

Methylphosphonicdifluoride의 가수분해 및 가수분해 생성물로부터 HF의 회수 연구

이종철[†] · 이용한 · 박 훈 · 최승주

국방과학연구소
305-600 대전시 유성구 유성우체국 사서함 35-1
(2002년 12월 2일 접수, 2003년 5월 17일 채택)

Study on the Hydrolysis of Methylphosphonicdifluoride and HF Recovery from the Hydrolysate

Jong-Chol Lee[†], Yong-Han Lee, Hoon Park and Seung-Ju Choi

Agency for Defense Development, P.O.Box 35-1, Yuseong-gu, Daejeon 305-600, Korea
(Received 2 December 2002; accepted 17 May 2003)

요 약

Methylphosphonicdifluoride(DF)의 최적 가수분해 조건을 찾기 위하여 염기성 및 중성 수용액에서 가수분해하고 가수분해 생성물로부터 F 화합물을 분리, 회수하였다. DF는 NaOH 수용액의 농도 6 mole, [OH]/[DF]의 비율 4 이상에서 5분 내에 80%가 분해된 반면, 중성 수용액에서는 H₂O/DF의 부피 비 1.5 이상에서 93-97%의 분해율을 보였다. 가수분해 후 생성물중의 HF를 분리하기 위하여 수산화칼슘을 사용하였으나 생성입자의 크기가 매우 작고 겔 상태로 존재하여 HF의 완전분리가 곤란하였다. 반면, 중성 수용액에서 가수분해한 DF의 생성물은 MPA, HF 및 미량의 methylphosphonofluoridic acid(MF)가 존재하였다. MPA는 휘발성이 없는 흡습성 고체이고 HF는 물과 공비점을 형성 하므로 물을 주기적으로 반응기에 공급하면서 반복 증류하여 HF를 용이하게 분리 할 수 있었다. 가수분해 생성물을 증류 한 결과 최대 99.7%의 F 이온을 분리하였으며 증류 후 회수된 불산의 최종 농도는 20% 이었다.

Abstract – The hydrolysis of methylphosphonicdifluoride (DF) both in NaOH solutions and neutral waters was studied to find optimum reaction conditions. Separation of F ions from the reaction products was also conducted. The destruction efficiency of DF in NaOH solutions was above 80% in five minutes at the mole ratio of [OH]/[DF] 3-6, while the efficiency of 93-97% was obtained in water when the the volume ratio of the H₂O/MPD was above 1.5. Ca(OH)₂ was added to to remove HF in the product solutions after DF hydrolysis in alkaline solutions but it was not easy to remove due to coagulation of the products. On the other hand, HF was easily separated by repeated distillation adding water periodically to the reactor from the reaction products of DF hydrolysis in water. 99.7% of the total fluoride ions were removed from the products by repeated distillation. The final concentration of HF solution recovered was 20 wt%.

Key words: Hydrolysis of Methylphosphonicdifluoride (DF), HF Recovery

1. 서 론

본 연구는 methylphosphonicdifluoride(DF)를 가수분해 한 후 반응생성물을 안전하게 분리하여 HF를 회수하기 위한 실험실적 각종 기초데이터를 획득하는데 목적이 있다. DF는 독성 물질로써 화학무기 금지협약(Cheical Weapons Convention: CWC)에서 특정 화학물질의 1종 물질로 분류되고 있다. 1종 물질이란 화학무기에 사용되거나 화학무기의 전구물질로서 인체에 치명적이거나 또는 무력화시키는 독성을 가진 물질 군이다[1, 2]. DF는 물이 존재하면 가수분해하여 독성이 다소 약화

되는 methylphosphonofluoridic acid(MF)와 불산을 생성하며 MF는 다시 서서히 가수분해하여 MPA로 분해 된다. DF는 불소성분을 다량(38 wt%) 함유하고 있어 직접소각시 소각로 단열벽의 내화물을 파괴하거나 공해저감장치 부하를 크게 하며 가수분해 생성물인 MF와 HF 또한 부식성이 크고 금속과 반응하여 수소를 발생하여 화재와 폭발 위험성이 있다[3].

DF의 증기는 자극성 냄새와 눈, 코, 목, 폐에 고통스런 자극을 주고 과도 노출시 폐수종을 발생한다. 피부접촉 시 피부의 수분과 가수분해하여 HF가 생성됨에 따라 2-3도의 화상을 입을 수 있으며, 신경작용계의 전구물질로 사용되므로 특별취급과 안전 저장이 요구되는 한편, 상습노출시 심한 경우 불소에 의한 병을 유발할 수 있으므로 권고 노출기준은 1일 8시간 가중평균치 또는 주 40시간 작업시 0.008 mg/m³으로

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: jcleead@hanafos.com

제한되어 있다. 이는 사린의 최대 대기허용 농도(0.0001 mg/m³)와 비교하면 약 1/80의 독성을 갖는다[3].

각종 유독물질에 대한 정상 및 특성은 이미 잘 알려져 왔으나[4, 5], 최근 작용제의 신속한 제독(de-toxification)과 폐기를 위한 중화 및 가수분해 기술이 미국의 군 연구소를 중심으로 많은 연구가 실시되었고[6], 실증경험을 검토한 바 있다[7]. 또한 CWC 발표에 따라 유독물질을 안전하게 처리할 수 있는 소각[8] 및 소각을 대체할 수 있는 신기술 이용에 많은 노력을 기울이고 있다[9-11].

그럼에도 불구하고 DF에 대한 제독, 분해 및 폐기에 대한 연구결과는 거의 없어 이 물질의 특성은 유사물질의 연구결과에서 유추하고 있다. 특히, 유기인계 독성물질은 acetyl cholinesterase (AChE)의 억제를 통하여 중추 및 말초신경계에 영향을 미치며 일부농약 및 살충제도 유기인계 화합물이 포함됨에 따라 이 물질의 가수분해 특성을 이해하면 유사물질의 제독뿐 아니라 폐기시 안전하고 유용한 정보를 제공할 수 있다. 특히, DF는 가수분해 특성이 좋으므로 연구 접근방법으로 먼저 가수분해 기술 연구를 착수하게 되었다.

