

방사성 금속염 제염을 위한 초임계 이산화탄소내 복합리간드의
상승효과연구

The Synergistic Effect of Complex Ligands for Radioactive Metal
Salts Decontamination in Supercritical CO₂

고문성, 박광현, 김학원, 김홍두
경희대학교
경기도 용인시 기흥읍 서천1

요 약

방사성 오염물을 제염하기 위해 초임계 이산화탄소내 organophosphorus 와 dithiocarbamate 계열의 리간드를 사용하여 5가지 금속(Cd^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+})을 추출하였다. 리간드의 여러 혼합비를 구성하여 실험한 결과 함께 사용하였을 때 시너지효과로 모든 금속에 대해 90% 이상의 높은 추출효과를 나타내었다. 시너지효과를 확인하기 위해 고압내 UV-Vis 측정장치를 이용하여 초임계 이산화탄소내 물을 첨가했을 때 NaDDC가 분해되는 것을 확인하였고, 함께 사용하였을 때는 organophosphorus 리간드의 이온화를 돕는 시너지효과가 나타남을 확인하였다. 또한 NaDDC가 분해된 형태인 diethylamine을 이용하여 organophosphorus 리간드와 추출실험을 한 결과 NaDDC를 사용했을 때와 같은 결과인 90% 이상의 높은 추출결과를 얻었다. 이로써, 리간드의 시너지효과로 높은 금속추출율을 얻을 수 있었다.

Abstract

The organophosphorus and dithiocarbamate ligands were used to extract five metal ions (Cd^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+}) in supercritical CO₂ so as to decontaminate the radioactive contaminants. The experiments confirmed that the ligands mixed together in a variety of the mixing ratios efficiently extracted all metal ions by more than 90% due to its synergistic effect. The UV-Vis spectrometer installed in a high-pressurized cell showed that the NaDDC was decomposed in supercritical CO₂ containing the water. It also proved that the synergistic effect improved the deprotonation of the organophosphorus ligand when NaDDC was used together with. In addition, we mixed organophosphorus ligand together with diethylamine, the decomposed NaDDC, to obtain the same extraction result of more than 90% as with NaDDC. The enhanced extraction efficiency shows the synergistic effect that is produced by combining two ligands together.

1. 서론

청정에너지원인 원자력은 화력연료의 대체에너지원으로 높은 에너지 효율의 중요한 역할을 하고 있다. 그러나 발전시 필연적으로 발생하는 방사성 오염물에 대한 환경적 관심은 점점 고조되고 있는 실정이다. 따라서, 방사성 오염물에 대한 관리 및 처리는 청정원자력으로서의 발전을 위해 매우 중요하다. 원자력 발전소내의 주요 방사성 제염 대상물은 오염된 의복, 부품, 장비 등이다. 기존의 화학 및 물리 제염법은 다량의 2차 폐기물을 발생시키는 문제점이 있어 이를 최소화 할 수 있는 방법이 요구되고 있다.

방사성 오염물질은 금속염, 금속수화물, 금속산화물 등의 형태가 대부분이다. 이러한 금속오염물의 제염은 오래전부터 용매추출이 잘 알려져 있다. 그러나 사용되는 대부분의 용매들이 환경규제 물질이므로 대체용매의 개발이 절실하다[1]. 현재 대체용매로 주목받고 있는 초임계 이산화탄소를 이용한 금속추출 연구가 많이 이루어지고 있다[2-4]. 이산화탄소는 다른 용매에 비해 낮고 안전한 임계조건(73.8 bar, 31.06 °C)으로 쉽게 적용할 수 있으며, 초임계 영역에서는 액체의 높은 용매특성과 기체의 침투특성을 동시에 갖기 때문에 탁월한 추출효과를 갖는다. 또한, 제염 후 간단한 압력만 온도조절로 이산화탄소와 오염물을 분리하여 이산화탄소는 다시 재사용하고 소량의 오염물만을 포집하여 처리할 수 있으므로 2차 폐기물 발생을 근원적으로 줄일 수 있다.

