

고밀집 섬유 집합체를 이용한 정적 액-액 추출 장치의 이론적 해석

김 광 옥 · 변 기 호 · 이 일 희 · 유 재 형 · 박 현 수

한국원자력연구소

(1997년 1월 10일 접수, 1997년 3월 26일 채택)

Theoretical Analysis on a Liquid-Liquid Static Extractor Using Highly Packed Fiber Bundle

Kwang-Wook Kim, Kee-Hoh Byeon, Eil-Hee Lee, Jae-Hyung Yoo, and Hyun-Soo Park

Korea Atomic Energy Research Institute, Daejeon 305-350, Korea

(Received January 10, 1997, Accepted March 26, 1997)

요 약 : 본 연구에서는 고밀집 섬유체에 의한 정적 액-액 접촉기에 대한 이론적 모델링을 통하여 섬유체 접촉기 내부에서의 물질 이동과정과 각 상에서의 축 방향 농도분포 해석이 수행되었고, 여러 운전 조건하에서 출구 농도를 예측하여 실험치와 비교하였다. 본 섬유체 액-액 추출기는 그 구조적 특성 때문에 축 방향 분산이 없는 플러그 흐름 모델로 완벽하게 묘사될 수 있었으며 data fitting을 통해 결정되어 모델식에 적용된 물질전달 계수와 섬유체 추출기 축 방향 단위 길이 당 물질전달 면적의 곱의 항인 k_0a 은 그 섬유체 추출기의 고유 특성 값으로 사용될 수 있었고, 그 값은 약 0.0327 cm²/sec이었다.

Abstract : Mass transfer mechanism and concentration profiles in the axial direction at each phase were analyzed and simulated by a theoretical modeling on a liquid-liquid static contactor using highly packed fiber bundle. The concentrations at the end of the fiber extractor calculated at several operational conditions were compared with experimental results. The fiber extractor could be completely predicted by a plug flow model without axial dispersion. A parameter used in the model equations, k_0a called the product of mass transfer coefficient and mass transfer area per unit length of the fiber extractor in the axial direction, which was determined by a curve-fitting, was confirmed to be a unique characteristic value of the fiber extractor, and was about 0.0327 cm²/sec.

1. 서 론

일정한 길이의 탑(Column) 내에 높은 밀도로 밀집된 극세 섬유 다발체 내로 비혼합형의 두 액상을 동시에 병류 방향으로 주입시킬 시, 이 섬유체에 의해 유도되는 모세관 현상에 의해 두 액상이 각각 하나의 연속체를 유지하며 접촉하게 하여 용매추출이 가능케 하는 정적(Static) 액-액 접촉 장치가 기 발표 된 논문들[1, 2] 통해 소개되었고, 일련의 연속식 실험을 통하여 이의 기본적인 동작 특성이 알려진 바 있다. 이 섬유체 접촉기는 이상적 회분식 교반기와 같은 충분한 추출효율을 갖음을

확인하였다. 이 섬유체 액-액 접촉기는 지금까지 알려진 교반기와는 전혀 다른 원리와 구조로, 장치 제작과 그 구조가 비교적 간단하고 기존의 어떠한 장치보다 단위 공간에서 액-액간의 접촉을 극대화시킬 수 있으며 장치 내에 기계적 교반이 없어 기존의 액-액 접촉기에서 보이는 복잡한 액적 현상이 없는 것이 특징이다. 이 접촉기 내에서는 비 혼합성인 유기상과 수용상이 각각 고밀집 섬유체 내에서 발생된 모세관 현상에 의해 섬유 다발체 내에 넓게 박막으로 퍼지게 되어 물질전달에 필요한 접촉 면적을 형성하게 된다. 따라서 섬유체 모세관 내의 두 액상은 극히 작은 두께로 접촉되고 있고, 물질

전달 과정 시 생성되는 액-액 계면에서의 농도 구배층은 거의 무시할 만큼 작으며, 형성된 계면은 접촉기의 전체 길이에서 축 방향으로 균일하게 놓인 섬유체에 의해 일정하게 유지되어 흐름 자체는 역 혼합 현상(Back mixing)이 거의 없는 완벽한 프리그 흐름을 형성할 것으로 생각된다. 이러한 장치는 액-액 계면이 일정하고 안정하므로 용매추출용으로 뿐만 아니라 물질전달 속도론 해석에도 유용하게 쓰일 수 있을 것으로 생각된다. 고밀도로 충전된 섬유체에 의해 유도되는 모세관 현상을 통하여 비혼합성의 두 액상이 접촉하면서 물질이 이동되는 액-액 접촉기의 내부 농도를 측정하기는 현실적으로 매우 어려워 실험적으로 측정된 출구에서의 농도 값과 수학적 모델식에 의해 이론 값을 비교함으로써 섬유체 추출기 내부현상 즉, 내부의 축방향 농도 분포 및 두 액상간의 물질전달 과정을 예측할 수 밖에 없다. 따라서 본 연구에서는 고밀집 섬유체에 의한 정적 액-액 접촉기에 대한 이론적 모델링을 통하여 섬유체 접촉기 내부에서 물질의 이동과정과 농도분포 해석 및 출구에서의 농도를 예측하여 실험치와 비교하였고, 이를 통하여 다시 모델식의 건정성을 확인하였다. 고밀집 섬유체 액-액 접촉기를 잘 표현할 수 있는 모델식이 있다면 본 연구에서 사용하지 않은 실험 범위 밖의 결과도 예측할 수 있을 뿐만 아니라, 본 액-액 접촉기를 사용한 역추출 현상도 최소한의 실험으로 예측 가능할 수 있다. 또한 섬유체 액-액 접촉기와 원리가 같고 구조가 유사한 순환식 수은 모세관 다발체 전해장치의[3, 4] 해석에도 유용하게 사용될 수 있을 것이다.

