

'96 춘계학술발표회 논문집
한국원자력학회

고밀집 섬유집합체에 의해 유도된 모세관현상을 이용한
순환식 수은전극 전해계의 개발과 그 특성연구

김 광 옥 변 기 호 이 일 희 유 재 형 박 현 수
한국원자력연구소

요 약

본 연구에서는 고밀집 섬유다발체 내에 수은과 금속이온을 함유한 수용액을 동시에 주입시켜 최소 공간에서 최대한의 수은전극 면적을 갖는 수직형 순환식 수은 모세관 다발체 전극 전해반응 장치가 개발되었다. 이장치의 특성과 안정성을 평가하기 위해 수은과 수용액의 유량 변화에 따른 철(III)과 우라늄(VI)이온의 환원 voltammogram이 측정되었다. 본 연구에서 개발된 수직형 순환식 수은 모세관 다발체 전극 전해계는 정확히 제어되는 수용액 유량조건에서 수용액내의 금속이온의 산화수 상태 및 농도의 연속적인 분석 및 전해반응 기구 해석에 효과적으로 사용될 수 있음을 알 수 있었다.

1. 서 론

연속식 분리공정에서 수용액에 함유된 금속이온의 산화수 변화에 따른 유기추출제에 대한 추출능 변화를 이용하여 수용액 내에 금속이온을 효과적으로 분리, 정제하기 위해서는 금속이온의 신속한 산화수 조절이 요구된다. 또한 수용액 내에 존재하고 있는 금속이온의 농도분석과 이온의 산화상태 분석 그리고 전해반응 기구를 해석하기 위해서도 용액중의 금속이온의 선택적 산화상태 조절이 필요하다. 이를 위해서 대상계에 화합물을 첨가하지 않으면서, 원격으로 신속, 정확하게 산화수를 조절할 수 있는 전극면적이 큰 연속식 전해장치가 필요하다

상기의 목적으로 사용할 연속식 전해장치를 구성하는데 있어서 가장 중요하게 고려되어야 할 사항은 대상 용액계에서 전해반응이 안정하고, 우수한 재현성을 보이며, 적은 공간에서 넓은 전극면적을 쉽게 만들수 있도록 가공성이 좋은 전극재료의 선택에 있다. 일반적으로 전해장치의 작용전극 재료로는 가공성이 좋고 여러가지 형상으로 제

작하기 용이한 고체금속이 주로 사용되고 있으나, 이들 대부분의 금속전극들은 거의 수소에 대한 과전압(overpotential)이 낮아, 전해과정중 관심 대상원소의 산화-환원전위 부근에서 수소가 발생하여 전해전류 해석에 장애를 주며, 또한 전해반응시 수소반응에 의한 전류효율의 감소와 조업상 안전문제가 따르게 된다. 한편 수은은 수소에 대한 가장 높은 과전압 특성을 갖고 있어, 금속이온의 정확한 산화/환원 반응기구 연구에 많이 사용되고 있으나, 이를 전극으로 사용하는 경우 수은의 재료적 특성 즉, 수은의 높은 표면장력 및 수은이 액체라는 특성 때문에 일정한 형태의 전극으로 형상화하기가 어렵다.

따라서 본 연구에서는 밀집 섬유다발체에 수은을 순환시키므로써 수소에 대한 높은 과전압을 갖는 수은의 장점을 그대로 유지하면서, 섬유체내에 형성되는 수은 모세관 집합체의 형성을 통해 대단히 넓은 수은 표면적을 갖도록하여, 넓은 접촉면적을 갖는 전극으로 형상화하기가 어렵다는 수은의 단점을 극복하고, 순환되는 수은에 의해 전해조내에서는 항상 깨끗한 수은전극을 사용할 수 있어 수은 폴라로그래피 처럼 재현성이 좋은 순환식 수은 모세관 전극 전해 장치 개발의 소개에 주안점을 두고, 이 장치의 산화/환원 조업 안정성 평가 및 장치 특성에 관한 연구를 수행하였다.

