

‘96 춘계학술발표회 논문집
원자력학회

제올라이트 AW500, 13X 이용 Cs 및 Sr의 분리특성과 가열변화
이 일 희, 김 광 옥, 변 기 호, 권 선 길, 유 재 형
한국원자력연구소

요 약

Cs는 AW500 에서 높은 분배계수 값($K_{Cs} > 10^3 \text{ml/g}$)을 얻었으며, Sr은 13X, 평형 용액의 pH=10의 조건에서 최대의 분배계수값($K_{Sr} \sim 10^4 \text{ml/g}$)을 보였고, 평형용액의 pH 증가에 따라서 급격히 증가하는 경향을 보였다. 또한 AW500-Cs와 13X-Sr 계는 고액비, 즉 $V/m=40$, 및 초기용액의 pH가 3 이상에서 최대의 분배계수 값을 얻었으며, 혼합제올라이트의 비(AW500/13X)가 1.5인 조건에서 Cs과 Sr을 효과적으로 동시에 분리할 수 있음 보았다. 그리고 1,100°C에서 배소한 AW500-Cs는 $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$ 로 재결정되며, 13X-Sr은 $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 및 SiO_2 상(phase)으로 재결정한다.

1. 서 론

현재 고준위폐기물의 처리는 유리고화하여 임시저장한 후, 영구처분하는 개념이지만 유리는 장기간 저장시 실투화 현상으로 열역학적 안전성 및 열수력학적 내구성에 문제점을 갖고 있어, 장기안전성 제고측면에서 유리를 대체할 고화소재 연구가 추진되고 있으며, 이중의 한 방안으로 이온교환 능력 및 높은 선택도를 갖고 있는 제올라이트로서 방사성핵종을 선택적으로 제거한 후, 이를 직접배소, 고정화하여 유리보다 더 안정한 광물상으로 변환하는 방식이 고려되고 있다. Cs 및 Sr 형태의 제올라이트는 쉽게 고온에서 안정한 알루미늄규산염 형태의 광물상으로 재결정하며, 이런 광물 중에서도 pollucite($\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$) 및 Sr-feldspar ($\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$)는 침출 저항성 및 내화성 면에서 Cs 및 Sr을 고정화시키는 적당한 광물상으로 주목을 받고 있다. 본 연구는 Cs과 Sr에 대하여 이온교환능이 우수한 제올라이트 AW500 및 13X를 각각 선정하여, 분배계수 측면에서의 분리효율과 고정화 연구에 기초가 되는 열분해 반응을 고찰하였다.

2. 실 험

본 연구에서 사용한 제올라이트는 Aldrich 제품, Na형의 AW500(chabazite), 13X(faujasite)로 40~60 mesh 정도의 크기를 갖는 입자를 선별하여 사용하였고, AW500-Cs와 13X-Sr 계는 각각 시약급의 CsNO_3 및 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 용액으로 처리하여 제조하였다. 분배계수 측정은 회분식으로 수행하였으며, 일정량의 제올라이트를 Cs 및 Sr 용액 200ml에 각각 넣고, 항온의 진탕수조에서 진탕한 후, 상등액의 일정량을 취하여, Cs의 경우 A.A., Sr의 경우는 I.C.P.를 이용하여, 농도를 분석하였다. 제올라이트의 내산성은 질산용액으로 산도를 조절하여 고찰하였고, AW500-Cs

및 13X-Sr 계의 상분석은 DTA, TGA 및 XRD를 이용하여 수행하였으며, DTA 및 TGA의 범위는 $\pm 100 \mu V$, 표준시료로는 Al_2O_3 , N_2 분위기하에서, $10^\circ C/min$ 상승온도로 $1,100^\circ C$ 까지 측정하였고, XRD는 $Cu_K\alpha$ 선을 이용하여 $4^\circ /min$ 의 주사속도로 1,000 ~ 2,000 cps 범위에서 $2\theta = 10 \sim 50^\circ$ 까지 측정하였다. 각각의 제올라이트 배소체는 전기로를 이용하여 제조하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 분배계수