이산화탄소는 무극성이므로 기름과 같은 오염물에 탁월한 효과를 보인다. 그러나, 극성 물질이나 금속물질에 대한 용해도가 극히 제한적이다. 초임계 이산화탄소내에서의 극성물질에 대한 추출율을 높이기 위해 이산화탄소에 잘 용해되고 극성물질을 효과적으로 추출할 수 있는 리간드 개발 연구가 중요하다. 1990년 초부터 많은 연구자들에 의해 이산화탄소용 리간드가 많이 개발되었다. 이산화탄소내 금속추출을 위한 리간드는 다음과 같은 3가지의 중요한 조건을 만족해야 한다. 첫 번째로는 리간드가 이산화탄소에 잘 녹아야 한다. 두 번째로는 이산화탄소에 잘 녹은 리간드가 효과적이고 안정적으로 화합물을 이루어야 한다. 마지막으로 안정적으로 이루어진 금속-리간드 화합물이 대상물로부터 잘 추출 되어야 한다[2]. 이러한 모든 것이 만족되어야 높은 추출효율을 기대할 수 있다. 그러나, 기존의 많은 리간드들이 세 가지 조건을 모두 만족시키기 보다는 이산화탄소에 대한 용해도만 좋거나 용해도는 낮은 반면 금속과의 화합물을 잘 형성하는 것이 보통이다.

본 연구에서는 organophosphorus 계열인 bis(2,4,4-trimethylpentyl phosphinic acid(Cyanex 272)와 dithiocarbamate 계열인 sodium diethyldithiocarbamate(NaDDC)를 이용하여 모의 방사성 오염시편인 5가지의 금속(Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Co^{2+}) 추출 실험을 수행하고, 금속추출에 나타나는 리간드들 간의 시너지 효과를 보고 비슷한 리간드를 이용한 추출실험을 통해 증명하였다.

2. 본 론

가. 초임계 이산화탄소를 이용한 금속추출

러시아의 Khlopin 연구소의 Andrey Shadrin은 초임계이산화탄소내에서 β -diketone 리간드인 acetylacetone(AcAc)와 hexafluoroacetylacetone(HFACAc)를 이용하여 스테인리스 표면에 있는 Co^{2+} 를 추출하는 연구를 수행하여 HFACAc를 통해 90%이상의 추출효율을 얻었다[5].

미국의 Idaho 대학에 있는 Wai 교수는 금속추출에 관해 많은 연구를 수행하였다. crown ether를 이용하여 필터용지로부터 Hg^{2+} , Cs^+ 를 추출하였고[6], dithiocarbamate를 이용하여 수용액내에서 Cu^{2+} 를 추출하였다[7]. 그리고, 우라늄 추출을 위해 organophosphorus인 tributylphosphate(TBP)를 이용하여 수용액내, 고체상의 우라늄산화물에서 UO_2^{+2} 를 추출하여 높은 효율을 얻었다. 또한, lanthanides를 추출하기 위해 TBP와 TTA를 사용하여 단독으로 사용했을 때 보다 함께 사용했을 때 시너지 효과에 의해 좋은 추출율이 나타남을 밝혔다[8].

미국의 Los Alamos National Laboratory 에서는 역미셀(reverse micell)과 미셀에멀전, 이온수화(Ion Hydration) 그리고 금속 킬레이트와 리간드에 대한 연구를 수행하고 있으며 특히 초임계 이산화탄소 내에서 다양한 종류의 리간드와 유기금속 화합물에 대해서 연구가 활발히 진행되고 있다. 이러한 시스템은 금속-촉매의 균일 반응과 폐기물로부터 금속의 추출에 적용될 수 있을 것이다[9].

일본의 Nagoya 대학에 Enokida 교수는 초임계 이산화탄소를 이용한 우라늄 추출을 이용하여 원자력 재처리에서 사용되고 있는 U/Pu 분리방법인 Purex 공정을 대체할 수 있는 공정을 미쓰비시 중공업과 일본 원자력연구소와 공동으로 연구개발하여 현재 상용화 연구단계에 있다[10-12].

