

초임계 유체를 이용한 제염(除染) 및 세탁

박 광 현

1. 서 론

의복은 인류가 선사시대부터 이미 갖추고 살던 것으로, 세탁은 인간이 의생활을 시작할 때부터 함께 발전해왔던 주요 일상사 중에 하나이다. 예전에는 깨끗한 옷의 의미가 위생적으로 청결한 옷을 말하였으나, 이제는 세탁후에 피부에 접촉하지 않은 옷을 의미할 정도로 위생적인 의생활이 발달하게 되었고, 이에 따라 세탁물의 증가와 세탁에 따른 환경오염이 심각하게 고려되고 있다. 따라서 친환경적인 세탁기술이 중요하게 되어, 생분해가 잘되는 세제의 이용이나, 친환경 세탁기의 생산이 요구되고 있다. 특히, 드라이클리닝에 사용되는 용제들은 인체의 건강과 자연환경에 유해한 것으로 알려져 있다. 현재 사용되는 주요 용제인 퍼클로에틸렌은 눈과 목을 자극하고, 고온에서 독성의 연기를 내며, 하수구를 통해 배출시 수자원에 큰 피해를 주고, 지하에 스며들면 물보다 높은 비중에 의해 지속적으로 지하수를 오염시키는 문제점을 갖고 있어, 대체 용매 개발에 많은 연구가 투입되고 있다.

원자력분야에서도 방사능오염 작업복의 세탁에 대한 개선에 대하여 논의가 되고 있다. 현재 원자력 시설물에서 오염된 작업복에 대한 처리는, 일정 기준 이상의 방사능을 갖는 옷은 폐기처분하고, 그 이하의 방사능을 가질 때에는 세탁을 하여 재사용하고 있다. 현재 이용되는 세탁방법은 세탁기와 합성세제를 이용한 물세탁이 대부분이다. 이 과정에서 발생하는 방사성 폐기물은 저장조에 두었다가, 환경에 무해할 정도의 수준이 되면 외부

로 배출된다. 현재 원자력발전소는 현행 환경기준을 충분히 만족시키며 운전되고 있으나, 미래에 예상되는 강력한 규제를 만족시키기 위해서 원자력 관련 청정기술의 개발이 지금부터 요구되고 있다. 청정기술은 원천적으로 2차 폐기물의 배출을 방지하여, 규제에 대한 완화 또는 해방성(regulation-free)을 갖고 있어, 원자력시설 운영이 보다 간편해질 수 있다. 환경적 관점에서 원자력 시설물의 현안은 주변환경에 배출하는 방사성 폐기물량의 감소가 될 것이다. 특히 제염(除染) 과정에서 발생하는 2차 폐기물의 생성을 근본적으로 억제하는 혁신적인 방안이 절실히 요구된다.

액체 및 초임계 이산화탄소를 이용한 세탁법은 현재 요구되는 청정성을 만족시킬 수 있는 중요한 방안이라 볼 수 있다. 이산화탄소는 안전하고 환경친화적 용매로서 무독성, 불연성, 무미 무취의 천연재료이다. 그리고, 온도외에 압력을 공정 변수로 사용할 수 있기 때문에 매우 효율을 높일 수 있어 시스템을 간단히 할 수 있고, 사용된 이산화탄소는 쉽게 기화시켜 순환 재사용이 가능하기 때문에 폐기물 발생을 원천적으로 줄일 수 있는 장점을 갖고 있다. 그러나, 이산화탄소는 비극성 물질로서 극성 또는 입자성 오염물에 대한 용해도가 극히 낮아 이에 대한 근본적인 개선이 요구된다. 본고에서는 액체 및 초임계 상태의 이산화탄소를 이용하여 방사성 오염물을 제거하는 방안에 대한 원리와 현황에 대하여 기술하고, 아울러 목적은 다르지만 미국의 선진시장에 등장하고 있는 일반 용도의 드라이클리닝 기술에 대하여 간략히 소개하려 한다.

Decontamination and Cleaning Technology using Supercritical Fluid/Kwangheon Park
 경희대학교 청정제염연구실 교수, (449-701) 경기도 용인시 기흥읍 서천리 1, Phone: 031)201-2563, Fax: 031)202-2410,
 e-mail: kpark@khu.ac.kr

2. 초임계 유체를 이용한 공정

초임계 유체가 저증기압의 고체를 효과적으로 녹일 수 있다는 것이 Hannay와 Hogarth에 의해 1879년 영국의 Royal Society of London에서 처음으로 발표되었다[1,2]. 이들은 염화코발트, 요오드화칼륨 등의 고체를 임계온도(234°C)이상의 에탄올에 녹였는데, 에탄올내 고체의 용해도가 압력에 따라 기체상태에서 액체상태처럼 급격하게 증가하는 것을 관찰할 수 있었다. 아울러 압력을 낮추면 용해되었던 고체가 마치 눈처럼 석출되는 것을 발견하였다. 그 이후 초임계 유체에 대한 많은 자료가 축적되었으나, 초임계 유체 추출에 대한 연구는 그리 활성화되어 있지 못하였다. 1970년대부터 초임계 유체를 이용한 연구가 석유화학 및 식품분야에서 많은 관심을 끌었으나, 미국에선 생산공정으로 이어지지 못하였다[2]. 그러나, 유럽에선 지속적인 산업화연구가 수행되어 카페인 제거공정에 이어 호프와 향신료의 추출에 대한 대규모 공정이 개발되어 발전해 오고 있다. 초임계유체의 응용분야는 점차 확대되고 있는 추세이다. 식품분야, 생약분야 등에서 특정물질의 추출에 관한 연구는 이미 상당히 진전되어 상용화에 이르러 있고[3,4], 섬유 염색에 관련된 기술도 많은 발전을 이루고 있다[5,6]. 초임계 유체를 크로마토그래피에 사용하는 기술도 개발되어[7,8] 상용화된 제품이 출시되고 있다.

