

Cyanex series and NaDDC 첨가제를 이용한 액체 및 초임계 CO₂내
금속물질 추출효율 최적화 연구

Optimization of Metals Extraction using Cyanex series and
NaDDC Reagents in Liquid/Supercritical CO₂

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

요 약

본 연구에선 오염된 작업복에 묻어있는 방사성물질을 제거하기 위한 기초연구를 수행하였다. 일반적으로 유기용매는 많은 2차 폐기물을 발생시키는 단점이 있다. 따라서, 대체용매로서 주목을 받고 있는 환경친화적인 액체 및 초임계 이산화탄소를 이용해서 5개의 금속물질(Co, Cu, Pb, Cd, Zn)을 추출했다. 금속을 추출하기 위해 Cyanex-272와 NaDDC를 혼합하여 실험을 수행한 결과, 가장 최적화된 조건인 20°C, 100atm 그리고 혼합비율(Cyanex-272: 100mg, NaDDC: 5mg) 등을 찾아내었다. 본 결과들은 오염된 의복등으로부터의 금속물질을 추출하기 위한 초임계 유체 기술의 이용가능성을 제시하였다.

Abstract

In this research, Extraction of small fraction of radioactive elements from mixed contaminated working dress has been conducted by organic solvent extraction, but use of organic solvents has created secondary wastes. In this study, liquid/supercritical fluid CO₂, an environmentally friendly solvent, was used to extract five metals(Co, Cu, Pb, Cd, Zn). Using five metals selective ligand Cyanex-272 and NaDDC, the most optimized extraction conditions were founded 20°C, 100atm and complexed ratio(Cyanex-272: 100mg, NaDDC:5mg). The results suggest the possibility of utilizing supercritical fluid technology for extraction of metals from contaminated working dress.

1. 서 론

원자력 산업, 발전로, 폐기물 등에서 많은 양의 방사성 오염물질이 발생하면서 수십년동안 환경적인 문제가 되고 있다. 일반적으로 용매추출로 착물형성방법을 통해 금속이온을 분리 및 추출기술을 널리 사용하고 있다. 하지만 용매추출방법은 시간소비, 독성의 유기물사용, 사용된 용매의 재처리 및 환경적 문제 해결이라는 많은 어려움을 갖고 있다.[1] 초임계 이산화탄소는 이러한 용매추출법의 단점을 보완하는 대체하는 용매이다. 초임계 유체 추출에서 일반적으로 사용되는 이산화탄소는 낮은 임계조건($T_c=31.1^\circ\text{C}$, $P_c=72.8\text{atm}$)을 갖으며 무해하고, 낮은 가격 등의 장점을 갖고 있다. 특히, 가장 큰 장점으로 이산화탄소를 용매로 사용하므로써 유기용매 폐기물을 극소화 할 수 있다.[2] 최근 까지, 금속추출에 대한 많은 연구들이 진행되었다. 일반적으로 금속물질에 대해서 첨가제나 온도 및 압력의 조건에 따라 선택적인 추출이 되었다. 따라서 다양한 많은 금속을 추출할 수 있는 방법 및 추출을 위한 조건의 최적화에 대한 연구가 필요하다. 본 논문에서는 다양한 금속물질의 효율적 추출을 위해 필요한 조건을 최적화 할 수 있는 방안을 연구하였다.

2. 금속추출

초임계 이산화탄소내에서 직접 금속이온을 추출하는 것은 용질과 용매의 반응이 거의 없는 상태하에 있으므로 불충분하다. 그러나 금속이온이 유기리간드와 착화합물을 형성하면 초임계 이산화탄소내에서 잘 용해된다.[3]

초임계 이산화탄소내에서 금속 착화합물 용해도를 정량적으로 Chein M. Wai에 의해 처음으로 1991년에 Viewcell과 UV/Vis spectroscopy을 이용해 연구되어졌다.[4] 이 연구에서 플루오르로 치환된 첨가제가 2~3배 정도의 향상된 용해도를 갖음을 밝혔다. 러시아의 Andrey Shadrin과 Neil G. Smart의 경우 초임계 이산화탄소내에서 β -diketones인 Acetylacetonate(AcAc)와 Hexafluoroacetylacetonate(HFACAc)를 이용하여 코발트(Co) 이온을 추출하였다. 금속표면에 박혀있는 코발트 이온을 추출한 결과 HFACAc가 AcAc보다 2배 정도 높은 추출효율을 나타내었다.[5] 미국의 University of Idaho에 K.E. Laintz와 C.M. Wai는 Dithiocarbamates reagent인 DDC와 FDDC를 이용하여 구리(Cu) 추출 실험을 수행하였다. 실험은 100 atm, 50 $^\circ\text{C}$ 에서 FDDC가 DDC보다 2~3배정도 높은 추출효율을 나타내었다.[6] Laintz는 Celite에 구리이온을 추출하였다. 이때 FDDC를 사용하여 추출한 결과 밀도가 0.70 g/ml, 35 $^\circ\text{C}$ 에서 80 %에도 미치지 못했다. 후에 C.M. Wai가 수은 이온을 추출하면서 소량의 물을 첨가하여 FDDC의 높은 제거효율을 밝혀내었다.[7]

