



방사성 오염표면 제염제 개발 및 제염 특성

Development of Decontamination Agent for Radioactively Contaminated Surface and Its Decontamination Properties

안병길, 원휘준, 정기정, 이병직, 오원진

한국원자력연구소

요 약

오염 표면 건식 제염제를 개발하기 위해서 무기물인 국내산 점토를 기본물질로 하였다. 건식 제염제를 이용한 방사성 오염표면 제염시 중요한 인자로서 오염 핵종과의 이온 교환체로서 암모늄 이온이 효과적임이 실험적으로 증명되었다. 그러나 암모늄 이온은 점토 구성물인 몬모릴로나이트 판상 입자의 면과 모서리의 하전을 변화시켜 점토를 침전시키므로 상분리현상이 발생된다. 이러한 단점을 해결하기 위하여 극성 용매에 의해 gelling 현상이 일어나는 합성 점토를 부가물로 첨가함으로써 점토 자체의 양이온 교환능(Cation Exchange Capacity, CEC)의 약 15 배까지 암모늄 이온을 함유하여도 안정된 분산상이 유지되는 제염제를 개발하였다. 개발된 제염제의 유동현상은 양 대수 좌표에서 전단 속도 증가에 따라 점도가 선형으로 감소하는 특성을 지니므로 낮은 분사 에너지로 원거리 다량 적용에 의한 대단위 지역의 복구에 적합하다. 그리고 계면현상, 유동학적 특성 등을 분석하여 최적 제염제 제조 조건을 도출하였다. 또한 개발된 제염제의 제염 특성을 고찰하기 위하여 하나로 건설에 사용된 중량 콘크리트, 실리카이트 벽돌, 붉은벽돌, 내화벽돌(JIC34) 및 나무의 표면을 Cs-137 방사성 용액으로 오염시킨 모의 시편을 이용하여 제염 실험을 수행하였다.

I. 서 론

방사능 물질의 대단위 누출사고로 인한 주변 환경의 오염, 방사성 동위원소 취급 시설의 주변 장치 및 표면 오염 등으로 인한 대단위 또는 국부지역의 오염 가능성은 배제할 수 없다. 이러한 방사능 오염사고에 대비하기 위한 오염원 청정화 기술은 거주민 보호, 생활환경으로 복구 및 작업자 보호를 위하여 매우 중요한 문제로 부각되고 있다. 오염된 대단위 혹은 국부 지역을 복구하기 위한 연구는 누출 방사능 물질의 재 확산을 억

제하고 생활 환경으로의 복구기간을 단축시킴으로써 소기의 목적을 달성할 수 있다. 생활 환경과 가장 밀접한 도시지역 중 도시표면의 제염/복구[1~6]은 핵사고 후 가장 먼저 선행되어야 할 공정이다. 오염된 표면을 제염하는 종래의 방법에는 건식, 습식, 고분자 용액을 이용하는 방법 등이 있다. 건식제염에는 진공 흡인법, 모래 분사법 등이 있는데 진공 흡인법은 물리적으로 부착된 입자성 오염원을 흡입하여 처리하는 방법으로 이온형태로 흡착되어 있는 핵종을 제염할 수 없다는 단점이 있다. 모래 분사법(sand blasting)은 모래를 고압공기로 분사하여 오염 표면을 연마시켜 방사성 물질과 오염표면을 함께 제거하는 것으로 제염효과가 낮고 오염 표면을 훼손시킬 뿐만 아니라 방사성 물질이 포함된 미세 분진이 다량으로 발생되므로 집진 처리하기 위한 장치비가 고가로 드는 등의 단점이 있다. 습식 제염은 구 소련에서 체르노빌 원전 핵사고 오염지역의 복구시 주로 사용된 방법으로 오염 표면에 존재하는 방사성물질을 물 또는 화학용액을 대단위로 분사하여 세척에 의해 제거하는 방법이다[5~7]. 제염후 세척용액은 방사성 액체 폐기물이 되어 주위를 재 오염시키게 된다. 또한 세척으로 인하여 방사성 핵종이 제염 표면 내부로 이동되어 제염의 어려움을 가중시키는 등의 단점이 있다. 고분자 용액을 적용하여 오염표면을 제염하는 방법(strippable coating)은 제염후 고분자 건조막 제거의 어려움, 발생하는 폐기물이 가연성이므로 화재로 인한 방사능 물질의 비산 위험성과 비용이 고가라는 등의 단점이 있다. 또한 국부적 표면 오염원을 제거하기 위해 개발된 제염제들은 가격이 비싸고 생태계에 유해한 물성을 가지고 있다.

