

이산화탄소내 질산과의 마이크로이멀전을 이용한 부식산화물 추출연구 Extraction of Corrosion Oxides Using Nitric Acid in Carbon Dioxide Microemulsions

고문성*, 박광현, 김홍두, 김학원(경희대학교 청정제염연구실)

1. 서론

원자력시설이 날로 증가함에 따라 시설내부의 부식산화물에 방사성 물질이 축적되므로 원자력 발전소의 유지 및 보수를 용이하게 하기 위해서는 핵시설 내부에 존재하는 산화물의 제염이 필수적으로 요구된다. 현재 사용되는 추출법은 다량의 추출 폐액 및 폐기물의 발생으로 심각한 처리문제가 있으며 또한, 물 세척 등으로 인하여 다량의 물이 사용되는 단점이 있다. 본 연구에서 사용할 이산화탄소는 이러한 문제점을 해결할 수 있는 대체 용매로서 간단한 온도와 압력의 조절로 형성되는 액체 및 초임계 이산화탄소는 추출에 있어서 대상물질내 높은 확산속도, 비휘발성의 화학적 안정성 그리고 환경친화성 등 많은 장점을 갖고 있다. 그러나 이산화탄소의 비극성 성질 때문에 극성 오염물인 금속에 대한 제한적인 용해도를 갖고 있다. 이러한 점을 보완하기 위해 본 연구에서는 마이크로이멀전 방법을 이용하여 부식생성물을 액체 및 초임계 이산화탄소내에서 직접 추출하였다.

2. 본론

가. 실험장치

액체 및 초임계 이산화탄소내 마이크로이멀전 형성측정 및 제염장치는 그림 1에 나타내었다.

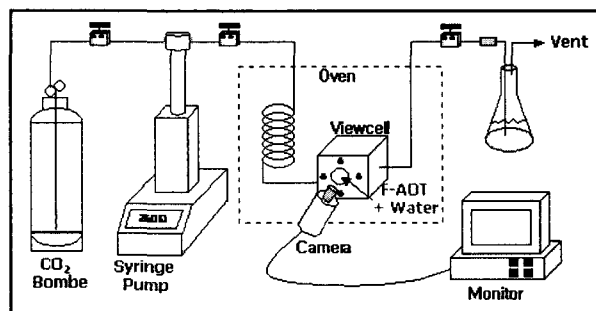


그림 1 초임계 이산화탄소내 마이크로이멀전 형성측정 및 부식생성물 제염장치

이산화탄소는 액체이산화탄소 용기로부터 Syringe Pump(ISCO, model 260D, Lincoln, NB)를 통해 공급된다. 펌프는 압력을 설정하여 정확하게 가압 할 수 있으며 유량을 읽을 수 있다. 반응압력용기(10mL, I.D. 25mm, O.D. 80mm, 길이 55mm, NEXT Instruments)는 300 bar, 100 °C 범위로 제작되었다. 일정한 온도를 유지하면 실시간으로 이멀전을 측정하기 위해 용해도 측정장치(100 °C, 5배중 카메라, Hanwoul Engineering)를 제작하여 컴퓨터를 통해 직접 확인하였다.

나. 마이크로이멀전 계면활성제(F-AOT) 합성

마이크로이멀전에 사용되는 계면활성제는 처음에는 하이드로카본 형태가 사용되었으나 이산화탄소에 대한 용해도가 낮고 물의 첨가량이 제한적이다. 그래서, 이산화탄소의 용해도를 높이기 위해 분산력이 좋은 플루오르알킬 또는 플루오르에스터를 갖는 형태를 합성하여 적용하였다. 또한 유기성과 수기성을 동시에 만족시키는 하이드로카본-플루오르카본형태의 계면활성제를 연구하여 F-AOT를 합성하였다.

다. 실험방법

1) 마이크로이멀전 형성 측정

초임계 이산화탄소내 F-AOT + H₂O의 마이크로이멀전은 40 °C의 경우 220 bar에서 잘 나타난다. 본 연구에서는 부식생성물을 제염하기 위해 F-AOT + HNO₃의 마이크로이멀전의 형성을 W값과 질산의 농도에 따라 구간을 측정하였다. 실험조건에 맞게 F-AOT와 HNO₃를 반응용기에 넣고 가온 가압을 한다. 약 20분 동안 반응을 시키면서 실시간 카메라를 이용해서 촬영하여 액체 및 초임계 이산화탄소내 마이크로이멀전의 형성을 확인하였다.

2) 부식생성물 제염

대상 부식생성물은 4가지의 금속산화물[Co(OH)₂, CuO, Cd₂O₃, CdO]를 이용하여 실험을 수행하였다. 시편은 Glass tubing내에 Sea sand와 함께 대상물을 각각 약 5mg씩 넣고 양 끝을 Glass wool로 채워 준비하였다. 실험방법은 반응용기(10 ml)에 합성한 F-AOT와 HNO₃(1M, 3M)를 넣고 실험조건의 온도로 가온한 후 Syringe pump를 이용하여 설정압력 까지 가압한다. 2시간동안 교반을 하면서 반응을 시키고 감압을 시킨 뒤 시편을 6M HNO₃ 10 ml에 넣어 용해시켜 ICP를 이용해 결과를 분석하였다.

