

621.4A3A
73732

최종보고서

GOVP 12010957

**초임계 이산화탄소를 이용한 방사능
오염 세탁물 제염기 및 시멘트
경화가속기 개발**

**Development of the Decontamination
Washer for Radioactive Working Dresses
and the Solidification Enhancer of
Cements using Liquid and Supercritical
Carbon Dioxide**

주관연구기관
경희대학교

과 학 기 술 부

제 출 문

과 학 기 술 부 장 관 귀 하

본 보고서를 “초임계 이산화탄소를 이용한 방사능 오염 세탁물 제염기 및 시멘트 고화체 경화 가속기 개발” 과제의 연구원창업지원사업(실용화연구지원사업)의 최종보고서로 제출합니다.

1999. 12 . 17 .

주관연구기관명 : 경희대학교 산학협력기술원
원자력기술 연구센터

주관연구책임자 : 박 광 현

연 구 원 : 김 희 문
고 문 성
이 재 민
이 경 진

협동연구기관명 : 한일원자력(주)

협동연구책임자 : 박 영 웅

연 구 원 : 이 승 재
노 성 렬
고 상 기
박 승 현

요 약 문

I. 제 목

초임계 이산화탄소를 이용한 방사능 오염 세탁물 제염기 및 시멘트 고화
체 경화 가속기 개발

II. 연구개발의 목적 및 필요성

원자력발전소 1차 계통과 격납용기 내부의 주요 제염 대상물은 오염된 부품, 장비 및 공구, 방호복, 방호모자, 작업화 등이다. 현재의 제염법은 많은 2차 방사성 폐기물을 발생하는 문제점이 있다. 따라서, 2차 폐기물의 발생을 근원적으로 줄이는 제염방안이 절실히 요구되고 있다. 방사성 폐기물의 고화에 있어서 시멘트 고화의 공정용이성 및 경제성의 이유로 지금까지 국내 원자력발전소에서 널리 이용되고 있으나 시멘트 고화 공정에 있어서 폐수지의 경우, 폐수지 자체의 특성으로 균열 등의 문제가 발생하고 있다. 초임계 이산화탄소는 침투력이 뛰어나고, 압력에 따라 용해도가 급속히 변화하는 특징이 있다. 이와 같은 초임계 유체를 용매로 사용할 경우, 구조가 복잡하여 기존의 방법으로 제염이 불가능한 장비나 부품도 초임계 유체의 뛰어난 침투성으로 고르게 접근하여 오염물질을 녹여 제거할 수 있다. 아울러, 녹인 오염물질은 압력을 낮추면 모두 석출되어 채집할 수 있고 이산화탄소는 회수하여 다시 사용하므로, 2차 폐기물 발생을 원천적으로 제거하는 혁신적인 제염 방법이 된다. 시멘트 고화에 있어서 초임계 이산화탄소는 기체처럼 유동성이지만 액체와 같은 수준의 밀도를 갖고 있기 때문에 고체내부를 쉽게 이동하며, 동시에 용해물을 운반하는 특성이 있다. 초임계 이산화탄소를 이용한 시멘트 고화 공정은 압력용기에 시멘트 시편을 넣은 후 이산화탄소 기체를 초임계 상태에 이를 때까지 압축시키고 적당한 온도로 가열하여 일정시간 지속시키면 초임계 이산화탄소가 시멘트 내의 수분을

제거하며 경화를 가속시키게 된다. 따라서 본 연구는 초임계를 이용한 제염 기초연구를 바탕으로 초임계 유체를 이용한 방사능 오염 세탁물 제염기 및 시멘트 고화체 경화가속기 개발에 중점을 두었다. 본 연구의 최종목표는 초임계 유체를 이용하여 2차 폐기물 발생을 원천적으로 제거할 수 있는 새로운 제염방법의 제염기 및 기존 고화체의 경화가속 및 균열방지를 위한 처리를 쉽게 할 수 있는 시멘트 고화체 경화가속기를 개발하는 '실용화 지원연구'이다.

III. 연구개발의 내용 및 범위

99년 연구수행의 주요내용은 pilot 규모의 초임계 이산화탄소를 이용한 방사능 오염 세탁물 제염기 및 시멘트 고화체 경화 가속기 개발이 주요 내용이며, 실제 발전소에서 (폐유 + 방사능)에 오염된 시편으로 제염기 성능을 검증하고 고화체 역시 제작한 장치를 이용해 경화가속실험을 수행하였다.

IV. 연구개발결과

본 연구에서 이산화탄소를 이용한 방사능 오염 세탁물 제염기 및 시멘트 고화 경화가속기를 개발 연구를 수행하였다. 크기는 16 ℓ로 작업복 1~2벌을 제염할 수 있는 성능이고 시멘트 고화체도 동일한 크기를 갖는다. 개발 장치는 밀폐 시스템으로 이산화탄소의 재순환이 완벽하게 이루어지고, 추출 오염물질들은 분리기에서 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. 이를 보완하기 위해 초음파

를 이용한 방법을 보강하려한다.

초임계 이산화탄소를 이용한 시멘트 고화 평가에 있어서 초임계 이산화탄소에 의하여 시멘트의 탄화과정이 촉진되어 압축강도가 증가함을 알 수 있었다. 이는 단지 기계적 특성의 향상과 고화에 걸리는 시간이 단축되는 장점뿐 아니라 감소된 공극, pH 변화, 유기혼합물과 유리수의 양을 줄임으로 화학적 안정성을 얻을 수 있다. 그리고 100일간 양생한 시멘트 시편의 탄화를 확인함으로써 기존 발전소에 저장중인 중저준위 시멘트 고화체의 초임계 이산화탄소 고화를 통하여 처분시 요구되는 기계적 성능 및 화학적 성능을 향상시켜 처분안전성을 확보할 수 있을 것으로 예상된다.

V. 연구개발결과의 활용계획

현장에서 발생한 오염 세탁물 제염과 오염된 부품의 세척에 사용될 수 있으며, 이 경우 원자력발전소에서 발생하는 2차 오염 폐수를 원천적으로 제거하여 보다 환경 친화적인 원자력발전소를 만들 수 있을 것으로 보인다. 아울러, 본 제염방법은 전자 및 광학 산업에 환경친화적 세척법으로 활용이 가능하다. 시멘트 경화 가속기는 강도를 높이고 내침출성을 높여 기존보다 우수한 품질의 고화체를 생산할 수 있고, 결함을 갖고 있는 고화체의 재경화에 적용될 수 있다.

S U M M A R Y

I. Project Title

Development of the Decontamination Washer for Radioactive Working Dresses and the Solidification Enhancer of Cements using Liquid and Supercritical Carbon Dioxide

II. Objective and Importance of Projects.

Main typical targets for the decontamination in nuclear power plants are contaminated parts, tools, working dresses, and shoes. The current decontamination methods have problems of producing many secondary wastes. So, a new decontamination method which does not produce secondary wastes is needed in the future. Supercritical carbon dioxide has a high diffusivity with high density, and the solubility in it changes abruptly with slight change of pressure. Using its abrupt change in solubility, we can make a decontamination device without producing secondary wastes. Liquid or supercritical carbon dioxide is used for a solvent in decontamination. After decontamination, liquid or supercritical carbon dioxide containing radioactive contaminants can be cleaned by evaporation at low pressure, and only radioactive wastes are left in the system. Cleaned carbon dioxide is then collected and reused. So, there is no secondary wastes. Cement solidification of nuclear wastes is so far generally used due to its ease in usage and its low cost in processing. However, ion exchange wastes tend to make cracks in solidified cement waste drums. Supercritical carbon dioxide make a reaction with cements producing calcium carbonates and water inside cements, which fasten the solidification reaction with increasing the strength and with blocking the pores in them. The goal of this project is the production of a pilot scale decontamination device for radioactive working dresses and a solidification enhancer of cements using liquid and supercritical

carbon dioxide.

III. Scope and Contents of the Project.

Main scope and contents of this project are, design and manufacture of a decontamination device for working dresses and a solidification enhancer of cements for radioactive wastes. And, the evaluation of their efficiency was measured by setting up this device in a nuclear power plant.

IV. Results and Proposal for Application.

A decontamination washer for working dresses and a solidification enhancer of cements using liquid and supercritical carbon dioxide were designed and manufactured. The size of both reactors 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. So, mechanical removal mechanism has to be improved, and adding ultra sonic wave system to the decontamination washer is considered for enhancing mechanically removing ability. Cements solidified under supercritical carbon dioxide improves their strength due to formation of calcium carbonate in the matrix. And, solidification time is dramatically decreased from 28 days to one or two days under supercritical carbon dioxide. And, the porosity reduces and unreacted water in cements is also reduced during the reaction. The carbonation of cements solidified after 100 days was also possible, which indicate a possible

use of this carbonation method in curing radwaste cement drums containing faults and cracks. The developed devices can be directly used in nuclear power plants in the future. The applicable fields of the decontamination washer is very diverse, including semiconductor and optical lens cleaning.

CONTENTS

Chapter 1. Introduction	1
1.1 General Observation	1
1.2 Objectives of Study	3
1.3 Scopes of Study	3
Chapter 2. State of the Art	4
2.1 In Overseas	4
2.1.1 Decontamination Cleaning Device	4
2.1.1.1 Supercritical Cleaning	4
2.1.1.2 Supercritical metal extraction	5
2.1.2 Cementation Harding Accelerator	9
2.2 In Korea	10
2.2.1 Decontamination Cleaning Device	10
2.2.2 Cementation Harding Accelerator	11
Chapter 3. Contents and Result of Study	12
3.1 General Observation	12
3.1.1 Current Washing Method in Power Plants	12
3.1.2 Nuclides in Washing Contaminants	13
3.2 Apparatus Design	15
3.2.1 Vessel Design	17
3.2.1.1 Decontamination Cleaning Device Design	17
3.2.1.2 Cementation Harding Accelerator Design	18
3.2.2 Storage Tank Design	19
3.2.3 Separator Design	20
3.2.4 Magnetic Bar Design	21
3.2.5 Heat Exchanger Design	22
3.2.6 Carbon Filter Design	23
3.2.7 Control Box Design	24
3.2.8 Structure Design	25

3.3 Major Componental Apparatus	26
3.3.1 Gas Booster	26
3.3.2 Liquid Pump	26
3.3.3 Chiller	27
3.3.4 Air Actuator Valve	27
3.3.5 Cyclinder	28
3.3.6 Vaccum Pump	28
3.4 Apparatus Construction	29
3.4.1 Main Vessel	29
3.4.2 Storage Tank	30
3.4.3 Separator	31
3.4.4 Magnetic bar	31
3.4.5 Carbon Dioxide Cooling Device	32
3.4.6 Control Box	32
3.4.7 Structure	33
3.4.8 Completed Apparatus	33
3.4.9 Cementation Harding Accelerator Vessel	34
3.5 Accomplishment Experiment	35
3.5.1 Decontamination Cleaning Device	35
3.5.1.1 Process Test	35
3.5.1.1.1 Vessel	35
3.5.1.1.2 Storage Tank/Separator	35
3.5.1.1.3 Accomplishment Test	35
3.5.1.2 Actual Test	35
3.5.1.2.1 Sample Preparation	36
3.5.1.2.2 Experimentals	36
3.5.1.2.3 Results	37
3.5.2 Cementation Harding Accelerator	39
3.5.2.1 Cement Soldification Experiment using Supercritical Carbon Dioxide	39

3.5.2.2 Results	39
3.6 Conclusion and Discussion	45
Chapter 4. Achievement and Contribution	46
4.1 Development Achievement	46
4.2 Contribution	48
Chapter 5. Future Plan for Application of Results	50
5.1 Additional Work needed	50
5.2 Application to other fields	50
Chapter 6. Reference	51
Appendix 1	53
Appendix 2	55
Appendix 3	59

< 목 차 >

1장 서론	1
1절 연구의 배경 및 필요성	1
2절 연구의 목적	3
3절 연구의 범위	3
2장 국내·외 기술개발 현황	4
1절 외국의 경우	4
1. 오염세탁물 제염기	4
가. 초임계 세척(Supercritical Cleaning)	4
나. 초임계 유체를 이용한 금속 추출(Supercritical metal extraction)	5
2. 시멘트 고화체 경화가속기	9
2절 국내의 경우	10
1. 오염세탁물 제염기	10
2. 시멘트 고화체 경화가속기	11
3장 연구개발 수행 내용 및 결과	12
1절 연구의 배경	12
1. 방사능 세탁폐수의 발생현황	12
2. 방사능 세탁폐수의 주요 관련 핵종	13
2절 장치 설계	15
1. 반응용기 설계도	17
가. 방사능 오염 세탁물 제염기 설계도	17
나. 시멘트 경화가속기 설계도	18
2. 저장용기 설계도(입력, 배출부 동일함)	19
3. 분리기 설계도	20
4. 반응용기내 Magnetic Bar 설계도	21
5. Heat Exchanger 설계도	22

6. Carbon Filter 설계도	23
7. Control Box 설계도	24
8. 전체 구조 설계도	25
3절 장치 주요부품	26
1. Gas Booster	26
2. Liquid Pump	26
3. Chiller	27
4. Air Actuator Valve	27
5. Cyclinder	28
6. Vaccum Pump	28
4절 장치 제작과정	29
1. 반응용기	29
2. 저장용기	30
3. 분리기	31
4. 반응용기내 Magnetic bar	31
5. 이산화탄소 냉각장치	32
6. Control Box	32
7. 구 조	33
8. 완성제품	33
9. 시멘트 경화 가속기 반응용기	34
5절 성능평가실험	35
1. 오염 세탁물 제염기	35
가. 공정시험	35
1) 반응용기	35
2) 저장용기/분리기	35
3) 공정평가지험	35
나. 현장적용시험	35
1) 사용시편	36
2) 실험방법	36
3) 실험결과	37

2. 시멘트 고화체 경화가속기	39
가. 초임계 이산화탄소를 이용한 시멘트 고화 실험	39
나. 실험결과	39
6절 결론 및 토의.	45
4장 연구개발 목표 달성도 및 대외기여도	46
1절 연구개발의 목표 달성도	46
2절 연구의 대외 기여도	48
5장 연구개발 결과의 활용계획	50
1절 추가연구의 필요성	50
2절 타 연구에의 응용	50
6장 참고문헌	51
[부 록 1]	53
[부 록 2]	55
[부 록 3]	59

< 표차례 >

표 1 발전소별 세탁 배수 방출현황(1993)	13
표 2 방사성 핵종의 이동형태	14
표 3 주요부품의 설계기준	16
표 4 실험방법 및 조건	36
표 5 (폐유 + 방사능) 오염 세탁물의 제거율	37
표 6 제염기 성능비교표	47
표 7 시멘트 경화가속기 성능비교표	48

< 그림차례 >

그림 1 이산화탄소를 이용한 방사능 오염 세탁물 제염기 및 시멘트 경화 가속기 구성도	15
그림 2 방사능 오염 세탁물 제염기 설계도	17
그림 3 시멘트 경화가속기 설계도	18
그림 4 저장용기 설계도	19
그림 5 분리기 설계도	20
그림 6 반응용기내 Magnetic Bar 설계도	21
그림 7 Heat Exchanger 설계도	22
그림 8 Carbon Filter 설계도	23
그림 9 Control Box 설계도	24
그림 10 전체 구조 설계도-1	25
그림 11 전체 구조 설계도-2	25
그림 12 Gas Booster	26
그림 13 Liquid Pump	26
그림 14 Chiller	27
그림 15 Air Actuator Valve	27
그림 16 Air Cyclinder	28
그림 17 Oil Cyclinder	28
그림 18 Vaccum Pump	28
그림 19 반응용기	29
그림 20 Cover	29
그림 21 반응용기 내부	29
그림 22 저장용기	30
그림 23 S.T. Jacket	30
그림 24 S.T. 여과판	30
그림 25 분리기	31
그림 26 반응용기내 Magnetic Bar	31
그림 27 냉각장치 (앞면)	32

