

Di-n-Butylphosphoric Acid에 의한 우라늄(VI)의 추출속도에 관한 연구

허광선 · 안대명 · 박상욱

부산대학교 화학공학과
(1991년 8월 3일 접수, 1991년 10월 28일 채택)

A Study on Extraction Kinetics for Uranium(VI) with Di-n-Butylphosphoric Acid

Kwang-sun Huh, Dae-myung An and Sang-wook Park

Department of Chemical Engineering, Pusan National University, Pusan, Korea
(Received 3 August 1991; accepted 28 October 1991)

요 약

Kerosene내 HDBP(di-n-butylphosphoric acid)를 이용한 질산용액으로부터의 우라늄(VI)의 추출속도에 대하여 연구하였다. 일정한 계면적을 가지는 Lewis cell을 이용하여 초기 추출속도 및 역추출속도실험을 25°C 이온강도 0.5 M의 NaNO_3 및 HNO_3 혼합 용액하에서, 120 rpm에서 수용상의 우라늄(VI)농도 $0.1-0.5 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$, 질산의 농도는 $0.1-0.5 \text{ mol/dm}^3$, 유기상에서의 monomeric HDBP의 농도는 $0.04-0.08 \text{ mol/dm}^3$ 의 범위에서 실험을 수행하였다. 추출속도는 유기상의 HDBP의 농도에 1/2승에, 수용상의 우라늄(VI)농도에 비례하며, 수용상의 수소이온농도의 0.281승에 반비례하였다. 역추출속도는 유기상에서의 우라늄(VI)의 농도에 비례하고 수용상의 수소이온농도의 2승에 비례하며 HDBP dimer 농도의 1/2승에 반비례하였다. 또한 추출반응기구 및 겉보기 속도상수를 실험결과로부터 제시하였다.

Abstract—The kinetics for the extraction of uranium (VI) from aqueous nitric acid solutions by di-n-butylphosphoric acid (HDBP) in kerosene as the diluent was investigated. Lewis cell with constant interfacial area was utilized to measure initial rates of the extraction and the stripping with aqueous phases containing $0.1-0.5 \text{ mol/dm}^3$ of nitric acid, $0.1-0.5 \text{ mol/dm}^3$ of uranium (VI) and kerosene-diluted organic phases containing $0.04-0.08 \text{ mol/dm}^3$ of monomeric HDBP at 25°C under the agitation speed of 120 rpm. The extraction rate is one-half order with respect to the concentration of HDBP dimer in the organic phase, the first order with respect to the concentration of uranium (VI) in the aqueous phase and inversely proportional to the 0.281 power of the concentration of the aqueous-phase nitric acid. The stripping rate is the first order and inverse one-half order with respect to the concentration of uranium (VI) and HDBP dimer in the organic phase, respectively, and the second order with respect to the concentration of nitric acid in the aqueous phase. A kinetic scheme was proposed and the apparent rate constant were also evaluated.

1. 서 론

우라늄의 용매추출에서 추출제로서 사용되는 Di-n-

butyl phosphoric acid(HDBP)와 Di-2-ethylhexylphosphoric acid(D_2EHPA)는 화학적인 안정성이 우수하고 추출속도가 빠르며 산성용액에서 용해도가 낮고 금속

이온에 대한 선택도가 크기 때문에 광범위하게 사용되고 있으며 D_2EHPA 보다는 $HDBP$ 가 물에서의 용해도가 낮고 가수분해에 대한 안정도가 더 큰 것으로 알려져 있다. $HDBP$ 을 사용한 연구로서 Dyrssen[1]은 수용액 상에서 $HDBP$ 의 용해도 및 산도 측정과 chloroform 혹은 hexone과 $HClO_4$ - $NaClO_4$ 용액 사이에서 $HDBP$ 의 분배계수도 측정하여 $HDBP$ 용액 내에서의 우라늄(VI)의 분배계수와 추출기구를 규명하였다. Hardy[2]는 여러 종류의 유기 회석제 내에서 $HDBP$ 에 의한 우라늄(VI)의 추출기구를 $HDBP$ 농도 질산농도 및 수소이온 농도에 대하여 고찰하였고, Healy와 Kennedy[3]는 benzene 용액 내의 $HDBP$ 와 질산사이에서 uranyl nitrate의 분배비, 추출기구 및 uranyl dibutylphosphate complex 존재 등을 규명하였으며, Dyrssen과 Hay[4]는 여러 종류의 유기용매와 0.1 M HNO_3 사이에서 $HDBP$ 의 분배비와 이량화상수를 구했으며, Kennedy 등[5]은 벤젠 내 $HDBP$ 용액으로부터 얻은 non-ionic phosphorylated 수지에서의 우라늄흡착에 대한 흡착기구를 규명하였다.

한편 추출제로서 Tri-n-octylamine[TOA]을 사용한 경우에는 Bokhari 등[6]이 용매로서 벤젠을 사용하여 염산수용액으로부터 uranyl chloride에 대하여 연구한 결과와 Kataoka 등[7]이 벤젠 용액 내에서 TOA에 의한 질산수용액으로부터 uranyl nitrate에 대하여 연구한 결과가 있으며, 또한 Sato[8]에 의해 여러 종류의 유기용매에서 TOA에 의한 황산, 질산, 염산수용액에서 uranyl sulfate, uranyl nitrate, uranyl chloride에 대해서 추출기구를 고찰한 바 있다. D_2EHPA 에 의한 우라늄추출에 대하여 Baes 등[9]은 hexane용액 내 D_2EHPA 에 의한 perchlorate 수용액에서 우라늄(VI)의 분배계수를 고찰하였으며, Suh[10] 등과 Huang[11, 12]은 kerosene 내 D_2EHPA 에 의한 질산수용액으로부터 uranyl nitrate에 대해 추출평형과 추출속도 기구를 고찰하였으며, Tarasovo 등[13]은 D_2EHPA 에 의한 황산수용액으로부터 uranyl sulfate에 대한 추출속도에서 계면에서의 금속이온과 추출제에 의한 상호작용에 의해 결정된다고 보고한 바 있으며, Bunue 등[14]은 kerosene 내 D_2EHPA 와 TOPO를 사용한 인산용액으로부터 우라늄(VI)의 추출에서 TOPO의 상승작용과 최적 인산 농도를 규명하였고, Hurst 등[15, 16]은 n-dodecane 내 D_2EHPA 와 TOPO를 사용할 경우 인산용액으로부터 우라늄 추출과정 중 TOPO의 상승효과를 고찰한 바 있다.

