

이트리아를 이용한 기체상루테늄의 포집특성

박장진, 조영현, 전관식, 신진명, 김연구
한국원자력연구소

요 약

이트리아와 RuO_2 의 반응특성 및 반응생성물의 고온안정성 등을 DTA(Differential Thermal Analysis), TGA(Thermo-Gravimetric Analysis)를 이용하여 분석하였고 반응생성물은 XRD(X-ray diffractometry)와 XPS(X-ray photoelectron Spectroscopy), 주사전자현미경을 이용하여 분석하였다. 이트리아와 RuO_2 의 혼합물은 약 950°C 이상에서 표면이 거친 $\text{Y}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ 를 형성하였고 생성된 $\text{Y}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ 은 공기분위기하에서 1400°C 까지 가열하여도 무게변화가 없는 안정한 물질이었다.

I. 서론

원자력 관련 설비로부터 배출되는 방사성 루테늄화합물의 처리는 물리적인 응축 특성을 이용[1, 2]하거나, 금속산화물들의 산화수 변화에 따른 산소흡입 작용 또는 알칼리토금속혼합물과의 금속루테네이트 형성을 이용한 포집 방법[3, 4]등이 발표되어 있다.

한편, 조 등[5]은 기체상루테늄 포집을 위하여 Fe_2O_3 , Y_2O_3 , Li_2O , TiO_2 , BaCO_3 등 여러가지 화합물을 이용하여 포집실험을 수행한 결과 이중 Y_2O_3 와 Li_2O 가 이론적 포집량이 크고 열적으로 안정하다고 보고하였다.

본 연구에서는 이중 이트리아를 이용하여 기체상루테늄 포집반응 온도에 따른 반응생성물 및 반응생성물의 고온안정성 등을 확인하고자 하였다. 이를 위해 이트리아와 기체상 루테늄의 공급원으로서 RuO_2 를 적정비율로 혼합하여 고온전기로나 X선 회절분석(X-ray diffractometry Analysis, 이하 XRD라 칭함), X선 광전자분광법(X-ray photoelectron Spectroscopy, 이하 XPS라 칭함), 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, 이하 SEM이라 칭함) 등으로 루테늄포집반응 특성과 반응생성물을 확인하였

다.

II. 실험내용

본 실험에 사용한 기체상 루테늄의 공급원으로 사용한 RuO_2 는 Aldrich사 제품으로서 순도 99.99% 이었다. 우선 루테늄의 휘발특성을 조사하기 위하여 TGA(Setaram사 TG-DTA 92)에서 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 가열속도로 1400°C 까지 가열하였으며 공기유량은 분당 10cc가 되도록 하였다.

RuO_2 와 Y_2O_3 의 반응 온도를 결정하기 위하여 RuO_2 와 Y_2O_3 를 1 : 1의 몰비로 혼합한 혼합물을 공기분위기하 고온전기로서 각각 $800, 900, 950, 1000^\circ\text{C}$ 로 48시간 이상 반응시켰다. 이 반응생성물을 X-선 회절분석(Siemens 사 D-5000), XPS(VG사, ESCALAB-220I) 및 SEM(Jeol 사, JSM-5200)으로 관찰하였다. 이때 XRD 분석에 사용된 X선은 $\text{Cu K}\alpha$ 선이며, 주사 속도는 $2^\circ/\text{min}$ 이고, 2θ 값이 15° 에서 60° 범위에서 측정하였고, XPS 분석시는 $\text{Al-K}\alpha$ X선을 사용하였다.

한편, 생성된 반응물의 고온안정성 분석을 위하여 반응생성물을 TGA에서 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 가열속도로 1400°C 까지 가열하였으며 공기와 수소가스의 유량은 마찬가지로 분당 10cc가 되도록 하였다.

IV. 실험 결과 및 고찰

그림 1에 공기분위기하에서 RuO_2 의 TGA분석 결과로 부터 구한 RuO_2 의 휘발율(%/hr)을 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 600°C 와 800°C 에서의 휘발율은 $0.2\%/\text{hr}$ 로 매우 낮은값을 나타냈고, 1000°C 에서는 $1.8\%/\text{hr}$, 1200°C 에서는 $9\%/\text{hr}$ 로 서서히 증가하였으며 그 이상의 온도 부터는 휘발율이 급격히 증가하였다.

