

‘95 추계학술발표회 논문집

한국원자력학회

### Fly ash를 이용한 기상의 세슘포집성 분석

신진명, 박장진, 전관식, 김연구, 김종호

한국원자력연구소

#### 요 약

세슘의 고정화재료로서 Si/Al의 몰비가 약 2인 석탄화력발전소 산업폐기물인 fly ash와  $CsNO_3$ 의 반응이 열중량 분석기, 시차 열분석기 및 X-ray 회절분석기를 이용하여 공기분위기에서 수행되었다. X-ray 회절 분석결과 fly ash는 mullite와 quartz로 되어 있었고, fly ash와 세슘과의 반응물인 pollucite( $CsAlSi_2O_6$ )의 생성이 확인되었다. 따라서 기상의 세슘화합물을 효과적으로 제거하기 위한 포집제의 원료물질로서 fly ash의 이용 가능성을 확인하였다.

#### 1. 서론

핵분열생성물 중 방사선적 위험도가 높고 처분시 타핵종에 비하여 비교적 용출이 잘되는 세슘의 고정화 재료로 Aluminosilicates ( $CsAlSiO_4$ ,  $CsAlSi_2O_6$ ,  $CsAlSi_5O_{12}$ ), Phosphate ( $CsZr_2(PO_4)_3$ ), Titanates ( $Cs$  doped  $BaAl_2Ti_6O_{16}$ ,  $Cs_xAlTi_{8-x}O_{16}$ ), 그리고 Pyrolytic-carbon-coated zeolite 등이 제안되어 왔다. Komarneni와 Roy [1]는 다른 aluminosilicates에 비해서 자연적으로 발생하는 pollucite( $CsAlSi_2O_6$ )가 세슘의 고정화물질로서 유리하다고 지적한바 있으며 pollucite는 세슘과 aluminosilicates의 수열반응(hydrothermal reaction)에 의해 결정화될 수 있으므로 가장 열역학적으로 안정하며 침출저항이 크므로 세슘의 고정화를 위해서 가장 안정한 재료로 추천되고 있다 [2,3]. 세슘의 고정화 재료로서 주목받고 있는 Cs - aluminosilicates의 제조, 침출특성 및 안정도에 관한 연구들이 수행되어 왔다.

지금까지의 연구결과 pollucite에 가까운 형태를 취할때 가장 안정한 것으로 알려져 있다. 따라서, 본 연구에서는 일단 가장 안전한 화합물로 알려진 pollucite의 생성을 목적으로

로 세슘의 고정화재료로서 석탄화력발전소 산업폐기물인 fly ash와 cesium oxide의 공급원으로 CsNO<sub>3</sub>를 이용하여 Cs:Al:Si의 몰비를 변화시켜 열중량 분석(Thermogravimetric Analysis, 이하 TGA라 칭함), 시차 열분석(Differential Thermal Analysis, 이하 DTA라 칭함), X-ray 회절분석등으로 pollucite의 반응특성을 연구하였다.

## 2. 실험

### 2.1 시료 및 시약

본 실험에 사용한 CsNO<sub>3</sub>는 Aldrich사 순도 99%인 시약을 사용하였으며, fly ash는 보령 화력발전소에서 채취한 것으로 실험에 사용한 fly ash의 화학적 조성 및 물리적 특성을 Table 1과 2에 각각 제시하였다. Table 1에 나타난 바와 같이 실리카, 알루미늄 이들 2가지 성분들이 전체성분의 85wt% 이상이었고 Si/Al의 몰비는 2.1 이었다.

### 2.2 실험방법

Cs포집특성을 실험하기 위하여 본 실험에서는 Sctaram사 TG-DTA 92 열 분석기를 이용하여 CsNO<sub>3</sub>와 fly ash를 Table 3과 같은 조성으로 잘 혼합한 시료의 DTA와 TGA실험을 수행하였다. 실험조건은 시료를 10°C/min의 가열속도로 1200°C까지 가열했으며, 공기유량은 분당 20cc가 되도록 하였다. 비교분석을 위하여 순수 fly ash와 CsNO<sub>3</sub>의 열분석도 같은 조건에서 병행하여 실시하였다. 그리고 1200°C까지 가열한 CsNO<sub>3</sub>와 fly ash의 혼합물을 상온까지 냉각하여 반응 생성물을 분석하기 위하여 Siemens사 D-5000 X-ray 회절 분석기를 이용하였다. 그리고 생성물질의 상분석해석을 위하여 fly ash만의 X-ray 회절 분석도 수행하였다. 이때 Cu K $\alpha$  선을 이용하여 2°/min의 주사 속도로 2 $\theta$ =15~60 까지 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 시료 및 시약의 물성

