

초임계 이산화탄소내 금속이온 추출을 위한 추출제 혼합 연구

고문성, 김문수, 주보경, 김홍두, 김학원

경희대학교, 청정제염연구실, 경기도 용인시 기흥읍 서천 1

원자력 산업에서 발생하는 수용액내 방사성 오염 대상을 제거하는 방법으로 착물형성을 통한 금속이온을 분리 및 추출하는 용매추출법을 널리 사용하고 있다. 그러나, 용매추출법은 다량의 이차폐기물 발생, 독성의 유기물사용, 사용된 용매의 재처리 및 환경적 문제 해결이라는 많은 어려움을 갖고 있다. 본 연구에서 사용하는 초임계 이산화탄소는 다른 용매에서 비해 낮은 임계조건($T_c=31.1^\circ\text{C}$, $P_c=73.8\text{bar}$)을 갖고, 환경친화적이고, 방사성 환경에서도 안정적인 장점을 갖고 있다. 특히, 이산화탄소를 회수 및 재사용할 수 있으므로 유기용매의 이차폐기물 발생을 극소화할 수 있다. 최근까지 초임계 이산화탄소를 이용한 금속추출에 대한 많은 연구들이 진행되고 있으나, 대부분의 오염대상이 다양한 핵종과 형태가 혼합되어 있어 지금까지 개발된 추출제로는 대부분 선택적 추출만이 가능하다. 따라서, 본 연구에서는 혼합된 금속이온을 추출하기 위한 추출제 혼합을 연구하였다.

금속이온 추출을 위해 이미 개발된 이산화탄소용 추출제와 본 연구실에서 새롭게 합성한 친이산화탄소성 추출제를 적용하였다. 대상핵종으로는 Co, Sr, Cs, Cd, Pb, 그리고 Zn를 모의시편으로 사용하였다. 금속염이 함유된 필터용지를 준비하여 초임계 이산화탄소내에서 추출제를 이용해 60분간 정적추출을 수행하고, 실험 후 시편을 처리하여 ICP-AES를 이용하여 추출효율을 분석하였다.

먼저 본 연구실에서 개발한 추출제인 GNRL-74를 사용하여 추출한 결과를 표 1에 나타내었다. 보조 계면활성제로 Net_4PFOSA 를 첨가했을 때, Sr을 제외한 모든 금속에 대해 90% 이상의 높은 효율을 나타내었다. 그러나, GNRL-74는 가격이 비싸기 때문에 상업화에 제한이 있다. 그러므로, 우리는 경제적이면서 상업적으로 적용 가능한 추출제를 선정하여 실험을 수행하였다.

각각의 금속이온에 대해, Co는 bis(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinic acid (Cyanex 272)와 diethylamine(DEA), Sr은 GNRL-34와 Net_4PFOSA , 그리고 Cs은 GNRL-24와 물과의 마이크로에멀전을 적용했을 때, 각각 최적의 추출효율을 나타내었다 (표 2). 이러한 결과를 바탕으로, 한번의 추출을 통해 다양한 금속이온을 모두 추출하기 위해 추출제를 혼합하여 실험을 수행하였다. 예상과는 달리, 추출제를 혼합했을 때, 추출제들 간의 상호 감쇠영향으로 인해 낮은 추출율을 나타내었다. 그래서, 표 3에서 보는 바와 같이, 다단계의 공정을 통해 적용 가능한 추출효율을 달성하였다. 현재 다양한 종류의 새로운 추출제를 합성하여 한번의 공정으로 다양한 대상물이 추출가능한 추출제 조합을 연구하고 있다.

표 1. 신 추출제를 이용한 다양한 금속이온 추출. Chelating ligand; GNRL-74, Counter anion; Net_4PFOSA , H_2O ; $20\mu\text{l}$, Pressure; 250bar, Temperature; 40°C

Metal ions	Co	Sr	Cd	Pb	Zn
Extraction Rate / %	96	67	96	83	100

표 2. 추출제 혼합을 이용한 혼합된 금속이온 추출.

Chelating ligand	Counter anion	Molar ratio [M ⁺]:[L ₁]:[L ₂]:[L ₃]:[L ₄]	H ₂ O	P	T	Extraction Rate / % (±5%)			Note
			μl	bar	°C	Co	Sr	Cs	
Cyanex272									
DC18C6	Net ₄ PFOSA	1:1000:1000:1000:1000	10	200	60	98	78	80	
DEA									
GNRL-34	Net ₄ PFOSA	1:100:100:100	20	200	60	6	96	65	
DC18C6									
GNRL-24		1:100	8.1	80	26	56	79	93	Two times

표 3. 추출제 혼합을 이용한 혼합된 금속이온의 다단계 공정 추출.

Chelating ligand	Counter anion	Molar ratio [M ⁺]:[L ₁]:[L ₂]:[L ₃]:[L ₄]	H ₂ O	P	T	Extraction Rate / % (±5%)			Note
			μl	bar	°C	Co	Sr	Cs	
GNRL-24	Net ₄ PFOSA	1:100	8.1	200	60			71	
GNRL-34	Net ₄ PFOSA	1:100:100	20	200	60		82		Multi-step process
Cyanex272									
DEA	Net ₄ PFOSA	1:1000:1000:1000:1000	10	200	60	87			
3G									

감사의 글

본 연구는 과학기술부의 국가지정연구실 사업(NRL) 및 산업자원부에서 시행한 전력산업 인프라 구축지원 사업으로 수행된 논문입니다.