

# 산화제염제 함유 나노복합유체의 화학 및 거품안정성 평가

정종현\*, 윤인호, 최왕규, 문제권, 양한범, 김초롱

한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 989번길 111

\*nchjung@kaeri.re.kr

## 1. 서론

방사성 대형기기 및 대면적 설비의 제염 시 작업자의 접근이 용이하지 않거나 구조물의 형상이 복잡한 설비 내부표면의 경우 기존 화학제염용액을 사용한 습식제염에 비해 이차폐기물의 발생량이 획기적으로 저감되고, 복잡한 구조물에 대해 적용이 용이한 복합유체(거품) 제염기술이 요구되고 있다.

복합유체 제염 공정은 90%인 기체와 10% 액체의 두 가지 유체로 구성되어 있기 때문에, 이차폐기물의 양을 크게 감소시킬 수 있다. 또한 복합유체 제염 공정은 대형/대면적의 표면에 기술 적용이 용이하고, 구조가 복잡하여 작업자의 접근이 어려운 시설 및 기기에 적용이 가능한 장점이 있다[1]. 하지만 상대적으로 제염 계수가 낮은 단점이 있는데, 이러한 낮은 제염 계수를 높이기 위해서 오염된 표면에 복합유체 제염제의 접촉 시간을 증가시켜야 한다[2]. 이를 위해 계면활성제와 점도제인 고분자 물질 또는 무기 물질 등을 첨가하여 복합유체 제염제의 안정성 및 제염 성능을 증가시킬 수 있다[3-5].

본 연구에서는 거품의 안정성 증진을 통한 제염 효율 증대와 이차폐기물의 양을 더욱 저감하고 이차폐기물 처리의 용이성을 증진시키기 위해 나노 크기의 고체입자 및 유체 등을 용매에 균일하게 분산시켜 제염제와 혼합한 나노복합유체 제염제 개발을 추진하고 있다. Ce-HNO<sub>3</sub>계 제염제에 적합한 화학적 안정성과 거품안정성이 우수한 산화제 양립성 계면활성제 및 나노입자 함유 신 복합유체 formulation 및 제조방법을 조사하였다.

## 2. 본론

가압경수로 내 방사성 부식산화물은 금속원소가 산화되어 형성된 Fe, Ni, Cr의 용액성 이온들이 산화막과 금속재질의 경계면에서 결정을 이루어 형성되는 내층과 산화막의 세공을 통하여 냉각재와 산화막의 경계로 확산되어 나온 후 침전되어 형성되는 외층의 이중산화막으로 구성된다. 또한 유출 경

향이 적어 주로 부식산화막 내층에 존재하는 Cr 성분은 비용해성 +3가의 형태이므로 용해성 +6의 Cr 화학종으로 산화시키기 위해서는 산화제염단계가 필요하다. 따라서 Cr 성분을 함유한 부식산화물 제거에 효과적인 나노복합유체 제염제 개발을 위해 산화환원 화학제염제에 적합한 나노복합유체를 도출하기 위한 연구를 수행하였다. 이를 위해 우선 산화제염제를 선정하고 이에 적합한 매질의 종류와 농도를 선정한 후 이들 화학제염제에 적합한 화학적 안정성과 거품 안정성을 갖는 복합유체 및 나노입자를 선정하였다. 산화 제염제 금속이온의 선정 기준으로는 산성용액 내 안정하고, 제염대상 금속에 대한 빠른 용해속도를 가지며, 전기분해 등에 의해 쉽게 재생이 가능한 높은 산화가를 가져야 하는데, SUS 금속 등에 대한 용해속도와 전해재생 효율이 높은 Ce<sup>4+</sup>/Ce<sup>3+</sup>계를 선택하였다. 또한 매질의 선정은 매질의 용해거동을 기준으로 하는데 이는 Ce(IV)의 용액 내 stability차에 기인하며, Cerous nitrate의 용해도가 Cerous sulphate의 용해도에 비해 훨씬 크고, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액내 Ce 거동: 낮은 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 농도에서도 Ce hydroxide /oxide 침전이 생성되는 문제가 있어 HNO<sub>3</sub> 매질을 선정하였다. Ce<sup>4+</sup>/Ce<sup>3+</sup> couple의 Redox potential이 가장 큰 HNO<sub>3</sub> 농도가 2~3 M이고 (2~3 M HNO<sub>3</sub>에서 Ce solubility=710 g/L) 기존 용해실험(differential pulse voltammetry) 결과를 기준으로 2 M HNO<sub>3</sub> 매질에 용해시킨 0.5 M Ce(IV)을 적절한 산화 제염제 조성으로 선정하였다. Ce-HNO<sub>3</sub>계 제염제에 의한 계면활성제의 산화 안정성을 조사하기 위해 비이온 계면활성제(AO, EM100, TBS), 음이온 계면활성제(SDS)를 Ce-HNO<sub>3</sub> 제염제에 혼합하여 제조한 후 흡광도(UV-VIS Scanning Spectrophotometer, DR 5000)를 분석하였으며, Dynamic Foam Analyzer (DFA-100, KRUSS, Germany)를 사용하여 거품 안정성을 평가하여 Ce-HNO<sub>3</sub>계 제염제용 복합유체 선정실험을 수행하였다. 이어서 1%의 상용 실리카인 SiO<sub>2</sub> (Sigma-Aldrich), M5(Carbosil)와 KAERI에서 자체 제조한 실리카 나노입자(KAERI-1, KAERI-S, KAERI-Cal, KAERI-S-SE)를 Ce-HNO<sub>3</sub>

계 제염제에 각각 분산시켜 거품안정성에 적합한 나노입자를 선정하는 Ce-HNO<sub>3</sub>계 제염제용 나노입자 선정실험을 수행하였다.

