

## 액체 및 초임계 이산화탄소를 이용한 제염법

### Decontaminatin Techniques using Liquid/Supercritical CO<sub>2</sub>

박광현, 김홍두, 김학원, 고문성, 윤청현  
경희대학교 청정제염연구실

#### 요 약

원자력분야에서 방사성폐기물 처리 및 처분은 해결해야할 중요한 문제가 된다. 보다 청정한 방법을 사용한 제염법이 요구되고 있다. 이산화탄소를 이용한 제염법은 두가지로 나뉘지는데 - 킬레이트제를 이용한 방법과 에멀전을 이용한 방법이다. 킬레이트제 방법은 시너지효과를 낼 수 있는 방안이 중요하다. 마이크로 에멀전을 사용한 방법은 에멀전 코어속에 산을 넣어 금속표면이나 토양에서 오염물질을 직접 꺼내는 방법이다. 표면제거율을 QCM을 사용하여 측정하였다. 에멀전을 만드는데 사용된 계면활성제의 회수 방법에 대하여 아울러 논의하였다.

#### Abstract

A major problem of nuclear energy is the production of radioactive wastes. Needs for more environmentally favorable method to decontaminate radioactive contaminants make the use of liquid/supercritical CO<sub>2</sub> as a solvent medium. In removing radioactive metallic contaminants under CO<sub>2</sub> solvent, two methods - use of chelating ligands and that of water in CO<sub>2</sub> emulsion - are possible. In the chelating ligand method, a combination of ligands that can make synergistic effects seems important. We discuss about the properties of microemulsion formed by F-AOT and that by non-ionic surfactant. By adding acid in water core, decontamination of metallic parts, soils were possible. The rate of metal surface dissolution to the microemulsion solution was measured by QCM. The possibility of recovering the surfactants after use is also mentioned.

#### 1. 서 론

원자력 발전에서 방사성폐기물의 발생은 피할 수 없지만[1], 폐기물의 분량을 줄이는 노력이 요구되고 있다. 현재 원자력 산업에서 발생하는 방사성 오염물질의 표면 제염 방법에선 제염에 사용하는 용매 자체가 방사능에 오염되어 또 다른 2차 방사성 오염물질을 다량 발생시킨다는 단점이 있다. 특히 화학제염방법은 방사성 오염물질 자체나 산화막, 침전물 등을 용해시키기 위해 제염용액에 기기들을 담가 놓거나 혹은 배관이나 부품의 내부표면에 화학용액을 순환시키는 방법을 사용하는데 이때 제염용액(주로 유기산)에 의해 제염 대상물의 부식이 발생하는 문제점이 발생한다. 따라서 용매를 재사용할 수 있고, 산을 거의 사용하지 않는 새로운 방법의 표면 제염법의 개

발이 필요하다.

초임계 이산화탄소는 기본적으로 기상과 유사한 성질을 갖고 있어 용질이 함유된 액상의 계면에서는 빠른 물질전달 특성을 갖고 있으며 액상에 비하여 낮은 점도와 높은 확산속도를 갖기 때문에 추출과 분리의 속도를 증가시킬 수 있다. 그리고 용매의 재사용이 가능하기 때문에 친환경적인 공정이라 할 수 있다[2]. 그러나 액체 및 초임계 이산화탄소를 이용한 제염법은 이산화탄소가 비극성 물질이기 때문에 제염 대상 물질인 극성 금속에 대한 제한적인 용해도를 증가시키는 방안을 가져야 한다. 이를 위해 본 연구에선 킬레이트제를 이용한 제염법과 마이크로 에멀전을 이용한 제염법에 대하여 간단히 설명하고, 주요 결과에 대하여 기술하고 논의하고자 한다.

## 2. 킬레이트제를 이용한 제염법.

방사성폐기물의 형태는 매우 다양하다. 우선 제염대상으로 삼는 물질의 화학적 형태는, 금속, 금속전조물(염), 산화물, 수산화물 등이다. 금속이온을 추출할 수 없는 유기용매인 이산화탄소에 이들 이온성 물질을 녹이기 위해선 이산화탄소에 매우 잘 녹고 금속을 추출해낼 수 있는 킬레이트 리간드가 필요하다. 이들 리간드는 금속들과 킬레이트 착화합물을 형성한 후 이산화탄소에 녹아 금속이온을 이산화탄소로 뽑아내게 만든다. 이 방법에 관련된 Wai교수의 첫 논문이 발표된 후에 [3], 많은 연구가 진행되어 상당히 많은 자료가 축적되고 있으며, 이를 정리한 논문도 다수 있다[6-9]. Wai교수는 중요한 인자로서 리간드의 용해도, 금속 착화합물의 용해도, 물의 함유, 온도와 압력조건, 금속의 화합물형태, 그리고 금속물질이 존재하는 물리적형태(matrix)가 중요한 점으로 지적했다[7]. 그림-1은 지금까지의 자료를 근거로[6-23], 이산화탄소로 추출한 금속에 대하여 정리한 그림이다. 여기서 사용한 리간드의 분류는 Wai의 분류법을 사용하였고[7], 추출될 수 있는 원소기호 위의 숫자는 이용가능한 리간드를 나타내고 있다.

