

## 6. 건식재처리 공정에서의 이온성 액체 응용

### 6.1 서론

핵연료 재처리 공정에서 건식 공정은 PUREX 공정에 비해 다음과 같은 장점이 있는 것으로 알려져 있다. 1) 핵무기 확산에 대한 높은 저항성, 2) 임계 사고에 대한 방지 및 3) 비교적 간단한 공정 장치들에 의한 높은 경제성. 그러나, 건식 공정은 불활성 분위기의 고온 용융염계에서 운전되기 때문에 안전성 측면에서 공정 조건이 새롭게 고려되어야 하며 최종적으로 용융염 역시 방사성 폐기물로 취급되어야하는 단점이 있다[1-3].

최근 상온 용융염이라 칭할 수 있는 유기염인 이온성 액체(IL, ionic liquid)가 많은 관심을 받고 있다. IL의 주된 특징으로는 비휘발성, 비가연성, 열 저항성, 높은 이온 전도도와 넓은 포텐셜 창을 들 수 있다[4-7]. 만약 건식 공정의 매질을 염화 알칼리염에서 이온성 액체로 전환할 수 있다면 전해정련 방법에 기반하는 재처리 공정은 실온에서 가능할 것이 예상된다.

최근 일본의 Tokyo Institute of Technology에서는 Fig.6.1과 같은 새로운 재처리 공정을 제안하였다. 이 공정은 크게 세 가지의 공정으로 구성되어 있으며 각각은 1)  $Cl_2$ 와 같은 산화물을 이용한 사용후 핵연료 용해, 2)  $UO_2$  회수 및 3) 전기화학적 환원 방법을 이용한  $UO_2/PuO_2$  혼합 산화물의 회수이다. Tokyo Institute of Technology의 최근 연구에서  $Cl_2$ 를 산화물로 사용하였을 경우  $UO_2$ 보다  $U_3O_8$ 이 훨씬 빠르게 용해되는 것이 밝혀졌다. 그 결과로 60%의  $U_3O_8$ 이 기체  $Cl_2$  버블링 조건의  $120\text{ }^\circ\text{C}$  1-butyl-3-methyl-imidazolium nonafluorobutanesulfonate (BMINfO)에 6 시간 동안에 용해되었다[8].

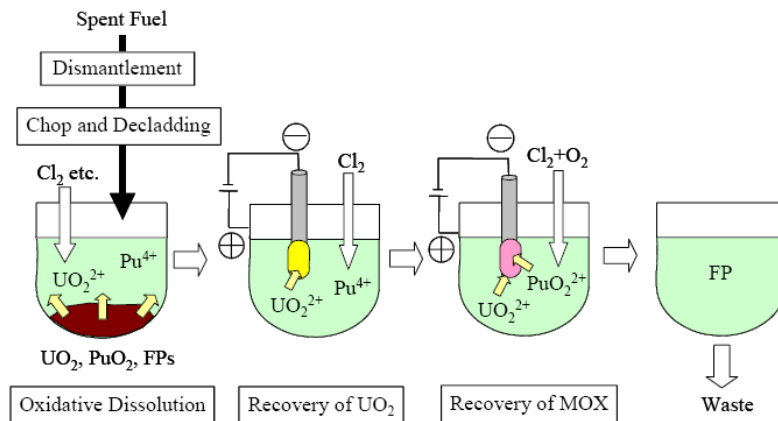


Fig.6.1. Schematic Diagram of the Proposed Reprocessing Process by Using IL.