그림 28 냉각장치 (뒷면)	32
그림 29 Control Box	32
그림 30 앞 면	33
그림 31 뒷 면	33
그림 32 완성제품	33
그림 33 시멘트 경화 가속기 반응용기	34
그림 34 (폐유+방사능)에 오염된 세탁물	36
그림 35 오염 추출물	38
그림 36 초음파 세척장치	38
그림 37 초음파 세척실험(왼쪽 : 세척전, 오른쪽 : 세척후)	38
그림 38 공기중 양생 2일 후 XRD 분석	41
그림 39 공기중 양생 2일 후 SEM 분석	41
그림 40 공기중 양생 28일 후 XRD 분석	41
그림 41 공기중 양생 28일 후 SEM 분석	41
그림 42 공기중 양생 1일 후 초임계 반응시편 XRD 분석	41
그림 43 공기중 양생 1일 후 초임계 반응시편 SEM 분석	41
그림 44 공기중 양생 100일 후 XRD 분석	42
그림 45 공기중 양생 100일 후 SEM 분석	42
그림 46 공기중 양생 100일 후 초임계 반응 시편 XRD 분석	42
그림 47 공기중 양생 100일 후 초임계 반응 시편 SEM 분석	42
그림 48 봉산폐액 함유 시멘트의 공기중 양생 XRD 분석	43
그림 49 봉산폐액 함유 시멘트의 공기중 양생 SEM 분석	43
그림 50 봉산폐액 함유 시멘트의 초임계 반응 후 XRD 분석	43
그림 51 봉산폐액 함유 시멘트의 초임계 반응 후 SEM 분석	43
그림 52 Calcite 물질의 열분석	44
그림 53 Portlandite의 열분석	44
그림 54 초임계반응을 거친 시멘트의 열분석	44

1장 서론

1절 연구의 배경 및 필요성

원자력발전소 1차 계통과 격납용기 내부의 주요 제염 대상물은 오염된 부품, 장비 및 공구, 방호복, 방호모자, 작업화 등이다. 현재의 제염법은 제염에 많은 2차 방사성 폐기물을 발생하는 문제점이 있다. 따라서, 2차 폐기물의 발생을 근원적으로 줄이는 제염방안이 절실히 요구되고 있다. 초임계 유체를 용매로 사용할 경우, 구조가 복잡하여 기존의 방법으로 제염이 불가능한 장비나 부품도 초임계 유체의 뛰어난 침투성으로 고르게 접근하여 오염물질을 녹여 제거할 수 있다. 아울러, 녹인 오염물질은 압력을 낮추면 모두 석출되어 채집할 수 있고 이산화탄소는 회수하여 다시 사용하므로, 2차 폐기물 발생을 원천적으로 제거하는 혁신적인 제염 방법이 된다. 방사성 폐기물의 고화에 있어서 시멘트 고화의 공정용이성 및 경제성의 이유로 지금까지 국내 원자력발전소에서 널리 이용되고 있으나 시멘트 고화 공정에 있어서 폐수지의 경우, 폐수지 자체의 특성으로 균열 등의 문제가 발생하고 있다[1],[2]. 초임계 이산화탄소를 이용한 시멘트 고화 공정은 압력용기에 시멘트 시편을 넣은 후 이산화탄소 기체를 초임계 계상태에 이를 때까지 압축시키고 적당한 온도로 가열하여 일정시간 지속시키면 초임계 이산화탄소가 시멘트 내의 수분을 제거하며 경화를 가속시키게 된다.

본 연구에 있어 세탁폐수는 해결해야할 현안이다. 현재 방사성 세탁 폐수의 발생량은 발전소당 하루에 2~5 ton 정도된다. 이는 발전소가 환경에 배출하는 전체 배출 방사능의 30~40 %를 차지하는 양이다. 특히, 계획 예방 정기 정비기간(OH)에는 정상운전시 발생량의 10배이상 발생한다. 세탁 폐수 계통에 적절한 액체 폐기물 처리 방법의 개선이 필요하다. 현재 발전소에는 독립적인 세탁 배수 처리 설비가 부족하고 세탁찌꺼기, 현탁고형물로 인한 빈번한 필터교환, BED 성능 저하, 증발기 사용 부적절

하고, 애기간동안 많은 세탁 폐수가 발생하고 있다.

본 연구의 제작장치의 제염 대상품목으로는 의류(방호복, 모자), 플라스틱, 고무류(방호마스크, 작업화, 시료병)장비, 부품(pump seal, 밸브, 배관프랜지, 볼트, 너트)등이 있다.

중·저준위 폐기물 처리의 경우 우리나라에는 저성능 시멘트 고화체가 존재하고 있다. 현재 약 5만 드럼의 중·저준위 방사성 폐기물이 발전소에 보관 중이나, 이 중에서 초기에 제작된 시멘트 고화체 중의 일부는 균열, 경화지연, 유리수 발생, 용기부식으로 인하여 지속적인 저장 안전성이 의문시되고 있다. 처분장 건설시 발전소내 중·저준위 폐기물 고화체가 이전될 때, 폐기물 인도, 인수기준에 맞추기 위해서는 이들 저성능 시멘트 고화체를 재고화할 필요가 있으며, 이 경우 큰 비용의 투자가 필요하다.

세탁 폐수의 최선의 해결방안은 세탁폐수의 발생을 없애는 것으로 초임계 이산화탄소를 이용한 제염법은 세탁폐수 발생을 원천적으로 제거할 수 있는 기술이다. 저성능 시멘트 고화체 분야는 기존 고화체의 유리수를 제거하거나 경화 가속 및 균열 방지를 위한 처리 방법의 개발 및 적용이 필요하다. 초임계 이산화탄소를 이용한 시멘트 고화 방안은 이를 쉽고 간단하게 해결할 수 있는 방안이다.

세탁 폐수 및 저성능 시멘트 고화체 문제를 해결할 수 있는 기술이 현재 본 대학실험실에 확보되어 있으며, 이 기술을 현장에 적용하는 실용화 및 기업화 사업의 추진이 필요하다. 초임계 유체를 사용하는 방법은 상기 두 분야의 문제점을 경제적으로 해결할 수 있는 방안이며, 외국의 경우에는 실제 규모로 실증된 기술이다. 본 기술의 적용은 발전소의 방사선 방출을 근원적으로 감소시켜 발전소 운영 비용의 절감을 이룰 수 있고, 이를 통해 발전 단가감소에 기여할 것이다. 또한 장치의 콤팩트화, 동선 감소 및 차폐 성능 향상으로 운전요원의 피폭량 감소에도 기여할 수 있다. 선진외국과의 기술격차를 중간진입 전략에 의해 조기에 극복하여 국제 경

쟁력있는 사업으로 키울 수 있어서, 최단 시일 내에 기술 또는 제품의 수출이 가능하다.

2절 연구의 목적

초임계 이산화탄소가 갖고 있는 중요특성 - 낮은 표면장력, 뛰어난 침투력, 압력에 따른 용해도 급변, 청정재료, 화학적 안정성 -을 이용하여 오염 세탁물 제염기와 시멘트 고화체 경화가속기를 Pilot scale로 제작하는 것을 목표로 하고 있다. 제작을 위해 각 부분 - 클리닝 반응용기, 시멘트 고화 반응용기, 분리 용기, 흡착 필터, 저압/고압 저장 탱크, 이산화탄소 회수장치, 콘트롤 장치 -에 대한 설계를 하고 장치를 제작하여 시험을 통해서 운영 지침서를 작성하고 Proto Type 장치의 차폐설계도 및 계산서를 만든다. 최종적으로는 Proto Type의 장치의 설계 및 견적을 만든다.

3절 연구의 범위

본 연구의 범위는 액체 및 초임계 이산화탄소를 세척 및 반응 가속화 용매로 사용하여 방사성 물질 오염 세탁물과 시멘트 고화체를 대상으로 용기의 용량을 Pilot scale로 설계하고 재활용(Recycle) 특성을 갖춘 시스템으로 제작하여 현장에 적용의 타당성을 검토하는 것이 본 연구의 범위이다.

2장 국내 · 외 기술개발 현황

1절 외국의 경우

1. 오염세탁물 제염기

가. 초임계 세척(Supercritical Cleaning)

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 세정능력을 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, 가소성을 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 회전 날개가 미치는 영향을 검토하였다. 이 실험은 시편에 실리콘 기름류를 묻

히고, 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(CO₂ 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.

나. 초임계 유체를 이용한 금속 추출(Supercritical metal extraction)

초임계 이산화탄소는 기름 등의 무극성 용매를 용해시킬 수 있기 때문에 이를 이용한 유기오염물질의 제거에 관한 연구가 활발히 진행되고 있으며, 현재는 이외에 고형폐기물이나 오염된 수용액 내에서의 금속 추출 기술이 활발히 연구되고 있다.

Connecticut 주립대학에서는 폐수 속에 존재하는 니켈, 아연 그리고

구리 등 다양한 종류의 금속을 초임계 이산화탄소를 이용하여 킬레이트 화합물을 형성시켜 제거하는 연구를 수행하고 있다. 이러한 킬레이트화된 물질은 고분자 중합체를 통해서 이루어지는데 이러한 고분자 물질의 반응성에 대해서 연구하고 있다. 특히 Jennifer M. Murphy and Can Erkey는 불소화된 β -디케톤을 이용하여 초임계 이산화탄소내에서 킬레이트 화합물을 이용하여 수용액에서 Cu^{++} 를 제거하는 연구를 수행하였다. [8]

PNNL에서는 역미셀(reverse micell)과 미셀에멀전, 이온수화(Ion Hydration) 그리고 금속 킬레이트와 리간드에 대한 연구를 수행하고 있으며 특히 초임계 이산화탄소 내에서 다양한 종류의 리간드와 유기금속 화합물에 대해서 연구가 활발히 진행되고 있다. 이러한 시스템은 금속-촉매의 균일 반응과 폐기물로부터 금속의 추출에 적용될 수 있을 것이다. [9]

미국의 North Carolina 대학의 DeSimone과 그의 동료 연구진은 염소화 용제에서 만들어지는 물질과 같은 성질의 고분자 불소수지 (polyfluoroacrylate: PFOA)를 합성하였으며, 이러한 중합체들은 이산화탄소에 불용성이며, 이산화탄소 혐오(CO_2 -phobic)물질을 용해하기 위하여 첨가제로 사용되어진다. 일반적으로 세제는 유성과 수성에 친화력이 있으며, 계면활성제의 친수성(water-soluble) 성분이 기름방울을 에워싸서 친유성의 기름을 물에 용해할 수 있다는 것과 같이, 이산화탄소에서는 수성의 이산화탄소 혐오물질을 둘러싸서, 수성의 물질을 이산화탄소라는 유성에 녹이는 것이다. 이러한 양성물질은 임계미셀농도(critical micelle concentration: CMC)에서 효과를 보이며, 이러한 현상을 이용하여 수용성 매개체뿐만 아니라 유성의 용매에도 광범위하게 연구되고 있다. [10]

Notre Dame 주립대학의 인디애나 환경관리과학 연구소는 DOE로부터 30만 달러의 지원을 받아 초임계 이산화탄소내에서 금속 킬레이트의 용해도 모델링과 계산에 대한 연구를 수행하고 있다. 연구의 목적은 초임계 유체 내에서 금속 킬레이트의 안정성과 용해도의 기초적인 이해를 얻는데 있다. 초임계 이산화탄소를 이용한 추출은 토양과 슬러지 그리고 수용액으로부터 유기화합물을 제거하는데 뛰어난 방법으로 알려져 있다. 뿐만 아

나라 최근의 연구는 킬레이트화 물질과 함께 금속을 제거하는 방법을 가시화하고 있다. 얻어진 기초지식은 이산화탄소를 이용해 혼합 폐기물에서 금속화합물과 유기물질을 분리하기 위해 상변화, 모델링, 그리고 설계과정을 계산하는데 이용되어진다. [11]

Idaho 주립대학에서는 액체로부터 초임계에 이르는 영역에서 Calixarene-Crown 에테르와 함께 세습 착화합물의 용해도 효과에 대해서 연구를 진행하고 있다. Calixarene-Crown 에테르는 유연한 왕관형 에테르에 비해 고준위 폐기물(HLW)로부터 ^{137}Cs 의 분리에 더욱 뛰어나다고 연구결과를 발표하였다. 최근 연구에서는 초임계 유체 내에서 Crown 에테르 또는 Calixarene을 이용하여 선택적으로 금속물질을 추출할 수 있었다고 한다. 이는 이산화탄소가 첨가물질과 더불어 유체 내에서의 온도와 압력의 변화에 따라 밀도가 변하기 때문에 다양한 종류의 용제와 닮은 점을 이용한 것이다. Chien M. Wai는 초임계 유체에 킬레이트 시약을 이용해서 산화된 금속에 산소를 노출시킴으로써 금속을 추출하는 방법을 연구해냈다. 기존의 연구는 산을 이용한 용해를 많이 사용했는데 부산물이나 유조적 폐기물이 생기기 때문에 환경의 문제가 많고 다시 재처리하는데 비용이 많이 들었다. 반면에 초임계 유체는 산이나 생물학적으로 해로운 용매를 사용하지 않고 산화된 금속으로부터 금속을 추출해냄과 동시에 킬레이트 화제와 초임계 유체는 재생될 수 있기 때문에 경제성과 효율성 면에서도 탁월하다. Wai 등은 킬레이트 화합물을 초임계 이산화탄소와 함께 사용하여 금속이나 반금속성물질(metalloids)을 고형물이나 액체 물질로부터 추출하는 방법을 고안하였다. 이들은 초임계 이산화탄소와 킬레이트화 물질인 3알킬인산, 3아릴인산, 3알킬인산화합물, 3아릴인산화합물 또는 이들의 혼합물을 첨가함으로써 산성화된 용액으로부터 악티늄계열(U, Pu)의 물질을 추출할 수 있다. [12]

일리노이주의 Argonne 국립연구소에서는 다공성 고형물질로부터 악티늄 금속 이온의 추출을 위한 리간드물질 개발에 대한 연구를 수행하고 있다. 수용액과 유기용액에서 악티늄금속 이온과 안정한 착물질을 형성하는

diphosphonic acid 리간드는 알킬 또는 poly(dimethylsiloxane) 대체물질을 첨가함으로써 초임계 이산화탄소에 용해될 수 있게 만든다. 이러한 리간드는 용해도를 증가시키기 위해 불소로 치환된 물질보다 가격 면에서도 유리하다고 한다. [13]

LANL에서는 초임계 이산화탄소 내에서 오염된 표면으로부터 악티늄의 추출에 관한 미셀의 형성과 표면 상호작용으로 인한 기초연구를 수행하였다. 즉 오염된 표면으로부터 악티늄 물질을 선택적으로 추출할 수 있는 혁신적인 상 전환 시스템의 개발에 중점을 두고 있다. 이들은 최근 연구소에서 자체 개발한 계면활성제를 이용하여 금속을 추출하고 있으며 계면활성제는 perfluroether와 perfluroalkyl 뼈대로 킬레이트화제는 phosphate head 그룹으로 구성되어있다. [4]

초임계 이산화탄소에 대한 연구는 미국뿐만 아니라 여러 나라에서 동시에 이루어지고 있으며 네덜란드의 Groningen 대학의 고분자 화학과의 Bert de Beer와 Georges Hadziieannon등은 초임계 이산화탄소 내에서 중합반응에 대해서 연구하고 있으며, 이들은 이산화탄소 친화기(CO₂-philic)와 이산화탄소 혐오기(CO₂-phobic)로 구성된 중합된 계면활성제(surfactant) 또는 기름과 물의 양면성(amphiphilic)을 지닌 블록 공중합체를 이용하여 탄화수소를 기본으로 한 단량체를 이종적으로(heterogeneously) 중합할 수 있는 연구에 중점을 두고 있다. [14]

또한 영국의 Nottingham 대학에서도 초임계 유체 내에서 반응제(anti-solvent) 침전에 관한 연구를 수행하고 있다. 이들은 종래의 유기용제와 초임계 이산화탄소 반응제(anti-solvent)를 이용하여 유기금속 화합물을 합성하기 위한 연구를 진행중에 있다. [15]

