

## 8. 원자력 분야에 이온성 액체 적용을 위한 연구들

이온성 액체의 원자력 분야 적용을 위한 연구들은 크게 이온성 액체의 물성에 관한 연구와 이온성 액체를 이용한 공정 개발의 연구로 나누어 볼 수 있다. 대상 물질의 물성 연구와 대상 물질을 이용한 공정 개발은 실제로는 밀접한 관계를 지니고 있지만 현재 이온성 액체를 이용한 원자력 관련 연구들은 기존의 습식공정과 건식공정과 같은 핵주기공정에 이온성 액체를 적용할 수 있는지에 대해 공정 적용성과 이 때 필요한 물성 규명 관심을 갖고 접근하고 있다. 습식공정은 추출 공정을 기본으로 하기 때문에 이온성 액체를 이용한 공정에서 분리된 두 상간의 분배 계수 측정이 주된 연구 대상이며 분배 계수 향상을 위해 f-원소들의 이온성 액체에서의 배위 해석을 위해 분광학적인 방법이 이용된다. 건식공정에서는 이온성 액체를 매질로 전해정련과 같은 전기화학적 분리 방법이 적용되기 때문에 이온성 액체의 전기화학적 물성 측정이 주로 이루어지고 있다. 이와 함께 이온성 액체에서 작용기를 치환함으로써 변화되는 물성을 측정하여 새로운 이온성 액체 디자인을 위한 노력도 함께 진행되고 있다.

### 8.1 상온 이온성 액체를 이용한 분리[1]

#### 8.1.1 서론

악티나이드 물질의 분리는 dodecane, kerosene 및 염화 용매를 사용하여 일반적으로 이루어졌으며 이와 같은 용매에 대한 추출 공정의 물성들은 많이 연구되어왔다. 이러한 용매들이 금속 이온 분리에 효과적으로 사용되어 왔지만 최근 독특한 배위 환경을 제공하는 새로운 용매가 등장하여 휘발성 유기용매를 대체할 수 있는 가능성을 제시하고 있다. 이온성 액체는 새로운 대체 용매로서 산성 수용액에서 금속 이온들을 추출하기 위한 용매로 사용되며 낮은 용융점과 낮은 휘발성에 의해 유용할 것으로 기대되고 있다. 또한 이온성 액체는 Fig.8.1과 같이 화학적 구조를 변경하여 다양한 물성을 나타내게 할 수 있는 장점을 지니고 있다.

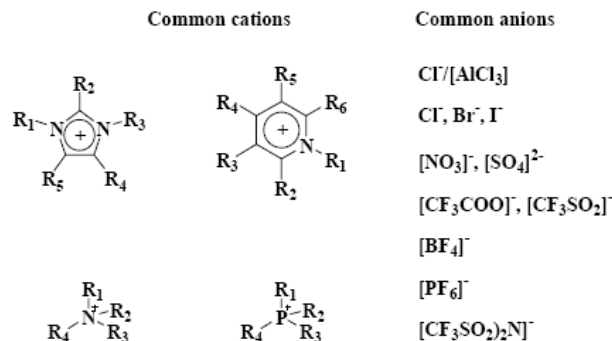


Fig.8.1. Representative cations and anions used in the preparation of ILs.

