

초임계 이산화탄소내 F-AOT를 이용한 마이크로이멀전 형성 및
부식생성물 제염

The Microemulsion Formation and Corrosion Products
Decontamination Using F-AOT in Supercritical Carbon Dioxide

고문성¹⁾, 박광현¹⁾, 김학원¹⁾, 김홍두¹⁾, 최영희²⁾, 이상태²⁾

¹⁾경희대학교 청정제염연구실

²⁾신한 STI(주)

요 약

원자력 산업에서 발생하는 방사성 부식생성물을 제염하기 위해 초임계 이산화탄소내 마이크로이멀전을 적용하였다. 이를 위하여 F-AOT를 합성하였고, 마이크로이멀전 형성 및 제염을 위한 실험장치를 제작하였다. 질산농도(0.1, 1.0 M)와 F-AOT의 농도(25.0, 27.5 mM)에 대해 마이크로이멀전이 형성되는 구간 실시간 비디오 카메라를 통해 측정하여 나타내었다. 이렇게 정해진 W값을 이용해서 질산농도에 따른 제염실험을 수행한 결과 질산의 농도가 높을수록 제염효율이 좋게 나타남을 확인하였다. 본 연구를 기초로 하여 좀 더 다양한 조건의 실험이 수행 되어진다면, 방사성 부식생성물을 효과적으로 제염할 수 있는 환경친화적 제염법을 개발 할 수 있다.

Abstract

To decontaminate the radioactive corrosion products in nuclear industry, we have developed a microemulsion technique, which was made using Fluorinated Aerosol OT(F-AOT). The experimental apparatus set up for microemulsion formation and decontamination. The range of microemulsion formation for different concentration of nitric acid was found, using a visual observation by a video camera. Decontamination tests for corrosion products were done. As the concentration of nitric acid was higher, the efficiency became higher. Based on the these results, the environmental-friendly decontamination method is conformed to be possible.

1. 서론

원자력 산업에서 발생하는 금속 폐액은 일반 산업의 폐액과는 달리 방사성 금속류를 다량 포함하고 있어 이의 효과적인 처리방법개발은 더욱 어려운 일로 남아 있다. 예를 들면 금속 폐액의 전통적인 분리공정에는 용매추출, 증류, 여과 및 화학흡착을 들 수 있다. 그러나 이러한 기존의 분리 공정은 분리의 효율, 에너지의 과대 수요, 잔여 용매회수의 문제 등 여러 가지 근본적인 문제를 지니고 있지만 현재까지 특별한 대체 기술이 없는 실정이다. 원자력 산업에서 금속 폐액은 핵연료 주기(fuel cycle), 사용후 핵연료(spent fuel)의 재처리(reprocessing) 등에서 발생한다. 현재 미국의 DOE, NRC, EPA 등에서는 새로운 환경친화적인 대체 분리 기술에 주력하고 있다.

방사성 폐기물 중에서 금속성분들을 포함하고 있는 폐액은 높은 온도에서 극히 위험한 다량의 방사성 원소를 포함하고 있기 때문에 저장처리 전 단계에서 여하한 방법으로든 금속 원소를 추출 회수해낼 필요가 있다. 현재까지 이와 같은 목적에 가장 폭넓게 사용하고 있는 기술은 액-액 용매 추출방법이다. 용매추출은 공정내 서로 다른 비혼합상(수용액-유기상)간의 화학 퍼텐셜의 차이에 의한 이온성분의 전달 현상을 이용하고 있다. 용매추출에서 용매의 선택은 용해능, 선택성, 추출의 용이성, 추출과 탈거속도, 화학적 안정성, 수용상 용해도, 휘발도 및 인화성, 독성, 비용 등에 의하여 결정된다. 그러나, 용매추출법이 지니는 근본적인 문제인 다량의 용매 사용과 용매회수비용, 용질내 잔류 용매의 환경유해 등은 현재 큰문제로 남아있다.[1]

본 논문에서 연구된 초임계 이산화탄소를 이용한 제염은 간단한 공정으로 많은 양의 2차 폐기물을 극소량으로 줄일 수 있는 환경친화적인 제염기술이다. 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. 그러나 액체 및 초임계 이산화탄소 제염법은 이산화탄소의 비극성 성질 때문에 극성 오염물인 금속에 대한 제한적인 용해도를 갖고 있다. 이러한 점을 보완하기 위해 금속이온에 대해서는 C.M. Wai[2], Can Erkey[3] 등의 많은 연구를 통해 다양한 리간드가 개발되어 연구되었다. 그러나 부식생성물을 직접 추출하는데 있어서는 연구가 미비한 실정이다. 본 연구에서는 부식생성물을 초임계 이산화탄소내에서 직접 제염하기 위해 질산과 F-AOT를 이용한 마이크로이멀전 제염 방법을 적용하여 초임계 이산화탄소내에서 Fluorinated Aerosol OT(F-AOT)와 HNO_3 의 마이크로이멀전의 형성 구간을 측정하고 이를 이용하여 부식생성물을 초임계 이산화탄소내에서 직접 제염하고자 한다.

