

High-temperature Thermal Decomposition of Cs-adsorbed CHA-Cs and CHA-PCFC-Cs Zeolite System, and Sr-adsorbed 4A-Sr and BaA-Sr Zeolite System

Cs-흡착 CHA-Cs 및 CHA-PCFC-Cs 제올라이트계와 Sr-흡착 4A-Sr 및 BaA-Sr 제올라이트계의 고온 열분해

Eil-Hee Lee^{*}, Ji-Min Kim, Hyung-Ju Kim, Ik-Soo Kim, Dong-Yong Chung, Kwang-Wook Kim, Keun-Young Lee, and Bum-Kyoung Seo
Korea Atomic Energy Research Institute, 111, Daedeok-Daero 989beon-gil, Yuseong-gu, Daejeon, Republic of Korea

이일희*, 김지민, 김형주, 김익수, 정동용, 김광욱, 이근영, 서범경
한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 989번길 111

(Received August 17, 2017 / Revised September 7, 2017 / Approved September 18, 2017)

For the immobilization of high-radioactive nuclides such as Cs and Sr by high-temperature thermal decomposition, this study was carried out to investigate the phase transformation with calcined temperature by using TGA (thermogravimetric analysis) and XRD (X-ray diffraction) in the Cs-adsorbed CHA (chabazite zeolite of K type)-Cs and CHA-PCFC (potassium cobalt ferrocyanide)-Cs zeolite system, and Sr-adsorbed 4A-Sr and BaA-Sr zeolite system, respectively. In the case of CHA-Cs zeolite system, the structure of CHA-Cs remained at up to 900°C and recrystallized to pollucite ($\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$) at 1,100°C after undergoing amorphous phase at 1,000°C. However, the CHA-CFC-Cs zeolite system retained the CHA-PCFC-Cs structure up to 700°C, but its structure collapsed in 900~1,000°C, and then transformed to amorphous phase, and recrystallized to pollucite at 1,100°C. In the case of 4A-Sr zeolite system, on the other hand, the structure of 4A-Sr maintained up to 700°C and its phase transformed to amorphous at 800°C, and recrystallized to Sr-feldspar ($\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, hexagonal) at 900°C and to $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (triclinic) at 1,100°C. However, the BaA-Sr zeolite system structure began to break down at below 500°C, and then transformed to amorphous phase in 500~900°C and recrystallized to Ba/Sr-feldspar (coexistence of $\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ and $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) at 1,100°C. All of the above zeolite systems recrystallized to mineral phase through the dehydration/(decomposition)→amorphous → recrystallization with increasing temperature. Although further study of the volatility and leachability of Cs and Sr in the high-temperature thermal decomposition process is required, Cs and Sr adsorbed in each zeolite system are mineralized as pollucite, Sr-feldspar and Ba/Sr-feldspar. Therefore, Cs and Sr seen to be able to completely immobilize in the calcining wasteform/(solidified wasteform).

Keywords: Zeolite thermal decomposition, Thermogravimetry analysis, X-ray diffraction, Pollucite, Leucite, Sr-feldspar, Ba/Sr-feldspar, Calcination, Recrystallization, Immobilization

* Corresponding Author.

Eil-Hee Lee, Korea Atomic Energy Research Institute, E-mail: nehlee@kaeri.re.kr, Tel: +82-42-868-4780

ORCID

Eil-Hee Lee	http://orcid.org/0000-0001-5094-8615	Ji-Min Kim	http://orcid.org/0000-0003-4667-8944
Hyung-Ju Kim	http://orcid.org/0000-0001-5185-2615	Ik-Soo Kim	http://orcid.org/0000-0002-2249-8933
Dong-Yong Chung	http://orcid.org/0000-0003-1680-935X	Kwang-Wook Kim	http://orcid.org/0000-0001-8486-2756
Keun-Young Lee	http://orcid.org/0000-0001-7144-9014	Bum-Kyoung Seo	http://orcid.org/0000-0002-1981-7841

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited

본 연구는 고온 열분해를 통한 Cs, Sr 등 고방사성핵종의 고정화를 위하여 각각 Cs이 흡착된 CHA (K형 Chabazite zeolite)-Cs, CHA-PCFC (potassium cobalt ferrocyanide)-Cs 및 Sr이 흡착된 4A-Sr, BaA-Sr 등의 제올라이트 계에서 TGA 및 XRD에 의한 배소 온도 변화에 따른 상변환을 고찰하였다. CHA-Cs 제올라이트 계의 경우 900°C 까지는 CHA-Cs의 형태를 유지하고 있으며, 1,000°C에서 무정형 단계를 거친 후 1,100°C에서 pollucite ($CsAlSi_2O_6$)로 재결정 되었다. 반면에 CHA-CFC-Cs 제올라이트 계는 700°C 까지는 CHA-PCFC-Cs 형태를 유지하고 있으나, 900~1,000°C 사이에서 구조가 파괴되어 무정형으로 상변환된 후 1,100°C에서 pollucite로 재결정 되었다. 한편 4A-Sr 제올라이트 계의 경우 700°C 까지는 4A-Sr의 구조를 유지하고 있으며, 800°C에서 무정형으로 상변환된 다음 900°C에서는 Sr-feldspar ($SrAl_2Si_2O_8$, hexagonal)으로, 1,100°C에서 $SrAl_2Si_2O_8$ (triclinic)로 재결정 되었다. 그러나 BaA-Sr 제올라이트 계의 경우는 500°C 이하부터 구조가 파괴되기 시작하여 500~900°C에서 무정형 단계를 거친 후, 1,100°C에서 Ba/Sr-feldspar ($Ba_{0.9}Sr_{0.1}Al_2Si_2O_8$ 및 $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Al_2Si_2O_8$ 공존)로 재결정 되었다. 상기 제올라이트 계 모두 온도 증가에 따라 탈수/(분해)→무정형→재결정의 단계를 거쳐 광물상으로 재결정 되었으며, 고온 열분해 과정에서의 Cs 및 Sr의 휘발성, 침출성 등의 추가 연구가 요구되지만 각 제올라이트 계에 흡착된 Cs 및 Sr은 pollucite나 Sr-feldspar, Ba/Sr-feldspar 등으로 광물화 하여 Cs과 Sr을 배소체/(고화체) 내에 완전히 고정화 시킬 수 있을 것으로 보인다.