본 연구에서는 kerosene 용액 내에서 di-n-butylphosphoric acid($HDBP$)를 사용하여 질산용액으로부터 uranyl nitrate를 추출할 경우 그 추출속도와 역추출속도가 수용액상의 수소이온의 농도, nitrate 이온농도, 우라늄

(VI)의 농도 및 유기상에서의 $HDBP$ 의 농도와 같은 실험변수의 변화에 대한 영향을 고찰함으로써 그 추출기구를 규명하고자 하였다.

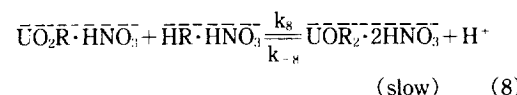
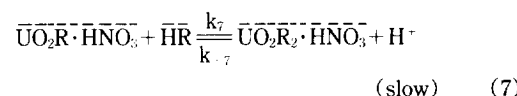
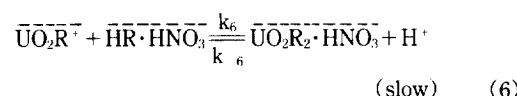
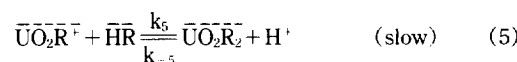
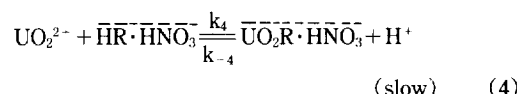
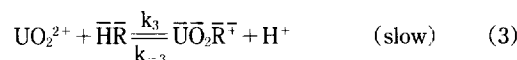
이 론

2-1. 추출속도

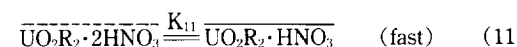
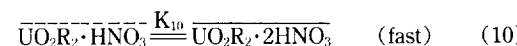
Kerosene 내 $HDBP$ 용액과 질산을 함유한 우라늄(VI) 수용액을 계면으로 유지하면서 접촉시킬 경우 먼저 유기상 내의 $HDBP$ 2분자 회합체 $\overline{H_2R_2}$ 가 계면에서 단분자로 분해되어 흡착하는 식 (1)과 같이 되며 동시에 수용액상의 질산과 계면에서 반응하여 식 (2)로 되어 결국 \overline{HR} 또는 $\overline{HR}\overline{HNO_3}$ 로 존재한다[10-12].



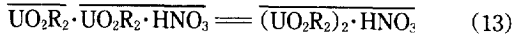
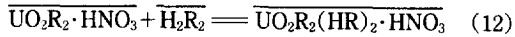
다음에 수용액상의 우라늄 이온이 계면으로 확산 이동하여 \overline{HR} 과 $\overline{HR}\overline{HNO_3}$ 함께 다음 반응으로 진행된다.



중성착물이 계면으로부터 유기상 본체로 이동될 때 다음과 같은 반응이 일어난다.



또한, 유기상에서는 다음 반응도 일어날 수 있다.



유기상에서 우라늄의 생성과 소멸속도는 식 (1), (2), (12) 및 (13)에는 영향이 없으며 또한 식 (5)-(8)의 $\overline{\text{UO}_2\text{R}^+}$ 와 $\overline{\text{UO}_2\text{R} \cdot \text{HNO}_3}$ 는 초기 추출속도에 관계하지 않으므로 초기 추출속도(R_0)는 다음 식 (14)로 나타낼 수 있다.

$$R_0 = k_3[\text{UO}_2^{2+}][\overline{\text{HR}}] + k_4[\text{UO}_2^{2+}][\overline{\text{HR} \cdot \text{HNO}_3}] \quad (14)$$

$[\overline{\text{HR}}]$ 및 $[\overline{\text{HR} \cdot \text{HNO}_3}]$ 를 반응 (1)과 (2)를 사용하여 유기상 본체 및 수용액상 본체의 농도, $[\overline{\text{H}_2\text{R}_2}]$, $[\text{H}^+]$ 및 $[\text{NO}_3^-]$ 로 변경하여 표시하면 다음과 같다.

$$R_0 = K_1^{1/2}k_3[\text{UO}_2^{2+}][\overline{\text{H}_2\text{R}_2}]^{1/2} + K_1^{1/2}k_4[\text{UO}_2^{2+}][\overline{\text{H}_2\text{R}_2}]^{1/2}[\text{H}^+][\text{NO}_3^-] \quad (15)$$

2-2. 역추출속도

초기 역추출속도(S_0)는 정의에 의해 식 (16)으로 나타낼 수 있다.

$$S_0 = k_{-3}[\overline{\text{UO}_2\text{R}^+}][\text{H}^+] + k_{-4}[\overline{\text{UO}_2\text{R} \cdot \text{HNO}_3}][\text{H}^+] \quad (16)$$

$[\overline{\text{UO}_2\text{R}^+}]$ 및 $[\overline{\text{UO}_2\text{R} \cdot \text{HNO}_3}]$ 에 대하여 정상상태 근사를 적용하면,

$$\begin{aligned} S_0 = & (K_1^{1/2}k_3k_{-3}[\text{H}^+][\text{UO}_2^{2+}][\overline{\text{H}_2\text{R}_2}]^{1/2} \\ & + k_{-3}k_{-5}[\text{H}^+]^2[\overline{\text{UO}_2\text{R}_2}]/K_9 \\ & + k_{-3}k_{-6}[\text{H}^+]^2[\overline{\text{UO}_2\text{R}_2 \cdot \text{HNO}_3}]/K_{10})/P \\ & + (K_1^{1/2}K_2k_4k_{-4}[\text{H}^+]^2[\text{NO}_3^-][\text{UO}_2^{2+}][\overline{\text{H}_2\text{R}_2}]^{1/2} \\ & + k_{-4}k_{-7}[\text{H}^+]^2[\overline{\text{UO}_2\text{R}_2 \cdot \text{HNO}_3}]/K_{10} \\ & + k_{-4}k_{-8}[\text{H}^+]^2[\overline{\text{UO}_2\text{R}_2 \cdot 2\text{HNO}_3}]/K_{11})/Q \end{aligned} \quad (17)$$