나. 실험 재료

금속 추출을 위한 리간드로 bis(2,4,4-trimethylpentyl)monophosphonic acid(Cyanex 302)와 bis(2,4,4-trimethylpentyl) phosphinic acid(Cyanex 272)는 Cytec Industries사, sodium diethyldithiocarbamate(NaDDC)는 Alfa Aesa사, bis-ethylhexyl phosphite는 Fluka 사, triethyl amine, pyridine, N,N-Diisopropylethylamine, morpholine, isopropylamine, diethylamine, dibuthylamine, dipropylamine, bis-ethylhexyl phosphate는 Aldrich 사의 제품을 사용하였고, 제염대상물은 5개의 금속물질(Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Co^{2+})을 선정하였으며, 1,000 ppm의 A.A.S(Atomic Adsorption Spectroscopy) 용액을 사용하였다. 추출된 금속이온을 포집하기 위해 1몰 질산을 사용하였으며, 이를 ICP를 이용하여 분석하였다.

다. 실험 장치

1) 초임계 이산화탄소 추출장치

초임계 이산화탄소를 이용한 금속염 추출장치는 그림 1과 같다. 액체 이산화탄소 (99.98%)는 가압펌프(syringe pump, ISCO, model 260D, Lincoln, NB)를 이용해서 고압용기에 공급된다. 고압용기는 리간드를 용해시키기 위한 반응용기(19 mL, I.D. 25mm, O.D. 80mm, Length 55mm, NEXT instruments, Korea)와 금속을 추출하기 위한 추출용기(5 mL, 3/8 tubing)를 사용하였다. 온도조절은 항온조를 이용하여 조절하였고 마그네틱바를 이용하여 리간드를 교반하였다. 실험은 정적추출과 동적추출을 하였고 추출물을 포집하기 위해 바깥밸브에 모세유리관을 연결하였다.

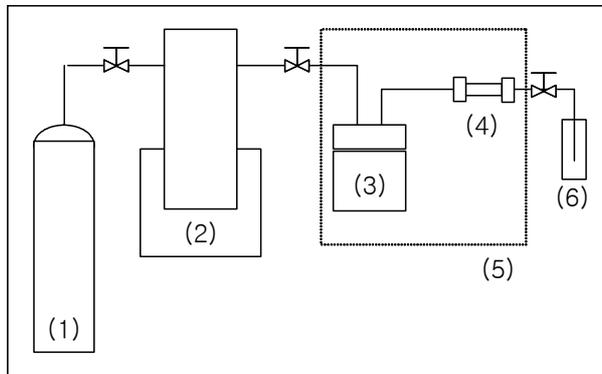


그림 1 제염장치, (1)이산화탄소 용기; (2)가압펌프; (3)반응용기; (4)추출용기; (5)항온조; (6)포집용기

2) 초임계 이산화탄소내 분광분석장치

초임계 이산화탄소내에서 반응을 살펴보기 위해 UV-Vis 측정장치를 설치하였다(그림 2).

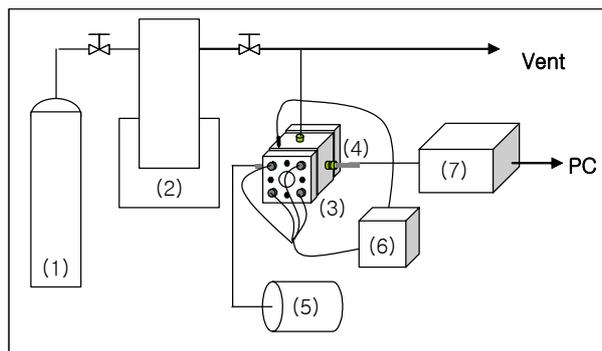


그림 2 분광분석장치 (1)이산화탄소 용기; (2)가압펌프; (3)Viewcell; (4)Fiber Optics; (5)UV-Vis 광원; (6)온도조절장치; (7)UV-Vis 측정기

