(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0132438
(43) 공개일자 2021년11월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C02F 1/14 (2006.01) *B01D 53/00* (2006.01)
C02F 1/04 (2006.01) *C02F 1/28* (2006.01)
G21F 9/08 (2006.01) *G21F 9/12* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C02F 1/14 (2013.01)
B01D 53/002 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-0050827
(22) 출원일자 2020년04월27일
심사청구일자 2020년04월27일

(71) 출원인
충남대학교산학협력단
대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)
한국원자력연구원
대전광역시 유성구 대덕대로989번길 111(덕진동)
(72) 발명자
이경진
대전광역시 유성구 어은로 57 한빛아파트 101-401
박찬우
경기도 의왕시 갈미로 32 반도보라빌리지2단지 208-1306
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인 플러스

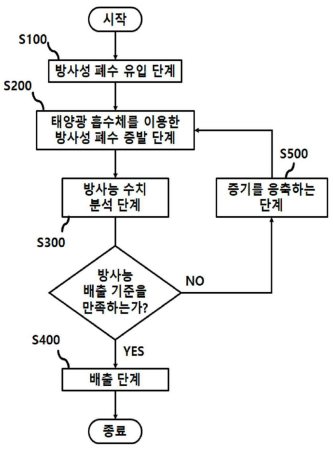
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **방사성 폐수 처리방법 및 이를 이용한 처리 장치**

(57) 요 약

본 발명에 따른 방사성 폐수 처리 방법은 방사성 폐수를 증기조(200)에 유입하는 유입 단계(S100); 상술한 증기조(200)에 유입된 방사성 폐수의 상부에 태양광 흡수체를 위치시키고 태양광을 조사하여 상술한 방사성 폐수의 물을 증발시키는 증발 단계(S200); 상술한 증발 단계에서 생성된 수증기를 방사능 수치 분석부(300)로 유입시킨 후 방사능 수치를 분석하고 기 설정된 값과 비교하여 방사성 물질 배출 기준을 만족하는지 판별하는 방사능 수치 분석 단계(S300); 상술한 방사능 수치 분석 단계(S300)에서, 방사성 물질 배출 기준을 만족하는 경우, 상술한 수증기를 배수부(400)로 배출하는 배출 단계(S400); 및 상술한 방사능 수치 분석 단계(S300)에서, 방사성 물질 배출 기준을 불만족하는 경우, 상술한 수증기를 응축기(500)로 이송하여 응축한 후, 응축수를 증기조(200)로 다시 집수하는 집수 단계(S500);를 포함한다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C02F 1/043 (2013.01)
C02F 1/048 (2013.01)
C02F 1/285 (2013.01)
G21F 9/08 (2013.01)
G21F 9/12 (2013.01)
H02S 10/00 (2013.01)

(72) 발명자
배기현
충청북도 충주시 연수동산로 26 연수힐스테이트아파트 101동 1005호
박규은
대전광역시 유성구 구즉로 16 한마을아파트 106-1202
윤인호
대전광역시 대덕구 계족산로 136 선비마을5단지아파트 507-403
양희만
대전광역시 유성구 어은로 57 한빛아파트 138-508
김일국
대전광역시 유성구 죽동로 39 죽동칸타빌아파트 201-1504

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2017-1145-03
과제번호	2017-1145-03
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	원자력연구개발사업
연구과제명	삼중수소 분리용 고분자기반 매질 개발
기 여 율	1/2
과제수행기관명	충남대학교 산학협력단
연구기간	2017.03.01 ~ 2019.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711105108
과제번호	2017M2A8A5015148
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	원자력기술개발사업(R&D)
연구과제명	원자력시설 해체부지 환경복원 기술 개발
기 여 율	1/2
과제수행기관명	한국원자력연구원
연구기간	2020.01.01 ~ 2020.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

방사성 폐수를 증기조(200)에 유입하는 유입 단계(S100);

상기 증기조(200)에 유입된 방사성 폐수의 상부에 태양광 흡수체(220)를 위치시키고 태양광을 조사하여 상기 방사성 폐수의 물을 증발시키는 증발 단계(S200);

상기 증발 단계에서 생성된 수증기를 방사능 수치 분석부(300)로 유입시킨 후 방사능 수치를 분석하고 기 설정된 값과 비교하여 방사성 물질 배출 기준을 만족하는지 판별하는 방사능 수치 분석 단계(S300);

상기 방사능 수치 분석 단계(S300)에서, 방사성 물질 배출 기준을 만족하는 경우, 상기 수증기를 배수부(400)로 배출하는 배출 단계(S400); 및

상기 방사능 수치 분석 단계(S300)에서, 방사성 물질 배출 기준을 불만족하는 경우, 상기 수증기를 응축기(500)로 이송하여 응축한 후, 응축수를 증기조(200)로 다시 집수하는 집수 단계(S500);를 포함하는 방사성 폐수 처리방법.

청구항 2

상기 제1항에 있어서,

상기 태양광 흡수체(220)는 폐수 상에 부유하며, 태양광을 흡수하여 열을 발생시키는 것인 방사성 폐수 처리방법.

청구항 3

상기 제2항에 있어서,

상기 태양광 흡수체는 발열체 단독 또는 다공성 지지체 상에 코팅된 발열체를 포함하는 방사성 폐수 처리방법.

청구항 4

상기 제3항에 있어서,

상기 다공성 지지체는 섬유상, 다공성 고분자막, 다공성 금속체, 고분자 발포체, 탄소 발포체 또는 이들의 조합에서 적어도 하나 이상 선택되는 방사성 폐수 처리방법.

청구항 5

상기 제3항에 있어서,

상기 발열체는 탄소화합물; 전도성 고분자; 금속 질화물; 금속 산화물; 금속; 또는 이들의 혼합물;을 포함하는 방사성 폐수 처리방법.

청구항 6

상기 제5항에 있어서,

상기 전도성 고분자은 폴리피롤(poly pyrrole), 폴리 3-헥실티오펜(poly 3-hexylthiophene) 및 폴리티오펜(poly thiophene)으로 이루어진 군에서 적어도 하나 이상 선택되는 방사성 폐수 처리방법.

청구항 7

상기 제3항에 있어서,

상기 태양광 흡수체는 소수성 고분자를 더 포함하는 방사성 폐수 처리방법.

청구항 8

상기 제7항에 있어서,

상기 소수성 고분자는 폴리스티렌(poly styrene), 폴리에틸렌(PE), 에틸렌비닐아세테이트 공중합체(EVA), 폴리프로필렌(PP), 폴리이미드(PI), 폴리아미드(PA), 폴리카보네이트(PC), 폴리아크릴로니트릴(PAN), 폴리테트라플루오르에틸렌(PTFE), 폴리비닐리덴플로라이드(PVDF), 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 폴리비닐다이플루오르에틸렌(polyvinyldifluoroethylene), 폴리비닐클로라이드(polyvinylchloride), 폴리비닐리덴클로라이드(polyvinylidene chloride), 폴리에테르케톤(polyetherketone), 폴리에테르에테르케톤(PEEK) 및 폴리에틸렌에테르나이트릴(polyethylene ether nitrile)로 이루어진 군에서 적어도 하나 이상 선택되는 방사성 폐수 처리방법.

