

액체 및 초임계 이산화탄소내 질산과의 마이크로이멀전을 이용한  
방사성 부식산화물 제염 기초연구

The Radioactive Corrosion Oxides Decontamination Using HNO<sub>3</sub> in  
Liquid/Supercritical Carbon Dioxide Microemulsions

고문성, 박광현, 김학원, 김홍두  
경희대학교 청정제염연구실

요 약

원자력 시설의 증대로 인해 발생하는 방사성 오염물의 양이 증가되고 있다. 이들 제염대상 오염물중 특히 중요시 되는 것이 방사성 부식산화물이다. 현재는 화학 및 물리 제염법으로 제염을 하는데 다량의 2차폐기물의 발생과 유해한 용매의 사용으로 이를 대체할 수 있는 청정제염기술이 시급한 실정이다. 본 연구에서는 기존의 문제점을 해결할 수 있는 제염법인 액체 및 초임계 이산화탄소내 마이크로이멀전 방법을 이용해서 부식산화물을 제염하는 연구를 수행하였다. 이를 위하여 새로운 계면활성제인 친수성과 친유성을 모두 갖고 있는 F-AOT를 합성하였고, 질산농도에 따른 마이크로이멀전 형성구간을 측정하여 나타내었다. 측정된 결과를 이용하여 다양한 금속산화물[Co(OH)<sub>2</sub>, CuO, Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CdO]에 대해 제염실험을 수행하여 제염효율을 측정하였다. 측정결과 Co와 Gd는 질산의 농도에 따라 효율이 증가하였으나 Cd의 경우에는 반대의 결과를 나타내었다.

Abstract

The radioactive contaminants is increased due to increasing of the nuclear facilities. Among the contaminated materials, the radioactive corrosion oxides is specially important. The green decontamination technology is required because the conventional method have problems of producing many secondary wastes. In this study, we conformed the corrosion products decontamination tests using microemulsion in liquid and supercritical carbon dioxide. We have developed a microemulsion technique, which was made using Fluorinated Aerosol OT(F-AOT) with lipophilic and hydrophilic parts. And the range of microemulsion formation for different concentration of nitric acid was found. Decontamination tests for the various corrosion products[Co(OH)<sub>2</sub>, CuO, Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CdO] were done. In the case of Co and Gd, the efficiency was increased as increasing the nitric acid concentration. but the efficiency of Cd was in inverse proportion.

## 1. 서론

원자력발전은 고리1호기가 1978년에 처음 가동되어 현재 18호기가 가동중에 있으며 4호기가 건설중에 있다. 원자력 에너지는 전력 공급면에서도 40% 가까이 공급할 만큼 크게 성장하고 있다. 이처럼 원자력시설이 날로 증가함에 따라 시설내부의 부식생성물(산화물)에 방사성 물질이 축적되므로 원자력 발전소의 유지 및 보수를 용이하게 하기 위해서는 핵시설 내부에 존재하는 산화물의 제염이 필수적으로 요구된다.

현재 많이 사용되는 제염법은 크게 화학적 제염과 물리적 제염으로 나뉘어 진다. 일반적으로 금속이나 산화된 표면이 오염되어 있을 때 필요한 방법인 화학적 방법은 복잡한 구조물의 표면도 균일하게 제염할 수 있고, 모재의 물리적 마모가 적으며 제염 후 부동화 처리가 가능한 장점이 있으나 다량의 제염 폐액 및 폐기물의 발생으로 심각한 처리문제가 있으며, 물 세척 등으로 인하여 다량의 물이 사용되는 단점이 있다. 다른 방법인 오염물을 물리적(기계적)으로 제거하는 물리제염공정은 사용되는 물의 양이 적고, 제염 폐액에 약품을 첨가하지 않는 장점이 있으나, 제염시 피폭양이 크고, 복잡한 구조의 대상물에 대해서는 적용하기 어려운 단점이 있다.

