

Perfluorocarbon 유체를 사용한 입자성 오염물의 건식제염

Dry Decontamination of Particulate Contaminants using Perfluorocarbon Fluids

최 왕규*, 이 근우, 오 원진, 유 재형

한국원자력연구소
대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

사용후핵연료 건식처리 공정에서 발생하는 고방사능 알파 오염물의 제염을 위하여 입자성 물질로 오염되는 모의 오염시편을 대상으로 PFC 유체를 사용하는 건식제염기술을 적용하여 제염공정의 성능을 평가하였다. 순수한 PFC 용액 내에서의 제염에 비해 PFC 계면활성제가 포함된 PFC 용액에서의 제염효과가 훨씬 우수하였으며, 이 PFC 건식 제염으로 입자성 오염을 효과적으로 제거할 수 있었다.

Abstract

The performances of dry decontamination using perfluorocarbon fluids for simulated specimen contaminated with radioactive particulate was evaluated to develop the decontamination process for the treatment of high level alpha bearing wastes generated from the dry process of nuclear fuel cycle. The decontamination performances in PFC fluid containing PFC surfactant was far better than those in the pure PFC fluid. The particulate contaminants were removed very effectively by PFC dry decontamination.

1. 서론

국내의 독창적인 경증수로연계 핵연료주기 (DUPIC), 사용후핵연료 차세대관리 등의 건식재활용 및 처리공정의 개발을 위해서는 고방사능 시설 및 취급장비가 요구되며, 연구개발 활동으로부터 운영되는 시설 및 장비는 초우라늄 및 핵분열 생성물로 이루어진 입자성의 고방사능 알파핵종에 의해서 오염된다. 고방사능 물질 취급시설의 유지 및 보수 시에는 제염작업을 통해 방사능 준위를 낮추어 작업자 피폭을 감소시켜야하며, 시험장비의 보수 및 교체 시에도 제염하여 방사능 준위를 낮추어야 한다. 또한 시설 및 장비의 해체 시에는 많은 량의 고방사능 알파 폐기물이 발생하게 되어 장비의 재활용 및 발생폐기물의 저준위화에 의한 고준위 폐기물의 저감을 위해서도 제염작업이 필수적이다. 또한 제염대상 시설 자체가 건식 처리공정을 채택하는 시설이므로 건식 제염 기술의 적

용이 요구된다.

고방사능 시설에서 오염될 수 있는 설비 및 구조물은 취급하는 사용후핵연료나 시설물의 운전 이력에 따라 그 양 및 특성이 달라질 수 있다. 방사성 핵종들은 시설물 내에 있는 여러 기계설비나 계측설비 혹은 차폐용으로 사용되는 콘크리트나 납 차폐 창 등에 오염이 된다. 이러한 대부분의 설비는 장비표면이나 내부에 미세 분말형태의 입자성 오염물이 부착되어 있으며 오염 설비의 재질에 따라 적합한 제염법을 선정하여 방사성 준위를 기준치 이하로 낮추어야 한다.

사용후핵연료 건식처리공정에서 발생하는 오염시설이나 장비의 종류는 분석/전자설비, Hot cell 장비를 포함한 기계적 설비, 파이프와 탱크류와 같은 시스템 계통설비, Hot cell 벽 및 바닥 그리고 운전폐기물로 분류할 수 있으며, 제염 대상과 제염요건에 따라 외부표면제염, 내부표면제염 및 고착성 오염물 제거 기술로써 기계적 또는 물리·화학적 제염법을 적용한다. 외부표면제염의 주요 대상은 핫셀내부의 벽과 바닥, 핫셀내 고정설비 등이고, 내부표면제염은 복잡한 구조의 전자 및 분석 장비 등으로써 방사성 입자가 약하게 부착된 경우이다. 이와는 달리 고착성 오염물 제염은 방사성 입자 및 액적이 강하게 부착되거나 흡착, 이온교환에 의해 핵종이 결합된 표면성 오염물 그리고 확산이나 산화피막의 형성에 의한 침투성 오염물들이 포함된다.

건식제염기술은 제염폐액의 발생측면에서 습식제염과 구분되는 기술로서 대부분의 물리적 제염기술이 이 분류에 속하며, 방사성 오염금속을 제염하는 기술로 여러 가지 단위 공정들이 활용되고 있다. 이 기술은 제염계수가 낮다는 단점이 있지만 원리가 간단하고 활용성이 다양하며, 특히 오염물의 표면 부착성이 약한 경우에는 물리제염 방법이 유용하게 적용될 수 있다. 이러한 기술적 특성 때문에 최근에는 금속폐기물 재활용 및 고방사성 폐기물의 저준위화 기술로서 물리적 제염방법의 적용성이 확대되는 경향이 있다.