Fig.1은 평형용액의 pH에 대한 Cs과 Sr의 분배계수에 대한 영향을 나타낸 것이다. AW500-Cs계에서는 pH 6 이상의 영역에서 $K_{Cs} > 10^3 ml/g$ 높은 분배계수값을 보인 반면에, 13X-Cs계에서의 K_{Cs} 은 pH의 증가에 따라 증가하지만, $\sim 10^2 ml/g$ 정도였다. 한편 AW500-Sr 계에서의 분배계수값은 pH 10에서 $\sim 10^2 ml/g$ 정도를 나타내고 13X-Sr 계에서의 K_{Sr} 은 거의 직선적으로 증가하여, pH 10에서는 $\sim 10^1 ml/g$ 정도로 AW500-Sr 계에 비교하여, 거의 차수가 2 이상 높은 값을 보여주고 있다. 이 결과로부터 Cs은 AW500에, Sr은 13X에서 매우 잘 분배됨을 알 수 있다. 특히 Sr의 분배계수는 Cs에 비교하여 pH에 지대한 영향을 받고있으며, K_{Sr} 값은 pH 증가에 따라 증가하는 경향으로, 방사성폐액에서 Sr을 제거하는데 있어서, 산도 조정은 매우 중요한 요인이 된다.

Fig.2는 최소의 제올라이트량으로 Cs과 Sr을 효과적으로 제거할 수 있는 조건을 규명하기 위하여, 용액의 부피를 200ml로 일정하게 유지시킨 후, 제올라이트의량을 변화시키면서 얻은 AW500-Cs 및 13X-Sr 계의 분배계수로서, Cs과 Sr 모두 $V/m=100$ 이하에서는 K_d 가 $\sim 10^3 ml/g$ 이상의 비교적 높은 값을 유지하고 있는데 반하여, 100 이상에서는 K_d 가 급격히 감소하는 경향을 보이고 있다. 이는 Cs과 Sr이 $V/m=100$ 정도에서 흡착량이 포화된데 기인한 것 같다.

Fig.3은 AW500-Cs 및 13X-Sr 계에서 공존하는 양이온의 영향을 고찰하기 위하여, Na^+ 농도변화에 따르는 분배계수를 나타낸 것으로, Na^+ 농도 증가에 따라 상대이온의 존재로 K_d 값이 감소하는 경향을 보이고 있으며, 또한 Cs과 Sr의 K_d 값이 모두 Na^+ 농도가 $10^{-1} M$ 이하에서 $\sim 10^3 ml/g$ 으로 비교적 높은 값을 유지하고 있어, 실제 고준위폐기물내 Na^+ 의 농도가 조업조건에 따라 다소 차이는 있지만, $10^{-2} \sim 10^{-3} mol/l$ 정도임을 고려할 때, AW500 및 13X을 이용하여, 폐기물 용액내 함유된 Cs 및 Sr을 분리할 때는 별 영향이 없을 것으로 판단된다.

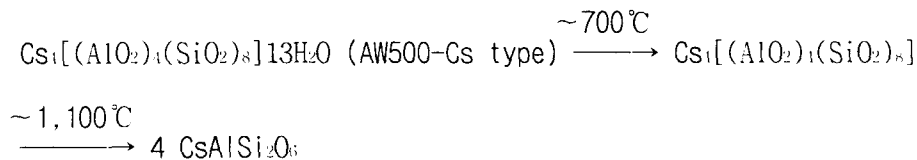
제올라이트 고유의 내산성을 고찰하기 위하여 질산용액으로 pH 1~6까지 처리하여, 산도영향에 따르는 분배계수의 변화를 Fig.4에 나타내었다. pH=1에서 K_d 값이 $10^0 \sim 10^1 ml/g$ 정도로 매우 감소하는데, 이는 제올라이트의 구조가 파괴되어 양이온교환소가 차단되는 현상으로 볼 수 있다. 그리고 AW500-Cs계가 pH 1~2에서도 $\sim 10^2 ml/g$ 정도의 분배계수 값을 유지하고 있는데, 이는 AW500이 13X에 비해 Si/Al비가 커, 덜 가수분해 되거나 이온반경이 큰 Cs가 교환되어 구조적으로 안정화된데 기인한 것 같다.