본 연구에서 사용할 이산화탄소는 상기 두 가지 제염방법의 단점인 다량의 폐기물 발생과 복잡한 구조물에 대한 제한성을 보완할 수 있는 신용매이다. 간단한 온도와 압력의 조절로 형성되는 액체 및 초임계 이산화탄소는 제염에 있어서 대상물질내 높은 확산속도, 비휘발성의 화학적 안정성 그리고 환경친화성 등 많은 장점을 갖고 있다. 그러나 이산화탄소의 비극성 성질 때문에 극성 오염물인 금속에 대한 제한적인 용해도를 갖고 있어, 이러한 점을 보완하기 위해 금속이온에 대해 C.M. Wai[1], Can Erkey[2] 등이  $\beta$ -diketones, dithiocarbamates, 그리고 organophosphorus와 같은 다양한 리간드로 금속이온을 추출하는데 많이 적용하였다. 금속과 리간드의 용해도가 일부의 경우는 높지만 여전히 낮은 경우가 많고, 적용분야에 있어서도 제한적인 문제점이 있다. Yazdi, Beckman은 리간드의 제한적 용해도의 문제점을 극복하고자 플루오르를 첨가하여 금속에 대한 용해도를 향상시켜 적용하였으나 마찬가지로 적용에 있어서는 제한적인 문제점이 있다[3]. 금속추출을 위한 다양한 연구가 진행되는 가운데 Johnston[4], Eastoe[5]에 의해 기존의 방법과는 다른 물과 이산화탄소의 마이크로이멀전을 이용한 금속추출법이 연구개발되어 금속이온의 추출효율을 극대화 시켰다.

본 연구에서는 마이크로이멀전 방법을 기초로 부식생성물을 액체 및 초임계 이산화탄소내에서 직접 제염하기 위해 질산과 이산화탄소의 마이크로이멀전 제염방법을 적용하여 액체 및 초임계 이산화탄소내에서 Fluorinated Aerosol OT(F-AOT)와  $\text{HNO}_3$ 의 농도에 따른 마이크로이멀전의 형성 구간을 구하고 이를 바탕으로 다양한 금속산화물 [ $\text{Co}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CdO}$ ]을 제염하였다.

## 2. 본 론

### 가. 방사성 금속폐기물 제염기술현황

원자력시설에서 발생하는 방사성 폐기물의 제염방법은 오염특성에 따라 다르며 현재까지 적용되고 있는 기술을 분류하면 표면오염에 적용되는 표면제염기술과 휘발성 및 비중의 차이를 이용하는 용융제염으로 크게 분류할 수 있다. 표면제염기술은 다시 화학제염, 전해제염 및 물리제염으로 나눌 수 있으며 경우에 따라 이 세가지 기술중 2가지 이상을 조합한 복합기술도 있다.

#### 1) 표면제염기술

##### 가) 화학제염기술

화학제염기술은 금속표면에 오염된 방사능을 화학제를 이용해 용해시키는 기술이다 방사능이 금속 표면에 느슨하게 부착되어 있지 않고 부식산화물 내에 고착되어 있는 경우에 주로 적용된다. 화학제염은 원자력 시설의 가동중 유지 보수의 작업자 피폭 저감을 위해서도 적용되나 이 경우에는 재질에 손상을 주지 않도록 아주 묽은 농도로 사용하게 되어 제염계수도 최대 수십 정도를 넘지 않도록 해야 한다.

##### 나) 전해제염기술

전해제염기술은 일반적으로 전해연마(Electropolishing) 또는 전기화학제염(Electrochemical decontamination)이라 부르고 있으며 제염시킬 대상물은 전기전도성을 갖는 금속성이어야 하며 전해조 내에서 양극으로 작용한다. 일반적으로 금속표면에 형성된 부식산화막층은 전도성이 있어 제염시키는데 문제가 되지 않는다. 그러나, 페인트 에폭시(epoxy) 등과 같은 비전도성의 도막이 금속표면에 덮여 있으면 제염이 잘 되지 않으므로 사전에 이와같은 도막을 제거시켜야 효과적인 제염을 기대할 수 있다. 전해제염은 전기분해 원리를 이용하여 그 금속표면에 존재하는 부식산화막층이나 기질금속(Substrate)의 얇은 표면층이 전해질 용액속으로 양극 산화반응(Anodic oxidation reaction)에 의해 용출되어 제거됨으로써 방사성 오염이 제거된다. 전해제염의 장점은 ① 제염시간이 짧다 ② 제염효과가 높다 ③ 발생하는 2차 폐기물양이 비교적 작다 ④ 부드럽게 처리되어 재오염성이 작다. 반면에 단점으로는 ① 매우 복잡한 구조를 갖는 대상이나 측면의 경우에는 곤란하고, 전류밀도가 고르게 분포되지 않아 날카로운 모서리 부분의 변형이 발생된다 ② 제염시에는 음극도입이 필요하여 배관부의 제염은 사전 절단이 필요하다 ③ Mist 등과 같은 에어로졸(aerosol)의 발생으로 기중오염이 될 수 있고, 수소기체와 같은 인화성 기체 발생으로 화재의 위험에 대비해야 한다.

