

격막형 액막에 의한 우라늄 회수에 관한 연구

김광욱 · 유재형 · 박현수

한국에너지 연구소

(1985년 8월 19일 접수, 1985년 11월 8일 채택)

A Study on the Recovery of Uranium by the Supported Liquid Membrane

Kwang-Wook Kim, Jae-Hyung Yoo, and Hyun-Soo Park

Korea Advanced Energy Research Institute

(Received 19 August 1985; accepted 8 November 1985)

요 약

담체로 D₂EHPA를 함유한 격막형 액막을 이용하여 수용상 중의 우라늄 회수시의 물질전달 기구와 이에 영향을 주는 변수에 대해 조사하여 보았다.

D₂EHPA의 농도와 수용상 중의 pH가 커질수록 전체물질전달 저항 중에 추출계면 측의 수용상 경계층의 확산저항이 차지하는 비율이 증가하며 추출반응 저항과 액막의 확산저항이 차지하는 비율은 작아진다. 이때 역추출시의 저항은 거의 무시할 만큼 작음을 알 수 있었다. D₂EHPA의 농도가 0.05 M, pH가 2.5 이상에서는 수용상의 교반속도가 일정할 때 전체물질전달 이동속도가 거의 일정함을 알 수 있었다. 또한 계의 온도가 높아지면 막으로부터 유기용매의 손실이 심해짐을 알 수 있었다.

Abstract—Mass transport mechanism and the effect of variables for uranium recovery from aqueous solution by a supported liquid membrane containing D₂EHPA as a carrier were investigated. As concentration of D₂EHPA as well as pH increased, the portion of mass transport resistance of diffusion through aqueous boundary layer on the extraction interface of membrane in total resistance increased while the portion of chemical reaction resistance of extraction and diffusion through membrane relatively decreased. The portion of stripping resistance, however, was found to be negligible in above both cases.

Above 0.05M of D₂EHPA and 2.5 of pH in aqueous phase, the uranium transport rate was nearly constant at the given stirring speed. As temperature of system increased, loss of solvent from membrane became serious.

1. 서 론

액막법에 의한 금속물질 분리는 기존의 용매추출법의 장점을 유지하면서 추출과 역추출 과정이 단일공정에서 [1] 일어나므로 공정자체가 매우 간단해

진다. 또한 기존의 용매추출법은 분리의 한계점인 화학반응의 평형상태 이상으로 분리하지 못하나, 이 액막법에 의한 분리에서는 이러한 장벽을 뛰어넘어 저농도에서 고농도 지역으로 물질이동이 가능하다. 이러한 up-hill transfer [2]를 보이는 액막법

은 아주 낮은 농도의 물질을 함유한 수용액의 처리에 효과적이며, 처리될 수용액에 대한 추출제 및 희석제의 양이 용매추출법과 비교할때 훨씬 적다. 이러한 액막법은 에멀전형 액막으로 많이 연구되어 왔으나 분리공정중 액막의 파괴로 인한 계의 불안정성이 [3] 크고, 또한 분리후 에멀전의 파괴공정이 추가되는 단점이 있다. 따라서 물질전달 면적은 작지만 계의 안정성이 크고 유화제 조 공정 및 에멀전 파괴 공정이 필요없는 격막형 액막 (Supported liquid membrane)의 개발이 액막법의 상업화 응용에 있어 더욱 중요하다 [4].

본 논문에서는 추출제를 함유한 다공성 고분자 막을 이용하여 수용상으로 부터의 우라늄 분리기를 규명함과 동시에 물질전달시 각 단계별 상대적 저항의 크기를 조사하여 우라늄 회수과정의 최적조건을 구하였다.

2. 이 론

격막형 액막은 다공성 고분자막에 담체를 함유하는 유기상을 침투시킨 막으로, 막의 한쪽 계면에서는 추출반응이 일어나고 다른쪽 계면에서 역추출반응이 일어나 물질을 이동시킨다. 이러한 과정에서 고려될 수 있는 물질전달 저항은 다음과 같고 이를 Fig. 1에서 볼 수 있다.

- ① 액막의 한쪽 계면의 수용상 경계층에서 확산 저항 (R_1)
- ② 추출과정에서 화학반응 저항 (R_2)
- ③ 액막중에서 확산저항 (R_3)
- ④ 역추출과정에서 화학반응 저항 (R_4)
- ⑤ 액막 반대 계면의 수용상 경계층에서 확산저항 (R_5)

지금까지는 이러한 저항의 일부만을 고려하여 왔으나 [5, 6, 7] 본 논문에서는 위의 모든 저항을 고려하여 물질전달식을 묘사하여 보았다.