본 연구에서는 이러한 목적에 적합한 제염제를 개발하기 위하여 국내산 점토를 기본 물질로한 제염제를 개발하였다. 제조된 건식 점토 제염제는 정체 상태에서 겔상을 유지하지만 분사시 일반적으로 적용되는 전단력에 의하여 점도가 크게 감소하는 유변학적 특성을 지니므로 기존 소방설비를 사용하면 낮은 분사 에너지로 원거리 대량 적용이 가능하다는 특징이 있다. 도포된 건식 점토 제염제는 자연 건조후 제염 표면에 느슨하게 붙어 있는 건조된 점토 박막형태로 존재하며, 박막을 진공 흡인기 등으로 회수함으로써 방사능에 오염된 표면을 용이하게 정화할 수 있다. 그리고 오염표면의 핵종에 대한 제염효과를 높이기 위하여 이온교환체로서 암모늄이온을 담지시켰다. 일반적으로 점토 분산상에 미량의 암모늄 이온이 도입하면 점토 구성물인 몬모릴로나이트 판상 입자의 면과 모서리의 하전을 변화시켜 침전상으로 되며 유리수 (free standing water)가 다량 발생되어 제염제

목적으로 사용하기 어렵다[8]. 이러한 단점을 해결하기 위하여 극성 용매에 의해 gelling 현상이 일어나는 합성 점토를 부가물로 첨가하여 점토 CEC 값의 약 15 배까지 암모늄 이온을 함유하여도 안정된 겔상이 유지되고 전단 속도 증가에 따라 점도가 선형적으로 감소하는 shear thinning 유체 거동을 나타내었다. 제조조건은 turbidity에 의한 분산상의 안정성 평가, 계면현상, 유동학적 특성 등을 분석하여 최적 제염제 제조 조건을 도출하였다. 또한 개발된 제염제의 제염 특성을 고찰하기 위하여 하나로 건설에 사용된 중량 콘크리트, 실리케이트 벽돌, 붉은벽돌, 내화벽돌(JIC34) 및 나무의 표면을 Cs-137 방사성 용액으로 오염시킨 모의 시편을 이용하여 제염 실험을 수행하였다.

II. 실 험

1. 점토 제염제 제조

극성 용매에 의해 gelling 현상이 일어나는 합성 점토인 hectorite를 부가물로 첨가하여 이온교환체로서 암모늄 이온함량을 배가시킬 수 있는 연구를 수행하였다. 점토 제염제 제조에 있어서 점토에 존재하는 많은 미량 성분과 용액상에 존재하는 이온에 의한 복합적인 반응에 의해 분산상의 안정성이 결정되므로[8] 안정된 분산상을 만들기 위한 조성은 실험에 의하여 결정되어야 한다. 합성점토인 hectorite [$\text{Na}_{0.67}(\text{Mg}, \text{Li})_6 \text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH}, \text{F})_4$] 는 극성용매가 쇄기역활을 하여 안정된 분산상이 유지되는 특성을 지닌 물질로서 본 실험에서 세습 이온의 교환체로 사용되는 암모늄 이온을 ammonium hydroxide를 사용하여 -OH 극성을 부여하였다. 이 경우 점토, hectorite, NH_4OH 및 증류수의 4 성분계의 혼합이 필요하다. 상용 점토를 이용하여 팽윤 및 안정성이 크고 암모늄 함량을 높이기 위하여 4 성분의 함량을 변화시켜 제염제를 제조하였으며 제조조성을 표 1에 나타내었다. 각 제조조성에 따른 제염제에 대하여 분산상의 안정성, 계면 특성 및 유변학적 특성을 조사하였다. 점토 제염제 제조에 있어서 기본 물질인 점토는 산지에 따라 서로 다른 특성을 가지고 있다. 실험에 사용된 국내산 점토의 물성 및 X-선 회절분석(Rigaku Denki 사의 Reigerflex, CuK_α 선원) 결과를 표 2 및 그림 1에 각각 나타내었다.

