

PFC Ultrasonic Decontamination Efficiency on the Various Types of Metal Specimens

금속 시편 형태에 따른 PFC 초음파 제염 성능

Hui-Jun Won, Gye-Nam Kim, Chung-Hun Jung, Jin-Ho Park and Won-Zin Oh

Korea Atomic Energy Research Institute, 150 Duckjin-dong, Yuseong-gu, Daejeon

nhjwon@kaeri.re.kr

원휘준, 김계남, 정종현, 박진호, 오원진

한국원자력연구소, 대전시 유성구 덕진동 150

(Received July 20, 2005 / Approved October 7, 2005)

Abstract

Ultrasonic decontamination of the type 304 stainless steel specimen loosely contaminated with Eu_2O_3 powders was investigated. Decontamination factors (DFs) by the three kinds of ultrasonic media such as water, pure PFC (Perfluorocarbon, C_7F_{16}) and a mixed solution of 99.9 vol% PFC and 0.1 vol% anionic surfactant were determined. The determined DF values were 20, 50 and 200, respectively. This significant difference in the decontamination factors for the different decontamination solution was well explained by the surface tension of the media as well as the interaction between the positively charged surface of Eu_2O_3 powders and the anionic surfactant. Ultrasonic decontamination behavior of the loosely contaminated metal specimens such as plate, pipe, welding specimen and crevice specimen in the mixed solution of PFC and anionic surfactant was also investigated. The contaminants were completely removed for the tested specimens except for the longest specimen. For 6-cm long pipe specimen, however, 98.5 % of the contaminants were removed.

Key Words : PFC, Ultrasonic, Decontamination, metal, distillation

요 약

Type 304 stainless steel 시편에 느슨하게 붙어있는 Eu_2O_3 분말에 대한 초음파 제염 거동을 조사하였다. 매질을 물, PFC 및 0.1 vol%의 음이온 계면활성제를 함유한 PFC 용액으로 변화시킴에 따라 제염계수는 20, 50 및 200으로 증가하였다. 제염계수에 차이가 생기는 이유를 초음파 매

질의 표면장력 및 양으로 하전된 산화물 표면과 음이온 계면활성제 사이의 상호작용에 기인한 것으로 설명할 수 있었다. 음이온 계면활성제를 함유한 PFC 용액 내에서 Eu_2O_3 분말로 오염된 평면 시편, 파이프 시편, 틸새 시편 및 용접 시편에 대한 초음파 제염 효과를 관찰하였다. 연구된 모든 시편에 대해, 대부분의 오염물이 완벽하게 제거되는 것으로 나타났다. 길이가 6 cm인 파이프 시편에 대해서는 오염물의 98.5%가 제거되었다.

중심단어 : PFC, 초음파, 제염, 금속, 증류

I. 서 론

국내 고 방사능 시설에 사용되는 설비나 장치는 취급하는 사용후 핵연료 및 시설 내 설비들의 운전 이력 등에 따라 그 오염 특성이 변화될 수 있다, 그러므로 이들에 맞는 제염공정을 개발하기 위해서는 각각의 공정 및 시설별 제염대상물에 대한 오염특성을 파악하여야 한다. 고 방사능 오염 대상물에 대한 분석에 따르면 Dupic 핵연료 제조공정 실험을 위한 hot cell, 사용후 핵연료 차세대 관리공정의 흐름도에 포함되는 단위공정 시설과 장비, 운전폐기물 외에도 PIEF 및 IMEF 시설 내부가 가능한 오염대상물로 나타났다[1]. 이들은 대부분 사용후 핵연료를 고온에서 산화환원에 의한 분말을 취급하거나 중성자 조사된 재료들을 취급하는 시설들이므로 사용후 핵연료 취급과정 중에 발생하는 TRU 원소 및 fission product에 의한 미세 입자가 시설표면에 느슨하게 물리적으로 부착되었으며 일부 물리적으로 제거하기 어려운 화학적 결합형태도 존재할 것으로 판단된다.