2. 수학적 모델

고밀집 섬유체 추출기는 전절에서 기술한 바와 같이 유체를 압착하기 위한 지지체로 작용하는 섬유체가 축 방향으로 균일하게 놓여짐으로서 만들어진 극히 작은 공간을 통하여 유체가 균일하게 흐르므로 수용상과 유기상이 병류 방향으로 흐르는 고밀집 섬유체 추출기에는 Fig. 1과 같은 프리그 흐름 (Plug flow) 모델을[5] 적용할 수 있다. 따라서 프리그 흐름을 보이는 반응기에 적용할 수 있는 표현식(Governing equation)은 식 (1)과 식 (2)로서 표현될 수 있다. 본 연구에서 사용되는 추출 반응계는 기 발표된 논문에서와 같은 우라닐 이온(UO₂²⁺)-질산-TBP(tri-butyl phosphate)이다.

$$-N_{Aq} \frac{dC_{Aq,i}}{dx} + D_{Aq,i} \frac{d^2C_{Aq,i}}{dx^2} = \sigma J_{Ap,i}$$

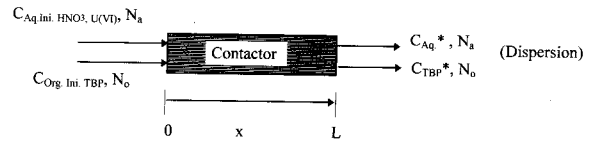


Fig. 1. Schematic diagram showing the operation condition of a liquid-liquid static contactor using capillary phenomena induced by a highly packed fiber bundle.

$$; i = \text{HNO}_3, \text{U(VI)} \tag{1}$$

$$-N_{Org,i} \frac{dC_{Org,i}}{dx} + D_{Org,i} \frac{d^2C_{Org,i}}{dx^2} = \sigma J_{Org,i}$$

$$; i = \text{HNO}_3, \text{U(VI)} \tag{2}$$

Fig. 1과 위 두식에서의 기호는 다음과 같다.

- N : Flow rate of each phase (cm³/sec)
- C_{ini} : Inlet concentration of each phase (g/cm³)
- C_i : Concentration at a column length x in each phase (g/cm³)
- C* : Equilibrium concentration at the end of column (g/cm³)
- D_i : Dispersion coefficient in each phase (cm²/sec)
- σ : Mass transfer area per unit column length (cm)
- J_i : Mass transfer flux between two phases at a column length x (g/sec.cm²)

식 (1)과 식 (2)의 입구에서의 경계조건은 다음과 같이 표현된다.

$$\text{B.C.1: } C_{Aq,i}|_{x=0} = C_{Aq,ini} = C_{Total,i} ; i = \text{HNO}_3, \text{U(VI)} \tag{3}$$

$$\text{B.C.2: } C_{Org,i}|_{x=0} = 0 ; i = \text{HNO}_3, \text{U(VI)} \tag{4}$$

섬유체 추출기에서 두상이 충분히 접촉하여 출구에서 평형에 도달하였다고 하면, 출구 농도는 평형 농도가 될 것이고 용질은 초기수용상으로부터만 공급이 되므로 섬유체 추출기에 대한 물질 수지식은 다음과 같이 표현된다.

$$N_{Aq} C_{Total,i} = N_{Aq} C_{Aq,i}^* + N_{Org,i} ; i = \text{HNO}_3, \text{U(VI)} \tag{5}$$

또한 평형상태에서 분배계수(Distribution coefficient)는 다음과 같다.

$$d_i = C_{Org,i}^* / C_{Aq,i}^* ; i = \text{HNO}_3, \text{U(VI)} \tag{6}$$

따라서 출구에서의 경계조건은 다음과 같이 표현된다.

$$\begin{aligned} \text{B.C.3 : } C_{Aq,i}|_{x=L} &= C_{Aq,i}^* = N_{Aq} C_{Total,i} / (N_{Aq} + N_{Org} d_i) \\ &; i = \text{HNO}_3, \text{U(VI)} \end{aligned} \quad (7)$$

$$\begin{aligned} \text{B.C.4 : } C_{Org,i}|_{x=L} &= C_{Org,i}^* = N_{Aq} C_{Total,i} d_i / (N_{Aq} + N_{Org} d_i) \\ &; i = \text{HNO}_3, \text{U(VI)} \end{aligned} \quad (8)$$

고밀집 섬유체 사이의 극히 작은 공간에서 두 상이 얇은 박막으로 접촉하고 있는 상태에서는, 두 상의 흐름은 층 흐름(Laminar flow)으로 생각할 수 있고, 일반적으로 TBP와 질산 및 우라닐 이온과의 반응은 빠르다고 알려져 있으므로, 두께가 극히 적은 경계층에서의 물질 전달은 정상상태에 있다고 가정할 때 Film theory에 기초하여 식 (1)의 우측 항에서 두 상간의 용질의 flux는 다음과 같이 표현될 수 있다 [6, 7].

$$J_i = k_i (C_i - C_{i, \text{int}}^*) ; i = \text{HNO}_3, \text{U(VI)} \quad (9)$$

여기서 $C_{i, \text{int}}^*$ 는 계면에서의 평형 농도이고, k 는 두 상의 경계에서 수용상 측의 물질전달 계수로서(Mass transfer coefficient) 다음과 같다.

$$k = \text{Diffusivity} / \text{Boundary layer} = D / \delta(\text{cm/sec}) \quad (10)$$

섬유체 추출기 내에서는 섬유체가 균일하게 축 방향으로 놓여있고, 섬유체 사이의 공간이 극히 작아 두 상의 경계층은 매우 작은 두께로 접촉하고 있어 추출기 내에서의 축방향 혼합은 거의 없으리라 생각된다. 따라서 식 (1), (2)는 식 (7)과 함께 사용되므로 각 상에 대해서 다음과 같이 간단한 식으로 다시 표현될 수 있다.

$$\begin{aligned} -N_{Aq} \frac{dC_{Aq,i}}{dx} &= \sigma k_{Aq,i} (C_{Aq,i} - C_{Aq,i, \text{int}}^*) \\ &; i = \text{HNO}_3, \text{U(VI)} \end{aligned} \quad (11)$$

$$\begin{aligned} N_{Org} \frac{dC_{Org,i}}{dx} &= \sigma k_{Org,i} (C_{Org,i}^* - C_{Org,i, \text{int}}) \\ &; i = \text{HNO}_3, \text{U(VI)} \end{aligned} \quad (12)$$

