

SrO를 사용한 CO<sub>2</sub>의 고온흡착특성

김지현, 신진명, 박장진, 송기찬

한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 덕진동 150-1번지

[jihyun9775@nate.com](mailto:jihyun9775@nate.com)

최근 국제사회에서 기후변화에 따른 지구온난화문제가 여러 협약들을 통하여 활발히 논의되고 있으며 특히 그 주범인 CO<sub>2</sub> 방출 규제가 강화되고 있다. 현재 배출되는 CO<sub>2</sub>를 분리/회수하는 많은 공정들이 개발되고 있으나 건식공정에 의한 흡착법은 습식공정에 비해 큰 압력강하 없이 기-고 접촉이 좋아 에너지 소비가 적어 상대적으로 처리비용을 절감하고 효율적으로 운전될 수 있는 신기술이라고 할 수 있다. 또한 기-고체 화학반응에 의한 직접 고정화가 가능한 기술로서 후처리 추가 공정이 필요 없을 것으로 기대된다. 그래서 사용후핵연료를 처리하는 DUPIC(Direct Use of spent PWR fuel in CANDU reactors) 핵연료제조공정 중 OREOX(Oxidation/REduction of Oxide Fuel)공정에 위 기술을 적용하여 공정 중 발생하는 <sup>14</sup>CO<sub>2</sub>를 억제하려는 많은 연구가 진행되고 있다. 대표적으로 활성타나, 제올라이트, lime 등을 고체 흡착제로 사용하고 있으며 본 연구에서는 이보다 CO<sub>2</sub> 제거성능이 높고 열적 화학적 안정성을 갖는 금속산화물을 사용하고자 한다. 그 중 고온조건하 건식핵연료 제조공정에서 발생하는 CO<sub>2</sub>를 와 안정한 반응생성물 형성, 부가적인 고습도 조절장치가 배제된 공정의 단순성 그리고 기-고체간의 반응 접촉 표면적 증대에 적합한 SrO를 대표적으로 사용하였다.

CO<sub>2</sub>와 흡착제의 화학반응에서 수분의 영향을 최소화하기 위해 CO<sub>2</sub> 포집실험에 사용된 SrO(Aldrich사, 99.9%) 흡착제를 200℃에서 2시간 동안 수분을 제거한 후 사용하였다. 화학반응에 사용된 가스는 OREOX 공정에서 발생하는 기체(<sup>14</sup>CO<sub>2</sub>)와 유사한 10,000ppm CO<sub>2</sub>를(O<sub>2</sub> balance) 사용하였다. 각 반응온도에서 흡착제와 CO<sub>2</sub>의 화학흡착 거동을 알아보기 위해 열중량분석기(Setaram, 92-12)를 이용하였으며 CO<sub>2</sub>와 반응한 흡착제의 결정구조 변화를 확인하기 위하여 10~70° 범위에서 XRD 분석을 수행하였다.

TGA 관련 부품들의 보호를 위해 장비 내부로 냉각수를 흘려보내고 CO<sub>2</sub> 가스가 TGA의 중요 부분인 밸런스로 역류되는 것을 방지하기 위해 비활성 가스인 Ar을 Carrier gas로 사용하였으며 Carrier gas와 CO<sub>2</sub> 가스를 각각 20ml/min 유량으로 반응기 내부에 주입하였다. TGA 및 연결 장비를 모두 안정화시킨 다음 TGA 분석용 실린더형의 알루미늄 도가니(ID:12mm, 1.3ml)에 흡착제를 100mg 정도 넣어 밸런스에 연결한다. 10℃/min의 승온속도로 400℃, 500℃, 600℃, 700℃의 반응온도까지 온도를 올린 후 그 온도에서 1시간 동안 TGA 분석을 수행하였다.

Fig. 1은 TGA 분석결과로 반응온도에 따라 CO<sub>2</sub>와 반응한 SrO 흡착제의 질량변화를 나타내고 있다. 그 결과로부터 반응온도 400℃인 경우 시간이 경과함에 따라 SrO의 질량이 5.5%정도 증가하였다. 반면 500℃의 경우 2%까지 질량이 증가하다 약간 감소하였고 특히, 600℃와 700℃ 반응온도의 경우 500℃ 반응온도 조건과 마찬가지로 2%까지 질량이 증가하다 동일한 감소속도로 CaO 질량이 급격하게 감소하였다. 이 결과로부터 반응온도가 높아질수록 SrO와 CO<sub>2</sub>의 화학흡착이 오히려 감소되었으며 각 반응온도에서 초기 반응시간동안 질량변화 패턴이 공통적으로 나타내고 있는 것을 볼 수 있는데 이는 온도에 대한 SrO 자체의 고유한 특성으로 인하여 질량이 변화되는 구간으로 판단된다. Fig. 2는 각 반응온도에서 TGA 분석을 수행하고 난 후 CO<sub>2</sub>와 반응한 SrO 흡착제의 XRD 분석결과이다. 400℃의 경우 Sr(OH)<sub>2</sub>, Sr(OH)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O 그리고 SrCO<sub>3</sub>의 피크가 혼합되어 있었고 500℃의 경우 대부분 SrCO<sub>3</sub> 화합물로 구성되어 있으며 600℃와 700℃의 경우 Sr(OH)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O와 SrCO<sub>3</sub> 화합물이 혼재되어 있었다. XRD 분석을 통하여 반응온도에 따라 SrO의 결정구조가 뚜렷이 변화되는 것을 확인하였고 SrO와 CO<sub>2</sub>의 화학흡착 메커니즘은 SrO(s) + CO<sub>2</sub>(g)→ SrCO<sub>3</sub>(s)와 일치하는 것을 알 수 있었다.

