

수직형 순환식 수은 모세관 다발체 전극 전해계의 개발과 그 특성 연구

김 광 옥 · 이 일 희 · 신 영 준 · 유 재 형 · 박 현 수

한국원자력연구소

(1995년 5월 17일 접수, 1996년 1월 25일 채택)

A Study on the Development of Electrolysis System with Vertically Circulating Mercury Capillary Bundle Electrode and its Characteristics

Kwang-Wook Kim, Eil-Hee Lee, Young-Joon Shin, Jae-Hyung Yoo, and Hyun-Soo Park

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

(Received May 17, 1995, Accepted January 25, 1996)

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. 이 장치의 특성과 안정성을 평가하기 위해 수은과 수용액의 유량 변화에 따른 철(III)과 우라늄(VI)이온의 환원 voltammogram이 측정되었다. 수용액의 유속은 장치 내 전해반응에 큰 영향을 미쳤으며, 잘 발달된 한계전류를 얻기 위해서는 정밀한 유속조절이 필요하였다. 측정된 voltammogram의 한계전류는 수용액 유속에 선형적으로 비례하였으며, 한계전류를 보이는 전위에서 연속적으로 우라늄(VI)과 철(III) 이온을 100% 환원시킬 수 있었다. 고밀집 섬유집합체 내에서 수은이 모세관 연속체를 유지하는데 필요로 하는 수은유속 이상에서는 수은유속의 변화는 장치 내의 전해반응에 큰 영향을 미치지 않았다. 본 연구에서 개발된 수직형 순환식 수은 모세관 다발체 전극 전해계는 정확히 제어되는 수용액 유량조건에서 수용액 내의 금속이온의 산화수 상태 및 농도의 연속적인 분석 및 전해반응 기구 해석에 효과적으로 사용될 수 있음을 알 수 있었다.

Abstract: An electrolysis system with a vertically circulating mercury capillary bundle electrode was developed with a very large electrode area in a minimum space. This system was operated by forcedly feeding mercury and aqueous solution containing metal ion into a fiber bundle packed densely within a small porous glass tube. In order to test the characteristics and stability of the electrolysis system, the reduction voltammograms of uranyl and ferric ions were measured with changes of the mercury flow rate and the aqueous flow rate. The aqueous flow rate had a large effect on the electrochemical reaction of metal ion occurring at the interface between the mercury and the aqueous solution and had to be regulated as an appropriate value to have a good limiting current shape. The limiting current was linearly proportional to the aqueous flow rate, and complete reductions of uranyl and ferric ions were rapidly and continuously accomplished at the potential showing limiting current. With a mercury flow rate high enough to keep a capillary continuum of mercury in the fiber bundle, the mercury flow rate had almost no effect on the electrochemical reaction. This system was confirmed to be effective and stable enough to control rapidly and continuously the oxidation state of metal ions fed into the system under an appropriate aqueous flow rate.

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 용액 중의 금속이온의 선택적 산화상태 조절이 필요하다. 이를 위해서 대상 계에 화합물을 첨가하지 않으면서, 원격으로 신속, 정확하게 산화수를 조절할 수 있는 전극면적이 큰 연속식 전해장치가 필요하다[1].

상기의 목적으로 사용할 연속식 전해장치를 구성하는데 있어서 가장 중요하게 고려되어야 할 사항은 대상 용액계에서 전해반응이 안정하고, 우수한 재현성을 보이며, 적은 공간에서 넓은 전극면적을 쉽게 만들 수 있도록 가공성이 좋은 전극재료의 선택에 있다[2-4]. 일반적으로 전해장치의 작동전극 재료로는 가공성이 좋고 여러 가지 형상으로 제작하기 용이한 고체 금속이 주로 사용되고 있으나, 이들 대부분의 금속전극들은 거의 수소에 대한 과전압(overpotential)이 낮아, 전해과정 중 관심 대상원소의 산화-환원전위 부근에서 수소가 발생하여 전해전류 해석에 장애를 주며, 또한 전해반응시 수소반응에 의한 전류효율의 감소와 조업상 안전문제가 따르게 된다. 또한 이들 금속전극들은 용액 및 공기 중에서 쉽게 산화되어 실험결과의 재현성이 감소되고, 산화막에 의한 전류밀도도 낮아진다. 따라서 이를 방지하기 위해서는 고체 금속전극을 직접 사용하기 전에 표면을 정밀하게 연마하거나, 용액 중에서 전기화학적인 전처리과정이 요구되므로, 정밀한 제어와 재현성을 필요로 하는 실제 연속공정에서는 이러한 전처리과정을 수행하기가 용이하지 않다[3-5]. 이밖에 고체금속관을 병렬로 하여 전극면적이 큰 전해계를 제작할 시 전극 제작상 구조적인 문제로 인해 장치가 복잡해지고 대형화하게 되어 장치의 제작 단가가 높아지게 되는 문제점도 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 수은은 보통 가느다란 단일 유리모세관을 통하여 생성되는 작은 액적형태로, 또는 일정한 용기 내에 담아[6, 7] 그 표면만을 전극으로 쓰는 제한적 형태로 밖에 사용되지 않고 있다. 순간적이지만 규칙적으로 모세관을 통해 생성되는 수은액적 전극을 사용하는 플라로그라피 전해기법은 항상 새롭게 생성되는 수은액적으로 인해 실험결과의 재현성이 좋아 산화/환원 반응기구의 연구에는 적합하나, 그 자체 구조 및 전극 면적의 한계성 때문에 빠른 산화수 조절을 요구하는 연속공정에서는 사용할 수 없다. 이외에도 일반 고체 금속체의 수소에 대한 과전압을 다소 높이기 위해 금속체 표면에 수은을 박막으로 입혀 전극으로 사용하는 경우도 있으나, 금속표면에 코팅된 수은의 불안정성 때문에 장시간 사용할 수가 없는 단점을 지니고 있다[7-10].

