

석탄회필터의 세슘화합물별 포집 특성 분석  
Trapping Characteristics for Different Cesium Compound  
by Fly Ash Filter

신진명, 박장진, 김종호, 양명승, 전관식, 박현수

한국원자력연구소  
대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

석탄회필터를 이용하여 산화 및 환원분위기(Ar/4% H<sub>2</sub>)하 세슘화합물에 따른 포집특성 및 최저반응온도를 XRD로 분석하였다. 또한 석탄회필터에 포집된 세슘의 고온안정성을 TGA(Thermo-Gravimetric Analyzer)로 분석하였다. 산화 및 환원분위기하 석탄회필터로 규산세슘, 요요드화세슘, 수산화세슘으로 부터 휘발한 기체상 세슘화합물을 포집실험한 결과 반응생성물이 pollucite(CsAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>) 및 Cs-nepheline(CsAlSiO<sub>4</sub>)임을 확인하였다. 산화 및 환원분위기하 석탄회필터와 기체상 세슘화합물의 최저 반응온도는 600℃ 이었다.

Abstract

Trapping characteristics and minimum reaction temperature for different cesium compound by fly ash filter were analyzed by XRD under the air and hydrogen(Ar/4% H<sub>2</sub>) atmospheres. Also, Thermal stability of cesium trapped on a fly ash filter was analyzed by TGA(Thermo-Gravimetric Analyzer). The trapping results of gaseous cesium volatilized from cesium silicate, CsI and CsOH by fly ash filters indicated that pollucite(CsAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>) and Cs-nepheline(CsAlSiO<sub>4</sub>) were formed under the air and hydrogen atmospheres. The minimum reaction temperature of fly ash filter with gaseous cesium was at 600℃ under the air and hydrogen atmospheres.

1. 서론

세슘의 고정화재료인 cesium aluminosilicates로는 CsAlSiO<sub>4</sub><sup>1)</sup>, CsAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>(pollucite)<sup>2)</sup>, CsAlSi<sub>5</sub>O<sub>12</sub><sup>3)</sup> 등이 있다. 지금까지의 연구결과에 의하면 이들 세가지 화합물들 중 pollucite가 가장 열역학적으로 안정하며 내침출성이 크므로 세슘의 고정화물질로 추천되

고 있다<sup>4)</sup>. 최근 박<sup>5-7)</sup> 등은 세슘의 고정화재료인 cesium aluminosilicates상의 원료물질로서 석탄회의 이용 가능성을 제안하여 이의 산화 및 환원분위기에서의 포집특성 및 석탄회에 포집된 세슘의 적정 포집능을 결정하였고 또한 석탄회에 포집된 세슘의 고온 안정성에 관한 연구도 수행하였다. DUPIC 핵연료제조공정중 OREOX 및 소결공정중에 발생이 예상되는 세슘화합물으로는  $Cs_2O$ ,  $CsI$ ,  $Cs$ ,  $CsOH$  등이 있다<sup>8)</sup>. 따라서 석탄회가 DUPIC 핵연료제조공정 배기체 처리장치에 이용되기 위해서는 필터로 제조되어 예상되는 세슘화합물을 포집하여야 하며 또한 열적으로 안정한 형태의 세슘화합물을 형성하여야 한다. 또한 배기체 처리장치의 효율을 극대화 할 수 있도록 가능한 한 세슘포집 장치의 조업온도 등에 관한 자료 생산 및 기체상 세슘을 포집하기 위해서는 약 800°C 정도의 고온에서 장시간 조업이 예상되고 화재 등 사고시를 대비하여 포집한 세슘의 고온안정성에 대한 검토가 필요하다.

따라서 본 연구에서는 산화 및 환원분위기하 two-zone 관형로에서 세슘화합물 및 포집온도 변화에 따른 석탄회필터의 포집특성 및 최저 반응온도를 X-선 회절분석기(X-ray diffractometry Analyzer, 이하 XRD라 칭함)를 사용하여 분석하였다. 또한 산화 및 환원분위기하 석탄회필터에 포집된 반응물의 고온안정성을 열분석기(Thermo-Gravimetric Analyzer, 이하 TGA라 칭함)를 사용하여 분석하였다.