사파이어 윈도우를 장착하여 고압에서도 내부를 볼 수 있도록 하였고, 고압용기(10mL, Hanwoul Eng., Korea)의 양쪽에 광섬유를 용기내부 중앙에 연결하였다. 각각의 SMA906 단자를 가진 광섬유는 UV-Vis 측정기(Avantest DH-2000)에 연결하였다. 광섬유는 270nm 이하에서 끊기기 때문에 그 이하의 피크는 측정할 수 없다. 이렇게 연결된 분광분석장치를 이용하여 반응 상태를 측정 할 수 있다.

라. 제염방법

대상 금속은 Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Co^{2+} 등의 5가지를 선정하였다. 금속이온들은 농도가 1,000ppm인 A.A.S.(Atomic Adsorption Spectroscopy)용액을 사용하였다. 실험시편을 만들기 위해 필터용지(Whatman 2, $0.4 \times 0.6 \text{ cm}^2$)에 대상 금속이온 용액을 각각 $10 \mu\text{l}$ 씩을 묻힌 뒤 건조시킨다. 먼저 반응용기에 적정량의 리간드를 넣고 추출용기에는 준비된 시편에 $30 \mu\text{l}$ 의 물을 첨가하여 용기 내에 넣고 잠근다. 실험하고자 하는 온도로 가온하여 일정하게 유지시키고, 이산화탄소를 이용하여 설정 압력까지 가압한다. 20분 동안 정적추출을 하고 20분 동안은 $\sim 3.0 \text{ ml/min}$ 으로 이산화탄소를 흘리면서 동적추출을 한다. 동적추출 그리고 감압시 추출된 금속이온을 포집하기 위해 바깥 밸브쪽에 모세유리관을 연결하여 질산 1M 용액에 포집한다. 실험 후 감압하고 추출된 시편은 질산용액에 금속이온을 용출시켜 포집된 양과 남아있는 양을 비교하여 추출율을 분석한다.

마. 실험결과

1) Cyanex272와 NaDDC를 이용한 금속이온 제염

Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} 등의 5가지 금속이온들에 대한 추출결과가 그림 3에 나타나 있다. 순수한 초임계 이산화탄소만으로는 전혀 추출이 되지 않고, 각각 사용하였을 경우에는 Cyanex272(300mg)으로는 모든 금속에 대해 약 20%미만으로 거의 추출이 되지 않았다. 이는 Cyanex272가 $\text{pH} > 6$ 에서 높은 추출율을 보이고, 반면에 산성용액에서는 금속추출능력이 워낙 낮기 때문에 pH 가 약 2.9인 초임계 이산화탄소에서는 추출율이 낮게 나타나는 것이다[13]. 또한, NaDDC(10 mg) 만을 사용했을 경우에는 이산화탄소내에서의 용해도가 그다지 높지는 않으나, 금속과의 착화합물 형성에 있어서는 뛰어난 특성을 갖고 있어 금속에 따라 Cu^{2+} 와 같은 경우에는 70%까지 제염이 되었고, 다른 금속들은 20~50%정도의 추출율을 보였다. 반면에 Cyanex(300 mg)와 NaDDC(10 mg)를 함께 사용하였을 때는 모든 금속에 대해 90% 이상의 높은 추출율을 나타내었다. 단독으로 사용했을 때와는 확연히 다르게 매우 높은 추출율을 보이는 것은 NaDDC와 Cyanex272의 시너지 효과 때문이다.