본 연구장치와 같은 용액이 흐르는 전해장치(flow electrolysis apparatus)에서의 산화/환원 해석과 장치의 안정성 평가는 다음과 같은 간단한 수식에 의해 표현될 수 있다.

$$I = nFf(C_{in} - C_{out}) \quad (1)$$

여기서, I는 참조전극과 수은 모세관 다발체 사이에서 측정된 전류(ampere)이고, n은 산화/환원 반응에 관련된 전자수, F는 파라데이 상수 (96,500 Coulombs), f는 수용액의 유량 (liter/sec), C_{in} 는 계에 주입되는 수용액의 이온농도(mole/liter), C_{out} 는 계를 빠져나오는 수용액의 이온농도(mole/liter) 이다. 이 전해계에 충분히 높은 전위가 공급되어 산화/환원 전류가 한계전류(limiting current)에 도달할 때, 모든 모세관 다발체형 수은전극의 계면에서의 이온농도는 제로가 되고, 이런 상태가 유지되면서 용액이 수은모세관 연속체 계면 위를 일정시간 연속적으로 흐르게 되면, 수은표면과 접촉하는 수용액내에 이온의 농도 구배층 밖의 농도도 결국 제로가 되어, 계를 빠져 나오는 용액의 농도 C_{out} 는 제로가 되고 상기의 수식 (1)은 더욱 간단한 식으로 표현된다.

$$I = nFfC_{in} \quad (2)$$

2. 실험 방법

Fig.1에 보이는 수직형 순환식 수은 모세관 다발전극체 전극전해공정 장치를 이용한 수은 모세관 다발체 전극전해장치의 특성을 고찰하기 위해 장치내에 주입되는 수용액과 수은의 유량을 변화시키면서 각각의 경우에 볼타모그램(voltammogram)을 측정하였고, 이 볼타모그램과 주입되는 기지의 수용액 이온농도 값과 유량 값을 이용하여 식 (2)로부터 산화/환원반응에 참여한 전자수를 나타내는 Coulopotentiogram을 작성하여 본 연구장치의 안정성을 평가하였다. 본 연구에서는 길이 4cm, 내경 0.8cm인 다공성 유리관에 폴리에스터 섬유(40s/2) 1280가닥을 밀집시킨 섬유다발관에 수은을 주입시켜 수은 모세관 다발체 전극을 만들었으며, 참조전극으로는 Ag/AgCl (Silver/Silver Chloride Electrode : SSE)을 사용하였다. 본 연구계의 특성을 평가하기 위하여 잘 알려진 산화/환원계, 즉 0.1N 하이드라이진 ($N_2H_4^+$)을 함유한 1N 질산용액 내에서 일어나는 2전자 환원반응인 U(VI)/U(IV) 계와 1전자 환원 반응인 Fe(III)/Fe(II) 계를 선택하여 수은모세관 다발체 전극에서 전해반응을 시켰다.

3. 결과 및 고찰

Fig.2 의 (a)는 본 연구 장치의 안전성과 운전특성을 조사하기 위하여 수은유량을 4.6 ml/min로 일정하게 고정하고, 수용액의 유량을 변화시키면서 1전자 환원 반응인 Fe(III)/Fe(II)계에 대한 Voltammogram을 측정한 결과로서 일반적으로 알려진 것처럼 수용액의 유속이 증가할수록 한계전류가 증가하는 것을 볼 수 있고, 한계전류를 보이는 전위도 음전위 방향으로 이동하는 것을 볼 수 있다. Fe(III) 이온 환원에 의한 한계전류 이후 높은 음전위에서 나타나는 전류는 수소이온의 환원에 의한 것으로 수용액 유량이 0.7 ml/min 일 때 약 -1.1 V 부근부터 나타나 수은전극의 특징인 수소환원에 대한 높은 과전압(Overpotential)을 보여주고 있다.

Fig.2의 (b)에는 수은의 유속을 3.8 ml/min으로 일정하게 고정하고, 수용액의 유속을 변화시키면서 2전자 환원 반응인 U(VI)/U(IV)계에 대한 Voltammogram 측정 결과가 나타나 있다. 수용액의 유량이 약 1.0 ml/min 이하까지는 U(IV)의 환원 한계전류가 잘 발달되어 있음을 볼 수 있고 유속의 증가에 따라 한계전류는 증가하며, 수소의 환원전류는 약 -1.0 V전후에서 발생됨을 관찰할 수 있다. 수용액 유속이 1.0 ml/min 이상에서는 U(VI)의 환원 한계전류가 일정한 값을 보이지 않고 주사되는 전위에 대하여 완만하

계 증가되는 것을 볼 수 있다. 이것은 유속이 증가됨에 따라 수은계면 까지 수용액내에 U(VI)이온의 물질전달 속도가 계면에서의 전자이동 속도 즉, 계면에서의 환원반응보다 점차 빨라져 전 수은계면에서의 U(VI)의 농도가 제로가 되지않은데 기인하는 것이다.

