

# 칼슘산화물을 이용한 파이로 전처리공정 $^{14}\text{CO}_2$ 포집

박장진\*, 신진명, 양재환, 조용준

한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 989번길 111

\*jjpark@kaeri.re.kr

## 1. 서론

한국원자력연구원은 경수로 사용후핵연료 파이로 공정에 대하여 연구하고 있다. 이 중 전처리 공정에서는 전해환원공정에 사용될 원료 입자를 제조하기 위해 경수로 사용후핵연료 집합체를 해체, 인출, 절단, 탈피복, 분말화, 전해환원 원료물질 제조가 수행된다. 이 과정에서 Cs-137, Tc-99, I-129 등 상온에서 고체상으로 존재하는 준휘발성 핵종과 Kr-85, Xe, C-14( $^{14}\text{CO}_2$ ), H-3 등 휘발성핵종이 방출된다[1].

C-14는 반감기가 5,730년으로 매우 길며 약한  $\beta$  선을 방출하고 (최대 0.156 MeV), 생물체내로 흡수가 쉽게 일어나기 때문에 인체의 위해도가 크다고 할 수 있다. 따라서, C-14이 환경으로 방출되지 않도록 해야한다. 또한, 조일훈 등[2]은 C-14의 발생원, 발생형태,  $\text{CO}_2$ 의 포집방법 등에 대하여 조사하여 보고하였다. DUPIC공정의 사용후핵연료 산화공정시 C-14이  $\text{CO}_2$  형태로 방출된다고 가정하여 발생가스를 NaOH 용액에 흡수 포집하고, 이를 액체 섬광계수기로 측정하여 C-14 방출 형태를 성공적으로 실험하였다. 파이로 전처리공정에서도 사용후핵연료 물질을 분말화하기위하여 산화공정이 수행될 예정이다. 따라서, DUPIC 산화공정과 마찬가지로 파이로 전처리 산화공정시 C-14이  $\text{CO}_2$  형태로 방출된다고 보아도 타당하다고 사료된다.

따라서, 본 보고서에서는 C-14이  $\text{CO}_2$  형태로 방출된다고 보고 방출되는  $\text{CO}_2$ 을 포집하기 위하여 3가지 CaO 포집제에 대하여 실험하였다. 즉, 포집제별  $\text{CO}_2$  최적 포집온도 결정을 위해 전기로에서 알루미나 도가니를 이용한 실험을 수행하였다. 이 실험에서 구한 최적성능의 포집재와 최적온도에서 two-zone furnace를 이용  $\text{CO}_2$  포집실험을 수행 하였다.

## 2. 본론

### 2.1 도가니를 이용한 최적 포집온도 결정 시험

알루미나 도가니를 이용하여 공기분위기 전기로에서 최적 포집온도를 결정하기위한 실험을 수행하였다. 50cc 알루미나 도가니를 이용하여 400°C,

500°C, 600°C, 700°C에서 실험하였다.  $\text{CO}_2$  공급원으로  $(\text{MgCO}_3)_4 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  약 5 g을 이용하여 10°C/min로 승온하여 4 시간 유지하였다.  $(\text{MgCO}_3)_4 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  중  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ 가 모두 휘발한다고 가정했을 때 대비 온도별  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  휘발율은 40 0°C에서 92.9%, 500°C 97.3%, 600°C 98.1%, 70 0°C 98.5% 였다. 실험에 사용한  $\text{CO}_2$  포집 매질 시료는 3가지로 우선 CaO 분말, CaO fragment, CaO 그레놀 3종이다. CaO 분말은 Aldrich-Sigma 사 시약용 제품이고, CaO fragment는 (주)충무화학의 경소 생석회 약 25 mm 덩어리를 입수해 이를 2~3 mm 정도로 분쇄하여 사용하였다. CaO 그레놀은 본 연구에서 제조한 것을 이용하였다.

각 시료의 온도별  $\text{CO}_2$  포집 실험결과를 Fig. 1에 나타내었다. 그림과 같이, CaO 분말, CaO 그레놀, CaO fragment 순으로 포집량이 많았다. 그러나, CaO 분말의 경우 분진 확산, 취급 불편 등 실제 사용에 있어 문제가 있다. 시료 종류에 관계없이 포집온도에 있어서는 500°C가 가장 포집량이 높았다. 이때 CaO 그레놀의 포집량은 0.13 g- $\text{CO}_2$ /g-filter 였다. 실험후에는 약간 검은 빛깔을 띠었다.

### 2.2 Two-zone furnace를 이용한 성능시험

도가니를 이용한 예비실험결과 가장 높은 포집능력을 갖는 온도인 500°C에서 내경 5 cm 알루미나 튜브가 장착된 two-zone 관형로에서  $\text{CO}_2$  포집 성능실험을 수행하였다. 이 전기로는  $\text{CO}_2$ 를 휘발하는 휘발존과 휘발된  $\text{CO}_2$ 를 장착된 매질로 포집하는 포집존 두영역으로 이루어져있다. 실험 분위기가스는 향후 전처리 공정의 고온 열처리로가 아르곤분위기하에서 이루어짐을 감안하여 아르곤가스 분위기하에서 수행하였다. 유량은 1.3 liter/min 이었고,  $\text{CO}_2$  공급원으로는  $\text{CaCO}_3$ 를 이용하였으며  $\text{CaCO}_3$  분해 휘발 온도는 950°C,  $\text{CO}_2$  포집온도는 500°C, 필터 단수는 10단이었다. 가열은 우선 포집존의 온도를 분당 10°C로 가열하였으며 500°C에 도달후 휘발존의 온도를 분당 10°C로 950°C까지 가열하여 2 시간 유지하였다. 실험에 사용된  $\text{CaCO}_3$

는 30그램을 이용하였으며, CO<sub>2</sub>로는 13.2 그램에 해당한다. CO<sub>2</sub> 13.2 그램은 초기U-235 농축도 4.5%, 연소도 55,000MWD/MTU, 10년 냉각 가압 경수로 사용후핵연료 37.5 kg에 해당한다.

