

석탄회 세습포집계의 고온안정성 분석

박장진 · 전관식 · 신진명 · 조영현 · 박현수

한국원자력연구소

요 약

석탄화력발전소 폐기물인 석탄회로 포집한 세습의 고온안정성 분석을 위하여 Cs/Al의 몰비를 0.1에서 1.5까지 변화시켜 제조한 시료를 TGA, XRD, SEM등으로 분석하였다. 몰비가 0.75이상에서 부터 pollucite 상 이외에 CsAlSiO₄ 상이 나타나기 시작하였으며 몰비가 증가할수록 CsAlSiO₄ 상이 증가하였다. 몰비가 0.5까지 세습의 휘발로 인한 무게감량은 없었고 0.75부터는 몰비가 증가할수록 무게감량이 증가하였다. 이는 몰비가 증가할수록 세습 증기압이 큰 CsAlSiO₄ 상이 증가하기 때문인 것으로 사료된다.

I. 서론

핵분열생성물 중 방사선적 위험도가 높고 처분시 타핵종에 비하여 비교적 용출이 잘 되는 세습의 고정화 재료로서 가장 주목 받고 있는 것은 aluminosilicates 로서, 이들의 제조, 열적 안정성에 관한 연구가 진행되어 왔다¹⁻⁴⁾. Cesium aluminosilicates로는 CsAlSiO₄¹⁾, CsAlSi₂O₆(pollucite)²⁾, CsAlSi₅O₁₂³⁾ 등이 있다. 지금까지의 연구결과에 의하면 이들 세가지 화합물들 중 pollucite가 가장 열역학적으로 안정하며 내침출성이 크므로 세습의 고정화 물질로 추천되고 있다⁴⁾.

한편, 석탄회는 화력발전소등에서 미분탄을 연료로 사용하여 1400-1500℃ 의 고온연소과정에서 배출되는 부산물로 집진기에 의해 포집된 비산재(fly ash)로서 원탄의 약 15-45% 비율로 발생되는 1-150μm정도의 미세분말인 산업폐기물이다⁵⁾. 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 절실히 요구되고 있는 실정이다⁶⁾. 최근 신 등⁷⁾과 박 등⁸⁾은 석탄회를 이용하여 기체상 세습의 포집가능성을 확인한 바 있다. 그러나 기체상 세습을 포집하기 위해서는 약 1000℃ 이상의 고온에서 장시간 조업하여야 하기 때문에 포집한 세습의 재휘발 등 세습 고온 안정성에 대한 검토가 필요하다.

따라서 본 연구에서는 석탄회 세습포집재의 적정운전시간 및 최적 포집능 결정을 위한 예비실험으로서 석탄회 세습포집재의 고온안정성에 대한 연구를 수행하고자 하였다. 이를 위해 Cs/Al 몰비를 변화시켜 제조한 세습포집재를 열중량분석(Thermo-Gravimetric Analysis, 이하 TGA라 칭함), X선 회절분석(X-ray diffractometry Analysis, 이하 XRD라 칭함) 등을 사용하여 분석하였다.

II. 실험방법

석탄회로 포집된 세습의 고온 안정성 분석을 위하여 Cs/Al의 몰비가 0.1, 0.25, 0.4, 0.5, 0.75, 1.0, 1.25, 1.5가 되도록 석탄회와 $CsNO_3$ 를 적정량 취하여 잘 혼합하였다. 이때 사용한 $CsNO_3$ 는 Aldrich사 제품으로서 순도는 99.9% 이었고, 석탄회는 보령 화력발전소에서 채취한 것을 사용하였다. 혼합한 시료를 머플로(Muffle furnace, Nabertherm 사, HT 12/17)에 넣고 1000℃에서 1시간 동안 가열한 후 상온까지 냉각하여 이를 실험에 사용하였다. 그리고 몰비의 변화에 따른 시료의 상을 분석하기 위하여 X선 회절분석(Siemens D-5000)을 수행하였다. 시료의 공기분위기하에서 고온안정성 분석을 위하여 TGA분석(Setaram사 TG-DTA 92)을 수행하였으며 이때 시료를 약 20 mg 정도 취하여 10℃/min의 가열속도로 1200℃까지 가열시킨 후 6시간 유지시켰고 공기유량은 분당 20cc가 되도록 하였다. 무게감량 계산시 열분석기의 부유효과를 보정하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 상분석 결과