고방사능 알파 오염물의 건식제염기술은 기존의 물리적 제염기술이외에 최근 제염효율이 우수하고, 감용처리가 어려운 오염물을 대상으로 하여 새로운 기술이 연구개발되고 있는 추세이다. 최근에 연구 개발되고 있는 건식제염 기술로는 PFC제염 기술, 가스화 및 가스화/초임계 유체/플라즈마기술의 단일 또는 복합공정에 대한 기술 등을 들 수 있다. 제염대상 오염물은 모재의 표면 특성 및 대상핵종에 따라 제염기술의 적용은 다르며, 대부분의 경우 단일 공정보다는 복합제염 공정으로 구성되어 진다. 고방사능 건식제염 기술은 해외에서 아직 연구 초기 단계이며, 지금까지 건식제염기술 이용은 저준위 방사능 제염이나 비방사성 오염물 제거에 국한하여 폭넓게 이용되어 왔다.

본 연구에서는 사용후핵연료 건식처리 공정에서 발생하는 고방사능 알파 오염물의 제염을 위하여 입자성 물질로 오염되는 모의 오염시편을 대상으로 PFC 유체를 사용하는 건식제염기술을 적용하여 제염공정의 성능을 평가하였다.

2. 이론적 배경

가. 미세입자의 제거 원리

미세 입자들은 고체 표면에 강하게 부착되어 있기 때문에 단순한 기계적 방법으로는 쉽게 제거하기 어렵다. 이들의 흡착은 미세 입자와 고체 표면간의 비교적 약한 이차 공유결합과 Van der Waals 결합에 의한 흡착으로 알려지고 있다. 이들에 의한 결합력은

입자의 크기가 $1\mu\text{m}$ (10^{-4}cm) 이하인 경우 훨씬 증가한다. 작은 구형의 입자와 평면의 고체 표면에서 Van der Waals에 의한 인력은 입경과 표면 상태의 함수로 나타나며, 입자의 무게에 대한 인력의 비 ($F \cdot S/W$)가 입경이 작을수록 증가하기 때문에 미세 입자의 입경이 작을수록 고체표면에서 제거하기가 어려워진다.

대기 상에서 자연적으로 흡착된 입자와 표면 사이의 이격은 입자와 고체 표면의 거칠기에 의해서 주로 결정되며, 표면의 거칠기에 따라 3\AA 에서 1000\AA 까지의 이격 거리를 나타낸다. 입자가 μm 수준이면 이격 거리는 3\AA 에서 100\AA 정도로써, 100\AA 은 $1\mu\text{m}$ 인 입자 직경의 1%에 해당한다. 입경이 $1\mu\text{m}$ 인 입자에 있어서 이차 공유결합력은 입자 무게에 비해 10~10000배정도 크며, 일반적으로 이러한 입자들은 관성력에 의해 제거가 가능하다. 그러나 $0.1\mu\text{m}$ 인 입자에 있어서 이차 공유결합력은 입자 무게에 비해 100,000배 이상 크며, 실제 적용 가능한 관성력으로는 이러한 입자들을 표면에서 제거하기 어렵다. 따라서 이러한 입자를 제거하기 위해서는 미세 입자와 고체 표면간에 작용하는 인력을 훨씬 완화시켜야만 한다.

대기 중에서는 표면의 거칠기뿐만 아니라 표면에 흡착된 기체 막의 두께가 제염 효율성에 큰 영향을 미친다. 기상에서 미세 입자의 표면과 인접한 고체 표면간의 상호작용에 변화를 주어 제어하는 것은 극히 어렵지만, 어떤 특성을 갖는 액상에서는 대단히 용이하게 제어가 가능하다. 즉, 액상에서는 인접 표면간의 이차 공유결합력보다는 반발력이 더 크게 작용할 수 있도록 하는 것이 용이해진다. 이는 입경이 $1\mu\text{m}$ 이하인 콜로이드 입자의 안정된 분산체를 통해 확인 가능하다. 액상에서 콜로이드 분산체의 안정은 입자들 사이의 반발력과 부유 입자의 열에너지에 기인한다. 수용성·비수용성 콜로이드 분산의 이차적 안정화 메카니즘은 입자 표면에 흡착된 수화 분자들의 엔트로피 반발력에 기인하며, 흡착된 분자들은 막을 형성한다. 막이 형성된 두 입자가 충돌하면 막 두께의 두 배 정도까지 이격된다. 따라서 막 두께가 충분히 크다면, 입자들 사이의 이차 공유결합에 의한 상호작용은 열 에너지에 비해 무시할 수 있게 된다. 분산체가 안정화되기 위해서는 입자 반경에 대한 막 두께의 비가 0.15 이상은 되어야 한다. 이와 같은 엔트로피 반발력의 메카니즘은 비수용성 매질에서 보다 우세하다.

