

초임계 이산화탄소를 이용한 방사성 오염물의 청정제염기술

박 광 현 경희대학교 원자력공학과 교수 | e-mail : kpark@khu.ac.kr
 김 학 원 경희대학교 응용화학과 교수 | e-mail : hwkim@khu.ac.kr

초임계 이산화탄소는 환경친화적 유체로서 많은 장점을 갖고 있고, 기화시켜 재사용할 경우 2차 폐기물의 발생이 없는 우수한 용매이다. 이 글에서는 초임계 이산화탄소를 이용하여 방사성 오염물을 제염(除染, decontamination)하는 기술을 소개하고자 한다.

초임계 이산화탄소는 무해하며, 높은 용해력, 높은 확산계수 그리고 낮은 표면장력과 같은 장점을 가진 매우 유용한 유체이다. 또한 쉽게 회수되어 사용할 수 있기 때문에 2차 폐기물을 원천적으로 발생시키지 않는 친환경적 공정이 가능하다. 이 글에서는 초임계 이산화탄소를 이용하여 방사성 오염물을 제거하는 두 가지 기술을 소개하려 한다. 금속 킬레이트를 이용한 제염법은 초임계 이산화탄소에 용해가능한 킬레이트제로 오염물질인 중금속을 추출/제염하는 방법이고, 극성용매-이산화탄소의 마이크로에멀션을 이용한 제염법은 마이크로에멀션 속의 극성용매로 오염물질을 추출/제염하는 방법이다. 처리후 이산화탄소는 기화시켜 재사용하면 환경친화적인 공정을 만들 수 있다.

환경친화적 방사성물질 제염 기술의 필요성

2011년 일본 대지진으로 발생한 후쿠시마 원자력발전소의 방사성물질 유출사고로 인해, 그 어느 때보다 원자력발전소에서 발생하는 사용후핵연료 및 방사성폐기물에 대한 일반의 관심이 증가되고 있는 실정이다. 방사성 오염물의 제염은 일반적으로 원자력시설물 내 장치와 부품 및 구조물의 내부와 외부표면에 오염되어 있는 방사성 물질을 제거하는 것으로서 그 대상물들은 국내에선 대부분 원자력 발전소에서 운전 중에 발생하는 의류, 공구 그

리고 오염된 부품 및 장비들과 오염된 방사능 시설물, 그리고 핵물질 폐기물 등이 된다. 일본의 경우 후쿠시마 인근의 오염된 토양도 또한 중요한 제염대상이 되고 있다. 미래에는 원자력 시설물들의 노후화로 인하여 이들 시설물의 폐기 또는 해체에 대한 수요가 증가할 것으로 예상되는데, 노후화된 원자력 관련 시설의 유지 보수와 수명 연장 또는 폐기와 해체로 발생하게 될 방사성 오염물질의 제염에 대한 폭 넓은 기술이 필요하다.

현재 제염분야에서 사용되고 있는 방법은 산과 알칼리 용액에 의한 표면용해 등의 화학적 제염과 고압의 물이나 증기의 분사에 의한 표면세척 등의 물리적 제염이 있다. 그러나 이러한 제염 기술들은 제염시 2차 폐기물을 다량으로 발생시키는 문제점을 가지고 있다. 미래에는 2차 폐기물 발생을 근본적으로 억제하는 혁신적이고 새로운 제염기술이 요구될 것으로 예측된다. 특히 발생되는 방사성 폐기물의 감량에 대한 요구가 더욱 증대하고, 방사성 폐기물 방출량의 총량규제에 대한 관심이 높아져 2차 폐기물의 감량에 많은 관심이 모여지고 있다.

이 글에서는 미래의 환경친화적인 건식제염기술로서 성장할 수 있는, 친환경용매로 각광받는 초임계 이산화탄소를 이용한 청정제염기술(green decontamination technology)에 대하여 본 연구진이 수행한 연구를 바탕으로 간략하게 기술하고자 한다.

