

환원분위기하에서의 석탄회 세슘포집제의 고온 안정성 분석

박장진, 전관식, 신진명, 김종호, 이종규
한국원자력연구소

요 약

석탄화력발전소 폐기물인 석탄회로 포집한 세슘의 환원분위기(He+4% H₂)하에서 고온안정성 분석을 위하여 몰비를 0.1에서 1.5까지 변화시켜 제조한 시료를 머플로에서 열처리 및 XRD로 분석하였다. Cs/Al의 몰비가 증가할 수록 세슘 포집량이 증가하였다. 세슘 포집량 0.48(g-Cs₂O/g-fly ash) 이상에서 부터 pollucite 상 이외에 CsAlSiO₄ 상이 나타나기 시작하였고 세슘 포집량이 증가할 수록 CsAlSiO₄ 상이 증가하였다. 세슘 포집량 0.15(g-Cs₂O/g-fly ash) 까지 세슘의 휘발로 인한 무게감량은 없었고, 포집량 0.32(g-Cs₂O/g-fly ash)부터는 포집량이 증가할 수록 무게감량이 증가하였다. 이는 세슘 포집량이 증가할 수록 세슘 증기압이 큰 CsAlSiO₄ 상이 증가하기 때문인 것으로 사료된다.

I. 서론

지금까지 세슘의 고정화재료로서 주목 받고 있는 것은 cesium aluminosilicates 상으로서 이들의 원료물질개발을 위하여 kaolin(Al₂O₃ · 2SiO₂ · 2H₂O), pyrophyllite (Al₂O₃ · 4SiO₂ · H₂O), kentucky stone, redart clay 그리고 cordierite 등이 제안되어 이들의 포집 특성에 관한 연구가 진행되어 왔다^{1,2)}. 최근 박³⁾등은 aluminosilicates 상을 제조하기 위한 원료물질로서 석탄화력발전소 부산물인 석탄회의 이용가능성을 제안하여 이의 산화분위기에서 기체상 세슘의 포집가능성을 확인한 바 있다. 또한 박⁴⁾등은 산화분위에서 석탄회에 포집된 세슘의 적정 포집능을 결정하였고 또한 석탄회에 포집된 세슘의 열적 안정성에 관한 연구도 수행하였다. 그러나 실제 석탄회가 필터로 제조되어 DUPIC 핵연료제조 공정중 발생이 예상되는 기체상 세슘을 포집하기 위해서는 산화분위기에서 뿐만 아니라 환원분위기에서 세슘이 포집되어야한다. 또한 약 1000℃ 정도의 고온 환원분위기에서도 장시간 조업이 예상되므로 화재 등 사고시를 대비하여 석탄회에 포집된 세슘의 고온 안정성에 대한 검토가 필요하다.

따라서 본 연구에서는 환원분위기하에서 석탄회 세슘포집제의 포집특성 및 적정 포집능 결정을 위한 실험으로서 석탄회에 포집된 세슘의 고온 안정성에 대한 연구를 수행하였다. 이

를 위해 Cs/Al 몰비의 변화에 따라 제조한 세습포집재를 머플로에서 열처리, X선 회절분석기 (X-ray diffractometry Analyzer, 이하 XRD라 칭함) 등을 사용하여 분석하였다.

II. 실험방법

석탄회에 포집된 세습의 포집특성을 분석하기 위해 Cs/Al의 몰비가 0.1, 0.25, 0.5, 0.75, 1.0, 1.25, 1.5가 되도록 석탄회와 CsNO₃를 적정량 취한 후 잘 혼합하여 이를 환원분위기 (He+4% H₂)의 머플로(Muffle furnace, Nabertherm 사, HT 12/17)에 넣고 1000℃에서 1시간 유지시켜 석탄회 세습포집재를 제조하였다. 세습포집재의 반응 전후의 무게변화로 부터 세습포집량을 계산하였다. 또한 가열한 후 상온까지 냉각하여 이를 XRD(Siemens사 D-5000)로 분석하였다. 사용된 X선은 Cu K α 선이며, 주사속도는 2° /min 이고, 2 θ 값이 15° 에서 60° 범위에서 측정하였다.