기체와 액체의 경계의 최종점인 임계상태는 임계압력(Pc)과 임계온도(Tc)로 나타낼 수 있다. 초

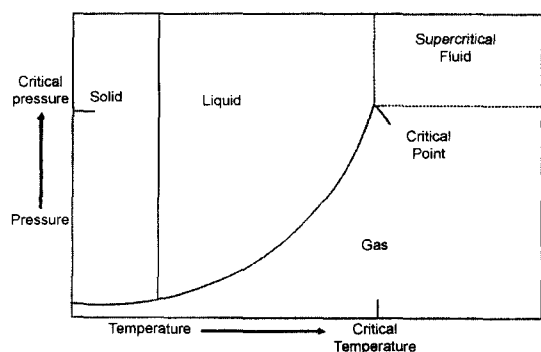


Figure 1. 초임계 유체 영역.

섬유기술과 산업, 제 5 권 제 3/4 호, 2001년

Table 1. 주요 용매의 임계온도와 임계압력

Fluid	임계온도 (°C)	임계압력 (bar)	임계시부피 (ml/mol)	Dipole moment (debyes)
Methane	-82.4	46.0	98.7	0.0
Ethane	32.4	48.8	148.3	0.0
Propane	96.8	42.5	203	0.0
Ethanol	243.2	61.4	220	1.69
CO ₂	31.1	73.8	94.0	0.0
NH ₃	132.4	113.5	72.5	1.47
H ₂ O	374.4	221.2	55.3	1.85
Benzene	289.2	48.9	260	0.0

임계 상태는 임계압력과 임계온도 이상의 압력과 온도를 갖는 상태를 말한다(Figure 1). 이 상태에선 기체와 액체와는 다른 물리, 화학적 특성을 고루 갖는다. 주요 용매의 임계압력과 임계온도를 Table 1에 나타내었다[9]. 임계상태에서 벌어지는

Table 2. 액체, 기체, 초임계 유체의 일반적인 물리상수 비교

	밀도 (g/ml)	확산계수 (cm ² /sec)	점도 (g/cm · sec)
기체	1 × 10 ⁻³	1 × 10 ⁻¹	1 × 10 ⁻⁴
액체	1.0	5 × 10 ⁻⁶	1 × 10 ⁻²
초임계유체	3 × 10 ⁻¹	1 × 10 ⁻³	1 × 10 ⁻⁴

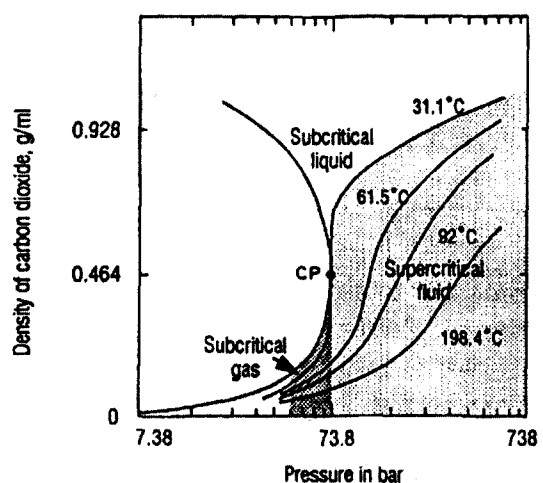


Figure 2. 이산화탄소의 압력과 온도에 따른 밀도 변화 [9].

유체의 급격한 특성변화는 화학적 응용분야에 매우 유용하게 사용될 수 있다. 임계점을 넘긴 초임계 상태의 유체는 기체와 액체의 특성을 모두 갖춘 새로운 물리적 상태로 기술될 수 있다. Table 2에서 보듯이, 초임계 상태에서 유체는 액체에 비교될 수 있을 정도의 높은 밀도와 기체에 비교되는 낮은 점도를 갖고 있으며, 확산계수는 액체와 기체의 중간값을 갖고 있다. 따라서, 초임계 유체는 액체와 같은 높은 용해능력을 갖고 기체와 같은 높은 침투력을 갖는 유체로 볼 수 있다.

임계점 근처에서 유체의 중요특성인 밀도가 얼마나 변할 수 있는가를 Figure 2에서 보여주고 있다. Figure 2는 이산화탄소의 압력과 온도에 따른 밀도의 변화를 나타낸 그림이다. 임계온도 (31.1°C) 이하에선 압력에 따라 액체와 기체의 두 상으로 구분되어 존재한다. 그러나, 임계온도 이상의 초임계 영역에선 하나의 상으로 존재하며, 등온선상에서 압력에 따라 밀도가 급격히 변화하는 것을 볼 수 있다. 특히 임계점 근처에선 매우 급격한 밀도의 변화가 존재한다. 일반적으로 물질의 용해도는 용매의 밀도에 대략적으로 비례하므로, 압력에 따라 물질의 용해도가 임계영역 근처에서 급격히 변화하는 것으로 볼 수 있다. 따라서, 이점을 이용하면, 초임계 유체에서 온도와 압력을 적절히 조절하여 대상 물질의 초임계 유체에서의 용해와 추출을 매우 효과적으로 그리고 탁월하게 수행할 수 있다.