여기서

$$P = k_{-3}[\text{H}^+] + K_1^{1/2}k_6[\overline{\text{H}_2\text{R}_2}]^{1/2} + K_1^{1/2}K_2k_6[\text{H}^+][\text{NO}_3^-][\overline{\text{H}_2\text{R}_2}]^{1/2} \quad (18)$$

$$Q = k_{-4}[\text{H}^+] + K_1^{1/2}k_7[\overline{\text{H}_2\text{R}_2}]^{1/2} + K_1^{1/2}K_2k_8[\text{H}^+][\text{NO}_3^-][\overline{\text{H}_2\text{R}_2}]^{1/2} \quad (19)$$

역추출 초기에는 $[\text{UO}_2^{2+}] = 0$ 이므로 초기 역추출속도(S_0)는 식 (17)에서 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\begin{aligned} S_0 = & k_{-3}[\text{H}^+]^2(k_{-5}[\overline{\text{UO}_2\text{R}_2}]/K_9 + k_{-6}[\overline{\text{UO}_2\text{R}_2 \cdot \text{HNO}_3}]/K_{10})/P \\ & + k_{-4}[\text{H}^+]^2(k_{-7}[\overline{\text{UO}_2\text{R}_2 \cdot \text{HNO}_3}]/K_{10} \\ & + k_{-8}[\overline{\text{UO}_2\text{R}_2 \cdot 2\text{HNO}_3}]/K_{11})/Q \end{aligned} \quad (20)$$

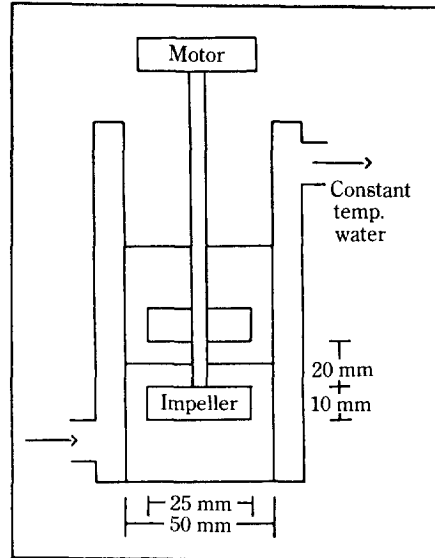


Fig. 1. Constant interfacial area cell used for kinetic measurements.

3. 실험

3-1. 시약

추출실험에 사용된 추출제로는 dialkylphosphoric acid 계인 di-n-butylphosphoric acid(HDBP, HR)를 정제하지 않은 상태로 사용하였으며, 추출제와 함께 사용된 희석제로는 kerosene(Hayashi Chemical. Co. CP급)을 사용하였다. 추출물질로는 uranyl nitrate(BDH Chemicals Ltd. England)를 이온교환수에 용해시켜 원하는 농도의 우라늄(VI) 용액을 제조하였고 우라늄농도를 정량하는데는 ArsenazoIII[Fulk, AG Chem.]로 하는 비색법 UV를 사용하였으며 이온강도의 조절을 위해서는 HNO_3 와 NaNO_3 특급시약을 사용하였다.

3-2. 추출속도

일정한 계면적을 가지는 Lewis cell반응기를 사용하여 우라늄의 추출속도에 미치는 교반속도, 수용액상에서 우라늄의 농도와 수소이온 농도 및 유기상에서의 HDBP의 농도의 영향을 고찰하였다. 교반조의 내경이 5.2 cm, 높이 13.5 cm, 액액 접촉 계면적이 21.24 cm^2 인 pyrex 비커에 2.5 cm의 impeller를 사용하여 $25 \pm 0.2^\circ\text{C}$ 하에서 회분조작으로 실험을 수행하였다(Fig. 1).

일정농도의 우라늄(VI) 수용액 100 ml를 먼저 반응기에 넣고 교반기로 교반시킨 다음, 수용액상위에 유기상용액 50 ml를 계면이 흐트러지지 않도록 주의하면서

첨가하였다. 이 때의 시간을 반응 개시시간으로 정하였으며 일정한 시간간격으로 수용액 상의 용액을 채취하여 우라늄의 농도를 측정하였다. 본 실험에서 사용된 우라늄의 수용액 내의 농도는 $0.1\text{--}0.4 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$, 유기상에서의 HDBP의 농도는 $0.04\text{--}0.08 \text{ mol/dm}^3$ 이었으며 추출도중 pH를 일정하게 유지하기 위하여 0.5 M NaNO_3 와 HNO_3 를 일정비로 섞어 사용하였다. pH는 $0.4\text{--}0.8$ 로 유지하였으며, 교반속도는 $0\text{--}200 \text{ rpm}$ 으로 변화시키며 실험을 수행하였다.

3-3. 역추출속도

역추출속도는 추출속도와 동일한 장치를 사용하였으며, 수용액상은 0.5 M NaNO_3 와 0.5 M HNO_3 를 사용하여 pH를 $0.4\text{--}0.8$ 로 유지하고, 유기상 용액은 초기 dimeric HDBP의 농도를 0.06 mol/dm^3 , 수용액상의 우라늄의 농도를 $0.1 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$, pH는 1.0 으로 하여 loading 시킨 것을 준비하여 HDBP와 kerosene 용액으로 적당히 희석하여 우라늄의 착물농도를 $0.6\text{--}1.6 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ 으로 유지시킨 후 실험을 수행하였다.

