

MEO 공정 폐액에서의 질산 회수 및 재생

김영민, 최왕규, 송기찬, 이근우, 박상윤, 문제권, 오원진
한국원자력연구소

요 약

MEO 공정에서 발생하는 질산폐액으로부터 고농도 질산을 회수하기 위한 증발 및 증류 공정 특성을 연구하였다. 증발율이 20 이상인 경우 질산회수가 최대가 되는 특정 염농도가 존재함을 알 수 있었다. 증발율이 25인 경우 증발공정에서 발생한 묽은 질산용액을 12 M의 고농도 질산 용액으로 농축하기 위한 증류탑을 계산하였다. 그 결과 증류탑은 효율이 70%인 9개의 단으로 구성되고, 환류비 0.25, 재비기 열량 2.7 kW, 응축기 열량 0.4 kW의 운전조건을 도출하였다.

1. 서론

핵연료주기 시설에서 발생하는 알파폐기물 처리의 한 방법으로 전기화학적 매개산화 (Mediated Electrochemical Oxidation, MEO) 공정이 사용된다. MEO 공정에서는 그 특성 상 질산이 사용되며, 결과로 상당량의 질산폐액이 발생한다. 질산폐액을 직접 저장하거나 고정화를 거쳐 처분하는 것은, 우선 그 발생량이 많고 질산에 의해 저장용기나 고화체가 침해되어 폐액이 침출될 가능성이 높기 때문에 바람직하지 않다. MEO 공정에서 발생하는 질산폐액의 조성은 크게 물, 질산, 염 그리고 소량의 휘발성 핵종으로 구성된다. 염을 제외하고는 모두 휘발성이기 때문에 증발공정을 이용하여 폐액 중의 휘발성분을 제거하면 폐액을 크게 감용할 수 있다. 아울러 휘발성분인 질산의 회수도 가능하여 농축액은 소량의 질산을 함유하게 되고 약간의 회석을 통하여 후처리를 쉽게 할 수 있다. 회수된 질산은 공정에 재사용할 수 있어 경제적 이득도 기대할 수 있다.

질산폐액 처리를 위한 질산 회수 및 재생 공정은 MEO 공정에 연계하여 증발과 증류 공정으로 구성된다. 증발공정에서 회수된 질산은 분별증류를 통하여 농축되고, 발생한 응축수와 고농도 질산은 각각 다시 산화 분해 및 제염공정으로 재순환 된다. 증발공정의 농축액이 최종 처리해야 할 폐기물이며 그 양은 매우 적다. 질산 회수 및 재생 공정은 폐액의 고감용과 아울러 질산회수를 극대화할 수 있게 운전되어야 한다. 증발공정에 의해 질산폐액을 처리할 때 질산회수에 영향을 미치는 요인으로는 운전압력과 염의 농도 및 종류 등 폐액의 조성을 들 수 있다. 증발공정의 운전압력은 운전 중의 안전성과 질산에 의한 부품의 부식을 고려하여 사전에 결정되기 때문에 폐액의 조성이 질산회수에 영향을 미치는 주요인이 된다. 본고에서는 증발공정에서 염에 의한 질산 회수 효과 분석의 일환으로 질산나트륨의 농도에 따른 질산회수율을 측정하였고, 이 실험결과를 이용하여 실험실규모 분별증류탑에 대한 공정계산을 수행하였다.

2. 증발에 의한 질산회수 실험 및 농축재생을 위한 증류공정 계산

가. 증발 실험

염 함유 질산폐액을 증발공정으로 처리할 때의 질산회수 특성을 알아보기 위하여 Fig. 1과 같은 장치틀을 이용하여 증발실험을 수행하였다. 대상 용액으로는 3.5 M HNO₃, 3.5 M HNO₃ + 0.5 mol% NaNO₃, 3.5 M HNO₃ + 1 mol% NaNO₃의 3가지를 선정하여 실험을 수행하였다. 부피가 1,000 ml인 플라스크 내에 200 ml의 용액을 미리 채워두고 따로 준비된 5 l의 동일한 조성

의 용액을 연속적으로 공급하였다. 플라스크 내의 수위가 일정하도록 용액 공급속도를 조절하였다. 1 l의 공급액 부피 간격으로 응축기 출구에서 응축수를 수집하여 질산농도를 분석하였다.

나. 증류공정 계산

증류탑에 대한 계산 방법으로는 여러 종류의 다성분, 다단 분리 문제에 포괄적으로 적용이 되는 Simultaneous Correction 법의 하나인 Naphtali-Sandholm의 MEH 모델을 이용하였다[1]. 증류공정에 대한 물질수지(M), 상평형(E), 에너지수지(H)를 계산하기 위해 기본적으로 필요한 열역학적 자료는 기액평형상수와 엔탈피이다. 일정압력으로 운전되는 증류탑에서 기액평형상수는 온도와 조성에 따라 다른 값을 갖는데, 압력이 1기압 이하일 경우 활동도계수와 증기압으로 표현할 수 있다[2]. 물/질산계에서의 기액평형 자료와 증기압 자료를 문헌에서 수집하였다[3,4]. 활동도계수는 기액평형자료를 열역학적 모델의 하나인 NRTL (Non-Random-Two-Liquid) 모델에 적용하여 계산하였다[5]. 증기압은 증기압자료를 Antoine식으로 curve fitting하여 나타내었다. 물과 질산의 엔탈피는 문헌값을 사용하였다[4,6].