환원분위기에서 석탄회로 포집된 세습의 고온 안정성 분석을 위하여 머플로에 각각 시료를 약 0.5g 정도 취하여 5℃/min 의 가열속도로 1200℃까지 가열시킨 후 6시간 동안 유지시켰다. 탈착 전후의 무게변화로 부터 석탄회 세습포집재의 무게감량을 계산하였다. 이때 사용한 CsNO₃ 는 Aldrich사 제품으로서 순도는 99% 이었고, 석탄회는 보령 화력발전소에서 채취한 것을 사용하였는데 이 석탄회에는 미연탄소분이 2.4% 정도 함유되어 있었으므로 본 실험에서는 700℃에서 12시간 미연탄소분을 산화시켜 본 실험결과에 미연탄소분의 영향을 배제하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 몰비변화에 따른 세습포집량 변화

1000℃에서 1시간 동안 가열한 석탄회와 세습 반응 생성물의 색은 Cs/Al 몰비가 증가함에 따라 암회색에서 점차로 흐려져 회색으로 변화였다. Cs/Al 몰비의 변화에 따른 세습포집량의 변화를 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1에서 보는 바와 같이, Cs/Al 몰비가 0.1에서 1.0까지는 몰비가 증가할 수록 세습포집량이 선형적으로 증가하는 경향을 나타내었으나, 그후부터는 완만해지는 경향을 나타내었다.

2. 세습포집량에 따른 상변화

Table 1은 Cs/Al 몰비 변화 즉 세습포집량의 변화에 따른 1200℃ 탈착실험 전 시료의 상분석 결과를 나타낸 것이다. Fig. 2에 탈착실험전 세습포집량 0.04, 0.32, 0.48, 0.74 (g-Cs₂O/g-fly ash)일때의, 각 시료의 X-선 회절분석 패턴을 나타냈다. 이 그림에서 보는 것

처럼 세습포집량이 0.04(g-Cs₂O/g-fly ash)일때는 pollucite, quartz 와 mullite 상으로 분석되었다. 세습포집량 0.32 (g-Cs₂O/g-fly ash)에서는 pollucite 상만 나타났다. 한편, 세습포집량이 0.48 (g-Cs₂O/g-fly ash)에서는 pollucite 상 외에 Cesium nepheline (CsAlSiO₄) 상이 나타나기 시작하였으나 세습포집량이 0.74(g-Cs₂O/g-fly ash)에서는 pollucite상 외에 cesium nepheline (CsAlSiO₄) 상이 더 발달하였다.

혼합물에서 임의의 두 물질의 피크비는 두 물질의 무게비에 비례하므로⁵⁾ pollucite (CsAlSi₂O₆)상에 대한 cesium nepheline (CsAlSiO₄)상의 분율을 정량화하기 위해 가장 강한 피크를 나타내는 2θ 값에서 pollucite(CsAlSi₂O₆)상 피크강도에 대한 cesium nepheline (CsAlSiO₄)상의 피크 강도비를 구하였다. 즉, Fig. 2에서 보는바와 같이 2θ=26.0° 에서의 pollucite(CsAlSi₂O₆)피크의 강도를 1로 보았을 때 2θ=27.4°에서의 cesium nepheline (CsAlSiO₄) 피크의 상대강도의 비를 pollucite (CsAlSi₂O₆)에 대한 cesium nepheline (CsAlSiO₄) 양의 분율로 정의하였다.

세습포집량이 증가할수록 pollucite (CsAlSi₂O₆)에 대한 cesium nepheline (CsAlSiO₄) 양의 분율이 증가하는 경향을 나타내었다(Fig. 3).

3. 세습포집량 변화에 따른 세습휘발량 변화

1200℃의 환원분위기에서 6시간 동안 포집된 세습의 휘발에 의한 무게감소를 Fig. 4에 나타내었다. 세습포집량이 0.15(g-Cs₂O/g-fly ash)까지는 세습휘발에 의한 무게감소가 없었지만 0.32(g-Cs₂O/g-fly ash)에서는 0.5%, 0.48(g-Cs₂O/g-fly ash)에서는 2.3%, 0.73(g-Cs₂O/g-fly ash)에서는 14.8% 로 증가하는 경향을 나타내었다. 그러나 0.74(g-Cs₂O/g-fly ash)에서는 14.9%로 완만해지는 경향을 나타내었다.

일반적으로 세습의 포집량이 증가할 수록 세습의 휘발에 의한 무게감소가 단조적으로 증가하리라 생각할 수 있으나, Fig. 4에 나타난 바와 같이, 세습의 포집량이 약 0.15 (g-Cs₂O/g-fly ash) 이상에서만 세습포집량이 증가할 수록 무게감소가 증가하였다. 이는 pollucite(CsAlSi₂O₆) 상이 안정하기 때문에 무게감소에 거의 영향을 미치지 않고, cesium nepheline(CsAlSiO₄)상이 주로 무게 감소에 영향을 미친다는 것을 암시해 준다. 이를 확인하기 위하여 Fig. 5에 1200℃, 환원분위기하에서 석탄회 세습포집재의 cesium nepheline (CsAlSiO₄) 분율이 고온탈착에 의한 무게감량에 미치는 영향을 나타냈다. 이 그림에서 보는 바와 같이, cesium nepheline(CsAlSiO₄) 분율이 증가할 수록 무게감소가 선형적으로 증가하였으며, cesium nepheline(CsAlSiO₄) 분율과 무게감소 두 변수 사이의 상관계수는 0.996이었다. Knudsen cell에서 수행한 Hilpert 등⁶⁾의 연구 결과에 의하면, 1200℃에서 cesium nepheline(CsAlSiO₄)의 세습증기압이 pollucite(CsAlSi₂O₆)의 세습증기압 보다 약 50배 정도 크고, Gallagher 와 McCarthy

