

이미다졸리움계 이온성 액체를 이용한 Pd(II) 추출

권수민*, 김익수, 정동용

한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 989번길 111

*sumin@kaeri.re.kr

1. 서론

이온성 액체는 유기 양이온과 유기 혹은 무기 음이온 염으로써 100°C 이하에서 액체로 존재한다. 일반 유기용매와 달리 증기압이 매우 낮아서 휘발성이 낮고, 열적 안정성이 높다. 이온성 액체는 유기물과 무기물을 쉽게 용해시킬 뿐만 아니라, 일반 유기용매보다 나은 용매화 환경(solvation environment)을 제공하여서 희석제로 이용하면 높은 추출효율을 얻을 수 있다.

사용후핵연료의 핵분열생성물 중 백금족 원소인 팔라듐은 80% 이상이 안정동위원소로 구성되어있다. 나머지는 베타방출체인 ^{107}Pd ($E_{\text{max}}=35$ keV)으로 구성되는데, ^{107}Pd 의 방사능은 매우 약해서 사용후핵연료에서 회수된 팔라듐은 산업적으로 이용이 가능하다. 자연 팔라듐의 매장량은 한정적이므로 사용후핵연료의 핵분열생성물에서 인공 팔라듐을 회수하는 것이 필요하다[1,2]. 또한 사용후핵연료에서 백금족 원소를 제거하면 폐기물의 유리화가 용이해지는 이점이 있다[2].

본 연구에서는 이온성 액체를 이용해 팔라듐을 추출에 의해 회수하고자 한다. 기존에 질산용액 또는 염산용액에 녹아있는 팔라듐을 일반 유기용매와 추출제를 이용하여서 추출하는 연구는 활발히 진행되었지만 유해한 일반 유기용매를 이온성 액체로 대체한 연구는 없었다. 따라서 본 연구에서는 이미다졸리움계 소수성 이온성 액체와 추출제를 이용하여서 염산용액에 함유된 팔라듐을 추출하는 연구를 수행하였고, 그 결과를 일반 유기용매를 사용하여 얻은 것[3]과 비교하였다.

2. 본론

2.1 실험

본 실험에서는 희석제로 이미다졸리움계 소수성 이온성 액체인 $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ (Aldrich, $\geq 98\%$)을 사용하였고, 추출제로 dibutyl sulfoxide(DBSO, Aldrich, 96%)를 사용하였다. 모든 시약은 별도의 정제 없이 그대로 사용하였다. 팔라듐의 농도가

1000 ppm에 상응하는 양의 PdCl_2 를 0.01~8 M의 염산용액에 넣고 용해시켜서 팔라듐 수용상을 준비하였다. 유기상은 0.1 또는 0.5 M에 상응하는 양의 DBSO를 $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ 에 녹여서 준비하였다. 유기상은 추출실험에 앞서 0.01~8 M의 염산용액과 동일한 부피비로 진탕하여서 미리 선평형(pre-equilibration)에 도달하도록 준비하였다. 선평형시킨 유기상과 팔라듐 수용상을 각각 1 mL씩 취하여 바이얼에 주입하여 혼합하고 2 시간 동안 진탕하여 평형에 도달하도록 하였다. 비교를 위해서 추출제 없이 이온성 액체만을 이용하여서 1000 ppm의 팔라듐이 용해된 0.5 M의 염산용액에서 팔라듐을 추출하는 실험을 수행하였다. 추출평형에 도달한 시료는 유기상과 수용상으로 분리하고, 수용상에 존재하는 팔라듐의 농도를 UV-Vis 분광기(Agilent)를 이용하여 분석하였다. 팔라듐의 추출효율 (percentage extraction, %)은 다음 식(1)에 의해 계산하였다. 여기서 C_i 와 C_f 는 각각 수용액 내 팔라듐의 초기농도와 최종농도이다.

$$\text{Percentage Extraction (\%)} = \frac{(C_i - C_f)}{C_i} \times 100 \quad (1)$$

2.2 결과 및 고찰

추출제 없이 이온성 액체 $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ 만을 이용하여 0.5 M 염산용액에 용해되어 있는 팔라듐을 추출한 결과, 추출효율이 1% 미만으로 추출제를 사용하지 않으면 팔라듐이 이온성 액체상으로 거의 이동하지 않은 것으로 나타났다. 따라서 팔라듐의 추출에 $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ 를 적용하기 위해서 $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ 에 추출제나 리간드를 첨가해야 한다.

$[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ 에 첨가할 추출제로 DMSO 외에 Aliquat 336 또는 dimethyl sulfoxide(DMSO)도 고려하였으나, Aliquat 336은 $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ 과 섞이지 않아서 추출제로 적용하기에 부적합하였다. 반면에 $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ 에 Dimethyl sulfoxide(DMSO)가 잘 섞였다. 하지만 1 M의 DBSO를 함유하는 $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ 으로 0.5 M의 염산용액에 함유된 팔라듐을 추출한 결과 추출효율이 40% 미만으

로 낮게 나타나서 추출제로 적합하지 않았다. DMSO가 물에도 잘 녹아서 추출효율이 낮게 나타나는 것으로 사료되었다.

