

## 원자로냉각재 정화용 고온흡착제 개발

김유환, 김은기, 김광락, 안도희, 이한수, 정홍석

한국원자력연구소

대전광역시 유성구 덕진동 150

### 요 약

약 300°C, 160 kg/cm<sup>2</sup>의 원자로냉각재계통에서 사용이 가능한 <sup>60</sup>Co 제거용 고온흡착제를 얻기 위하여, ZrO<sub>2</sub>를 zirconyl nitrate를 출발물질로 하여 졸-겔법으로, aluminum isopropoxide를 출발물질로 하여 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를, aluminum isopropoxide와 titanium tetraisopropoxide를 출발물질로 하여 TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를, aluminum isopropoxide와 zirconium propoxide를 출발물질로 하여 ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 금속알콕사이드 가수분해법으로 제조하였다. 제조한 흡착제는 600~1400°C의 온도로 하소 하였으며, 결정전이, 열적특성, 비표면적 등의 물성변화를 알아보기 위하여 X선회절, 적외선분광분석, 열분석, 전자현미경 관찰, BET 비표면적 등을 측정하였다. 또한, 고온수에서 이들 흡착제의 Co<sup>2+</sup> 흡착특성을 autoclave를 이용한 회분식 흡착실험으로 알아보았다. 이들 흡착제 제조시 하소온도에 따른 Co<sup>2+</sup> 흡착량, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 흡착제 제조시 pH 변화에 따른 Co<sup>2+</sup> 흡착량과 TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 흡착제 제조시 TiO<sub>2</sub> 함량에 따른 Co<sup>2+</sup> 흡착량과 250°C의 고온에서 ZrO<sub>2</sub>와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 표면에 생성된 코발트 화합물을 XPS와 EPMA로 부터 확인하였다.

### 1. 서 론

원자력발전소에서는 원자로냉각재에 대한 엄격한 수질관리에도 불구하고 가동년수가 증가함에 따라 계통내 기기 및 배관에 부식이 발생하여, 이들 부식생성물이 일차냉각재로 유출되어 노심부근에서 방사화된 후에 <sup>51</sup>Cr, <sup>95</sup>Zr, <sup>59</sup>Fe, <sup>54</sup>Mn, <sup>58</sup>Co, <sup>60</sup>Co 등과 같은 방사화부식생성물로 전환된다. 이들 방사화부식생성물들은 원자로냉각재계통의 각종 기기 및 파이프의 표면에 침적되어 원자로 가동년수가 증가함에 따라 방사선 준위가 점점 높아지며 이들은 원자로 보수 및 검사시에 발전소 종사자에 대한 방사선 피폭을 초래하는 원인핵종들로서 그 중에도 <sup>60</sup>Co은 5.3년의 긴 반감기와 1.17 내지 1.33 MeV의 높은 감마선준위를 가지는 방사성핵종이므로 인체에 대한 방사선 피폭방지를 위해서 우선적으로 관리되어야 하는 주요 방사선원으로 고려되고 있다. 그러므로 <sup>60</sup>Co 으로의 방사화가 우려되는 코발트성분을 중심으로 한 방사화부식생성물의 원인이 되는 원소성분들을 제거하는 방법으로 현재는 유기고분자 물질을 주성분으로 하는 이온교환수지나 필터를 사용하고 있으나, 이들은 수지의 특성상 고온에서 열분해를 일으키는 단점을 가지고 있어 방사화부식생성물들을 원자로냉각재계통으로 부터 제거하기 위해 화학 및 체적제어계통에서 원자로냉각재의 온도를 약 60°C 이하로 낮추어 어느 정도 방사화부식생성물을 제거한 후 다시 약 300°C, 160 kg/cm<sup>2</sup>의 원자로냉각재계통 조건으로 승온한 후 일차냉각재로 재 유입되며, 이러한 과정을 위해서 각종 열교환 장치들이 부착되어 있다. 원자로냉각재계통 조건에서도 사용이 가능한 고온흡착제에 대한 연구는 1958년 C. B. Amphlett[1]에 의해 고온수에서의 천연 및 합성 무기 이온 교환 물질에 대한 응용개념이 도입된

이래,  $ZrO_2$ [2],  $Zr_3(PO_4)_4$ [2],  $Al_2O_3$ [3,5],  $Fe_3O_4$ [4],  $NiFe_2O_4$ [3,5],  $TiO_2$ [6,8],  $Al_2O_3$ 를 담체로 한  $TiO_2$ [7], 복합옥사이드( $TiO_2-Al_2O_3$ [8],  $Fe-Ti-O$ [9]) 등 고온수중에서의 금속이온에 대한 흡착특성을 가지고 있는 무기흡착제에 대한 연구가 수행되고 있으나, 아직 실용화된 사례는 없는 것으로 알려져 있다.