Fig.3에는 본 연구장치의 안정성을 보기 위하여 Voltammogram의 결과와 식(2)를 사용하여 Fe(III)/Fe(II) 환원계와 U(VI)U(IV) 환원계에서 공급되는 환원전위에 대한 반응에 참여한 전자수를 나타낸 Coulopotentiogram이 나타나 있다. 수용액의 주입유량과 초기농도를 사용하여 계산된 U(VI)과 Fe(III)의 환원반응에 관련된 전자수, n 값은 각각 거의 정확히 2와 1값을 보인다. Fig.4에는 Fig.2의 결과와 식(2)를 사용하여 수용액의 유속변화에 따른 한계전류 상태에서 그때의 환원반응에 참여한 전자수와 한계전류 값이 나타나 있다.

Fig.4 (a)와 (b)에는 잘 발달된 U(VI)/U(IV)와 Fe(III)/Fe(II) 환원 한계전류를 보이는 수용액 유량범위에서는 환원 반응의 반응 참여전자수는 거의 정확히 각각 2와 1을 보이고 한계전류의 값은 수식(2)에 나타난 것처럼 수용액 유속에 정확히 선형적으로 비례함을 볼 수 있다. 이 결과로부터 유속만 정확히 제어되는 경우 본 연구 전해장치는 재현성과 안정성이 우수함을 알 수 있었고, 한계전류를 보이는 경우, 본 연구장치는 식(2)에 의해 잘 표현될 수 있어 농도분석 또는 전해 반응기구 연구에 사용될 수 있음을 재확인할 수 있었다.

Fig.5에는 본 연구 장치에서 전해반응 전하율에 대한 수용액의 유속변화에 따른 영향을 고찰하고, 한계전류를 보이는 전위에서 본 연구장치를 통과한 이온의 농도가 제로임을 확인하기 위해 Chronoamperometry 방법에 의한 U(VI) 환원 전해 실험결과가 나타나 있다. 1.0 ml/min이상의 수용액 유속조건에서는 U(VI) 환원 전환율이 급격히 떨어지는 것을 볼 수 있다. 이것은 앞에서 설명한 것처럼 수용액의 유속이 증가함에 따라 수은계면으로 이온의 물질전달 속도가 빨라져, 물질전달이 계면에서 전해반응보다 우세하게 되므로서, 전 수은표면 위의 농도 구배에서 모든 U(VI)의 농도가 제로로 되지 못하고 반응기를 빠져나오기 때문으로 생각된다.

본 연구 개발 장치인 순환식 수은 모세관 다발체 전극 전해장치는 대면적효과에 의한 신속한 산화수조절 및 금속이온의 산화/환원 반응기구의 규명과 온라인 금속이온의 농도분석 및 이온상태 분석에 유용하게 사용될 수 있음을 확인할 수 있었다.

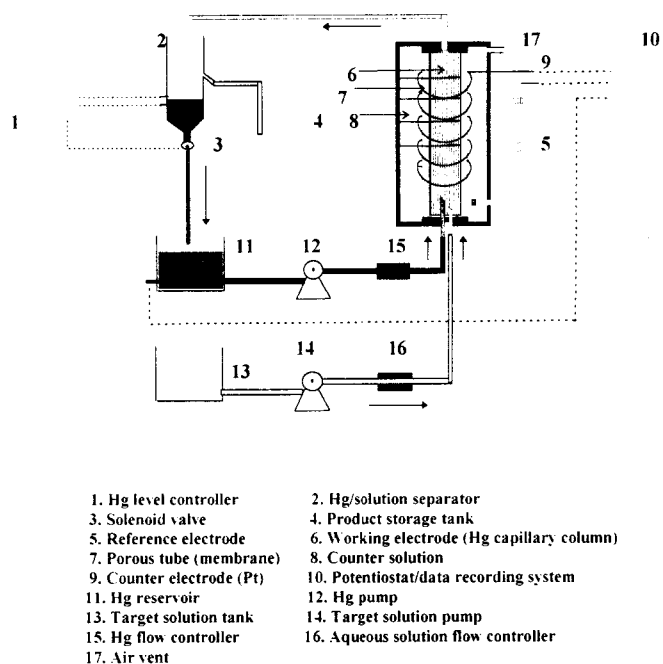


Fig. 1 Electrolysis system with vertically circulating mercury capillary bundle electrode