초기 추출속도(R_0)와 역추출속도(S_0)는 다음식 (21)의 직선의 기울기로부터 계산하여 얻을 수 있었다.

$$R_0(S_0) = \frac{V_0}{A} \left(\frac{d\text{UO}_2^{2+}}{dt} \right)_0 = - \frac{V_w}{A} \left(\frac{d\text{UO}_2^{2+}}{dt} \right)_w \quad (21)$$

여기서 R_0 는 초기 추출속도의 flux, S_0 는 초기 역추출속도의 flux이며, V_0 , V_w 는 각각 유기상 및 수용상의 부피이며, A 는 접촉계면적이다.

4. 결과 및 고찰

4-1. 반응율속단계결정

우라늄(VI)의 추출속도에 영향을 미치는 화학반응 율속단계를 고찰하기 위하여 HDBP의 농도 0.0497 mol/dm^3 , pH 0.51 , 수용액상의 우라늄(VI)의 농도를 $0.2\text{--}0.4 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ 으로 일정하게 유지하고 교반속도를 $0\text{--}200 \text{ rpm}$ 까지 변화시켜 반응시간에 따른 우라늄(VI) 농도변화의 기울기로부터 구한 초기 추출속도를 Fig. 2에 도시하였다. 이 결과로부터 우라늄(VI)의 추출속도는 $0\text{--}100 \text{ rpm}$ 까지는 증가하고, $100\text{--}140 \text{ rpm}$ 까지 거의 일정하지만 140 rpm 이상에서는 다시 증가함을 알 수 있다.

초기 추출속도가 거의 일정한 $100\text{--}140 \text{ rpm}$ 사이의 범위는 확산저항이 화학반응에 의한 저항보다 훨씬 적어 무시할 수 있어 이 영역에서 화학반응만이 추출속도에 영향을 미치며, 140 rpm 이상에서 추출속도가 증가하는 이유는 빠른 교반속도로 인한 계면적의 증가에 의한

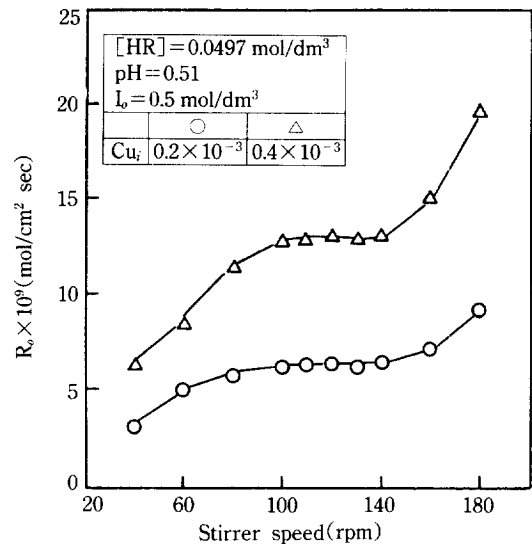


Fig. 2. Effect of the agitation speed on the initial rate of extraction process.

것으로 알려져 있다[17, 18]. 따라서 교반속도가 일정한 $100\text{--}140 \text{ rpm}$ 부근에서 초기 추출속도를 측정함으로써 우라늄(VI)의 추출속도에 대한 반응기구를 고찰할 수 있기 때문에 본 실험에서는 교반속도를 120 rpm 으로 고정하여 실험을 행하였으며 추출과정이 반응 율속 영역에 속하고 있는지를 확인하기 위하여 전체 추출속도에 대한 확산 저항의 영향을 고찰하였다.

계면에서 일어나는 추출속도는 추출제가 유기상 본체에서 계면으로부터 전달되는 물리적 전달속도에 의해서 한정되어지는데, 이 때의 착체를 형성하지 않는 물리적 추출속도는 다음과 같이 표현된다[11, 12, 17, 19, 20].

$$R = k'[\overline{\text{H}_2\text{R}_2}] \quad (22)$$

여기서 k' 는 이 추출계에서의 HDBP의 계면 물질전달 계수로써 Park 등[19]에 의해 주어지는 경험식으로부터 계산되어질 수 있다. k' 값을 계산하는데 사용된 물리적 특성치는 유기상 및 수용상의 점도는 각각 1.2 cp 와 1.0 cp 이며, 각 상의 밀도는 0.8 g/cm^3 , 1.0 g/cm^3 이다. 그리고 kerosene은 주로 $\text{C}_{10}\text{--}\text{C}_{16}$ 의 포화 탄화수소로 구성되어 있기 때문에 유기상에서의 HDBP의 확산계수를 계산하는데 있어서 kerosene의 물성치를 n-dodecane값을 사용하였다[17].

HDBP의 확산계수는 Scheibel(1954)의 경험식과 Wilke-Chang(1955)의 경험식으로 구할 수 있으며 이 때 구한 값은 각각 7.47 , $6.72 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 이었으며 본 연구에서는 후자의 값을 사용하였다. 이 HDBP의 확산

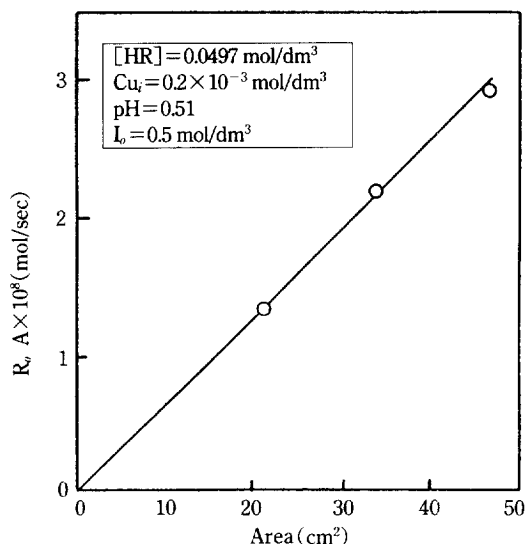


Fig. 3. Variation of the initial rate of the extraction process on the interfacial area.