## 다) 물리적 제염기술

방사성 오염금속을 제염하는 기술중 가장 오랫동안 활용되어온 기술들이 대부분이다. 원리가 간단하고 활용성이 다양하나 제염계수가 낮다는 단점이 있다. 오염준위가 낮고 표면 부착성이 약한 경우에는 물리제염방법이 간편하게 적용될 수 있다. 이러한 기술의 특성 때문에 최근에는 금속폐기물 제염기술로서 물리적 제염방법의 적용성을 확대하는 경향이 있으며, 다른 제염방법과 병행하여 활용되는 경우도 많다.

## 2) 용융제염기술

폐기물의 용융이나 소결처리 공정의 목적은 유·무기 폐기물량을 감소시키고 적절한 침출특성을 갖는 감용된 폐기물을 발생시키는 것이다. 이 공정의 장점은 폐기물의 감용과(금속폐기물의 경우 2-10배, 타 무기물의 경우 2-6배) 오염된 금속폐기물의 재활용이 가능하고 폐기물의 후처리가 필요없다는 점이다. 그러나 적절한 기체폐기물 배기제어와 이차폐기물 생성에 따른 이차폐기물 처리장치가 필요하고 에너지 소모가 큰 단점이 있다. 현재 국내에서 TRIGA연구로의 해체를 포함하여 원전 유지·보수시 발생되어 각 발전소에 보관 중인 금속 폐기물이 급격히 증가하고 있으며(고리 1 호기 = 495 드럼, 고리 2 호기 = 228 드럼) 또한 장래 원전 해체시 발생할 많은 양의 금속 폐기물을 효과적으로 제염하여 재사용하기 위하여 용융제염기술의 개발이 요구되고 있으나 아직 이 분야에 대한 연구가 이루어지지 않았으며 기술 추적단계에 있다[6].

## 2. 초임계 유체내에서의 마이크로이멀전(Microemulsion)

### 가. 역마이셀(Reverse Micelle)

초임계 유체는 탁월한 물질적 특성, 경제적인 가격, 환경친화적, 낮은 임계조건 등의 많은 장점으로 현재 모든 분야에서 활발히 연구되어지고 있다. 그러나 이산화탄소의 무극성 특성 때문에 제한적인 대상물질에 대해서만 작용을 한다. 그래서, 이를 보완하기 위해 초임계 유체를 역마이셀과 결합하여 극성 특성을 향상시키는 것이다. 역마이셀은 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. 이러한 초임계 유체내 역마이셀의 이점은 1)적은 에너지 사용(건조가 필요없음), 2)환경적 이익, 3)역마이셀의 높은 수용력, 4)밀도축진에 의한 오염물의 선택성, 5) 향상된 세정 및 추출효율(높은 침투력, 낮은 점도) 등이 있다.

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. 역마이

셀은 연속적이지 않고 형성과 분리가 반복되는 구조를 갖고 있다.

역마이셀은 가장 작은 집합의 구조물로서 일반적으로 물이나 이산화탄소에 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. 이러한 물의 미세구역은 무극성 용매안으로 퍼지게 되는데 이것을 연속상 용매라 한다. 이렇게 퍼져 나가는 작은 물방울의 구조는 계면활성제 형태, 이온 강도, 추가 계면활성제, 물의 양 등을 포함한 여러 가지 요소들에 의해 좌우된다.

#### 나. 역마이셀과 pH의 관계

물과 이산화탄소의 마이크로이멀전은 반응조건이 명확하게 나타난다. 즉 반응과 분리과정에서 마이크로이멀전의 이용은 아래식과 같이 초임계 이산화탄소의 분위기가 보통 pH ~ 3에서 카르복시산의 형성과 해리로 인해 이산화탄소와 물의 산성화로 제한적이다.



