



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년04월16일
(11) 등록번호 10-1512248
(24) 등록일자 2015년04월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 20/30 (2006.01) B01J 20/02 (2006.01)
C01G 29/00 (2006.01) G21F 9/12 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-0162197
(22) 출원일자 2013년12월24일
심사청구일자 2013년12월24일
(56) 선행기술조사문헌
US5190721 A
L. Siinor 외 2인, Journal of Electroanalytical
Chemistry 601권 (2007) 39-46쪽
JP07328432 A
JP07027071 B2

(73) 특허권자
한국원자력연구원
대전광역시 유성구 대덕대로989번길 111(덕진동)
(72) 발명자
양재환
대전광역시 유성구 어은로 57 한빛아파트 129동
102호
신진명
대전광역시 유성구 엑스포로 448 엑스포아파트
404-803
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인이름

전체 청구항 수 : 총 9 항

심사관 : 박함용

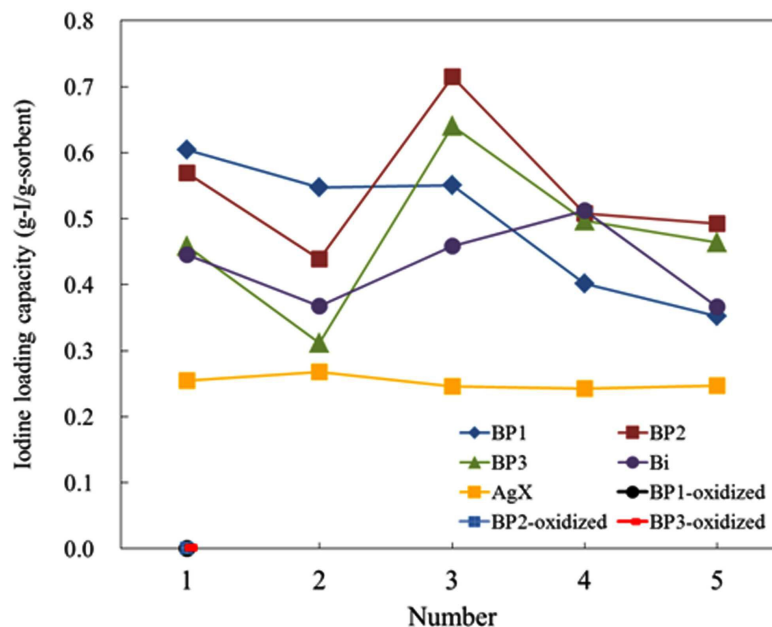
(54) 발명의 명칭 방사성 요오드 기체를 포집하는 다공성 포집재 및 이의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 사용 후 핵연료 고온 산화공정에서 발생하는 방사성 요오드 기체를 포집하는 포집재 및 이의 제조 방법에 관한 것으로서, 보다 구체적으로는 비스무스를 주원료로 하여 방사성 요오드 기체 포집능이 우수하고, 포집 후 열적 안정성이 우수한 방사성 요오드 기체 포집재 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

(뒷면에 계속)

대표도 - 도7



본 발명에 따른 방사성 요오드 기체를 포집하는 포집재 제조 방법에 의해 제조된 방사성 요오드를 포집는 사용 후 핵연료 전처리 산화공정에서 발생하는 방사성 요오드 배기체를 효율적으로 포집할 수 있는 장점이 있다.

특히, 방사성 요오드 기체 포집을 위해 널리 사용되고 있는 은 함유 제올라이트에 비해 2배 이상의 훨씬 많은 양의 요오드를 포집할 수 있을 뿐 아니라 포집된 요오드는 안정한 화합물을 형성하여 장기 저장에 훨씬 유리한 장점이 있다.

또한, 가격이 비싼 은 대신 저렴한 비스무스를 이용해 요오드 기체를 포집하므로 대용량의 방사성 요오드 기체 포집을 고려할 때 경제성이 매우 뛰어나다는 장점도 있다.

(72) 발명자

박장진

대전광역시 유성구 학하로 33 학의뜰아파트
103-901

박근일

대전광역시 유성구 노은서로 126-5

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 53311-13

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국원자력연구원

연구사업명 원자력 기술개발사업

연구과제명 기체폐기물 처리기술 개발

기여율 1/1

주관기관 한국원자력연구원

연구기간 2013.03.01 ~ 2014.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

하기의 단계를 포함하는 방사성 요오드 기체 포집재 제조방법:

- (a) 비스무스 질산이 10~20 질량% 포함된 용액과 폴리비닐알코올이 10~20 질량% 포함된 용액을 혼합하여 혼합용액을 제조하는 단계;
- (b) 상기 혼합용액을 건조시켜 수분을 제거하여 혼합물을 형성하는 단계;
- (c) 상기 혼합물을 대기 분위기에서 열처리하여 폴리비닐알코올을 제거하여 산화물을 형성하는 단계; 및
- (d) 상기 산화물을 수소 분위기에서 열처리하여 비스무스 원소상태로 환원시키는 단계.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 (a) 단계에서, 상기 비스무스 질산이 10~20 질량% 포함된 용액은 증류수 100 ml 당 질산 10~50 ml를 포함하는 것을 특징으로 하는, 제조 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 (b) 단계의 건조는 40~70℃에서 1일 내지 4일 동안 수행되는 것을 특징으로 하는, 제조 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 (c) 단계의 열처리는 대기 분위기 및 400~500℃에서 2~3 시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는, 제조 방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 (d) 단계의 환원은 4% 수소분위기 및 300~350℃에서 6~12시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는, 제조 방법.

