

액체 및 초임계 이산화탄소를 이용한 Sr, Cs 이온 제염실험

Decontamination of Sr, Cs-ion Using Liquid/Supercritical CO₂

윤청현¹⁾, 김숙영¹⁾, 고문성¹⁾, 한동균¹⁾, 박광현¹⁾, 김홍두¹⁾, 김학원¹⁾, 박영웅²⁾, 최영희³⁾, 이호원³⁾

- 1) 경희대학교 청정제염연구실
- 2) 한일원자력(주)
- 3) 신한sit(주)

요 약

방사화 부식생성물 중에서 방사능의 세기가 강한 Sr-90, Cs-137 핵종을 제염 대상으로 선택하였다. AAS(Atomic Absorption Spectroscopy)용 Sr과 Cs 표준용액을 사용하여 필터 용지(Whatman No. 2) 10×10 mm 에 각각 50 μ l씩 함침시킨뒤, 건조시켜 제염시편을 만들었다. 리간드제는 dicyclohexano-18Crown-6(DC18C6) 또는 Fluorinated Aerosol OT(F-AOT), 그리고 첨가제는 Perfluoro-1-octanesulfonic acid tetraethylammonium salt (NEt₄PFOSA)를 MeOH에 용해시켜 사용하였다. 10ml 제염용기에 리간드제와 첨가제를 제염시편과 함께 넣어, 액체 및 초임계 이산화탄소에서 20분간 제염 실험을 수행하였다. Sr 이온과 Cs 이온 각각 최대 97%와 76%의 제염 결과를 얻었다.

Abstract

Sr-90 and Cs-137 are dominant radioactive nuclides in radioactive corrosion products. Filter paper was used for matrices for decontamination. Specimens were prepared after dropping Sr or Cs standard solution of AAS(Atomic Absorption Spectroscopy) on the filter paper. Dicyclohexano-18Crown-6(DC18C6), Fluorinated Aerosol OT(F-AOT) were used for metal chelating ligands, and Perfluoro-1-octanesulfonic acid tetraethylammonium salt (NEt₄PFOSA) was used for surfactant. Static decontamination methods (reaction time=20min) in liquid CO₂ and supercritical CO₂ were applied. In the case of Sr, decontamination rate of up to 97% was obtained, and about up to 76% of decontamination rate was obtain in the case of Cs.

1. 서 론

원자력에너지는 고밀도의 청정에너지원으로서 현재 우리나라 전력 생산의 40% 정도를 담당

할 정도로 큰 역할을 담당하고 있다. 하지만 원자력에너지는 방사성 폐기물을 발생시키는 단점이 있다.

원자력시설물에서 제염 대상물로 여겨지는 대부분은 방사성물질이다. 방사성핵종은 방사능을 갖고 있는 핵종을 말하는 것으로, 방사성 붕괴를 계속하여 최종적으로 방사능을 갖지 않는 안정핵종이 된다. 그러나 방사성핵종의 방사성 붕괴 속도는 핵종에 따라서 큰 차이가 있으며, 일부는 안정핵종으로 도달하는데 매우 긴 세월을 필요로 한다.

방사성 제염대상물은 방사성 물질을 취급하는 원자력발전소, 핵연료주기 관련시설, 연구소, 병원, 방사성동위원소 산업체 등에서 발생하지만, 대부분 원자력발전소와 핵연료 주기관련시설에서 발생한다. 방사성 제염대상물은 생성원인별로 초우라늄핵종(TRU-Uranium Nuclide, 약칭 TRU), 핵분열생성물(Fission Product), 방사화 부식생성물(Radioactive Corrosion Products)로 구분할 수 있다.

특히, 부식생성물이란 정상적인 원자로의 운전에 수반하여 발생하는 방사성생성물로서, 원자로를 냉각시키기 위해 원자로 속을 순환하는 냉각수에 함유된 불순물, 원자로를 구성하고 있는 물질 속의 철의 녹 등이 원자로 속에서 중성자 등 높은 에너지를 갖는 방사선을 조사 받아 생성되는 방사성 핵종이다. 부식생성물에 함유된 주된 방사성 핵종으로는 Mn-54, Co-60, Sr-90, Cs-137 등이 있다.

기존의 방사성 제염물 처리에 있어서 가장 큰 문제점은 용매 자체가 오염되어 다량의 2차 방사성 폐기물을 발생시키는 점이다. 따라서, 이러한 2차 폐기물의 발생을 원천적으로 없애는 방법이 필요하다. 그 대안이 될 수 있는 방법이 액체 및 초임계 이산화탄소를 용매로 사용하여 제염하는 기술이다.