금속이온의 초임계이산화탄소 추출에서 수용액의 pH의 조절은 필수적이다. Holmes[7]의 연구에 따르면 물과 이산화탄소의 시스템에서 pH가 염기성으로 갈수록 마이크로이멀전이 안정성이 나타나는 것을 알 수 있다. 즉, pH가 산성쪽으로 갈수록 이산화탄소가 카르복시산이 되어 마이크로이멀전이 불안정해지고 깨지게 된다.

#### 다. 역마이셀을 이용한 추출

건식세척방법에 있어, 이산화탄소를 기초로한 역마이셀을 적용한 분야는 1)전자회로 세정, 2)토질로부터의 오염물 추출, 3)폴리머, 폼, 에어로졸, 다공세라믹 그리고 레이저 광학 세정, 4)의류로부터의 염료 분리 등에 다양하게 적용된다. 이산화탄소의 높은 침투력으로 인해 인공위성과 같은 고정밀 분야에도 적용될 수 있다. 그러나 많은 오염물들이 이온성이거나 이산화탄소만으로는 높은 효과를 얻기가 힘든 경우가 많다.

계면활성제의 재사용과 추출물만의 분리는 초임계 유체내 역마이셀의 독특한 장점임에 틀림없다. 계면활성제의 낮은 휘발성과 유체의 압력조정으로 인해 가능한 것이다. 용질의 휘발성과 운전 조건에 따라 여러 가지의 조건을 가능하게 할 수 있다. 가장 많이 사용되는 것은 상승된 압력에서의 추출된 용매와 추출물을 압력의 감소로 분리시키는 것이다. 매우 높은 운전 압력에서 이러한 시스템 구성은 재가압, 갑압, 냉각 등의 많은 비용으로 인해 비경제적이다. 계면활성제의 중요한 항목은 낮은 기체압과 용매로부터의 낮은 압력분리이다. 또한 중요한 것은 다양한 W 값이다. 이온계면활성제의 경우 역마이셀이 극성물질에 대해 약 10값 이상에서 용매력을 갖을 수 있다. 역마이셀의 W값의 조절은 세정 조건에 대해 역마이셀의 극성정도를 의미한다. 역마이셀은 항상 연속적으로 존재하

므로 항상 압력을 신중히 조절해야 하며 특히 임계조건에서는 밀도가 극변하므로 주의해야 한다. 임계액체 조건에서의 가능성을 살펴보면, 임계조건 75 % 되는 지점을 정의할 수 있다. 이 영역에서는 기체에서 액체로 넘어가는 조건이므로 압력의 영향이 크다. 그러나, 실제 액체 임계조건 이상에서는 압력의 영향이 그다지 중요하지 않다.

역마이셀을 기초로한 초임계 이산화탄소 세정의 경제성은 다음에 의해 결정된다. 1)고압의 장비에 대한 자본금, 2)증가되는 심각한 환경규제, 3)높은 침투력을 가진 용매만이 할 수 있는 다공성 표면세정 등이다. 기존의 세정방법에 비해 초임계 공정은 초기 투자비가 많이 소요된다. 그러나 손익분기점을 따져보면 그 이후의 경제적 이익은 기존의 세정법과 비교해 많은 이익을 얻을 있다.[8]

### 3. 실험

#### 가. 실험장치

액체 및 초임계 이산화탄소내 마이크로이멀전 형성측정 및 제염장치는 그림 1에 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. 반응압력용기(10mL, I.D. 25mm, O.D. 80mm, 길이 55mm, NEXT Instruments)는 300 atm, 100 °C 범위로 제작되었다. 일정한 온도를 유지하면 실시간으로 이멀전을 측정하기 위해 용해도 측정장치(100 °C, 5배줌 카메라, Hanwoul Engineering)를 제작하여 마이크로이멀전 형성을 실시간 카메라를 이용하여 모니터를 통해 직접 확인하였다. 부식생성물 제염실험은 4가지의 산화물에 대해 Static 추출을 하였으며, 추출된 물질들은 ICP(Inductively Coupled Plasma)를 이용하여 분석하였다.