고방사능 시설 및 설비를 제염하기 위해서는 제염제가 오염물을 잘 제거하여야할 뿐만 아니라 제염 후 발생하는 2차 폐기물의 양이 적어야하며 제염제가 인체에 무해하여야 한다. 특히, 프레온과 같이 오존층을 파괴하는 물질은 제염제로서 사용될 수 없으며 제염제 자체가 고준위 방사능에 안정하여야 한다. R. Kaiser[2, 3] 등은 이러한 조건을 만족시킬 수 있는 제염제로서 10 Mrad의 조사선량에도 분해되지 않고, 계면활성제를 첨가함에 의해 제염효과를 높이며 분자량이 큰 PFC 계통의 물질을 제시하였다.

PFC는 일반산업의 알루미늄 생산에 사용되어져 왔으며 현재는 플라즈마 식각(plasma etching) 혹은 화학증기 증착공정(chemical vapor deposition process)과 같은 반도체 제조공정 및 의학 분야에 이용되고 있다[4,5,6].

초음파를 이용하여 오염물질을 세척하는 방법은 세정공정 분야에서 광범위 하게 연구되어져 왔다. 오염물을 제거하는 방법 중에서 초음파 제염공정의 주요 이점은 고품질 세정이 가능하고 수동작업을 대체할 수 있으며 유해 용매의 제거가 가능하다는 것이다. 초음파 제염공정에 있어서 표면 오염막의 파괴에는 cavitation이 중요한 것으로 알려져 있다. Cavitation 기포가 매질을 때림에 의해 발생하는 충격파가 오염표면의 막에 미세 충돌하게 되며 그 결과 오염막이 파괴된다[7]. 또한, 미세입자들은 고체 표면에 약한 공유결합과 Van der Waals 힘으로 부착[8]되어 있기 때문에 단순한 기계적 방법으로 제거하기 어려우며 이를 제거하기 위해서는 인력을 약화시킬 수 있는 계면활성제가 필요하다.

PFC 용액을 제염제로 사용하고 초음파를 이용하여 오염된 물질을 제염하는 방법에 대한 연구가 최근 보고 되고 있다. 그러나 다양한 형태의 시편에 대한 연구결과는 아직 보고 되지 않았다. 본 연구에서는 PIEF 시설의 hot cell 내부에 존재하는 다양한 형태의 시편을 제작, 모의 오염물질로 오염시킨 후 초음파 공정을 적용하여 제염 특성을 살펴보고자 하였다. 또한, 제염공정을 수차례 적용하여 오염된 제염용액을 증류법에 재생한 후 재생된 PFC 제염용액의 오염시편의 제염효과에 미치는 영향을 조사하였다.

II. 실험재료 및 방법

가. 모의 금속시편

모든 모의 오염시편의 재질은 Type 304 stainless steel 이다. 동일한 크기(2 × 4 × 0.1 cm²)의 금속판 형 시편 3 종류를 제작하였다. 첫 번째 시편은 홈이 없고, 두 번째 시편은 0.5 cm 간격으로 0.01 cm의 홈이 직선형으로 있는 형태, 세 번째는 0.5 cm 간격으로 바둑판 형태로 0.01 cm의 홈이 있도록 하였다. 파이프 형 시편의 경우, 직경은 2 cm, 두께는 0.1 cm 이다. 시편길이는 각 1, 2, 4, 6 cm 로 하였다.

Crevice 형 시편은 두 종류이다. 첫 번째 시편은, 금속판형 시편과 동일한 크기의 시편 2개의 양면에 구멍을 낸 후 이를 나사를 사용하여 접촉시켜 실험에 사용하였다. 두 번째 시편은 직육면체의 모서리에 4 개의 나사를 넣어 실험에 사용하였다. 용접 형 시편의 경우, 원통형과 직육면체 금속시편 두개를 용접하여 실험에 사용하였다.

나. 시약

모의 오염물질로 순도 99.95 % 인 Aldrich 사의 Eu₂O₃ 분말을 사용하였고, 모의 오염물질에 함께 첨가된 형광물질로는 옥성 화학 주식회사의 PANAX RED를 사용하였다. 사용된 PFC 는 3M 사의 PF 5070(C₇F₁₆)이며 첨가제로는 음 이온성 계면활성제를 사용하였다. PFC와 물의 물리적 성질을 표 1에 수록하였다.