따라서 본 연구에서는 밀집 섬유다발체에 수은을 순환시키므로써 수소에 대한 높은 과전압을 갖는 수은의 장점을 그대로 유지하면서, 섬유체 내에 형성되는 수은 모세관 집합체의 형성을 통해 대단히 넓은 수은 표면적을 갖도록 하여, 넓은 접촉면적을 갖는 전극으로 형상화하기가 어렵다는 수은의 단점을 극복하고, 순환되는 수은에 의해 전해조 내에서는 항상 깨끗한 수은전극을 사용할 수 있어 수은 플라로그라피 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.

1. 1. 수은 모세관 다발체 전극 전해계의 개념

본 연구에서 개발된 전해장치의 기본 개념은 수은이 비록 표면장력이 매우 높아 쉽게 액적형태로 분산되려는 경향성이 있지만, Fig. 1에서 보는 바와 같이 다공성 유리관 내에 대단히 높은 밀도로 밀집된 극세 섬유모세관 다발체에 수은의 표면장력과 수은이 그 섬유다발체를 통과할시 발생하는 견인력(drag force)을 능가하는 충분한 압력으로 수은을 주입하는 경우 일반 액체와 같은 모세관 현상이 일어나 섬유다발체 내에 연속성을 유지하면서 매우 얇은 박막으로 넓게 퍼져, 다공성 유리관의 작은 공간 내에 하나의 모세관형 수은 연속체를 만들수 있다는 점에 착안한 것이다. 그리고 섬유다발체에 수은의 주입과 동시에 산화수 조절이 필요한 금속이온을 함유한 수용액을 주입하면 수용액도 밀집된 섬유체 내에서 수은과 같이 모

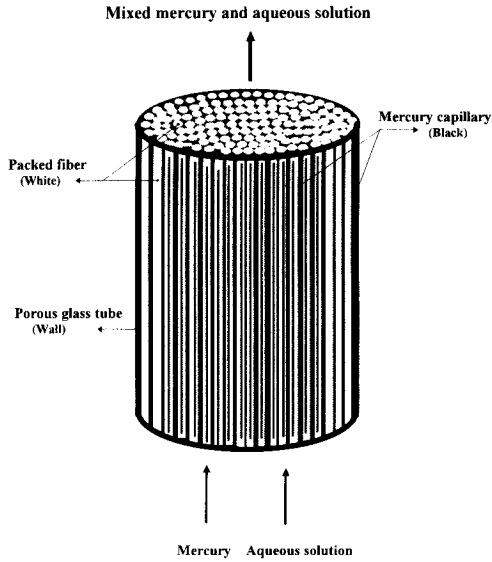


Fig. 1. Schematic diagram of mercury capillary bundle in a packed fiber.

세관 현상에 의해 섬유다발체 내에 넓게 박막으로 퍼지게 되므로 섬유다발체 내에서 수은과 수용액은 전해반응에 필요한 접촉 면적을 넓게 형성하며 섬유다발체관을 빠져 나오게 된다. 이때 모세관형 수은다발체 전극에 수은 공급선을 전위를 공급하여, 금속이온의 전해반응이 넓은 면적으로 형성된 수은전극에서 빠른 속도로 일어나게 된다. 섬유다발체를 빠져나오는 수은과 산화가가 조절된 수용액은 상분리되어 수은은 다시 밀집 섬유다발체 내로 순환 시키므로서, 섬유다발체 내에서는 항상 깨끗한 수은이 수용액과 접촉하여 플라로그라피 수은 전극처럼 재현성이 좋은 실험결과를 얻을 수 있게 된다. Fig. 2에는 밀집 섬유다발체에서 형성된 수은 모세관 집합체의 실물 사진이 나타나 있다. 극세 섬유체에 의해 형성된 모세관 틈사이로 그물과 같은 모세관형 수은집합체를 볼 수 있고, 다공성 유리관 벽 안쪽에는 잘 발달한 무수히 많은 모세관형 수은집합체에 의해 내벽이 거울처럼 빛나게 되는 것을 관찰 할 수 있다.