계수 값은 Huang과 Huang[11] 등이 밝힌 D₂EHPA의 확산계수 $4.2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 보다 약간 큰 값으로 나타났다. 계면장력기로 측정된 계면장력(σ)은 $9.212 \times 10^{-2} \text{ N/m}$ 이었으며 이들 값에 의해 Park 등[20]의 경험식으로부터 계산된 k' 는 $1.98 \times 10^{-6} \text{ m/sec}$ 이며 이에 따라 HDBP 농도가 0.0497 mol/dm^3 일 때 계산된 최대 추출속도(R)는 $4.96 \times 10^{-9} \text{ mol/cm}^2\text{sec}$ 로서 Fig. 2에 따라 측정된 추출속도 $3.63 \times 10^{-10} \text{ mol/cm}^2\text{sec}$ 보다 10배이상 큰 값을 나타내어 본 실험범위에서 확산저항의 영향은 무시될 수 있고 추출과정이 화학반응 유속임을 추론할 수 있다.

계면적에 대한 추출속도의 변화를 Fig. 3에 도시한 결과 단위시간당 전달되는 우라늄(VI)의 양이 접촉 계면적에 대해 직선적으로 비례함을 알 수 있는데 이는 유속반응이 유기상 본체에서 일어나지 않고 수용액상에서 HDBP의 농도가 지극히 작아 계면활성이 크기 때문에 계면 주위에서 반응이 일어난다고 볼 수 있다.

4-2. 초기 추출속도

수용액상에서의 우라늄(VI) 농도와 질산의 농도, 유기상에서의 dimeric HDBP의 농도 변화에 대한 초기 추출속도 실험을 행하였다. 수용액상의 초기우라늄(VI) 농도의 영향을 고찰하기 위하여 HDBP농도를 0.0414 – 0.0607 mol/dm^3 , 수소이온 농도를 $0.2, 0.3 \text{ mol/dm}^3$, 이온강도 0.5 mol/dm^3 으로 유지하여 수용액상의 우라늄(VI)농도를 변화시켜 실험한 결과를 Fig. 4에 $\text{Log } \text{Cu}_i$ 대 $\text{Log } R_0$ 로서 도시하였다.

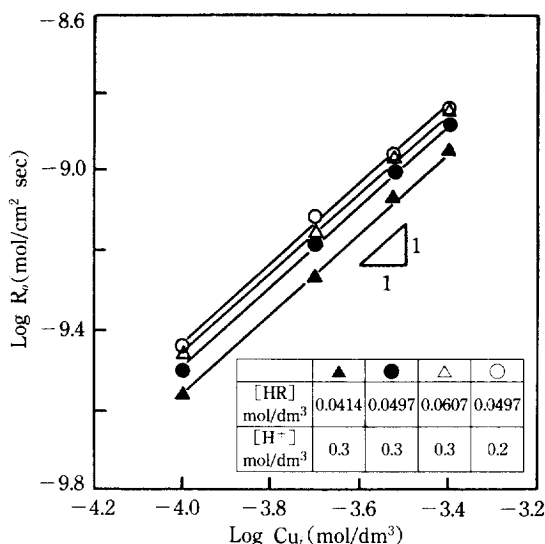


Fig. 4. Effect of the aqueous-phase U(VI) concentration on the initial rate of the extraction process.

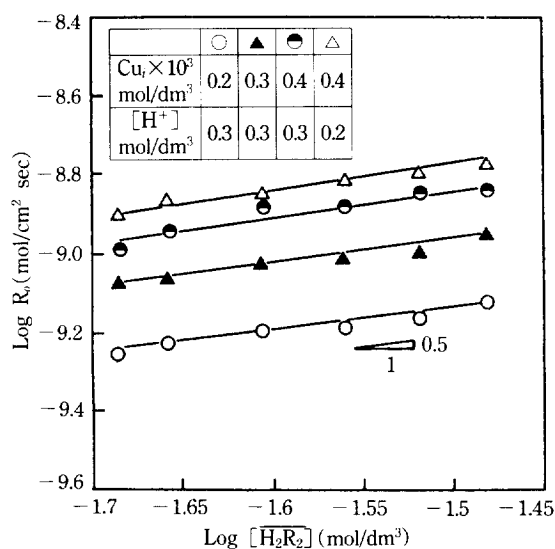


Fig. 5. Effect of the HDBP concentration on the initial rate of the extraction process.

Fig. 4에서 보면 일정 수소농도에서는 HDBP 농도가 증가할수록 초기우라늄(VI) 농도가 증가함에 따라 추출속도가 증가하며 일정한 HDBP 농도하에서는 수소이온 농도가 낮을수록 또한 초기우라늄(VI) 농도가 증가할수록 추출속도가 증가함을 알 수 있으며, 또한 이들의 기울기가 1에 따라 초기 추출속도가 수용액상의 초기우라늄(VI) 농도에 직선적으로 비례함을 보여주고

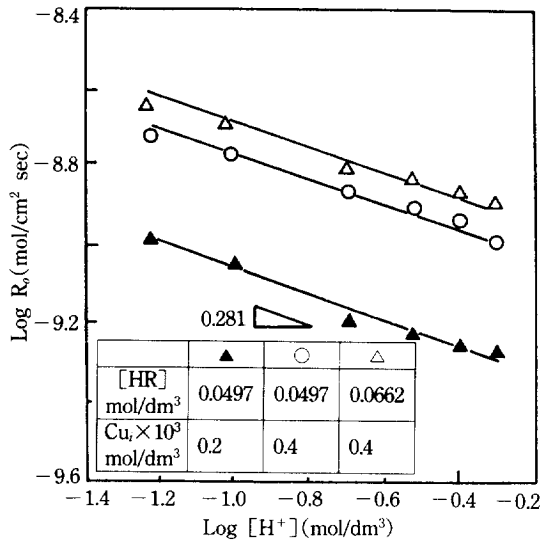


Fig. 6. Effect of the aqueous-phase $[H^+]$ concentration on the initial rate of the extraction process.

있다.

HDBP 농도의 영향을 고찰하기 위하여 초기우라늄(VI) 농도를 $0.2-0.4 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$, 수소이온 농도를 0.2, 0.3 mol/dm³, 이온강도 0.5 mol/dm³으로 하여, HDBP 농도를 변화시켜 실험한 결과를 Fig. 5에 $\text{Log } [H_2R_2]$ 대 $\text{Log } R_0$ 로 도시하였다.

