

Barium Carbonate-Metal Oxide 혼합물에 의한 휘발성 루테늄 제거

김재성·류경옥

한양대학교 공과대학 화학공학과
(1988년 1월 30일 접수, 1988년 6월 15일 채택)

Volatile Ruthenium Removal by the Mixture of Metal Oxide and Barium Carbonate

Jai Sung Kim and Kyong Ok Yoo

Dept. of Chem. Eng., College of Eng., Hanyang University, Seoul 133-791, Korea
(Received 30 January 1988; accepted 15 June 1988)

요 약

^{235}U 핵연료 재처리가공이나 핵폐기물 처리시 휘발된 루테늄을 제거하는데 있어서 휘발된 루테늄을 제거할 뿐만 아니라 뒤이어 일어나는 재휘발을 방지하기 위하여 안정한 화합물로 변형시키는 것이 중요하다. 하소온도와 공기유속을 변화시켜 모의루테늄 질산폐액을 증발시키는 동안 하소로 off-gas로부터 발생된 루테늄종(species)의 휘발도를 관측하였다. Fe_2O_3 , TiO_2 , MnO_2 , BaCO_3 와 $\text{BaCO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\text{BaCO}_3\text{-TiO}_2$, $\text{BaCO}_3\text{-MnO}_2$ 혼합물 등의 흡착제를 사용하여 기상 루테늄종을 제거하였고 각 흡착제에 대한 제거효율을 측정, 비교하였다. 하소로 off-gas로부터 발생된 휘발하는 루테늄을 제거하기 위하여 사용된 흡착제중에서 $\text{BaCO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\text{BaCO}_3\text{-TiO}_2$, $\text{BaCO}_3\text{-MnO}_2$ 등의 혼합물이 각각 550°C - 750°C , 650°C , 550°C 에서 휘발하는 루테늄을 효율적으로 제거하였다. 루테늄은 금속산화물과 바륨 카보네이트와의 혼합물과 같은 담체위에 결합되어 RuO_4 로의 휘발이 효과적으로 방지될 수 있고 500°C 이상의 온도에서 안정한 혼합금속 루테네이트를 생성하도록 흡착제와 자발적으로 반응할 수 있는 것으로 생각된다. UV와 IR 분석결과 휘발하는 루테늄종은 NO_x 의 존재하에서 RuO_4 보다는 더 안정한 nitrosyl ruthenium gas complex라고 생각된다. 그러므로 흡착메카니즘은 nitrosyl ruthenium complex가 흡착되고 루테늄 위의 nitric oxide 촉매분해반응에 의해 N_2 가 탈착되면서 안정한 상태로 전환하는 것으로 추론된다.

Abstract—In removing the ruthenium volatilized during the ^{235}U nuclear fuel reprocessing and waste treatment, it is important to not only to trap volatilized ruthenium but also to transform it into stable compound to prevent subsequent revolatilization.

A calcination temperature and air velocity were varied to observe the volatility of ruthenium species from calciner off-gas during the evaporation of simulated ruthenium nitric acid solution. The adsorbents such as ferric oxide, titanium dioxide, manganese dioxide, barium carbonate and the mixtures of barium carbonate and above metal oxide were used to remove gaseous ruthenium species and also removal efficiencies for each adsorbents were measured. The mixture adsorbents removed effectively volatile ruthenium.

It is considered that ruthenium can be effectively prevented from volatilizing as RuO_4 by being bonded to a support such as the mixture of barium carbonate and the metal oxide and that volatile ruthenium species spontaneously can

react with the above adsorbents to yield the stable mixed metal ruthenates at temperatures over 500°C. The spectra of UV-visible and IR may be suggested that volatile species is a more stable nitrosyl ruthenium gas complex than RuO_4 in the presence of NO_x . Therefore, the mechanism of adsorption is deduced that the nitrosyl ruthenium complex is adsorbed, then it converts to the stable state, N_2 being desorbed by catalytic decomposition of nitric oxide on ruthenium.

1. 서 론

루테늄은 지각속에 극히 미량 존재하는 희귀원소중의 하나로서 원자로의 ^{235}U 핵연료 재처리가공이나 핵폐기물 처리시 매우 복잡한 거동을 나타내는 핵분열 생성물이며 질산폐액에 다양한 착화물로 상당량이 포함되어 있다[1-6]. 루테늄을 포함하는 고준위 방사성폐기액의 취급, 수송 및 저장을 위해서는 안정한 고체로 전환시켜 안정성을 높여야 하며 이와같이 방사성폐기물의 고화처리공정으로 하소공정과 유리화공정이 연구, 개발되고 있다[7]. 이러한 처리공정으로 핵분열 생성물을 포함하는 질산폐액을 고화처리하는 동안 발생하는 Ru-106이 해안에 방출되면 해조, 어패류에 흡착, 농축되기 쉬워 수질을 오염시키고 휘발하는 루테늄 4산화물은 대기를 오염시키는 등 환경오염의 원인이 되므로 1960년 이후 많은 연구자들에 의해 휘발성 루테늄의 거동과 제거에 관하여 연구되어 오고 있다. Schäfer[8-10] 등은 온도범위 350°C - 550°C에 있는 nitrate system에서의 핵분열 생성물인 루테늄의 휘발도를 고찰하였으며, Hölgge와 Krivanek[11-12]는 ruthenium, phosphates와 nitrate를 포함하는 용액을 증발시키므로 생성된 증발 잔유물이 annealing되는 과정에서 루테늄이 휘발한다는 것을 관측하였다. 한편, Takashi Matsumura와 Toshio Ishiyama[13]는 montmorillonite로부터 제조한 manganese-zeolite에 의해 nitro nitrosyl ruthenium과 (Ru-ORu) nitrate는 거의 제거되지 않고 nitrate nitrosyl ruthenium이 제거되었다는 결과를 얻었으며 Newby[14-17] 등은 모의 질산폐액을 하소로에 도입시켜 여러 하소조건에서 루테늄 휘발에 미치는 인자들을 사출하고 흡착온도 80°C - 550°C에서 여러 흡착제에 대한 흡착능을 측정, 비교하였고, grade 40 silica gel, hydrous zirconium oxide gel, ferric oxide에 대한 제염계수를 측정하고 흡착제에 대한 최적 흡착조건을 제시하였다. 또한 Mass와 Longo[18-19]는 Solid($\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) 또는 Solution[$\text{RuNO}(\text{NO}_3)$ in HNO_3]을 산소로 처리하여 휘발하는 루테늄 4산화물을 600°C와 750°C로 유지된 알칼리토금속 카보네이트와 산화칼슘 등의 흡착층에 통과시켜 MRuO_3 ($\text{M} = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$)

화합물이 생성됨을 확인하였다. Rimshaw[20] 등은 nitrate anion mole당 formic acid 2 mole로 고준위 방사성 폐기액을 처리하여 약 0.1%의 낮은 RuO_4 휘발을 얻었으며, 2.3 mole formic acid를 15% 과량을 첨가하여 RuO_4 의 휘발을 0.007%까지 감소시켰다. Ru-106휘발도는 여러가지 환원제(Sugar, hydrazine, phosphorous acid, formaldehyde 등)를 HNO_3 용액에 첨가하면 1%까지 감소되지만 1% ^{106}Ru 의 휘발조차도 33000 MWd/ton에서 조사된 중금속 ton당 수 천 curies의 활성을 나타낼 수 있으므로 휘발하는 산화물이 off-gas에 존재할 때 심각한 조작위험이 발생할 수 있다. 이것은 nitrate complexes가 산화되어 휘발하는 루테늄의 생성에 기인하는 루테늄 화학반응에 의한 휘발하는 종(species)이 무엇인지 정확하게 규명되어 있지 않다.

본 연구에서는 모의 질산폐액을 사용하여 하소로 off-gas로부터 휘발하는 루테늄을 제거하기 위하여 BaCO_3 와 Fe_2O_3 , TiO_2 , MnO_2 등의 metal oxide 혼합물에 휘발된 루테늄을 통과시켜 각 흡착제에 대한 최적 흡착조건과 제거효율을 측정, 비교하고 휘발하는 루테늄종과 흡착된 물질을 고찰하여 흡착메카니즘을 규명하고자 하였다.

