

액체 및 초임계 이산화탄소내 F-AOT 마이크로이멀전을 이용한
표면제염 연구

Surface Decontamination Using Microemulsion of F-AOT in
Liquid/Supercritical CO₂

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

요 약

기존의 화학 제염법을 이용한 표면제염은 2차 방사성 오염물을 발생시킬 뿐만 아니라 독성이 강한 화학용매를 주로 사용하기 때문에 기기나 배관의 표면에 손상 또는 부식의 문제를 일으킨다. 액체 및 초임계 이산화탄소를 제염에 이용할 경우 용매의 재사용이 가능하다. 그리고 F-AOT와 HNO₃(1M)를 이용한 마이크로이멀전으로 극성물질인 금속을 용해할 수 있다. 본 연구에서는 이 두 가지 방법을 응용하여 QCM(Quartz Crystal Microbalance)의 한쪽 전극에 구리와 니켈을 전기도금한 시편으로 표면제염 연구를 수행하였다. 정량 분석을 위하여 QCM으로 in-situ 측정을 하였다. 구리 시편의 표면제염 실험에서 초임계와 액체의 제염효율이 각각 0.054 μ g/sec 와 0.024 μ g/sec 로 나타났다. 니켈의 경우 초기 제염효율이 매우 빠르게 나타났으며, 초임계에서 제염효율은 0.066 μ g/sec 이다.

Abstract

Conventional chemical decontamination method for surface decontamination cause not only the 2nd radioactive wastes, but also corrosion and defect on the surface of equipment. If CO₂ is used as a solvent for decontamination of radioactive contaminants, the waste can be effectively reduced by recycling of CO₂ where only contaminants are left as wastes during evaporation of CO₂. Polar material can be dissolved by microemulsion using F-AOT and HNO₃ (1M). We use these two technique for surface decontamination. Cu and Ni specimens made by electroplating

on the QCM surface. The QCM was used for the quantitative analysis. In the case of Cu, The $0.054\mu\text{g}/\text{sec}$ and $0.024\mu\text{g}/\text{sec}$ of decontamination efficiency were obtained in $\text{LCO}_2/\text{ScCO}_2$ microemulsion respectively. The $0.066\mu\text{g}/\text{sec}$ of decontamination efficiency was obtained in the case of Ni.

1. 서론

원자력 산업에서 발생하는 방사성 오염물질의 표면 제염 방법은 크게 물리적 제염방법과 화학적 제염방법으로 나눌 수 있다. 전자에는 고압 물분사 기술, 블래스트(blast) 기술, 초음파 제염법 등이 있으며, 후자에는 희박 및 농후화학제염방법이 있다. 그러나 이 두 가지 방법 모두 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 개발이 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 증가 시킬 수 있다. 그리고 용매의 재사용이 가능하기 때문에 친환경적인 공정이라 할 수 있다. 그러나 액체 및 초임계 이산화탄소를 이용한 제염법은 이산화탄소가 비극성 물질이기 때문에 제염 대상 물질인 극성 금속에 대한 제한적인 용해도를 갖고 있다. 이러한 점을 보완하기 위해 금속이온에 대해서는 C.M. Wai[1], Can Erkey[2] 등의 많은 연구를 통해 다양한 리간드가 개발되어 연구되었다.

본 연구에서는 표면제염을 위해 액체 및 초임계 이산화탄소 내에서 아주 소량의 1M 질산과 F-AOT를 이용한 마이크로이멀전 제염법을 적용하였다.

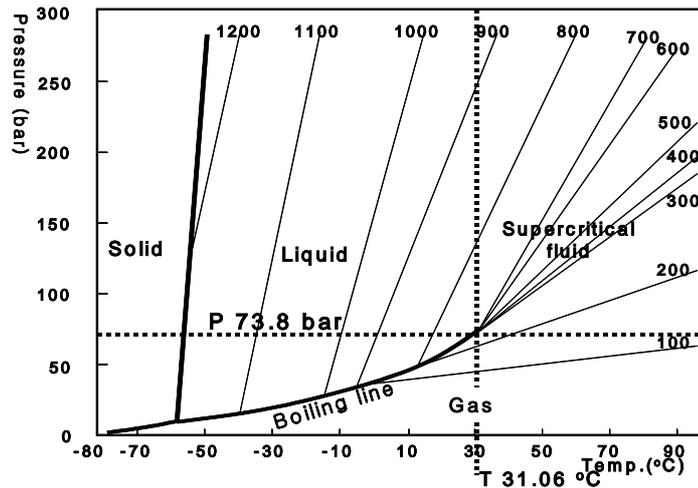
2. 본론

가. 이산화탄소의 특성

이산화탄소를 온도와 압력에 따른 영역을 살펴보면 고체, 액체, 기체, 초임계 영역으로 나뉜다. [그림 1] 은 이산화탄소의 압력과 온도에 따른 상태도이다.