Fig. 5에서 보면 일정 수소농도에서는 초기우라늄(VI) 농도가 증가할수록 HDBP 농도가 증가함에 따라 추출속도가 증가하며, 일정한 초기우라늄(VI) 농도에서는 수소이온 농도가 낮을수록 HDBP 농도가 증가함에 따라 추출속도가 증가함을 알 수 있으며, 이들 기울기가 1/2로서 유기상에서 free dimeric HDBP 농도의 1/2승에 비례함을 알 수 있다.

수용액상의 수소이온 농도의 영향을 고찰하기 위하여 HDBP 농도를 0.0497-0.0662 mol/dm³, 초기우라늄(VI) 농도를 $0.2-0.4 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$, 이온강도 0.5 mol/dm³으로 유지하여, 수용액상의 수소이온 농도를 변화시켜 실험한 결과를 Fig. 6에 $\text{Log } [H^+]$ 대 $\text{Log } R_0$ 로 도시하였다.

Fig. 6에서 보면 일정한 HDBP에서는 초기우라늄(VI) 농도가 클 경우일수록, 수소이온 농도가 감소함에 따라 추출속도가 증가하며, 일정한 초기우라늄(VI) 농도에서는 HDBP 농도가 수소이온 농도가 감소함에 따라 추출속도가 증가함을 알 수 있으며, 또한 이들 기울기가 0.281로서 초기 추출속도는 수용액상의 수소이온 농도의 0.281승에 반비례함을 알 수 있다. 이 결과는 계면에 흡착된 monomeric HDBP가 분해되면서 수용액상으로

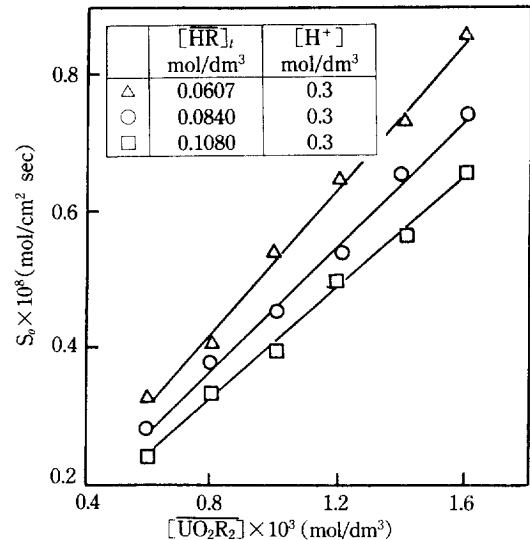


Fig. 7. Effect of the organic-phase uranium (VI) concentration on the initial rate of the stripping process.

수소이온을 방출할 때, 수용액상의 수소이온이 이를 방해하기 때문으로 설명할 수 있다.

4-3. 초기 역추출속도

본 추출계의 평형반응은 H_2R_2 에 의해서 UO_2R_2 와 $UO_2R_2 \cdot HNO_3$ 가 $UO_2R_2(HR)_2$ 와 $UO_2R_2(HR)_2 \cdot HNO_3$ 형태로 용매화되는 것도 포함하게 되는데 평형연구에서 이같은 형태로 우라늄(VI)이 추출된다는 것을 확인하였다.

유기상에서는 UO_2R_2 와 $UO_2R_2(HR)_2$ 가 공존하기 때문에 속도기구는 H_2R_2 로 용매화된 착체 대신에 UO_2R_2 와 $UO_2R_2 \cdot HNO_3$ 로 나타낼 수 있다. 역추출속도에 대한 dimeric HDBP의 영향을 고찰하기 위하여 용매화되어진 HDBP와 자유 HDBP 모두를 포함하는 HDBP의 전체 유효농도의 변화로 고찰하였다. 또 HDBP가 질산에 의해 반응하는 것을 막기 위해서 수용액상의 질산의 농도를 3 mol/dm³이하로 유지하면서 역추출속도를 유기상에서 전체 우라늄(VI)의 농도 및 전체 유효 HDBP의 농도, 그리고 수용액상의 질산의 농도를 변화시키면서 실험을 행하였다.

실험결과를 Fig. 7과 8에 도시하였으며 이들 결과로부터 초기 역추출속도는 유기상의 우라늄(VI)의 농도에 비례하고, 전체 유효 HDBP 농도의 1/2승에 반비례함을 볼 수 있다. 또한 Fig. 9로부터 초기 역추출속도는 수용액상의 질산농도의 2승에 비례함을 볼 수 있다.

4-4. 추출속도 기구

HDBP는 유기용매에 있어서 강한 이합체를 형성하는데

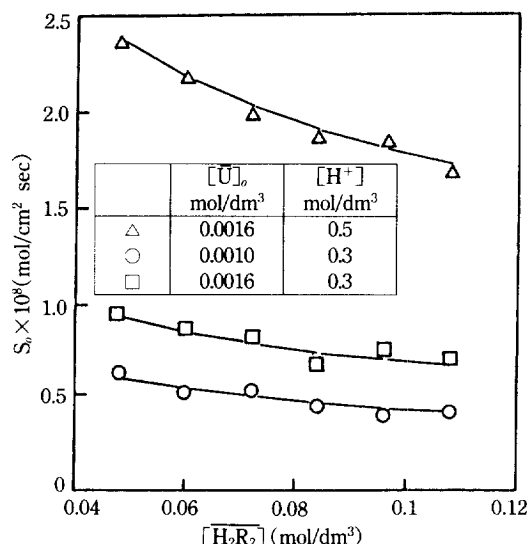


Fig. 8. Effect of the effective HDBP concentration on the rate of the stripping process.

