

## 초임계 이산화탄소에 의한 금속 담지 활성탄으로부터 담지금속의 추출

Extraction of Impregnated Metals from Charcoal Active Carbon  
with Supercritical Carbon Dioxide

**이 종 철\***                      **류 삼 곤\***  
Lee, Jong-Chol                      Ryu, Sam-Gon

### ABSTRACT

Metal ions such as Cu and Cr were extracted from the Cu, Cr and Ag impregnated active carbon by contacting the solid surfaces with supercritical carbon dioxide(Sc-CO<sub>2</sub>) containing chelating agents. About 10g of the active carbon sample were loaded in a vertical tube extractor contacting with CO<sub>2</sub> flowing from the bottom of the tube for 6hrs. The ligands used were acetyl acetone(AA) and Cyanex-302(C-302). Water and methanol were used as entrainers to study the effect of co-solvent to CO<sub>2</sub>. Experimental results showed that C-302 was more effective than AA in removing Cu with the maximum extraction of 42.0wt%, while 57.6wt% of Cr was extracted with AA from the sample.

주요기술용어(주제어) : Metal Extraction, Supercritical CO<sub>2</sub> Extraction, ASC-carbon, Chelating Agents

### 1. 머리말

이 논문은 금속이 담지된 균용활성탄(ASC-Whetlerite 활성탄, 이하 "ASC-활성탄")으로부터 초임계 이산화탄소(Sc-CO<sub>2</sub>)를 이용하여 담지금속의 추출 가능성을 연구한 것이다. ASC-활성탄은 화학전에서 개인 및 집단병사를 보호하기 위하여 방독면 및 가스 여과기에 사용하는 공기정화용 핵심물질로서 Cu : 6~7wt%, Cr : 2~3wt%, Ag : 0.03wt%가 담지되어 있다. 활성탄에 담지된 Cu 및 Cr은 각각 2가

및 6가로 유지되어야 독성기체에 대한 활성작용이 있으며 Cr(VI)는 특히 시안 화합물의 제독에 기여한다.

이 활성탄은 대기에 노출되면 대기 중의 수분과 유해가스를 흡착하여 노화되므로 일정시간이 경과한 후에는 흡착능력이 저하됨에 따라 반드시 폐기해야 하는 시한성 물자이다. 또한 폐 활성탄에는 Cu와 Cr이 함유되어 있어 지정 폐기물로 취급되어야 할 뿐만 아니라 Cr(VI)는 발암성 물질이므로 특별관리 되어야 한다<sup>[1]</sup>. Cr(VI)는 염기성 용액(KOH, NaOH)으로 추출하면 추출효과는 좋으나 추출 후 폐 용액의 처리문제가 발생하였다<sup>[2]</sup>. 따라서 최근, 청정기술로 알려진 초임계유체(Supercritical Fluid)중 CO<sub>2</sub>를 이용하여 ASC 활성탄에서 Cu와 Cr을 동시에 추출하는 한편, 추출 후 활성탄에 잔존하는 Cr(VI)의 최종 농

† 2008년 6월 7일 접수~2008년 8월 22일 게재승인

\* 국방과학연구소(ADD), 화생방부

주저자 이메일 : jcleead@hanafos.com

도를 분석하였다.

초임계 유체의 장점과 특성을 이용하는 초임계 기술은 국내/외에서 경쟁적으로 수행되고 있으며 기존 방법으로 처리할 수 없는 많은 기술적 문제를 해결하는 혁신기술로 주목받고 있다. 초임계 유체 이용기술은 식품, 화학, 약품합성, 나노 및 기능성 재료, 바이오 에너지 제조로부터 초임계수를 이용한 난분해성 유해물질의 처리 등으로 확대되고 있다<sup>[3~5]</sup>.

초임계 유체란 임계온도(Tc) 및 임계압력(Pc) 이상의 조건에서 존재하는 비 응축성 고밀도 유체로 정의된다. 모든 물질은 임계온도와 압력이 있으며 그 이상에서는 초임계 유체가 존재한다. 이 상태에서 물질의 상은 변하지 않으며 압력이 증가해도 응축하지 않는다. 초임계상태의 물질은 정상상태의 물질과는 다른 독특한 특성을 가지며 이는 온도, 압력에 따라 변화될 수 있다.

초임계 유체 이용기술 중 초임계 추출은 초임계 유체를 용매(용매)로 이용하여 목적물(용질)을 추출하는 공정으로서 Sc-CO<sub>2</sub>를 이용하여 최초로 커피 원두에서 카페인을 제거하고 맥주의 쓴맛을 내는 hop 향을 추출하였고, 펜탄을 이용하여 잔사유로부터 윤활유분을 추출하였다. 최근에는, 분말사출 성형공정 중 바인더 제거, 미세 정밀부품의 세정, 물이 필요없는 세탁, 초임계 건조 등 초임계 기술의 응용분야는 매우 다양하다<sup>[3~7]</sup>.