본 연구에서는, 방사화 부식생성물 중에서 비교적 방사능 세기가 강한 Sr과 Cs을 제염대상물로 선정하고, 이 두 핵종을 액체 및 초임계 이산화탄소를 이용하여 필터 용지로부터 제염하는 실험을 수행하였다.

2. 본 론

가. 이산화탄소의 특성

이산화탄소를 온도와 압력에 따른 영역을 살펴보면 고체, 액체, 기체, 초임계 영역으로 나뉜다. 그림 1. 은 이산화탄소의 압력과 온도에 따른 상태도이다.

액체 이산화탄소는 상온, 50bar 정도에서 생성되고, 초임계 이산화탄소는 73bar, 31. C 이상에서 생성된다. 초임계 영역은 기체의 특성인 높은 침투성을 가지면서, 액체의 특성인 높은 밀도와 높은 용해성을 갖는다. 또한 초임계 이산화탄소는 압력과 온도의 변화에 따라 용해도의 변화가 크기 때문에 오염물을 추출하기에 용이하며, 추출된 오염물은 다시 감압하여 전량 석출시키고 용매는 다시 가압하여 재활용할 수 있기 때문에 2차 폐기물의 발생을 원천적으로 막을 수 있다.

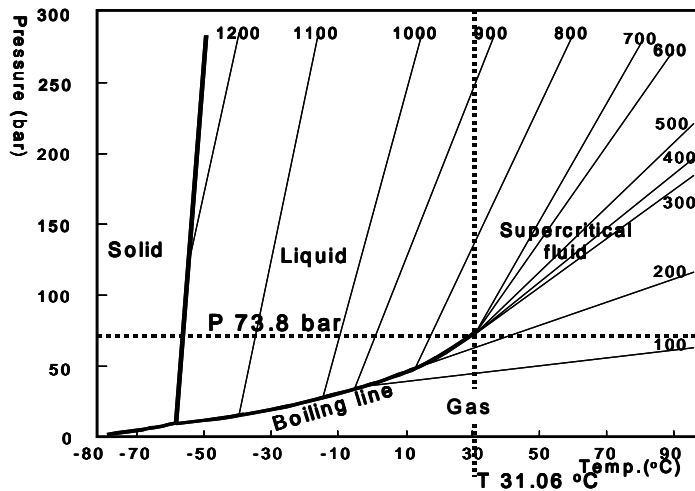


그림 1. 이산화탄소의 압력과 온도에 따른 상태도

표 1. 이산화탄소의 상에 따른 대표적인 물성

	Gas P = 1bar T = 15~30. C	Supercritical Fluid		Liquid P = 1bar T = 15~30. C
		T _c , P _c	T _c , 4P _c	
Density(g/cm ³)	0.0006~0.002	0.2~0.5	0.4~0.9	0.6~1.6
Viscosity(μPa·s)	10~30	10~30	30~90	200~3000
Diffusion Coefficient (cm ² /sec)	0.1~0.4	0.7×10 ⁻³	0.2×10 ⁻³	(0.2~2)×10 ⁻⁵

나. 액체 및 초임계 이산화탄소를 이용한 금속이온 추출

기존의 유기용매 추출법(Solvent Extraction)은 다량의 2차 폐기물인 독성폐수 등을 발생시켜 심각한 환경오염을 유발하는 반면, 액체 및 초임계 이산화탄소를 이용한 추출법^[1]은 무독성, 불연성, 폐기물의 발생이 거의 없는 친환경적인 공정이며, 추출된 금속화합물과의 분리가 간단하고, 값이 싸 경제적이다. 또한, 저온공정이 가능하기 때문에 고온 산화방지 및 에너지 절약이 가능하다. 그러나 이산화탄소는 무극성 물질로서 극성 물질인 금속 이온에 대하여 제한적인 용해도를 갖는다. 때문에 기존의 용매추출에 비해 훨씬 비효율적이다.

이를 보완하기 위해 금속 리간드제를 사용하여 금속이온의 추출효율을 증가시킬 수 있다. 일반적으로 Crown ether계열의 화합물들은 Oxygen, Surfer와 같이 negative charge를 띄고 있는 화합물로 이루어져 있어 금속이온과 같이 positive charge를 띄고 있는 화합물을 추출할 수 있다^[2]. 특히, DC18C6는 이온지름이 2.2Å인 Sr 이온을 잘 추출하는 것으로 알려져 있다. Fluorine이 첨가된 금속 리간드제는 이산화탄소 내에서 높은 용해도를 갖기 때문에 fluorine이 첨가된 ligand를 이산화탄소 내에서 금속화합물의 용해도를 증가시키기 위해 사용한다^[3].