독일의 TU Delft 연구소의 G.F. Woerlee와 G.J. Witkamp등은 초임계 추출법으로부터 리간드를 구성함으로써 슬러지로부터 중금속을 추출하는 연구를 수행하고 있다. [16]

이와 같이 초임계 이산화탄소에 관한 연구는 여러 나라에서 이루어지고 있다. 특히 미국은 에너지부(DOE)를 통해서 초임계 이산화탄소를 이용

한 폐기물의 처리에 대규모의 지원을 통해서 기존의 Soxhlet 방식의 추출과 다른 새로운 초임계 이산화탄소를 이용한 용제 개발에 많은 투자를 하고 있음을 보여주고 있다. 이는 폐기물의 처리와 처분이 범 지구적으로 중요한 사회적·경제적 이슈이기 때문이다. 전세계 국가들은 환경피해를 감소시키기 위해서 많은 돈을 쓰고 있다. 원자력 산업에서도 예외는 아니다. 원자력에서는 사용 후 핵연료와 폐기물을 다룰 때 2차폐기물을 최소화해야 한다. 현재, 사용 후 핵연료의 재처리 방법인 Purex 용매추출과정을 초임계 유체를 사용하면 환경친화적이며 간단하게 폐기물이나 사용 후 핵연료에서 우라늄이나 플루토늄을 추출해 낼 수 있다.[17]

2. 시멘트 고화체 경화가속기

국외의 경우 초임계 이산화탄소를 이용한 시멘트 경화연구가 이미 미국에서 산학공동 연구가 이루어졌으며 이 연구를 기반으로 상업화된 실정이다. 미국의 경우 이 기술의 특허권을 Supramics 사가 갖고 있으며 초임계 유체를 이용한 공정의 설계 및 기계의 판매를 하고 있다. 미국 Los Alamos 국립 연구소에서는 시멘트를 이용한 방사성 폐기물의 고화처리 연구를 수행 중이다. 또한 방사성 핵종의 제거를 위해 미국의 DOE는 Rocky Flats SCDE 방법을 개발중이다. SCDE는 유체이며 인화성이 없고 무독성이며, 환경적으로 안전한 유체를 용매로 사용하는 추출법이다. 초임계 이산화탄소를 사용하여 폐기물내의 유독 물질을 용해하여 추출하고, 다시 감압, 감온하여 이산화탄소로부터 유독물을 분리하고 이산화탄소는 재생하여 다시 사용한다. 이 공정은 방사성 물질을 함유한 건조 폐기물에 적용할 수 있고, TRU 및 중저준위 폐기물에서 유해물질을 분리하여 간단히 처분할 수 있는 폐기물 형태로 변환시킴으로서 경비절감이 가능하다. 휘발성 및 비휘발성 유해물질을 제거하기 위한 실험실 규모의 SCDE 시험장비를 미국의 콜로라도 대학에서 제작하였으며 가동시험에 나타난 PCB를 포함한 유기 복합물과 휘발성 및 비휘발성 물질의 제거 효율은 20분의 추출 시간동안 99 % 이상이었다.

2절 국내의 경우

1. 오염세탁물 제염기

현재 국내의 초임계 이산화탄소 연구는 서강대 유기공 교수팀에 의해서 신약합성에 관련된 주요 유기화합물 추출, 식품에서 콜레스테롤 제거와 같은 '물질 추출 연구'에 치중되고 있으며, 이산화탄소를 이용한 세정 관련 연구는 극히 미비한 실정이다.[18]

초임계 용매와 킬레이트제를 이용한 다성분 금속폐액군 분리기술이 문헌적으로 소개되고 있는 실정이다. 이러한 연구는 방사능 폐액에서 우라늄이나 플루토늄의 제거에 관한 연구내용을 담고 있으며 앞서 조사한 바와 같이 외국의 초임계 유체 기술을 소개하고 있는 정도이다.

일반적으로 초임계 이산화탄소의 이용은 고압장비를 사용하기 때문에 정밀함과 부가가치가 높아 고가자본을 투입할 수 있는 분야에 주로 사용되고 있다. 현재 초임계 이산화탄소의 이용은 대부분 특수 물질을 제조하거나 추출하는 분야에서 사용되고 있다. 예로 크로마토그래피의 분석기술, 의약품제조, 화장품 산업 등 소규모로 고가의 제품을 분리하는 특수 목적의 혼합물 분리에 초임계 유체의 선택적인 분리능력을 이용하고 있다. 이제는 초임계 이산화탄소의 이용분야가 확대되어 세척(Cleaning) 분야에 사용되기 시작하였다. 세라믹 반도체 소재의 초임계 유체를 이용한 세정작업은 기판에 부착된 저항필름 중 회로망 이외의 부분의 제거나, 기판의 세척을 위한 목적으로 사용되고 있다. 최근에는 환경분야에도 이용되어 토양 내 농약 성분 분리나 제염 등에 초임계 유체의 특성을 이용한 독성 폐기물 처리 방안에 대한 연구가 진행되고 있다.

방사능 물질의 제염에 초임계 이산화탄소를 이용하는 각종 연구가 현재 경희대학교 원자로재료실에서 활발하게 진행중이다. 초임계 이산화탄소를 이용하면, 발전소내의 오염되기 쉬운 의복이나 공구류 등의 제염을 간단하게 할 수 있고, 2차 폐기물 발생을 원천적으로 없앨 수 있다. 이러한 제염 가능성을 알아보기 위하여 초임계 이산화탄소를 이용한 세탁물 제염 실험을 수행하였다.

2. 시멘트 고화체 경화가속기

국내에서는 초임계 이산화탄소를 이용한 시멘트 고화 연구가 현재 국내에서 유일하게 경희대학교 원자로재료실에서 수행되고 있다. 초임계유체를 이용한 산업폐기물 내 유독물 추출 및 분해에 대한 연구는 진행 중이나 이를 방사성폐기물내 방사성 핵종 제거에는 활용하지 못한 상태이다.

3장 연구개발 수행 내용 및 결과

1절 연구의 배경

1. 방사능 세탁폐수의 발생현황

원자력발전소 가동중 방출되는 액체폐기물중 상당량이 세탁배수계통에서 발생되고 있으며 총방출 방사능량의 30~40 %에 달하는 것으로 알려져 있다. (1993년 기준) 이러한 배출에 대한 여러 개선 노력을 하고 있어 그 배출량은 급감하고 있지만, 그 대신 복잡한 장비와 많은 비용을 수처리에 사용하고 있다.

발전소내 세탁폐수 처리의 문제점을 살펴보면 첫째로 세탁배수 계통에 적절한 액체 폐기물 처리 설비 부족을 들 수 있다. 세탁배수 수집탱크의 소용량으로 시료분석 및 방출업무가 과다하고, 독립적인 세탁 배수 처리 설비가 부족하며, 세탁찌꺼기인 현탁 고형물에 의한 필터 교환 빈번 및 BED의 성능저하를 예로 들 수 있다. 둘째로 세탁 배수를 액체 폐기물 중 발기로 처리할 경우 증발기 운전에 막대한 지장을 초래하므로 증발기 사용이 부적합한 점이다. 셋째로 2차 폐기물이 발생되지 않는 특수 세탁기의 부족을 들 수 있다. 즉 고리 1,2호기의 경우 퍼크로에틸렌을 이용한 드라이클리닝 세탁이 이루어지고 있으나 이 용제가 환경규제 대상 물질이며 지속적인 사용에 대한 어려움이 있다. 마지막으로 특히 예방 정비 정지 기간 동안에는 높은 방사능 농도가 검출되며 총방출 방사능량에도 많은 영향을 주는 점이다.

이러한 세탁폐수 오염으로 인한 방사능 배출 감소방안으로 이온교환수지 처리법을 이용한 처리가 이루어지고 있으나 세제사용 등으로 인해 처리효율이 저하되며 2차적인 폐기물의 발생을 초래하고 있다. 또 다른 세탁처리 방안으로 원심분리기를 이용한 처리 방법이 시행되고 있으며, 방사성 액체 폐기물도 원심분리기를 사용하여 처리가 가능하며 방사능 농도가 낮은 세탁 및 샤워 폐액의 처리에 적절한 것으로 알려지고 있다. 단점

으로는 고속회전으로 인하여 예방 점검 및 보수 빈도가 높은 점이다. 그러나 원심분리기에 의한 제염효과는 기대 이하인 것으로 알려지고 있다.

표 1에는 1993년도 각 발전소별 세탁배수 방출현황을 나타내고 있다. 표 1에 의하면 고리1발의 경우 세탁배수 방출방사능 점유율이 47.4 %에 달하며 영광1발의 경우도 35.6 %에 달하는 등 세탁배수로 인한 방사능 배출량이 매우 높음을 알 수 있다. 또한 세탁배수 방출폐기물량이 차이는 있지만 약 3000 m³정도로 양적으로도 많은 부분을 차지하고 있음을 알 수 있다. 현재 세탁폐수에 대한 자료는 입수하지 못하였으나, 상당히 많은 개선을 이뤄 방출량이 많이 감소한 것으로 알려져 있다.

표 1 발전소별 세탁 배수 방출현황(1993)

항 목	단 위	고리1발	고리2발	영광1발	울진	월성
총방출 방사능량	mCi	.	6.493	6.403	25.169	14.850
세탁배수 방출방사능량	mCi	16.368	1.524	2.281	3.514	*
세탁배수 방출방사능점유율	%	47.4	23.5	35.6	14.0	*
총방출 폐기물량	m ³	5,197	12,015	10,025	14,050	13,252
세탁배수방출 폐기물량	m ³	3,390	3,109	3,436	1,166	*
세탁배수 방출량 점유율	%	65.2	25.9	34.3	8.3	*

주) * : 별도 구분이 안됨

2. 방사능 세탁폐수의 주요 관련 핵종

방사능 세탁폐수내에 존재하는 주요 관련 핵종은 측정 시기에 따라 달라지는 것으로 알려지고 있으며, 방출 주요 핵종으로는 Co-58, Co-60이 대부분을 차지하고 있으며, Zr-95, Nb-95, Xe-133 등도 일부 검출되는 것으로 조사되었다. [19]

방사능 오염 공구류 및 작업복등의 제염을 위해서는 방사성 핵종의 이동 형태에 대해서 알아볼 필요가 있다. 표 2는 방사성핵종의 이동형태를 나타내고 있다. 양이온, 음이온 그리고 입자상의 형태로서 존재하는 것을 알 수 있다.

표 2 방사성 핵종의 이동형태

물리화학적 형태	핵 종
양이온	Na, Sr, Cs, Ba
음이온	Cr, Mo, I
양이온 혹은 입자상	Mn, Fe, Co, Ce
입자상	V, Ru, Zr, Nb

2절 장치 설계

실험실 규모의 실험장치의 기본원리를 바탕으로 Pilot 규모의 장치를 설계를 하였다. 아래그림은 Pilot 규모의 장치구성도이다.

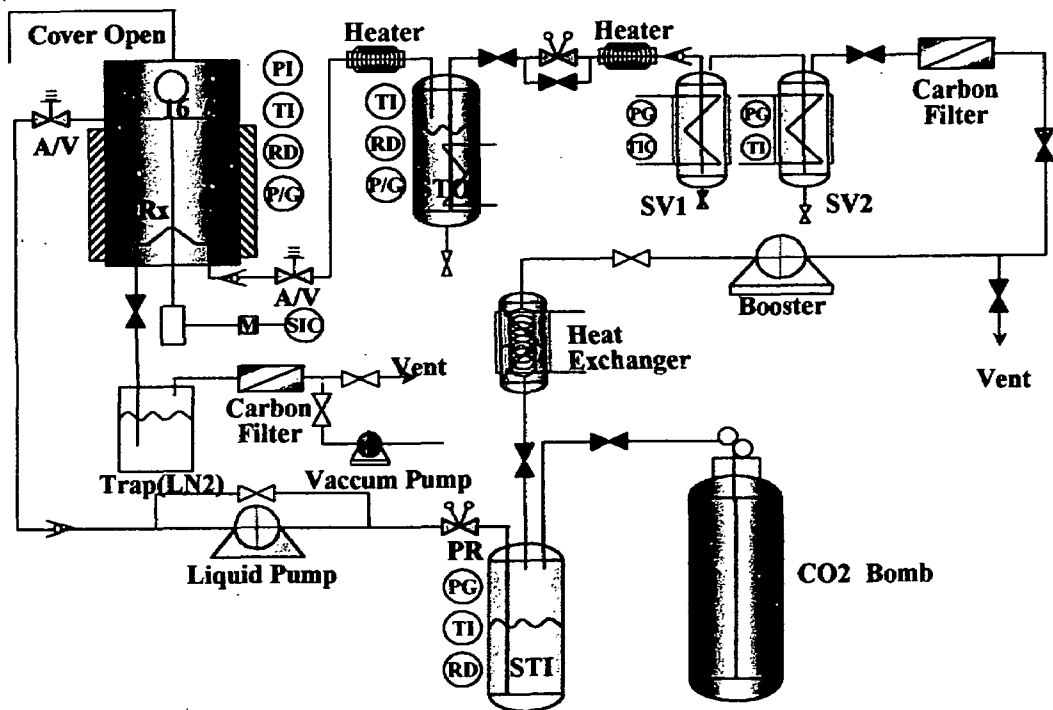


그림 1 이산화탄소를 이용한 방사능 오염 세탁물 제염기 및 시멘트 경화 가속기 구성도

주요부품의 설계 기준은 표 3과 같다.

표 3 주요부품의 설계기준

부 품	설계기준
제염용기	<ul style="list-style-type: none"> ● 작업복 1벌을 제염할 수 있는 크기 (1 kg의 의복당 9 ℓ 용량으로 가정) - 작업복 1벌무게 (0.65 kg) × 9(ℓ /kg) = 6 ℓ ⇒ · 회전망 내부부피를 6 ℓ(여유분 : 4 ℓ)이상이므로 : ~10 ℓ · 제염용기 총 내부 부피 : 16 ℓ ● 온도, 압력 감지장치 ● 온도, 압력 조절장치
저장용기 (압력부, 출력부)	<ul style="list-style-type: none"> ● 반응용기 부피의 3배 부피 : 여유도를 고려하여 66 ℓ로 설정 ● 내부 압력 : 100 bar ● 온도 : 실온 ● 온도, 압력 감지장치
분리기	<ul style="list-style-type: none"> ● CO₂ 평균유속 : 300 g-CO₂/min
부스터	<ul style="list-style-type: none"> ● 10~20 bar → 90 bar로 → 10 scfm (500 g-CO₂/min)사용
액체펌프	<ul style="list-style-type: none"> ● 최대 : 300 bar ● 유속 : 16 ℓ 용기를 20분안에 목표압력으로