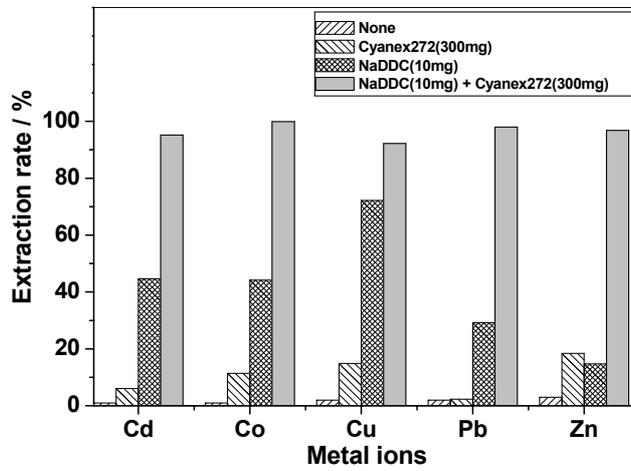


그림 3 Cyanex272와 NaDDC를 이용한 금속추출효율

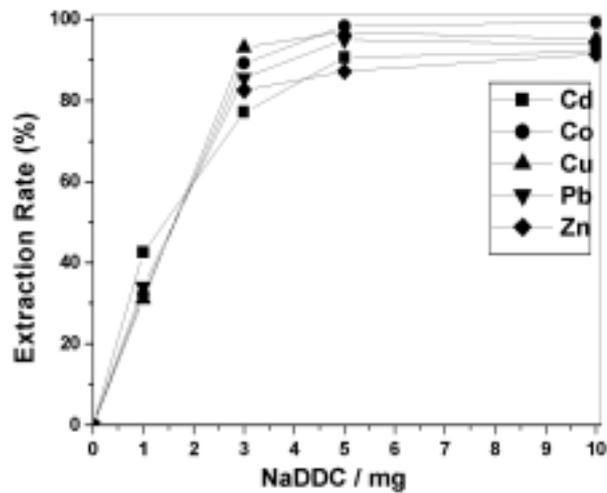


그림 4 NaDDC양의 변화에 따른 추출률 변화 (Cyanex272는 300mg 고정)

NaDDC는 재생가능이 어렵기 때문에 NaDDC의 양을 최적화 하기 위해 양을 변화시켜 가면서 추출실험을 수행하여 그림 4에 나타내었다. 추출실험결과 1mg을 사용하였을 경우에는 30~40%의 낮은 추출률을 보였으나 NaDDC의 양이 증가됨에 따라 추출률이 증가하였고, 5mg 이상에서는 모든 금속이 90%이상의 추출률을 보였다. 이로써 NaDDC의 양을 5mg으로 최적화 하였다.

NaDDC가 초임계 이산화탄소에서 분해되는 것을 관찰하기 위해 UV-Vis 장치를 이용하여 실험하였다. 초임계 이산화탄소내 소량의 물(10 μ l)을 넣고서 NaDDC를 넣고 시간에 따른 UV-Vis 피크를 관찰하였다. 반응 초기에는 NaDDC가 270nm에서 피크가 명확하게 나타나지만, 시간이 지남에 따라 (5)의 피크처럼 NaDDC가 분해되면서 피크가 사라짐을 알 수 있다.

