

초임계 이산화탄소를 이용한 실제 방사성 금속폐기물 제염 연구

The Decontamination of Actual Radioactive Metal Wastes using
Supercritical CO₂

고문성, 주민수, 박광현, 김학원, 김홍두
경희대학교
경기도 용인시 기흥읍 서천1

요 약

원자력산업에서 중요시 되고 있는 방사능 금속폐기물 제염을 위해 질산과 이산화탄소와의 마이크로이멀전 방법을 적용하였다. 비이온성 계면활성제를 사용하여 질산과 마이크로이멀전 형성구간을 측정하였다. 물과의 마이크로이멀전보다는 약 50~100기압정도 높은 압력에서 형성되었다. 마이크로이멀전 형성을 교반기와 초음파로 실험해본 결과 초음파를 사용했을 때 탁월한 안정성을 보였다. 측정된 결과를 바탕으로 실제 방사능이 오염된 금속폐기물(볼트, 너트)을 대상으로 제염실험을 수행하였다. 질산의 농도에 따라 6몰(제염율: 95%) 농도의 마이크로이멀전이 1몰(제염율: 75%)보다 좋은 결과를 나타내었으나 대상물이 일부 부식되어 손상되었다. 교반방법의 차이에 따른 효율을 비교해보면, 초음파를 사용했을 때 2배 정도 효율이 향상됨을 알 수 있다. 본 연구의 지속적인 개발은 원자력산업 및 타분야의 제염에 있어 크게 기여할 수 있을 것이다

Abstract

In the present study, we applied aqueous HNO₃ in CO₂ microemulsion for decontamination of radioactive wastes considered to be important in nuclear industry. nonionic surfactants was used to measure the formation regions of HNO₃ in CO₂ microemulsion as concentration of nitric acid. HNO₃ in CO₂ microemulsion formatted at higher pressure over 50bar to 100bar than that of H₂O. When we did experiment using stirrer and ultrasonic for microemulsion formation, ultrasonic was excellently better than stirrer. Based on this result we performed decontamination experiments with actual radioactive metal wastes(bolt, nut). In the case of 6M(efficiency : 95%) nitric acid, efficiency is better than that of 1M(efficiency : 75%). but, some of the specimen surface was damaged. Comparing decontamination efficiency as the difference of mixing method, decontamination by ultrasonic is two times superior to stirrer. Continuing the present study will greatly attribute to improve decontamination process of nuclear industry as well as other industry.

1. 서 론

원자력발전소를 가동한지 25년이 지나고 있는 현재 방사성 폐기물에 대한 대책이 시급한 실정이다. 가동한지 오래된 국내 원자력발전소의 경우 가까운 장래에 일차 냉각 계통의 제염이 요구될 것이며, 특히 앞으로 해체를 해야 할 시설들이 생기고 철거를 해야 할 필요성이 제기 되면서 엄청나게 발생할 금속 폐기물의 처리에 대한 문제가 주목을 받고 있다. 금속 폐기물의 처리를 위해 부피를 최소화하여 처분관리하는 방법과 금속 폐기물을 제염하여 재사용하는 방법 등이 고려되고 있다. 세계적으로 금속 폐기물에 대한 자원 재활용 기술을 활발하게 추진 중에 있다[1].

현재 방사성 금속폐기물 제염방법을 크게 분류하면 표면오염에 적용되는 표면제염기술과 휘발성 및 비중의 차이를 이용하는 용융제염으로 크게 분류할 수 있다. 기존의 제염방법은 다량의 유해한 화학물질을 사용하거나 복잡한 공정이 요구되어 여러 가지 해결해야 할 문제점들을 안고 있다. 특히 제염 후 발생하는 다량의 2차 폐기물은 또 다른 오염물질로 관리가 되어야 한다. 따라서, 청정 원자력을 위한 새로운 제염방법이 필요한 시기이다.

