

고밀집 Glassy Carbon 섬유 다발체 전극 전해계를 이용한 금속 이온의 *in-situ* 전해 역추출 특성 연구

김 광 옥[†] · 김 영 환 · 이 일 희 · 유 재 형

한국원자력연구소

(1997년 8월 4일 접수, 1998년 4월 29일 채택)

A Study on *in-situ* Electrolytic Stripping of a Metal Ion by Using a Highly Packed Glassy Carbon Fiber Column Electrode System

Kwang-Wook Kim[†], Young-Hwan Kim, Eil-Hee Lee, and Jae-Hyung Yoo

Korea Atomic Energy Research Institute, Daejeon 305-600, Korea

(Received August 4, 1997; accepted April 29, 1998)

요 약: 본 연구에서는 고밀집 glassy carbon (GC) 섬유 다발체 전극 전해계를 사용하여 우라늄 (VI)을 함유한 유기상과 질산 수용상의 혼합상에서 전해 역추출시 우라늄 (VI) 환원 전해특성 연구가 수행되었고, 이에 관한 전해 역추출 모델을 제시하였다. 우라늄 (VI) 전해환원 반응은 혼합상 내의 수용상에서 보다 혼합상 내의 유기상에서 빨리 일어났다. 유기상의 유속이 증가하는 경우 역추출 과정에서 유기상 내 우라늄 이온의 확산 저항 증가에 의해 수용상으로의 역추출은 증가하다 일정하게 되었으며, 수용상 유속 변화는 총 우라늄 (VI) 환원전류에는 영향을 주지 않았다. 전해반응이 없는 경우 보다 전해 반응이 동반되는 경우 우라늄 역추출이 보다 효과적으로 이루어 짐을 알 수 있었다.

Abstract: A study on the electrochemical reduction of uranium (VI) to uranium (IV) was carried out in the mixed phases of an organic phase with uranium (VI) and aqueous phase of nitric acid by use of a highly packed glassy carbon (GC) fiber column electrode system, and a model for *in-situ* electrolytic stripping of uranium (VI) was suggested. The electrochemical reduction of uranium (VI) occurred faster in organic phase than in aqueous phase of the mixed phases. The uranium stripping yield increased and then became constant with the increase of organic flow rate of the electrolytic system due to the increase of diffusion resistance of uranium ions in the organic phase into the aqueous phase. Aqueous flow rate, on the other hand, didn't affect the total uranium (VI) reduction current in the system. The system combined with electrochemical reduction was confirmed to be much more effective than the simple system without it in stripping uranium.

Key words: Reduction, Oxidation, Extraction, Stripping

1. 서 론

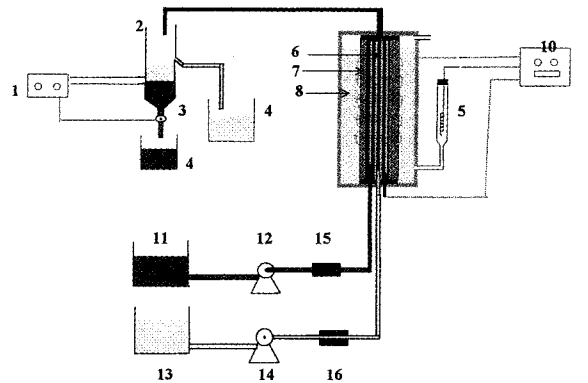
최근 환경 문제에 대한 관심 고조로 일반 산업 및 원자력 산업 등에서 생성되는 폐액 중에 함유된 유해 중금속의 제거나 부식성 음이온의 제거, 그리고 유기 금속의 정제 및 고순도 분리/회수, 방사성 폐기물의 처리 등에 관심이 증대되어, 이에 대한 고순도 분리 정제 기술이 절실히 요구되고 있다[1,2]. 이를 위한 방법으로는 지금까지 주로 이온 교환법이나 용해도 차를 이용하는 침전법 또는 유기 추출제를 사용하는 용매 추출법 등이 주로 이용되어 왔는데, 이는 안정화된 상태의 금속 이온과 추출제 또는 이온 수지 사이의 화학적 전위차만을 이용하는 것으로서, 금속 이온의 분리도에 한계가 있고, 분리 속도나 분리 효율에도 제한성이 따른다. 따라서 최근에는 이를 극복하기 위하여 전해적인 방법이 동반되어 분리도를 증진시키는 방법이 연구되고 있다[3].

연속식 분리 공정에서 금속 이온의 산화가 상태를 변화시키므로서 유기 추출제에 대한 추출능의 변화를 유도하기 위해서는 계에 이물질의 첨가없이 전해 반응에 의한 금속 이온의 산화가 상태를

연속적으로 변화시키는 과정이 필요하다. 일반적으로 금속 이온의 전해 산화/환원 특성 연구는 단일 수용상에서 이루어지고 있고, 복잡한 수용상-유기상의 혼합상에서 금속이온의 전해 반응 특성에 관한 연구는 매우 적으며, 있다 하더라도 유기상에서의 이온전도도가 수용상에서의 이온 전도도 보다 매우 작고, 유기상이 수용상에 분산상으로 존재하여 유기상에서의 전해 반응은 무시된 상태로 해석되고 있다[4]. 그러므로 수용상과 유기상이 혼합되어 사용되는 기존의 용매추출법의 분리도 향상 차원에서 전해반응이 동반되어 사용되기 위해서는 유기상-수용상의 혼합상태에서 금속이온의 전해 특성 연구가 기본적으로 선행되어야 한다.