Table 1. Physical Property of PFC and Water.

	Water	PF 5070
Molecular Formula	H ₂ O	C ₇ F ₁₆
Molecular Weight	18	388
Boiling Point, °C	100	80
Dynamic Viscosity, 10 ⁻⁶ m ² /s	1.06	0.55
Surface Tension, dyne/cm	73	13
Latent Heat, kJ/kg	539	80
Specific Heat, kJ/kg.K	4.2	1.1
Density, g/cm ³	1.0	1.7

다. 실험 절차

시편의 무게를 측정 후 Eu₂O₃ 분말과 형광물질이 혼합된 메탈알코올 용액으로 시편을 오염시켰다. 음지에서 시편을 건조시킨 후 사진을 촬영하였다. 촬영 후 시편무게를 측정하고 시편을 초음파 제염조에 위치한 시편용기에 넣었다. 제염용액으로 PFC와 음이온계면활성제의 혼합물 2 L를 사용하였다. 초음파 발전 주파수는 28 KHz이며 출력은 300 W 이다. 제염조 내 시편용기는 정지 혹은 회전의 두 모드로 운전된다. 일정 시간 동안 초음파를 적용시키고 음지에서 건조시킨 후 시편의 무게를 측정하였다. 무게를 측정된 시편에 대한 사진을 다시 촬영하였다. 초음파 제염장치에 대한 개략 도형을 그림 1에 도시하였다. 수차례 사용한 PFC 제염용액은 종류장치 내에서 재생하였으며 재생 전 후의 탁도를 turbidity meter(모델명, DRT 15-CE, HF Scientific, Inc.)를 사용하여 측정하였다. PFC와 계면활성제에 대한 FT-IR spectrum 은 Bomem 사의 FR-IR spectrometer(모델명 MB-102)을 사용하여 얻었다.

III. 결과 및 고찰

가. 금속판 시편에 대한 초음파 제염성능

시간 경과에 따른 무게 변화를 측정함으로써 직사각형 형태의 금속판 시편에 존재하는 오염물의 세 종류 제염용액에 대한 초음파 제염공정의 성능을 비교

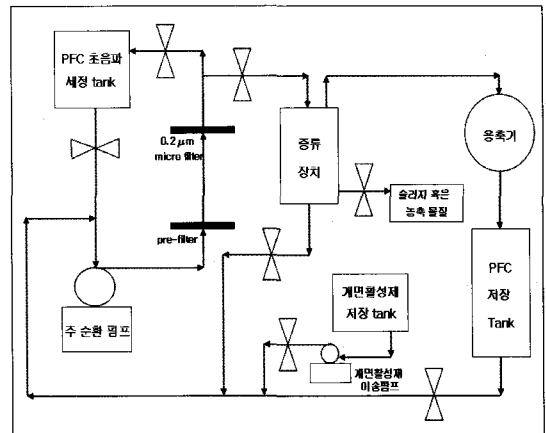


Figure 1. Schematic diagram of PFC ultrasonic decontamination system.