표 1은 Cs/Al 몰비의 변화에 따른 생성물의 XRD pattern의 변화를 나타낸 것으로 몰비가 0.1인 경우는 quartz와 mullite 상으로 분석되었다(그림 1). 이는 세습의 혼합량이 미량으로서 생성된 pollucite는 XRD 상에서는 분석되지 않는 것으로 판단된다. 몰비를 0.25에서 0.4, 0.5로 증가시켰을 경우 quartz와 mullite 상은 점차로 약해지고 pollucite 상은 점차로 발달하여 0.5에서는 pollucite 상이 되었다(그림 2). 한편 몰비를 0.75에서 1.5까지 증가시켰을 경우 pollucite 상 외에 $CsAlSiO_4$ 상이 나타났다. 몰비 1.5에서의 X-선회절 분석 결과를 그림 3에 나타내었다. 이때 몰비가 증가할수록 $CsAlSiO_4$ 상의 양이 증가하는데 이를 그림 4에 나타내었다.

2. 열분석 결과

몰비를 0.1에서 1.5까지 변화시켜 제조한 시료를 각각 1200℃에서 6시간 유지시켜 TGA 실험을 수행하였다. 그 대표적인 예로 몰비 0.5, 1, 1.5에서의 TGA 실험 결과를 각각 그림 5, 6, 7에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 열분해과정은 수분의 증발 및 세슘의 휘발과정으로 이루어진 것으로 판단된다.

몰비의 변화에 따른 수분의 증발량 및 세슘의 휘발량을 그림 8에 나타내었다. 수분증발량의 경우 그림 8에 나타난 바와 같이 몰비가 0.1의 경우 0.13%에서 몰비가 1.5일 경우 6.11% 까지 증가하는 경향을 나타내었다. 또한 세슘휘발량의 경우 그림 8에 나타난 바와 같이 몰비가 0.1에서 0.5까지는 변화가 없었고 0.75에서는 1.73%이었고 1.5에서는 15.66%로 증가하는 경향을 나타내었다. 표1과 그림4에서 보는 바와 같이 $CsAlSiO_4$ 의 상대적 양이 증가하였다. Knussen cell에서 수행한 Hilpert 등⁹⁾의 연구 결과에 의하면 1200℃에서 $CsAlSiO_4$ 의 세슘증기압이 pollucite의 세슘증기압 보다 약 50배 정도 크다. 또한, Gallagher와 McCarthy는 1200℃에서 24시간 유지하였을 때 $CsAlSiO_4$ 의 무게감량이 pollucite의 무게감량보다 약 26배 크다고 보고하였다¹⁰⁾. 따라서 이를 종합하여 볼 때 몰비가 증가함에 따라 무게감량이 증가하는 것은 $CsAlSiO_4$ 의 상대적 양이 증가하였기 때문인 것으로 판단된다.

IV. 결론

석탄회 세슘포집재의 고온안정성 분석을 위하여 Cs/Al의 몰비를 변화시켜 제조한 시료를 TGA, XRD, SEM등으로 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 몰비가 0.75이상에서 부터 pollucite 상 이외에 $CsAlSiO_4$ 상이 나타나기 시작하였으며 몰비가 증가할수록 $CsAlSiO_4$ 상이 증가하였다.
- 2) 몰비가 0.5까지 세슘의 휘발로 인한 무게감량은 없었고 0.75 부터는 몰비가 증가할수록 무게감량이 증가하였다. 이는 몰비가 증가할수록 세슘 증기압이 큰 $CsAlSiO_4$ 상이 증가하였기 때문인 것으로 사료된다.

참고문헌

1. Gallagher, S. A., McCarty, G. J. and Smith, D. K. : Preparation and X-ray Characterization of $CsAlSiO_4$, 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. : $CsAlSi_5O_{12}$: A Possible Host for ^{137}Cs 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. 김진근 : 플라이애쉬 콘크리트의 제성질, 제3회 정제 Fly-ash 기술 세미나, 한국 FLY-ASH 시멘트 공업(주), pp. 84-98 (1994)
6. 김성현 : 유연탄회재의 활용방안연구(I), KE-92053G(4 1992)
7. 신진명, 박장진, 전관식, 김연구, 김종호 : Fly ash를 이용한 기상의 세슘 포집성 분석, 원자력학회 '95 추계학술발표논문집, Vol.II(1995)
8. 박장진, 신진명, 전관식, 김연구, 김종호 : Fly ash를 이용한 기상의 세슘 포집성 분석, 원자력학회 '96 춘계학술발표논문집, Vol.II(1996)
9. Hilpert,K., Odoj,R. and Nurnburg,H.W. : Mass Spectrometric Study of the Potential of Al₂O₃/SiO₂ Addives for the Retention of Cesium in Coated Particles, Nuclear Technology, Vol. 61, pp. 71-77(1983)
10. Gallagher, S. A. and McCarty, G. J. : High Temperature Thermal Stability of CsAlSiO₄ and CsAlSi₂O₆, Materials Research Bulletin, Vol. 17, pp. 89-94(1982)