본 연구는 졸-겔법으로  $ZrO_2$ 를, 금속알콕사이드 가수분해법으로  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2-Al_2O_3$  및  $ZrO_2-Al_2O_3$ 를 제조하고, 제조한 흡착제의 하소온도에 따른 물성변화와 고온수에서 이들 흡착제의  $Co^{2+}$  흡착특성을 autoclave를 이용한 회분식 흡착실험으로 알아보았다. 또한, 이들 흡착제 제조시 하소온도에 따른  $Co^{2+}$  흡착량,  $Al_2O_3$  흡착제 제조시 pH 변화에 따른  $Co^{2+}$  흡착량과  $TiO_2-Al_2O_3$  흡착제 제조시  $TiO_2$  함량에 따른  $Co^{2+}$  흡착량등을 고찰함으로써 원자로냉각재계통 조건에서 이들 흡착제의 적용 가능성을 살펴보았다.

## 2. 실험

### 2.1. 흡착제 제조

#### 2.1.1. $ZrO_2$ 흡착제

1M의 zirconyl nitrate [ $ZrO(NO_3)_2 \cdot xH_2O$ ] 용액 100 ml 대하여 15 % 암모니아수 약 15 ml 를 주입하면서 교반시킨 후 1000 ml 메스실린더를 사용하여 15% 암모니아수를 약 1/3 만큼 채운 후 diethylether의 양이 암모니아 수용액과 거의 같은 높이가 되도록 한다. 메스실린더 상부에서  $ZrO_2$  졸 용액을 일정한 속도로 diethylether층을 낙하시키면 비표면적이 큰  $ZrO_2$ 가 겔화한다.  $ZrO_2$  겔을 건조기에서  $130^\circ C$ 로 유지하면서 4시간 건조시킨 후 전기로( Nabertherm HT 12/17)에서 각각  $600^\circ C$ ,  $800^\circ C$ ,  $1000^\circ C$ ,  $1200^\circ C$  및  $1400^\circ C$  온도별로 승온율  $10^\circ C/분$ , 4시간 하소하였다. 이것을 막자사발로 분쇄 후 sieve에 의한 100~140 mesh에 해당하는 입자만을 취하여 특성분석 및 흡착실험으로 사용하였다. 본 연구에 사용한 합성장치는 Fig.1과 같다.

#### 2.1.2. $Al_2O_3$ 흡착제

출발원료는 aluminum isopropoxide [ $Al(OC_3H_7)_3$ ]이며 촉매로 암모니아수를 사용했으며 용매로 isopropyl alcohol을 사용하였다. 또 분산매로는 물을 사용했으며, 모든 실험에서의 물은 증류수를 이온교환시킨 다음 재증류하여 사용했다. 먼저, aluminum isopropoxide에 isopropyl alcohol을 용매로 하여 반응조에서 용해시킨 뒤 상온에서 부터  $80^\circ C$ 까지 온도를 상승시켜 회전 속도를 500 rpm으로 교반시킨 후 이 용액에 출발원료 1 몰에 대하여 물을 200 몰의 비로 첨가하고 암모니아수를 촉매개시제로 0.1 몰 첨가하여 혼합용액으로 만든 다음, pH를 10으로 조절한 다음,  $80^\circ C$ 에서 3시간 동안 가수분해하였다. 이때 사용한 물은  $80^\circ C$  정도의 뜨거운 물을 사용하였다. 이와 같이 얻어진 wet-gel을 건조, 경화시키기 위하여 건조기에서  $110^\circ C$ 로 24시간 건조한 후 전기로에서 각 온도별로 4시간 하소하였다. 본 연구에서 사용한 합성장치는 Fig. 2와 같다.