### 8.1.2 IL에서의 추출제

악티나이드 또는 분열 생성물을 산성 매질로부터 제거하는 것은 용매 추출 또는 이온 교환 메커니즘을 통한 선택적 추출제를 사용하여 수행한다. 원자력 분야에서는 PUREX 공정에서 용해된 조사 연료로부터 우라늄과 플루토늄을 회수하기 위하여 n-tributylphosphate (TBP)를 사용해왔다. 추출 공정은 CMPO를 사용하는 TRUEX, phosphoric acid를 사용하는 Talspeak, malonamide를 사용하는 DIAMEX와 phosphine acid를 사용하는 TRPO 공정과 같이 원자력 분야에서 널리 적용되고 있다[2]. 몇몇 전통적인 추출제가 IL 시스템에서 사용되었으며 IL의 원자력 분야에서의 적용성을 보여주고 있다. 그러나 현재까지 분리 공정에서 IL의 사용은 소수성계와 수용액과 접촉하여 biphasic system을 형성하는 분야에 한정되어 있다. 1-alkyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate  $[C_n\text{min}][\text{PF}_6]$ 를 사용한 소수성 IL의 기초 연구들이 다양하게 진행되고 있으며 많은 분리 기술 적용에서 IL의 지속적인 사용은 가수분해에 대한 음이온의 손상에 의해 제한된다는 것으로 나타났다[3]. 그러나 anion의 치환연구[1]에서  $[C_n\text{min}]^+$  양이온과 안정한 bis(trifluoromethylsulfonyl)imide  $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$  음이온을 사용한 연구가 진행되고 있다.

#### 8.1.2.1 Octyl(phenyl)-N,N-diisobutylcarbonylmethylphosphine oxide (CMPO)

TRUEX 공정에서 CMPO는 중성 추출제로 넓은 농도 범위의 질산 용액에서 3가 4가 및 6가 악티나이드들을 추출하는데 사용된다. 질산의 농도가 높아짐에 따라 추출율은 높아지고 낮은 산 농도 영역에서 역추출이 가능하게 된다. CMPO와 TBP를 사용하여 질산 매질에서  $[\text{PF}_6]^-$  또는  $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$  음이온을 포함하는 imidazolium-based IL로의 Am(III), Th(IV), Pu(IV) 및 U(VI)의 추출 실험이 수행되었다. Fig.8.2는 질산 농도의 함수로 CMPO에 의해  $[C_4\text{min}][\text{PF}_6]$ 로 추출된 Am(III)의 변화를 표시하고 있다. 추출율은 산의 농도가 증가함에 따라 일정 범위에서 증가하며 (산의 농도가 매우 높아지면 음이온이 분해됨) dodecane과 비교하였을 때 분배율은 IL의 사용에 의해 증가하였다. 그러나 dodecane의 경우 0.2 M CMPO와 1.2 M TBP를 사용하는 반면 IL의 경우 CMPO의 용해도에 의한 제한에 의해 CMPO 0.1 M과 1 M TBP가 사용되었다. 또한 낮은 산 농도 영역에서 높은 분배율은 역추출 공정에서는 바람직하지 않다.

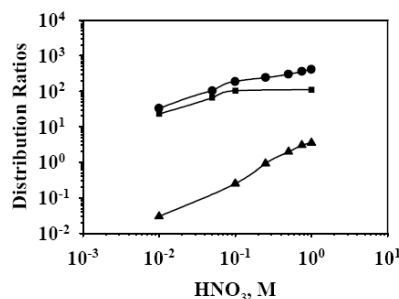


Fig.8.2. Distribution ratios for Am(III) with 0.1 M CMPO/1 M TBP/ $[C_4\text{min}][\text{PF}_6]$ (●), 0.1 M CMPO/ $[C_4\text{min}][\text{PF}_6]$ (■), and 0.1 M CMPO/ 1M TBP/dodecane (▲).

산에 안정적인  $[C_4min][(CF_3SO_2)_2N]$ 을 사용한 유사한 실험에서도 Am(III), U(VI)와 Pu(IV)의 0.1 M CMPO 추출이 넓은 범위의 산 농도 범위에서 dodecane에 비해 우수한 성능을 나타냈다.

IL에서 CMPO를 이용하며 악티나이드 이온들의 추출율이 증가하는 한편 IL들은 독특한 배위 환경을 제공하는 것으로 알려져 있다. EXAFS (extended X-ray absorption fine structure)를 이용하여  $[C_4min][PF_6]$ 와  $[C_8min][(CF_3SO_2)_2N]$ 에서  $UO_2^{2+}$ 의 배위 환경을 분석한 결과 두 IL 모두에서  $[UO_2]:nitrate:CMPO$ 가 1:1:1로 나타났다. 이는 dodecane계의 1:2:2와는 다른 비이다.