Ce(IV)에 의한 계면활성제의 분해 유무를 확인하기 위해 1 M Ce/ 1 M HNO<sub>3</sub> 용액에 1% 계면활성제를 첨가하여 흡광도 실험을 수행한 결과(Fig. 1) 3 시간의 접촉시간동안 ASCO-AO, ZONYL-TBS, EM-100 및 SDS 모두 90% 이상의 Ce(IV) 농도를 유지하여 (분해율이 10% 미만) Ce(IV)에 의한 산화안정성을 나타내었다. 그러나 계면활성제를 최소 2회 회수하여 재사용하기 위해서는 6 시간의 접촉시간 동안 분해율이 10% 미만으로 유지되어야 하므로 SDS와 ZONYL-TBS 만이 이 조건을 만족하였으며, SDS는 거품안정성 측정결과 기포성과 거품안정성이 불량하여 최종적으로 Ce(IV) 제염제에 적합한 계면활성제로 ZONYL-TBS를 선정하였다.

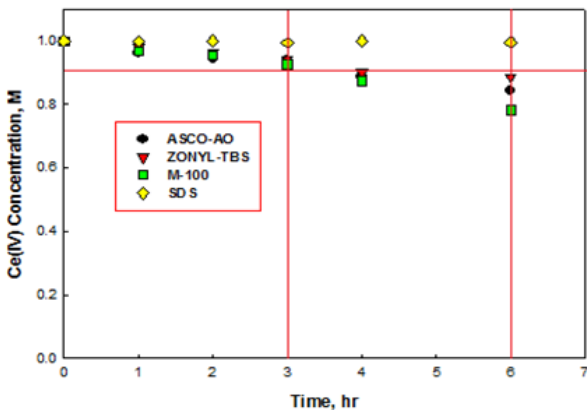


Fig. 1. Redox stability between Ce(IV) and various surfactants in 1M Ce/1M HNO<sub>3</sub> medium.

Ce-HNO<sub>3</sub>계 제염제에 거품안정성이 뛰어난 계면활성제인 TBS를 1wt% 첨가하고 상용 실리카 (Sigma-Aldrich SiO<sub>2</sub>, Carbosil M5)와, KAERI 고유방법으로 제조한 실리카 나노입자(KAERI-1, KAERI-S-Cal, KAERI-S-SE)를 1wt%의 농도로 각각 분산시켜 거품안정성 실험을 수행한 결과(Fig. 2.) Sigma SiO<sub>2</sub>와 KAERI-1이 3 시간동안 매우 안정한 거품 거동이 유지되었으며, 합성한 실리카 나노입자 중 KAERI-S-Cal은 5000 초 이후에 그리고 KAERI-S-SE의 경우 2000 초 이후부터 거품이 붕괴되기 시작하는 것으로 나타났다.

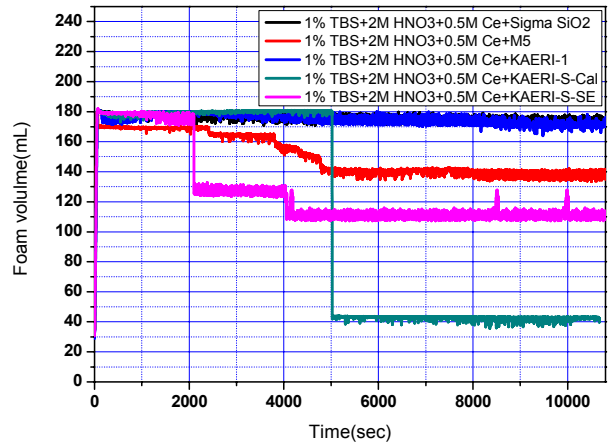


Fig. 2. Foam stability in the foam of various nanoparticles.

### 3. 결론

본 연구에서는 고농도 화학제염제 및 실리카 나노입자를 함유한 나노복합유체 제염제의 화학적 안정성과 거품안정성을 조사하였다. Cr-rich 부식산화물 제거에 효과적인 나노복합유체 제염제 개발 연구를 통해 Ce-HNO<sub>3</sub>계 제염제에 적합한 화학적 안정성과 거품안정성이 우수한 산화제 양립성 계면활성제 및 나노입자 함유 신 복합유체 formulation 및 제조방법을 확보하였다.

### 4. 감사의 글

이 논문은 2016년도 정부(미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구입니다.

### 5. 참고문헌

- [1] C. Dame, et al., Colloids Surf., A, 263 210-218 (2005).
- [2] L. Nunez, and M. Kaminski, US Patent 7,166,758 B2 (2007).
- [3] B.P. Binks, Curr. Opin. Colloid Interface Sci. 721-41 (2002).
- [4] S.B. Yoon, et al., Asian J. Chem., 26, 1401-1404 (2014).
- [5] I.-H. Yoon, et al., Asian J. Chem., 26,