

석탄회를 이용한 요오드화세슘의 포집특성 분석

박장진 · 신진명 · 전관식 · 김연구 · 박현수

한국원자력연구소

요 약

석탄화력발전소 폐기물인 석탄회와 요오드화 세슘의 반응특성을 DTA(Differential Thermal Analysis), TGA(Thermo-Gravimetric Analysis) 장치를 이용하여 분석하였다. 본 연구에 사용된 석탄회는 85%의 실리카와 알루미나를 함유하고 있으며 Si/Al 몰비는 2.1 이었다. DTA와 TGA의 열분석 결과 CsI의 분해, 석탄회와 기체상 세슘의 반응 등으로 이루어져 있다. 석탄회와 CsI의 혼합물은 940°C 이상에서 Pollucite 가 형성되었다. 반응생성물들의 SEM 분석결과 표면이 거칠며 bulky한 crystal 형태로서 구형의 석탄회와는 매우 다른 형상을 보였다. 석탄회는 요오드화세슘의 고정화를 위해서 적합한 알루미늄규산염 원료물질들 중의 하나임을 확인하였다.

I. 서론

핵분열생성물 중 방사선적 위험도가 높고 처분시 타핵종에 비하여 비교적 용출이 잘 되는 세슘의 고정화 재료로서 가장 주목 받고 있는 것은 aluminosilicates 로서, 이들의 제조, 열적 안정성에 관한 연구가 진행되어 왔다^{1,4)}. Cesium aluminosilicates로는 $CsAlSiO_4$ ¹⁾, $CsAlSi_2O_6$ (pollucite)²⁾, $CsAlSi_3O_{12}$ ³⁾ 등이 있다. 지금까지의 연구결과에 의하면 이들 세가지 화합물들 중 pollucite가 가장 열역학적으로 안정하며 내침출성이 크므로 세슘의 고정화물질로 추천되고 있다⁴⁾. Mukerji와 Kayal^{5,6)}은 $CsNO_3$ 와 점토광물인 metakaolin, bentonite, pyrophyllite 등과의 반응특성을 열중량분석, 시차열분석, X선회절분석 등으로 연구하여 기체상 세슘의 고정화 원료물질로서 이들 점토광물의 이용가능성을 확인하였다.

한편, 석탄회는 화력발전소등에서 미분탄을 연료로 사용하여 1400-1500°C 의 고온연소과정에서 배출되는 부산물로 집진기에 의해 포집된 비산재(fly ash)로서 원탄의 약 15-45% 비율로 발생되는 1-150 μm 정도의 미세분말인 산업폐기물이다⁷⁾. 장기전원계획에 의하면 유연탄 또는 무연탄 화력발전소에서 발생하는 석탄회가 1996년에는 약 380만톤, 2001년에는 약 500만톤에 달할 것으로 추정되고 있다⁸⁾. 이러한 석탄회의 재활용을 위해 석탄회 중 유효금속의 회수, 시멘트원료 및 콘크리트의 혼화재료, 토양의 뒷채움재 등으로 이용하기 위한 연구가 진행되고 있지만, 아직도 석탄회의 용도개발에 관한 연구가 절

실험이 요구되고 있는 실정이다^{7,8)}.

따라서 본 연구에서는 실리카 및 알루미나 성분이 다량으로 들어있는 석탄회가 aluminosilicate 원료물질인데 착안하여 이를 세슘의 고정화 재료로서 이용 가능성을 확인하고자 하였다. 이를 위해 cesium aluminosilicate 중 가장 안정한 화합물로 알려진 pollucite의 생성을 목적으로 세슘의 고정화재료로서 석탄화력발전소 산업폐기물인 석탄회와 기체상세슘의 공급원으로서 경수로 사용후핵연료의 산화공정 중 발생이 예상되는 세슘화합물의 일종인 CsI를 적정비율로 혼합하여 열중량분석(Thermo-Gravimetric Analysis, 이하 TGA라 칭함), 시차열분석(Differential Thermal Analysis, 이하 DTA라 칭함), X선 회절분석(X-ray diffractometry Analysis, 이하 XRD라 칭함) 등으로 세슘의 포집반응 특성과 반응생성물을 분석하였다.