청구항 6

제1 항 내지 제5항 중 어느 한 항에 따른 제조 방법에 의해 제조된, 방사성 요오드 기체 포집재.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 포집재는 다공성 형태인 것을 특징으로 하는, 포집재.

청구항 8

방사성 요오드 기체를 함유한 가스를 제6항의 포집재에 통과시켜 포집하는 단계를 포함하는 방사성 요오드 기체 포집방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 포집방법은 200~250℃에서 24시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는, 포집방법.

발명의 설명

기술분야

[0001] 본 발명은 사용 후 핵연료 고온 산화공정에서 발생하는 방사성 요오드 기체를 포집하는 포집재 및 이의 제조 방법에 관한 것으로서, 보다 구체적으로는 비스무스를 주원료로 하여 방사성 요오드 기체 포집능이 우수하고, 포집 후 열적 안정성이 우수한 방사성 요오드 기체 포집재 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 사용 후 핵연료는 습식 또는 건식 재처리법을 통해 재활용되며 이 공정의 전처리 과정에 해당하는 핵연료다발 해체, 절단, 피복관 제거, 고온 산화 공정 등의 세부공정을 거치며 휘발성 핵종들이 휘발하게 된다. 대표적인 휘발성 핵종에는 H-3, C-14, Kr-85, I-129 등이 있다. 이 중 I-129는 반감기가 1.57×10^7 년에 이르는 대표적인 장반감기 핵종으로서 폐기물에 포함된 I-129가 지하수와 접촉할 경우 쉽게 I- 이온으로 용해되며, 지하수에 용해된 I- 이온은 주변 토양과 잘 반응하지 않는 성질이 있기 때문에 지하수의 흐름을 따라 생태계에 위해를 끼칠 가능성이 높다. 만약 인체에 흡수되어 대사작용을 통해 갑상선에 축적될 경우 심각한 위해를 끼칠 수 있기 때문에 방사성 요오드 기체가 대기 중에 방출되지 않도록 안전한 포집이 이루어져야 한다. 미국의 환경 방사능 기준에 의하면 연간 허용되는 인체 방사선량은 25 mSv이고, 매년 사용 후 핵연료에서 발생하는 I-129 배기체를 이 기준에 맞게 포집하기 위해서는 포집재의 요오드 제염계수가 적어도 167 이상이 되어야 한다.

[0003] 사용 후 핵연료의 처리 과정에서 발생하는 I-129 기체를 포집하는 방법은 다양하게 연구되어 왔다. 습식 처리법으로는 $Hg(NO_3)_2$, NaOH나 HNO_3 용액으로 스크립하는 방법이 연구되었으며, 건식 처리법으로는 활성탄, 레진, 은 함유 실리카 또는 제올라이트를 이용한 포집 방식이 연구되어 요오드 기체 포집에 널리 활용되었다. 현재 한국 원자력연구원에서는 구슬 형태의 은 교환 제올라이트 (AgX)를 이용하여 150~200℃의 온도에서 요오드 기체를 포집하는 연구를 수행하고 있으며, 요오드는 제올라이트 기공 내에 물리적으로 포집되거나 Ag와 반응하여 AgI라는 화합물을 형성한다.

[0004] 은을 함유한 제올라이트는 요오드 기체 포집의 효율성 및 재생성 등 여러 장점으로 인해 현재 I-129 기체의 제거를 위한 기반 기술로서 사용되고 있다. 그러나 은을 사용하면 비싼 가격 때문에 대용량의 I-129 제거시 공정 비용이 높아지고, 은 역시 US Environmental Protection Agency (EPA)에서 엄격히 규제하는 독성 원소라는 점에서 문제가 있다. 게다가 포집되는 요오드의 많은 부분이 제올라이트 기공 내에 물리적으로 포집되기 때문에 포집된 요오드의 열적 안정성이 떨어진다는 단점과 장기 처분을 위해 포집이 끝난 제올라이트를 열처리하여 내구성이 강화된 고화체로 만들고자 할 때 1,000℃ 이상의 고온으로 가열해야 소결이 될 수 있다는 단점이 존재한다.

[0005] 따라서 사용 후 핵연료에서 발생하는 I-129 배기체를 포집하는 포집재로서 경제적이고, 요오드 포집성능이 우수하고, 포집 후 열적 안정성도 우수할 뿐 아니라 포집재의 열처리를 통한 소결도 용이하게 될 수 있는 새로운 포집재의 개발이 주요한 과제의 대상이 되고 있고, 이에 대한 연구가 이루어지고 있으나(JP2012-215551A 참조), 아직 미비한 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명은 상기와 같은 종래 기술상의 문제점을 해결하기 위해 안출된 것으로, 본 발명자들은 경제적이고, 요오

드 기체 포집성능이 우수한 포집재에 대하여 연구한 결과, 비스무스를 주 원료로 하는 경우에, 종래의 은 함유 제올라이트에 비해 경제적이면서 단위 부피당 요오드 기체 포집성능이 매우 우수하고, 포집된 요오드가 안정한 화합물을 형성하여 장기 저장에 유리함을 확인하고, 이에 기초하여 본 발명을 완성하게 되었다.