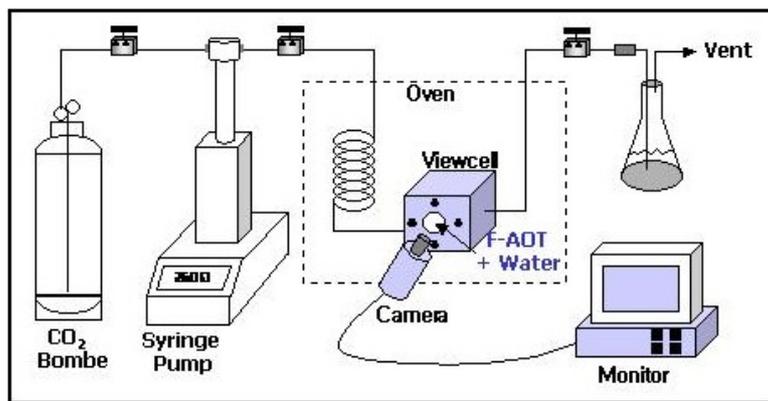


그림 1 초임계 이산화탄소내 마이크로이멀전 형성측정 및 부식생성물 제염장치

나. 마이크로이멀전 계면활성제(F-AOT) 합성

마이크로이멀전에 사용되는 계면활성제는 처음에는 하이드로카본 형태가 사용되었으나 이산화탄소에 대한 용해도가 낮고 물의 첨가량이 제한적이다. 그래서, 이산화탄소의 용해도를 높이기 위해 분산력이 좋은 플루오르알킬 또는 플루오르에스터를 갖는 형태를 합성하여 적용하였다. 또한 유기성과 수기성을 동시에 만족시키는 하이드로카본-플루오르카본형태의 계면활성제를 연구하여 F-AOT를 합성하였다. 합성과정은 다음과 같다.

Fluorinated AOT[sodium bis(2,2,3,3,4,4,5,5-octafluoro-1-pentyl)-2-sulfosuccinate]는 Yoshino[9], Erkey[10]와 Eastoe[11][12]의 방법을 보완하여 합성하였다. Maleic anhydride(5g, 0.0510mol)와 1H, 1H, 5H - octafluoro - 1 - pentanol( 15.61ml, 0.112 mol)을 톨루엔에 녹인 후 p-toluenesulfonic acid monohydrate을 촉매량 첨가하고 40시간 동안 azeotropic distillation을 하였다. 반응의 정도를 TLC로 확인한 후 반응을 종결하였다. 합성한 화합물을 70도의 뜨거운 물과 톨루엔을 이용하여 6 회에 걸쳐 추출하고 Na2SO4로 물을 완전히 제거하였다. 용매를 감압 하에서 제거하고 생성물을 vacuum distillation방법으로 정제하여 약 60 %의 수득율로 1번 화합물을 얻을 수 있었다. 이렇게 얻어낸 1번 화합물을 물과 에탄올 1 : 1화합물에 녹였다. 여기에 sodium metabisulfite를 가하고 3시간 동안 reflux하였다. 용매를 감압 하에서 제거한 후 진공상태에서 24시간 동안 물을 제거하였다. 이렇게 얻어낸 화합물을 에틸 아세테이트를 이용하여 약 48시간 동안 soxhlet extraction을 하여 정제한 후 다시 에탄올과 클로로포름을 이용하여 재결정하여 원하는 F-AOT(di-HCF4)를 합성하였다.

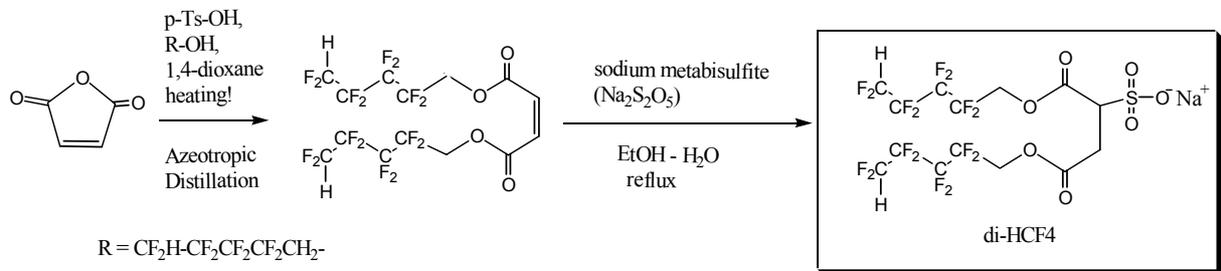


그림-2 플루오르화 계면활성제(F-AOT)의 합성

다. 실험방법

1) 마이크로이멀전 형성 측정

초임계 이산화탄소내 F-AOT + H<sub>2</sub>O의 마이크로이멀전은 40 °C의 경우 220 bar에서 잘 나타난다. 본 연구에서는 부식생성물을 제염하기 위해 F-AOT + HNO<sub>3</sub>의 마이크로이멀전의 형성을 W값과 질산의 농도에 따라 구간을 측정하였다. 실험조건에 맞게