이온 교환체의 선정은 오염 핵종중 많은 함량을 가지고 있는 caesium 이온에 대한 교환성 이온을 선정하기 위하여 가능성이 있는 교환성 이온에 대한 결정 및 수화시 이온 반경, 결정체의 표면 하전 및 부분 몰 특성을 조사하여 다음 표 3 에 나타내었다.

Table 1. Manufacturing Composition of Decontamination Agent.

Sample No.	Composition (wt%)			
	Bentonite	Hectorite	NH ₄ OH (29 %)	증류수
1	4.762	2.273	7.143	85.714
2	5.085	2.016	6.356	86.441
3	5.344	1.812	5.725	87.023
4	5.556	1.645	5.208	87.50
5	5.733	1.506	4.777	87.898
6	5.882	1.389	4.412	88.235
7	6.011	1.289	4.098	88.525
8	6.122	1.202	3.827	88.776
9	6.220	1.126	3.589	88.995
10	6.306	1.059	3.378	89.189
11	6.383	1	3.192	89.362

Table 2. Properties of Clay Studied

Constituent	Value
Composition (%)	
SiO ₂	50.4
TiO ₂	0.6
Al ₂ O ₃	15.2
Fe ₂ O ₃	4.3
MgO	3.4
CaO	2.4
Na ₂ O	4.2
K ₂ O	0.7
MnO	0.1
CEC* (meq/100g Clay)	77.5
S** (m ² /g)	665.0
MT*** (%)	82

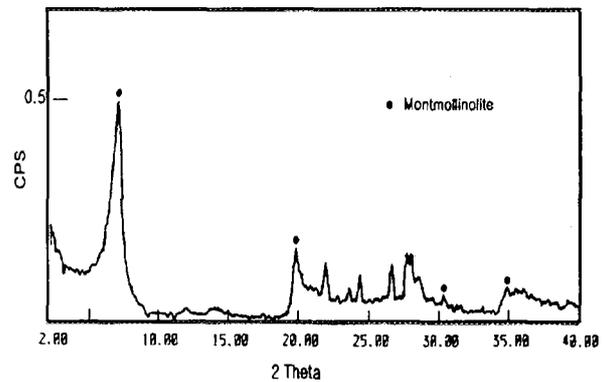


Fig. 1. XRD Patterns of Clay Studied.

*CEC : Cation exchange capacity

** S : Surface area, by ethylene glycol monoethyl ether (EGME) method[9]

***MT : Montmorillonite content, by theoretical montmorillonite surface area and EGME surface area[9]

Table 3. Physical Properties of Certain Cations

Cation	Ionic Radius(A)		Crystalline Surface Charge		Partial Molar Volume (cm ³ /mol)
	Crystalline	Hydrated	z/r ²	z	
Cs ⁺	1.69	2.35	0.35	0.9960	15.9
K ⁺	1.33	2.50	0.57	1.0083	3.6
Na ⁺	0.97	3.60	1.06	0.9974	-6.6
Ca ²⁺	0.99	6.10	2.04	1.9940	-26.6
NH ₄ ⁺	1.43	2.45	0.49	1.0020	12.4

표 2에서 암모늄이온이 세슘이온과 물리적 특성이 유사함을 알 수 있으며 세슘이온과 이온교환능이 큰 이온임을 예측할 수 있으며 도시표면 재료에 대한 세슘의 흡탈착 평형 실험결과 암모늄이온이 세슘이온교환체로서 우수한 특성을 나타냄을 보인 문헌도 제시되어 있다[4].