청구항 9

상기 제1항에 있어서,

상기 태양광 흡수체는 상기 방사성 폐수의 방사성핵종을 흡착시키는 흡착체를 더 포함하는 방사성 폐수 처리방법.

청구항 10

상기 제9항에 있어서,

유기-금속 골격체는 아민, 카르복실기와 같은 관능기의 도입을 통해 방사성핵종을 흡착할 수 있는 능력을 가지는 MOF를 말하며, 이러한 MOF, 제올라이트, 천연점토광물, 페로시안화 전이금속, 실리코타이타내이트계 화합물과 지지체로 사용되는 고분자를 복합소재로 제조하여 물질전달에 유리하면서도, 방사성물질을 흡착하여 폐액 처리효율을 높일 수 있는 지지체를 제조할 수 있다.

상기 흡착체는 제올라이트, 천연점토광물, 페로시안화 전이금속, 실리코타이타내이트(silicotitanate)계 화합물 또는 이들의 복합체를 포함하는 방사성 폐수 처리방법.

청구항 11

상기 제9항에 있어서,

상기 흡착체는 태양광 흡수체의 표면에 술폰산기, 인산기, 카르복시메틸기, 크라운에테르, 아민기, 카르복실기, 하이드록실기, 알데하이드기 및 이들의 조합에서 적어도 하나 이상의 작용기가 개질되어 형성된 것인 방사성 폐수 처리방법.

청구항 12

상기 제9항에 있어서,

상기 방사성핵종은 Cs, Sr, Pu, Am. Cr, Mn, Co, Fe, Sb, Ru, Zr, Nb, Ce 또는 이들의 조합인 방사성 폐수 처리방법.

청구항 13

상기 제9항에 있어서,

상기 방사성핵종은 T_2O, HTO, DTO 또는 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 저농도 삼중수소화합물인 방사성 폐수 처리방법.

청구항 14

상기 제1항에 있어서,

상기 방사성 폐수는 수집조(100)로부터 유입된 것인 방사성 폐수 처리방법.

청구항 15

상기 제1항 내지 제14항에 따른 방사성 폐수 처리방법을 이용한 방사성 폐수 처리 장치.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 방사성 폐수 처리방법 및 이를 이용한 처리 장치에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 원자력 발전소 운영 및 해체 시 필연적으로 발생하는 방사성 폐수는 안전하게 격리시키기 위하여 별도의 저장시설에 저장해야만 한다. 그러나 이러한 저장시설의 공간은 매우 한정적이며, 새로운 부지 선정도 어려운 반면 방사성 폐기물은 더욱 더 늘어날 것으로 예상됨에 따라, 방사성 폐수의 부피 감량화가 절실한 실정이다.

[0004] 이러한 문제를 해결하기 위하여, 화학적침전법, 원심분리법, 증발농축법 등이 연구되고 있다. 화학전침전법은 초기비용 및 운영비가 저렴하지만 처리효율이 낮고 다량의 폐기물(응집물)을 발생시킨다는 단점이 있으며, 원심분리법은 운영비가 저렴하고 운전이 용이하다는 장점이 있으나, 고농도의 폐수처리가 불가능하다는 단점이 있다. 증발농축법은 운영이 용이하고, 고농도의 폐수를 처리할 수 있으며, 대량의 폐수를 동시에 처리할 수 있다는 장점이 있으나, 가열에 의한 증발을 이용할 경우 별도의 열원을 공급해야만 함에 따라 시설구축 및 운영비용이 높으며, 자연 증발을 이용할 경우 증발 효율이 매우 떨어지는 단점이 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허 제10-1696888호

(특허문헌 0002) 대한민국 등록특허 제10-0822022호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명은 방사성 폐수의 증발 및 농축을 위해 활용되는 가열농축법 및 자연증발법 대비 증발 속도를 현저하게 향상 시킬수 있는 방사성 폐수 처리 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명에 따른 방사성 폐수 처리방법은 방사성 폐수를 증기조(200)에 유입하는 유입 단계(S100); 상술한 증기조(200)에 유입된 방사성 폐수의 상부에 태양광 흡수체를 위치시키고 태양광을 조사하여 상술한 방사성 폐수의 물을 증발시키는 증발 단계(S200); 상술한 증발 단계에서 생성된 수증기를 방사능 수치 분석부(300)로 유입시킨 후 방사능 수치를 분석하고 기 설정된 값과 비교하여 방사성 물질 배출 기준을 만족하는지 판별하는 방사능 수치 분석 단계(S300); 상술한 방사능 수치 분석 단계(S300)에서, 방사성 물질 배출 기준을 만족하는 경우, 상술한 수증기를 배수부(400)로 배출하는 배출 단계(S400); 및 상술한 방사능 수치 분석 단계(S300)에서, 방사성 물질 배출 기준을 불만족하는 경우, 상술한 수증기를 응축기(500)로 이송하여 응축한 후, 응축수를 증기조(200)로 다시 집수하는 집수 단계(S500);를 포함한다.

[0009] 본 발명에 따른 방사성 폐수 처리방법에 있어서, 상술한 태양광 흡수체는 폐수 상에 부유하며, 태양광을 흡수하여 열을 발생시키는 것일 수 있다.

[0010] 본 발명에 따른 방사성 폐수 처리방법에 있어서, 상술한 태양광 흡수체는 발열체 단독 또는 다공성 지지체 상에 코팅된 발열체를 포함할 수 있다.

[0011] 본 발명에 따른 방사성 폐수 처리방법에 있어서, 상술한 다공성 지지체는 섬유상, 다공성 고분자막, 다공성 금

속체, 고분자 발포체, 탄소 발포체 또는 이들의 조합에서 적어도 하나 이상 선택될 수 있다.

[0012] 본 발명에 따른 방사성 폐수 처리방법에 있어서, 상술한 발열체는 탄소화합물; 전도성 고분자; 금속 질화물; 금속 산화물; 금속; 또는 이들의 혼합물;을 포함할 수 있다.

[0013] 본 발명에 따른 방사성 폐수 처리방법에 있어서, 상술한 전도성 고분자은 폴리피롤(poly pyrrole), 폴리 3-헥실티오펜(poly 3-hexylthiophene) 및 폴리티오펜(poly thiophene)으로 이루어진 군에서 적어도 하나 이상 선택될 수 있다.

[0014] 본 발명에 따른 방사성 폐수 처리방법에 있어서, 상술한 태양광 흡수체(220)는 소수성 고분자를 더 포함할 수 있다.

[0015] 본 발명에 따른 방사성 폐수 처리방법에 있어서, 상술한 소수성 고분자는 폴리스티렌(poly styrene), 폴리에틸렌(PE), 에틸렌비닐아세테이트 공중합체(EVA), 폴리프로필렌(PP), 폴리이미드(PI), 폴리아미드(PA), 폴리카보네이트(PC), 폴리아크릴로니트릴(PAN), 폴리테트라플루오르에틸렌(PTFE), 폴리비닐리덴플로라이드(PVDF), 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 폴리비닐다이플루오르에틸렌(polyvinyldifluoroethylene), 폴리비닐클로라이드(polyvinylchloride), 폴리비닐리덴클로라이드(polyvinylidene chloride), 폴리에테르케톤(polyetherketone), 폴리에테르에테르케톤(PEEK) 및 폴리에틸렌에테르나이트릴(polyethylene ether nitrile)로 이루어진 군에서 적어도 하나 이상 선택될 수 있다.