과거, 고상물질로부터 금속이온을 분리 할 경우 용매추출 방법과 함께 chelation 방법을 널리 사용하였으나 용매추출은 용출시간이 많이 소요되며 유해성 액상물질을 사용하므로 폐 용액 처리문제가 발생함에 따라 이의 대안으로 Sc-CO<sub>2</sub>를 사용하게 되었다. CO<sub>2</sub>는 임계상수가 비교적 낮고(Tc=31.1℃, Pc=73.8bar, ρ=0.471g/ml), 비활성이며 가격이 저렴하고 순수한 형태로 쉽게 구입할 수 있어 초임계 추출에 널리 사용되며 특히, 중요한 점은 폐 용매의 발생을 최소화 할 수 있다는 점이다.

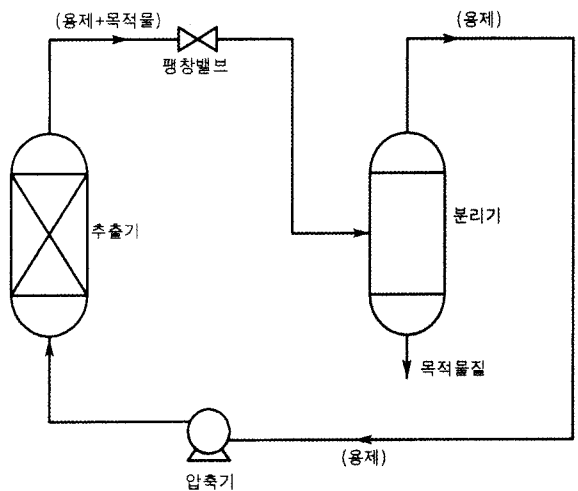
Sc-CO<sub>2</sub>는 확산계수가 크고 점도가 낮아 고상 물질에서 용질을 직접 추출할 수 있을 것으로 판단하였으나 효과적이지 못하여 킬레이트제를 사용하였다. 초임계 방법에 의한 금속추출은 주로 배위 화합물(Ligand)의 효용성이 기인하며 Sc-CO<sub>2</sub> 내에서 용해성이 좋고

금속이온과 안정하고 추출이 잘되는 킬레이트 물질을 선정함으로써 추출이 가능하게 되었다. Sc-CO<sub>2</sub>에 의한 금속종의 초임계 추출 시 지배인자로는

- 킬레이트 물질의 용해도 및 안정도
- 금속 킬레이트의 용해도
- 물 및 pH
- 온도 및 압력
- 금속종의 화학적 형태 및 matrix 등 이다<sup>[3,4]</sup>.

실제로 소각재<sup>[8]</sup>, 토양<sup>[9]</sup>, 목재<sup>[10]</sup> 및 폐 촉매<sup>[11,12]</sup> 등에서 Sc-CO<sub>2</sub>와 킬레이트제를 이용하여 유해금속이나 귀금속을 추출하였으나 비표면적이 매우 크고 기공이 잘 발달된 ASC-활성탄에 담지된 금속을 추출한 사례는 없다.

이 연구의 개념은 그림 1과 같이 추출기(초임계 반응기)에 추출대상 물질을 넣고 추출용제를 사용하여 초임계 상태에서 중금속을 추출 한 후 상압으로 낮추어 용제와 추출물질을 분리한 후 용제는 다시 이용하는 것이다. 주요 실험변수로는 추출온도, 압력, 킬레이트제의 종류, 메탄올 및 물에 의한 공 용매(Co-solvent) 효과를 측정 하였다.



[그림 1] 초임계유체를 이용한 추출개념 및 장치의 원리

고상물질에 함유된 금속이온의 추출은 CO<sub>2</sub>에 용해된 킬레이트제가 matrix에 침투하여 착화합물을 형성하는 반응과 형성된 착화합물의 안정성, 그리고 고상

물질에서 착화합물이 쉽게 탈착하는 탈착의 용이성에 영향을 받는다. 활성탄에 담지된 Cu 및 Cr의 추출실험을 위하여 가격이 저렴하고 상용구입이 가능한 2종의 킬레이트제를 선정하고 CO<sub>2</sub>만으로 추출한 경우와 킬레이트제와 공용매를 사용하여 추출한 경우를 비교 하였다.

## 2. 실험

### 가. 실험재료

#### 1) 실험용 활성탄

일정시간 경과된 군용 폐 활성탄을 수거하여 전처리 하지 않고 사용하였다. 담지금속 조성 및 담지량 등 실험시료의 특성은 표 1과 같다.