수은모세관 다발체를 제조하기 위해서 사용되는 섬유는 수용액계에 대해서 안정하고, 섬유체 표면 자체에서는 전해반응이 일어나지 않도록 전기전도성이 없어야 하며, 다공성 유리관 내에서 극세 모세관을 형성하도록 충분히 가느다란 섬유이어야 한다. 또한 다

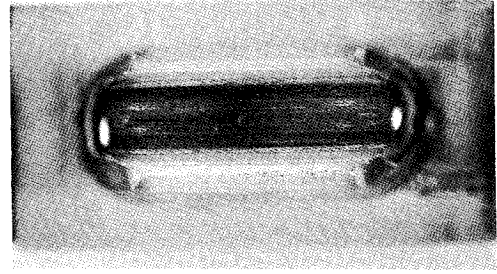


Fig. 2. Mercury capillary bundle developed in highly packed fiber within porous glass tube.

공성 유리관 내에서 수은이 모세관 형으로 잘 발달하게 하기 위해 유리관 내의 단위 면적당 일정한 수 이상의 섬유가닥 수를 유지하는 것이 필요하다. 이때 다공성 유리관은 섬유체를 밀집하기 위한 외벽의 기능과, 작용전극 용액계와 대응전극 용액계를 분리하는 분리막(membrane)으로 작용한다.

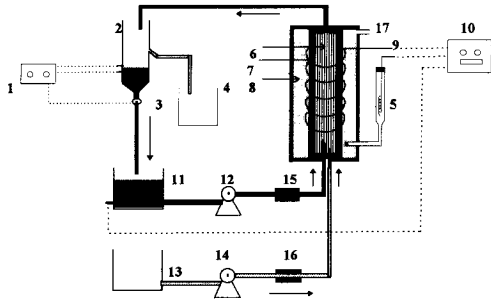
본 연구장치와 같은 용액이 흐르는 전해장치(flow electrolysis apparatus)에서의 산화/환원 해석과 장치의 안정성 평가는 다음과 같은 간단한 수식에 의해 표현될 수 있다[2, 3].

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

여기서, I 는 참조전극과 수은 모세관 다발체 사이에서 측정된 전류(ampere)이고, n 은 산화/환원 반응에 관련된 전자수, F 는 패라데이 상수(96,500 Coulombs), f 는 수용액의 유량 (liter/sec), C_m 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, 모세관 다발체형 수은전극의 모든 계면에서의 이온농도는 제로가 되고, 이런 상태가 유지되면서 용액이 수은모세관 연속체 계면 위를 일정시간 연속적으로 흐르게 되면, 수은표면과 접촉하는 수용액 내에 이온의 농도 구배층 밖의 농도도 결국 제로가 되어, 계를 빠져나오는 용액의 농도 C_{out} 는 제로가 되고 상기의 수식(1)은 더욱 간단한 식으로 표현된다.

$$I = nFfC_m \quad (2)$$

전해장치를 통해 나오는 수용액 내의 이온이 원하



- | | |
|--------------------------|--|
| 1. Hg level controller | 10. Potentiostat/data recording system |
| 2. Hg/solution separator | 11. Hg reservoir |
| 3. Solenoid valve | 12. Hg pump |
| 4. Product storage tank | 13. Target solution tank |
| 5. Reference electrode | 14. Target solution pump |
| 6. Working electrode | 15. Hg flow controller |
| (Hg capillary column) | 16. Aqueous solution flow controller |
| 7. Porous tube(membrane) | 17. Air vent |
| 8. Counter solution | |
| 9. Counter electrode(Pt) | |

Fig. 3. Electrolysis system with vertically circulating mercury capillary bundle electrode.

는 산화가 상태로 충분히 변환되기 위해서는, 산화수 조절에 필요한 전위 공급상태에서 주입되는 수용액의 전해조에 체류하는 시간에 영향을 받게 되고, 이 체류시간은 수용액의 유속 및 일정한 유속에서는 모세관형 수은다발체의 길이에 의해 조절될 수 있다.

2. 전해장치의 구성 및 실험 방법

2. 1. 장치의 구성

Fig. 3에는 수직형 순환식 수은모세관 다발체전극 전해장치의 공정도 가 나타나 있다. 여기서 작용전극으로 사용되는 수은모세관 다발체[6]는 수은이 공급되는 라인을 통해 하나의 수은 연속체로 유지하도록 하고, 수은 저장조[11]를 통해 이동되는 전류에 의해 수은모세관 다발체 표면 위에서 이와 접촉하는 수용액 이온의 산화/환원 반응이 일어나도록 하였다. 모세관형 수은 전극체의 분리막인 다공성 유리관[7] 외부는 대응전극 용액[8]으로 채워지며 대응전극으로 작용하게 되는 백금선[9]으로 충분히 감싸주었고, 참조전극[5]을 분리막에 가까이 위치하게 하였다. 대응전극 용액이 담기는 반응조에는 대응전극에서 발생하는 수소 또는 산소가 배출되도록 배기구멍[17]을