[0007] 이에, 본 발명은 하기의 단계를 포함하는 방사성 요오드 기체 포집재 제조방법을 제공하는 것을 그 목적으로 한다:

[0008] (a) 비스무스 질산이 10~20 질량% 포함된 용액과 폴리비닐알코올이 10~20 질량% 포함된 용액을 혼합하여 혼합용액을 제조하는 단계;

[0009] (b) 상기 혼합용액을 건조시켜 수분을 제거하여 혼합물을 형성하는 단계;

[0010] (c) 상기 혼합물을 대기 분위기에서 열처리하여 폴리비닐알코올을 제거하여 산화물을 형성하는 단계; 및

[0011] (d) 상기 산화물을 수소 분위기에서 열처리하여 비스무스 원소상태로 환원시키는 단계.

[0012] 또한, 본 발명은 상기 제조방법에 의해 제조된 방사성 요오드 기체 포집재를 제공하는 것을 다른 목적으로 한다.

[0013] 더욱이, 본 발명은 방사성 요오드 기체를 함유한 가스를 상기 포집재에 통과시켜 포집하는 단계를 포함하는 방사성 요오드 기체 포집방법을 제공하는 것을 또 다른 목적으로 한다.

[0014] 그러나, 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 이상에서 언급한 과제에 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0015] 본 발명은 하기의 단계를 포함하는 방사성 요오드 기체 포집재 제조방법을 제공한다:

[0016] (a) 비스무스 질산이 10~20 질량% 포함된 용액과 폴리비닐알코올이 10~20 질량% 포함된 용액을 혼합하여 혼합용액을 제조하는 단계;

[0017] (b) 상기 혼합용액을 건조시켜 수분을 제거하여 혼합물을 형성하는 단계;

[0018] (c) 상기 혼합물을 대기 분위기에서 열처리하여 폴리비닐알코올을 제거하여 산화물을 형성하는 단계; 및

[0019] (d) 상기 산화물을 수소 분위기에서 열처리하여 비스무스 원소상태로 환원시키는 단계.

[0020] 본 발명의 일 구현예로, 상기 (a) 단계에서, 상기 비스무스 질산이 10~20 질량% 포함된 용액은 증류수 100 ml 당 질산 10~50 ml를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0021] 본 발명의 다른 구현예로, 상기 (b) 단계의 건조는 40~70℃에서 1일 내지 4일 동안 수행되는 것을 특징으로 한다.

[0022] 본 발명의 또 다른 구현예로, 상기 (c) 단계의 열처리는 대기 분위기 및 400~500℃에서 2~3 시간 동안 수행되는 것을 특징으로 한다.

[0023] 본 발명의 또 다른 구현예로, 상기 (d) 단계의 환원은 4% 수소분위기 및 300~350℃에서 6~12시간 동안 수행되는 것을 특징으로 한다.

[0024] 또한, 본 발명은 상기 제조 방법에 의해 제조된, 방사성 요오드 기체 포집재를 제공한다.

[0025] 본 발명의 일 구현예로, 상기 포집재는 다공성 형태인 것을 특징으로 한다.

[0026] 더욱이, 본 발명은 방사성 요오드 기체를 함유한 가스를 상기 포집재에 통과시켜 포집하는 단계를 포함하는 방사성 요오드 기체 포집방법을 제공한다.

[0027] 본 발명의 일 구현예로, 상기 포집방법은 200~250℃에서 24시간 동안 수행되는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0028] 본 발명에 따른 방사성 요오드 기체를 포집하는 포집재 제조 방법에 의해 제조된 방사성 요오드를 포집하는 사용 후 핵연료 전처리 산화공정에서 발생하는 방사성 요오드 배기체를 효율적으로 포집할 수 있는 장점이 있다.

[0029] 특히, 방사성 요오드 기체 포집을 위해 널리 사용되고 있는 은 함유 제올라이트에 비해 2배 이상의 훨씬 많은

양의 요오드를 포집할 수 있을 뿐 아니라 포집된 요오드는 안정한 화합물을 형성하여 장기 저장에 훨씬 유리한 장점이 있다.

[0030] 또한, 가격이 비싼 은 대신 저렴한 비스무스를 이용해 요오드 기체를 포집하므로 대용량의 방사성 요오드 기체 포집을 고려할 때 경제성이 매우 뛰어나다는 장점도 있다.

도면의 간단한 설명

[0031] 도 1은 본 발명의 제조방법에 따라 제조된 방사성 요오드 기체를 포집하는 다공성 포집재의 형상을 나타낸 사진이다: (a) 대기 분위기 및 450℃에서 열처리한 뒤의 포집재; (b) 4% 수소분위기 및 310℃에서 열처리한 뒤의 포집재.

도 2는 본 발명의 제조방법에 따라 제조된 방사성 요오드 기체 포집재의 X-선 회절 분석 결과를 나타낸 것이다: (a) 대기 분위기 및 450℃에서 열처리한 뒤의 포집재; (b) 4% 수소분위기 및 310℃에서 열처리한 뒤의 포집재.

도 3은 본 발명의 제조방법에 따라 제조된 방사성 요오드 기체 포집재를 주사전자현미경으로 확인한 결과를 나타낸 것이다: (a) 비스무스 분말 시료; (b) 폴리비닐알코올을 50g 넣고 제조한 다공성 포집재; (c) 폴리비닐알코올을 75g 넣고 제조한 다공성 포집재; (d) 폴리비닐알코올을 100g 넣고 제조한 다공성 포집재.