[표 1] 군용 ASC-활성탄 시료의 특성

구 분	특 성
형 태	석탄계 활성탄
제조선	Calgon Carbon Corp., Pittsburgh, USA
입자크기	12~30mesh, Grade IV
밀 도	0.61g/cc
표면적	851m <sup>2</sup> /g(BET)
금속담지량 (wt%)	Cu : 7.61, 총 Cr : 2.71, Ag : 0.04 Cr(IV) : 1.90

#### 2) 킬레이트제 선정

킬레이트제는 Acetyl acetone(AA, 독일 Wacker) 및 Cyanex 302(C-302, 미국 Cytec)를 정제하지 않고 그대로 사용하였다. 초임계 추출 시 가장 고려해야 할 사항은 CO<sub>2</sub>에 의한 추출금속의 용해도와 용해도 향상을 위하여 적절한 킬레이트제를 선정하는 것이다.

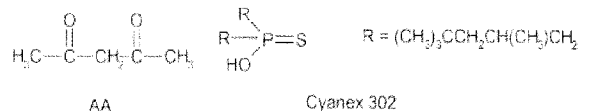
현재, 금속담지 활성탄으로부터 중금속을 추출한 연구사례는 없으나 Cu, Cr 및 As로 방부 처리된 CCA

목재에서 Cu, Cr을 추출한 결과 C-302가 가장 좋은 리간드로 추천되었으며<sup>[10]</sup>, AA는 240 bar, 60 °C에서 최대 추출효과를 보여 이들 물질을 선정하였다. 사용한 킬레이트제의 특성 및 구조는 표 2 및 그림 2와 같다. 추출효과를 증진시키기 위하여 사용한 공용매로는 시약급의 메탄올을 사용하였다.

AA는 무색, 투명한 방향성 액체로써 순도가 99.5%로 높으며, heterocycle 합성, 촉매용 금속 AA 제조, 부식 방지제 제조, 고분자용 라디칼 개시제, 제약 중간체, 비타민 합성, 살충제 제조용 중간체이다. 반면, C-302/301은 중금속 추출 시 킬레이트제로 많이 사용된다. 이중 C-301은 황을 함유하는 화합물로서 낮은 pH에서 Co와 Ni 추출에 효과적이며 Zn의 선택적 회수에 유용하다고 알려진 반면, C-302는 Cd, Co, Cu를 회수할 수 있으며 Cd, Mg과 같은 불순물의 양이온을 선택적으로 제거하는 우수한 추출제이다. 최근에는 Pd 폐 촉매로 부터 Pd을 100% 회수한 경우도 있다<sup>[11]</sup>.

[표 2] 실험에 사용한 킬레이트제의 특성

킬레이트 제	AA	Cyanex-302
화학명	Acetyl acetone	(Bis-2,4,4-trimethylpentyl)monothio phosphinic acid
제조선	Wacker, 독일	Cytec, 미국
순도(%)	99.5	85
밀도(g/ml)	0.972	0.97



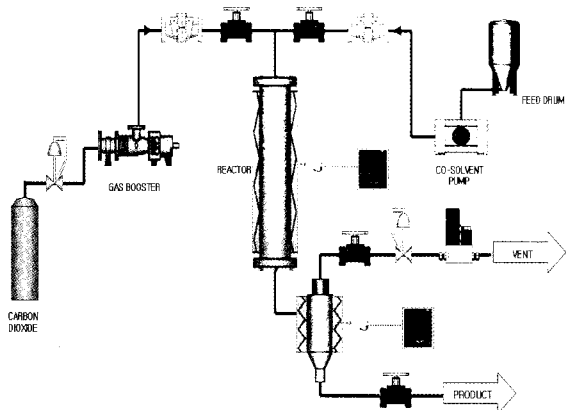
[그림 2] 실험에 사용한 킬레이트제의 구조

### 나. 실험장치 및 방법

실험장치는 그림 3과 같이 연속흐름식 초임계 추출장치를 사용하였으며 실험조건은 반응기 부피 : 40ml, 활성탄 충전량 : 10g, CO<sub>2</sub> 유속 : 200ml/분, 추출시

간 : 6시간으로 하였다. 반응기는 외경 12.7mm×길이 500mm의 튜브형 스테인리스 강을 사용하여 추출관에 활성탄을 충전하여 온도를 60℃로 서서히 올린 다음 이 온도에서 약 2시간 정치한 후 일정압력에서 추출하였다.