이산화탄소는 환경친화적인 용매로서 의약, 식품, 세정, 염색, 분석, 등 매우 다양한 분야에 적용되고 있다. 다른 용매에 비해 낮은 임계조건(73 bar, 31 °C)으로 적용이 용이하고 유기용매에 비해 공정이 비교적 간단하며 초임계 이산화탄소는 인체에 무해하므로 청정용매라 할 수 있다. 또한 압력과 온도를 임의로 조절하여 서로 유사한 유도체들을 분리할 수 있어 회수공정이 불필요하고 환경적인 오염 발생 가능성을 원천적으로 감소시키는 등 경제성과 에너지 절약 측면에서의 장점도 있다. 또한 초임계 이산화탄소는 밀도, 점도, 확산계수가 액체와 기체의 중간정도의 값을 갖으며 이러한 특성으로 인하여 초임계 유체의 밀도는 액체의 조건에 가까워 용질에 대해 매우 높은 용해능력을 갖게 되며, 이상기체에 비해 103~106배의 용해력을 지니거나 때로는 그 이상인 경우도 있다. 확산계수는 액체에 비해 매우 크기 때문에 물질전달 속도가 향상되며, 높은 압축성과 지수적 용해도로 인하여 매우 작은 압력 변화에 의해 용매의 분리가 용이하다. 점도의 경우에는 일반적으로 낮기 때문에 고체가 침전하는 동안 침강 속도를 향상시켜 주는 장점을 가지게 된다[2].

이산화탄소는 무극성물질로서 극성물질인 금속에 대해 제한적인 용해도를 갖는다. 초임계 이산화탄소내에서 금속물질을 추출하기 위해 많은 킬레이트들이 개발되었다. 대표적으로 dithiocarbamate, β -diketones, organophosphorus ligands, crown ethers 등의 킬레이트제를 이용하여 전이금속, 알칼리 금속, 알칼리토 금속, 중금속 등 다양한 금속들을 추출하였다[3-5]. 그러나, 이러한 킬레이트제들은 일반적으로 수용액내의 금속이온이나 금속염에 대해서는 좋은 효과를 나타내나 금속 산화물이나 금속에 대해서는 극히 제한된 효과를 보인다. 따라서, 본 연구에서는 초임계 이산화탄소내 마이크로 형성법을 이용하여 금속표면의 오염물을 제염하고자 한다. 질산과의 마이크로이멀전 형성압력을 측정하고 실제 방사능에 오염된 금속폐기물을 교반기와 초음파를 이용하여 비교제염하고 제염효율을 분석하였다.

2. 본 론

가. 방사성 금속폐기물 제염기술 현황

제염 기술은 크게 표면제염기술과 용융제염기술로 구분할 수 있다. 또한 최근에는 레이저나 플라즈마 같은 높은 주파수의 에너지를 이용한 제염기술도 제시되고 있다.

1) 표면제염기술

화학제염기술은 방사능이 금속 표면에 느슨하게 부착되어 있지 않고 부식산화물 내에 고착되어 있는 경우에 적용되는 기술로서 금속표면에 오염된 방사능을 화학제를 이용해 용해시키는 기술이다. 화학제염은 침수제염, 거품제염, 겔 제염 등이 있다.

전해제염기술은 전기분해 원리를 이용하여 금속표면에 존재하는 부식산화막층이나 기질금속의 얇은 표면층이 전해질 용액속으로 양극 산화반응에 의해 용출되어 제거됨으로써 방사성오염물을 제거하는 기술이다. 전해제염은 짧은 시간에 오염물을 제거할 수 있는 장점을 갖고 있으며, 발생되는 2차 폐기물의 양도 적다. 그러나 복잡한 형태의 구조물에는 적용이 어렵고, 유해성 기체의 발생으로 취급에 주의를 해야 하는 단점이 있다.

물리적제염기술은 원리가 간단하고 활용성이 다양하나 제염계수가 낮다는 단점이 있다. 작업자가 직접 제염대상물에 접근하여 닦아내는 연마세척제염법, 고압의 물이나 수증기를 사용하여 분사되는 물리적인 힘을 이용하는 물제트 및 증기제트 제염법, 고압분사 유체의 흐름에 미립자 상태의 연마제를 붙여 넣어 입자의 충돌에너지를 이용하여 제염하는 유동 연마제염법, 진동하는 제염조내에 연마제와 제염대상물을 넣고 제염제를 분사시켜 제염하는 진동연마제염법, 초음파 에너지를 수용액 속에 전달하여 강력한 교반효과로 제염효율을 향상시키는 초음파제염법, 프레온을 욕조내에 살포하여 제트 분사시켜 제염하는 프레온제염법, 오염표면에 고분자막으로 입히고 오염물질을 고분자와 함께 제거하는 Stippable 코팅제염법 등이 이용되고 있다.

