

알카리토금속 화합물에 의한 루테늄의 흡착

류경옥 · 문세기 · 이근범
한양대학교 공과대학 화학공학과
(1982년 2월 24일 접수)

Adsorption of Ruthenium on the Alkaline Earth Metal Compounds

Kyong-Ok Yoo, Sei-Ki Moon and Geun-Bum Lee

Dept of Chem. Eng. Hanyang Univ.

(Received Feb. 24, 1982)

ABSTRACT

Many materials such as silica gel, metallic oxide, activated alumina and alkaline earth metal carbonates were employed as filter media for gaseous oxides of ruthenium volatilized during high level radioactive waste processing. The adsorption efficiency of ruthenium on these materials was evaluated.

For the purpose of observing behavior of ruthenium oxides, thermogravimetric analysis of ruthenium oxide in a stream of oxygen was carried out. The rate of volatilization was proportional to the square root of oxygen partial pressure, and increased exponentially with temperature.

At 650°C, gaseous ruthenium oxides showed a strongly marked effect of deposition. Of all the materials available, calcium oxide proved to be the best that could be used to adsorb ruthenium.

1. 서 론

고준위 방사성 폐기액은 취급, 수송 및 저장상의 안정성을 높이기 위하여 안정된 고체로 전환시킬 필요성이 있다. 방사성 폐기물 고화 처리 공정에는 시멘트 또는 아스팔트 고화 처리 공정, 하소(calcination) 공정, 유리화(vitrification)공정등이 연구 개발되고 있으며, 이들 공정중 방사성 폐기액의 처리 기술상의 문제로 붕규산염(Borosilicate)제조 공정에 의한 유리화 처리 공정이 활발히 연구되고 있는 실정이다.

유리화 공정은 질산 용액인 폐기액에 유리 형태의 첨가제(Silica 와 Borax)를 섞어서 1050°C로 유지되는 스테인레스스틸 용기에 넣고 이 용기에서 폐기액의 증발, 탈질산(denitration) 유리화(vitrification)과정을 차례로 일으키는 공정이다.

이 공정 중에 형성된 Ru-106, Tc-99, I-129 등의 휘발성 핵분열 생성물들은 대기로 방출되기 전에 대기 및 수질의 방사성 오염을 막기위해 여과조작에 의하여 연행먼지(entrained dust)와 함께 여과기에 흡수되도록 되어있다²⁻⁵⁾

많은 연구자들이 휘발성 루테늄 산화물의 거동에 관하여 연구하였는데 Holdoway⁶⁾는 석영용수철(quartz spring)을 장치한 열천칭을 사용하여 루테늄 산화물의 휘발성을 관찰하였고, Campbell 과 Ortner⁷⁾들은 TGA 와 DTA 를 이용하여 루테늄 산화물의 열평형 및 열분해 과정을 고찰하였다. Bell 과 Tagami⁸⁾는 300~1500°C의 온도 범위에서 루테늄 산화물의 증기압에 대한 산소압의 영향을 고찰하였으며, Alcock 과 Hooper¹⁰⁾는 1200~1400°C의 온도 범위에서 산소 분위기 하의 루테늄 휘발성을 온도의 함수로서 나타내었고, Schäfer, Tebben 및 Gerhardt¹¹⁻¹²⁾들은 루테늄 기상 산화물의 존재를 연구하였다. 또한 May 와 Newby¹³⁾는 모의 폐액을 사용하여 루테늄의 휘발성을 조사하였다.

한편 Anderson 과 Rhode^{14, 15)}들은 여재(filter media)로서 실리카 겔을 사용하며 액상의 루테늄 화합물로부터 휘발된 루테늄 산화물을 흡착 처리하였다. 또한 Maas 와 Longo^{16, 17)}들은 루테늄과 알칼리토금속 탄산염(alkaline earth metal carbonates)을 화학반응시켜 열역학적으로 안정된 루테늄 화합물을 찾고자 하였다.

본 연구에서는 온도 및 산소분압의 변화에 따른 루테늄 산화물의 휘발 속도를 고찰하고, 휘발된 루테늄 기상 산화물이 실리카겔을 비롯한 여러가지 여체에 대한 흡착 효율을 측정 비교하였다.

2. 시료제법 및 실험방법

2-1. 시료 제법

본 연구에 사용된 이산화루테늄 시료는 다음의 두가지 방법에 의해서 제조 되었다.