초임계 이산화탄소의 개요

초임계 유체(supercritical fluids)란 임계온도 및 임계압력 이상에서 존재하는 유체로 정의되며, 액체 물질을 밀폐된 용기에 넣고 가열하여 온도와 압력이 증가하면 기체-액체의 계면의 경계가 사라지게 되는 상태이다. 초임계 유체는 높은 용해력, 빠른 물질 이동, 낮은 점도, 높은 확산계수 그리고 낮은 표면장력 등과 같은 장점을 가지고 있다. 이산화탄소는 상온, 상압에서 무색, 무취의 기체로 환경적으로 무해하며 생물학적 물질과도 잘 어울리는 물질로서 73.8기압, 304.1K(31.1°C)의 임계점을 갖는데, 다른 물질에 비해 비교적 초임계상태를 얻기 쉽고, 초임계 상태에서 기체의 특성인 높은 침투성 및 확산성과 액체의 특성인 높은 용해성을 동시에 가지고 있어, 환경 친화적인 염색과 세탁공정, 커피에서 카페인 추출, 참기름 추출 같은 식품산업, 웨이퍼 건식세정과 같은 반도체산업, 중금속이온 추출 기술과 같은 환경 분야 등 다양한 분야에서 직접적으로 적용되고 있다. 초임계 이산화탄소의 큰 장점은 친환경성 공정을 가능하게 한다는 점에 있다. 기존에 사용되는 일반 액체성 유, 무기 용매 공정은 반응(혹은 추출) 후 생성되는 폐용매의 처리에 문제가 발생하지만, 초임계 이산화탄소 용매는 반응 혹은 추출 후 압력만 낮추어주면 기체상태가 되어 생성물이나 추출물이 쉽게 분리되고, 이산화탄소는 회수되어 2차 폐기물이 생성되지 않아 친환경적 공정이 가능하다. 이산화탄소는 경제적 측면에서 기존의 액체 유기용매보다 가격이 저렴하고(22 원/kg, 순도 99.9%), 처리하는 방식에 있어서 별 다른 조치가 필요없기 때문에 추가 비용이 들어가지 않는 장점도 가지고 있다.

초임계 이산화탄소를 이용한 청정 제염기술

초임계 이산화탄소를 이용한 건식 제염 기술은 초임계 유체 세척(Supercritical Fluid Cleaning)기술을 방사성 폐기물의 제염(decontamination)에 적용한 것으로서 방사성

폐기물 처리시 기존 공정에서 발생하는 2차 폐기물을 근본적으로 발생시키지 않는 중요한 기술적 특성을 갖고 있다. 그러나 비극성 물질인 이산화탄소는 극성 및 이온성 특히, 이온성 금속폐기물의 추출시 한계를 보이는 단점이 있다. 따라서 이를 극복하고 제염효율을 향상시키기 위한 이산화탄소용 첨가제(계면활성제)가 필요하다. 현재 이러한 이산화탄소용 계면활성제는 금속이온을 이산화탄소로 직접 추출하게 하는 킬레이트 리간드(chelating ligand)형 계면활성제와 극성용액과 이산화탄소의 에멀션을 만들어 추출할 수 있게 하는 마이크로에멀션(microemulsion)형 계면활성제로 나눌 수 있다.

금속 킬레이트를 이용한 제염

금속 킬레이트 리간드(metal chelating ligand)는 수용액 내에서 금속이온과 착물(complex)을 형성하여 금속이온을 유기용매로 추출할 수 있게 하는 물질이다. 초임계 이산화탄소에 사용되는 킬레이트 리간드는 우선 초임계 이산화탄소에 잘 용해되어야 하고, 아울러, 금속이온 착물을 형성해도 이산화탄소에 잘 용해되어야 한다. 그림 1에서 표현된 바와 같이 물에서 사는 게(킬레이트)가 먹이(금속)를 물고 물(기존 유기용매)으로 이동하기는 쉽지만, 초임계 이산화탄소 영역인 하늘을 날기는 어렵다. 따라서, 이산화탄소 용매에 사용될 수 있는 킬레이트 리간드형 계면활성제는 금속이온과 금속착물(metal complex)을 잘 형성할 수 있는 금속결합 리간드(metal binding ligand)영역과 이산화탄소에 용해될 수 있는 이산화탄소 친화성(CO₂-philic)영역(그림 1에서 날개)을 동시에 갖고 있어야 한다. 기존 킬레이트 리간드의 구조적 특성을 근간으로 하여, 친이산화탄소성 신 계면활성제를 합성하였고 이를 그림 2에 나타내었다. 이산화탄소 분자와 chelating ligand 간의 분자결합모형 계산을 근거로 보면, F, Si, P 등이 이산화탄소 내 용해도를 증진시키는 주요 작용기로 나타난다. 위의 작용기 외에 carbonyl group과 ether group이 친이산화탄소성 작용기의 역할을 할 수 있다.