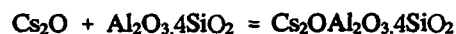
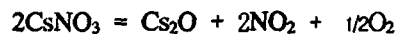
Fig.1과 2는 본 실험에 사용된 fly ash와 CsNO<sub>3</sub>의 열분석 결과를 나타낸 것이다. Fig. 1에서 볼 수 있는 것처럼 TGA곡선은 fly ash가 약 580°C까지는 무게의 변화가 없다가 580°C 부근에서 갑자기 무게감소 변화가 일어나고 있으며, 이는 이 온도범위에서 탄소성분의 연소반응 때문인 것으로 사료된다. 이러한 결과는 Table 1의 화학분석 결과

와 잘 일치하는 것이다. 공기분위기에서 CsNO<sub>3</sub>의 TGA곡선은 Fig. 2에서 보는 바와 같이 500℃까지 매우 안정하여 cesium nitrite fume의 무게감량을 나타내지 않았고, 590℃부터 무게감량이 시작되어 910℃ 부근에서 무게감량이 종료되었다. 이는 584℃부터 CsNO<sub>3</sub>의 분해반응이 시작된다는 문헌치와 거의 유사하였다 [4]. Fig. 3은 본 실험에 사용된 시료인 fly ash의 X-선 회절 분석결과이다. Fly ash는 석영구조와 mullite(Al<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>13</sub>)로 되어 있음을 확인할 수 있었다. 이는 기존 문헌 [5]의 상분석 결과와도 잘 일치 하고 있다.

### 3.2. 상분석

Fig. 4에 CsNO<sub>3</sub>와 fly ash 혼합물중 Cs:Al:Si 몰비의 변화에 따른 DTA의 열분석 결과를 나타내었다. 몰비에 관계없이 같은 경향의 DTA곡선이 181℃에서 시작하여 187℃에서 최소 흡열 피크, 416℃에서 시작하여 422℃에서 최소 흡열 피크, 423℃에서 시작하여 496℃에서 최대 발열 피크 그리고 시료 1번의 경우는 500℃에서 시작하여 803℃에서 최소 흡열 피크, 시료 2번의 경우는 500℃에서 시작하여 818℃에서 최소 흡열 피크, 시료 3번의 경우는 500℃에서 시작하여 842℃에서 최소 흡열 피크가 나타났다. 187℃에서의 최소 흡열 피크는 CsNO<sub>3</sub>에 흡수된 물의 손실이며, 422℃에서의 최소 흡열 피크는 CsNO<sub>3</sub>의 melting point로서 이는 문헌에 제시된 CsNO<sub>3</sub>의 melting point인 404℃부터 414℃범위로 거의 일치하였다 [4]. 그리고 시료 1-3번까지의 500℃부터 842℃ 사이의 흡열 피크는 CsNO<sub>3</sub>와 fly ash 혼합물의 반응 피크로 해석된다.

흡열 및 발열과정을 거친 각 시료들을 X-ray 회절분석기로 상분석한 결과 모두 pollucite(CsAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>)로 밝혀졌다(Fig.5 참고). 따라서 CsNO<sub>3</sub>와 fly ash의 당량 화학 반응은 다음과 같이 표현될 수 있다.



(500-842℃)

Fig. 2에 제시된 CsNO<sub>3</sub>의 TGA곡선과 Fig. 6에 제시된 CsNO<sub>3</sub>와 fly ash 혼합물의 TGA곡선을 비교하면 Fig. 6에서 나타난 바와 같이 500℃부터 842℃범위의 흡열 피크로서 무게감량되는 양과 CsNO<sub>3</sub>가 N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>로 이룬 무게감량되는 양과 일치함을 확인하였다.

#### 4. 결 론

1. Fly ash와  $CsNO_3$ 의 반응으로 열적 안정성이 우수한 pollucite( $CsAlSi_2O_6$ )가 형성되었다.
- 2.기상의 세습화합물을 효과적으로 제거하기 위한 포집계의 원료물질로서 fly ash의 이용 가능성을 확인하였다.

