

## 초임계 이산화탄소를 이용한 방사능 오염 세탁물 제염

### Decontamination for Radioactive Working Dresses Using Liquid and Supercritical Carbon Dioxide

고문성, 박광헌  
경희대학교

이범식, 김양은, 박현택  
한국전력공사 월성원자력발전소

#### 요 약

본 연구에서 이산화탄소를 이용한 방사능 오염 세탁물 제염기 및 시멘트 고화 경화가속기를 개발 연구를 수행하였다. 크기는 16 ℓ로 작업복 1 ~ 2벌을 제염할 수 있는 크기이다. 개발된 장치는 밀폐 시스템으로 이산화탄소의 재순환이 설계대로 이루어졌으며, 추출 오염물질들은 분리기에 서 전부 분리가 되었다. 제작장치 사용시 편의성을 위해 제어를 자동으로 할 수 있도록 제작하였다. 제염효과를 알아보기 위해서 실제 월성 원자력 발전소에 제작된 장치를 설치하여 실험을 수행하였다. 그러나, 목표치보다 낮은 제염효과를 얻었다. 이는 오염 시편에 묻어있는 입자성 방사능 물질을 제거하는데 있어 기계적인 세척력이 부족하여 발생한 것으로 추정된다.

#### Abstract

A decontamination washer for working dresses using liquid and supercritical carbon dioxide were designed and manufactured. The size of reactor for decontamination and solidification is about 16 liter. The system is a closed one with recycling ability of carbon dioxide. The efficiency of recycling of carbon dioxide and that of separation of solutes in carbon dioxide were checked. They met all the design goals. A remote control system of the carbon dioxide flow was set in a control panel. The manufactured decontamination washer was brought to Wolsung nuclear power plants, and installed to check the efficiency of decontamination and the feasibility of usage in nuclear power plants. The elimination of radioactive oil from the contaminated dresses were very high. However, the decontamination factor was lower than the design goal value. It's due to the low removal rate of radioactive particles attached on the dresses.

## 1. 서론

현재 원자력 발전소의 제염법은 제염 후 많은 2차 방사성 폐기물을 발생하는 문제점을 갖고 있다. 따라서 진보된 기술과 2차 폐기물을 근원적으로 줄이는 제염방안이 절실히 요구되고 있는 실정이다.

초임계 유체는 이산화탄소의 경우 표면장력이 거의 존재하지 않아 침투력이 뛰어나고, 압력에 따라 용해도가 급속히 변화하는 특징이 있다.[1] 그래서 초임계 이산화탄소는 구조가 복잡하여 기존의 방법으로는 제염이 불가능한 장비나 부품도 초임계 이산화탄소의 뛰어난 침투성으로 고르게 접근하여 오염물질을 녹여 제거 할 수 있다. 아울러 녹인 오염물질은 압력을 낮추면 모두 석출되어 채집할 수 있고 이산화탄소는 회수하여 다시 사용하므로 2차 폐기물 발생을 원천적으로 제거하는 혁신적인 제염방법이 될 수 있다.[2]

본 실험실에서는 세탁폐수의 문제를 해결할 수 있는 실험실 규모의 장치 확보를 통해 기름오염 제거실험을 수행하여 높은 제거율을 확인하였다.[3] 본 논문은 이 기술을 실용화시키고자 Pilot Scale의 제염장치를 개발하여 현장에 직접 적용한 연구이다.

