

'99 추계학술발표회 논문집
한국원자력학회

ZrCl₂O · 8H₂O-TBP계에 대한 맥동탑의 동역학 및 조업 특성 연구

Dynamics and Operating Characteristics of a Pulsed Column in ZrCl₂O · 8H₂O-TBP System

구 보성, 신 치범, 김 철
신 현규*, 변 기호*, 김 도양*

아주대학교 화학·생물공학부
*한국원자력연구소

요 약

본 연구의 목적은 맥동탑을 이용하여 수용상에 용해된 특정용질을 유기상으로 추출할 때, 각종 조작변수와 추출계의 화학특성이 맥동탑의 성능에 미치는 영향을 예측하기 위한 동적 모델링을 수행하는데 있다. 사용한 화학시스템은 zirconium chloride oxide octahydrate - nitric acid - TBP in kerosene 성분계였으며 추출계의 화학특성, 특히 분배특성에 대한 기본 데이터를 얻기 위하여 Batch 실험으로 최적의 추출조건과 추출관계식을 도출하였다. 얻어진 관계식은 TBP의 용매화수를 얻는 식으로 이용될 수 있으며, 이에 근거하여 실제 맥동탑에서의 조작변수에 따른 유기상의 holdup에 대한 상관관계식을 제시하였다. 이 제안된 관계식과 실험데이터로부터 총괄 물질전달계수($K_L \cdot a$)를 추정할 수 있을 것이다.

Abstract

The objective of this study is to establish a dynamic model for the prediction of the extraction characteristics of a pulse column where a specific solute is extracted to organic phase. The chemical system used was composed of zirconium chloride oxide octahydrate - nitric acid - TBP in kerosene and distribution characteristics were investigated by batch experiment to obtain the basic data/information on the chemical characteristics of extraction system along with the optimum extraction conditions. A correlation was derived between the distribution coefficient and TBP concentration and this equation could be used to predict the number of solvation of TBP. Also an empirical equation was suggested for the holdup of organic phase in the pulse column. The overall mass transfer coefficient is expected to be estimated on the basis of the experimental data and this equation.

1. 서론

금속·비금속물질의 분리·정제장치로는 용매추출법, 결정화법, 이온교환법 등과 관련한 여러 장치들이 소개되고 있으나, 장치의 연속조업성 및 유지보수성의 관점에서 금속물질의 분리에 널리 사용되는 장치로는 맥동추출탑이 우수한 특성을 나타내는 것으로 알려져 왔다[1], 이 맥동추출탑의 성능에 영향을 미치는 인자로는 다공판의 간격, 다공판 구멍의 직경, 다공판의 공극률과 같은 기하학적인 인자와 맥동속도(pulse velocity = pulse amplitude \times pulse frequency), 수용액상과 유기상의 유량비와 같은 조업변수 및 각상의 물리·화학적 성질을 들 수 있다[2]. 그러나 앞에서 열거한 설계변수 및 조작변수와 공정의 성능과의 관계는 매우 복잡하여 맥동추출탑의 형태나 추출에 관여하는 화학성분을 변경하거나 조작변수를 조절하는 일은 상당부분 시행착오법에 의존하여 왔다.

용매추출 장치에서 이용되는 가장 일반적인 추출 용매는 TBP (tri-n-butyl phosphate)이다 [3, 4]. 또한 보다 높은 추출능을 위하여 6가, 4가 및 3가의 전이 원소 금속 이온과 희토류 금속 이온 물질의 추출에 CMPO(octyl[phenyl]N, N-diisobutylcarbamoyl methylphosphine oxide)을 첨가하여 추출제로 이용하고 있다. 그러나 TBP보다 높은 추출능을 보이는 CMPO는 가격이 매우 비싸고, 제3상이 잘 형성되며, 추출분율이 작은 단점이 있다[5]. 따라서 본 실험에서 추출되는 금속물질로는 TBP만으로도 추출효율이 우수한 4가의 Zirconium Chloride 화합물을 선정하였고[6], 이 수용상의 산도는 이전의 공정에서 많이 사용된 질산매질을 선택하였다[3].

