

액체 및 초임계 이산화탄소내 F-AOT 역마이셀을 이용한
코발트(Co) 이온 추출연구

Extraction of Cobalt Ion using Reverse-Micelle of F-AOT in
Liquid/Supercritical CO₂

고문성, 진연우, 김정률, 박광현, 김홍두, 김학원
경희대학교 청정제염연구실
경기도 용인시 기흥읍 서천1

요 약

환경적 대체용매인 이산화탄소를 이용한 청정제염법이 원자력 산업분야에서 발생하는 오염물을 제거하는 연구로 적용되고 있다. 본 연구에서는 오염된 의복을 제거하기 위한 이산화탄소 제염기술을 개발하였다. 이산화탄소의 낮은 용해도 때문에 역마이셀 시스템이 개발되었다. 플루오르화 AOT를 합성하였고 물과 함께 역마이셀을 형성하여 첨가제로서 사용하였다. 코발트 이온이 액체 이산화탄소내에서 역마이셀안에 용해되어 추출되었다. 본 제염기술이 실제 원자력산업에 적용된다면, 2차 폐기물의 발생이 혁신적으로 감소될 것이다. 또한 이산화탄소를 이용한 본 기술은 극미량의 첨가된 물만이 폐기물로 발생되고 이산화탄소는 다시 재사용 되어진다.

Abstract

A green decontamination method using CO₂ as a environmentally benign solvent has been studied for removal of contaminant in the nuclear power plant. We developed a decontamination technique using CO₂ for removal of contaminants in working dresses. Owing to the low solubilizing, A reverse micelle system was developed. Fluorinated AOT was synthesized and used as surfactants forming reverse-micelle with water. Cobalt was extracted by dissolution into reverse-micelle in liquid CO₂.

If this decontamination technique is applied to nuclear industry, the secondary waste during decontamination will be revolutionarily reduced. Negligibly small amount of water is a net waste, while the surfactants and solvent, CO₂ are recovered and reused in the system.

1. 서론

원자력 에너지는 고유의 청정함에도 불구하고 대중들로 하여금 좀처럼 받아들이지 않는다는. 이러한 낮은 지지도는 원자력발전의 안전도와 방사성 물질의 발생 때문인 것으로 나타난다. 원자력 산업에서 안전성을 증가시키기 위해 디자인과 운전에서 많은 투자가 이루어지고 있다. 특히 방사성폐기물은 불가피한 실정이다. 그러나 방사성 폐기물은 제염과 같은 향상된 과정을 통해 감소되어질 수 있다. 요즘 이러한 제염기술들이 환경친화적인 기술과 함께 활발히 연구되어지고 있다.[1] 초임계 유체 추출법은 간단한 공정으로 많은 양의 2차 폐기물을 줄일 수 있는 이상적인 제염기술이다. 그러나 액체 및 초임계 이산화탄소 제염법은 이산화탄소의 비극성 성질 때문에 극성 오염물에 대한 제한적인 용해도를 갖고 있다. 본 연구에서는 이러한 점을 보완하기 위해 역마이셀을 이용한 시스템을 적용하여 기존의 문제점을 해결할 수 있을 것으로 예상된다. 따라서 본 연구의 목적은 액체 및 초임계 이산화탄소를 이용해서 코발트 이온을 F-AOT과 물이 함께 하여 형성되는 역마이셀을 사용하여 선택적으로 추출 할 수 있는 공정을 개발하는 것이다.

2. 초임계 유체내에서의 역마이셀(Reverse Micelle)

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 나노 사이즈의 구조에서는 반대이다. 즉, 마이셀(Micelle)의 중심은 아주 작은 물방울이고 외부는 기름이나 초임계 유체상이 되는 것이다.

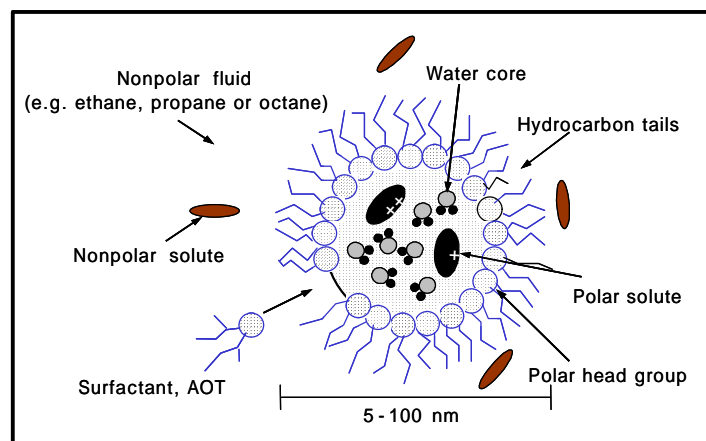


그림-1. 물과 이산화탄소의 역마이셀 구조

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

역마이셀은 일반적으로 물+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 역마이셀계에 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.