#### 2.1.3. $TiO_2-Al_2O_3$ 흡착제

출발원료는 aluminum isopropoxide [ $Al(OC_3H_7)_3$ ]와 titanium tetraisopropoxide [ $Ti(OC_3H_7)_4$ ]이며 촉매로 암모니아수를 사용했으며 용매로 isopropyl alcohol을 사용하였다. 또 분산매로 물을 사용했으며, 모든 실험에서의 물은 증류수를 이온교환시킨 다음 재증류하여 사용했다. 반응기에 출발원료인 aluminum isopropoxide를 isopropyl alcohol과 1 : 20의 몰비율로 혼합한 후, 항온조내에서  $80^\circ C$ 로 1시간동안 용해시킨 후, titanium tetraisopropoxide를 dropping funnel을 통하여 반응기에 천천히 투입한 후,  $80^\circ C$ 로 유지하면서 1000rpm의 교반속도로 1시간동안 혼합하였다. 그리고 혼합용액이 담긴 반응기에 탈이온수를  $80^\circ C$ 로 가열한 후 암모니아수를 일정량 첨가한 암모니아수

용액을 aluminum isopropoxide와 100:1의 몰비율로 천천히 투입한 후 1시간동안 반응시켜 백색 침전물을 생성한다. 이 침전물을 회전증발기를 사용하여 용매와 물을 분리시킨 다음 건조기에서 110°C로 24시간 동안 건조시킨 후 전기로에서 각 온도별로 4시간 하소하였다.

#### 2.1.4. ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 흡착제

출발원료는 aluminum isopropoxide[Al(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub>]와 zirconium propoxide[Zr(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>]이며 촉매로 암모니아수를 용매로 isopropyl alcohol을 분산매로 물을 사용했으며 모든 실험에서의 물은 탈이온수를 사용했다. aluminum isopropoxide에 isopropyl alcohol을 용매로 하여 반응조에서 용해시킨 뒤, 이 용액에 zirconium propoxide를 일정한 비율로 첨가하고 반응용기 내에서 5시간 혼합하였다. 이때 반응기 내부의 온도는 80°C로 유지하였으며, 이 용액에 출발원료인 aluminum isopropoxide 1 몰에 대하여 물을 200 몰의 비로 첨가하고 암모니아수를 촉매개시제로 0.1몰 첨가하여 80°C에서 3시간 가수분해하였다. 이와같이 얻어진 wet-gel을 건조기에서 110°C로 24시간 건조한 후 전기로에서 각 온도별로 4시간 하소하였다.

## 2.2 회분식 Co<sup>2+</sup> 흡착실험

제조한 흡착제들의 고온수중에서의 Co<sup>2+</sup> 흡착특성을 알아보기 위하여 autoclave를 이용한 회분식 흡착실험을 수행하였다. Co<sup>2+</sup> 이온 농도는 cobalt nitrate hexahydrate(Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O)를 사용하여 탈이온수에 용해하여 Co<sup>2+</sup>이온의 농도가 5 × 10<sup>-5</sup> mol/l의 수용액을 제조하였다. 회분식 흡착실험에 사용된 autoclave는 Parr사 제품(Model 4521M)으로 압력용기의 내벽은 강한 내부식성을 갖는 Hastelloy C-276으로 코팅되어 있고 벽면 흡착이 전혀 없는 교반기가 부착된 것을 사용하였다. 먼저, 100~140mesh의 크기를 가진 0.2 g의 제조한 흡착제를 평량하여 미리 제조한 코발트 수용액 500 ml와 함께 용기에 투입하였다. 그리고 일정한 온도에서 24시간 동안 흡착실험을 진행시킨 다음 용액 상부의 약 10 ml 정도의 양을 취하여 3200 rpm의 속도로 10분 동안 원심분리한 후 코발트이온의 농도를 측정하였다. 흡착량은 흡착전 농도와 흡착후 농도의 차이로 부터 계산하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 흡착제 물성 고찰