실험은 추출관 내부와 이음부를 세척한 후 유리섬유로 추출관 내부의 아래를 채워 시료를 충전하고 일정량의 킬레이트제를 반응기 내로 주입하였다. 다시 반응기 상부를 유리섬유로 채운 후 본체에 연결하고 전원을 공급하였다. 예열 후 온도를 조정하고 CO<sub>2</sub>는 gas booster를 통과한 후 펌프를 가동하여 압력을 상승시켰다. 일정 압력을 유지하기 위해 중간 저장탱크를 두어 압력을 실험 압력보다 다소 높게 설정한 후 CO<sub>2</sub>를 공급하였다.



[그림 3] 실험에 사용한 Sc-CO<sub>2</sub> 추출장치

초임계 추출장치가 정상상태에 이르면 실험을 시작하였으며, 일정량의 CO<sub>2</sub>가 배출되도록 배기밸브를 조정하고, 공 용매에 의한 효과를 측정하기 위하여 별도로 용매 주입 line을 설치하였다. 실험이 종료되면 CO<sub>2</sub> 공급을 서서히 중단하고 반응기 압력이 대기압에 도달하면 가열기를 끈 후 반응기를 해체하여 활성탄 시료를 회수한 후 시료 중에 잔존하는 금속을 정량분석 하였다. 추출시간은 장비의 정상상태를 유지하고 최대 회수율을 얻기 위하여 6시간 이상 진행하였다.

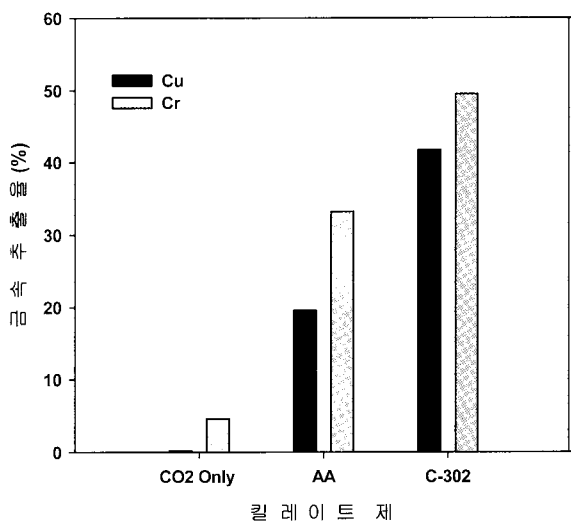
다. 분석  
활성탄에 담지된 금속의 성분(Cu, 총 Cr 및 Ag)은

유도결합 플라즈마(Perkin Elmer Optima 4300DV)로 측정하였으며 표면적은 질소 흡/탈착법으로 측정하였다. 한편, Cr(VI)의 정량분석은 미국 EPA 방법(3060A, UV/VIS 법)으로 측정하였다.

### 3. 실험결과

가. CO<sub>2</sub> 및 킬레이트제에 따른 추출효과  
먼저, 킬레이트제를 사용하지 않고 이산화탄소에 의한 추출효과를 알아보기 위하여 온도 60℃, 압력 150 bar에서 6시간 추출한 결과 Cu는 거의 추출되지 않고 Cr만 미량 추출되었다. 이는 킬레이트제를 사용하지 않으면 CO<sub>2</sub> 만으로는 활성탄의 미세기공에 담지된 금속을 추출할 수 없다는 것을 보여주었다. 따라서 Cu, Cr 등의 중금속을 추출하는데 효과적으로 알려진 AA와 C-302 킬레이트제를 시료에 주입하고 압력을 높여 60℃, 200bar에서 6시간 연속 추출 한 후 금속의 추출율을 비교하였다.

실험결과 그림 4와 같이 CO<sub>2</sub> 만으로는 Cr만 미량(약 4%) 추출되었으나 킬레이트제를 미량 활성탄에 주입하고 Sc-CO<sub>2</sub>로 추출한 결과 킬레이트 종류에 따라 AA를 사용한 경우 Cu와 Cr이 각각 20 및 33wt%



[그림 4] CO<sub>2</sub> 및 킬레이트제 사용에 따른 금속 추출율(60℃, 200bar에서 6시간 추출)

추출되었으며, C-302를 사용한 경우에는 42 및 50 wt% 제거됨으로서 킬레이트 물질로는 C-302가 AA 보다 더 효과적 이었으며 두 경우 모두 Cu 보다는 Cr의 추출효과가 더 좋았다. Ag의 경우에는 담지량이 매우 작을 뿐 만 아니라 추출량의 변화가 없어 비교하기 곤란하였다. Ag는 AA나 C-302와 착화합물의 형성이 곤란하거나 형성된 착화합물의 탈착이 어려운 것으로 판단되었다. 그러나 2종의 킬레이트제 모두 금속의 최대 추출율은 50% 이하로 만족할 만한 추출효과를 얻지 못함에 따라 추출효과의 증대방안을 모색하게 되었다.