도 4는 본 발명의 제조방법에 따라 제조된 방사성 요오드 기체 포집재를 200℃의 온도에서 24시간 동안 요오드와 반응시킨 후 주사전자현미경을 이용하여 미세구조와 X-선 원소 스펙트럼을 확인한 결과를 나타낸 것이다: (a) 비스무스 분말 시료; (b) 폴리비닐알코올을 50g 넣고 제조한 다공성 포집재; (c) 폴리비닐알코올을 75g 넣고 제조한 다공성 포집재; (d) 폴리비닐알코올을 100g 넣고 제조한 다공성 포집재의 주사전자현미경 사진; (e), (f) 4개의 시료에서 특징적으로 나타나는 X-선 원소 스펙트럼.

도 5는 본 발명의 제조방법에 따라 제조된 방사성 요오드 기체 포집재를 200℃의 온도에서 24시간 동안 요오드와 반응시킨 후 X-선 회절 분석을 실시한 결과를 나타낸 것이다.

도 6은 본 발명의 제조방법에 따라 제조된 방사성 요오드 기체 포집재를 200℃의 온도에서 24시간 동안 요오드와 반응시킨 후 열중량분석법을 이용하여 질량감소 및 열흐름 곡선을 확인한 결과를 나타낸 것이다: (a) 비스무스 분말 시료; (b) 폴리비닐알코올을 50g 넣고 제조한 다공성 포집재; (c) 폴리비닐알코올을 75g 넣고 제조한 다공성 포집재; (d) 폴리비닐알코올을 100g 넣고 제조한 다공성 포집재.

도 7 및 도 8은 본 발명의 제조방법에 따라 제조된 방사성 요오드 기체를 포집하는 다공성 포집재 및 비스무스 분말 시료, AgX 시료를 200℃의 온도에서 24시간 동안 요오드와 반응시킨 후 요오드의 포집능을 비교한 결과를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0032] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

[0033] 본 발명은 하기의 단계를 포함하는 방사성 요오드 기체 포집재 제조방법을 제공한다:

[0034] (a) 비스무스 질산이 10~20 질량% 포함된 용액과 폴리비닐알코올이 10~20 질량% 포함된 용액을 혼합하여 혼합용액을 제조하는 단계;

[0035] (b) 상기 혼합용액을 건조시켜 수분을 제거하여 혼합물을 형성하는 단계;

[0036] (c) 상기 혼합물을 대기 분위기에서 열처리하여 폴리비닐알코올을 제거하여 산화물을 형성하는 단계; 및

[0037] (d) 상기 산화물을 수소 분위기에서 열처리하여 비스무스 원소상태로 환원시키는 단계.

[0038] 단계 (a)에서는, 비스무스 질산이 포함된 용액과 폴리비닐알코올이 포함된 용액을 혼합하여 혼합용액을 제조한다. 비스무스 질산 및 폴리비닐알코올은 궁극적으로 제조되는 다공성 포집재의 가공성을 위하여 적정 범위로 함유해야 하며, 비스무스 질산이 10~20 질량% 포함된 용액과 폴리비닐알코올이 10~20 질량% 포함된 용액을 혼합하여 혼합용액을 제조하는 것이 바람직하지만, 이것으로 제한되는 것은 아니다. 또한, 비스무스 질산이 10~20 질량% 포함된 용액은 증류수 100 ml 당 질산 10~50 ml를 포함하는 것이 바람직하지만, 이것으로 제한되는 것은 아니다.