#### 3.1.1. X-선 회절분석

Fig. 3은 졸-겔법에 의해 제조된 ZrO<sub>2</sub>흡착제의 하소온도 변화에 따른 X선 회절분석 결과를 나타낸 것이다. 비정질의 ZrO<sub>2</sub>는 480°C에서 부터 tetragonal 구조의 ZrO<sub>2</sub>가 생성되기 시작한다. monoclinic상 ZrO<sub>2</sub>와 tetragonal 상의 ZrO<sub>2</sub> 존재를 구별하기 위하여 2θ 값이 28° ~32° 구간의 회절피크를 비교한 결과 열처리 온도가 600°C에서 1000°C로 증가함에 따라 tetragonal상의 ZrO<sub>2</sub>가 줄어지는 반면, monoclinic상 ZrO<sub>2</sub>의 생성량이 많아졌으며, 열처리온도가 1200°C와 1400°C에서는 monoclinic 구조의 ZrO<sub>2</sub>만 존재하였다. Fig. 4는 금속알콕사이드 가수분해법에 의해 제조된 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 흡착제의 하소온도 변화에 따른 X선 회절분석 결과를 나타낸 것이다. 110°C에서 24시간 건조한 겔은 boehmite(AlOOH)상이며 600°C 및 800°C로 하소한 시료에서는 δ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>상이 나타났으며, 1000°C에서는 새로운 θ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>상이 나타나서 δ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>상과 공존하였고, 1100°C, 1200°C 및 1400°C로 하소한 시료는 순수한 α Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>상이 생성됨을 알 수 있다. Fig. 5는 금속알콕사이드 가수분해법에 의해 제조된 TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 흡착제의 하소온도 변화에 따른 X선 회절분석 결과를 나타낸 것이다.

TiO<sub>2</sub>의 결정상 변화를 살펴보면 600~800℃ 범위에서는 anatase와 소량의 rutile상이 공존된 상임을 알 수 있으며, 900℃ 이상에서는 오직 rutile상만이 존재하고 있음을 알 수 있다. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 결정상 변화를 보면 600~800℃의 온도 범위에서 δ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>상이 존재함을 알 수 있고 900℃에서 소량의 θ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>상이 새로이 나타나 δ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>상 및 소량의 α Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>상과 공존하고 있음을 알 수 있다. 또한 900℃에서부터 α Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>상이 관찰되었으며 1000℃ 이상에서는 오직 α Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>상만이 존재함을 알 수 있었다. 또한, 하소온도가 1300℃ 이상에서는 알루미늄의 α Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 티타니아의 rutile 회절피크들이 감소하여 1400℃에서는 새로운 물질인 Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>가 생성됨을 알 수 있었다.

### 3.2 고온수에서 흡착제에 대한 Co<sup>2+</sup> 흡착량

#### 3.2.1. 흡착온도 영향

Fig. 6은 600℃~1400℃의 하소온도에서 열처리한 ZrO<sub>2</sub> 흡착제의 흡착온도 변화에 따른 흡착량을 나타낸 것이며, Fig. 7은 600℃~1400℃의 하소온도에서 열처리한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 흡착제의 흡착온도 변화에 따른 흡착량을 나타낸 것이다. Fig. 6과 Fig. 7에서 보는 바와 같이 제조된 ZrO<sub>2</sub> 및 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 흡착제의 Co<sup>2+</sup> 흡착량은 흡착온도가 상승함에 따라 아래의 식(1), (2)과 같이 가수분해에 의해 ZrO<sub>2</sub> 및 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 흡착제의 표면에 불용성의 Co(OH)<sub>2</sub>의 침전막이 형성된 후, (3), (4)식과 같이 ZrO<sub>2</sub> 및 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 흡착제 표면에서 Co(OH)<sub>2</sub>와 반응하여 물분자를 잃고 불용성의 코발트 화합물이 생성되기 때문에 흡착온도가 증가할수록 Co<sup>2+</sup> 흡착량이 증가하였다.