CaO 그레놀 매질은 특수 링 콘테이너를 제작하여 실험하였다. 이 링 콘테이너는 알갱이가 빠지지 않도록 아랫부분에 mesh 를 깔았으며 링과 링도 안정적으로 연결이 되어 그레놀 필터 장착 및 탈착 시 시료가 쏟아지는 것을 방지하도록 설계하였다. 재질은 1000°C 고온에 견디도록 또한 1회 실험인 점을 감안하여 SUS 304로 하였다. 실험에 사용한 CaCO<sub>3</sub> 양은 30 그램으로 CO<sub>2</sub> 공급가능량은 13.2 그램이다. 실험후 무게감량이 13.04 그램으로 이론치의 98.8%가 CO<sub>2</sub>로 공급되었다고 사료된다. CO<sub>2</sub>를 포집한 매질부분은 검은색을 나타내었다. 각 단별 포집량을 Fig. 2에 나타내었다. CO<sub>2</sub>는 대부분 셋째단 이내에 포집되었다. 첫째단에는 0.217 g-CO<sub>2</sub>/g-filter 만큼 포집되었고, 둘째단에는 0.213 g-CO<sub>2</sub>/g-filter, 셋째단에는 0.095 g-CO<sub>2</sub>/g-filter 만큼 포집되었다. 이 포집특성 곡선은 칼슘그레놀을 이용한 레늄 포집특성곡선과 비슷하였다. 즉 세슘에 비해 반응속도가 빠르지 않고 Re과 반응속도가 비슷하다고 사료된다.

본 연구의 CO<sub>2</sub> 흡착 공정 특성은 일반 산업체의 CO<sub>2</sub> 흡착공정 특성과는 다르다. 일반적인 CO<sub>2</sub> 흡착공정은 배기가스를 흡착층에 여러번 순환시켜 CO<sub>2</sub> 흡착율을 높이고 나머지 CO<sub>2</sub>는 환경으로 방출되어도 무방하다. 그러나, <sup>14</sup>CO<sub>2</sub> 와 같은 방사선가스의 경우는 외부로의 방출이 거의 용납되지 않는다. C-14의 방출기준은 10<sup>4</sup> Bq/m<sup>3</sup>로 Kr-85의 10<sup>5</sup> Bq/m<sup>3</sup> 보다 더 엄격하다. 따라서 본 연구와 같이 CO<sub>2</sub>가 외부로 나가지 않도록 필터를 거치는 동안 빠르게 포집되어야 한다.

### 3. 결론

파이로 전처리공정의 사용후핵연료 산화공정에서 발생하는 <sup>14</sup>CO<sub>2</sub> 를 고온 CaO법으로 포집하기 위하여 CaO 분말, CaO fragment, CaO 그레놀 별로 도가니에서 포집 특성 실험을 한 결과 CaO 분말, CaO 그레놀, CaO fragment 순으로 포집량이 많았다. 포집 최적온도 결정 실험을 수행한 결과는 500°C에서 포집량이 제일 많았다. CaO 분말은 실제 사용하기 불편하기 때문에 CaO 그레놀을 이용 two-zone furnace에서 포집실험을 수행하였다. 발생한 CO<sub>2</sub>는 3단 이내의 필터에 모두 포집되었다.

### 4. 감사의 글

이 논문은 미래창조과학부의 재원으로 시행하는 한국연구재단의 원자력기술개발사업으로 지원받았습니다.

### 5. 참고문헌

- [1] J.J. Park, J.M. Shin, G.I. Park, J.W. Lee1, J.W. Lee2 and K.C. Song, "An Advanced Voloxidation Process at KAERI", Global 2009, Paris, 2009.
- [2] 조일훈 등, "C<sup>14</sup>를 포함한 산업폐가스 처리를 위한 다공성물질 제조기술 개발", KAERI/RR-2087/2000, 한국원자력연구원, 2001.

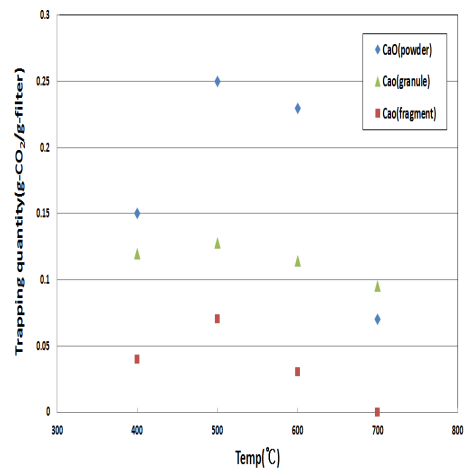


Fig. 1. Effect of temperature on CO<sub>2</sub> trapping quantity.

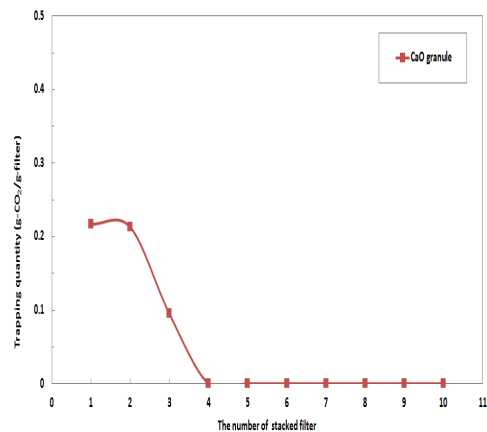


Fig. 2. CO<sub>2</sub> trapping curve of CaO granules.