### 6.2 실험

1-butyl-3-methylimidazolium chloride (BMICl), 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate (BMIBF<sub>4</sub>)와 BMINfO가 용융염으로 사용되었으며 IL 내에 존재하는 수분과 휘발성 불순물을 제거하기 위하여 IL들은  $120\text{ }^\circ\text{C}$  감압 조건에서 3 시간 동안 건조되었

다. 그런 후 uranyl chloride는 IL에 용해되었으며 순수한 IL에서와 유사한 방법으로 잔류 수분이 제거되었다. 순환 주사법(CV, cyclic voltammetry)에 의한 전기화학적 방법이 Ar 분위기의 글로브 박스 내에서 수행되었다. IL의 온도는 가열판에 의해  $80 \pm 1$  °C로 조절되었으며 glassy carbon과 platinum wire가 각각 작업 전극과 상대 전극으로 사용되었다. 기준 전극으로는 Ag/AgCl 전극이 사용되었으며 CV cell과 IL로 채워진 염다리에 의해 연결되었다. CV 측정 실험에서 포텐셜은 초기에 cathodic 방향으로 주사되었다.

### 6.3 결과와 논의

#### 6.3.1. BMICl에서의 순환 주사 실험

CV 방법에 의해 순수한 BMICl의 전기화학적 포텐셜 창은  $-1.7 \sim 0.6$  V로 측정되었다. Fig.6.2에 보인 것과 같이 가역적인 redox 쌍이 BMICl에서의  $UO_2^{2+}$  순환 주사 그래프에 나타났으며 환원과 산화에 의한 피크들은 각각  $-0.796$ 과  $-0.719$  V에서 측정되었다. 일반적으로 가역 시스템의 1-전자 이동의 경우 redox 쌍은 80 °C에서 두 피크의 포텐셜 차이는 67 mV이다. 그러므로 관찰된 순환 주사 그래프의 redox 피크들은  $UO_2^{2+}/UO_2^+$  쌍으로 판단할 수 있다. 따라서 BMICl에서의  $UO_2^{2+}/UO_2^+$ 의 formal redox 포텐셜은 Ag/AgCl에 대해  $-0.758$  V로 추산할 수 있다.

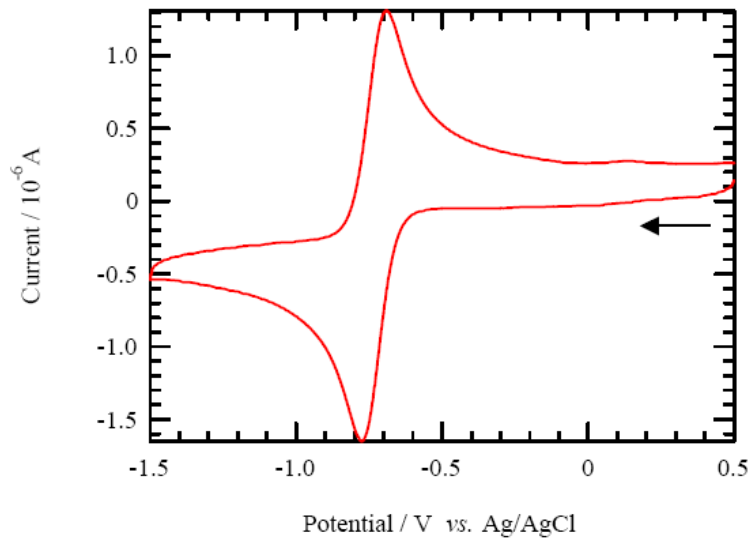


Fig.6.2. Cyclic Voltammogram of Uranyl Chloride in BMICl (80 °C,  $[U]=1.3 \times 10^{-2}$  mol/kg, sweep rate=50 mV/s).

가역 시스템에서 다음과 같은 관계식이 주어지 있다.

$$i_p = 0.4463n^{3/2}F^{3/2}A(RT)^{-1/2}D_{ox}^{1/2}C_{ox}^* \nu^{1/2} \quad (1)$$

여기서,  $i_p$ ,  $n$ ,  $F$ ,  $A$ ,  $R$ ,  $T$ ,  $D_{ox}$ ,  $C_{ox}^*$ ,  $\nu$ 는 전류 피크, 전자수, Faraday 상수, 작업 전극

의 면적, 기체 상수, 절대 온도, 확산 계수, 산화되는 물질의 벌크 농도와 주사 속도이다 [9]. Fig.6.3에서 보인 것과 같이 BMICl에서의  $\text{UO}_2^{2+}$ 의 순환 주사 그래프의  $i_p$ 와  $\nu^{1/2}$ 는 선형 관계를 나타내고 있으며 식(1)에 의해 BMICl에서  $\text{UO}_2^{2+}$ 의 확산 계수는  $4.8 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 로 추산되었다.