(1) 삼염화루테늄(Kerck 製 99.99%)은 600°C의 산소 기류 속에서 4시간 동안 산화시켜서 얻은 무정형의 흑색 물질을 900°C로 유지시킨 가열로에 옮겨 5시간 동안 가열한 후 서냉한 결과 흑정색의 RuO₂가 생성되었다.

(2) 순수한 금속 루테늄(Ventron corporation 製 99.99%)을 산소기류 속에서 1000°C 까지 가열하여 역시 흑정색의 RuO₂를 얻었다.

위의 두 방법내 의해서 얻어진 산화물들은 X-ray 회절분석과 TGA 분석 결과 순수한 RuO₂가 생성되었음을 알 수 있었다. Fig. 1은 RuO₂의 X-ray 회절곡선이다.

2.2 루테늄 산화물의 휘발속도 측정

루테늄 산화물의 휘발성은 TGA(Thermogravimetric Analysis)와 DTA(Differential Thermal Analysis)가 함께 장치되어 있는 TRDA₃-H 모델(Chyo balance corporation)의 분석기를 사용하여 연구하였다.

실험은 Pt-Rh 열시에 분말시료 100mg을 가볍게 다

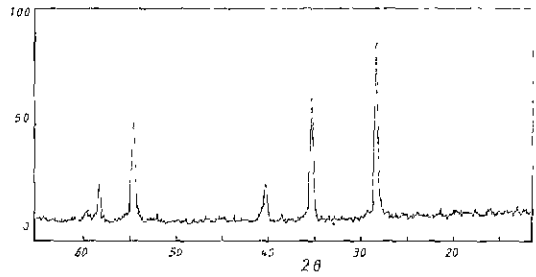


Fig. 1 X-ray diffraction pattern of ruthenium dioxide (Cu/Ni Kα radiation, 30KV, 15mA)

지넣어 분말시료가 평면층(Smooth bed)을 형성하도록 하였으며, 기준물질로는 α-Al₂O₃ 100mg을 사용하였다. 승온속도는 200°C/min로 유지시켰으며, 산소기류가 500cc/min의 유속으로 시료를 지나가도록 하였다.

2-3 루테늄 산화물의 석출효율 측정 기상의 루테늄 산화물의 濕氣에 의한 석출 효율을 측정하기 위하여 Fig. 2와 같은 장치를 사용하였다. 산소의 유속은 needle valve로 조정하고 rotameter로 측정하였다. 기체에 함유된 수분을 제거하기 위하여 실리카 겔과 지올라이트 등의 흡습제를 사용하였다.

열이 가해지는 모든 관은 스테인레스강관을 사용하였다. 기체를 예열시키기 위하여 baffle이 달린 예열기를 설치하였고 여기서 예열된 산소는 1050°C로 유지시킨 루테늄 산화물의 증기 발생기로 들어가 RuO₂와 반응하도록 하였다. 이 실험에서 기체의 유속은 240cc/