1. 반응용기 설계도

가. 방사능 오염 세탁물 제염기 설계도

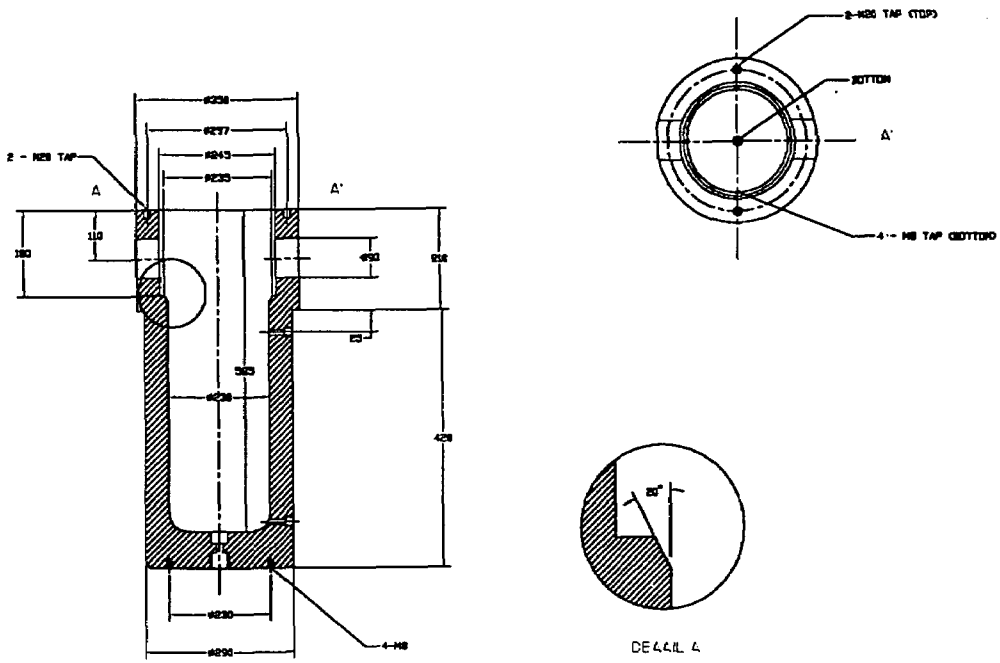


그림 2 방사능 오염 세탁물 제염기 설계도

나. 시멘트 경화가속기 설계도

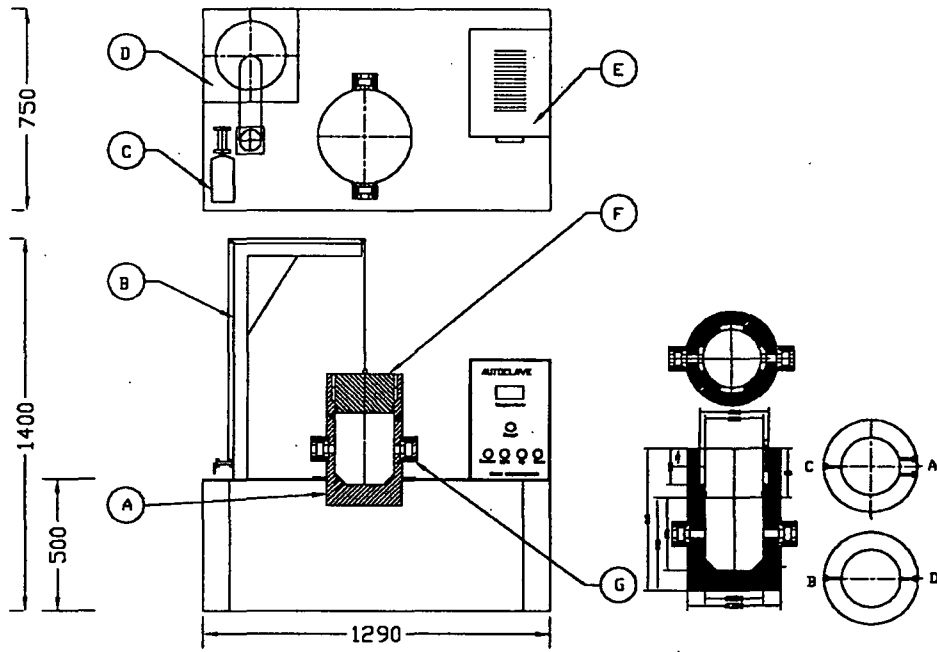


그림 3 시멘트 경화가속기 설계도

2. 저장용기 설계도(입력, 배출부 동일함)

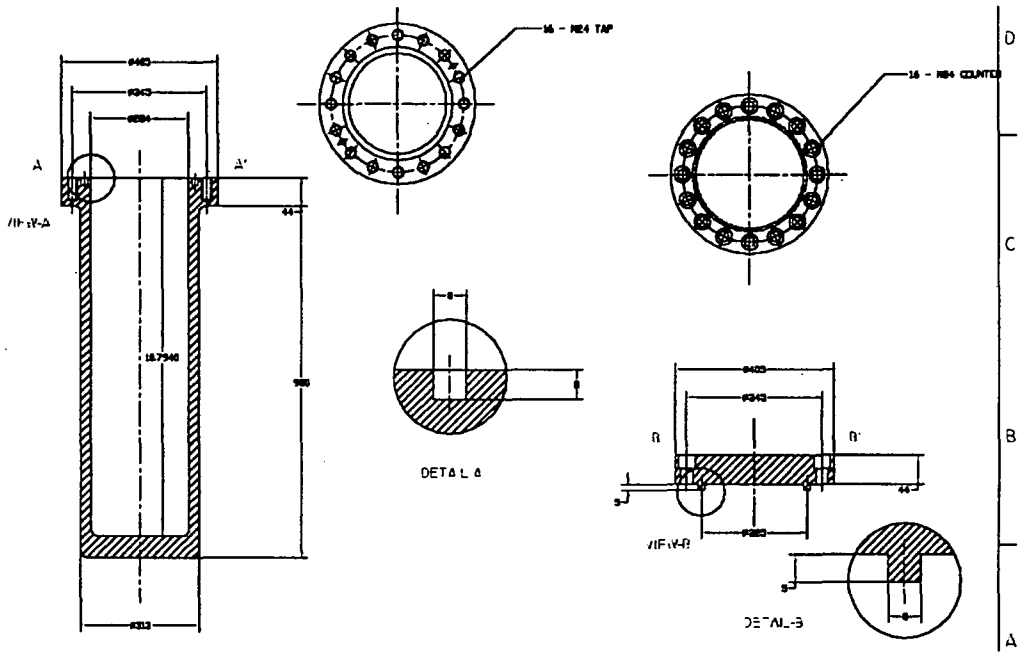


그림 4 저장용기 설계도

3. 분리기 설계도

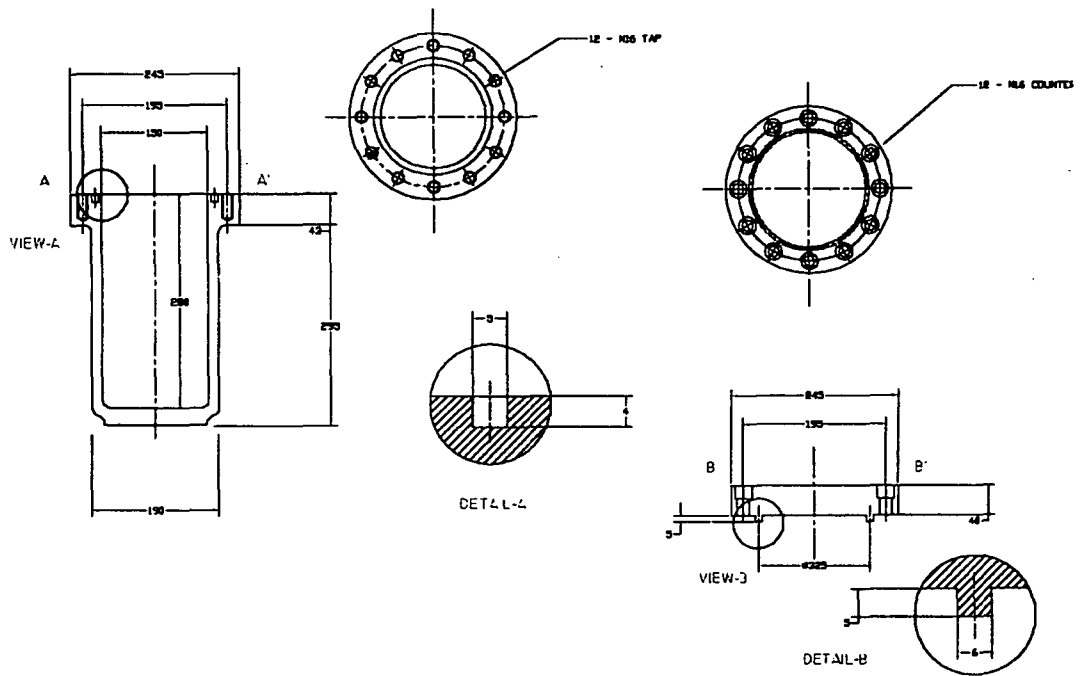


그림 5 분리기 설계도

4. 반응용기내 Magnetic Bar 설계도

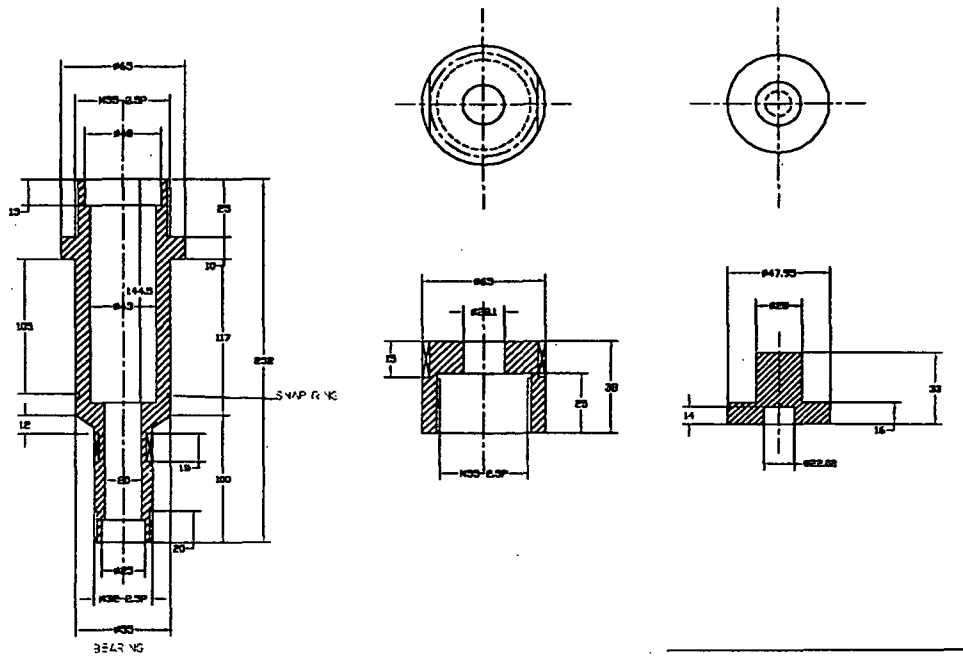


그림 6 반응용기내 Magnetic Bar 설계도

5. Heat Exchanger 설계도

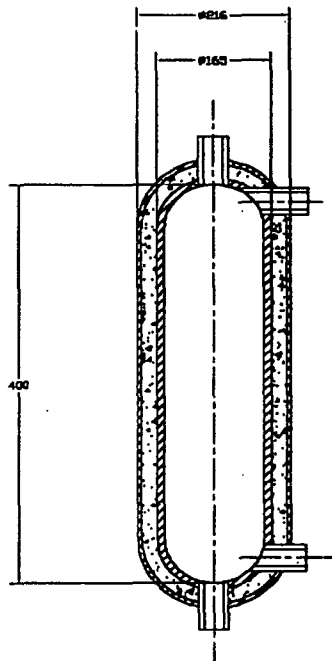


그림 7 Heat Exchanger 설계도

6. Carbon Filter 설계도

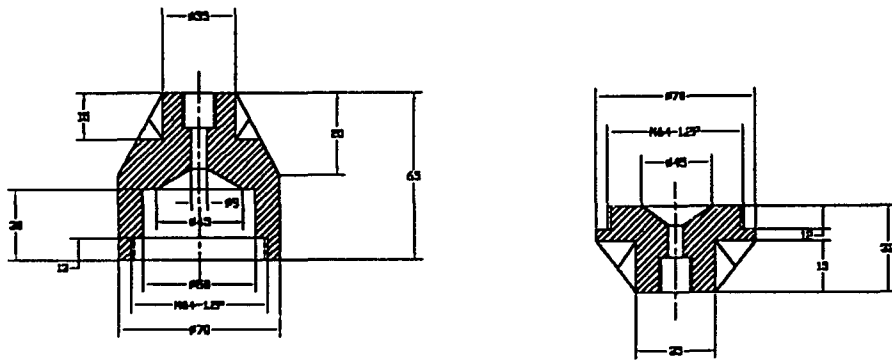


그림 8 Carbon Filter 설계도

7. Control Box 설계도

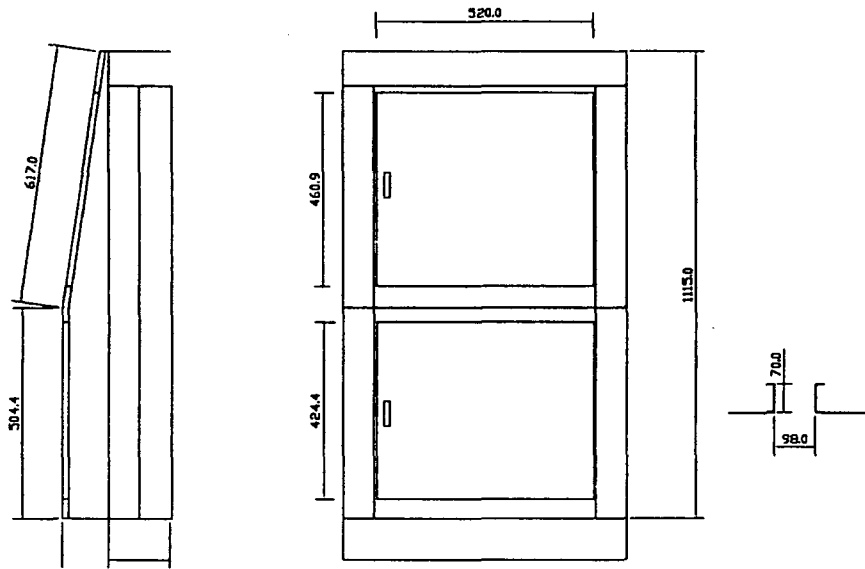


그림 9 Control Box 설계도

8. 전체 구조 설계도

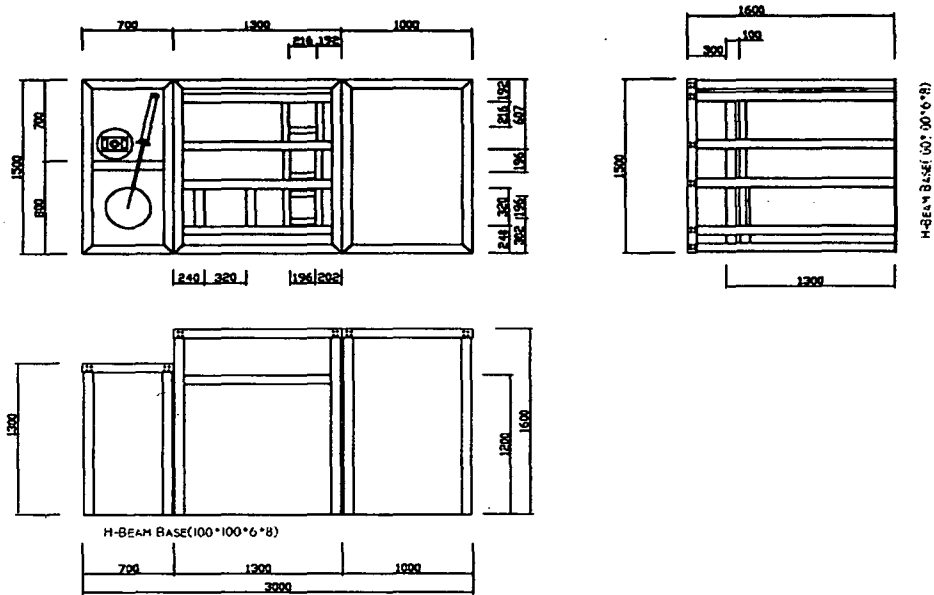


그림 10 전체 구조 설계도-1

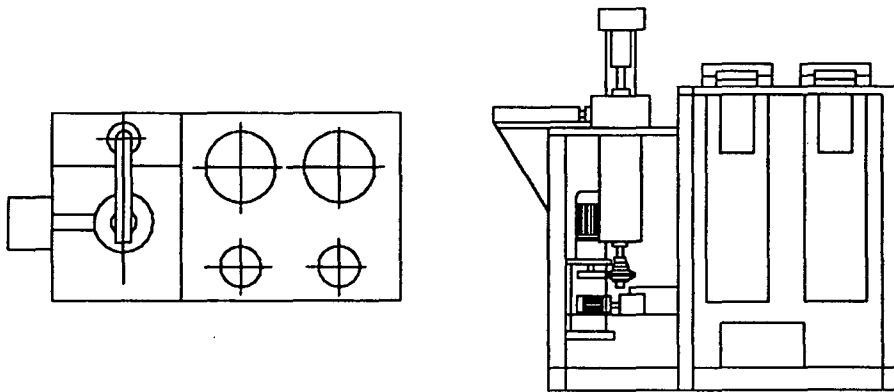


그림 11 전체 구조 설계도-2

3절 장치 주요부품

1. Gas Booster

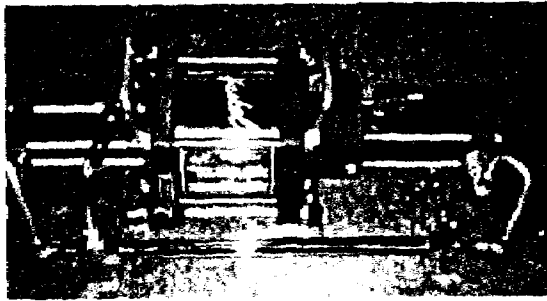


그림 12 Gas Booster

- Company : Haskel
- Model No. : 28881-AGT-7/30
- Max. Drive Pressure : 15 bar
- Max. Outlet Pressure : 100 bar
- Typical Flow Rate : 144 nl/min