2) 용융제염기술

용융제염법은 원자력 발전소 유지보수시나 원전 해체시 다량으로 발생하는 금속폐기물의 부피를 획기적으로 줄일 수 있는 기술이다. 용융제염공정은 유·무기 폐기물량을 감소시키고 적절한 침출특성을 갖는 감용된 폐기물을 발생시키는 공정이다. 그러나 적절한 기체폐기물 배기제어와 이차폐기물 생성에 따른 이차 폐기물 처리장치가 필요하고 에너지 소모가 큰 단점이 있다.

상용금속용융법은 용융체로부터 휘발성 동위원소는 증발을 시켜 제염하고, 비휘발성 동위원소는 부유 slag층에 농축이 ingot 상단에 고화되어 제염하는 방법으로 커다란 원자력 시설의 교체나 해체시와 같은 다량의 금속성 scrap처리할 때 사용된다.

Electroslag 용융법은 feeder, 용융로, slag분쇄기로 구성되며 배치당 약 100kg의 용량을 갖고 있다. 약 100kg의 금속폐기물이 60kg/h의 속도로 용융 slag pool로 공급하고 금

속은 bucket을 이용하여 용융 slag으로 공급하여 제염하는 방법이다.

비금속성 폐기물 용융법은 고주파 전자기 가열장치를 사용한 유도가열법을 이용한 것으로 소각재, 유리와 같은 무기물질을 용융하는데 사용될 수 있다. 폐기물은 별도의 crucible이나 용융 pot에서 용융된 후 container로 흘러 들어가 그 후 냉각 및 고화되어 처리된다.

플라즈마 용융법은 플라즈마에 의해 발열 및 가열되는 용융법으로 빠른 속도로 용융할 수 있는 장점과 드립화된 폐기물을 처리할 수 있는 장점이 있는 방법이다.

나. 초임계 이산화탄소내 마이크로이멀전을 이용한 제염법

극성물질에 대한 용해도를 높이기 위해 초임계 이산화탄소와 극성용매를 결합하여 극성 특성을 향상시키는 것이다. 마이크로이멀전은 물을 기초로한 계면활성제 시스템과 구조가 비슷하나 구조에 있어는 반대의 형태를 나타낸다. 즉, 역마이셀(Reverse Micelle)의 중심은 아주 작은 사이즈의 물방울인 친수성이고 외부는 기름이나 초임계 유체상인 친유성으로 되어있다. 역마이셀의 구조는 일반적으로 물+비극성유체(이산화탄소)+계면활성제의 시스템을 갖고 있다. 여기서, 계면활성제는 조직화된 분자형태로서 이산화탄소와 물사이에서 상호작용을 이루게 되고 이산화탄소와 물은 5 ~ 100 nm의 미세영역을 갖고 있다. 역마이셀은 연속적이지 않고 형성과 분리가 반복되는 구조를 갖고 있다[6]. 기존의 방법에서는 다량의 극성용매가 사용되어 2차 폐기물이 많이 발생하지만 마이크로이멀전은 극소량의 물을 사용하므로 2차 폐기물을 최소화 할 수 있다.

역마이셀은 가장 작은 집합의 구조물로서 일반적으로 물이나 이산화탄소안에 조직된 덩어리를 포함하는 형태의 이성분의 계면활성제이다. 적은 양의 물이 역마이셀에 더해졌을 때 물은 선택적으로 친수성 중심안으로 분할하여 낮은 농도의 물에서 역마이셀은 전형적인 구형태의 나노 사이즈의 물방울을 포함한다. 따라서, 복잡한 구조물에도 쉽게 제염할 수 있다.