2. 초임계 유체내에서의 마이크로이멀전(Microemulsion)

가. 역마이셀(Reverse Micelle)

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. 역마이셀은 물을 기초로한 계면활성제 시스템과 구조가 비슷하나 구조에 있어는 반대의 형태를 나타낸다. 즉, 역마이셀(Reverse Micelle)의

중심은 아주 작은 사이즈의 물방울인 친수성이고 외부는 기름이나 초임계 유체상인 친유성으로 되어있다.

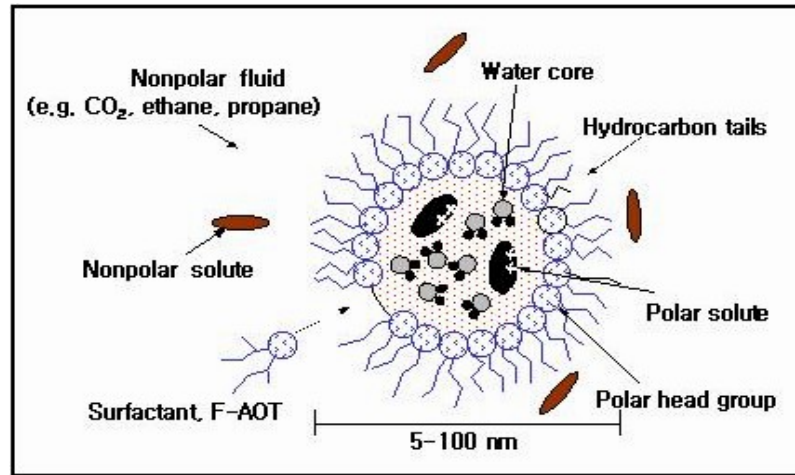


그림 1 이산화탄소+물+계면활성제의 역마이셀 구조

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 추출 효율(높은 침투력, 낮은 점도) 등이 있다.

역마이셀의 구조는 그림 1에 나타나 있다. 역마이셀은 일반적으로 물+비극성유체(이산화탄소)+계면활성제의 시스템을 갖고 있다. 여기서, 계면활성제는 조직화된 분자형태로서 이산화탄소와 물사이에서 상호작용을 이루게 된다. 이산화탄소와 물은 5 ~ 100 nm의 미세영역을 갖고 있다. 역마이셀은 연속적이지 않고 형성과 분리가 반복되는 구조를 갖고 있다.

역마이셀은 가장 작은 집합의 구조물로서 일반적으로 물이나 이산화탄소안에 조직된 덩어리를 포함하는 형태의 이성분의 계면활성제이다. 적은 양의 물이 역마이셀에 더해졌을 때 물은 선택적으로 친수성 중심안으로 분할하여 낮은 농도의 물에서 역마이셀은 전형적인 구형태의 나노 사이즈의 물방울을 포함한다. 이러한 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.

건식세척방법에 있어, 이산화탄소를 기초로한 역마이셀을 적용한 분야는 1)전자회로 세정, 2)토질로부터의 오염물 추출, 3)폴리머, 폼, 에어로졸, 다공세라믹 그리고 레이저 광학 세정, 4)의류로부터의 염료 분리 등에 다양하게 적용된다. 이산화탄소의 높은 침투력으로 인해 인공위성과 같은 고정밀 분야에도 적용될 수 있다. 그러나 많은 오염물들이 이온성이거나 이산화탄소만으로는 높은 효과를 얻기가 힘든 경우가 많다.