#### 8.1.2.2 Crown ethers

Crown ether와 유도체들은 알칼리 금속과 알칼리 토금속 양이온들의 추출에 널리 사용되고 있다. 이와 같은 선택성은 crown ether의 cavity에서의 “size-fitting” 효과에 의해 발생하며  $[C_nmin][PF_6]$  이온성 액체를 사용하였을 때 4,4’-(5’)-di-(tert-butylcyclohexano)-18-crown-6 (Dtb18C6)의 소수성 crown ether에서 가장 효과적으로 추출되는 것을 나타냈다. 전체적으로  $Cs^+$ 와  $Sr^{2+}$ 에 대한 분배율은 거의 없었으며 수용액상의 용질의 존재가 IL에서의 수분 함량과 추출율에 영향을 미쳤다. Dtb18C6에서  $Al(NO_3)_3$ 의 농도가 증가함에 따라 IL에서의 수분 함량이 감소하였으며 분배율을 증가시켰다[4].

## 8.2 기능화된 이온성 액체 [5]

### 8.2.1 서론

일반적으로 추출을 위해 사용되는 이온성 액체에는 금속이온들이 잘 추출되지 않는다. 이는 소수성 이온성 액체가 배위를 형성하지 않기 때문에 수화물로 형태된 금속 이온들이 수용액에 존재하는 것을 선호하기 때문이다. 이와 같은 문제를 해결하기 위해 추출제와 같은 유기 배위 물질을 첨가하여 금속 이온들의 수용액상과 이온성 액체상에서의 분배를 높이는 연구가 진행되고 있다[6]. 이러한 노력들과 함께 또 다른 연구가 상이한 방향으로 진행되고 있으며 이는 유기상과 추출제 역할을 동시에 하는 기능화된 상온 이온성 액체(RTIL)를 사용하면 금속이온들의 소수성 IL상으로의 친화성을 높일 수 있기 때문에 IL들의 이온을 교체함으로써 다양한 물성을 얻을 수 있는 특성을 이용하는 것이다[7].

### 8.2.2 악티나이드들의 분배

악티나이드들은 추출제를 첨가 하였을 때 수용액상에서 이온성 액체상으로 상당한 양이 이동하는 것으로 알려져 있다. IL의 유기 양이온의 작용기를 변경하면 수용액상에서 이온성 액체상으로 추출제 없이 악티나이드들을 분배시킬 수 있다.

#### 8.2.2.1 기능화된 이온성 액체

실험을 위하여 Fig.8.3과 같이 malonamides,  $\beta$ -diketones, 2-hydroxy-benzylamine 그룹의 3개의 이온성 액체를 합성하였다. 이들 배위 그룹들은 다양한 금속들과 복합체 형성에 연구가 진행된 것들이다. 이들 물질들은 액/액 추출에 사용되기에는 상당한 점도를 지니고 있으나 대응되는 음이온을  $\text{PF}_6^-$ 에서  $\text{Tf}_2\text{N}^-$ 로 변환시키면 점도를 낮출 수 있다.