용매의 용해특성은 용해도 상수(solubility parameter)로 나타낼 수 있다. 용해도 상수는 힐데브

Table 3. 주요 용매의 용해도 상수

용 매	용해도 상수 ($\sqrt{\text{MPa}}$)
Methanol	28 - 30
Dimethyl sulfoxide	26 - 28
Ethanol	24 - 26
Propanol	22 - 24
Dioxane	20 - 22
Benzene, acetone	18 - 20
Cyclohexane, toluene	16 - 18
Ethylether, pentane	14 - 16

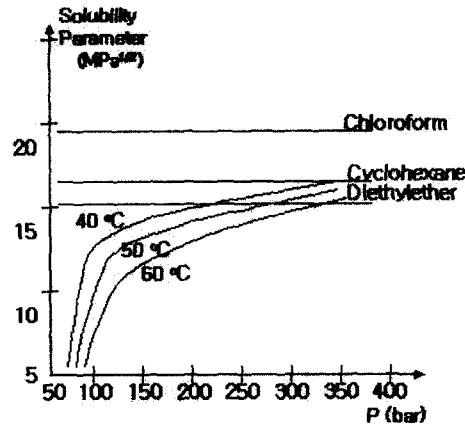


Figure 3. 이산화탄소의 온도 압력에 따른 용해도 상수 변화.

란트가 제안한 것으로[11], 용매의 기화에너지를 몰부피로 나눈 값에 공급근을 한 값이다. 주요 용매의 용해도 상수값을 Table 3에 나타 내었다. 이 용해도 척도에 따라 각 용매의 용해특성을 알 수 있는데, 일반적으로 용해도 상수값이 비슷한 것끼리 잘 섞이는 특성을 보인다. 이산화탄소의 압력과 온도에 따른 용해도 상수값을 Figure 3에 나타내었다. 용해도 상수값이 5에서 거의 20까지 광범위한 영역에 걸쳐 있음을 알 수 있다. 따라서, 온도와 압력을 조절하여 이산화탄소의 용해도 상수값을 변화시키면 원하는 물질을 선택적으로 추출하는 것이 가능하다.

이산화탄소는 초임계 유체의 용매로 현재 가장 많이 사용되고 있다. 그 이유는 초임계 상태를 얻기가 비교적 쉽고(임계점: 31°C, 73기압), 환경친화적인 물질이며, 불연성이고, 값이 저렴하고, 증발열이 낮아 기화와 액화에 소요 에너지가 적게 들고, 무독성이라 제약 및 식품분야에 규제없이 사용될 수 있기 때문이다. Figure 4는 이산화탄소를 이용한 공정의 한 예로 세척시스템의 공정도를 그린 것이다. 반응기에 이산화탄소를 주입하고 초임계 상태로 만들어 세척 대상물에서 오염물을 추출한 후, 분리기로 배출시켜 기체상태로 만들면, 용해도의 급격한 하락에 의해 대부분의 오염물은 분리되고, 깨끗해진 이산화탄소만 분리기에서 나오게 된다. 이 기체 이산화탄소를 다시

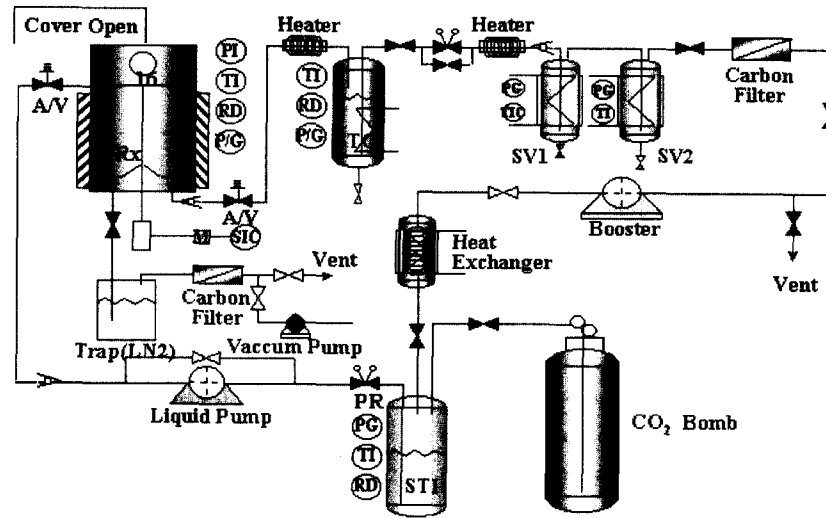


Figure 4. 이산화탄소를 이용한 세척공정의 예.

가압, 냉각하여 액체 이산화탄소로 만들고, 다시 반응기에 주입, 사용하면, 지속적으로 순환 재사용하는 사이클을 이루게 되는 것이다. 이 경우, 2차 오염원인 폐수발생이 전혀 없고, 매우 적은 양의 오염 폐기물만 배출하는 환경친화적 공정을 만들 수 있다.