계면활성제의 재사용과 추출물만의 분리는 초임계 유체내 역마이셀의 독특한 장점임에 틀림없다. 계면활성제의 낮은 휘발성과 유체의 압력조정으로 인해 가능한 것이다. 용질의 휘발성과 운전 조건에 따라 여러 가지의 조건을 가능하게 할 수 있다. 가장 많이 사용되는 것은 상승된 압력에서의 추출된 용매와 추출물을 압력의 감소로 분리시키는 것이다. 매우 높은 운전 압력에서

이러한 시스템 구성은 재가압, 갑압, 냉각 등의 많은 비용으로 인해 비경제적이다. 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 항상 압력을 신중히 조절해야 하며 특히 임계조건에서는 밀도가 극변하므로 주의해야 한다. 임계액체 조건에서의 가능성을 살펴보면, 임계조건 75% 되는 지점을 정의할 수 있다. 이 영역에서는 기체에서 액체로 넘어가는 조건이므로 압력의 영향이 크다. 그러나, 실제 액체 임계조건 이상에서는 압력의 영향이 그다지 중요하지 않다.

역마이셀을 기초로한 초임계 이산화탄소 세정의 경제성은 다음에 의해 결정된다. 1) 고압의 장비에 대한 자본금, 2) 증가되는 심각한 환경규제, 3) 높은 침투력을 가진 용매만이 할 수 있는 다공성 표면세정 등이다. 기존의 세정방법에 비해 초임계 공정은 초기 투자비가 많이 소요된다. 그러나 손익분기점을 따져보면 그 이후의 경제적 이익은 기존의 세정법과 비교해 많은 이익을 얻을 수 있다.[4]

3. 재료 및 장치

가. 실험장치

초임계 이산화탄소내 마이크로이멀전 형성측정 및 제염장치는 그림-2에 나타내었다. 이산화탄소는 액체이산화탄소 용기로부터 Syringe Pump(ISCO, model 260D, Lincoln, NB)를 통해 공급된다. 펌프는 압력을 설정하여 정확하게 가압할 수 있으며 유량을 읽을 수 있다. 반응압력용기(10mL, I.D. 25mm, O.D. 80mm, 길이 55mm, NEXT Instruments)는 300 atm, 100 °C 범위로 제작되었다. 일정한 온도를 유지하면 실시간으로 이멀전을 측정하기 위해 용해도 측정장치(100 °C, 5배 줌 카메라, Hanwoul Engineering)을 제작하여 온도를 조절하고 마이크로이멀전 형성을 실시간 카메라를 이용하여 모니터를 통해 직접 확인하였다.

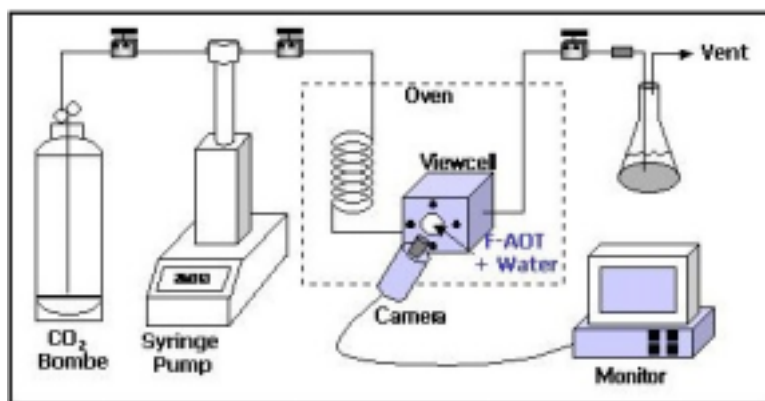


그림 2 초임계 이산화탄소내 마이크로이멀전 형성측정 및 부식생성물 제염장치

부식생성물 제염실험은 Static 과 Dynamic 추출을 하였으며, Outlet 밸브를 통한 Capillary Restrictor를 이용해서 금속물질을 추출하였다. 추출된 물질들은 ICP(Inductively Coupled Plasma)를 이용하여 분석하였다.

나. F-AOT의 합성

Fluorinated AOT[sodium bis(2,2,3,3,4,4,5,5-octafluoro-1-pentyl)-2-sulfosuccinate]는 Yoshino[5], Erkey[6]와 Eastoe[7][8]의 방법을 보완하여 합성하였다. Maleic anhydride(5g, 0.0510mol)와 1H, 1H, 5H - octafluoro - 1 - pentanol(15.61ml, 0.112 mol)을 톨루엔에 녹인 후 p-toluenesulfonic acid monohydrate을 촉매량 첨가하고 40시간 동안 azeotropic distillation을 하였다. 반응의 정도를 TLC로 확인한 후 반응을 종결하였다. 합성한 화합물을 70도의 뜨거운 물과 톨루엔을 이용하여 6 회에 걸쳐 추출하고 Na₂SO₄로 물을 완전히 제거하였다. 용매를 감압 하에서 제거하고 생성물을 vacuum distillation방법으로 정제하여 약 60 %의 수득율로 1번 화합물을 얻을 수 있었다.

