

초임계 이산화탄소와 추출제의 양에 따른 토양 내 금속 제염 효율

박지혜, 박광현*

경희대학교, 경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732

*kpark@khu.ac.kr

1. 서론

원자력발전소 사고로 발생할 수 있는 토양오염은 오염원과 오염지역의 특성에 따라 오염의 형태가 달라지기 때문에 제염이 어렵다[1]. 기존의 제염 방법은 화학 용제를 사용하기 때문에 2차적인 폐기물이 발생하며, 이를 처리하기 위하여 추가적인 공정이 필요하다. 따라서 화학 용제 사용을 줄이면서도 효과적인 제염을 위한 새로운 제염 방법으로써 초임계 이산화탄소를 이용하는 방법이 연구되고 있다[3]. 본 연구에서는 초임계 이산화탄소와 합성 Catechol Amine을 추출제로 이용하여 추출제 양에 따른 토양 내 금속의 제염 효율을 연구하였다.

2. 본론

2.1 추출제

초임계 이산화탄소를 이용하여 금속 이온을 추출하기 위해서는 초임계 이산화탄소에 용해되면서 금속 이온과 결합할 수 있는 추출제가 필요하다. 기존의 Catechol은 초임계 이산화탄소 내에서 전혀 용해되지 않기 때문에 본 연구에서 사용할 수 없다. 따라서 초임계 이산화탄소 내에서 용해성을 지니는 새로운 추출제의 합성이 필요하였고, 경희대학교 응용화학과에서 다양한 유도체를 합성하여 용해도 테스트를 하였다. 본 연구에서는 그 중에서 높은 Cs 추출율을 보인 Catechol Amine를 선택하였다. 또한 비극성인 이산화탄소는 극성 물질인 금속 이온을 추출할 수 없기 때문에 이산화탄소의 비극성을 상쇄시킬 수 있는 co-ligand가 필요하다 [4]. 본 연구에서는 co-ligand로 Net4pFOSA (perfluoro-1-octanesulfonic acid tetramethylammonium salt)를 사용하였고, 금속 이온이 물에 잘 녹는점을 이용하여 추출효율을 높이기 위하여 H₂O를 함께 사용하였다. 다음 Fig. 1은 본 연구에서 사용한 ligand와 co-ligand의 분자구조를 나타낸다.

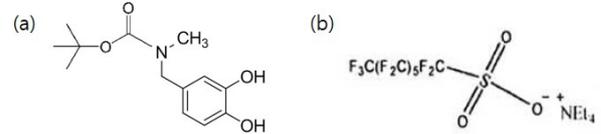


Fig. 1. Molecular structure of reagent used in this experiments (a) ligand, (b) co-ligand.

2.2 실험 방법 및 실험 조건

seasand 20 g에 증류수 15 ml, 추출하고자하는 금속 이온(Li, Cs, Sr)의 표준용액 5 ml를 넣었다. 초음파 세척 1 시간, 상온 건조 1 시간, 90°C 오븐 건조 20 시간을 거쳐 최종적으로 토양 내에 금속 이온만 남게 하였으며, 이 때 토양의 오염도는 250 ug/1g-soil 이다. 길이 7 cm, 직경 0.7 cm의 원통형 파이프 용기에 오염 토양을 넣고, 양 끝을 유리 솜으로 막아 토양의 유출을 방지하여 시편을 제조하였다. Mixing cell 내부에 실험조건에 따른 reagent를 넣고, 시편을 장착하였다. Immersion heater와 stirrer를 사용하여 수조의 온도를 40°C로 유지시켰으며, 실험 전 CO₂ gas를 장치 내부로 흘려주어 flushing 하였다. Syringe pump를 이용하여 실험 압력 210bar로 가압하고 유지하였다. 다음 Fig. 2는 본 연구에서 사용된 실험 장치의 개략도이다.

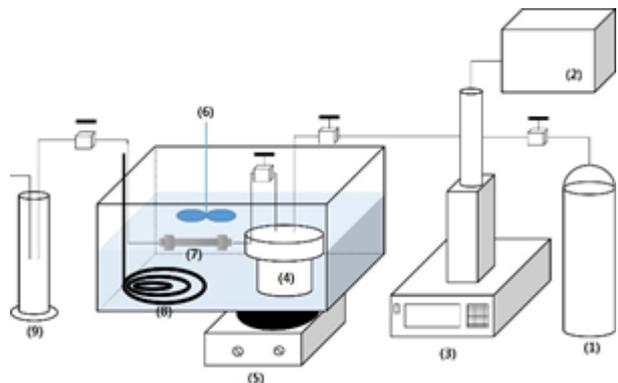


Fig. 2. Equipment for Extraction Test: (1) CO₂ Cylinder (2) Chiller (3) Syringe pump (4) Mixing cell (5) Magnetic stirrer (6) Stirrer (7) Specimen (8) Immersion heater and (9) Bubbler.