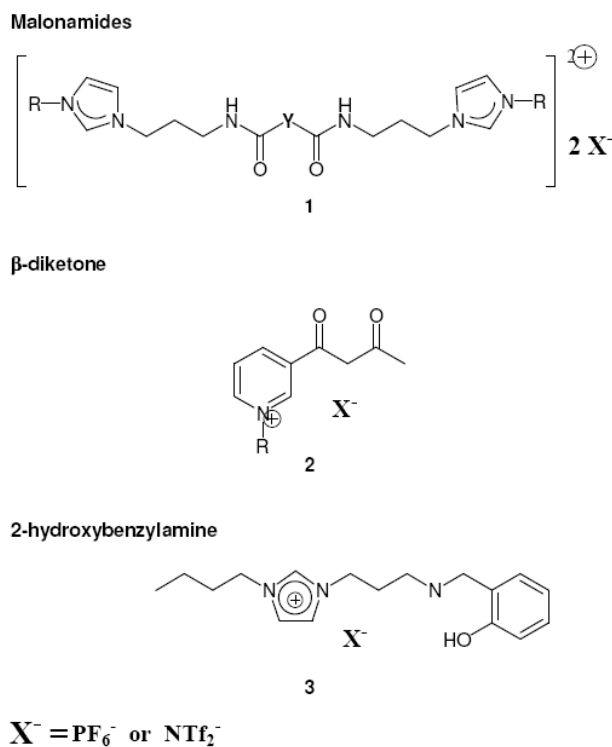


Figure 8.3. Examples of functionalized ionic liquids.

### 8.2.2.2 금속이온 분배율

금속이온 분배율은 1 mL의 TSIL와 1 mL의 수용액상을 평형상태로 접촉시킨 후 분리하여 방사 분석 방법으로 각 상의 금속 함량을 분석하였다. 두 상에서 동일한 부피를 취해 분석하였기 때문에 활동도의 비에 의해 다음과 같이 금속 분배율을 결정할 수 있다.

$$D = \frac{\text{activity in the RTIL phase}}{\text{activity in the aqueous phase}}$$

Fig. 8.4와 같이 새로 합성된 IL는 IL 상에 대한 금속 이온의 친화도가 높기 때문에 악티나이드 금속의 상당량을 추출할 수 있었다. 따라서 기능화된 IL을 개발하면 악티나이드 금속이온을 수용액상에서 수월하게 추출할 수 있을 것으로 기대되며 이와 관련된 연구들이 현재 IL을 이용한 새로운 연구 분야로 떠오르고 있다.

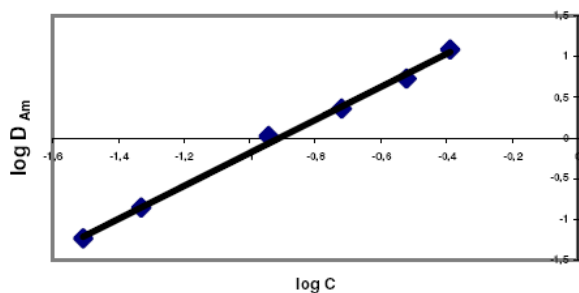


Figure 8.4. Distribution ratios for  $\text{Am}^{3+}$  with increasing concentration of compound 3 in  $\text{BuminPF}_6$  at a fixed pH.

### 참고문헌

1. K. E. Gutowski, N. J. Brides, V. A. Cocalia, S. K. Spear, J. D. Holbrey, R. P. Swatloski, J. H. Davis, Jr., R. D. Rogers, Global 2003, New Orleans, LA (2003).
2. E. P. Horwits, W. W. Schulz, in "Metal-Ion Separation and Preconcentration: Progress and Opportunities", A.H. Bond, M. L. Dietz, R. D. Rogers, Eds., ACS (1999).
3. R. P. Swatloski, J. D. Holbrey, R. D. Rogers, Green Chem., 5, 4, 361 (2003).
4. A. E. Visser, R. P. Swatloski, W. M. Reichert, S. T. Griffin, R. D. Rogers, Ind. Eng. Chem. Res., 39, 10, 3596 (2000).
5. A. Ouadi, P. Hesemann, I. Billard, C. Gaillard, B. Gadenne, J. J. E. Moreau, G. Moutiers, C. Mariet, A. Labet, ATALANTE 2004, Nimes, France (2004).
6. S. Dai, Y. H. Ju, C. E. Barnes, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1201 (1999).
7. A. E. Visser, R. P. Swatloski, W. M. Reichert, R. Mayton, S. Sheff, A. Wierzbicki, J. H. Davis, R. D. Rogers, Envir. Sci. Technol., 36, 2523 (2002).