

'98 추계학술발표회 논문집  
한국원자력학회

## 이트리아 필터를 이용한 기체상 루테늄산화물의 포집에 관한 연구

### Trapping Characteristics of Gaseous Ruthenium Oxides by Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Filter

나용식, 박장진, 신진명, 양명승, 김종호, 박상준

한국원자력연구소  
대전광역시 유성구 덕진동 150  
\*경원대학교 화학공학과  
경기도 성남시 수정구 복정동 산65

#### 요약

기체상 루테늄화합물의 발생영역과 포집영역으로 구성된 두 영역(two zone)의 전기로를 사용하여 공기분위기에서 이트리아 세라믹기포필터(Ceramic foam filter)에 포집된 루테늄산화물(RuO<sub>2</sub>)의 거동특성을 X-선회절분석(X-ray Diffraction Analysis) 및 XRF(X-ray Fluorescence)등으로 분석하였다. 한편, 공기분위기에서 이트리아 필터에 포집된 루테늄은 900°C 이상에서 Pyrochlores의 구조를 갖는 Y<sub>2</sub>Ru<sub>2</sub>O<sub>7</sub>로 나타났다. 포집온도 1200°C에서 2 ~ 10cm/sec의 유속 변화에 따른 이트리아 필터의 루테늄 포집 특성을 XRF로 분석한 결과, 유속이 증가할수록 필터의 전면과 후면에서의 Ru 포집농도는 각각 선형적으로 감소하였으며 필터 후면의 Ru농도는 전면의 약 30 ~ 45% 정도였다.

#### Abstract

The behavior characteristics of vapor phase ruthenium oxides trapped on yttria ceramic foam filter in the two zone(volitizing and trapping zone) furnace has been studied under air atmosphere by using XRD(X-Ray Diffraction) and XRF(X-Ray Fluorescence). Also, ruthenium trapped on yttria filter under air atmosphere was identified as Y<sub>2</sub>Ru<sub>2</sub>O<sub>7</sub> of pyrochlore structure above 900°C. The XRF result of ruthenium trapped on an Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> filter under the condition (trapping temperature;1200°C, gas velocity;2~10cm/sec) showed that concentration of ruthenium on the back and the front of filter decreased linearly with increasing gas velocity, and the back face concentrations of filter were lower than the front face concentrations by about 30~45%.

## 1. 서론

루테튬은 원자로의 핵분열 생성물로서 사용후 핵연료중에 상당한 양이 존재하며 일반적으로 금속침전물(metallic precipitate)의 형태를 갖는 것으로 알려져 있고, 산소 존재하에서 가열하면  $\text{RuO}_2$ 로 쉽게 산화된다. 이러한 루테튬산화물( $\text{RuO}_2$ )을 습식재처리 공정중 사용후 핵연료의 용해 및 분리시에는 고온 산화분위기에 노출되고, 산화 조건에서 용융점이  $25.4^\circ\text{C}$ 의 승화성 물질인 루테튬사산화물( $\text{RuO}_4$ )로 산화되어 휘발된다 [1-7]. 또한 경수로 사용후 핵연료를 건식가공하여 중수로에 재활용하는 DUPIC(Direct Use of Spent PWR fuel in CANDU reactor) 핵연료 제조공정중 산화공정에서도 루테튬금속은 루테튬사산화물로 변하여 휘발할 수 있다. 만약 휘발성 물질인 루테튬이 배기체(off-gas)에 존재할 때는 냉각시 에어로졸로 변하여 배기체 처리설비의 관벽에 검은색 침적물로 침적되어 배기체 처리설비 배관에 막힘을 초래할 수 있고, 배기체 처리설비 성능에 영향을 미치게 되므로 가능한 한 발생 초기 단계에서 처리되어야 한다[8]. 원자력 관련설비로 부터 배출되는 루테튬산화물의 누출을 억제하기 위한 방사성루테튬화합물의 처리는 Sakuraie 등[9, 10]이 발표한 물리적인 냉각에 의해서 기체상  $\text{RuO}_4$ 를 금속(Ni, Cu 실리카젤)면들에 포집하거나, 금속 산화물들의 산화수 변화에 따른 산소흡입체의 작용 또는 알칼리토 금속혼합물과의 금속루테네이트 형성에 의한 루테튬 포집방법[11, 12]등이 발표되어 있다. 또한, 기체상 루테튬 포집을 위하여 포집제인  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{FeO}_3\text{-TiO}_2$ ,  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$ 등의 화합물을 루테튬 산화물과 반응시켜 안정한 금속 루테네이트를 형성하여 포집하는 포집방법의 결과로 이론적인 포집량이  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 와  $\text{Li}_2\text{O}$ 가 가장 크다는 연구가 수행되었다[12]. 또한, 신 등[13]은 이트리아를 이용해 기체상 루테튬을 포집한 후 반응온도에 따른 반응생성물 및 생성물의 고온안정성과 이트리아 필터에 포집된 루테튬 화합물이 산화공정에서 열적인 안정성을 유지하고 있다고 보고 하였다. 그러나, 기존에 발표된 연구내용[12, 13]은 실제 이트리아 필터가 아닌 이트리아 분말을 이용하여 루테튬 포집특성 연구를 수행한 결과이다. 따라서, 실제 공정에 적용하기 위해서는 실제 이트리아필터를 제조하여 이를 기체상 루테튬 포집에 이용하는 연구가 필요하다. 이를위해 본 연구에서는 실제 이트리아 필터를 제조하여 이의 반응기 장착특성을 살펴보고, 유속 및 포집 반응온도를 변화시키며 이트리아 필터에 포집되는 루테튬 산화물의 포집특성을 X-선회절분석

