

7. F-원소 분리를 위한 새로운 용매로서의 이온성 액체

7.1 서론

지속적인 원자력 발전의 결과로 누적 되어 있는 고준위 핵폐기물을 처리하기 위한 다양한 악티나이드 분리 기술들이 연구되어 왔다. 핵폐기물은 ^{239}Pu , ^{237}Np , ^{233}U , ^{241}Am 과 같은 알파선을 발생시키는 동위 원소들과 ^{137}Cs , ^{90}Sr 과 같이 감마선을 방출하는 분열생성물들을 포함하고 있다. 상용화된 재처리 공정에서 발생하는 대부분의 고준위 폐기물은 수용액이기 때문에 수용액에서 악티나이드들을 분리하는 것은 공정 개발에 필수적이다. 현재까지 SREX, CSEX, PUREX, REDOX등의 다양한 수용액 기반 추출공정이 개발되어 혼합 용액의 분열생성물로부터 악티나이드를 분리하기 위해 적용 되어왔다[1]. 용매로 각각 methyl-isobutylketone과 tributylphosphate를 사용하는 REDOX 공정과 PUREX 공정이 핵폐기물 처리를 위해 사용되었으며[1,2] SREX, CSEX 공정은 고방사성 핵종인 ^{137}Cs 과 ^{90}Sr 을 대상으로 사용되었다[3,4].

그러나, 위에 언급된 공정들은 휘발성 유기 물질들(VOC)을 사용하고 있으며 이에 따라 용매의 위해성과 연소가능성 등의 위험이 존재한다. 이와 같은 문제와 함께 강화되는 환경 정책에 의해 폐용매 처리를 위한 비용이 증가하게 된다. 따라서, Fig.7.1과 같이 양이온과 음이온으로 구성된 이온성 액체를 기존의 용매를 대체하는 새로운 용매로 개발하는 것이 낮은 용융점, 무시할 만한 휘발성 등의 장점으로 최근 관심의 대상이 되고 있다.

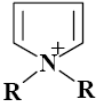


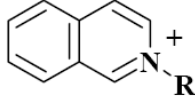
Cations			
			
1,1'-alkylpyrolium [C _n pyr] ⁺	1-alkyl-3-methylimidazolium [C _n mim] ⁺	N-alkylpyridinium [C _n py] ⁺	N-alkylisoquinolinium [C _n isoq] ⁺
Anions			
PF ₆ ⁻ , N(SO ₂ CF ₃) ₂ ⁻ , N(SO ₂ CF ₂ CF ₃) ₂ ⁻	BF ₄ ⁻	NO ₃ ⁻ , Cl ⁻ , ClO ₄ ⁻	
Water-immiscible	Cation dependent	Water miscible	

Fig.7.1. Representative cations and anions for IL composition.

상온 이온성 액체에서의 악티나이드 화학은 새로운 영역이며 흥미로운 결과를 얻을 수 있는 잠재성이 있다. 최근에는 tetrachloroaluminate IL에서 [5,6] 우라늄에 대한 분광학적 연구와 전기화학적 연구가 보고 되었으며 우라늄과 플루토늄을 회수하기 위한 PUREX 공정에 추가하여 핵연료 피복을 [C₄min][NO₃]에 용해시키는 공정이 특허로 출원되었다[7]. 이와 별도로 [C₄min][NO₃]에 질산과 아세톤을 첨가하여 IL에서 우라늄을 복합체로 침전시키는

연구가 발표[8]되었으며 이 복합체에서 UO_2^{2+} 결정구조는 가교 oxalate 그룹으로 나타났다.

전형적인 IL들은 일반적으로 추출제가 없는 경우 금속이온을 수용액에서 IL상으로 추출하지 못한다. 따라서 crown ether와 같은 추출제를 IL상에 추가하여 Sr^{2+} 와 Cs^+ 등을 추출할 수 있다. 악티나이드 액-액 분리에서는 octyl(phenyl)-N,N-diisobutylcarbamoylmethyl phosphine oxide(CMPO, Fig.7.2)가 추출제로 사용되어왔으나 이 추출제의 IL 기반 액-액 분리 시스템으로의 적용은 논의 단계에 있다.

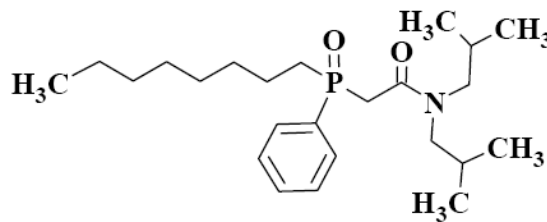


Fig.7.2 Octyl(phenyl)-N,N-diisobutylcarbamoylmethyl phosphine oxide (CMPO).