중심단어: 제올라이트 열분해, 열중량 분석, X-선 회절, Pollucite, Leucite, Sr-feldspar, Ba/Sr-feldspar, 배소, 재결정, 고정화

1. 서론

고방사성해수폐액(High-radioactive Seawater Waste, HSW)은 일본 후쿠시마 원전사고와 같이 비정상 중대사고 시 원자로 냉각계통의 고장으로 해수를 원자로냉각수로 다량 주입하여 단시간에 대용량으로 발생한다[1-5]. HSW 내 고방사성핵종으로는 발생초기에는 주로 ^{134}Cs (반감기=약 2.06년, 비방사능= $4.79 \times 10^{13} Bq \cdot g^{-1}$), ^{137}Cs (반감기=약 30년, 비방사능= $3.22 \times 10^{15} Bq \cdot g^{-1}$ 및 ^{131}I (반감기=약 8일, 비방사능= $4.81 \times 10^{15} Bq \cdot g^{-1}$) 등이 함유되어 있다[1-5]. 그러나 HSW의 초기 발생량을 대폭 감용시키기 위해서는 신속하게 HSW 내 함유된 고방사성핵종들을 제거한 후 원자로냉각수로 재순환시켜 냉각수로의 해수 유입을 방지하여야 한다. 이럴 경우 HSW는 점차 담수화 되어 원자로핵연료 내 용해도가 큰 알카리토금속 계열의 Sr (^{90}Sr 의 반감기=약 29년(비방사능= $5.05 \times 10^{12} Bq \cdot g^{-1}$)이 용해되어 고방사성핵종으로 공존하게 되며, ^{131}I 은 반감기가 매우 짧아 수개월 정도의 방치로 방사능이 대부분 감쇄된다[3-7].

HSW 내 함유되어 있는 고방사성핵종의 특징은 방사능은 매우 높으나 화학적 농도가 극미량이어서 HSW로부터 고방사성핵종 제거는 무기이온교환제인 제올라이트에 의한 흡착 제거가 주로 수행되고 있다. 일본의 경우 미국 UOP사 IE96

(chabazite zeolite)와 IE911 (silicotianate)에 의한 Cs 흡착, titanate에 의한 Sr 흡착 및 Ag-함침(impregnation) 활성탄이나 zeolite에 의한 I 흡착 등을 수행하고 있다[3-10]. 본 연구팀 또한 chabazite 제올라이트에 potassium cobalt ferrocyanide (PCFC)가 함침된 chabazite-PCFC에 의한 Cs 흡착, 4A 제올라이트에 Barium (Ba)이 함침된 BaA에 의한 Sr 흡착 및 X 제올라이트에 Ag가 함침된 AgX에 의한 I 흡착 등을 수행하여 각각 우수한 제거효율을 보였다[11-13].

그러나 고방사성핵종들을 각각 흡착 제거한 제올라이트 계들은 궁극적으로 고화하여 불용화 시켜야 한다. 이는 제올라이트에 흡착된 고방사성핵종이 통상 물에 서서히 침출되기 때문이다. 그러므로 이를 안정화 고화시키기 위해서는 고온에서 배소(calcination)하여 제올라이트의 공로 등을 막아야 하는데 이는 고방사성핵종이 제올라이트 계에서 다른 계로 침출되지 않게 하기 위함이다. 이를 위해서는 고방사성핵종들을 흡착한 각 제올라이트 계에 대한 고온가열 분위기 하에서의 구조변화 등을 파악하는 것이 중요하며, 고온에서의 시차열분석(differential thermal analysis)이나 열중량분석(thermogravimetric analysis, TGA) 및 X선 회절법(X-ray diffraction, XRD)에 의한 상변환(phase transformation) 등의 검토가 요구되고 있다. 그러나 지금까지는 주로 합성 제올라이트(제올라이트 A, X 및 Y, chabazite, mordenite 등)나

또는 천연 제올라이트(chabazite, mordenite, clinoptilolite 등)에 Cs이나 Sr이 흡착된 제올라이트 계를 대상으로 수행 되어 왔을 뿐[14-20], 본 연구팀에서 적용한 금속-합침 제올라이트에 의한 고방사성핵종 흡착 제거 계에서의 연구는 거의 없는 실정이다.

따라서 본 연구는 기 개발한 ① chabazite 및 chabazite-PCFC 제올라이트에 Cs이 흡착된 chabazite-Cs 계와 chabazite-PCFC-Cs 계, 그리고 ② 4A 및 BaA 제올라이트에 Sr이 흡착된 4A-Sr 계와 BaA-Sr 계 등에 대한 가열 온도변화에 따른 각 제올라이트 계에서의 상변환, 재결정상의 형성 유무 및 고방사성핵종의 안정고화 광물상 형성 가능성 등을 검토하였다.

2. 실험

2.1 제올라이트

Cs 흡착을 위한 chabazite, chabazite-PCFC 제올라이트는 전 연구와 동일한 방법[21]으로 준비하였으며, chabazite-Cs와 chabazite-PCFC-Cs 제올라이트 계는 각각 chabazite와 chabazite-PCFC에 $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ CsCl 용액을 m/V 비(ratio of weight zeolite to solution volume)= $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 에서 약 3시간 교반한 후 세척, 건조(90°C)하여 준비하였다 (이때 chabazite는 K형(type)으로 이후 CHA로 표기). 반면에 Sr 흡착을 위한 4A (Na type, $2\sim 3 \mu\text{m}$)는 시약급으로 Aldrich에서 구입하였고, BaA는 전 연구에서 적용한 방법[12]으로, 그리고 4A-Sr와 BaA-Sr 제올라이트 계는 각각 4A 및 BaA에 $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ SrCl_2 용액을 $\text{m/V}=5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 에서 약 3시간 교반한 후 세척, 건조(90°C)하여 준비하였다. 상기 제올라이트는 모두 항온 항습기(dry keeper, SANPLATEC, Co)에 각각 보관하여 사용하였다.

2.2 실험 방법 및 측정 기기

모든 실험은 각각 준비된 제올라이트를 실험온도까지 전기로(Muffle Furnace, MF-12GH, JEIO TECH, Co.)에서 승온 속도 $8^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 로 가열한 후, 약 1시간 배소한 다음 실온 냉각하여 측정하였다. 이때 사용된 기기는 열중량 및

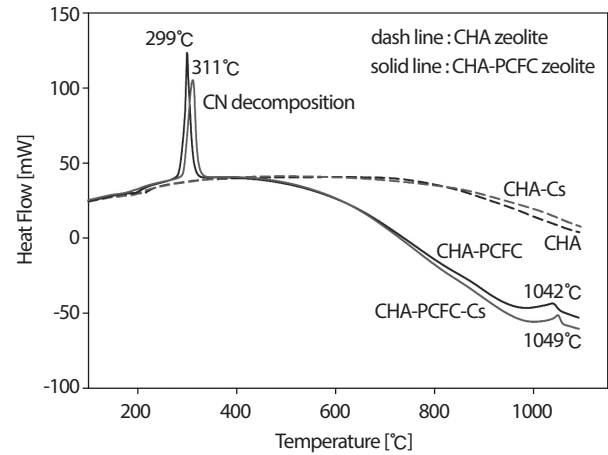


Fig. 1. Heat flow of CHA, CHA-Cs, CHA-PCFC and CHA-PCFC-Cs zeolite system with temperature.