다. 실험장치

초임계 이산화탄소내 마이크로이멀전을 이용한 제염장치는 그림 1, 2에 나타내었다. 이산화탄소는 액체이산화탄소 용기로부터 syringe pump(ISCO, model 260D, Lincoln, NB)를 통해 공급된다. 펌프는 압력을 설정하여 정확하게 가압 할 수 있으며 유량을 읽을 수 있다. 마이크로이멀전을 형성하기 위해 두 가지의 방법을 적용하였다. 첫 번째 방법은 교반기를 이용한 방법이다. Viewcell(30mL, Hanwoul Eng)내 마그네틱바를 이용하여 교반을 시켜 이멀전을 형성한다. 두 번째 방법은 반응압력용기(87mL, NEXT Instruments)에 초음파 장치를 이용하여 초음파의 강력한 교반력을 이용하여 이멀전을 형성한다. 실제 방사능에 오염된 금속폐기물을 정적추출방법을 이용하여 추출하고 Ge-검출기를 이용한 감마스펙트럼으로 제염효율을 분석하였다.

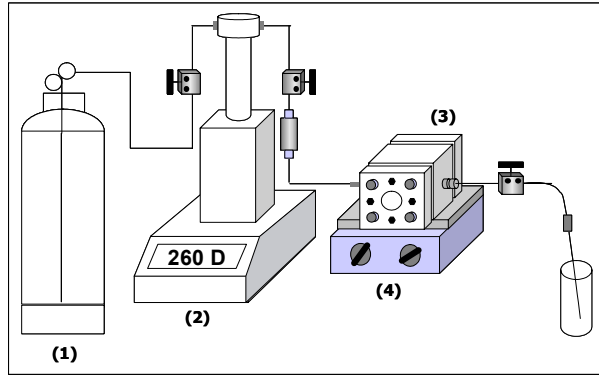


그림 1 교반기를 이용한 제염장치 (1)이산화탄소 용기; (2)가압펌프; (3)Viewcell; (4)교반기

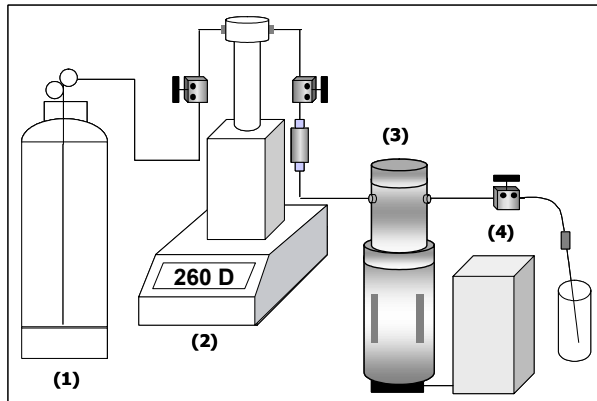


그림 2 초음파를 이용한 제염장치 (1)이산화탄소 용기; (2)가압펌프; (3)초음파 고압용기; (4)초음파 조절장치

라. 이산화탄소내 마이크로이멀전 형성실험

방사성 금속폐기물을 제염하기 위해 이산화탄소와 질산의 마이크로이멀전 형성실험을 수행하였다. 질산 1몰과 6몰 용액을 사용하였으며, 계면활성제는 상업적으로 알려져 있는 NP-4라는 비이온성계면활성제를 사용하였다. 마이크로이멀전 형성실험을 NP-4는 25mM($216\mu\text{l}$), 질산용액은 W값 18에 해당되는 $214\mu\text{l}$ 를 넣고 교반기를 이용한 방법과 초음파를 이용한 두 가지 방법으로 실험하였다.

교반기를 이용하여 마이크로이멀전을 형성하려면 약 20분의 시간이 소요된다. 그리고 마그네틱바의 위치와 회전수에 안정성이 많이 좌우된다. 그림에서 보는 바와 같이 시간이 지남에 따라 서서히 형성됨을 확인할 수 있다.