점토 분산액을 사용한 실제 적용시 유동 특성을 파악하기 위하여 전단 속도 (Shear Rate)의 변화에 따른 점도변화를 측정하여 점토 분산액의 특성을 파악하고자 하였다. 분석에 사용된 기기는 Concentric Cylinder Viscometer (Brookfield, Model DV-II+, Small Sample Adapter) 로서 상온에서 실험하였다. 실험 결과 점도가 η 이고 전단속도(Shear rate) 를 γ 라고 할 때, 일정 온도에서 $\log \eta$ 에 따른 $\log \gamma$ 의 관계에서 선형 감소 영역이 존재하게 되며 이 영역은 다음의 "power-law" 식으로 설명이 가능하다[10, 11].

$$\eta = m \gamma^{n-1} \quad (1)$$

η ; viscosity, [Pa. s], m ; consistency index, [Pa.sⁿ]

γ ; shear rate, [s⁻¹], n ; power-law exponent, [-]

이 식은 두개의 변수 m 및 n 을 가지고 있으며, n 이 1 일 때는 $m = \mu$ (점도) 가 되어 Newtonian 유체일 경우이며, n 이 1 보다 작으면 "Pseudoplastic" 또는 "shear thinning" 유체이다. n 이 1 보다 크면 "dilatant" or "shear thickening" 유체가 된다.

점토 제염제의 표면재료에 대한 wettability를 측정하기 위하여 Contact Angle Meter (FACE, Model: CA-X)를 이용하여 분석하였다.

2. 오염시편 제조

제염 특성을 고찰하기 위하여 사용된 시편은 하나로 건설에 사용된 중량 콘크리트, 실리케이트 벽돌, 붉은벽돌, 내화벽돌(JIC34) 및 나무로 하였다. 재료 자체의 내부구조를 변화시키지 않기 위해서 특별한 전처리 없이 다이아몬드 절단기로 가로 세로 각 5 cm, 두께를 약 1 cm 로 절단하였으며 초음파로 세척하여 표면에 존재하는 절단 분쇄물을 제

거하였다. 방사성 물질의 누출에 의해 오염된 재료와 유사한 시편을 제조하기 위하여 시편 주위에 제염 표면으로부터 높이 4 mm의 blanket을 부착하였으며 Cs-137 방사성 용액 $7.41 \times 10^3 \text{ Bq/cm}^3$ 을 시편당 2.5 cm^3 씩 제염 표면에 주입하여 상온에서 건조하였다. 실험에 사용된 5종의 시편에 대한 사진을 그림 2에 나타내었다.

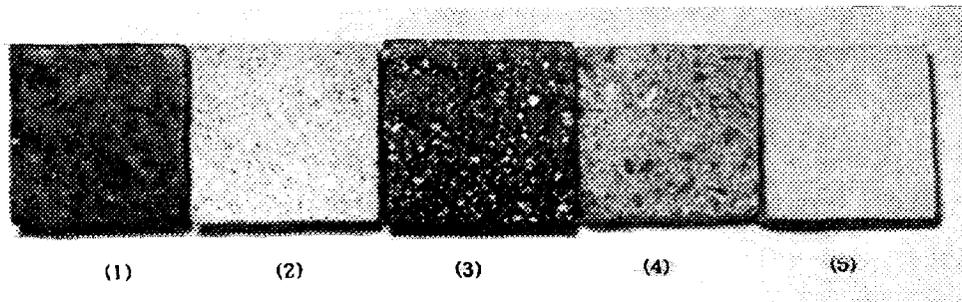


Fig. 2. Photographs of Specimen; (1) Weight-Concrete (2) Fire Brick (3) Red Brick (4) Silicate Brick (5) Wood.