설치하였다. 모세관형 수은다발체관을 빠져 나오는 수은과 수용액의 혼합용액은 수은/용액 분리기[2]를 통해 수은과 수용액으로 분리되고, 수은은 솔레노이드 밸브[3]와 수은 수위 조절기[1]에 의해 일정 높이를 유지하며 수은저장조[11]로 순환시키고 산화수가 조절된 수용액은 익류관(overflow line)을 통해 수용액 저장조[4]에서 받아내도록 하였다. 모세관형 수은다발체관에 수은과 수용액을 공급하는 펌프[12, 14]는 수은과 수용액이 고밀도로 밀집된 섬유집합체를 통과할수 있는 충분한 토출압을 갖는 정량 미량 급액펌프이어야 한다. 이때 수은과 수용액의 유량은 전해반응 전환율 및 산화/환원 한계전류 등에 큰 영향을 미치므로 정밀한 유량조절기[15, 16] 등에 의해 조절하여 주입하였다. 수은은 높은 표면장력 때문에 수은순환계 내부에서 쉽게 끊어져, 수은 불연속체로 될 수 있으므로, 수은저장조에 연결된 정전압 공급장치인 Potentiostat[10]의 터미널로부터 수은 공급선을 통해 수은 모세관 집합체에 안정적으로 전류를 공급하기 위해서는 수은계가 하나의 연속체를 유지하는 것이 대단히 중요하다. 따라서 가장 불연속점이 나타나기 쉬운부분, 즉 펌프를 거치는 수은 공급선과 수은 모세관 집합체 사이의 수직으로 유지하여 수은 자중에 의해 수은의 끊어짐을 방지하도록 하였다. 수은 공급펌프에 의해 발생하는 펄스는 수은계를 연속으로 유지하는데 큰 장애 요인이므로 가능한 펄스가 없도록 하는 것이 대단히 중요하며, 펄스를 갖는 펌프를 사용할 때는 이의 영향을 줄이기 위해 수은 공급선 상에 완충탱크를 설치하는 것이 필요하였다.

2. 2. 실험방법

수은 모세관 다발체 전극 전해장치의 특성과 안정성을 고찰하기 위해 수용액과 수은의 유량을 변화시키면서 각각의 경우 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. 수은과 수용액 유량은 전해장치를 나오는 수은과 용액을 매스실린더에 일정시간 받아내어 측정하였다. 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 하이드라진($N_2H_5^+$) [14]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. 본 연구에서 사용된 실험 변수와 범위는 다음과 같았다.

Table 1. Experimental Parameters and Their Ranges

Parameters System	Aqueous flow rate(ml/min)	Mercury flow rate(ml/min)	Concentration (g/l)
Fe(II)/Fe(III)	0.7~4.0	2.8~5.6	2.0
U(IV)/U(VI)	0.4~4.0	2.0~4.0	2.0~5.0

연속식 전해과정 중 본 연구개발 장치의 안정성을 보기 위하여 flow coulometry 방법을 사용하였다. 즉, 불타모그램으로부터 결정된 한계전위를 보이는 전위 하에서 전해장치를 흐르는 유량의 변화에 따른 수용액 내의 U(VI) 이온의 U(IV)로의 환원전환율을 측정하기 위해서 장치에서 나오는 U(IV)의 농도를 측정하였다. U(IV) 농도분석을 위해 glassy carbon electrode system[11, 12]을 사용하여 먼저 순수한 U(IV)용액을 만들고, 이 용액을 사용하여 spectrophotometer 분석을 위한 표준검정 곡선을 작성하였다. 우라늄 환원과정에서 옅은 노랑색의 U(VI)은 초록색의 U(IV)으로 변하므로 spectrophotometer를 사용한 U(IV) 농도분석은 최대 흡광도 피크를 보이는 646.5nm에서 U(VI)의 간섭없이 측정할 수 있었다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 4는 본 연구 장치의 안전성과 운전특성을 조사하기 위하여 수은유량을 4.6ml/min로 일정하게 고정하고, 수용액의 유량을 변화시키면서 1전자 환원 반응인 Fe(III)/F(II)계에 대한 voltammogram을 측정한 결과로서 본 실험범위의 수용액 유속에서는 Fe(III)의 환원 한계전류가 잘 발달되어 있는 것을 볼 수 있다. 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 수소

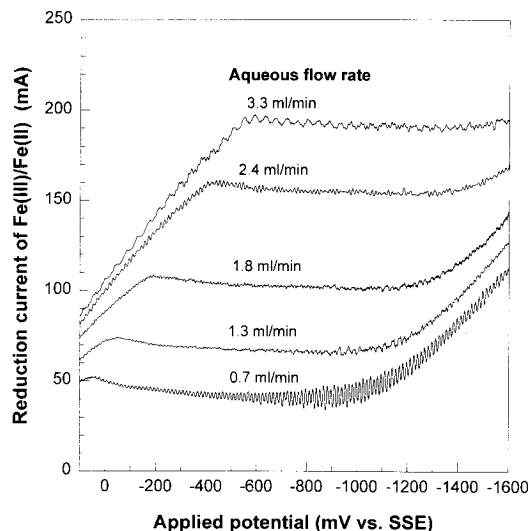


Fig. 4. Voltammograms for the reduction of Fe(III) with a change of aqueous flow rate at Hg flow rate of 4.5ml/min.