나. 초임계 역마이셀 세척공정

건식세척방법에 있어, 이산화탄소를 기초로한 역마이셀을 적용한 분야는 (1) 전자회로 세정, (2) 토질로부터의 오염물 추출, (3) 폴리머, 폼, 에어로졸, 다공세라믹 그리고 레이저 광학 세정, (4) 활성 탄소층 및 촉매 재생성, (5) 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 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 조절은 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 정의 할 수 있다. 이 영역에서는 기체에서 액체로 넘어가는 조건이므로 압력의 영향이 크다. 그러나, 실제 액체 임계조건이상에서는 압력의 영향이 그다지 중요하지 않다.

역마이셀을 기초로한 초임계 세정의 경제성은 다음에 의해 결정된다. (1) 고압의 장비에 대한 자본금, (2) 증가되는 심각한 환경규제, (3) 초세척 표면에 대한 요구안, 그리고 (4) 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 있다.

3. 재료 및 장치

가. 실험장치

역마이셀을 이용한 금속물질 추출 실험장치는 그림-2에 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. 침가제의 반응압력용기(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 Outlet 밸브를 통해 Capillary Restrictor를 이용해서 금속물질을 추출해 낸다. 추출된 물질들은 ICP(Inductively Coupled Plasma)를 이용하여 분석한다.

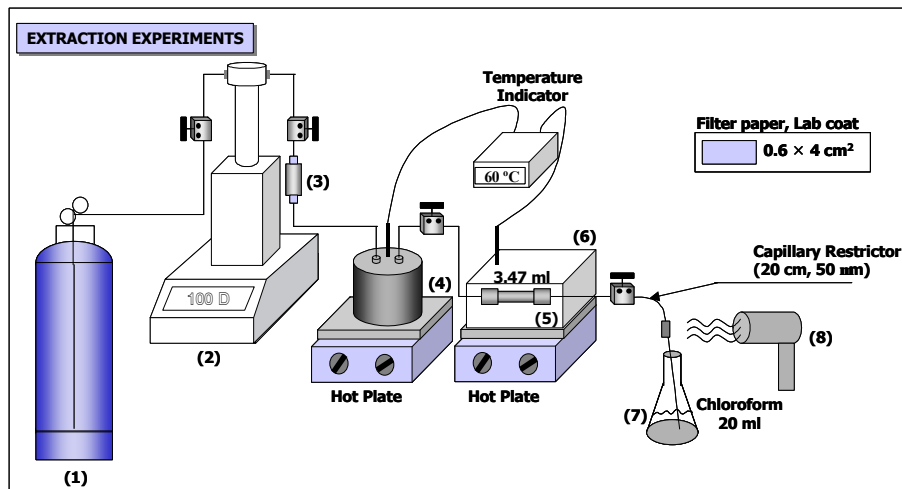


그림-2. 추출실험장치. (1) CO₂ Bomb; (2) Syringe Pump; (3) Check Valve; (4) Reaction Cell; (5) Extraction Cell; (6) Oven; (7) Collection vial; (8) Dryer

나. F-AOT의 합성

플루오르화 AOT[sodium bis(2,2,3,3,4,4,5,5-octafluoro-1-pentyl)-2-sulfosuccinate]는 Yoshino[3], Erkey[4]와 Eastoe[5][6]의 방법을 보완하여 합성하였다. 합성과정은 그림-3에 나타내었다. 톨루엔 안에 촉매제로서 2,2,3,3,4,4,5,5-octafluoro-1-pentanol, maleic anhydride과 p-toluenesulfonic acid monohydrate를 환류시키고 물은 분리법에 의해 제거하였다. 용매의 증발, 뜨거운 물의 세척, 진공 증류에 의한 정제로 diester[bis(2,2,3,3,4,4,5,5-octafluoro-1-pentyl)maleate(62% yield)]를 얻었다. Diester는 에탄올과 물의 1:1 혼합물에 용해되었고 에틸아세테이트(97% 수율)와 함께 Soxhlet 추출법에 의해 정제되어진 sodium salt의 bis(2,2,3,3,4,4,5,5-octafluoro-1-pentyl)-2-sulfosuccinate를 형성하기 위해 sodium metabisulfite를 환류시켰다. 합성에 첫 번째 단계(esterfication)는 Yoshino and Erkey에 의해 보고된 합성과정을 따랐다. 두 번째 단계(sulfonation)는 Eastoe에 의해 보고된 과정을 받아들였다. 이러한 보도된 과정의 결합은 합성을 하는데 있어 좀더 나은 수율과 재생산성을 얻을 수 있었다.