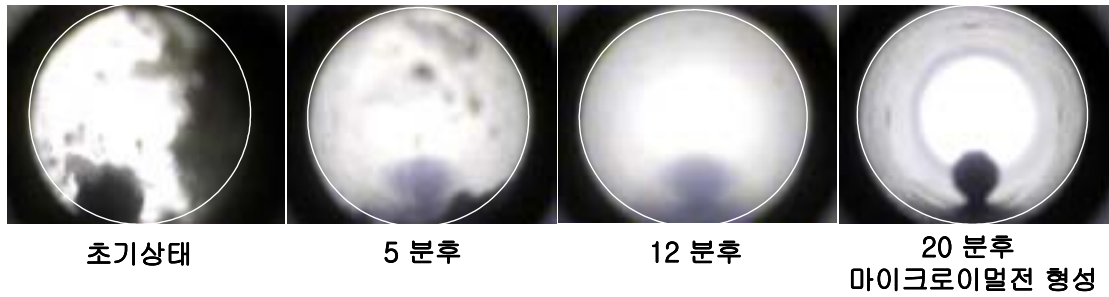


그림 3 교반기를 이용한 마이크로이멀전 형성

초음파를 이용하여 마이크로이멀전 형성실험을 수행한 결과 초음파가 가해지는 순간 매우 짧은 시간에 마이크로이멀전이 형성되었다. 이는 교반기를 이용한 방법에 비해 초음파가 매우 강한 교반력을 갖고 있어 마이크로이멀전이 빠르고 안정적으로 형성된다. 특히 초음파는 세정력에도 좋은 효과를 나타내므로 여러 가지의 이점을 갖고 있다. 마이크로이멀전의 형성을 위해 낮은 압력인 60기압에서부터 실험을 해본 결과 그림에서 보는 바와 같이 일반 교반방법보다 20기압정도 낮은 200기압이상에서 깨끗하게 형성되었다.

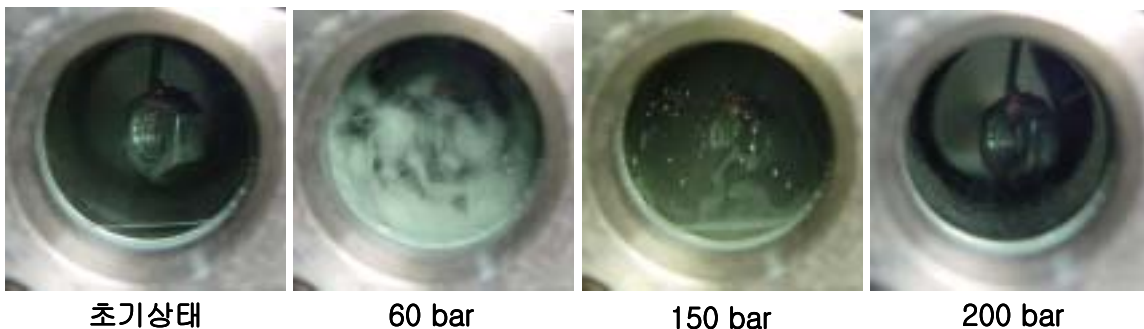


그림 4 초음파를 이용한 마이크로이멀전 형성

용해도 측정장치를 이용하여 비이온성 계면활성제인 NP-4와 질산의 농도에 따른 마이크로이멀전 형성압력을 측정하였다. 물의 경우에는 그림 5에서 보는 바와 같이 계면활성제의 농도가 증가함에 따라 100~250기압내에서 마이크로이멀전이 형성되었다. 질산의 경우에는 산이 첨가되면서 이산화탄소가 불안정해져 형성압력이 상승하여 물보다 높은 130~360기압에서 이멀전이 형성되었다.