표 1. 몰비(Cs/Al) 에 따른 상분석 결과.

mole ratio (Cs/Al)	Phase
0.1	Quartz, Mullite
0.25	Pollucite, Quartz*, Mullite*
0.4	Pollucite, Quartz*, Mullite*
0.5	Pollucite
0.75	Pollucite, CsAlSiO ₄
1.0	Pollucite, CsAlSiO ₄
1.25	Pollucite, CsAlSiO ₄
1.5	Pollucite, CsAlSiO ₄

* Trace

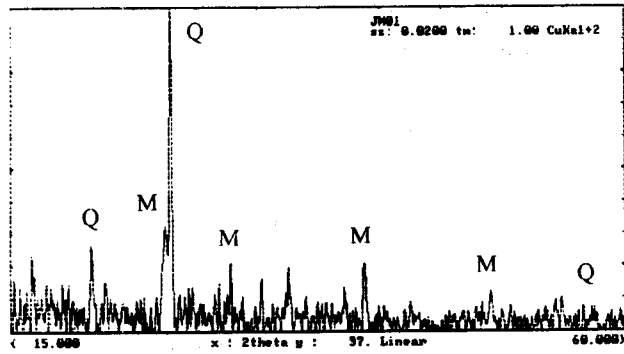


그림 1. 몰비(Cs/Al) 0.1에서의 XRD 패턴(Q : quartz, M : mullite).

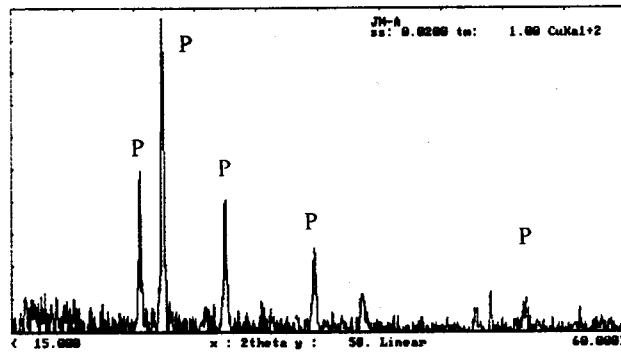


그림 2. 몰비(Cs/Al) 0.5에서의 XRD 패턴(P : pollucite).

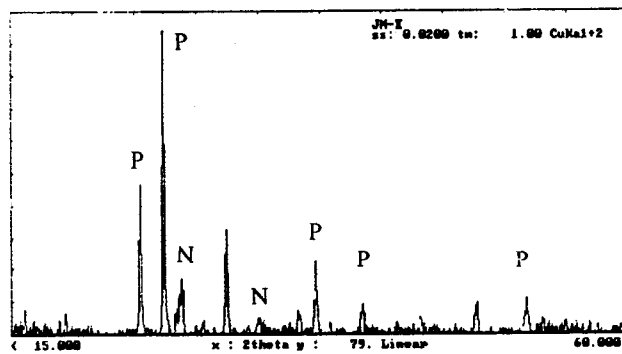


그림 3. 몰비(Cs/Al) 1.5에서의 XRD 패턴(P : pollucite, N : CsAlSiO)