다. 실험방법

제염 대상물질로는 방사화 부식생성물 중에서 비교적 방사능의 세기가 강한 핵종인 Sr과 Cs을 선정하였고, 각각 Sr 1.14×10^{-2} M, Cs 0.75×10^{-2} M인 AAS(Atomic Absorption Standard)용액을 사용하였다. 압력용기는 10ml Stainless Steel Cell을 사용하였고, 리간드 시약으로는 dicyclohexano-18Crown-6(DC18C6)와 Fluorinated Aerosol OT(F-AOT)를 첨가제로는 Perfluoro-1-octanesulfonic acid, Tetraethylammonium salt (NEt₄PFOSA)를 각각 Sr에 대해서는 57.05×10^{-3} M, Cs에 대해서는 37.6×10^{-3} M 농도로 MeOH에 용해시켜 사용하였다.

제염 대상 시편은 필터 용지(Whatman No. 2) 10×10 mm 에 Sr 과 Cs용액을 각각 50 μ l씩 함침시킨뒤, 건조시켜 만들었다.

실험은 10ml 용기에 리간드 시약과 첨가제를 각각 원하는 양을 넣어 건조시키고, 그 안에 stirrer와 10 μ l 물을 첨가한 필터 용지 시편을 넣었다. 또한, stirrer에 의한 직접적인 영향을 방지하기 위해 거치대를 사용하여 필터 용지가 항상 stirrer 위에 위치하도록 하였다. 그리고 그림 2.와 같이 Water bath에 용기를 넣고 원하는 온도를 유지시킨 후에 일정압력 하에서 stirring을 하면서 20분간 제염실험을 수행하였다. 이산화탄소 압력 공급은 ISCO 사의 260D syringe pump를 이용하였고, 실험결과는 Sr은 Inductively Coupled Plasma (ICP), Cs 은 Ion Chromatography(IC)를 이용하여 분석하였다.

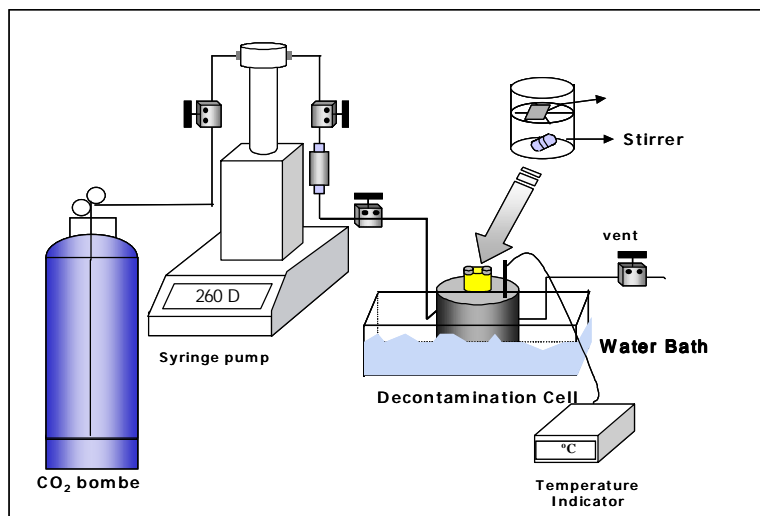


그림 2. Static Decontamination 장치 구성도

제염실험 조건은 액체 이산화탄소는 20. C, 100bar, 초임계 이산화탄소는 60. C, 100bar와 200bar에서 각각 수행하였다.

3. 실험결과

가. 리간드제의 용해도

그림 3.과 그림 4.는 각각 액체 및 초임계 이산화탄소에서의 DC18C6와 F-AOT의 용해도를 측정된 결과이다.

측정결과 DC18C6의 용해도는 $0.3 \times 10^{-2} \sim 2.7 \times 10^{-2}$ mol/l -CO₂ 으로 나타났다. DC18C6는

초임계 이산화탄소에서 10^{-2} mol/l -CO₂ 이상의 용해도를 갖는 것으로 알려져 있으므로 위의 측정결과를 타당하다고 할 수 있다. 그리고 본 연구에서 제염실험에 사용하는 DC18C6 양은 최대 23mg으로 액체 이산화탄소 10ml 용기에 모두 용해된다고 할 수 있다. 반면, 60. C, 100bar의 초임계 이산화탄소에서는 최대양이 녹지 않기 때문에 제염효율이 제한적이게 된다. F-AOT도 액체 및 초임계 이산화탄소 100bar에서 최대양이 녹지 않기 때문에 동일한 현상이 나타난다. 그리고 DC18C6 와 F-AOT 모두 밀도가 증가함에 따라 용해도도 증가하는 것으로 나타났다^[4].