맥동추출탑에서의 물질전달 과정은 여러가지 수학적 모델로 표현될 수 있으며, 그 중 가장 간단한 모델은 수용상과 유기상이 모두 plug flow를 유지하면서 탑내에서 Countercurrent로 흐른다는 'stage model'이다[7]. 그러나 실제의 경우 추출탑은 plug flow에서 벗어난 거동을 보이며 이러한 거동은 '축방향 혼합(axial mixing)'이라는 개념을 사용하여 설명된다. 축방향혼합은 다시 두종류의 모델로 나타나는데 그 중 하나는 축방향혼합을 확산과정으로 보는 '분산모델 (dispersion model)'이며[8], 다른 하나는 '역혼합모델 (backmixing model)'이다[9].

본 연구에서는 이러한 모델의 특성을 이해하여 그 활용도를 높이기 위하여 맥동추출탑의 적용에 앞서 선정된 추출시스템의 검증 및 다양한 조건하에서 분배계수에 대한 Batch실험으로 얻어진 결과를 바탕으로 하여 실제 맥동추출탑에서 총괄물질전달계수($k_L \cdot a$)를 추출효율에 가장 큰 영향을 미치는 유기상의 'Holdup(ϕ_d)'으로 표현하고 추정된 관계식으로부터 일반화된 물질전달 모델식을 도출하는데 있다.

2. 실험

1. 시약 및 장치

추출용매로 사용되는 TBP (Tri-n-butyl phosphate)는 Aldrich(U.S.A)사의 순도 98%를 사용하였고 TBP의 희석을 위하여 Kerosene은 Yakuri(Japan)사의 정제된 제품을 사용하였다.

그외 수용상의 용질로 사용된 Zirconium($ZrCl_2 \cdot 8H_2O$)과 HNO_3 은 모두 시약급이다. 사용된 실험 장치는 Figure 1에 나타낸 바와 같이 탑의 안지름이 10.2cm, 높이 50cm와 두께 7mm인 QVF 유리관 형식으로된 5개의 부분이 main column을 구성한다. 5개의 부분을 연결하기 위하여 두께가 5cm인 6개의 스테인레스강 collar를 사용하였고, 탑 상하부에

disengagement 부분이 있어 맥동추출탑의 전체 높이는 437cm이다. 다공판과 다공판사이의 5cm이고 전체 탑 내에 설치된 다공판은 45개이다. 다공판의 구멍의 지름은 3.17mm이며, free area의 전체 비율은 0.23이다. 탑 상부와 하부에 있는 diaengagement부분은 모두 안지름이 22.5cm, 높이 50cm와 두께 7mm의 QVF유리관으로 구성되었다. 유기상과 수용상을 탑 내에 공급하기 위하여 diaphragm 형식의 펌프를 사용했으며, 탑 내로 유입되는 유량은 유량계에 의하여 운전상황에 따라 즉각적으로 결정된다. 펄스에 의한 영향을 최소화하기 위하여 완충 탱크를 설치하였다. 수용액상과 유기상을 탑 내에 적절하게 분배하기 위하여 지름이 7cm인 두 개의 분배기를 설치하였으며, 유기상의 분배기는 첫 번째 다공판보다 10cm위에, 수용액상의 분배기는 45번째 다공판보다 10cm아래에 설치하였다. 탑 상부의 수위를 조절하기 위하여 미차압(differential-pressure, DP)을 측정후 유압 전달기를 통하여 자동 조절기에서 유압 자동밸브를 작동시켜 유량을 조절할수 있도록 DP cell를 column의 중앙에 설치하였다.

