

증발에 의한 H₂O-HNO₃-NaNO₃계의 기액분리 예측

김영민, 박상윤, 송기찬, 문제권, 오원진, 박현수
한국원자력연구소

요 약

증발에 의한 염 함유 폐질산으로부터 질산의 회수 특성을 예측하였다. H₂O-HNO₃-NaNO₃계의 기액평형 계산을 위하여 기존의 Pitzer-Debye-Huckel 전해질 모델과 UNIQUAC 모델을 혼합한 새로운 모델을 구성하였다. 여기에서 얻은 열역학적 평형 data 및 모델 매개변수를 증발계에 적용하여 질산의 회수 특성을 예측한 결과 증발물이 공비점이 형성되는 점 이하인 경우에는 실험치와 잘 일치함을 알 수 있었다.

Abstract

The recovery of nitric acid from the spent nitric solution containing salt were predicted by means of thermodynamic vapor-liquid equilibrium model and material balance in the evaporation system. A newly constructed thermodynamic model, which combined the Pitzer-Debye-Huckel electrolyte model and the modified UNIQUAC model, was used to obtain the equilibrium of H₂O-HNO₃-NaNO₃ system. The obtained equilibrium model parameters were applied to the evaporation system, and the theoretical recovery predictions were well agreed with the experimental values up to the first azeotrope point.

1. 서론

핵연료주기 시설에서 발생하는 난분해성의 각종 방사성 유기폐기물은 Ag(II) 이온을 매개산화제로 한 전기화학적 분해처리방법이 효과적인 것으로 알려져 있다[1]. 그러나 이 공정에서는 방사능 및 염이 함유된 고농도의 질산이 2차 폐기물로 발생하기 때문에 고농도의 질산을 회수하는 것이 매우 중요하다. 염 함유 질산폐액은 증발공정으로 회수가 가능한데 이 증발공정에 영향을 미치는 주요인은 폐액의 조성변화이다[2]. 폐액에 미세고체나 염이 함유되었을 경우 증발이 진행되는 동안 결정화 혹은 침전이 발생하여 관막힘이 일어나고 장비에 심각한 부식을 초래한다. 이러한 현상은 농축액에서의 질산 농도가 높을수록 심해지며 이를 방지하기 위하여 증발률을 제한하고 있다[3]. 이러한 이유로 증발 중의 질산 농도를 포함하여 조성변화를 예측하는 일이 매우 중요하다.

증발 공정에서의 조성변화는 기액분리에 의해 일어나는데, 그 기액분리 특성은 폐액의 조성과 열역학적으로 밀접하게 관련되어 있다. 본 논문에서는 염 함유 고농도 질산폐액의 기액분리를 이론적으로 예측할 수 있는 열역학적 모델을 제시하여 증발실험 결과와 비교하였다.

2. 이론적 배경

증발 공정에서의 기액분리는 이상적으로 증발기에서 기액평형에 도달되어 이루어진다고 가정할 수 있다. 질산은 물에서 부분 해리되어 질산분자와 해리된 이온들이 존재하게 된다. 이온과 분

자가 동시에 존재하는 수용액계의 기액평형 특성을 해석하기 위해서는 용액에서의 화학평형특성 파악이 선행되어야 한다. 본 절에서는 물-질산-질산염계의 화학평형모델을 설정하고, 기액평형해석을 위한 활동도계수 모델을 구성하였다. 또한 기액평형 특성을 증발공정에서의 기액분리 모델에 적용하여 조성예측모델을 설정하였다.

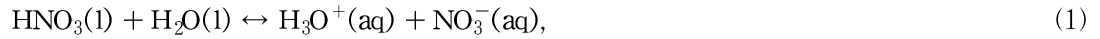
2.1. 화학평형 및 기액평형 모델

질산염과 질산 같은 전해질은 수용액에서 해리되어 화학평형에 도달한다. 전해질 수용액 중의 휘발성분의 기액평형을 해석하기 위해서는 용액에서의 개개 성분의 활동도를 먼저 알아야 한다. 질산염 함유 질산폐액에 존재하는 각 성분의 활동도를 해석하기 위하여 다음과 같은 가정을 하였다.