3. 재료 및 장치

가. 실험장치

금속물질 추출 실험장치는 그림-1에 나타내었다. 이산화탄소는 액체이산화탄소 용기(SFE/SFC grade)로부터 Syringe Pump(ISCO, model 260D, Lincoln, NB)를 통해 공급된다. 펌프는 압력을 설정하여 가압 할 수 있으며 유량을 읽을 수 있다. 첨가제의 반응 압력용기(10mL, I.D. 25mm, O.D. 80mm, 길이 55mm, NEXT Instruments)는 300 atm, 100 °C 범위로 제작되었다. 금속물질 추출 압력용기는 약 3mL의 Tubing Cell로 제작되었다. 온도조절은 히터와 오븐을 이용하여 조절하고 Thermocouple을 이용해서 측정하였다. 장치는 Static 과 Dynamic 추출로 이루어지며 Capillary Restrictor를 이용해서 금속 물질을 추출해 낸다. 추출된 물질들은 ICP(Inductively Coupled Plasma)를 이용하여 분석한다.

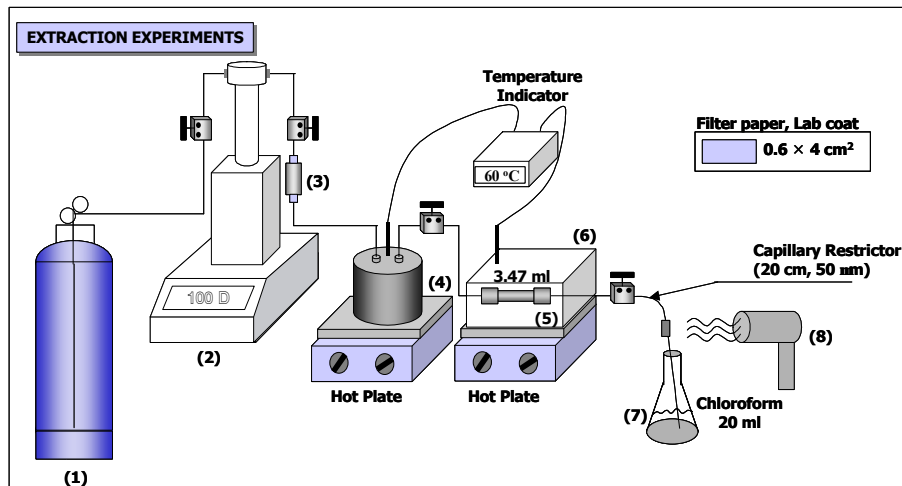


그림-1. 추출실험장치. (1) CO₂ Bomb; (2) Syringe Pump; (3) Check Valve; (4) Reaction Cell; (5) Extraction Cell; (6) Oven; (7) Collection vial; (8) Dryer

나. 실험재료

Bis(2,4,4-trimethylpentyl)monophosphonic acid(Cyanex 302)와 bis(2,4,4-trimethylpentyl) phosphinic acid(Cyanex 272)는 Cytec Industries사의 제품을 사용하였고, Sodium Diethyldithiocarbamate(NaDDC)는 Alfa Aesa사의 제품을 Thenoyltrifluoroacetone(TTA), Trifluoroacetylacetone(TFA)와 Tributylphosphate(TBP)는 Aldrich사에서 판매되는 제품을 사용하였다. 제염대상물은 5개의 금속물질(Co, Cu, Zn, Pb, Cd)을 선정하였으며, 1,000 ppm의 A.A.S(Atomic Adsorption Spectroscopy) 용액을 사용하였다. 원자력 제염에 있어 오염된 의복 처리기준이 되는 방사능량은 약 1 μ Ci이

다. 이를 $A=N_0 e^{-\lambda t}$ 를 이용해서 방사능 물질의 물수를 계산해보면 약 $10^{-12} \sim 10^{-15}$ mol 정도이다. 따라서, 실험에 사용되는 금속물질의 양을 각각 10 ppm($10\mu\text{g}/\text{ml}$)으로 정하였다. Capillary restrictor를 통해 나온 추출된 금속물질을 모으기 위해 CHCl_3 (chloroform) 약 10mL를 사용하였다. 실험후 ICP분석을 위해 HNO_3 (Nitric Acid) 1M 용액 20ml에 녹여 샘플을 준비하였다.