고체 표면으로부터 이물질 제거 공정에 있어서 기본적인 내용은 기상에서보다 계면활성 용액에서 미세 입자들이 안정되게 분산된다는 원리를 이용하는 것으로, 불활성 매질 용액에 고분자 계면활성제를 용해시켜 사용함으로써 효율적으로 입자를 제거할 수 있다. 고분자 계면활성제의 독특한 특성은 입자 주위에 비교적 두껍게 용매화 막을 형성하여 고체 표면에서 입자 분리를 촉진시킨다는 점과 고체 표면에 가역적으로 흡착되며 흡착은 액상에서의 농도 변화에 의해 조절될 수 있다는데 있다. 또한 초음파나 고압분사와 같은 기계적 교반을 병행하여 사용함으로써 이격된 입자의 분산을 촉진시킬 수 있다. 일단 부유 상태로 된 용매화 입자는 고체 표면에 다시 부착되지는 않으나 용매화 막이 없다면 재 흡착에 의한 재오염이 일어날 수도 있다.

나. PFC 유체에 의한 제염공정

전통적인 오염입자의 제거 방법으로 프레온 (CFC-113)이 주로 사용되어 왔다. 프레온 제염공정은 다양한 폐기물 및 제염 대상물에 적용될 수 있을 정도로 기술 개발의 역사가 길며, 기본 장치로부터 원격으로 대형 면적을 제염할 수 있는 장치까지 개발되어

현재 기술이 상용화되어 있고, 기계장치 면에서 분사, 진동세정 및 초음파가 조합된 공정 장치를 사용하고 있다. 그러나 프레온은 오존층을 파괴하는 주요 물질인 염소를 포함하여 환경친화적이지 아닌 단점이 있어 대체물질로 PFC가 개발되었다. PFC는 프레온과 마찬가지로 액체 상태이므로 이러한 용액을 어떻게 제염대상물에 접촉시키느냐에 따라 제염공정이 달라질 수 있다.

프레온 제염은 상압이나 고압 하에서 입자성 오염물을 제염하는데 효과적으로 적용되었다. 고압의 프레온 분사제염은 고압수 분사제염보다 더욱 효과적인 것으로 알려져 있다. 그 이유로 프레온의 밀도는 1.565 g/cm^3 로써 물보다 더 높은 반면에 점도는 0.694 cP 이고 표면장력은 17.3 dynes/cm 으로써 각각 물의 69 % 및 23 %로 더 낮기 때문이다. 밀도가 큰 세정 용액은 밀도가 작은 용액에 비해서 제염 표면에 더욱 큰 에너지를 가해 줄 수 있으며, 점도가 높은 용액에 비해 점도가 낮은 용액에서 세정 효과가 더욱 크다. 또한 낮은 표면장력을 갖는 세정 용액은 높은 표면장력을 갖는 용액에 비해 작은 틈새를 훨씬 쉽게 침투할 수 있다. 전기 및 전자 기기를 빠르게 세척하는데 프레온이 사용되었던 큰 이유로는 높은 유전성, 전기적인 전류의 흐름에 대한 높은 저항성 및 전기 재료와의 호환성 때문이었다. 또한 프레온의 낮은 증발잠열 (35.07 cal/g) 및 저 비점 ($47.6 \text{ }^\circ\text{C}$)은 여과 및 증류에 의해서 더 높은 비점을 갖는 입자성 오염물과 빠르게 분리될 수 있으며, 연속적인 증류와 응축을 통해 용매는 무한정으로 재 사용할 수 있도록 회수됨으로써 방사성폐기물의 발생량은 최소가 될 수 있다.

포화탄화불소(perfluorocarbons: PFC) 또한 대단히 불활성 물질로 화학적으로 안정하고 프레온과 마찬가지로 전기절연성이 우수하다. 또한 불연성이며 독성이 매우 낮다. 비극성 물질로 용해 작용이 없으며, 비중이 크고 표면장력이 작다. 대체로 다른 고불소 물질에 친화성이 있으며, 불화탄소는 적어도 방향족 탄화수소만큼 이온화 방사선에 안정하다.