(X-ray Diffraction Analysis) 및 XRF (X-ray Fluorescence)등으로 분석하였다.

## 2. 실험내용

루테튬산화물의 포집을 위해 사용한 이트리아 세라믹기포필터(Ceramic foam filter)는 원재료인  $Y_2O_3$ (고순도화학연구소, 99.9%)와 결합제인 Polyvinyl alcohol(Junsei Co.MW:1500)용액으로 슬립을 만들어 이 슬립용액에 우레탄스폰지를 침투(dipping)시키고 이를 성형건조한 후 고온 전기로내에서 승온온도  $10^\circ C/min$ 의 비율로  $1610^\circ C$ 에서 12시간 유지시켜 소결하여 사용하였다. 위와 같이 제조된 이트리아 필터의 반응기 장착특성을 파악하고자 마노미터를 이용하여 선속도와 필터의 수 변화에 따른 압력강하를 측정하였다. 공기 분위기하에 세라믹기포필터에 의한 루테튬 산화물의 포집 실험은 공기 유속을 변화시켰으며 또한, 일정한 공기의 유속에서 포집영역에 온도를 변화시키며 수행하였다. 실험장치는 그림 1에 나타난 것처럼, 휘발영역과 포집영역을 갖는 두 영역(two zone) 전기로를 사용하여 휘발온도와 포집온도를 변화할 수 있게 제작하였으며, 유량계를 설치 공기유량을 조절하였다. 실험방법은 그림 1의 장치에서 루테튬 산화물의( $RuO_2$ , Aldrich Co. 99.9%) 휘발영역의 온도를  $1150^\circ C$ 로 유지시키고 포집영역의 온도를 800, 850, 900,  $1000^\circ C$ 로 각각 가열한후 20시간 유지시켜 포집실험을 실행한 후 실온까지 냉각 시켰다. 이때, 공기의 유량은 포집영역에서 3cm/sec가 되도록 조정하였다. 루테튬이 포집된 이트리아필터로 부터 X-선회절분석(X-ray Diffraction Analysis, Siemens사, D-5000)하였다. X-선회절분석에 사용된 X선은  $Cu K_\alpha$ 선이며, 주사속도는  $2^\circ /min$ 이고,  $2\theta$  값이  $15^\circ$  에서  $60^\circ$  범위에서 측정하였다. 또한, 포집영역과 발생영역의 온도를  $1200^\circ C$ 로 14시간 동안 일정하게 유지시킨 후 공기의 선속도를 2, 5, 8, 10cm/sec로 변화시키며 포집실험을 수행하여 이트리아 필터 전·후면을 XRF(X-ray Fluorescence, Siemens사, G-5000) 농도 분석을 통하여 루테튬의 포집효율을 측정하였다. XRF(X-ray Fluorescence)에 사용된 X선은 Cu이며, 40kV, 40mA의 조건에서 측정하였다.