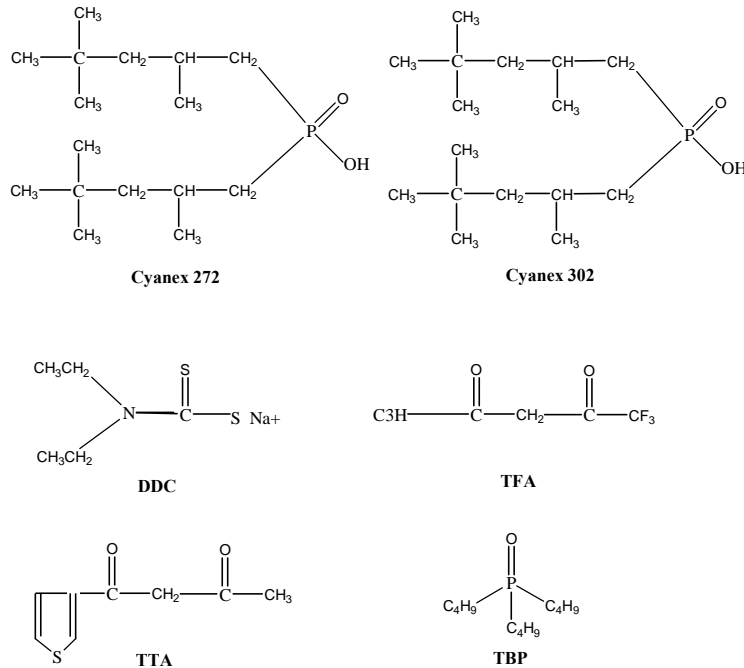


그림-2. 다양한 첨가제의 구조

4. 추출실험과정

추출대상물질인 5개의 금속물질(Co, Cu, Zn, Pb, Cd)은 1,000 ppm의 농도를 사용하였다. 액체 및 초임계 이산화탄소내에서의 추출을 위해 Cyanex-272, 302 리간드, NaDDC, TTA, TFA 그리고 TBP를 사용하였다. 각각의 금속물질을 섬유와 비슷한 성질의 필터페이퍼(Whatman 54, 0.6 cm by 4 cm) 위에 $10\mu\text{l}$ 씩 떨어뜨려 상온에서 약 2시간 동안 건조를 시킨다. 건조된 시편은 3ml의 Tubing Cell안에 넣는다. 이때 필터페이퍼 위에 $30\mu\text{l}$ 의 물을 첨가한다. 사용될 첨가제들은 반응압력용기에 놓여지고 설정온도로 가운을 한다. 가온된 상태에서 Syringe pump를 이용해 설정압력까지 가압한 뒤 최종 바깥밸브만을 잠그고 20분 동안 Static 추출을 한 뒤 20분 동안 유량을 약 2ml/min으로 조절하면서 Dynamic 추출을 통해 금속물질들을 CHCl_3 (chloroform) 10mL에 추출해 낸다. 반응후 주입밸브를 잠그고 감압하면서 추출해 낸다. 감압을 모두 끝낸 뒤 만들어진 샘플을 20 ml의 HNO_3 1M에 넣어 ICP를 이용해 결과를 분석하였다.

5. 실험결과 및 고찰

본 논문은 액체/초임계 이산화탄소내에서 다양한 금속들을 추출함과 동시에 조건을 최적화 하려한다. 이를 위해 5개의 금속을 사용하였으며 실험조건에 대해서도 4가지의 조건에 대해 최적화 연구를 수행하였다. 따라서 실제 방사성물질의 제염관점에서 실험조건과 첨가제의 양에 대해 분석을 하였다. 5개의 금속은 앞서도 밝혔듯이 Co, Cu, Zn, Pb, Cd이며, 최적화 조건은 압력, 온도, 첨가제의 양, 첨가제의 종류로 선정하였다.