3. 원자력 제염(除染) 대상물

현재 원자력시설물에서 제염 대상물로 여겨지는 것들은 대부분 방사성 물질이다. 방사성핵종은 방사능을 갖고 있는 핵종을 말하는 것으로, 그 후 방사성 붕괴를 계속하여 최종적으로는 방사능을 갖지 않는 안정핵종이 된다. 그러나 방사성핵종의 방사성 붕괴 속도는 핵종에 따라서 대폭적인 차이가 있으며, 그 일부는 안정핵종으로까지 도달하는데에 매우 긴 세월을 필요로 한다. 방사성 제염대상물은 방사성 물질을 취급하는 모든 곳에서 발생할 가능성이 있는데, 발생량이 압도적으로 많은 곳은 원자력발전소와 핵연료주기에 관련된 시설물이 된다. 이들 제염대상물을 대략 생성원인별로 구분하면 초우라늄핵종(Trans-Uranium Nuclides, 약칭 TRU), 핵분열생성물(Fission Products), 그리고 방사화 부식생성물

(Radioactive Corrosion Products)로 구분할 수 있다[10].

부식생성물이란 정상적인 원자로의 운전에 수반하여 발생하는 방사성 생성물로서, 원자로를 냉각시키기 위해 원자로 속을 순환하는 냉각수에 함유된 불순물과 원자로를 구성하고 있는 물질 속의 철의 녹 등이 원자로 속에서 중성자 등 높은 에너지를 갖는 방사선을 조사받아 방사성 핵종이 된 것이다. 부식생성물에 함유된 주된 방사성핵종으로는 Co-60, Mn-54, Sr-90 등이 있다.

원자로 등에서 사용된 핵연료, 즉 우라늄 등이 핵분열을 일으키면서 발생하는 핵종이 핵분열생성물이고, 핵연료에서 발생하는 중성자를 우라늄과 핵분열생성물이 지속적으로 흡수하여 생성되는 것이 초우라늄핵종이다. 핵분열생성물이라는 것은 원자로 등에서 U-235 등이 핵분열을 일으켰을 때에 발생하는 여러 핵종을 총칭하여 말하는데(초우라늄핵종 이외의 것임), 주요한 방사성 핵종으로서는 Ce-144, Sr-90, Zr-95, Ru-106, Cs-137 등이 있다. 초우라늄핵종은 그 대부분이 알파선을 발생시킴으로 일명 알파핵종이라고도 불리고 있다. 이 그룹인 방사성핵종은 모두 원자번호가 92번보다 큰 것, 즉 93번인 Np, 94번인 Pu 등이 있다. 방사성 오염대상물로서 초우라늄

Table 4. 제염대상물의 방사성핵종과 주요 방사선형태

구분	핵종	반감기	주요 방사선
부식생성물	Mn-54	312일	γ
	Co-60	5년	β-, γ
	Sr-90	29년	β-
	Cs-137	30년	β-, γ
핵분열 생성물	Sr-90	29년	β-
	Y-90	64시간	β-
	Zr-93	150만년	β-
	Nb-95	35일	β-, γ
	Tc-99	21만년	β-
	Ru-106	372일	β-
	Rh-106	30초	β-, γ
	Cs-134	2년	β-, γ
	Cs-137	30년	β-, γ
	Ba-137m	3분	γ
	Ce-144	280일	β-, γ
	Pr-144	17분	β-, γ
	Pm-147	3년	β-
	Eu-154	16년	β-, γ
TRU 핵종	Np-239	2일	β-, γ
	Pu-238	88년	α, γ
	Pu-239	2만년	α, γ
	Pu-240	6570년	α, γ
	Pu-241	14년	α, β-, γ
	Pu-242	37만년	α, γ
	Am-241	432년	α, γ
	Am-242(b)	16시간	β-, γ
	Am-242(m)	150년	α, γ
	Am-243	7400년	α, γ
	Cm-242	163일	α, γ
	Cm-244	18년	α, γ

핵종의 대부분은 방사성붕괴가 느린 것 즉 수명이 긴 방사능을 갖고 있다.

Table 4는 제염대상물의 주요 핵종을 부식생성물, 핵분열생성물, 그리고 초우라늄핵종으로 구분하여 나타낸 것이다[10]. 이들 핵종은 주어진 환경에서 화학적으로 매우 복잡한 형태를 취한다. 원자로 내에서 방사성 부식생성물은 주로 Co-59와 Co-60인데, Co-59는 주로 Fe-58의 중성자 흡수로 생긴 Fe-59이 베타붕괴를 하면서 생기고, 이 Co-59가 중성자를 흡수하면 Co-60이 된다. 이들

핵종은 고온의 냉각수속에 이온이나 입자로 떠돌며 방사화되는데, 입자로 존재할 땐 철, 니켈 등과 함께 마그네타이트 형태를 취하게 된다 ($Ni_{0.2}Co_{0.2}Fe_{2.6}O_4$). 핵분열생성물인 I, Cs 등은 냉각수에 녹아서 원자로 내부를 오염시킨다. 거의 발생하지는 않는 일이지만, 핵연료에 손상이 생길 경우에는 핵연료 내부에 존재하는 핵분열생성물, 초우라늄핵종 등이 냉각수에 누출되게 되며, 이 경우 이들이 또한 제염대상물이 된다.

4. 액체 및 초임계 이산화탄소를 이용한 제염법

이산화탄소는 비극성 물질이기 때문에 세척이나 제염시 비극성인 탄화수소계열의 물질은 잘 용해시켜 제거할 수 있지만, 극성을 띠는 물질은 거의 용해를 못시키는 문제점이 있다. 앞서 언급한 방사성 오염물은 대부분 금속이온이나 금속산화물로 존재하므로, 순수 이산화탄소만으로는 절대 제거할 수 없다. 이를 위해선 이산화탄소에 첨가제를 넣어 이 첨가제가 금속을 추출하게 하는 방법을 사용해야 한다. 따라서, 대상 금속과 잘 결합하며(착물형성), 아울러 이산화탄소에 잘 용해되는 첨가제(리간드) 개발이 가장 중요한 기술이 된다.