3.2. 혼합제올라이트에 의한 Cs 및 Sr 동시분리

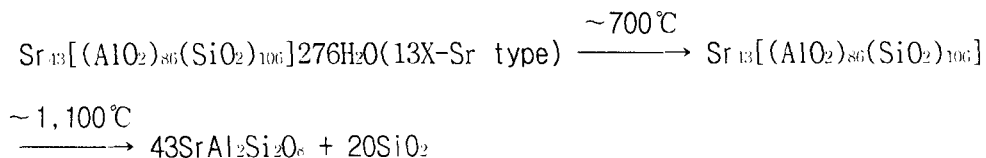
방사성폐액내 공존하고 있는 Cs 및 Sr을 동시에 제거하기 위해서는 선택성이 좋은 제올라이트를 혼합하여 사용하는 것이 효과적으로, 특히 Sr의 경우 상승적인 효과를 갖는 것으로 보고되고 있다. Fig.5는 AW500과 13X 혼합비에 따르는 Cs 및 Sr의 K_d 를 나타낸 것으로, 각 분배곡선의 교차점이 Cs과 Sr를 동시에 제거할 수 있는 최적의 혼합비로서 AW500/13X=60/40에서 $K_d=1,700\sim 1,800$ (흡착율:약97%) 정도를 얻어, 혼합제올라이트를 이용하여 Cs과 Sr을 효과적으로 동시에 제거할 수 있었다.

3.3. 상변환

Fig.6은AW500-Cs 및 13X-Sr 계의 DTA와 TGA곡선을 나타낸 것으로, 탈수와 동시에 구조변화를 인지할 수 없었으며, 저온에서의 흡열반응은 흡착수나 제올라이트 수의 탈수에, 800℃ 이상에서의 발열반응은 구조가 무결정성이나 결정상으로 재변환된데 기인하는 것 같다. 그리고 TGA는 탈수로 인한 20%의 질량감소를 관찰할 수 있었고, 700℃ 이상에서는 완전탈수로 중량변화를 인지할 수 없었다. Fig.7과 Fig.8은 배소온도 변화에 따르는 AW500-Cs계 및 13X-Sr 계의 XRD 형태로서, AW500-Cs는 약 700℃까지는 chabazite 형태를 유지하고 있으나, 900℃에서는 구조가 파괴되어 무결정성으로 변하고, 약1,100℃ 에서는 양호한 결정성을 갖는 $CsAlSi_2O_6$ 재결정됨을 알 수 있다. 그러므로 AW500-Cs계 열분해는 다음과 같이 유추할 수 있다.



13X-Sr 계 또한 약 700℃까지는 본래 형태를 유지하고 있으나, 900℃에서 구조가 파괴되어 무결정성으로 변환한 후, 1,100℃에서는 $SrAl_2Si_2O_6$ 상 및 SiO_2 상으로 재결정됨을 알 수 있다. 이는 4A-Sr 계 에서 수행한 결과와는 다른 현상으로, 13X와 4A의 결정구조 및 화학적 조성이 다른데 기인하며, 특히 SiO_2 상이 형성되는데, 이는 화학양론적으로 Si/Al비가 1 보다 큰데 기인하는 것 같다. 그리고 13X-Sr 계의 열분해는 다음과 같이 추측할 수 있다.