경계층에서 수용상과 유기상의 flux는 같으므로

$$\begin{aligned} k_{Aq,i} (C_{Aq,i} - C_{Aq,i, \text{int}}^*) &= k_{Org,i} (C_{Org,i}^* - C_{Org,i, \text{int}}) \\ &; i = \text{HNO}_3, \text{U(VI)} \end{aligned} \quad (13)$$

섬유체 추출기 임의의 위치 x 까지의 용질의 물질수지 관계는 다음과 같이 표현된다.

$$\begin{aligned} N_{Aq} C_{Total,i} &= N_{Aq} C_{Aq,i} + N_{Org} C_{Org,i} \\ &; i = \text{HNO}_3, \text{U(VI)} \end{aligned} \quad (14)$$

경계층에서 추출반응에 의한 각 상의 농도에 대응되는 계면농도는 식 (13), 식 (6)과 식 (14)을 사용하여 다음과 같이 표현된다.

$$\begin{aligned} (C_{Aq,i} - C_{Aq,i, \text{int}}^*) &= \frac{k_{Org,i}}{k_{Aq,i}} [d_i C_{Aq,i, \text{int}}^* - \frac{N_{Aq}}{N_{Org}} (C_{Total,i} - C_{Aq,i})] ; i = \text{HNO}_3, \text{U(VI)} \end{aligned} \quad (15)$$

$$\begin{aligned} (C_{Org,i, \text{int}}^* - C_{Org,i}) &= \frac{k_{Aq,i}}{k_{Org,i}} \frac{1}{d_i} [(C_{Total,i} - \frac{N_{Aq}}{N_{Org}} C_{Org,i}) d_i - C_{Org,i, \text{int}}^*] ; i = \text{HNO}_3, \text{U(VI)} \end{aligned} \quad (16)$$

층 흐름에서 물질전달 계수는 일반적으로 다음과 같이 표현된다[7, 8].

$$k \propto D^{2/3} \rho^{1/6} \mu^{-1/6} \quad (17)$$

여기서 D , ρ , μ 는 각상에서의 확산계수, 밀도, 점도를 나타내는 것이다.

식 (15)과 식 (16)에서 유기상과 수용상의 물질전달 계수의 비 값을 알기 위해서는 식 (17)을 이용하여 각 상에서의 물성치를 비교하므로써 계산할 수 있다.

$$\frac{k_{Org,i}}{k_{Aq,i}} = \left(\frac{D_{Org,i}}{D_{Aq,i}} \right)^{2/3} \left(\frac{\rho_{Org,i}}{\rho_{Aq,i}} \right)^{1/6} \left(\frac{\mu_{Org,i}}{\mu_{Aq,i}} \right)^{-1/6} \quad (18)$$

각 상에서의 우라닐 이온과 수소이온의 확산계수와 물성은 Table 1, 2와 같다[9-11].

따라서 섬유체 추출기 임의의 위치에서 각 상의 용질의 농도가 주어질 때 식 (15), (16)과 식 (18)를 사용하여 수용상의 농도에 대응하는 유기상의 평형 농도를 계산할 수 있다.

한편, 식 (6) 및 식 (15), (16)에 나타난 우라닐 이온과 수소이온의 TBP에 대한 분배계수는 잘 알려져 있는 SEPHIS 코드에 사용된 반경험식(Semi-empirical equation)으로서 표현될 수 있으며[12, 13], 질산 용액 중 우라늄 및 질산의 TBP에 대한 상호 분배계수는 다음과 같이 표현된다. TBP에 대한 우라닐 이온과 질산의 추출반응은 다음과 같다.

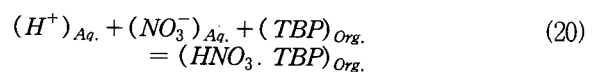
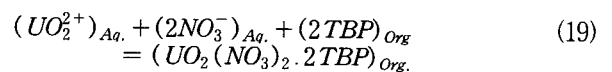


Table 1. Diffusivities of Uranyl Ion and Proton Ion

	Aqueous side		Organic side	
	UO ₂ ²⁺	H ⁺	UO ₂ ²⁺	H ⁺
D(cm ² /sec)	4.6×10 ⁻⁶	3.6×10 ⁻⁵	1.5×10 ⁻⁶	4.3×10 ⁻⁶

Table 2. Physical Properties of Aqueous and Organic Phases

	Nitric acid with 5 g/l uranyl ion	30 Vol. % TBP in ndodecane
ρ (g/cm ³)	1.071	0.834
μ (mP)	10.16	16.28

식 (19)과 (20)의 평형상관 관계를 보여주는 pseudo-mass-action 평형상수는 다음과 같이 표현된다.

$$K_u = \frac{(UO_2(NO_3)_2 \cdot 2TBP)_{Org.}}{(UO_2^{2+})_{Aq.} (TBP)_{Org.}^2} = K_u^* (NO_3^-)_{Aq.}^2 \quad (21)$$

$$K_{hl} = \frac{(HNO_3 \cdot TBP)_{Org.}}{(H^+)_{Aq.} (TBP)_{Org.}} = K_{hl}^* (NO_3^-)_{Aq.} \quad (22)$$

위 식의 K* 값들은 25 °C에서 TBP 100%를 근간으로 하여 경험적으로 다음과 같이 얻어진 것이다.

$$K_u^* = 3.17 n_{Aq.}^{1.57} + 1.4 n_{Aq.}^{3.9} + 0.11 n_{Aq.}^{7.3} \quad (23)$$

$$K_{hl}^* = 0.135 n_{Aq.}^{0.82} + 0.0052 n_{Aq.}^{3.44} \quad (24)$$

$$n_{Aq.} = h_{Aq.} + 2U_{Aq.} + S_{Aq.} \quad (25)$$

여기서 h_{Aq.}, U_{Aq.}, S_{Aq.}은 각각 질산, 우라늄, 질산염의 몰랄 농도이다. 또한 TBP의 농도와 온도보정을 한 평형상수는 다음과 같이 된다.