PFC 제염기술은 기존의 프레온제염보다 고체 표면에서 작은 입자를 더욱 효과적으로 제거할 수 있는 프레온 대체 건식 제염공정으로 개발되고 있으며, 주로 금속장비 및 구조물 표면이나 전자 장비표면에 오염된 입자성, 비고착성 오염물의 제거에 적용성이 우수한 공정으로 평가되고 있다.

PFC 건식 제염공정은 비활성의 PFC 용액에 저농도의 고분자량 fluorocarbon 유기 계면활성제를 첨가한 용액을 순환시킴으로써 오염부를 세척하는 공정으로 제염 공정에 의해서 오염 표면에서 용액 증기로 입자가 떨어져 나와 분산된 현탁 입자들은 정밀여과막이나 한외여과막과 같은 분리 공정을 통하여 세척 용액으로부터 분리하고, 최종으로 발생된 PFC 용매는 증발 및 응축 공정으로 회수함으로써 재사용한다.

3. 실험

가. 오염시편의 준비

PFC 제염공정의 성능 평가 실험을 위한 입자성 모의 오염시편을 제조하기 위해서 우선적으로 시편에 오염시킬 오염입자를 제조하였다. 오염입자로는 평균 입경이 $1 \mu\text{m}$ 인 Al_2O_3 를 선정하였으며, 에탄올 20 cc에 Al_2O_3 입자 5 g과 $5 \mu\text{Ci/cc}$ 의 Cs-137 용액 5 cc를 넣고 잘 혼합한 후 알코올을 완전히 증발시킨 건조 상태의 입자를 제조하였다.

오염 시편으로는 표면상태가 서로 다른 스테인레스강 (2B 및 polishing), 탄소강 및 폐인

트 도장 시편으로 시편의 직경은 3.5 cm 이다. 페인트 도장 시편을 제외한 시편은 아세톤으로 세척한 후 전술한 방법으로 제조된 오염입자를 거친 붓을 사용하여 오염시킨 후 과잉의 입자는 털어 내는 방법으로 오염시편을 제조하였다.

나. 제염 용액

본 연구에서 사용한 PFC 제염 용액으로는 3M사에서 개발한 PFC계 세정제인 PF-5070 (perfluoroheptane)이며, 여기에 PFC계 계면활성제의 영향을 조사하기 위하여 ZONYL[®] FS-62 (DuPont)를 0.1 vol%가 되도록 첨가한 제염용액을 제조하였다.

다. 실험장치 및 조건

두가지 종류의 제염 용액 내에서 입자성 오염 시편에 대한 초음파 제염 실험을 수행하였다. 첫 번째 종류의 제염실험은 순수한 PF-5070 용액 내에서 수행하였으며, 다른 하나는 FS-62가 0.1% 포함된 용액 내에서 수행하였다. 본 실험에서는 주파수가 40 kHz 이고 출력이 180 W인 초음파 제염장비 (Cole Parmer Ultrasonic Cleaner Model 8845-44)를 사용하였다.

라. 실험절차

아무런 용액도 채워져 있지 않은 150 cc 용량의 유리 비이커 내부 바닥에 네 종류의 오염 시편을 수직으로 세울 수 있는 폴리프로필렌 랙을 설치한 후 방사능이 계측된 오염 시편을 설치한다. 오염 시편 상단에서 최소 1 cm 이상의 액위가 되도록 시편이 설치된 용기 내로 60°C로 예열된 제염 용액을 가하고 실험 조건에 따라 일정시간 동안 정치해 놓은 다음 초음파를 가해 제염을 수행한다. 초음파 후 핀셋을 사용하여 시편을 꺼내되 시편에 묻은 용액이 비이커로 다시 흘러 내려가도록 한다. 꺼낸 시편은 다시 초음파가 가해지는 조건의 순수한 PF-5070 용액 내에서 약 5초 동안 담갔다가 꺼내어 건조한 후 비닐백에 넣어 방사능을 계측한다.

마. 분석

제염 전 및 제염 후의 오염 시편은 비닐백에 넣어 단채널 방사능 분석기 (Scaler Rate Meter, SR-7, Nuclear Enterprise, Ltd.)에 의해 60초 동안 감마 방사선을 측정하여 그 결과로부터 시편의 초기 오염상태를 파악하고 제염공정의 성능평가를 위한 제염계수를 산정하였다.