(a) 질산염의 경우는 전부 해리된다.

(b) 해리된 이온들에 의한 수화나 이온회합은 일어나지 않는다.

위의 가정에 의해 액상의 화학평형과 기액평형을 표현하면 다음과 같다.



여기서 z_i = charge number of the cation M_i 이다.

용액에서 화학 평형에 도달했을 때 각 성분의 몰분율을 구하기 위하여 다음과 같이 해리도 (degree of dissociation) α 를 고려하였다;

$$\alpha = C_{\text{H}_3\text{O}^+}/C_{\text{A}}^0, \quad (5)$$

해리도를 이용하여 용액에서의 각 성분의 몰분율을 표현하면 다음과 같다;

$$x_{\text{w}} = (x_{\text{w}}^0 - \alpha x_{\text{A}}^0)/\text{DEN}, \quad (6)$$

$$x_{\text{A}} = x_{\text{A}}^0(1 - \alpha)/\text{DEN}, \quad (7)$$

$$x_{\text{H}_3\text{O}^+} = x_{\text{A}}^0\alpha/\text{DEN}, \quad (8)$$

$$x_{\text{NO}_3^-} = (x_{\text{A}}^0\alpha + \sum_i z_i x_{\text{s},i}^0)/\text{DEN}, \quad (9)$$

$$x_{\text{M}_i^{z_i+}} = x_{\text{s},i}^0/\text{DEN}, \quad (10)$$

$$\text{여기서 } \text{DEN} = 1 + \sum_i z_i x_{\text{s},i}^0. \quad (11)$$

x_i^0 = mole fraction at chemical equilibrium,
 x_i' = apparent mole fraction.

식 (1)의 화학평형은 화학퍼텐셜(μ)로 다음과 같이 표현된다;

$$\mu_{\text{A}} + \mu_{\text{w}} = \mu_{\text{H}_3\text{O}^+} + \mu_{\text{NO}_3^-}, \quad (12)$$

$$\text{여기서 } \mu_{\text{w}} = G_{\text{w}}^0 + RT \ln(x_{\text{w}}\gamma_{\text{w}}), \quad (\gamma_{\text{w}} \rightarrow 1 \text{ as } x_{\text{w}} \rightarrow 1), \quad (13)$$

$$\mu_A = G_A^0 + RT \ln(x_A \gamma_A), \quad (\gamma_A \rightarrow 1 \text{ as } x_A \rightarrow 1), \quad (14)$$

$$\mu_i = G_i^* + RT \ln(x_i \gamma_i^*), \quad (\gamma_i \rightarrow 1 \text{ as } x_w \rightarrow 1), \quad (15)$$

G = standard Gibbs energy [J/mol],

γ = activity coefficient,

첨자 o = symmetric ($\gamma \rightarrow 1$ as $x \rightarrow 1$),

* = unsymmetric ($\gamma^* \rightarrow 1$ as $x_w \rightarrow 1$),

w = water, A = nitric acid, i = ions

을 각각 의미한다. 식 (13), (14), (15)에 의해 식 (12)는 다음과 같이 표현된다.

$$\frac{\gamma_{H_3O^+}^* \gamma_{NO_3^-}^*}{\gamma_A \gamma_w} = K, \quad (16)$$

여기서 K = equilibrium constant

$$= \exp[-(G_{H_3O^+}^* + G_{NO_3^-}^* - G_A - G_w^0)/RT] \quad (17)$$

$$= M_w^2 K_m, \quad (18)$$

M_w = molecular weight of water = 0.01802 kg/mol

이다. 위에서 몰랄평형상수 K_m 은 식 (19)에 대한 평형상수이며 문헌에서 찾을 수 있고 식 (20)과 같다[4].