BMICl의 전기화학적 포텐셜 창 범위 내에서 Fig.6.2와 같이 다른 redox 피크는 측정되지 않았다. 따라서, 환원 생성물로서  $\text{UO}_2^+$ 는 BMICl에서 안정한 것으로 예상할 수 있다. 이것은  $\text{UO}_2^{2+}$ 의 전기화학적 환원으로  $\text{UO}_2$ 를 회수하는 것이 어렵다는 것을 나타낸다.

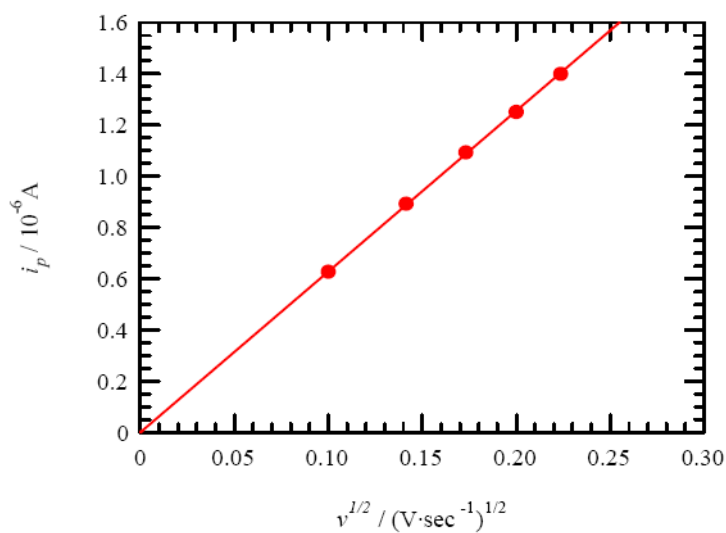


Fig.6.3. A Plot of  $i_p$  vs.  $\nu^{1/2}$  for the Cyclic Voltammogram of  $\text{UO}_2^{2+}$  in BMICl.

### 6.3.2. BMIBF<sub>4</sub>에서의 순환 주사 실험

순수 BMIBF<sub>4</sub>의 순환 주사 측정 결과 전기화학적 포텐셜 창은 -1.7~1.0 V로 나타났다. Uranyl chloride를 첨가하였을 때 BMIBF<sub>4</sub>에 침전물이 발생하는 것이 관찰되었으며  $\text{UO}_2^{2+}$ 의 BMIBF<sub>4</sub>에 대한 용해도는 BMICl과 BMINfO에 비해 매우 낮은 것으로 나타났다.  $\text{UO}_2^{2+}$ 를 함유하고 있는 BMIBF<sub>4</sub>의 CV 측정은 5회 수행되었으며 결과는 Fig.6.4에 도시되었다. Fig.6.4에 나타난 것과 같이 비가역적 환원 피크가 -0.7 V 주변에서 측정되었으며 순환 주사의 반복에 의해 점차 감소하는 것으로 나타났다. 그러나 이와 같은 환원 피크는 작업 전극의 표면을 세척함으로써 다시 나타났다. 이것은 redox 반응에 의해 생성된 불용성 필름이 전극 표면을 감싸고 있다는 것을 의미하는 것으로 Chagnes et al.[10]의 BMIBF<sub>4</sub>를 이용한 실험에서도 유사한 결과가 관찰되었다.