#### 참고문헌

1. S. Komarneni, R. Roy, J. Am. Ceram. Soc., 66, 389 (1983)
2. S. Komarneni, B.E. Scheetz, Inorg. Nucl. Chem., 43,1967 (1981)
3. S. Sasaki, S. Komarneni, R. Roy, J. Am. Ceram. Soc. Bull., 62, 649 (1982)
4. M.C. Sneed, R.C. Brasted, The Alkali Metals - Comprehensive Inorganic Chemistry, Vol. 6 (1957)
5. 김 진근, "플라이애쉬 콘크리트의 제성질", 정제 fly-ash 기술세미나, 한국 fly-ash 시멘트 공업(주) (1994)

Table 1. Chemical composition of fly ash

Constituents	wt %
$SiO_2$	60.0
$Al_2O_3$	24.2
$Fe_2O_3$	5.68
CaO	1.34
MgO	0.66
$Na_2O$	0.34
$K_2O$	2.03
$TiO_2$	0.09
Others	2.36
Ig.loss	2.4

Table 2. Physical properties of fly ash

색상	비표면적, ( $m^2/g$ )	비중	평균입경
회색	31.02	2.24	$30 \mu m$

Table 3. Experimental composition  
(mole ratio)

시료 No.	Cs : Al : Si
1	0.4 : 1 : 2
2	0.7 : 1 : 2
3	1 : 1 : 2

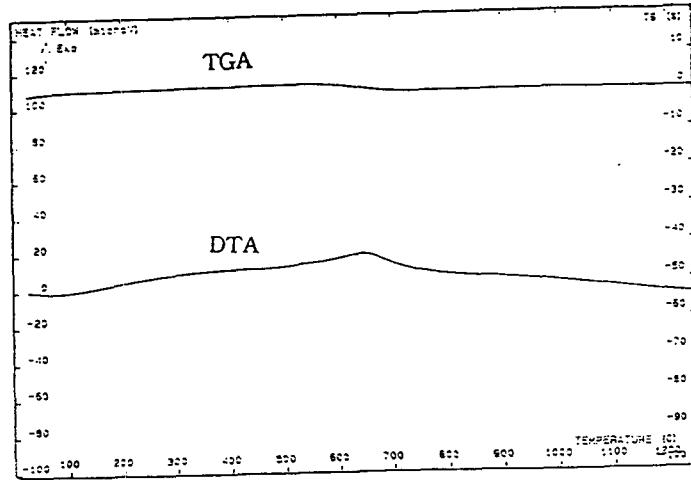


Fig. 1. DTA and TGA curves of fly ash under air atmosphere.

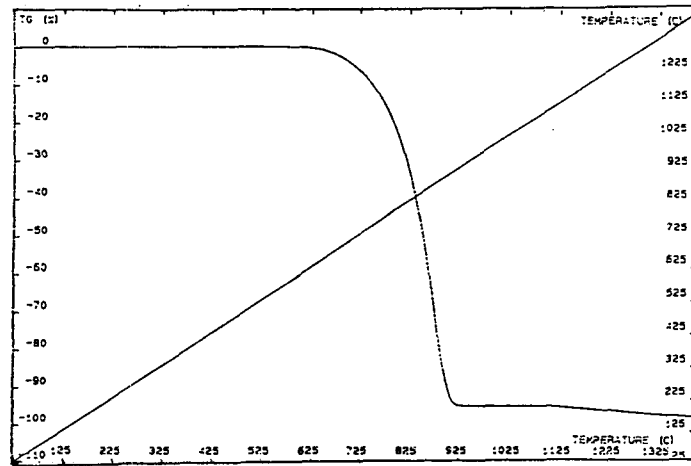
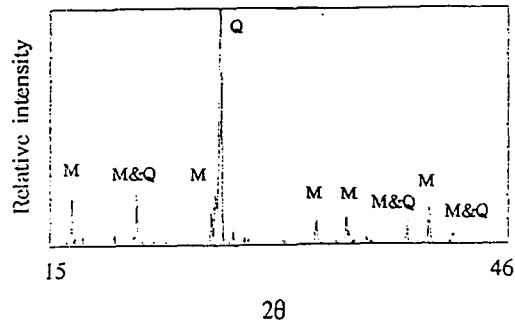


Fig. 2. TGA curves of  $\text{CsNO}_3$  under air atmosphere.