$$\ln K_m = 157.18 - 3,045.2/T - 23.632 \ln(T/K). \quad (20)$$

식 (6)~(11)을 식 (16)에 대입하여 정리하면 다음과 같이 된다.

$$(1 - a)(x_w^0 - \alpha x_A^0) \gamma_A \gamma_w K - \alpha \left(\alpha x_A^0 + \sum_i z_i x_{s,i}^0 \right) \gamma_{H_3O^+}^* \gamma_{NO_3^-}^* = 0. \quad (21)$$

일정 조성 및 온도에서 a는 특정값을 가지며, 평형상태의 몰분율을 계산할 수 있다.

보통 대기압 이하의 기상의 거동은 이상기체로 간주되어 식 (3)과 (4)의 기액평형은 다음과 같이 isofugacity criterion[5]에 의해 표현된다.

$$y_A P = x_A \gamma_A P_A^{\text{sat}}, \quad (22)$$

$$y_w P = x_w \gamma_w P_w^{\text{sat}}, \quad (23)$$

여기서 P = total pressure [mmHg],

P_A^{sat} = vapor pressure of nitric acid [mmHg],

P_w^{sat} = vapor pressure of water [mmHg].

이상과 같이 염 함유 질산 용액에서의 화학평형과 기액평형에 대한 모델을 전개하였다. 기액 평형 모델이 완성되기 위해서는 마지막으로 활동도계수에 대한 표현이 필요하다. 이온과 분자가 동시에 존재하는 전해질 용액에 대하여 전 농도 범위에 걸쳐 포괄적으로 적용할 수 있는 활동도계수 모델은 현재까지 제시되어 있지 않다. 정전기 상호작용 및 극부조성모델을 결합하여 전해질 수용액의 활동도계수를 표현하는 방법이 꾸준히 연구되고 있다[6]. 여기에서는 Pitzer-Debye-Huckel 모델(이하 PDH 모델)[7]과 UNIQUAC[8]을 결합하여 활동도계수 모델을 구성하였다;

$$\ln v_B = \ln v_B^{\text{PDH}} + \ln v_B^{\text{UNI}}, \quad (24)$$

$$\ln v_i^* = \ln v_i^{*\text{PDH}} + \ln v_i^{*\text{UNI}}, \quad (25)$$

여기서 첨자 B = solvent molecule, i = ions.

각 성분에 대한 PDH 모델을 표현하면 다음과 같다.

$$\ln \gamma_j^{\text{PDH}} = -\left(\frac{1,000}{M_S}\right)^{1/2} A_\varphi \left[\left(\frac{2z_i^2}{\rho}\right) \ln(1 + \rho I_x^{1/2}) + \frac{z_i^2 I_x^{1/2} - 2I_x^{3/2}}{1 + \rho I_x^{1/2}} \right], \quad (26)$$

여기서 j = any species,

M_S = molecular weight of the solvent S [g/mol],

$$A_\varphi = \frac{1}{3} \left(\frac{2\pi N_A d}{1,000}\right)^{1/2} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r k_B T}\right)^{3/2}$$

= Debye-Huckel parameter [(kg/mol)^{1/2}]

= $1.40 \times 10^6 d^{1/2}/(\epsilon_r T)^{3/2}$ for water,

N_A = Avogadro's number = 6.022×10^{23} [mol⁻¹],

d = density of solvent [g/cm³],

e = electron charge = 4.80321×10^{-10} [esu],

ϵ_0 = permittivity in vacuum = $1/(4\pi)$ [esu²/(erg · cm)],

ϵ_r = dielectric constant of solvent [dimensionless]

= $78.45 + 33,347.84 (1/T - 1/298.15)$ for water,

T = temperature [K],

k_B = Boltzmann constant = 1.3805×10^{-16} [erg/K],

$$I_x = \frac{1}{2} \sum_i x_i z_i^2,$$

= ionic strength of component i (in mole fraction scale),

x_i = mole fraction scale of component i,

z_i = charge number of ion i,

ρ = "Closest approach" parameter (=14.9).