가) 첨가제 영향

표-1. 다양한 첨가제에 대한 추출효율 (20 min static and 20 dynamic 추출, 200 atm, 60 °C, ~2.0 ml/min, 30 μ l water)

Ligands	Quantity	[Cd] 제염효율 (%)	[Co] 제염효율 (%)	[Cu] 제염효율 (%)	[Pb] 제염효율 (%)	[Zn] 제염효율 (%)
None	0 mg	1.0	0.0	2.0	2.0	3.0
Cyanex 272	300 mg	3.2	4.5	73.7	5.2	4.3
Cyanex 302	300 mg	85.0	3.7	98.0	60.0	32.0
NaDDC	10 mg	44.6	44.2	72.2	29.2	14.7
Cyanex 272 NaDDC	300 mg 10 mg	95.2	99.9	91.3	86.0	99.7
Cyanex 302 NaDDC	300 mg 10 mg	100.0	98.5	92.2	98.0	96.8
TFA TBP	200 mg 200 μ l	27.1	22.3	91.9	25.0	77.6
TFA	200 μ l	30.0	28.8	91.9	29.5	78.9
TTA TBP	200 mg 200 μ l	15.4	15.3	90.9	16.0	74.9

기존에 연구되었던 Dithiocarbamate, β -diketones, Organophosphorus reagents의 다양한 첨가제를 사용하여 실험을 수행하였다. 실험조건은 초임계 이산화탄소(200 atm, 60 °C)하에서 ~2.0 ml/min의 유량으로 추출하였다. 금속중에서 Cu의 경우 모든 첨가제에 대해 높은 제염효율을 나타내었으며, 다른 금속들은 첨가제에 따라 다른 효율을 나타냈다. 첨가제는 대부분 선택적인 효율을 나타내었으나 Cyanex 시리즈와 NaDDC를 혼합해서 사용했을 때는 모든 금속물질에 대해 거의 100%의 추출효율을 나타내었다. 따라서, 실제 제염시의 최적화 조건을 위한 첨가제의 종류는 Cyanex 시리즈 + NaDDC로 결정하였다. 특히 Cyanex 시리즈 중에서 Cyanex-302 시리즈는 나쁜 냄새를 갖고 있어 Cyanex-272 시리즈로 결정하였다.

나) 압력과 온도의 영향

다양한 첨가제의 실험결과를 통해 Cyanex-272 + NaDDC로 첨가제를 결정하였다. 이 첨가제를 이용해서 압력과 온도에 대해 금속물질의 추출효율을 다양한 조건에 대해 실험을 수행하였다. 실험결과는 표-2에서 보는 바와 같이 모든 조건에 대해 거의 모든 금속들이 추출되어졌다. Pb의 경우 ICP특성상 보정조절 폭이 커서 정확한 결과를 나타낼 수가 없어서 다른 금속에 비해 약간의 낮은 결과를 나타냈다. 본 실험을 통해 거의 모든 조건에서 높은 추출효율을 나타냄을 확인하였다.

표-2. 다양한 압력과 온도에 대한 추출효율 (20 min static and 20 dynamic 추출, Cyanex-272(300mg) + NaDDC(10mg), ~2.0 ml/min, 30 μ l water)

P (atm)	T (°C)	[Cd] 제염효율 (%)	[Co] 제염효율 (%)	[Cu] 제염효율 (%)	[Pb] 제염효율 (%)	[Zn] 제염효율 (%)
100	20	93.8	99.5	97.0	67.1	98.1
100	40	99.2	98.9	94.1	91.8	99.8
100	60	97.3	99.9	97.3	72.4	99.0
150	40	97.0	100.1	98.1	74.9	99.1
150	60	99.5	99.9	99.1	86.5	99.0
200	40	97.7	99.9	92.9	88.6	99.7
200	60	95.2	99.9	91.3	86.0	99.7

다) 첨가제 비율 영향

표-3. 다양한 첨가제 비율에 따른 추출효율 (20 min static and 20 dynamic 추출, 100 atm, 20 °C, ~4.0 ml/min, 30 μ l water)

Cyanex-272 (mg)	NaDDC (mg)	[Cd] 제염효율 (%)	[Co] 제염효율 (%)	[Cu] 제염효율 (%)	[Pb] 제염효율 (%)	[Zn] 제염효율 (%)
50	3	93.1	93.9	11.3	85.1	98.2
50	5	94.8	97.7	95.4	98.3	97.2
50	10	98.7	99.1	98.0	94.6	97.6
100	3	97.1	99.3	99.0	94.1	98.0
100	5	99.8	98.6	94.9	97.8	98.2
100	10	93.8	89.2	85.5	93.2	68.9
200	3	99.4	98.6	98.2	95.0	97.1
200	5	72.7	89.9	25.7	71.3	93.8
200	10	99.0	99.1	91.5	91.1	97.6

표-3은 액체 이산화탄소의 조건하에서 첨가제의 비율을 조절하면서 실험을 수행하였다. 가장 적은 양의 실험에서는 Cu의 효율이 낮게 나왔으며 대부분 높은 효율을

나타냈다. 특히 아주 적은 양에 대해서도 높은 추출효율을 얻을 수 있었다.