2. 실 험

2-1. 모의폐액 제조

순수한 루테늄 금속(Ventron corporation제: 99.99%) 12.5mg, NaOH 1g과 Na_2O_2 0.2g을 백금도가니에 넣고 약 620°C에서 15분동안 용융시킨 후 상온에서 냉각시키고 6.6N HNO_3 용액 250ml에 용해시켜 50mg Ru/l인 모의 루테늄 질산폐액을 제조하였다. 제조된 용액은 불안정하여 처음 검은 갈색을 띠며 서서히 검은 적색으로 변화하므로 12시간 경과한 용액을 모의폐액으로 사용하였다.

2-2. 흡착제 제조

Fe_2O_3 , TiO_2 , MnO_2 등의 metal oxide 각각을 BaCO_3 와 물비 1:1로 agate mortar에 넣고 30분동안 분쇄, 혼합하고 증류수와 함께 magnetic stirrer로

10시간 정도 교반시키면서 가열램프로 가열하여 건조시키고 다시 건조기에서 완전히 건조시킨 후 agate mortar로 분쇄하고 140 mesh체를 통과시켰다. 이 분말을 2ton의 압력으로 압착성형하여 1000°C에서 12시간 동안 소결한 후 분쇄하여 6-16 mesh로 제조하여 흡착제로 사용하였다.

2-3. 실험방법

본 연구에서 사용한 실험장치는 Fig. 1에 나타난 바와 같이 calciner, adsorption bed, scrubber 세 부분으로 구성되어 있다. 압축공기는 1-3 l/min으로 일정한 흐름하의 하소로에 dropping funnel을 사용하여 모의 질산폐액을 20 ml/hr씩 도입, 증발시켰다. off-gas에 함유된 휘발성 루테늄 화합물은 pyrex관을 따라 pre-column scrubber를 통과시켜 하소온도와 공기유속에 따른 휘발도를 측정하고 그 후에 흡착제가 채워진 흡착층에 통과시켜 post-column scrubber에서 포집하고 UV-spectrophotometer로 이 용액의 흡광도를 측정하여 보정곡선으로부터 ruthenium의 함량을 결정하였다. Calciner는 외경 5cm, 길이 20cm인 pyrex관이고 흡착층은 외경 18mm, 길이 50cm인 석영관을 사용하였다. 하소로와 흡착층 사이의 연결관은 외경 8mm, 길이 20cm이고 흡착층과 post-column scrubber 사이의 연결관도 외경 8mm인 pyrex관을

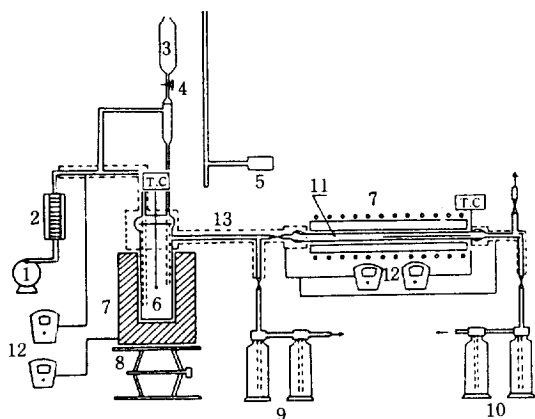
사용하였다. 하소로부터 나온 기체의 응축을 방지하고 흡착층을 원활히 통과하도록 연결관은 온도조절기와 니크롬선을 사용하여 150°C로 일정하게 유지시켰다. 또한 모의 질산폐액이 하소로에 주입될 때 액체가 증기로 전환되기 때문에 하소로내의 압력으로 액의 공급이 용이하지 못하게 되므로 일정하게 액이 공급되도록 air pump를 사용하여 dropping funnel 상부로 공기를 공급하며 일정압력이 되도록 공기 vent line에 점나사를 부착하여 조절하였다. 흡착층은 electric multiple unit furnace로 가열하였으며 흡착층의 온도변화에 따른 제거효율을 측정하기 위하여 흡착층 내부에 열전대를 부착하여 자동온도조절기와 디지털 온도계로 흡착층 내의 온도를 정확하게 측정하고 조절하였다. 석영관으로 이루어진 흡착층은 흡착제의 교환을 용이하게 하도록 양쪽 끝이 분리될 수 있도록 하였다. 흡착층을 통과시키는 조작시간은 2시간으로 하였으며 각각의 scrubber 포집액을 2N-NaOH용액 200 ml를 사용하였고 매 조작 후에는 새로운 용액으로 교환하였다. 이와 같은 조작을 2시간마다 수행하여 여러 흡착제에 대한 제거효율을 측정, 비교하였다.

2-4. 분석

하소온도와 공기유속에 따른 휘발성 루테늄 화합물의 휘발도와 제거효율을 측정하기 위하여 각각의 scrubber 2N-NaOH 용액에 녹아있는 루테늄을 UV-spectrophotometer(모델: shimadzu UV-240)로 분석하였다[21-23].

분석용 루테늄 표준용액은 다음과 같이 제조하였다. 소량의 순수한 루테늄, NaOH 1g과 Na₂O₂ 0.2g을 백금도가니에 넣고 약 620°C에서 15분동안 용융시킨 후 상온에서 냉각시키고 냉각된 용융물질을 소량의 증류수로 용해하고 NaOH 용액과 혼합하여 2N-NaOH 용액을 만들었다. 진한 오렌지색의 sodium ruthenate 용액을 정확한 부피까지 2N-NaOH 용액으로 희석시켜 가면서 465 nm의 파장에서 흡광도를 측정하여 검량선을 작도하였다. Fig. 2는 최대 흡광도인 465 nm에서 +6가의 ruthenium 존재를 나타내는 absorption spectrum이며 Fig. 3은 465 nm의 파장에서 sodium ruthenate 용액의 검량선을 나타낸 것이다.

루테늄의 흡착상태를 고찰하기 위하여 IR과 X-ray로 분석하여 관찰하였고 흡착된 루테늄의 안정도를 고찰하기 위하여 1100°C까지 승온시키면서 TG-DTA 열분석기 상에서 중량감소와 엔탈피 변화를 관찰하였다.



- | | |
|--------------------|----------------------------|
| 1. Compressor | 8. Screw Jack |
| 2. Flow Meter | 9. Pre-Column Scrubber |
| 3. Dropping Funnel | 10. Post-Column Scrubber |
| 4. Cock | 11. Adsorption Column |
| 5. Air Pump | 12. Temperature Controller |
| 6. Calciner | 13. Heating Region |
| 7. Furnace | |

Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

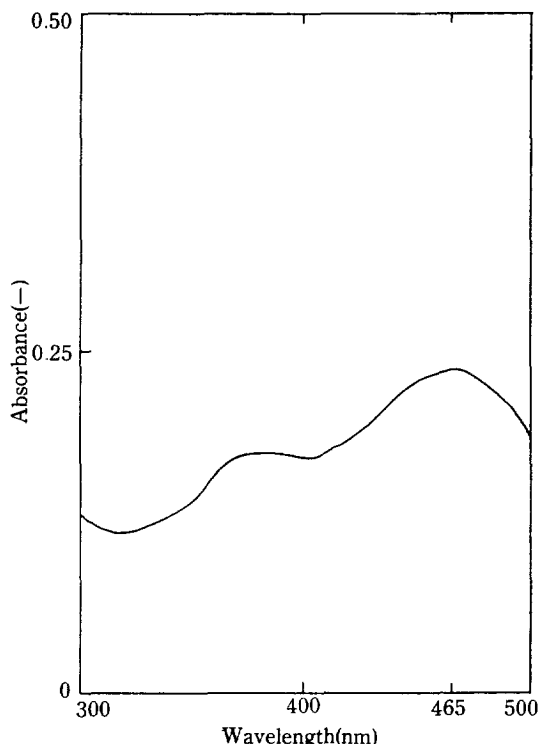


Fig. 2. Absorption spectrum of ruthenium in 2N NaOH medium.