$$K_u = K_u^* (4F^{-0.17} - 3) e^{(2500/\tau)} \quad (26)$$

$$K_{hl} = K_{hl}^* (1.0 - 0.54 e^{(2500/\tau)}) e^{(340/\tau)} \quad (27)$$

$$\text{여기서, } \tau = \frac{1}{\tau_0} - \frac{1}{298} \cdot K \quad (28)$$

τ°는 평형온도 (°K)이고 F는 자유 TBP의 부피 분율이 된다. TBP 농도에 대한 분배계수는 최종적으로 다음과 같이 표현된다.

$$D_U = \frac{(UO_2(NO_3)_2 \cdot 2TBP)_{Org.}}{(UO_2^{2+})_{Aq.}} = K_U (TBP)_{Org.}^2 \quad (29)$$

$$D_{hl} = \frac{(HNO_3 \cdot TBP)_{Org.}}{(H^+)_{Aq.}} = K_{hl} (TBP)_{Org.} \quad (30)$$

여기서 자유 TBP에 대한 표현은 다음과 같다.

$$(TBP)_{Org.} = \frac{-(K_{hl} h_{Aq.} + 1)}{4(K_U U_{Aq.} + K_{hl} h_{Aq.})} + \frac{\sqrt{(K_{hl} h_{Aq.} + 1)^2 + 8(K_U U_{Aq.} + K_{hl} h_{Aq.})(3.651 F)}}{4(K_U U_{Aq.} + K_{hl} h_{Aq.})} \quad (31)$$

여기서 F는 TBP의 유기상에 존재하는 부피 분율이다. 주어진 농도에서 이와 대응되는 평형 계면농도를 구하기 위한 식 (15), (16)은 식 (17), (18)과 분배계수를 표현하기 위한 식 (19)~(31)과 같이 연결될 경우, 복잡한 비선형(Non-linear) 형태로 표현이 되어 질산과 우라닐 이온에 대해 동시에 계산하기 위해서는 비선형 연립방정식을 풀어야 된다. 식 (1)~(31)까지의 식은 FORTRAN 언어를 사용한 수치해법으로 계산하였다. 식 (1)과 식 (2)을 계산하기 위해서는 4th order Runge-Kutta 방법을 사용하였고, 식 (15), 식 (16)을 풀기 위해서는 M.J.D. Powell의 hybrid algorithm을 사용하는 MS-FOTRAN의 IMSL subroutine DNEQNF를 사용하였다.

3. 수치모사 결과

축방향 분산(Axial dispersion)이 없는 것으로 가정 한 본 섬유체 추출기의 표현식(Governing equation)인 식 (11)과 식 (12)을 풀기 위해서는 우측항의 물질전달 계수와 섬유체 단위 길이 당 물질전달 면적의 곱인, k_aσ 값을 추정해야 한다. 물질전달 계수 값을 알기 위해서는 식 (10)에서 보이는 것처럼 경계층에서 농도 구배층의 두께 δ를 알아야 한다. 고밀집 섬유체 사이에서 대단히 작은 공간내에서 압착되어 있는 유기상과 수용상의 δ는 매우 작을 것으로 추정되나 현실적으로 이를 측정할 방법은 아직 없다. 또한 고밀집 섬유체 내부 공간에서 두 액상이 접하고 있는 단위 길이 당 물질전달 면적 σ의 측정 역시 아직은 어려운 상태이다. 대부분의 유기상과 수용상은 섬유체 사이의 틈새 공간을 지나가면서 접촉하지만 일부는 섬유체 날개의 가닥 자체로 흡수되어 섬유체 날개의 내부에서 접촉할 수 있으므로, 현 시점에서 섬유체 내부의 접촉 면적을 정량화하기는 어렵다. 따라서 본 연구에서는 분산 액적이 연속적으로 합체와 깨짐을 반복하여, 독립적인 물질전달 계수와 단위 부피 당 접촉 면적을 독립적으로 측정하기 어려운 액-액 접촉계의 해석을 위해 물질전달 계수와 단위부피 당의 면적을

한 변수로 묶어 사용하는 것처럼, k_a 와 σ 를 한 변수인 $k_a\sigma$ 으로 묶어 수치모사를 통한 실험값과의 Data fitting을 통하여 $k_a\sigma$ 를 결정하였다. 본 고밀집 섬유체 추출기에서는 일반 액-액 교반에서처럼 각 상의 유속이 빨라짐에 따라 액적 주위의 경계층의 두께나 물질전달 면적이 크게 변하는 것이 아니라, 지지체로 작용하는 고밀집 섬유 구조체의 극히 작은 틈사이로 물질전달 계면이 형성되므로 경계층의 두께가 유속에 변화에 대하여 크게 영향을 받지 않을 것으로 생각되어 유속의 변화에 대하여서도 k_a 의 값의 변화는 거의 없을 것으로 예상된다. 또한 단위 길이 당의 접촉 면적인 σ 도 고정된 섬유체를 통하여 형성되므로 섬유체 구조의 변화가 없으면 일정할 것으로 생각된다. 그러므로 일단 한 실험값을 만족시키는 $k_a\sigma$ 가 수치모사로부터 Data fitting을 통하여 찾아지면 이 값을 그 섬유체 추출기의 고유 특성 값으로 사용해도 될 것으로 생각된다. 본 논문에서 Data fitting을 위해 사용된 실험값은 기 발표된 논문에서[4] 언급된 것과 같이 내경 0.88cm인 Pyrex 유리관에 폴리에스터 섬유(40s/2) 약 1,500이 삽입된 섬유체 액액 접촉기를 사용하여 얻어진 값이다. Data fitting을 통하여 얻은 $k_a\sigma$ 값은 수용상 유속 변화에 따른 같은 조건의 회분식 추출수율에 대한 섬유체 추출기에 의한 추출수율의 비 (E_{Column}/E_{Batch})이 1인 조건, 즉 출구 농도가 회분식의 평형농도를 만족시키는 조건을 만족하는 값으로서 약 $0.0327 \text{ cm}^2/\text{sec}$ 이었다. 얻어진 $k_a\sigma$ 값을 액-액 접촉 해석시 일반적으로 사용하는 물질전달계수와 단위 부피당 접촉면적의 곱의 형태로 표시하기 위해 물질전달 계수와 단위 길이 당 접촉면적의 곱의 값으로 표시하면, 본 연구에서 사용한 튜브 관의 직경이 0.88cm이었으므로, 그 값은 약 0.0537 sec^{-1} 이 된다. 일반적으로 문헌에 나타난 교반에 의한 액-액 접촉시 표현하는 단위 부피 당 접촉면적과 물질전달 계수의 곱의 값은 반응조에 공급하는 교반 에너지에 따라 변화되지만 대략 $10^{-2} \sim 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$ 정도로 [14, 15] 본 섬유체 추출기의 그 값이 이 범위에 포함되므로 본 섬유체 추출기의 성능은 이상적 회분식 교반기에 상응하는 접촉면적과 물질전달 계수 값을 갖음을 다시 한번 알 수 있다.