열흐름(heat flow) 분석은 TGA (SDT Q6090, TA Instruments)를 이용하여, 상변환 및 결정성(crystallinity)은 XRD (X-ray diffractometer, D2 PHASER, Bruker AXS Co.)를 사용하여 측정하였다. 그리고 제올라이트 내 함유된 PCFC, Ba, Cs, Sr 등의 농도(wt%)는 SEM (Scanning Electron Microscope, SNE 4000M, SEC Co.)/EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, XFlash detector 410M, Bruker AXS Co.)를 사용하여 각각 측정하였다. 특히 PCFC의 경우는 EDS에 의한 경원소(light element) 분석에 한계가 있어[22] CHA-PCFC 합성 전후의 무게를 화학저울로 정밀하게 칭량하여 PCFC 농도(wt%)를 측정하였으나, EDS와의 분석 오차는 약 3% 정도였다[21].

3. 결과 및 토의

Fig. 1은 각각 CHA, CHA-Cs (Cs: 5.52wt%), CHA-PCFC (PCFC: 11.8wt%), CHA-PCFC-Cs (PCFC: 12.1wt%, Cs: 5.47wt%) 제올라이트의 가열 온도 변화에 따르는 TGA에 의해 측정된 heat flow이다. CHA 및 CHA-Cs의 경우 실험온도 범위 내에서는 어떠한 재결정 peak도 없는데 반하여, CHA-PCFC와 CHA-PCFC-Cs는 각각 $1,042^\circ\text{C}$ 및 $1,049^\circ\text{C}$ 에서 발열 반응의 재결정 peak를 보여주고 있다(각각 leucite와 pollucite, Fig. 5 및 Fig. 6 참조). 이때 상기 제올라이트의

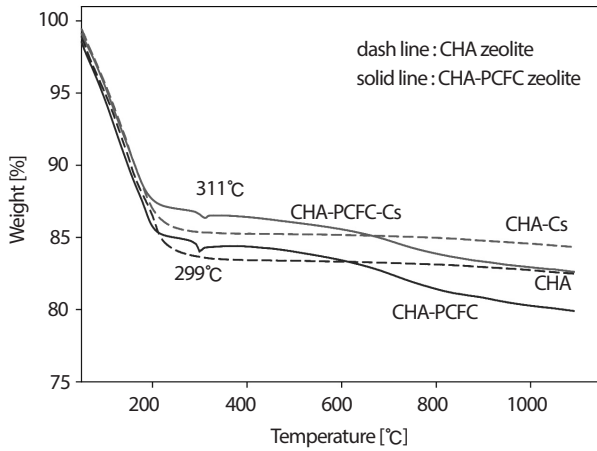


Fig. 2. Weight change (%) of CHA, CHA-Cs, CHA-PCFC and CHA-PCFC-Cs zeolite system with temperature.

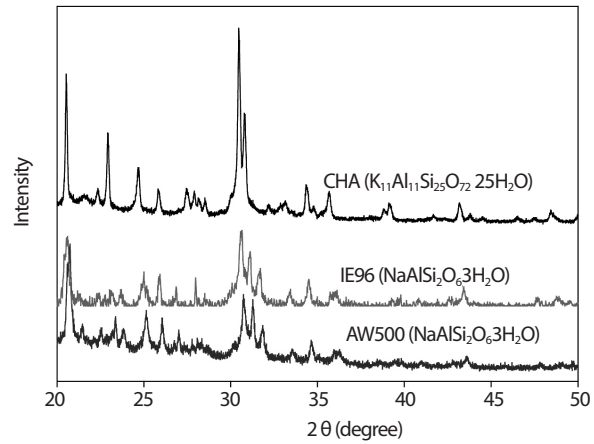


Fig. 3. XRD patterns of CHA, IE96 and AW500 zeolite at room temperature without calcination.

무게 변화는 Fig. 2와 같다. CHA 및 CHA-Cs의 경우 250~300°C까지 탈수(dehydration)에 의해 각각 약 17% 및 15% 정도 무게 감소가 일어나다가 400°C 이상에서는 거의 무게 변화가 없었다. 반면에 CHA-PCFC 및 CHA-PCFC-Cs의 경우는 250~300°C까지 탈수에 의해, 약 300°C 근처에서는 PCFC 내 CN (cyanide: 230~350°C 증발)의 분해에 의해 [20,23] 그리고 연속해서 온도 증가에 따라 K는 K_2CO_3/K_2O 로, Fe는 Fe_2O_3 로, Co는 CoO로 분해되어[23] 무게 감소가 일어날 수 있으며, CHA-PCFC-Cs 경우는 Cs (끓는점: 671°C [24,25])의 휘발에 의한 무게 감소가 더 일어날 수 있다. 그러나 900°C 이상에서는 CHA-PCFC 및 CHA-PCFC-Cs 모두 무게 변화가 거의 미미하였다. 한편 CHA와 CHA-Cs의 경우 그리고 CHA-PCFC와 CHA-PCFC-Cs의 경우 각각 거의 비슷한 형태로 무게 감소가 일어나는 것으로 보아 즉, Cs의 휘발에 대한 무게 감소가 더 첨가되지 않는 것으로 보아 CHA-Cs 및 CHA-PCFC-Cs에서 Cs이 거의 휘발 되지 않는 것으로 보인다. 이는 CHA-Cs 경우 CHA 자체가 분해되지 않아 Cs이 휘발 되지 않아서, CHA-PCFC-Cs의 경우는 PCFC 분해로 인한 Cs의 휘발 부분이 CHA에 다시 흡착되어 휘발이 되지 않는 것처럼 보인 것으로 추측된다. Cs 흡착의 경우 PCFC가 CHA보다 선택성이 다소 우수하나 CHA 또한 Cs 흡착이 뛰어난 chabazite형의 제올라이트이다[26-28].