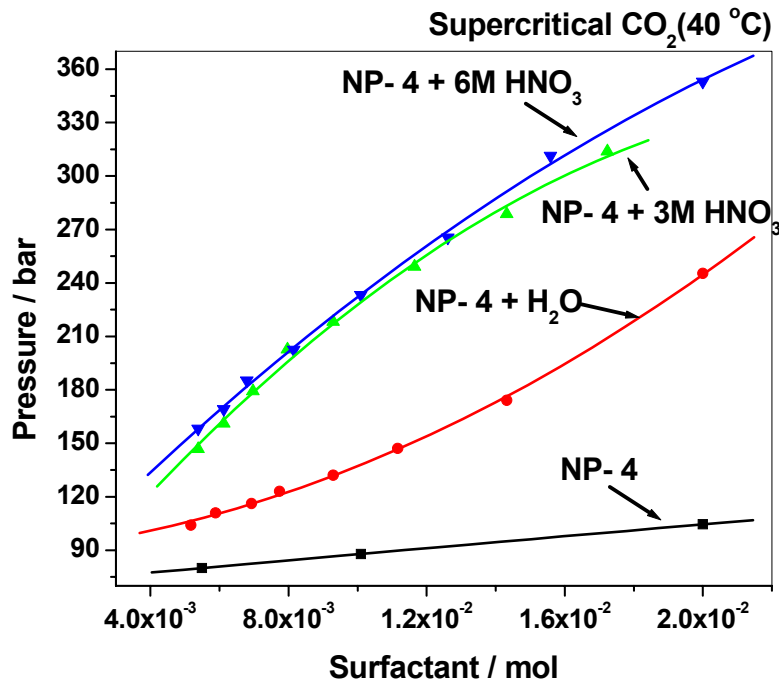


그림 5 질산의 농도에 따른 마이크로이멀전 형성압력

마. 방사성 금속 폐기물 제염실험

고리 원자력발전소에서 정비기간동안 발생된 실제 방사성폐기물(너트, 볼트, 부품 등)을 다양하게 제공받아 제염실험을 수행하였다. 대상물을 고압용기에 넣고 계면활성제와 질산 용액을 초임계 이산화탄소내에서 마이크로이멀전을 형성하여 제염을 하였다.

첫 번째는 교반기를 이용한 제염방법으로 250기압, 40°C에서 6M 질산을 이용하여 제염 실험을 수행하였다. 제염 대상물은 방사능에 오염된 육각볼트로 총 제염은 4회를 실시하였으며, 제염은 1시간동안 실험하고 감마스펙트럼을 이용하여 분석하였다. 오염된 육각볼트의 주요 핵종은 안티모니(Sb), 지르코늄(Zr), 나이오비움(Nb), 망간(Mn), 코발트(Co)이고 수율에 따라 표 1에 나타난 에너지에서 피크를 확인할 수 있었다. 제염시 강한 질산으로 인해 대상물의 표면이 일부 부식이 되었으며, 마이크로이멀전도 시간이 지남에 따라 오염물이 제거되면서 마이크로이멀전에 불순물의 농도가 진해지면서 불안정해서 일부 분리가 되었다. 제염효율은 4번의 실험으로 약 75%의 제염율을 얻었다.

표 1 교반을 이용한 마이크로이멸전 제염 효율측정

Nuclide	Energy keV	1st %	2nd %	3rd %	4th %
Sb-125	176.7	48±4	70±4	91±10	85±3
Sb-125	428.4	44±5	62±4	79±5	79±2
Sb-125	463.6	48±4	64±3	70±10	78±3
Sb-125	601.4	47±5	66±2	73±7	85±3
Sb-125	636.9	55±5	71±5	92±10	83±3
Zr-95	725	53±15	54±4	71±1	65±1
Zr-95	757.6	24±15	46±4	72±1	63±1
Nb-95	765.9	30±5	55±5	74±5	69±5
Mn-54	834.7	47±5	62±5	73±5	81±5
Co-60	1174.4	43±3	54±3	66±3	69±4
Co-60	1133.3	38±3	48±3	60±3	62±4

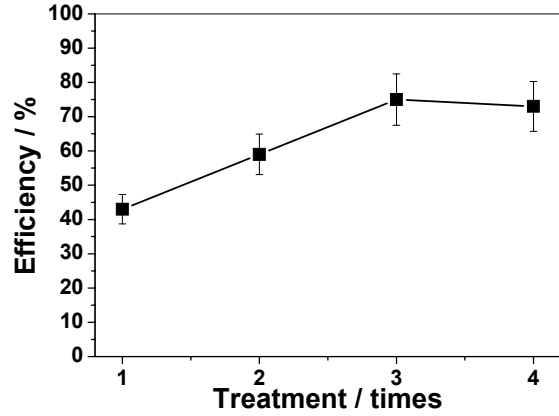


그림 6 실험횟수별 방사성 금속폐기물 제염효율

두 번째 실험에서는 오염된 너트를 대상으로 교반방법을 초음파로 하여 제염실험을 수행하였다. 실험조건은 교반기를 이용한 방법과 동일하게 하였다. 두 개의 너트를 질산 1몰과 6몰로 실험을 하였다.