Working solution : 2g/l Fe(III)+0.1N $N_2H_5^+$ + 1.0N HNO_3 , Scan rate : 5mV/sec

이온의 환원에 의한 것으로 수용액 유량이 0.7ml/min일 때 약 -1.1V 부근부터 나타나 수은전극의 특징인 수소환원에 대한 높은 과전압(overpotential)을 보여주고 있다. 각 환원전류에 포함된 노이즈와 같은 약간의 전류 진동은 수은과 수용액 공급 펌프의 펄스에 기인한 것으로 전류해석에는 거의 영향을 주지는 않지만 수용액의 유속이 매우 높아지거나 낮아질 때는 환원전류의 진동 진폭이 커지고 모양도 다소 불규칙해지는 것을 실험적으로 관찰 할 수 있었다. 이는 섬유다발체관 내에서 서로 접촉하는 두 액체가 펌프 펄스에 의해 진동함으로써 생긴 접촉 전극면적의 변화에 기인한 것으로 생각된다. 따라서 매끄러운 전해전류를 얻기 위해서는 수용액을 적정 유속으로 조정하는 것이 필요함을 알 수 있었고, 본 연구와 같은 장치에서는 보다 펄스가 없는 펌프를 사용하거나, 펄스의 주기와 진폭이 적은 펌프가 필요함을 알 수 있었다.

Fig. 5에는 수은의 유속을 3.8ml/min으로 일정하게 고정하고, 수용액의 유속을 변화시키면서 2전자 환원 반응인 U(VI)/U(IV)계에 대한 voltammogram 측정 결과가 나타나 있다. 수용액의 유량이 약 1.0ml/min 이하까지는 U(IV)의 환원 한계전류가 잘

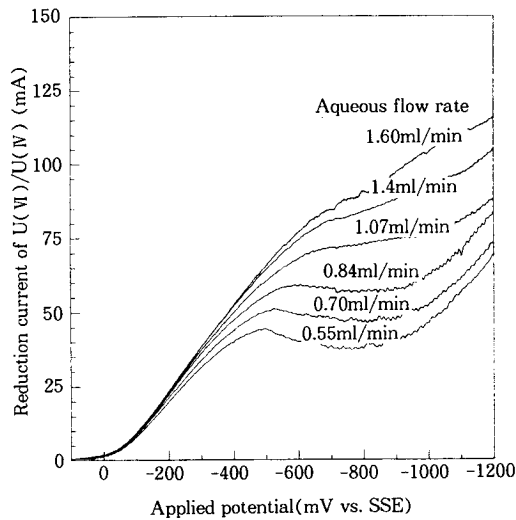


Fig. 5. Voltammograms for the reduction of U(VI) with a change of aqueous flow rate at Hg flow rate of 3.8ml/min.

Working solution : 5g/l U(VI)+0.1N $N_2H_5^+$ +1.0N HNO_3 , Scan rate : 5mV/sec

발달되어 있음을 볼 수 있고 유속의 증가에 따라 한계전류는 증가하며, 수소의 환원전류는 약 $-1.0V$ 전후에서 발생됨을 관찰할 수 있다. 수용액 유속이 1.0ml/min 이상에서는 U(VI)의 환원 한계전류가 일정한 값을 보이지 않고 주사되는 전위에 대하여 완만하게 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 되지않는데 기인하는 것으로, 이러한 경우 U(VI)가 U(IV)로 100% 전환되지 않고 수은 모세관 다발체를 빠져 나오게 된다. 따라서 U(VI)을 충분히 전환시키기 위해서는 U(VI)수용액이 수은계면과의 접촉시간 즉, 장치내의 체류시간을 증가시켜야 한다. 이를 위해서는 수용액의 유속을 감소시키거나, 보다 긴 길이의 수은 모세관 다발체 장치를 사용해야 할 것으로 생각된다.

Fig. 6에 는 일정한 수용액의 유속 상태에서 수은유량의 변화에 따른 U(VI)/U(IV)계와 Fe(III)/Fe(II)계의 환원 voltammogram이 나타나 있다. 고밀집 섬유집합체 내에서 수은이 모세관 현상에 의해 충분

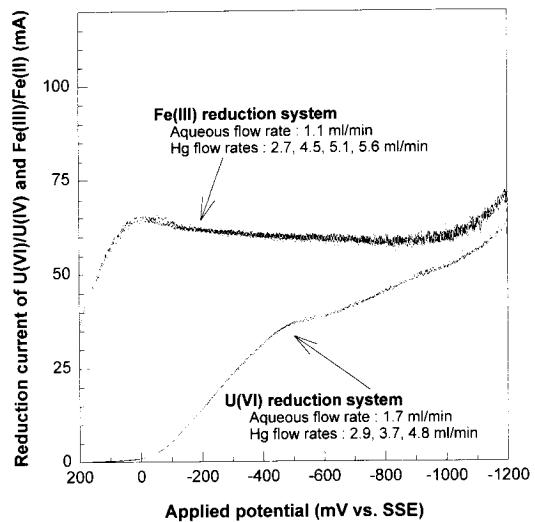


Fig. 6. Effect of Hg flow rate on voltammograms for the reduction of U(VI) and Fe(III) at constant aqueous flow rate.