액체 이산화탄소는 상온, 50bar 정도에서 생성되고, 초임계 이산화탄소는 73bar, 31°C

이상에서 생성된다. 초임계 영역은 기체의 특성인 높은 침투성을 가지면서, 액체의 특성인 높은 밀도와 높은 용해성을 갖는다. 또한 초임계 이산화탄소는 압력과 온도의 변화에 따라 용해도의 변화가 크기 때문에 오염물을 추출하기에 용이하며, 추출된 오염물은 다시 감압하여 전량 석출시키고 용매는 다시 가압하여 재활용할 수 있기 때문에 2차 폐기물의 발생을 원천적으로 막을 수 있다.



[그림 1] 이산화탄소의 압력과 온도에 따른 상태도

표 1. 이산화탄소의 상에 따른 대표적인 물성

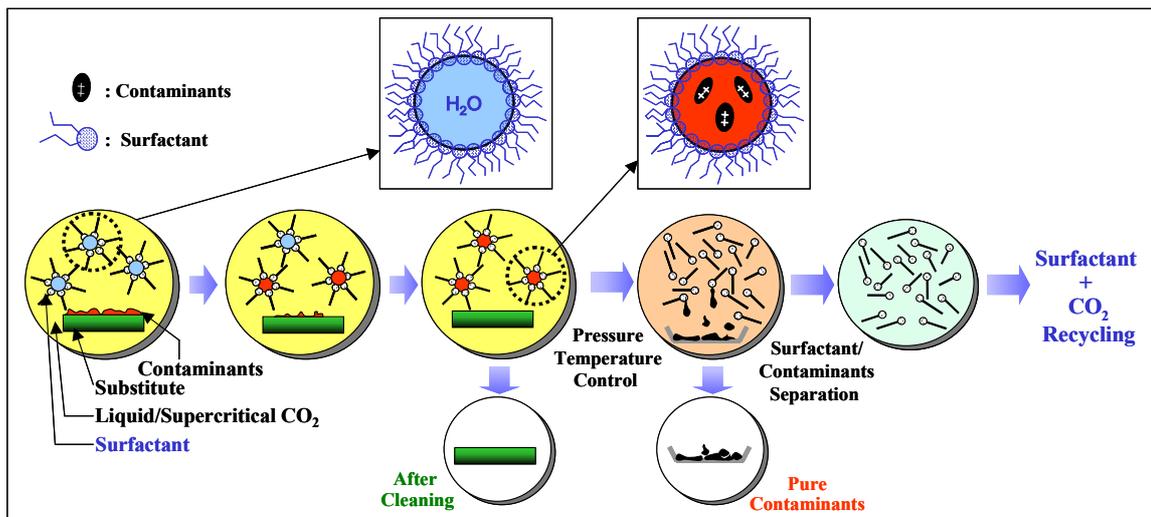
	Gas P = 1bar T = 15~30. C	Supercritical Fluid		Liquid P = 1bar T = 15~ 30. C
		T _c , P _c	T _c , 4P _c	
Density(g/cm ³)	0.0006~0.002	0.2~0.5	0.4~0.9	0.6~1.6
Viscosity(μPa·s)	10~30	10~30	30~90	200~3000
Diffusion Coefficient (cm ² /sec)	0.1~0.4	0.7×10 ⁻³	0.2×10 ⁻³	(0.2~2)×10 ⁻⁵

나. 액체 및 초임계 이산화탄소 내에서의 마이크로이멀전(Microemulsion)

초임계 유체는 탁월한 물질적 특성, 경제적인 가격, 환경친화적, 낮은 임계조건 등의 많은 장점으로 현재 모든 분야에서 활발히 연구되어지고 있다. 그러나 이산화탄소의 무극성 특성 때문에 제한적인 대상물질에 대해서만 작용을 한다. 그래서, 이를 보완하기 위해 초임계 유체를 역마이셀과 결합하여 극성 특성을 향상시키는 것이다.