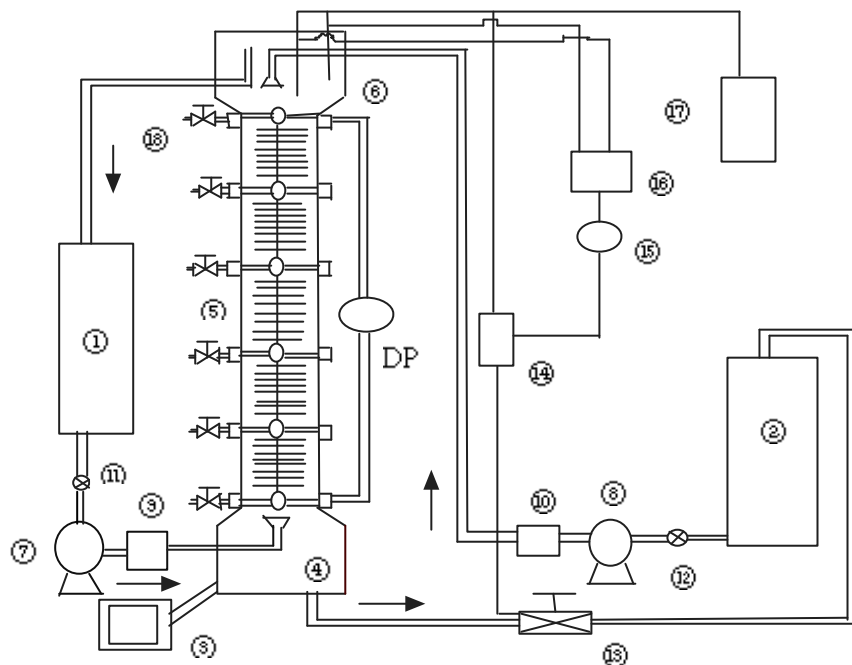


Fig.1 Flow diagram of the pulse column and associated equipments.

- | | |
|--------------------------------|---------------------------|
| 1. Organic Tank | 11. Organic Flow Meter |
| 2. Aqueous Tank | 12. Aqueous Flow Meter |
| 3. Pulse Generator | 13. Control Valve |
| 4. Lower Disengagement Section | 14. Pneumatic Transducer |
| 5. Main Column | 15. Controller |
| 6. Upper Disengagement Section | 16. Pneumatic Transmitter |
| 7. Organic Feed Pump | 17. Air Compressor |
| 8. Aqueous Feed Pump | 18. Solenoid Valve |
| 9. Organic Buffer Tank | |
| 10. Aqueous Buffer tank | |

2. 실험방법 및 분석

본 실험에서는 초기 수용상과 유기상의 부피비를 55, 질산농도를 1M에서 5M까지 변화시켜 최적의 추출효율을 보이는 질산농도를 결정하였다. 이에 결정된 질산농도에서 TBP의 용매화수를 알아보기 위하여 TBP의 농도를 부피 퍼센트로 30에서 80까지 변화시키면서 200rpm의 교반속도에서 분배비를 얻은 후 추출평형식을 도출 하였다. 얻어진 실험데이터로부터 맥동탑에서 여러 조작변수를 변화하여 결과를 얻었다. 이때 유기상의 Holdup은 전체 column의 부피중 유기상이 차지하는 부피비로 정의되며 전체 column중 2,4,6번째 단에서 sampling 한 후 평균 값을 사용했으며, 먼저 물질전달이 없는 상황에서 조업조건이 유기상의 Holdup에 미치는 영향을 검토하였다. 얻어진 결과로부터 holdup의 관계식을 도출한 후 실제 용질을 넣고 얻어진 holdup관계식을 일반화 하였다. 일반화된 관계식과 실제 물질전달의 계수와 액적 표면적의 상관관계도 현재 검토 중이다. 물질전달이 있는 시료는 원심분리에 의하여 한번 더 상분리 후 일정량의 수용상을 취하여 수용상의 금속원소를 분석하고, 처음 수용상의 금속 농도와 용매추출후의 수용상의 금속 농도 차에 의하여 유기상의 금속농도를 구하였다. 얻어진 시료는 ICP/AES (ICPS-1000IV, Shimadzu, Japan)를 이용하여 Zr의 농도를 측정하였다.

3. 결과 및 토론

맥동추출탑의 실제 적용에 앞서 진행된 실험은 Figure 2.에서 보듯이 HNO₃ 농도가 5M일 때 최대의 분배비를 얻을 수 있었고, 평형에 도달하는데 걸리는 시간은 약 20분 전후였다. 이후 Figure 3.에서는 최대 추출효율을 보이는 5M에서 추출평형식을 얻기 위하여 유기상의 TBP농도를 30v/o에서 최대 80v/o까지 변화시키면서 추출효율의 시간에 따른 변화를 나타내었다. 얻어진 결과로 Figure 4.에서는 분배비와 TBP농도(M)를 Log-Log로 도시한 결과이고, 이때의 기울기로 용매화수가 2로 결정되었다. 이는 질산이나 염산매질에서 6가의 전이원소 금속 이온과 희토류 금속 이온 물질을 추출할 때 일반적으로 용매화수가 2인 것을 고려한 이전의 보고와 유사한 결과이다[11].