## 4. 결 론

원자로냉각재 정화용 고온흡착제인 ZrO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 등을 여러가지 실험조건에서 제조하여 고온수에서 Co<sup>2+</sup> 흡착량을 알아본 결과, ZrO<sub>2</sub>나 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 흡착제 보다 복합 옥사이드흡착제인 TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>나 ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 대체로 우수하였으며, 금속알루미늄 가수분해법으로 제조된 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 흡착제는 pH가 증가할수록 Co<sup>2+</sup> 흡착량이 증가하였으며, ZrO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 흡착제 제조시 하소온도가 낮을수록 그리고 흡착온도가 높을수록 Co<sup>2+</sup> 흡착량이 증가하였다.

제조한 ZrO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 원자로냉각재계통조건에서 코발트성분을 중심으로 한 용해성 방사화 부식생성물 제거에 응용될 수 있는 고온흡착제로 개발 가능성이 있음을 알 수 있었다.

## 5. 참고문헌

1. C. B. Amphlett, "Inorganic Ion Exchangers," Elsevier Publishing, Co., Amsterdam (1964)
2. N. Michael, W. D. Fletcher, M. J. Bell and D. E. Croucher, "Inorganic Ion-Exchange Materials for Waste Purification in CVTR," Westinghouse Electric Corporation Report CVNA-135 (1961)
3. P. H. Tewari and W. Lee, J. Colloid Interface Sci., Vol. 52, No. 1, 77-88 (1975)
4. P. H. Tewari, R. H. Tuxworth and W. Lee, "Specific Adsorption of Co(II) by ZrO<sub>2</sub> and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>," Proceedings of symposium on oxide-electrolyte interfaces, J. Electrochem. Soc.

(1973)

5. P. H. Tewari and N. S. McIntyre, AICHE Symposium Series, Vol. 71, 134 (1975)
6. M. Kikuchi, E. Ga, K. Funabashi, H. Yusa, S. Uchida and K. Fujita, Nucl. Eng & Design, Vol. 53, 387-392 (1979)
7. K. Fujita, H. Yamashita, S. Takeuchi and F. Nakajima, J. Inorg. Nucl. Chem., Vol. 43, 188-190 (1980)
8. M. Kikuchi, E. Ga, H. Funabashi and H. Yusa, Radiochem. Radioanal. Letters, Vol. 33, No. 5-6, 331-336 (1978)
9. K. Hata, H. Kitao, T. Miyazaki and Ohsawa, "Development of High Temperature Adsorbent," Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems 4. BNES, London (1986)

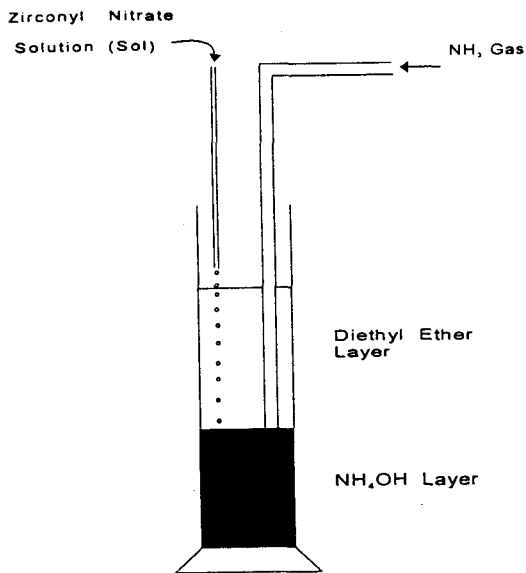


Fig. 1. Schematic diagram of apparatus for  $ZrO_2$ .

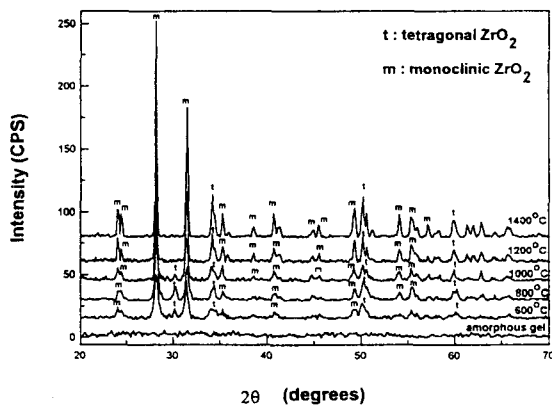


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of  $ZrO_2$  powder calcined at various temperature.

