

우라늄(VI) 추출 상승반응속도의 추산조건

(The Conditions for the Prediction of the enhanced Uranium(VI) Extraction Reaction Rate)

玄 榮 珍

目 次

- I. 서 론
- II. 실험방법
- III. 금속이온과 추출제간의 반응속도 추산 모델
 - III-1. 아연, 구리, 알루미늄의 반응속도
 - III-2. 우라늄(VI)의 반응속도
- IV. 결 론

I. 서 론

폐수·해수중에 함유된 금속이온 또는 우라늄광에 함유된 우라늄이온을 분리·회수시키는데 용매추출법, 이온교환법, 이온부상법 또는 액막분리법이 사용되어 왔으며 이들 공정에 의한 금속이온의 분리효과를 정량적으로 추산하여 최적조업조건을 제시하며 또한 이런 조업조건에 합당하도록 위의 분리공정을 개조시키기 위해서 금속이온과 추출제의 물리·화학적 특성에 따라 여러 반응기구에 기인한 반응속도추산연구가 수행되어 왔다.

금속이온과 추출제간의 반응속도추산에 관한 연구사례로서, 64년 B.E.McClellan 및 Henry Freiser는 Di Phenyl Thiocarbazon, Di-o-Toly Thiocarbazon 및 Di- α -Naphthyl Thiocarbazon에 의한 아연, 니켈, 코발트 및 카드뮴의 추출반응 속도¹⁾, 70년 Reinhardt 및 75년 Atwood는 LIX 65 N (aromatic β -hydroxy benzophenone oxime: $\overline{\text{HR}}$)에 의한 구리의 추출반응속도^{2),3)}, 78년 Kazuo Kondo 및 Seiji Takahashi는 Benzoylacetone에 의한 구리의 추출반응속도⁴⁾ 동년 Taichi Sato 및 Takeshi Yoshino는

D₂EHPA(di-(ethyl hexyl) phosphoric acid)에 의한 알루미늄의 추출반응속도⁵⁾, 82년 Toshinori Kojima 및 Terukatsu Miyach는 LIX63(aliphatic α -hydroxy oxime)/LIX 65N에 의한 구리의 추출반응속도⁶⁾, 83년 Isao Komasa와 및 Tsutao Otake는 2-Hydroxy-5-Nonyl Benzophenone Oxime 및 Bis(2-ethyl hexyl) Phosphoric Acid에 의한 구리의 추출반응속도⁷⁾, 83년 Yoshikaza Miyake 및 Masuaki Teramoto는 anti HNAPO(anti 2-hydroxy-5-nonyl acetophenone oxime)에 의한 구리의 추출반응속도⁸⁾, 87년 및 88년 Son-ki Ihm은 Versatic Acid 10과 D₂EHPA에 의한 구리의 추출반응속도⁹⁾에 대한 연구를 수행하였다.

한편 금속이온 중 우라늄 이온의 분리·회수에 대한 연구사례로서 48년 Smith E.L. 및 J.E. Paga¹⁰⁾가 용매추출법에 의해 우라늄광으로부터 우라늄의 분리·회수에 대한 연구를 시작한 이래, 64년 United Kingdom Atomic Energy Authority가 이온교환법¹¹⁾에 의해 해수로부터 우라늄의 분리·회수에 대한 연구를, 71년 Colorado School of Mines Research Institute의 Merritt R.C.¹²⁾가 용매추출법에 의해 우라늄광으로부터 본격적인 우라늄의 분리·회수에 대한 연구를, 78년 Florin T. Bunus가 액막분리법¹³⁾에 의해 우라늄 혼합물에서부터 우라늄의 분리·회수에 대한 연구를 수행하였으나 이들 공정에 사용되는 추출용매와 우라늄의 반응에서 추출반응기구에 따른 반응속도추산에 관하여 연구가 이루어지고 있지 않는 실정이다.

따라서 이상과 같이 금속이온과 추출제의 반응에서 제시된 반응기구에 따른 반응속도추산 모델에 관한 연구사례를 상호 비교·검토할 때 계면반응의 저항을 감소시켜 반응속도를 증가시킴으로써 D₂EHPA에 의한 우라늄추출 상승효과를 가져오게 하기 위해서는 TOPO(tri octyl phosphine oxide) 또는 HDEHP(bis(2-ethyl hexyl) phosphoric acid)와 같은 추출반응촉진제를 D₂EHPA에 첨가시키고 수용상에 Sodium Acetate와 같은 보조배위자를 부가시켜야 하는 바 이러한 추출상승 효과를 예측하는 반응속도의 추산에 필요한 조건을 제시하는 것이 본 연구의 목적이다.