하였으며 그 결과를 그림 2에 도시하였다. 세 종류 모든 용액에 대해 반응 초기에 오염물이 급속히 제거되지만 시간이 경과될수록 제거 속도는 느려지기 시작한다. PFC와 surfactant를 혼합한 용액의 경우 초음파를 적용시키고 3분이 경과되면 오염물이 완전히 제거되었다. 물과 순수 PFC의 경우, 5분 동안 초음파를 적용시킨 후에도 오염물이 남아있다. 초음파를 5분간 적용시킨 후의 제염계수는 물, 순수 PFC 및 PFC + surfactant 용액의 순서로 매질이 변함에 따라 20, 50, 200 으로 증가하는데 이는 R. Kaiser 및 A. E. Desrosiers[2,3]의 연구 결과와 잘 일치하는 경향을 보여준다. 순수 PFC의 제염효율이 물에 비해 큰 이유는 (1) 각 분자의 표면장력과, (2) 시편 표면에 미량으로 존재하는 기름성분에 의한 것으로 설명이 가능하다. 물의 표면장력(73 dyne/cm)이 PFC의 표면장력(13 dyne/cm)에 비해 5배 이상 크다. 이는 물분자들 사이에 서로 작용하는 인력이 PFC분자 사이에서 서로 작용하는 인력에 비해 훨씬 크므로 오염물질에 대해 PFC 보다 덜 작용한다는 사실을 의미한다. 또한, 시편 무게를 정밀하게 측정된 결과 금속표면에는 미량의 기름성분이 존재하는 것으로 나타났다. 물이 기름 성분을 용해시키지 못하는 반면, 제염 중 PFC가 기름 성분을 용해시킴에 따라 시편표면에 잔존하는 산화물도 함께 제거되었음을 추측할 수 있다.

순수한 PFC 및 PFC + 계면활성제 혼합용액에 대한 FT-IR spectrum을 그림3에 도시하였다. 위쪽 spectrum(a)은 순수한 PFC에 대한 것이며 아래 것은 PFC + surfactant가 혼합된 용액의 spectrum이다. 순

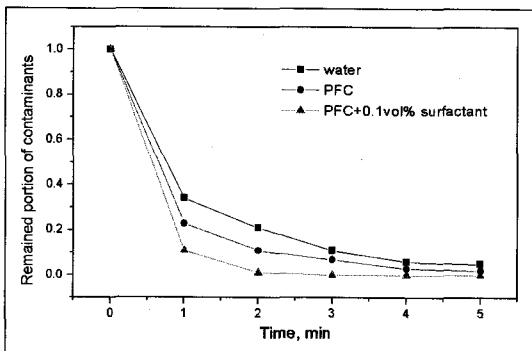


Figure 2. Remained portion of contaminants according to the application time for 3 kinds of decontamination solution.

수한 PFC 용액의 spectrum과는 다르게, wave number 3400 cm^{-1} 근처에서 카르복시기, wave number 1700 cm^{-1} 근처에서 카르보닐기, wave number 3000 cm^{-1} 근처에서 메틸렌기에 해당하는 피크가 나타난다. 용액 내의 금속산화물은 용액과 작용함에 의해 표면 전하를 가지며 형성된 양전하 혹은 음전하는 용액의 조건에 따라 변화된다[9]. 오염물인 Eu_2O_3 분말에 대한 zeta potential 측정 결과 제염조건에서 시료표면이 양전하를 띄고 있음을 확인하였는데, PFC와 계면활성제의 혼합용액 내에 존재하는 카르복실기 음이온은 정전기적 인력으로 양전하의 오염물과 작용함에 의해 PFC 만 사용할 때에 비해 제염효과가 높게 나타난 것으로 판단된다.

세 종류의 금속판 시편에 대한 제염 전후의 사진을 그림4에 나타내었다. 왼쪽 부분에 위치한 사진은 시편을 오염시켜 건조시킨 후 가시광선 영역에서 촬영한 사진이며 가운데 시편 사진은 동일 한 시편에 자외선을 조사한 상태에서 촬영한 사진이다. 또한, 오른쪽 부분의 세 사진은 제염공정을 적용시킨 후 촬영한 사진이다. 초음파 제염용액으로는 PFC와 surfactant를 혼합한 용액을 사용하였다. 각 단계에서 무게를 측정된 결과, 시편 내에 존재하는 0.1 mm의 흙의 존재 유무와 형태에 관계없이 완전히 제거되는 것을 확인할 수 있다. Hot cell 내부의 벽면이 Type 304 stainless steel로 구성되어 있고 대 부분 형태가 관 형태인 것을 감안한다면 느슨하게 붙어있는 오염물들은 초음파 혹은 고압분사와 같은 물리적인 충격에 의해 쉽게 제거될 것으로 기대된다. 특히, Hot