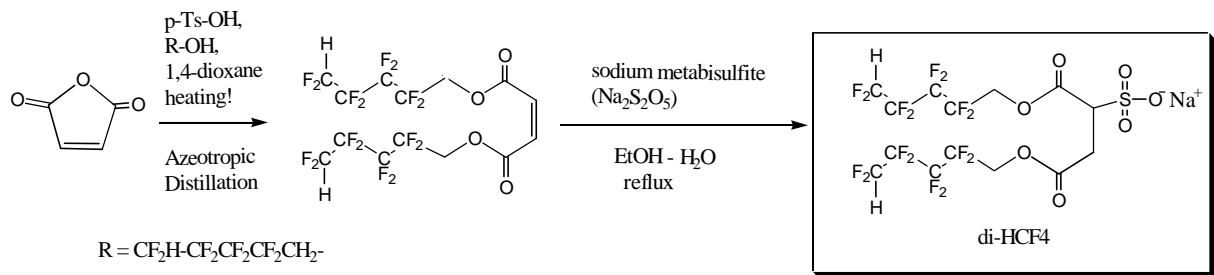


그림-3. 플루오르화 계면활성제(F-AOT)의 합성

다. 제염과정

코발트 용액은 CoCl₂·6H₂O를 물에 녹여 0.025M으로 만들었다. 용액의 농도는 약 1,000 ppm이다. 액체 및 초임계 이산화탄소내 역마이셀을 이용한 제염을 위해 F-AOT를 합성하였다. 코발트 용액은 Filter paper(Whatman 54, 0.6 cm by 4 cm)위에 10 μ l를 떨어 뜨려 상온에서 약 2시간동안 건조를 시켰다. 건조된 시편은 3mL의 Tubing Cell안에 넣는다. F-AOT와 약간의 물이 19 mL 반응고압용기에 넣고 설정온도로 가운을 한다. 가운된 상태에서 Syringe pump를 이용해 설정압력까지 가압한 뒤 최종 바깥밸브만을 잠그고 30분 동안 이산화탄소내에서 역마이셀이 형성되도록 반응을 시키고 20분 동안 유량을 약 20ml조절하면서 Dynamic 추출을 통해 금속물질들을 역마이셀과 함께 CHCl₃(chloroform) 10ml에 추출해 낸다. 반응 후 주입밸브를 잠그고 감압하면서 추출해 낸다. 감압을 모두 끝낸 뒤 만들어진 샘플을 20ml의 HNO₃ 1M에 넣어 ICP를 이용해 결과를 분석하였다.

4. 실험결과

역마이셀(reverse micelle)이 형성되는 것은 반응을 In-situ로 확인할 수 있는 UV-Vis 스펙트로미터가 장착된 고압의 용기를 통해 확인하였다. 계면활성제 시스템은 플루오르화 AOT[sodium bis(2,2,3,3,4,4,5,5-octafluoro-1-pentyl)-2-sulfosuccinate]에 물과 계면활성제비인 $W=[H_2O]/[AOT] = 7, 12$ 를 이용하였다. W값은 물의 양에 따라 달라지며 105 mM과 180 mM을 사용하였다. W값의 의미는 역마이셀의 중심인 물의 크기를 결정할 수 있으며 이를 이용하여 원하는 물질을 선택적으로 추출할 수 있다. 역마이셀의 형성은 메틸오렌지 용액을 사용하여 UV-Vis 스펙트로미터에 의해 측정되었다. 그림-4에서 보는 바와 같이 압력이 증가함에 따라 UV-Vis 스펙트럼의 메틸오렌지 피크가 증가됨을 관찰할 수 있다. 이 결과는 역마이셀인 120 atm에서 나타나기 시작하여 압력이 증가됨에 따라 역마이셀이 안정적이고 명확하게 나타남을 의미한다. 특히 220 atm에서 가장 잘 형성됨을 예측할 수 있다.