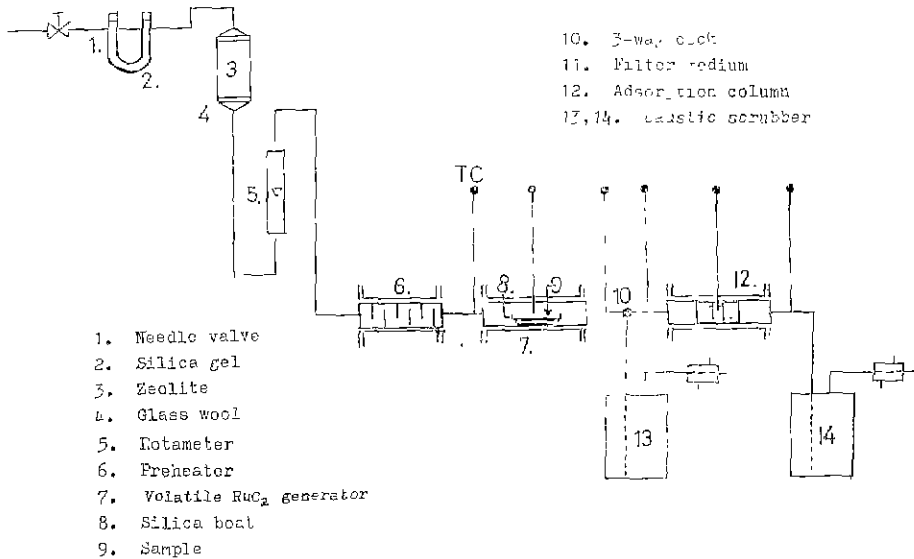


Fig. 2. Schematic diagram of experimental apparatus of deposition

min로 일정하게 하였다. 네 실험 당 100mg 썩의 시료를 Silica boat 에 담아서 루테늄 산화물 증기 발생기에 넣고 산소와 반응시킨 다음 흡착관을 지나도록 하였다. 루테늄 산화물 증기 발생기와 흡착관은 내경 2.2cm, 길이 30cm 인 스테인레스 스틸 관으로 하였는데 시료와 흡착제의 교환을 위하여 관의 양쪽 끝이 분리될 수 있도록 하였다. 흡착관의 양쪽에는 caustic scrubber 를 장치하여 흡착관으로 들어가는 루테늄 산화물의 질량속도와 흡착관으로부터 나오는 루테늄 산화물의 질량속도를 측정하였다. 증기 발생기와 흡착관 사이에 3 방코크를 설치하여 휘발될 루테늄 산화물의 통과 경로를 바꿀 수 있도록 하였다. 흡착 시간은 4 시간으로 하였으며 각 caustic scrubber 에는 3N-NaOH 와 5% NaOCl 의 혼합물 150ml 썩을 넣었다.

분석은 형광 X선 (X-ray fluorescence) 분석과 비색 분석¹⁸⁻²⁰⁾을 병행하였는데 Fig. 3 은 산산화 루테늄나트륨 (sodium perruthenate, NaRuO₄) 의 질량선을 표시한 것이다. 루테늄의 비색 분석은 다음과 같이 행하였다.

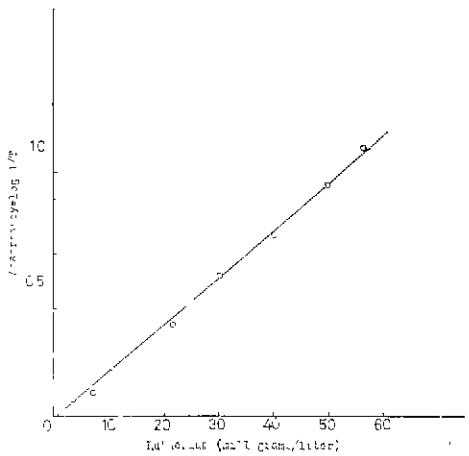


Fig. 3. Calibration curve of Ru*7

sodium bismuthate-dilute sulfuric acid 매체로 부터 루테늄을 휘발시켜 sodium hydroxide-sodium hypochlorite) 혼합 용액 속에서 환원시켰다. 여기서 옅은 yellow orange 색의 sodium perruthenate 용액을 정확한 부피까지 물계한 다음 용액의 농도를 Spectronic-20 비색계에서 측정하였다. 흡수도는 reagent blank 에 대하여 385m μ 에서 측정하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3-1 루테늄산화물의 휘발속도

루테늄의 거동을 알아보기 위하여 유속 200cc/min로 산소를 통과시키면서 상온에서 1300°C 까지의 순수한 루테늄금속의 무게 변화를 관찰하였다.

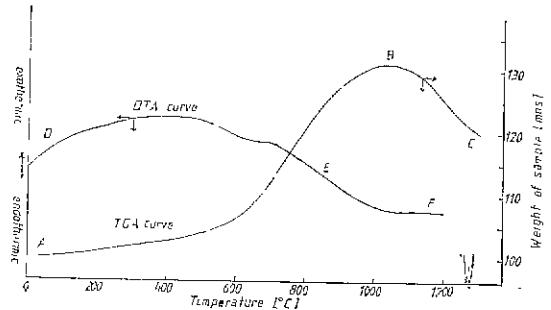
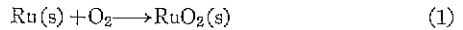


Fig. 4. TGA and DTA curve of Ru metal

Fig. 4는 TGA 에서 나타난 온도에 따른 금속루테늄 분말의 무게 증감 곡선과 DTA 곡선이다. 이 TGA 곡선에서의 AB 부분의 증가된 무게와 반응



와 양론적 계산이 일치되는 점으로 보아 금속 루테늄의 산화 반응이 (1) 식으로 됨을 알 수 있었다. 또한 DTA 곡선의 DE 부분으로 미루어 (1) 식의 산화 반응이 발열반응임을 알 수 있었다. Bell 과 Tagami⁶⁾에 의하면 이 반응의 표준 생성열은 약 -77.2kcal/mole 이다. Fig. 4 에서의 BC 부분은 RuO₂ 가 다시 산화되어 기상의 루테늄 산화물로 휘발됨을 나타낸다.

