

OREOX공정중의 방사성루테늄 포집제 개발

조영현, 전관식, 박장진, 신진명, 박현수, 류재수*
한국원자력연구소
*한양대학교

요 약

산화·환원공정(OREOX)중 준휘발성 루테늄 산화물들을 포집하고 차후 고화 처리시 높은 온도(~1100℃)에서도 안정한 화합물을 형성할 수 있는 최적의 포집제를 얻고자 하였다. 먼저 루테늄 포집제를 분석하였으며, 또한 열적으로 안정한 루테늄 화합물을 조사하여 각각에 대한 포집특성을 TG-DTA 및 XRD로 분석하였다. 이에 따르면 루테늄 포집제로 알려진 알루미늄, 철과 티타늄 산화물 또는 이들 혼합물들은 1000℃ 이상에서는 루테늄이 전량 휘발되었고, BaCO₃는 열적 안정성이 우수하지만, 화합물 생성 반응시 CO₂(g)가 발생한다는 단점이 있다. 따라서, 이론적 포집능이 크고 부산물이 발생되지 않는 Y₂O₃와 Li₂O를 적합한 루테늄 포집제로 제안하였다.

I. 서론

경·중수로 연계핵연료주기 제조 공정(DUPIC)중 사용후핵연료중에 존재하는 일부 핵분열생성물들은 산화·환원공정(OREOX)중 고온에서 산화·휘발되어 방사성 배기체를 생성시키는데, 이런 모든 기체상 또는 입자상 방출물들은 배기체 처리장치를 통해서 ALARA(As low as reasonable achievably) 개념에 부합하는 최대허용농도 이하로 감소시켜 환경으로 배출해야 한다. 이런 배기체들중 특히 문제가 되고 있는 핵종이 루테늄이다. 사용후핵연료내에 존재하는 루테늄은 일반적으로 금속침전물(metallic precipitate)의 형태를 갖는 것으로 알려져 있으며, 산소 존재하에서 가열하면 RuO₂로 쉽게 산화되게 된다. 이와 같이 형성된 RuO₂는 고온산화 분위기에서 승화성 물질인 RuO₄ (융점 : 25.4℃)로 휘발되게 되며, 냉각시에는 에어로졸로 변하거나 설비의 관벽에 침적되어 기체 처

리설비 성능에 큰 영향을 미치게 되므로, 반드시 발생 초기단계에서 처리되어야 한다[1].

이러한 루테늄의 처리를 위한 포집재는 사용후 영구 처분시의 안전성과 처분량의 감축을 위하여 필요에 따라서는 1100℃ 이상의 고온공정을 거치게 되는데 이 과정에서도 재휘발되지 않는 안정한 형태를 유지할 수 있어야 한다. 그러므로 본 연구에서는 준휘발성 물질로 우선적으로 처리되어야 할 핵종인 루테늄의 포집 거동 분석을 통하여 최적의 포집재를 제안하고자 하였다.

II. 연구배경

2.1. 루테늄 포집재 분석

원자력 관련 설비로부터 배출되는 방사성 루테늄화합물의 처리는 물리적인 응축 특성을 이용[2, 3]하거나, 금속산화물들의 산화수 변화에 따른 산소흡입 작용 또는 알칼리토 금속혼합물과의 금속루테네이트 형성을 이용한 포집 방법[4, 5]등이 발표되어 있다.

물리적 응축법은 냉각에 의해 석영, 실리카겔, 또는 금속표면 등에 RuO₄가 RuO₂와 O₂로 분해·침적되거나 변형·흡착되는 것으로 500℃ 이상으로 가열하면 대부분 재휘발되는 것으로 나타나, 루테늄의 포집효율이 양호하여도 온도상승으로 쉽게 탈착될 것이므로 포집후의 처리에 부적합한 것으로 판단된다.

크롬, 니켈, 코발트, 티타늄, 철등의 산화물과 알루미늄, 그리고 나트륨과 칼슘 규산화알루미늄(sodium and calcium aluminosilicates) 등은 250℃ 이상에서 루테늄을 포집하는 것으로 알려져 있으나, 안정한 포집 형태 즉, 루테늄과 금속산화물들간에 형성될 수 있는 혼합금속산화물이 알려져 있지 않고 있을 뿐만 아니라, 포집된 루테늄 산화물을 안정화시킬 수 있는 이들 금속산화물들간의 고용체 형성도 아직 확인되고 있지 않다.