이산화탄소를 이용한 금속이온의 추출법은 최근에 급속도로 개발되고 있는데[12-16], 이산화탄소에 잘 녹을 수 있는 리간드 또는 킬레이트제 개발이 핵심기술이다. 여러 실험을 통해서 플로린(F), 실리콘(Si), 인(P) 등을 함유하는 화합물이 이산화탄소에 잘 녹는다는 것이 알려지기 시작하여, 이 원소들을 함유한 킬레이트제들이 개발되고 있다. 이들 킬레이트제들은 일종의 계면활성제로 볼 수 있는데, 액체 및 초임계 이산화탄소에 잘 녹는 부분(친이산화탄소성, CO_2 -philic)과 특정 그룹과 킬레이트를 형성하여 수용액에 녹는 부분(친수성, hydrophilic)을 함께 갖고 있다. 친이산화탄소성 부분에는 탄소에 붙어있는 지방족 알킬기에서 수소대신 불소가 치환된 perfluoro화합물 또는 실리콘으로 치환된 siloxane계열의 화

합물이 사용되고 있다.

친수성 부분에는 금속이온 또는 금속산화물과 킬레이트 형성 능력을 가질 수 있는 관능기가 도입되어야 한다. 현재까지 이런 목적으로 개발되어 사용가능한 관능기들은 dithiocarbamate계열, 유기인산계열, β -diketone계열, crown ether계열, 그리고 dendrimer계열로 요약될 수 있다.

추출목적에서 dithiocarbamate계열은 리간드로서 산보다는 염형태(Na^+ , NH_4^+)로 이용된다 [12,13]. 초임계 이산화탄소로 금속을 추출하기 위해 사용되는 리간드로 NaFDDC(fluorinated sodium bis(trifluoroethyl)dithiocarbamate)를 들 수 있다. 플루오르화된 리간드를 갖고 있을 경우, 용해도가 같은 구조의 비플루오르화 간드에 비해 용해도가 월등히 증가하게 된다(50°C , 100기압에서 용해도가 3배이상 증가함). 다수의 금속이온이 이 리간드에 의해 추출되는 것으로 알려져 있으나, 일반적으로 알칼리 금속, 알칼리 희토류 금속, 그리고 란타늄 금속들은 이 용매에는 추출되지 않는 것으로 알려져 있다.

유기인산계의 대표적 물질로는 TBP(tributylphosphate), TBPO(tributylphosphine oxide), TOPO(tri-n-octylphosphine oxide) 등이 악티움족 금속의 추출용 리간드로 사용되고 있다. 특히 TBP는 고상 및 액상 금속 폐기물에서 U와 Th를 추출하는데 이용되고 있다[15,16]. TBP는 상온에서 점도가 높은 액체로서, 이산화탄소에 대하여

60°C , 120기압에서 11% TBP와 완전히 균일 초임계상을 이룰 정도로 잘 녹는다. 강산성용액에 녹아 있는 UO_2^{2+} 와 Th^{4+} 을 초임계 이산화탄소에 녹아있는 TBP와 TBPO 시약들로 효과적으로 추출할 수 있다. 이 방법은 uranyl nitrate가 초임계 이산화탄소에는 거의 용해되지 않는 문제점을 해결하기 위해서 TBP를 첨가했는데, TBP가 uranyl nitrate에 배위되면 uranyl nitrate TBP 착물이 형성되고, 이 착물은 초임계 이산화탄소에 매우 잘 용해되어 추출을 용이하게 한다는 메카니즘으로 설명될 수 있다. 질산용액 속에 있는 uranyl은 TBP를 포함하는 초임계 이산화탄소에서 $(\text{UO}_2) \cdot (\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{TBP}$ 의 형태로 추출되는 것으로 알려져있다.

β -diketone계열의 화합물은 초임계 이산화탄소에 대한 용해도는 정리가 잘 되어있지는 않지만, 대체적으로 잘 녹는 것으로 알려져 있다. 관심의 대상이 되는 물질로 HFA(hexafluoroacetylacetone), TAA(trifluoroacetylacetone), 그리고 TTA(thenoyltrifluoroactone)을 들 수 있다. 이들 리간드중에서 TTA만이 고체이며, 그 외는 상온에서 액체로 존재한다. 플루오르화 β -diketone계열의 화합물은 초임계 상태의 고온 고압의 이산화탄소에서 엔올(enol) 형태를 이루고 있음이 밝혀진 바 있으며[17], 비플루오르화 β -diketone 들은 부분적으로 초임계 이산화탄소에 대해 부분적으로 용해되는 것으로 알려져 있다.

crown ether 형태의 거대 고리분자 에테르는 금

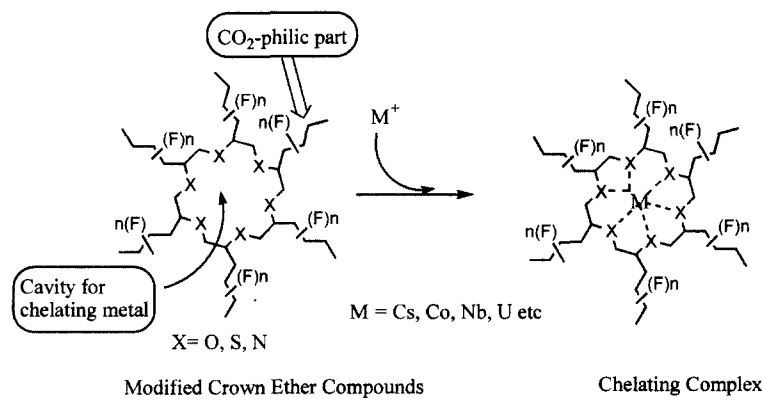


Figure 5. Crown ether가 금속이온 M^+ 와 킬레이트 화합물을 형성하여 M^+ 를 CO_2 에 용해시키는 반응.