II. 실험방법

1. 시약 및 시료

본 실험에 사용한 기체상 세슘의 공급원으로 사용한 CsI는 Aldrich사 제품으로서 순도는 99.9% 이었고, 석탄회는 보령 화력발전소에서 채취한 것을 사용하였는데 이의 화학적 조성 및 물성을 Table 1과 Table 2에 나타내었다. 석탄회는 700℃에서 12시간 열처리하여 미연탄소분 등 강열감량 성분을 날려보낸 후 열분석 실험에 사용하였다.

2. 실험방법

석탄회를 이용한 세슘의 포집 반응특성을 실험하기 위하여 pollucite의 구성원소인 Cs : Al : Si의 몰비가 1 : 1 : 2가 되도록 석탄회와 CsI를 각각 10.0 mg과 12.75 mg을 취하여 잘 혼합한 시료의 DTA와 TGA분석(Setaram사 TG-DTA 92)을 수행하였다. 실험조건은 시료를 10℃/min의 가열속도로 1200℃까지 가열하였으며 공기유량은 분당 20 cc가 되도록 하였다.

상기의 열분석 결과에 따라서 석탄회와 CsI의 혼합물을 940℃까지 가열하여 얻은 생성물들은 상온까지 냉각하여 Siemens사 D-5000 X선 회절분석기를 이용하여 분석하였다. 석탄회의 반응전후 상을 비교하기 위하여 석탄회의 X선 회절분석도 수행하였다. 사용된 X선은 Cu K α 선이며 주사 속도는 2°/min 이고 2 θ 값이 15°에서 60° 범위에서 측정하였다. 또한, 주사전자현미경(SEM, Scanning Electron Microscope, Jeol사, JSM-5200)을 이용하여 석탄회 및 석탄회와 CsI의 반응생성물을 관찰하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 석탄회의 특성

Si/Al 몰비가 1인 kaolin의 경우는 CsAlSiO₄가 형성되고, Si/Al 몰비가 2인 pyrophyllite의 경우는 열역학적으로 가장 안정하며 처분시 침출저항이 큰 pollucite가 형성되는 것으로

보고되어 있다^{5,6)}. 이는 세슘화합물을 포함하는데 있어 aluminosilicate 점토광물의 Si/Al 몰비가 대단히 중요하다는 것을 암시해 준다. 본 연구에서 사용한 석탄회는 Table 1에서 보는 바와 같이 알루미늄과 실리카 성분을 85wt% 이상 함유하고 있을 뿐만아니라 Si/Al 몰비가 약 2.1로서 cesium aluminosilicate 중 가장 안정한 화합물로 알려진 pollucite (CsAlSi₂O₆) 형성에 가장 이상적인 값 2.0에 매우 근접하고 있다.

Fig. 1과 Fig. 2는 실험에 사용한 석탄회의 X-선 회절분석 결과와 1000배로 확대하여 관찰한 주사전자현미경 사진이다. Fig. 1에 나타난 바와 같이, 석탄회는 mullite(3Al₂O₃ · SiO₂)와 quartz로 구성되어 있음을 X선 회절분석으로 확인할 수 있었다. 이는 기 발표된 상분석 결과와도 잘 일치하고 있다⁷⁾. 또한, Fig. 2의 사진에 나타난 바와 같이, 석탄회는 충분한 실리카와 알루미늄을 포함한 전형적인 구형의 입자를 형성하고 있다.