2. Liquid Pump

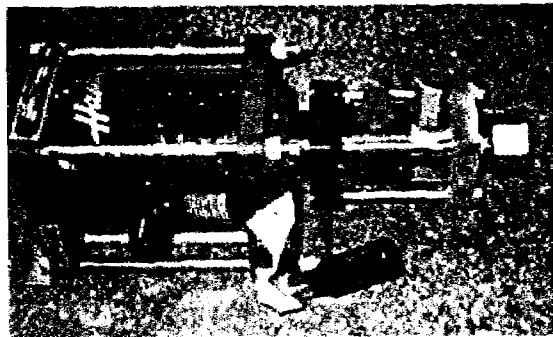


그림 13 Liquid Pump

- Company : Haskel
- Model No. : ALG-32
- Max. Drive Pressure : 150 bar
- Max. Outlet Pressure : 600 bar
- Typical Flow Rate : 1508 in³/min

3. Chiller

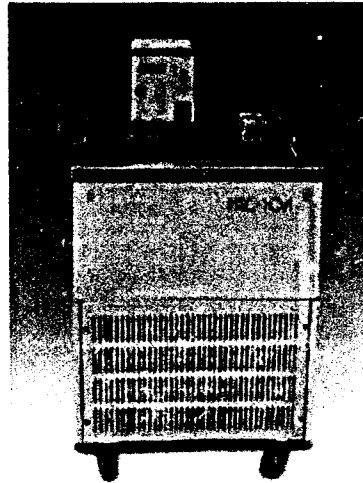


그림 14 Chiller

- Model No. : DTC-312
- Temp. Range : -10 °C ~ 100 °C
- Bath Capacity : 10 ℓ
- REF. Cooling capacity : 130 kcal/hr
- Heater : 3500 W

4. Air Actuator Valve



그림 15 Air Actuator
Valve

- Company : Autoclave Engineering
- Model No. : 10VM9071-CIS

5. Cyclinder



그림 16 Air
Cylinder



그림 17 Oil
Cylinder

6. Vaccum Pump

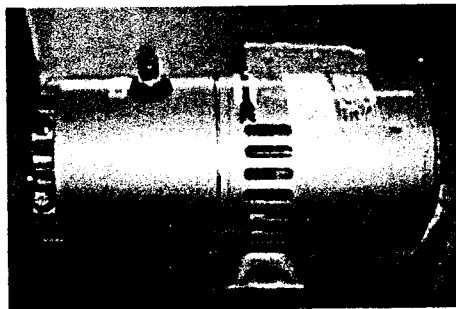


그림 18 Vaccum Pump

- Company : 삼우진공
- Model No. : Oil Ratary (SVO-100-AA)
- VACCUM : 2 torr

4절 장치 제작과정

1. 반응용기

- Working Pressure : 200 bar
- Working Temperature : 60 °C
- Working Volume : 16 ℓ
- Vessel Inner Size : 330 mm
- Vessel Outer Size : 390 mm
- Material : SUS 304



그림 19 반응용기

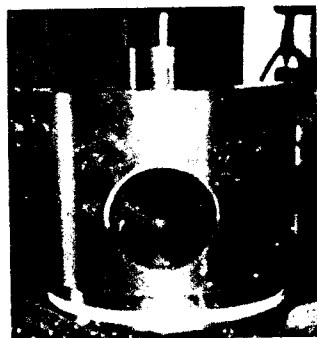


그림 20 Cover

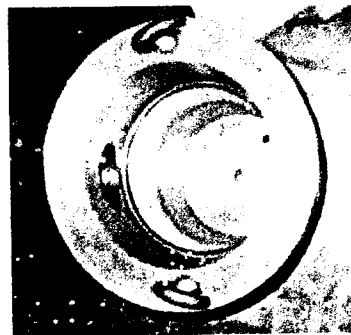


그림 21 반응용기 내부

2. 저장용기

- Working Pressure : 70 bar
- Working Temperature : 60 °C
- Working Volume : 66 ℓ
- Vessel Inner Size : 278.5 mm
- Vessel Outer Size : 318.5 mm
- Material : SUS 304



그림 22 저장용기



그림 23 S.T. Jacket

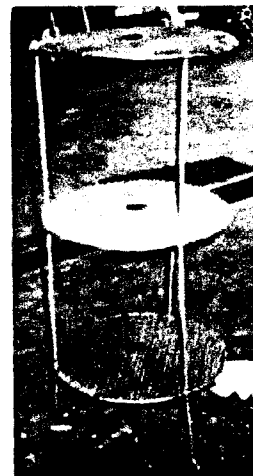


그림 24 S.T.
여과판

3. 분리기

- Working Pressure : 50 bar
- Working Temperature : 60 ℃
- Working Volume : 66 ℓ
- Vessel Inner Size : 278.5 mm
- Vessel Outer Size : 318.5 mm
- Material : SUS 304



그림 25 분리기

4. 반응용기내 Magnetic bar



그림 26 반응용기내 Magnetic Bar

5. 이산화탄소 냉각장치

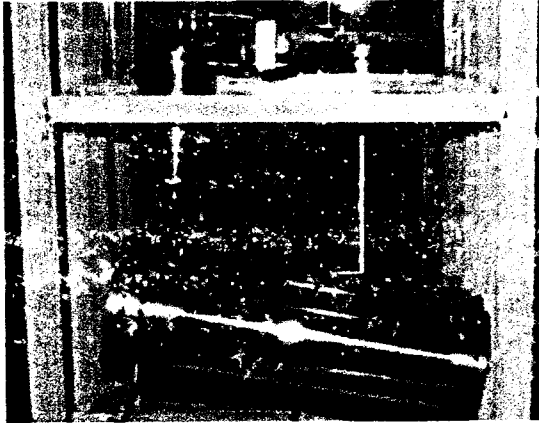


그림 27 냉각장치 (앞면)



그림 28 냉각장치 (뒷면)

6. Control Box

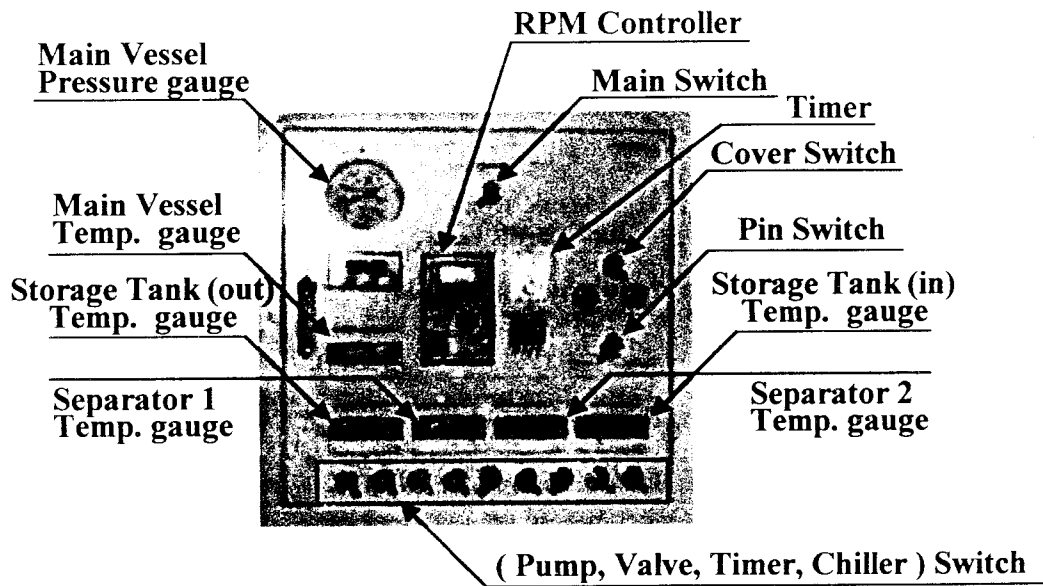


그림 29 Control Box

7. 구조

- Easy Closure System

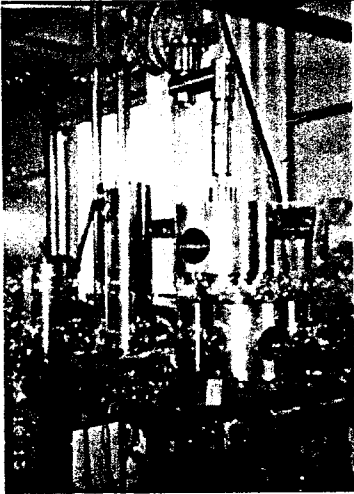


그림 30 앞 면

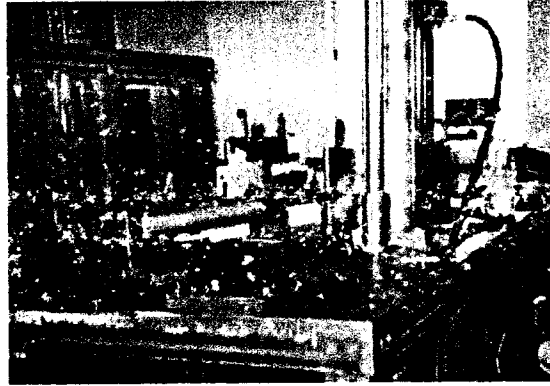


그림 31 뒷 면

8. 완성제품

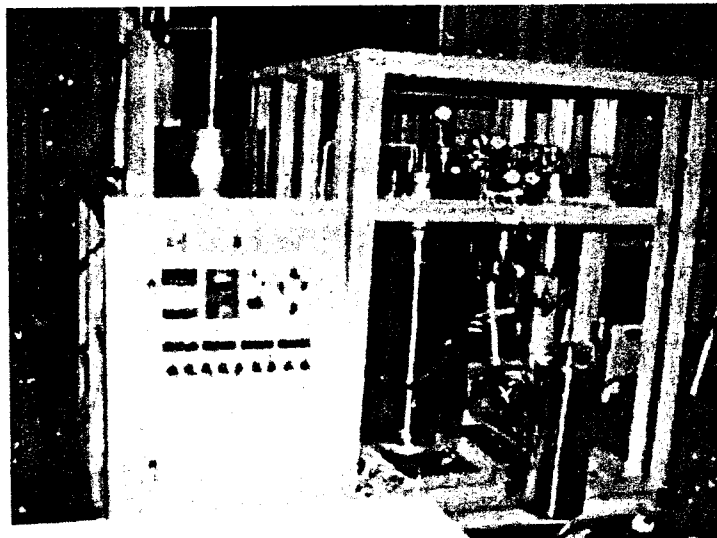


그림 32 완성제품

본 제작장치에 CO₂ Bomb에서 용기(16 ℓ)에 이산화탄소를 공급하고 세
탁을 한 후 오염물을 포함하고 있는 이산화탄소를 저장용기(배출부)에 넣

어 저장을 시킨 뒤, 분리기를 통해서 오염물과 이산화탄소를 분리시키고 깨끗해진 이산화탄소는 Booster를 통해서 저장용기(입력부)에 주입하여 이산화탄소를 계속 재사용하는 공정이다.

9. 시멘트 경화 가속기 반응용기

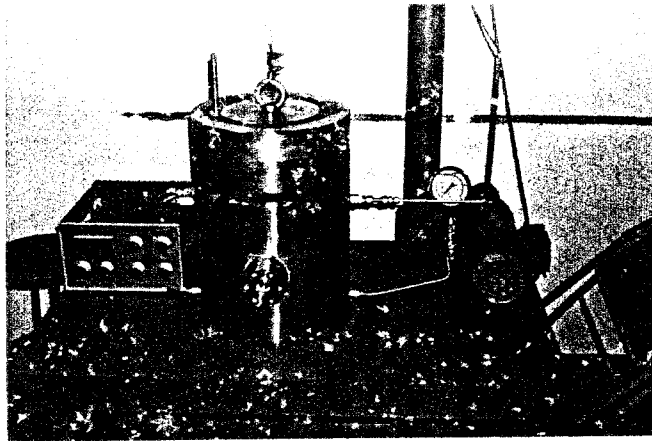


그림 33 시멘트 경화 가속기 반응용기

초임계 이산화탄소를 이용한 시멘트 고화 공정은 압력용기에 시멘트 시편을 넣은 후 이산화탄소 기체를 초임계상태에 이를 때까지 압축시키고 적당한 온도로 가열하여 일정시간 지속시키면 초임계 이산화탄소가 시멘트 내의 수분을 제거하며 경화를 가속시키게 된다

5절 성능평가실험

1. 오염 세탁물 제염기

가. 공정시험

1) 반응용기

- 압력시험 : - 300 bar : 물사용
- 300 bar : CO₂ 사용

⇒ 압력시험 통과

- Easy Closure Type

- Threadless Pin Closure Type
- Teflon - Urethane O-ring 사용
- 초임계 CO₂ 환경에서 반복사용가능·확인

- Magnetic Drive

- RPM : 1000까지 가능확인
- 좌·우 왕복회전 (1~10분 간격)

2) 저장용기/분리기

- 기름 묻은 시편의 분리공정시험, 저장용기에서만 기름검출.
- 분리기에는 전혀 검출되지 않음.

3) 공정평가시험

- 반응용기의 CO₂ 목표압력 도달시간 : 20~30 분
- 10 kg의 CO₂ 회수기간 : 약 60분
- 설계목표를 대체적으로 만족시킴

나. 현장적용시험

제작이 완료된 오염 세탁물 제염기를 운송하여 월성원자력 제 1발전

소 제 2호기 제염실에서 현장적용 타당성 시험을 수행하였다.

(시험기간 : 1999년 11월 18일 ~ 1999년 11월 23일)

1) 사용시편

발전소 현장에서 (폐유 + 방사능)에 직접 오염된 세탁물(방호복, 수건 등)을 대상시료로 선정하였다.



그림 34 (폐유+방사능)에
오염된 세탁물

2) 실험방법

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.