[0016] 본 발명에 따른 방사성 폐수 처리방법에 있어서, 상술한 태양광 흡수체(220)는 상기 방사성 폐수의 방사성핵종을 흡착시키는 흡착체를 더 포함할 수 있다.

[0017] 본 발명에 따른 방사성 폐수 처리방법에 있어서, 상술한 흡착체는 제올라이트, 천연점토광물, 페로시안화 전이금속, 실리코타이타내이트(silicotitanate)계 화합물 또는 이들의 복합체를 포함할 수 있다.

[0018] 본 발명에 따른 방사성 폐수 처리방법에 있어서, 상술한 흡착체는 태양광 흡수체의 표면에 술폰산기, 인산기, 카르복시메틸기, 크라운에테르, 아민기, 카르복실기, 하이드록실기, 알데하이드기 및 이들의 조합에서 적어도 하나 이상의 작용기가 개질되어 형성된 것일 수 있다.

[0019] 본 발명에 따른 방사성 폐수 처리방법에 있어서, 상술한 방사성 폐수는 수집조(100)로부터 유입된 것일 수 있다.

[0020] 본 발명에 따른 방사성 폐수 처리방법에 있어서, 상술한 방사성핵종은 Cs, Sr, Pu, Am. Cr, Mn, Co, Fe, Sb, Ru, Zr, Nb, Ce 또는 이들의 조합일 수 있다.

[0021] 본 발명에 따른 방사성 폐수 처리방법에 있어서, 상술한 방사성핵종은 T_2O, HTO, DTO 또는 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 저농도 삼중수소화합물일 수 있다.

[0022] 또한, 본 발명에 따른 방사성 폐수 처리 장치는 상술한 방사성 폐수 처리방법을 이용한다.

발명의 효과

[0023] 본 발명에 따른 방사성 폐수 처리 방법은 청정에너지인 자연태양광을 이용할 수 있는 태양광 흡수체(220)를 이용함으로써, 종래의 방사성 폐수 처리 방법 보다 현저하게 높은 증발속도를 가지며, 친환경적이고, 별도의 열원일 필요로 하지 않으며, 반영구적으로 사용 가능하고, 가격 경쟁력이 우수하다는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

[0025] 도 1은 본 발명에 따른 방사성 폐액 처리방법을 도시한 계통도이다.

도 2는 본 발명의 실시예에 따른 시스템 구성도이다.

도 3은 본 발명에 따른 태양광 흡수체의 확대 구성도이다.

도 4는 본 발명에 따른 방사성 폐수 처리 장치의 세슘수용액 농축 결과이다.

도 5는 본 발명에 따른 방사성 폐수 처리 장치의 재현성 특성 평가 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0026] 이하 첨부한 도면들을 참조하여 본 발명의 방사성 폐수 처리방법 및 이를 이용한 처리 장치를 상세히 설명한다. 다음에 소개되는 도면들은 당업자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 예로서 제공되는 것이다. 따라서, 본 발명은 이하 제시되는 도면들에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있으며, 이하 제시되는 도면들은 본 발명의 사상을 명확히 하기 위해 과장되어 도시될 수 있다. 이때, 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가지며, 하기의 설명 및 첨부 도면에서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 공지 기능 및 구성에 대한 설명은 생략한다. 또한 명세서 및 첨부된 특허청구범위에서 사용되는 단수 형태는 문맥에서 특별한 지시가 없는 한 복수 형태도 포함하는 것으로 의도할 수 있다. 본 명세서 및 첨부된 특허청구범위에서 특별한 언급 없이 사용된 단위는 중량을 기준으로 하며, 일 예로 % 또는 비의 단위는 중량% 또는 중량비를 의미한다.

[0028] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 방사성 폐수 처리방법의 계통도를 나타낸 것이고, 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 방사성 폐수 처리방법의 시스템 구성도이며, 도 3은 본 발명에 따른 태양광 흡수체의 확대 구성도이다.

[0029] 먼저, 도 1 및 도2를 참조하면, 본 발명에 따른 방사성 폐수 처리방법은 방사성 폐수를 증기조(200)에 유입하는 유입 단계(S100); 상술한 증기조(200)에 유입된 방사성 폐수의 상부에 태양광 흡수체(220)를 위치시키고 태양광을 조사하여 상술한 방사성 폐수의 물을 증발시키는 증발 단계(S200); 상술한 증발 단계에서 생성된 수증기를 방사능 수치 분석부(300)로 유입시킨 후 방사능 수치를 분석하고 기 설정된 값과 비교하여 방사성 물질 배출 기준을 만족하는지 판별하는 방사능 수치 분석 단계(S300); 상술한 방사능 수치 분석 단계(S300)에서, 방사성 물질 배출 기준을 만족하는 경우, 상술한 수증기를 배수부(400)로 배출하는 배출 단계(S400); 및 상술한 방사능 수치 분석 단계(S300)에서, 방사성 물질 배출 기준을 불만족하는 경우, 상술한 수증기를 응축기(500)로 이송하여 응축한 후, 응축수를 증기조(200)로 다시 집수하는 집수 단계(S500);를 포함한다.

[0030] 이때, 상술한 증기조(200)는 하나의 증기조 또는 복수개의 증기조일 수 있다. 증기조가 복수개일 경우, 제n호 증기조를 통해 생성된 증기가 방사능 물질 배출 기준을 불만족한 경우, 집수 단계(S500)에서 배출되는 응축수는 제n+1호 증기조로 재집수되어, 방사성 폐수의 증발 효율을 보다 향상시킬 수 있다.

[0031] 상술한 유입 단계(S100)는 방사성 폐수를 수집조(100)로부터 방사성 폐수를 증기조(200)에 유입하는 단계로서, 유입량은 밸브(110)에 의해 조절될 수 있다.

[0032] 상술한 증발 단계(S200)는 상술한 증기조(200)에 유입된 방사성 폐수의 상부에 태양광 흡수체(220)를 위치시키고 태양광을 조사하여 상술한 방사성 폐수의 물을 증발시키는 단계로서, 이때, 상술한 증발은 태양광 흡수체(220)로부터 기인될 수 있다.

[0033] 도 3을 참조하면, 상술한 태양광 흡수체(220)는 발열체(222) 단독, 다공성 지지체(221) 상에 형성된 발열체(222)를 포함할 수 있다. 이때, 태양광 흡수체(220)가 발열체(222)를 단독으로 포함하는 경우, 발열체(222)는 입자상일 수 있으며, 태양광 흡수체(220)가 다공성 지지체(221) 상에 형성될 경우, 발열체(222)는 입자상 또는 막상일 수 있다.