Bell 과 Tagami 에 의하면 EF 에 해당하다 휘발 반응

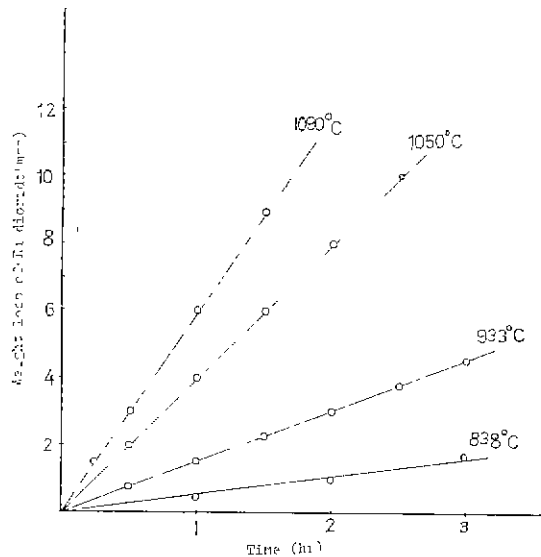


Fig. 5. Weight loss of ruthenium dioxide in oxygen

의 표준 반응열은 약 -18.0 kcal/mole 이다. 휘발된 기상산화물의 존재를 압하기 위해 일정한 온도($800 \sim 1100^\circ\text{C}$)에서의 이산화루테늄의 무게감소 속도를 측정하여 Fig. 5에 그렸다.

이 등은 TGA 곡선을 분석한 결과 RuO_2 의 휘발 속도는 각 온도에서 시간에 대해 1차적으로 빈하였다. Fig. 6은 온도의 변화에 따른 루테늄 산화물의 단위 시간당 휘발된 몰 수를 그린 것이다. 휘발속도는 온도의 증가에 따라 지수적으로 증가함을 알 수 있다. Bell과 Tagami^{12,13}의 평형조건 즉, 연구된 온도범위와 산소압력에서 이산화루테늄이 안정된 응축상이어야 고체와 증기간의 평형이 존재한다는 조건이 본 실험에서도 적용되었으므로 그들이 조사한 증기압 데이터와 비교한 결과 서로 잘 맞았다.

일정한 온도 1050°C 에서 아르곤과 산소의 총유속(total gas flow rate)을 500 cc/min 로 유지시키고, 산소의 분압을 변화시키면서 이산화루테늄의 휘발속도를 측정할 결과 휘발속도는 산소분압의 제곱근에 비례하

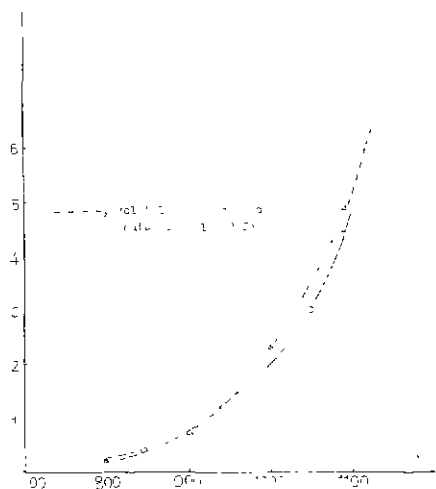
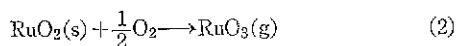


Fig. 6. Rate of volatilization of Ru oxides in oxygen

였다. (Fig. 7 참조)

따라서 다음과 같은 반응식



이 성립함을 알 수 있다. 루테늄 산화물에 대한 증기압을 고찰한 여러 문헌^{8,9,11}에 의하면 기상에서 RuO_3 와 RuO_4 가 공존한다. 그리므로 (2)식과 같은 휘발이