## 2. 본론

### 2.1 초임계 세척기술 현황

초임계 이산화탄소를 이용한 세정 기술은 지난 10년간 비약적으로 발전해 오고 있다. 90년대 초에 Liquid Carbonic Supercritical사에서 수행한 기계부품인 와셔, 핀, 링 등에 묻은 기름을 제거하는 실험에서, 초임계 이산화탄소가 부품에 묻은 기름을 거의 97~99.95 % 제거하는 결과를 얻었다. 이는 이 회사가 목표했던 제거율을 훨씬 뛰어넘는 것으로, 초임계 이산화탄소의 뛰어난 세정 능력을 보여주는 실험이었다.[3] Los Alamos 국립연구소에서 다양한 대상물질에 묻은 여러 종류의 기름을 초임계 이산화탄소로 제거하는 실험을 수행한 결과, 기어오일이나 동물지방 제거에 뛰어난 성능을 보이는 것을 발견하였다. 특히 초임계 이산화탄소의 우수한 침투력에 의해, 작은 구멍이나 깊은 틈과 같은 곳의 정밀세정에 매우 효과적이었다. 또한 고온에 약한 재료의 세정에 매우 뛰어난 효과를 지니고 있다고 결론 맺었다.[4] Massachusetts 대학 내 Toxics Use Reduction Institute의 실험에서는, 초임계 이산화탄소 세정법이 중합체에 있어서 다른 효과를 주었다. 즉, 초임계 이산화탄소 세정을 거친 중합체의 본질적인 성질이 바뀌는 경우가 있었다. 초임계 이산화탄소가 중합체의 녹는점을 크게 증가시키기도 하고, 가스성을 띠는 물질로 바꾸기도 하였다. 결과적으로, 초임계 이산화탄소에 의한 물질의 물리적 특성 변화를 잘 이용하여 재료적 장점을 살린다면, 많은 활용분야에 초임계 이산화탄소 제조물질이 효과적으로 사용될 수 있다.[5] Pacific Northwest National Laboratory에서는 초임계 이산화탄소를 이용한 세정 작업시, 유동성을 더해주기 위해 반응용기 내에 부착된 회전날개가 미치는 영향을 검토하였다. 이 실험은 시편에 실리콘 기름류를 묻히고, 회전날개의 회전수 증가가 제거율의 변화에 미치는 영향을 보여주었다. 회전날개를 부착한 용기내 시편의 제거율이 회전을 주지 않은 시편의 경우에서보다 현저히 증가하는 것을 보였다.[6] North Carolina state의 화학공학과와 UNC-Chapel Hill의 겸임교수인 Joseph DeSimone는 7년간의 연구 끝에 세계 최초로 이산화탄소를 용매로 쓸 수 있는 새로운 세제(CO<sub>2</sub> Compatible Detergent)를 개발하였다. DeSimone 교수는 플라스틱을 만드는 매질로서 액체 이산화탄소를 사용하는 다른 프로젝트를 수행 중, 같은 방법으로 먼지와 기름을 이산화탄소에 녹일 수

있다는 것을 발견하고 이산화탄소 용해처리과정을 특허 받은 후 Micell Technology 사를 설립 후 현재 초임계 유체를 이용한 드라이 클리닝 장비를 상용화하였다. 이들에 의하면 연간 300억 파운드의 환경에 유해한 유기 및 할로겐 세제물질을 이산화탄소와 표면활성제를 이용하여 대체할 수 있을 것이라고 한다.[7]

일반적으로 기존의 연구 결과를 종합해 볼 때 초임계 이산화탄소 세정이 많이 사용될 수 있는 대상은 세정 대상 물질이 기하학적으로 복잡한 구조를 갖거나, 물 또는 열에 약한 재료, 그리고 빠른 시간 내 건조가 필요한 물질 등이다. 또한 이러한 연구 결과들은 초임계 이산화탄소 세정법에서, 효율을 최대로 만들기 위한 기술적 측면을 보다 발전시킨다면, 초임계 이산화탄소 세정법이 가장 쉽고 편리한 방법이며, 장기적 안목에서 경제적이고 환경친화적 방법임을 보여준다.

## 2.2 Pilot Scale의 제염장치제작

경희대학교 원자력공학과에서 보유하고 있는 실험실 규모의 제염장치를 바탕으로 반응용기 및 전체 시스템을 scaleup하여 실제 원자력발전소에서 배출되는 방사능 오염 세탁물을 제염 할 수 있는 크기의 장치를 순수 국내기술로 제작하였다.

### 2.2.1 장치 설계

실험실 규모의 장치를 바탕으로 Pilot Scale의 장치를 설계·제작하였다. 그림 1은 Pilot Scale의 장치 구성도이다. 본 장치는 세탁용기(16 ℓ), 이산화탄소 저장조(2 EA), 분리기(2 EA), 이산화탄소 공급 및 회수를 위한 액체펌프, 가스부스터로 구성되어 있다.