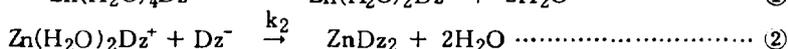
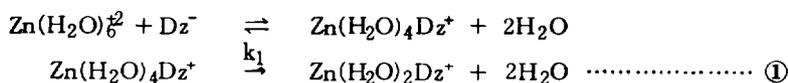
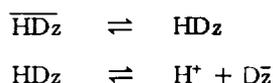
II. 실험 방법

추출반응속도에 대한 실험장치 및 실험방법을 고찰하면, 상·하부의 용적으로 구분되어 접촉계면적이 일정하도록 유지되며 각 부위에 회전수가 다른 Stirrer가 부착된 Lewis Cell 또는 Stirred Transfer Cell을 항온자켓에 넣어 반응온도를 조절하고, 유리 또는 스테인레스로 제작된 셀의 하부 용적에 수용상을 주입한 후 두 상의 접촉계면적에 동요가 생기지 않도록 셀의 상부 용적에 유기상 또는 에멀전상을 서서히 주입하면서 두 상을 독립적으로 일정시간 혼합시켜 Sampling Tap을 통해 수용상의 시료를 채취하여 시료에 함유된 금속이온의 농도를 시간변화에 따라 U.V.분광기로 측정한다.

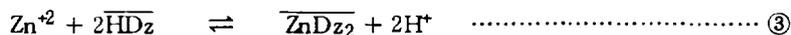
Ⅲ. 금속이온과 추출제간의 반응속도추산모델

Ⅲ-1. 아연, 구리, 알루미늄의 반응속도

64년 McClellan 및 Henry Freiser는 $Zn(H_2O)_6^{2+}$ 이 Di Phenyl Thiocarbazon(\overline{HDz})에 반응할 때 HDz의 해리로 두 상(수용상 및 유기상)의 계면에 나타나는 Dz^- 와 $Zn(H_2O)_6^{2+}$ 의 신속한 반응에 의해 생성된 $Zn(H_2O)_4Dz^+$ 에서 2몰의 물분자가 해리되는 과정 또는 2몰의 물분자가 해리된 $Zn(H_2O)_2Dz^+$ 가 Dz^- 에 반응하는 과정을 각각의 율속단계로 가정하여 아래와 같이 반응속도모델을 제시하였다.



위 과정을 거쳐 종결되는 총괄추출반응은 ③식으로 표시된다.



$k_1 \ll k_2$ 이어 ①식이 율속단계이면 반응속도는 ④식으로 표시되고 \overline{HDz} 및 H^+ 의 농도를 일정하게 유지하여 $\log \frac{[Zn^{+2}]_0}{[Zn^{+2}]_t}$ 을 시간변화에 대해 도시할 때 $k_1 = 2.303 \cdot \text{slope} \cdot [H^+] / [\overline{HDz}]$ 로 결정되고

$$r_f = k_1 [Zn(H_2O)_4Dz^+] = k_{f1} [Zn^{+2}][\overline{HDz}] / [H^+] \dots\dots\dots ④$$

$k_2 \ll k_1$ 이어 ②식이 율속단계이면 반응속도는 ⑤식으로 표시되고 Zn^{+2} 의 농도를 일정하게 유지하여 시간변화에 대한 $\log \frac{[Zn^{+2}]_0}{[Zn^{+2}]_t}$ 의 기울기가 pH 또는 \overline{HDz} 에 대하여 변할 때 pH 또는 \overline{HDz} 의 농도변화에 대한 기울기의 도시로부터 $[H^+]$ 또는 $[\overline{HDz}]$ 의 차수를 결정하였다.

$$r_f = k_2 [Zn(H_2O)_2Dz^+][Dz^-] = k_{f2} [Zn^{+2}][\overline{HDz}]^2 / [H^+]^2 \dots\dots\dots ⑤$$