3. 제염 실험

이온성 오염시편을 충분히 건조시킨 후 blanket을 제거하고 시편에 존재하는 초기 농도를 분석(NaI detector, Nuc. Enterprise Ltd., Scaler Ratemeter SR7)하였다. 그 후 시편당 제염제 4 cm^3 를 표면에 균일한 두께가 되도록 도포하였다. 그리고 실온에서 약 70시간 건조시켜 충분한 건조와 벤토나이트 박막의 박리가 되도록 하였다. 그후 표면에 존재하는 건조 벤토나이트 박막은 테이프로서 형태가 흐트러지지 않게 떼어낸 후 제염 표면에 잔존하는 방사능 농도를 분석하였다. 제염 횟수에 따른 제염효과를 실험하기 위하여 1차 제염된 시편에 다시 동일한 방법으로 제염제를 적용하여 3차까지 제염실험을 하였다.

II. 결과 및 고찰

1. 점토 제염제

암모늄 함량이 크면서 안정된 분산상을 나타내는 조성을 얻기 위한 flocculation series test 결과 전체 시료에 대해서 유리수 발생이 없었으며 안정된 콜로이드 용액을 나타내었으며 정체상태에서 용기를 뒤집어도 분산상이 흘러내리지 않는 안정된 겔상을 나타내었다. 조성별로 제조된 점토 제염제의 유동 특성을 보기 위한 전단 속도 변화에 따

른 점도 변화를 $\log \eta$ 에 대하여 $\log \dot{\gamma}$ 의 값으로 그림 3에 나타내었다. 이 그림에서 STD 로 명시된 시료는 hectorite 가 첨가되지 않은 것으로 다른 시료들과 비교시 전단속도 1 s^{-1} 이상에서 점도가 선형 감소하며 기울기는 다른 시료보다 작음을 알 수 있다. 반면 hectorite 가 함유된 시료들 모두가 암모늄 함량에 관계없이 실험 범위 내에서 선형 감소함을 볼 수 있다. 전체적인 경향은 hectorite 함량이 커질수록 초기 점도가 크며 선형 감소 기울기도 커짐을 알 수 있다. 실험값을 선형회기법으로 계산한 결과를 식 (1)에 의하여 유체 거동 특성값인 m (절편) 및 n (기울기) 값을 구할 수 있었다. 이상의 전단속도 변화에 대한 점도변화에 대한 실험결과로부터 hectorite 가 함유된 전 시료는 non-Newtonian 유체 거동을 나타내었으며 n 값이 1 이하이며 선형적으로 점도가 감소하는 shear thinning fluid 임을 알 수 있다. 이 결과로부터 hectorite 및 점토 함량 증가, 암모늄 함량 감소(시료번호의 증가)에 따라 m 값은 감소하고 n 값은 증가하는 경향을 나타내었다.

제조된 점토 제염제의 조성별 계면 특성을 보기 위하여 hectorite 함량 변화에 대한 접촉각 (θ) 측정 결과를 그림 4에 나타내었다. 이 그림을 보면 hectorite 함량 증가에 따라 접촉각이 선형으로 증가함을 알 수 있다. 즉, hectorite 함량이 증가할수록 접촉각이 증가하여 wettability 가 감소함을 알 수 있다.

조성별 점토 제염제의 hectorite 함량 변화에 따른 유변학적 특성값인 선형감소 기울기 n 과 접촉각에 대하여 다음 그림 5에 나타내었다. 이 그림으로부터 유동 특성이 우수 하면서 wettability 가 좋은 두 선이 만나는 점의 제조 조건인 No. 6를 적정 제조조건으로 선정할 수 있었다.