[0034] 일 구체예에 있어, 상술한 발열체(222)는 탄소 화합물; 전도성 고분자; 금속 질화물; 금속 산화물; 금속; 또는 이들의 혼합물;을 포함할 수 있다. 상술한 탄소 화합물은 흑연, 그래핀, 산화그래핀, 탄소나노튜브 및 탄소리본에서 하나 이상 선택될 수 있다. 상술한 전도성 고분자는 폴리피롤(poly pyrrole), 폴리 3-헥실티오펜(poly 3-hexylthiophene) 및 폴리티오펜(poly thiophene)으로 이루어진 군에서 적어도 하나 이상 선택될 수 있다. 상술한 금속 질화물은 타이타늄(Ti), 지르코늄(Zr), 하프늄, 나이오븀(Nb), 탄탈륨(Ta), 바나듐(V), 크롬(Cr), 몰리브데늄(Mo), 텅스텐(W), 알루미늄(Al), 갈륨(Ga), 인듐(In), 실리콘(Si), 게르마늄(Ge) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 적어도 하나 이상 선택되는 금속의 질화물 또는 복합 질화물일 수 있다. 상술한 금속 산화물은 타이타늄(Ti), 철(Fe), 지르코늄(Zr), 스트론튬(Sr), 징크(Zn), 인듐(In), 란타넘(La), 바나듐(V), 몰리브데넘(Mo), 텅스텐(W), 틴(Sn), 나이오븀(Nb), 마그네슘(Mg), 알루미늄(Al), 이트늄(Y), 스칸듐(Sc), 사마륨(Sm), 갈륨(Ga) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 적어도 하나 이상 선택되는 금속의 산화물 또는 복합 산화물일 수 있다. 상술한 금속은 금, 은, 백금, 팔라듐, 알루미늄, 구리 및 니켈로 이루어진 군에서 적어도 하나 이상 선택될 수 있다. 다만, 지지체(221)의 다양한 구조적 형태와 물질 특성에 따라, 용액공정, 기상공정 등으로 도

입이 무기물보다 용이하면서도 동시에, 넓은 파장영역에 걸친 우수한 흡광능력을 가지는 전도성고분자를 사용하는 것이 좋으나, 이에 제한되는 것은 아니며, 흡광능력을 가지는 고분자면 족하다.

[0035] 또한, 본 발명에 따른 방사성 폐수 처리 방법은 태양광 흡수체(220)가 상술한 발열체(222) 물질을 단독으로 포함하는 경우, 흡수할 수 있는 태양광의 파장 영역이 단일 영역으로 한정될 수 있음에 따라, 복수의 물질을 포함하는 것이 바람직하다. 복수의 물질을 가지는 발열체(222)를 포함하는 태양광 흡수체(220)를 이용할 경우, 보다 넓은 영역의 태양광을 흡수하여 열로 전환시킬 수 있음에 따라, 폐수 내 물의 증발 속도를 현저하게 향상시킬 수 있다.

[0036] 일 구체예에 있어, 상술한 다공성 지지체(221)는 섬유상, 다공성 고분자막, 다공성 금속체, 고분자 발포체, 탄소 발포체 또는 이들의 조합에서 적어도 하나 이상 선택될 수 있다. 일예로, 상술한 섬유상은 종이, 면, 유리섬유, 또는 탄소 섬유에서 하나 이상 선택되는 것일 수 있으며, 상술한 다공성 고분자막은 셀룰로오스, 퍼플루오로설폰산, 폴리비닐알코올, 폴리아미드, 폴리이미드, 셀룰로오스아세테이트, 폴리비닐아세테이트, 폴리설폰 및 폴리에테르설폰 중 어느 하나로 형성되는 것일 수 있고, 상술한 다공성 금속체는 스테인리스 스틸, 철, 구리, 몰리브덴, 텅스텐, 티타늄 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 적어도 하나 이상 선택되는 금속의 망상구조체일 수 있으며, 상술한 고분자 발포체는 폴리스티렌(EPS) 폼, 폴리프로필렌(EPP) 폼, 폴리에틸렌(EPE) 폼 또는 폴리우레탄(EPU) 폼에서 하나 이상 선택되는 것일 수 있고, 상술한 탄소 발포체는 흑연 폼, 그래핀 폼 또는 탄소나노튜브 폼에서 하나 이상 선택되는 것일 수 있다. 그러나, 본 발명이 이에 제한되는 것은 아니며, 다공성 지지체(221)는 상술한 발열체(222)를 지지할 수 있는 물질이라면 제한되지 않고 이용될 수 있다.

[0037] 비한정적인 일예로, 상술한 다공성 지지체(221) 상에 발열체(222)를 형성하는 방법은 기상증착방법이 이용될 수 있으나, 이제 제한되는 것은 아니다.

[0038] 아울러, 상술한 태양광 흡수체(220)는 발열체(222)가 친수성을 가지는 경우, 소수성 고분자(223)를 더 포함할 수 있다. 즉, 상술한 태양광 흡수체(220)는 소수성 고분자(223)가 코팅된 발열체(222) 단독 또는 다공성 지지체(221)의 일면에 코팅된 발열체(222)와 상술한 발열체(222)의 상부 코팅된 소수성 고분자(223)를 포함으로써, 상술한 태양광 흡수체(220)는 소수성 고분자(223)을 포함함에 따라 친소수성 특성을 조절하여 자가 부유 특성을 가질 수 있다.

[0039] 이때, 상술한 태양광 흡수체(220)의 친소수성 특성은 전체 태양광 흡수체의 중량 중 소수성 고분자의 함량에 따라 조절될 수 있다. 비한정적인 일예로, 소수성 고분자로서 폴리스티렌을 이용할 경우, 태양광 흡수체는 전체 태양광 흡수체의 중량 중 0.03 중량% 이상, 구체적으로 0.03 내지 0.15 중량%를 포함할 수 있다. 다만, 상술한 태양광 흡수체(220)가 0.03 중량% 미만의 소수성 고분자를 포함할 경우, 친수성 특성이 보다 강하여 부유특성을 갖지 못하며, 0.15 중량% 초과하는 소수성 고분자를 포함할 경우, 형성되는 소수성 고분자의 무게가 증가하여 부유 특성이 저하될 우려가 있다. 그러나, 본 발명이 이에 제한되는 것은 아니며, 소수성 고분자의 종류 및 혼합되는 소수성 고분자의 개수에 따라 조절될 수 있다.

[0040] 또한, 형성되는 소수성 고분자의 두께는 50nm 내지 200nm 일 수 있다. 상술한 두께를 만족하는 경우, 태양광 흡수체는 자가 부유 특성을 가지면서도, 지지체의 구조적 특성을 유지하고, 흡수체의 흡광 손실 없이 대부분의 태양광을 발열체까지 전달할 수 있다.