이렇게 얻어낸 1번 화합물을 물과 에탄올 1 : 1화합물에 녹였다. 여기에 sodium metabisulfite를 가하고 3시간 동안 reflux하였다. 용매를 감압 하에서 제거한 후 진공상태에서 24시간 동안 물을 제거하였다. 이렇게 얻어낸 화합물을 에틸 아세테이트를 이용하여 약 48시간 동안 soxhlet extraction을 하여 정제한 후 다시 에탄올과 클로로포름을 이용하여 재결정하여 원하는 di-HCF4를 합성하였다.

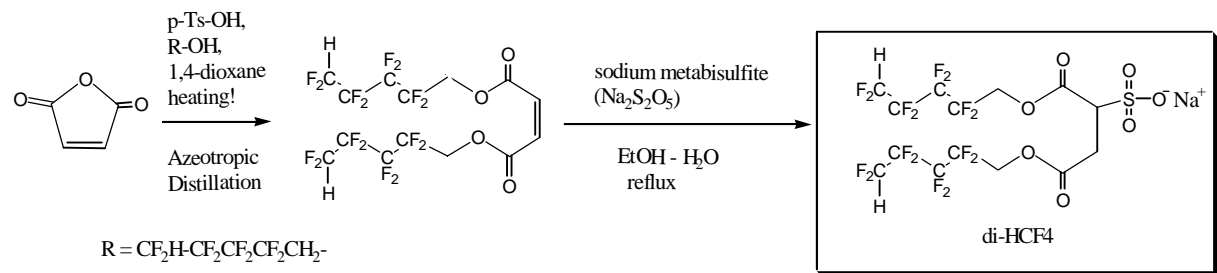


그림-3 플루오르화 계면활성제(F-AOT)의 합성

다. 실험방법

1) 마이크로이멸전 형성 측정

초임계 이산화탄소내 F-AOT + H₂O의 마이크로이멸전은 40 ℃의 경우 220 bar에서 잘 나타난다. 본 연구에서는 부식생성물을 제염하기 위해 F-AOT + HNO₃의 마이크로이멸전의 형성을 W값과 F-AOT의 물수에 따라 실험을 수행하였다. 실험조건에 맞게 F-AOT와 HNO₃를 반응 용기에 넣고 가온 가압을 한다. 약 20분 동안 반응을 시키면서 실시간 카메라를 이용해서 촬영하여 초임계 이산화탄소내 마이크로이멸전의 형성을 확인하였다.

2) 부식생성물 제염

대상 부식생성물은 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 를 이용하여 실험을 수행하였다. 초임계 이산화탄소내 마이크로이멀전을 이용한 제염을 위해 F-AOT를 합성하였다. 코발트 부식생성물은 그림 4에서 보는 바와 같이 Glass tubing내에 Sea sand와 함께 부식생성물을 넣고 양끝을 Glass wool로 채워서 준비하였다. 반응용기에 F-AOT와 HNO_3 를 넣고 Tubing Cell에 준비된 부식생성물을 넣은 뒤 실험조건으로 온도를 가온을 하고 Syringe pump를 이용해 설정압력까지 가압한다. 최종 바깥밸브만을 잠그고 30분 동안 초임계 이산화탄소내에서 마이크로이멀전이 형성되도록 반응을 시키고 60분 동안 유량을 약 0.8 ml/min으로 조절하면서 Dynamic 추출을 통해 부식생성물을 마이크로이멀전과 함께 CHCl_3 (chloroform)에 추출해 낸다. 반응 후 주입밸브를 잠그고 감압하였다. 감압을 모두 끝낸 뒤 만들어진 샘플을 5 ml의 HNO_3 1M에 넣어 ICP를 이용해 결과를 분석하였다.