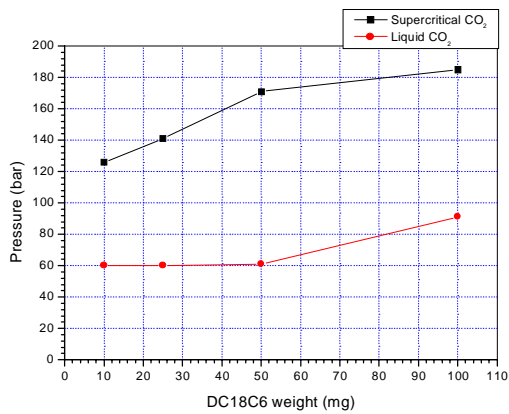


그림 3. 액체 및 초임계 이산화탄소에서의 DC18C6의 압력에 따른 용해도

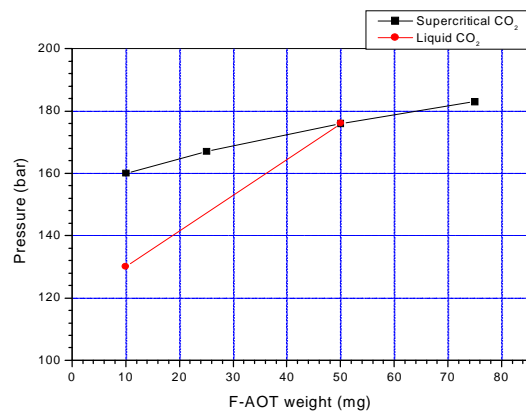


그림 4. 액체 및 초임계 이산화탄소에서의 F-AOT의 압력에 따른 용해도

나. 제염실험 결과

그림 5.에서 보는 바와 같이 Sr은 액체 이산화탄소 내에서 NEt₄PFOSA 만으로도 최대 62%까지 제염되는 것으로 나타났다. 반면 Cs은 전혀 제염이 되지 않는 것으로 나타났다. 이는 NEt₄PFOSA 가 Sr에 대해서는 리간드체로서도 작용하지만 Cs에 대해서는 전혀 그러한 작용을 하지 못하기 때문이다. 그리고 리간드체인 DC18C6를 넣었을 때 Sr의 제염효율도 급격히 증가함을 알 수 있다. 특히, Sr : DC18C : NEt₄PFOSA 의 몰비가 1 : 10 : 50에서 제염효율이 최대로 나타났다.

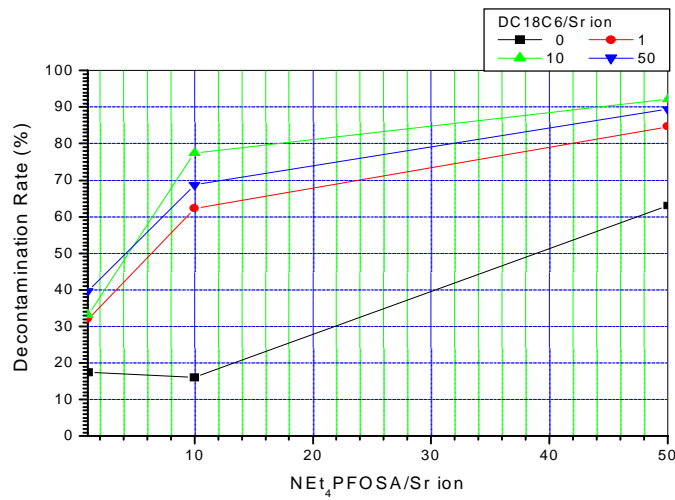


그림 5. 20. C, 100bar에서 Sr ion : DC18C6 : NEt₄PFOSA 물비에 따른 제염율(Decontamination rate) 변화

표 2. 초임계 이산화탄소에서의 Sr ion : DC18C6 : NEt₄PFOSA 물비에 따른 제염율

실험조건	물 비			물 비		
	Sr ion	DC18C6	NEt ₄ PFOSA	Sr ion	DC18C6	NEt ₄ PFOSA
	1	10	10	1	10	50
	제염율 (%)			제염율 (%)		
60. C, 100bar	3			38		
60. C, 200bar	30			97		

이 물비를 초임계 이산화탄소에 적용하여 얻은 제염결과를 표 2.에 나타내었다. 100bar에서는 38% 정도인 제염율이 200bar에서는 97%까지 증가하는 것으로 나타났다.