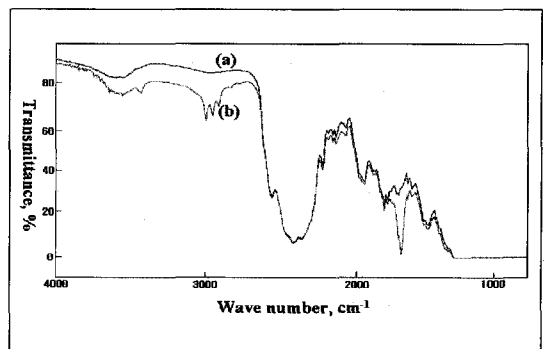


Figure 3. FT-IR spectra, (a) pure PFC and (b) PFC + 2 vol% surfactant.

cell 내부가 고준위 방사선 장이므로 이들 오염물이 완전히 제거된다는 것은 이 시설의 안전 관리 및 보수의 측면에서 매우 바람직함을 알 수 있다.

나. 파이프 형 시편 제염 및 PFC 재생횟수에 따른 초음파 제염 효과

시편 내부에 존재하는 오염물에 대한 초음파의 제염 성능을 살펴보기 위하여 파이프 형 시편을 제작하였다. 시편을 반응조에 넣고 PFC + surfactant 혼합용액을 가한 후 초음파를 5 분간 적용시켰으며 제염 전후의 시편사진을 그림 5에 나타내었다. 사진에 나타난 바와 같이 1, 2, 4 cm 길이의 시편 내부에 존재하

는 오염물은 초음파를 적용시킴에 의해 완전히 제거되었다. 그러나, 길이 6 cm 인 파이프 형 시편에는 제염 후 오염물이 잔존하고 있음을 확인하였는데 이는 시편을 회전시켜가며 초음파를 적용시킴에 의해 완전히 제거할 수 있었다.

초음파 제염공정을 반복 적용함에 따라 PFC + Surfactant 혼합용액은 Eu_2O_3 분말에 의해 오염되어 용액자체가 혼탁하게 될 뿐만 아니라 그 제염성능도 저하된다. PFC 용액 자체가 고가이므로 오염된 PFC 용액을 재생하여 반복 사용하는 방법이 강구되어야 한다. 재생방법은 크게 두 가지가 있는데 여과장치를 사용하여 용액내의 오염물질을 제거[10]하는 방법과

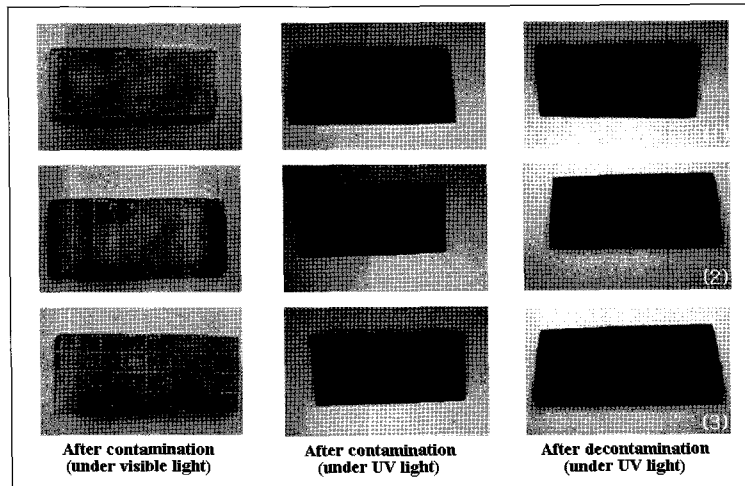


Figure 4. Photographs of surrogate specimens, (1) no scratch, (2) linear scratch and (3) check scratch.