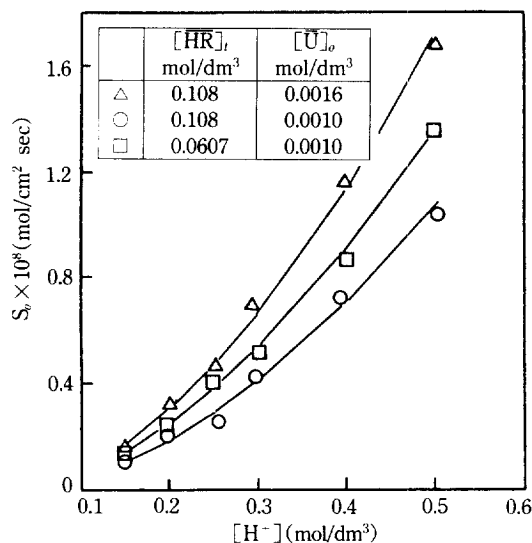


Fig. 9. Effect of the organic phase nitric acid concentration on the initial rate of the stripping process.

이 때 2량화 상수는 비극성 용매에서는 높고, 극성 용매에서는 낮으며 두 상이 접하는 계에서 dimeric HDBP가 계면으로 확산되고 계면에서 단분자체로 분리되어 여기서 일부는 이온화된다. 계면에서 HDBP의 이온화도(전리도)는 수용상의 산성도에 의존하는데 본 연구에서의 질산농도의 범위에서는 HDBP는 대체적으로 이온화되지 않는다. HDBP가 용해된 kerosene의 유기상과 산이

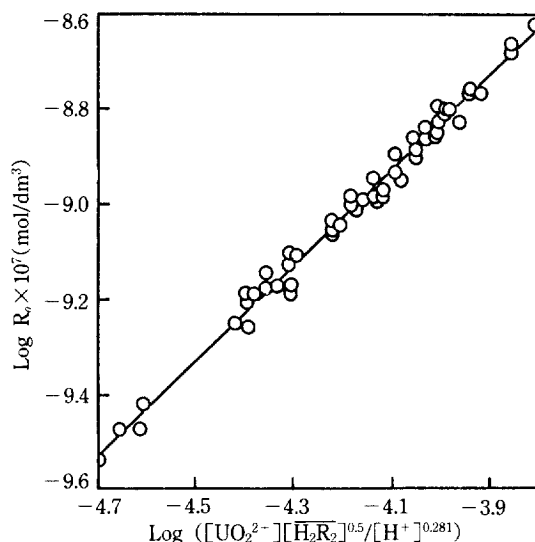


Fig. 10. Plot of R_0 Vs $[UO_2^{2+}][H_2R_2]^{0.5}/[H^+]^{0.281}$.

함유된 수용액의 계면은 유기상에서 HDBP의 bulk 농도가 낮아도 HDBP로 포화되었다고 가정할 수 있으며, 계면흡착 특성은 유기상의 특성치 뿐만 아니라 수용상의 특성치에도 의존하게 된다.

본 연구결과에 의하여 추출속도는 bulk 유기상의 dimer HDBP 농도에 비례함을 알 수 있었다. 이러한 현상은 추출과정이 속도론적 영역에 위치해 있기 때문에 계면이 불포화되었다는 것을 제시한다. 즉 계면에 흡착된 HDBP의 농도는 유기상의 bulk 농도에 비례된다고 생각되어진다.

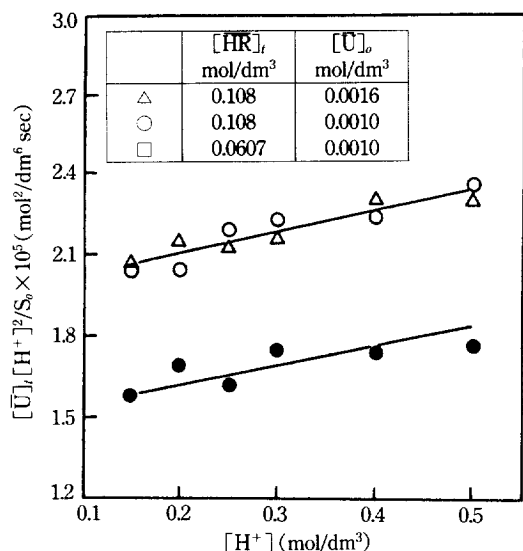
식 (15)로부터 평형상태하에서 HDBP 농도와 질산 농도가 낮은 경우 질산의 분배계수는 극히 작으므로 $K_2 \ll 1$ 로 되며, 수용액상의 질산농도가 높을 경우 추출속도는 감소하여 $K_1^{1/2}K_2k_4 \ll K_1^{1/2}k_3$ 로 된다. 따라서 $[H^+]$ 와 $[NO_3^-]$ 가 아주 높지 않을 경우 초기 추출속도는 식 (15)로부터 다음과 같이 구할 수 있다.

$$R_0 = K_1^{1/2}k_3[UO_2^{2+}][H_2R_2]^{1/2} \quad (23)$$

그러나, 추출과정이 수용액상의 수소이온 농도의 0.281승에 반비례하므로 식 (23)은 수소이온 농도항이 포함되어지는 다음 식으로 나타낼 수 있다.

$$R_0 = K_1^{1/2}k_3[UO_2^{2+}][H_2R_2]^{1/2}/[H^+]^{0.281} \quad (24)$$

Fig. 10에 $[UO_2^{2+}][H_2R_2]^{1/2}/[H^+]^{0.281}$ 와 Fig. 4-6에서 얻은 실험결과와 초기 추출속도 R_0 를 양대수 좌표에 도시한 결과 좋은 직선관계가 성립함을 알 수 있는데 이는 유도된 모델식과 잘 일치함을 보여준다. Fig. 10의 절

Fig. 11. $[UO_2R_2][H^+]^2/S_0$ Vs $[H^+]$.

편으로부터 얻은 식 (24)의 $K_1^{1/2}k_3$ 의 값은 $7.784 \times 10^{-6} \text{ mol}^{1.66}/\text{mol}^{0.22}\text{sec}$ 이었으며, 표준편차는 $1.8 \times 10^{-6} \text{ mol}^{1.66}/\text{mol}^{0.22}\text{sec}$ 였다.

식 (20)에서 보듯이 역추출과정의 속도상수를 계산하는 것은 추출과정보다 훨씬 더 복잡하다.