⁷⁾의 연구 결과에 의하면, 1200℃에서 24시간 유지하였을 때 CsAlSiO₄의 무게감량이 pollucite (CsAlSi₂O₆)의 무게감량보다 약 26배 크다는 사실은 pollucite(CsAlSi₂O₆)가 cesium nepheline (CsAlSiO₄)에 비해 상당히 열적으로 안정하다는 것을 의미한다. 따라서, 세슘이 포집된 석탄회의 고온 무게감량은 증기압이 큰 CsAlSiO₄에 기인한 것으로 판단된다.

IV. 결론

- 1) 석탄회와 세슘화합물을 1000℃의 환원분위기에서 반응시켰을 경우, 포집된 세슘의 양이 0.48(g-Cs₂O/g-fly ash)정도 일 때 부터 pollucite(CsAlSi₂O₆) 상 이외에 CsAlSiO₄ 상이 나타나기 시작하였으며, 세슘포집량이 증가할 수록 CsAlSiO₄ 상이 증가하였다.
- 2) 세슘이 포집된 석탄회가 1200℃의 환원분위기에서 노출되었을 경우, 당초 포집된 세슘의 양이 0.32(g-Cs₂O/g-flyash)에 도달할 때 까지는 세슘의 휘발로 인한 무게감량이 거의 없었지만 그 이상에서 부터는 세슘포집량이 증가할 수록 무게감량도 증가하였다. 이는 pollucite(CsAlSi₂O₆) 보다 증기압이 큰 CsAlSiO₄ 상 때문인 것으로 판단된다.

참고문헌

1. Mukerji, J. and Kayal, P. B., Reaction of CsNO₃ and RbNO₃ with SiO₂ and Metakaolin, Journal of American Ceramic Society, Vol. 57, pp. 229-230(1974).
2. Mukerji, J. and Kayal, P. B., Reaction of CsNO₃ and RbNO₃ with Natural Aluminosilicates, Material Research Bulletin, Vol. 10, pp. 1067-1074(1975)
3. 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).
4. 박장진, 전관식, 신진명, 조영현, 박현수 : 석탄회 세슘포집재의 고온안정성 분석, 한국 원자력학회 '96 추계학술발표회 논문집(1996)
5. Nuffield, E. W. : X-ray Diffraction Methods, John Wiley & Sons, New York(1966).
6. 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).
7. Gallagher, S. A. and McCarty, G. J. : High Temperature Thermal Stability of CsAlSiO₄ and CsAlSi₂O₆, Materials Research Bulletin, Vol. 17, pp. 89-94(1982).

Table 1. Phase analysis results with changing the mole ratio of Cs to Al before desorption test.

mole ratio (Cs/Al)	Cesium trapping capacity (g-Cs ₂ O/g-fly ash)	Phase
0.1	0.04	Pollucite, Quartz*, Mullite
0.25	0.15	Pollucite, Quartz*, Mullite*
0.5	0.32	Pollucite, Quartz*
0.75	0.48	Pollucite, CsAlSiO ₄
1.0	0.63	Pollucite, CsAlSiO ₄
1.25	0.73	Pollucite, CsAlSiO ₄
1.5	0.74	Pollucite, CsAlSiO ₄

* Trace

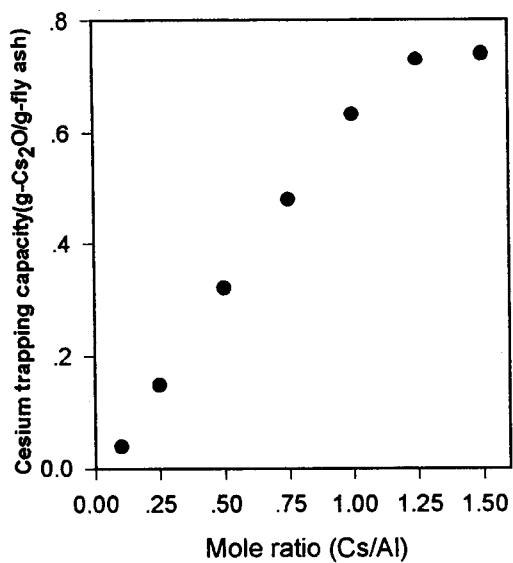


Fig. 1. Change in cesium loading quantity of fly ash with changing of mole ratio of Cs to Al.