4. 결 론

Cs는 AW500에서, Sr은 13X에서 양호하게 분리, 제거할 수 있으며, AW500-Cs와 13X-Sr 계는 고액비(V/m)가 40, 초기용액의 pH가 3 이상에서 최대의 분배계수 값을 얻었고, 혼합제올라이트의 비(AW500/13X)가 1.5인 조건에서 Cs과 Sr을 동시에

효과적으로 분리할 수 있다. 또한 AW500-Cs는 1,100°C에서 $CsAlSi_3O_8$ 로, 13X-Sr은 $SrAl_2Si_2O_8$ 로 각각 상변환하며, 이런 광물상은 방사성폐기물 용액내 함유된 Cs과 Sr을 고정화시킬 수 있는 적당한 매체들이다.

참고 문헌

1. Mimura, H., Tachibana, et al., *J. of Nucl. Sci. and Tech.* 29(2), 184(1992)
2. Cains, P. W., Marples, J. A. C. and D. Walmsley., AERE/R-11130 (1986)
3. Hayward, P. J., AECL-6815 (1982)
4. Rolly, J. W., ORNL/TM-7782 (1981)
5. Mori, R., Yamaguchi, I. and M. Kubota., JAERI-M 86-013(1986)
6. Mimura, H. and T. Kanno., *일본원자력학회지*, 24(3), 228(1982)
7. Mimura, H. and K. Akiba. *J. of Nucl. Sci. and Tech.*, 30(5), 436(1993)
8. Lee, E. H., et al., *J. of Korean Ind. and Eng. Chem.*, 4(4), 731(1993)
9. Lee, E. H., et al., *J. of Korean Ind. and Eng. Chem.*, 4(4), 739(1993)
10. Mercer, B. W., and L. L. Ames. Jr., HW-SA-3199, (1964)
11. Sherry, H. S., and H. F. Walton., *J. Phys. Chem.*, 7(5), 1457(1967)
12. Kubota, M., and T. Fukase., *J. of Nucl. Sci. and Tech.*, 17(10), 783(1980)
13. Kenna, B. T., and K. D. Murphy., *J. of Inorg. Nucl. Chem.*, 41, 1535(1979)
14. Collins, E. D., IAEA TC-518/4 (1984)
15. Mimura, H. and T. Kanno. *J. of Nucl. Sci. and Tech.*, 22(4), 284(1985)

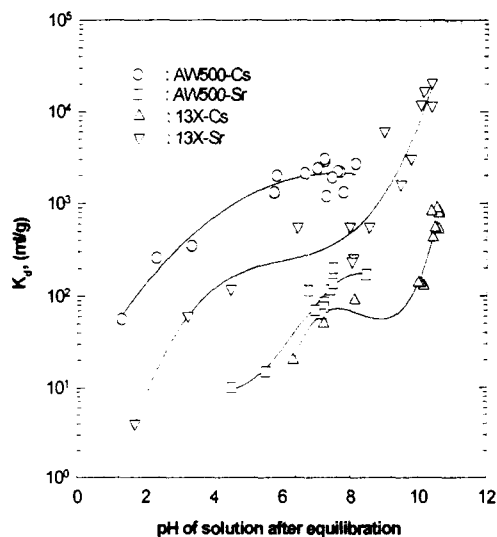


Fig.1 Effect of pH of solution after equilibration on K_d of Cs and Sr into AW500 and 13X zeolite.

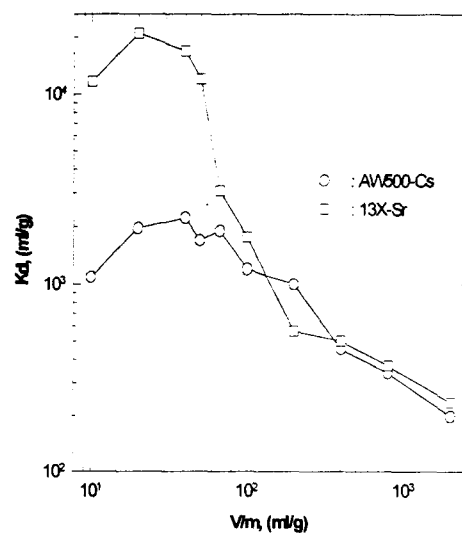


Fig.2 Effect of V/m on K_d of AW500-Cs and 13X-Sr system.