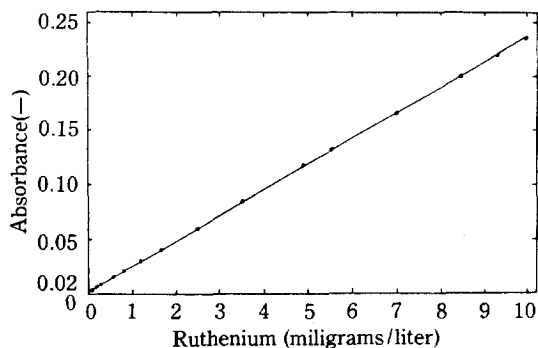


Fig. 3. Calibration curve of ruthenium in 2N-sodium ruthenate solution at 465 nm.

3. 실험결과 및 고찰

3-1. 루테늄종(species)과 휘발도

루테늄은 질산내에서 수 많은 루테늄 착화합물을 형성하며 이 착화합물은 NO_3^- , NO_2^- , OH^- , H_2O 의 배위자 등이 하나 또는 그 이상 배위된 RuNOX_5 형의 nitrosyl ruthenium RuNO(III) 착화합물로 존재한다고 알려져 있다[1, 24]. 대부분의 루테늄 착화합물은

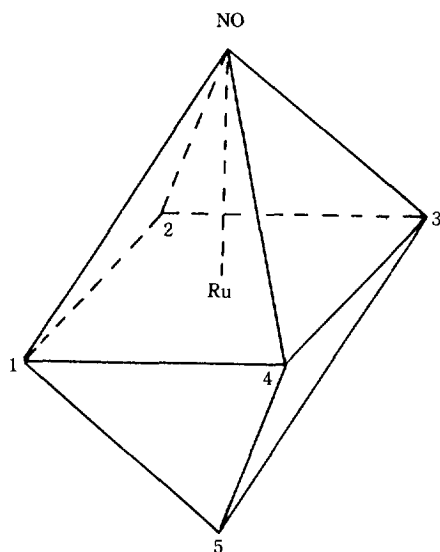
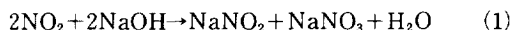


Fig. 4. Octahedral structure of nitrosyl ruthenium complex; position 1,2,3 and 4 are stable, position 5 is unstable, according to Siczek [25].

six-coordinated octahedra 구조를 갖고 있다(Fig. 4).

Ruthenium 화합물이 HNO_3 , NO_2 또는 NO 에 노출되어 있을 때 보통 nitrosyl ruthenium compound가 형성되고 산화, 환원 분위기에서도 매우 안정하며 nitrosyl ruthenium complex의 octahedral structure에서 nitro complexes는 nitrate complexes보다 더 안정하므로 RuO_4 로 산화되기가 어렵다. 하소시 nitrate complex가 산화되어 휘발하는 루테늄종(species)을 형성하는데 휘발하는 루테늄종이 무엇인지 정확하게 규명되어 있지 않으나 아마도 nitrosyl ruthenium gas complex일 것이라고 추정하고 있다. Fig. 5의 곡선 1은 30분, 곡선 2는 1시간, 곡선 3은 2시간 동안 모의폐액을 하소로에 도입, 증발시키므로써 발생된 off-gas를 2N-NaOH pre-scrubber에 통과시켜 포집액을 UV-spectrophotometer로 측정하였다. 발생된 NO_x 가 NaOH와 반응하여 353 nm에서 NaNO_2 , 300 nm에서 NaNO_3 의 peak를 나타냈으며 [26-27] 465 nm에서 루테늄의 존재를 나타내었다. 반응식은 다음과 같다.



Nitrate anion(NO_3^-), nitrous acid(HNO_2), nitrosyl group(NO)이 mixed-nitrate-nitro-nitrosyl complex series를 생성하도록 루테늄이온과 상호

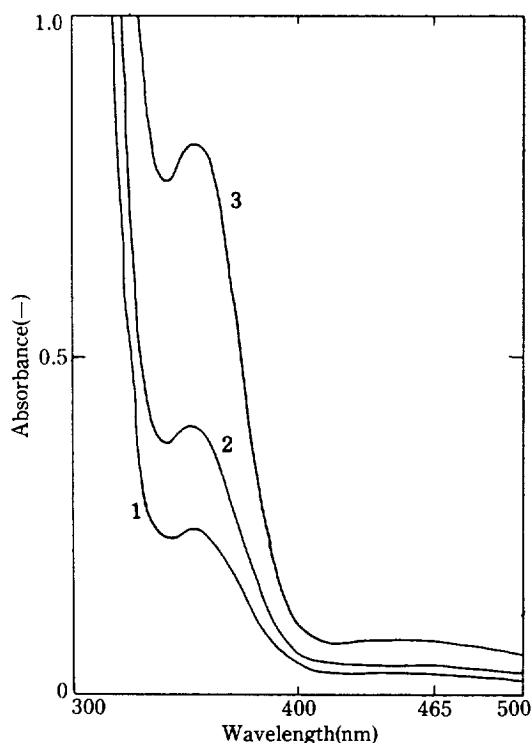
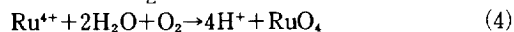
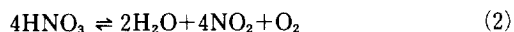


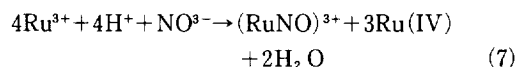
Fig. 5. Absorption spectra of ruthenium in the pre-scrubber parameter: scrubbing time in the post scrubber, 1: 0.5hr, 2: 1 hr, 3: 2hr.

반응할 수 있고 이 착화합물은 350°C 이상의 온도에서 탈질화되어 휘발하는 RuO_4 의 생성을 나타낼 수 있다 [25]. Newby[15] 등은 400°C에서 질산폐기액을 하소하여 하소로 off-gas에 존재하는 루테늄종을 루테늄 4산화물이라 가정하였다. Nitric acid는 식 (2)와 같이 nitrogen oxides, water vapor, oxygen으로 분해된다.



루테늄 4산화물로의 산화가 공기에 의해 주로 공급된 산소에 기인되거나 nitrogen dioxide에 기인되거나 또는 더 복잡한 반응에 기인되는지는 규명하지 못하였다. 그러나 NO_x 의 존재하에서 불안정한 기상 루테늄 4산화물과 nitrogen dioxide 사이의 화학반응에 의한 nitrosyl ruthenium vapor species의 존재 또한 고려되어야 하며 루테늄을 포함하는 acidic nitrate용액을 가열하므로써 nitrosyl ruthenium complex가 생성되

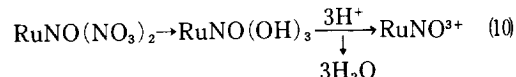
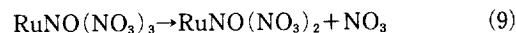
며 분해되고 nitrate ions는 Ru(III)와 반응하여 다시 nitrosyl ruthenium을 생성할 수 있으므로 다음과 같이 나타낼 수 있다[28-29].



식 (7)의 Ru(IV)는 기상으로 존재하는 NO_x , 수증기, 산소 등과 반응하여 식 (4)와 (5)로 반응할 수 있다. 여기서 생성된 기상 RuO_4 는 NO_x 와 반응하여 다시 nitrosyl ruthenium complex를 생성할 수 있다.



$\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3$ 는 분해되어 NO_3^- 이온이 방출되면서 RuNO^{3+} 로 존재하거나 hydroxyl ions에 의한 배위자의 치환 또는 hydration 후 물의 방출로 RuNO^{3+} 가 생성되는 빠른 반응으로 나타낼 수 있다.