분자 B와 이온 i에 대한 UNIQUAC 모델은 다음과 같다.

$$\ln \gamma_B^{\text{UNI}} = \ln \frac{\Phi_B}{x_B} + 1 - \frac{\Phi_B}{x_B} + q_B \left[1 - \ln(\sum_j \theta_j \tau_{jB}) - \sum_j \frac{\theta_j \tau_{Bj}}{\sum_k \theta_k \tau_{kj}} \right], \quad (27)$$

$$\ln \gamma_i^{*\text{UNI}} = \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + 1 - \frac{\Phi_i}{x_i} + q_i \left[1 - \ln(\sum_j \theta_j \tau_{ji}) - \sum_j \frac{\theta_j \tau_{ij}}{\sum_k \theta_k \tau_{kj}} \right] - \ln \gamma_i^\infty, \quad (28)$$

$$\text{여기서 } \ln v_i^\infty = \ln (r_i/r_w)^{2/3} + 1 - (r_i/r_w)^{2/3} + q_i [1 - \ln \tau_{wi} - \tau_{iw}], \quad (29)$$

$\Phi_i = x_i r_i^{2/3} / \sum_j x_j r_j^{2/3}$, $\theta_i = q_i x_i / \sum_j q_j x_j$,

q_i = relative van der Waals surface area of species i = $A_w/2.5 \times 10^9$,

r_i = relative van der Waals volume of species i = $V_w/15.17$,

V_w = van der Waals volume [cm³/mol],

A_w = van der Waals area [cm²/mol],

τ_{ji} = Boltzmann factor = $\exp(-a_{ji}/T)$,

$a_{ji} = u_{ji} - u_{ii}$ = interaction energy parameter [K],

B = water and nitric acid, i = ion.

2.2. 증발 공정 해석을 위한 수학적 모델

증발 공정에서의 물질 흐름을 Fig. 1에 나타내었다. 폐액이 증발기로 일정유속으로 주입되고 가열에 의해 휘발성분이 기화되어 기액분리가 일어난다. 물질 흐름이 평형이 되면 증발용기의 수위가 일정하게 되고 증발용기 안에는 비휘발성분이 계속 농축된다. 농축이 진행될수록 농축액의 끓는점은 계속 높아진다.

염 함유 질산폐액을 증발 공정에 의해 처리할 경우 각 성분의 조성변화를 예측하기 위하여 다

음과 같은 가정을 하였다.

- (a) 공급용액과 농축액은 해리되어 화학평형을 유지한다.
- (b) 기상과 액상은 열역학적 기액평형에 도달해 있다.

폐액 중 각 성분 및 총괄 물질수지는 겉보기 물분율 즉 해리되기 전의 물분율로 다음과 같이 표현하였다.

$$\frac{d(x_i^0 V_B C_B)}{dt} = v_F C_F z_i - v_D C_D y_i, \quad (30)$$

$$\frac{d(V_B C_B)}{dt} = v_F C_F - v_D C_D, \quad (31)$$

여기서 V_B = volume of concentrate [l],
 v_F = volumetric flow rate of feed solution [l/hr],
 v_D = volumetric flow rate of condensate [l/hr],
 C = molar concentration [mol/l],
 z = mole fraction in feed solution,
 y = mole fraction in vapor phase,
 i = water, nitric acid and salts,
 C_B, C_D, C_F = molar concentration of concentrate, condensate and feed solution, respectively [mol/l]

이다. 위의 물질수지에서 기상의 물분율 y 는 화학평형에 있는 액상의 물분율 x 와 다음과 같은 기액평형식으로 표현된다.