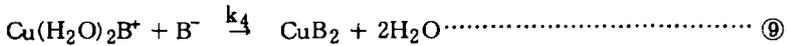
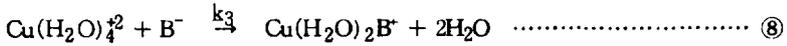
70년 Reinhardt 및 75년 Atwood는 구리가 LIX 64N의 LIX 65N(atomic β -hydroxy benzophenone oxime: \overline{HR})과 LIX 63(aliphatic α -hydroxy oxime: \overline{HB})에 반응할 때 계면 반응을 율속단계로 가정하여 반응속도를 ⑥식 및 ⑦식으로 제시하였다.

$$r_f = k_f [Cu^{+2}][\overline{LIX65N}][\overline{LIX63}]^{1/2} / [H^+] - k_b (\overline{Cu-LIX65})_2 [\overline{LIX63}]^{1/2} [H^+] / [\overline{LIX65N}] \dots\dots ⑥$$

계면에서 HR의 해리가 낮고 수용상의 pH가 높을 때

$$r_f = k_f[\text{Cu}^{2+}][\overline{\text{LIX65N}}]^{1/2}[\overline{\text{LIX63}}]^{1/2}/[\text{H}^+] \dots\dots\dots ⑦$$

78년 Kazuo Kondo 및 Seiji Takahashi는 $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$ 가 Benzoyl Acetone($\overline{\text{HB}}$)에 반응할 때 HB의 해리로 두 상의 계면에 나타난 B^- 와 $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$ 의 반응을 또는 이 반응에서 생성된 $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2\text{B}^+$ 와 B^- 의 반응을 율속단계로 가정하여 아래와 같이 반응속도모형을 제시하였다.



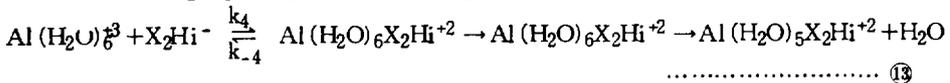
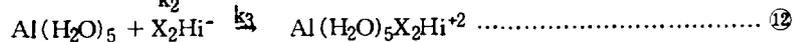
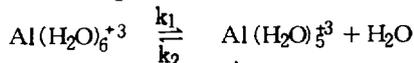
위 과정을 거쳐 종결되는 총괄추출반응은 ⑩식으로 표시되었으며

$$r_f = k_3[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}][\text{B}^-] - k_4[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2\text{B}^+] = k_f \frac{[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}][\overline{\text{HB}}]}{[\text{H}^+]} \xrightarrow{k_b} \frac{[\text{CuB}_2][\text{H}^+]}{[\overline{\text{HB}}]} \dots\dots\dots ⑩$$

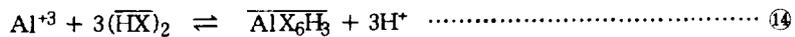
한편 $k_4 \ll k_3$ 이어 ⑨식이 율속단계이고 계면에서 HB의 해리가 무시될 정도이면 반응속도는 ⑪식으로 표시되었다.

$$r_f = k_4[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2\text{B}^+][\text{B}^-] - k_{-4}[\text{CuB}_2] \simeq k_f[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}][\overline{\text{HB}}]^2/[\text{H}^+]^2 \dots\dots\dots ⑪$$

78년 Taichi Sato 및 Takeshi Yoshino는 $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 이 $\text{D}_2\text{EHPA}[(\overline{\text{HX}})_2]$ 에 반응할 때 $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 에서 1몰의 물분자가 해리되어 생긴 $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5^{3+}$ 와 $(\overline{\text{HX}})_2$ 의 해리로 두 상의 계면에 나타나는 X_2Hi 의 반응을, 또는 1몰의 물분자가 해리되지 않아 제한된 배위구를 갖는 $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 과 계면에 나타난 X_2Hi^- 의 반응을 율속단계로 가정하여 이 가정의 합당성을 Al^{3+} 주위에 물분자가 부착되어 있는 정도를 나타내는 활성화엔트로피(ΔS^\ddagger) 개념에 의하여 입증함으로써 아래와 같이 반응속도모형을 제시하였다.



위 과정을 거쳐 종결되는 총괄추출반응은 ⑭식으로 표시된다.