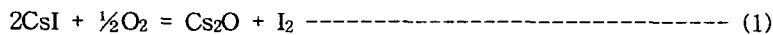
2. 석탄회와 CsI의 반응특성

Fig. 3은 공기분위기에서 석탄회와 CsI 혼합물의 DTA와 TGA 분석결과를 나타내고 있다. 이 그림에 나타난 DTA 결과를 살펴보면 640°C에서 뾰족한 흡열피크가 650°C와 940°C 사이에서는 폭이 넓은 흡열피크가 나타났다. 640°C에서의 흡열피크는 CsI의 용융점과 일치되며¹⁰⁾ 650°C와 940°C 사이에서의 흡열피크는 CsI의 분해반응에 의한 것으로 해석된다.

석탄회와 CsI 혼합물의 TGA 분석결과를 보면, 무게감량이 38.0%로 CsI의 분해반응시 발생하는 I₂의 배출에 의한 무게감량과 반응에 참여하지 못한 CsI의 배출에 의한 무게감량과 반응에 참여한 산소무게 증가분의 합으로 해석된다.

온도를 940°C 이상 상승시켜도 DTA곡선이나 TGA곡선 상에서 변화가 관찰되지 않은 것으로 보아 매우 안정한 화합물이 형성되었음을 암시해 준다. 한편, 석탄회와 CsI 혼합물을 940°C까지 가열시켜 만든 반응생성물의 X선 회절분석 결과(Fig. 4), 석탄회의 구성물질인 quartz와 mullite 피크는 사라지고 pollucite 피크가 생성되었음을 알 수 있다.

한편, 공기분위기에서 aluminosilicate와 CsI의 pollucite 생성반응은 다음과 같이 표현될 수 있을 것이다.



(1), (2)식에 따라 pollucite생성 반응이 일어났다고 하면, 시료의 무게감량 38.0%는 CsI의 분해반응시 발생하는 I₂의 배출에 의한 무게감량 27.4%, 생성된 Cs₂O 중 반응에 참여하지 못하고 휘발한 Cs₂O의 무게감량 12.4%, 반응에 참여한 산소무게 증가분 1.7%의 합이 된다. 따라서 CsI가 반응에 참여한 비율은 약 59.3%로 추정된다.

Fig. 5는 주사전자현미경으로 500배 확대하여 관찰한 석탄회와 CsI 반응생성물의 형상이다. 이 그림에서 보인 바와 같이, 석탄회와 CsI 반응생성물인 pollucite는 표면이 거칠며 bulky한 crystal형태로서 구형의 석탄회(Fig. 2)와는 매우 다른 형상을 보이고 있다. 본 반응에서 얻은 pollucite의 형태는 Yanagisawa 등¹⁰⁾이 관찰한 pollucite의 형태와 비슷하다.

IV. 결론

석탄화력발전소 폐기물인 석탄회를 이용하여 DTA와 TGA, XRD, SEM등으로 요오드화 세슘의 포집반응특성을 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 석탄회와 CsI의 혼합물은 940°C 이상에서 열적으로 안정하고 표면이 거칠며 bulky한 등근 crystal 형태의 pollucite가 형성됨을 확인하였다.

2) 알루미나와 실리카 성분을 85%이상 함유하고 있으며, Si/Al 몰비가 약 2.1인 석탄회는 요오드화 세슘의 포집재로 활용할 수 있을 것이다.