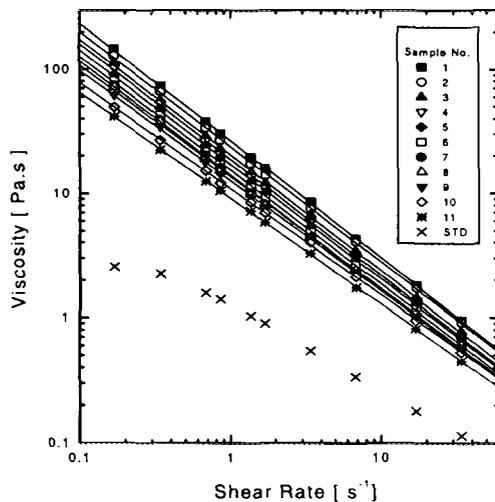


Fig. 3. Non-Newtonian Viscosity of Decontamination Agents.

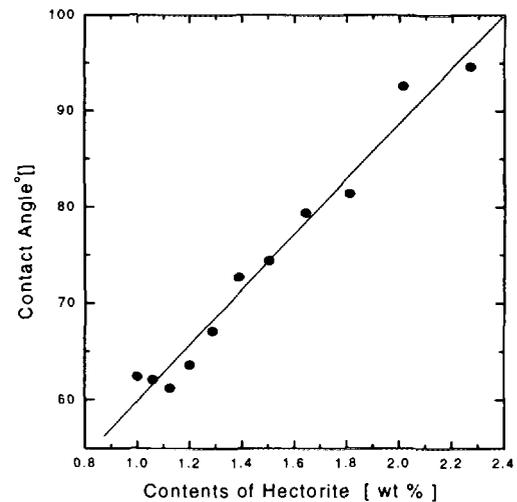


Fig. 4. Surface Contact Angle according to Hectorite Contents

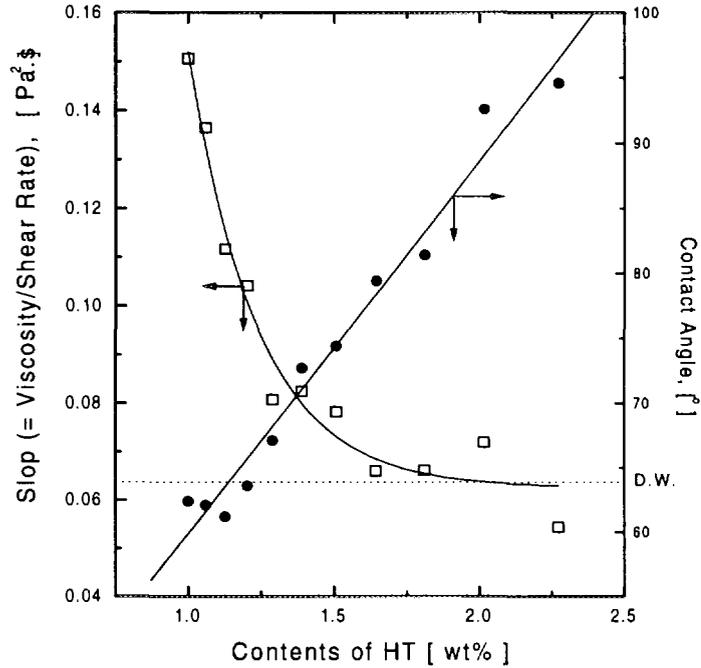


Fig. 5. Viscosity Parameter n and Surface Contact Angle according to Hectorite Contents