[0041] 일 구체예에 있어, 상술한 소수성 고분자는 폴리스티렌(poly styrene), 폴리에틸렌(PE), 에틸렌비닐아세테이트 공중합체(EVA), 폴리프로필렌(PP), 폴리이미드(PI), 폴리아미드(PA), 폴리카보네이트(PC), 폴리아크릴로니트릴(PAN), 폴리테트라플루오르에틸렌(PTFE), 폴리비닐리덴플로라이드(PVDF), 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 폴리비닐다이플루오르에틸렌(polyvinyldifluoroethylene), 폴리비닐클로라이드(polyvinylchloride), 폴리비닐리덴클로라이드(polyvinylidene chloride), 폴리에테르케톤(polyetherketone), 폴리에테르에테르케톤(PEEK) 및 폴리에틸렌에테르나이트릴(polyethylene ether nitrile)로 이루어진 군에서 적어도 하나 이상 선택될 수 있다.

[0042] 비한정적인 일예로, 상술한 다공성 지지체(221) 상에 소수성 고분자(223)를 형성하는 방법은 기상증착방법이 이용될 수 있으나, 이제 제한되는 것은 아니다.

[0043] 나아가, 상술한 태양광 흡수체(220)는 방사성 폐수의 방사성핵종을 흡착시키는 흡착체(224)를 더 포함할 수 있다. 이때, 상술한 방사성핵종은 Cs, Sr, Pu, Am. Cr, Mn, Co, Fe, Sb, Ru, Zr, Nb, Ce 또는 이들의 조합인 방사성 물질; T_2O, HTO, DTO 또는 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 저농도 삼중수소화합물; 또는 이들의 혼합물일 수 있다.

[0044] 일 구체예에 있어, 상술한 흡수체(224)는 (1) 발열체가 형성되지 않은 다공성 지지체의 영역에 방사성핵종을 흡착할 수 있는 물질(복합체)을 형성시킨 것 또는 (2) 발열체가 형성되지 않은 다공성 지지체의 영역의 표면을 방사성핵종을 흡착할 수 있는 작용기로 개질시킨 것일 수 있다.

[0045] 상술한 흡착체(224)가 (1) 방사성핵종을 흡착할 수 있는 물질(복합체)을 이용한 경우, 흡착체(224)는 제올라이트, 점토, 페로시안화 전이금속, 실리코타이타네이트(silicotitanate), 유기-금속 골격체(metal-organic framework, MOF) 또는 이들의 복합체를 포함할 수 있다. 상술한 천연점토광물은 석영, 조장석, 백운모 등일 수 있다. 상술한 페로시안화 전이금속에 포함되는 전이금속은 Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Ru, Rh, Ag, Cd, Ir, W, Au 및 Hg, 구체적으로는 Fe 및 Cu일 수 있다.

[0046] 이때, 유기-금속 골격체는 상술한 다공성 지지체(221) 없이 단일 소재로 사용될 수도 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0047] 상술한 흡착체(224)가 (2) 방사성핵종을 흡착할 수 있는 작용기로 개질시킨 것일 경우, 흡착체(224)는 태양광 흡수체의 표면에 술폰산기, 인산기, 카르복시메틸기, 크라운에테르, 아민기, 카르복실기, 하이드록실기, 알데하이드기 및 이들의 조합에서 적어도 하나 이상의 작용기가 개질되어 형성된 것일 수 있다. 다만, 복수의 흡착체 물질을 이용할 경우, 양이온성 방사성핵종, 음이온 방사성 핵종 및 삼중수소를 고루 흡착할 수 있어 좋다.

[0048] 이에, 본 발명의 방사성 폐수 처리 방법에 있어서, 상술한 태양광 흡수체(220)는 방사성핵종을 흡착할 수 있는 흡수체(224)를 더 포함함에 따라, 폐수의 물은 증발시키되, 방사성핵종의 증발은 최소화 할수 있어, 매우 안전한 수증기를 배출할 수 있다.

[0049] 상술한 방사능 수치 분석 단계(S300)는 상술한 증발 단계에서 생성된 수증기를 유입관(230)을 통해 방사능 수치 분석부(300)로 유입시킨 후 방사능 수치를 분석하고 기 설정된 값과 비교하여 방사성 물질 배출 기준을 만족하는지 판별하는 단계일 수 있다. 이때, 방사성 물질 배출 기준은 원자력안전위원회에서 요구하는 기준이다.

[0050] 상술한 방사능 수치 분석 단계(S300)에서, 방사성 물질 배출 기준을 만족하는 경우, 상술한 수증기는 배수부(400)를 통해 배출(방류)한다.

[0051] 방사성 물질 배출 기준을 불만족하는 경우, 상술한 수증기를 응축기(500)로 이송하여 응축한 후, 응축수(농축수)를 진공펌프(510)를 이용하여 증기조(200)로 다시 집수하여, 증발 단계(S200)부터 다시 수행하도록 한다.

[0052] 이때, 방사능 수치 분석부(300)로부터 배수부(400) 또는 응축기(500)로의 수증기 유입 방향은 밸브(310, 320)를 통해 통제할 수 있다.

[0053] 또한, 본 발명은 상술한 방사성 폐수 처리방법을 이용하는 방사성 폐수 처리 장치를 포함한다. 상세하게, 도 2를 참조하면, 본 발명에 따른 방사성 처리 장치는 방사성 폐수 수집부(100); 상술한 수집부(100)로부터 방사서 폐수를 유입한 후 방사성 폐수의 상부에 태양광 흡수체(220)를 위치시키고 태양광을 조사하여 상술한 방사성 폐수의 물을 증발시키는 증기조(200); 상술한 증기조(200)로부터 생성된 수증기의 방사성 수치를 분석하고 기 설정된 값과 비교하여 방사성 물질 배출 기준을 만족하는지 판별하는 방사능 수치 분석부(300); 방사성 물질 배출 기준을 만족하는 경우, 방사능 수치 분석부(300)로부터 수증기를 유입하여 외부로 배출하는 배수부(400); 및 방사성 물질 배출 기준을 불만족하는 경우, 방사능 수치 분석부(300)로부터 수증기를 유입하고 응축하여 증기조(200)로 배출하는 응축기(500);를 포함한다.

[0054] 일 구체예에 있어, 상술한 증기조(200)는 하나의 증기조 또는 복수개의 증기조일 수 있다. 증기조가 복수개일 경우, 제n호 증기조를 통해 생성된 증기가 방사는 물질 배출 기준을 불만족한 경우, 집수 단계(S500)에서 배출되는 응축수는 제n+1호 증기조로 재집수되어, 방사성 폐수의 증발 효율을 보다 향상시킬 수 있다.

[0055] 일 구체예에 있어, 상술한 증기조(200)에서 폐수의 증발은 태양광 흡수체(220)로부터 기인될 수 있다. 이때, 상술한 태양광 흡수체(220)는 발열체(222) 단독, 다공성 지지체(221) 상에 형성된 발열체(222)를 포함할 수 있다. 태양광 흡수체(220)가 발열체(222)를 단독으로 포함하는 경우, 발열체(222)는 입자상일 수 있으며, 태양광 흡수체(220)가 다공성 지지체(221) 상에 형성될 경우, 발열체(222)는 입자상 또는 막상일 수 있다.