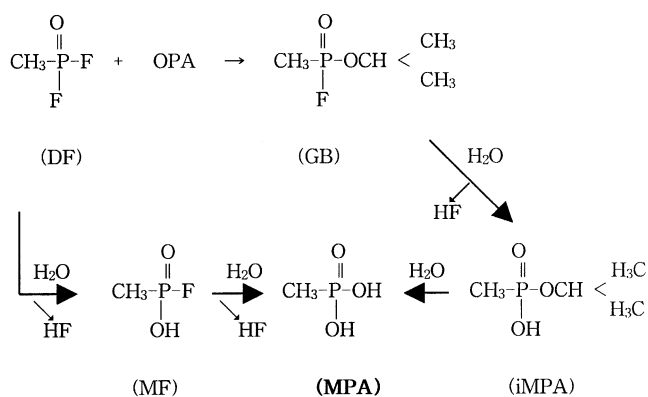
Fig. 1은 Nassar 등[12]이 제시한 사린의 가수분해 경로에 DF를 추가한 것이다. 두 물질의 가수분해는 수용액에서 OH⁻이온에 의하여 P에 결합한 F의 변환이 주 반응경로가 된다. 이와 같이 사린 등 유기인계 물질이나 DF는 공통적으로 가수분해 시 pH가 크면 신속히 분해되어 최종적으로 MPA와 불산을 생성한다. 그러나 이들 물질의 반응연구는 생성물의 신속한 분석과 신뢰도가 높은 분석기법이 요구되며 정확한 분석은 ³¹P 및 ¹⁹F NMR을 이용하여야 하나 취급물질의 독성과 가수분해시 부식성이 강한 HF가 발생하므로 안전장치의 설치, 고가장비의 손상, 장비부식 등 많은 문제가 야기되어 체계적인 연구가 이루어지고 있지 못하다.

따라서 본 연구는 NMR을 이용하여 유독물질인 DF의 가수분해 특성을 이해하고 가수분해반응 생성물로부터 HF를 분리, 회수하기 위한 실험실적 기초자료 획득 목적으로 수행하였다.

2. 실험

2-1. DF의 가수분해

DF의 폐기 또는 제독은 사린의 제독 또는 파괴공정으로 알려져 있는



abbreviation	Compound Name
DF	Methylphosphonic difluoride
OPA	isopropyl amine and isopropyl alcohol
GB	isopropyl methylphosphonofluoridate
MF	Methylphosphonofluoridic acid
MPA	Methylphosphonic acid
iMPA	isopropyl methylphosphonic acid

Fig. 1. Hydrolysis pathways for DF and GB.

중화, 알코올 용액에서 염기와 반응, 산-촉매작용에 의한 가수분해 및 에탄올아민과의 반응을 고려할 수 있으나[6, 7], 이중 접근이 용이하고 폐기물을 양산하지 않아 즉시 경제적으로 활용할 수 있는 염기성 수용액과 물에 의한 가수분해 방법을 선택하고 가수분해율을 ³¹P NMR과 ¹⁹F NMR 및 F이온 선택성 전극을 이용, 측정하였다. 염기성 용액에서는 pH와 [OH⁻]/[DF]의 농도 비에 따른 DF의 가수분해 비율을, 수용액에서는 H₂O/DF의 부피 비에 따른 분해율을 측정하였다. 실험방법은 아래와 같다.

2-1-1. 염기성 용액에서의 가수분해

실온에서 vial(Pyrex glass, 20 ml)에 2.0 M의 NaOH를 넣고 stirring bar로 잘 혼합하면서 DF(485 μl, 0.66 g)를 14초간에 걸쳐 넣었다. 이 경우 [NaOH]/[DF]의 비는 3이다. 반응온도는 14초 후 45 °C까지 상승하였으며 반응은 매우 격렬하였다. 반응 후 일정시간 간격으로 시료를 취하고 D₂O에 희석하여 가수분해 진행상태를 ³¹P NMR로 측정하였고 또한 완충용액인 TISAB(Total ion strength adjustment buffer) II에 10배 희석한 후 F이온 전극으로 반응액 중 F이온 농도를 측정하였다. NaOH 수용액의 농도범위는 2-10 M, [OH⁻]/[DF]의 비율은 3-6배로 변화시키면서 가수분해하고 생성물은 ³¹P NMR로 측정하였다.

2-1-2. 중성 수용액에서의 가수분해

실온에서 vial(Pyrex glass, 20 ml)에 물 1.0 ml를 넣고 stirring bar로 잘 혼합하면서 DF 1.0 ml를 30초간 투입하였다. 이 경우 DF:H₂O의 부피 비는 1:1이다. 반응용액의 온도는 17초 후 94 °C까지 상승하였고 반응은 매우 격렬하였으나 완전 가수분해를 위하여 추가로 80 °C에서 5분간 반응시킨 후 상온으로 유지하였다. 이때 용액에는 백색침전이 생성되었다. 반응 중 일정시간 간격(1/2/3/5분 등)으로 시료를 취하고 D₂O에 희석하여 가수분해 진행정도를 ³¹P 및 ¹⁹F NMR로 측정하였다. DF의 투입량은 미량분석을 위하여 0.6, 0.8, 1.0 및 5.0 ml로 하였으며 DF 및 물의 부피 비는 50:50, 40:60 및 30:70의 3가지 조건으로 측정하였다. 사전 시험결과 물의 양이 적으면 DF가 용해되지 않았기 때문에 DF와 동일한 양 이거나 과량의 물을 사용하였다.

2-2. 불소성분의 분리

DF를 가수분해하면 Fig. 1과 같이 MF를 거쳐 최종적으로 MPA와 HF를 생성하며 이외에 소량의 미 반응 MF와 안정제가 존재할 것으로 예측되었다. 이는 DF에 제조시 약 2.0±0.2 wt%의 N,N-diisopropylcarbo-diimide가 안정제로 함유되어 있기 때문이다[14]. MPA는 휘발성이 전혀 없는 흡습성 고형물질이며 HF는 물과 112 °C에서 공비점을 형성하여[13] HF 분리가 가능할 것으로 판단되어 두 방법을 병행, 실험하였다.

2-2-1. 알칼리 금속염에 의한 분리(침전 여과법)

1) 250 ml polypropylene 용기에 용량 125 ml의 유리 funnel을 부착하고 stirring bar와 온도계를 용기에 넣고 수조 위에 장치를 설치하였다. 용기에는 증류수 93 ml를 채우고 DF 40 ml를 주입하였다. 이 반응은 발열반응이므로 반응용액이 60 °C에 도달 할 때까지 DF를 빠른 속도로 넣어주고 온도가 60 °C 유지 되도록 주입속도를 조절하여 3분30초 소요되었다. 반응용액은 DF 주입 후 일정시간 간격에 따라 ³¹P NMR로 분석하였다.

2) 동일한 방법으로 반응용기에 용액 1)을 옮겨 넣고 20 wt% Ca(OH)₂ 수용액을 8분간 서서히 넣으면서 잘 저어 주면 반응용액은 25 °C에서 75 °C까지 상승하였고 용액은 다소 불투명해졌으나 침전물은 생성되지 않았다.