물질전달식의 전개에 앞서 다음과 같은 가정을 세웠다.

1. 수용상 전체의 우라늄 양에 비해 액막의 우라늄양이 매우 작으므로 물질이동은 정상상태 이동이다.
2. 수소이온 농도나 $D_2\text{EHPA}$ 농도에 비해 우라

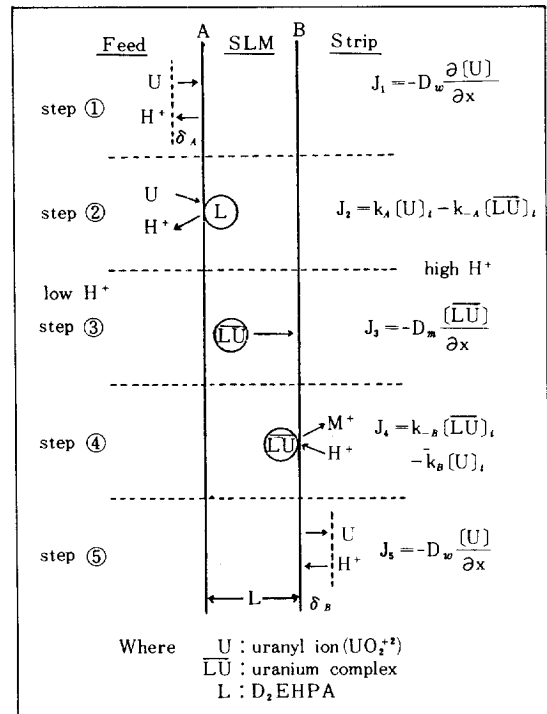


Fig. 1. Mechanism of uranium transport across membrane.

늄양이 대단히 적으므로 이들의 농도는 거의 일정하다.

3. 확산계수는 농도의 함수가 아니고 Wilke - Chang식을 이용하여 표현한다.

우라늄과 담체인 $D_2\text{EHPA}$ 와의 반응은 다음과 같다 [8].

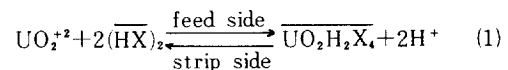


Fig. 1의 A 계면의 수용상 경계층에서 정상상태의 mass flux는 Fick의 확산 제 1 법칙에 따라

$$J = \frac{D_w}{\delta_A} (U_A - U_A^i) \quad (2)$$

이 되고 A 계면에서 추출반응이 우라늄 이온에 대해 pseudo first order [9] 이면 계면에서 mass flux는 다음과 같이 된다.

$$J = k_A U_A^i - k_{-A} (\overline{\text{LU}})_A \quad (3)$$

여기서 $(\overline{\text{LU}})_A$ 은 액막에서의 우라늄 착물의 농도이다. 따라서 액막을 통한 mass flux는 다음과 같이

된다.

$$J = \frac{\bar{D}_m}{\epsilon L} (\bar{L}U_A - \bar{L}U_B) \quad (4)$$

여기서 ϵ 는 액막의 tortuosity이다. 역추출반응이 일어나는 B계면에서 mass flux는

$$J = k_B (\bar{L}U)_B - k_{-B} U_B^i \quad (5)$$

이고 B계면 수용상 경계층에서의 mass flux는 다음과 같다.

$$J = \frac{D_w}{\delta_B} (U_B^i - U_B) \quad (6)$$

A, B계면에서 분배계수는 각각 식 (3)과 (5)로부터 다음과 같다.

$$m_A = \frac{k_A}{k_{-A}} \quad m_B = \frac{k_{-B}}{k_B} \quad (7)$$

양이온 담체인 D_2EHPA 가 금속이온과 반응할때 k_A 와 k_{-A} 는 다음과 같이 표현된다고 가정할 수 있으며 [9, 11],

$$k_A = k_{A1} \frac{(\bar{L})_A}{(H^+)_A}, \quad k_{-A} = k_{-A1} \frac{(H^+)_A}{(\bar{L})_A} \quad (8)$$

k_B , k_{-B} 에 대해서 같은 방법으로 표현할 수 있다.