Fig. 3은 배소 과정을 거치지 않은 본 연구에서 제조한 CHA와 UOP 및 Aldrich 에서 각각 구입한 시약급의 IE96와

AW500의 X선 회절상이다. IE96과 AW500은 거의 유사한 형태(pattern)를 보이는데 반하여 CHA와는 다소 차이가 남을 알 수 있다. 이는 IE96과 AW500이 각각 Na형의 chabazite ($NaAlSi_2O_6 \cdot 3H_2O$, PDF 19-1178)이고 CHA는 K형 chabazite ($K_{11}Al_{11}Si_{25}O_{72} \cdot 25H_2O$, PDF 38-0258) 인데 기인하는 것 같다. 본 연구의 CHA 경우 K형 chabazite의 일반적인 단위셀 식인 $(K_2, Ca, Na)_2(Al_2Si_4O_{12})_{12} \cdot 12H_2O$ 와는 차이가 있으나[24,28], Xe을 흡착하기 위하여 합성한 K형 chabazite ($K_{11}Al_{11}Si_{25}O_{72} \cdot 19H_2O$)와는 일치하고 있다[29].

Fig. 4는 CHA-Cs 제올라이트 계의 가열 온도 변화에 따른 X선 회절상이다. 900°C 까지는 X선 회절세기(intensity)의 크기가 다소 줄어들 뿐 CHA-Cs의 형태를 유지하고 있으나, 1,000°C에서는 이의 구조가 파괴되어 무정형(amorphous)으로 상변환(phase transformation)되고, 1,100°C에서는 pollucite ($CsAlSi_2O_6$, PDF 29-0407)로 재결정되고 있음을 알 수 있다. 이는 Fig. 1의 CHA-Cs 경우 재결정 peak가 없음에도 불구하고 pollucite로 재결정된 것은 1,100°C 까지 승온한 후 1시간 정도 배소 시간을 가진데 기인하는 것 같다. 그러므로 가열 온도나 배소 시간을 증가시키며 좀 더 발달된 pollucite의 X선 회절 peak를 얻을 수 있을 것으로 보인다. 상기 CHA-Cs의 열분해 거동은 1,000°C 이하에서는 CHA-Cs 형태를 유지하며, 1,100°C에서는 구조가 완전히 파괴되어 무정형으로 상변환되고, 1,200°C에서는 pollucite ($CsAlSi_2O_6$)로 재결정된다는 문헌 [14]과 열분해 및 재결정 온도에서 다소

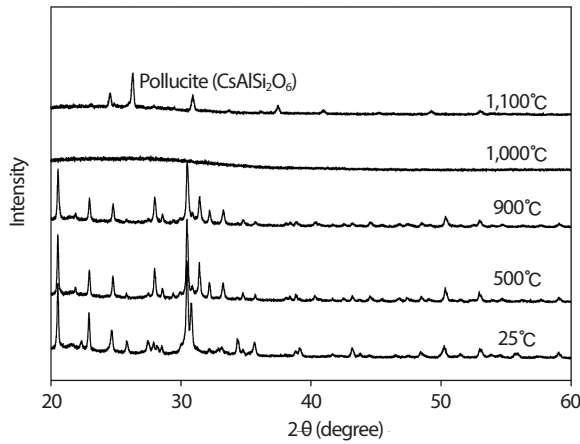


Fig. 4. XRD patterns of CHA-Cs zeolite system with calcined temperature.

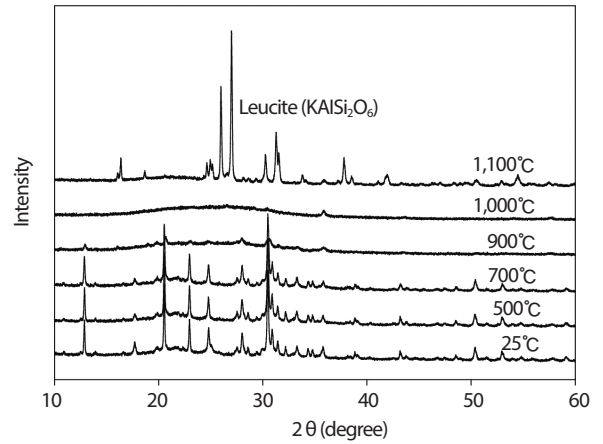


Fig. 5. XRD patterns of CHA-PCFC zeolite with calcined temperature.

차이가 있으나 거의 유사한 단계를 거쳐 열분해 됨을 알 수 있다. 이때 열분해 및 재결정 온도 차이는 적용한 chabazite 제올라이트가 각각 K형과 Na형으로 서로 다른 데 기인하는 것 같다. 이로부터 CHA-Cs의 열분해 반응식은 다음과 같이 나타낼 수 있으며, 1,100°C 이상으로 열분해 과정을 거치면 Cs을 안정 광물화(pollucite) 시킬 수 있음을 알 수 있다. 이때 SiO₂는 β-cristobalite (PDF 89-3607)로 pollucite (Fig. 4 및 Fig. 6)나 leucite (Fig. 5)의 peak 세기에 비해 매우 작아 각각 그림에 나타내지 않았다.

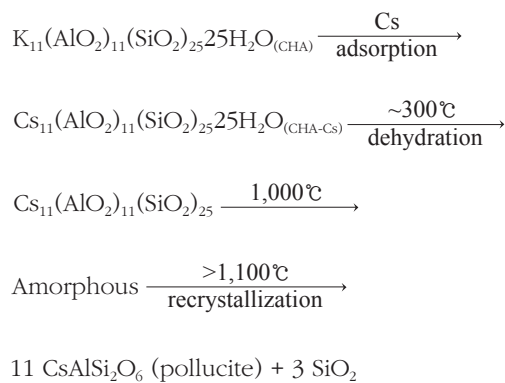
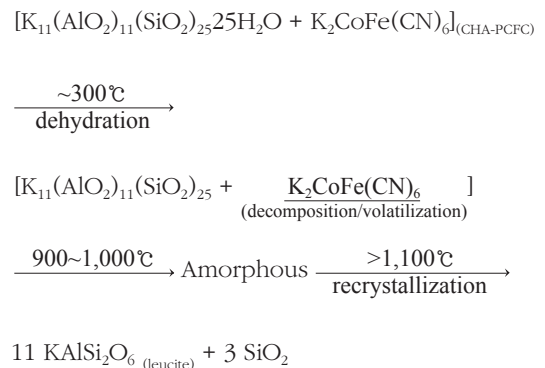
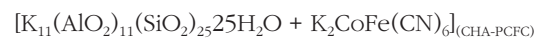


Fig. 5는 CHA-PCFC 제올라이트의 가열 온도 변화에 따른 X선 회절상이다. 700°C 까지는 X선 회절 세기가 다소 줄어들 뿐 CHA-PCFC의 형태를 유지하고 있으며, CHA-Cs와는 다르게 900°C부터 구조가 파괴되기 시작하여 1,000°C에서

완전히 무정형으로 상변환되고 1,100°C에서 leucite (KAlSi₂O₆, PDF 38-1423)로 재결정 되었다. 이때 재결정 온도는 1,042°C (Fig. 1 참조)이며, 이의 열분해 반응은 다음과 같이 표현할 수 있다.