F-AOT와 HNO<sub>3</sub>를 반응용기에 넣고 가온 가압을 한다. 약 20분 동안 반응을 시키면서 실시간 카메라를 이용해서 촬영하여 초임계 이산화탄소내 마이크로이멀전의 형성을 확인하였다.

## 2) 부식생성물 제염

대상 부식생성물은 4가지의 금속산화물[Co(OH)<sub>2</sub>, CuO, Cd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CdO]를 이용하여 실험을 수행하였다. 액체 및 초임계 이산화탄소내 마이크로이멀전을 이용한 제염을 위해 F-AOT를 합성하였다. 시편은 실험후에 남은양을 정확히 분석하기 위해 그림 3에서 보는 바와 같이 Glass tubing내에 Sea sand와 함께 대상물을 각각 약 5mg씩 넣고 양끝을 Glass wool로 채워 준비하였다. 실험방법은 반응용기(10 ml)에 F-AOT와 HNO<sub>3</sub>(1M, 3M)를 넣고 실험조건의 온도로 가온한 후 Syringe pump를 이용해 설정압력까지 가압한다. 2시간동안 교반을 하면서 반응을 시키고 감압을 시킨 뒤 시편을 6M HNO<sub>3</sub> 10 ml에 넣어 용해시켜 ICP를 이용해 결과를 분석하였다.

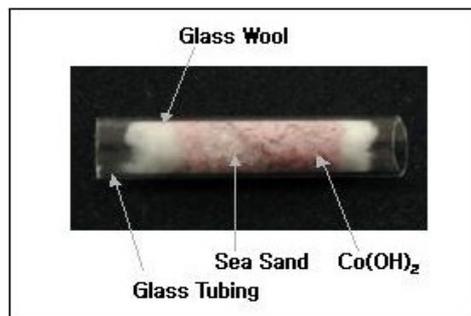


그림 3 대상물 시편준비

## 4. 실험결과

### 가. 초임계 이산화탄소내 마이크로이멀전 형성측정

본 연구에서는 제염 대상물이 부식생성물이므로 물에 대한 용해도가 매우 적기 때문에 기존에 연구된 F-AOT + H<sub>2</sub>O의 이멀전 형성을 응용해서 F-AOT + HNO<sub>3</sub>의 이멀전을 이용한 제염실험을 수행하였다. 실제 제염에 앞서 초임계 이산화탄소내에서의 이멀전 조건을 찾기 위해 다양한 조건의 실험을 수행하였다. 이멀전 형성의 측정은 카메라 모니터를 통해 직접 눈으로 확인하였으며, 액체 및 초임계 이산화탄소내에서 F-AOT + HNO<sub>3</sub>가 약 20분정도 반응하면 단일한 상이 되어 투명해 짐을 확인할 수 있다.

이멀전 형성실험은 액체와 초임계 이산화탄소영역에 대해 각각 실험하였다. 계면활성제(F-AOT)의 몰수는 25.0 mM로 하였고, 온도는 액체(20℃), 초임계(40℃)로 고정시키고, 질산의 농도는 1M, 3M에 대하여 W값을 변화시키면서 마이크로이멀전이 형성되는 압력을 측정하였다. 실험결과를 살펴보면, 액체의 경우는 그림 4에서 보는 바와 같이 W

값이 낮은 값(W=4)에서는 질산의 농도에 따라 대략 10 ~ 20 bar의 차이를 보이며 70 bar 이상에서 형성되었으나 W값이 증가함에 따라 형성압력에 차가 커지면서 앞서 이론에서도 밝혔듯이 이산화탄소가 카르복시산으로 되면서 이물질의 형성이 불안정해지고 질산의 농도가 증가함에 따라 최대 형성할 수 있는 W값의 제한치가 낮아지게 됨을 알 수 있었다(1M은 W=16, 3M은 W=12). 초임계의 경우는 밀도차이로 인해 액체보다는 높은 압력에서 이물질이 형성된다. 작은 W값에서는 질산의 농도에 큰차이없이 대략 150 bar에서 이물질이 형성되고 액체와 마찬가지로 압력이 높아짐에 따라 압력차가 커지고 W값에서도 질산의 농도가 진해짐에 따라 제한적(1M은 W=10, 3M은 W=8)이게 된다. 같은 조건에서 보다 큰 W값의 마이크로이물질을 형성하기 위해서는 사용되는 계면활성제의 농도를 높여줘야 한다.