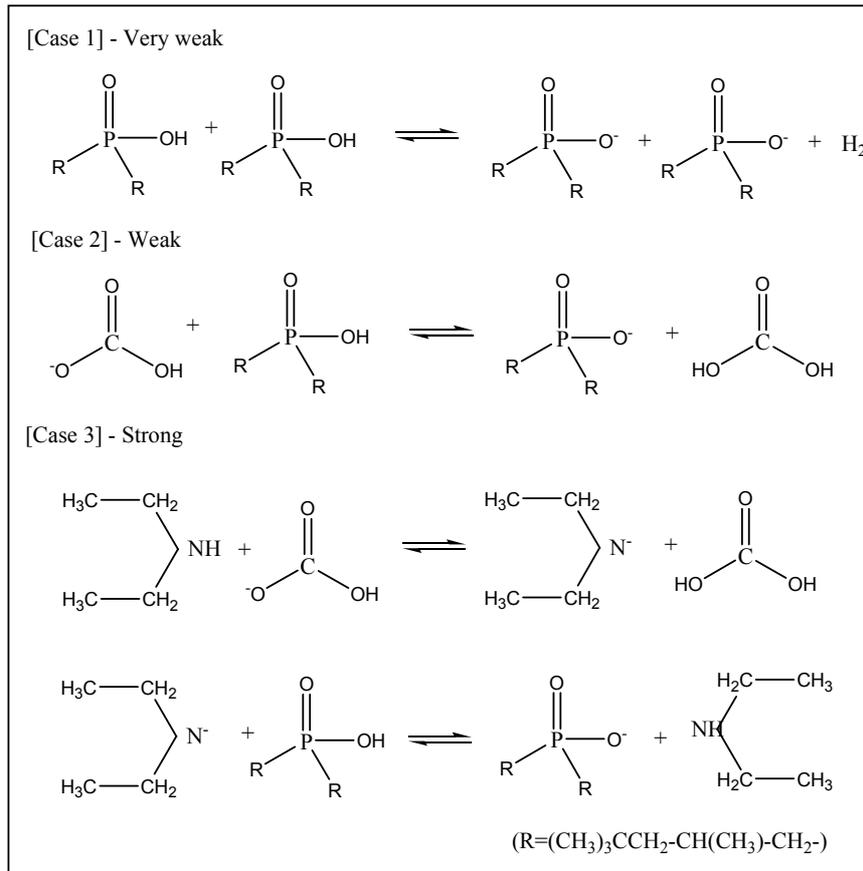


그림 7 Cyanex272의 초임계 이산화탄소내 이온화 반응

Cyanex272가 이온화 되는 반응은 크게 3가지 형태로 나타낼 수 있다. 첫 번째로 가장 약한 반응으로 자가 이온화에 의해 리간드끼리 반응하여 이온화가 된다. 두 번째로는 음이온 형태의 탄산과 반응하여 이온화가 되는 것으로 Cyanex272 만을 사용하여 추출할 때 나타나는 반응으로 지배적인 반응은 아니다. 마지막으로 가장 중요한 반응으로 NaDDC가 R₂NH과 CS₂으로 분해되고, 이때 아민 형태는 첫 번째로 탄산과 반응하여 탄산이 이온화되고 이온화된 탄산은 Cyanex272를 이온화를 시켜서 이온화 형태로 만든다. 이렇게 이온화된 Cyanex272가 금속추출에 있어 높은 효율을 나타내는 것이다. 따라서 NaDDC 대신에 diethylamine을 사용하여도 같은 결과를 얻을 수 있을 것으로 예상된다.

3) 시너지효과를 이용한 금속추출실험

NaDDC와 Cyanex272를 함께 사용한 실험과 같은 방법으로 NaDDC 대신에 분해형태인 diethylamine을 이용하여 추출 실험을 수행하였다. 예상했던 결과대로 diethylamine을 단독으로 사용하였을 때는 5% 미만으로 거의 추출이 되지 않았지만 Cyanex와 함께 사용했을 때는 NaDDC를 사용했을때의 결과처럼 diethylamine이 Cyanex272를 이온화 시킴으로써 모든 금속에 대해서 90% 이상의 추출율을 보였다. 러시아의 Shadrin은 HFA(Hexafluoroacetylacetate)와 pyridine을 사용하여 금속추출시 시너지 효과로 인해 높은 추출율을 보였다. 여기서도 마찬가지로 pyridine이 HFA의 이온화를 향상시키는 역할을 함으로써 나타나는 반응이다[15].