따라서 본 실험의 조건에서의 추출관계식은 다음과 같이 나타낼수 있다.



이때 평형상수는 다음과 같이 표현되며,

$$K_1 = \frac{[\text{Zr} \cdot (\text{NO}_3)_4 \cdot x\text{TBP}]_{\text{org}}}{[\text{Zr}^{4+}]_{\text{aq}} [\text{NO}_3^{-}]_{\text{aq}}^4 [\text{TBP}]^x}$$

이때의 분배비 (D)는

$$D = \frac{[\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot x\text{TBP}]_{\text{org}}}{[\text{Zr}^{4+}]_{\text{aq}}} = K_1 [\text{NO}_3^{-}]_{\text{aq}}^4 [\text{TBP}]^x$$

이다. Linear regression에 의하여

$$\log D = -0.441(\pm 0.021) + 1.56041(\pm 0.0657) \log [\text{TBP}]_{\text{org}}$$

이며, 따라서 본 연구의 실험조건에서 TBP에 의한 추출평형식은 다음과 같이 쓸 수 있다.



Figure 5 ~ 7에 맥동추출탑의 물질전달 현상을 고찰하기 위하여 진행된 실험 결과가 도시

되어있다. 용질이 없는 상황에서 Holdup은 pulse amplitude와 유기상의 유량이 증가될수록 증가되며 맥동빈도(pulse frequency), 맥동진폭(pulse amplitude)에 따라서는 증가후 감소되다가 다시 증가하는 경향을 보이고 있으며 이는 이전의 다른 연구 결과와 일치됨을 알수 있고 [10], 수용상의 유량에 따라서는 차이가 없었다(Fig.8). 얻어진 Holdup관계식은 다음과 같으며 Figure 9 과 Figure 10에 그 결과를 도시하였다. 아울러 물질전달이 있는 조건에서의 관계식 도출은 현재 진행중이며 이에 대한 물질전달 상관관계를 예측하고자한다.

① For Mixer-settler region(without mass-transfer)

$$\Phi_d = 1.97 \times 10^{-3} A^{0.375} f^{-0.55} U_d^{1.054} U_c^{0.035}$$

② For Emulsion region(without mass-transfer)

$$\Phi_d = 0.986 \times 10^{-4} A^{0.507} f^{0.57} U_d^{0.875} U_c^{-0.018}$$

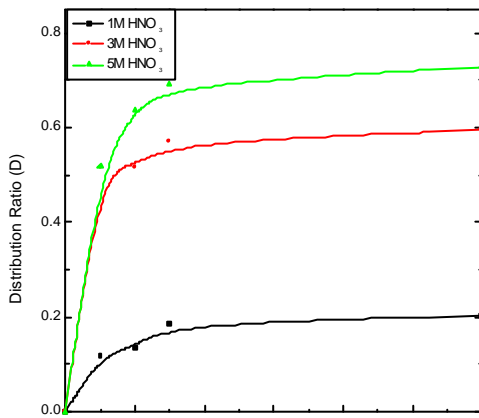


Fig.2. Variation of distribution ratio with time at various HNO_3 concentrations in 30 v/o TBP-Kerosene.

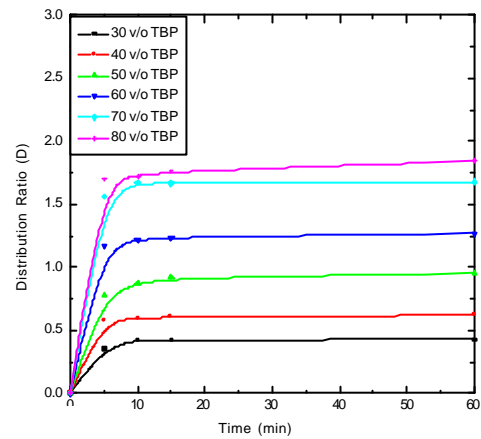


Fig.3. Variation of distribution ratio with time at various TBP concentrations in 5M HNO_3 .