우라늄을 용매추출할 때 리간드로 사용되는 TBP

(tributyl phosphate)는 초임계 이산화탄소에 잘 용해되고, TBP-질산의 착물도 초임계 이산화탄소에 잘 용해된다. 일본 나고야대학의 Enokida는 TBP-질산의 착물을 사용하여 직접 사용후 핵연료를 재처리하는 기술을 제안하였고, 미츠비시 기업 주도로 공정을 개발하여 Super-Direx라는 이산화탄소 기반 재처리 공법을 개발하였다. 우라늄뿐만 아니라 다른 액티나이드 계열의 금속 이온의 추출에 초임계 이산화탄소 이용기술이 적용되고 있고, 그의 Cs, Sr 등의 핵분열 생성물의 추출에도 적용되기도 하였다. Idaho National Lab에서는 Pu과 Am을 초임계 이산화탄소를 이용하여 토양에서 처리하는 실험을 수행하였는데, Am은 최대 95%, Pu은 83%까지 제거가 가능하였다. 최근에는 우라늄 핵연료 제조중에 발생하는 폐기물에 함유된 소량의 우라늄을 회수하는데 TBP-질산 착물을 초임계 이산화탄소에 녹여 추출하는 공정이 개발되어 효율이 높은 환경친화적 공법으로서 환영을 받고 있다. 그리고 개발된 계면활성제(그림 2)와 Cyanex-272를 섞은 제염제(카테일)를 초임계 이산화탄소에 넣어 중금속(Cd, Pb, Co, Zn, Sr)에 오염된 토양에서 중금속을 제염하였는데, 90% 이상의 중금속을 매우 효과적으로 제거할 수 있었다.

마이크로에멀션을 이용한 제염

청정용매인 이산화탄소는 비극성이므로 극성용매(물)와 이산화탄소의 마이크로에멀션을 형성시켜 금속이온을 이산화탄소상의 에멀션으로 추출시키는 방법이 가능하다. 그 원리를 그림 3에 나타내었다. 극성용매(물, 약산 또는 강산)와 초임계 이산화탄소가 계면활성제에 의해 마이크로에멀션을 형성하고, 이를 오염대상물질의 제염에 적용하면, 극성 오염물질은 극성용매에 용해되고, 비극성 오염물질은 이산화탄소에 용해된다. 세정된 오염대상물

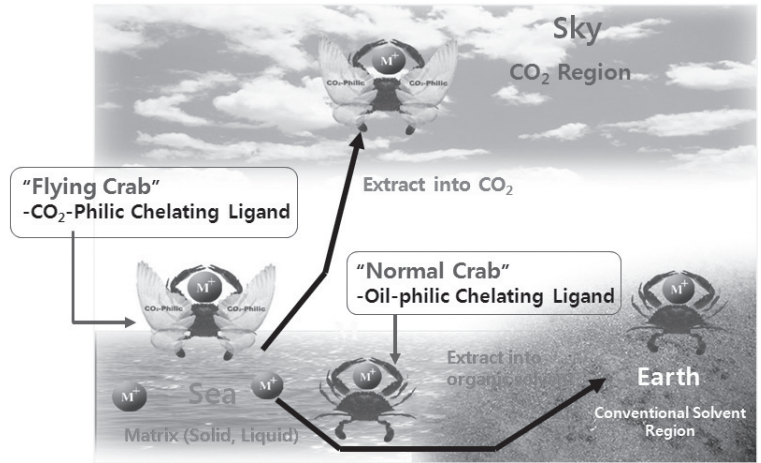


그림 1 킬레이트 리간드를 이용한 금속 추출법의 원리

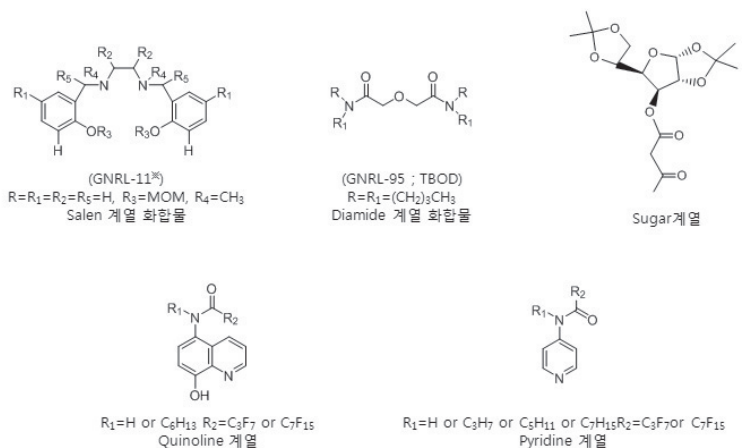


그림 2 초임계 이산화탄소에 용해되는 금속 추출용 킬레이트 리간드

을 제거한 후 남은 마이크로에멀션 용액을 감압시켜 이산화탄소를 기화시키면, 계면활성제와 함께 순수 오염물만 남게된다. 여기서 계면활성제와 이산화탄소를 회수하여 재사용하면 환경친화적인 공정을 이룰 수 있다. 효과적인 극성용매-이산화탄소 마이크로에멀션 형성을 위해서는, 이산화탄소와 극성용매 사이의 계면을 활성화시키는 계면활성제의 개발이 필요한데, 이 물질은 이산화탄소상에 잘 용해될 수 있는 이산화탄소친화성(CO₂-philic)영역과 동시에 물에 대한 친화력이 있는 친수성(hydrophilic)영역을 갖고 있어야 한다. 또한 마이크로에멀션을 형성시키기 위해서는 기계적인 혼합작용이 있어야 한다. 본 연구에서