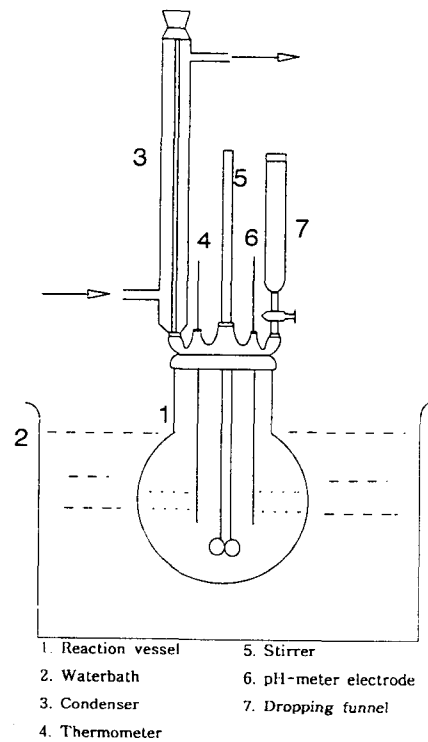


Fig. 2. Schematic diagram of reaction apparatus for  $Al_2O_3$ .

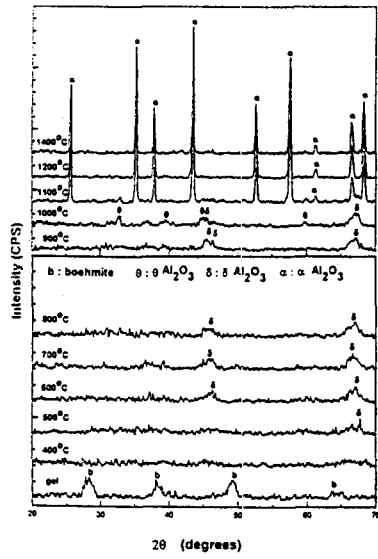


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  powder calcined at various temperature.

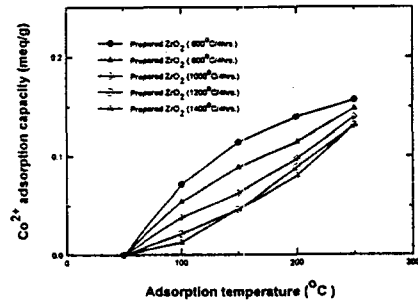


Fig. 6. Variation of  $\text{Co}^{2+}$  adsorption capacity of  $\text{ZrO}_2$  adsorbent with adsorption temperature.

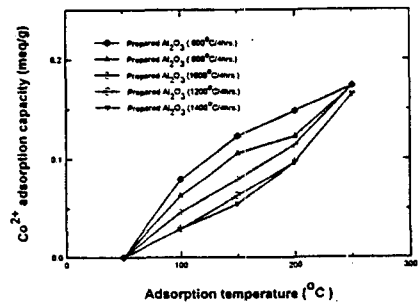


Fig. 7. Variation of  $\text{Co}^{2+}$  adsorption capacity of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  adsorbent with adsorption temperature.

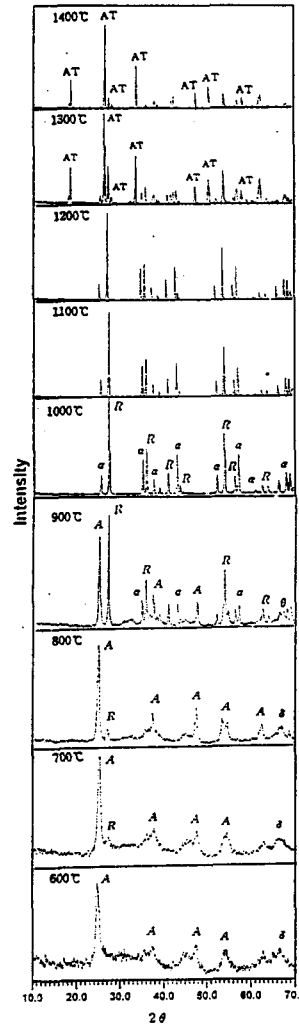


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  powder (43 mol%  $\text{TiO}_2$  on  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) calcined at various temperature. (A : anatase, R : rutile, AT :  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ )