

초임계 CO₂를 이용한 오염 기름 제거

박승현, 류정동, 박광현

경희대학교

요 약

원자력 발전소의 운영개선에 2차 방사성폐기물을 줄여야 하는 것은 중요한 과제이다. 기존 세탁법은 2차 방사성폐기물을 상당히 많이 배출는데, 개선방안으로 초임계 유체(CO₂)를 이용한 제염 가능성을 알아보았다. 본 연구에서 순광유, 그리고 산업용으로 쓰이는 기어유와 그리스의 초임계 CO₂ 내에서의 용해도와, 제거율을 구하였다. 용해도 측정 실험에서는 초임계 상태에서 압력에 따라 용해도가 급격히 증가하였으며 반응시간 또한 매우 빨라 확산성이 매우 우수하였다. 실제 적용을 위해 소량의 첨가용매를 사용한다면 더욱 큰 성과가 기대된다.

1. 서론

원자력발전소 1차계통과 격납용기 내부에서 사용되는 주요 부품들은 운전중에 발생한 방사성 물질들의 침투와 흡착에 의해 오염된다. 주요 제염 대상물은 오염된 부품, 장비 및 공구, 방호복, 방호모자, 작업화 등이다. 현재의 제염법은 세탁 또는 용매로 표면을 녹이거나, 미립입자에 의한 피막제거 등의 방법을 사용하는데, 제염에 많은 2차 방사성 폐기물을 발생시키는 문제점이 있다. 따라서, 2차 폐기물의 발생을 근원적으로 줄이는 제염방안이 절실히 요구되고 있다. 특히 구조가 복잡하고, 경제적 가치가 큰 장비나 부품이 오염된 채 고장난 경우, 제염의 어려움에 의해 외부에서 수리하지 못하고 발전소에 방치될 수밖에 없는 실정으므로, 간단하면서 2차 폐기물을 줄이는 제염 방법의 개선은 원자력발전소의 운영에 매우 큰 도움이 될 수 있다. 아울러, 세탁폐수를 비롯한 원자력발전소의 폐수 방류량 감소는 현재 원전 운영 개선에 필요한 중요한 품목중의 하나이다.

초임계 유체는 CO₂의 경우 표면장력이 거의 존재하지 않아 침투력이 뛰어나고, 압력에 따라 용해도가 급속히 변화하는 특징이 있다.(1) 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 CO₂는 회수하여 다시 사용하므로, 2차 폐기물 발생을 원천적으로 제거하는 혁신적인 제염 방법이 된다.

본 연구는 원자력발전소에서 발생된 오염물질의 초임계 CO₂를 사용한 제염방법에 대한 타당성을 알아보는 연구로서, 우선 본 논문에선 제염대상물을 부품 및 의류에 묻어있는 제거해야할

오염된 윤활류로 한정하여, 초임계 CO₂에 의한 주요 윤활류의 제거 가능성을 알아보았다.

2. 제염 대상물 및 시험시편

현재 국내 원자력발전소의 방사성 제염 폐수 발생량은 하루에 발전소당 2 ~5 톤이 되고, 특히, 계획예방 정기 정비기간(OH)에는 정상운전시의 10배이상의 폐수가 발생한다. 주요 제염 대상 품목으로는 의류 (방호복, 모자), 플라스틱 및 고무류 (방호마스크, 작업화, 시료병) 장비 및 부품 (pump seal, 밸브, 배관프랜지, 볼트, 너트, 등등), 그리고 공구류 등이다. 이런 제염 대상물 들은 대부분 오염된 기름이 묻어있어, 기름의 제거가 요구되고 있다. 본 연구에선 발전소 및 일반 산업현장에서 주로 사용되는 윤활류를 대상으로 초임계 CO₂에 의한 세척 가능성을 알아보았다.

본 실험에서 3종류의 윤활류를 사용하였는데 순광유(P-20)는 윤활류의 기본류로 여기에 다른 여러 가지 첨가물을 첨가하여 산업용 기름이 제작된다. 기어유(KSM2127, SEA 75W/85W)는 산업 기계의 기어부분에 쓰이는 기름으로 주로 자동차내 변속기 기어 등에 사용되는 기름이다. 마지막으로 그리스((KSM2130-2호)는 산업기계나 건설 중장비에 사용되며, 발전소 내에서 대형기계의 베어링에 윤활류로 사용된다. 각 세 가지 기름의 주요 특징을 아래의 표 1에 나타내었다.(2)

종류	주요 특성
순광유 (純礦油)	비중:0.8550, 인화점:212℃, 유동점:-15.0℃, 점도: cSt(mm ² /s) 100℃; 4.164
기어유 (gear油)	동점도 150Pa·s에 달하는 최고 온도(℃) : -26 동점도 cSt (100℃) : 7.0
그리스유 (grease油)	혼화주도:265~295, 적점:185℃이상, 증발량(99℃):1.5%이하, 이유도(100℃, 24시간):5%이하, 혼화안정도375이하, 산화안정도(99℃, 100시간):0.049MPa, 수세 내수도(38℃, 1시간):10%이하

표 1. 본 실험에 사용된 세 윤활류의 주요특성.

사용한 시편은 공구 및 부품을 모사하기 위하여 알루미늄판을 사용하였다.(그림 1) 첫 번째 실험에서는 시편의 표면 거칠기를 변화시켜 제거율에 미치는 영향을 알아보았다. 시편의 거칠기는 샌드페이퍼 80, 180, 360을 사용하여 조절하였고, 거칠기를 주지 않은 매끈한 시편도 사용하였다. 두 번째 실험에 사용된 시편은 용해도를 산출하기 위해 알루미늄 용기에 기름을 1g정도 담아 용해도를 측정하였다.



그림 1. 본 실험에서 사용된 알루미늄 시편.

3. 장비 및 실험

실험에 사용한 장치의 개략도는 그림 2에 나타나 있다. CO₂는 두가지 가압장치로 들어가게 설계하였는데, CO₂를 급격하게 가압 할 수 있는 부스터와 정밀한 가압과 유량조절이 가능한 미터링 펌프이다. 미터링펌프를 통과하기전의 냉각기는 CO₂는 냉각기를 통과하여 액체로 된다. 반응용기는 내부공간이 0.5리터의 크기로서, 세탁기의 형태처럼 속에서 회전통이 직접 돌거나(제거율 실험), 회전통을 제거하고 회전날개를 부착하여 유동성을 갖게 할 수도 있다.(용해도 측정). 아래의 그림 3과 그림 4는 두 가지 실험에서 사용된 장치의 내부이다. 반응용기내의 CO₂는 BPR(Back Pressure Regulator)에 의해 압력을 일정하게 유지한다. 윤활유의 제거율 및 용해도는 기름의 시편에 묻어있는 실험전과 실험후의 무게변화를 측정하여 구하였다.

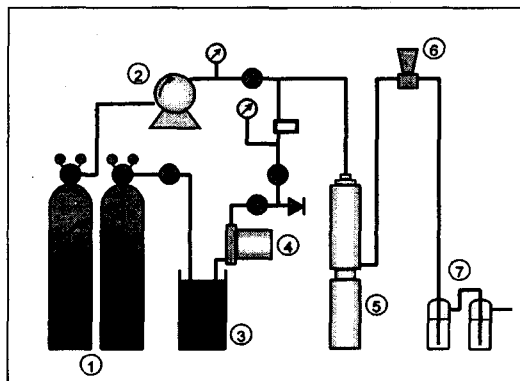


그림 2. 실험장치의 개략도

- ① CO₂ 공급용기 ② Gas Booster ③ 냉각기
- ④ Metering Pump ⑤ 반응용기 ⑥ Back Pressure Regulator
- ⑦ 포집장치

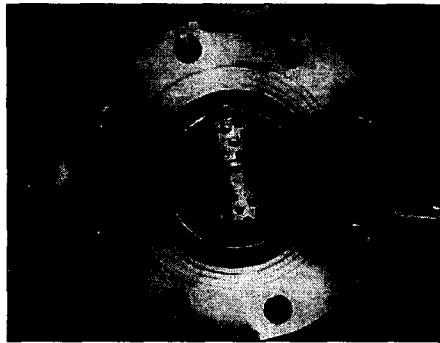


그림 3. 제거율 실험에 사용된 반응용기.