표 4 실험방법 및 조건

	세탁	세탁	린스(2회)
세탁방식	LCO ₂	SCCO ₂	LCO ₂
실험조건	172 bar 23 ℃	183 bar 45 ℃	76 bar 38 ℃

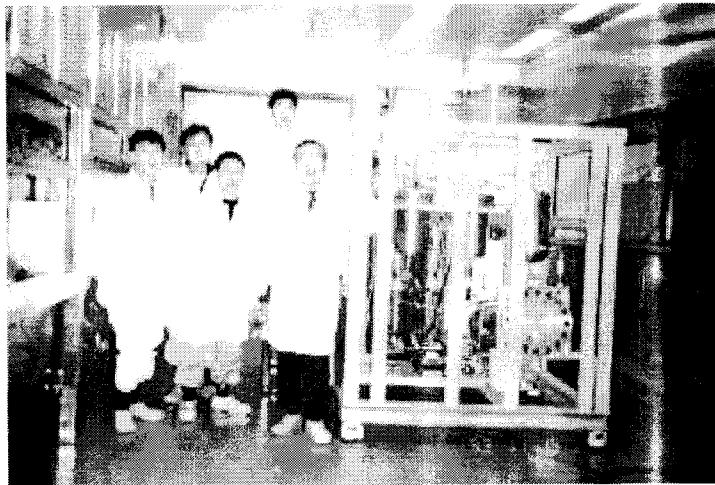
● 실험 수행자

실험장소

월성 원자력발전소 체 2호기 제염실

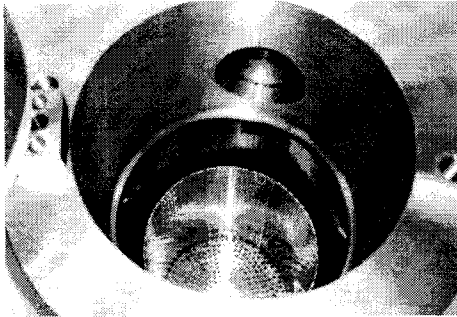
실험자 및 참석자

고문성, 성진현, 유태근, 박광현, 김선영

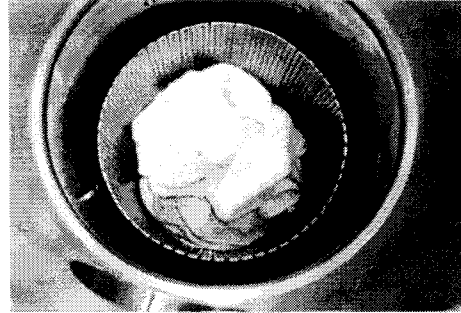


● 실험과정

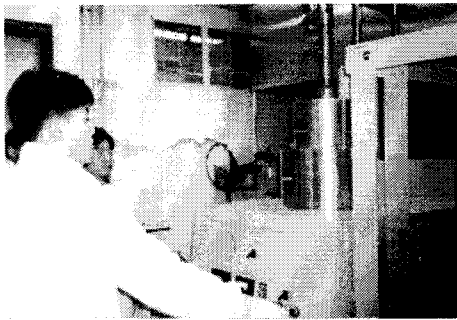
1. Cover Open



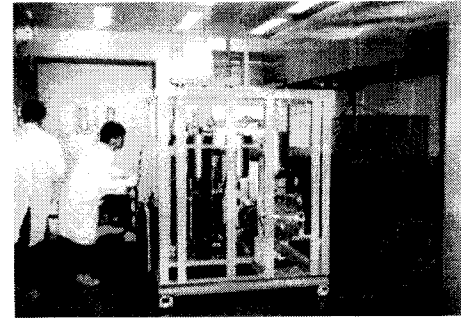
2. 세탁물 투입



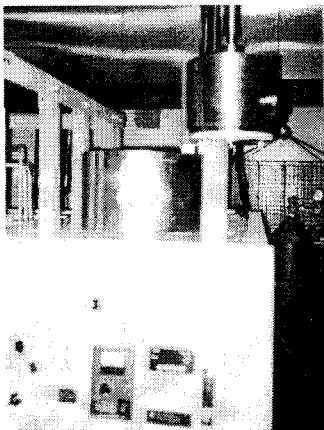
3. Cover Close



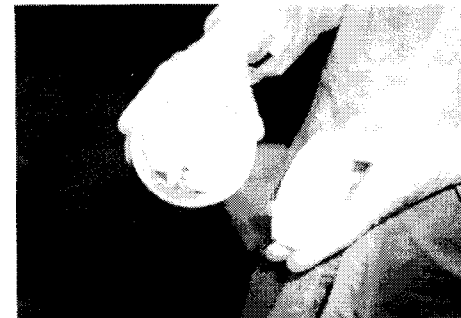
4. Cleaning



5. Cover Open



6. 세탁물 꺼냄



3) 실험결과

대상 시료의 제염전 총 방사능 양이 6.532×10^2 Bq/g($12.4 \mu\text{Ci}/\text{m}^2$)에서 제염후 총 방사능 양이 3.730×10^2 Bq/g($7.0 \mu\text{Ci}/\text{m}^2$)으로 약 43 %가 제거되었다. 제거율은 기대했던 것 보다는 낮게 측정되었다.

표 5 (폐유 + 방사능) 오염 세탁물의 제거율

제염전 총방사능	6.532×10^2 Bq/g		
제염후 총방사능	3.730×10^2 Bq/g		
총 제거율	42.9 %		
핵종	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

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 오염물 질들은 분리기에 의해서 전부 분리가 되었다. 아래 그림 35는 분리하고 나온 오염 추출물을 보여주고 있다.



그림 35 오염 추출물

초음파에 의한 세척효율 증대를 viewcell 내부에 초음파 장치를 설치하여 알아보았다. (그림 36)



그림 36 초음파
세척장치

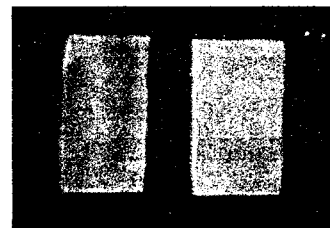


그림 37 초음파
세척실험(왼쪽 :
세척전, 오른쪽 :
세척후)

초음파 세척장치를 이용한 세척실험결과(그림 37) 입자성 흡착물에 대한 세척력이 증대된 것을 세척전과 세척후를 비교하여 눈으로 보아 그 효과가 있음을 알 수 있었다.

2. 시멘트 고화체 경화가속기

가. 초임계 이산화탄소를 이용한 시멘트 고화 실험

초임계를 이용한 시멘트 고화의 타당성을 평가하기 위하여 Pilot 규모의 장치를 개발하여 초임계 이산화탄소를 이용한 시멘트 고화를 수행하였다. 시멘트 시편은 기존 양생 방법과의 비교 평가를 위하여 KS의 압축강도 시험방법(KS-L-5105)에 준하여 제작하였으며, 시편의 크기는 지름 5 cm, 높이 10 cm의 원통형으로 제작하였다. 시멘트의 경화를 위하여 첨가제를 사용하였으며 첨가제로는 플라이애쉬, 소석회, 무수규산소다를 사용하였다. 실험은 압축강도 측정을 위한 실험과 탄화과정에 의한 성분변화를 관찰하기 위한 실험 그리고 수화과정이 거의 다 일어난 시멘트의 탄화가능성을 보기 위한 실험을 수행하였다. 압축강도 측정을 위한 실험에 있어서 초임계 장치에 봉산폐액을 함유하지 않은 시편의 경우 압력용기 속에 120 bar, 60 ℃ 인 상태로 120 분간, 폐액을 함유한 경우 120 bar, 60 ℃ 인 상태로 300 분간 초임계 이산화탄소와 반응한 후 공기중에서 양생하였으며 일반 양생의 경우 실온 25 ℃의 공기 중에서 양생하였다. 압축강도 측정은 KS의 압축강도 시험방법(KS-L-5105)에 준하여 실시하였다. 반응용기 내 이산화탄소 순환을 위하여 500 rpm의 회전날개를 장착하여 반응실 내 이산화탄소의 순환을 용이하게 하였다. 초임계 이산화탄소와 반응하여 탄화반응이 가속된 시멘트의 구조변화를 평가하기 위하여 SEM 측정에 의한 미세구조 변화 관찰과 XRD 분석 및 열분석법을 통하여 성분변화를 측정하였다.

나. 실험결과

압축강도 실험결과 초임계 시멘트가 압축강도면에서 우수한 것으로 나타났다. 압축강도 측정 결과 공기중 양생 시편의 경우 약 300 kgf/cm² 정도이며 초임계 반응 시편의 경우 약 612 kgf/cm² 였다. 압축강도 증가의 원인으로는 초임계 이산화탄소와 시멘트 구성물질과의 탄화반응에 있어 시멘트 내의 기공들이 상당 부분 좁혀지거나 봉쇄되었음을 들 수 있

다. 시멘트 내의 기공은 시멘트의 압축강도를 결정하는 주요 인자로서 기공의 감소는 압축강도의 증가로 이어진다. 또한 기공의 감소는 우수한 침출 특성을 갖게한다. 이는 처분안전성의 측면에서 방사성폐기물 고화체로서 가져야할 중요한 특성 중의 하나이다. 이러한 기공의 감소 및 탄화물 생성으로 치밀해진 시멘트의 미세구조는 다음에 언급한 시멘트의 SEM 분석 그림을 통하여 알 수 있다. 봉산폐액을 함유한 경우는 초임계 양생의 경우 51.0 kgf/cm^2 의 수치를 나타냈으며 기존 양생의 경우 거의 균지 않은 상태로 관찰되었다.

시멘트의 구성물질의 성분 변화를 알아보기 위하여 XRD 및 SEM 분석을 하였다. XRD 측정 자료와 SEM 측정자료를 그림 38 ~ 그림 45에 나타내었다. 공기중 양생의 경우 양생 후 2일, 28일 경과한 시편을 분석하였으며 이는 각각 그림 38, 39와 그림 40, 41이다. 초임계 이산화탄소를 이용하여 고화한 시편의 경우는 그림 42, 43에 나타내었으며 탄화반응의 가속에 의하여 공기 중 양생 시편에 비해 Ca(OH)_2 (portlandite)가 감소하고 CaCO_3 (calcite)의 피크가 두드러지게 커짐을 알 수 있다.

SEM 분석에 의하면 그림 39는 시멘트 반응물과 물과의 수화반응이 상당히 덜 진행되었음을 알 수 있다. 또한 그림 41에서는 수화반응이 상당히 진행 되어 CSH가 짧은 섬유 형태의 결정체로 발달되어 있음을 알 수 있다. 반면에 초임계 상태에서 반응시킨 시편의 SEM과 XRD 분석 결과를 보면 먼저 그림 43에서 보듯이 부분적으로 탄화반응이 이루어지지 않은 CSH등의 수화물이 관찰되어지나 CaCO_3 (calcite)에 의한 결정성분이 많이 관찰되고 있다. 그림 42의 XRD분석에 의하면 portlandite의 양이 상대적으로 크게 감소한 반면에 CaCO_3 (calcite)의 피크가 크게 나타나고 있음을 알 수 있다. 이는 시멘트 경화 초기에 초임계 유체인 이산화탄소와의 탄화반응이 그 만큼 촉진 되었음을 알 수 있다

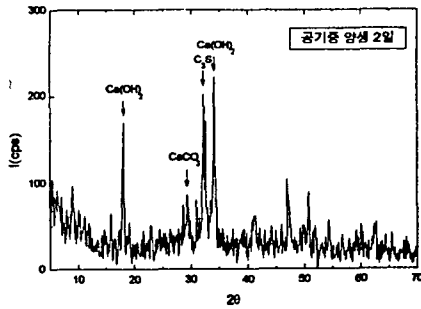


그림 38 공기중 양생 2일 후 XRD 분석

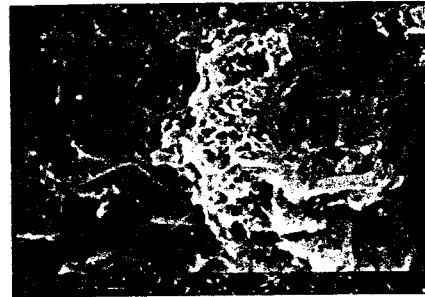


그림 39 공기중 양생 2일 후 SEM 분석

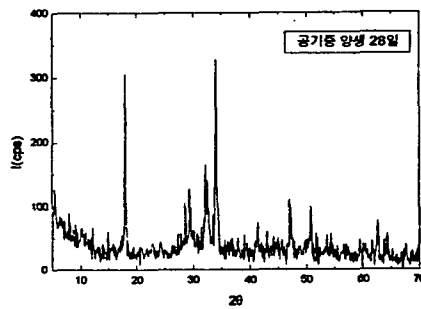


그림 40 공기중 양생 28일 후 XRD 분석

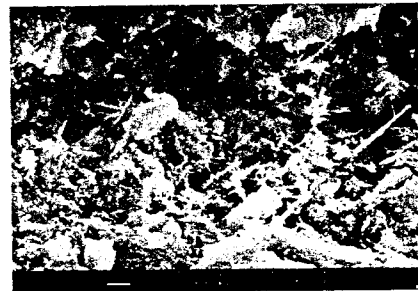


그림 41 공기중 양생 28일 후 SEM 분석

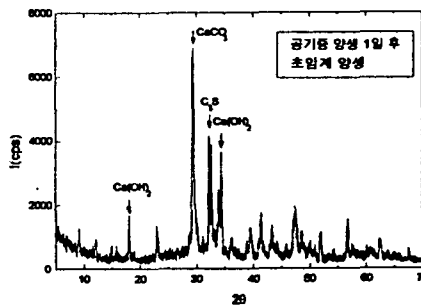


그림 42 공기중 양생 1일 후 초임계 반응시편 XRD 분석



그림 43 공기중 양생 1일 후 초임계 반응시편 SEM 분석

다음은 공기중에서 100일간 양생하여 수화과정이 상당히 일어난 시멘트 시편의 탄화 가능성을 평가한 실험 결과이다. 이 역시 탄화반응의 가속에 의하여 공기중 양생 시편에 비해 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (portlandite)가 감소하고 CaCO_3 (calcite)의 피크가 두드러지게 커짐을 알 수 있다.

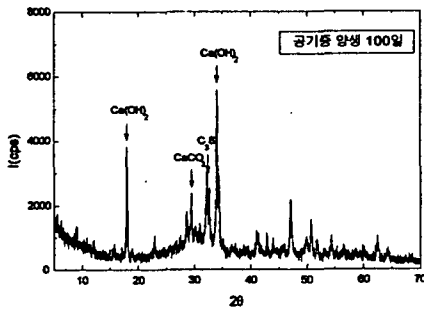


그림 44 공기중 양생 100일 후 XRD 분석

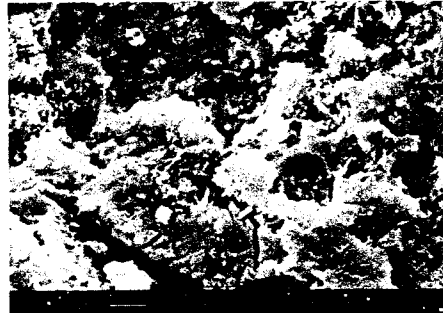


그림 45 공기중 양생 100일 후 SEM 분석

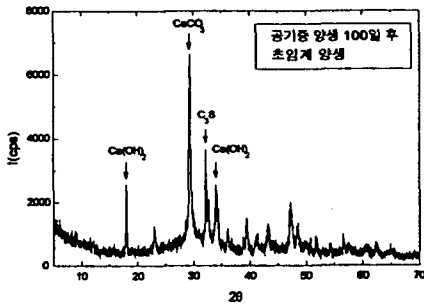


그림 46 공기중 양생 100일 후 초임계 반응 시편 XRD 분석

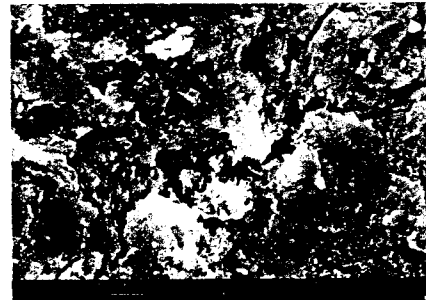


그림 47 공기중 양생 100일 후 초임계 반응 시편 SEM 분석

그림 44과 45은 100일 동안 공기중에서 양생한 시편에 대한 XRD, SEM 분석의 결과이다. 100일 동안 양생한 시편 또한 탄화반응에 의한 CaCO_3 (calcite)의 양은 미비하고 상당량의 portlandite가 발달 되어 있음을 알 수 있다. 하지만 그림 46와 47의 결과 분석을 보면 상당량의 수화

생성물이 이산화탄소와의 탄화반응에 의하여 CaCO_3 (calcite)로 변화 되었음을 알 수 있다. 이와 같은 초임계 유체 이산화탄소의 탄화반응 가속화의 이점으로 인하여 오래 전에 만들어진 시멘트 고화체의 건전성을 초임계 반응에 의하여 더욱 향상시킬 수 있음을 말 할 수 있다. 그림 48과 49는 붕산모의 폐액을 함유한 시멘트를 공기중에서 경화한 후 XRD와 SEM으로 분석한 자료이며 그림 50과 51은 붕산모의 폐액을 함유한 시멘트를 공기중에서 경화한 후 초임계 반응을 거친 후의 XRD와 SEM으로 분석한 자료이다. 붕산폐액을 함유한 경우에도 초임계 반응이 잘 일어남을 알 수 있다.