Marczenko[21] 등은 465 nm에서 6가의 RuO_4^{2-} 존재를 확인하였으며 Maya[29]는 465 nm에서 RuNO^{3+} 의 존재를 확인하였다. 따라서 Fig. 5에 나타난 465 nm에서의 흡광도는 RuO_4^{2-} 와 RuNO^{3+} 가 중복된 것으로 생각할 수 있다. 하소시 휘발하는 ruthenium species는 nitrosyl ruthenium 화합물의 분해로 일부 분의 RuO_4 가 생성되고 생성된 RuO_4 는 NO_x 와 반응하

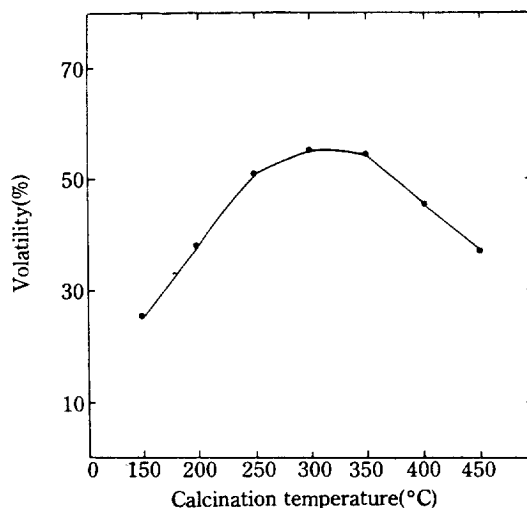


Fig. 6. Ruthenium volatility as a function of a calcination temperature.

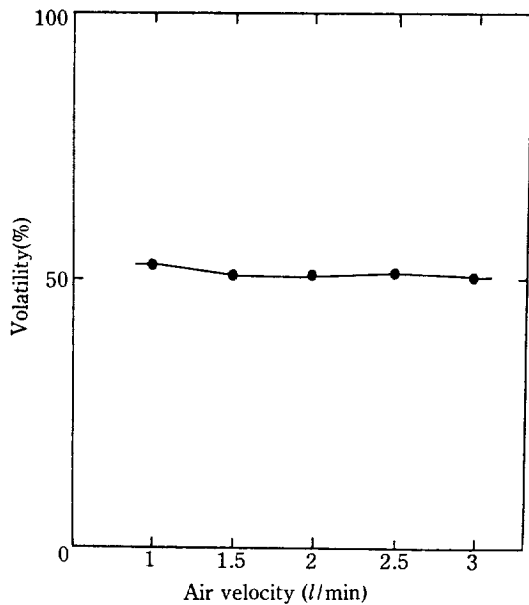


Fig. 7. Ruthenium volatility as a function of a air velocity.

여 다시 nitrosyl ruthenium 화합물을 생성하는 복합적인 반응을 나타낼 수 있다. Fig. 6에 나타낸 바와 같이 300–350°C에서 54–57% 정도의 높은 휘발도를 나타냈으며 Fig. 7은 유속변화에 관계없이 휘발도가 거의 일정함을 나타내었다. 이것은 6.6N 모의 질산폐액을 하소로에서 증발시켰을 때 하소온도가 증가함에 따라 nitrosyl ruthenium 화합물이 서서히 분해되면서 방출된 NO_x 의 양이 증가되어 식 (5)와 같은 반응에 의하여 RuO_4 로 산화가 가능케 되어 높은 휘발도를 나타낸 것으로 생각된다. 온도가 350°C 이상으로 증가함에 따라 휘발도가 감소하였는데 400°C 이상에서 NO_2 가 NO

와 O_2 로 급속히 분해되어 주로 NO가 존재하고 Ru (IV)가 RuO_4 로 생성되는 것을 방지하였기 때문인 것으로 생각된다. Newby[17] 등은 calciner로부터 나오는 루테늄의 휘발은 하소로 분위기에서 NO/NO_2 물비가 증가함에 따라 감소하였으므로 하소온도가 증가함에 따라 NO/NO_2 물비의 증가는 루테늄의 침전특성에 분명한 변화를 준다고 한 것과 잘 일치된다.

3-2. 휘발하는 루테늄의 흡착

공기유속 1l/min 흐름하에서 350°C로 유지된 하소로에 모의 폐액을 도입, 증발시켜 발생된 off-gas를 흡착층에 통과시켜 흡착실험을 수행하였다. Table 1에는 온도변화에 따른 각 시료의 흡착량과 제거효율을 나타냈으며 이를 Fig. 8과 9에 그림으로 표시하였다. Fig.

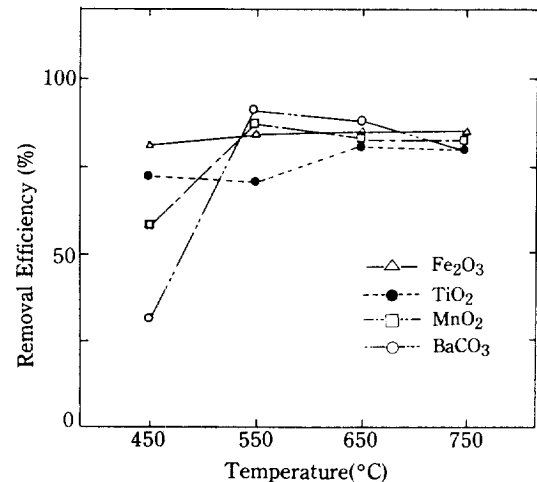


Fig. 8. The effect of column temperature on removal efficiency with metal oxides and carbonate used as a sorbent for 2hr.

Table 1. Ruthenium amount (Ru mg/hr) trapped in 10g-sorbents and removal efficiency of ruthenium (R.E.%).

temp. properties sorbents	450°C		550°C		650°C		750°C	
	Ru(mg/hr)	R.E.(%)	Ru(mg/hr)	R.E.(%)	Ru(mg/hr)	R.E.(%)	Ru(mg/hr)	R.E.(%)
Fe_2O_3	0.448	81.4	0.454	82.5	0.463	84.1	0.470	85.4
TiO_2	0.397	72.2	0.386	70.1	0.443	80.5	0.437	79.4
MnO_2	0.271	58.3	0.477	86.8	0.457	83.1	0.449	81.5
BaCO_3	0.177	32.2	0.502	91.3	0.482	87.6	0.438	79.7
$\text{BaCO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$	0.524	95.2	0.529	96.2	0.523	95.1	0.530	96.3
$\text{BaCO}_3\text{-TiO}_2$	0.453	82.4	0.464	84.3	0.522	95.0	0.468	85.1
$\text{BaCO}_3\text{-MnO}_2$	0.420	76.2	0.519	94.4	0.473	86.3	0.519	94.3

* inlet flow rate of ruthenium: 0.55 mg/hr

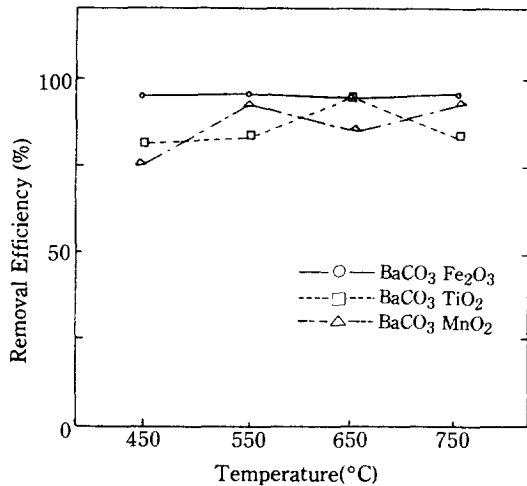


Fig. 9. The effect of column temperature on removal efficiency with barium carbonate-metal oxides used as a sorbent for 2hr.

8은 1000°C에서 12시간 소결된 ferric oxide, titanium dioxide, manganese dioxide, barium carbonate 등의 각각의 물질 10g을 2시간 동안 흡착제로 사용하여 제거효율에 미치는 흡착층의 온도영향을 관측한 것이다. 550°C에서 BaCO₃만 91% 정도의 제거효율을 나타내었으며 대부분 85% 미만으로 제거효율이 떨어지지 못하였다.