[0056] 일예로, 상술한 발열체(222)는 흑연, 그래핀, 산화그래핀, 탄소나노튜브 및 탄소리본에서 하나 이상 선택되는 탄소 화합물; 폴리피롤(poly pyrrole), 폴리 3-헥실티오펜(poly 3-hexylthiophene) 및 폴리티오펜(poly thiophene)으로 이루어진 군에서 적어도 하나 이상 선택되는 전도성 고분자; 타이타늄(Ti), 지르코늄(Zr), 하프늄, 나이오븀(Nb), 탄탈륨(Ta), 바나듐(V), 크롬(Cr), 몰리브데늄(Mo), 텅스텐(W), 알루미늄(Al), 갈륨(Ga),

인듐(In), 실리콘(Si), 게르마늄(Ge) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 적어도 하나 이상 선택되는 금속의 질화물 또는 복합 질화물인 금속 질화물; 타이타늄(Ti), 철(Fe), 지르코늄(Zr), 스트론튬(Sr), 징크(Zn), 인듐(In), 란타넘(La), 바나듐(V), 몰리브데넘(Mo), 텅스텐(W), 틴(Sn), 나이오븀(Nb), 마그네슘(Mg), 알루미늄(Al), 이트늄(Y), 스칸듐(Sc), 사마륨(Sm), 갈륨(Ga) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 적어도 하나 이상 선택되는 금속의 산화물 또는 복합 산화물인 금속 산화물; 금, 은, 백금, 팔라듐, 알루미늄, 구리 및 니켈로 이루어진 군에서 적어도 하나 이상 선택되는 금속; 또는 이들의 혼합물;일 수 있다. 다만, 방사성 폐수의 물이 증발되되 방사성 핵종은 증발되지 않는 발열 온도를 가지는 측면에서, 발열체(222)는 전도성 고분자일 수 있다. 또한, 보다 넓은 영역의 태양광을 흡수하여 보다 많은 열에너지를 발생시키는 측면에서, 발열체(222)는 복수의 발열체 물질을 포함할 수 있다.

[0057] 일예로, 상술한 다공성 지지체(221)는 종이, 면, 유리섬유, 또는 탄소 섬유에서 하나 이상 선택되는 섬유상; 셀룰로오스, 퍼플루오로설폰산, 폴리비닐알코올, 폴리아미드, 폴리이미드, 셀룰로오스아세테이트, 폴리비닐아세테이트, 폴리설폰 및 폴리에테르설폰 중 어느 하나로 형성되는 다공성 고분자막; 스테인리스 스틸, 철, 구리, 몰리브덴, 텅스텐, 티타늄 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 적어도 하나 이상 선택되는 금속의 망상구조체인 다공성 금속체; 폴리스티렌(EPS) 폼, 폴리프로필렌(EPP) 폼, 폴리에틸렌(EPE) 폼 또는 폴리우레탄(EPU) 폼에서 하나 이상 선택되는 고분자 발포체; 흑연 폼, 그래핀 폼 또는 탄소나노튜브 폼에서 하나 이상 선택되는 탄소 발포체; 또는 이들의 조합에서 적어도 하나 이상 선택될 수 있다. 그러나, 본 발명이 이에 제한되는 것은 아니며, 다공성 지지체(221)는 상술한 발열체(222)를 지지할 수 있는 물질이면 족하다.

[0058] 일 구체예에 있어, 상술한 태양광 흡수체(220)는 소수성 고분자(223)를 더 포함할 수 있다. 보다 구체적으로, 상술한 태양광 흡수체(220)는 소수성 고분자(223)가 코팅된 발열체(222) 단독 또는 다공성 지지체(221)의 일면에 코팅된 발열체(222)와 상술한 발열체(222)의 상부 코팅된 소수성 고분자(223)를 포함할 수 있다.

[0059] 이에, 상술한 태양광 흡수체(220)는 소수성 고분자(223)을 포함함에 따라 친소수성 특성을 조절하여 자가 부유 특성을 가질 수 있다. 이러한 친소수성 특성은 전체 태양광 흡수체에 포함되는 소수성 고분자의 함량에 따라 조절될 수 있다.

[0060] 비한정적인 일예로, 소수성 고분자로서 폴리스티렌을 이용할 경우, 태양광 흡수체는 전체 태양광 흡수체의 중량 중 0.03 중량% 이상, 구체적으로 0.03 내지 0.15 중량%를 포함할 수 있다. 태양광 흡수체가 상술한 범위를 만족하는 소수성 고분자를 포함하는 경우, 태양광 흡수체는 자가 부유 특성을 가지면서도, 우수한 광열변환 효율을 가질 수 있다.

[0061] 일예로, 상술한 소수성 고분자는 폴리스티렌(poly styrene), 폴리에틸렌(PE), 에틸렌비닐아세테이트 공중합체(EVA), 폴리프로필렌(PP), 폴리이미드(PI), 폴리아미드(PA), 폴리카보네이트(PC), 폴리아크릴로니트릴(PAN), 폴리테트라플루오르에틸렌(PTFE), 폴리비닐리덴플로라이드(PVDF), 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 폴리비닐다이플루오르에틸렌(polyvinyldifluoroethylene), 폴리비닐클로라이드(polyvinylchloride), 폴리비닐리덴클로라이드(polyvinylidene chloride), 폴리에테르케톤(polyetherketone), 폴리에테르에테르케톤(PEEK) 및 폴리에틸렌에테르나이트릴(polyethylene ether nitrile)로 이루어진 군에서 적어도 하나 이상 선택될 수 있다.

[0062] 본 발명에 따른 방사성 폐수 처리 장치에 포함되는 태양광 흡수체(220)는 Cs, Sr, Pu, Am. Cr, Mn, Co, Fe, Sb, Ru, Zr, Nb, Ce 또는 이들의 조합인 방사성 물질; T_2O, HTO, DTO 또는 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 저농도 삼중수소화합물; 또는 이들의 혼합물인 방사성핵종을 흡착시킬 수 있는 흡착체(224)를 더 포함할 수 있다.

[0063] 이때, 상술한 흡수체(224)는 (1) 발열체가 형성되지 않은 다공성 지지체의 영역에 방사성핵종을 흡착할 수 있는 물질(복합체)을 형성시킨 것일수도 있고, (2) 발열체가 형성되지 않은 다공성 지지체의 영역의 표면을 방사성핵종을 흡착할 수 있는 작용기로 개질시킨 것일 수 있다.

[0064] 상술한 복합체는 제올라이트, 점토, 페로시안화 전이금속, 실리코타이타네이트(silicotitanate), 유기-금속 골격체(metal-organic framework, MOF) 또는 이들의 조합일 수 있다. 이때, 상술한 천연점토광물은 석영, 조장석, 백운모 등일 수 있으며, 상술한 페로시안화 전이금속에 포함되는 전이금속은 Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Ru, Rh, Ag, Cd, Ir, W, Au 및 Hg, 구체적으로는 Fe 및 Cu일 수 있다.

[0065] 이때, 유기-금속 골격체는 상술한 다공성 지지체(221) 없이 단일 소재로 사용될 수도 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0066] 상술한 작용기는 술폰산기, 인산기, 카르복시메틸기 크라운에테르, 아민기, 카르복실기, 하이드록실기, 알데하이드기 및 이들의 조합일 수 있다. 다만, 양이온성 방사성핵종, 음이온 방사성 핵종 및 삼중수소 등 다양한 방사성핵종을 흡착시키는 측면에서, 흡착제는 복수의 작용기를 이용하는 것이 바람직하다.