3) 얼음물 속에 1,000 ml 유리 비커를 넣고 비커에 20% NaOH 수용액을 넣었다. 여기에 2)의 용액을 주입하면 즉시 흰색 침전이 생성되었고 용액 온도는 4분 내에 25 °C까지 상승하였다. 침전물을 분리하기 위하여 유리와 종이필터를 사용하였으나 그대로 통과하였고 멤브레인 필터(0.45 μ, 테프론)를 사용하여 어렵게 채취한 여과액의 일부를 Ion Chromatography(IC)로 분석하였다.

2-2-2. 상업증류(테프론 증류장치 이용)에 의한 분리

테프론 용기에서 물에 DF 100ml를 40 vol%의 비율로 넣어 1시간 이상 가수분해 한 후 90분 후부터 상업증류를 시작하였다. 투입된 물은 최대한 증류하여 HF로 분리하고 다시 물을 30-60 ml씩 주기적으로 투입하여 계속 증류하였다. 물을 추가로 공급하는 이유는 증류단계에서 MPA와 HF 농도가 커짐에 따라 MF가 생성되는 역반응을 방지하고 HF를 최대한 제거하기 위한 것이다. 증류는 Fluoride 제거율을 99.9% 이상 달성 할 때까지 계속 하였으며 증류시간에 따른 보충수와 증류량을 측정하고 F 함량을 IC로 분석하여 Fluoride 제거율을 계산하였다.

2-3. 분석장치 및 방법

2-3-1. NMR 분석

DF의 가수분해 생성물과 반응의 진행도를 ¹⁹F NMR(188 MHz)과 ³¹P NMR(81 MHz)로 측정하였다. NMR 스펙트럼은 Bruker AC-200 Spectrometer(200 MHz)로, 용매는 D₂O를 사용하였다. 시료 1종을 선택하여 반응용액에 존재하는 MF와 MPA의 몰 백분율을 P 및 F NMR로 측정, 비교한 결과 ³¹P NMR에서는 MF:MPA가 1:2.13 이었고 ¹⁹F NMR로는 1:2.57로서 ¹⁹F NMR이 다소 높았으며 F 측정에 따른 신뢰도를 높이기 위하여 ¹⁹F NMR을 주로 사용하였다.

2-3-2. MF 및 HF의 농도 분석

MF 및 HF 농도는 DIONEX의 DI-300 IC로 분석하였다. 칼럼은 IonPac AS4C-SC를, Eluent는 Na₂CO₃ 1.8 mM/NaHCO₃ 1.7 mM 수용액을 사용하고 유속은 2ml/분으로 하였다. IC. 분석은 가수분해 생성가능 주요물질인 MF, MPA 및 Fluoride 이온에 대하여 특급시약을 blank 시료로 보정 하였고 시료 보정구간(0-20 ppm) 내에서의 신뢰도는 99.9% 이었다. Fig. 2는 물과 DF의 가수분해 생성물(1), 1차(2) 및 2차 증류 후 (3) IC. 분석결과를 예시한 것이며 가수분해시 생성된 F, MF 및 MPA 농도가 증류단계를 통하여 변화되고 있음을 보여주고 있다.

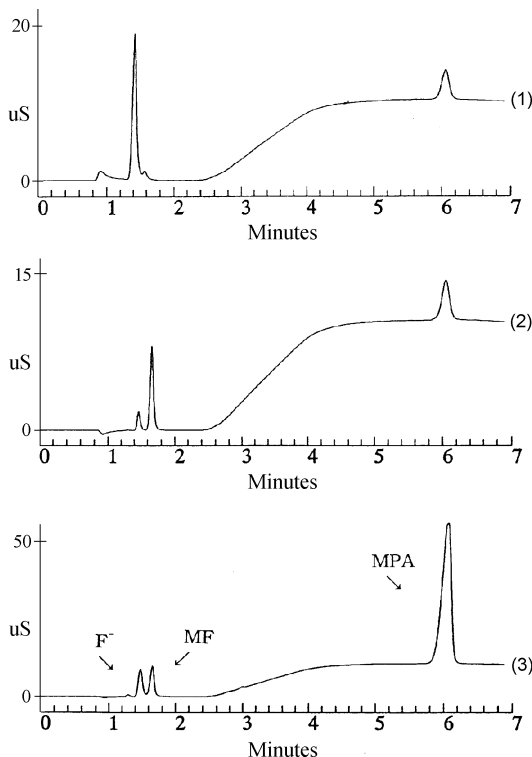


Fig. 2. Typical ion chromatogram at DIONEX DI-300 ion chromatography. (1) DF hydrolysis product in water, (2) and (3) after 1st and 2nd distillation respectively.

3. 실험결과 및 고찰

유독물질인 DF를 무해물질로 변환시키기 위하여 염기성 용액과 증성수용액에서 가수분해에 영향을 미치는 주요인자로서 DF와 NaOH 및 물의 농도비율, 반응시간, pH 변화에 따른 DF의 분해율을 측정하고 가수분해 생성물로부터 HF를 분리, 제거하기 위한 실험결과는 아래와 같다.

3-1. NaOH 용액에서의 가수분해

염기성 용액에서 DF의 최적 가수분해 조건을 찾기 위하여 NaOH 농도 2-10 M, [OH]/[DF] 비를 3-6으로 변화시키면서 가수분해 한 후 반응생성물의 NMR 측정결과 MF 및 MPA를 확인하였으며, 용액 중 Fluoride 이온농도를 F이온 선택성 전극으로 측정하고 반응용액의 pH를 측정하였다. Fig. 3은 NaOH 용액에서 DF 분해율(MPA 생성율)을 [OH]/[DF]의 비율과 반응시간의 함수로 도시한 결과이다.

본 실험조건에서 DF는 NaOH 용액의 농도 4 M, [OH]/[DF]의 농도비 4 이상에서 4-5분 내에 분해하여 MPA가 80%이상 생성되었다. 특이한 점은 NaOH 4 M 용액으로 [OH]/[DF]의 농도비 6에서 가수분해 한 결과 MPA 생성율이 100% 근접하였으나 6 M 용액으로 [OH]/[DF]의 농도비 3-6에서는 반응시간에 관계없이 NMR 스펙트럼에 새로운 피크가 발생하였다. 이는 가수분해 과정 중 생성된 MPA의 dimer로 예측되었다. 이 반응에서 NaOH의 농도를 6-10 M 사용한 경우 반응은 매우 격렬한 발열반응으로 용액의 온도는 70에서 105 °C까지 상승한 반면 2 M의 NaOH를 사용한 경우 용액 온도는 40-45 °C 이었다. 따라서 NaOH 용액에 의한 DF의 가수분해 반응은 NaOH 농도와 pH 변화에 영향이 크다는 것을 알았다. 이 경우 매우 낮은 농도의 DF를 사용하여 가수분해 한다면 온도조절이 가능하여 온도에 의한 반효과를 판단할 수 있을 것이나 본 실험목적은 실 제 공정에 적용하기 위하여 고농도 물질을 사용함에 따라 급속 발열반응으로 진행되어 초기 온도의 자동제어가 불가능하였다. 따라서 pH에 의한 반응영향을 주로 측정하였다.