Fig. 2에는 위에서 결정된 $k_a\sigma$ 값을 사용하여 초기 수용상의 질산 농도가 2N인 경우 우라늄에 대한 TBP 추출을 수행할 시, 정적 액-액 섬유체 추출기의 축 방향에 따른 수용상 및 유기상에서 계산된 우라늄 농도 변화 결과와 그때 평형 상태에 있는 계면에서의 수용상과 유기상의 농도 변화 결과가 나타나 있고, 또한 초기 수용상의 질산 농도가 1N인 경우의 섬유체 추출기 축 방향

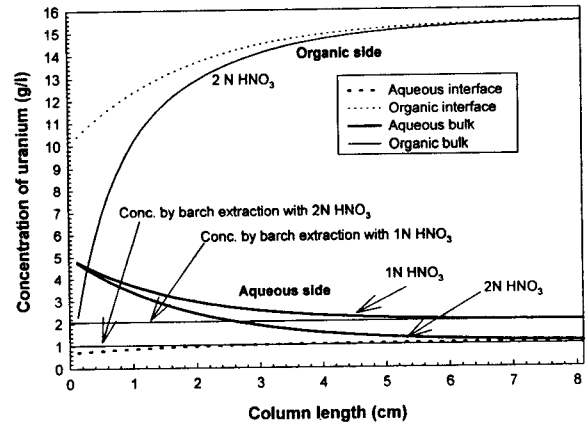


Fig. 2. Profiles of uranium concentrations at bulk and interface in aqueous and organic phases with fiber extractor length.

Organic flow rate : 1.0 ml/min, Aqueous flow rate : 4.0 ml/min, Feeding aqueous phase : Uranium 5g/l in nitric acid 2N

에 대한 수용상 농도 분포가 나타나 있다. 각 상의 농도와 계면에서의 농도 차이가 우라늄 이온이 이동하기 위한 각 상에서의 농도 구배 차(Concentration driving force)가 된다. 질산 농도가 2N인 경우 이 농도 구배 차는 축방향으로 줄어 입구에서 약 8cm 정도에서는 두 상은 거의 서로 평형 상태에 가깝게 수렴하며, 이때는 각 상에서의 농도 구배차가 줄어든다. 출구에서 계산된 수용상의 우라늄 농도는 질산농도 2N인 경우 약 1.17 g/l이고 질산 1N인 경우는 약 2.07 g/l로 수용상 관점의 추출 수율은[(입구에서 우라늄 농도-출구에서 우라늄 농도)/입구에서 우라늄 농도 × 100] 각각 76.6, 58.6%이 된다. 본 모사와 같은 상비 0.25 조건에서 30 Vol. % TBP에 의한 이상적 회분식에 의한 추출 수율[(초기 수용상의 우라늄 농도-추출 후 수용상에서 우라늄 농도)/초기 수용상의 우라늄 농도 × 100]은 질산 2N인 경우는 약 79.4%이고 질산 1N인 경우는 58.6%가 된다. 따라서 본 섬유체 추출기가 질산 1N의 경우는 회분식 평형상태에 도달하였지만 질산 2N인 경우는 완전히 회분식 평형상태에 도달되지 않았음을 알 수 있다. 30 Vol. % TBP을 사용하여 1N 질산 중의 5g/l 우라늄 추출시 우라늄 회분식 추출 결과를 얻기 위해서는 수용상 유속이 4 ml/min과 유기상 유속 1 ml/min의 운전조건에서는 약 본 섬유체 추출기의 길이는 약 8cm 정도이면 충분하고 2N 질산의 경우는 이보다 좀더 긴 섬유체 추출기가 필요함을 알 수 있다.

Fig. 3에는 Fig. 2와 같은 조건에서 축방향에 따른 유

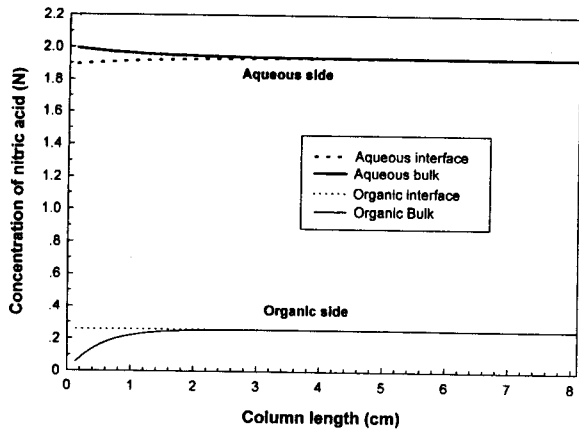


Fig. 3. Profiles of nitric acid concentrations at bulk and interface in aqueous and organic phases with fiber extractor length.
Organic flow rate : 1.2 ml/min, Aqueous flow rate : 2.5 ml/min, Feeding aqueous phase : Uranium 5 g/l in nitric acid 2N