$k_3 \ll k_2$ 이어 ⑫식을 율속단계로 할 때 5배위 Al^{3+} 이온의 ΔS^\ddagger 값은 양의 값을 보여 이 율속단계의 가정은 합당한 것이고 steady state approximation에 의한 반응속도는 ⑮식으로 표시된다.

$$r_f = k_3[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5^{3+}][\text{X}_2\text{Hi}^-] = \frac{k_1 k_3 [\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}]}{k_2 + k_3 [\text{X}_2\text{Hi}^-]} \cdot [\text{X}_2\text{Hi}^-]$$

$$\simeq k_f [\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}][(\overline{\text{HX}})_2]/[\text{H}^+] \dots\dots\dots ⑮$$

한편 13식을 윌속단계로 할 때 7 배위의 Al^{+3} 이온의 ΔS^\ddagger 값은 음의 값을 나타내어 이 가 정은 합당치 않음을 보여주었다.

14식에서 역반응을 고려하고 $k_f' = k_f [(\overline{HX})_2]/[H^+]$ 및 $k_b' = k_b [H^+]/[(\overline{HX})_2]$ 를 이용 하면 15식은 16식이 되며

$$r_f = k_f' a_t - k_b' c_t \dots\dots\dots 16$$

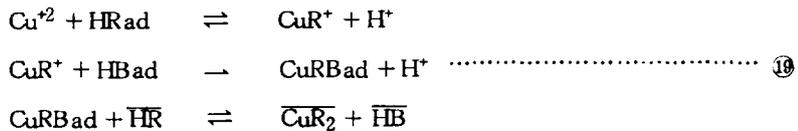
평형에서 $r_f = 0$ 및 $t = 0$ 일 때 $c_t = 0$ 의 조건을 사용하여 16식을 풀면 17식과 18식이 나 타난다.

$$\frac{a_i - a_t}{a_i} \ln \frac{a_i - a_e}{a_t - a_e} = k_f' t \dots\dots\dots 17 \quad \frac{a_e}{a_i} \ln \frac{a_i - a_e}{a_t - a_e} = k_b' t \dots\dots\dots 18$$

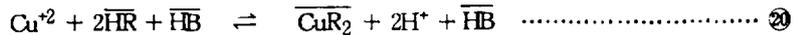
$\frac{a_i - a_t}{a_i} \ln \frac{a_i - a_e}{a_t - a_e}$ 및 $\frac{a_t}{a_i} \ln \frac{a_i - a_e}{a_t - a_e}$ 를 시간에 대해 각각 도식할 때 기울기가 k_f' 및 k_b'

이여 이로부터 k_f 및 k_b 를 결정할 수 있었다.

82년 Toshinori Kojima 및 Terukatsu Miyouchi 는 Cu^{+2} 가 LIX64N 과 반응할 때 LIX63(\overline{HB}) 은 Cu^{+2} 와 자신보다 더 표면활성을 갖는 \overline{HR} 의 반응을 촉진시키는 촉매역할을 하 여 Cu^{+2} 와 두 상의 계면에 일부 흡착된 $HRad$ 의 신속한 반응으로 생성된 CuR^+ 이 $HBad$ 에 반응하는 과정을 윌속단계로 가정하여 아래와 같이 반응속도모형을 제시하였다.



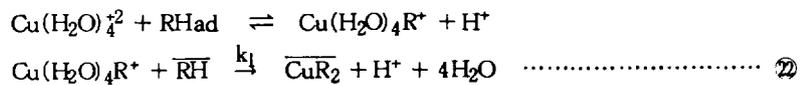
위 과정을 거쳐 종결되는 총괄추출반응은 20식으로 표시되고



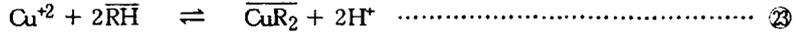
19식을 윌속단계로 하고 \overline{HR} 의 농도가 낮아 계면에서 HR 의 해리가 감소하며 수용상의 pH 가 증가하고 또한 유기상에서 \overline{HB} 의 dimerization 을 고려하면 반응속도는 21식으로 제시되 었다.

$$r_f = k_f [Cu^{+2}][\overline{HR}][(\overline{HB})_2]^{1/2}/[H^+] \dots\dots\dots 21$$

동년 Kojima 및 Miyauchi 는 $Cu(H_2O)_4^{+2}$ 가 2-Hydroxy-5-Nonyl Benzophenone(\overline{RH}) 에 반응할 때 두 상의 계면에 일부 흡착된 $RHad$ 와 $Cu(H_2O)_4^{+2}$ 의 신속한 반응에 의해 생성된 $Cu(H_2O)_4R^+$ 가 유기상에 잔존하는 \overline{RH} 에 반응하는 과정을 윌속단계로 하여 아래와 같이 반 응속도모형을 제시하였다.