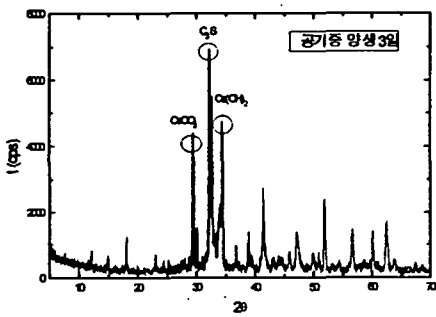


그림 48 붕산폐액 함유 시멘트의 공기중 양생 XRD 분석

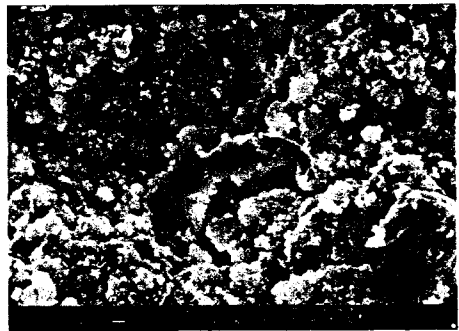


그림 49 붕산폐액 함유 시멘트의 공기중 양생 SEM 분석

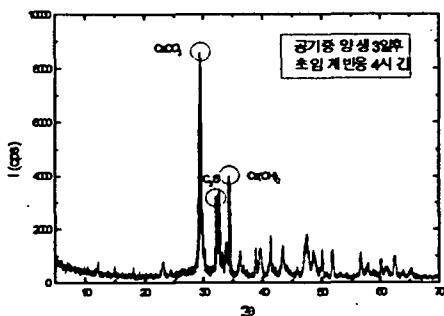


그림 50 붕산폐액 함유 시멘트의 초임계 반응 후 XRD 분석

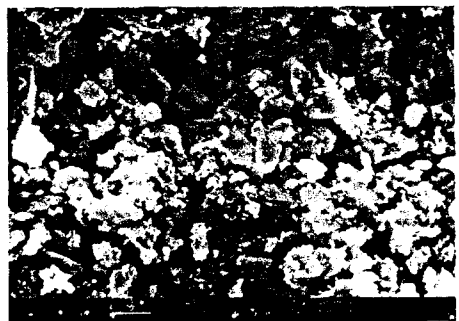


그림 51 붕산폐액 함유 시멘트의 초임계 반응 후 SEM 분석

초임계 반응의 정도를 알아보기 위한 시험방법으로 열분석법을 수행하였다. 시멘트의 주요 구성물질인 Calcite와 Portlandite의 열분해에 의한 중량감소 정도를 통하여 초임계반응의 진행을 알 수 있다. 초임계 반응으로 탄화과정이 가속된 경우 Portlandite의 양이 줄고 Calcite의 양이 많아진다. 다음 그림 52와 53은 Calcite와 Portlandite의 시료만으로 열분석을 수행한 것이다. 이를 통하여 각 물질의 열분석 피크를 알 수 있다. Calcite의 경우 그림을 통해 보면 700-800℃ 사이에서 열분해가 많이 일어나고 Portlandite의 경우 400℃ 부근의 주요 피크와 700℃ 부근의 약한 피크로 구성됨을 알 수 있다. 그림 54은 초임계반응을 거친 시멘트 시편을 열분석한 자료이다. 탄화반응이 가속되어 Portlandite의 피크가 약해지고 Calcite의 피크가 증가함을 알 수 있다.

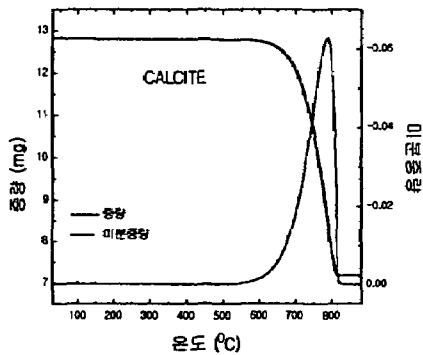


그림 52 Calcite 물질의 열분석

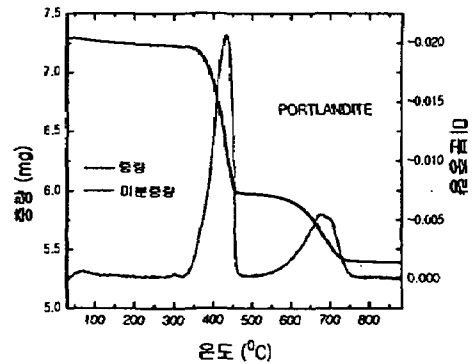


그림 53 Portlandite의 열분석

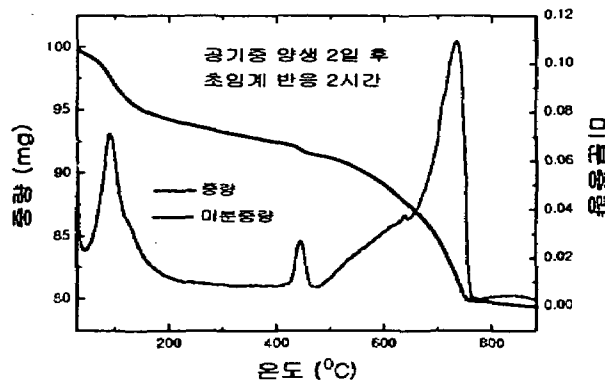


그림 54 초임계반응을 거친 시멘트의 열분석

6절 결론 및 토의.

본 연구에서는 이산화탄소를 이용한 방사능 오염 세탁물 제염기 및 시멘트 고화체 경화 가속기를 개발하는 연구를 수행하였다. 제작된 장치는 재순환과 오염 추출물 분리에 있어서 탁월한 효과를 나타내었다. 성능평가 결과는 방사능에 대한 제거율이 약 43 %정도로 낮게 측정되었으나 제염장치에 초음파를 넣어주면 제거율이 높아질 것으로 예상된다.

초임계 이산화탄소를 이용한 시멘트 고화를 위한 평가에 있어서 초임계 이산화탄소에 의하여 시멘트의 탄화과정이 촉진됨을 알 수 있었다. 또한 시멘트 시편의 압축강도가 증가함을 알 수 있었다. 이는 단지 기계적 특성의 향상과 고화에 걸리는 시간이 단축되는 장점뿐 아니라 초임계 이산화탄소와의 반응으로 일어난 구조와 화학의 변화는 감소된 공극, 침투성과 pH와 마찬가지로 유기혼합물과 유리수의 양을 줄임으로 화학적 안정성을 얻음을 의미한다. 나아가 이러한 전환은 지상과 지하의 처분장에 있는 방사성핵종의 유동을 감소하는 결과를 예측할 수 있다. 그리고 100일간 양생한 시멘트 시편의 탄화를 확인함으로써 기존 발전소에 저장중인 중저준위 시멘트 고화체의 초임계 고화를 통하여 처분시 요구되는 기계적 성능 및 화학적 성능을 향상시켜 처분안전성을 확보할 수 있음을 알 수 있었다.

4장 연구개발 목표 달성도 및 대외기여도

1절 연구개발의 목표 달성도

본 연구의 목표는 초임계 이산화탄소를 이용한 방사능 오염 세탁물 제거기 및 시멘트 고화체 경화가속기의 Pilot. scale의 제작과 이를 현장에 적용시험하는 것이다. 본 연구에서 설정한 목표성과와 제작된 장비의 현장적용후 측정된 성능을 표 에 비교하였다. 목표로한 제거율은 얻지 못하였지만, 기계적인 세척력(초음파)을 넣어주면 분명히 높은 제거율을 나타낼 것으로 예상된다.

초임계 이산화탄소를 이용한 시멘트 고화를 위한 평가에 있어서 초임계 이산화탄소에 의하여 시멘트의 탄화과정이 촉진됨을 알 수 있었다. 또한 시멘트 시편의 압축강도가 증가함을 알 수 있다. 이는 단지 기계적 특성의 향상과 고화에 걸리는 시간이 단축되는 장점뿐 아니라 초임계 이산화탄소와의 반응으로 일어난 구조와 화학의 변화는 감소된 공극, 침투성과 pH와 마찬가지로 유기혼합물과 유리수의 양을 줄임으로 화학적 안정성을 얻음을 의미한다. 나아가 이러한 전환은 지상과 지하의 처분장에 있는 방사성핵종의 유동을 감소하는 결과를 예측할 수 있다. 그리고 100일간 양생한 시멘트 시편의 탄화를 확인함으로써 기존 발전소에 저장중인 중저준위 시멘트 고화체의 초임계 고화를 통하여 처분시 요구되는 기계적 성능 및 화학적 성능을 향상시켜 처분안전성을 확보할 수 있음을 알 수 있었다.

1. 오염세탁물 제염기

표 6 제염기 성능비교표

목 표	목표성능	측정성능
세탁물 제염효과	오염도 $20 \mu\text{Ci}/\text{m}^2$ 인 세탁물 처리 후 재사용 허용기준인 $1 \mu\text{Ci}/\text{m}^2$ 으 로 제염함*	$12.4 \mu\text{Ci}/\text{m}^2$ 에서 $7.0 \mu\text{Ci}/\text{m}^2$ 으로
CO ₂ 회수율	1 싸이클당 사용량의 95 % 이상	95 % 이상 회수
CO ₂ 제염 계수(회수장치)	100,000 이상	회수장치 이후의 Filter와 저장용기(입력)에서 방사선 검출이 없었음. (100,000 이상)
CO ₂ 사용량	1회 사용시 80 g 이내	측정하지 못했음 (대략 1 kg)
세탁용기 용량	6 l 이상	16 l
용기 최고 압력	300 bar	300 bar
용기 최고 온도	100 °C	100 °C

* 오염도 측정은 기존 원전현장의 측정방법 사용. 현재 $10 \mu\text{Ci}/\text{m}^2$ 이상의 세탁물은 폐기 처분하고 있음.

2. 시멘트 경화 가속기

표 7 시멘트 경화가속기 성능비교표

목 표	목표성능	측정성능
반응용기 용량	15 ℓ 이상	16 ℓ
고화 시멘트 압축강도	600 kg/cm ² 이상	612 kg/cm ²
고화 시멘트 침출지수	10 이상	측정중임
고화 시멘트 침수시험	침수전 압축강도의 70 % 이상	측정중임
사용혼화재	석탄회, 무수규산소 다, 소석회 등 4종 이 상을 실험	소석회, 플라이 애쉬, 무수규산소다, 무수규 산소다(모의붕산폐액 12 w/o)도 시험수행

2절 연구의 대외 기여도

앞서 언급한 바와 같이 국내의 경우 초임계 유체를 이용한 연구 중 물질의 추출연구가 일부에서 실행되고 있으며, 신약의 합성분야 에서도 연구가 진행되고 있다. 그러나 초임계 유체를 이용한 제염 기술, 특히 원자력 분야에서의 경우 선진 외국에서도 아직까지 본격적인 연구가 시작단계에 있는 분야이며, 국내에서는 처음으로 시행되는 환경친화적 대체 용매 개발 기술 중의 하나이다. 현재 원자력발전소에서 방사능에 오염된 세탁물을 처리하는데 방법은 드라이클리닝 용제를 사용하는 방식과 고온수를 이용하여 세제를 넣어사용하는 방식을 주로 이용하고 있는 실정이다. 그러나 이러한 제염방법중 고온수 세탁은 엄청난 양의 부차적인 방사능 오염폐수를 방출하고 있는 실정이며, 퍼클로로에틸렌을 이용한 드라이클리

닝 용제 역시 2차적인 오염을 유발한다. 반면, 이산화탄소를 이용한 제염 기술이 원자력 분야에 적용되어지면 현재 중요한 문제가 되고 있는 중·저준위 방사능 폐기물 발생 억제효과가 매우 클 것이며, 폐기물의 처분에 필요한 처분장의 감소효과도 클 것으로 기대된다.

현재 약 5만 드럼의 중·저준위 방사성 폐기물이 발전소에 보관 중이나, 이 중에서 초기에 제작된 시멘트 고화체 중의 일부는 균열, 경화 지연, 유리수 발생, 용기부식으로 인하여 지속적인 저장 안전성이 의문시되고 있다. 처분장 건설시 발전소내 중·저준위 폐기물 고화체가 이전될 때, 폐기물 인도, 인수 기준에 맞추기 위해서는 이들 저성능 시멘트 고화체를 재고화할 필요가 있으며, 이 경우 큰 비용의 투자가 필요하다. 간단한 과정과 우수한 성능으로, 기존 고화체의 유리수를 제거하거나 경화 가속 및 균열 방지를 위한 처리 방법의 개발 및 적용이 필요하다. 초임계 CO₂를 이용한 시멘트 고화 방안은 이를 쉽고 간단하게 해결할 수 있는 방안이 될 수 있다.

본 연구는 아직까지 새로운 대체물질에 관심을 가지고 있지 않은 분야에 새로운 기술의 개발 및 응용에 중요한 기폭제가 될 것으로 판단되며, 앞으로도 지속적인 연구 및 투자가 이루어질 것으로 기대되며, 이러한 기술 개발의 효과는 경제적인 부분뿐만 아니라 환경적인 측면에서도 지대한 공헌을 할 수 있을 것이다.

5장 연구개발 결과의 활용계획

1절 추가연구의 필요성

본 연구결과 발전소에서 방사능 오염 세탁물의 제염효율의 증대함과 동시에 2차 폐기물을 없애고자하는 것이 연구의 주요 목적이었다. 그러나 현재 제작되어진 제염기는 방사능, 즉 입자성 오염물질에 대해 적절한 제염 효과를 나타내지 못한다. 이러한 특성을 보완한 계면활성제의 경우도 기존의 생산되어진 물질은 이산화탄소와 함께 이용한다는 조건이 아니라, 단순히 물이나 기타 용제와 혼합하여 사용할 수 있도록 고안된 화합물들이다. 따라서 입자성 오염물질을 제거하기 위해서는 기계적인 힘이 필요로 하게 된다. 기계적인 힘을 향상 시키기 위해 초음파를 추가할 경우 높은 제거율을 나타낼 것이다. 이러한 방사능 물질의 원천적인 제염기술이 개발된다면 선진국과의 경쟁에서도 뒤쳐지지 않을 것이며, 이러한 제염장치의 원자력 분야에의 접목은 더욱더 많은 부가가치를 창출시킬 수 있을 것이다.

2절 타 연구에의 응용

이산화탄소는 무색, 무미, 무취 및 독성이 없으며, 환경친화적인 물질이다. 이산화탄소는 산업활동의 부산물로서 주로 생성되고 있으며 정제기술의 발달로 인하여 음료, 용접 및 각종 보조 용매로 쓰이고 있으나 이러한 분야는 저압의 이산화탄소를 사용하고 있다. 그러나 본 연구는 고압의 이산화탄소를 이용하기 때문에 초임계상태 이산화탄소의 장점을 이용하면 연구가 활발히 진행된다면 현재 사용중인 많은 환경오염 유발물질의 대체 물질로 다양하게 이용되어질 것이다. 이산화탄소는 건조제로서 시멘트 고화동의 분야에서도 응용이 시도되어지고 있으며, 특히 무극성 물질이기 때문에 물로서 제염할 수 없는 반도체 및 다방면의 전기 분야에서 응용 가능성이 매우 클 것이다.