전해 용매추출(또는 전해 역추출)이 동일 공간 내에서 효과적으로 일어나기 위해서는 작은 공간에서 액-액 접촉 면적을 크게 발생시키면서, 빠른 전해 반응이 일어나게 할 수 있는 큰 전극 면적을 갖는 전해 시스템이 필요하다. 따라서 본 연구에서는 이러한 조건을 만족시킬 수 있는 고밀집 GC 섬유 (glassy carbon fiber) 다발체 전극 전해계를[6] 사용하여 U (VI)을 함유한 유기상과 질산 수용상의 혼합상에서 U (VI)의 환원 전해 특성 연구를 수행하였으며, 환원 전해반응이 없는 경우 즉, U (VI)의 단순 역추출 과정에서보다 전해 반응이 동반되는 경우의 역추출 효율을 증진시킬 수 있는 최적 조건을 찾기 위한 연구가 수행되었다. 본 연구에서 사용된 고밀집

[†] 주 저자 (e-mail: nkwwkim@nanum.kaeri.re.kr)



1. Hg Level Controller
2. Hg/Solution Separator
3. Solenoid Valve
4. Product Storage Tank
5. Reference Electrode
6. Working Electrode(GC Fiber Column)
7. Porous Tube (Membrane)
8. Counter Solution
9. Counter Electrode (Pt)
10. Potentiostat/Data Recording System
11. Aqueous Reservoir
12. Aqueous Pump
13. Organic Reservoir
14. Organic Pump
15. Aqueous Flow Controller
16. Organic Flow Controller
17. Air Vent

Figure 1. Schematic diagram of electrolysis system with glassy carbon fiber column electrode.

GC fiber 자체는 전극의 목적으로 사용될 뿐만 아니라, 본 연구팀에 의해 기 개발 소개된 고밀집 섬유체를 이용한 정적 액-액 접촉장치에서[7-9]와 같이 각 상이 밀집된 섬유체 가닥사이로 모세관 현상에 의해 극히 얇은 박막으로 퍼지며 흐르게 하여 대단히 큰 액-액 접촉 면적을 발생시키는 지지체 역할을 한다. 따라서 이 전해 장치에서는 액-액 분산이 없이 전극에 접하는 두 상이 모두 GC fiber 가닥 주위를 층류 (laminar flow)상태의 얇은 박막 형태로 흐르며 전해 반응과 상간의 물질이동이 이루어져 기존의 액-액 분산이 일어나는 경우보다 훨씬 쉽게 혼합상에서 전해 반응 특성을 연구할 수 있다.

2. 실험 장치 및 방법

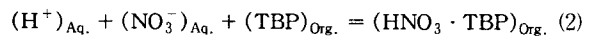
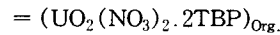
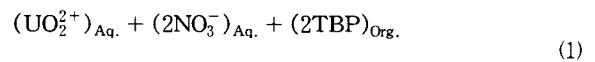
Figure 1에는 본 연구에서 사용된 고밀집 GC 섬유 다발체 전극 전해계를 이용한 *in-situ* 전해 역추출 장치가 나타나 있다. 작동전극으로 사용되는 GC fiber 다발체는 분리막으로 사용되는 길이 9.3 cm, 내경 8.8 mm 다공성 튜브 내에 허용될 수 있는 충분한 GC fiber 가닥 수로 채워 만들었으며, 여기에 직경 3 mm GC 봉 (rod)을 삽입하여 전류 공급 터미널과 연결되도록 하였다. 다공성 튜브의 외부는 대용전극으로 사용되는 백금선으로 충분히 둘러 쌓여져 있고, 기준전극으로 사용되는 Ag/AgCl (silver/silver chloride electrode: SSE) 전극이 가깝게 위치하게 하였다. 하단부에는 수용상과 유기상이 공급되기 위한관이 설치되어 있다. GC 섬유 다발체 내로 주입되는 두 액상의 유속은 전해반응 및 산화/환원 한계전류 등에 큰 영향을 미치므로 정량 미량 급액 펌프와 유량계에 의해 정밀하게 제어되었으며, 전해 반응기를 거쳐 나오는 두 혼합 액상은 솔레노이드 밸브와 수위 조절기에 의해 조절되는 액/액 분리에 의해 유기상과 수용상으로 분리되었다. 전해 반응기를 나오는 혼합상의 정확한 액-액 상비 (phase ratio)는 정밀한 메스실린더를 사용하여 측정되었다.

본 수용/유기 혼합상에서 금속이온의 전해 특성을 보기 위해 선택된 액-액 전해 반응계는 0.1 N 하이드라이진 ($N_2H_5^+$)를 함유한

Table 1. Experimental Parameters and Their Ranges

Parameters	Phase ratio (Org./Aq.)	Aqueous flow rate (ml/min)	Organic flow rate (ml/min)	Nitric acid (N)
Ranges	0.1 ~ 2.5	0.25 ~ 2.5	0.1 ~ 1.5	0.5 ~ 2.0

질산계와 우라닐 (UO_2^{2+}) 이온과 질산이 함유된 30 Vol % TBP (tri-butyl phosphate)/dodecane (이후 30% TBP로 기술)계이었다. 이 유기상은 질산 중 우라닐 이온을 갖는 수용액을 30% TBP와 상비 1:1로 하여 충분한 교반을 하는 회분식 접촉에 의하여 얻었다. 질산중의 우라늄 추출반응은 이미 잘 알려진 반응으로 다음과 같이 표현되며, 유기상에는 우라닐 이온 뿐만 아니라 질산도 함께 추출됨을 알 수 있다. 질산 1 M에서 U(VI)를 추출하는 경우 TBP에는 약 0.11 N 정도의 질산도 함께 추출된다[10,11].