### 2.2.2 장치 제작과정

반응용기는 순수 국내기술로 제작되었다. 용기의 사용조건은 200 bar, 60 ℃이고, 크기는 16 ℓ, 재질은 SUS 304로 구성되어 있다(그림 2). 용기의 Cover는 Pin Closed Type으로 쉽게 용기를 개폐할 수 있도록 제작하였다(그림 3). 저장용기(배출부)는 반응용기에서 오염 세탁물 제염 후 분리하기 전에 이산화탄소를 보관하는 용기이다. 용기의 사용조건은 70 bar, 60 ℃이고, 크기는 66 ℓ, 재질은 SUS 304로 구성되어 있다(그림 4). 분리기는 저장용기에 있는 이산화탄소의 기화작용을 이용하여 오염물질과 이산화탄소를 분리하는 용기이다. 용기의 사용조건은 50 bar, 60 ℃이고, 크기는 15 ℓ, 재질은 SUS 304로 구성되어 있다(그림 5). 냉각장치는 이산화탄소의 재사용을 위한 장치이다. 분리를 거친 이산화탄소는 액화과정을 통해 저장조(입력부)에 주입하여 다시 재사용을 한다(그림 6). Control Box는 제염기를 작동하는데 있어 제어하는 장치이다.(그림 7). 반응용기의 개폐는 유압 실린더를 이용하여 Easy Closure System으로 제작하였다(그림 8).

위의 과정을 거쳐 Pilot Scale의 제염장치를 개발하였다(그림 9). 본 제작장치는 CO<sub>2</sub> Bomb에서 용기(16 ℓ)에 이산화탄소를 공급하고 세탁을 한 후 오염물을 포함하고 있는 이산화탄소를 저장용기(배출부)에 넣어 저장을 시킨 뒤, 분리를 통해서 오염물과 이산화탄소를 분리시키고 깨끗해진 이산화탄소는 Booster를 통해서 저장용기(입력부)에 주입하여 이산화탄소를 계속 재사용하는 공정이다.

## 2.3 제염 성능 실험

순수 국내 기술로 제작된 ‘초임계 이산화탄소를 이용한 방사능 오염 세탁물 제염기’의 각 부분별 공정실험을 거친 뒤 실제 원자력발전소에 가서 직접 적용해 보았다.

### 2.3.1 공정 시험

반응용기는 압력시험, Easy Closure Type 시험, Magnetic Drive 시험에 대하여 수행하였다. 압력시험은 물과 이산화탄소를 사용해서 300 bar까지 사용가능성을 확인하였다. Easy Closure Type 시험은 초임계 이산화탄소 환경에서 반복사용가능을 확인하였다. Magnetic Drive 시험은 RPM은 1000까지 가능확인하였고, 좌·우 왕복회전을 확인하였다.

저장용기 및 분리기는 기름이 묻은 시편의 분리공정시험을 통해 분리기에서 거의 기름이 분리됨을 확인하였다.

전체적인 공정평가시험은 반응용기의 목표압력 도달시간, 회수시간 등을 통해 설계목표를 대체적으로 만족시킴을 확인할 수 있었다.

### 2.3.2 현장적용 시험

공정시험을 거친 오염 세탁물 제염기를 운송하여 월성원자력 제 1발전소 제 2호기 제염실에서 현장적용 타당성 시험을 수행하였다. (시험기간 : 1999년 11월 18일 ~ 11월 23일)

사용시편은 발전소 현장에서 (폐유 + 방사능)에 직접 오염된 세탁물(방호복, 수건등)을 대상시료로 선정하였다(그림 10). 본 실험은 이산화탄소를 액체 펌프로 가압(172 bar, 23 ℃) 한 후 액체 이산화탄소로 세탁을 1 회(30 분) 하고, 저장용기로 이산화탄소를 옮기고 다시 용기에 이산화탄소를 가온(45 ℃) 가압(183 bar)한 후 초임계 이산화탄소로 세탁을 1 회(30 분) 한다. 다시 저장용기로 이산화탄소를 옮기고 용기에 이산화탄소를 가압(76 bar, 38 ℃)한 후 2 회 린스(30 분)를 하고 제염을 끝냈다. 용기내 회전망은 시계 및 반시계 방향으로 2 분간격으로 500 rpm으로 회전시켰다.

## 2.4 실험결과 및 논의

대상 시료의 제염전 총 방사능 양이  $6.532 \times 10^2$  Bq/g( $12.4 \mu\text{Ci}/\text{m}^2$ )에서 제염후 총 방사능 양이  $3.730 \times 10^2$  Bq/g( $7.0 \mu\text{Ci}/\text{m}^2$ )으로 약 43 %가 제거되었다. 제거율은 기대했던 것 보다는 낮게 측정되었다(표 1). 제거율이 낮은 원인은 입자성 오염물을 제거하기 위한 기계적 세척이 효과적이지 못했기 때문이다. 기계적인 세척력을 보완하기 위해 초음파를 이용한 세척이 보다 좋은 결과를 얻을 수 있을 것으로 예상된다. 시편에 묻은 기름은 거의 전량제거 되었고, 제염기에서 추출된 오염물들은 분리기에 의해서 전부 분리가 되었다. 그림 11은 분리하고 나온 오염 추출물을 보여주고 있다.