3. 결과 및 고찰

가. 오염시편 분석

Cs-137로 오염된 Al₂O₃ 입자를 사용하여 시편 표면에 오염시켰으며, 본 연구에서 사용한 시편의 종류 및 표면 상태에 따라 오염정도에 차이가 있음을 알 수 있었다. 스테인레스강 시편의 경우 polishing 시편이 2B에 비해 오염도가 높은 것으로 나타났으며, 표면 거칠기가 비교적 큰 탄소강 시편은 스테인레스강 시편보다 오염도가 더 큰 것으로 나타났다. 또한 페인트 도장 처리 시편은 스테인레스강의 2B 시편에 비해 약간 크거나 비슷한 것으로 나타났다.

나. 제염 성능 평가

모의 오염 입자가 부착된 금속표면 및 도막 표면에 대하여 초음파 제염장치를 이용

하여 여러 가지 실험 조건하에서 PFC 건식제염 실험을 수행하여 그 결과를 기술하였다.

순수한 PFC 용액 내에서 오염 시편의 제염 거동을 초음파 적용시간을 달리해가며 조사하였으며, 그 결과는 Fig. 1에 수록하였다. 시편의 종류에 따라 약간의 차이는 있으나 제염계수는 약 1.3에서 2.3으로 오염 제거율은 약 25%에서 55%까지 얻을 수 있었다. 초음파를 가하면 곧바로 시편표면으로부터 용액 중으로 입자가 떨어져 나오면서 용액이 혼탁해지는 현상을 보였으며, 제염 초기에 떨어져 나오는 입자는 비교적 입경이 커서 느슨하게 표면에 부착된 것으로 이것만의 제염에 의해서는 매우 작은 제염계수가 얻어졌다. 초음파 적용시간의 증가에 따라 약간 증진된 제염결과를 얻을 수 있었다.

PFC계 계면활성제가 제염 효과에 미치는 영향을 살펴보기 위해서 순수한 PFC 용액 내에 0.1 vol% 되도록 FS-62 계면활성제를 혼합한 60°C 용액 내에서 20분간 초음파 제염을 수행하였으며, 그 결과를 순수한 PFC 용액 내에서의 제염 결과와 비교하여 Fig. 2에 수록하였다. PFC 계면활성제가 함유된 제염 용액에서 제염계수는 페인트 도장 시편에 있어서는 약 5, 탄소강의 경우 약 10, 그리고 스테인레스강 시편에서는 약 25~30의 범위로 오염 제거율은 시편에 따라 80~97%에 해당된다. 이 결과를 통해 순수한 PFC 용액 내에서의 제염에 비해 PFC 계면활성제가 포함된 PFC 용액에서의 제염효과가 매우 우수하다는 것을 알 수 있으며 제염 효과에 있어서도 비교적 표면이 매끈한 스테인레스강 시편이 그렇지 못한 탄소강이나 페인트 도장 시편에 비해 훨씬 우수함을 알 수 있다.

PFC 계면활성제가 포함된 용액에서 초음파 제염 시간이 제염 효과에 미치는 영향을 살펴보기 위하여 초음파 적용 시간을 변화시켜가며 제염 실험을 수행하였으며, 그 결과는 Fig. 3에 수록하였다. 스테인레스강 시편의 경우에 있어서는 약 20분간의 초음파 적용 시간 까지 제염시간이 증가함에 따라 제염 효과가 증가하는 경향을 보여주었으며, 그 이상의 시간을 적용하더라도 제염 효과에는 별로 영향이 없음을 알 수 있었다. 한편 탄소강 시편과 페인트 도장 시편의 경우에는 약 10분 정도의 초음파 적용 이후에는 적용 시간을 증가시키더라도 제염효과는 거의 변화가 없었다. 따라서 본 실험에서는 약 20분간의 초음파 적용으로 비교적 견고히 부착된 미세한 분말까지 효과적으로 제거할 수 있음을 알 수 있었다.