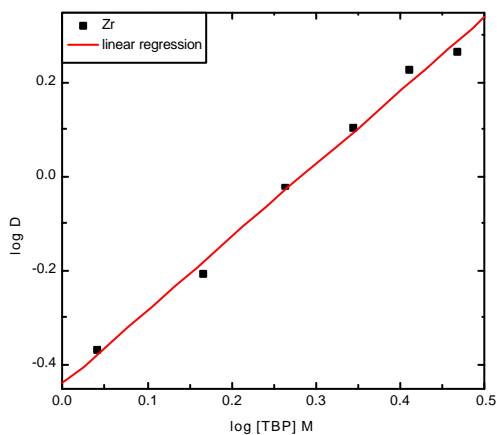


Fig.4. Distribution Ratio for extraction of Zr in 5M HNO_3 as a function of [TBP] in Kerosene. The slope of plot, by linear

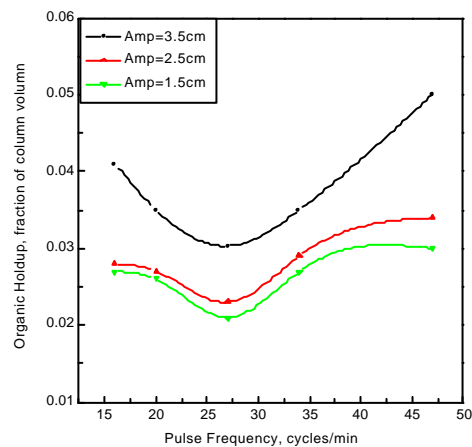


Fig.5. Effect of Amplitude at $U_c = U_d = 60 \text{ L/h}$

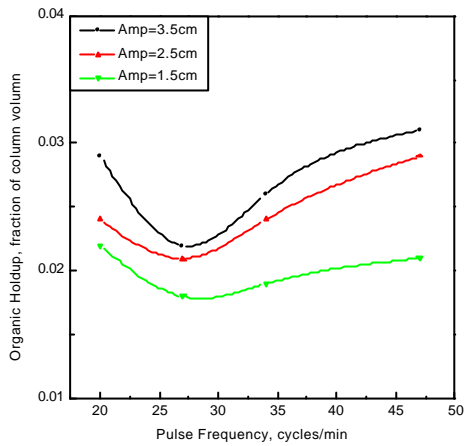


Fig.6. Effect of Amplitude on Holdup at $U_c = 60$ L/h, $U_d = 43.8$ L/h

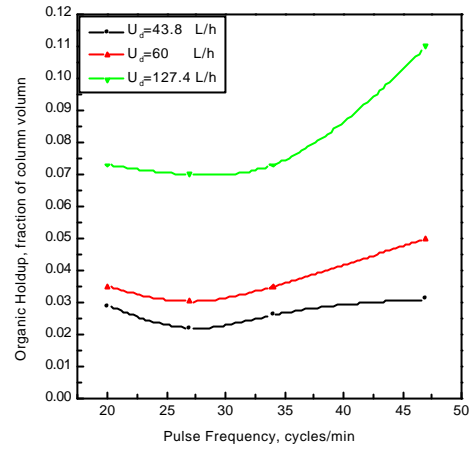


Fig.7. Effect of Dispersed Phase on Holdup at $U_c = 60$ L/h, Amplitude = 3.5cm

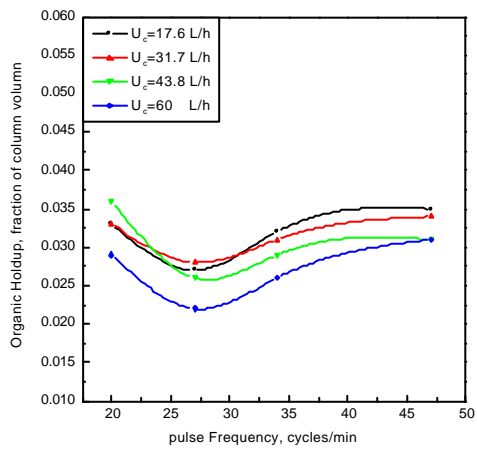


Fig.8. Effect of Continuous Phase on Holdup at $U_d = 43.8$ L/h, Amplitude = 3.5cm