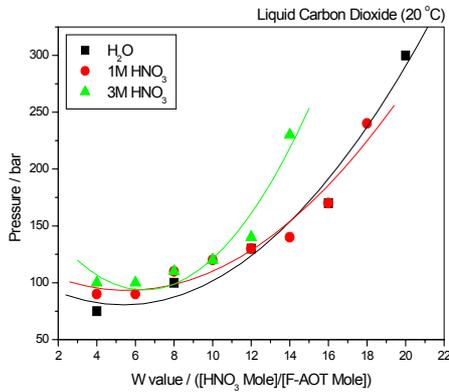


그림 4 초임계 이산화탄소와 질산의 마이크로 이물질 형성구간

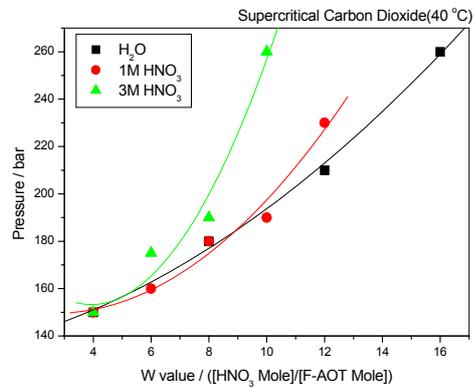


그림 5 액체 이산화탄소와 질산의 마이크로 이물질 형성구간

#### 나. 질산과의 마이크로이물질을 이용한 부식생성물 모의제염실험

앞서 실험을 통해 얻어진 액체 및 초임계 이산화탄소 영역에서의 질산농도에 따른 마이크로이물질 형성조건을 이용해서 원자력시설에서 중요시 되는 여러 가지의 부식 산화물에 대해 제염실험을 수행하고 상압 질산에서의 용해도와 비교하여 제염효율을 분석하였다. 실험은 액체 및 초임계 영역에서 형성되는 높은 W값에 대해 실험을 수행하였다. 실험결과 Cobalt의 경우에는 질산의 농도가 높아짐에 따라 제염효율이 증가하는 것으로 나타났고, Gadolinium의 경우에는 질산용액에서 가온이 되었을 때 용해가 됨을 보이기 때문에 온도에 의한 효과가 없어 제염이 되지 않은 것으로 판단된다. Cadmium은 다른 금속과는 다르게 낮은 질산농도에서 더 좋은 제염효율을 나타냈다. 결과를 분석해보면, 사용된 금속산화물의 양이 약 5 mg이므로 제염효율이 오차의 범위안에 있을 수 있는 가능성을 배제할 수 없다. 따라서, 현재 대상물의 양을 정확한 분석이 가능한 양으로 늘

려서 실험하여 본 실험결과와 검토 중에 있다. 또한 실험결과 값이 질산용액내에서의 용해도값과는 많은 차이를 보이게 되는데 이는 이산화탄소내에 질산의 농도가 너무 낮아 오랜 반응시간이 요구되는 이유로 인해 용해도 값이 현저하게 차이가 나는 것으로 판단된다. 차후에 연구에서는 사용되는 계면활성제의 물수를 높여 높은 W값을 갖는 마이크로이멸전 형성조건과 매크로이멸전 형성조건에서 추가실험을 수행하여 결과를 비교해보고자 한다.