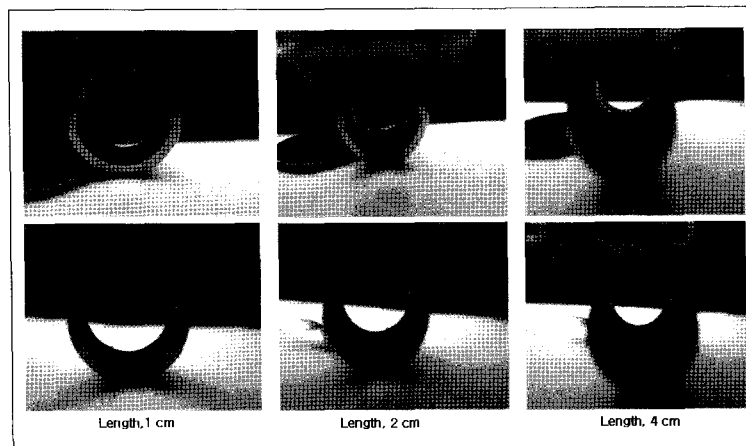


Figure 5. Photographs of surrogate pipe specimen, (up) before decontamination, (down) after decontamination.

오염된 용액을 증류시켜 오염물을 제거한 후 다시 사용하는 방법이 있다. 오염된 용액에 대해 증류 전과 증류 후의 탁도를 측정하였으며 그 결과를 그림 6에 도시하였다. 2 L PFC 용액을 80 °C 까지 상승시키는데 12분, 80 °C에서 완전히 증류시키는데 20분이 소요되었다. 회수된 PFC 용액의 부피가 1.96 ± 0.005 L 이었기 때문에 97.5 % 이상이 증류에 의해 재생됨을 확인하였다. 순수한 PFC 용액의 탁도는 0.48 ± 0.02 NTU 이었으며 증류 후 탁도는 증류 횟수가 늘어남에 따라 증가하였지만 1.00 ± 0.1 NTU 의 범위에 있다. 그림 6에 나타난 바와 같이 증류 전 탁도가 118 ± 10 NTU 이지만 증류에 의해 용액 내 오염물이 효과적으로 분리됨을 보여 준다.

증류 횟수에 따른 PFC 초음파제염 성능의 변화를 그림 7에 도시하였다. 흠이 없는 직사각형 금속판을 시편으로 사용하였다. 모든 회수된 PFC 용액에 대해 반응 초기에 급격히 오염물이 제거되며 초음파 적용 후 3분이 경과되면 오염물의 제거가 완료된다. 무게 측정으로부터 사용된 시편의 오염물은 모두 제거되며 본 실험 영역에서는 재생 횟수에 관계없이 제염 성능이 원래상태로 유지됨을 확인하였다.

파이프 형태의 시편을 사용하여 증류 횟수에 따른 PFC 초음파제염법의 성능 변화를 조사하였으며 그 결과를 그림 8에 도시하였다. 재생 PFC 용액을 사용한 초음파 제염공정의 성능은 모든 파이프 형태 시편

에 대해 원래 구입한 PFC 용액을 사용할 때와 그 차이가 없다. 직사각형 형태의 금속판 시편과 비교할 때, 금속판 시편은 초음파 적용 후 3분 내에 오염물 제거가 끝나는 반면 파이프 형 시편은 오염물 제거가 늦게 진행됨을 알 수 있다. 특히, 길이 6 cm 시편은 초음파를 적용하는 5분 동안 오염물이 계속 제거되는 것으로 나타났으며 초기 오염물의 98.5 % 가 제거되었다.

다. 틈새 및 용접형 시편에 대한 PFC 초음파 제염

Hot cell 내부에 존재하는 금속 중, 용접 형 시편과 두 종류의 틈새 형 시편을 모사하여 제작하였다. 이들을 용기에 넣은 후 초음파 제염공정을 5분간 적용하였으며 제염 전 후의 사진을 그림 9에 나타

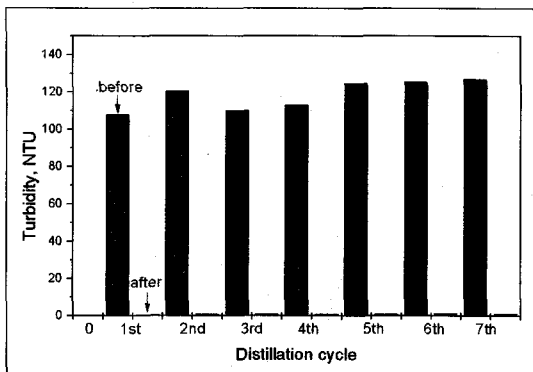


Figure 6. Variation of turbidity of PFC solution according to the distillation cycle.