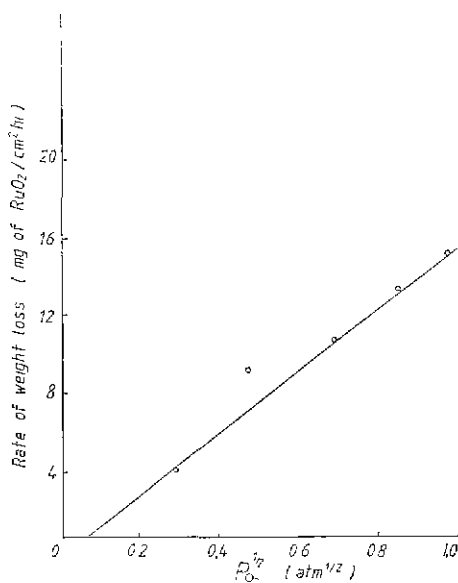
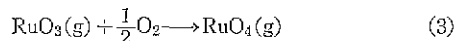
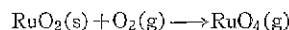


Fig. 7. Rate of volatilization of Ruthenium oxide as a function of oxygen partial pressure at 1050°C

일어난 후에 기상에서 반응



가 일어날 수도 있으며 또한 다음과 같은 고상반응도 일어날 수 있다.



3-2 루테늄 산화물의 석출효율

휘발된 루테늄 산화물의 온도와 기체의 유속변화에 따른 석출효율을 생각하였고, 7종류의 각기 다른 여체에 대한 흡착량을 비교 검토하였다.

흡착층의 두께는 40 mm 로 하였으며, 기체의 유속은 240 cc/min , 흡착시간은 4시간으로 하였다. 여체로 사용된 물질들은 사용하기 전 10 ton 의 압력으로 압착성형하여 700°C 에서 열 처리한 후 분쇄시켜 사용하였다.

먼저 흡착관에서의 온도변화에 따른 흡착효과를 고찰하였다. 여체로서 실리카겔을 사용하고 흡착관의 온도를 500°C 로 부터 800°C 사이에서 변화시키면서 흡착된 루테늄의 양을 조사하였다.

그 결과 Table. 1에서 알 수 있듯이 650°C 정도에서 가장 많은 양의 루테늄이 석출하였다.

기체의 유속변화에 따른 루테늄 기상산화물의 흡착효과를 고찰하기 위하여 기체의 유속을 $80 \sim 1000 \text{ cc/min}$

Table 1. Ru adsorption capacity of silica gel at various temperature

Temperature (°C)	Ru adsorption capacity (mg Ru/cm ³)
500	0.21
600	0.59
650	0.65
700	0.51
800	0.43

Table 2. Ru adsorption capacity of silica gel at various gas flow rate

Gas flow rate (cc/min)	Ru adsorption capacity (mg Ru/cm ³)
80	0.63
160	0.62
240	0.65
480	0.57
10000	0.23

Table 3. Adsorption efficiency of various filter media for volatile Ruoxides (volatilized at 1050°C)

filter medium	mesh	apparent vol. of adsorbent (cm ³)	depth of adsorbent bed (cm)	temp. of adsorp. col. (°C)	Ru adsorbed by bed (mg)	bed capacity (mg Ru/cm ³)	efficien
silica gel	6-16	16.6	4	650	10.8	0.65	0.67
activated alumina	8-14	16.6	4	650	11.2	0.68	0.70
calcium oxide	16-20	16.6	4	750	12	0.72	0.75
strontium carbonate	16-20	16.6	4	750	8.5	0.51	0.53
barium carbonate	16-20	16.6	4	750	11.7	0.70	0.73
chromium oxide	25-40	9.5	2.5	650	5.6	0.34	0.35
nickel oxide	25-40	9.5	2.5	650	5.5	0.33	0.34
silica gel (previously used once)	6-16	16.6	4	650	12.5	0.75	0.78
silica gel (previously used twice)	6-16	16.6	4	650	13.6	0.82	0.85

사이에서 변화시킨 결과 Table. 2에서 알 수 있듯이 80~480cc/min의 유속에서 거의 비슷한 루테튬 흡착능을 나타내었다.

Table. 3은 기체의 유속 240cc/min에서의 여러가지 여재들의 루테튬 산화물 흡착효율을 나타낸 것이다.