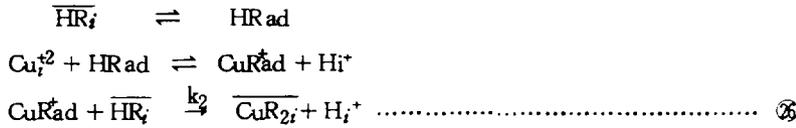
위 과정을 거쳐 종결되는 총괄추출반응은 23식으로 표시되며



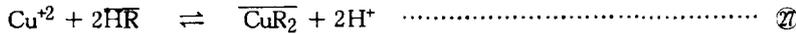
24식을 율속단계로 하며, $\overline{\text{RH}}$ 농도가 낮아 RHad 가 $[\overline{\text{RH}}]$ 에 비해하고, $\overline{\text{RH}}$ 농도가 높아 RHad 가 일정하게 될 때 반응속도는 각각 24식과 25식으로 제시되었다.

$$\begin{aligned} r_f &= k_1[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4\text{R}^+][\overline{\text{RH}}] - k_{-1}[\overline{\text{CuR}_2}][\text{H}^+] \\ r_f &= k_f[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}][\overline{\text{RH}}]^2/[\text{H}^+] \dots\dots\dots 24 \\ r_f &= k_f[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}][\overline{\text{RH}}]/[\text{H}^+] - k_b[\overline{\text{CuR}_2}][\text{H}^+] \dots\dots\dots 25 \end{aligned}$$

83년 Yoshikaza Miyake 및 Masuaki Teramoto 는 Cu^{+2} 가 anti HNAPO (anti 2-hydroxy-5-nonyl acetophenone oxime: $\overline{\text{HR}}$) 에 반응할 때 유기상의 $\overline{\text{HR}}$ 의 완전 혼합으로 $[\overline{\text{HR}}_0]$ 와 $[\overline{\text{HR}}_i]$ 가 거의 같으며 계면에 존재하는 HRi 중 일부가 흡착되어 HRad 로 존재할 때 완전혼합된 Cu^{+2} 이온과 HRad 의 신속한 반응으로 생성된 CuR^{ad} 가 잔존 $\overline{\text{HR}}_i$ 에 반응하는 과정을 율속단계로 하여 반응속도모델을 아래와 같이 제시하였다.



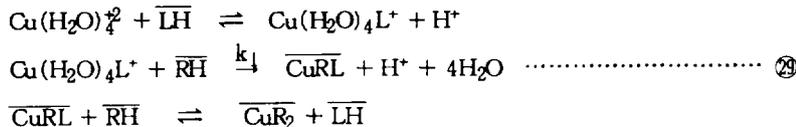
위 과정을 거쳐 종결되는 총괄추출반응은 27식으로 표시되며



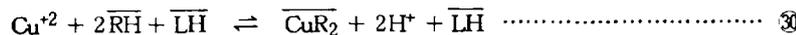
26식을 율속단계로 하고 김스흡착식에 의한 HRad 양을 고려하며 또한 $f = \frac{[\text{Cu}^{+2}]}{[\text{Cu}^{+2}]_t} = \frac{1}{1 + \sum_i \beta_i x_i}$ 관계를 이용하여 반응속도를 28식으로 제시하였다.

$$\begin{aligned} d\tau &= - \int_{\overline{\text{HR}}}^{\overline{\text{HR}}_0} RT \, d \ln [\overline{\text{HR}}], \quad \frac{1}{\overline{\text{HR}}} = \frac{1 + \frac{K_1 \overline{\text{HR}}}{[\text{H}^+]}}{\overline{\text{HR}}} \\ r_f &= k_2[\text{CuR}^{\text{ad}}][\overline{\text{HR}}_i] = k_f \cdot f \cdot \overline{\text{HR}} [\text{Cu}^{+2}]_t \cdot [\overline{\text{HR}}]/[\text{H}^+] \dots\dots\dots 28 \end{aligned}$$

동년 Isao Komasa와 및 Tsutao Otake 는 $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$ 가 2-Hydroxy-5-Nonyl Benzo-phenone Oxime (RH) 에 반응할 때 계면반응의 저항을 감소시키기 위해 상전이촉매 (Phase Transfer Catalyst) 역할을 수행하는 Bis(2-ethyl hexyl) Phosphoric Acid (HDEHP: $\overline{\text{LH}}$) 가 첨가된 $\overline{\text{RH}}$ 와 Cu^{+2} 의 신속한 반응으로 생성된 $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4\text{L}^+$ 이 $\overline{\text{RH}}$ 에 반응하는 과정을 율속단계로 하여 반응속도모델을 아래와 같이 제시하였다.