이를 더욱 확인하기 위하여 매 실험 시 반응에 사용된 NaOH용액의 농도를 반응시간별로 최종 생성물의 pH를 측정하고 pH 변화에 따른 MPA 생성율을 도시한 결과 Fig. 4와 같다. 가수분해에 사용한 NaOH 용액의 농도는 2, 4, 6, 8 및 10 M 이었으며 [OH]/[DF]의 농도비 3-6에서 4분 이상 반응한 후 MPA의 생성율을 분석하면 NaOH 용액 2M을 사용한 경우에는 pH의 미세증가에 따라 MPA 생성율이 크게 증가하였으나 NaOH 용액의 농도를 6-10M로 증가시키면 pH 4.5에서 6의 범위

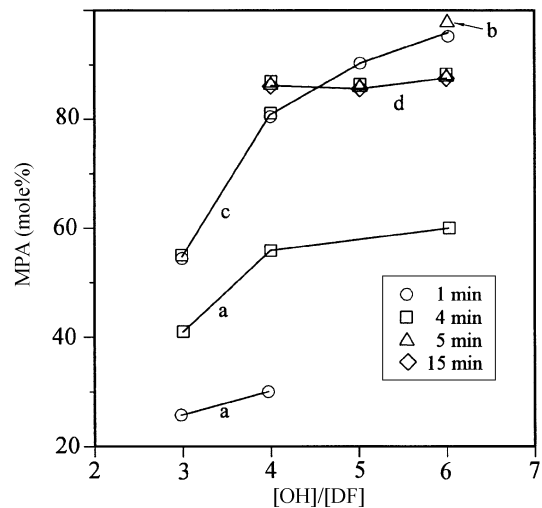


Fig. 3. DF destruction (MPA production) in NaOH solutions with respect to [OH]/[DF] ratio and reaction time. NaOH concentrations were a; 2 M, b; 4 M, c; 6 M and d; 10 M.

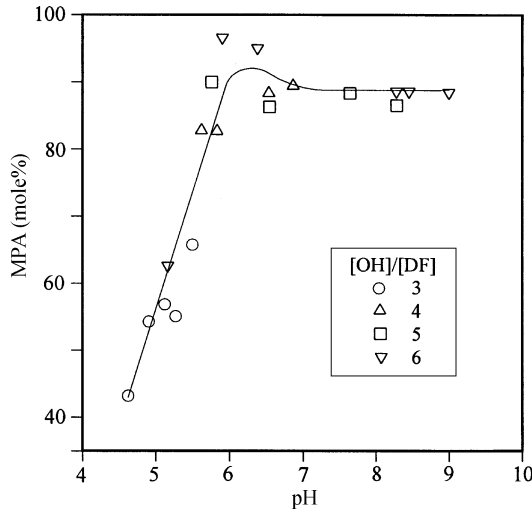


Fig. 4. Mol % of MPA after hydrolysis of DF in NaOH solutions with respect to pH.

에서는 pH 증가에 따라 MPA 생성이 증가하였으나 pH 6을 기점으로 pH 9.0까지의 범위에서는 [OH]/[DF]비나 반응시간에 관계없이 DF가 안정적으로 분해 되어 MPA가 평균 87% 이상 생성되었으며 NMR 분석결과 MF는 존재하지 않음에 따라 MPA dimer가 약 13% 존재한다고 판단되었다.

한편, MPA 수용액을 D₂O에서 ³¹P NMR로 측정 한 결과 pH에 따라 chemical shift가 심하게 변화하였으며(Fig. 5) 이의 관계를 도시하면 Fig. 6과 같이 pH 4-7의 범위에서는 완만하였으나 이 범위 이외에서는 심한 변화를 보여주었다. 이 현상은 MPA의 pKa₁=2.38 및 pKa₂=7.74에 따른 영향으로 판단되었다.

또한 생성물중 F 이온 선택성 전극으로 측정 한 가수분해 반응결과를 ³¹P NMR로 측정 한 값과 오차범위 내에서 일치하므로 F화합물의 분해 연구에 NMR대신 F이온 전극을 이용할 수 있음을 알았다.

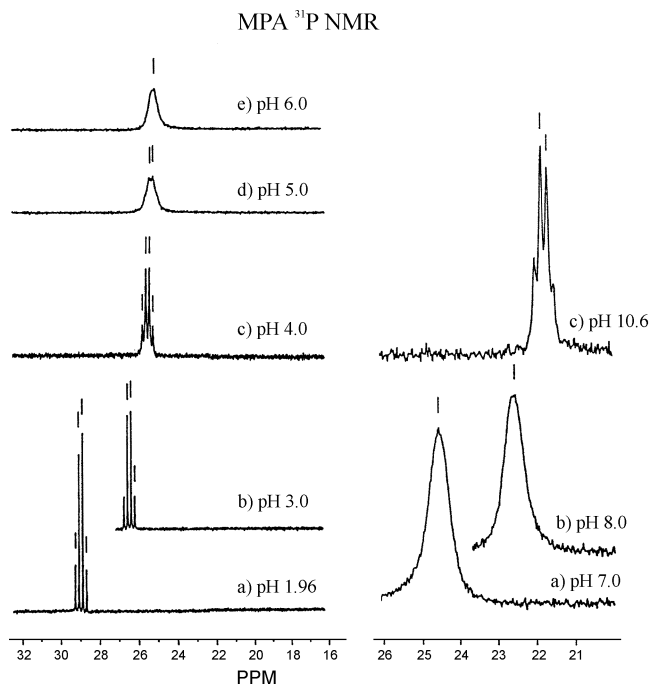


Fig. 5. ³¹P NMR spectra of MPA with respect to pH.