속 이온들과 안정한 착화합물을 형성하는 선택적인 킬레이트제로 잘 알려져 있다. 특히 알칼리와 알칼리 토금속의 특정한 크기의 이온을 선택적으로 착물로 추출할 때에 많이 사용된다. Figure 5는 산화물이나 수용액에 있는 금속이온을 이산화탄소에 녹여 추출하는 원리를 나타낸 그림이다. crown ether가 이산화탄소에 잘 녹는 친이산화탄소성 부분과 환형의 공간에 맞는 금속이온을 선택적으로 추출할 수 있는 부분으로 구분되어 있는 것으로 나타나 있다. 특히 꼬리부분에 플로린을 치환시켜 이산화탄소에 잘 녹을 수 있는 형태로 만든 것에 주목할 필요가 있다. 이와 같은 방법으로 이산화탄소에 녹지 않는 금속을 이산화탄소 용매로 추출할 수 있다.

최근에 Wai 등은 TBP-nitric acid complex를 초임계 이산화탄소에 녹인 후에, 추출 대상물질인 이산화우라늄에 접촉시켜서 우라늄을 직접 산화물인 고체에서 분리해내는 방법을 개발하였다 [18,19]. 이 방법은 기존의 다량의 산에 대상물질을 녹여 이온을 만든 후에 추출하는 방법이 아니라, 고체(산화물)로부터 우라늄이온을 직접 이산화탄소에 녹여 추출할 수 있는 방법이다. 방법을 이용하면 의복이나 부품에 묻어 있는 오염물인 우라늄을 섬유질이나 부품의 파괴나 손상없이 추출이 가능하다. 또한 이 방법은 입자로 된 방사성 부식생성물의 추출에도 적용가능할 것으로 보인다. 사용후 핵연료의 건식 재처리에 이 직접 추출방법의 적용이 가능하며, 현재 일본의 미쯔비시사와 나고야대학에서 실증을 위한 대규모 연구가 진행중이다[20].

핵분열생성물중에 오염대상물로 중요한 핵종은 Sr-90과 Cs-137이다. 이들 핵종은 crown ether를 추출제로 사용하고, 이산화탄소에 대한 용해도 문제를 해결하기 위해서 fluorinated counteranion을 사용하여, 초임계 이산화탄소로 추출할 수 있다. 산용액 속에 녹아있는 Sr 이온(II)은 DC18C6 (dicyclohexano-18-crown-6)와 PFOAH(pentadecafluoro-n-octanoic acid)를 초임계 이산화탄소 (60 °C, 100 atm)에 섞어 산용액 속에 흘려주어, 약 98%의 효율로 추출한 것이 보고되고 있다

[21]. 또 다른 중요한 핵분열생성물인 Cs의 경우, DC21C7(dicyclohexano-21-crown-7)이 다른 crown ether들, 즉 18C6(18-crown-6), DC18C6 및 DB24C8(dibenzo-24-crown-8)보다 더 효과적이라는 것이 실험으로 Wai에 의해 보고된 바 있다 [22]. Wai는 수용액에 용해되어 있는 Cs 이온(II)을 DC21C7, PFOAS-N(C₂H₅)₄ 등을 사용해서, 40 °C, 100 atm의 초임계 이산화탄소 조건에서 63%까지 추출하였다.

지금까지의 첨가제를 이용한 방법과는 달리, 리버스 미셀(reverse micell)의 마이크로 에멀전(microemulsion) 형태를 제염에 이용하는 방법도 고려되고 있다. 리버스 미셀은 이산화탄소의 용매속에 계면활성제로 형성된 작은 물입자(수백에서 수천개의 물분자 크기)의 마이크로 에멀전을 만들어, 이 미셀에 의해 오염물을 추출하는 방법이다. 리버스 미셀을 형성시키는 계면활성제로 AOT(Airosol-OT, 또는 sodium bis(2-ethylhexyl)sulfosuccinate)가 주로 사용되며, 추가적인 2차 보조 첨가제가 사용되기도 한다[9]. Figure 6은 이산화탄소내에 생성된 리버스 미셀을 보여주고 있다. 이산화탄소에 잘 녹게 하기 위해 플로린으로 치환된 친이산화탄소 꼬리와 친수기의 머리를 갖는 AOT가 리버스 미셀을 형성하여 이산화탄소내에서 물분자들과 마이크로 이멀전을 형성한 모습을 볼 수 있다. 산화물내 금속이온은 이 마이크로 에멀전에 직접 추출된다. 오염물을 함유한 리버스 마이셀은 압력을 낮추면 불안정해지면서 분해되어, 내부의 오염물을 함유한 물분자들이 이산화탄소에서 석출되어 분리된다. 압력과 온도를

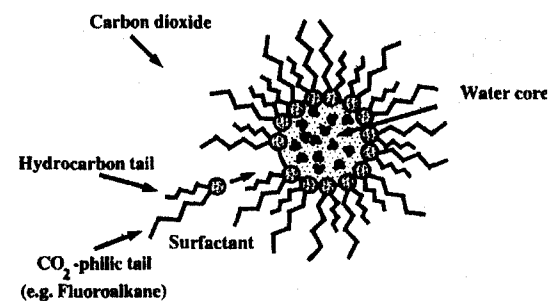


Figure 6. 이산화탄소 내 생성된 리버스 미셀[9].