## 3. 실험결과 및 고찰

알루미나 매트를 사용한 이트리아 세라믹기포필터(Ceramic foam filter)의 관형

반응기 장착특성을 알기 위해 관형반응기 전후의 압력강하 측정결과를 그림 2에 나타내었다. 그림 2에서 보는 바와 같이 반응기내에 이트리아 세라믹기포필터는 유속에 따라 압력강하가 일정하게 증가함을 볼 수 있고, 또한 필터의 수량에 따라서 직선적으로 증가하였다. 따라서, 알루미늄 매트를 이용하여 본 연구에서 제조한 이트리아 필터를 기체와 접촉이 원활히 일어나도록 장착할 수 있었음을 확인하였다. 반응기내에 산화분위기 상태에서 선속도를 3cm/sec로 일정하게 유지시키고 포집영역에 온도를 800 ~ 1000°C로 변화시키며 루테늄 산화물의 포집실험을 수행한 결과 그림 3에서 보는 바와 같이 800°C로 포집실험한 후에 필터의 색은 포집 전에 이트리아 세라믹기포필터와 같은 흰색이었으나, 포집영역에 온도가 증가함에 따라 포집 후의 필터는 포집 전의 필터 색깔과는 다른 검정색으로 점차 변화하였다. 또한 포집 후의 이트리아 필터를 X-선회절분석(X-ray Diffraction Analysis)한 결과 1000°C와 900°C(그림 4)에서는 이트리아( $Y_2O_3$ )가 루테늄 산화물( $RuO_2$ )과 반응하여 금속루테네이트를 형성하여 Pyrochlores 구조인  $Y_2Ru_2O_7$ 이 나타났으며 850°C에서는 포집현상이 시각적으로는 확인되었으나 XRD 분석결과 금속루테네이트 구조가 나타나지 않았고, 800°C와 850°C에서는 단지  $Y_2O_3$  피크만 확인하였다. 그림 5는 포집 영역의 온도를 1200°C로 일정하게 유지시키고 반응기내에 주입되는 공기의 유속을 변화시키며 포집 실험을 수행한 후에 XRF(X-ray Fluorescence) 농도 분석에 의한 포집 후 필터의 전·후면에 루테늄 농도를 분석한 결과이다. 그림 5에서 보는 바와 같이 XRF(X-ray Fluorescence) 분석결과 포집된 루테늄의 농도가 유속에 따라 선형적으로 일정하게 감소하였고, 유속이 작을수록 세라믹기포필터에 포집되는 루테늄 산화물의 포집량이 많음을 알 수 있다. 공기 유속이 2cm/sec일때는 필터 전면부의 루테늄 포집량이 0.022g-Ru/g- $Y_2O_3$ 에서 유속 10cm/sec로 증가 할 때 0.006g-Ru/g- $Y_2O_3$ 로 거의 선형적으로 73% 감소하였으며, 필터 후면부도 루테늄 포집량이 2cm/sec에서 0.013g-Ru/g- $Y_2O_3$ 이었던 것이 유속 10cm/sec로 증가하면서 0.004g-Ru/g- $Y_2O_3$ 로 선형적으로 67% 정도 감소하였다. 또한, 유속 2cm/sec에서 포집 후 필터 전·후면에 루테늄 농도차가 약40% 정도이며, 5cm/sec에서는 34% 그리고 10cm/sec에서는 28% 정도로 감소되었다.