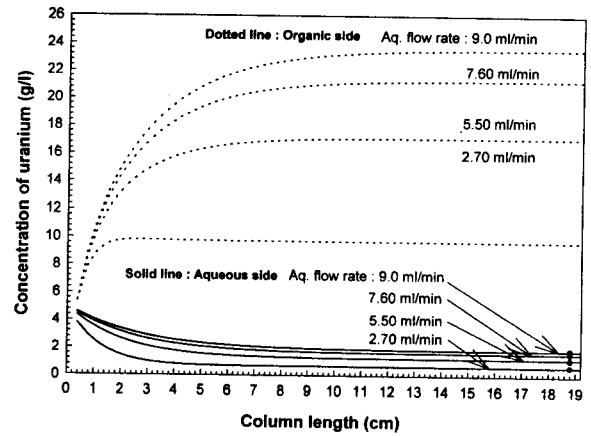


Fig. 5. Profiles of nitric acid concentrations in bulk aqueous and organic phases with a change of aqueous flow rate.
Column length : 18.8 cm, Organic flow rate : 1.2 ml/min, Feeding aqueous phase : Uranium 5 g/l in nitric acid 2N, Data points : Experimental uranium concentration at outlet of the fiber extractor

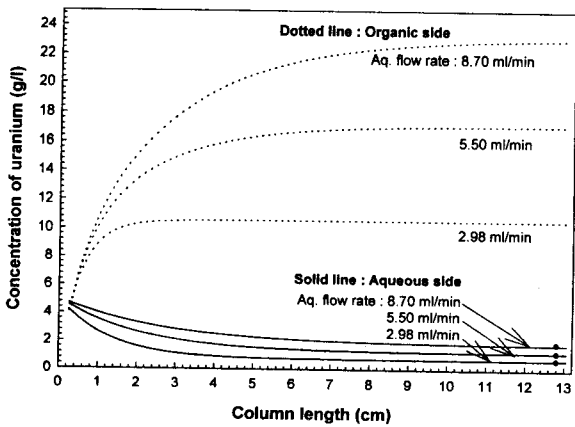


Fig. 4. Profiles of nitric acid concentrations in bulk aqueous and organic phases with a change of aqueous flow rate.
Column length : 12.8 cm, Organic flow rate : 1.2 ml/min, Feeding aqueous phase : Uranium 5 g/l in nitric acid 2N, Data points : Experimental uranium concentration at outlet of the fiber extractor

기상과 수용상에서의 질산 농도와 그때의 계면농도 분포가 나타나 있다. 질산의 분배계수는 우라늄보다 훨씬 작기 때문에, 수용상에서 유기상으로의 질산의 이동은 적고 수용상에서의 질산 농도가 유기상에서의 질산 농도보다 훨씬 큼을 볼 수 있다.

Fig. 4에는 길이 12.8 cm인 섬유체 추출기에서 일정한 유기상 유속 1.2 ml/min. 상태에서 수용상 유속 변화에 따른 우라늄의 농도 변화가 나타나 있다. 수용상의 유속이 적을수록 섬유체 추출기 내에서 수용상의 체류시간이 길어져 추출반응이 평형에 충분히 도달하여 입구로부터 짧은 거리에서 평형에 도달하여 농도 변화가 없음을 볼 수 있다. 한편 수용상 유속이 증가하면 추출 상비가 낮아지게 되어 출구에서의 수용상 우라늄 농도는 높아지게 된다. 수용상 측 출구에서 표시된 검은 점은 실험에 의해 측정된 섬유체 추출기 출구에서 수용상의 우라늄 농도로서 수치 모사에 의해 계산된 출구에서의 수용상의 우라늄 농도와 잘 일치하고 있음을 볼 수 있다.

Fig. 5에는 길이 18.8 cm인 섬유체 추출기에서 일정한 유기상 유속 1.2 ml/min. 상태에서 수용상 유속 변화에 따른 우라늄 농도의 변화가 나타나 있다. Fig. 4의 경우보다 추출기의 길이가 길기 때문에 수용상에 대해 보다 충분한 체류 시간을 줄 수 있어 Fig. 4와 비슷한 수용상 유속에서의 유기상과 수용상의 농도구배가 출구 전에 이미 충분히 정상상태에 도달하고 있음을 볼 수 있다. 그리고 출구에서 실험적으로 측정된 수용상의 우라늄 농도는 수치모사 결과와 잘 일치함과 수용상의 유속이 높아질수록 상비가 낮아져 출구에서의 수용상의 우라늄 농도는 높아짐을 볼 수 있다. Fig. 4와 Fig. 5의 수치모

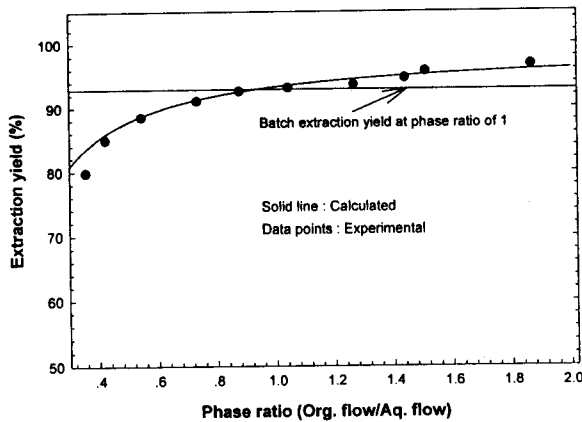


Fig. 6. Calculated and experimental extraction yields with a change of phase ratio.

Column length : 12.8 cm, Aqueous flow rate : 1.5 ml/min, Feeding aqueous phase : Uranium 5 g/l in nitric acid 2N

사 과정에서 $k_{a\sigma}$ 값으로는 수용상의 유속 변화에 관계없이 모두 기 결정된 $0.0327 \text{ cm}^2/\text{sec}$ 값을 고정하여 사용하였으며, 섬유체 추출기의 운전상의 중요한 변수인 수용상의 유속을 약 2 ml/min에서 약 9 ml/min까지 큰 범위로 변화시킬 때에도 실험치와 수치모사 결과가 잘 일치한다는 것은 $k_{a\sigma}$ 값을 섬유체 추출기의 구조적 특성 때문에 이 섬유체 추출기가 갖는 고유 특성 값으로 사용될 수 있다는 것을 확인하여 주는 것이다.