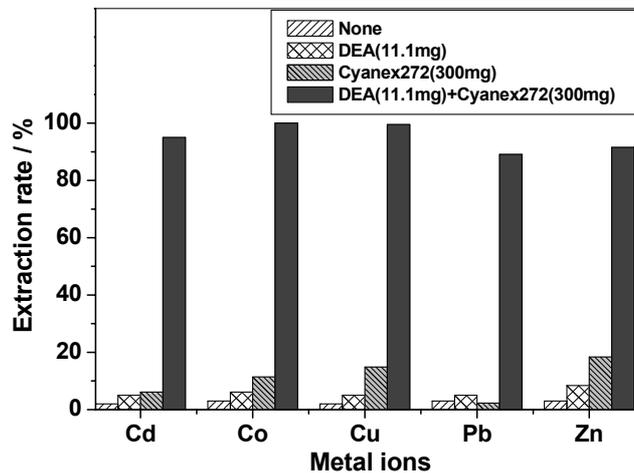


그림 8 NaDDC 분해형태인 diethylamine을 이용한 금속추출효율

그림 8의 결과를 바탕으로 비슷한 amine 형태의 리간드와 Cyanex272의 형태와 비슷한 organophosphorus 리간드를 이용하여 실험을 수행하였다. amine 형태는 triethylamine, pyridine, N,N-Diisopropylethylamine, morpholine, isopropylamine, dibutylamine, dipropylamine 등을 사용하였고, organophosphorus류는 bis(2,4,4-trimethylpentyl) monophosphonic acid(Cyanex 302), bis-ethylhexyl phosphite, bis-ethylhexyl phosphate 등을 사용하였다.

표 1 amine 종류의 리간드를 이용한 제염효율

Amine류 17.6×10 ⁻⁵ mol	Cyanex272 (μ l)	extraction efficiency (%)				
		Co	Cu	Zn	Cd	Pb
diethylamine	220	100±1	96±1	90±8	78±8	98±1
triethylamine	220	100±1	96±1	99±1	98±1	98±1
pyridine	220	99±1	98±1	94±4	90±3	95±3
N,N-Diisopropylethyl amine	220	98±1	99±1	99±1	90±5	100±1
morpholine	220	100±1	100±1	99±1	97±2	100±1
isopropylamine	220	95±5	98±4	98±2	73±5	92±6
dibutylamine	220	90±5	91±4	93±6	37±2	55±5
dipropylamine	220	83±8	92±1	90±3	34±3	50±6
blank		0	0	0	0	0

표 2 organophosphorus 리간드 종류의 리간드를 이용한 제염효율

organophosphorus 류 6.9×10 ⁻⁴ mol	diethylamine (μ l)	extraction efficiency (%)				
		Co	Cu	Zn	Cd	Pb
Cyanex272	16	100±1	96±1	90±8	78±8	98±1
Cyanex302	16	99±1	100±1	97±1	96±4	99±1
bis-ethylhexyl phosphite	16	100±1	98±1	100±1	79±13	99±1
bis-ethylhexyl phosphate	16	82±10	100±1	100±1	40±7	100±1
blank		0	0	0	0	0

사용된 amine류의 모든 리간드가 단독으로 사용되었을 때는 20~30%의 낮은 효율을 보였으나 Cyanex272와 함께 사용되었을 때는 NaDDC와 같은 시너지 효과로 인해 높은 제염효율을 보임을 알 수 있다. diethylamine, dipropylamine, dibutylamine은 알킬기가 길어질수록 제염효율이 떨어지는 것을 보인다. organophosphorus류의 리간드도 시너지효과로 인해 높은 제염율을 보이거나 카드뮴의 경우에는 다른 금속에 비해 20~40%정도 낮은 제염율을 보였다. 전체적으로 시너지효과를 통해 제염율이 향상됨을 확인 할 수 있었다.

3. 결 론

초임계 이산화탄소내에서 NaDDC와 Cyanex272를 이용하여 5가지의 금속에 대해 추출 실험을 수행하였다. 리간드를 단독으로 각각 사용하였을 때, NaDDC는 Cu의 경우만 70%의 추출율을 보였고, 나머지는 30~50%의 추출율을 나타내었다. Cyanex272는 모든 금속에 대해 20%미만의 낮은 추출율을 나타내었다. 반면 함께 사용했을 경우에는 두 리간드의 시너지 효과로 인해 90%이상의 높은 효율을 보였다. 이는 NaDDC가 초임계 이산화탄소내에서 물이 존재할 때 분해되어 CS_2 과 NHR_2 형태로 되어 NHR_2 이 Cyanex272의 이온화를 도와서 추출율을 향상시키게 되기 때문이다. 이를 고압내에 UV-Vis 측정장치를 이용하여 확인하였다. NaDDC가 분해되는 반응식을 증명하고 NaDDC 대신 diethylamine을 사용하여 같은 실험을 수행한 결과 동일한 시너지 효과를 확인할 수 있었다. 또한 비슷한 amine류의 리간드와 organophosphorus 리간드를 이용하여 시너지효과를 증명하였다. 본 연구를 통해 다양한 종류의 이산화탄소용 금속추출제를 밝혀냈고, 이를 이용하여 실제 방사성 제염에 응용하면 높은 제염효율을 얻을 수 있을 것이다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부의 국가 지정 연구실 사업 및 산업자원부의 인프라 구축지원사업으로 수행된 연구임을 밝힙니다.