$$y_w = K_{V,w} x_w, \quad (32)$$

$$y_A = K_{V,A} x_A, \quad (33)$$

여기서 w = water, A = nitric acid, $K_v = v P^{sat} / P$ 이다. 평형상수 K_v 에 대한 표현 중 활동도 계수 v 는 앞 절에서 유도된 활동도계수 모델식 (26)~(28)이 적용된다. 해리되어 평형상태에 있는 액상 물분율은 각각 식 (6), (7), (11)로 표현된다. 위의 물질 수지식 (31)을 (30)에 대입하여 각 성분에 대한 식으로 정리하면 다음과 같다.

$$\frac{dx_i^0}{dt} = [(z_i - x_i^0) - \eta_e (y_i - x_i^0)] / \xi, \quad (34)$$

$$x_i^0(0) = z_i, \quad (35)$$

여기서 $\xi = \frac{V_B C_B}{V_F C_F}$, $\eta_e = \frac{V_D C_D}{V_F C_F}$ 이다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 화학평형 및 기액평형 모델 패러미터 산정

기액평형모델 패러미터 계산에 앞서 UNIQUAC 부피 및 표면적 패러미터, 물과 질산의 증기압에 대한 Antoine계수를 문헌에서 수집하여 각각 Table 1과 2에 나타내었다[4,9,10]. H_2O-HNO_3 계와 $H_2O-HNO_3-NaNO_3$ 계의 기액평형 자료를 문헌[2]에서 수집하여, Downhill Simplex minimization[11]에 의해 다음의 목적함수를 최소화하여 패러미터를 산정하였다.

$$F_{obj} = \frac{1}{N} \sum_n [(1 - P_n^{cal} / P_n^{exp})^2] + \frac{1}{N_v} \sum_j [(y_{jn}^{cal} - y_{jn}^{exp})^2], \quad (36)$$

여기서 N = number of data points, N_v = number of volatile species 이다.

산정한 페리미터의 값을 Table 3에 나타내었다. Table 3의 페리미터 중 같은 부호의 전하를 갖는 성분간의 값은 “like-ion repulsion” 원리에 의해 2,500 K로 할당하였다[12]. 이 페리미터 값을 이용하여 Fig. 2에 $H_2O-HNO_3-NaNO_3$ 계에 대한 질산의 x-y 선도를 salt-free mole fraction x' 으로 나타내었다. Fig. 2에서 기액평형모델에 의한 계산치와 실험치가 잘 일치함을 알 수 있다. 산정 결과에 의한 압력 및 질산의 기상 몰분율의 평균 편차를 Table 4에 나타내었다. Table 4에서 알 수 있듯이 평균 편차가 압력 및 기상 몰분율 각각 0.01, 0.0063으로 매우 낮게 나타났다.

3.2. 증발 실험 및 계산 결과

2절에서 유도한 증발 공정에서의 조성 예측 모델을 수치해석으로 풀어 응축액과 농축액에서의 질산농도와 농축액의 끓는점을 계산하였다. 이 계산결과를 3.5M HNO_3 + 0.5 mol% $NaNO_3$ 및 3.5M HNO_3 + 1 mol% $NaNO_3$ 용액에 대한 증발실험결과[13]와 비교하여 Fig. 3과 4에 각각 나타내었다. 3.5M HNO_3 + 0.5 mol% $NaNO_3$ 의 및 3.5M HNO_3 + 0.5 mol% $NaNO_3$ 용액의 경우 각각 증발률 25와 15 이하에서는 계산치와 실험치가 잘 일치하고 있지만, 그 이상의 증발률에서는 실험치에서 나타나는 공비점 내림 현상을 계산치에 의해 충분히 표현되지 못하고 있다.

4. 결론

기액평형모델을 증발공정에 적용하여 염 함유 질산폐액에서의 질산회수량을 계산하였으며, 다음과 같은 결론을 얻었다.