[0067] 이에, 본 발명에 따른 방사성 폐수 처리 장치(10)는 선택적으로 다공성 지지체; 발열체(222); 소수성 고분자(223); 및 흡수체(224)를 포함하는 태양광 흡수체(220)를 이용함에 따라, 방사성핵종의 증발은 최소화하면서도 폐수의 물을 효과적으로 증발시킬 수 있다.

[0068] 일 구체예에 있어, 상술한 방사능 수치 분석부(300)는 상술한 증기조(200)로부터 유입된 수증기의 방사능 수치를 분석하고 기 설정된 값과 비교하여 방사성 물질 배출 기준을 만족하는지 판별하는 곳으로, 분석 후의 수증기는 방사성 물질 배출 기준의 만족 여부에 따라 배수부(400) 또는 응축기(500)로 배출될 수 있다. 이때, 수증기의 배출 방향은 밸브(310, 320)의 on/off를 조절하여 통제할 수 있다.

[0069] 일예로, 방사성 물질 배출 기준을 만족하는 경우, 상술한 수증기는 배수부(400)를 통해 배출(방류)되며, 방사성 물질 배출 기준을 불만족하는 경우, 상술한 수증기를 응축기(500)로 이송하여 응축한 후, 응축수(농축수)를 진공펌프(510)를 이용하여 증기조(200)로 다시 집수하여, 증발 단계(S200)부터 다시 수행하도록 한다.

[0070] 따라서, 본 발명에 따른 방사성 폐수 처리 방법 및 이를 이용한 처리 장치는 광열변환 특성이 우수한 태양광 흡수체(220)를 이용하여 폐수의 증발 및 농축을 수행함에 따라, 방사성 폐수 내물의 증발 속도를 현저하게 향상시킬 수 있으며, 물에 스스로 부유할 수 있고, 무한한 에너지자원인 태양광을 이용함에 따라 별도의 열원을 필요로 하지 않아 에너지 소모를 최소화할 수 있고, 반영구적으로 이용이 가능함에 따라 운용비용을 효과적으로 절감할 수 있다.

[0071] 이에, 본 발명에 따른 방사성 폐수 처리 방법 및 이를 이용한 처리 장치는 원전 운영 및 해체 시 액체폐기물 증발 및 농축을 위해 활용되는 종래의 가열농축법 및 자연증발법을 대체할 수 있을뿐만 아니라, 정화수 및 저농도 삼중수소 오염수를 배수 또는 배기로 배출하기 위한 기술로 활용될 수 있으며, 또한, 방사성물질 누출 사고에 의한 오염수 발생 시 오염수 감용을 위한 농축기술로 활용될 수 있다.

[0073] (실시예)

[0074] 다공성 지지체로서 셀룰로오스 여과지로 선정하고, 발열체로서 전도성 고분자인 폴리피롤을 기상반응을 통해 도입하고, 발열체의 상층부를 소수성 고분자인 폴리스티렌으로 기상 도입하여 자가 부유 특성을 가지는 태양광 흡수체를 제조한 후, 이를 이용한 방사성 폐수 처리 장치를 설계하여 증발 특성을 평가하였다. 이때, 비교예로 종래의 방사성 폐수 처리 방법 중 하나인 자연증발법을 이용하였다.

[0075] 도 5는 본 발명에 따른 방사성 폐수 처리 장치의 세슘수용액 농축 결과이다.이때, 세슘수용액 농축 평가는 자연광(0.8 sun) 조사 아래, 온도 26.8 ℃ 및 상대습도 67%의 조건에서 10시간동안 수행하였다. 도시된 바와 같이, 본 발명에 따른 방사성 처리 방법(도면에서, 실시예)은 태양광 흡수체를 이용함으로써 종래의 자연증발법(도면에서, 비교예) 보다 약 1.5배 중량의 세슘수용액을 증발시키는 것을 확인할 수 있다.

[0076] 도 6은 본 발명에 따른 방사성 폐수 처리 장치의 재현성 특성 평가 결과이다. 이때, 재현성 특성 평가는 염수를 이용하였으며, 5 sun, 온도 26.8 ℃ 및 상대습도 67%의 조건에서 10시간동안 수행되는 증발평가를 20회 반복수행하였다. 도시된 바와 같이, 본 발며에 따른 방사성 폐수 처리 방법은 20회의 반복시험동안 열화 없이, 우수한 증발 특성을 유지하는 것을 확인할 수 있다.

[0078] 이상과 같이 본 발명에서는 특정된 사항들과 한정된 실시예 및 도면에 의해 설명되었으나 이는 본 발명의 보다 전반적인 이해를 돕기 위해서 제공된 것일 뿐, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다.