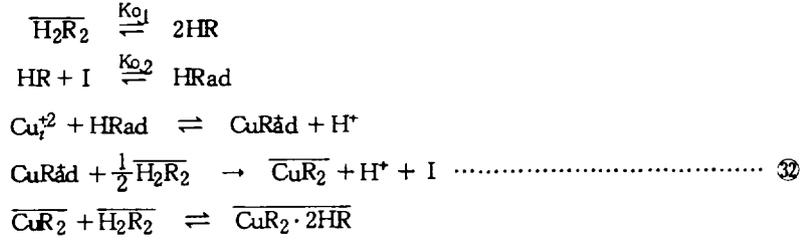
위 과정을 거쳐 종결되는 총괄추출반응은 30식으로 표시되며



㉔식을 윌속단계로 하여 반응속도는 ㉓식으로 표시되었다.

$$r_{f.c} = k_1[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4\text{L}^+][\text{RH}] - k_{-1}[\overline{\text{CuRL}}](\text{H}^+) \\ = k_{cf}[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}][\overline{\text{RH}}][\overline{\text{LH}}]/(\text{H}^+) - k_{cb}[\overline{\text{CuR}_2}][\overline{\text{LH}}](\text{H}^+)/[\overline{\text{RH}}] \dots\dots\dots ㉓$$

88년 Son-ki Ihm은 Cu^{+2} 가 $\text{D}_2\text{EHPA}(\overline{\text{H}_2\text{R}_2})$ 에 반응할 때 두 상의 계면에 일부 존재하는 HRad와 Cu^{+2} 의 신속한 반응으로 생성된 $\text{CuR\ddot{a}d}$ 가 유기상에 존재하는 $\overline{\text{H}_2\text{R}_2}$ 에 반응하는 과정을 윌속단계로 가정하여 반응속도모델을 아래와 같이 제시하였다.



위 과정을 거쳐 종결되는 총괄추출반응은 ㉓식으로 HRad는 깁스흡착식을 이용하여 ㉔식으로 표시되었다.

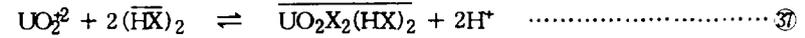
$$\text{Cu}^{+2} + 2\overline{\text{H}_2\text{R}_2} \rightleftharpoons \overline{\text{CuR}_2 \cdot 2\text{HR}} + 2\text{H}^+ \dots\dots\dots ㉓ \\ \text{HRad} = \frac{K_{o2}K_{o1}\sqrt{[\text{H}_2\text{X}_2]}}{1 + K_{o2}\sqrt{[\text{H}_2\text{X}_2]}} \dots\dots\dots ㉔$$

㉔식을 윌속단계로 하여 HR의 농도가 낮을 때 $\text{HR} \propto \text{HRad}$ 이고, HR의 농도가 높을 때 HRad는 일정한 값을 갖는다는 사실에 기인하여 반응속도는 ㉕식, ㉖식으로 제시되었다.

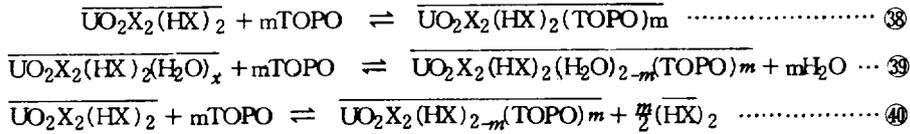
$$r_f = k_2[\text{CuR\ddot{a}d}][\overline{\text{H}_2\text{R}_2}]^{\frac{1}{2}} - k_3[\overline{\text{CuR}_2}][\text{H}^+][\text{I}] \\ r_f = k_f K_{o1}^{\frac{1}{2}}[\text{Cu}^{+2}][\overline{\text{H}_2\text{R}_2}]/(\text{H}^+) - k_b[\overline{\text{CuR}_2 \cdot 2\text{HR}}][\text{H}^+]/[\overline{\text{H}_2\text{R}_2}] \dots\dots ㉕ \\ r_f = k_f[\text{HRad}][\text{Cu}^{+2}][\overline{\text{H}_2\text{R}_2}]^{\frac{1}{2}}/(\text{H}^+) - k_b[\overline{\text{CuR}_2 \cdot 2\text{HR}}][\text{H}^+]/[\overline{\text{H}_2\text{R}_2}]^{\frac{3}{2}} \dots\dots ㉖$$