초음파에 의한 세탁효율 증대를 Viewcell 내부에 초음파 장치를 설치하여 알아보았다(그림 12). 초음파 세척장치를 이용한 세척실험결과(그림 13) 입자성 흡착물에 대한 세척력이 증대된 것을 세척전과 세척후를 비교하여 눈으로 보아 그 효과가 있음을 알 수 있었다.

## 3. 결론

원자력발전소의 낙후된 제염시설, 많은 2차폐기물의 문제점을 해결하고자 초임계 이산화탄소를 이용한 방사능 오염 세탁물 제염기를 Pilot Scale로 제작하여 실제 원자력발전소에 적용시켜보았다. 제작된 장치는 재순환과 오염 추출물 분리에 있어서 탁월한 효과를 나타내었다. 성능평가 결

과는 방사능에 대한 제거율이 약 43 %정도로 낮게 측정되었으나 제염장치에 초음파를 넣어주면 제거율이 높아질 것으로 예상된다. 본 개발장치에 초음파 발생장치를 부착시켜 연구 수행중에 있다.

#### 감사의 글

본 연구에 도움을 주신 넥스트 인스트루먼트 성 진현 사장, 성 기덕 차장, 서강대 유 기풍 교수, 김 선영 박사께 감사드립니다.

#### 참고문헌

- [1] Mark A. McHugh & Val J.krukonis, Supercritical Fluid Extraction Principle and Practice, Butterworth-heinemann (1994)
- [2] Erdogan Kiran, Johanna M.H. Levelt Sengers, Supercritical Fluids Fundamentals for Application (1994)
- [3] 박승현, 경희대학교 석사학위논문, 초임계 이산화탄소를 사용한 오염기름 제염연구 1999. 02
- [4] Internet Website, <http://scrub.lanl.gov:80/pubs/drywash.htm>
- [5] Internet Website, <http://www.chms,vcdavis.edu/people/faculty>
- [6] Internet Website, <http://www.pnl.gov/scrfluid/index.html>
- [7] 과학기술처, 환경친화적 이산화탄소 드라이클리닝, 해외과학동향, 1997. 6.18