[0079] 따라서, 본 발명의 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

부호의 설명

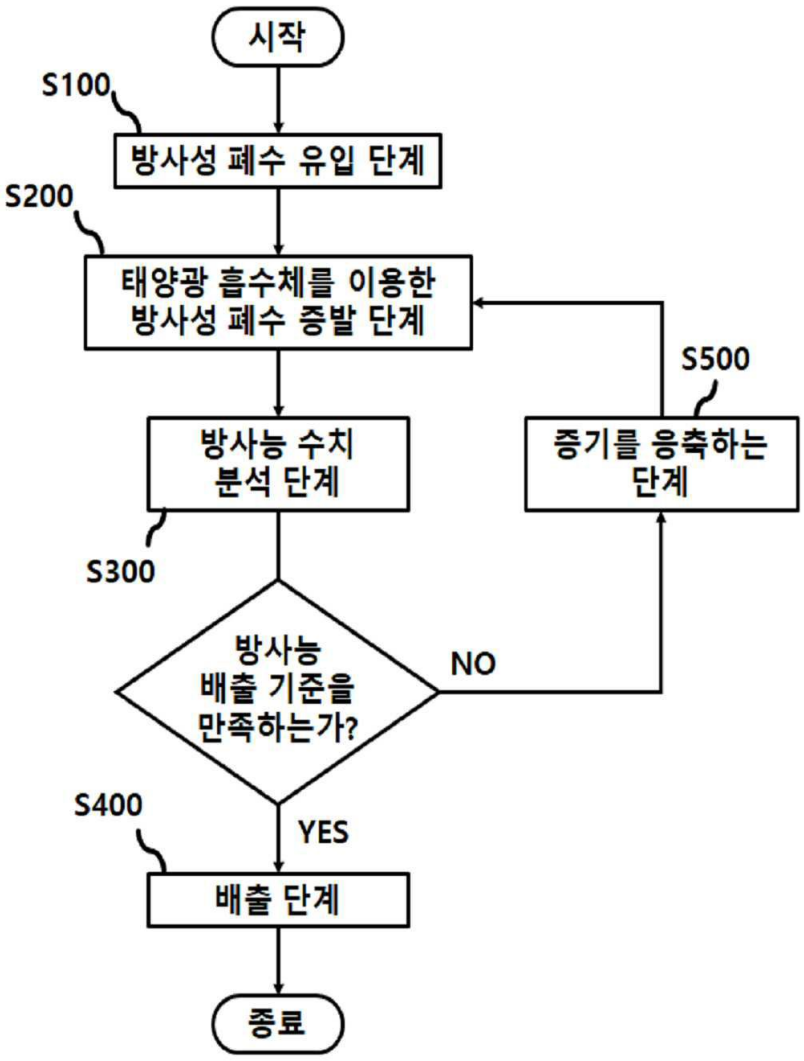
[0081] 10: 방사성 폐수 처리 장치

100: 방사성 폐수 수집부 200: 증기조 210: 태양광 흡수체

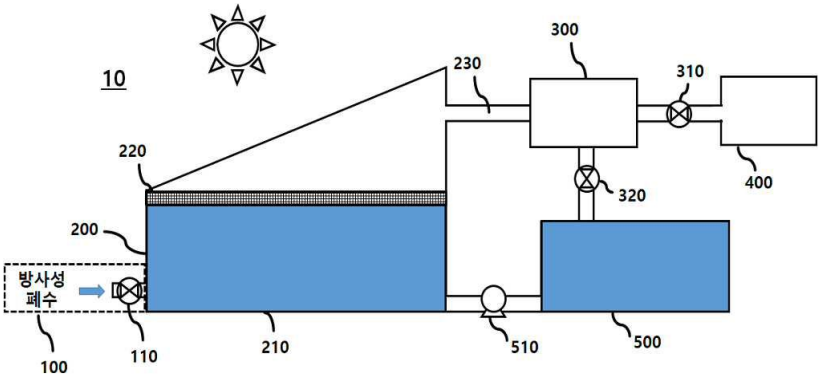
300: 방사능 수치 분석부 400: 배출부 500: 응축기

도면

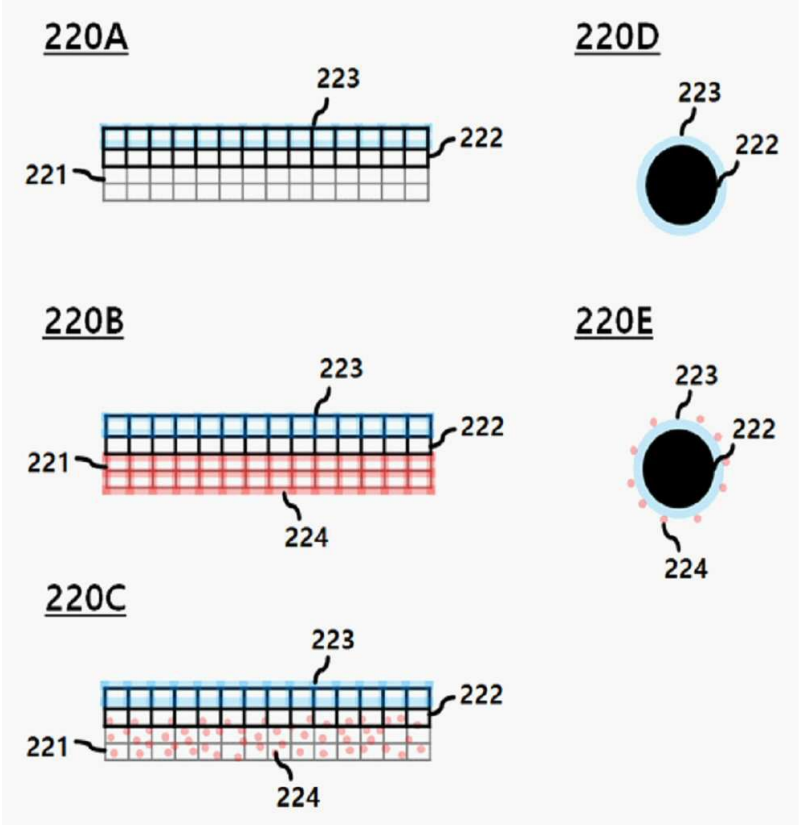
도면1



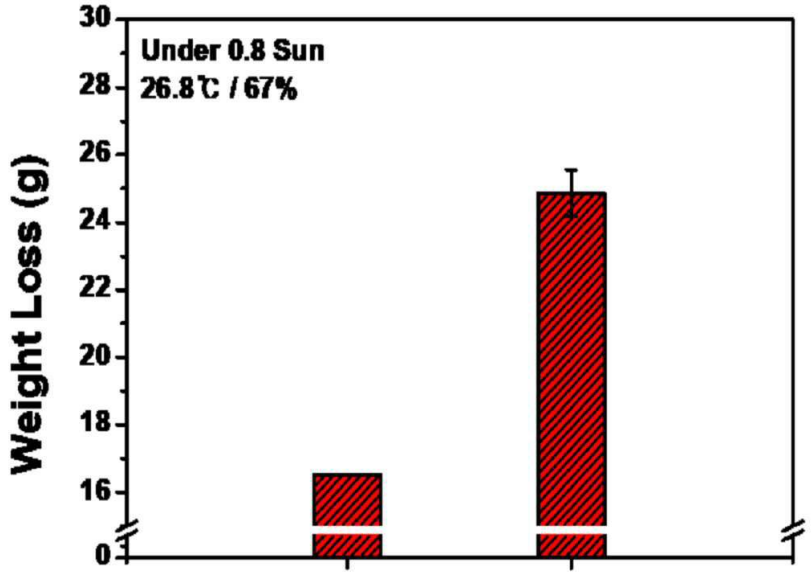
도면2


10
230
300
310
220
400
320
200
방사성
폐수
100
110
210
510
500

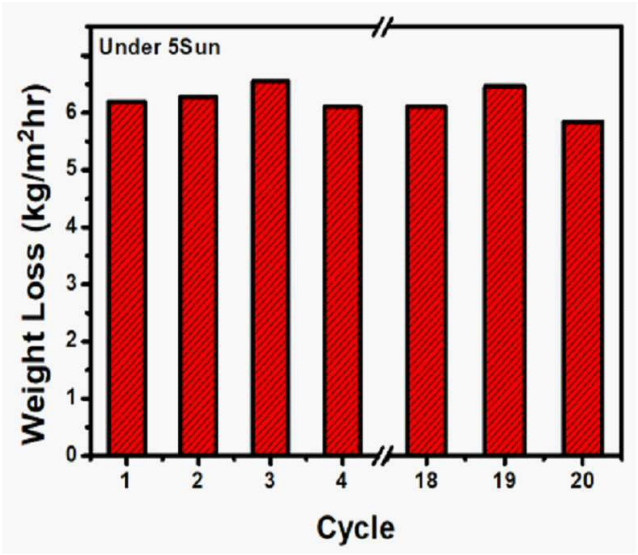
도면3


220A
223
222
221
220D
223
222
220B
223
222
221
224
220E
223
222
224
220C
223
222
221
224

도면4


Under 0.8 Sun
26.8℃ / 67%
Weight Loss (g)
30
28
26
24
22
20
18
16
0

도면5


Under 5Sun
Weight Loss (kg/m²hr)
6
5
4
3
2
1
0
1
2
3
4
18
19
20
Cycle