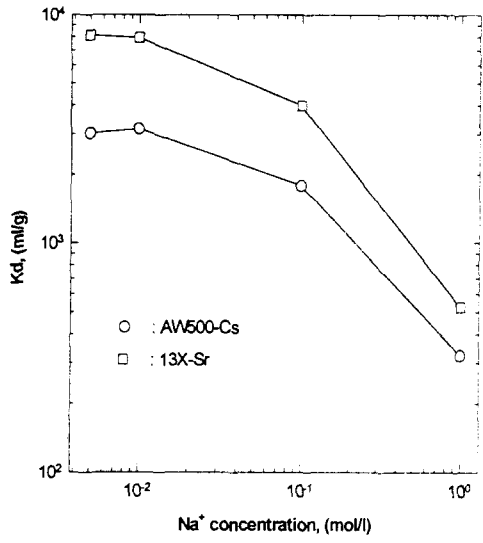


Fig.3 Effect of Na⁺ concentration on K_d of AW500-Cs and 13X-Sr system.

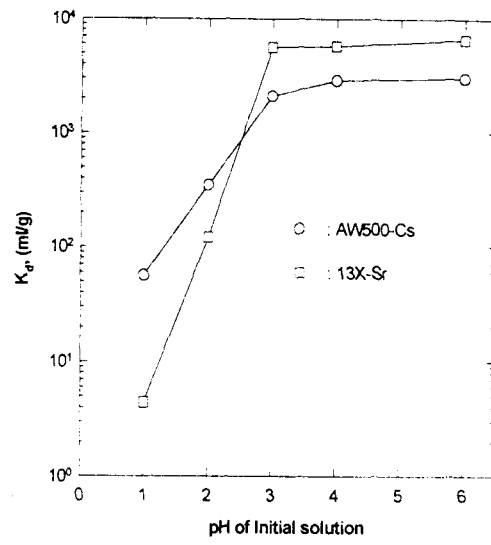


Fig.4 Effect of pH of initial solution on K_d of AW500-Cs and 13X-Sr system.

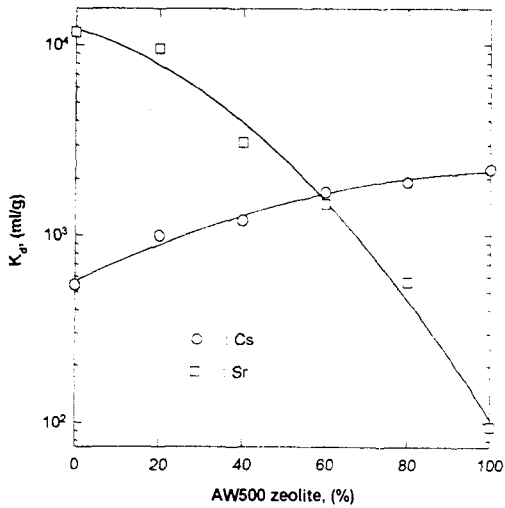


Fig.5 Effect of mixing ratio of AW500 to 13X zeolite on K_d of Cs and Sr system.

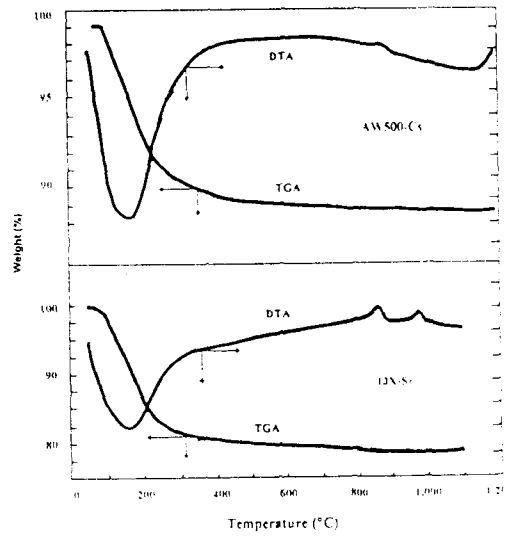


Fig.6 DTA and TGA patterns of AW500-Cs and 13X-Sr system.

