라이트의 충전 컬럼에서 기본 흡착 거동을 시험하여 동적 파과 용량의 함수율이 20% 정도 전후의 일정한 파과 패턴을 확인하였다(Fig.2, 3). 파과용량은 13X>4A>mordenite 형태 순으로 높게 나타났다. 경수(H_2O) 및 중수(HDO)의 흡착거동은 거의 동일하였으나 중수 성분이 약간 늦게 탈착하는 경향이 확인되었다(Fig.1). 2 vol.%의 수소(H_2)가 함유된 헬륨 캐리어를 사용한 가열 재생시험에서는 흡착제의 중수소(HD) 탈착에 미치는 영향은 거의 확인할 수 없었다. 따라서 가열 재생시 수소에 의한 중수소 탈착의 동위원소 교환효과(isotopic swamping) 효과는 이 실험 조건에서는 확인되지 않았다.

Table 1. Humidity conditions by using the liquid delivery system with vapor control

Water flow (g/hr)	Dry air flow (L/min)	Absolute humidity (gH ₂ O)/g dry air)	Relative humidity (%)			Dew point (°C)
			15°C	25°C	35°C	
0.1	1.0	0.0015	13.01	7.25	4.22	-11.02
0.2	1.0	0.0029	25.97	14.46	8.41	-3.06
0.3	1.0	0.0044	38.87	21.64	12.59	2.05
0.4	1.0	0.0058	51.72	28.79	16.75	6.11
0.5	1.0	0.0073	64.51	35.91	20.89	9.35
0.6	1.0	0.0088	77.24	42.99	25.01	12.05
0.7	1.0	0.0102	89.92	50.04	29.11	14.38
0.8	1.0	0.0117	-	57.06	33.19	16.42
0.9	1.0	0.0131	-	64.05	37.26	18.25
1.0	1.0	0.0146	-	71.01	41.3	19.9

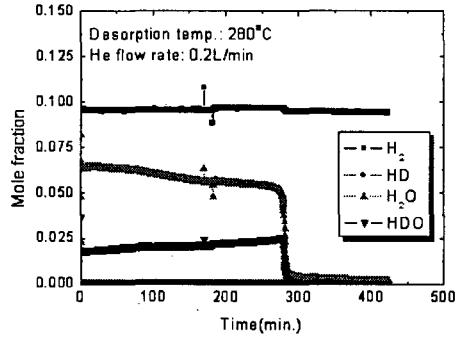


Fig. 1. Desorption curves for hydrogen isotopic water vapor from molecular sieve 4A bed.

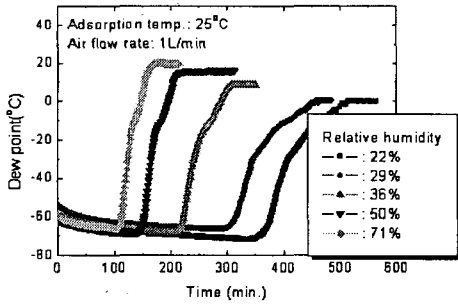


Fig.2. Breakthrough curves for water vapor adsorption on molecular sieve 13X bed at different humidity.

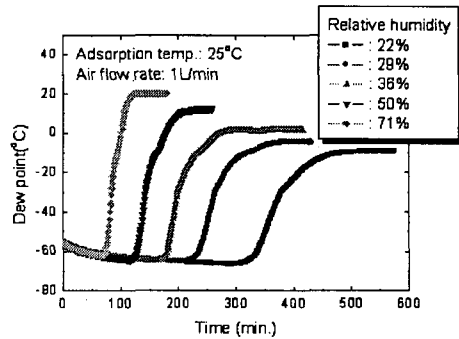


Fig. 3. Breakthrough curves for water vapor adsorption on molecular sieve 4A bed at different humidity.

감사의 글: 본 연구는 과학기술부의 원자력연구개발사업의 일환으로 수행되었음.