마이크로이멀전(Microemulsion)이란 물, 계면활성제, CO₂를 포함한 투명한 용액을 말하는데 중심의 물입자들을 계면활성제가 둘러싸 CO₂내 열역학적으로 안정한 상태를 유

지하고 있다. 통상적으로 중심의 물입자 크기는 지름이 5~100nm이다. [그림 2]마이크로이멸전 이용 세척법은 극성 및 이온성 세척대상물을 극성인 물입자로 세척(추출)하고 비극성인 오염물은 CO₂로 세척(추출)하는 방법이다. 마이크로이멸전으로 극성 및 이온성 오염물을 추출한 후, Cloud point이하로 압력을 낮추면 계면활성제와 오염물의 분리가 가능하다. 즉, 계면활성제를 CO₂와 함께 회수/재사용할 수 있는 재생가능 계면활성제 세척 체계를 이룰 수 있다[그림 2].



[그림 2] Microemulsion을 이용한 재생가능 계면활성제 세척 및 회수과정

이러한 초임계 유체내 역마이셀의 이점은 1)적은 에너지 사용(건조가 필요없음), 2)환경적 이익, 3)역마이셀의 높은 수용력, 4)밀도축진에 의한 오염물의 선택성, 5) 향상된 세정 및 추출효율(높은 침투력, 낮은 점도) 등이 있다.

마이셀은 가장 작은 집합의 구조물로서 일반적으로 물이나 이산화탄소안에 조직된 덩어리를 포함하는 형태의 이성분의 계면활성제이다. 마이셀 내의 물의 미세구역은 무극성 용매안으로 퍼지게 되는데 이것을 연속상 용매라 한다. 이렇게 퍼져 나가는 작은 물방울의 구조는 계면활성제 형태, 이온 강도, 추가 계면활성제, 물의 양 등을 포함한 여러 가지 요소들에 의해 좌우된다.

계면활성제의 중요한 항목은 낮은 기체압과 용매로부터의 낮은 압력분리이다. 또한 중요한 것은 다양한 W 값이다. 이온계면활성제의 경우 역마이셀이 극성물질에 대해 약 10값 이상에서 용매력을 갖을 수 있다. 역마이셀의 W값의 조정은 세정 조건에 대해 역마이셀의 극성정도를 의미한다. 역마이셀은 항상 연속적으로 존재하므로 압력을 신중히 조절해야 하며 특히 임계조건에서는 밀도가 극변하므로 주의해야 한다.

다. QCM(Quartz Crystal Microbalance)

고압의 액체 및 초임계 이산화탄소 내에서의 제염반응을 실시간으로 측정하기 위하여 QCM(Quartz Crystal Microbalance : 수정 미량 저울)를 사용하였다. QCM은 수정진동자의 표면에 질량 변화가 생기면 수정진동자의 진동 주파수가 변화하고 이 주파수 변화를 측정함으로써 극미량의 질량변화를 측정할 수 있는 일종의 센서장치이다. 이 장치의 가장 큰 장점은 실시간으로 질량 변화를 측정할 수 있다는 것이다. 또한 고압에서도 사용 가능하기 때문에 본 연구에서 표면제염의 정량적인 분석을 가능하게 한다.

QCM의 진동수 변화는 3가지의 요인에 따른다. ① 질량변화 ② 압력변화 ③ 유체의 밀도 및 점도이다. 이러한 요인들을 종합하여 QCM의 진동수변화 요인을 식으로 나타낼 수 있다.

$$f_{qc} = f_0 + \Delta f_m + \Delta f_p + \Delta f_f \quad (1)$$

여기서, f_0 = QCM의 고유진동수

Δf_m = 질량에 따른 진동수의 변화

Δf_p = 압력에 따른 진동수의 변화

Δf_f = 유체의 밀도와 점도에 따른 진동수의 변화

질량에 의한 QCM의 진동수 변화(Δf_m)는 Quartz Crystal Microbalance(QCM)의 작동 원리이다. 질량관계를 식으로 표현하기 위해 여러 식들이 도출되었다. 그 중 위에서도 Sauerbrey에 의해 제안된 식이 가장 잘 표현되었다.

$$\Delta f = \frac{-2 f_0^2}{\sqrt{\rho_q \mu_q}} \frac{\Delta m}{A} \quad (2)$$

여기서, f_0 는 수정진동자의 고유진동수(Hz), ρ_q 는 수정의 밀도(2.648 g/cm³), μ_q 는 전단탄성계수(2.947x10¹¹ dynes/cm²), 그리고 $\frac{\Delta m}{A}$ 는 단위면적당 질량변화(g/cm²)이다.