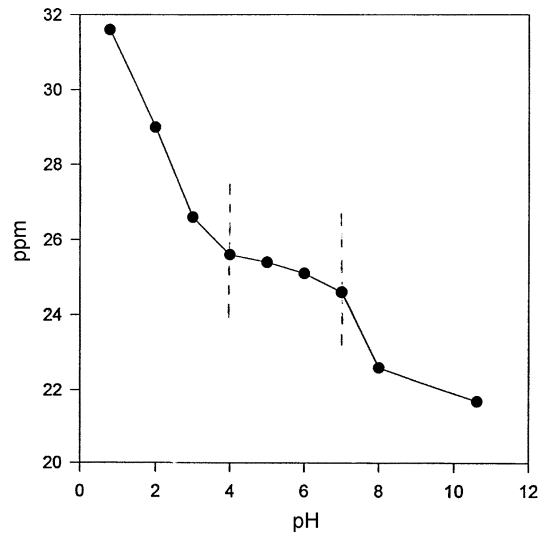
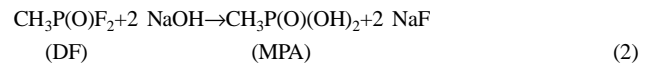
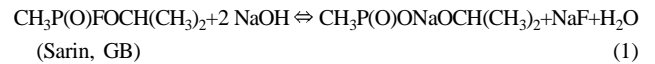


Fig. 6. Chemical shift in ³¹P NMR spectra of MPA with respect to pH.

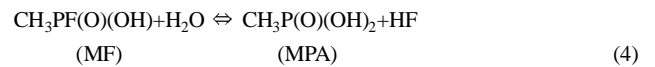
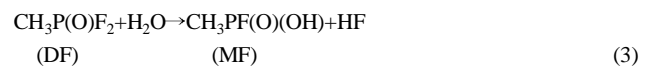
DF에 대한 NaOH의 가수분해 연구결과는 보고된 바 없으므로 GB에 대한 NaOH 중화공정을 고찰하면 이 반응은 미 육군이 집중 연구 한 바 있으나 1982년 작용제의 폐기방법을 소각으로 결정한 이후 중화연구는 중단되었다. 그 이유는 실제공정에서 가수분해 시 다량의 부산물이 발생하며 혼합(mixing)이 잘 되지 않았고 반응기 크기를 증대 시켜야 하는 등 많은 문제점이 노출되어 대규모의 중화반응이 곤란하다고 판단하였기 때문이다[8, 10]. GB와 DF에 대한 NaOH의 반응은 각각 식(1) 및 (2)와 같이 표시할 수 있다.



이 반응은 완전반응을 위하여 과량의 NaOH를 사용하기 때문에 다량의 폐염이 발생할 뿐만 아니라 diester와 같은 불순물이 함유되어 있어 완전 처리로 간주할 수 없었다. Diester 자체는 유독성은 크지 않으나 HF와 반응하면 원래물질로 전환될 수 있기 때문에 과량의 가성소다를 투입하게 된다. 물에서 수산이온과 GB의 반응성(k=23.7 liter/mole-sec)이 높은 것을 고려하면 수용액 상태의 암모니아나 저분자량의 아민이 GB를 효과적으로 제독할 수 있을 것으로 판단되나 NaOH 대신 NH₄OH를 사용하면 폐기물 조성이 달라지며 이때 발생하는 다량의 폐 염에 대한 후처리 문제가 대두될 수 있다.

3-2. 중성 수용액에서의 가수분해

DF를 가수분해 하면 식 (3)과 같이 MF와 HF를 생성하며 이 반응은 격렬한 발열반응으로 진행된다. MF는 다시 가수분해되어 식 (4)와 같이 MPA와 HF를 생성한다[3].



수용액에서 GB의 가수분해 반응속도는 저 농도의 약 산성이나 중성에서는 대단히 느리며 고온, 고농도의 수용액(30-50%)에서는 반응속도가 빠르다고 알려져 있다. 즉, 물과 DF의 부피 비 7:3이상, 반응온도 90 °C에서는 완전 가수분해가 예측되었다. DF의 최적 가수분해 조건을

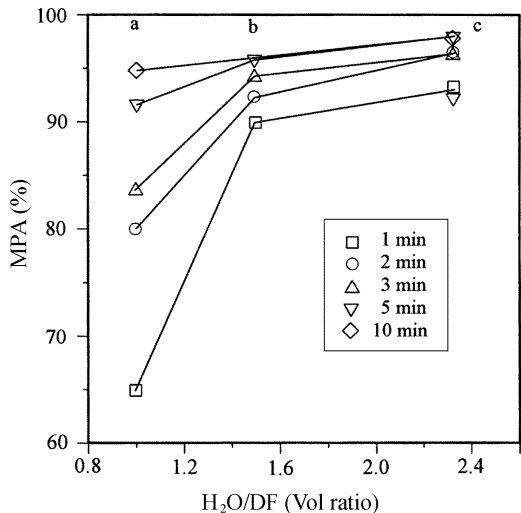


Fig. 7. DF destruction (mole % of MPA production) in water with respect to volume ratio of water and reaction time. The volume ratio of DF:H₂O were a; 1:1, b; 1:1.5, and c; 1:2.33 respectively.

찾기 위하여 DF와 물의 부피 비를 각각 50:50(1:1), 40:60(1:1.5) 및 30:70(1:2.33)에서 가수분해 한 후 시간경과에 따른 반응물을 NMR로 측정된 결과는 Fig. 7과 같다. Fig. 7의 a에서와 같이 DF와 H₂O의 부피 비가 같으면 반응시간이 증가할수록 MPA의 생성율이 증가하였으나 H₂O/DF의 부피비가 1.5를 초과하면 반응시간에 큰 영향을 받지 않으며 5분 내에 DF가 96% 이상 분해 되었다. 반응온도는 80-90 °C로 상승하였으며 투입되는 물의 양이 많을수록 온도가 낮았다. Fig. 7의 a, b에서는 반응 종결 시 상온에서 백색 침전이 생성되어 이를 회수, 분석한 결과 MPA의 결정이었다. c(부피비 1:2.33 이상)에서는 백색 침전이 발생되지 않았다. 이는 물에 MPA가 충분히 용해되었기 때문이며 물에 대한 MPA의 최대 용해도가 32.3%임을 감안하면 충분히 입증된다.

Fig. 7의 b, c 조건에서 DF는 5분 이내에 MPA와 HF로 분해 되었으며 이때 반응시간에 따라 MF가 약 3-7 mol% 존재하였으나 20분정도 시간이 경과하면 완전히 가수분해 되었다. 이는 DF 분해시 발생하는 MPA가 산 촉매로 작용하여 자동촉매 역할을 하였기 때문으로 판단된다. 즉, DF는 용액의 농도가 크거나(30-50 wt%) 70-90 °C의 온도조건에서 빠른 속도로 MPA와 HF로 분해됨을 알 수 있었다. 본 실험에서 H₂O/DF의 부피비가 같은 경우에는 반응시간의 증가에 따라 DF의 분해율이 증가하였다. Fig. 8은 DF 가수분해시 반응시간에 따른 MF 및 MPA의 농도변화율을 ³¹P NMR로 측정된 실험결과와 한 예를 보여주고 있다.

이상의 실험결과를 종합하면 본 실험조건에서 5분 내에 DF가 97% 분해 되었으며 반응시간을 증가하면 거의 완전분해 된다는 것을 알 수 있었다.