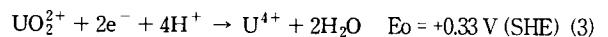
단일 수용상, 단일 유기상 및 수용/유기 혼합상에서 우라닐 이온의 전해 특성을 보기 위해 각 상에서의 유속 변화에 따른 우라닐 이온의 환원 voltammogram 변화를 측정하였으며, 일정한 우라늄 환원 전위에서 유량의 변화에 따른 전해 역추출 영향을 보기 위해 GC 섬유 전극체를 거친 출구 수용상 중에 U(IV)의 농도와 U(VI)와 U(IV)를 더한 총 우라늄 농도를 각각 측정하였다. Table 1에는 본 연구에서 사용된 실험 변수와 범위가 나타나 있다.

U(IV)의 분석은 전해 반응기에[6] 일정한 농도의 U(VI) 용액을 통과시켜 순수한 U(IV) 용액을 만들고, 이 용액을 사용하여 spectrophotometer (Model No. UV-140A, Shimadzu Co.) 분석을 위한 표준 검정곡선을 작성하였다. 약간 검은 색을 띠는 초록색의 U(IV)는 647 nm에서 U(VI)의 간섭이 없이 최대 흡광도 피크를 보인다. 그러나 414 nm에서 최대 흡광도를 보이는 U(VI)의 경우는 U(IV)의 흡광도 스펙트럼과 중첩되어 정확히 측정할 수 없어, ICP (induced coupled plasma spectroscopy : Model Jobinyvon JY 38 plus)를 이용하여 수용상의 총 우라늄을 농도를 측정하여 U(VI)를 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

Figure 2에는 GC column 전극에서 단일 수용상, 단일 유기상, 수용/유기 혼합상에서의 U(VI) 환원 voltammogram이 나타나 있다. Curve 1은 수용상에서의 U(VI) 환원 voltammogram으로 약 -450 mV 부근에서부터 뚜렷한 한계전류를 보이고 있고, 한계전류 이후 약 -650 mV 이후 급격히 증가하는 전류는 수소의 환원에 의한 것으로 background 용액의 voltammogram인 Curve 2와 동일한 형태를 보이고 있다.

지금까지 알려진 수용상에서 U(VI)의 환원반응은 다음과 같이 수소 이온이 참여하는 비가역 반응[11-13]으로 알려져 있으며,



본 연구 장치와 같이 용액이 흐르는 전해장치 (flow electrolysis apparatus)에서[6,13-15] 측정되는 환원전류와 유속 및 농도의 관계는 다음과 같이 표현된다.

$$I = nFf(C_{in} - C_{out}) \quad (4)$$

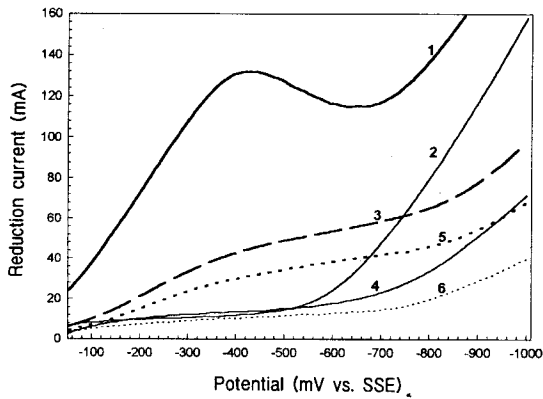


Figure 2. Voltammograms of U(VI) reduction in several phases at GC fiber column electrode.

- Aqueous system ;
 Curve 1 ; 5 g/l U(VI) in 1.0 N HNO₃ + 0.1 N N₂H₅⁺
 Curve 2 ; 1.0 N HNO₃ + 0.1 N N₂H₅⁺
- Mixed system ;
 Curve 3 ; Aqueous phase : 1.0 N HNO₃ + 0.1 N N₂H₅⁺
 Organic phase : 8.46 g/l U(VI) + 0.11 N HNO₃ in 30% TBP
 Curve 4 ; Aqueous phase : 1.0 N HNO₃ + 0.1 N N₂H₅⁺
 Organic phase : 0.11 N HNO₃ in 30% TBP
- Organic system ;
 Curve 5 ; 8.46 g/l U(VI) + 0.11 N HNO₃ in 30% TBP
 Curve 6 ; 0.11 N HNO₃ in 30% TBP
- Flow rate ; All aqueous phase : 1.4 mL/min
 All organic phase : 0.45 mL/min
 Scan rate ; 3 mV/sec

여기서, I는 참조전극과 수은 모세관 다발체 사이에서 측정된 전류 (ampere)이고, n은 산화/환원 반응에 관련된 전자수, F는 패라데이 상수 (96500 Coulombs), f는 유량 (liter/sec), C_{in}는 계에 주입되는 이온 농도 (mole/liter), C_{out}는 계를 빠져 나오는 이온 농도 (mole/liter)이다.

한계전류 상태에서 계에 흐르는 용액이 충분한 체류시간을 갖으면 용액 내의 이온이 전부 환원되어 식 (4)에서 출구의 농도 항, C_{out}은 제로가 된다[6,15]. 출구 농도를 제로하는 식 (4)와 curve 1에서 사용된 수용상 유속을 갖고, curve 1의 한계전류로부터 계산된 U(VI)의 환원 반응에 참여한 전자수는 약 2.03으로, 이는 식 (3)의 이론적 U(VI) 환원 반응 전자수 2와 매우 근접된 값이다. 이것은 고밀집 GC 섬유 다발체의 성질에 의해 대단히 큰 전극 면적을 가진 본 전해 장치가 연속적으로, 그리고 완벽하게 용액 내 함유되어 있는 금속 이온의 산화 상태를 전환시킬 수 있음을 보여주는 것이다.