## 4. 결론

이트리아 세라믹기포필터에 포집된 루테늄 산화물의 포집 거동을 X-선회절분석(X-ray Diffraction) 및 XRF(X-ray Fluorescence)를 통하여 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 공기분위기하에서 포집영역의 온도가 900℃ 이상에서 루테늄산화물이 이트리아 세라믹기포필터에 포집되어 Pyrochlores구조인  $Y_2Ru_2O_7$ 가 형성됨을 X-선회절분석 결과 확인하였다.

2) 공기의 유속 변화에 따른 루테늄 포집량은 유속에 따라 직선적으로 감소하였다. 따라서, 산화분위기에서 이트리아 세라믹기포필터의 루테늄산화물의 포집량은 포집 영역의 온도가 높을수록, 선속도가 낮을수록 증가하였다.

## 감사의 글

본 연구는 과학기술부의 원자력 연구개발 사업의 일환으로 수행되었습니다.

## 참 고 문 헌

1. R.C. Weast, Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, Cleweland, Ohio (1997).
2. E.A. Seddon and K.R. Seddon, The Chemistry of Ruthenium, Elsevier, New York(1984).
3. W.R.A. Goossens, G.G. Eichholz and D.W. Tedder, Treatment of Gaseous Effluents at Nuclear Facilities, Harwood Academic Publishers (1991).
4. P.W. Cains, S.J. Barnes, P. Frankisg, M. Delaney and S. Warning, Absorption of Volatile Ruthenium, AERE-R 13179, July (1998).
5. B.J. Newby and V.H. Barnes, Volatile Ruthenium Removal from Calcination, ICP-1164, september (1978).
6. 김재성, Volatile Ruthenium Removal by the Mixture of Metal Oxide and Barium Carbonate, 한양대학교 석사학위 논문 (1985).

7. B.J. Newby and D.W. Rhodes, Ruthenium Behavior during Calcination, ICP-1164, september (1978).
8. Tsutomu Sakurai, Yukio Hinatsu, Akira Takahashi, and Ginji Fujisawa, J. Phys. Chem., 89, pp. 1892-1896 (1985).
9. B. Eichler, F. Zude, W. Fan, N. Trautmann, and G. Herrmann, Radiochimica Acta, 56, pp. 133-140 (1985).
10. M. Klein, C. Weyers, and W.R.A. Goossens of 17th DOE Nuclear Air Cleaning Confererce, 2-5 August, 1982, Dinver, Colorado, U.S.A.
11. E. T. Mass, Jr., and J. M. Longo, Nuclear Technology, 47, pp.451-456 (1980)
12. 조영현, 전관식, 박장진, 신진명, 류재수, "OREOX공정중의 방사성 루테늄 포집재 개발", '95 추계학술대회 논문집, Vol.II, pp. 860-865, 한국원자력학회(1995).
13. 신진명, 박장진, 전관식, 김종호, 양명승, "이트리아 필터에 포집된 루테늄의 거동 특성분석", '97 추계학술대회 논문집, Vol.II, 한국원자력학회(1997).