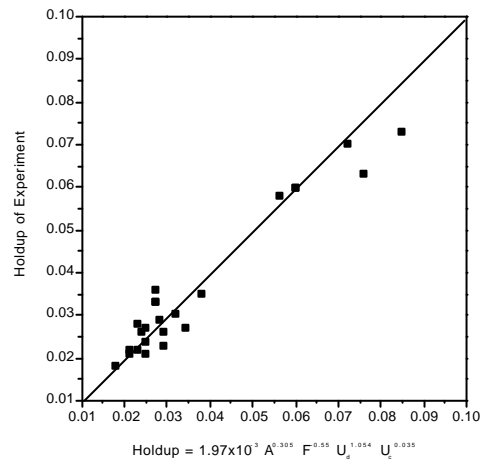
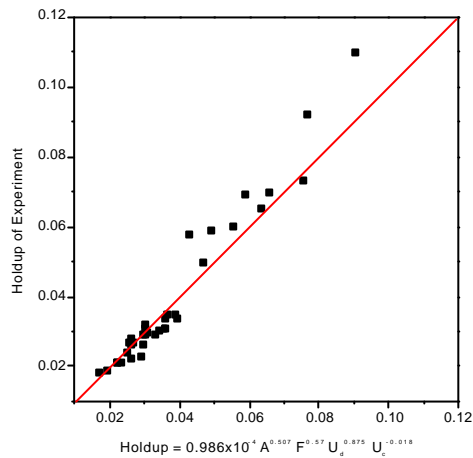


Fig.9. Correlation of Dispersed Phase Holdup ratio at the Mixer-Settler region



**Fig.10. Correlation of Dispersed phase Holdup Ratio
at Emulsion region**

4. 감사의 글

본 연구는 과학기술부의 원자력연구개발사업의 일환으로 수행 되었으며, 이에 감사드립니다.

5. 참고 문헌

1. R.Herbert et al., "Transient holdup behavior of pulsed sieve plate solvent extraction column", *Ind.Eng.Chem.Process Des.Develop.*, Vol.9, No.2 (1970)
2. K.Gonda and T.Matsuda,"Calculation Code PULCO for Purex Process in Pulsed Column", PNCT841-82-19 (1982)
3. L.Mark et al., "Extraction of Strontium from Acidic Nitrate Media using a Modified PUREX Solvent", *Solvent Extr.Ion Exch.*,Vol.13(1), pp.1-17 (1993)
4. Ting-Chla Huang and Teh-Hua Tsai, "Study on Extraction Behavior of Lithium Chloride by TBP dissolved in Kerosene", *J.Chem.Eng.Data* Vol.36, pp.231-235 (1991)
5. D.S. Wisnubroto et al., "Solvent Extraction of Neptunium by n-Octyl(Phenyl)-N,N-Diisobutylcarbamoylmethyl phosphine oxide from Nitric Solution Containing Hydrogen Peroxide", *Solvent Extr. Ion Exch.*, Vol.11(4), pp.569-583 (1993)
6. C.D. Kacher et al., "Solvent Extraction into Tributylphosphate from HBr Solutions", *Radiochimica Acta.*, Vol.75, pp.127-133 (1996)

7. A. D. Mitchell, "Use of the SEPHIS-MOD4 Program for Modeling the Purex and Thorex Solvent Extraction Processes," *Separ. Sci. Technol.*, Vol. 16, pp.1299-1319 (1981).
8. T. Miyauchi and T. Vermeulen, "Longitudinal Dispersion in Two-Phase Continuous-Flow Operations," *I & EC Fund.*, Vol. 2, pp.113-126 (1963).
9. S. Hartland and J. C. Mecklenburg, "A Comparison of Differential and Stagewise Counter Current Extraction with Backmixing," *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 21, pp.1209-1221 (1966).
10. G. A. Sehmel et al., "Holdup studies in a pulsed sieve-plate solvent extraction column" *I&EC Process Design and Development*, Vol. 2, No. 1, pp.38-42 (1963).
11. 노성기 외 , "사용후 핵연료 차세대 관리공정 개발", 한국원자력연구소, 기술보고서, KAERI/TR-994/98 (1998)