Table. 3에서의 효율은 다음 식으로 구하였다.

$$\text{효율 (efficiency)} = \frac{\text{흡착 column에서 석출된 Ru양 (mg)}}{\text{흡착 column으로 들어간 Ru양 (mg)}}$$

주어진 조건 하에서 실리카 겔과 환성 알루미늄은 각각 0.65(mgRu/cm³), 0.68(mgRu/cm³)의 흡착능을 나

타내었다. 실리카 겔의 단위 부피당 흡착된 루테튬의 양은 실리카 겔의 반복 사용된 횟수에 따라 증가하였다. 이런 현상은 실리카 겔에 미리 석출된 루테튬 산화물 즉 RuO₂가 기상의 RuO₃ 또는 RuO₄의 분해 석출에 촉매적인 역할을 하기 때문이다¹⁵⁾. 사용된 여재중 CaO가 가장 좋은 효율을 나타내었다. 루테튬 산화물이 흡착된 산화칼슘의 X-선 회절분석 결과 루테튬 산화물과 산화칼슘은 서로 반응하여 새로운 생성물인 삼산화루테튬칼슘(calcium ruthenate)로 생성됨을 알 수 있었다.

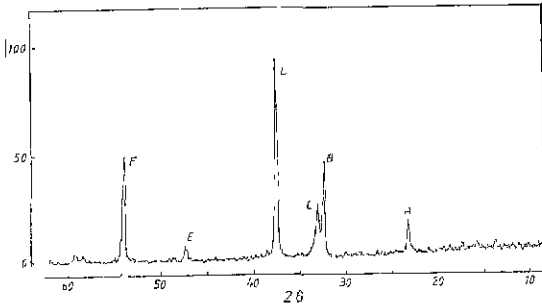


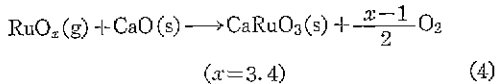
Fig. 8. X-ray diffraction pattern of calcium ruthenate (Cu/Ni K α radiation, 30KV, 15mA)

Table 4. X-ray diffraction patterns of calcium oxide adsorbed ruthenium oxides (Cu/NiK α radiation, 35KV, 15mA)

2 θ	d \AA	I/I ₁	peak
23.1°	3.85	19.1	A
32.3°	2.77	49.7	B
33°	2.71	28	C
37.5°	2.398	100	D
47.4°	1.92	7.6	E
53.9°	1.70	52.4	F

Table. 4 와 Fig. 8 은 루테늄산화물이 흡착된 산화칼슘의 X-선 회절분석표와 회절곡선이다.

peak D 는 산화칼슘(calcium oxide)의 존재를 나타내며, peak A, C, E 는 삼산화루테늄칼슘 존재를 나타낸다. 또한 peak B 와 F 는 산화칼슘과 삼산화루테늄칼슘의 peak 가 중첩되었음을 나타낸다. 따라서 산화칼슘을 여재로 사용하였을 경우의 루테늄흡착기구는 다음과 같은 반응식으로 진행됨을 알 수 있다.



그리고 방사성 폐기를 처리시 휘발된 루테늄의 여재로서 산화칼슘을 사용할 경우 루테늄은 산화칼슘과 안정된 화합물인 삼산화루테늄칼슘을 형성함으로써 폐기물의 저장 및 취급처리시 매우 용이할 것으로 사료된다. 그러나 삼산화루테늄칼슘의 물리, 화학적 안정성의 여부는 좀 더 연구되어야 할 과제이다.

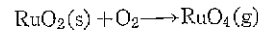
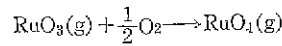
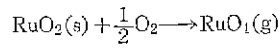
그러므로 루테늄 산화물의 석출 기구는 두가지로 생각할 수 있다. 하나는 미리 석출된 RuO₂의 촉매 역할에 의한 RuO₃, RuO₄의 자기 환원 반응이고, 다른 하나는 산화칼슘과 같이 루테늄 산화물과 화학반응을 일

으켜 안정된 화합물로 석출되는 경우이다.

이밖에 Cr-oxide 와 Ni-oxide 가 여재로서 사용되었으나 이들은 루테늄 산화물에 대한 흡착 효율이 좋지 못하였다.