참고문헌

1. Gallagher, S. A., McCarty, G. J. and Smith, D. K. : Preparation and X-ray Charaterization of CsAlSiO₄, Materials Research Bulletin, Vol. 12, pp. 1183-1190(1977)
2. Cerny, P. : Pollucite and Its Alternation in Geological Occurrences in Deep Burial Radioactive Waste Disposal, McCarthy, G. J. (ed.), Vol 1, pp. 231-236(1979)
3. Adl, T. and Vance E. R. : CsAlSi₅O₁₂ : A Possible Host for ¹³⁷Cs Immobilization, Journal of Materials Science, Vol 17, pp. 849-855(1982)
4. Denis, M. S. and Wallace W. S. : Charaterization of Pollucite as a Material for Long-Term Storage of Cesium-137, American Ceramic Society Bulletin, Vol. 58, pp. 865-869(1979)
5. Mukerji, J. and Kayal, P. B. : Fixation of High Level Atomic Waste in Glass for Ultimate Disposal, Part III, Thermal Decomposition of Fission Product Nitrates and Their Reaction with Some Glass Batch Additives, Journal of Scientific and Industrial Research, Vol 34, pp. 457-462(1975)
6. Mukerji, J. and Kayal, P. B. : Reaction of CsNO₃ and RbNO₃ with Natural Aluminosilicates, Material Research Bulletin, Vol 10, pp. 1067-1074(1975)
7. 김진근 : 플라이애쉬 콘크리트의 제성질, 제3회 정제 Fly-ash 기술 세미나, 한국 FLY-ASH 시멘트 공업(주), pp. 84-98 (1994)
8. 김성현 : 유연탄회제의 활용방안연구(I), KE-92053G(4 1992)
9. Hart, W. A., Beumel, O. F. and Whaley, T. P. : The Chemistry of Lithium, Sodium, Potassium, Rubidium, Cesium and Francium, Pergaman Text in Inorganic Chemistry, Vol 13, Pergamon Press Co, New York (1973)
10. Yanagisaw, K., Nishioka M. and Yamasaki N. : Immobilization of Cesium into Pollucite Structure by Hydrothermal Hot-Pressing, Journal of Nuclear Science and Technology Vol 24, pp. 51-60 (1987)

Table 1. Chemical composition of fly ash.

Constituents	wt%
SiO ₂	60.0
Al ₂ O ₃	24.2
Fe ₂ O ₃	5.68
CaO	1.34
MgO	0.66
Na ₂ O	0.34
K ₂ O	2.03
TiO ₂	0.09
Others	2.36
Ig. loss	3.3
Total	100

Table 2. Physical properties of fly ash.

Item	Properties
Color	gray
Specific surface area (m ² /g)	0.31
Specific gravity	2.24
Average particle size (μm)	30

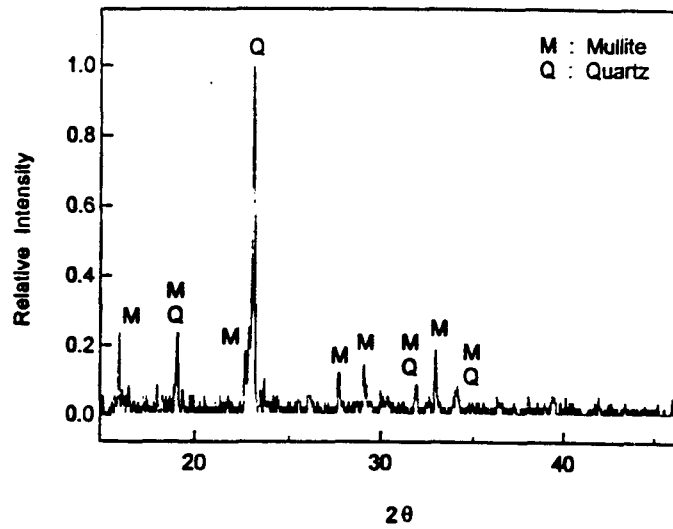


Fig. 1. X-ray diffraction pattern of fly ash.

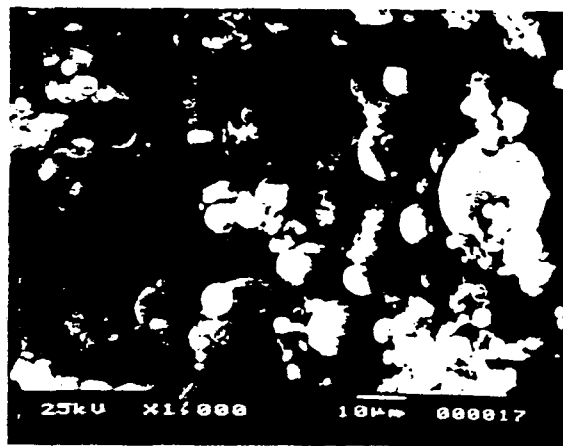


Fig. 2. SEM photograph of fly ash.