7.2 실험 [9]

각각 1 mL의 동일한 부피의 IL상(하층)과 수용액상(상층)이 2분간의 vortexing과 centrifuging을 거쳐 접촉하였으며 두 상에 금속 이온의 분배율이 결정되었다. 100 μ L의 각상이 샘플링되어 감마선 측정 분석과 알파선 측정으로 각상에서의 농도가 분석되었다. 각상에서 동일한 부피가 분석되었기 때문에 금속이온의 분배율은 다음과 같이 계산되었다.

$$D = \frac{\text{Counts per minute in the IL (lower) phase}}{\text{Counts per minute in the aqueous (upper) phase}}$$

7.3 결과와 논의 [9]

7.3.1. IL의 물성

소수성 IL가 액-액 추출의 대상이지만 소수성 용매에서도 일부 수분이 용해될 수 있다. IL의 양이온과 음이온을 변화시켜 물의 함량을 측정한 결과 $[C_4\text{min}][PF_6]$ 에서는 11,700 ppm이었으나 알킬기를 변화시킨 $[C_6\text{min}][PF_6]$ 에서는 6666 ppm으로 감소하였다. 이는 알킬기의 길이가 IL상의 소수성에 영향을 미치는 것을 나타낸다. 많은 방향성 용매는 IL상에 높은 친화성을 나타내며 1-alkyl-3-methylimidazolium에서 N-alkyl-isoquinolinium으로 양이온을 변화시켰을 때 소수성 유기 용매의 분배율이 증가하는 것으로 나타났다[10].

유기 용매의 IL상으로의 분배와는 대조적으로 금속 이온들은 수용액상에 잔류하고 있으며 이에 따라 소수성 복합체를 형성하는 추출제가 필요하게 된다.

7.3.2. 유기 추출제

악티나이드 분열생성물과 Sr^{2+} , Cs^+ 를 위한 추출제로서 crown ether를 사용하였을 때

[C₄min][PF₆] 시스템에서는 예상치 못한 결과가 얻어졌다. 4,4'-(5')-di-(t-butylcyclohexano)-18-crown-6 (dtb18C6)를 사용하였을 때 Sr²⁺와 Cs⁺의 분배는 선택성이 문헌과 다르게 나타났으며 수용액의 산성 농도가 증가하는 경향을 나타냈다. 수용액의 산성 농도가 증가함에 따라 [C₄min][PF₆]상의 안정성과 조성이 변화하였으며 8 M HNO₃와의 접촉에 의해 몇 시간후 monophasic하게 변화하였다. 이는 물에 용해되는 IL을 생성하여 biphasic 시스템이 분해되는 것으로 나타났다.

TRUEX 공정은 0.2 M CMPO와 1.2~1.4 M tri-n-butylphosphate(TBP) 및 희석제로 파라핀족 탄화수소를 사용한다. TRUEX 공정의 특징은 3가의 악티나이드들을 4가 및 6가의 악티나이드들로부터 선택적으로 분리하는 데 있다. 이와 같은 TRUEX 공정에서 높은 HNO₃ 농도에서 금속 이온의 분배는 Pu⁴⁺ (10⁴ at 5 M HNO₃), NpO²⁺ (10⁴ at 1 M HNO₃), UO₂²⁺ (10³ at 6 M HNO₃)와 Am³⁺ (10 at 6 M HNO₃) 순서로 감소하는 것으로 측정됐다[11].

IL에 기초하는 분리기술의 적용성을 검증하기 위하여 CMPO를 추출제로 사용하여 악티나이드들의 분리에 적용한 결과 Hg²⁺, Cd²⁺, Fe³⁺, Eu³⁺, Ni²⁺, Co²⁺와 Cs⁺와 같은 다른 금속 이온이 존재하는 시스템에서 모든 악티나이드들의 분배율이 1보다 훨씬 낮은 것으로 측정되어 수용액 상을 선호하는 것으로 나타났다. 그러나 0.1 M CMPO와 1 M tri-n-butyl phosphate (TBP)를 [C₄min][PF₆]에 첨가한 결과 Fig.7.3과 같이 동일한 농도의 CMPO와 TBP를 dodecane에 사용한 것과 비교하여 분배율이 크게 증가하였다.

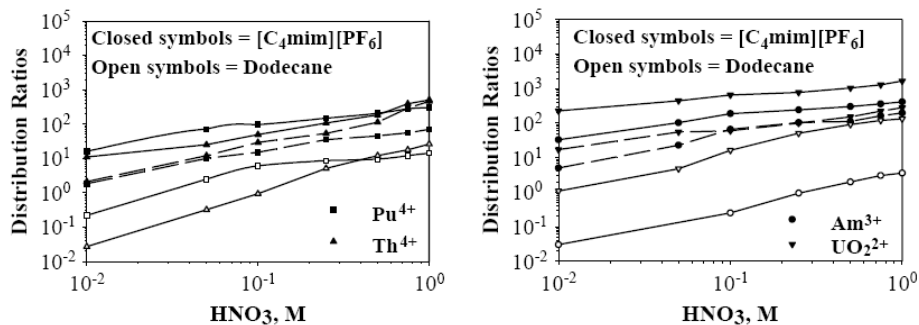


Fig.7.3. Distribution ratios for ²⁴¹Am³⁺, ²³³UO₂²⁺, ²³⁸Pu⁴⁺ and ²³⁰Th⁴⁺.