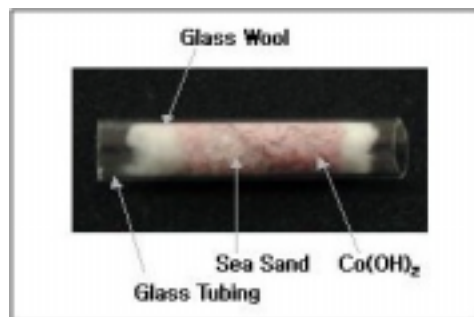


그림 4 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 부식생성물 시편

4. 실험결과

가. 초임계 이산화탄소내 마이크로이멀전 형성측정

본 연구에서는 제염 대상물이 부식생성물이므로 물에 대한 용해도가 없기 때문에 기존의 F-AOT + H_2O 의 이멀전 형성을 응용해서 F-AOT + HNO_3 의 이멀전을 이용한 제염실험을 수행하였다. 실제 제염에 앞서 초임계 이산화탄소내에서의 이멀전 조건을 찾기 위해 다양한 조건의 실험을 수행하였다. 이멀전 형성의 측정은 카메라 모니터를 통해 직접 눈으로 확인하였다.

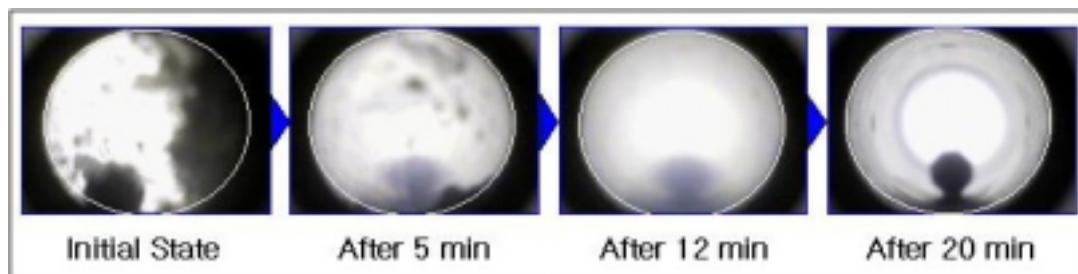


그림 5 초임계 이산화탄소내 F-AOT + HNO_3 의 마이크로이멀전

이멸전의 형성은 초임계 이산화탄소내에서 F-AOT + HNO₃가 단일한 상이 되어 투명해짐을 통해 확인할 수 있다. 카메라를 통해 촬영한 사진을 시간에 따라 그림 5에 나타내었다.

이멸전이 형성되는 구간을 찾기 위해 온도를 40 ℃에 고정시키고, F-AOT는 25.0 과 27.5 mM에 대해 W값을 변화시키면서 형성압력을 측정하였다. 그림 6, 7에서 보는 바와 같이 0.1 M의 HNO₃에서는 F-AOT가 25.0 mM일때 W값이 4 ~ 9 안에서 마이크로이멸전이 형성됨을 확인할 수 있었고, 6 일때 가장 낮은 압력인 200 bar 이상에서 마이크로이멸전이 확실히 나타남을 확인하였다. F-AOT가 27.5 mM에서는 25.0 mM일 보다 높은 압력에서 이멸전이 나타났으며 W값이 5 이하, 9이상에서 이멸전이 나타나지 않았다. 1.0 M의 HNO₃에서는 F-AOT의 25.0, 27.5 mM에 따라 W값이 4 ~ 8과 4 ~ 9사이에서 이멸전을 확인하였으며 W값이 증가함에 따라 이멸전의 생성 압력이 높아짐을 확인하였다. 이멸전이 형성되지 못하는 구간은 HNO₃의 양에 비해 F-AOT의 양이 너무 많거나 W값이 커서 이멸전이 안정화 되지 못하기 때문이다. F-AOT의 몰수가 증가함에 따라 같은 W값에 대해 이멸전 형성 압력은 높아진다. 이는 F-AOT의 용해도차에 따른 것으로 판단된다.

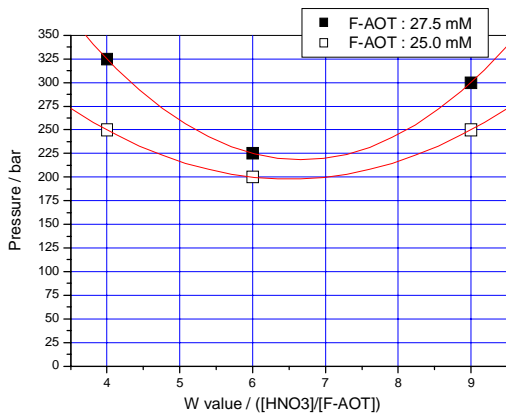


그림 6 HNO₃(0.1 M)에서의 마이크로이멸전 형성 구간 (40 ℃)