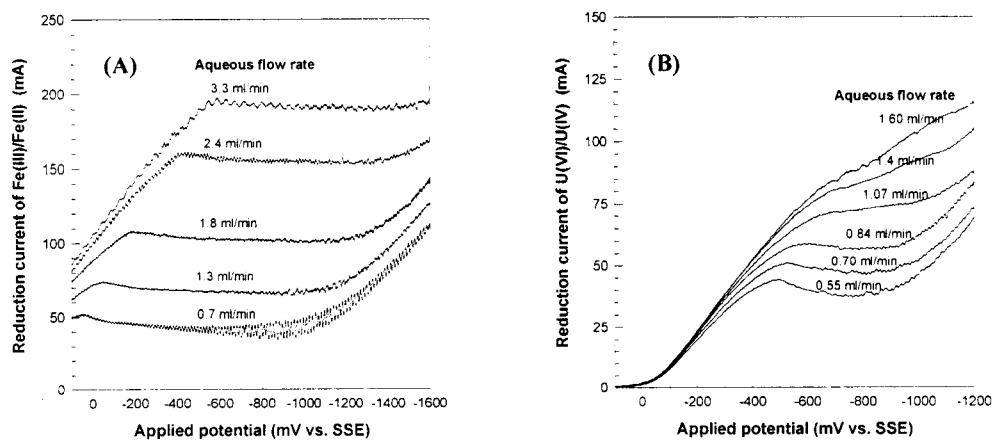


Fig.2 Voltammograms for the reductions of Fe(III) (a) and U(VI) (b) with a change of aqueous flow rate of each system.

(a) at Hg flow rate of 4.5 ml/min (b) at Hg flow rate of 3.8 ml/min

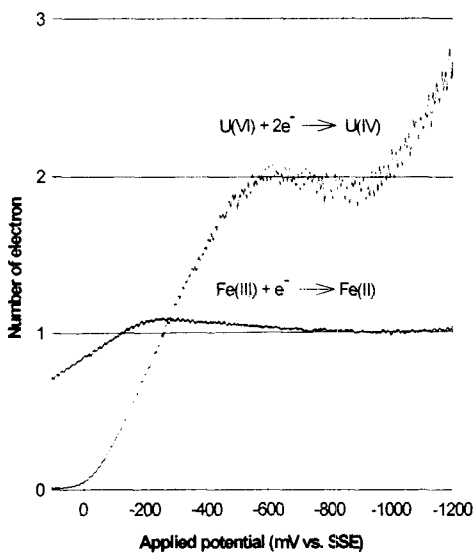


Fig.3 Coulpointentiograms for the reduction of uranyl and ferric ions.

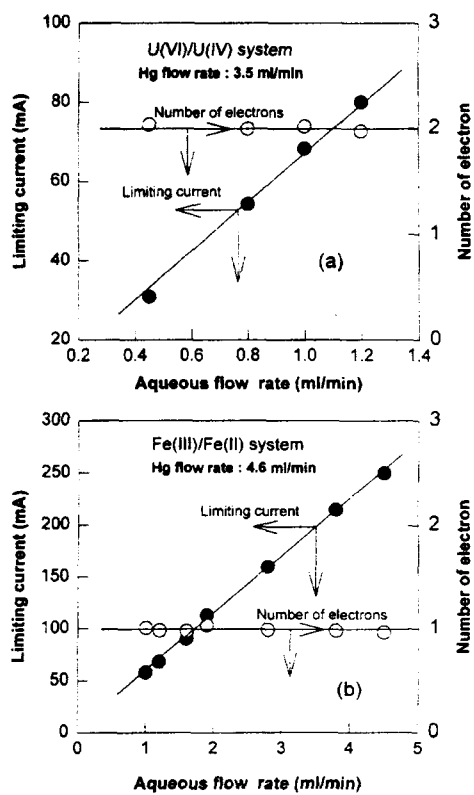


Fig.4 Limiting current and number of electron calculated at limiting current with a change of aqueous flow rate.

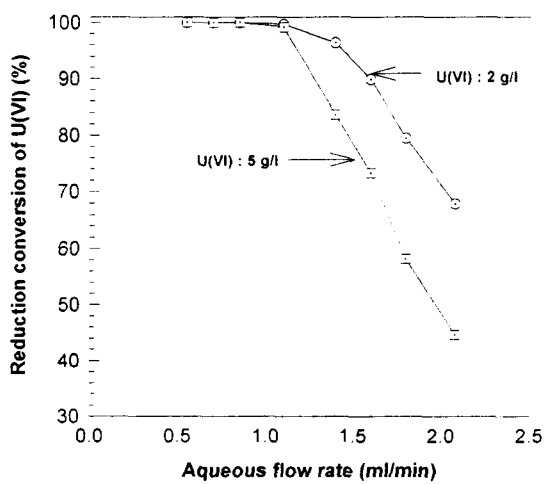


Fig.5 Reduction conversion of U(VI) to U(IV) with a change of aqueous flow rate.