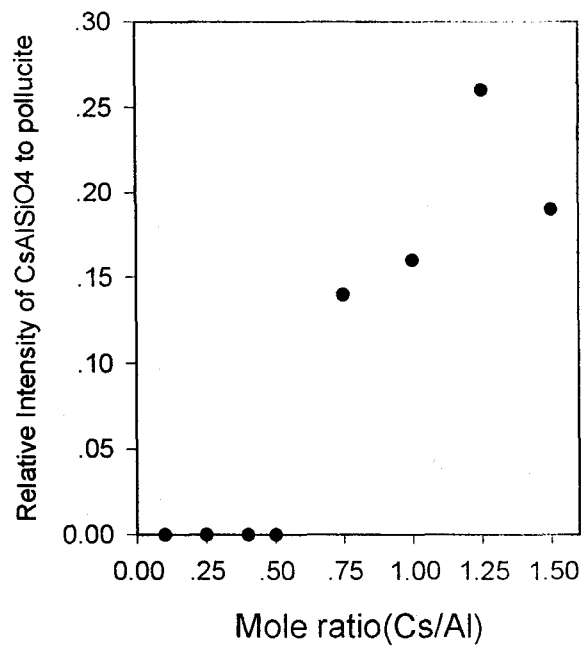


그림 4. 몰비(Cs/Al) 변화에 따른 CsAlSiO₄ 피크의 상대강도 변화

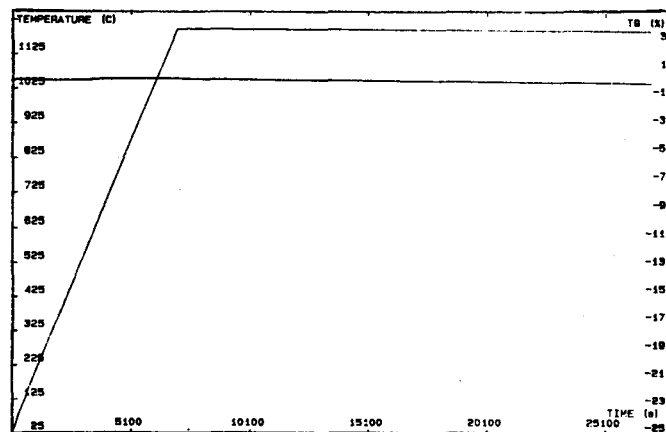


그림 5. 몰비(Cs/Al) 0.5에서의 TGA 곡선.

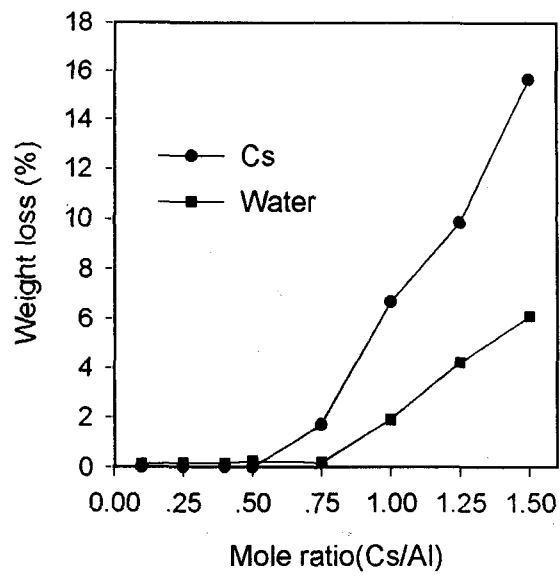


그림 6. 몰비(Cs/Al) 1.0에서의 TGA 곡선.

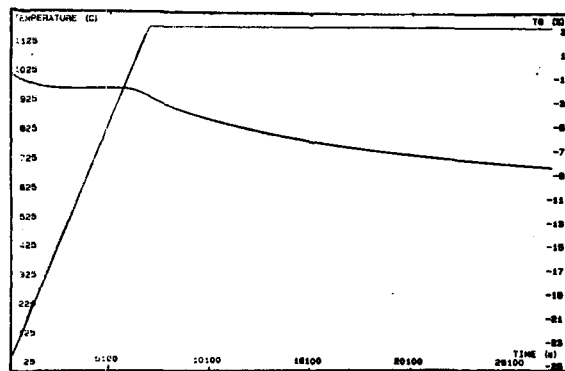


그림 7. 몰비(Cs/Al) 1.5에서의 TGA 곡선.

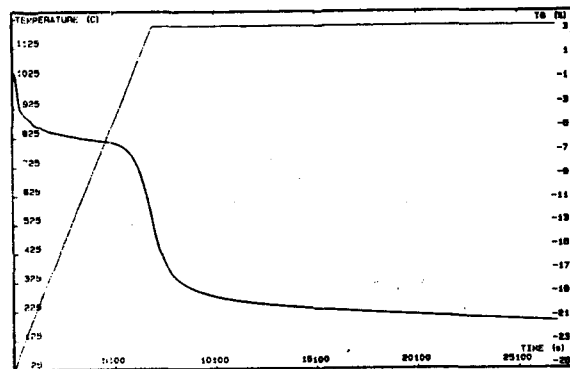


그림 8. 몰비(Cs/Al)의 변화에 따른 무게감량변화.