그러나 Fig. 6의 CHA-PCFC-Cs 제올라이트 계의 경우는 CHA-PCFC의 상변환 거동과 같게 700°C까지는 CHA-PCFC-Cs의 형태를 유지하고, 900°C에서 구조가 파괴되어 1,000°C에서 완전히 무정형으로 되고, 1,100°C에서는 CHA-PCFC와는 다르게 pollucite (CsAlSi₂O₆, PDF 29-0407)로 재결정 되었다. 이때 재결정 온도는 1049°C (Fig. 1 참조)로, 이의 열분해 반응은 다음과 같이 표현할 수 있다.



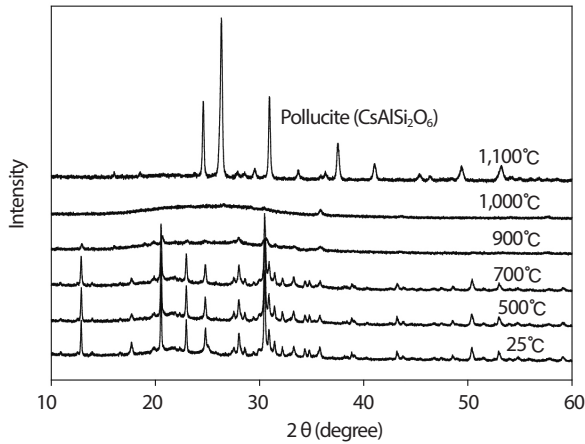


Fig. 6. XRD patterns of CHA-PCFC-Cs zeolite system with calcined temperature.

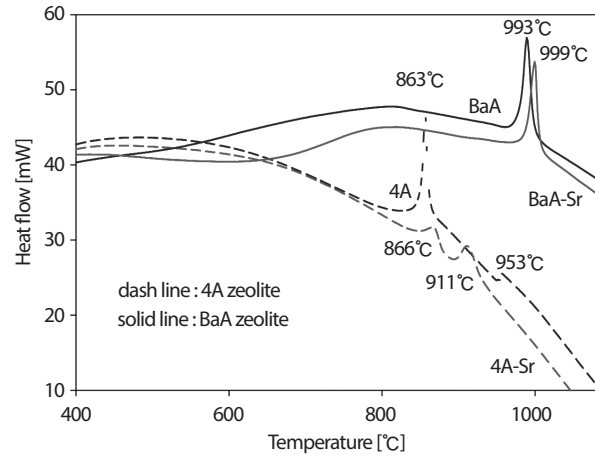
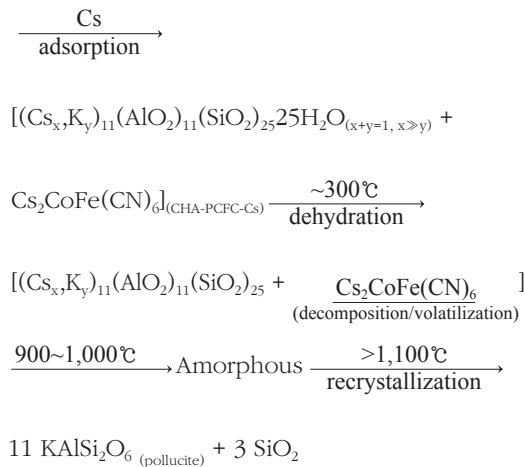


Fig. 7. Heat flow of 4A, 4A-Sr, BaA, and BaA-Sr zeolite system with temperature.



이로부터 CHA-Cs 및 CHA-PCFC-Cs 제올라이트 계 모두 고온 열분해 배소 단계를 거치면 Cs을 안정 광물화(pollucite)하여 안정하게 고정화 시킬 수 있을 것으로 보인다.

Fig. 7은 각각 4A, 4A-Sr (Sr: 5.43wt%), BaA (Ba: 21.8wt%), BaA-Sr (Ba: 26.1wt%, Sr: 4.52wt%) 제올라이트의 가열 온도 변화에 따르는 TGA에 의해 측정된 heat flow이다. 4A의 경우 863°C 및 953°C에서, 4A-Sr의 경우 866°C 및 911°C에서 재결정 peak가 나타나고 있는데 반하여 BaA와 BaA-Sr의 경우는 각각 993°C 및 999°C에서 발열 반응의 재결정 peak가 나타나고 있다. 이때 상기 각 제올라이트의 무게 변화는 Fig. 8과 같다. 4A 및 4A-Sr의 경우 약 400°C까지 탈수에 의해 각각 약 13% 및 16% 정도 무게 감소가

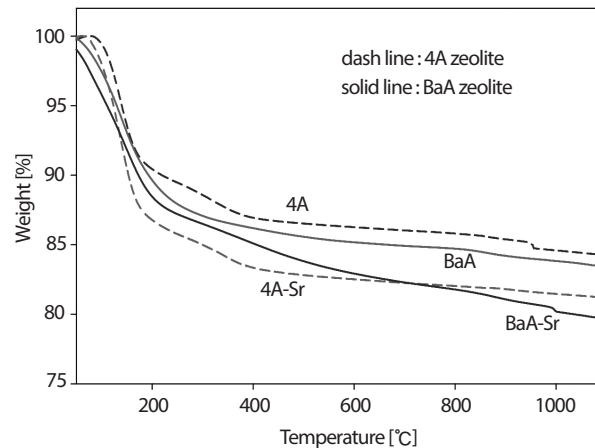


Fig. 8. Weight change (%) of 4A, 4A-Sr, BaA, and BaA-Sr zeolite system with temperature.