6장 참고문헌

- [1] “방사성 폐기물 고화공정 프로그램 개발,” 한국전력공사 기술연구원, KRC-87N-J05, 1989
- [2] 이해찬, “모의해수에서 붕산폐액과 폐수지 고화체의 침출에 관한 연구,” 한국과학기술원 원자력공학과, 석사학위논문, 1994
- [3] 박승현, 경희대학교 석사학위논문, 초임계CO₂를 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
- [8] Williams, Removal of heavy metals from wastewater by chelation in CO₂.
Internet URL: [wysiwyg://293/http://www.eng2.uconn.edu/~cerkey/](http://www.eng2.uconn.edu/~cerkey/wysiwyg://293/http://www.eng2.uconn.edu/~cerkey/)
- [9] Pacific Northwest National Laboratory, Supercritical Fluid Research and Technology,
Internet URL: <http://www.pnl.gov/scrfluid/index.html>
- [10] 한국무역협회, 일간무역, 드라이클리닝용 이산화탄소 용제 개발·실용화 (1997. 9.25)
- [11] Internet Website, <http://www.doe.gov/html/em52/65351.html>
- [12] US PAT NO. 5,770,085 wai.et al. 1996
- [13] Internet Website, <http://www.doe.gov/html/em52/64965.html>
- [14] Internet Website, <http://scrub.lanl.gov:80/pubs/drywash.htm>
- [15] Internet Website, <http://polysg2.chem.rug.nl/birdie/Micellaneous/CO2.html>
- [16] Internet Website, <http://nottingham.ac.uk/supercritical>

[16] Internet Website,

<http://www.api.nl/werkgr/supercr/metals/metals.htm>

[17] 한국화학공학회, 초임계 용매와 킬레이트제를 이용한 다성분 금속폐액균 분리기술, 1999.07

[18] 노민정, 유기풍, 초임계 기술을 이용한 특정물질 제조 공정, Chemical Industry and Technology, Vol. 10. No. 2. (1992)

[19] 영광원자력 제1발전소, 방사성 세탁배수관리 개선방안

[부 록 1]

Pilot Scale 장치 작동법 및 순서

	순 서	실 행	시 간
준 비	세탁물 투입 1. 전원 공급 2. 세탁기의 장치 점검 3. 저온 순환장치 작동 (실험전 준비) 4. 공기 압축기 작동 5. 세탁기 Cover open 6. 세탁물 투입 7. 세제 투입 8. 세탁기 Cover Close 9. 진공펌프 작동	Main Power On Chiller On (-10 ℃) Air Comp. On (15 HP) Cover Pin Out Hydraulic Cylinder Pump On Hydraulic Cylinder Up Hydraulic Cylinder Pump On Hydraulic Cylinder Down Cover Pin In Vacuum Pump On Needle Valve On	60 min 5 min
주 입	CO ₂ 주입 1. STI의 온도, 압력 점검 2. 세탁용기의 온도, 압력 점검 3. 진공펌프 정지 4. 진공펌프 밸브를 연다. 5. STI의 CO ₂ 주입 6. 고압펌프에 의해 주입 7. 교반(500 rpm) 시작 (50 bar 부터) 8. 세탁용기의 압력 점검 9. CO ₂ 의 주입을 정지	Needle Valve Off On/Off Valve On STI Valve On Actuated Valve 1 On Liquid Pump On Stirring On Liquid Pump Off Actuated Valve 1 Off	20 min
세 탁	세탁물 세탁 1. 세탁용기의 온도, 압력 점검 2. 세탁시간 설정 3. 교반 시작 4. 교반 정지	Timer Setting Timer On Motor On Speed Controler Setting Speed Controler Off Motor Off Timer Off	30 min
배 출	CO ₂ 배출 1. STO의 온도, 압력 점검 2. 배출 시작 3. 배출 정지	Actuated Valve 2 On Actuated Valve 2 Off	
분 리	CO ₂ 분리 1. STO의 온도, 압력 점검 2. Sep. 1 배출 시작 3. Sep. 2 배출 시작 4. Gas Booster 작동 시작	Regulator 1 Setting (25 bar) Regulator 1 Setting (15 bar) Gas Booster On	90 min

	순 서	실 행	시 간
재주입	CO ₂ 재주입 1. STI의 온도, 압력 점검 2. 세탁용기의 온도, 압력 점검 3. STI의 CO ₂ 주입 4. 고온순환장치 작동 5. 고압펌프에 의해 주입 6. CO ₂ 의 주입을 정지	STI Valve On Actuated Valve 1 On Chiller 1 On (55 °C) Liquid Pump On Liquid Pump Off Actuated Valve 1 Off	20 min 20 min
린스	세탁물 린스 1. 세탁용기의 온도, 압력 점검 2. 린스시간을 설정 3. 교반 시작 4. 교반 정지	Timer Setting Timer On Motor On Speed Controller Setting Speed Controller Off Motor Off Timer Off	30 min
재배출	CO ₂ 재배출 1. STO의 온도, 압력 점검 2. 배출 시작 3. 배출 정지 4. Vacuum on/off Valve 작동 5. Vacuum Needle Valve 작동	Actuated Valve 2 On Actuated Valve 2 Off Valve On Needle Valve On	
재분리	CO ₂ 재분리 1. STO의 온도, 압력 점검 2. Sep. 1 배출 시작 3. Sep. 2 배출 시작 4. Gas Booster 작동 시작	Regulator 1 Setting (25 bar) Regulator 1 Setting (15 bar) Gas Booster On	90 min
완료	세탁물 배출 1. 세탁기 Cover open 2. 세탁물 꺼냄 3. 세탁기 Cover Close	Cover Pin Out Hydraulic Cylinder Pump On Hydraulic Cylinder Up Hydraulic Cylinder Pump On Hydraulic Cylinder Down Cover Pin In	

차폐체 설계도 및 계산서

● 차폐대상물 : 배출구 저장용기

교정시험 및 현장 적용 실험 결과 배출구 저장용기 내에 오염 물질의 전량 존재하는 것으로 밝혀졌다. 따라서, 방사선 차폐가 필요한 차폐 대상물은 배출구 저장용기 뿐이다.

● 방사선원항 : 10 mCi, Co-60

고려할 중요 방사선원은 Co-60, Co-58, Cs-137, Zr-95 등으로 밝혀졌으며, 반감기가 길고 에너지가 높은 Co-60을 기준으로 계산하였다. 아울러 감마선 에너지에 차이에 의한 효과를 보기 위해 동일한 방사능량을 갖는 Co-58을 비교계산 하였다.

저장용기내 방사능량은 약 2,000벌의 옷을 제염한 후 용기 내 폐기물을 배출한다고 하고, 평균 1벌의 옷에서 5 μ Ci의 방사능이 제거된다고 하면 최대 방사능량은 대략 10 mCi 정도가 된다.

$$(\because 2,000\text{벌} \times 5 \mu\text{Ci/벌} = 10 \times 10^3 \mu\text{Ci} = 10 \text{ mCi})$$

● 기준 : 1 mSv/주 (0.6 mrem/hr)

원자력법 영 제 209조 제 1항 제 2호, 영 제 211조 제 2호 및
영 제 212조 제 2호의 규정에 의한 차폐물에 대한 선량한도.
'사용시설 또는 분배시설안의 사람이 상시 출입하는 장소에서는
1 mSv(100 mrem)/주'

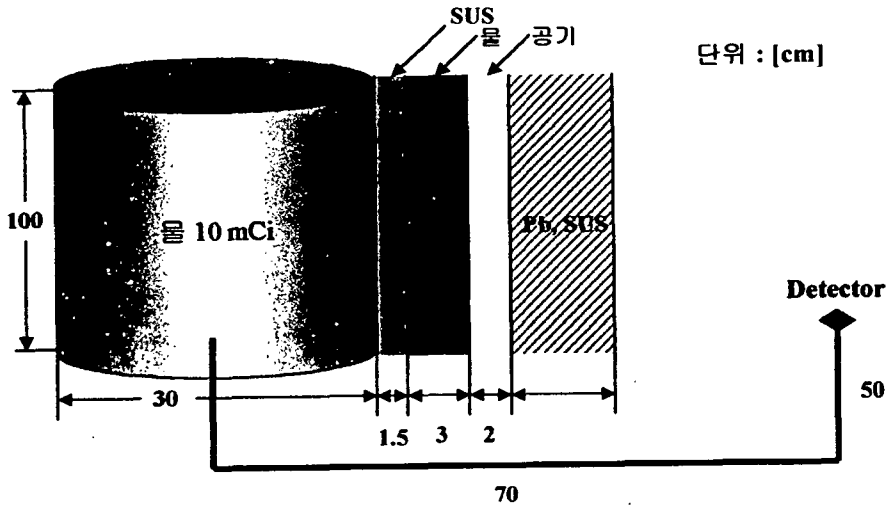
본 장비는 격리된 제염실에서 사용되므로 위의 기준을 적용하기 어려우나, 장비가 사용될 수 있는 여러 가능성을 고려하여 가장 보수적인 값으로 선정하였다.

● 구조 : 작업자는 장치로부터 70 cm 떨어진 곳에서 작업을 하고, 방사선 선원은 액체(물)속에 있는 것으로 가정하였다. 용기내부에 방사선원이 고르게 분포하고 총 방사선량이 10 mCi가 되게 하였다. 차폐체는 저장용기를 실린더 모양으로 둘러싼 형태로 설정하였고 차폐체의 재료는 Pb와 SUS 두 가지의 경우를 고려하였다. 주요 재원은 다음 그림과 같다.

● 계산 도구 : Micro shield version 3, Grove Eng. Inc.

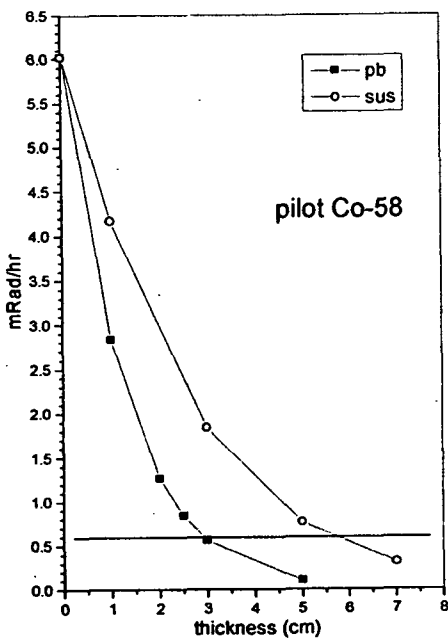
1. Pilot Scale 장치

가. Pilot Scale 설계도

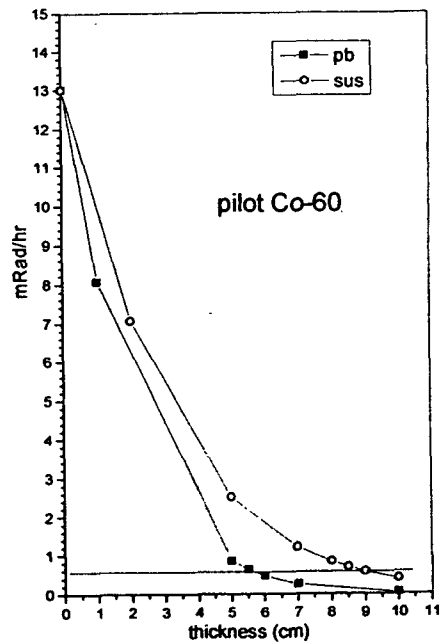


Pilot Scale 차폐 설계도

나. 차폐체 두께 계산 (Pb, SUS)



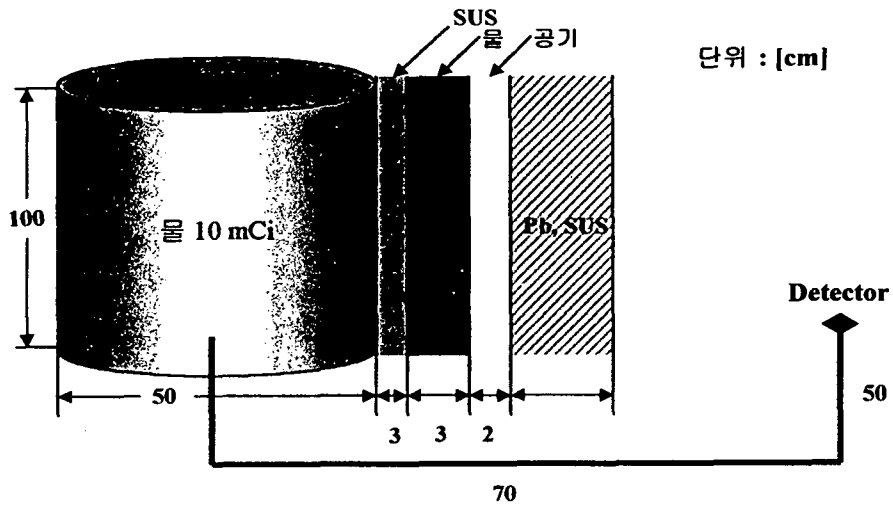
Pilot Scale에서 Co-58에 대한 차폐두께



Pilot Scale에서 Co-60에 대한 차폐두께

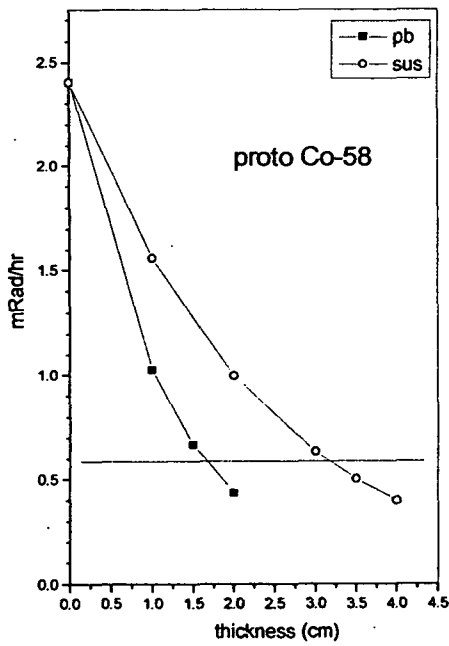
2. Proto Type 장치

가. Proto Type 설계도

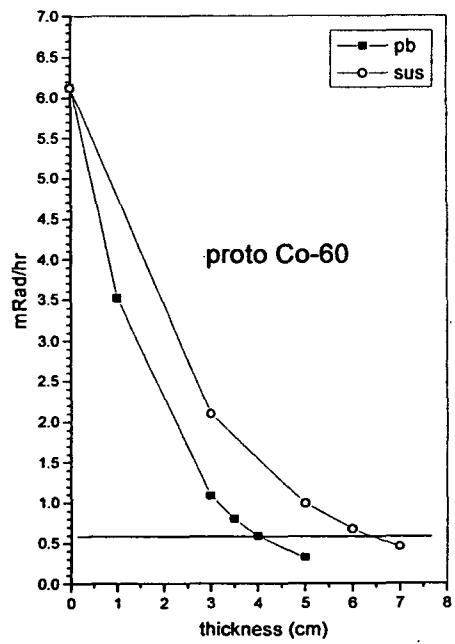


Proto Type의 차폐 설계도

나. 차폐체 두께 계산 (Pb, SUS)



Proto Type에서 Co-58에 대한 차폐두께



Proto Type에서 Co-60에 대한 차폐두께

3. 결 과

Micro-Shield Code로 계산을 수행한 결과 Pilot Scale과 Proto Type에 대해서 아래와 같은 결과를 얻을 수 있었다.

장치크기 \ 차폐체		최소 차폐두께 (cm)	
		Pb	SUS
Pilot Scale	Co-60	5.6	9.2
Proto Type	Co-60	4	6.5

[부 록 3]

Proto Type 설계기준

부 품	설계기준
제염용기	<ul style="list-style-type: none"> ● 작업복 24벌을 제염할 수 있는 크기 - 회전망 내부크기 : 140 ℓ - 제염용기크기 : 150 ℓ ● 온도, 압력 감지 및 조절장치
저장용기	<ul style="list-style-type: none"> ● 반응용기 부피의 2배 : 300 ℓ ● 내부압력 : 100 bar 까지 ● 온도 : 실온 및 저온 (0 ℃) ● 온도, 압력 감지 및 조절장치
분리기	<ul style="list-style-type: none"> ● CO₂ 평균유속 : 3 kg-CO₂/min
부스터	<ul style="list-style-type: none"> ● 10~20 bar → 90 bar로 유속 : 100 scfm
액체펌프	<ul style="list-style-type: none"> ● 최대 : 300 bar ● 유속 : 제염용기를 20분안에 목표압력으로