U(VI)를 함유한 유기상과 역추출 용액인 질산-하이드라진 수용상이 동시에 주입되는 혼합상의 voltammogram인 curve 3에서는 curve 1과는 다르게 U(VI) 환원전류와 수소 환원전류가 낮고, 한계전류가 뚜렷이 발달되어 있지 않음을 볼 수 있다. Curve 4는 U(VI)이 없는 유기상과 질산-하이드라진 수용상이 주입되는 혼합상의 voltammogram으로 curve 3의 background 전류가 된다. Curve 5는 U(VI)을 함유한 단일 유기상만 주입되는 경우의 voltammogram으로 curve 3과 유사한 형태를 보이고 있다. Curve 6은 U(VI)이 없는 질산만으로 포화된 유기상의 voltammogram으로 약 -750 mV 이후부터 TBP에 존재하는 수소 이온의 환원에 의한 전류가 나타난다.

일반적으로 수용상에서의 전해 반응 시 전극이 유기물로 오염되거나 그 계에 이온 전도도가 낮은 유기물이 주입될 경우, 순수한 수용상계에서는 무시할 수 있는 IR drop이 무시되지 못할 만큼 크게 증가하여 관찰되는 전류가 줄어들고 전해 반응의 발생 전위도 이동

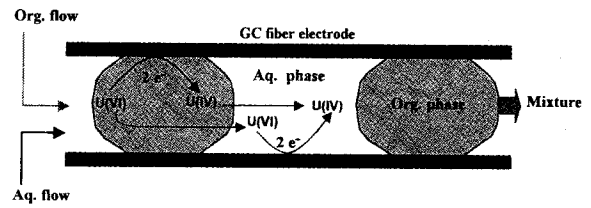


Figure 3. Conceptual mechanism of electro-reduction of U(VI) and mass transfer in aqueous and organic mixed phases at GC fiber column electrode system.

된다. 이런 현상이 Figure 2에서도 관찰되어 혼합상이나 유기상의 각 background voltammogram인 curve 5와 curve 6에서 수소 발생 전위는 단일 수용상인 curve 2에서 관찰되는 것 보다 음의 방향으로 이동되고 전류 자체도 낮아짐을 볼 수 있다. U(VI)과 약간의 수소 이온을 함유한 유기상만이 계에 주입되어 관찰된 U(VI) 환원 voltammogram인 curve 5는 전극 계면과 바로 접한 유기상의 U(VI) 이온이 전극 계면에서 U(IV)으로 환원된다는 것을 의미한다. 본 연구 계와 동일한 화학 계에서 전해 연구를 한 기존 문헌[5]에서도 우라늄을 함유한 TBP 유기상이 전극면과 접할시, 그 계면에서 전해 반응이 일어난다는 것을 밝힌 바 있다. TBP 유기상에는 수소 이온이 U(VI)과 같이 공존하므로 전극표면과 접한 유기상에서의 우라늄은 환원반응도 식 (3)과 같은 형태로 진행될 것으로 추측될 수 있다. 수용상과 유기상의 두 액체가 압착된 고밀집 GC 섬유 다발체 내에 동시에 주입이 될 때 두 상은 서로 비혼합성이기 때문에 GC 섬유체 내에서 두 상이 분리된 형태를 유지하며 흐를 것으로 생각된다. 실제로 본 전해 장치의 출구에 설치된 투명한 내경 약 0.5mm의 Teflon 튜브 내에서 전해계를 나오는 두 혼합상은 서로 두 상이 번갈아 가며 라인 내를 채우며 흐르는 것을 관찰할 수 있었다. U(VI)을 함유한 유기상이 역추출 수용액과 접할시 전해 반응이 없더라도 식 (1)의 평형관계식에 따라 일정한 양의 U(VI)이 수용상으로 역추출하게 된다. 따라서 이러한 두 상의 비혼합성의 성질과 Figure 2의 실험 결과를 기초하여 본 전해 장치 내의 전해 반응과 물질전달 과정을 Figure 3과 같이 생각할 수 있겠다.

즉, 유기상과 수용상은 전극 위를 번갈아 접촉하며 흐르고, 전극과 접하는 유기상의 U(VI)은 그 계면에서 U(IV)으로 환원되고, 이 U(IV)은 수용상으로 이동되어 역추출된다. 또한 유기상에서 직접 수용상으로 이동되어 온 U(VI)은 수용상에서 전극과 접하여 U(IV)로 환원된다. 이 때 전극면과 접하는 두 상의 접촉 면적 비는 주입되는 두 상의 상비 즉, 두 상의 유속 비에 비례될 것으로 생각된다. TBP에 대한 U(IV)의 분배계수는 U(VI)에 비하여 훨씬 작은 것으로 알려져 있다[10,11]. 본 연구에서 실험적으로 측정된 30 Vol % TBP에 대한 질산 1N 중의 8.5 g/L U(VI)의 분배계수는 상비 1에서 약 6.3 정도이고, 같은 조건에서 약 4.5 g/L U(IV)의 분배계수는 1 이하였다. 그러므로 충분한 물질 전달면적을 갖는 본 전해 역추출 계에서는 일정한 시간이 지나면 유기상에 존재하던 대부분의 U(VI)은 U(IV) 상태로 수용상에 존재하게 될 것이다. 그러므로 U(VI) 환원 전해 반응을 갖는 역추출 계는 전해 반응이 없는 일반적인 역추출 계보다 역추출의 수율을 훨씬 높일 수 있다. 혼합상에서 얻어진 curve 3의 전체 환원 전류는 유기상과 접한 전극계면과 수용상과 접한 전극계면에서 일어난 U(VI) 환원에 기인하는 것으로 생각된다. 또한 -550 mV의 환원 전위가 공급되는 curve 3의 혼합상에서 U(VI) 환원전류는 약 51.7 mA이고 같은 전위에서 curve 5의 단일 유기상에서 일어나는 U(VI) 환원전류는 36.8 mA이므로, 혼합상에서 발생하는 총 U(VI)의 환원 전류 중 유기상에서 발생하는 전류는 약 70%이고, 나머지 30%는 수용상에서 일어남을