식 (1)-(8)을 정리하면 정상상태의 mass flux는 다음과 같이 표현이 된다.

$$J = \frac{U_A - \frac{m_B}{m_A} U_B}{\frac{\delta_A}{D_w} + \frac{(H^+)_A}{k_{A1}(\bar{L})_A} + \frac{\epsilon L}{\bar{D}_m m_A} + \left(\frac{1}{k_{B1}} \frac{(\bar{L})_B}{(H^+)_B} + \frac{\delta_B m_B}{D_w} \right) \frac{1}{m_A}} \quad (9)$$

식(9)의 분자는 물질이동의 driving force가 되고 분모는 액막에 걸리는 저항 R_0 가 되며 분모의 첫째항은 Fig. 1에서 R_1 저항, 둘째항은 R_2 저항, 셋째항은 R_3 저항, 넷째항은 $R_4 + R_5$ 저항이 된다.

물질이동 초기에는 $U_B \approx 0$ 이므로 우라늄 이동은 다음과 같이 표시할 수 있다.

$$J = -\frac{V_A}{S} \frac{dU_A}{dt} = \frac{U_A}{R_0} \quad (10)$$

따라서 적분하면 다음과 같다.

$$\ln \frac{U_{A,0}}{U_{A,t}} = \frac{S \cdot t}{V_A R_0} \quad (11)$$

이론적인 전체 물질전달 저항 R_0 는 식 (9)에 δ_A , δ_B , k_{A1} , k_{B1} , m_A , m_B 의 실험치를 대입하여 계산하고 실험적인 R_0 는 식 (11)에서 $\ln(U_{A,0}/U_{A,t})$ vs. t 의 기울기로부터 구한다.

3. 실험

다공성 고분자막 (Fluoropore 100, porosity 85%, pore size $1\mu m$, Thickness $100\mu m$, Sumitomo electric co. Japan)을 D_2EHPA (GR grade Tokyo Kasei Chemical Co.)를 함유한 kerosene 속에 장시간 넣어두면 모세관 현상에 의해 액막의 세공에 유기상이 침투된다. 물질전달 표면적이 $22.31cm^2$ 인 이 액막을 Fig. 2와 같이 product 용액인 0.5~1M의 황산용액을 담고 있는 water jacket 이 달린 column 끝에 고정시켜, 황산으로 pH (이온강도 1:0.0015~0.15)를 맞춘 feed수용액인 100ppm 정도의 우라늄 (UO_2^{2+})을 갖는 수용액과 접촉시킨다. 이때 feed수용액은 magnetic stirrer로 일정하게 교반하고 product 수용액은 직경 2.5cm인 marin type impeller을 이용하여 600rpm 교반속도로 교반하면서 액막의 양쪽 수용상을 시간에 따라 채취한다. 우라늄 농도분석은 발색제로 arsenazo III를 사용하는 비색분석을 사용하였다.

수용상 경계층 두께 δ 와 ϵ 를 결정하기 위해 다음 실험을 하였다. D_2EHPA 를 함유한 액막을 사용하여 우라늄 분리때와 같은 교반조건하에서 D_2EHPA 를 함유하지 않는 액막을 사용하여 feed수용상층의 계면에서 화학반응이 일어나지 않고 액막

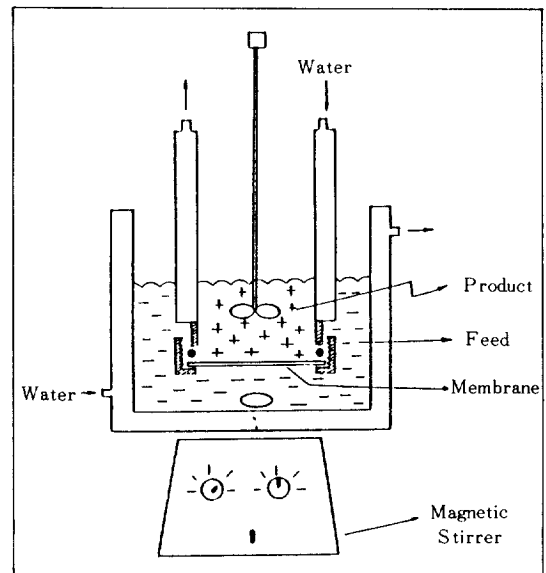


Fig. 2. Experimental apparatus.