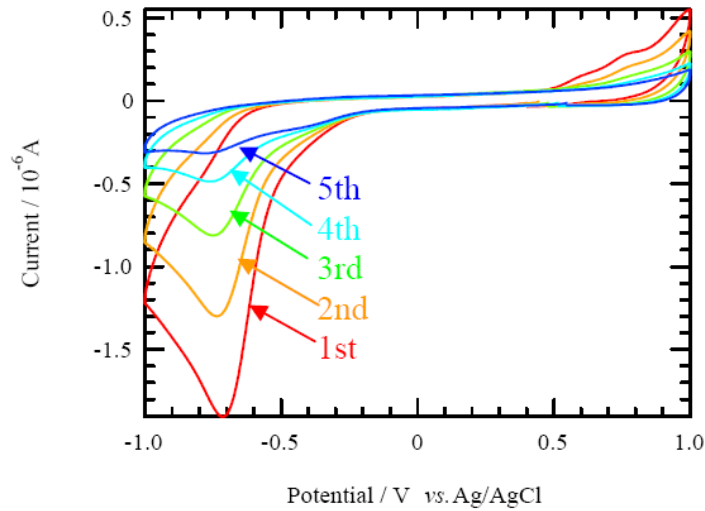


Fig.6.4. Cyclic Voltammograms of Uranyl Chloride in BMIBF4 (80 °C, [U]= $5.1 \times 10^{-3}$  mol/kg, sweep rate=50 mV/s).

### 6.3.3. BMINfO에서의 순환 주사 실험

BMINfO의 전기화학적 포텐셜 창은 세 IL 중 가장 넓은 것으로 측정되었으며 범위는 -1.7~1.7 V로 나타났다. Fig.6.5에는 순수한 BMINfO와  $\text{UO}_2^{2+}$ 를 함유하고 있는 BMINfO의 순환 주사 그래프가 비교 도시되었다. -0.6~-0.2 V와 0.85 V 근방에서 각각 비가역적인 환원 피크들과 날카로운 산화 피크가 나타났으며 이와 같은 날카로운 산화 피크는 전극에 전착되어 있는 환원 생성물의 산화 용해를 의미한다[11]. 그러므로 0.85 V의 좁은 환원 피크는  $\text{UO}_2$ 의 산화 용해에 의해 발생하는 것으로 생각할 수 있다. 결론적으로 환원 피크들은  $\text{UO}_2^{2+}$ 의  $\text{UO}_2$ 로의 다단계 반응에 대응하며 반응은  $\text{UO}_2^{2+} + e \rightarrow \text{UO}_2^+$ ,  $\text{UO}_2^+ + e \rightarrow \text{UO}_2$ 와  $\text{UO}_2^{2+} + 2e \rightarrow \text{UO}_2$ 로 판단된다.

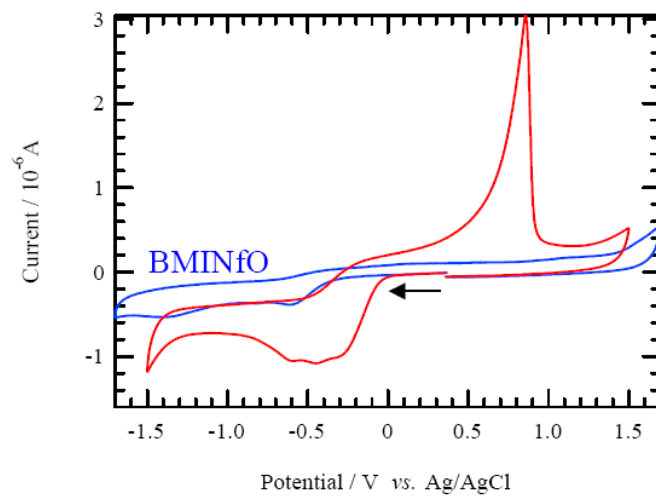


Fig.6.5. Cyclic Voltammograms of Neat BMINfO and Uranyl Chloride in BMINfO (80 °C, [U]= $8.7 \times 10^{-3}$  mol/kg, sweep rate=50 mV/s).