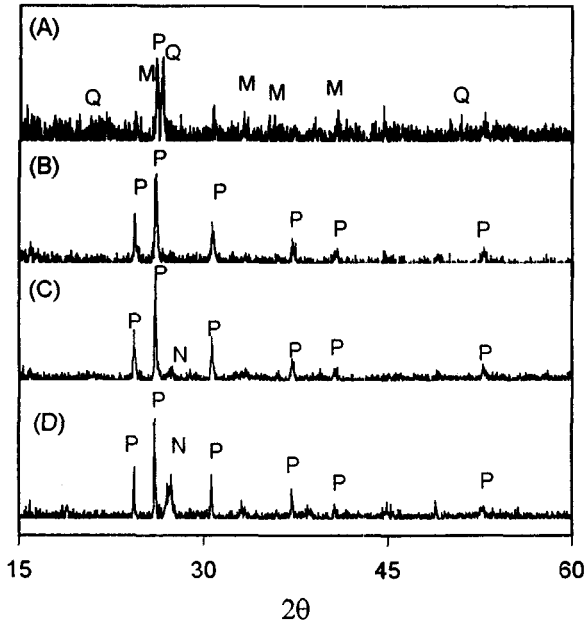


Fig.2. X-ray diffraction patterns of cesium trapped fly ash having different cesium trapping capacity. (A) 0.04 g-Cs₂O/g-fly ash (B) 0.32 g-Cs₂O/g-fly ash (C) 0.48 g-Cs₂O/g-fly ash (D) 0.74 g-Cs₂O/g-fly ash

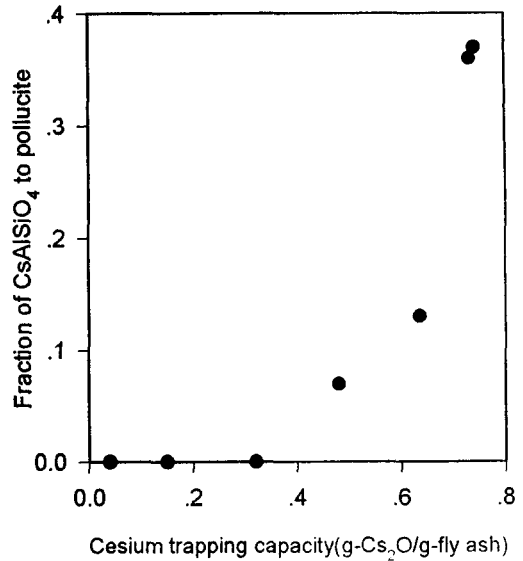


Fig. 3. Change in the fraction of CsAlSiO₄ to pollucite with changing the amount of cesium trapped on fly ash.

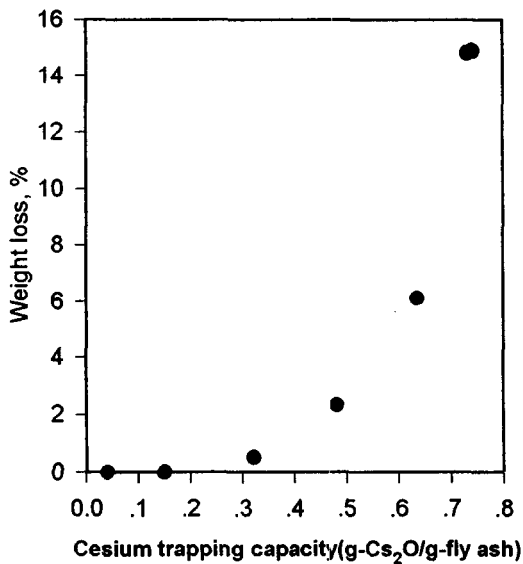


Fig. 4. Effect of cesium amount trapped by fly ash on weight loss of sample hold at 1200 °C for 6hrs.

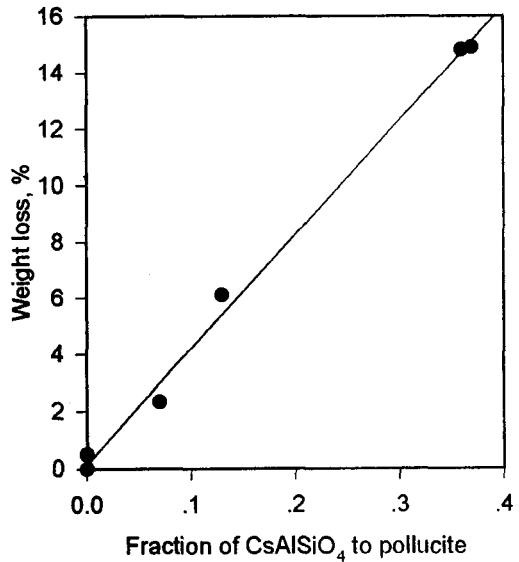


Fig. 5. Relationship between the fraction of CsAlSiO₄ to pollucite and the weight loss at 1200 °C for 6hrs.