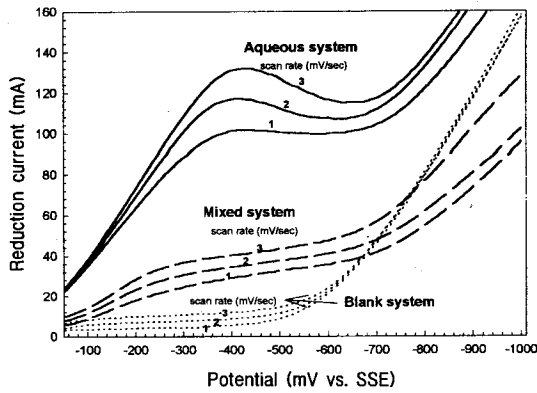


Figure 4. Voltammograms of U(VI) reduction in several phases at GC fiber column electrode with scan rate.
 Aqueous system ; 5 g/l U(VI) in 1.0 N HNO₃ + 0.1 N N₂H₅⁺
 Mixed system ; Aqueous phase : 1.0 N HNO₃ + 0.1 N N₂H₅⁺
 Organic phase : 8.46 g/l U(VI) + 0.11 N HNO₃ in 30% TBP
 Blank system ; 1.0 N HNO₃ + 0.1 N N₂H₅⁺
 Flow rate ; All aqueous phase : 1.4 mL/min
 All organic phase : 0.4 mL/min

알 수 있다. 그러므로 혼합상이 흐르는 전해장치 내에서 측정되는 전체 환원 전류와 유속 및 농도의 관계는 식 (4)의 변형된 형태로 다음과 같이 표현될 수 있겠다.

$$I_{Total} = nFf_{Org.}(C_{Org. in} - C_{Org. out}) + nFf_{Aq.}(C_{Aq. in} - C_{Aq. out}) \quad (5)$$

Figure 4에는 voltammogram의 측정 시 주사속도 (Scan rate)의 변화에 따른 voltammogram의 변화가 나타나 있다. 단일 수용상 중 U(VI) 환원의 경우 주사속도의 증가에 따라 한계전류의 피크가 증가하고 피크 전위의 위치가 작지만 음 전위 방향으로 다소 이동하는 것을 볼 수 있다. 이것은 비가역 전해 반응의 특징으로[16], U(VI)의 환원 반응인 식 (3)이 비가역 전해 반응임을 확인시켜 주는 것이다. 주사속도가 1 mV/sec의 경우는 한계전류의 over-shooting이 없이 완전한 한계전류의 모습을 볼 수 있다. 수용/유기 혼합상에서는 한계전류 피크가 잘 발달하지 않아 뚜렷하지는 않으나 역시 환원 전류의 증가가 둔화되기 시작하는 전위의 위치가 음의 방향으로 이동하는 것을 볼 수 있다.

Figure 5에는 일정한 수용상 유속에서 유기상의 유속 변화에 따른 voltammogram의 변화가 나타나 있다. 유기상의 유속이 증가함에 따라 식 (5)에서 보이는 것처럼 유기상의 전해 속도가 빨라져 측정 전류가 증가함을 볼 수 있다. 일반적으로 전해 반응이 없는 역추출 시, 일정한 수용상 유속에서 유기상의 유속이 증가 즉 상비의 증가는 수용상의 U(VI) 농도 증가를 야기시킨다. 따라서 상비의 증가에 따라 전극면과 접하는 수용상의 U(VI) 농도는 증가하여 수용상에 의한 환원전류는 증가될 것으로 생각된다. 그러나 상비 증가에 따라 전극과 접하는 수용상의 접촉 면적은 감소하게 되어 관찰되는 총 환원전류는 상비에 따라 선형적으로 비례하지 않은 형태로 증가함을 볼 수 있다. 유기상의 유속이 매우 낮은 경우 즉, 전극 접촉이 대부분 수용상으로 접촉되는 경우 전극계는 단일 수용상 계 처럼 되어 크기는 작지만 한계전류가 뚜렷이 발달하는 것을 볼 수 있다.

Figure 6과 Figure 7에는 일정한 유기상 유속에서 질산 농도가 1.0 N과 0.75 N인 수용상 유속의 변화에 따른 voltammogram의 변화가 나타나 있다. Figure 5의 경우와는 다르게 수용상 유속의 큰 변화에도 U(VI)의 환원 전류의 변화가 미미하다. 일정한 유기상 유

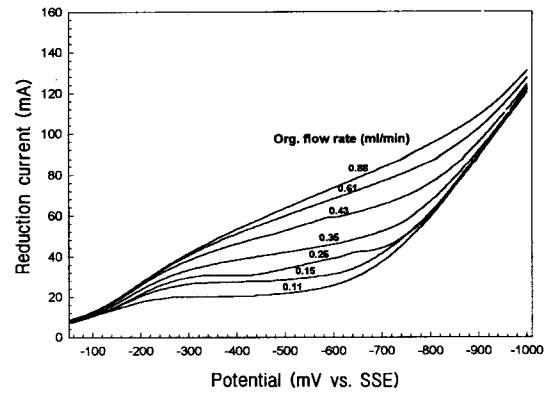


Figure 5. Voltammograms of U(VI) reduction in mixed phases at GC fiber column electrode with organic flow rate.
 Scan rate ; 3 mV/sec
 Mixed system ; Aqueous phase : 1.0 N HNO₃ + 0.1 N N₂H₅⁺
 Organic phase : 8.46 g/l U(VI) + 0.11 N HNO₃ in 30% TBP
 Aqueous flow rate ; 1.4 mL/min