Nuclide	Energy keV	Half Life	Efficiency %	
			1st	2nd
Mn-54	834.8	312.7d	66±5	92±5
Co-60	1173.2	5.271y	88±1	88±3
Co-60	1332.5	5.271y	86±1	83±3

표 2 1몰 질산을 이용한 방사성 금속폐기물 제염효율

Nuclide	Energy keV	Half Life	Efficiency %	
			1st	2nd
Co-60	1173.2	5.271y	>95±5	>95±5
Co-60	1332.5	5.271y	>95±5	>95±5

표 3 6몰 질산을 이용한 방사성 금속폐기물 제염효율

제염 대상물의 주요 핵종은 코발트(Co)와 망간(Mn)이고 1몰의 질산으로 실험한 결과는 한번의 실험에서 85%이상 제염이 되었으며 두 번째는 거의 제염되지 않았다. 6몰의 경우에는 강한 산이므로 대상물의 표면이 일부 손상되었고, 95%이상 제염이 되었다. 교반기를 이용한 방법의 결과와 비교해 볼 때 초음파의 기계적인 세척력이 더해짐으로써 제염효율을 2배 정도 향상되었다.

3. 결 론

초임계 이산화탄소내 질산과의 마이크로이멀전을 이용해서 실제 방사성폐기물을 제염하였다. 마이크로이멀전을 위해 비이온성 계면활성제인 NP-4를 사용하여 물과의 이멀전 형성을 확인하고 질산의 농도에 따른 형성압력을 측정하였다. 질산을 이용한 실험에서는 형성압력이 물보다 50~100기압정도가 높은 압력에서 형성되었다. 마이크로이멀전을 형성할 때 교반방법을 교반기와 초음파를 사용해서 비교실험 해본 결과 초음파를 사용했을 때 탁월하게 안정적으로 이멀전이 형성되었다. 실제 방사성폐기물인 너트, 볼트를 대상으로 질산 1몰과 6몰의 마이크로이멀전을 제염을 수행하였다. 질산 6몰의 경우에 95% 이상으로 1몰의 실험효율인 85%보다는 높은 제염효율을 나타내었으나 대상물의 표면이 일부 부식이 되어 손상이 되었다. 교반방법의 차이에 따른 제염율을 비교해본 결과 교반기를 사용하였을 경우에는 3번의 실험 후 75%의 제염율을 보였으나 초음파를 사용한 실험에서는 한번의 실험으로 85% 이상의 제염효율을 얻을 수 있었다. 초음파의 경우에 교반기보다 2배 정도의 제염 향상효율이 나타났다. 이러한 결과를 이용하여 실제 방사성 오염물을 제염한다면 환경친화적인 제염법을 개발할 수 있을 것이다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부의 국가 지정 연구실 사업 및 산업자원부의 인프라 구축지원사업으로 수행된 연구임을 밝힙니다.

참고문헌

- [1] 한국원자력연구소, 핵연료주기 폐기물 재활용기술 개발, 최종보고서, 1997
- [2] L.T. Taylor, Supercritical fluid extraction, Wiley-Interscience Publication, 1996, 3
- [3] M.A. Khorassani, M.T. Combs, L.T. Taylor, Supercritical fluid extraction of metal ions and metal chelates from different environments, Journal of Chromatography A, 774, 1997, 37-49
- [4] C.M. Wai, S. Wang, Supercritical fluid extraction : metals as complexes, Journal of Chromatography A, 785, 1997, 369-383
- [5] C. Erkey, Supercritical carbon dioxide extraction from aqueous solutions : a review, Journal of Supercritical Fluids 17, 2000, 259-287
- [6] J. McHardy and S.P. Sawan, Supercritical fluid cleaning - fundamentals, technology and applications, Noyes Publication, 1998, 87