## 2. 실험방법

석탄회필터는 석탄회와 결합제를 균질하게 혼합하여 silp 용액을 만든 후 이를 폴리우레탄스폰지에 함침시킨 후 여분의 silp 용액의 제거, 건조 및 소결과정을 거쳐 제조하였다. 본 실험에 이용한 석탄회필터의 내경은 47 mm, 두께는 8 mm 이었고 무게는 12.4g 부터 15.7 g 범위로서 평균무게는 14.1 g 이었다. 또한 필터의 색깔은 갈색이었다.

석탄회 세라믹기포필터(ceramic foam filter)를 이용하여 세슘화합물 및 포집온도 변화에 따른 석탄회필터의 세슘 포집실험은  $CsI$ ,  $CsOH$ , cesium silicate glass를 사용하여 직경 5cm의 two-zone 관형가열로(Fig. 1)에서 유속 5cm/sec, 포집온도를 500°C 부터 1000°C 범위로 변화시켜 각기 12시간 유지하여 세슘 포집실험을 수행하였다. 세슘 포집 후 세라믹기포필터를 XRD(Siemens사 D-5000)로 분석하였고 사용된 X선은  $Cu K\alpha$  선이며, 주사속도는  $2^\circ /min$  이고,  $2\theta$  값이  $15^\circ$  에서  $60^\circ$  범위에서 측정하였다. Cesium silicate glass는  $Cs_2SiO_3(Cs_2O \cdot SiO_2)$ 유리조성이 되도록  $CsNO_3$ 와  $SiO_2$ 를 정량적으로 계산하여 무게를 잰 후 이를 혼합하여 1100°C에서 30분간 반응 및 냉각한 후 이를 분말화하여 이용하였다.

석탄회필터에 포집된 세슘의 고온 안정성 분석을 위하여 900°C 환원분위기하  $CsI$  로

부터 휘발된 세슘화합물을 포집한 석탄회필터를 TGA(Setaram사 TG-DTA)에서 10°C/min의 가열속도로 1200°C 까지 가열시킨 후 6시간 동안 유지시켰으며 공기유량은 분당 10cc가 되도록 하였다. 또한 세슘화합물은 흡습성이 크므로 열분석 시료를 항습기에 보관하여 실험에 이용하였다. 무게감량 계산시 열분석기의 부유효과를 보정하였다. 세슘 포집량은 석탄회와 CsI를 가열 휘발시켜 반응시킨 생성물에 대하여 석탄회 단위그램당 석탄회에 포집된 세슘화합물(cesium compound)의 무게증가분으로 표기하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 분위기 및 온도변화에 따른 석탄회필터의 외관 관찰

기체상 세슘의 공급원으로 cesium silicate glass와 반응시킨 석탄회필터의 외관은 산화분위기의 경우 온도가 증가할수록 갈색에서 암갈색으로 변화였고, 환원분위기의 경우는 온도가 증가할수록 회색에서 검정색으로 변화였다. CsI와 반응시킨 석탄회필터의 외관은 산화분위기의 경우 온도가 증가할수록 갈색에서 암갈색으로 변화였고, 환원분위기의 경우는 온도가 증가할수록 회색에서 검정색으로 변화였다. 또한 CsOH와 반응시킨 석탄회필터의 외관은 산화분위기의 경우 온도가 증가할수록 갈색에서 암갈색으로 변화였고, 환원분위기의 경우는 온도가 증가할수록 회색에서 암청색으로 변화였다.