그림 4. 용해도 측정에 사용된 반응용기.

4. 실험결과 및 논의

제거율 실험에서는 미터링 펌프를 이용하여 분당 4ml의 CO₂ 액체를 반응용기 속으로 흘리며, 초입계 조건에서 30분 동안 기름을 제거하였는데, 순광유와 기어유의 경우에는 전량(약 0.3g) 제거되었고, 그리스에 대하여 알루미늄 시편에 4가지 거칠기를 주어 실험하였다. 30분동안 온도는 45°C, 압력을 80bar, 100bar, 127bar, 160bar로 변화시키며 제거되는 오일의 양을 측정하였다. 아울러, 회전통의 회전에 따른 제거율의 차이를 비교하려고 회전을 시킨 것과 하지 않은 것에 대하여 비교하였다. 아래 그림 5는 실험에서 산출한 제거율을 보여주고 있다. 실험에서 회전통을 돌린 것에 대한 제거율이 월등히 높음을 알 수 있고, 시편의 거칠기에 대하여 제거율에 민감한 변화율은 보이지 않지만, 회전통을 돌리지 않을 경우, 고압에서 제거율에 차이가 나고 있음을 알 수 있다. 따라서 오염물 제거에 효율을 높이기 위하여 반응을 도와주는 순환장치가 효과적임을 알 수 있다.

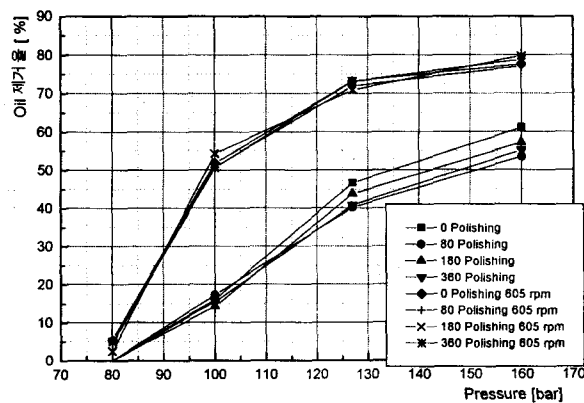


그림 5 시편의 회전수와 거칠기에 따른 그리스의 제거율
용해도측정 실험에선, 약 1g 정도의 기름을 용기에 담아 측정하였으며 회전날개를 분당 400회

로 들렸다. 반복실험을 통해 약 10분정도면 평형상태에 도달하는 것으로 확인하였다. 45°C에 압력의 변화에 따른 용해도를 그림-6에 나타내었다. 순광유와 기어유의 경우, 압력이 증가함에 따라 기름의 용해도가 급속히 증가함을 알 수 있다. 용해도와 밀도는 서로 상관관계가 있으나, 결코 비례관계가 아님을 보여준다. 그리스의 경우, 용해도는 상대적으로 낮은 것으로 나타나 있다. 그리스는 다량의 첨가물질을 함유하고 있어, CO₂에 의한 제거에 한계가 있음을 알 수 있다. 표 2에 ICP emission test에서 구한 그리스에 함유되어 있는 원소의 양을 나타내었다. 그리스는 보통의 물세탁으로도 깨끗이 제거되지 않는 기름이지만, 초임계 CO₂에선 무게비율로 거의 80%이상 제거됨을 알 수 있다. CO₂와 더불어 다른 용매를 소량 첨가한다면 그 효과가 매우 클것으로 생각된다. 본 실험결과로부터 45°C 160기압조건에서 100리터 정도의 초임계 세탁기로 제거할 수 있는 순광유 및 기어유의 양은 1회에 180g정도가 되는 많은 양이다. 이는 기존 물세탁보다 매우 효율적으로 오염된 기름을 제거할 수 있다는 것을 보여준다. 따라서 산업화에 충분한 이용가치가 있을 것으로 예상된다.