표-4. 다양한 첨가제 비율에 따른 추출효율 (20 min static and 20 dynamic 추출, 200 atm, 40 °C, ~3.5 ml/min, 30 μ l water)

Cyanex-272 (mg)	NaDDC (mg)	[Cd] 제염 효율 (%)	[Co] 제염 효율 (%)	[Cu] 제염 효율 (%)	[Pb] 제염 효율 (%)	[Zn] 제염 효율 (%)
50	3	88.3	87.6	79.4	84.2	92.3
50	5	90.6	93.7	78.6	85.4	95.1
50	10	89.1	98.6	98.8	82.7	83.4
100	3	77.2	89.2	93.1	85.6	82.6
100	5	90.6	98.4	97.0	95.0	87.2
100	10	92.1	99.3	95.2	93.8	91.4
200	3	78.7	86.4	65.6	78.2	84.3
200	5	96.0	95.5	97.6	98.5	80.2
200	10	99.0	97.7	98.0	96.8	78.9

표-4는 초임계 이산화탄소내에서 실험을 수행한 것이다. 표에서 보는 바와 같이 액체 이산화탄소 상태에서 보다는 낮은 결과를 나타내었으나 대부분 70 % 이상의 효율을 나타내었다. 특히 Cyanex와 NaDDC에서 상대적으로 NaDDC의 양에 따라 효율이 지배됨을 알 수 있다. 본 실험의 결과로 Cyanex-272(100mg)+NaDDC(5mg)의 적정양을 찾을 수 있었다.

6. 결 론

액체 및 초임계 이산화탄소내에서 금속을 추출하는데는 순수한 이산화탄소만으로는 너무 제한적이다. 본 연구에서는 다양한 첨가제를 이용해서 다양한 금속의 효과적인 추출에 대해 살펴보았다. 5개의 금속물질(Cd, Co, Cu, Pb, Zn)에 대해 첨가제 종류 및 양, 압력, 온도에 대한 최적화 실험을 수행한 결과 첨가제의 종류에 있어서는 Cyanex Series + NaDDC가 효과적이었고, 양에 있어서는 Cyanex-272(100mg)+NaDDC(5mg)이 적정양임을 알 수 있었고, 압력과 온도에 대해서는 100 atm, 20 °C 정도임을 확인하였다. 본 연구를 통한 복합 첨가제가 실제 방사성물질 제염에 있어 설정조건을 최적화하고 제염가능성을 제시할 수 있었다.

7. 참고문헌

- [1] C.M. Wai, Shaofen Wang, Supercritical fluid extraction: metals as complexes, *Journal of Chromatography A*, 785 (1997) 369-383
- [2] Suh-Jane Lee, Selective extraction of strontium with supercritical fluid carbon dioxide, Thesis, University of Idaho, (2000)
- [3] N.G. Smart, T.E. Carleson, T. Kast, A.A. Clifford, M.D. Burford, and C.M. Wai, Solubility of Chelating agents and metal containing compounds in supercritical fluid carbon dioxide-A review, *Talanta*, 44, 137-150 (1997)
- [4] K.E. Laintz, C.M. Wai, C.R. Yonker, and R.D. Smith, Solubility of fluorinated metal dithiocarbamates in supercritical carbon dioxide, *J. Supercrit. Fluids*, 4, 194-198 (1991)
- [5] Andrey Shardrin, Neil G. Smart, Supercritical fluid extraction of cobalt with fluorinated and non-fluorinated β -diketones, *Analytica Chimica Acta*, 346, (1997), 73-80
- [6] K.E. Laintz and C.M. Wai, Extraction of Metal Ions from Liquid and Solid Materials by Supercritical Carbon Dioxide, *Anal. Chem.* (1992), 64, 2875-2878
- [7] C.M. Wai, Y. Lin, R. Brauer, S. Wang, F. Beckert, *Talanta* 40, (1993), 1325-1330
- [8] C.M. Wai, Supercritical fluid extraction technology for nuclear waste management, *Hazardous and Radioactive Waste Treatment Technologies Handbook*, CRC Press LLC, (2001)