- [0039] 단계 (b)에서는, 단계 (a)에 의해 제조된 혼합용액을 건조시켜 수분을 제거하여 혼합물을 형성하며, 보다 구체적으로, 40~70℃에서 1일 내지 4일 동안 수행되는 것이 바람직하지만, 이것으로 제한되는 것은 아니다.
- [0040] 단계 (c)에서는, 단계 (b)에 형성된 혼합물을 대기 분위기에서 열처리하여 폴리비닐알코올을 제거하여 산화물을 형성하며, 보다 구체적으로, 대기 분위기 및 400~500℃에서 2~3 시간 동안 수행되는 것이 바람직하지만, 이것으로 제한되는 것은 아니다.
- [0041] 단계 (d)에서는, 단계 (c)에 의해 형성된 산화물을 수소 분위기에서 열처리하여 비스무스 원소상태로 환원시키며, 보다 구체적으로는, 4% 수소분위기 및 300~350℃에서 6~12시간 동안 수행되는 것이 바람직하지만, 이것으로 제한되는 것은 아니다.
- [0042] 본 발명의 일 실시예에서는 비스무스 질산과 폴리비닐알코올이 포함된 용액을 각각 제조한 후 두 용액을 혼합하고 오븐에 넣고 수 일 동안 건조하여 수분을 제거하고, 수분이 제거된 혼합물을 대기 분위기에서 수 시간 동안 가열하여 폴리비닐알코올을 제거하고, 그 중 일부분의 시료를 다시 수소분위기에서 열처리하여 비스무스 원소상태로 환원된 포집재를 제조한 후(실시예 1 참조), 이의 구조를 분석한 결과, 다공성의 형태임을 확인하였다(실시예 2 참조).
- [0043] 본 발명의 다른 실시예에서는, 본 발명의 포집재의 요오드 기체 포집능을 확인한 결과, 상용화된 포집재(은함유 제올라이트)에 비해 2 배 이상 포집능이 우수함을 확인하였다(실시예 3 참조).
- [0044] 이에, 본 발명의 다른 양태로서, 본 발명은 상기 제조방법에 의해 제조된 방사성 요오드 기체 포집재를 제공한다. 본 발명의 제조방법에 의해 제조된 방사성 요오드 기체 포집재는 다공성의 형태를 가지며, 특정한 형상을 가지지 않는 알갱이 형태로서 1 cm 내외의 크기를 가지도록 제조될 수 있다. 또한, 제조된 포집재의 기계적 강도를 향상시키기 위해 실리카나 알루미늄 등의 지지체 물질을 혼합하여 제조될 수도 있다. 비스무스 및 폴리비닐알코올을 이용하여 제조되는 본 발명의 다공성 포집재는 종래 은 함유 제올라이트와 비교하여 요오드 기체의 포집성능을 획기적으로 향상시킨 장점이 있으며, 종래 은 함유 제올라이트와 비교하여 포집된 요오드의 열적 안정성을 100℃ 이상 향상시킬 수 있으므로 장기적 처분의 관점에서 유리한 장점이 있다.
- [0045] 본 발명의 다른 양태로서, 본 발명은 방사성 요오드 기체를 함유한 가스를 상기 포집재에 통과시켜 포집하는 단계를 포함하는 방사성 요오드 기체 포집방법을 제공한다. 이때, 상기 방사성 요오드 기체와 상기 포집재의 반응은 200~250℃에서 24시간 동안 수행되는 것이 바람직하다.
- [0046] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시한다. 그러나 하기의 실시예는 본 발명을 보다 쉽게 이해하기 위하여 제공되는 것일 뿐, 하기 실시예에 의해 본 발명의 내용이 한정되는 것은 아니다.
- [0047] **[실시예]**
- [0048] **실시예 1. 방사성 요오드 기체 포집재 제조**
- [0049] 비스무스로 구성된 다공성 포집재를 제조하기 위해 비스무스 질산 100 g을 증류수 100 ml에 넣고 촉매로서 질산 50 ml를 첨가한 뒤 완전히 녹여 용액을 제조하였다. 폴리비닐알코올을 증류수 500 ml에 각각 50, 75, 100 g 씩 넣어 용해시킨 세 종류의 용액을 제조한 뒤 먼저 제조한 비스무스 질산 용액과 섞어 혼합용액을 제조하였다. 제조된 혼합용액에 포함된 증류수를 증발시키기 위해 건조기에서 70℃ 의 온도로 3~4일간 충분히 건조하여 젤 형태의 물질을 획득하였다. 이 때 건조시간을 지나치게 길게 할 경우 젤 형상이 망가질 수 있으므로 주의해야 한다. 건조된 물질을 열처리로에 넣은 후 공기분위기에서 분당 1℃로 승온하여 400℃에서 3시간 동안 열처리하여 폴리비닐알코올을 제거하였고, 이때 제조된 물질(산화물)에 대한 사진을 도 1(a)에 나타내었다.
- [0050] 도 1(a)에 나타낸 바와 같이, 노란색을 띄고 있으며, 폴리비닐알코올이 제거되고 나서 표면에 많은 기공이 존재하는 다공성 형태임을 확인할 수 있었다.
- [0051] 이 후, 열처리 후 제조된 시료 중 일부분을 취하여 4% 수소 분위기 및 310℃에서 12시간 동안 환원하여 방사성 요오드 기체 포집재를 제조하였고, 제조된 방사성 요오드 기체 포집재에 대한 사진을 도 1(b)에 나타내었다.