RuO_2 와 Y_2O_3 에 의 온도에 따른 반응생성물을 X-선 회절법으로 분석한 결과를 그림 2에 나타내었다. 이 그림에서 보는 바와 같이 $800, 900^\circ\text{C}$ 에서의 시료들은 포집반응 전의 물질인 RuO_2 와 Y_2O_3 의 피크만 나타났으나, 950°C 의 경우는 RuO_2 와 Y_2O_3 그리고 $\text{Y}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ 의 피크가 공존하는 것을 볼 수 있다. 1000°C 48시간의 경우의 XRD 분석결과를 그림 3에 나타내었는데 RuO_2 와 Y_2O_3 의 피크는 없어지고 $\text{Y}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ 의 피크만 보이고 있다. 한편, 1200°C 에서 3시간 반응시킨 반응물의 XRD피크는 그림 3에 나타난 것과 같이 $\text{Y}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ 의 피크만 보이고 있다. 따라서 RuO_2 와 Y_2O_3 의 $\text{Y}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ 생성반응은

약 950°C 이상이라고 판단된다.

그림 4에는 XPS로 표준 이산화루테늄과 반응후의 루테늄에 대한 결합에너지를 측정하였다. 이 결과 표준 RuO₂의 결합에너지는 280.74 eV인데 비하여 반응후의 루테늄의 결합에너지가 281.78 eV로 화학 반응으로 이산화루테늄이 아닌 다른 화합물이 형성된 것을 확인할 수 있었다. 그림 5에는 반응전 Y₂O₃와 반응후 생성된 Y₂Ru₂O₇의 SEM사진을 나타내었는데 반응전 Y₂O₃는 표면이 깨끗한 입방체 모양을 나타냈으나 루테늄을 포집하여 생성된 Y₂Ru₂O₇는 표면이 울퉁불퉁하게 변화하였다.

RuO₂와 Y₂O₃의 반응생성물의 공기분위기하 고온안정성 분석을 위해 열분석기에서 1400°C까지 가열시킨 결과를 그림 6에 나타냈는데 보는 바와 같이 무게변화가 없어 반응생성물인 Y₂Ru₂O₇는 매우 안정한 화합물임을 알 수 있다.

V. 결론

이트리아를 이용하여 TGA, XRD 등으로 기체상루테늄의 포집반응특성을 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 이트리아와 RuO₂의 혼합물은 약 950°C 이상에서 표면이 거친 Y₂Ru₂O₇를 형성하였다.
- 2) 이트리아와 RuO₂의 반응생성물인 Y₂Ru₂O₇은 공기분위기하에서 1400°C까지 가열하여도 무게변화가 없는 안정한 물질이었다.

참고문헌

1. Tsutomu Sakurai, Yukio Hinatsu, Akira Takahashi, and Ginji Fujisawa, J. Phys. Chem., 89, pp. 1892-1896 (1985)
2. B. Eichler, F. Zude, W. Fan, N. Trautmann, and G. Herrmann, Radiochimica Acta, 56, pp. 133-140 (1992)
3. 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,
4. E. T. Mass, Jr., and J. M. Longo, Nuclear Technology, 47, pp. 451-456 (1980)
5. 조영현, 전관식, 박장진, 신진명, 박현수, 류재수, "OREOX공정중의 방사성루테늄 포집재 개발", '95 추계학술대회 논문집, Vol.II, p.860, 한국원자력학회 (1995)

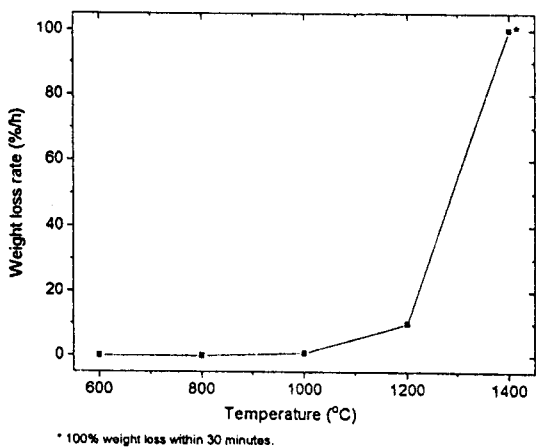


Fig. 1. Volatile rate of RuO₂ in air.

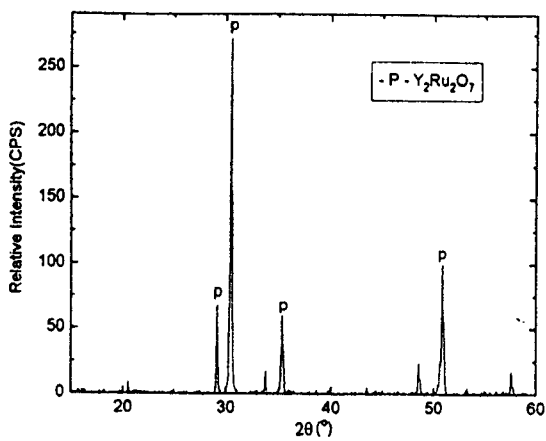


Fig. 3. X-ray diffraction pattern of reaction products of RuO₂ and Y₂O₃ mixture at 1000°C in air.