Working solution : 5g/l U(VI)+0.1N $N_2H_5^+$ +1.0N HNO_3 , 2g/l Fe(III)+0.1N $N_2H_5^+$ +1.0N HNO_3 , Scan rate : 5mV/sec

히 퍼질 수 있는 정도의 유량으로 수은이 공급되면 수은유량 자체의 변화는 본 연구장치의 운전 특성에 큰 영향을 주지 못함을 알 수 있다. 그러나 수은 유량이 2.0ml/min 이하일 때는 섬유집합체 내에서 수은이 하나의 연속체로 유지하는데 불충분하여 환원전류가 심하게 파동치는 것을 실험적으로 관찰할 수 있었다.

Fig. 7은 수은 유량 4.0ml/min과 수용액 유량 1.2ml/min 상태에서 U(VI) 농도 변화에 따른 U(VI) 환원 voltammogram으로 U(VI)의 농도가 증가할수록 U(VI) 환원 한계전류에 보이는 전위가 음전위 방향으로 이동하는 것을 볼 수 있다. 이는 용액 중 (VI) 농도가 증가함에 따라 한계전류를 보이기 위해서 보다 높은 음전위가 필요하기 때문이다. 또 U(VI) 농도에 따라 U(VI) 환원 한계전류의 크기는 거의 정확히 선형적으로 증가하는 것을 볼 수 있고 (Fig. 9 참조) 이는 식(2)에 의해 설명이 된다. 여기서 특이한 것은 U(VI) 농도가 제로인 blank 용액, 즉 질산과 하이드라이진만 있는 용액의 경우, 수소 환원전류가 약 $-0.8V$ 전후에서 발생하는 것을 볼

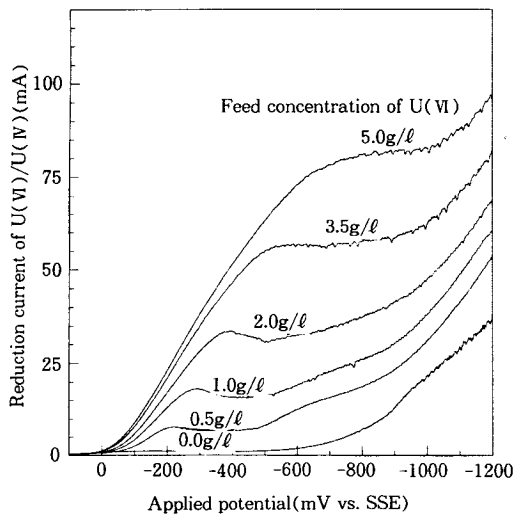


Fig. 7. Effect of feed concentration of U(VI) on voltammograms for the reduction of U(VI) at aqueous flow rate of 1.2ml/min and Hg flow rate of 4.0ml/min.

Working solution : 0, 0.5, 1.0, 2.0, 3.5, 5.0g/l U(VI) + 0.1N $N_2H_5^+$ + 1.0N HNO_3 , Scan rate : 5mV/sec

수 있으나 U(VI) 농도가 증가할수록 수소 환원전위가 음방향으로 더욱 이동된다는 것이다. 즉 수소에 대한 과전압의 증가를 볼 수 있는데, 이것은 U(VI) 농도가 증가할수록 우라닐 이온(UO_2^{+2})이 수은 표면 위의 전기적 이중층(double layer)에 많이 모여있거나 수은 표면에 흡착되어 있어 수소이온이 수은표면에서 이동되어 환원되는 것을 방해하기 때문으로 생각된다[2-4, 13].

Fig. 8에는 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. 이 결과로부터 정확한 수용액 농도와 유속을 알고 있는 경우 전해반응에 참여한 전자수를 계산함으로써 신속하게 미지의 전해 반응기구를 규명하거나, 기지의 전해반응인 경우는 식(2)를

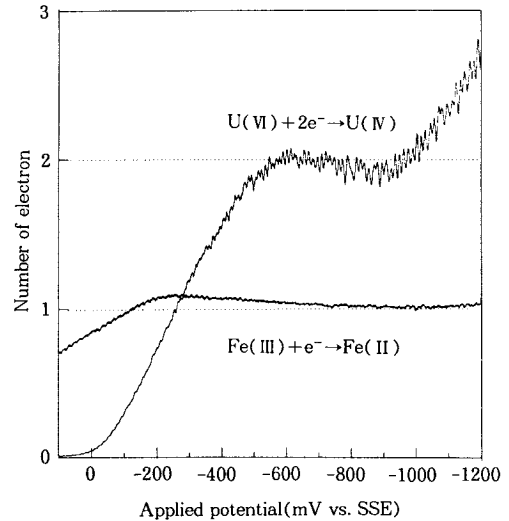


Fig. 8. Coulopotentiograms for the reduction of uranyl and ferric ions.