추출실험은 두 단계로 진행하였다. 먼저 정적추출과정을 통해 초임계 CO₂를 만들어 ligand와 초임계 CO₂를 섞어준 뒤, 동적추출을 통하여 초임계 CO₂와 섞인 ligand가 오염토양과 직접 반응하여 토양 내 금속 이온을 추출하도록 하였다. 각각의 과정은 30분씩 진행하며, 총 추출실험 시간은 1 시간 동안 진행하였다.

추출제 양에 따른 추출 효율을 확인하기 위하여 H₂O의 양을 0.1ml로 고정한 뒤, ligand, co-ligand의 양을 1:0.5, 1:1, 1:2의 몰수 비율에 따라 변화시키며 추출실험을 진행하였다. Table 1은 본 연구에서 진행한 추출실험의 조건을 보여준다.

Table 1. Condition of extraction experiments

Experiment number	Amount of reagent		
	Catechol Amine (mg)	Net4pFOSA (mg)	H ₂ O (ml)
E-1	5.0658	6.2937	0.10
E-2	15.1974	18.8811	0.10
E-3	25.3290	31.4685	0.10
E-4	5.0658	12.5874	0.10
E-5	15.1974	37.7622	0.10
E-6	25.3290	62.9370	0.10
E-7	5.0658	25.1748	0.10
E-8	15.1974	75.5244	0.10
E-9	25.3290	125.8740	0.10

추출실험 후 Microwave Acid Digestion System (MARS 5, CEM Corporation, Matthews, NC, USA)로 시료의 전처리를 진행하고, Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer(ICP-MS, LEEMAN ABS. INC, U.S.A)를 이용하여 잔류 금속 이온의 정량분석을 시행하였다.

2.3 실험 결과

추출 효율은 추출제의 양에 따라 비례함을 보였다. 또한 ligand의 양을 고정한 채 co-ligand의 사용량을 ligand와 co-ligand의 몰수 비에 따라 1:0.5, 1:1, 1:2로 증가시키며 추출 실험을 진행한 결과, 다소 증가하는 경향은 보였으나 크게 차이를 보이지는 않는 것으로 확인되었다. 특히 1:1과 1:2 비율의 추출 실험에서는 오히려 1:2 비율일 때 다소 감소하는 모습을 볼 수 있는데, 이는 실험 오차 이내로 판단되므로 큰 영향은 끼치지 않는 것으로 판단된다. 가장 많은 양의 추출제를 사용한 E-9에서 100%에 가까운 추출율을 보였으며, 그보다 co-ligand의 양을 반으로 줄였을 경우 역시 95%의 높은 추출율을 보였기 때문에 ligand와 co-ligand를 1:2 비율로 사용하였을 경우보다 1:1

비율로 사용한 경우가 더 효율적이라고 생각된다. 금속 이온의 종류에 따라서는 큰 차이를 보이지 않았으므로 본 연구에 사용된 Catechol Amine ligand로는 금속 이온 별 선택적인 추출은 불가능할 것으로 보인다.

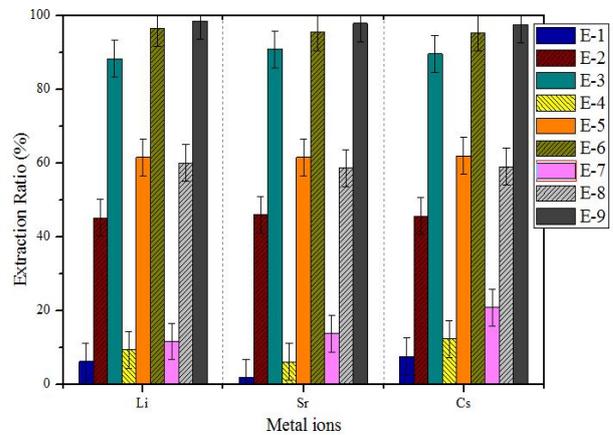


Fig. 2. Extraction ratio change according to amount reagent.

3. 결론

본 연구를 통하여 추출제의 양에 따라 추출 효율이 비례함을 확인하였으며, 최적의 추출제 사용량은 ligand 25mg, co-ligand 62mg으로 확인하였다. 추출제의 양을 ligand와 co-ligand의 몰수 비율을 1:1로 사용하였을 때 추출 효과가 가장 크고 본 연구의 목적인 2차 폐기물 감소에 기여할 수 있을 것으로 생각된다. 또한 금속 이온의 종류에 따른 특이성은 발견되지 않았으므로 본 연구에 사용한 ligand에는 한계가 있음을 확인하였다.

4. 참고문헌

- [1] K.H. Park, J.K. Lee, and J.H. Sung, "Metal extraction from the artificially contaminated soil using supercritical CO₂ with mixed ligands", *Chemosphere*, 91(5) 616-622 (2013).
- [2] K.H. Park, H.W. Kim, H.D. Kim, M.S. Koh, J.D. Ryu, Y.E. Kim, B.S. Lee, and H.T. Park, "Application of CO₂ Technolgy in Nuclear Decontamination", *Journal of the Korean Institute of Surface Engineering*, 34(1) (2001).
- [3] J. McHardy, P.S. Samuel, "Supercritical fluid cleaning: fundamentals, technology, and applications, *Materials science and process technology series*", William Andrew (2008).