Fig. 9는 1000°C에서 12시간 소결된 barium carbonate와 ferric oxide, titanium dioxide, manga-

Table 2. Relationship between removal efficiency and adsorption time of the mixture of barium carbonate and ferric oxide used as a sorbent at 550°C.

Adsorption time (hr)	Ruthenium trapped in 10g-sorbent (mg/hr)	Removal efficiency (%)
5	0.524	95.4
10	0.533	97.0
15	0.529	96.3
20	0.523	95.1
25	0.531	96.6
30	0.532	96.7
35	0.540	98.2
40	0.535	97.3
45	0.534	97.1
50	0.537	97.7
55	0.522	95.0
60	0.524	95.4

nese dioxide 등과의 혼합물 10g을 사용하여 제거효율에 미치는 흡착층의 온도영향을 측정한 결과, BaCO₃-Fe₂O₃ 혼합물은 450°C-750°C에서 95-96%, BaCO₃-TiO₂ 혼합물의 경우 650°C에서 95%, BaCO₃-MnO₂ 혼합물의 경우 550°C와 750°C에서 94% 정도의 제거효율을 나타내었다. 따라서 BaCO₃-Fe₂O₃, BaCO₃-TiO₂, BaCO₃-MnO₂ 등의 혼합물을 흡착제로 사용하여 흡착시간과 제거효율과의 상관관계를 Table 2, 3과 Fig. 10-12에 표시하였다. BaCO₃-Fe₂O₃ 혼합물을

Table 3. Relationship between removal efficiency and adsorption time of the mixture of barium carbonate-metal oxide used as a sorbent.

sorbents properties		BaCO ₃ -Fe ₂ O ₃ (650°C)		BaCO ₃ -Fe ₂ O ₃ (750°C)		BaCO ₃ -MnO ₂ (550°C)		BaCO ₃ -TiO ₂ (650°C)	
absorp. time(hr)		Ru(mg/hr)	R.E.(%)	Ru(mg/hr)	R.E.(%)	Ru(mg/hr)	R.E.(%)	Ru(mg/hr)	R.E.(%)
2		0.524	95.2	0.528	96.2	0.520	94.5	0.524	95.2
4		0.529	96.1	0.544	98.9	0.534	97.1	0.527	95.8
6		0.530	96.3	0.546	99.2	0.544	98.9	0.532	96.8
8		0.531	96.5	0.547	99.4	0.542	98.5	0.537	97.7
10		0.542	98.5	0.543	98.8	0.542	98.5	0.541	98.3
12		0.543	98.7	0.543	98.7	0.542	98.5	0.541	98.4
14		0.544	98.9	0.543	98.8	0.542	98.5	0.540	98.2
16		0.541	98.2	0.543	98.8	0.541	98.4	0.541	98.3
18		0.545	99.1	0.544	99.0	0.541	98.4	0.521	98.3
20		0.546	99.3	0.544	98.9	0.541	98.3	0.540	98.2
22		0.539	98.1	0.543	98.7	0.540	98.2	0.540	98.2
24		0.544	98.9	0.545	99.1	0.542	98.5	0.541	98.4

Ru(mg/hr): Ruthenium amount trapped in 10g-absorbent

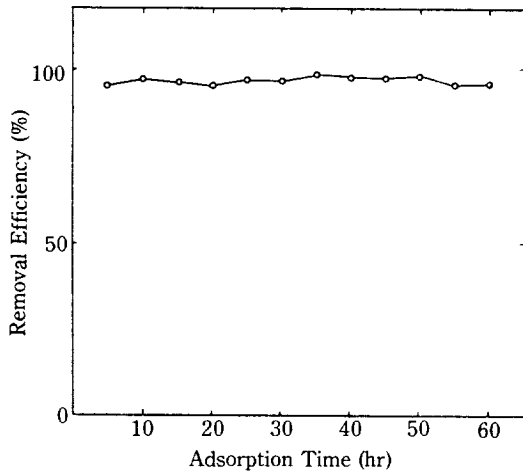


Fig. 10. Relationship between removal efficiency and adsorption time of the mixture of barium carbonate and ferric oxide used as a sorbent at 550°C.

흡착제로 사용한 결과 흡착시간에 따른 제거효율은 550°C에서 60시간 이상 95-98%로 거의 일정하게 유지되었고 650°C와 750°C의 경우 24시간 동안 98.5-99%로 거의 일정하게 유지되었음을 Fig. 10과 11에서 알 수 있었다. Fig. 12에서는 $\text{BaCO}_3\text{-TiO}_2$ 혼합물과 $\text{BaCO}_3\text{-MnO}_2$ 혼합물을 650°C와 550°C에서 흡착제로 사용하여 흡착시간에 따른 제거효율을 관측한 결과 각각 98-98.5%와 95-98%로 24시간 동안 거의 일정하게

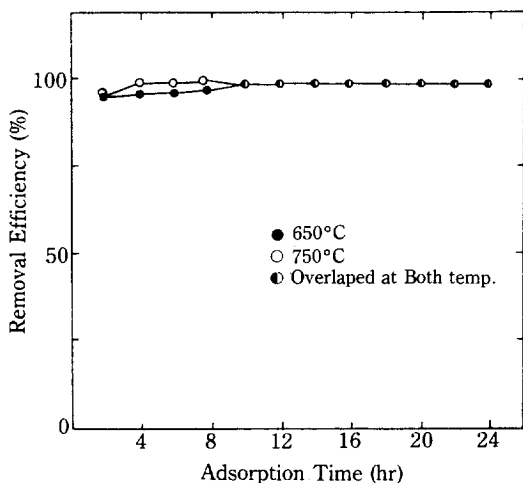


Fig. 11. Relationship between removal efficiency and adsorption time of the mixture of barium carbonate and ferric oxide used as a sorbent at 650°C and 750°C.

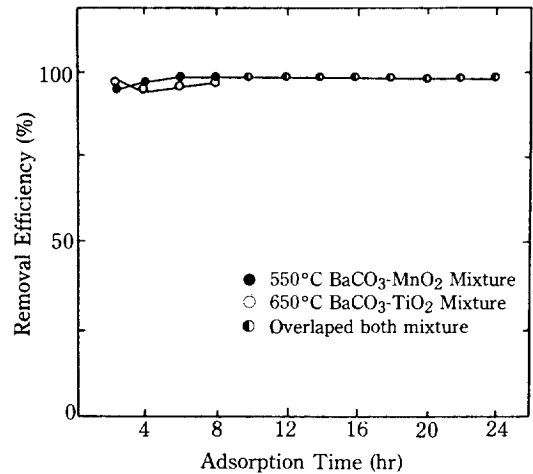


Fig. 12. Relationship between removal efficiency and adsorption time of the mixture of $\text{BaCO}_3\text{-MnO}_2$ and $\text{BaCO}_3\text{-TiO}_2$ used as a sorbent at 550°C and 650°C, respectively.

제거효율을 유지하였음을 나타내었다. 흡착층에 채워진 흡착제의 깊이는 6-7cm이었으며 흡착제의 1/3정도만 흑색으로 변하였다.

따라서 barium carbonate와의 metal oxide 혼합물은 제거효율이 떨어질 뿐만 아니라 상당한 흡착능력을 갖는 흡착제임을 알았다. 또한 시간에 따라 제거효율이 약간 증진되거나 거의 변화가 없었으므로 NO의 촉매 분해반응에 의해 루테늄을 안정한 상태로 전환하는 비가역반응이며 휘발하는 루테늄종(species)과 사용된 혼합물 흡착제와의 사이에 화학반응이 일어나기 위한 적당한 자리가 존재하여 산성으로 알려진 휘발하는 루테늄은 염기성 산화물인 흡착제와 결합하고 화학적으로 안정한 화합물을 형성하여 고온에서의 RuO_3 와 RuO_4 로의 재휘발을 억제하는 것으로 생각되었다.