알칼리토금속 칼슘, 스트론튬, 바륨등의 탄산화물 또는 이들의 혼합물들과 반응하여 400℃ 이상 800℃ 이하에서 안정한 혼합금속루테네이트(nonvolatile mixed metal ruthenates)를 형성하는 것으로 알려져 있다. 이들 알칼리토금속류의 탄산화물 형태는 400~500℃의 낮은 온도에서도 반응이 일어나 perovskite 또는 이와 관련된 구조를 갖는 안정한 물질을 생성시키는 것으로 알려져 있다.

2.2. 루테늄의 안정한 화합물 형태

현재까지 발표된 방사성 루테늄의 포집에 관한 연구는 대부분 습식 재처리 공정중 생성물 처리를 목적으로 하고 있으며, 800℃ 이하의 온도에서 실험되었다. 본 연구에서는 OREOX 공정에서 생성되는 루테늄산화물의 포집 성능이 좋고 포집후의 고화 처리시 재

취발되지 않는 포집재 개발을 위하여 1200℃ 이상의 온도까지 안정한 포집재를 개발하기 위해 루테늄화합물의 안정한 형태를 분석하였다. 루테늄 산화물에 의해 형성될 수 있는 화합물의 형태 중 고온에서 그 안정성을 유지할 수 있는 것으로는 금속루테네이트(meta-ruthenates)가 있다. 이들은 $MRuO_3$ 의 Perovskites 구조, $M_2Ru_2O_7$ 의 Pyrochlores 구조, 그리고 MRu_4O_8 의 Hollandite 구조 등을 포함한 기타의 다양한 형태가 존재 할 수 있다 [6]. 표 1은 루테늄과 위의 각 구조를 형성시킬 수 있는 물질을 보여 주고 있다.

III. 실험내용

루테늄산화물의 포집재 선정을 위하여 위에서 언급된 여러 물질과 RuO_2 를 일정 물비로 고르게 섞은 다음, 고온산화로에서 1200℃까지 가열시켜 얻은 최종산물의 X-선 회절곡선을 분석하여 루테늄화합물의 형성 가능성 및 열적 안정성을 확인하였다. 이 결과로부터 포집재로 이용될 수 있는 $BaCO_3$, La_2O_3 , Y_2O_3 , Nd_2O_3 , Li_2O 등에 대한 TG-DTA 분석(SETARAM TG-DTA 92)을 통하여 포집 특성 및 성능을 파악하였다, 실험에 사용된 시료들은 표 2에 나타내었다.

IV. 실험 결과 및 고찰

4.1. 루테늄 포집 특성 분석

이산화루테늄과 일정 물비로 시료를 혼합하여 1200℃의 고온산화로에서 3시간 이상 유지시킨 다음 형성된 최종 생성물의 X-선 회절곡선 분석 결과를 그림 1과 표 3에 나타내었다. 이 결과에 의하면 $BaCO_3$, $CaCO_3$ 와 La_2O_3 는 perovskite 구조 형태인 $MRuO_3$ 를 Y_2O_3 는 pyrochlore 구조 형태인 $M_2Ru_2O_7$ 를 형성하였으나, Nd_2O_3 의 경우는 예상되었던 $Nd_2Ru_2O_7$ 의 형태가 아닌 Nd_3RuO_7 으로 나타나 단위 물당 루테늄 포집능이 다른 시료에 비하여 현저히 적은 것으로 나타났다. 또 알루미늄, 철과 티탄늄산화물 또는 이들 혼합물의 경우 아무런 루테늄 관련 피크가 나타나지 않았으며, 열중량 분석 결과(그림 2)에서도 루테늄이 전량 휘발되는 것으로 나타났다. 이로부터 이들은 산소흡입체(oxygen sink)로 작용하여 1000℃ 이하에서는 루테늄 누출을 억제할 수 있으나, 그 이상의 온도에서는 전량 휘발되는 것을 확인하여 OREOX 공정의 루테늄 포집재로는 적합하지 않은 것으로 나타났다.

루테늄 포집재로 유망한 물질들을 가열속도 10℃/min, 공기유량 20cc/min의 조건으로

1400℃까지 가열 한 후 1시간 유지시켜 그림 3와 같은 TG 곡선을 구하였다. 이때 사용된 시료는 알루미늄 도가니에 당량비로 RuO₂와 직접 접촉 또는 알루미늄 층으로 분리·충전시켰다. 각 충전 형태에 대한 동일 시료의 TG-DTA 곡선은 일치되고 있고 분리 충전시 잔유 RuO₂가 나타나지 않아 휘발된 루테늄 산화물이 포집되고 있음을 알 수 있었다. 포집 성능을 조사한 결과 모든 시료가 1400℃까지 루테늄 손실이 나타나지 않았으나, La₂O₃의 경우 400~600℃에서 자체 무게 감소가 나타났다. 따라서 BaCO₃, Y₂O₃, Li₂O 등이 포집재로 사용이 가능한 것으로 나타났으며, 이들에 대한 포집 형태를 바탕으로 이론적 포집능을 비교하면 표 4와 같다. 위 물질들중 BaCO₃는 가격이 저렴하고 열적 안정성이 우수하지만, 화합물 생성 반응시 CO₂(g)가 발생한다는 단점이 있다. 이러한 결과를 바탕으로 OREOX공정에 적합한 포집재로는 이론적 포집량이 큰 Y₂O₃와 Li₂O가 가장 적합할 것으로 생각된다.