표 1 질산과 이산화탄소의 마이크로이멸전을 이용한 제염실험

실험조건					제염효율			
P	T	T	W	HNO <sub>3</sub>	Co(OH) <sub>2</sub>	CuO	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CdO
bar	°C	hr		M	mg/ml	mg/ml	mg/ml	mg/ml
200	40	2	8	3	9.0	10.4	0	2.1
200	40	2	10	1	7.7	7.3	0	20.7
200	20	2	12	3	19.4	9.5	0	7.5
200	20	2	16	1	4.7	-	0	10.8

## 5. 결 론

본 연구에서는 원자력 산업에서 발생하는 방사성 오염물중 중요시 되고 있는 방사성 부식생성물을 대체용매로서 주목 받고 있는 액체 및 초임계 이산화탄소내에서 직접 제염하는 연구를 수행하였다. 부식생성물의 효과적인 제염을 위해 이산화탄소의 제한적인 용해력을 보완하고자 기존의 리간드를 이용하는 것이 아니라 계면활성제(F-AOT)를 이용하여 이산화탄소와 질산의 마이크로이멸전 제염법을 적용하였다. 기존의 연구된 F-AOT와 물과의 이멸전 결과를 응용하여 부식생성물 제염을 위해 질산과의 이멸전 형성을 질산의 농도에 따라 확인하였다. Viewcell과 비디오 카메라를 이용해서 F-AOT와 질산의 농도에 대해 액체 및 초임계 이산화탄소내에서 실험을 통해 형성구간을 측정하였다. 형성구간의 결과를 근간으로 4가지의 모의 부식생성물[Co(OH)<sub>2</sub>, CuO, Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CdO]을 제염하였다. 실험결과 Cobalt의 경우에는 질산의 농도가 높아짐에 따라 제염효율이 증가하는 것으로 나타났고, Gadolinium의 경우에는 질산용액에서 가온이 되었을 때 용해를 보였기 때문에 온도에 의한 효과가 없어 제염이 되지 않은 것으로 판단된다. Cadmium은 다른 금속과는 다르게 낮은 질산농도에서 더 좋은 제염효율을 나타냈다. 차후연구계획은 사용되는 계면활성제의 농도를 높이고 마이크로이멸전 뿐만아니라 매크로이멸전의 형성 조건에서 실험을 수행하여 제염효율을 측정할 예정이다. 다양한 실험을 통해 좋은 결과가 얻어진다면 실제 원자력 시설에서 발생하는 조밀하거나 유기용매로 세척하기 힘든 방사성 제염대상물을 제염하기 위한 좋은 제염법을 개발할 수 있을 것이다.

## 6. 참고문헌

- [1] C.M. Wai, Shaofen Wang, Supercritical Fluid Extraction : metals as complexes, *Journal of Chromatography A*, 785, 1997, 369-383
- [2] Can Erkey, Supercritical Carbon Dioxide Extraction from Aqueous Solutions : A review, *Journal of Supercritical Fluids* 17, 2000, 259-287
- [3] (a) A. V. Yazdi and E. J. Beckman, *J. Mater. Res.*, 1995, **10**, 530; (b) A. V. Yazdi and E. J. Beckman, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1996, **35**, 3644; (c) A. V. Yazdi and E. J. Beckman, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1997, **36**, 2368.
- [4] J. Eastoe, B. M. H. Cazelles, D. C. Steytler, J. D. Holmes, A. R. Pitt, T. J. Wear and R. K. Heenan, *Langmuir*, 1997, **13**, 6980.
- [5] M. Z. Yates, G. Li, J. J. Shim, S. Maniar, K. P. Johnston, K. T. Lim and S. Webber, *Macromolecules*, 1999, **32**, 1018.
- [6] 오원진 외, 방사성 금속폐기물 재활용, 연구보고서, 한국원자력연구소, 1998
- [7] Justin D. Holmes et al., *J. Phys. Chem. B* 1999, 103, 5703-5711
- [8] John McHardy, Samuel P. Sawan, *Surfactants and Microemulsions in Supercritical Fluids*, Supercritical Fluid Cleaning, Noyes Publications, 1998
- [9] Yoshino, N.; Komine, N.; Suzuki, J.; Arima, Y.; Hirai, H. *Bull. Chem. Soc, Jpn.* 1991, 64, 3262.
- [10] Liu, Z.; Erkey, C. *Langmuir* 2001, 17, 274.
- [11] Downer, A.; Eastoe, J.; Pitt, A. R.; Simister, E. A.; Penfold, J. *Langmuir* 1999, 15, 7591.
- [12] Nave, S.; Eastoe, J.; Penfold, J. *Langmuir* 2000, 16, 8733