NMR 측정시 측정 tube는 유리관을 사용하였으므로 시간 경과에 따라 측정용액 중 Fluoride 이온이 유리와 반응하여 서서히 소모될 수도 있다고 예측되었다. 따라서 NMR 스펙트럼에서 MF 피크가 나타나지 않는다고 해서 완전 가수분해가 이루어졌다고 단정할 수는 없었다. 본 실험에 신뢰성을 부여하고 F 이온과 NMR tube에 대한 영향을 더욱 확인하기 위하여 맑은 HF용액을 제조하고 시간경과에 따라 ¹⁹F NMR 스펙트럼을 측정하였다. 유리로 제작된 NMR tube에 HF 수용액을 넣은 직후에는 Fig. 9의 a와 같이 -165 ppm (CFCl₃=0 ppm기준)에서 HF 피크가 발생하였으나 2시간 후에는 b와 같이 HF 피크 이외에 Si-F 화합물로 추정되는 새로운 피크가 -129.7 및 -150.2 ppm에서 발생하였다. 한편, 유리관에 대한 분석시료의 영향을 알아보기 위하여 DF 가수분해 시료를 glass tube에 보관 후 시간경과에 따라 측정된 결과 처음에는 MF

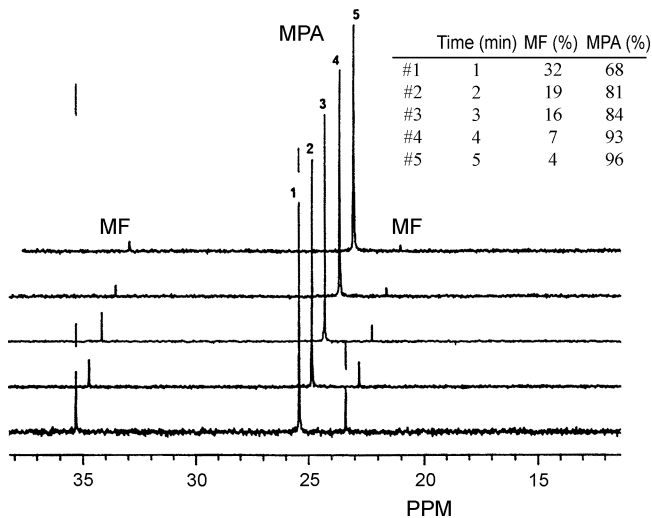


Fig. 8. Change of ³¹P NMR spectra from the DF hydrolysis with respect to reaction time.

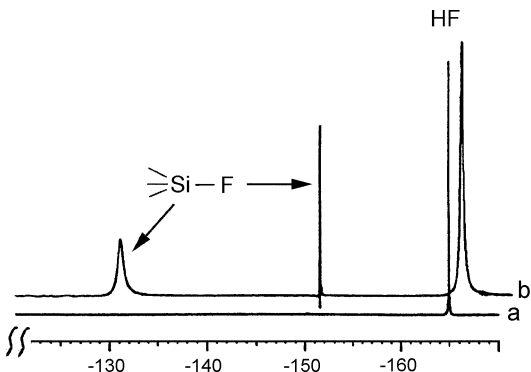


Fig. 9. Chemical shift in ¹⁹F NMR spectra of HF with time (a denotes ¹⁹F NMR spectrum of HF at time 0, while b is that of the sample stored in a glass NMR tube for 2 hrs.)

피크가 측정되었으나 24시간 후에는 피크가 발생하지 않았다. 따라서 본 실험에서 모든 시료는 제조 즉시 분석하였다. 이와 같이 F 이온이 포함된 시료는 반드시 즉시 분석하거나 테프론 NMR tube를 사용하는 것이 바람직하나 이 경우 빛의 투과가 제한됨에 따라 감도가 저하될 수 있으므로 궁극적으로 고 분해능의 NMR을 사용하거나 오랜 시간 동안 scanning이 필요하게 된다. 실제로 테프론 tube를 이용하여 측정된 결과 S/N 비가 유리관보다 3-4배 증가하였다.

3-3. 가수분해 생성물의 분리

3-3-1. 알칼리 금속염에 의한 분리

수산화칼슘은 불소이온과 반응하면 비수용성의 CaF₂를 생성하므로 [13] DF 가수분해 후 반응 생성물인 MPA와 HF는 알칼리 금속염을 사용하여 식 (5)와 같이 비수용성인 CaF₂로 분리하거나 HF를 증류하여 분리할 수 있다.



이 방법을 활용하기 위하여 테프론 용기에 DF를 30 vol%의 비율로 넣어 가수분해 한 후 각각 10, 45 및 120분 후 반응용액을 분석한 결과 시간에 따른 큰 영향은 없었으나 2시간 후 MPA 및 MF의 mole 비는 약 96.2:3.8로써 상당량의 MF가 존재하였다. 그후 약 10분간 80 °C로 가열하여 보았으나 MF가 완전히 없어지지 않았다. 여기에 1당량의 20 wt%

Ca(OH)₂ 수용액을 넣었더니 반응용액은 투명한 상태로써 아직 산성 용액이므로 CaF₂ 침전은 생기지 않았다. 다시 여기에 1당량의 20 wt% NaOH 용액을 주입하면 CaF₂ 침전이 발생하였다. 침전물을 제거하기 위하여 감압 여과를 시도하였으나 입자가 작아 곤란하였으며 일부를 펄 브레인 필터(45 μm)로 여과한 후 여과액을 I.C.로 분석한 결과 F 이온이 4.8 mole% 남아 있었다.

이와 같이 가수분해 생성물에 존재하는 HF를 수산화칼슘으로 제거하여 보았으나 생성된 CaF₂ 입자가 매우 작고 gel 상태로 존재하였기 때문에 여과에 의한 완전제거는 매우 곤란하였으며 실 공정에서 적용할 경우 여과 및 분리과정이 필요하며 복잡한 기계장치가 소요될 것이므로 증류방법을 사용하게 되었다.

3-3-2. 상압증류에 의한 분리

가수분해 후 용액에 존재하는 주성분은 식 (4)와 같이 MPA와 HF이며, 이외에 미량의 미 반응 물질인 MF와 제조당시 DF에 혼합된 소량의 안정제가 존재한다. MPA는 휘발성이 없는 흡습성 고체이며, HF는 1기압 112.1 °C에서 물과 공비물을 형성하므로 증류하여 HF를 분리 할 수 있다고 판단되었다. 또한 용액중의 안정제는 휘발성이 없으므로 HF를 증류하고 나면 MPA와 함께 반응기에 남아있게 된다. 따라서 DF를 물로 가수분해한 후 반응물질 중 HF를 회수하고 나머지 물질은 최대 용해도까지 수용액으로 만들어 액상 소각하면 원래물질을 완전히 안전하게 폐기 할 수 있다.