2. 제염 실험

합성된 점토 제염제와 점토 분산제를 이용하여 세습으로 오염시킨 5종의 시편을 3회에 걸쳐 제염한 결과를 그림 5, 6에 각각 나타내었다. 합성 점토 제염제에 의한 제염 효과를 보면(그림 5) 3회 제염으로 인한 세습의 제거는 나무 57%, 붉은벽돌 55%, 중량 콘크리트 50%, 내화벽돌 35% 및 실리케이트 벽돌 20%였다. 대략적인 제염 거동은 제염횟수에 따라 거의 선형적으로 감소되는 것을 볼 수 있으며 제염횟수를 증가시킴으로써 잔존 오염원을 제거할 수 있는 가능성을 보인다. 나무의 경우 초기 제염효과는 낮으나 횟수가 증가할수록 제염효과가 다른 시편보다 증가하고 있음을 알 수 있다. 점토 분산제에 의한 제염효과를 보면(그림 6) 제염 횟수별 제염 거동은 합성 점토 제염제와 유사함을 알 수 있고, 3회 제염으로 인한 세습의 제거는 나무 54%, 붉은벽돌 48%, 중량 콘크리트 46%, 내화벽돌 27% 및 실리케이트 벽돌 18%였다. 제염 거동은 제염횟수에 따라 거의 선형적으로 감소되는 것을 알 수 있으며 합성 점토 제염제 보다는 낮은 제염효과를

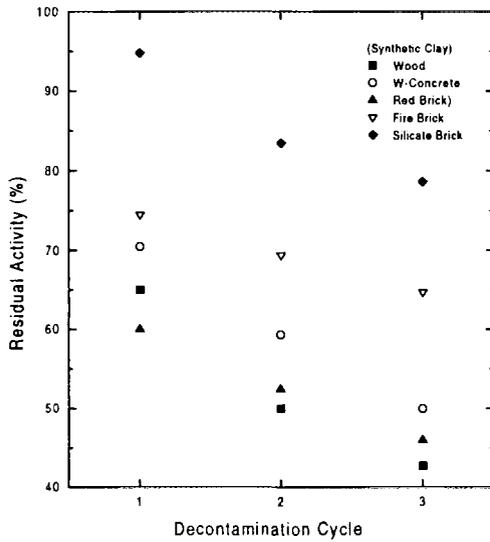


Fig. 5. Residual Cs according to decontamination cycle of Synthetic Decon. Agent.

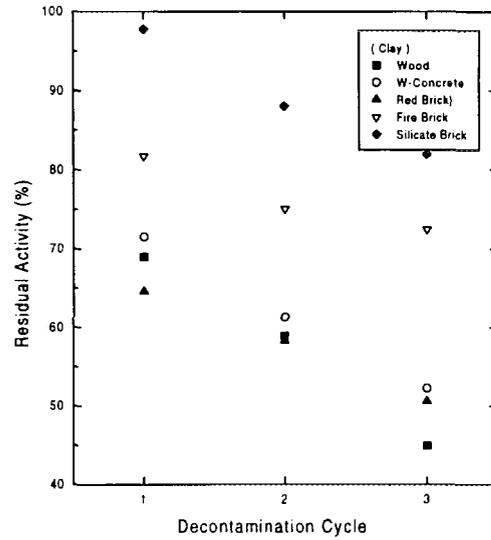


Fig. 6. Residual Cs according to decontamination cycle of Clay Decon. Agent.

보였다. 제염은 나무 > 붉은벽돌 > 중량 콘크리트 > 내화벽돌 > 실리케이트 벽돌의 순으로 잘 되었다. 이러한 경향은 차후 시편의 기공도 및 구조분석으로 정성적인 해석을 할 수 있겠지만, 외관상 시편 표면 조직의 형상으로 보아 치밀한 구조일수록 제염이 잘 되는 것으로 판단된다. 이러한 현상은 시편의 기공도에 따른 제염효과를 liquid channel를 통한 방사성 핵종이 수화, 이온교환 및 역확산의 개념으로 설명한 연구 논문[1]과 유사한 결과임을 알 수 있다.