적절히 조절하면, 계면활성제는 계속 이산화탄소에 녹아있게 되어, 계면활성제와 이산화탄소를 회수하여 재사용할 수 있는 공정이다. 이 공정은 최근에 부분적으로 개발되어 나노입자 생성과 환경친화적 금속 코팅에 적용되고 있다[23,24].

5. 액체 이산화탄소 드라이클리닝

의류세탁의 기본이 되는 드라이클리닝에 현재 사용되는 용제들이 환경과 건강에 유해한 것으로 알려져 대체 용매에 대한 관심이 많은 실정이다. 가장 많이 사용되고 있는 퍼크(perchloroethylene)는 지하수 오염과 수자원 피해 그리고 고온에서 독성의 연기로 인하여 규제가 점차 심해지고 있다. 미국에선 지하수 오염에 대한 강력한 제재로 인하여 퍼크가 지속적으로 사용될 수 없을 것으로 예상되어, 이를 대체할 수 있는 용매로 탄화수소계 용매와 이산화탄소가 주로 고려되고 있다. 탄화수소계 용매는 근본적으로 공해물질인 VOC(volatile organic compounds)로 분류되어 퍼크를 대체하더라도 결국 한시적으로 사용될 수밖에 없을 것으로 예상된다. 따라서, 환경친화적인 이산화탄소를 사용한 드라이클리닝이 미래에 경쟁력있는 상품으로 인식되고 있으며, 97년부터 상용 제품이 미국에서 출시되어 팔리고 있다.

미국에선 이산화탄소 드라이클리닝 방법이 대략 개발된 곳에 따라 두가지로 구분될 수 있다. 첫째는 LANL(Los Alamos National Lab.)에서 개발된 DryWash™ 시스템이고 둘째는 U.NC (University of North Carolina)에서 개발한 MiCARE™ 방식이다. LANL와 U.NC 모두 이산화탄소를 이용한 드라이클리닝 시스템 개발을 목표로 연구가 추진되었고, 핵심기술인 이산화탄소용 계면활성제 개발에 집중적인 연구 투자가 이루어졌다. LANL에서 개발된 이산화탄소 드라이클리닝 시스템은 DryWash™ 시스템으로 특허 등록되어 있으며 기술전수를 Raytheon사에, 이 기술에 대한 판매는 Global Technology에서 담당하고 있다. 여기에 필요한 자본은 일본의 무역상사인 이토추에서 제공하고 있다. 현재 9개의 회사에서 시스템 개발에

참여하여, 세탁기 제조 및 판매가 이루어지고 있다.

U.NC의 DeSimone 교수는 96년에 이산화탄소용 계면활성제를 개발하여[25], Micell이라는 회사를 설립하였고, 개발된 계면활성제를 사용하는 드라이클리닝 시스템을 MiCARE™라고 특허등록하였다. 이 계면활성제 개발로 97년에 Green Chemistry Challenge Award를 수상하였다. 현재 Micell사에서 이 시스템을 판매하고 있으며 세탁기 제작은 미시간주의 중소기업이 맡고 있고, 필요한 자본의 일부는 조지 소로스가 제공하고 있다. 이 환경친화적인 드라이클리닝 방법은 Hangers™라는 세탁 체인점에서 프렌차이저 형태로 전적으로 이용하고 있다.

초기에 드라이클리닝 세탁기의 가격이 거의 15만불에 육박하였으나, 현재 가격은 약 9만불 정도로 팔리고 있다. 사용자의 의견에 의하면, 이산화탄소 세탁기는 세탁시간이 빠르고(1사이클에 20분정도), 세탁후 건조시 열을 가할 필요가 없어 직물에 손상이 덜가고, 단추나 안감이 덜 상하는 것 등의 장점을 갖고 있는 것으로 나타나 있다. 그러나, 기계의 부피가 크고, 고압을 사용한다는 단점을 아울러 갖고 있다. 현재의 가장 큰 문제점은 세척력에 있어, 아직 퍼크에 따라가지 못하는 것이다. 그러나, 계면활성제 개발이 4년이 채 안됐다는 것을 고려하면, 시간이 가면서 새로운 계면활성제 개발에 의해 그 세척력이 점차 증가될 것으로 예상된다. 따라서, 이산화탄소 세탁기에 대한 관심과 경쟁력은 환경에 대한 관심이 커짐에 따라 비례하여 커질 것으로 예상되며, 미래에는 이산화탄소 드라이클리닝이 주요 세탁용매로 사용될 것으로 보인다.

6. 결 언

현재의 환경에 유해한 유기세척 용매의 대체용매로서 이산화탄소의 이용에 대한 관심이 높아지고 있다. 이산화탄소는 환경친화적이고, 경제적이며, 압력을 공정변수로 사용하여 효율적인 공정을 이룰 수 있다는 등의 여러 장점을 갖고 있다. 이산화탄소를 이용한 공정은 이제 생활의 일부로

다가오고 있다. 이산화탄소로 커피에서 카페인을 제거하는 방법은 실용화되어 이미 경제적으로 성공적인 생산을 하고 있고, 현재 의약품 생산에 이르기까지 그 이용은 점차 늘어가고 있다. 약 10년 전부터 이산화탄소에 첨가제를 넣어 금속추출을 하는 방법이 개발되어, 이산화탄소의 용매로서의 이용은 한차원 더 증진되고 있다.