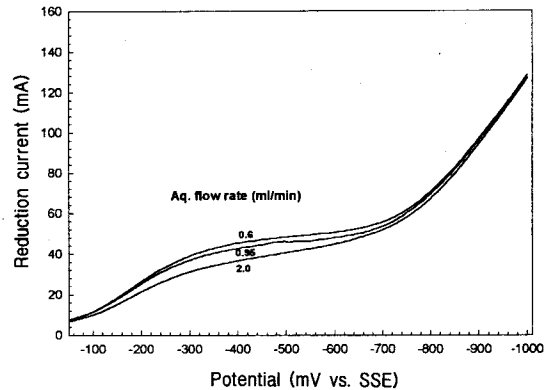


Figure 6. Voltammograms of U(VI) reduction in mixed phases at GC fiber column electrode with aqueous flow rate.
 Scan rate ; 3 mV/sec
 Mixed system ; Aqueous phase : 1.0 N HNO₃ + 0.1 N N₂H₅⁺
 Organic phase : 8.46 g/l U(VI) + 0.11 N HNO₃ in 30% TBP
 Organic flow rate ; 0.45 mL/min

속에서 수용상의 유속의 증가, 즉 상비의 감소는 전극면과 접하는 수용상의 면적을 증가시키나 동시에 수용상에서의 U(VI) 농도를 감소시키는 역할을 하여 외형적으로 관찰되는 환원 전류의 변화는 거의 없는 것처럼 나타나는 것으로 생각된다.

Figure 8에는 수용상 중의 질산 농도 변화에 따른 voltammogram의 변화가 나타나 있다. 수용상의 질산 농도가 증가하면 질산에 대한 분배계수가 증가하여 유기상에 존재하는 수소 이온 농도가 증가한다. 식 (3)에서 보듯이 U(VI) 환원반응은 수소 이온 농도에 크게 영향을 받으므로 수용상과 유기상에서의 U(VI) 환원 전류는 증가한다. 그러나 기 문헌에 발표된 것처럼[16] 수소 이온 농도 변화에 따른 U(VI) 환원 전류의 증가는 급격하지는 않다. 이는 수용상/유기상 혼합계에서는 앞서 설명한 것처럼 수용상보다 이온전도도가 낮고 IR drop도 크므로 단일 수용상에서 보다 전류 변화가 낮아지기 때문으로 생각된다.

Figure 9에는 고밀집 GC 섬유 다발체 전극 전해계에 수소 환원이 최소로 되는 일정한 U(VI) 환원 전위인 -550 mV가 공급되는

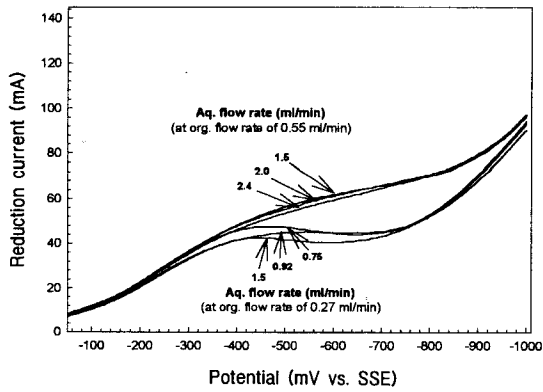


Figure 7. Voltammograms of U(VI) reduction in mixed phases at GC fiber column electrode with aqueous flow rate. Scan rate : 3 mV/sec
Mixed system ; Aqueous phase : 0.75 N HNO₃ + 0.1 N N₂H₅⁺
Organic phase : 8.46 g/l U(VI) + 0.11 N HNO₃ in 30% TBP

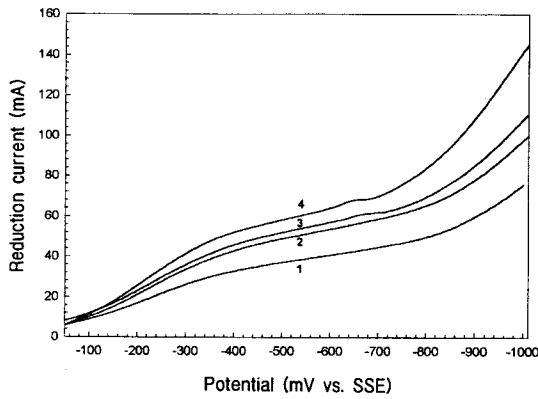


Figure 8. Voltammograms of U(VI) reduction in mixed phases at GC fiber column electrode with nitric acid concentration of aqueous phase. Scan rate : 3 mV/sec
Mixed system ; Aqueous phase : x1 N HNO₃ + 0.1 N N₂H₅⁺
Organic phase : 8.46 g/l U(VI) + x2 N HNO₃ in 30% TBP
Curves 1, 2, 3, 4 ; (x1, x2) : (0.5, 0.43), (1.0, 0.11), (1.5, 0.187), (2.0, 0.278)
Flow rate ; Aqueous phase : 1.4 mL/min
Organic phase : 0.4 mL/min

상태에서, 유기상의 유속 변화시 출구에서 측정된 수용상 중 U(IV)의 농도 및 U(VI)와 U(IV) 합인 우라늄 전체 농도와 이때 측정되는 환원전류의 변화가 나타나 있다. 일정한 유속의 용액이 흐르는 전해장치에 정전위 공급이 이루어지는 경우 측정되는 전류는 일정하게 나타난다. 유기상의 유속 변화시 Figure 5의 결과와 같이 측정된 환원전류는 증가하였다. 그러나 유기상의 유속의 변화에 따른 출구 수용상 중의 U(IV)의 농도는 일정 증가하다 감소하는 것을 볼 수 있다. 유기상에서 생성된 U(IV)가 수용상으로 이동할 시 유기상의 유속이 증가하면 유기상의 상비가 증가하여 유기상과 전극계면에서 생성된 U(IV)이 수용상으로 확산되는 거리가 증가하여 수용상에서의 이동에 더 많은 확산 저항이 걸리기 때문인 것으로 생각된다. 수용상의 총 우라늄의 농도는 증가하다가 거의 일정해지는 것을 볼 수 있다. 이는 Figure 10에 보이는 SEPHIS 코드[17]에 의해 계산된 전해반응이 없는 역추출시 유기상 유속 변화에 대한