으로 단순확산해 가는 물질을 사용하여 물질이동 속도를 조사하였다. 이때 product 수용상은 이동된 물질이 product 수용상층 계면에서 빠른 비가역반응에 의해 역확산이 되지 않게 조정한다[12, 13]. 이런 경우 액막에 걸리는 전체저항 R_o 는 양계면에서 화학반응저항을 뺀 액막에서의 단순확산저항과, feed 수용상 계면층의 수용액 경계층 확산저항으로 이루어진다. 따라서 R_o 는 식 (9)의 분모와 유사하게 아래와 같이 표현될 수 있다.

$$R_o = \frac{m\epsilon L}{D} + \frac{\delta}{D_w} \quad (12)$$

이동물질을 phenol과 aniline 으로 선택했을때, 식 (11)을 사용하여 계산된 전체저항 R_o 는 각각 403, 1575 (cm/sec) 정도였고, 이 값으로부터 (12)식을 연립하여 ϵ 와 δ 를 계산하여 본 결과 ϵ 는 약 3.01, δ 는 약 0.0015cm이었다. 이는 문헌에 발표된 값[10]과 유사한 값이었다.

또한 k_{A1} 을 구하기 위해 액막분리 실험과 같은 조건의 유기상과 수용상을 접촉시키는 Lewis cell을 사용하였다. 이때 계면에서 난류가 일어나지 않을 정도로 유기상과 수용상을 교반하여 경계층 사이의 수용상 확산저항이 없이 계면반응만이 우라늄 이동에 참여하게 된다고 가정하여 식 (8)과 (13)을 이

Table 1. Relative resistivities calculated in supported liquid membrane in variation of carrier concentration.

R	R_1	R_2	R_3	R_4+R_5	R_o
D ₂ EHPA	(%)	(%)	(%)	(%)	(sec/cm)
0.2 M	94.19	4.86	0.48	0.47	232.5
0.1 M	89.23	9.23	0.91	0.52	245.2
0.05M	79.41	16.41	3.05	1.12	275.7
0.01M	30.65	31.67	31.34	6.33	714.4
0.005M	15.61	32.27	39.91	7.24	1402.7
0.001M	2.60	26.91	60.51	9.98	8410.3

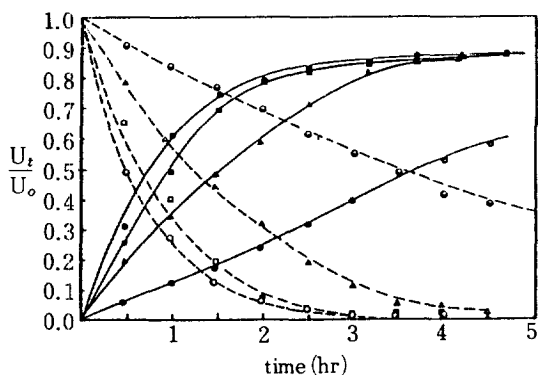
용하여 k_{A1} 을 구하였다.

$$\ln[(U_o - U_{eq}) / (U_t - U_{eq})] = k_A (1 + 1/m_A) St \quad (13)$$

식 (8)에서 (\bar{L}) 와 (H^+) 의 농도는 계의 우라늄 농도에 비해 대단히 크므로 우라늄이동에 대해 거의 변하지 않는다는 가정하에 이들의 초기 농도 값으로 고려하였다. k_{B1} 을 구할때는 일정량의 우라늄을 함유시킨 유기상과 product 수용액과 같은 조건의 수용상을 같은 방법으로 접촉시켰다. 온도가 25°C 일때 k_{A1} 은 2.77×10^{-3} cm/sec, k_{B1} 은 2.702×10^{-7} cm/sec이었다.

3. 결과 및 검토

우라늄 수용상의 pH를 2.5로 하고 D₂EHPA의 농도를 변화시켰을 때의 우라늄 분리 결과가 Fig. 3에 나타나 있다. D₂EHPA가 작을수록 식 (8)의 k_A 가 감소하므로 우라늄 이동속도는 감소함을 볼 수 있다. D₂EHPA에 따른 전체저항과 각 단계의 개별저항의 변화가 Table 1에 나타나 있다. D₂-EHPA의 농도가 증가할수록 전체저항 R_o 는 감소하며 수용상 경계층에서 확산저항 R_1 이 대부분의 저항을 차지하며 역추출시의 저항 R_4 와 R_5 는 대단히 작아진다. D₂EHPA가 감소할수록 액막층의 확산저항 및 역추출시의 저항의 비율이 커진다. D₂-EHPA에 따른 각 단계의 저항을 도시하면 Fig. 4와 같다. 굵은 실선은 각 단계의 개별저항의 합을 나타내며 점은 식 (11)을 이용하여 초기시간에 $\ln(U_{A,0}/U_{A,t})$ vs. t 의 slope로 부터 구한 실험값의 R_o 이다. D₂EHPA가 0.05M 이상에서는 대부분의 저