33-1161 ★  $\text{SiO}_2$ :Quartz, syn(Q)

15-0776 I  $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ :Mullite, syn(M)

Fig. 3. X-ray diffraction pattern of fly ash.

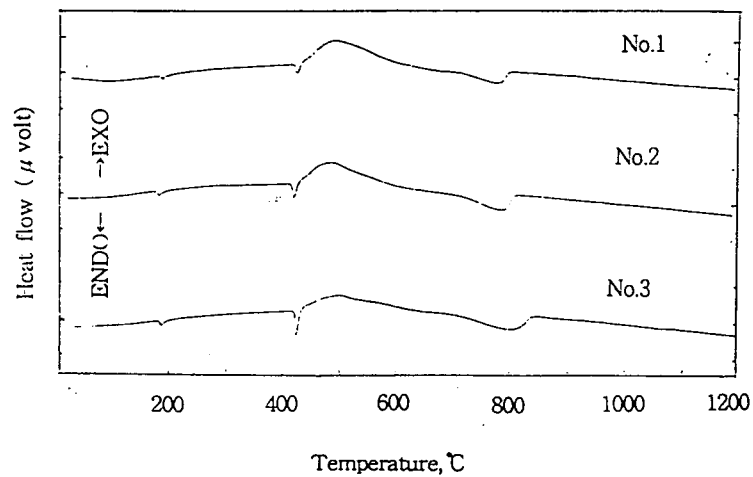
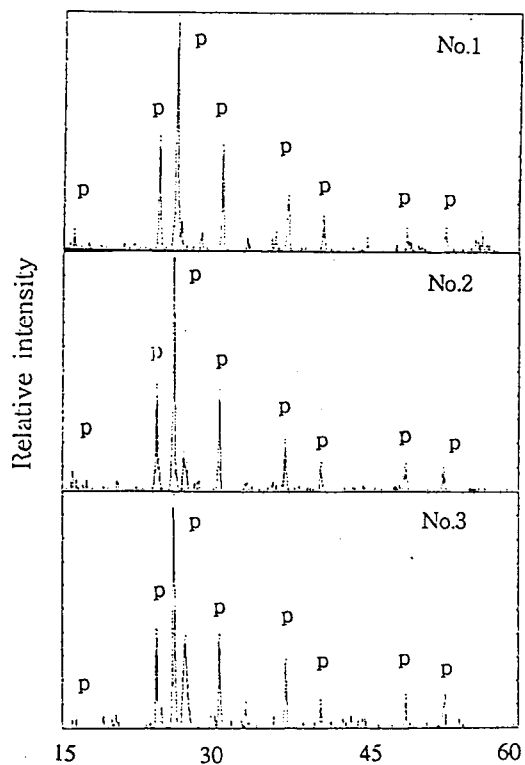


Fig. 4. DTA curves of  $\text{CsNO}_3$  and fly ash mixture in different mole ratios.



28

29-0407 1  $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$ :Pollucite, syn(P)

Fig. 5. X-ray diffraction patterns of  $\text{CsNO}_3$  and fly ash mixture in different mole ratios.

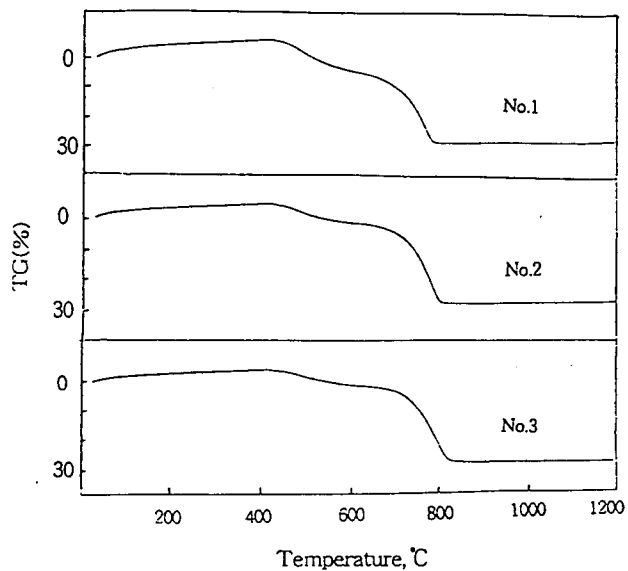


Fig. 6. TGA curves of  $\text{CsNO}_3$  and fly ash mixture in different mole ratios.