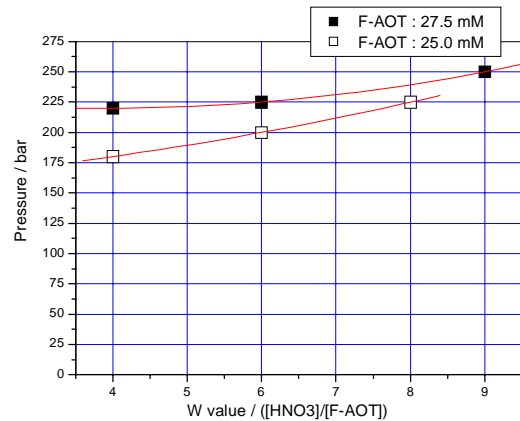


그림 7 HNO₃(1.0 M)에서의 마이크로이멸전 형성 구간 (40 ℃)

나. 마이크로이멸전을 이용한 부식생성물 제염실험

F-AOT와 HNO₃의 마이크로이멸전 형성 조건을 상기 실험을 통해서 구하였다. 이러한 조건 중에서 질산의 농도에 따른 부식생성물의 추출을 변화를 살펴보기 위해 질산 0.1M과 1.0M에 대해 W값 6의 조건에서 실험결과를 비교하였다.

표 1 질산농도에 따른 금속 부식생성물 추출실험

W value	HNO ₃ Conc.	F-AOT Conc.	P (bar)	T (°C)	Flow Rate (ml/min)	Decon. Quantity (μg)	Efficiency Ratio [Co]/[HNO ₃](μg/ml)
6	1.0 M	25.0 mM	225	40	~0.8	7	260
6	0.1 M	25.0 mM	225	40	~0.8	1.5	56

실험결과 사용된 질산의 양 0.1, 1.0 M에 대해 56, 260 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 질산의 농도가 높을수록 좋은 제염효율을 나타냄을 알 수 있다. 초임계 이산화탄소내에서 질산과 F-AOT가 마이크로이멸전을 형성하여 중심부에 있는 질산에 부식생성물이 용해되어 제염이 되어지는 것으로 질산의 농도가 제염효율에 있어서 중요한 변수가 된다.

5. 결 론

본 논문에서는 부식생성물을 초임계 이산화탄소내에서 직접 제염하는 연구를 수행하였다. 부식생성물의 효과적인 제염을 위해 이산화탄소의 제한적인 용해력을 보완하고자 F-AOT+HNO₃를 이용한 마이크로이멸전을 적용하였다. 기존의 F-AOT와 물과의 이멸전 결과를 응용하여 부식생성물 제염을 위해 질산과의 이멸전 형성을 확인하였다. Viewcell과 비디오 카메라를 이용해서 F-AOT와 질산의 농도에 대한 초임계 이산화탄소내 마이크로이멸전의 형성구간을 실험을 통해 확인하였다. 부식생성물 제염에 있어 질산의 농도에 따른 마이크로이멸전을 이용한 제염실험을 수행한 결과 질산 농도가 높아짐에 따라 제염효율이 증가됨을 확인하였다. 질산 농도 1 M 이상에서의 이멸전 형성측정 실험을 수행하여 제염실험을 한다면, 효과적인 제염효율을 얻을 수 있을 것으로 판단된다.

6. 참고문헌

- [1] 유기풍 외, 초임계 용매와 킬레이트제를 이용한 다성분 금속 폐액군 분리기술, 화학공학회 화학공업과 기술, 1998
- [2] C.M. Wai, Shaofen Wang, Supercritical Fluid Extraction : metals as complexes, Journal of Chromatography A, 785, 1997, 369-383
- [3] Can Erkey, Supercritical Carbon Dioxide Extraction from Aqueous Solutions : A review, Journal of Supercritical Fluids 17, 2000, 259-287
- [4] John McHardy, Samuel P. Sawan, Surfactants and Microemulsions in Supercritical Fluids, Supercritical Fluid Cleaning, Noyes Publications, 1998
- [5] Yoshino, N.; Komine, N.; Suzuki, J.; Arima, Y.; Hirai, H. Bull. Chem. Soc, Jpn. 1991, 64, 3262.
- [6] Liu, Z.; Erkey, C. Langmuir 2001, 17, 274.
- [7] Downer, A.; Eastoe, J.; Pitt, A. R.; Simister, E. A.; Penfold, J. Langmuir 1999, 15, 7591.
- [8] Nave, S.; Eastoe, J.; Pen fold, J. Langmuir 2000, 16, 8733