Feed : 100ppm U(VI), pH=2.5 Strip: 1M H₂SO₄
Temp : 25°C

Feed	Strip	D ₂ EHPA
○	●	0.001M
△	▲	0.005M
□	■	0.01 M
○	●	0.1 M

Fig. 3. Effect of D₂EHPA concentration on the rate of uranium transport.

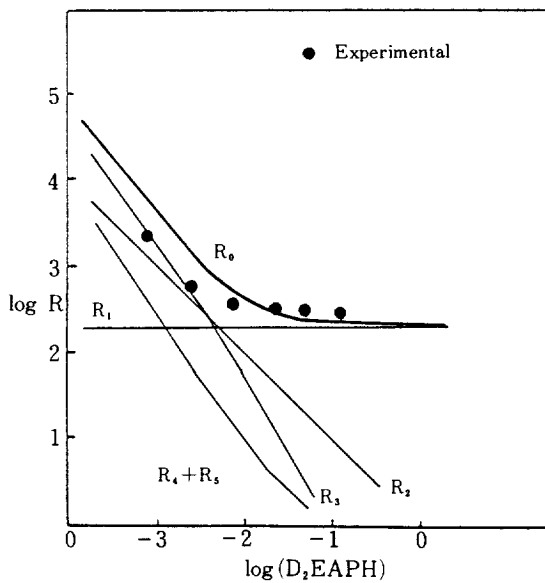


Fig. 4. Relative resistivities of each step in supported liquid membrane as carrier concentration.

항이 R_1 이 되고 더 이상 저항을 줄일 수 없어 일정한 교반속도에서는 거의 같은 우라늄 이동속도를 보인다.

D_2EHPA 를 0.1M로 하고 pH 변화에 따른 우라늄 분리 결과가 Fig. 5에 나타나 있다. pH가 작을수록 식 (8)에 의해 k_d 가 감소하므로 우라늄 이동속도는 줄어들게 된다. pH에 따른 전체저항과 각 단계의 개별저항의 변화가 Table 2에 나타나 있다. pH

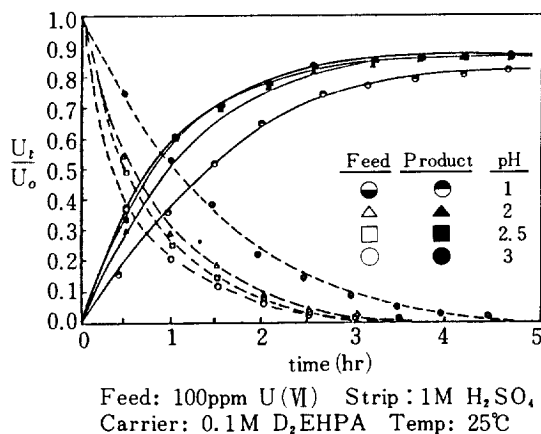


Fig. 5. Effect of pH of feed solution on the rate of uranium transport.

Table 2. Relative resistivities calculated in supported liquid membrane in variation of pH.

pH \ R	R_1 (%)	R_2 (%)	R_3 (%)	R_4+R_5 (%)	R_0 (sec/cm)
4	99.66	0.34	0	0	219.7
3	95.81	3.19	0.65	0.35	228.5
2.5	93.07	9.80	0.95	0.54	235.3
2	72.38	24.13	2.22	1.27	302.5
1	22.45	74.83	1.73	0.99	975.5

가 증가할수록 전체저항 R_0 는 증가하며 수용상 경계층에서 확산저항 R_1 이 전체저항의 대부분을 차지하며 기타 저항들은 대단히 작아진다. pH가 감소할수록 추출과정의 화학반응 저항 R_2 가 커진다. pH에 따른 각 단계의 저항을 도시하면 Fig. 6과 같다. pH가 2.5 이상에서는 전체저항을 나타내는 굵은 실선이 R_1 이하로 더 줄어들지 않아 일정한 교반속도에서 거의 같은 우라늄 이동속도를 보인다. 위의 두 결과에서 수용상의 pH와 D_2EHPA 의 최적조건은 pH가 2.5, D_2EHPA 가 0.05M 정도가 됨을 알 수 있었다. 온도변화에 대한 우라늄 분리 결과가 Fig. 7에 나타나 있다. 온도가 올라가면 확산계수 값이 커지므로 우라늄 이동속도가 증가함을 볼 수 있다.