일어나다가 400°C 이상에서는 거의 무게 변화가 없었다. 반면에 BaA 및 BaA-Sr의 경우는 400°C까지 탈수에 의해 무게 감소가 일어나다가 400°C 이상에서는 무게 감소가 각각 15±1% 및 18±1%로 거의 변화의 폭이 미미하였다. 여기서 Ba 및 Sr의 끓는점이 각각 1,845°C, 1,377°C [24,25]인 점과, 그리고 4A와 4A-Sr 경우 및 BaA와 BaA-Sr 경우 각각 제올라이트의 무게 감소 형태가 약 400°C까지 탈수에 의한 무게 감소 차를 제외하고는 Sr의 무게 감소가 첨가되지 않은 형태로 무게 감소가 일어나는 것으로 보아 4A-Sr 및 BaA-Sr에서 Sr이

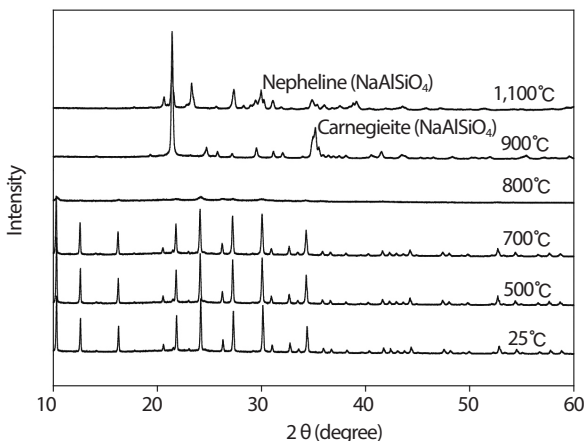
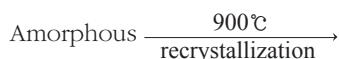
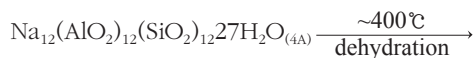


Fig. 9. XRD patterns of 4A zeolite with calcined temperature.

거의 휘발 되지 않거나 미미할 것으로 보인다.

Fig. 9는 4A 제올라이트(Na형, $\text{Na}_{12}\text{Al}_2\text{Si}_{12}\text{O}_{48}\cdot 27\text{H}_2\text{O}$, PDF 71-1557)의 가열 온도 변화에 따른 X선 회절상이다. 약 700°C 까지는 X선 회절 세기가 줄어들 뿐 4A 형태를 유지하고 있으나, 800°C에서 4A의 구조가 파괴되어 무정형으로 상변환되고, 900°C에서는 carnegieite (NaAlSiO_4 , PDF 11-0220)으로, 1,100°C에서는 nepheline (NaAlSiO_4 , PDF 88-1231)로 재결정됨을 보여 주고 있다. 이때 재결정 온도는 각각 863°C 및 953°C 이며(Fig. 7 참조), 이의 열분해 반응은 다음과 같이 나타낼 수 있다.



상기 4A의 상변환 거동은 800~900°C에서 무정형으로 상변환되고 900°C에서 carnegieite와 nepheline이 공존하다가 1,000°C 이상에서는 nepheline으로 재결정된다는 결과

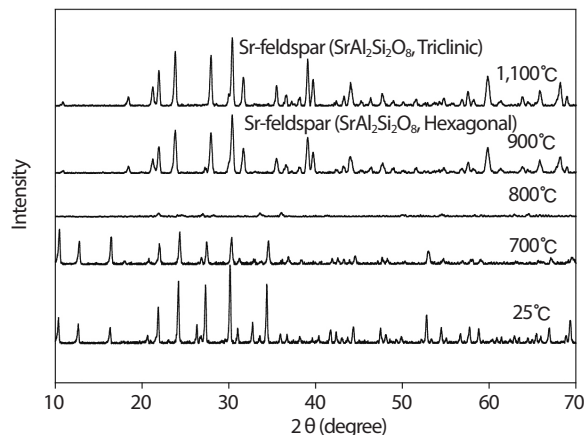
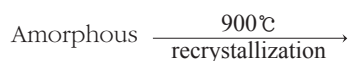
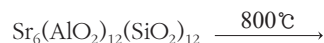
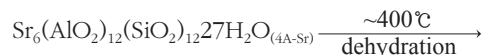
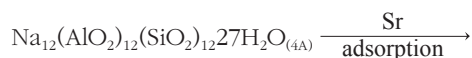


Fig. 10. XRD patterns of 4A-Sr zeolite system with calcined temperature.

[15,16]와 유사하며, 이때 900°C에서 carnegieite와 nepheline이 공존한 것은 장시간(약 3시간) 배소한 데 기인하는 것 같다.

Fig. 10은 4A-Sr 제올라이트 계의 가열 온도변화에 따른 X선 회절상으로 4A와 비슷하게 700°C 까지는 X선 회절 세기가 줄어들 뿐 4A-Sr을 유지하고 있다. 그러나 800°C에서 무정형으로 상변환된 다음, 900°C에서는 4A와는 다르게 Sr-feldspar ($\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, strontian [30], PDF 35-0073, hexagonal)으로, 1,100°C에서 $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (PDF 14-0588, triclinic)로 재결정 되었다. 이때 재결정 온도는 각각 866°C 및 911°C이다(Fig. 7 참조). 이는 약 800°C에서 무정형으로 상변환 되었다가, 900~1,000°C에서 $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (hexagonal과 triclinic 공존)로, 1,100°C 이상에서는 $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (triclinic)로 재결정 된다는 결과[14,15]와 유사하다. 이로부터 4A-Sr 제올라이트 계의 경우 1,100°C까지 열분해 배소 과정을 거치면 Sr을 안정 광물화(Sr-feldspar) 할 수 있음을 알 수 있다.



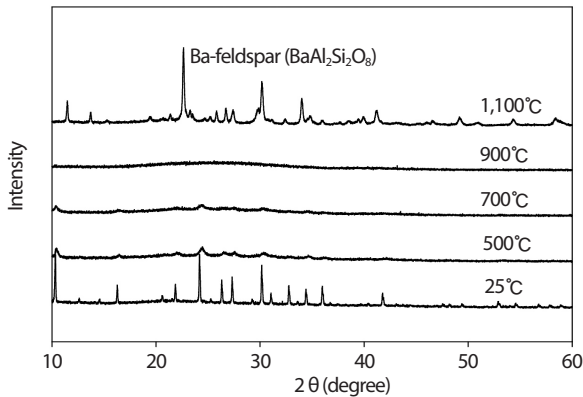


Fig. 11. XRD patterns of BaA zeolite with calcined temperature.

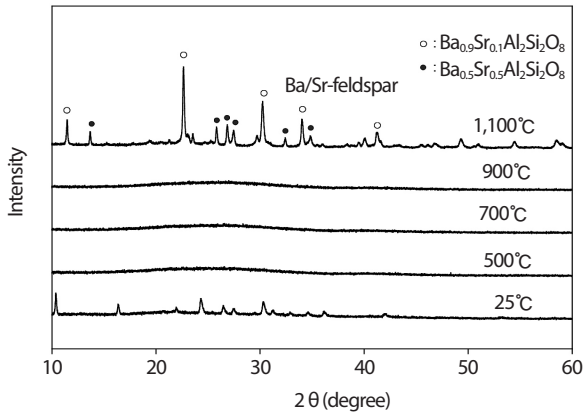


Fig. 12. XRD patterns of BaA-Sr zeolite system with calcined temperature.