#### 3.2 세슘화합물 및 포집온도 변화에 따른 상변화

Table 1은 세슘화합물 및 포집온도 변화에 따른 석탄회필터의 상분석 결과를 나타낸 것이다. Table 1에 나타난 것 처럼 cesium silicate로 부터 휘발된 세슘화합물을 포집한 석탄회필터는 산화 및 환원분위하 600°C 이상에서 모두 pollucite( $CsAlSi_2O_6$ )를 형성하였다. 따라서 석탄회필터가 규산세슘으로 부터 휘발된 세슘화합물을 안정한 화합물인 pollucite( $CsAlSi_2O_6$ ) 형태로 포집할 수 있음을 확인할 수 있었다. CsI 로부터 휘발된 세슘화합물을 포집한 석탄회필터는 산화 및 환원분위기하 600°C 이상에서 모두 pollucite( $CsAlSi_2O_6$ )를 형성하였다. 따라서 석탄회필터가 CsI 로부터 휘발된 세슘화합물을 pollucite( $CsAlSi_2O_6$ )형태로 포집할 수 있음을 확인할 수 있었다. Fig. 2에 대표적으로 산화분위기하 900°C에서 CsI 로부터 휘발된 세슘화합물과 반응시킨 석탄회필터의 XRD 결과를 나타내었다. 이는 박등<sup>5)</sup>이 석탄회 분말과 CsI분말을 혼합하여 제조한 반응생성물의 결과와 일치하였다. 또한 CsOH 로부터 휘발된 세슘화합물을 포집한 석탄회필터의 경우는 산화 및 환원분위기하 600°C 부터 700°C 범위에서는 pollucite( $CsAlSi_2O_6$ ) 그리고 산화 및 환원분위기하 800°C 부터 1000°C 범위에서는 Cs-nepheline( $CsAlSiO_4$ )과 pollucite( $CsAlSi_2O_6$ )를 형성하였다. Fig. 3에 대표적으로 환원분위기하

900°C에서 CsOH로 부터 휘발된 세슘화합물과 반응시킨 석탄회필터의 XRD 결과를 나타내었다. Table 1에서 보는 바와 같이 800°C 부터 1000°C 까지 pollucite( $CsAlSi_2O_6$ )상 뿐만 아니라 Cs-nepheline( $CsAlSiO_4$ )을 형성한 이유는 석탄회필터의 세슘포집량(Cesium loading quantity)이 적정량 이상으로 증가되었기 때문인 것으로 판단된다. 따라서 석탄회필터를 이용하여 기체상세슘을 포집시 포집량을 적절히 조절하여야 될 것으로 판단된다.

### 3.3 세슘화합물에 따른 고온 안정성

Fig. 4는 환원분위기하에서 CsI로 부터 휘발된 세슘화합물과 반응시킨 석탄회필터의 고온안정성을 TGA로 분석한 결과이다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 세슘포집량이 0.12 (g- $Cs_2O$ /g-fly ash)인 석탄회필터의 세슘 휘발에 의한 무게감소가 거의 나타나지 않았다. 이는 석탄회필터가 열적으로 안정한 pollucite( $CsAlSi_2O_6$ )상을 형성하였기 때문인 것으로 판단된다. 이는 박등<sup>7)</sup>이 석탄회분말로 기체상세슘을 포집한 석탄회포집재의 고온 안정성 결과와 일치하였다.

## 4. 결론

- 1) 산화 및 환원분위기하 석탄회필터로 규산세슘, 요요드화세슘, 수산화세슘으로 부터 휘발된 기체상 세슘화합물을 포집실험한 결과 반응생성물이 pollucite( $CsAlSi_2O_6$ ) 및 Cs-nepheline ( $CsAlSiO_4$ )임을 확인하였다.
- 2) 석탄회필터와 규산세슘, 요요드화세슘, 수산화세슘으로 부터 휘발된 세슘화합물의 최저반응온도는 600°C이었다.
- 3) 산화분위기하에서 규산세슘 및 요요드화세슘으로 부터 휘발된 세슘화합물이 반응한 석탄회필터의 고온안정성을 TGA로 분석한 결과 세슘 휘발에 의한 무게감소가 거의 나타나지 않았다. 이는 석탄회 필터가 열적으로 안정한 pollucite( $CsAlSi_2O_6$ )상을 형성하였기 때문인 것으로 판단된다.

## 감사의 글

본 연구는 과학기술부의 원자력 연구개발 사업의 일환으로 수행되었습니다.

## 참고 문헌

1. Gallagher, S. A., McCarty, G. J. and Smith, D. K. : Preparation and X-ray Charaterization 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. 박장진, 전관식, 신진명, 김연구, 박현수 : 기체상 세슘의 포집재로서 석탄회의 활용에 관한 연구(I) - 열분석기를 이용한 세슘의 포집특성 분석, 한국폐기물학회지, Vol. 13, No. 5, pp. 637-643(1996).
6. 박장진, 전관식, 신진명, 조영현, 박현수 : 석탄회 세슘포집재의 고온안정성 분석, 한국 원자력학회 '96 추계학술발표회 논문집(1996)
7. J.J. Park, K.S. Chun, J.M. Shin, J.H. Kim and H.S. Park : Thermal stability of cesium trapped on a fly ash, *Proc. Int. Conf. on Future Nuclear Systems, GLOBAL 97, Yokohama, Japan*(1997)
8. 박장진 : 경·중수로 핵연료주기기술(DUPIC)의 세슘포집기술개발에 관한 해외파견보고서, KAERI/OT-273/95 (1995)