#### 6.3.4. BMINfO에서의 전해

위에서 얻은 결과에 따라 BMINfO에서  $\text{UO}_2^{2+}$ 의 전해화학 환원에 의한  $\text{UO}_2$  회수의 가능성을 BMINfO 계에서  $-1.0\text{ V}$ , 초기  $\text{UO}_2^{2+}$   $0.3\text{ mol/kg}$  조건에서 실험하였다. 카본 음극에 전착물이 생성되었으나 일부는 전해 반응기 바닥으로 떨어지는 것이 관찰되었다. 전해 반응 이후 아세톤과 dichloromethane으로 카본 전극의 IL을 세척하였으며 전극의 전착물은 아세톤 용액의 초음파 세척기에서 Fig.6.6과 같이 회수되었다. X-ray 회절 분석에 의해 Fig.6.7과 같이 회수된 전착물이  $\text{UO}_2$ 라는 것을 확인되었다. 그러나 결정성이 없는 물질들은 X-ray에 의해 분석되지 못했으며 SEM과 EDS 분석 결과 일부 염소가 존재하는 것으로 나타났다.

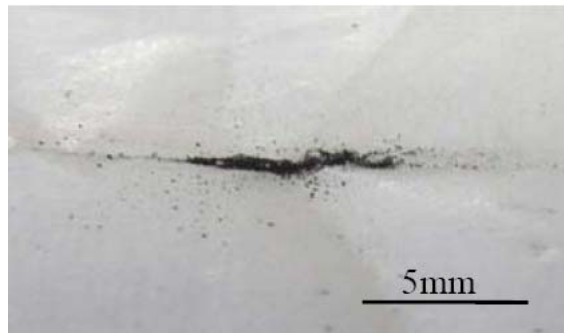


Fig.6.6. A Photograph of the Deposits Recovered by Electrochemical Reduction of  $\text{UO}_2^{2+}$  in BMINfO.

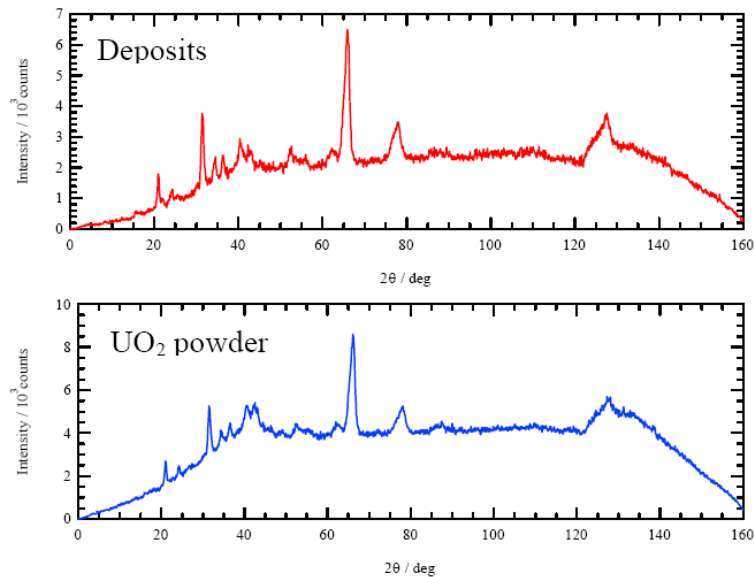


Fig.6.7. The Results of X-ray Diffraction Analyses of the Deposits and  $\text{UO}_2$  Powder.

## 6.4 결론

BMICl, BMIBF<sub>4</sub> 및 BMINfO의 IL 시스템에서 UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>의 전기화학적 물성이 CV 방법에 의해 측정되었으며 다음과 같은 결과를 얻었다.

·BMICl에서 가역적인 redox 쌍이 발견되었으며 이는 UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>/UO<sub>2</sub><sup>+</sup>의 redox 쌍으로 1-전자 이동 반응이다.