본 실험조건에서는 HNO_3 의 농도가 작으므로 (4)-(6) 및 (7) 반응은 일어나지 않게 됨에 따라 $[UO_2R_2HNO_3]$ 와 $[UO_2R_2 \cdot 2HNO_3]$ 는 무시될 수 있어 초기 역추출속도는 다음과 같이 간단하게 나타낼 수 있다.

$$S_0 = \frac{k_{-3}k_{-5}[UO_2R_2][H^+]^2}{k_{-3}K_9[H^+] + K_1^{1/2}k_3K_9[H_2R_2]^{1/2}}$$

혹은

$$S_0 = \frac{[UO_2R_2][H^+]^2}{K_9/k_{-5}[H^+] + K_1^{1/2}k_3K_9/k_{-3}[H_2R_2]^{1/2}} \quad (24)$$

유기상에서 우라늄(VI) 착화합물이 H_2R_2 에 의한 용매화 반응이 속도 거동에 크게 영향을 미치지 않으므로 유기상의 $[UO_2R_2]$ 와 $[H_2R_2]$ 는 전체 우라늄(VI)의 $[U]_i$ 와 HDBP의 전체 유효농도 $[H_2R_2]_i$ 로 대체되어 계산된다.

식 (24)의 상수값은 일정 $[H_2R_2]$ 및 $[UO_2R_2]$ 에서 $[H^+]$ 에 따르는 초기 역추출속도로부터 $[UO_2R_2][H^+]^2/S_0$ 대 $[H^+]$ 의 plot의 기울기와 절편으로부터 구하였으며, 그 결과 K_9/k_{-5} 의 값은 $7.28 \times 10^3 \text{ mol sec/dm}^4$ 이고, 표준편차는 $2.62 \times 10^3 \text{ mol sec/dm}^4$ 이며, $K_1^{1/2}k_3K_9/k_{-3}k_{-5}$ 은 $8.47 \times 10^4 \text{ mol}^{1.5} \text{ sec/dm}^{5.5}$ 이며, 표준편차는 $5.28 \times 10^3 \text{ mol}^{1.5} \text{ sec/dm}^{5.5}$ 이었다.

5. 결 론

Kerosene 내 HDBP에 의한 질산우라늄을 사용하여 일정 계면적을 갖는 Lewis cell을 이용한 초기 추출속도 및 역추출실험을 25°C , 이온강도 0.5 M NaNO_3 와 HNO_3 혼합·수용상 내의 질산농도 $0.1\text{--}0.5 \text{ mol/dm}^3$, 우라늄(VI)의 농도 $0.1\text{--}0.4 \times 10^3 \text{ mol/dm}^3$, 유기상에서의 HDBP의 농도 $0.04\text{--}0.08 \text{ mol/dm}^3$ 의 조건하에서 수행하여 추출속도와 역추출속도에 대한 실험식을 얻었으며, 이론식과 비교하여 실험식과의 차이에 대한 해석을 하고자 하였다. 추출속도는 수용액상의 우라늄(VI)의 농도에 비례하고, 유기상의 HDBP 농도의 1/2승에 비례하며, 수용액상의 수소이온 농도의 0.281승으로 반비례하였다. 역추출속도는 유기상에서의 우라늄(VI)의 농도에 비례하고, HDBP 농도의 1/2승에 반비례하며, 수용액상의 질산 농도의 2승에 반비례함을 알 수 있었다.

NOMENCLATURE

- A : interfacial area between two phases [cm^2]
- C : concentration [mol/dm^3]
- K : reaction equilibrium constant
- K_a : acid dissociation constant in the organic phase
- k : interfacial reaction rate constant [-]
- k' : interfacial mass transfer coefficient [cm/sec]
- P : term defined by eq. (18)
- Q : term defined by eq. (19)
- R_0 : initial extraction flux [$\text{mol/cm}^2\text{-sec}$]
- S_0 : initial stripping flux [$\text{mol/cm}^2\text{-sec}$]
- t : time [sec]
- \bar{U} : total uranium complexes in the organic phase
- V : volume [cm^3]
- [] : concentration of the species in the bracket [mol/dm^3]

Subscripts

- i : initial concentration
- t : total concentration
- w : aqueous phase side
- o : organic phase side
- u : uranium(VI) species

Superscripts

- overbars "—" : species or concentrations in organic phase
- overbars "--" : interfacial species

REFERENCES

1. Dyrssen, D.: *Acta. Chem. Scand.*, **11**, 1771(1957).
2. Hardy, C. J.: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **21**, 348(1961).
3. Healy, T. V. and Kennedy, J.: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **10**, 128(1959).
4. Dyrssen, D. and Hay, L. D.: *Acta. Chem. Scand.*, **14**, 1099(1960).
5. Kennedy, J., Burford, F. A. and Sammes, P. G.: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **14**, 114(1960).
6. Bokhari, A. H., Harada, M. A. and Eguchi, W.: *J. Chem. Eng. Japan*, **11**, 203(1978).
7. Kataoka, T., Nishiki, T., Okamoto, M. and Ueyama, K.: *日本化學會誌*, 570(1977).
8. Sato, T.: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **28**, 1461(1966).
9. Baes, C. F.: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **24**, 707(1962).
10. 徐吉德, 金鍾現, 許光善: 釜山大學校 工科大學 研究報告, **37**, 165(1989).
11. Huang, T. C. and Huang, C. T.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **27**, 1675(1988).
12. Huang, C. T. and Huang, T. C.: *Solvent Extraction and Ion Exchange*, **5**, 611(1987).
13. Tarasova, V. V., Formin, A. V. and Yogodin, G. A.: *Radiokhimiya.*, **19**, 753(1997).
14. Bunus, F. T., Domocos, V. C. and Dumitrescu, P.: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **40**, 117(1978).
15. Hurst, F. J., Crouse, D. J. and Brown, K. B.: *Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop.*, **11**, 122(1972).
16. Hurst, F. J. and Crouse, D. J.: *Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop.*, **13**, 286(1972).
17. Huang, T. C. and Juang, R. S.: *J. Chem. Eng. Japan*, **19**, 379(1986).
18. Huang, T. C. and Juang, R. S.: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **25**, 752(1986).
19. 朴相郁, 全炳秀, 林均澤: *化學工學*, **28**, 594(1990).