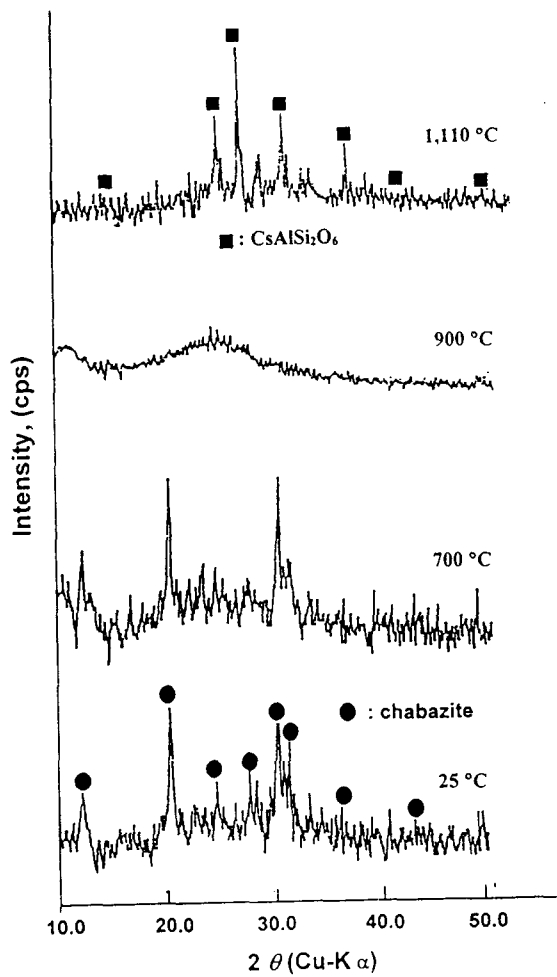


Fig.7 XRD patterns of AW500-Cs system calcined at various temperature. (calcination time : 10 min)

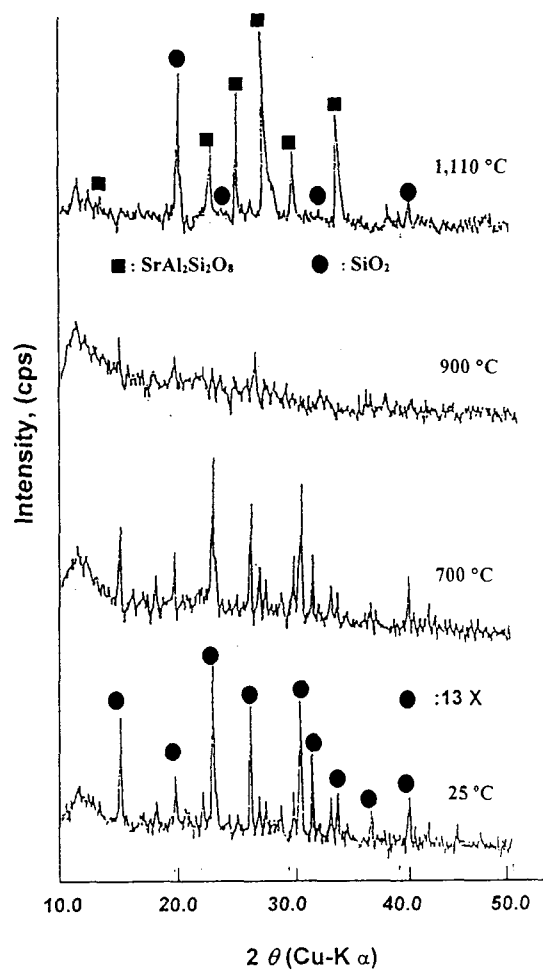


Fig.8 XRD patterns of 13X-Sr system calcined at various temperature. (calcination time : 10 min)