3-2-1. IR분석

하소로 off-gas로부터 휘발하는 루테늄종이 흡착층내로 들어가면 어떤 상태로 존재하는지 밝혀져 있지 않으므로 루테늄의 흡착상태를 고찰하여 흡착층내의 ruthenium species 상태와 흡착메카니즘을 추정하기 위하여 흡착제로 사용되기 전과 사용된 후의 시료를 IR(Nicolet, Model 5DX)로 분석한 결과 Fig. 13과 14에 나타난 바와 같이 550°C, 650°C, 750°C에서 흡착실험을 수행한 시료는 각각 1382.5 cm^{-1} , 1383.9 cm^{-1} , 1384 cm^{-1} 에서 NO stretching bond peak를 나타내었고 Fig. 15와 16에 나타난 바와 같이 tita-

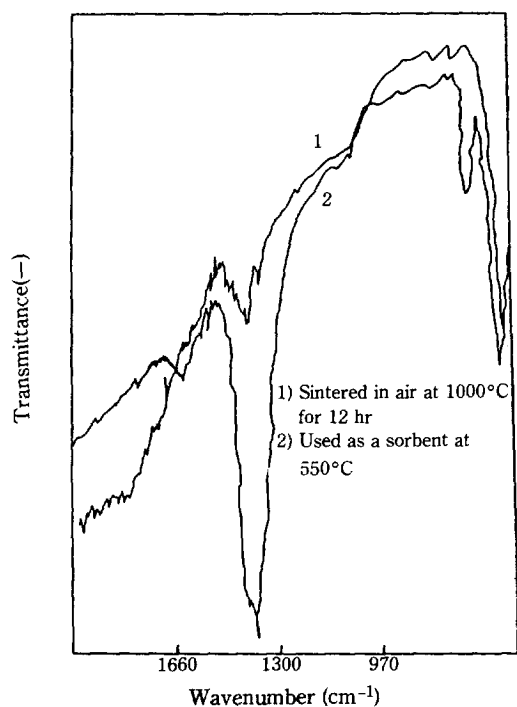


Fig. 13. Infrared spectra of the mixture of barium carbonate and ferric oxide.

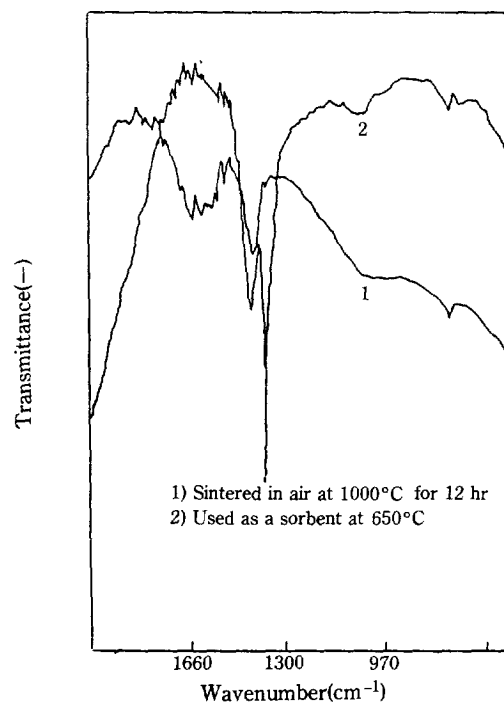


Fig. 15. Infrared spectra of the mixture of barium carbonate and titanium dioxide.

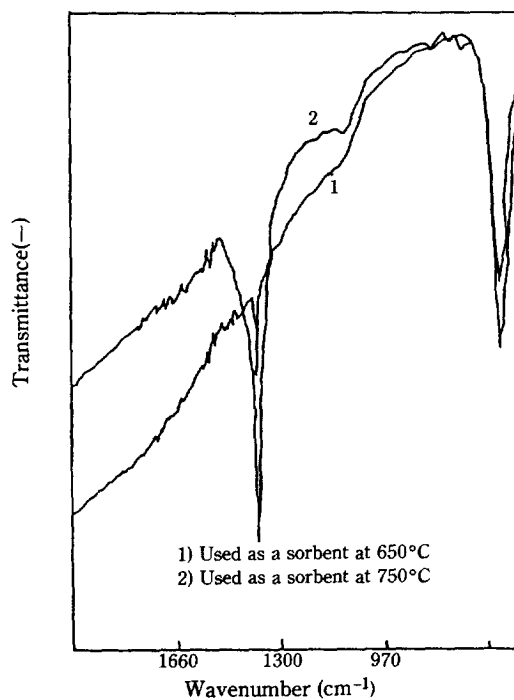


Fig. 14. Infrared spectra of the mixture of barium carbonate and ferric oxide.

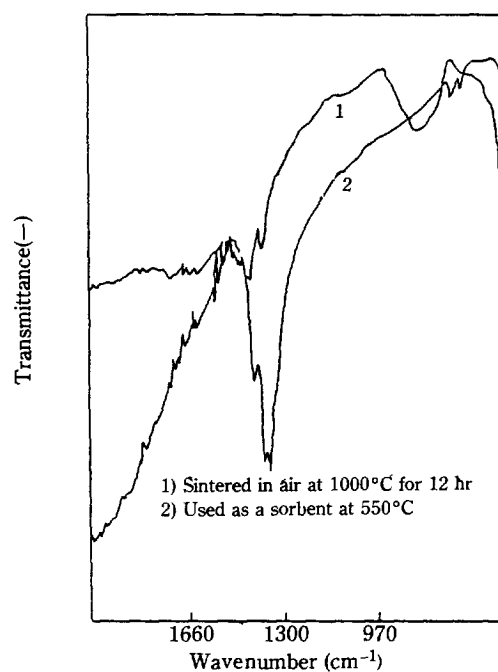
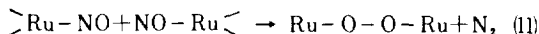


Fig. 16. Infrared spectra of the mixture of barium carbonate and manganese dioxide.

nium dioxide 혼합물과 manganese dioxide 혼합물의 경우에서도 동일한 peak가 나타났다. 또한 흡착온도가 증가된 흡착시료에 따라 transmittance가 감소되는 경향을 나타내었는데 이것은 온도가 증가함에 따라 NO가 N₂로 환원되어 탈착되는 양이 증가되었기 때문이라고 생각된다. RuSO₄는 917.9 cm⁻¹에서 Ru=O를 나타내며 Ru(OH)₃는 3560 cm⁻¹에서 -OH band를 나타내고 RuNO³⁺ group은 1930-1845 cm⁻¹에서 강한 band를 나타낸다. IR분석 결과 917.9 cm⁻¹에서의 RuO₄, 3560 cm⁻¹에서의 -OH band, 1930-1845 cm⁻¹에서 RuNO group의 존재를 나타내는 peak가 없고 1382.5-1384 cm⁻¹에서만 NO stretching bond가 존재하므로 흡착제에 nitrosyl ruthenium species가 흡착된 후 RuNO³⁺가 흡착된 상태로 유지되지 않고 고온의 영향으로 변화하여 흡착제 표면에 존재하는 ruthenium에 NO가 흡착된 상태로 존재하고 표면에 있는 루테늄의 촉매적인 역할을 가능케하여 흡착층의 실험온도범위에서 루테늄의 촉매적인 역할로 흡착된 NO가 분해되어 N₂로 환원되어 탈착되는 것으로 추론되었다. 따라서 흡착메카니즘은 흡착제 표면에 존재하는 NO가 ruthenium의 침전을 가속화하고 NO는 분해되어 N₂로 탈착되고 산소는 루테늄을 안정화시켜 다음과 같은 반응으로 진행되는 것으로 가정하였다.



Ruthenium atoms는 질소로의 nitric oxide 환원에 있어서 nitrogen atoms의 pairing에 필요한 dual sites를 제공하며 흡착제와 강한 화학결합을 할 수 있는 것으로 생각되었다.