반응기 등 모든 증류장치와 부품은 HF의 강한 부식성 때문에 테프론 재질을 선정하였다. 반응 1시간 후 oil bath에서 내부용액의 온도를 95-120 °C로 유지한 후 증류하였다. 그러나 HF를 완전히 제거하기 위하여 일정시간 간격으로 지속적인 물의 보충이 필요하였다. 본 실험조건에서 가수분해 후 증류에 의한 F이온 회수율은 Fig. 10과 같이 처음 3-4시간 동안은 급격히 상승하였으나 그 후 완만하게 진행되어 99% 회수에 10시간 이상 소요되었다. HF 최대 회수에는 13시간이 소요되었으며 이때 회수율은 99.7% 이었고 회수용액의 평균농도는 20 wt%이었다.

가수분해 후 MF는 검출되지 않았으나 증류과정에서 물이 없으면 MF가 상당량 검출되었다. 따라서 물이 부족하면 식 (4)의 역반응이 진행됨을 알 수 있었다. 이를 확인하기 위하여 실험 중 MF가 다량 포함된 시료에 끓는 물을 주입하였더니 MF가 즉시 MPA와 HF로 분해 되었다. 따라서 증류과정 중 생성되는 MF는 반복증류를 위하여 가온 상태에서 물을 주기적으로 보충하면서 증류하였다.

3-3-3. 중화공정에 대한 고찰

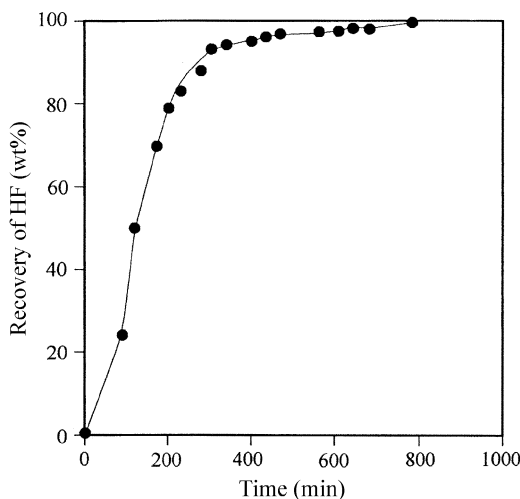
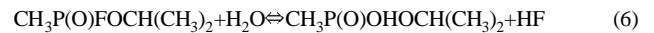


Fig. 10. Percent of HF recovery from the hydrolysis products of DF in water with respect to distillation time at 110 °C and normal-pressure.

DF의 가수분해 연구결과는 알려진 것이 별로 없으므로 그 동안 많은 연구가 수행된 GB와 비교하면 GB는 NaOH와 반응하여 식 (1)과 같이 비 유독성의 유기염과 NaF 및 물이 생성되며 pH 및 온도증가에 따라 신속히 분해되며 pH 10 이상에서는 거의 동시에 반응한다. 작용제의 완전분해 소요시간을 결정하기 위한 pilot 규모의 실험에서 이 반응은 신속히 진행되어 5분 후 GB의 농도는 아주 낮아(<0.037 μg GB/ml용액) NaOH와 GB의 대규모 중화가 시작되었으나 다량의 완충용액과 중화용염기가 소요되어 장점이 별로 없었다[8].

GB의 가수분해 반응은 식 (6)과 같으며,



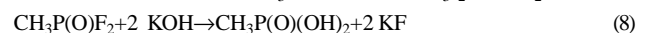
1급 아민은 GB의 가수분해를 촉진하나 생성물이 복잡해서 대량폐기에 적용되지 않았다. Cu, Mn, Mg 등 금속이온도 가수분해 촉매작용을 하나 생성물 중 포함된 금속이온의 폐기문제가 대두되었다. 산성용액에 의한 가수분해는 속도제어가 곤란하고 부산물과 부산물이 생성되었으며, 이온교환 수지는 가수분해 촉매로 효과적이나 경제적이지 못하였다.

GB의 가수분해는 또한 역반응에 의한 재생 가능성이 대두되었다. 염기성 물질로 가수분해 한 후 발생하는 염의 처리방법으로는 화합물질 혼합, 석회용액의 주입, 염의 분리, isopropyl methylphosphonic acid의 회수 및 광 산화처리 등이 있으나 가장 경제적이고 단순한 방법은 물을 증발시키는 것이다[8].

중화의 가장 큰 단점은 산성조건을 변화시키고 열과 물을 제거하면 역반응에 의하여 작용제가 재생성 되는 점이며 반응을 촉진하기 위하여 과량의 가성소다를 사용함으로써 다량의 폐염이 발생하는 것이다. 따라서 GB의 경우 역반응을 방지하기 위하여 반응 생성물인 NaF, sodium isopropyl methylphosphonate를 분리, 제거하였다.

DF 처리방법은 알려져 있지 않으나 본 연구결과 중성 수용액에서 가수분해 한 후 HF 용액을 상압에서 반복 증류하여 회수할 수 있었으며 잔류용액에 남아있을 것으로 예측하였던 MF는 발견되지 않았다. 그러나 공정 상 증류시간이 오래 소요됨에 따라 HF를 신속, 분리할 수 있는 새로운 방법이 필요하였다.

이외에 GB나 DF 폐기방법은 알코올 용액 내에서 염기와의 반응, 산 촉매작용에 의한 가수분해, 에탄올아민과의 반응을 고려할 수 있다. 이중 유해폐기물 처리에 사용되는 알코올 용액에서 GB 및 DF와 KOH와의 반응은 각각 식 (7) 및 (8)과 같다.



미 육군의 표준 제독제인, DS₂는 NaOH 2%, ethyleneglycol monomethylether (CH₃OCH₂CH₂OH) 28% 및 diethylenetriamine(NH₂CH₂CH₂NHCH₂CH₂NH₂) 70% 용액으로 구성되어 있으며[6] 활성성분은 CH₃OCH₂CH₂O⁻이다. 캐나다는 메탄올에 용해된 KOH로 작용제를 파괴한 후 잔류용액을 소각 처리한 경험이 있으며 폴리에틸렌 글리콜에 녹인 KOH는 PCB나 다이옥신의 파괴공정에도 이용되고 있다. 무수 암모니아에 Na를 용해한 solvated electron 기술과 humic acid를 이용한 처리기술도 발표되고 있다[7, 10]. 그러나 이들 방법은 유독물질의 제독방법으로 사용될 수 있으나 많은 폐기물을 발생시켜 후처리하여야 하는 것이 단점이며 아직 많은 기술적 해결과제가 남아있다.