III-2. 우라늄(VI)의 반응속도

60년부터 우라늄(VI)과 추출제간의 반응에 대하여 관심을 갖기 시작하여 78년 Florin T. Bunus, Victoria Co Domocos 및 P. Dumitrescu는 우라늄(VI)이 $\text{D}_2\text{EHPA}[(\overline{\text{HX}})_2]$ 에 반응할 때 총괄추출반응은 ㉗식으로 표시되며 생성물이 6배위구조 $\text{UO}_2[\langle \text{X} \rangle_2\text{H}]_2$ 를 갖는다고 제시하였고



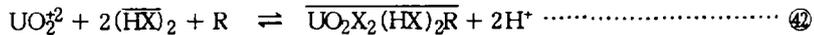
한편 반응촉진제(R)가 D_2EHPA 에 첨가될 때 7배위구조 $[\text{H} \langle \text{X} \rangle_2]_2\text{UO}_2^{\text{R}}$ 또는 8배위구조 $[(\text{X} \langle \text{X} \rangle)_3\text{UO}_2]^- \text{RH}^+$ 를 가지며 특히 R이 TOPO(tri octyl phosphine oxide)일 때 생성물은 아래의 세 반응식에 의거 나타난다고 제시하였다.



86년 김광욱 및 박현수는 우라늄(VI)이 D₂EHPA에 반응할 때 각 성분의 1차반응으로 가정한 40식과 같은 반응속도식에 의하여 실험치를 해석하였다.

$$r_f = k_f \frac{[\text{UO}_2^{2+}][\overline{\text{UO}_2\text{X}_2(\text{HX})_2}]}{[\text{H}^+]} - k_b \frac{[\overline{\text{UO}_2\text{X}_2(\text{HX})_2}][\text{H}^+]}{[(\text{HX})_2]} \dots\dots\dots 41$$

87년 박현수는 우라늄(VI)이 반응촉진제 TOPO가 첨가된 D₂EHPA에 반응할 때 우라늄(VI) 1분자, D₂EHPA 2분자 및 TOPO 1분자가 결합하여 4분자의 반응혼합물이 형성됨으로써 반응에 참여하는 TOPO의 이론적 양(몰수)을 결정하여 42식의 총괄추출반응을 제시하였다.



IV. 결 론

금속이온들이 추출제들과 반응할 때 나타나는 율속단계에 의한 반응속도추산모델의 연구 사례를 비교·검토한 결과, 반응촉진제가 함유된 D₂EHPA에 의해 우라늄(VI)이온추출이 상승되는 효과를 정량적으로 해석하기 위한 반응속도추산모델의 조건을 아래와 같이 제시할 수 있었다.

1. 우라늄(VI)이온의 활성화엔트로피변화(ΔS[‡])치에 따라 수용상에 계면반응의 저항이 존재할 때 Acetate와 같은 보조리간드를 수용상에 부가시켜야 한다고 추정할 수 있었다.
2. 깁스흡착식에 따른 HRad 양이 매우 작아 유기상에 계면반응의 저항이 존재할 때 반응촉진제를 유기상에 부가시켜야 한다고 추정할 수 있었다.
3. 각 상에 부가될 최적 보조리간드 및 최적 반응촉진제가 선정된다면 우라늄(VI)이온의 활성화엔트로피변화(ΔS[‡]), HRad, [HR] 및 [(HR)₂]값을 비교하여 계면반응단계에서의 율속과정에 따른 반응속도식을 추산하는 것이 합당하다고 추정할 수 있었다.