Pan 등[3]이 0.6과 0.8 M의 DBSO를 함유한 kerosene으로 0.1~5 M 염산용액에 함유된 팔라듐을 추출한 결과를 Fig. 1 (a)에 나타내었고, 본 실험에서 얻은 0.1과 0.5 M의 DBSO를 함유한 [C₄mim][Tf₂N]으로 0.01~8 M HCl 용액에 함유된 팔라듐을 추출한 결과를 Fig. 1(b)에 나타내었다.

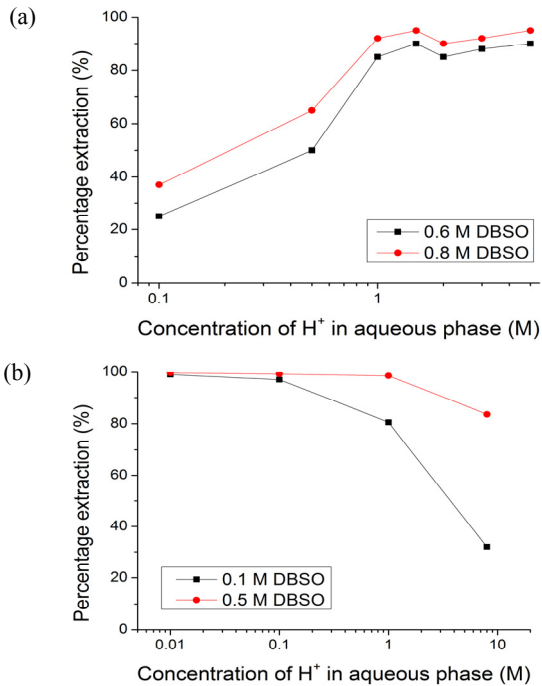


Fig. 1. Effects of H⁺ and extractant concentration on the separation performances of Pd(II) by DBSO in (a) kerosene and (b) bmimTf₂N.

Fig. 1(a)에서 0.6 M의 DBSO를 함유하는 kerosene으로 팔라듐을 추출하였을 때, 0.1~5 M의 염산농도에서 23~90%의 팔라듐이 추출되었고, 0.8 M의 DBSO를 함유하는 kerosene에서는 37~95%의 팔라듐이 추출되었다. Fig. 1(b)에서 0.1 M의 DBSO를 함유하는 [C₄mim][Tf₂N]를 이용하여 수용상의 팔라듐을 추출하였을 때, 0.01~8 M의 염산농도에서 32~99%의 팔라듐이 추출되었고, 0.5 M의 DBSO를 함유하는 [C₄mim][Tf₂N]에서는 84~100%의 팔라듐이 추출되었다. [C₄mim][Tf₂N]를 희석제로 사용하면 kerosene에서 보다 적은 양의 DBSO로 더 효과적으로 팔라듐을 추출할 수 있을 것으로 사료된다.

DBSO를 함유한 [C₄mim][Tf₂N]와 kerosene을 이용하여서 0.01~8 M의 염산용액에 함유된 팔라듐

을 추출할 때, 두 유기상 모두에서 DBSO의 농도가 증가함에 따라 추출효율이 증가하는 것으로 나타났다. 반면 염산의 농도가 증가함에 따른 팔라듐의 추출효율은 두 유기상에서 다르게 나타났다. DBSO를 함유한 kerosene에서는 산의 농도가 증가함에 따라 0.1~1 M의 염산농도 범위에서 추출효율이 급격하게 증가하다가 그 이후 완만하게 증가하는 경향을 나타내으나, DBSO를 함유한 [C₄mim][Tf₂N]에서는 산의 농도가 증가함에 따라 팔라듐의 추출효율이 감소하는 것으로 나타났다. kerosene과 [C₄mim][Tf₂N]에서 DBSO가 팔라듐을 추출하는 기작이 달라서, 동일한 추출제를 사용하였음에도 불구하고 두 유기상에서 염산의 농도에 따른 팔라듐의 추출거동이 다르게 나타나는 것으로 사료된다.

3. 결론

[C₂mim][Tf₂N]을 이용하여 염산용액으로부터 DBSO에 의한 팔라듐의 추출거동을 조사하고, 그 결과를 kerosene을 이용한 결과와 비교하였다. [C₄mim][Tf₂N]를 희석제로 사용하면 kerosene과는 다른 추출기작에 의해 추출거동이 다르게 나타나며, 희석제로 [C₄mim][Tf₂N]을 이용하면 효과적으로 팔라듐을 추출할 수 있을 것으로 기대된다.

4. 감사의 글

이 논문은 정부(미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(원자력연구개발사업, No. NRF-2012M2A8A5025658, NRF-2012M2B2B1055500).

5. 참고문헌

- [1] H.J. Ache, L.H. Baestle, R.P. Bust, A.P. Nechaev, V.P. Popik, Y. Ying, *IAEA, technical report series*, no. 308, IAEA, Vienna (1989).
- [2] P. Giridhar, K.A. Venkatesan, T.G. Srinivasan, P.R. Vasudeva Rao, *Hydrometallurgy* 81:30-39 (2006).
- [3] L. Pan, Z. Zhang, *Minerals Engineering*, 22:1271-1276 (2009).