산 촉매 가수분해 반응속도는 염산이나 황산농도와 온도의 영향을 받는다. GB의 경우 상온과 수산화이온 농도 1 mol/L (약 4% HCl 수용액)에서 작용제의 반감기는 1.38분이며 27.6분 만에 99.9999%가 파괴되었다. GB는 물 속에서 어느 정도 자발적으로 가수분해되며 가수분해 생성물인 HF는 반응을 가속화시킬 것으로 예측된다. 따라서 물 속에 GB를 넣고 상당시간 놓아두면 자발적인 반응과 자동촉매 작용에 의해 GB

참고문헌

가 완전 파괴된다. 산 촉매 반응은 알칼리 수용액의 가수분해와 비교하면 장치부식이 더 심각하여 아주 불리하다. 에탄올아민과 GB의 반응은 GB의 휘발도가 현저히 감소하며 반응이 깨끗이 진행되며, 장치의 부식을 최소화 할 수 있는 반면, 후 처리가 요구되는 폐기물이 다량 발생하며 최종 산화과정에서 질소 산화물을 많이 발생하는 단점이 있다.

이와 같이 가수분해에 의한 화학적 제독은 비교적 단순하여 화학 산업에서 이용하는 범용 반응기를 사용할 수 있고 배치상태로 운영되므로 반응여부를 용이하게 확인할 수 있는 한편, 파괴조건이 충족되지 않으면 후처리 산화공정으로 재처리할 수 있는 장점을 지닌다.

따라서 경제적인 DF의 안전처리 방법 중 한 가지는 물로 가수분해한 후 반응 생성물로부터 산업적으로 이용 가능한 HF를 분리, 회수하고 MPA는 물에 최대한 용해시킨 후 액상소각 하거나 안정화, 고형화한 후 매립하는 방법이다. 이를 위하여 향후 더욱더 환경친화적이고 안전 지향적인 폐기방법이 개발되어야 하며 환경과 경제성, 그리고 폐자원의 활용을 위한 재활용 기술개발에 최대한 노력하여야 한다.

4. 결 론

Methylphosphonic difluoride (DF)의 안전처리를 위하여 염기 및 중성 수용액에서 가수분해하고 가수분해 생성물의 HF 분리실험 결과 아래와 같은 결론을 도출하였다.

(1) DF는 염기성 수용액에서 빠른 속도로 분해 되었다. NaOH 4-6몰 용액으로 $[OH]/[DF]$ 의 농도비 4 이상 범위에서 수분내에 80% 이상 분해 되었으며 NaOH의 농도가 클수록 분해율이 증가하였다. 가수분해 생성물에 존재하는 HF는 수산화칼슘을 사용하여 분리하였으나 생성입자가 매우 작고 gel 상태로 존재하여 여과에 의한 완전제거는 곤란하였다.

(2) 중성 수용액에서 DF는 H_2O/DF 의 부피비가 증가할수록 가수분해율이 증가하는 경향을 보였으며 동일 부피 비에서는 가수분해 시간이 증가함에 따라 증가하였다. H_2O/DF 비율 1-2.3에서 5분 이상 가수분해하면 MPA가 93-97% 생성되었다.

(3) 중성 수용액에서 DF의 가수분해는 발열반응으로 온도는 상온에서 70 °C까지 증가하였다. 생성물은 대부분 MPA 및 HF 이었으며 미량의 안정제가 존재하였으나 MPA는 흡습성 고체이고 HF는 물과 공비점을 형성하므로 상압증류로 HF 분리가 가능하였다. 증류시 물이 부족하면 즉시 역반응이 발생하였다. 반응 생성물로부터 HF의 완전제거는 불가능 하였으나 물을 일정시간 간격으로 주입하면서 증류한 결과 13시간 후 99.7%의 Fluoride를 제거하였고 이때 회수한 불산 농도는 20 wt% 이었다.

(4) DF 가수분해 과정을 NMR로 측정 한 결과 F이온이 다량 포함되어 있는 시료는 유리 NMR tube에 오래 담아둘 경우 SiF가 생성되어 유리관을 파괴하거나 왜곡된 실험결과를 줄 수 있으므로 시료는 즉시 분석하거나 테프론 NMR tube를 사용하여야 한다.

1. Organization for the Prohibition of Chemical Weapons, Convention on the Prohibition of the Development, Production, Stockpiling and Use of Chemical Weapons and on Their Destruction, Verification Annex, Part IV, OPCW, Hague(1993).
2. Row, K. H. and Park, Y. K., *Chem. Ind. & Technology*, **15**(2), 125-132(1997).
3. US Army Edgewood Research, Development and Engineering Center, Material Safety Data Sheet, US Army, APG, MD, USA(1995).
4. Somani, S. M. ed., *Chemical Warfare Agents*, American Press, San Diego(1992).
5. Compton, J. A. F., *Military Chemical and Biological Agents*, The Telford Press, NJ, 150-156(1987).
6. Yang, Y.-C., Baker, J. A. and Ward, J. R. "Decontamination of Chemical Warfare Agents," *Chem. Rev.*, **92**(8), 1729-1743(1992).
7. Pearson, G. S. and Magee, R. S., "Critical Evaluation of Proven Chemical Weapon Destruction Technologies," *Pure Applied Chem.*, **74**(2), 213-215(2002).
8. Epstein, J., Flamm, K. J., Kwan, Q. and McNulty, W. B., "Chemical Agent and Munition Disposal: Summary of the US Army's Experience," AD-A193351, APG, MD, USA (1987).
9. National Research Council, Committee on Alternative Technologies for the Destruction of Chemical Agents and Munitions, "Alternative Technologies for the Destruction of Chemical Agents and Munitions," National Academy Press, Washington, DC(1993).
10. National Research Council, Committee on Review and Evaluation of Alternative Technologies for Demilitarization of Assembled Chemical Weapons, "Review and Evaluation of Alternative Technologies for Demilitarization of Assembled Chemical Weapons," National Academy Press, Washington, DC(1999).
11. National Research Council, Committee on Review and Evaluation of the Army Non-Stockpile Chemical Materiel Disposal Program, "Disposal of neutralent Wastes," National Academy Press, Washington, DC(2000).
12. Nassar, A.-E. F., Lucas, S. V., Jones, W. R. and Hoffland, L.D., "Separation of Chemical Warfare Agent Degradation Products by the Reversal of Electroosmotic Flow in Capillary Electrophoresis," *Anal. Chem.*, **70**(6), 1085-1091(1998).
13. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 10., 3rd Ed., John Wiley & Sons, Inc., 739(1980).
14. U. S. Military Specification, MIL-M-51500, Methylphosphonic Difluoride, Technical, Apr.17(1985).