Fig.7.3과 같이 [C₄min][PF₆] 시스템에서 금속원소들의 분배율이 증가하였다. 그러나 HNO₃ 농도는 1 M 이상 높이지 못하였으며 이는 PF₆⁻와 관련된 화학 반응에 의한 것으로 추정된다. 따라서 IL의 음이온을 다른 소수성 물질로 치환하면 HNO₃의 농도 범위는 더욱 확대될 수 있을 것으로 기대된다.

7.3.3. 평가

IL의 CMPO와 CMPO/TBP가 낮은 HNO₃ 농도에서 악티나이드 원소들의 분배율을 향상시키는 것으로 나타났지만 다음과 같은 심화된 연구가 필요하다.

7.3.3.1 방사선 분해

최근 발표된 연구에 따르면 방향성 고리의 에너지 흡수 능력 때문에 $[C_n\text{min}]^+$ 양이온의 방사선 분해는 나타나지 않을 것으로 판단된다[12]. 또한 $[C_n\text{min}]\text{Cl}$ 과 $[C_4\text{min}][\text{NO}_3]$ IL을 대상으로 한 알파, 베타, 감마선 조사 실험에서 분해가 발견되지 않았으며 동일한 조사 조건에서 $[C_n\text{min}]\text{Cl}$ 과 $[C_4\text{min}][\text{NO}_3]$ 는 TBP/kerosene 혼합물에 비해 더욱 안정적이었다[12]. 그러나 IL들은 다양한 조합의 양이온과 음이온으로 구성할 수 있으며 비록 앞서 언급한 IL들이 방사선 분해에 안정적인 것으로 나타났지만 IL 구성에 따라 공정 적용을 위해서는 접촉하는 고 방사선 물질에 대한 안정성은 충분히 검토되어야 한다.

7.3.3.2 스트리핑

악티나이드 분리에 대한 긍정적인 결과에도 불구하고 IL 상으로부터 악티나이드들의 스트리핑에 대한 연구는 아직 넓게 진행되지 않고 있으며 Fig.7.3과 같이 단순히 액상의 pH를 변화시키는 것으로는 스트리핑이 충분하지 않은 것으로 판단된다. 따라서 금속 이온의 추출 이후 금속 이온의 처리에 대한 연구가 필요하다.

7.3.3.3 메카니즘

전행적인 추출제의 IL 적용을 위해서는 IL 분위기에서 악티나이드 coordination 환경과 같은 기초 연구가 필요하다. 이는 다양한 적합성을 지니는 새로운 용매를 개발하기 위한 최적의 상태를 설정하기 위한 필수 사항이다.

참고문헌

1. E.P. Horwitz, W.W. Shulz, in: A.H. Bond, M.L. Dietz, R.D. Rogers (Eds.), Metal-Ion Separation and Preconcentration, Progress and Opportunities, ACS Symposium Series 716, American Chemical Society, Washington, DC, 1999, pp.20-50.
2. E.P. Horwitz, D.G. Kalina, H. Diamond, G.F. Vandegrift, W.W. Schulz, Solv. Extr. Ion Exch. 3 (1985) 75-109.
3. E.P. Horwitz, M.L. Dietz, D.E. Fisher, Solv. Extr. Ion Exch. 8 (1990) 557.
4. B.A. Moyer, Y. Deng, Y. Sun, R.A. Sachleben, A.K. Batra, R.B. Robinson, Solv. Extr. Ion Exch. 15 (1997) 791-810.
5. C.J. Anderson, M.R. Deakin, G.R. Choppin, W. D'Olieslager, L. Heerman, Inorg. Chem. 30 (1991) 4013-4016.
6. C.J. Anderson, G.R. Choppin, D.J. Pruett, D. Costa, W. Smith, Radiochim. Acta 84 (1999) 31-35.
7. W.R. Pitner, D.W. Rooney, K.R. Seddon, R.C. Thied, World Patent 9941752, 2000.
8. A.E. Bradley, J.E. Hatter, M. Nieuwenhuyzen, W.R. Pitner, K.R. Seddon, R.C.

Thied, *Inorg. Chem.* 41 (2002) 1692–1694.

9. A.E. Visser, R.D. Rogers, *J. Solid State Chem.* 171 (2003) 109–113.

10. A.E. Visser, J.D. Holbrey, R.D. Rogers, *Chem. Commun.* (2001) 2484–2485.

11. J.N. Mathur, M.S. Murali, P.R. Natarajan, L.P. Badheka, A. Banerji, *Talanta* 39 (1992) 493–496.

12. D. Allen, G. Baston, A.E. Bradley, T. Gorman, A. Haile, I. Hamblett, J.E. Hatter, M.J.F. Healey, B. Hodgson, R. Lewin, K.V. Lovell, B. Newton, W.R. Pitner, D.W. Rooney, D. Sanders, K.R. Seddon, H.E. Sims, R.C. Thied, *Green Chem.* 4 (2002) 152–158.