본 연구에서 사용된 QCM의 고유진동수는 대략 5.0 MHz로, 진동수 변화(Δf)와 질량 변화($\frac{\Delta m}{A}$)와의 관계는 아래와 같다.

$$\frac{\Delta m}{A} \text{ (ng/cm}^2\text{)} = -17.7 \cdot \Delta f \text{ (Hz)} \quad (3)$$

여기서 1 ng = 1x10⁻⁹ g 이다[3].

위 식은 QCM의 특성과 초기 진동수에 지배적이다. 그러나 흡착된 물질에 대해서는 관여하지 않는다.

압력에 의한 QCM의 진동수 변화(Δf_p)는 밀도가 0인 가상의 기체에 의해 QCM에 가해지는 유체정역학적 압력에 의한 변화를 의미한다. Δf_p 는 압력이 가해지는 기체의 종류에 지배적이다. 이 식은 Stockbridge[4]에 의해 표현되었다.

$$\Delta f_p = f_0 a P \quad (4)$$

여기서, Stockbridge는 절단방향이 다른 QCM에 대해 a 값을 나타내었다. 본 연구에서 사용된 AT-cut의 경우 $1.04 \times 10^{-5} \text{ MPa}^{-1}$ 이다.

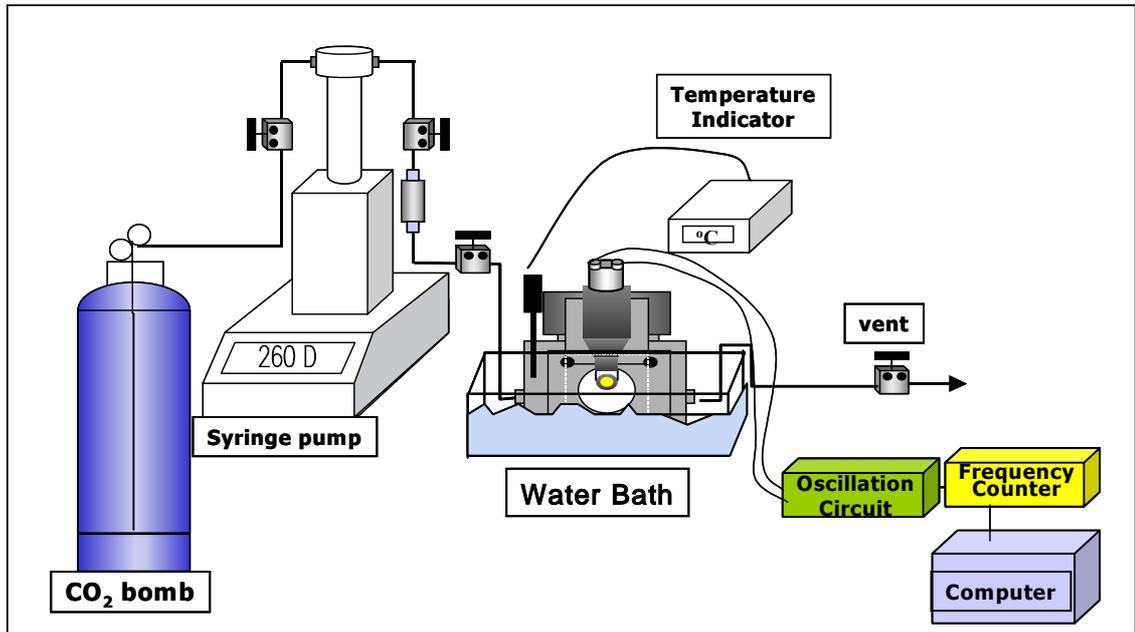
유체의 특성에 따른 진동수의 변화는 Kwangheon Park[5]에 의해

$$\Delta f_f = - \frac{f_0^{3/2} \sqrt{\rho \eta}}{\sqrt{\pi} \sqrt{\rho_q \mu_q}} (1 + R) + B \cdot \rho \quad (5)$$

이다. 여기서, R과 B는 표면의 거칠기에 따른 진동수 변화를 나타내는 상수값이다.