V. 결론

1. 루테늄 포집재로 알려진 알루미늄, 철과 티타늄 산화물 또는 이들 혼합물들은 1000℃ 이하에서는 루테늄 누출을 억제할 수 있으나, 그 이상의 온도에서는 전량 휘발되어 OREOX 공정의 루테늄 포집재로는 적합하지 않은 것으로 나타났다.
2. 루테늄 화합물의 안정한 형태를 조사하여 해당 물질에 대한 루테늄 포집 특성을 분석한 결과, BaCO₃는 열적 안정성이 우수하지만, 포집 반응시 CO₂(g)가 발생하는 단점이 있어 이론적 포집능이 큰 Y₂O₃와 Li₂O를 가장 적합한 루테늄 포집재로 선정하였다.

참고문헌

1. 전관식등, '연계핵연료주기 방사성폐기물 관리기술 개발', KAERI/RR-1469/94 (1994)
2. Tsutomu Sakurai, Yukio Hinatsu, Akira Takahashi, and Ginji Fujisawa, J. Phys. Chem., 89, pp. 1892-1896 (1985)
3. B. Eichler, F. Zude, W. Fan, N. Trautmann, and G. Herrmann, Radiochimica Acta, 56, pp. 133-140 (1992)
4. M. Klein, C. Weyers, and W. R. A. Goossens, Proceedings of 17th DOE Nuclear Air Cleaning Conference, 2-5 August, 1982, Denver, Colorado, U.S.A,
5. E. T. Mass, Jr., and J. M. Longo, Nuclear Technology, 47, pp. 451-456 (1980)
6. E. A. Seddon, et. al., "The Chemistry of Ruthenium", Elsevier, New York (1984)

표 1. 금속루테네이트 형성반응 개요

구조	반응물질	예상 포집 반응
Perovskites (MRuO ₃)	BaCO ₃	BaCO ₃ + RuO ₂ → BaRuO ₃ + CO ₂
	SrCO ₃	SrCO ₃ + RuO ₂ → SrRuO ₃ + CO ₂
	La ₂ O ₃	La ₂ O ₃ + 2RuO ₂ → LaRuO ₃ + 1/2 O ₂
Pyrochlores (M ₂ Ru ₂ O ₇)	Y ₂ O ₃	Y ₂ O ₃ + 2RuO ₂ → Y ₂ Ru ₂ O ₇
	Nd ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃ + 2RuO ₂ → Nd ₂ Ru ₂ O ₇
Hollandite (MRu ₄ O ₈)	K ₂ O	K ₂ O + 2RuO ₂ + 11/2 O ₂ → 2KRu ₂ O ₈
	Rb ₂ O	Rb ₂ O + 2RuO ₂ + 11/2 O ₂ → 2RbRu ₂ O ₈
기타	Na ₂ O ₂	Na ₂ O ₂ + 3RuO ₂ + Ru → 2NaRu ₂ O ₄
	Li ₂ O	Li ₂ O + RuO ₂ → Li ₂ RuO ₃

표 2. 루테늄 포집 실험에 이용된 시료

화합물형태	사용시료
RuO ₂	Aldrich사, 99.99%
Fe ₂ O ₃	Katayama, 99.0%
TiO ₂	Junsei Chem. Co., 99.0%
BaCO ₃	Junsei Chem. Co., 99.0%
La ₂ O ₃	Junsei Chem. Co., 99.0%
Y ₂ O ₃	Aldrich사, 99.99%
Nd ₂ O ₃	Aldrich사, 99.9%
Li ₂ O	Aldrich사, 97%

표 3. XRD 분석을 통한 포집물 형태

시료	포집 생성물 형태
BaCO ₃	BaRuO ₃
CaCO ₃	CaRuO ₃
La ₂ O ₃	LaRuO ₃
Y ₂ O ₃	Y ₂ Ru ₂ O ₇
Nd ₂ O ₃	Nd ₃ RuO ₇
Li ₂ O	Li ₂ RuO ₃

표 4. 루테늄 포집재의 이론적 포집량

시료	이론적 포집량 (kg-Ru/kg-material)
BaCO ₃	0.51
Y ₂ O ₃	0.89
Li ₂ O	4.41