H																	He													
Li	Be															B	C	N	O	F	Ne									
4,5																	Al	Si	P	S	Cl	Ar								
Na	Mg															1,2	1,2	3	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2					
4,5	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr												
4,5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe												
		2,3																	1	1,4	1,2									
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn													
Fr	Ra	Ac																	2,3	3	3	3	3	2,3	2,3	2,3	3	3	2,3	2,3
			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu														
			2,3		2,3		2,3	2,3																						
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lw														

그림 1. 이산화탄소로 금속추출이 가능한 원소들. 숫자는 사용되는 킬레이트 리간드형태를 말한다.

원자력분야에서 중요한 원소들은 액티나이드, 란타나이드, 그리고 Cs, St, Co, Zr, Nb등이 있다. U, Pu, Th이온들은 BP, FOD, TTA, HFA 등의 리간드를 사용하여 추출할 수 있다. 특히 TBP-HNO<sub>3</sub> 화합물을 이산화탄소에 녹이면, 이산화우라늄 고체를 직접 추출할 수 있다[22,23]. 또

한  $\beta$ -diketone 과 TBP를 같이 사용하면, 시너지효과를 얻을 수 있다. 본 연구에선 시너지효과에 관련된 실험을 수행하였다. 금속추출에 많이 사용되는 NaDDC와 cyanex-272의 시너지효과를 알아내기 위하여 추출실험을 수행하였다. 실험 결과는 그림-2에 나타나있다. 사용한 금속이온은 Cd, Co, Cu, Pb, Zn이고, 이 이온들을 filter paper에 건조시켜(spiked) 시편으로 사용하였다. 초임계 이산화탄소 (200기압 60°C, 1시간)에서 NaDDC만을 사용한 경우 그 추출률은 대략 30-70% 정도이고, cyanex-272의 경우 그 추출률은 더욱 떨어진다. 그러나, 이 두 리간드를 같이 사용하면, 거의 98%에 도달하는 추출률을 얻을 수 있다. 이는 NaDDC가 아민으로 분해되어, 아민이 염기로 작용하여 cyanex-272의 양성자(proton)를 제거시키기 때문으로 분석된다. 이를 확인하기 위해 diethylamine을 cyanex-272에 첨가하였다. diethylamine의 양이 적정량 이상이 되면, 그 추출률이 급격하게 증가되는 것을 확인할 수 있었다(그림-3).

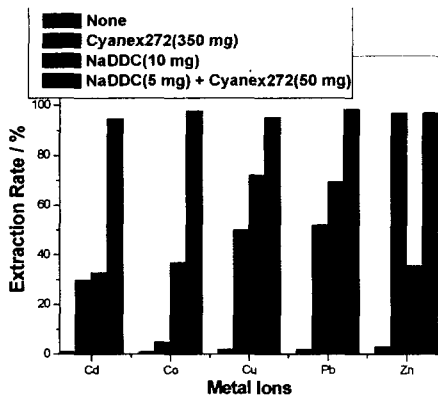


그림-2. NaDDC와 cyanex-272를 이용한 시너지효과 실험.

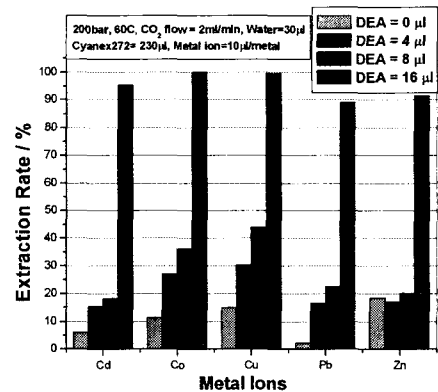


그림-3. ethylamine의 추출률 증대효과

이와같은 시너지효과를 이용하면, 추출률을 획기적으로 늘일 수 있어, 이에 관련된 연구가 더 필요할 것으로 보인다.