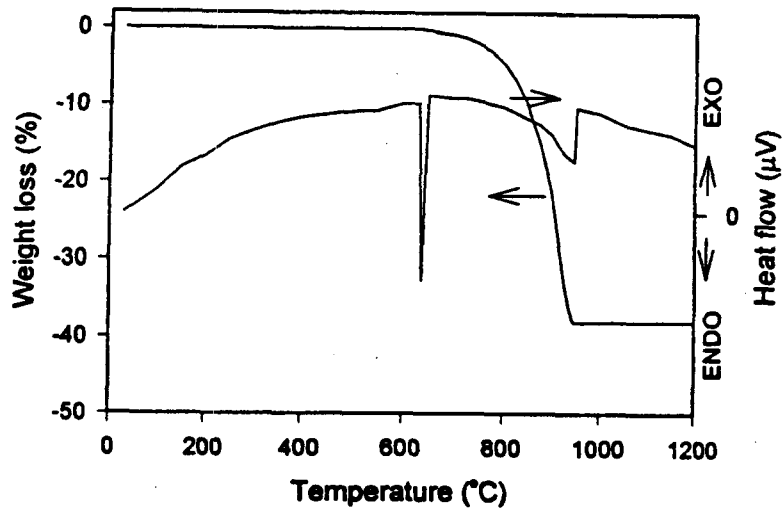


Fig. 3. DTA and TGA curves of the mixture of fly ash and CaL

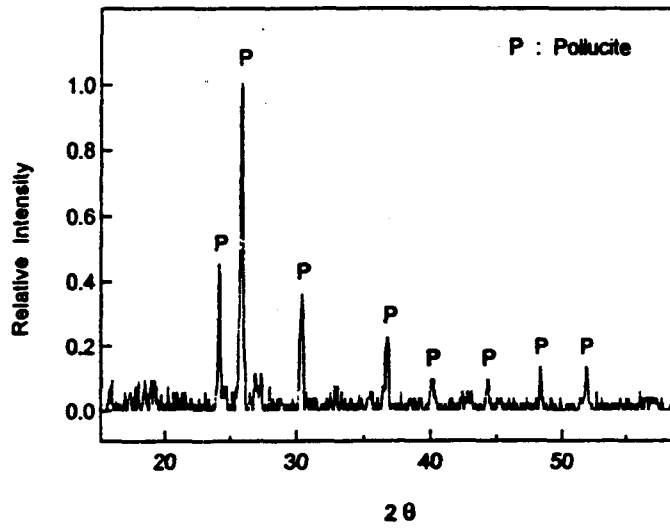


Fig. 4. X-ray diffraction pattern for the reaction product of CaL with fly ash at 940°C.

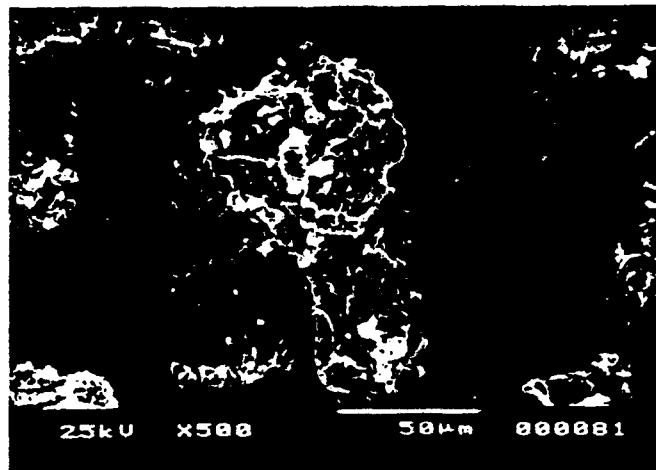


Fig. 5. SEM photograph for the reaction product of CaL with fly ash at 940°C. - 408 -