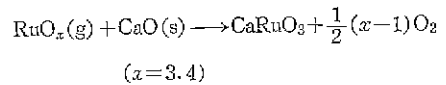
4. 결 론

- 1) 산소기류 속에서 RuO₂의 휘발속도는 일정 온도에서 시간에 대해 1차적으로 변화하였고, 온도의 증가에 따라 지수적으로 증가하였다.
- 2) 1050°C 에서 산소의 분압을 변화시킨 결과 RuO₂의 휘발 속도는 산소 분압의 제곱근에 비례하였다. RuO₂의 휘발반응은



로 생각되었다.

- 3) 기상의 루테늄산화물은 650°C 정도에서 석출효과가 제일 컸으며 유속의 변화에는 거의 민감한 반응을 나타내지 않았다.
- 4) 사용된 여재 중 산화칼슘이 휘발성 루테늄산화물의 흡착 효율이 가장 좋았으며 그 반응식은 다음과 같이 생각된다.



REFERENCES

1. A. Prabhu, G.L. Fuller and R.W. Vest, "Solubility of RuO₂ in a Pb Borosilicate glass," *J. Amer. Cer. Soc.*, **57**, 408(1974).
2. S. J. Rimshaw, F.N. Case and J. A. Tompkins, "Volatility of ruthenium-106, Technetium-99, and Iodine-129, and the evolution of nitrogen oxide compounds during the calcination of high-level radioactive nitric acid waste", ORNL-5562(1980).
3. Merle K. Harmon, "Removal of fission products from feeds," TID-7534(1957).
4. A. A. Siczek, and M. J. Steindler, "The chemistry of ruthenium and zirconium in the purex solvent extraction process," *Atomic Energy Review* **164**, 575(1978).
5. J.R. Grover, W.H. Hardwick, R. Gayler, and M.H. Delve, "The FINGAL process", AERE-R

- 5188(1966).
6. M. J. Holdoway, "The volatilisation and deposition of ruthenium dioxide in relation to the FING AL process", AERE-R 6418(1971).
 7. P. F. Campbell, M. H. Oitner and C. J. Anderson, "Differential thermal analysis and thermogravimetric analysis of fission product oxides and nitrates at 1500°C", *Anal. Chem.*, **33**, 58(1961).
 8. W. E. Bell and M. J. Tagami, "High-temperature chemistry of the ruthenium-oxygen system", *J. Phy. Chem.*, **67**, 2432 (1963).
 9. W. E. Bell, U. Merten and M. J. Tagami, "The palladium-chlorine system at high temperature", *J. Phys. Chem.*, **65**, 510(1961).
 10. C. B. Alcock and G. W. Hooper, "Thermodynamics of gaseous oxides of the platinum group metals", *Proc. Roy. Soc.*, **A254**, 551 (1960).
 11. H. Schafer, A. Tebben and W. Gerhardt, "Gaseous ruthenium oxides at high temperature", *Z. Anorg. Anew. Chem.*, **73**, 27(1961).
 12. H. Schafer, G. Schneiderei and W. Gerhardt, "Chemistry of platinum metals, RuO₂; chemical transport, properties and thermal decomposition", *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **319**, 327(1963).
 13. C. E. May, B. J. Newby K. L. Rhode, and B. D. Withers, "Fission product ruthenium volatility in a high temperature process", IDO-14439(1958).
 14. D. A. Anderson and D. W. Rhode, "Capacity test data for the adsorption of volatile ruthenium on silica gel", IDO-14510.
 15. D. A. Hanson, B. J. Newby and K. L. Rhode, "The adsorption of ruthenium from nitric acid-air mixtures", IDO-14458.
 16. E. T. Maas and J. M. Longo, "Confinement of volatilized ruthenium oxides", *Plenum. Press*, **1**, 487 (1979).
 17. E. T. Maas and J. M. Longo, "Confinement of ruthenium oxide volatilized during nuclear fuels reprocessing", *Nuclear Technology*, **47**, 451(1980).
 18. E. D. Marshall and R. R. Rickard, "Spectrophotometric determination of ruthenium", *Anal. Chem.*, **22**, 795(1950).
 19. C. V. Banks and J. W. O'Laughlin, "Spectrophotometric determination of ruthenium with 1,10-phenanthroline", *Anal. Chem.*, **29**, 1412(1957).
 20. R. P. Larsen and L. E. Ross, "Spectrophotometric determination of ruthenium", *Anal. Chem.*, **31**, 176(1969).