일회의 제염 시간을 10분으로 해서 3회까지의 초음파 제염을 적용하는 실험을 수행하였으며, 그 결과는 Fig. 4에 수록하였다. 이때 각 단계마다 제염 용액도 교체해 주었다. 2회까지의 초음파 제염 결과 스테인레스강 시편의 경우 제염계수가 약 60으로써 한차례의 제염만을 적용한 상기 결과에 비해 총 제염시간은 동일하지만 제염 계수는 2배이상 증가되었고 3회의 적용을 통해 거의 비 방사능 수준으로 시편의 오염도를 감소시킬 수 있었다. 이 결과는 일회의 제염에 있어서는 적용시간을 아무리 길게하더라도 제염 표면으로 오염입자의 재 오염에 따라서 원하는 제염 성능을 얻을 수 없지만 비교적 짧은 시간의 초음파 적용 횟수를 새로 교체되는 용액 중에서 수행하면 탈리 입자의 재 오염 문제를 해결함으로써 매우 좋은 제염성능 결과를 얻을 수 있음을 알 수 있다.

4. 결론

입자성 오염시편에 대한 건식 제염방법으로 PFC에 의한 초음파 제염실험 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

가. 순수한 PFC 용액 내에서의 제염에 비해 PFC 계면활성제가 포함된 PFC 용액에서의

제염효과가 훨씬 우수하였으며, 이 PFC 건식 제염으로 입자성 오염을 효과적으로 제거할 수 있다.

나. 장시간의 단 한차례 초음파 제염을 적용하는 것보다 초음파 적용시간을 짧게 해서 새로 교체된 제염 용액 내에서 반복적으로 제염을 수행하는 것이 더욱 효과적이다.

참 고 문 헌

1. R. Kaiser, C. E. Benson, E. S. Meyers and V. C. A. Vaughen, ORNL/TM-12444 (1994).
2. R. Kaiser and C. S. Yam, Paper No. 42, Session 18, Waste Management '98 (1998).
3. D. E. Fowler, INIS-mf-9524-Vols. 1,2 (1982).

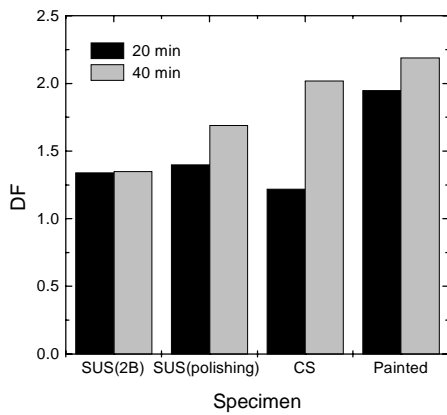


Fig. 1. Decontamination Factor (DF) in pure PFC fluid.

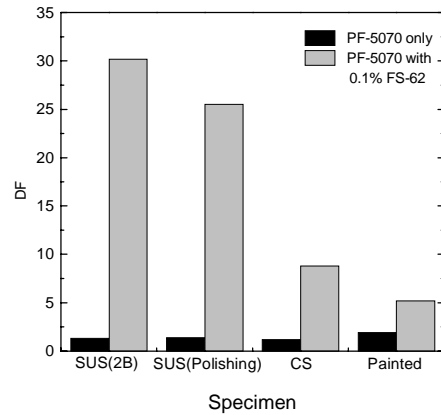


Fig. 2. Comparison of DF in pure PFC fluid and PFC fluid containing PFC surfactant.

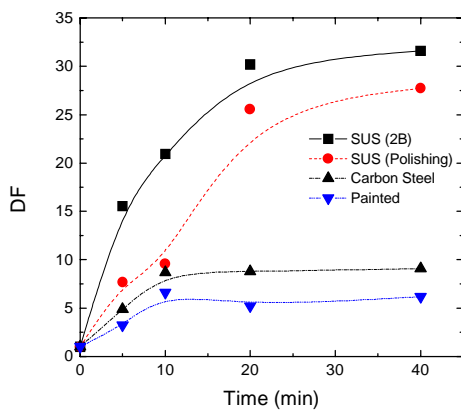


Fig. 3. Decontamination Performances according to applied ultrasonic time.

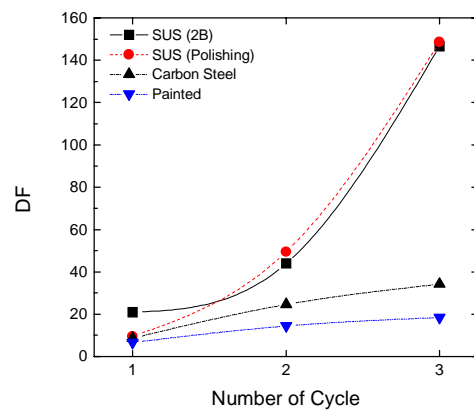


Fig. 4. Decontamination Performances according to number of ultrasonic cycle.