- [0052] **실시예 2. 방사성 요오드 기체 포집제의 구조 분석**
- [0053] 2-1. X-선 회절분석
- [0054] 실시예 1에 의해 제조된 각 방사성 요오드 기체 포집제에 대하여 X-선 회절분석(XRD, Bruker)을 실시하였고, 그 결과를 도 2에 나타내었다.
- [0055] 도 2에 나타난 바와 같이, 400℃에서 열처리하여 생성된 시료는 주된 결정 피크가 Bi_2O_3 인 것으로 나타났으며(도 2(a) 참조), 수소분위기에서 환원하여 생성된 시료의 경우 Bi_2O_3 결정피크의 세기가 많이 약화된 반면 Bi 결정 피크의 세기가 상대적으로 많이 증가함을 확인할 수 있었다(도 2(b) 참조). 상기 결과로부터, 수소환원으로 인해 시료 내에 존재하던 비스무스 산화물의 많은 부분이 Bi로 환원되었음을 알 수 있었다.
- [0056] 2-2. 주사전자현미경(SEM) 분석
- [0057] 실시예 1에 의해 폴리비닐알코올을 각각 50, 75, 100 g 을 넣어 제조한 각 포집제를 주사전자현미경(SEM, Hitachi)을 이용하여 관찰하였고, 그 결과를 도 3에 나타내었다.
- [0058] 도 3에 나타난 바와 같이, 비스무스 분말 시료는 분말 입자의 경계면에 존재하는 작은 기공 이외에는 기공이 관찰되지 않은 반면(도 3(a) 참조), 폴리비닐알코올을 50, 75, 100 g을 각각 첨가하여 제조한 시료의 경우에는 시료 내에 많은 기공이 존재함을 확인할 수 있었고(도 3(b) 내지(d) 참조), 상기 결과로부터, 폴리비닐알코올이 제거된 부분이 기공으로 존재함을 알 수 있었다.
- [0059] **실시예 3. 방사성 요오드 기체 포집제의 포집능 및 열적 안정성 검증**
- [0060] 실시예 1에서 폴리비닐알코올을 50, 75, 100 g 넣어 400℃에서 열처리하여 제조한 3종의 시료, 이 후 310℃에서 환원하여 제조한 3종의 시료, 비스무스 분말 및 AgX 시료에 대해 각각 요오드와 포집반응을 실시하였다. 이를 위해 각 시료 및 요오드 결정분말을 0.3 g 정도 취하여 알루미늄 도가니에 넣고 뚜껑을 닫은 후 200℃에서 24시간 동안 포집반응을 실시하였다
- [0061] 3-1. SEM-EDS이용한 분석
- [0062] 비스무스 분말시료, 폴리비닐알코올 50, 75, 100 g 첨가 후 310℃에서 환원하여 제조한 시료를 200℃의 온도에서 24시간 동안 요오드와 반응시킨 후 SEM-EDS를 이용하여 미세구조를 관찰하였고, 그 결과를 도 4에 나타내었다.
- [0063] 도 4에 나타난 바와 같이, 요오드와 반응하기 전과 비교하여 바위, 판, 막대기, 장미 형상 등 다양한 형상의 구조물이 생성된 것을 확인할 수 있다(도 4(a) 내지 (d) 참조).
- [0064] 추가적으로, 원소분석 스펙트럼을 통해 각 시료에서 관찰된 대표적인 원소분석 실시하였고 그 결과를 도 4에 나타내었다.
- [0065] 도 4에 나타난 바와 같이, 각 구조물은 Bi, I 혹은 Bi, O, I의 원소로 구성된 물질임을 확인할 수 있었다(도 4(e) 및 (f) 참조).
- [0066] 3-2. X-선 회절분석
- [0067] 비스무스 분말시료, 폴리비닐알코올 50, 75, 100 g 첨가 후 310℃에서 환원하여 제조한 시료를 200℃의 온도에서 24시간 동안 요오드와 반응시킨 후, X-선 회절분석을 이용해 결정구조를 분석하였고, 그 결과를 도 5에 나타내었다.
- [0068] 도 5에 나타난 바와 같이, 요오드 반응 후 각 시료에 나타난 결정피크는 대부분 BiOI 및 BiI_3 결정에 해당함을 확인할 수 있었고, 위에 있는 그래프일수록 BiOI 의 결정 피크가 더욱 강하게 나타남을 확인할 수 있었다. 여기서, Bi, BP1, BP2, BP3는 각각 비스무스 분말, 폴리비닐알코올을 50, 75, 100 g 넣은 시료를 의미한다.

[0069]

3-3. 열감량분석

[0070]

비스무스 분말시료, 폴리비닐알코올 50, 75, 100 g 첨가 후 310°C에서 환원하여 제조한 시료를 200°C의 온도에서 24시간 동안 요오드와 반응시킨 후 열감량분석(TG-DSC, Setaram) 방법을 이용하여 각 시료의 열안정성을 분석하였고, 그 결과를 도 6에 나타내었다.

[0071]

도 6에 나타낸 바와 같이, 4개의 시료 모두 300°C 이상에서 질량감소가 이루어지며, 그 후 500°C 이상의 온도에서 질량감소가 다시 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 알 수 있다. 한편, 도 5 와 비교할 때, 첫 번째 질량감소는 BiI₃의 휘발로부터 나타나고 두 번째 질량감소는 BiOI의 휘발로부터 나타나는 것을 확인할 수 있었다.

[0072]

3-4. 은 함유 제올라이트와의 포집능 비교

[0073]

비스무스 분말시료, 폴리비닐알코올 50, 75, 100 g 첨가 후 310°C에서 환원하여 제조한 시료 및 AgX 시료를 200°C의 온도에서 24시간 동안 요오드와 반응시킨 후, 요오드의 포집성능을 측정하여 비교하였고, 그 결과를 도 7 및 도 8에 나타내었다.

[0074]

도 7 및 도 8에 나타낸 바와 같이, AgX의 경우 시료 단위 질량 당 대략 0.25 g의 요오드를 포집할 수 있는 것으로 나타난 반면, 비스무스 분말시료 및 폴리비닐알코올을 넣고 환원하여 생성된 시료의 요오드 포집성능은 모두 AgX의 요오드 포집성능보다 우수함을 확인할 수 있었다. 5번의 반복적인 실험 결과 최고의 요오드 포집성능은 시료 단위 질량당 대략 0.72 g 정도이고, 평균적인 포집성능은 최고 0.55 g 정도임을 확인할 수 있었다(도 8참조).

[0075]

한편, 5회에 걸친 실험에서 나타난 요오드 포집성능은 그래프에서 보는 것처럼 어느 정도의 차이를 나타내는데, 이는 시료의 제조과정에서 발생한 불균질성에 기인한 것으로 사료된다. 즉, 시료 전체적으로 폴리비닐알코올이 균등하게 분포하지 못하여 최종적으로 제조된 시료의 기공특성이 시료 각 부분마다 차이를 보이기 때문에 동일한 포집재라 하더라도 매회 실험에서 요오드 포집성능이 차이를 나타내는 것으로 사료된다.

[0076]

상기 결과로부터, AgX의 포집 성능의 2배 이상으로서 본 발명에서 제조된 다공성 포집재를 이용할 경우 상용화된 AgX에 비해 훨씬 효율적으로 요오드 기체를 포집할 수 있음을 확인할 수 있었다. 더욱이 환원하지 않은 시료의 경우 요오드를 전혀 포집할 수 없다는 것을 실험으로 확인할 수 있었으며, 요오드의 원활한 포집을 위해서는 시료 내에 존재하는 비스무스의 상태가 산화물이 아닌 원소 상태여야 함을 알 수 있었다.