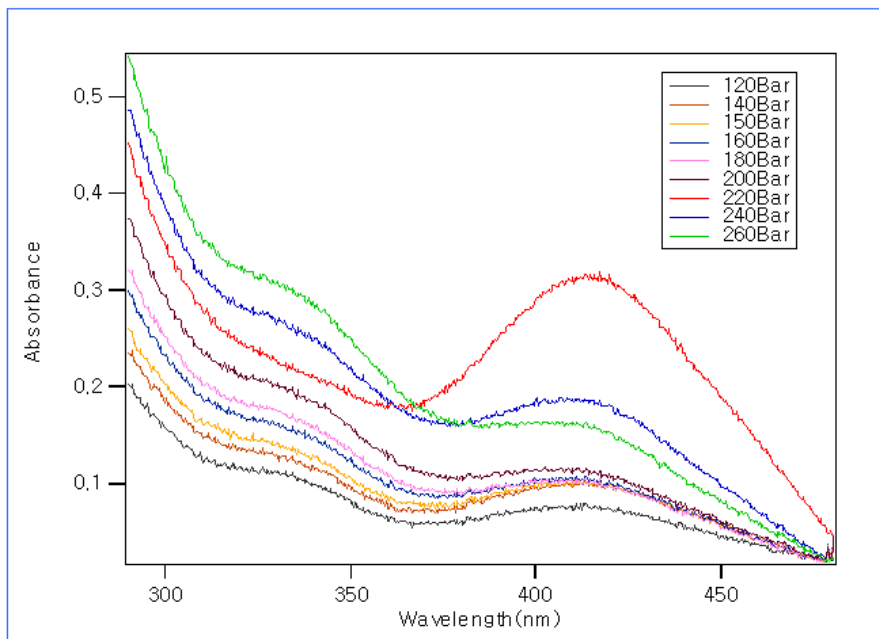


그림-4. 다양한 압력에서 물과 이산화탄소의 역마이셀의 UV-Vis Spectrum

원자력 제염에 있어 오염된 의복의 처리기준이 되는 방사능량은 대략 $1\mu\text{Ci}$ 이다. 이를 방사능량 계산식인 $A=N_0 e^{-\lambda t}$ 을 이용하여 방사능 물질의 실제 물수를 계산해 보면 약 $10^{-12} \sim 10^{-15}$ mol 정도임을 알 수 있다. 따라서, 실험에 사용되는 코발트의 양을 10 ppm으로 정하였다. W값은 7, 12에 대해서 실험을 수행하였다.

W value	P (atm)	T (°C)	F.R (ml/min)	Decon Rate (%)
7	220	20	~3.0	46.8
12	250	20	~3.0	93.7

figure-1. Decontamination efficiency of cobalt ion using reverse micelle in liquid state

실험을 수행한 결과, 높은 W값에 대해서 높은 제염효율을 나타내었다. 실험에 적용한 조건은 상온 액체의 조건에서 실험을 수행하였으며 초임계 조건하에서는 좀더 좋은 결과를 얻을 것으로 예상된다.

5. 결 론

이번 연구에서 원자력 제염에 있어 중요한 물질중 하나인 코발트를 추출하는 연구를 수행하였다. 기존의 용매 추출법이나 초임계 이산화탄소내 첨가제를 사용하는 방법이 아닌 이산화탄소내에서의 물과의 역마이셀을 이용해서 물질을 추출하는 방법을 사용하였다. 플루오르화 AOT를 합성하고 메틸오렌지를 이용해서 역마이셀이 형성됨을 확인하였다. Static & Dynamic 실험장치를 이용해서 코발트 이온 추출실험을 한 결과 액체 상태에서 W값이 높을 때 좋은 결과를 나타내었다. 초임계 조건과 다양한 W값의 변화로 원하는 물질을 선택적으로 높은 추출효율을 나타낼 것으로 예상된다.

6. 참고문헌

- [1] kwangheon Park, Development of Decontamination Techniques using CO₂, 2000 China-Korea Joint Workshop on Nuclear Waste Management, 2000
- [2] C.W. Wai, Extraction of Heavy Metals Using Supercritical Fluid Carbon Dioxide Containing Organophosphorus Reagents, Ind. Eng. Chem. Res. 1997, 36, 1819-1826
- [3] Yoshino, N.; Komine, N.; Suzuki, J.; Arima, Y.; Hirai, H. Bull. Chem. Soc, Jpn. 1991, 64, 3262.
- [4] Liu, Z.; Erkey, C. Langmuir 2001, 17, 274.
- [5] Downer, A.; Eastoe, J.; Pitt, A. R.; Simister, E. A.; Penfold, J. Langmuir 1999, 15, 7591.
- [6] Nave, S.; Eastoe, J.; Pen fold, J. Langmuir 2000, 16, 8733