3. 결과 요약(크기 10, 진하게)

가. 초임계 이산화탄소내 마이크로이멀전 형성측정

본 연구에서는 추출 대상물이 부식생성물이므로 물에 대한 용해도가 매우 적기 때문에 기존에 연구된 F-AOT + H₂O의 이멀전 형성을 응용해서 F-AOT + HNO₃의 이멀전을 이용한 추출실험을 수행하였다. 실제 추출에 앞서 액체 및 초임계 이산화탄소내에서의 이멀전 조건을 찾기 위해 다양한 조건의 실험을 수행하였다.

이멀전 형성실험은 액체와 초임계 이산화탄소영역에 대해 각각 실험하였다. 실험결과를 살펴보면, W값이 낮은 값(W=4)에서는 질산의 농도에 따라 대략 10 ~ 20 bar의 차이를 보이며 70 bar 이상에서 형성되었으나 W값이 증가함에 따라 형성압력에 차가 커지면서 질산

에 대해 pH가 낮아짐에 따라 이산화탄소가 카르복시산으로 되면서 이멀전의 형성이 불안정해지고 질산의 농도가 증가함에 따라 최대 형성할 수 있는 W값의 제한치가 낮아지게 됨을 알 수 있었다(1M은 W=16, 3M은 W=12). 초임계의 경우는 밀도차이로 인해 액체보다는 높은 압력에서 이멀전이 형성되는 것으로 판단된다. 작은 W값에서는 질산의 농도에 큰차이없이 대략 150 bar에서 이멀전이 형성되고 액체와 마찬가지로 압력이 높아짐에 따라 압력차가 커지고 W값에서도 질산의 농도가 진해짐에 따라 제한적(1M은 W=10, 3M은 W=8)이게 된다. 같은 조건에서 보다 큰 W값의 마이크로이멀전을 형성하기 위해서는 사용되는 계면활성제의 농도를 높여줘야 할 것으로 예상할 수 있다.

나. 질산과의 마이크로이멀전을 이용한 부식생성물 모의추출실험

앞서 실험을 통해 얻어진 액체 및 초임계 이산화탄소 영역에서의 질산농도에 따른 마이크로이멀전 형성조건을 이용해서 원자력시설에서 중요시 되는 여러 가지의 부식산화물에 대해 추출실험을 수행하고 상압 질산에서의 용해도와 비교하여 추출효율을 분석하였다. 실험은 액체 및 초임계 영역에서 형성되는 높은 W값에 대해 실험을 수행하였다. 실험결과 Cobalt의 경우에는 질산의 농도가 높아짐에 따라 추출효율이 증가하는 것으로 나타났고, Gadolinium의 경우에는 질산용액에서 가온이 되었을 때 용해가 됨을 보였기 때문에 온도에 의한 효과가 없어 추출이 되지 않은 것으로 판단된다. Cadmium은 다른 금속과는 다르게 낮은 질산농도에서 더 좋은 추출효율을 나타냈다. 결과를 분석해보면, 사용된 금속산화물의 양이 약 5 mg이므로 추출효율이 오차의 범위안에 있을 수 있는 가능성을 배제할 수 없다. 또한 실험결과 값이 질산용액내에서의 용해도값과는 많은 차이를 보이게 되는데 이는 이산화탄소내에 질산의 농도가 너무 낮아 오랜 반응시간이 요구되는 이유로 인해 용해도 값이 현저하게 차이가 나는 것으로 판단된다. 차후연구계획은 사용되는 계면활성제의 농도를 높이고 마이크로이멀전 뿐만 아니라 마크로이멀전의 형성조건에서 실험을 수행하여 추출효율을 측정할 예정이다. 다양한 실험을 통해 좋은 결과가 얻어진다면 실제 원자력 시설에서 발생하는 조밀하거나 유기용매로 세척하기 힘든 방사성 부식산화물을 추출하기 위한 좋은 제염법을 개발할 수 있을 것이다.

참고문헌

- [1] C.M. Wai, Shaofen Wang, Supercritical Fluid Extraction : metals as complexes, *Journal of Chromatography A*, 785, 1997, 369-383
- [2] Can Erkey, Supercritical Carbon Dioxide Extraction from Aqueous Solutions : A review, *Journal of Supercritical Fluids* 17, 2000, 259-287
- [3] J. Eastoe, B. M. H. Cazelles, D. C. Steytler, J. D. Holmes, A. R. Pitt, T. J. Wear and R. K. Heenan, *Langmuir*, 1997, 13, 6980.
- [4] M. Z. Yates, G. Li, J. J. Shim, S. Maniar, K. P. Johnston, K. T. Lim and S. Webber, *Macromolecules*, 1999, 32, 1018.
- [5] 오원진 외, 방사성 금속폐기물 재활용, 연구보고서, 한국원자력연구소, 1998