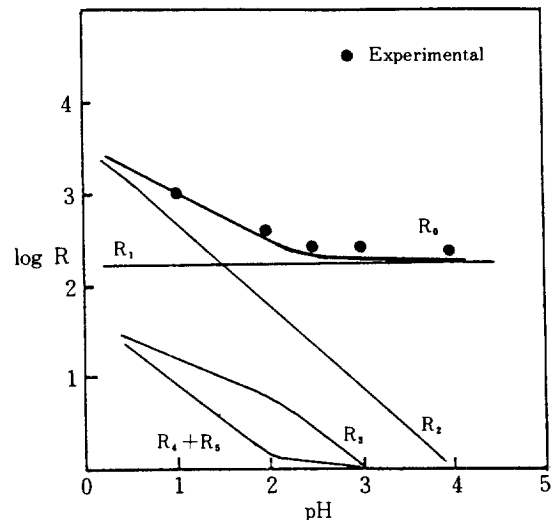
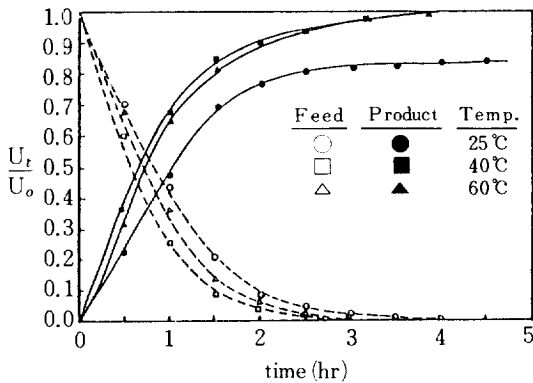


Fig. 6. Relative resistivities of each step in supported liquid membrane as pH.

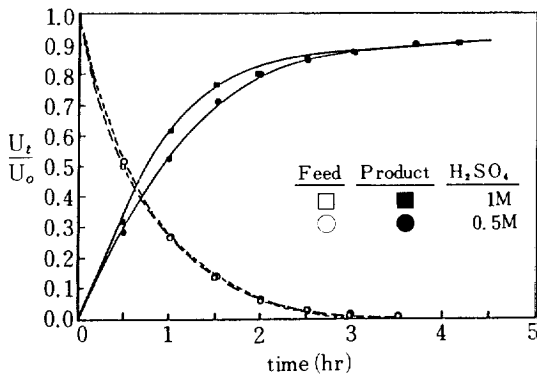


Feed : 100ppm U(VI) Strip : 1M H_2SO_4
Carrier : 0.1M D_2EHPA

Fig. 7. Effect of temperature on the rate of uranium transport.

그러나 60°C 정도에서는 40°C에서 보다 오히려 우라늄 이동속도가 감소함을 볼 수 있다. 이는 온도가 높아지면 액막의 세공내의 유기상 점도가 낮아져 쉽게 세공밖으로 유기용매가 손실되는데 기인하는 것으로 생각된다. 이런 경우 사용후 액막에서 많은 세공이 비어 있음을 확인할 수 있었다.

역추출시 수용상의 황산농도를 변화시켰을 때의 결과가 Fig. 8에 나타나 있다. Table 1과 Table 2에서 보았듯이 역추출시의 영향은 전체 물질이동에 큰 영향을 주지 못하므로 feed 수용상의 우라늄 감소 속도는 거의 같고 역추출시의 우라늄 이동속도가 약간 빨라짐을 볼 수 있다.



Feed : 100ppm U(VI) Strip : H_2SO_4
Carrier : 0.1M D_2EHPA Temp : 25°C

Fig. 8. Effect of H_2SO_4 concentration on the rate of uranium transport.