라. 실험장치

액체 및 초임계 이산화탄소내 마이크로이멸전을 이용한 제염 장치는 [그림 3]에 나타내었다. QCM은 5MHz AT-cut 진동자로 수정의 양면에 금(Au)으로 된 금속 전극이 연결되어 있다. 거칠기에 따른 진동수의 변화 요인[5]을 제거하기 위해 Reference Bare QCM와 제염을 위한 QCM 두개를 함께 측정할 수 있는 Dual Mode로 장치를 제작하였다. 진동자의 진동 회로는 Hwang and Lim[6]을 사용하였다. QCM의 진동수는 진동회로를 거쳐 Fluke PM6680 진동수 측정장비를 통해 측정되며, GPIB 보드를 사용하여 컴퓨터와 연결하여 데이터를 저장하였다. 반응용기의 용량은 35ml이고, 마이크로이멸전의 형성 및 제염반응을 눈으로 확인할 수 있도록 사파이어 창을 사용하여 내부를 볼 수 있도록 제작하였다. 이산화탄소는 액체이산화탄소 용기로부터 Syringe Pump(ISCO, model 260D)를 통해 공급된다. 펌프는 압력을 설정하여 정확하게 가압할 수 있으며 유량을 읽을 수 있다.



[그림 3] Static System의 표면제염 실험 장치

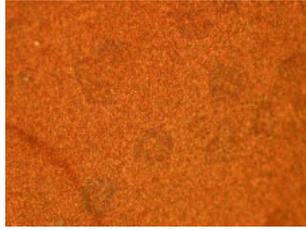
마. 실험방법

제염시편은 Polished QCM의 전극판의 한쪽면에 각각 구리(Cu)와 니켈(Ni)을 전기 도금한 두 종류를 준비하였다. 실험 조건은 Static System으로 60분 동안 액체 이산화탄소는 20°C, 초임계 이산화탄소는 40°C이고, 압력은 두 조건 모두 동일하게 Microemulsion이 3분 이내에 만들어질 수 있도록 200bar에서 수행하였다.

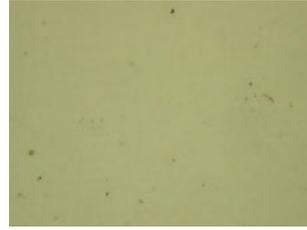
마이크로이멀전 형성 조건은 W값은 12, F-AOT의 농도는 15mM이며 질산은 1M 용액 113.4 μ l를 사용하였다.

3. 실험결과

[그림 4]은 구리와 니켈 시편의 표면을 전자현미경으로 촬영한 사진이다.

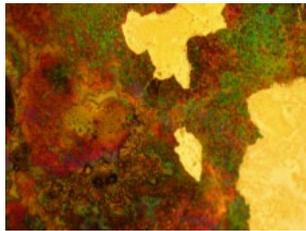


< 구리 시편 >

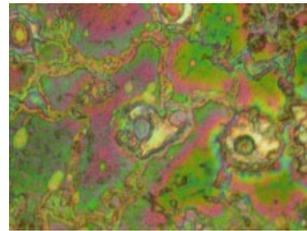


< 니켈 시편 >

[실험 전]



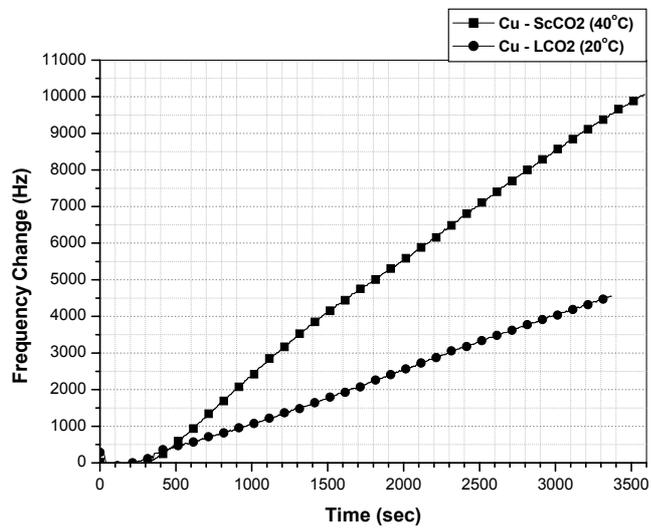
< 구리 시편 >



< 니켈 시편 >

[실험 후]