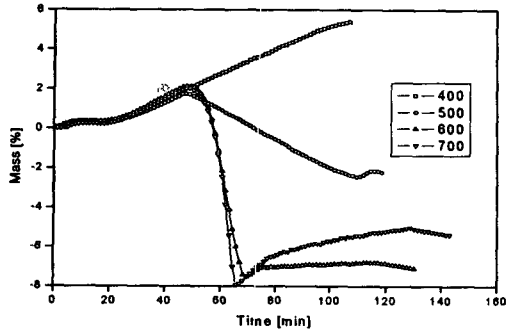


Fig. 1. TGA curves of SrO reacted with CO<sub>2</sub>

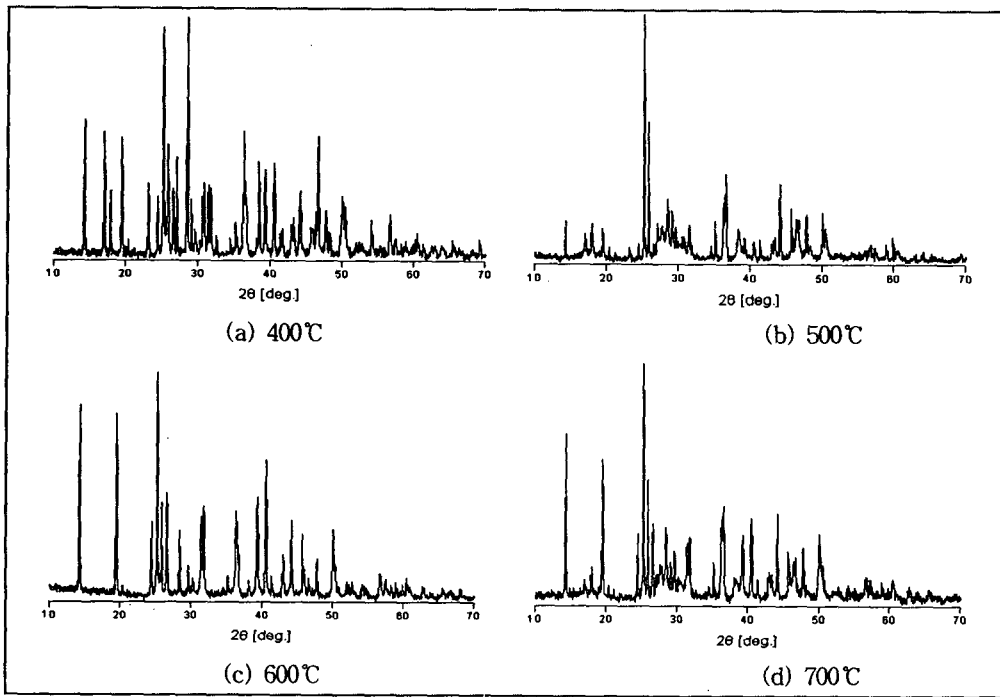


Fig. 2. XRD patterns of SrO reacted with CO<sub>2</sub>

사용후핵연료를 처리하는 OREOX 공정에서 대부분 발생하는 <sup>14</sup>CO<sub>2</sub> 상태의 기체상폐기물을 처리하기 위해 SrO 고체분말을 OREOX 공정의 온도조건 범위로 TGA 분석을 수행한 후 XRD 분석을 통하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다. 문헌에 따르면 700℃~800℃에서 금속산화물은 CO<sub>2</sub>를 최대로 화학흡착하는 것으로 보고하고 있으나 본 연구에서 SrO 흡착제는 400℃로 문헌에 알려진 온도범위와는 달리 낮은 온도에서 가장 좋은 흡착효율을 보였다. 그리고 XRD 분석결과로부터 400℃~600℃ 온도조건에서 XRD 패턴이 확연히 달라진 것을 확인할 수 있었다. 400℃~500℃에서는 Sr(OH)<sub>2</sub>가 SrCO<sub>3</sub> 탄산염으로 전환되었고 600℃이상의 반응온도에서는 화학흡착 형성된 SrCO<sub>3</sub> 탄산염이 다시 SrO로부터 탈착되었다. 즉, 400℃이하의 온도에서 CO<sub>2</sub>를 화학흡착하여 SrCO<sub>3</sub>가 생성되면서 질량이 증가하였고 500℃이상에서는 온도상승으로 인해 SrCO<sub>3</sub>가 열분해되어 질량이 감소하였다.