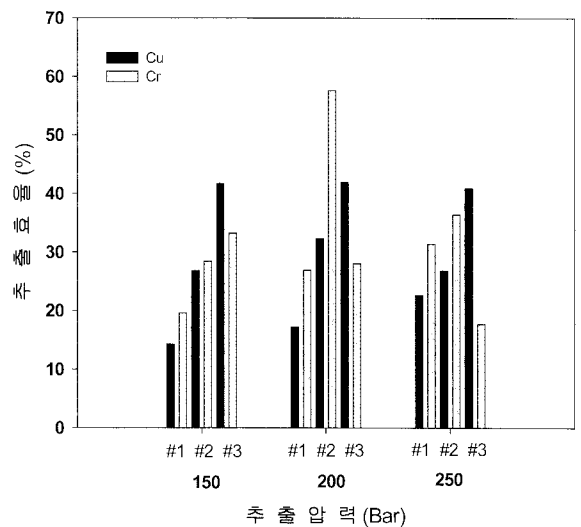
실험시료가 동일하지 않아 본 실험결과와 직접 비교하기에는 적절하지 못한 점이 있으나 El-Fatah 등<sup>[10]</sup>은 Cu, Cr 및 As로 방부 처리된 CCA 목재에서 금속을 추출한 결과 Cu >As >Cr 순으로 감소(Cu : 63.5%, Cr : 28.6%, As : 31.3%) 하였으며, 추출효과는 압력 증가에 따라 증가하였다. 이는 압력이 증가하면 리간드의 용해도가 증가하고 CO<sub>2</sub> 밀도가 증가함에 기인하는 것으로 판단되었다. pH에 대한 영향은 물을 주입하면 추출량이 증가하고 질산을 주입하면 감소하였다. 또한, 온도 증가 시(40~70℃) 추출율이 증가하였으나 사용한 킬레이트제 종류에 따라 추출효과에 차이가 있었다. 또한 금속이 완전 추출되지 않아 2차 추출을 시도하였으나 1~3% 정도의 증가에 지나지 않았으며 킬레이트제를 연속 공급하면 추출율이 다소 향상되었다.

나. 추출온도 및 압력의 영향

추출관 내에서 초임계 유체의 압력은 추출효율에 결정적 영향을 미친다. 압력의 함수로서 추출 시스템의 영향은 어떠한 추출유체를 사용하던 유사한 경향을 보였다. 압력이 증가하면 Sc-CO<sub>2</sub>의 밀도는 증가하며 따라서 리간드와 금속 chelate의 용해도를 증가시켜 궁극적으로 금속의 추출효율을 증가시킬 수 있다. 또한 온도의 변화는 용질의 휘발도를 변화시켜 추출에 영향을 미칠 수 있다고 판단되었다.

먼저, 온도 및 압력에 따른 선행 연구자들의 금속 추출효과를 분석한 결과 Cu의 경우 추출온도 40~60℃ 까지는 증가 하였으나 60℃를 초과하면 급격히 감소하였고 압력도 250bar를 기점으로 감소하였다<sup>[7,9]</sup>.

폐 촉매에서 Pd을 추출한 경우에도 온도 40~80℃, 압력 100~200bar에서 AA 및 C-302로 추출한 결과 C-302가 AA 보다 20% 이상 추출효과가 증가하였다<sup>[11]</sup>. 폐 촉매에서 C-302로 Pt과 Rh을 추출한 경우, Pt은 300bar에서 100%에 근접하였으나 Rh은 200 bar에서 최대치를 보인 후 이를 초과하면 오히려 추출율이 감소하였다. 온도는 두 금속 모두 60℃에서 최대 추출효율을 보여주었으며 압력이 낮으면 높은 경우보다 온도에 대한 영향이 컸다<sup>[12]</sup>. 따라서 추출온도를 60℃로 설정하고 압력범위를 확장하여 150~250bar 범위에서 실험한 결과 그림 5와 같이 Cu는 압력 증가에 따라 다소 증가 하였으나 추출효과가 좋은 메탄올을 보조용매로 사용한 경우 압력의 영향은 미미하였다. Cr의 경우에는 메탄올을 사용하는 경우 압력이 높아지면 추출효율이 감소하였다. 따라서 압력을 200bar로 고정하고 추출효율을 증가시키기 위하여 보조용매 효과를 실험하였다.



[그림 5] 추출압력의 영향(60℃에서 6시간 추출 : # 1: AA + 물, # 2: AA + 메탄올, # 3: C-302 + 메탄올)

다. 보조용매의 효과

초임계 유체를 이용하여 금속을 추출하는 경우 가용성분을 초임계 상에 많이 두는 것이 바람직하며 이와 같이 초임계 유체 상에 가용성분을 증대시킬 목적

으로 첨가하는 물질을 보조용매 또는 공 용매라고 한다<sup>[4]</sup>. 보조용매의 역할은 또한 용질과 매질간의 강한 상호인력을 차단하여 초임계 유체로 탈착을 촉진하거나 다시 흡착되는 것을 방지한다.