### 3. 마이크로 에멀전(microemulsion)을 이용한 실험.

계면활성제를 사용하면 이산화탄소 속에 물의 마이크로에멀전(크기는 100 nm이하)을 균일하게 만들 수 있다. 이산화탄소 속에 녹지않는 오염물을 마이크로에멀전 속의 용액에 녹일 수 있어, 극성 및 이온성 물질의 제염에 유용하게 사용할 수 있다. 그리고, 압력을 낮추면, 마이크로에멀전이 불안정하게되어 마크로에멀전(macroemulsion)으로 변화하여, 결국 물은 계면활성제를 떠나 석출되게 된다. 이 경우, 이산화탄소와 함께 계면활성제도 회수하여 재사용할 수 있어 청정한 제염법을 이루게 된다 (그림-4 참조). F-AOT (fluorinated airosol-OT)를 합성하여, 그 제염효과를 알아보았다. F-AOT의 용해도는 매우 낮아, 초임계 이산화탄소에 계면활성제로 사용하는데 매우 적절하였으며, 마이크로에멀전도 잘 형성되었다. 물을 사용하는 대신에, 질산(1몰농도와 3몰농도)을 이산화탄소와 마이크로에멀전을 만들어, 표면 금속의 제염이 가능한지 알아보았다. 표면금속의 용해를 알아보기 위해 구리를 도금한 QCM을 시편으로 사용하였다. 그림-5에 실험결과를 나타내었다. 부피비로 0.17%의 1몰질산을 함유한 마이크로에멀전에서 표면 구리가 용해되는 것을 관찰할 수 있

었다. 용해속도는 동일한 0.17%의 경우 3몰농도의 질산에서 더욱 증가하는 것으로 나타났다. 질산 몰농도가 높을수록, 표면의 반응속도가 높아지기 때문으로 보인다. 그러나, 동일한 농도(1몰농도)에서 질산의 부피함유량이 0.34%로 증가하여도 용해속도는 별로 증가하지 않는다. 이는 초임계 이산화탄소의 확산속도가 매우 빨라, 에멀전속의 마이셀(micelle)이 매우 활발하게 움직이므로, 그 양을 증가시켜도 큰 효과가 나타나지 않기 때문이다.

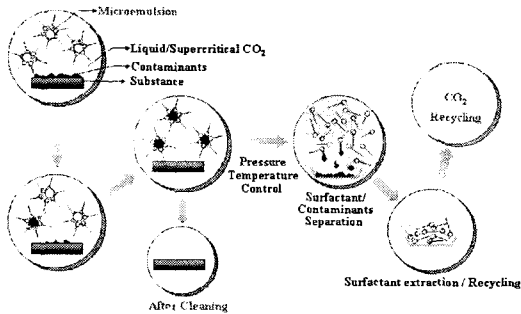


그림-4. 마이크로에멀전을 이용한 제염법. 이산화탄소와 계면활성제의 재사용이 가능.

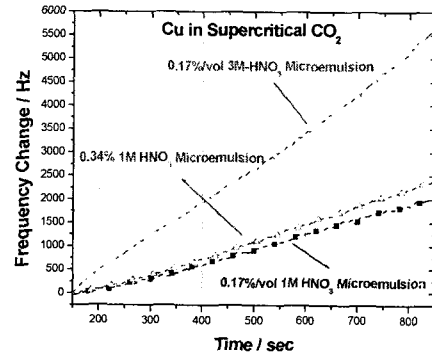


그림-5. 도금된 구리표면의 마이크로에멀전에 용해되는 QCM 측정 결과.

이를 이용하여 구리도금된 일반 시편의 표면을 제거하였다. 구리도금된 너트를 1시간동안 1몰 질산이 함유된 마이크로에멀전 (부피로 0.17%의 1몰 질산함유) 속에 둔 후에 꺼내었다. 표면의 구리가 완전히 제거된 것을 알 수 있다.

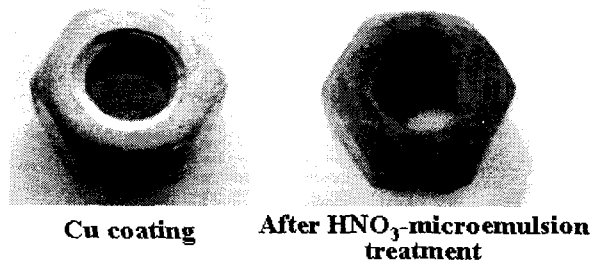


그림-6. 구리도금 시편의 모습과 질산함유 마이크로에멀전에서 표면이 완전히 제거된 모습.