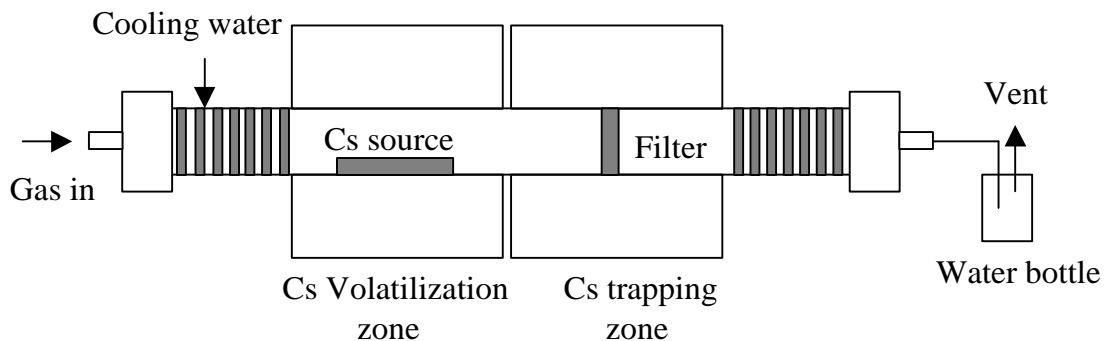


Fig.1. Schematic diagram of the experimental apparatus for trapping Cs

Table 1. Phase analysis results of fly ash reaction product with gaseous cesium volatilized from various cesium compound at different reaction temperature

	Cesium silicate glass		CsI		CsOH	
	Oxidation	Reduction	Oxidation	Reduction	Oxidation	Reduction
500 °C	crystalobalite quartz mullite	Cristobalite quartz mullite	Cristobalite quartz mullite	Cristobalite quartz mullite	Cristobalite quartz mullite	Cristobalite quartz mullite
600 °C	pollucite crystalobalite quartz mullite	pollucite crystalobalite quartz mullite	pollucite crystalobalite quartz mullite	pollucite crystalobalite quartz mullite	pollucite crystalobalite quartz mullite	pollucite crystalobalite quartz mullite
700 °C	pollucite crystalobalite quartz mullite	pollucite crystalobalite quartz mullite	pollucite crystalobalite quartz mullite	pollucite crystalobalite quartz mullite	pollucite crystalobalite quartz mullite	pollucite crystalobalite quartz mullite
800 °C	pollucite crystalobalite quartz mullite	pollucite crystalobalite quartz mullite	pollucite crystalobalite quartz mullite	pollucite crystalobalite quartz mullite	pollucite crystalobalite Cs-nepheline quartz mullite	pollucite crystalobalite quartz mullite Cs-nepheline
900 °C	pollucite crystalobalite quartz mullite	pollucite crystalobalite quartz mullite	pollucite crystalobalite quartz mullite	pollucite crystalobalite quartz mullite	pollucite Cs-nepheline crystalobalite quartz mullite	pollucite Cs-nepheline crystalobalite quartz mullite
1000 °C	pollucite crystalobalite quartz mullite	pollucite crystalobalite quartz mullite	pollucite crystalobalite quartz mullite	pollucite crystalobalite quartz mullite	pollucite Cs-nepheline crystalobalite quartz mullite	pollucite Cs-nepheline crystalobalite quartz mullite