$H_2O-HNO_3-NaNO_3$ 계에 대하여 기액평형모델에 의한 계산치와 실험치가 잘 일치하였다. 페리미터 산정 결과에 의한 압력 및 질산의 기상 몰분율의 평균 편차는 각각 0.01, 0.0063으로 매우 낮았다. 염이 함유된 용액의 경우 공비점이 형성되는 증발률 이하에서는 예측이 잘되었지만, 그 이상의 증발률에서는 실험치와 계산치의 오차가 증가하였다. 따라서 공비점 내림 현상을 보다 정확히 기술할 수 있는 표현 방법에 대한 추가 연구가 필요하다.

Acknowledgement

이 연구는 과학기술부의 원자력 연구개발 사업의 일환으로 수행되었습니다.

참고문헌

1. A. Lehmani, P. Turq and J.P. Simonin, *J. Electrochem. Soc.*, 143(6), 1806 (1996).
2. Chamberlain, D. B., Betts, S. E., Hutter, J. C., Johnson, D. A., Kammski, M. D., Landsberger, S., Leonard, R. A., Nunez, L., Wygmans, D. G., and Vandegrift, G. F., “Advanced Evaporator Tecnology Progress Report, FY 1992,” ANL-95/23 (1995).
3. Clelland, D. W., “Concentration and Storage of Highly-Active Wastes from the First Stages of the United Kingdom Civil Nuclear Power Programme,” Treatment and Storage of HL Radioactive Wastes, Proc. Symp., Vienna (1963).
4. Sander, B., Rasmussen, P. and Fredenslund, A., “Calculation of Vapor-Liquid Equilibria in Nitric Acid-Water-Nitrate Salt System Using an Extended UNIQUAC Equation,” *Chem. Eng. Sci.*, 41(5), pp. 1185-1195 (1986).
5. Smith, J. M. and Van Ness, H. C., “Introduction to Chemical Engineering

- Thermodynamics,” 4th ed., McGraw-Hill, New York (1987)
6. Kumar, A., “Salt Effect on Vapor-Liquid Equilibria: A Review of Correlations and Predictive Models,” *Separation Science and Technology*, **28**(10), pp. 1799-1818 (1993).
 7. Pitzer, K. S., “Electrolytes. From Dilute Solutions to Fused Salts,” *J. of Am. Chem. Soc.*, **102**:9, pp. 2902-2906 (1980).
 8. Larsen, B. L., Rasmussen, P., and Fredenslund, A., “A Modified UNIFAC Group-Contribution Model for Prediction of Phase Equilibria and Heats of Mixing,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, **26**, p. 2274-2286 (1987).
 9. Marcus, Y., “Ion Solvation,” John Wiley and Sons Ltd. (1985).
 10. Zerres, H. and Prausnitz, J. M., “Thermodynamics of Phase Equilibria in Aqueous-Organic Systems with Salt,” *AIChE J.*, **40**(4), p. 676-691 (1994).
 11. Press, W. H., Teukolsky, S. A., Vetterling, W. T., and Flannery, B. P., “Numerical Recipes in FORTRAN,” 2nd ed., Cambridge University Press (1992).
 12. Christensen, C., B. Sander, AA. Fredenslund and P. Rasmussen, “Towards the Extension of UNIFAC to Mixtures with Electrolytes,” *Fluid Phase Equilibria*, **13**, p. 297 (1983).
 13. 김영민, 최왕규, 송기찬, 이근우, 박상윤, 문제권, 오원진, “MEO 공정폐액에서의 질산회수 및 재생,” '98춘계학술발표회논문집(II), 한국원자력학회 (1998).

Table 1. UNIQUAC volume (r) and surface area (q) parameters.

parameters species	r	q
H ₂ O	0.920	1.400
HNO ₃	1.640	1.600
H ₃ O ⁺	0.920	1.400
NO ₃ ⁻	1.123	1.081
Na ⁺	0.143	0.273

Table 2. Antoine coefficients of water and nitric acid.