표 3. 액체 및 초임계 이산화탄소의 밀도

조 건		Density (kg/m ³)
액체 이산화탄소	20. C, 100bar	289.95
초임계 이산화탄소	60. C, 100bar	723.68
	60. C, 200bar	856.31

표 4. 초임계 이산화탄소에서의 Sr ion : F-AOT : Water 몰비에 따른 제염율

실험조건	몰 비		
	Sr ion	F-AOT	NEt ₄ PFOSA
	1	10	50
제염율 (%)			
60. C, 100bar	48		
60. C, 200bar	68		

표 5. 액체 및 초임계 이산화탄소에서의 Cs의 제염율

실험조건	몰 비			제염율 (%)
	Cs	DC18C6	NEt ₄ PFOSA	
20. C, 100bar	1	0	50	3
	1	1	50	7
	1	10	10	21
	1	10	50	8
	1	50	10	5
	Cs	F-AOT	Water	
	1	100	1200	33
	60. C, 100bar	Cs	DC18C6	NEt ₄ PFOSA
1		10	10	2
1		10	50	76
1		50	10	5
Cs		F-AOT	Water	
1		100	1200	23
60. C, 200bar	Cs	DC18C6	NEt ₄ PFOSA	
	1	10	10	17
	1	10	50	13
	1	50	10	10
	Cs	F-AOT	Water	
	1	100	1200	66

이는 리간드제의 용해도와 관련된 문제로서, 앞서 DC18C6와 F-AOT가 밀도가 증가할수록 용해도가 증가하는 것과 관련이 있다. 즉, 60. C 초임계 이산화탄소의 압력이 100bar(289.25 kg/

m³)에서는 DC18C6의 녹는 양이 제한적이기 때문에 금속 이온을 킬레이팅하는 수가 적지만, 200bar(723.68 kg/m³)에서는 모든 양이 녹기 때문에, 금속이온과 킬레이팅하는 수가 증가한다. 따라서 제염율도 증가한다. 이는 20. C, 100bar 액체 이산화탄소에서의 제염율과 60. C, 100bar 초임계 이산화탄소에서의 제염율이 비슷한 것을 보면 알 수 있다.

초임계 이산화탄소의 압력에 따른 제염율의 증가는 표 4.의 F-AOT를 리간드제로 사용하여 Sr 이온을 제염하였을 때도 동일한 결과를 얻을 수 있었다.

하지만 Cs의 경우 표 5.에서 보는 바와 같이 액체 이산화탄소에서는 리간드제 DC18C6와 F-AOT 모두 낮은 제염율을 나타냈다. 초임계 이산화탄소는 60. C, 100bar에서 Cs : DC18C6 : NEt₄PFOSA 몰비 1 : 10 : 50 일 때 최대 76%가 제염되었고, 200bar에서는 F-AOT에 의해서만 66% 정도 제염되었다. Cs 이온이 Sr 이온 보다 DC18C6에 의해 적은 제염율을 보이는 이유는, DC18C6의 공동의 크기가 2.6~2.8Å으로 Cs 이온의 지름 3.34Å보다 작기 때문에 Cs 이온을 잘 킬레이팅 하지 못하기 때문이다.

4. 결 론

액체 및 초임계 이산화탄소를 이용하여 Sr과 Cs 이온의 제염실험을 수행하여, Sr의 경우 Sr : DC18C6 : NEt₄PFOSA의 몰비 1 : 10 : 50에서 97%의 높은 제염효율을 얻을 수 있었다. 그리고 금속 킬레이팅제의 증가에 따른 추출효율의 증가 효과를 확인할 수 있었다. 하지만 Cs의 경우 60. C, 100bar에서 Cs : DC18C6 : NEt₄PFOSA 몰비 1 : 10 : 50 일 때의 제염효율 76%를 제외하고는 거의 대부분 낮은 제염효율을 나타냈다.

본 연구결과를 통하여 2차 방사능 폐기물의 발생 없이 방사화 부식생성물을 제염할 수 있음을 확인하였으며, Sr 이온의 경우 DC18C6와 NEt₄PFOSA를 사용하여 거의 대부분 제염할 수 있었다.

5. 참고문헌

- [1] C. Phelps, N. G. Smart and C. M. Wai, J. Chem. Educ., in press
- [2] R. N. Haszeldine, W. K. R. Musgrave, F. Smith and L. M. Turton, J. Chem. Soc., (1951) 609
- [3] S. Wang, S. Elshani and C. M. Wai, Anal. Chem., 67 (1995) 919
- [4] N. G. Smart, Anthony A. Clifford, C. M. Wai, Talanta, 44 (1997) 137-150
- [5] Joung, S. N. and Yoo, K.-P. Clean Technology, 7 (2001) 13-25