Sc-CO<sub>2</sub> 추출에 이용되는 보조용매의 종류는 추출 대상 물질에 의존하나 메탄올, 에탄올, 프로판, 부탄 등의 경질 탄화수소가 많이 사용되며 임계압력은 일반적으로 말할 수 없으나 임계온도는 CO<sub>2</sub> 보다 크다. 초임계 유체의 임계점 근처에서는 밀도가 급격히 변화하므로 혼합물을 임계점 근처로 접근시키고 보조용매가 미치는 영향을 배제하기 위하여 보조용매 사용량은 10% 이하, 5%(v/v)를 사용하는 것이 좋다<sup>[7]</sup>. 보조용매에 의한 추출효과를 분석하기 위하여 물, 산 및 메탄올을 주입하고 보조용매가 추출에 미치는 영향을 검토하였다.

1) 물이 추출에 미치는 영향

물에 의한 금속의 추출영향을 관찰하기 위하여 활성탄 시료에 AA과 함께 소량의 물을 첨가(AA의 2 배)하고 압력에 따른 추출효과를 분석하였다. In situ chelation-SFE 방법을 이용한 중금속 추출의 경우 소량의 물을 filter paper, 모래, 토양 또는 목재 등과 같은 고상 매질에 주입하면 일반적으로 추출율이 증가한다. 물은 금속 배위결합을 촉진하며, 용질/매질 간의 관계에서 매질의 활성점을 차단하여 용질의 흡착을 감소시키는 경향이 있다. 또한 고상 층으로부터 유동상으로 금속 착화합물의 이동을 촉진시킨다. 추출에 미치는 또 다른 인자는 pH로서 초임계 조건에서 물은 CO<sub>2</sub>와 평형에 존재할 때 pH는 탄산의 생성 및 해리로 인하여 약 2.9이다.

금속 킬레이트의 형성은 일반적으로 pH에 의존한다. 예로서 dithiocarbamate은 pH 2~8의 물에서 금속 이온을 추출할 수 있다. β-diketone은 중성에서 약 산성 용액까지 금속이온과 착화합물을 형성한다. Cyanex 시약이나 유기 인 추출제는 산성 매질에서 금속추출에 효과적인 추출제로 알려져 있다.

물에 의한 추출영향은 AA를 킬레이트제를 사용하고 여기에 물을 주입하거나 물 대신 0.1N 황산을 넣어 60℃, 200bar의 산성 분위기에서 실험한 결과, 물을 주입한 경우 추출율은 오히려 감소하였으며 감소

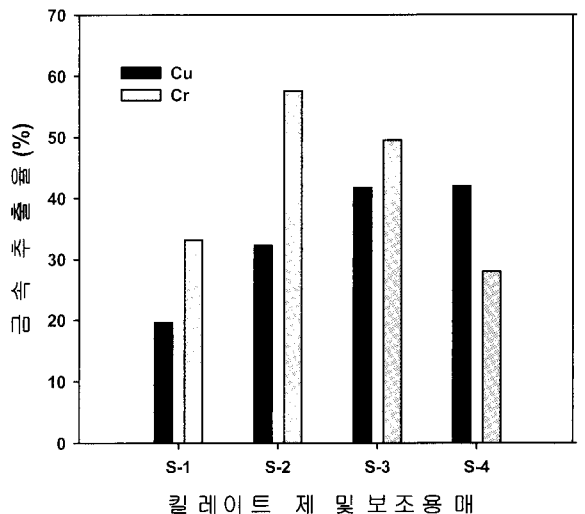
폭은 Cu 보다 Cr의 경우 더 증가하였다. 따라서 AA를 킬레이트제로 사용할 경우에는 물이나 산을 첨가하지 않는 것이 바람직하였다. 물을 과량(킬레이트제의 2 배량) 주입해도 주입하지 않은 경우보다 추출효과가 증대되지 않았다.

2) 메탄올이 추출에 미치는 영향

Cu와 같은 금속을 추출할 경우에는 보조용매로서 물보다 메탄올이 더 효과적인 것으로 알려져 있다.