원자력산업에서 방사성폐기물의 발생은 피할 수 없는 문제이지만, 방사성폐기물 발생량의 감량은 얼마든지 기술적으로 가능하다. 특히 이산화탄소를 용매로 사용하면 2차 폐기물의 발생을 근본적으로 없앨 수 있다. 이를 위해선 방사성 오염물을 제염할 수 있는 계면활성제의 개발이 선행되어야 한다. 이산화탄소를 이용한 금속이온 추출법은 원자력에서 필요한 제염용 계면활성제 개발이 핵심이며 기반이 되는 기술이다. 현재 국내에서는 본 연구실을 중심으로 이산화탄소를 이용한 방사성 오염물 제염기술이 개발되고 있다. 오염물을 추출하기 위한 킬레이트제의 개발과 아울러 리버스 미셀을 이용한 보다 광범위한 제염방법이 연구되고 있다. 개발되는 기술은 전 세계적으로 그 이용이 증진되는 이산화탄소 드라이클리닝 세탁기의 확산과 함께 미래에 원자력 산업에 적용될 것으로 기대되고 있다. 특히, 리버스 미셀을 이용한 금속추출법은 나노입자 생성과 금속피막 형성 등의 타분야에 파급효과가 매우 큰 기술이고, 환경이 중요시되는 미래에는 큰 부가가치를 생산할 수 있는 기술로서 많은 연구자들이 관심을 가져야 할 분야로 생각된다.

참고문헌

1. J. B. Hannay and H. Hogarth, *Proc. R. Soc. London*, **29**, 324(1879).
2. M. A. McHugh and V. J. Krukoni, "Supercritical Fluid Extraction-principles and Practice", 2nd Ed., Butterworth-Heinemann, 1994.
3. J. W. King, J. H. Johnson, and J. P. Friedrich, *J. Agric. Food Chem.*, **37**, 951(1989).
4. T. J. Bruno and J. F. Ely, "Supercritical Fluid Technology-Review in Modern Theory and Applications", CRC Press, 1991.
5. W. Saus, D. Knittel, and E. Shollmeyer, *Textile Praxis International*, **47**, 11(1992).
6. W. Saus, D. Knittel, and E. Shollmeyer, *Textile Res. J.*, **63**, 3(1993).
7. D. F. Williams, *Chem. Eng. Sci.*, **36**, 1769(1981).
8. M. A. McHugh, V. J. Krukoni, and J. A. Pratt, *Trends. Polymer. Sci.*, **2**, 301(1994).
9. J. McHardy and S. P. Sawan, "Supercritical Fluid Cleaning-Fundamentals, Technology and Applications", Noyes Publications, 1998.
10. 土井和巳, "방사성폐기물", 日刊工業新聞社, 1992.
11. J. H. Hildebrand and R. L. Scott, "The Solubilities of Nonelectrolytes", 3rd Ed., Reinhold, New York, 1950.
12. K. E. Laintz, C. M. Wai, C. R. Yonker, and R. D. Smith, *J. Supercritical Fluid*, **4**, 194(1991).
13. K. E. Laintz, C. M. Wai, C. R. Yonker, and R. D. Smith, *Anal. Chem.*, **64**, 2875(1992).
14. Y. Lin, R. D. Brauer, K. E. Laintz, and C. M. Wai, *Anal. Chem.*, **65**, 2549(1993).
15. Y. Lin, C. M. Wai, F. M. Jean, and R. D. Brauer, *Environ. Sci. Technol.*, **28**, 1190(1994).
16. Y. Lin, N. G. Smart, and C. M. Wai, *Environ. Sci. Technol.*, **29**, 2706(1995).
17. S. P. Wallen, C. R. Yonker, C. Phelps, and C. M. Wai, *Faraday Transactions*, **93**, 2391(1997).
18. M. D. Samsonov, C. M. Wai, S. C. Lee, Y. Kulyako, and N. G. Smart, *Chem. Commun.*, 1868(2001).
19. M. J. Carrott, B. E. Waller, N. G. Smart, and C. M. Wai, *Chem. Commun.*, 373(1998).
20. C. M. Wai and Y. Enokita, personal communications.
21. C. M. Wai, Y. Kulyako, H. J. Yak, X. Chen, and S. J. Lee, *Chem. Commun.*, 2533(1999).
22. C. M. Wai, Y. M. Kulyako, and B. F. Myasoedov, *Mendeleev Commun.*, 180(1999).
23. M. Ji, X. Chen, C. M. Wai, and J. L. Fulton, *J. Amer. Chem. Soc.*, **121**, 2631(1999).
24. H. Ohde, F. Hunt, and C. M. Wai, "Synthesis of Silver and Copper Nanoparticles in a Water-in-Supercritical Carbon Dioxide Microemulsion", to be published in *Chem. Mater.*, 13(2001).
25. A. I. Cooper, J. D. Londono, G. Wignall, J. B. McClain, E. T. Samulski, J. S. Lin, A. Dobrynin, M. Rubinstein, A. L. C. Burke, J. M. J. Frechet, and J. M. DeSimone, *Nature*, **389**, 368(1997).