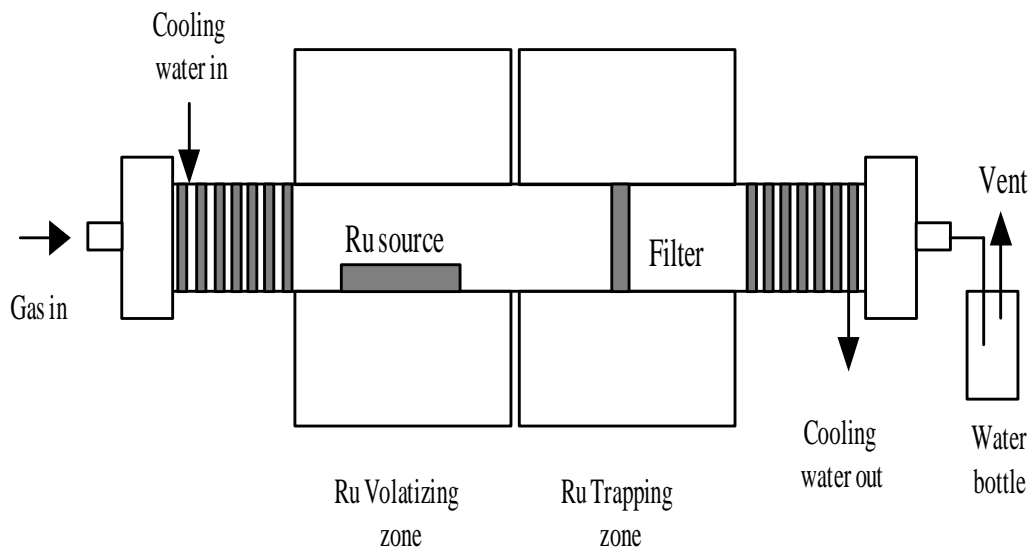


Fig 1. Experimental apparatus for trapping Ru

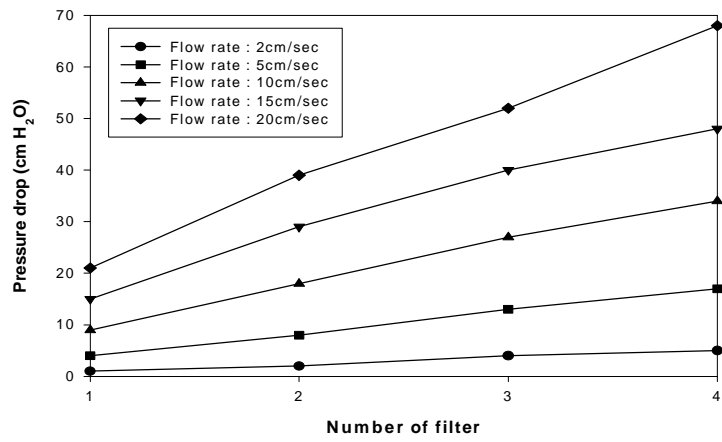


Fig 2. Pressure drop of yttria filter according to the flow rate and number of filter

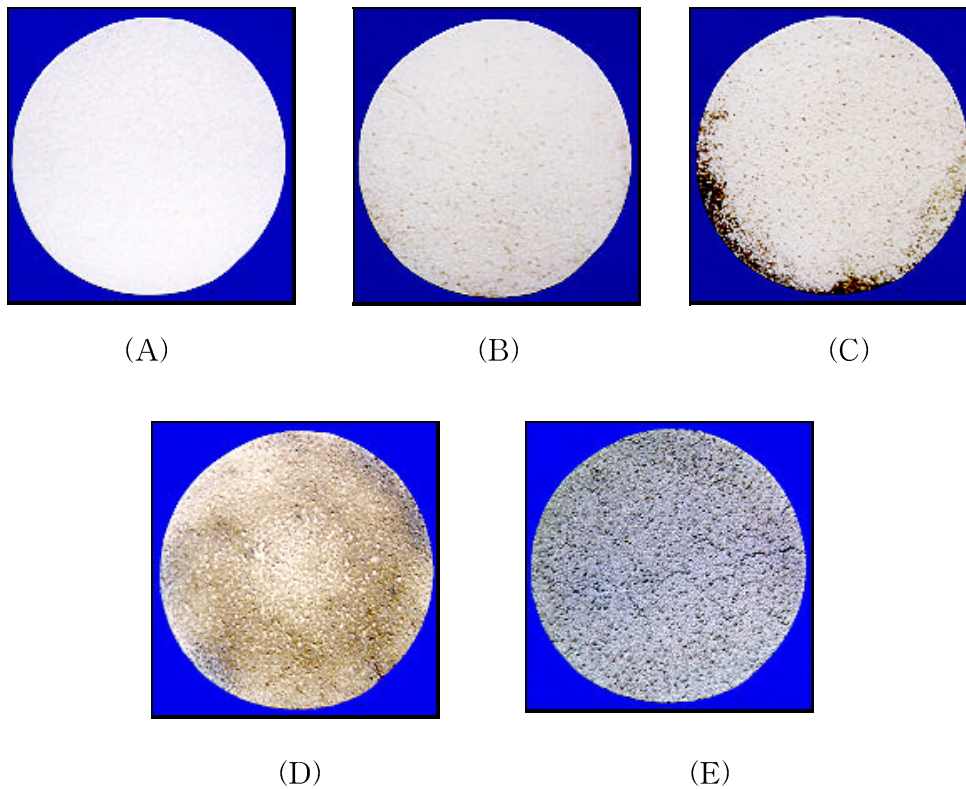


Fig 3. Photographs of ceramic foam filters of yttria before trapping ruthenium(A) and after trapping ruthenium(B, C, D, E) under air atmosphere (Trapping Temperature, B;800°C, C;850°C, D;900°C, E;1000°C)