[0077]

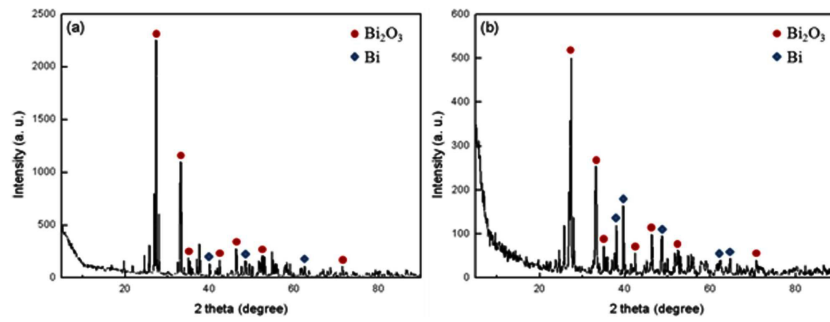
전술한 본 발명의 설명은 예시를 위한 것이며, 본 발명이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해되어야 한다.

도면

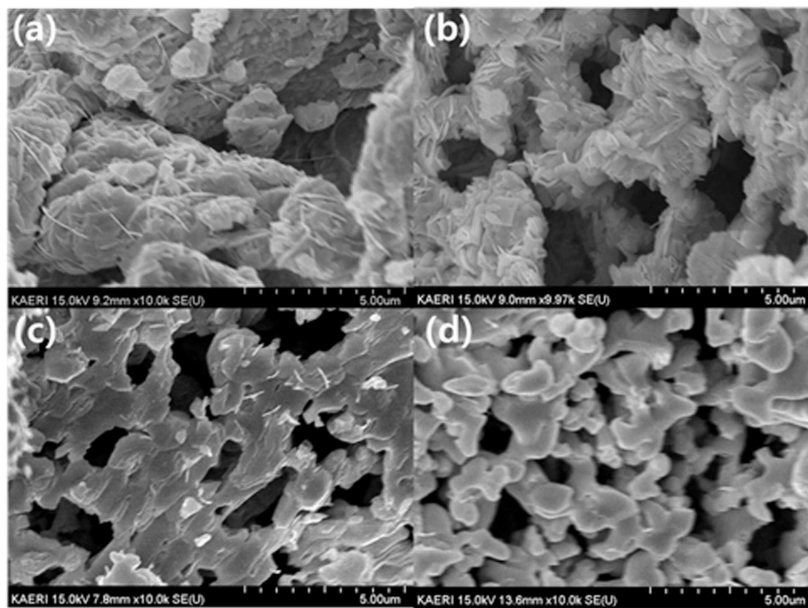
도면1



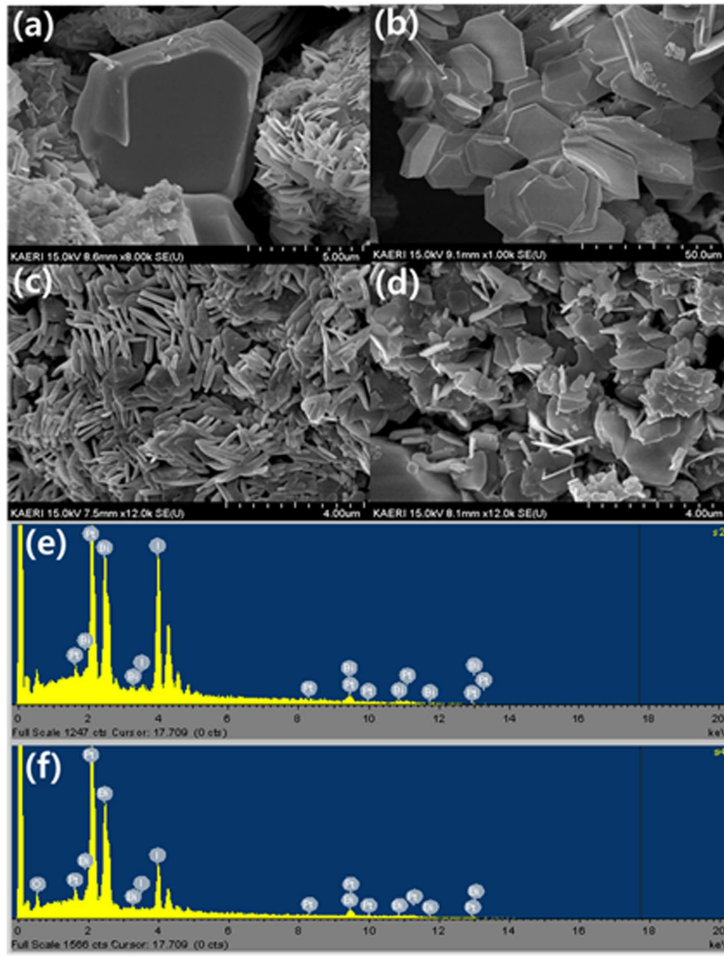
도면2



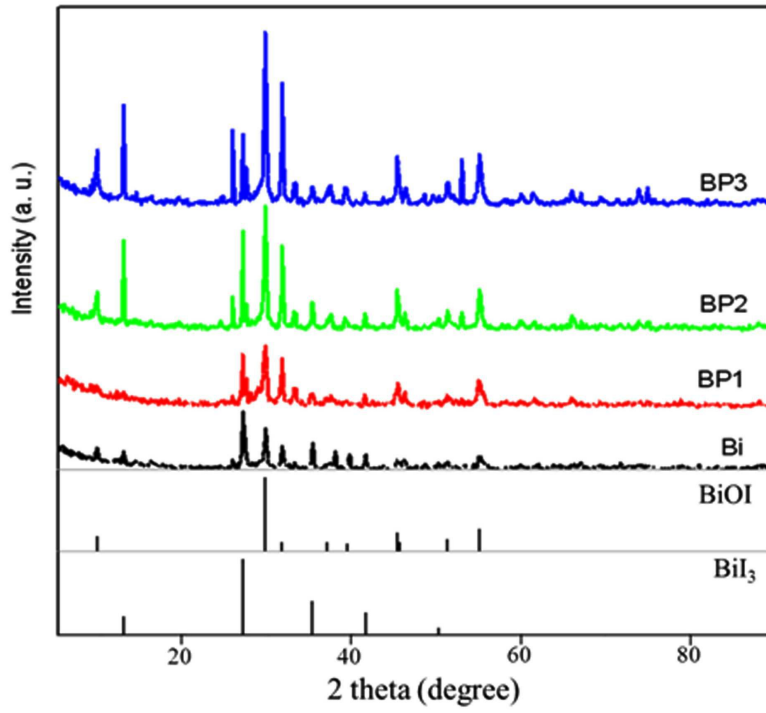
도면3