3-2-2. UV-Visible 분석

Fig. 17에서의 곡선 1은 1시간, 곡선 2는 4시간 동안 2N-NaOH post-scrubber에서 포집한 용액을 UV-spectrophotometer로 측정된 것이다. 루테늄은 흡착되어 465 nm에서 peak가 나타나지 않았으며 새로운 강한 charge transfer band인 360-380 nm와 300-350 nm에서 두 band가 나타났으며 흡착층을 통과하기 전의 진한 오렌지색 pre-scrubber 용액이 post-scrubber 용액에서 거의 무색으로 나타났다. 20 ml/hr씩 하소로에 도입된 모의 루테늄 질산염액의 양에 관계없이 거의 비슷한 흡광도를 나타내었으므로 NO_x의 존재하에서 RuO₄는 NO_x의 상호반응하여 더 안정한 species인 nitrosyl ruthenium complex가 생성되고 RuO₄보다는 더 쉽게 흡착될 수 있지만 분해속도가 더 느리기 때문에 nitrosyl ruthenium complex가 흡착되어

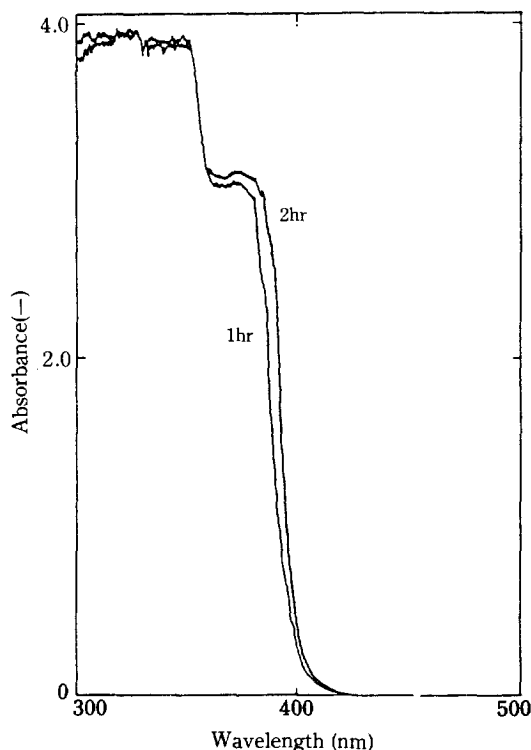


Fig. 17. Absorption spectra of ruthenium in the post-scrubber parameter: scrubbing time (hr) in the post-scrubber.

고온의 영향으로 NO가 분해되어 N₂로 환원, 탈착되어 2N-NaOH 용액에 포집되지 않고 밖으로 vent 되었기 때문이라 생각된다.

3-2-3. X-ray 분석

본 흡착실험에 사용한 Fe₂O₃, TiO₂, MnO₂ 등과 BaCO₃와의 혼합물을 1000°C에 12시간 소결시킨 후 X-ray(Rigaku, Model D/max III A)로 확인한 결과 Fig. 18에 제시된 바와 같이 BaFe₂O₄, BaTiO₃, BaMnO₃ 화합물의 형성을 알 수 있었다. X-ray diffractometer의 조작조건은 target Cu(K_α), filter: Ni, 전압 35 KV, 전류: 25 mA, full count scale 1000 cps, scanning speed: 4°2θ/min, 회절각범위는 25~100°였다. Perovskite structure (ABO₃)는 A 양이온의 이온반경이 0.9 Å 이상일 경우 안정한 것으로 알려져 있으며[30] 동시에 주어진 B 이온반경에 대해 A의 이온반경은 다음과 같이 정의된다[31].

$$0.75 < (\gamma_A + \gamma_o) / \sqrt{2}(\gamma_B + \gamma_o) < 1.00$$

여기서 γ_A : A의 이온반경, γ_B : B의 이온반경,

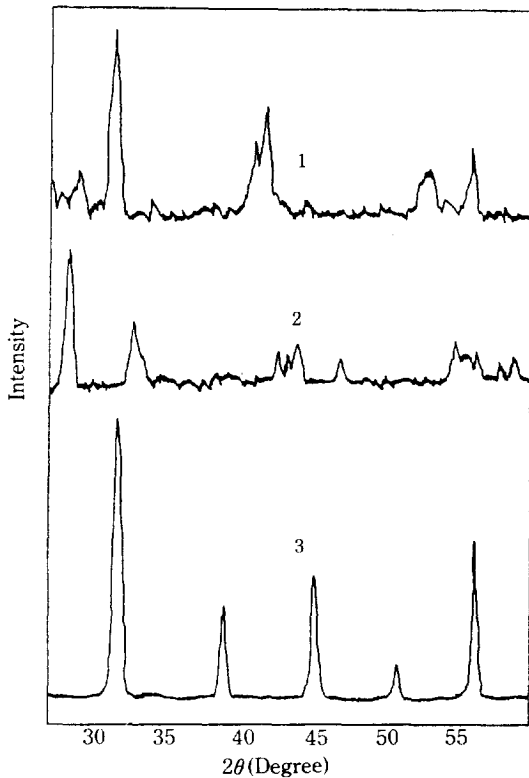


Fig. 18. X-ray diffraction patterns of adsorbents.

1. $\text{BaCO}_3 \cdot \text{MnO}_2$, 2. $\text{BaCO}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, 3. $\text{BaCO}_3 \cdot \text{TiO}_2$

γ_0 : 산소의 이온반경이다.

ABO_3 는 $\text{A}_{1-x}\text{A}_x'\text{BO}_3$, $\text{AB}_{1-y}\text{B}_y'\text{O}_3$, $\text{A}_{1-x}\text{A}_x'\text{B}_{1-y}\text{B}_y'\text{O}_3$ 등의 고용체를 형성하여 광범위한 조성의 화합물로 존재하는 isostructural series의 생성을 가능케 하므로 이러한 고용체를 치환반응에 의하여 촉매로 사용할 수 있을 것으로 생각되며 루테튬이 NO의 환원시 촉매활성도가 큰 것으로 알려져 있으므로 이것이 B-site에 위치된 고용체도 NO 환원에 사용될 수 있을 것으로 생각된다. Perovskite 내에 있는 A cation vacancies, B cation vacancies, anion vacancies는 1% 이하이므로 이러한 미량의 defect에 Ru가 들어가더라도 X-ray로 관측하기가 매우 어렵다. 흡착실험후 흑색상태로 변화된 BaCO_3 -metal oxide 혼합물을 X-ray로 분석한 결과 Fig. 18에 나타난 peak와 거의 일치하였고 루테튬의 흡착상태를 확인할 수는 없었다. 그러나 perovskite에 연관된 구조는 촉매로 사용하기 위한 산화물상태의 noble metals의 안정화에 중요하며 Pt, Ir, Os, Re, Ru 등의 화합물은 B site에 이들 금속들이 부분적으로 점유되는 perov-

skite 구조로 존재할 수 있다고 알려져 있으므로 루테튬이 perovskite 구조를 갖는 흡착제의 defect에 흡착되어 안정한 구조를 형성하면서 계속 기상의 루테튬과 반응하는 것으로 생각된다.

3-2-4. TG-DTA 분석

온도에 따른 흡착된 루테튬의 안정도를 고찰하기 위하여 흡착실험한 시료를 TG-DTA 열분석기(Shimadzu, Model DTG 30) 상에서 상온으로부터 1100°C까지 10°C/min로 승온시키면서 중량감소와 엔탈피 변화를 관찰하였다(Fig. 19). Fe_2O_3 와 BaCO_3 의 혼합물을 550°C에서 흡착실험한 시료의 경우 543°C와 582°C에서 흡열반응이 동반된 10% 정도의 중량감소를 볼 수 있었으며 650°C 시료의 경우 628°C에서 4% 정도의 중량감소를 관찰할 수 있었다. 그러나 750°C 시료의 경우에는 0.2% 정도로 중량감소를 거의 나타내지 않았다. MnO_2 와 BaCO_3 의 혼합물을 550°C에서 흡착실험한 시료의 경우 518°C와 643°C에서 8% 정도의 중량감소를 나타내었고 TiO_2 와 BaCO_3 의 혼합물 650°C 시료의 경우 528°C에서 2% 정도의 중량감소를 나타내었다. TG-DTA 실험을 마친 후 이들 시료를 IR로 분석한 결과 Fig. 13-16에서 제시된 흡착시료의 1383-1384 cm^{-1} 상의 NO peak가 소멸되었음을 볼 수 있었다.