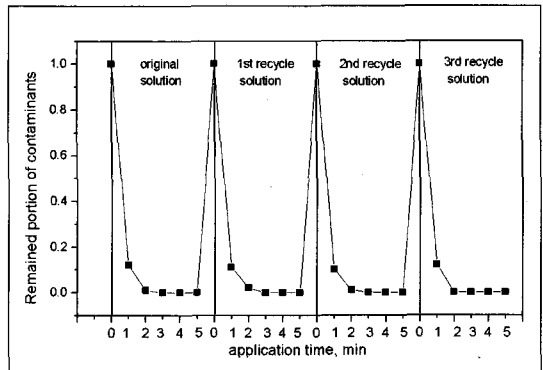


Figure 7. Remained portion of contaminants according to the application time under various distillation cycle of PFC solution(plate specimen).

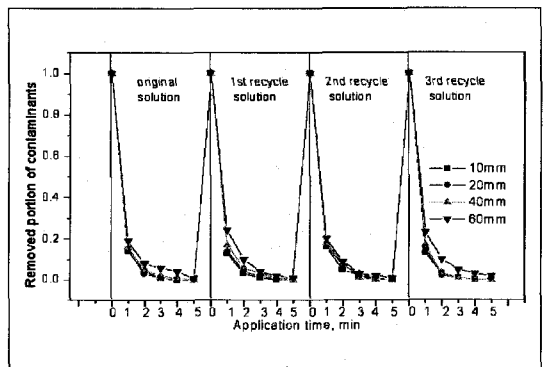


Figure 8. Remained portion of contaminants according to the application time under various distillation cycle of PFC solution(pipe specimen).

내었다.

그림 9의 상단 사진은 미세한 많은 흠과 나사의 틈새가 존재하는 시편에 관한 것으로 (a)는 제염 전, (b)는 제염 후를 나타낸다. 미세 흠에 존재하는 오염물이 깨끗이 제거된 반면에 나사에 오염된 물질이 제염 후에도 일부 존재함을 보여준다. 초음파 적용방향을 변경시킴에 의해 남아있는 오염물은 완전히 제거되었다. 그림9의 중간 부분은 용접된 부분에 대한 제염 전(a), 후 (b) 사진을 보여준다. 상단 시편과는 다르게 5분 동안 초음파 제염공정을 적용시킴에 의해 오염물이 완전히 제거되는 것으로 나타났다. 그림 9의 아래 부분은 crevice 시편에 관한 초음파 공정의 제염효과를 보여주며 무게 측정 결과 95% 이상의 오염물이 제거된 것으로 나타났다. 나사를 사용하여 두 판형 시편사이의 거리를 1mm 로 유지하였음에도 불구하고 내부 오염물은 깨끗이 제거되었다. 시편 외부에 오염물이 일부 남아있었으나 시편이 열린 상태로 초음파를 적용시킴에 의해 이들을 완전히 제거할 수 있었다.

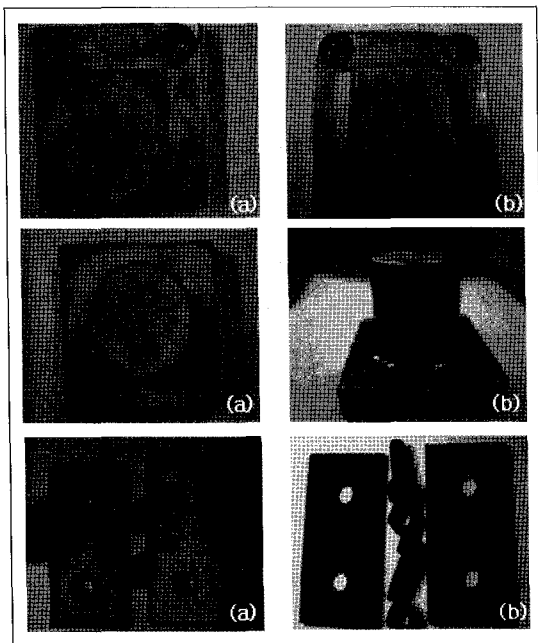


Figure 9. 3 types of surrogate specimens, application time 5 minutes, PFC + surfactant, (a) before decontamination and (b) after decontamination, respectively.