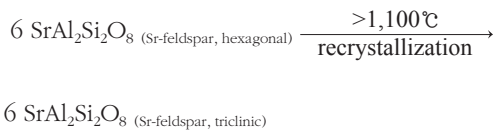
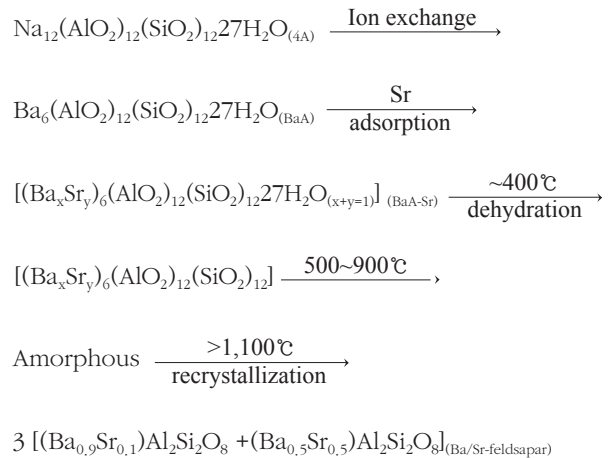


Fig. 11은 BaA 제올라이트의 온도변화에 따른 X선 회절상으로 4A와 4A-Sr 제올라이트와는 다르게 500°C부터 구조가 파괴되기 시작하여 900°C까지 무정형으로 상변환 되고, 1,100°C에서 Ba-feldspar ($\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, celsian [30], PDF 88-1048)로 재결정되고 있음을 알 수 있다. 이때 재결정 온도는 993°C이다(Fig. 7 참조). Fig. 12는 BaA-Sr 제올라이트 계의 온도변화에 따른 X선 회절상이다. BaA와 같이 500°C 이하에서부터 구조가 파괴되기 시작하여 900°C 까지 무정형으로

상변환되고, 1,100°C에서 Ba/Sr-feldspar [$\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (PDF 26-0182) 및 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (PDF 38-1452) 공존]로 재결정 되었다[30]. 이때 재결정 온도는 999°C이다(Fig. 7 참조). 이로부터 BaA-Sr 경우 또한 고온 열분해 과정에서 보다 정확한 Sr의 휘발 여부 및 침출성 등을 확인하여야 하지만 1,100°C까지 열분해 배소 과정을 거치면 Sr을 광물화(Ba/Sr-feldspar, $(\text{Ba}_x\text{Sr}_y)\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$)하여 안정하게 고정화 할 수 있을 것으로 보인다. 이상의 결과로 BaA-Sr 제올라이트의 열분해 반응을 요약하면 다음과 같이 나타낼 수 있다.



4. 결론

본 연구는 고온 열분해를 통한 고방사성핵종(Cs, Sr 등)의 고정화(광물화)를 목적으로 Cs이 흡착된 CHA-Cs, CHA-PCFC-Cs 및 Sr이 흡착된 4A-Sr, BaA-Sr 등의 제올라이트 계를 대상으로 TGA 및 XRD에 의한 가열 상변환 거동을 고찰하였다.

4.1 Cs 흡착 제올라이트 계

CHA-Cs의 경우 CHA는 K형 chabazite 제올라이트로 본 연구에서 직접 제조하였으며, 900°C까지는 CHA-Cs의 형태를 유지하고 있으며, 1,000°C에서 무정형 단계를 거친 후 1,100°C에서 pollucite ($\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$)로 재결정 되었다. 반면에 CHA-PCFC-Cs는 700°C까지는 CHA-PCFC-Cs 형태를 유지하고 있으나, 900~1,000°C 사이에서 구조가 파괴되어 무정형으로 상변환된 후 1,100°C에서 pollucite로 재결정 되었다.

4.2 Sr 흡착 제올라이트 계

4A-Sr의 경우 700℃까지는 4A-Sr의 구조를 유지하고 있으며, 800℃에서 무정형으로 상변환된 다음 900℃에서는 Sr-feldspar ($\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, hexagonal)으로, 1,100℃에서 $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (triclinic)로 재결정 되었다. 반면에 BaA-Sr의 경우는 500℃ 이하부터 구조가 파괴되기 시작하여 500~900℃에서 무정형으로 상변환 되고, 1,100℃에서 Ba/Sr-feldspar ($\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 및 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 공존)로 재결정 되었다.

상기 고방성핵종(Cs, Sr 등) 흡착제거 제올라이트 계 모두 온도 증가에 따라 탈수/(분해) → 무정형 단계를 거친 후 다시 재결정 되는 형태를 보이고 있으며, 향후 고온 열분해 과정에서 Cs 및 Sr의 휘발성 여부 및 침출성, 강도(strength) 등에 대한 추가 연구가 필요하지만 각 제올라이트 계에서 Cs 및 Sr이 pollucite, Sr-feldspar 및 Ba/Sr-feldspar 등의 광물 상으로 재결정화(광물화)하여 고방성핵종을 배소체/(고화체) 내에 안정하게 고정화 시킬 수 있을 것으로 보인다.

감사의 글

이 논문은 정부(미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구입니다 (원자력연구개발사업, No. NRF-2017M2A8A5015147).