III. 결 론

도시 표면 건식 제염제를 이용한 방사성 오염표면 제염시 중요한 인자인 오염 핵종과의 이온 교환체로서 효과적인 암모늄 이온의 함량을 높이면서 안정된 분산상을 유지하는 점토 제염제를 개발하기 위한 연구를 수행하였다. 본 연구의 일환으로 점토를 기본 물질로 하고 hectorite를 부가물로 첨가하여 점토 CEC 값의 약 15 배까지 암모늄 이온을 함유 할 수 있는 효과적인 도시표면 제염제를 개발하였다. 개발된 합성 점토 제염제는 non-Newtonian이며 shear thinning 유체임을 확인하였고, 유체특성을 "power-law"로 해

석하여 영향을 미치는 두개의 변수를 구하였다. 또한 hectorite 함량 변화에 따른 유변학적 특성값인 선형감소 기울기 n 과 접촉각에 대한 실험자료로부터 특성이 우수하면서 wettability 가 좋은 제조 조건을 선정할 수 있었다.

개발된 합성 점토 제염제의 제염 특성을 고찰하기 위하여 하나로 건설에 사용된 중량 콘크리트, 실리케이트 벽돌, 붉은벽돌, 내화벽돌(JIC34) 및 나무의 표면을 Cs-137 방사성 용액으로 오염시킨 모의 시편을 이용하여 제염 실험을 수행하였으며, 3회 제염으로 세습의 제거는 나무 57 %, 붉은벽돌 55 %, 중량 콘크리트 50 %, 내화벽돌 35 % 및 실리케이트 벽돌 20%였다. 제염은 나무 > 붉은벽돌 > 중량 콘크리트 > 내화벽돌 > 실리케이트 벽돌의 순으로 잘 되었다.

본 연구 결과는 점토 제염제의 실제 적용시 분사에 필요한 분사속도 결정, 대상 표면 특성에 따른 제염효과 예측 등에 활용될 수 있으며 일반 도시표면 뿐만 아니라 다른 재료에 대한 제염에도 적용이 가능할 것으로 판단된다.

참 고 문 헌

1. B. G. AHN, H. J. WON, W. Z. OH : Decontamination of Building Surface Using Clay Suspension", *J. of Nuc. Sci. and Tech.* pp. 787 - 793, Aug. (1995)
2. ROED J. : Run-Off from and Weathering of Roof Material Following the Chernobyl Accident, *Radiat. Prot. Dosim.*, 21 59, (1987).
3. ROED J. : Deposition and Removal of Radioactive Substances in an Urban Area, *Final Report of the NKA, Project AKTU-245*, Riso National Laboratory (1990).
4. SANDALLS, F. J. : Removal of Radiocaesium from Urban Surfaces Contaminated as the Results of Nuclear Accident, *AERE R 122355* (1987).
5. DE WITT H., GOLDAMMER W., BRENK H. D., HILLE R., JACOBS H., FRENKLER K., : Decontamination of Urban Areas after Nuclear Accident, *Proc. of Symp. on Recovery, Operations in the event of Nuclear Accident or Radiological Emergency*, IAEA, Vienna, 6-10 November (1989).
6. BENGAL P. R., MASON R. C.: Results of the Gross Decontamination Experiment and Implications for Future Decontamination Activity, *Proc. of ANS/CNA Conf.*

on Decontamination of Nuclear Facilities, Niagara Falls, September (1982).

7. LEWIS, W. B. : The Accident to the NRX Reactor on December 12, 1952, *AECL-232*, Atomic Energy of Canada Ltd., Ontario (1953).
8. VAN OLPHEN H. : "*An Introduction to Clay Colloid Chemistry for Clay Technologists, Geologists and Soil Scientists*", (1977), 2nd ed., Krieger Pub. Co..
9. CARTER D. L., HEILMAN M. D. and GONZALEZ C. L. : Ethylene Glycol Monoethyl Ether for Determining Surface Area of Silicate Minerals, *Soil Sci.*, 100, 356 - 360 (1965).
10. BIRD R. B., ARMSTRONG R. C. and HASSAGER O.: "*Dynamics of Polymeric Liquids*", (1987), Vol. 1, 2nd ed., John Wiley & Sons Inc., New York.
11. TEMPLE, C. P.: "*Paint Flow and Pigment Dispersion*", (1987), 2nd ed., John Wiley & Sons Inc., New York.