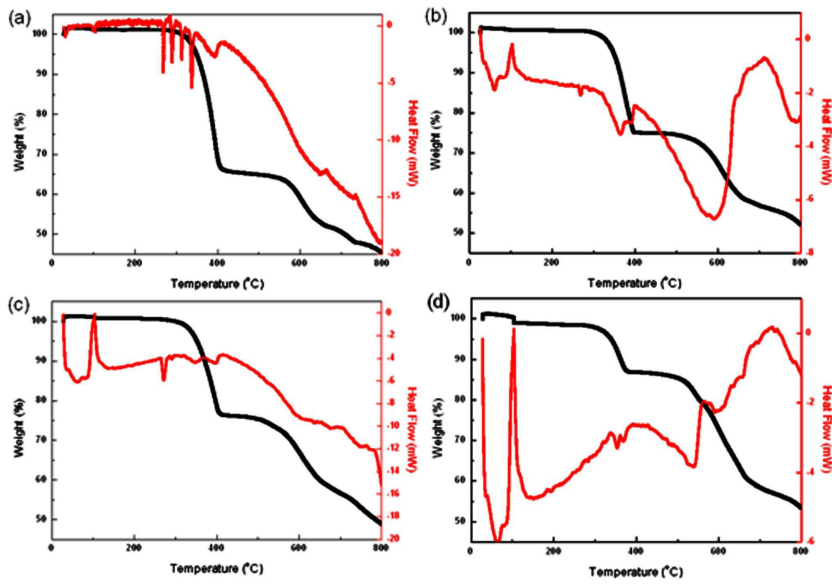
도면4



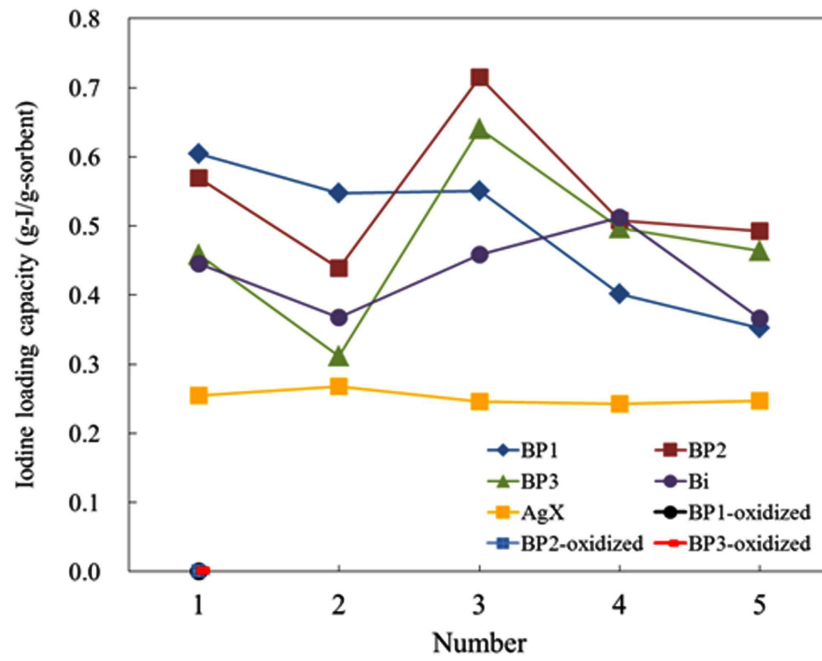
도면5



도면6



도면7



도면8

	Bi	BP1	BP2	BP3	AgX	BP1-oxidized	BP2-oxidized	BP3-oxidized
Iodine loading capacity (g-I/g-sorbent)	0.43	0.49	0.55	0.47	0.25	0	0	0
Standard deviation	0.063	0.108	0.106	0.117	0.010	-	-	-