기 호 설 명

- a_t* : concentration of Al(H₂O)₆³⁺ [mol/cm³]
c_t : " of AlX₆H₃ [mol/cm³]
d : derivative

f : concentration ratio [-]
 K_{01} : monomerization constant of dimer $\overline{H_2R_2}$ [mol/cm³]
 K_{02} : adsorption constant of HR [cm³/mol]
 k_i : reaction rate constant [cm/s, cm²/mol·s,]
 k_f, k_{fi} : forward reaction rate constant [cm/s, cm²/mol·s,]
 k_b, k_{bi} : backward reaction rate constant [cm/s, cm²/mol·s,]
 k_f' : apparent forward reaction rate constant [cm/s, cm²/mol·s,]
 k_b' : apparent backward reaction rate constant [cm/s, cm²/mol·s,]
 K_L : adsorption constant [cm³/mol]
 k_{cf} : enhanced rate constant of forward reaction [cm/s, cm²/mol·s,]
 k_{cb} : " " of backward reaction [cm/s, cm²/mol·s,]
 $[I]$: concentration of unoccupied sites at interface [mol/cm³]
 r_f : extraction rate [mol/cm³·s]
 L : auxilliary ligand
 R : gas constant per molecule (= 1.38×10^{-16} ergs/K·molecule)
 T : absolute temperature
 t : time [s]
 ΔS^\ddagger : activation entropy change [Kcal/kg-mol·K]
 $[]$: concentration [mol/cm³]
 \overline{HR} : adsorption amount of HR [mol/cm³]
 \overline{HR}^∞ : saturated interfacial excess quantity [mol/cm³]
 T_0 : concentration of unoccupied sites at interface [mol/cm³]
 β_i : consecutive stability constant [cm³ⁱ/molⁱ]

Superscript

- : organic phase
 ∞ : saturation

Subscript

ad : adsorbed species at organic-aqueous phase
 i : interfacial
 t : time or total
 o : initial
 c : catalyzed
 x : # of mol

참 고 문 헌

- 1) B. E. McClellan & Henry Freiser, *Analytical Chemistry* 34(12), 2262(64).
- 2) Reinhardt, H., *J. Chem. Ind.*, 11, 488(70).
- 3) Atwood, R. L. & Miller, J. D., *Metall. Trans.*, 68, 465(75).
- 4) Kazuo Kondo & Seiji, Takahashi, *J. Chem. Eng. Jap.*, 11(3), 193(78).
- 5) Taichi Sato & Takashi Yoshino, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 40, 1571(78).
- 6) Toshinori, Kojima & Terukatsu, Miyauchi, *Ind. Eng. Chem. Fund.*, 21, 220(82).
- 7) Isao Komasa & Tsatao Otake, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 22, 122(83).
- 8) Yoshikaju Miyoke & Masaaki, Teramoto, *J. Chem. Eng. Jap.*, 16(3), 208(83).
- 9) Son-ki Ihm & Hwa-Young Lee, *J. Mem. Sci.*, 37, 181(88).
- 10) J. E. Page & Smith E. L., *J. Soc. Chem. Ind.* 67, 48(48).
- 11) Davis, R. V., et al. : *Nature* 203 : 1110(64).
- 12) Merrit R. C. : *The Extractive Metallurgy of Uranium*, Colorado School of Mines Research Institute, Boulder, Colo. 1971.
- 13) Florin T. Bunus, Victoria C. Domoscoc & P. Dumitrescu, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 40, 117(78).

< Summary >

The Conditions for the Prediction of the enhanced Uranium(VI) Extraction Reaction Rate

Hyun, Young-Jin

From the literature surveys, the conditions for the reaction rate model being necessary to predict the enhanced quantitative extent of Uranium(VI) extraction with the D₂EHPA containing the accelerator were presented as follows.

1. When the interfacial reaction resistance appeared in the aqueous phase due to the value of activation entropy change (ΔS^\ddagger) on the Uranium(VI), it was supposed that such an auxilliary ligand as acetate ought to be added to the aqueous phase.
2. Considering the very small amount of HRad on the interface determined by the Gibb's adsorption equation, it was supposed that the accelerator ought to be added to the organic phase because of the appearance of the interfacial reaction resistance in that phase.
3. When the optimum auxilliary ligand and the optimum accelerator added to each phase were used, it was supposed that the prediction of the reaction rate according to the rate-limiting step due to the values of ΔS^\ddagger , HRad, [HR] & [$(\overline{HR})_2$] was reasonable.