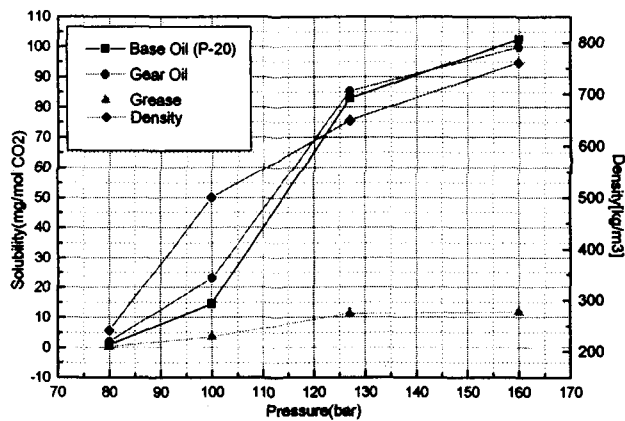


그림 6. 각 기름의 압력변화에 따른 용해도 변화와 압력에 따른 CO₂ 밀도의 변화.

시료명	분석 시험 항목 (단위 : wt.% order)									
	Fe	Si	Mg	Li	Sb	P	B	Na	Ca	Al
순광유 (P-20)	.	10 ⁻⁴ 이하	10 ⁻⁴ 이하
기어유 (KSM2127, SEA 75W/85W)	.	10 ⁻⁴ 이하	10 ⁻⁴ 이하	.	.	10 ⁻²	10 ⁻²	.	.	.
구름배어링용 그리스 (KSM2130-2호)	10 ⁻⁴	10 ⁻⁴	10 ⁻⁴	10 ^{-1~0}	10 ⁻³	.	10 ⁻²	10 ⁻³	10 ⁻²	10 ⁻³

표 2. 사용한 흡착기름의 성분분석.

5 결론

원자력 발전소의 2차 폐기물 발생을 원천적으로 제거하는 방안으로, 초임계 CO₂를 이용하는 제염방안을 연구하였다. 그 첫 단계로 오염된 기름의 제염 가능성에 대하여 알아보았다. 3종류의 윤활류와 순광유, 기어유, 그리스가 사용되었다.

- 45°C의 초임계 조건에서 CO₂와 윤활류의 반응은 매우 빨랐으며 0.5리터의 용기에서 10분 이내에 평형에 도달하였다. 30분간 45°C, 160bar, 4ml액체CO₂/min 조건에서 시편을 회전시켰을 때에는 표면 거칠기의 영향을 안받는다. 순광유와 기어유는 전량 제거되었고, 그리스는 80% 제거되었다.

- 45°C에서 압력에 따른 순광유의 용해도를 구하였다. 용해도는 압력에 민감하였고, 순광유와 기어유의 경우 160bar에서 100mg/molCO₂의 높은 용해도를 갖는다.

- 초임계 CO₂의 윤활류에 대한 높은 용해도, 빠른 침투성, 그리고 압력에 따른 용해도의 급격한 변화를 이용한다면, 기존의 세탁법과는 달리 2차 폐기물을 발생하지 않고 매우 효율적으로 오염된 기름을 제염할 수 있을 것으로 보였다.

<참고자료>

- [1] Mark A. McHugh & Val J.krukonis, Supercritical Fluid Extraction Principle and Practice, Butterworth-heinemann (1994)
- [2] 윤활관리 핸드북, 한국기기유화시험연구원 (1997)