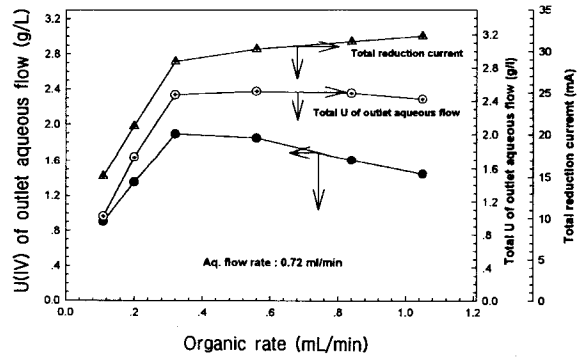


Figure 9. U(IV) and total U concentration in outlet aqueous flow and total reduction current in the mixed phases at GC fiber column electrode with organic flow rate. Applied potential ; -550 mV vs.SSE
Mixed system ; Aqueous phase : 1.0 N HNO₃ + 0.1 N N₂H₅⁺
Organic phase : 8.46 g/l U(VI) + 0.11 N HNO₃ in 30% TBP

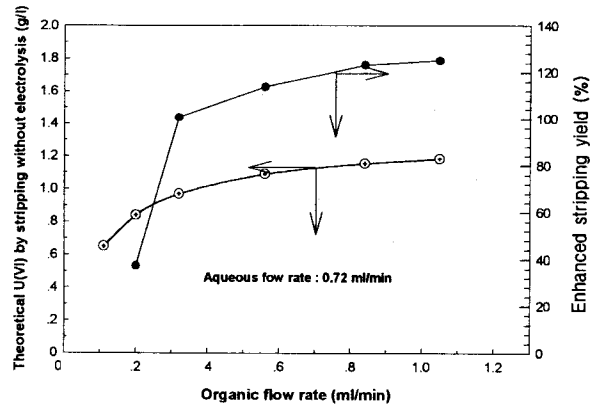


Figure 10. Theoretical equilibrium U(VI) concentration by stripping without electrolysis and enhanced stripping yield by electrolysis in GC fiber column with organic flow rate. Mixed system ; Aqueous phase : 1.0 N HNO₃ + 0.1 N N₂H₅⁺
Organic phase : 8.46 g/l U(VI) + 0.11 N HNO₃ in 30% TBP

평형상태에서의 수용상의 U(VI) 농도 변화 결과를 참조하여 해석 될 수 있다. 전해 반응이 없는 경우 유기상의 유속이 증가하면 상비가 증가하기 때문에 유기상으로부터 분배되는 수용상의 U(VI) 농도는 완만하게 증가하게 된다. 이러한 현상이 Figure 9의 전해 역추출시 유기상에 존재하는 미 환원된 U(VI)과 생성된 U(IV)의 분배에도 적용되어 유기상 유속 증가에 의한 수용상에서의 총 우라늄 농도는 증가해야 하나, 유기상의 유속 증가에 따른 유기상 내 U(VI)과 U(IV)이 수용상에서의 이동거리가 길어져 두 상이 전해장치 내에서 충분한 접촉시간을 갖지 못하는 경우 상비 증가에 의한 농도 증가 효과를 상쇄시켜 출구에서 관찰되는 총 우라늄의 농도는 점차 일정해 지는 것으로 해석할 수 있다.

Figure 10에는 전해 역추출시 Figure 9의 결과로부터 계산된 증가된 역추출율 (Enhanced stripping yield : $(C_{Aq, Total, U \text{ with electrolysis}} / C_{Aq, U(VI) \text{ without electrolysis}}) / C_{Aq, U(VI) \text{ without electrolysis}} \times 100$)이 나타나 있다. 전해 반응이 동반되는 경우 유기상과 수용상에서 존재하는 U(VI)

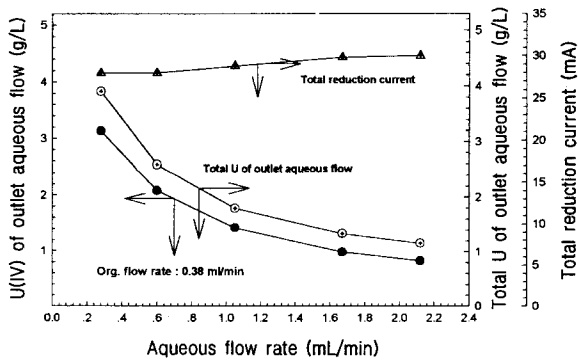


Figure 11. U(IV) and total U concentration in outlet aqueous flow and total reduction current in the mixed phases at GC fiber column electrode with aqueous flow rate.
 Applied potential ; -550 mV vs. SSE
 Mixed system ; Aqueous phase : 1.0 N HNO₃ + 0.1 N N₂H₅⁺
 Organic phase : 8.46 g/l U(VI) + 0.11 N HNO₃ in 30% TBP

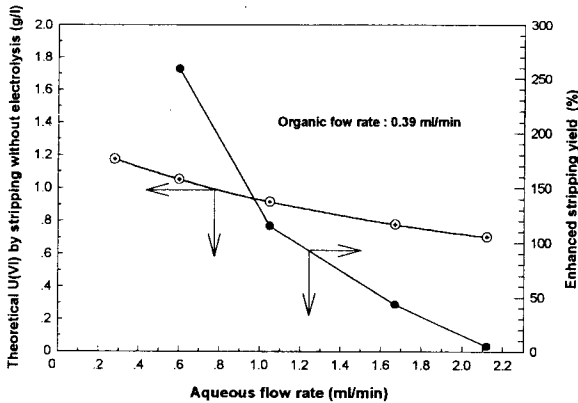


Figure 12. Theoretical equilibrium U(VI) concentration by stripping without electrolysis and enhanced stripping yield by electrolysis in GC fiber column with aqueous flow rate.
 Applied potential ; -550 mV vs. SSE
 Mixed system ; Aqueous phase : 1.0 N HNO₃ + 0.1 N N₂H₅⁺
 Organic phase : 8.46 g/l U(VI) + 0.11 N HNO₃ in 30% TBP

이 분배계수가 낮은 U(IV)으로 환원됨으로써 우라늄 관점에서 수용상과 유기상의 사이의 농도차 (driving force)가 전해반응이 없는 경우보다 잘 유지되므로 보다 많이 역추출 됨을 알 수 있다.