REFERENCES

- [1] Nuclear Emergency Response Headquarters Government of Japan, June 18 2011. "Report of Japanese government to the IAEA Ministerial Conference on nuclear safety-The accident at TEPCO's Fukushima nuclear power stations", Accessed August 17 2013. Available from: https://japan.kantei.go.jp/kan/topics/201106/iaea_houkokusho_e.html
- [2] Side event by government of Japan at 56th IAEA General Conference, September 17 2012. "Current status of Fukushima Daiichi nuclear power station", Available from: <http://www.nsr.go.jp/archive/nisa/english/files/P-3-1.pdf>
- [3] Tokyo Electric Power Company, March 29 2013. "Overview of the Multi-nuclide Removal Equipment (ALPS) at Fukushima Daiichi Nuclear Power Station", Tokyo Electric Power Company, Accessed August 17 2015. Available from: http://www.tepco.co.jp/en/nu/fukushima-np/handouts/2013/images/handouts_130329_01-e.pdf
- [4] Tokyo Electric Power Company, March 26 2013. "Nuclide analysis results of water at water treatment facility", Tokyo Electric Power Company, Accessed January 14 2016. Available from: http://www.tepco.co.jp/en/nu/fukushima-np/images/handouts_120326_08_e.pdf
- [5] H. Rindo, "Current status and perspective of Fukushima accident remediation", 10th Anniversary of Korean Radioactive Waste Society, Jeju, Korea, October 17 (2013).
- [6] Y. Kani, M. Kamosida, and D. Watanabe, "Removal of radionuclides from wastewater at Fukushima Daiichi nuclear power plant: Desalination and adsorption methods", WM2013 Conference, February 24 - 28, 2013, Phoenix, Arizona, USA (2013).
- [7] Wikipedia, April 17 2011. "Fukushima disaster cleanup", Accessed August 17 2015. Available from: http://en.wikipedia.org/wiki/Fukushima_disaster_cleanup
- [8] April 22 2014. "Status of contaminated water treatment and tritium at Fukushima Daiichi nuclear power station", Tokyo Electric Power Company, Accessed August 11, 2015. Available from: http://www.meti.go.jp/earthquake/nuclear/pdf/140424/140424_02_008.pdf
- [9] T. Ihara, "Decommissioning at Fukushima-Daiichi NPP (nuclear power plant)", Nuclear decommissioning & waste management summit, 3rd edition, London, UK, February 24-25 (2016).
- [10] Tokyo Electric Power Company, Press release Feb. 09 2015, "Situation of storing and treatment of accumulated water including highly concentrated radioactive materials at Fukushima Daiichi Nuclear Power Station (197th release)", Available from: http://www.teppco.co.jp/en/press/corp-com/release/2015/12498123_6844.html
- [11] E.H. Lee, K.Y. Lee, K.W. Kim, I.S. Kim, D.Y. Chung,

- and J.K. Moon, "Removal of Cs by adsorption with IE911 (crystalline silicotitanate) from high-radioactive seawater waste", *J. Nucl. Fuel Cycle Waste Technol.*, 13(3), 171-180 (2015).
- [12] E.H. Lee, K.Y. Lee, K.W. Kim, I.S. Kim, D.Y. Chung, J.K. Moon, and J.W. Choi, "Adsorption removal of Sr by Barium impregnated 4A zeolite (BaA) from high-radioactive seawater waste", *J. Nucl. Fuel Cycle Waste Technol.*, 14(2), 101-112 (2016).
- [13] E.H. Lee, K.Y. Lee, K.W. Kim, H.J. Kim, I.S. Kim, D.Y. Chung, J.K. Moon, and J.W. Choi, "Removal of I by adsorption with AgX (Ag-impregnated X zeolite) from high-radioactive seawater waste", *J. Nucl. Fuel Cycle Waste Technol.*, 14(3), 223-234 (2016).
- [14] H. Mimura and T. Kanno, "Distribution and fixation of cesium and strontium in zeolite A and Chabazite", *J. Nucl. Sci. & Tech.*, 22(4), 284-291 (1985).
- [15] T. Kanno, H. Mimura, and T. Kitamura, "Processing of radioactive waste solution with zeolite (I), Thermal transformation of Na, Cs, Sr type zeolite", *J. Atomic Energy Society of Japan*, 18(8), 518-523 (1976).
- [16] C. Kosanovic, B. Subotic, and I. Smit, "Thermally induced phase transformation in cation exchanged zeolite 4A, 13X and synthetic mordenite and their amorphous derivatives obtained by mechanochemical treatment", *Thermochimica Acta*, 317, 25-37 (1998).
- [17] H. Mimura, M. Shibata, and K. Akiba, "Hydrothermal reaction of zeolites loaded with Cs or Sr", *J. Nucl. Sci. & Tech.*, 27(2), 167-173 (1990).
- [18] H. Mimura and K. Akiba, "Adsorption behavior of cesium and strontium on synthetic zeolite P", *J. Nucl. Sci. and Tech.*, 30(5), 436-443 (1993).
- [19] H. Mimura, F. Tachibana, and K. Akiba, "Distribution and fixation of cesium in Ferrierites", *RECORD* 91, 2, 796-801 (1991).
- [20] Y. Ikarashi, R.S. Masud, H. Mimura, E. Ishizaki, and M. Matsukura, "Development of stable solidification method for insoluble ferrocyanides-13170", WM2013 Conference. February 24-28, 2013, Phoenix, USA.
- [21] J.M. Kim, K.Y. Lee, K.W. Kim, E.H. Lee, D.Y. Chung, J.K. Moon, and J.H. Hyun, "Study of composite adsorbent synthesis and characterization for the removal of Cs in the high-salt and high-radioactive wastewater", *J. Nucl. Fuel Cycle Waste Technol.*, 15(1), 1-14 (2017).
- [22] D.H. de Boer and G. Crosby, "Evaluating the potential of SEM/EDS analysis for fingerprinting suspended sediment derived from two contrasting topsoils", *Catena*, 24(4), 243-258 (1995).
- [23] J. Lehto and S. Haukka, "Thermal decomposition of potassium cobalt hexacyanoferrate (II)", *Thermochimica Acta*, 160(2), 343-347 (1990).
- [24] Wikipedia, June 21 2017. Available from: <https://en.wikipedia.org/wiki/Barium> and <https://en.wikipedia.org/wiki/Strotium>.
- [25] J.A. Dean, "Lange's Handbook of Chemistry", 12th Edition, McGraw-Hill Book Company (1979).
- [26] D.T. Bostick, S.M. Depaoli, and B. Guo, "A comparative evaluation of IONSIV IE-911 and chabazite zeolite for the removal of Darion strontium and cesium from wastewater", ORNL/CP-99431 (1998).
- [27] E.H. Borai, R. Harjula, L. Malinen, and A. Paaanen, "Efficient removal of cesium from low-level radioactive liquid waste using natural and impregnated zeolite minerals", *J. Hazardous Mat.*, 172(1), 416-422 (2009).
- [28] S.H. Shim, A. Navrotsky, T. R. Gaffney, and J. E. MacDougall, "Chabazite: Energetics of hydration, enthalpy of formation, and effect of cations on stability", *American Mineralogist*, 84, 1879-21882 (1999).
- [29] C.G. Saxton, A. Kruth, M. Castro, P.A. Wright, and R.F. Howe, "Xenon adsorption in synthetic chabazite zeolites", *Microporous and Mesoporous Materials*, 129(1-2), 68-73 (2010).
- [30] P. Ptacek, F. Soukal, T. Opravil, E. Bartonickova, and J. Wasserbauer, "The formation of feldspar strontian ($\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) via ceramic route: Reaction mechanism, kinetics and thermodynamic of the process", *Ceramics Internat.*, 42, 8170-8178 (2016).