#### 4. 결 론.

오염된 금속이온, 산화물, 수산화물, 금속 등을 액체 및 초임계 이산화탄소로 제염시킬 수 있는 방법으로 킬레이트 리간드의 이용과 마이크로에멀전의 이용에 대하여 정리하였고, 각 방법을 적용한 실험을 수행하여 그 결과 및 분석을 나타내었다. 킬레이트 리간드의 경우, 시너지효과를 이용하면, 매우 효율적으로 금속이온의 추출이 가능하며, NaDDC와 Cyanex-272의 경우 아민의 염기 효과로 시너지효과가 있음을 밝혀내었다. 마이크로에멀전 이용 제염법은 이산화탄소와 계면활성제 모두 재사용이 가능한 방법으로, 그 응용성이 높은 방법이다. 질산과 이산화탄소의 마이크로에멀전을 만든 경우, 금속의 표면이 녹아 추출되는 것을 측정하였다. 마이크로에멀전 이용 제염법은

금속 부품, 공구의 제염과 오염토양의 제염에 유용하게 사용될 수 있을 것으로 기대된다.

## 5. 감사의 글

본 연구는 과기부의 국가지정연구실 사업에 의해 지원되었음을 알립니다.

## 6. 참고자료.

1. J.R.Lamash and A.J.Baratta, "Introduction to Nuclear Engineering", 3<sup>rd</sup> ed. Prentice Hall, 2001
2. M. A. McHugh and V. J. Krukoni, 'Supercritical Fluid Extraction', Principles and Practice", Butterworth-Heinemann, 1994
3. K.E.Laintz, C.M.Wai, C.R.Yonker, R.D.Smith, *Anal. Chem.* 1992, 64, 2875
4. K.E.Laintz, C.M.Wai, C.R.Yonker, R.D.Smith, *J. Supercritical Fluid* 1991, 4, 194
5. J.Wang, W.D.Marshall, *Anal. Chem.*, 1994, 66, 1658
6. C.Erkey, *J. Supercritical Fluids*, 2000, 17, 259
7. C.M.Wai, S.Wang, *J. Chromatography*, 1997, 785, 369
8. C.L.Phelps, N.G.Smart, and C.M.Wai, *J. Chem. Education*, 1996, 73, 1163
9. N.G.Smart, T.C.Carleson, T.Kast, A.Clifford, M.D.Burford, C.M.Wai, *Talanta*, 1997, 44, 137
10. Mehdi Ashraf-Khorassani, Michael T. Combs, Larry T. Taylor, *J. Chromatography A*, 1997, 774, 37
11. N.G. Smart, T.E.Carleson, S.Elshani, S.Wang, and C.M.Wai, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1997, 36, 1819
12. M.Z. Ozel, M.D. Burford, A.A.Clifford, K.D. Bartle, A.Shardin, N.G.Smart, N.D.Tinker, *Analytica Chimica Acta*, 1997, 346, 73
13. S.Wang, S.Elshani, and C.M. Wai, *Anal. Chem.*, 1995, 67, 919
14. Y.Lin, C.M.Wai, F.M.Jean, and R.D.Brauer, *Environ. Sci. Technol.*, 1994, 28,1190
15. J.D.Glennon, S.Hutchinson, A.Walker, S.J. Harris, C.C. McSweeney, *J. Chromatography A*, 1997, 770,85
16. K.G.Furton, L.Chen, R.Jaffe, *Analytica Chimica Acta*, 1995, 304,203
17. K.E. Laintz and E. Tachikawa, *Anal. Chem.*, 1994, 66,2190
18. J.A. Darr and M.Poliakoff, *Chem. Rev.*, 1999, 99, 495
19. Y.Lin, N.G.Smart, C.M.Wai, *Trend in Anal. Chem.* , 1995, 14, 123
20. Y.Liu, V.Lopez-Avila, M.Alcaraz, W.F.Beckert, E.M.Heithmar, *J. Chromatograph. Sci.*, 1993, 31, 310
21. S.N.Jong, S.J.Yoon, S.Y.Kim, K.P.Yoo, *J. Supercritical Fluid*, 2000, 18, 157
22. N.G.Smart, C.M.Wai, C.Phelps, *Chem. Eng. Data.*, 1999, 44, 1034
23. Y.Enokida, ■Application of supercritical fluid extraction to nuclear fuel reprocessing in Japan", *Proc. SuperGreen 2002, Suwon, South Korea.*, 2002