참고문헌

- [1] L.T. Taylor, Supercritical fluid extraction, Wiley-Interscience Publication, 1996, 3
- [2] C.M. Wai, S. Wang, Supercritical fluid extraction : metals as complexes, Journal of Chromatography A, 785, 1997, 369-383
- [3] C. Erkey, Supercritical carbon dioxide extraction from aqueous solutions : a review, Journal of Supercritical Fluids 17, 2000, 259-287
- [4] M.A. Khorassani, M.T. Combs, L.T. Taylor, Supercritical fluid extraction of metal ions and metal chelates from different environments, Journal of Chromatography A, 774, 1997, 37-49
- [5] M.Z. Ozel, M.D. Burford, A.A. Clifford, K.D. Bartle, A. Shadrin, N.G. Smart, N.D. Tinker, Supercritical fluid extraction of cobalt with fluorinated and non-fluorinated β -diketones, Analytica Chimica Acta, 346, 1997, 73-80
- [6] S. Wang, S. Elshani and C.M. Wai, Selective extraction of mercury with ionizable

crown ethers in supercritical carbon dioxide, *Anal. Chem.* 67, 1995, 919

[7] C.M. Wai, S. Wang, Solubility parameters and solubilities of metal dithiocarbamates in supercritical carbon dioxide, *Anal. Chem.* 68, 1996, 3516

[8] C.M. Wai, Y. Lin, M. Ji, K.L. Toews, and N.G. Smart, Extraction and separation of uranium and lanthanides with supercritical fluids, *ACS*, 1999, 390

[9] M.Z. Yates, D.L. Apodaca, M.L. Campbell, E.R. Birnbaum and T.M. McCleskey, Metal extractions using water in carbon dioxide microemulsion, *Chem. Commun.*, 2001, 25

[10] O. Tomioka, Y. Meguro, S. Iso, Z. Yoshida, Y. Enokida and I. Yamamoto, New method for the removal of uranium from solid wastes with supercritical CO₂ medium containing HNO₃-TBP complex, *Journal of nuclear science and technology*, 38, 2001, 461

[11] Y. Enokida, Application of supercritical fluid extraction to nuclear fuel reprocessing in Japan, *Super Green 2002 proceedings*, 2002, 35

[12] Y. Meguro, S. Iso, Z. Yoshida, J. Ougiyangi, A. Uehara, Y. Enokida, I. Yamamoto, O. Tomioka, S. Yamamoto, R. Wada, K. Yamaguchi, Decontamination of uranium waste based on supercritical carbon dioxide fluid leaching method, *Super Green 2002 proceedings*, 179

[13] K.C. Sole, J.B. Hiskey, Solvent extraction of copper by Cyanex272, Cyanex302, and Cyanex301, *Hydrometallurgy* 37, 1995, 129

[14] K.L. Toews, R.M. Shroll, C.M. Wai, N.G. Smart, pH-Defining equilibrium between water and supercritical CO₂, Influence on SFE of organics and metal chelates, *Anal. Chem.* 67, 1995, 4040

[15] A. Shadrin, A. Murzin, S. Podoinitsyn, Supercritical fluid extraction in radiochemistry, *Super Green 2002 proceedings*, 2002, 49