Fig. 6에는 길이 12.8 cm에서 일정한 수용상 유속에서 상비 변화, 즉 유기상의 유속 증가에 따른 출구에서 측정된 우라늄 농도를 추출수율 값[(입구에서 우라늄 농도 - 출구에서 우라늄 농도)/입구에서 우라늄 농도 × 100]으로 변환하여 수치 모사한 결과가 나타나 있다. 수치모사 결과가 실험 값에 잘 일치함을 볼 수 있다. 상비가 증가할수록 추출수율이 증가하고 상비 1일때 이상 교반(Ideal mixing)시의 추출율 값을 능가함을 볼 수 있다.

Fig. 7에는 유기상 유속 1.2 ml/min.에서 수용상 유속 변화에 따른 같은 조건의 회분식 추출수율에 대한 섬유체 추출기에 의한 추출수율의 비($E_{\text{Column}}/E_{\text{Batch}}$)를 보이는 수치모사 결과와 실험에 의해 측정된 결과가 나타나 있다. 수치모사 결과가 실험 결과와 비교적 잘 일치함을 볼 수 있다. 기 발표한 논문에서 언급한 것과 같이 두상간의 추출반응이 평형에 도달하기 위해서는 섬유체 추출기내에 수용상이 일정시간 체류해야 하고 수용상의 유속이 어느 한계를 넘는 경우 충분한 접촉이 이루어지질 않아 섬유체에 의한 추출수율은 회분식의 추출수율보다 떨어진다. 18.8 cm의 섬유체 추출기의 경우는 추출

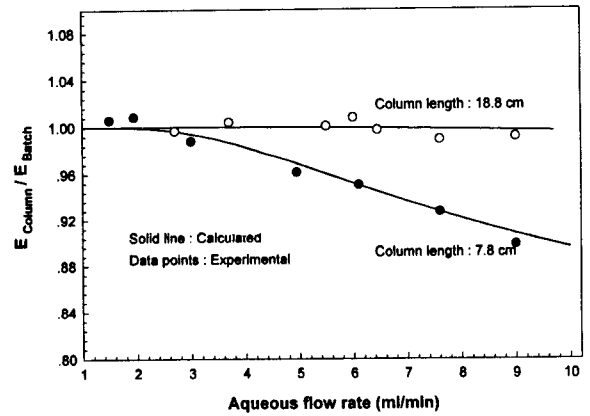


Fig. 7. Calculated ratio of the extraction yield by fiber contactor to the extraction yield by batch with a change of aqueous flow rate.

Organic flow rate : 1.2 ml/min, Feeding aqueous phase : Uranium 5 g/l in nitric acid 2N

기의 길이가 길어 높은 수용상 유속에서도 회분식과 같은 성능을 보여줄 수 있고, 5.8 cm의 섬유체 추출기에서는 약 2 ml/min 이상의 수용상 유속에서부터 회분식의 성능을 보여 주지 못함을 볼 수 있다.

Fig. 4에서 Fig. 7까지의 결과로부터 이론적 수치모사와 실험 결과가 잘 일치하는 것을 볼 수 있고, 이는 본 섬유체 추출기에 대해 적용한 프러그 모델과 관련한 수학적 모델식들이 건전하다는 것을 의미한다. 이에 따라 가상적인 여러 섬유체 추출기의 운전조건에서 회분식 추출성능을 보여주는 최소한의 섬유체 추출기의 소요 길이를 계산할 수 있겠다. 이 계산결과는 본 연구팀에 의해 개발된 섬유체 추출기를 원자력분야의 선·후행 핵연료주기에서[13] 많이 접하게 되는 우라늄의 분리/정제 및 회수공정에 적용시 기본 설계자료로 사용될 수 있다. Fig. 8에는 여러 유기상 유속에서 수용상 유속 변화에 따른 회분식 추출 수율에 대한 섬유체 추출기에 의한 추출 수율의 비($E_{\text{Column}}/E_{\text{Batch}}$)가 1을 만족시키기 위한 섬유체 추출기의 길이가 계산되어 있다. 유기상의 유속이 증가하더라도 수용상의 유속이 낮을 때는 수용상의 체류시간이 길어져 수용상이 유기상과 충분한 접촉을 하므로 유기상 증가에 따른 $E_{\text{Column}}/E_{\text{Batch}}=1$ 을 만족하기 위한 추출기의 길이가 변화가 없음을 볼 수 있다. 그러나 수용상의 유속이 어느 이상 될 경우는 유기상 증가에 따라 $E_{\text{Column}}/E_{\text{Batch}}=1$ 을 만족하기 위한 추출기의 길이가 증가함을 볼 수 있다. 유기상의 유속이 증가한다는 것은 회분식에서는 상비가 증가하는 것으로 회분식에서 상비 증가는 추출수율의 증가를 가져오는

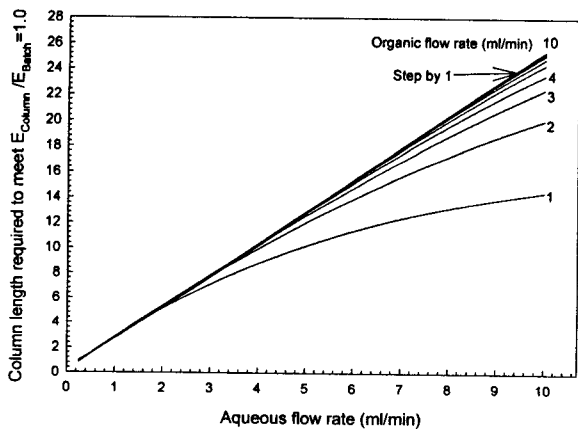


Fig. 8. Column length required to meet $E_{Column}/E_{Batch} = 1.0$ with aqueous flow rate at several organic flow rates.
Feeding aqueous phase : 5g/l in nitric acid 2N