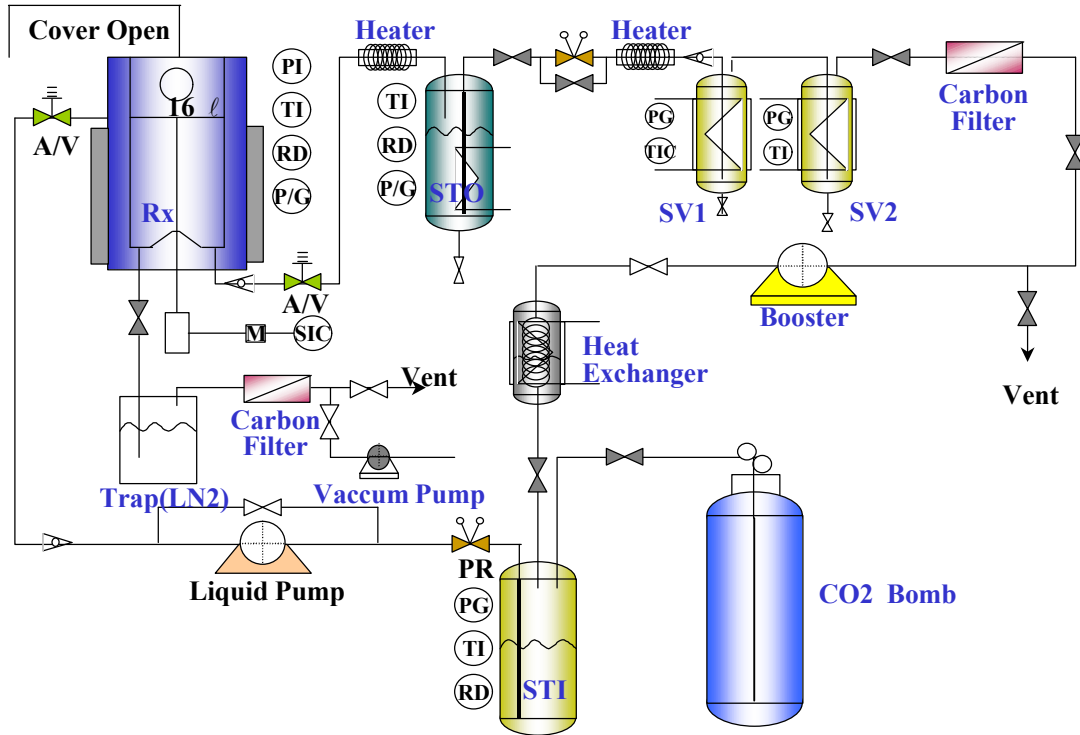


그림 1 이산화탄소를 이용한 방사능 오염 세척물 제염기 및 시멘트 경화 가속기 구성도



그림 2 반응용기

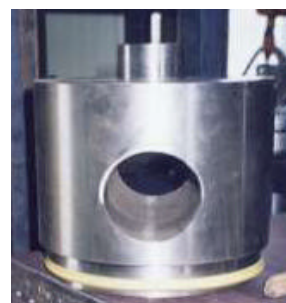


그림 3 Cover



그림 4 저장용기



그림 5 분리기



그림 6 냉각장치 (앞면)

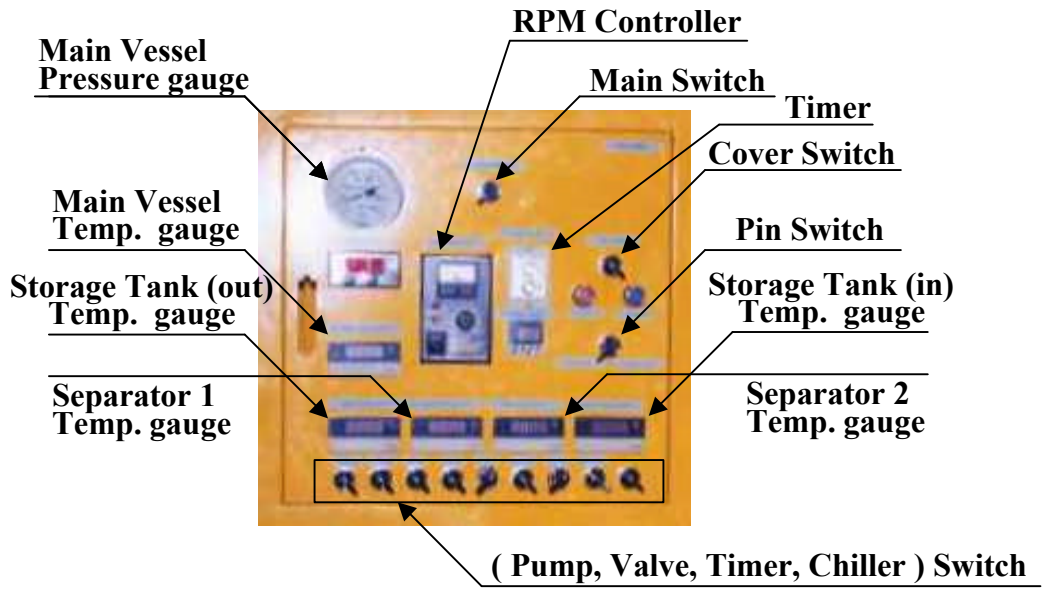


그림 7 Control Box



그림 8 Easy Closure System





그림 9 완성제품



그림 10 (폐유+방사능)에 오염된 세탁물



그림 11 오염 추출물



그림 12 초음파 세척장치



그림 13 초음파 세척실험(왼쪽 : 세척전, 오른쪽 : 세척후)

표 1 (폐유 + 방사능) 오염 세탁물의 제거율

제염전 총방사능	<b><math>6.532 \times 10^2</math> Bq/g</b>		
제염후 총방사능	<b><math>3.730 \times 10^2</math> Bq/g</b>		
총 제거율	<b>42.9 %</b>		
핵 종	제염전(Bq/g)	제염후(Bq/g)	제거율(%)
CE-144	1.9371E+01	1.0944E+01	43.5
BA-140	3.7442E+00	2.8077E+00	25.0
ZR-97	5.0162E-01	2.6901E-01	46.4
CS-137	5.7893E-01	3.7292E-01	35.6
I-131	5.9759E-01	2.7314E-01	54.3
NB-95	3.1678E+02	1.8433E+02	41.8
ZR-95	2.4521E+02	1.3976E+02	43.0
CR-51	4.0247E+01	1.9744E+01	50.9
ZN-65	2.7022E+00	1.2068E+00	55.3
CO-60	1.4243E+00	1.3602E-01	90.5