본 실험에서 보조용매로 물을 주입한 결과, Cu의 추출에는 큰 영향이 없었으나 Cr은 효과가 감소함에 따라 동일한 방법으로 AA 및 C-302 킬레이트제와 메탄올을 주입하여 실험한 결과, AA를 킬레이트제로 사용한 경우 메탄올 주입 시 추출효과가 크게 증가하였다(그림 6). C-302와 메탄올을 공용매로 사용한 경우 Cu의 추출에는 큰 변화는 없었으나 Cr은 오히려 감소하였다. 따라서 보조용매의 사용효과는 추출대상 금속에 따라 그 효과가 다르므로 킬레이트제를 적절히 선정하고 효과적인 보조용매를 사용하여야 한다.

이상의 결과로부터, Cu는 추출제로 C-302를 사용하는 것이 좋으며 Cr은 추출제로 AA와 보조용매로



[그림 6] 킬레이트제 및 보조용매에 따른 금속 제거율 (60℃, 200bar에서 추출 : S-1; AA, S-2; AA + 메탄올, S-3; C-302, S-4; C-302 + 메탄올)

메탄올을 사용하는 것이 효과적임을 알 수 있었다. 한편, Cu와 Cr의 동시 추출효과는 C-302가 유리하나 C-302는 AA 보다 고가이므로 경제적인 면을 고려하면 AA에 보조용매로 메탄올을 주입하여 추출하는 것도 바람직하다고 판단되었다.

한편, Cr을 추출할 경우 킬레이트제로 AA와 메탄올을 보조용매로 사용하면 추출효율을 58%까지 증대시킬 수 있었으나 C-302를 킬레이트제로 사용한 경우에는 메탄올의 영향은 미미하였으며 메탄올을 사용하지 않아도 Cu와 Cr이 각각 42% 및 50% 추출되었다.

#### 라. 추출에 따른 활성탄 내의 Cr(VI) 변화

ASC-활성탄의 담지 금속 중 Cr(VI)는 Cr(III)보다 100배 이상 유해하고 용해도가 높을 뿐 만 아니라 발암성 물질로서 인체 및 자연환경에 매우 유해하므로 Cr(VI)가 함유된 폐기물은 엄격히 관리되어야 한다. 따라서 이 연구의 또 다른 목적은 활성탄에 잔존하는 Cr(VI)를 최대한 감소시키거나 제거 할 수 있는 방법을 도출하는 것이다.

Cr(VI)는 pH 12 이상의 염기성 용액으로 추출하면 추출효율이 100%에 근접하나<sup>[2]</sup> 용매추출 후 다량 발생하는 폐 용액의 최종처리가 큰 문제로 대두되었다. 따라서 이를 근본적으로 대체하기 위한 방법으로 CO<sub>2</sub>를 이용한 초임계 추출방법을 시도하게 되었으며, 담지금속 중 특히 Cr(VI)의 거동에 관심을 두게 되었다.

활성탄 내의 Cr은 대기에 노출되면 공기 중의 수분과 대기가스 등 환경적 요인에 의하여 노화가 진행될수록 Cr(VI)가 환원되어 Cr(III)의 비율이 증가한다<sup>[1,2]</sup>. 이 연구의 처리대상은 폐 활성탄이므로 실험 중 각종 오차를 배제하기 위하여 매 추출실험 종료 시마다 활성탄에 잔존하는 Cu와 총 Cr의 농도를 분석하는 한편, 별도로 Cr(VI)의 농도를 분석하였다. 초기 활성탄 시료의 Cr 농도는 2.71wt% 이었으며 이중 Cr(VI)는 1.90wt%로 약 70%가 Cr(VI)로 존재하였다. 그러나 추출실험 후 활성탄에 잔류하는 Cr(VI)를 측정된 결과 사용한 킬레이트제의 종류 및 실험조건에 따라 다소 차이는 있으나 85~2600ppm으로서 초기농도 대비 84.2~99.5% 감소하였으며 C-302를 추출제로 사용한 경우 Cr(VI)는 최소 96% 이상 감소하였다.

그림 6에서 총 Cr은 AA 및 C-302를 킬레이트제로 사용한 경우 각각 33%(S-1) 및 50%(S-3) 내외의 제거율을 보인 반면 최종 활성탄에 존재하는 Cr(VI)의 농도가 낮은 이유는 활성탄에 담지된 Cr(VI) 화합물이 대부분 Sc-CO<sub>2</sub>에 용해된 반면 Cr(III)는 용해되지 않았기 때문으로 판단된다. 추출과정 중 Cr(VI)가 일부 Cr(III)로 환원될 수도 있을 것이나 Foy 및 Pacey의 연구결과에 의하면<sup>[13]</sup> 킬레이트화의 유무에 관계없이 Cr(III)는 Sc-CO<sub>2</sub>에 용해되지 않았다.

이와 같이 Cr의 독성은 산화상태에 의존하므로 최종 물질의 산화상태를 결정하는 것은 환경에 매우 중요하다. 따라서 폐 활성탄을 처리 할 경우에는 금속의 추출 뿐 만 아니라 처리된 금속의 안전한 산화상태를 유지시키는 것도 중요하다고 판단되었다.