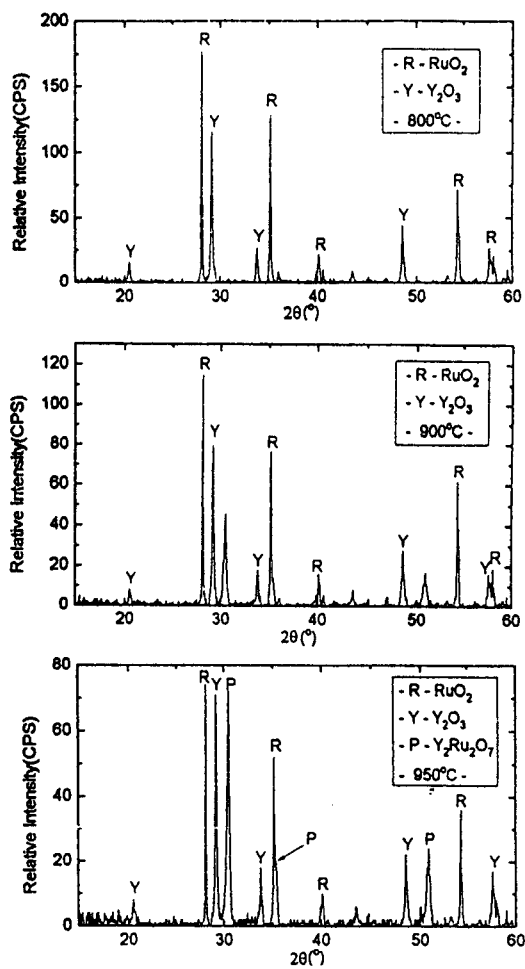


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of reaction products of RuO₂ and Y₂O₃ mixture at 800, 900 and 950°C, respectively, in air.

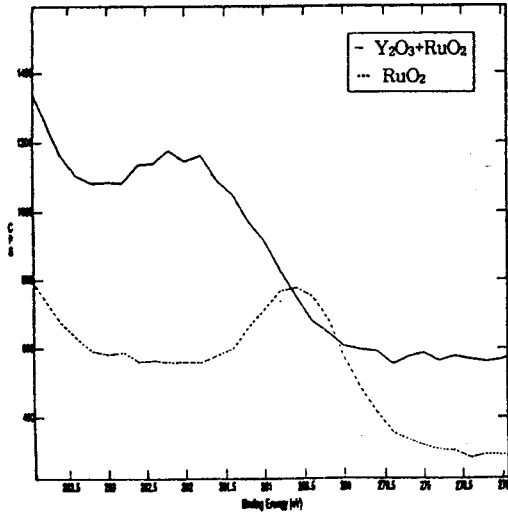
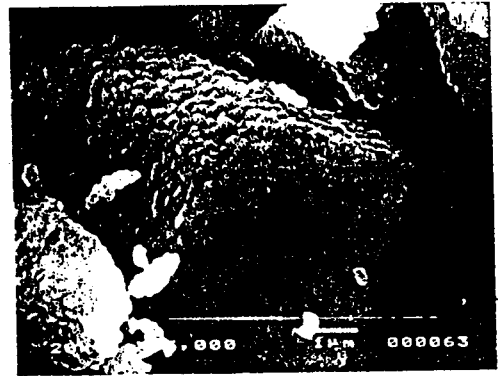


Fig. 4. X-ray photoelectron spectroscopy of RuO_2 and Y_2O_3 mixture at heated up to 1200°C in air.

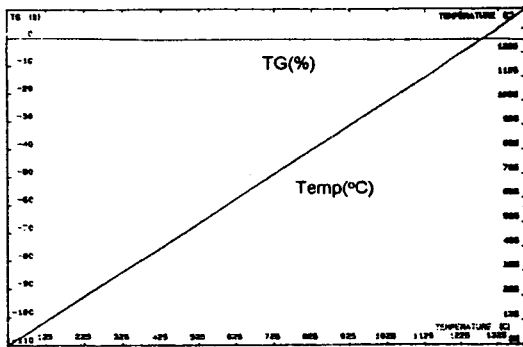


a) Y_2O_3



a) $\text{Y}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$

Fig. 5. SEM photographs of Y_2O_3 and $\text{Y}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ heated up to 1200°C in air.



c) Y_2O_3

Fig. 6. TGA curve of ruthenium trapped yttria heated up to 1400°C in air.