·BMICl에서 UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>/UO<sub>2</sub><sup>+</sup>의 formal redox 포텐셜과 UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>의 확산 계수는 각각 Ag/AgCl에 대해 -0.758 V와 4.8×10<sup>-8</sup> cm<sup>2</sup>/s로 측정되었다.

·BMIBF<sub>4</sub>에서 -0.7 V 근처에서 비가역적인 환원 피크가 발견되었으며 반복적인 주사 실험에서 감소하는 것으로 나타났다. 이 현상은 전극 표면에 생성된 불용성 환원 생성물에 의한 것이다.

·BMINfO에서 비가역적인 환원 피크들과 좁은 산화 피크가 발견되었으며 이것은 UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>의 UO<sub>2</sub>로의 다단계 환원 반응과 UO<sub>2</sub>의 산화 용해를 나타내고 있다.

BMINfO에서 UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>의 전기화학적 환원의 결과 전착물이 전극에 생성되었으며 X-ray 회절 분석 결과 UO<sub>2</sub>라는 것이 확인되었다. 결론적으로 IL에서 UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>의 전기화학적 환원에 의해 UO<sub>2</sub>를 회수할 수 있다는 것을 실험적으로 확인하였다.

## 참고문헌

1. T. Nishimura, M. Kamiya, and H. Tanaka, "Design Study and Evaluation of Advanced Reprocessing Systems for FR Fuel Cycle", JNC TN1340 2001-008, p.83 (2001) (in Japanese).
2. K. Saito, T. Fujioka, H. Nakabayashi, et al., "Conceptual Design on an Integrated Metallic Fuel Recycle System", Proceedings of Global 2003, New Orleans, Louisiana, Nov. 16-20, 2003, p.744 (2003).
3. K. Saito, A. Inoue, T. Namba, et al., "Conceptual Design on Oxide Electrowinning Method for FR Fuel Cycle", Proceedings of Global 2003, New Orleans, Louisiana, Nov. 16-20, 2003, p.756 (2003).
4. P. Bonhote, A.-P. Dias, N. Papageorgiu, et al., "Hydrophobic, Highly Conductive Ambient-Temperature Molten Salts", Inorg. Chem., 35, 1168 (1996).
5. P. A. Z. Suarez, V. M. Selbach, J. E. L. Dullius, et al., "Enlarged Electrochemical Window in Dialkylimidazolium Cation Based Room-temperature Air and Water-stable Molten Salts", Electrochim. Acta, 42, 2533 (1997).
6. W. H. Awad, J. W. Gilman, M. Nyden, et al., "Thermal Degradation Studies of Alkyl-Imidazolium Salts and Their Application in Nanocomposites", Thermochim. Acta, 409, 3 (2004).
7. H. Tokuda, K. Hayamizu, K. Ishii, et al., "Physicochemical Properties and Structures of Room Temperature Ionic Liquids. 1. Variation of Anionic Species", J. Phys. Chem. B. 108, 16593 (2004).

8. Y. Ikeda, N. Asanuma, m. Harada, et al., "Application of Ionic Liquids to Pyrochemical Reprocessing Methods - Dissolution of Uranium Oxide Fuels by Using  $\text{Cl}_2$ ", 2005 Fall Meeting of the Atomic Energy Society of Japan, J39, Hachinohe, Japan (2005) (in Japanese).
9. R. S. Nicholson and I. Shain, "Theory of Stationary Electrode Polarography. Single Scan and Cyclic Methods Applied to Reversible, Irreversible and Kinetic Systems", *Anal. Chem.*, 36, 706 (1964).
10. A. Chagnes, M. Diaw, B. Carre, et al., "Imidazolium-organic Solvent Mixtures as Electrolytes for Lithium Batteries", *J. Power Sources*, 145, 82 (2005).
11. O. Shirai, T. Iwai, Y. Suzuki, et al., "Electrochemical Behavior of Actinide Ions in LiCl-KCl Eutectic Melts", *J. Alloy Comp.*, 271-273, 685 (1998).