Fe(III)/Fe(II) reduction system : Initial conc. of Fe(III) : 2g/l, Hg flow rate : 4.6ml/min, Aq. flow rate : 1.5ml/min, U(VI)/U(IV) reduction system : Initial conc. of U(VI) : 5g/l, Hg flow rate : 3.4ml/min, Aq. flow rate : 0.8ml/min

사용하여 주입되는 용액의 이온 농도를 예측하는데 본 연구 장치는 손쉽게 사용될 수 있음을 알 수 있다. 따라서 연속적으로 순환되는 소량의 수은을 사용하는 본 연구의 전해장치는 식(2)에 의해 잘 표현이 될 수 있으며, 이 식을 이용하여 수용액 중의 금속 이온을 원하는 산화상태로 연속적으로 100% 전환할 수 있음을 알 수 있다.

Fig. 9에는 Fig. 4와 Fig. 5 voltammogram 결과와 식(2)를 사용하여 수용액의 유속변화에 따른 한계전류 상태에서 그때의 환원반응에 참여한 전자수와 한계전류 값이 나타나 있다. Fig. 9(a)에서는 잘 발달된 U(VI)/U(IV) 환원 한계전류를 보이는 수용액 유량범위에서는 환원 반응의 반응 참여전자수는 거의 모두 정확히 2를 보이고 한계전류의 값은 식(2)에 나타난 것처럼 수용액 유속에 정확히 선형적으로 비례함을 볼 수 있다. Fig. 9(b)에는 마찬가지로 Fe(III)/Fe(II) 환원반응이 본 연구의 수용액 유량 실험범위 내에서 환원반응 참여한 전자수가 모두 1임

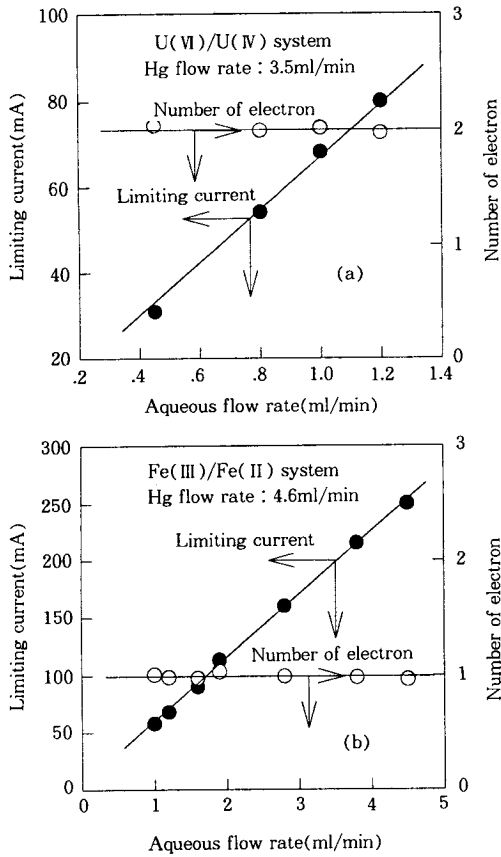


Fig. 9. Limiting current and number of electron calculated at limiting current with a change of aqueous flow rate in uranyl ion (a) and ferric (b) ion reductions.
Feed concentration : U(VI) : 5g/l, Fe(III) : 2g/l

을 볼 수 있고 한계전류의 값도 수용액 유량에 비례함을 볼 수 있다. 따라서 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 반응기 연구에 사용될 수 있음을 재확인할 수 있었다.

Fig. 10에는 본 연구 장치에서 전해반응 전환율에 대한 수용액의 유속변화에 따른 영향을 고찰하고, 한계전류를 보이는 전위에서 본 연구장치를 통과한 이온의 농도가 제로임, 즉 $C_{out}=0$ 를 확인하기 위해

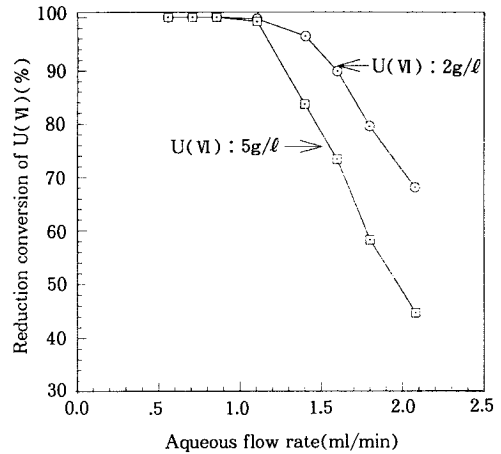


Fig. 10. Reduction conversion of U(VI) to U(IV) with a change of aqueous flow rate.
Applied potential : -700mV(vs. SSE)