## 4. 맺음말

이산화탄소와 킬레이트제(AA 및 C-302)를 이용하여 표면적이 매우 크고 기공이 잘 발달된 군용 활성탄으로 부터 Sc-CO<sub>2</sub> 추출장비를 이용하여 Cu와 Cr을 제거하였다. 실험결과 CO<sub>2</sub> 만으로는 활성탄에 담지된 금속을 효과적으로 추출하지 못하여 구입이 용이한 2종의 킬레이트제를 사용한 결과 C-302가 AA보다 다소 효과가 좋았으나 AA와 보조용매로 메탄올을 사용하면 Cr의 추출효과가 증가하였다. Cu는 60℃, 200bar에서 C-302를 사용하여 최대 42.0wt%를 추출하였으며, Cr은 AA로 57.6wt%를 추출하였으나 Ag는 영향이 없었다. 추출 후 활성탄에 잔류하는 Cr(VI)는 최대 99.5% 까지 감소하였다.

이와 같이 Sc-CO<sub>2</sub>와 킬레이트제 및 보조용매를 적절히 사용하면 금속을 함유하는 고상물질에서 금속을 동시 또는 선택적으로 추출, 제거할 수 있어 이 기술은 유해물질 처리, 환경정화 및 폐기물 재활용 분야에 이용할 수 있는 유망기술로 판단되었다.

향후 활성탄의 미세기공까지 효과적으로 침투하여 금속 배위화합물을 형성한 후 용이하게 탈착되어 추출효율을 향상시킬 수 있는 추출제의 발굴과 함께 금속 상호간의 간섭 및 추출금속의 산화상태에 대한 정량적 연구가 필요하다.

## 참 고 문 헌

- [1] 이종철, 양재규, "ASC-Whetlerite 활성탄의 노화 특성에 관한연구", 화학공학, Vol. 35, No. 5, pp. 591~598, 1997.
- [2] 이종철, 양용식, 양재규, "Cu/Cr/Ag 침착 활성탄으로 부터 Cr(VI)의 추출에 관한연구", 한국폐기물학회지, Vol. 14, No. 1, pp. 1~8, 1997.
- [3] Erkey, C., "Supercritical Carbon Dioxide Extraction of Metals from Aqueous Solutions : a Review", J. Supercrit. Fluids, Vol. 17, pp. 259~287, 2000.
- [4] 荻井康彦 監修, 超臨界流體のすべて, 抽出への應用, テクノシステム, 2002.
- [5] 이윤우, "초임계유체 이용기술(I)", NICE, Vol. 19, No. 3, pp. 325~333, 2001.
- [6] Wai, C. M. and Wang, S., "Supercritical Fluid Extraction : Metals as Complexes", J. of Chromato-graphy A, Vol. 785, pp. 369~383, 1997.
- [7] Cui, Z., Zhang G., Song, W. and Song., Y., "Supercritical Fluid Extraction of Metal Ions from a Solid Matrix with 8-hydroxyquinoline and Carbon Dioxide", J. Liquid Chromatography & Related Tech., Vol. 27, No. 6, pp. 985~994, 2004.
- [8] Kersch, C., Woerlee, G. F. and Witkamp, G. J., "Supercritical Extraction of Heavy Metals from Fly Ash", Ind. Eng. Chem. Res. Vol. 43, pp. 190~196, 2004.
- [9] Liu, J., Wang, W. and Li, G., "A New Strategy for Supercritical Fluid Extraction of Copper Ion", Talanta, Vol. 53, pp. 1149~1154, 2001.
- [10] El-Fatah, S. A., Goto, M, Kodama, A. and Hirose, T., "Supercritical Fluid Extraction of Hazardous Metals from CCA Wood", J. Supercrit. Fluids, Vol. 28, pp. 21~27, 2004.
- [11] Iwao, S., El-Fatah, S. A., Furukawa, K., Seki, T., Sasaki, M. and Goto, M., "Recovery of Palladium from Spent Catalyst with sc-CO<sub>2</sub> and Chelating Agent", J. Supercrit. Fluids, Vol. 42, pp. 200~204, 2007.
- [12] Iwao, S., Yoshimoto, K., Ide, N., Sasaki, M. and Goto, M., "Supercritical CO<sub>2</sub> Extraction of Metals from Automobile Catalyst with Chelating Agent", 2006 ISSF, Kyoto, JAPAN, 2006.
- [13] Foy, G. P. and Pacey, G. E., "Specific Extraction of Chromium(VI) using Supercritical Fluid Extraction", Talanta, Vol. 51, pp. 339~347, 2000.