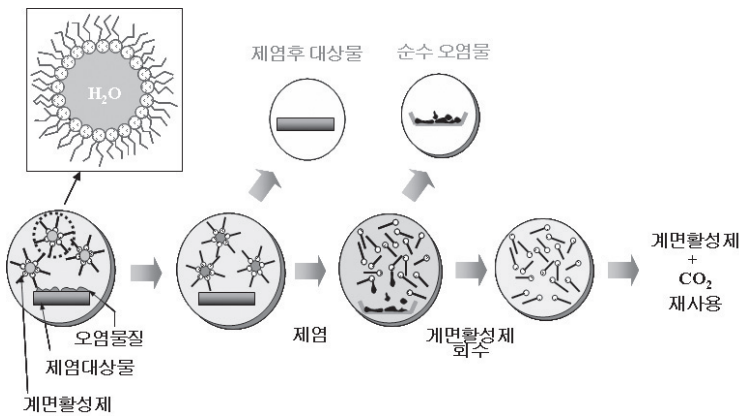


그림 3 마이크로에멀션을 이용한 제염 및 회수 원리



그림 4 질산-이산화탄소 마이크로에멀션으로 수행한 구리피막제거 실험 전후의 시편모습과 방사능 오염부품 제염실험 전후의 시편모습

는 초음파 혼을 마이크로에멀션을 형성시키는 데 이용하였다.

마이크로에멀션을 이용한 제염법의 장점은 극성용매로 산을 이용할 수 있다는 것이다. 일반적으로 산-이산화탄소 마이크로에멀션에서 산은 부피비율로 1% 이하로 함유되지만, 마이크로에멀션 특유의 높은 표면반응면적에 의해 대상물질과 빠른 반응을 이룰 수 있다. 그림 4에 구리피막 시편을 질산함유 마이크로에멀션에 넣고 반응시킨 실험 전후의 시편모습 변화를 나타내었다. 구리피막이 완전히 마이크로에멀션에 의해 제거되었고, 표면이 질산에 의해 부식된 것을 확인할 수 있다. 또한 질산-이산화탄소 마이크로에멀션을 방사성 오염부품의 제염에 적용한 경우(그림 4), 표면이 마이크로에멀션 내 질산에 의해 부식되어 용해된 것을 볼 수 있다. Ge-계측기로 분석한 결

과 표면에 존재하는 방사성 오염물, Co-60이 95% 이상 제거된 것을 알 수 있었다. 이 마이크로에멀션이 감압될 경우 대략 99%의 부피를 차지하는 이산화탄소는 회수되어 재사용되고, 1% 이하의 오염된 질산과 계면활성제가 폐기물로 남게 되어 2차 폐기물 발생이 근본적으로 없는 환경친화적인 제염을 이룰 수 있다.

청정 제염기술의 전망

초임계 이산화탄소는 높은 용해력, 빠른 물질 이동, 낮은 점도, 높은 확산계수 그리고 낮은 표면장력으로 인한 미세공으로의 빠른 침투성 등과 같은 장점을 가진 환경적으로 무해한 유용한 유체이다. 또한 반응 혹은 추출 후 압력만 풀어주면 기체상태가 되어 생성물이나 추출물만 남고, 이산화탄소는 다시 회수되어 사용할 수 있어 2차 폐기물을 원천적으로 생성하지 않는 친환경적 공정을 만들 수 있는 유체이다. 이런 특성을 이용하여 식품 및 제약산업에서 카페인추출, 참기름추출 등 중요 물질의 추출에 적용되고 있고, 세정분야에서는 토양에서 잔존 농약의 제거, 복잡한 구조의 부품세정에 적용되고, 또한 액체 이산화탄소는 드라이클리닝 세탁에 현재 사용되고 있다. 원자력분야에서는 초임계 이산화탄소 매질에 TBP-질산 착물을 이용한 액티나이드 추출법이 핵연료 제조공정의 폐기물처리에 이미 적용되어 사용되고 있다. 아울러 이 기술은 미래 사용후핵연료 재처리에 사용될 가능성도 있다. 이산화탄소-극성용매의 마이크로에멀션의 산업적인 응용가능성도 높다. 극성용매로 산 또는 알칼리 용액이 사용될 경우 부품의 표면세정 및 처리가 가능하고, 기존 방법에 비해 폐기물 발생이 거의 없는 공정을 만들 수 있다. 환경친화적 기술이 더욱 요구되는 미래에 초임계 이산화탄소를 이용한 제염기술이 더욱 필요해질 것으로 예상된다.