IV. 결론

고준위 방사성시설은 가동 년 수가 늘어남에 따라 시설내부의 오염도는 높아지며 장치와 설비는 점차 그 기능이 떨어지게 된다. 기능이 다한 이들을 폐기 처분하여야 하는데 다량의 고준위 방사성폐기물이 발생한다면 방사능을 제거하여 중 저준위 방사성 폐기물화 함에 의해 그 부피를 줄여야 한다. 고준위 시설물을 제염하는 방법 중에서 PFC 용액을 사용하는 방법은 효과적인 뿐만 아니라, 용액자체가 안정, 안전하고 용이하게 재사용할 수 있기 때문에 최근에 그 중요성이 높아지고 있다. 모사한 시편에 접촉된 오염물을 PFC 초음파 제염공정으로 효과적으로 제거할 수 있었다, 적용한 PFC 용액에 대한 FT-IR spectrum 및 오염물에 대한 표면전하 측정으로부터, 용액 내 존재하는 음 이온성 계면활성제가 Eu_2O_3 와 같은 산화물로 이루어진 오염물의 제거 효율을 높이는 것으로 나타났다. 제염 후 오염물 잔존여부가 적용한 제염공정의 성공여부를 결정하는 주요 인자인 것을 감안할 때 본 PFC 초음파 방법은 고준위 방사성물질에 적절한 제염공정임을 확인할 수 있었다. 또한 종류에 의해 용액을 재생함으로써 PFC 제염공정의 경제성을 입증하였다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부의 원자력사업의 일환으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다. 실험을 도와준 박정하 학생에게도 고마움의 뜻을 전합니다.

참고문헌

- [1]오원진 등, "고준위폐기물처리전환기술개발-고방사능건식제염기술개발", KAERI/RR-2131/2000 (2001).
- [2]R. Kaiser and O. K. Harling, " Enhanced Removal of Radioactive Particles by Fluorocarbon Surfactant Solutions", Phase 1 Final Report , Report No. NUREG/CR-

608(1993).

- [3] A. E. Desrosiers and R. Kaiser, " Separation and Extraction of Plutonium in Mixed Wastes ", DE-AC26-01NT41308, Bartlett Services Inc. Plymouth, USA(2002).
- [4] H. Schmidt, J. I. Baumbach and D. Klockow " Detection of Perfluorocarbons Using Ion Mobility Spectrometry ", *Analytica Chimica Acta*, 484(2003).
- [5] C. C. Allgood, " Fluorinated Gases for Semiconductor Manufacture : Process Advances in Chemical deposition Chamber Cleaning ", *J. of Fluorine Chemistry*. 122(2003).
- [6] J. G. Weers and R. A. Arlauskas, " Particle Size Analysis of Perfluorocarbon Emulsions in a Complex Whole Blood Matrix by Sedimentation Field-flow Fractionation ", *Colloid and Surfaces B: Biointerfaces* 33(2004).
- [7] *Physical Principles of Ultrasonic Technology*, Vol. 1., Edited by L. D. Rozenberg, Translated from Russian by J. S. Wood, Plenum Press, New York(1973).
- [8] *Particles on Surfaces: Detection, Adhesion and Removal*, Vol. 1, 2 and 3, K. L. Mittal, Plenum Press, New York(1973).
- [9] *Zeta Potential in Colloid Science- Principles and Applications*, Robert J. Hunter, Academic Press, Australia(1981).
- [10] G. N. Kim, S. Y. Lee, H. J. Won, C. H. Jung, W. Z. Oh and J. H. Park, " Membrane Characteristics for Removing Particulate in PFC Wastes ", *J. Korean Radioactive Waste Society*, Vol. 3, No. 2(2005).