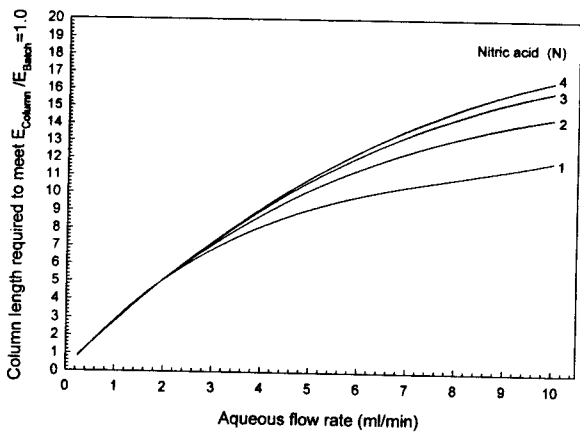


Fig. 9. Column length required to meet $E_{Column}/E_{Batch} = 1.0$ with aqueous flow rate at several nitric acid concentrations.
Organic flow rate : 1 ml/min, Feeding uranyl ion concentration : 5g/

것이므로 추출 후 수용상의 농도가 더 낮아짐을 의미한다. 이 증가된 회분식 추출수율과 같은 수율을 만족시키기 위한 섬유체 추출기는 수용상의 농도구배가 극히 적은 상태에서 수용상 농도를 더 낮추기 위해 더욱 길어져야 한다. Fig. 9에는 질산농도 변화에 의한 $E_{Column}/E_{Batch} = 1$ 을 만족하기 위한 섬유체 추출기의 길이가 나타나 있다. 질산 농도가 증가 한다는 것은 식 (21)과 식 (29)에서 보듯이 TBP-우라늄 추출반응 시 염석제(Salting agent)로 작용하는 nitrite 이온의 농도가 높아질수록 분배비가 커져 추출 후 수용상의 잔여 우라늄 농도가 낮아짐을 의미한다. Fig. 8에서와 같이 수용상의 유속이

어느 이상 되었을 때부터 질산 농도가 증가할수록 필요한 섬유체 추출기 길이가 길어짐을 볼 수 있다. 수용상의 유속이 낮을 때는 두 상이 충분히 접촉을 하여 $E_{Column}/E_{Batch} = 1$ 을 만족하기 위한 추출기의 길이가 변화가 없음을 볼 수 있다. 그러나 수용상의 유속이 어느 이상으로 증가할 경우 회분식 추출수율과 같은 수율을 만족시키기 위한 섬유체 추출기는 수용상 농도를 더 떨어뜨리기 위해 더욱 길어져야 한다. Fig. 2에서 보듯이 질산 농도 1N과 2N의 경우 수용상의 계면농도와 수용상 농도 차가 없어지기 위한 즉, 회분식의 평형상태와 같은 농도에 도달하기까지에 필요한 추출기 길이의 차이를 볼 수 있다. 질산 1N 경우 섬유체 길이가 약 8cm 정도에서 이미 평형에 도달하였지만 질산 2N일 경우 아직 평형에 도달하지 못하여 평형에 도달하기 위해서는 더 긴 섬유체 추출기가 필요함을 볼 수 있다.

4. 결 론

본 섬유체 액-액 추출기는 그 구조적 특성 때문에 측방향 분산이 없는 플러그 흐름 모델로 완벽하게 묘사될 수 있었으며 모델식에 적용된 물질전달 계수와 섬유체 추출기 축 방향 단위 길이 당 물질전달 면적의 곱인, $k_a \sigma$ 항은 섬유체 추출기가 갖는 고유 특성 값으로 사용될 수 있었으며 그 값은 약 $0.0327 \text{ cm}^2/\text{sec}$ 이었다. 모델에 의해 예측된 출구에서의 수용상 농도 값은 실험에 의해 얻어진 값과 잘 일치 함을 확인함으로써 본 연구에서 사용된 모델식들이 건전함을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

1. K. W. Kim, E. H. Lee, Y. J. Shin, J. H. Yoo, and H. S. Park, *공업화학*, **7**, 743 (1996).
2. K. W. Kim, E. H. Lee, and J. H. Yoo, The fourth Japan-Korea Symposium on Separation Technology, 323 (1996).
3. K. W. Kim, E. H. Lee, Y. J. Shin, J. H. Yoo, and H. S. Park, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 2717 (1996).
4. K. W. Kim, E. H. Lee, Y. J. Shin, J. H. Yoo, and H. S. Park, *공업화학*, **7**, 228 (1996).
5. D. J. Pickett, *Electrochemical Reactor Design* Elsevier Sci. Publishing Co. (1979).
6. K. W. Kim, J. H. Yoo, H. S. Park, H. Aoyagi, Z. Yoshida, and J. D. Kim, *J. Korean Nuclear Society*, **27**, 216 (1995).

7. A. H. P. Skelland, Diffusional Mass Transfer, John Wiley & Sons (1974).
8. I. F. McConvey, A. N. Haines, and K. Soctt, *Chem. Eng. Res. Des.* **67**, 14 (1989).
9. K. Gonda, T. Matsuda, Application of electro-reduction to PUREX process, PNCT report, PNCT-841-80-65 (1980).
10. R. S. Ondrejcin, Physical properties of uranium process solutions, USAEC report, DP-653 (1961).
11. L. L. Burger, USAEC report, HW-62087 (1959).
12. S. B. Watson and R. H. Rainey, Modification of the SEPHIS computer code for calculating the PUREX solvent extraction system, Oak National Laboratory report, ORNL-TM-5123 (1975).
13. M. Bénédict, T. H. Pigford, and H. W. Levi, Nuclear Chemical Engineering, Second Ed., McGraw-Hill Book Co. (1981).
14. C. F. Mignone, *Chem. Eng. Sci.*, **45**, 1583 (1990).
15. N. L. Carr and Y. T. Shah, *Ind. Eng. Chem. Process Des.*, **18**, 484 (1979).