[그림 4] 제염 시편의 표면(×20 확대)



[그림 5] 액체 와 초임계 마이크로이멀전을 이용한 구리의 표면제염 실험결과

구리 도금 시편의 표면 제염 실험결과를 [그림 5]에 나타내었다. 구리 도금 시편의

경우 초임계 마이크로이멸전이 액체보다 제염효율이 빠른 것을 알 수 있다. 이것은 초임계 이산화탄소가 표면장력이 낮고 확산속도가 높아 미세구조에 대한 침투력이 강하기 때문이다.

액체 및 초임계 이산화탄소 마이크로이멸전의 제염효율을 나타내는 기울기는 각각 3.06 Hz/sec 와 1.38 Hz/sec 으로, 초임계가 액체보다 제염효율이 약 2.2배 정도 빠르다. 이를 식 (3)을 이용해 시간당 제염되는 질량으로 환산하면 초임계와 액체 각각 0.054 μ l/sec 와 0.024 μ l/sec이다.

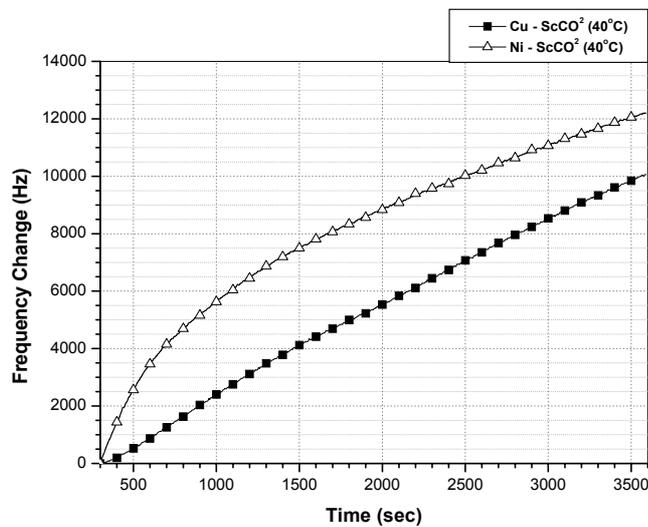


그림 6 초임계 마이크로이멸전을 이용한 구리와 니켈의 표면제염 실험결과

[그림 6]는 니켈과 구리의 초임계 이산화탄소 마이크로이멸전 제염실험을 비교한 그래프이다. 니켈의 경우 초반 제염효율이 매우 빠른 것을 알 수 있다. 제염효율은 0.066 μ g/sec 이다.

4. 결론

본 논문에서는 액체 및 초임계 이산화탄소 내에서 F-AOT와HNO₃(1M)을 이용한 마이크로이멸전으로 표면 제염 실험을 수행하였다. 실험의 정량적 분석을 위하여 QCM을 이용하여 실시간으로 고압 내에서 측정하였다. 구리 시편의 표면 제염실험에서 초임계와 액체의 제염효율이 각각 0.054 μ g/sec 와 0.024 μ g/sec 으로 약 두 배 정도 차이가 있음을

확인하였다. 니켈의 경우는 초반 제염속도가 매우 빠르며, 초임계에서의 제염효율은 0.066 $\mu\text{g}/\text{sec}$ 로 나타났다. 향후 질산의 농도를 증가시킬 경우 더 빠른 제염효율을 얻을 수 있을 것으로 기대된다.

감사의 글

본 연구에 사용한 QCM의 구리와 니켈 도금은 생산기술연구원의 나노-표면기술팀의 김형찬 연구원께서 만들어 주셨습니다. 연구에 도움을 주신 나노-표면기술팀에 감사드립니다.

5. 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] C.K. O'Sullivan, G.G. Guilbault, 'Commercial quartz crystal microbalances - Theory and applications, Biosensors & Bioelectronics, 14, 1999, 663-670
- [4] G. Sauerbrey, Z. Phys. 155, 1959, 206-222
- [5] Kwangheon Park, Moonsung Kho, Chunghyun Yoon, J. Supercritical Fluids, 2003 1-12
- [6] Euijin Hwang, Youngran Lim, Bull. Korean Chem. Soc. 17, 1996, 39-42