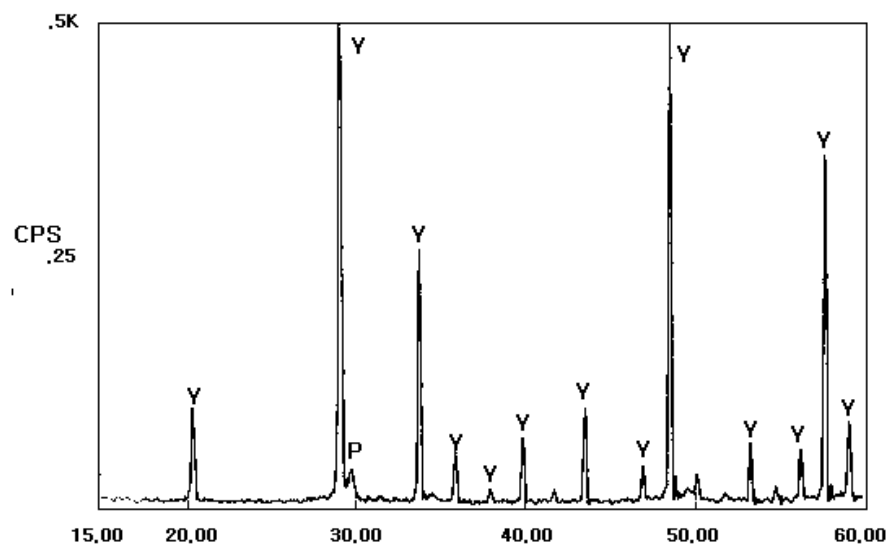


Fig 4. XRD analyse of trapped ruthenium on yttria under air atmosphere at 900°C (Y:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, P:Y<sub>2</sub>Ru<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)

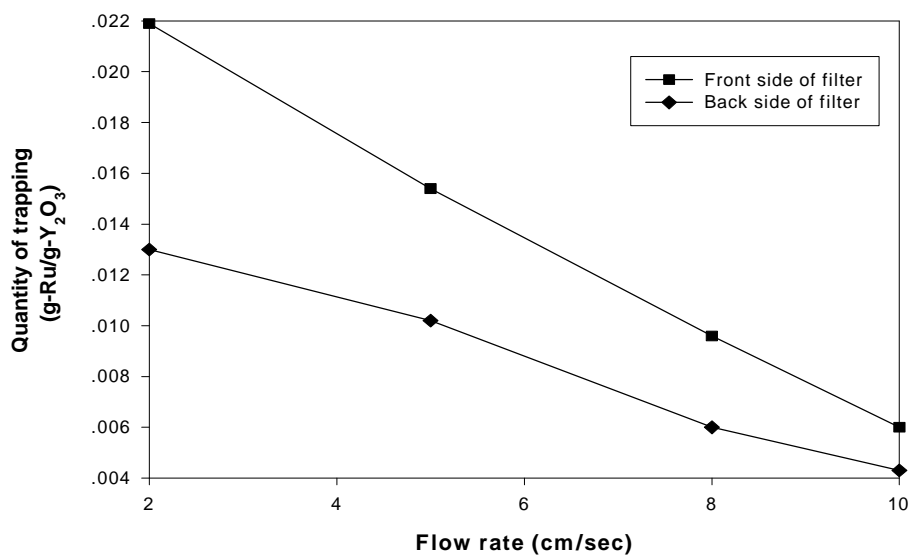


Fig 5. Effect of gas flow rate on trapped Ru quantity of yttria filter