chronoamperometry 방법에 의한 U(VI) 환원 전해 실험결과가 나타나 있다. 즉 Fig. 5으로부터 잘 발달된 U(VI) 환원 한계전류를 보이는 전위 -0.7V(vs. SSE)를 정전압 공급전위로 하여 수용액의 다양한 유속 조건에서 본 연구 전해반응조에서 빠져 나오는 U(IV)의 농도를 측정하여 계산된 U(VI)의 환원 전환율이 나타나 있다. voltammogram에서 정확한 한계전류를 보이는 수용액 유량 즉, 1.0ml/min 이하에서 U(VI)이 거의 100% 환원되는 것을 볼 수 있고 정확하지 않은 한계전류를 보이는 수용액의 유속, 예를 들면 Fig. 5에서 1.0ml/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 됨으로써, 전 수은표면 위의 농도 구배에서 모든 U(VI)의 농도가 제로로 되지 못하고 반응기를 빠져나가기 때문으로 생각된다. 반응기 주입 U(VI) 농도가 2g/l 보다 5g/l 일 때 더욱 U(IV)로의 환원 전환율이 떨어지는 것을 볼 수 있다. 이와 같이 전환율이 100% 되지 못하는 경우, 수용액이 전해반응기 내에서 오래 체류하며 충분히 환원되도록 더욱 긴 수은모세관 다발체 반응기의 사용이 요구된다.

Fig. 8에서 Fig. 10의 결과를 종합하여 보면 주입 수용액 유속이 적절히 유지되거나 충분히 길이가 긴

수은모세관 다발체 반응기를 사용하여 충분히 발달된 한계전류를 보이는 유속에서는 넓은 전위영역에서 수소의 환원반응이 없으므로 전류효율 100% 상태에서 원하는 수용액 내의 금속이온 산화가를 연속적으로 신속하게 100% 전환할 수 있음을 볼 수 있고, 전해 반응계는 식(2)에 의해 표현이 될수 있음을 알 수 있었다. 따라서 본 연구 장치인 순환식 수은 모세관 다발체 전극 전해장치는 식(1) 또는 식(2)를 사용하여 정확히 수용액 유량이 조절되는 상태에서 금속이온의 산화/환원 반응기구의 규명과 온라인 금속이온의 농도분석 및 이온상태 분석에 유용하게 사용될 수 있음을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

1. 수은과 수용액을 고밀집 섬유다발체 내에 동시에 주입시켜, 최소 공간에서 충분히 넓은 전극면적을 유지하도록 고안된 수직형 순환식 수은모세관 다발체 전극 전해반응 장치의 안정성은 좋았다.

2. 본 연구장치에서 산화/환원 한계전류의 크기는 주입되는 수용액의 유량에 선형적으로 비례하였으며, 매우 빠른 수용액 유속에서는 물질전달속도가 전자전달 반응보다 빨라져 한계전류가 잘 발달되지 않았다.

3. 고밀집 섬유집합체 내에서 수은이 모세관 연속체를 유지하기에 필요로 하는 적정 수은유량 이상에서는, 수은유속의 변화는 장치내의 전해반응에 큰 영향을 미치지 않았다.

4. 본 연구에서 개발된 수직형 순환식 수은모세관 다발체전극 전해계는 수용액의 유량이 정확히 제어되는 조건에서 수용액내의 금속이온의 산화수 상태 및 농도의 연속적인 분석 및 전해반응 기구 해석에 효과적으로 사용될 수 있음을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

1. 吉田善行, 立川園造, 原子力工業, **39**, 48(1992).
2. D. J. Pickett, "Electrochemical Reactor Design, 2nd ed.", Elsevier Scientific Publishing Co. N. Y.(1979).
3. A. J. Bard and L. R. Faulkner, "Electrochemical Methods", John Wiley & Sons, N. Y.(1980).
4. 김준용, "현대 전기화학공업", Chapter 5, 서울대학교 출판부(1985).
5. A. M. Couper, D. Pletcher, and F. C. Walsh, *Chem. Rev.*, **90**, 837(1990).
6. D. E. Reynolds and J. F. Pickering, U. S. Patent 4,440,614(1984).
7. D. T. Sawyer and J. L. Roberts, Jr., "Experimental Electrochemical for Chemists", John Wiley & Sons, N. Y.(1974).
8. W. G. Kuhr, U. S. Patent 5,244,560(1993).
9. R. Schoberle and W. Schaffer, U. S. Patent 4,565,613(1986).
10. X. Huang, R. N. Zare, A. G. Ewing, and S. E. Sloss, U. S. Patent 5,126,023(1992).
11. S. Kihara, Z. Yoshida, and H. Aoyagi, *Bunseki Kagaku*, **40**, 309(1991).
12. Z. Yoshida, H. Aoyagi, and S. Kihara, *J. Anal. Chem.*, **340**, 403(1991).
13. J. S. Newman, "Electrochemical system", Prentice-Hall International Editions, New Jersey (1991).
14. K. W. Kim, J. D. Kim, H. Aoyagi, Y. Toida, and Z. Yoshida, *J. Nucl. Sci. Tech.*, **30**, 554(1993).