4. 결 론

수용상의 우라늄을 D_2EHPA 를 담체로 함유한 다공성 액막을 이용하여 분리시킬때 물질전달 과정을 다섯단계로 고려한 본 논문의 정상상태 물질전달식은 실험결과와 잘 일치하였다. 물질이동에 큰 영향을 주는 D_2EHPA 의 농도와 수용상의 pH가 커질수록 전체물질전달 저항중에 추출계면 측의 수용상 경계층의 확산저항이 차지하는 비율이 증가하며 상대적으로 추출반응 저항과 액막의 확산저항이 차지하는 비율은 작아진다. 이때 역추출시의 저항은 거의 무시할만큼 작음을 볼 수 있다. D_2EHPA 의 농도가 0.05M, pH가 2.5 이상에서는 수용상의 교반속도가 일정할 때 전체 물질전달 이동속도는 거의 같음을 알 수 있었다.

NOMENCLATURE

- D_w : diffusivity of uranyl ion in aqueous phase [cm²/sec.]
- \bar{D}_m : diffusivity of uranium complex in membrane [cm²/sec.]
- \bar{D} : diffusivity in oil [cm²/sec.]
- k_{A1} : forward rate constant of extraction [cm/sec.]
- k_{-A1} : backward rate constant of extraction [cm/sec.]
- k_{B1} : forward rate constant of stripping [cm/sec.]
- k_{-B1} : backward rate constant of stripping [cm/sec.]
- k_A : pseudo first order forward rate constant of extraction [cm/sec.]
- k_{-A} : pseudo first order backward rate constant of extraction [cm/sec.]
- k_B : pseudo first order forward rate constant of stripping [cm/sec.]
- k_{-B} : pseudo first order backward rate constant of stripping [cm/sec.]
- L : geometric thickness of membrane [cm]
- \bar{L} : Carrier in membrane [mole/l]
- \bar{LU} : uranium complex in membrane [mole/l]
- HX : D_2EHPA [mole/l]
- m_A : distribution coefficient at A interface of Fig. 1 [-]
- m_B : distribution coefficient at B interface of

Fig. 1 [-]

- S : mass transfer area of membrane [cm²]
 t : time [sec.]
 U : uranyl ion of feed solution [mole/l]
 U_i : uranyl ion of interface [mole/l]
 V_A : volume of feed solution containing uranium [cm³]
 Ri : Resistivity of each step of uranium transfer [sec/cm]
 ε : tortuosity of membrane [-]
 δ_A : thickness of aqueous boundary layer on A interface of Fig. 1 [cm]
 δ_B : thickness of aqueous boundary layer on B interface of Fig. 1 [cm]
 A : A interface of Fig. 1
 B : B interface of Fig. 1

REFERENCES

1. Li, N.N.: *U.S. patent* 3, 410, 794 (1968).
2. Hideaki Matusoka, Aizawa, Shuichi Suzuki: *J. Mem. Sci.*, **7**, 11 (1980).
3. Kim, K.W., Yoo, J.H. and Park, H.S.:

HWAHAK KONGHAK, **23**(4), 263 (1985).

4. Babcock, W.C., Baker, R.W., Kelly, D.J. and Lachapelle, E.D.: *ISEC '80*, Liege, 80-90 (1980).
5. Danesi, P.R., Horwitz, E.P. and Vandegrift, G.F.: *Sep. Sci. Technol.*, **16**, 201 (1981).
6. Danesi, P.R., Horwitz, E.P. and Rickert, P.: *Sep. Sci. Technol.*, **17**, 1183 (1982).
7. Sifniades, S., Largman, T., Tunick, A.A. and Koff, F.W.: *Hydrometallurgy*, **7**, 201 (1981).
8. Sato, T.: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **24**, 699 (1962).
9. Danesi, P.R., Horwitz, E.P., and Rickert, P.G.: *ISEC '83*, Denver, 378 (1983).
10. Harada, M., Yamazaki, F., Adachi, M. and Eguchi, W.: *J. Chem. Eng. Japan*, **17**, 527 (1984).
11. Roddy, J.W., Coleman, C.F. and Arai, S.: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **33**, 1099 (1971).
12. Kim, K.S., Choi, S.J. and Ihm, S.K.: *Ind. Eng. Chem. Fundum.*, **22**, 167 (1983).
13. Ho, W.S., Hatton, T.A., Lightfoot, E.N. and Li, N.N.: *AIChE*, **28**(4), 662 (1982).