Figure 11에는 고밀집 GC 섬유 다발체 전극 전해계에서 일정한 U(VI) 환원전위를 공급하는 상태에서 수용상의 유속 변화 시 출구에서 측정된 수용상 중의 U(IV)의 농도 및 U(VI)와 U(IV) 합인 우라늄 전체 농도 변화와 이때 측정된 환원전류가 나타나 있다. 측정된 환원 전류는 Figure 6과 Figure 7에서와 같이 변화가 거의 없다. 출구 수용상의 U(IV)와 총 우라늄의 농도는 수용상의 유속이 증가하여 상비가 감소되는 경우 감소하는 것을 볼 수 있다. 이는 앞서 설명한 것처럼 상비가 감소하는 경우 유기상으로부터 이동되어 온 U(VI)와 U(IV)에 대한 수용상에서 관찰되는 농도가 감소하기 때문이다.

Figure 12에는 SEPHIS코드에 의해 계산된 전해반응이 없는 역추출시 수용상 유속 변화에 대한 평형상태에서 수용상에서 U(VI) 농도 변화가 나타나 있다. 수용상의 유속이 증가하면 상비가 감소하기 때문에 유기상으로부터 분배되는 수용상의 U(VI) 농도는 천

천히 감소함을 볼 수 있다. 전해반응에 의한 역추출의 증가율은 수용상 유속이 작을수록 크게 증가함을 볼 수 있다.

Figure 10과 Figure 12의 결과로부터 전해 반응이 동반된 역추출의 경우는 전해 반응이 없는 경우보다 효과적인 역추출이 가능함을 볼 수 있고 전체적으로 상비가 높을수록 전해 반응이 없는 역추출에 비하여 역추출율이 증가됨을 볼 수 있다.

4. 결 론

- 1) GC 섬유 다발체 전극 전해계 내에서 U(VI) 이온이 전해 역추출이 될 경우 U(VI) 환원반응은 수용상에서 보다 유기상에서 크게 일어난다.
- 2) GC 섬유 다발체 전극 전해계 내에서 유기상 유속이 증가하는 경우 유기상 내에서 우라늄 이온의 확산 저항 증가에 따라 수용상에서의 역추출은 증가하다 일정하게 된다.
- 3) GC 섬유 다발체 전극 전해계 내에서 수용상의 유속 변화는 총 금속 이온의 환원전류에는 영향을 주지 않는다.
- 4) 전해 반응이 없는 경우 보다 전해 반응이 동반되는 경우, 역추출이 보다 효과적으로 이루어 질 수 있다.

참 고 문 헌

1. Z. Yoshida, and E. Tachikawa, *Nuclear Engineering (Japanese)*, **38**, 48(1992).
2. A. M. Couper, D. Pletcher, F. C. Walsh, *Chem. Rev.*, **90**, 837(1990).
3. J. T. Stock, and M. V. Orna, "Electrochemistry, Past and Present," ACS Symp. Ser. No. 390, American Chemical Society, (1989).
4. G. Petrich, U. Galla, H. Goldacker, and H. Schmieder, *Chem. Eng. Sci.*, **41**, 981(1986).
5. H. Feess, H. Wendt, *Chemie. Ingenieur, Technik*, **53**, 808(1981).
6. S. Kihara, Z. Yoshida, and H. Aoyagi, *Bunseki kagaku*, **40**, 309(1991).
7. K. W. Kim, K. H. Byeon, E. H. Lee, J. H. Yoo, and H. S. Park, *J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry*, **7**, 743(1996).
8. K. W. Kim, E. H. Lee, and J. H. Yoo, "The fourth Japan-Korea Symposium on Separation Technology", 323(1996).
9. K. W. Kim, K. H. Byeon, E. H. Lee, J. H. Yoo, and H. S. Park, *J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry*, **8**, 416(1997).
10. W. W. Schulz, J. D. Navratil, and A. E. Talbot, "Science and Technology of Tributyl Phosphate," Vol. I, Vol. III, CRC Press Inc., Florida (1984).
11. M. Bénédict, T. H. Pigford, and H. W. Levi, "Nuclear Chemical Engineering", Second Ed., McGraw-Hill Book Co. (1981).
12. J. H. He, and Q. X. Zang, ACS Symp. Ser. No. 117, *Actinide Separation*, 317(1986).
13. F. Faumgartner, H. Schmieder, *Radiochim Acta*, **25**, 191(1978).
14. K. W. Kim, E. H. Lee, Y. J. Shin, J. H. Yoo, and H. S. Park, *J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry*, **7**, 228(1996).
15. K. W. Kim, E. H. Lee, Y. J. Shin, J. H. Yoo, and H. S. Park, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 2717(1996).
16. K. W. Kim, J. D. Kim, H. Aoyagi, and Z. Yoshida, *J. Nucl. Sci. Tech.*, **31**, 329(1994).
17. S. B. Watson, R. H. Rainey, "Modification of the SEPHIS computer code for calculating the PUREX solvent extraction system", ORNL-TM 5123(1975).