Coefficients Materials	log P [mmHg] = A - B/(T[°C]+C)		
	A	B	C
Water	8.038	1,714.134	232.310
Nitric acid	7.441	1,386.970	220.550

Table 3. UNIQUAC interaction parameters (u_{ij})

		H ₂ O	HNO ₃	H ₃ O ⁺	NO ₃ ⁻	Na ⁺
		1	2	3	4	5
H ₂ O	1	713.108	-11.945	-148.766	201.890	289.371
HNO ₃	2	287.709	239.001	-388.855	-47.572	268.423
H ₃ O ⁺	3	231.891	479.899	2,500.000	374.161	2,500.000
NO ₃ ⁻	4	98.596	504.411	20.218	2,500.000	379.046
Na ⁺	5	282.210	-303.688	2,500.000	-1,745.347	2,500.000

Table 4. Deviations of pressure and vapor-phase mole fraction of nitric acid in water-nitric acid and water-nitric acid-sodium nitrate system at 760 mmHg.

Salt	P [mmHg]	x of nitric acid	RMSD ¹⁾	
			P	y
NaNO ₃	760	0.0 ~ 0.3	0.01	0.0063

1) Root-Mean-Squared Deviation : $\sqrt{(\Delta P/P)^2/N}$, $\sqrt{\Delta y^2/N}$

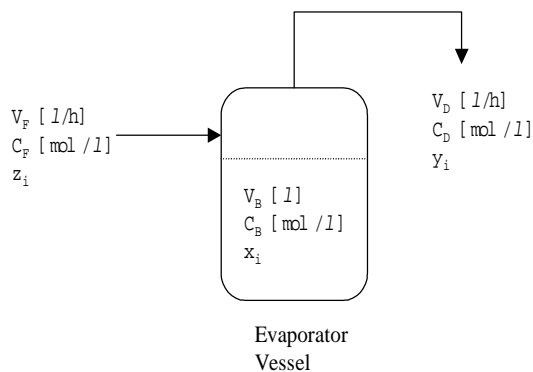


Fig. 1. Schematic material flow in evaporation process.

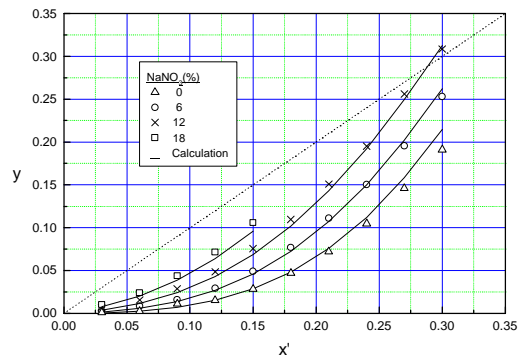


Fig. 2. Experimental and calculated x'-y diagram of nitric acid in water-nitric acid-sodium nitrate system at 760 mmHg.

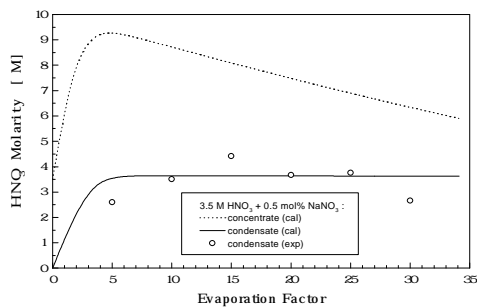


Fig. 3. Molarity of nitric acid in the condensate samples and the concentrate during the evaporation of 3.5 M HNO₃ + 0.5 mol% NaNO₃ solution.

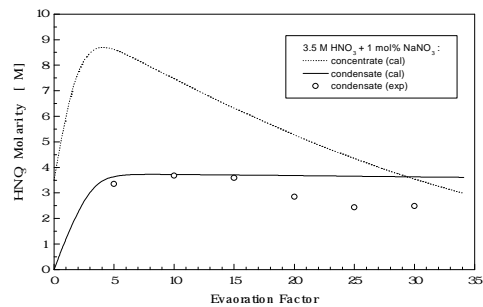


Fig. 4. Molarity of nitric acid in the condensate samples and the concentrate during the evaporation of 3.5 M HNO₃ + 1 mol% NaNO₃ solution.