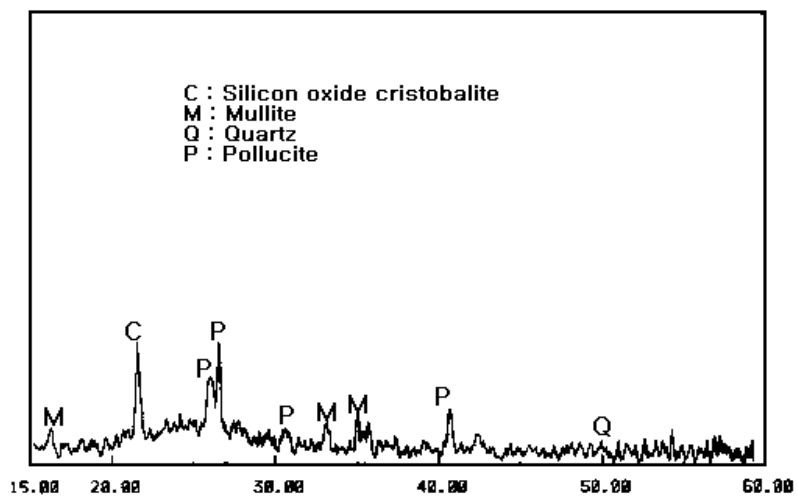


Fig. 2. X-ray diffraction pattern of reaction product for fly ash filter with gaseous cesium volatilized from CsI under the air atmosphere at 900°C.

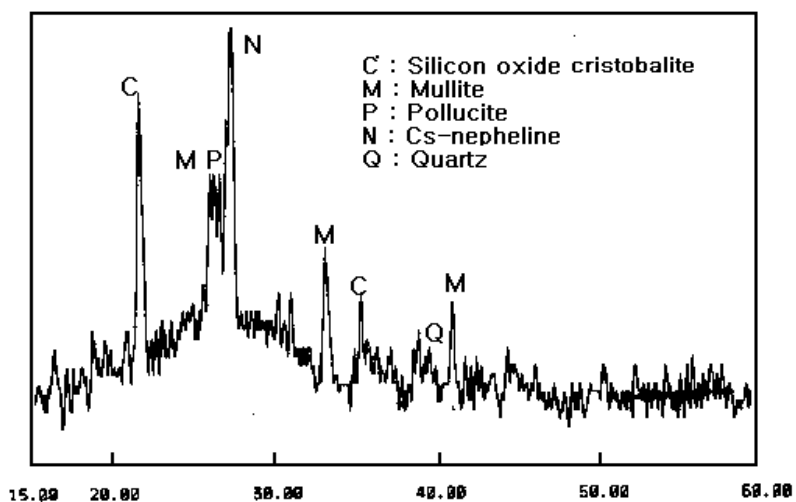


Fig. 3. X-ray diffraction pattern of reaction product for fly ash filter with gaseous cesium volatilized from CsOH under the hydrogen atmosphere at 900°C.

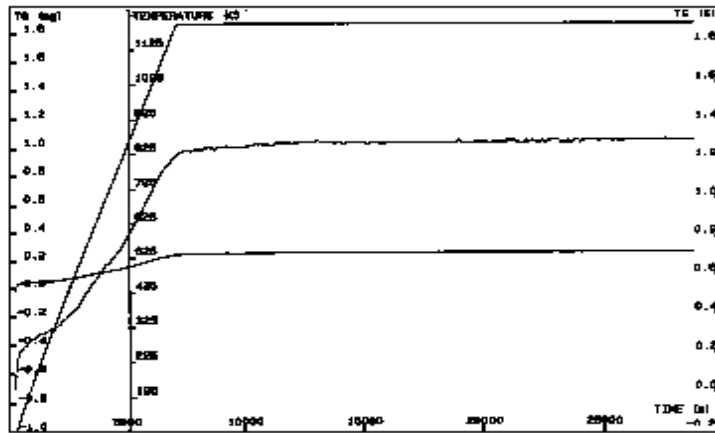


Fig. 4. TGA curve of reaction product for fly ash filter with gaseous cesium volatilized from CsI, which is hold at 1200°C for 6 hours.



## 요 약

석탄회필터를 이용하여 산화 및 환원분위기(Ar/4% H<sub>2</sub>)하 세슘화합물에 따른 포집특성 및 최저반응온도를 XRD로 분석하였다. 또한 석탄회필터에 포집된 세슘의 고온안정성을 TGA (Thermo-Gravimetric Analyzer)로 분석하였다. 산화 및 환원분위기하 석탄회필터로 규산세슘, 요요드화세슘, 수산화세슘으로부터 휘발한 기체상 세슘화합물을 포집실험한 결과 반응생성물이 pollucite (CsAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>) 및 Cs-nepheline (CsAlSiO<sub>4</sub>)임을 확인하였다. 산화 및 환원분위기하 기체상세슘을 포집하기 위한 최저반응온도는 600℃이었다.