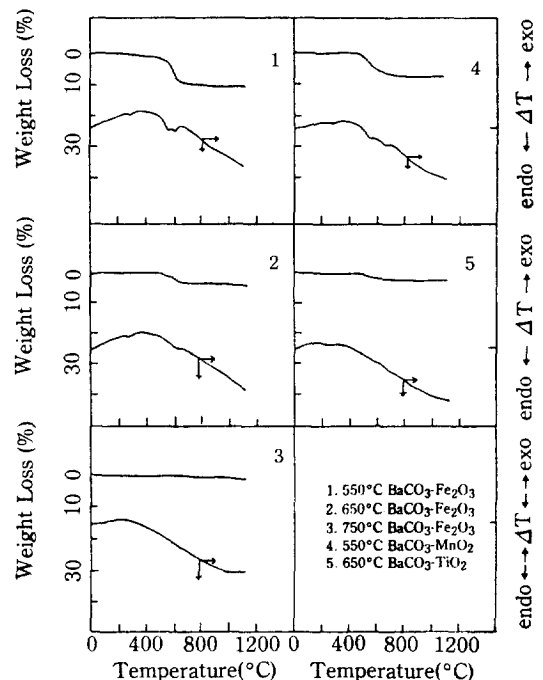


Fig. 19. TG and DTA curves of the mixtures used as a sorbent.

따라서 TG 상의 중량감소는 nitric oxide의 탈착에 기인한 것으로 볼 수 있으며 550°C 시료의 경우에서 중량감소가 두번 일어난 것은 550°C 시료의 IR 분석에서 일부 nitrate도 흡착된 것으로 나타난 1406-1414 cm⁻¹ peak와 1383 cm⁻¹ peak 물질의 탈착에 기인한 것으로 생각되었다. 루테늄의 감량은 800°C에서부터 서서히 RuO₃나 RuO₄로의 휘발에 의해 일어날 수 있는데 1100°C 까지 중량감소가 일어나지 않았으므로 루테늄은 흡착제로 사용한 혼합물에 강하게 흡착되어 안정화된 상태로 존재함을 알 수 있었다.

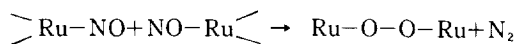
4. 결 론

1. 하소로 off-gas로부터 휘발하는 루테늄종(species)을 제거하기 위하여 사용된 흡착제 중에서 ferric oxide, titanium dioxide, manganese dioxide 등과 barium carbonate와의 혼합물은 각각 550°C - 750°C, 650°C, 550°C에서 휘발하는 루테늄을 효율적으로 제거하였으며 상당한 흡착능력을 갖는 흡착제임을 알았다.

2. 침전물이 휘발하지 않고 침전물의 양이 시간에 따라 약간 증가되거나 거의 변화되지 않았으므로 휘발하는 루테늄종(species)에 대한 흡착은 강한 결합력을 갖는 화학흡착이다. 또한 루테늄은 barium carbonate와 metal oxide와의 혼합물과 같은 담체위에 강하게 결합되어 고온에서 RuO₄로의 휘발이 효과적으로 방지될 수 있으며 500°C 이상에서 안정한 mixed metal ruthenates를 생성하도록 흡착제와 자발적으로 반응하여 안정한 화합물을 형성하는 것으로 생각된다.

3. UV-Visible spectra와 IR spectra의 분석결과 휘발하는 루테늄종(species)은 NO_x의 존재하에서 기상의 ruthenium tetroxide와 nitrogen dioxide와의 화학작용에 의해 RuO₄보다는 더 안정한 nitrosyl ruthenium gas complex가 주로 많이 존재하고 미량의 RuO₄가 공존할 수 있는 것으로 생각된다.

4. NO_x의 존재하에서 주로 존재하는 휘발된 루테늄종은 nitrosyl ruthenium complex이며 RuO₄보다 더 쉽게 흡착될 수 있지만 분해속도가 더 느리므로 흡착 메카니즘은 nitrosyl ruthenium complex가 흡착되고 고온의 영향으로 분해되기 쉬운 결합으로 변화하여 루테늄의 NO 촉매 분해반응에 의해 N₂가 탈착되고 산소는 루테늄을 안정화시켜 다음과 같은 반응으로 진행되어 루테늄이 안정화되는 것으로 추론되었다.



REFERENCES

1. Fletcher, J.M.: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1**, 378 (1955).
2. Fletcher, J.M.: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **8**, 277 (1958).
3. Fletcher, J.M., Brown, P.G.M., Gardner, E.R., Woodhead, J.L. and Hardy, C.J.: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **12**, 154 (1959).
4. Boswell, G.G. and Soentono, S.: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **29**, 159 (1981).
5. Brown, P.G.M.: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **13**, 73 (1960).
6. Scargill, D., Vyon, C.E., Large, N.R. and Fletcher, J.M.: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **27**, 161 (1965).
7. Grover, J.R., Hardwick, W.H., Gayler, R. and Delve, M.H.: AERE-R5188 (1966).
8. Schafer, H., Tebben, A. and Gerhardt, W.: *Anorg. Z., Allgew. Chem.*, **321**, 41 (1963).
9. Schafer, H.: *Allgew. Chem.*, **73**, 27 (1961).
10. Schafer, H., Schneiderreit, G. and Gerhardt, W.: *Anorg. Z. Allgew. Chem.*, **319**, 327 (1963).
11. Hloge, Z. and Krivanek, M.: *J. Radioanal. Chem.*, **42**, 133 (1978).
12. Holge, Z.: *Radiochem. Radional. Letters*, **37**, 101 (1979).
13. Takshi Matsumura and Toshio Ishiyama: *Annual Report of the Radiation Center of Osaka Prefecture*, Vol. 15, 35 (1974).
14. May, C.E., Newby, B.J., Rhode, K.L. and Withers, B.D.: IDO-14439 (1958).
15. Hanson, D.A., Newby, B.J. and Rhode, K.L.: IDO-14458 (1959).
16. Newby, B.J. and Barnes, V.H.: ICP-1078 (1975).
17. Newby, B.J. and Rhodes, D.W.: ICP-1164 (1978).
18. Maas, E.T. and Longo, J.M.: *Plenum. Press* Vol. I, 487 (1979).
19. Maas, E.T. and Longo, J.M.: *Nuclear Technology* Vol. 47, 451 (1980).
20. Rimshaw, S.J., Case, F.N. and Tompkins, J.A.: PRNL-5562 (1980).
21. Marczenko, Z., Balcerzak, M. and Talanta: *Kus. S.*, **27**, 1087 (1980).
22. Marshall, E.D. and Richard, R.R.: *Anal. Chem.*, **22**, 795 (1950).
23. Larsen, R.P. and Ross, L.E.: *Anal. Chem.*, **31**, 176 (1959).
24. Wallace, R.M.: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **20**, 283 (1961).

25. Siczek, A.A. and Steindler, M.J.: Atomic Energy Review, 164 (1978).
26. Chambers, F.S. and Sherwood, T.K.: IEC Vol. 29, No. 12, 1415 (1937).
27. Bonner, F.T. and Jordan, S.: *Inorg. Chem.*, Vol. 12, No. 6, 1363 (1973).
28. Fletcher, J.M. and Woodhead, J.L.: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **27**, 1517 (1965).
29. Maya, L.: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **41**, 67 (1979).
30. Goodenough, J.B. and Longo, J.M.: in "Landolt-Bornstein New Series", Vol. 4, Part A, p. 132, Springer-verlag, 1970.
31. Burton, J.J. and Garten, R.L.: in "Advanced Materials in Catalysis", p. 135, Academic press, New York. (1977).