3. 결과 및 고찰

가. 증발공정에서의 질산회수 특성

Fig. 2에 증발률(Evaporation Factor=처리부피/플라스크 내의 용액 부피)에 따른 응축수 표본의 질산농도를 나타내었다. Fig. 2에서 순수 질산용액의 경우 응축수 표본에서의 질산농도는 증발률에 따라 계속 증가하고 있다. 증발이 계속되면 물/질산의 기액평형에 의해 공비점(14 M)에 도달한다. 염 용액의 경우는 특정 증발률에서 응축수 표본의 질산농도가 최고가 되는 특성을 보이고 있다. 최고점은 공급용액의 염 농도가 높을수록 낮은 증발률에서 나타나고 있고, 최고점 이후의 증발률에서는 응축수 표본의 질산농도가 계속 낮아지고 있다. 기액평형 이론에 의하면 순수한 물/질산계의 공비점 이하에서는 염 농도가 높을수록 기상의 질산분율은 증가하고, 공비점은 낮아진다. 따라서 최고점 이하에서는 증발이 진행될수록 플라스크 내의 농축액에서 질산농도와 염 농도가 높아지기 때문에 응축수 표본의 질산농도가 공비점을 향하여 높아진다. 당연히 최고점은 도달 시점에서의 물/질산/염계의 공비점이다. 공비점 이후에 증발을 계속하면 농축액의 염 농도가 높아지고 당연히 질산의 기액평형에서 공비점이 낮아진다.

질산의 절대회수량을 알아보기 위하여 증발률에 따른 질산회수율을 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 4에는 공급용액의 염 농도에 따른 질산회수율을 여러 증발률에 따라 나타내었다. Fig 3에서 증발률이 20 이하에서는 공급용액의 염 농도가 클수록 질산회수율이 많다. 증발률 20 근처에서 세 가지 용액에서의 질산회수율은 같아지고 있다. Fig. 4에서 증발률 15에서는 염 농도가 증가할수록 질산회수율도 증가하지만, 증발률 20 이상에서는 1 mol% NaNO₃ 용액보다도 0.5 mol% NaNO₃ 용액에서의 질산회수율이 크다. 이로 미루어 증발률이 큰 증발공정에서는 질산회수율이 최대가 되는 공급 염 농도가 존재함을 알 수 있다.

나. 질산재생을 위한 증류공정 계산

폐기물 증발공정에서 증발률 25까지 운전한다면(폐액의 총 공급부피 = 5 l, 가열효율 80%인 경우) 약 4 kg/h의 응축수가 발생하기 때문에 용량 4 kg/h의 증류탑을 대상으로 상세계산을 하였다. 증발실험 결과 증발률 25에서 2.8~3.1 M의 질산용액이 발생하는데, 여기서는 엄격한 계산을 위하여 이 보다 약간 작은 2.6 M의 질산용액이 공급되는 증류탑 계산을 수행하였다. 본 증류탑의 목표는 증발에 의해 얻어진 2.6 M의 질산응축수를 농축하여 탑 하부에서 12 M의 질산용액을 얻는 것으로 한다. Table 1에 목표로 하는 질산농축 증류탑의 최종 물질수지를 나타내었다.

먼저 탑효율을 100%로 가정하고, Table 1의 물질수지를 만족하는 증류탑의 이론단수(N)와 환류비(R)를 계산하였다(Fig. 5). 계산결과와 신뢰성을 위하여 잘 알려진 Fenske 및 Underwood 상관식[7]을 이용하여 최소단수와 최소환류비를 계산하였는데, 결과는 각각 4, 0.24이었다. 계산

결과에서의 이론단수는 재비기와 응축기를 포함하고 있기 때문에 상관식에 의한 결과와 맞추기 위하여 이론단수를 6으로 결정하였고, 환류비가 작을수록 필요한 열량이 작기 때문에 최적환류비는 0.25로 선정하였다.

다음으로 환류비(0.25)를 고정하여, 탑 상하부의 목표 순도가 나오는 탑효율(η), 실제 단수(N), 공급단의 위치(N_F)를 반복하여 계산하였다. 그 결과를 제품의 순도(x_B, x_D), 재비기 및 응축기 열량(Q_R, Q_C)과 함께 Table 2에 나타내었다. Table 2에서 알 수 있듯이 필요한 열량은 효율에 따라 거의 변화가 없지만, 단의 수는 급격히 줄어 든다. 실험실 규모의 증류장치에 사용되는 Bubble cap형 단은 보통 효율이 80%이상 이 되기 때문에 보수적 견지에서 탑효율 70%인 11단(순수한 단의 수는 9)만으로도 소기의 목적을 달성할 수 있다. Table 2의 탑효율 70%, 11단의 증류탑에 대하여 탑내의 조성, 유속, 온도를 조사하여 Figs. 6~8에 나타내었다. Figs. 6~8에서 1단은 재비기를, 11단은 응축기를 말한다. Fig. 7로 부터 공급단(6단) 이하의 단에서 유속의 변화가 심하기 때문에 물질전달이 대부분 공급단 이하에서 일어남을 알 수 있다. 11단(응축기)에서 물의 기상의 유속이 떨어지는 이유는 응축되어 환류로 탑에 재주입하기 때문이다. Fig. 8에서 농축액의 최종온도는 약 119 °C이고, 응축수는 100 °C로써 끓는점 오름이 없는 것으로 미루어 거의 순수한 물만이 배출됨을 알 수 있다. 공급단의 온도는 약 103 °C로써 25 °C였던 공급액의 온도가 급격하게 상승함을 알 수 있다.

4. 결론

MEO 공정에서 발생하는 질산폐액을 증발 처리한 결과 증발물이 20 이하에서는 공급용액의 염 농도가 클수록 질산회수율이 높았으나 증발물 20 이상에서는 1 mol% NaNO₃ 용액보다도 0.5 mol% NaNO₃ 용액에서의 질산회수율이 더 높아 졌다. 따라서 증발물이 큰 공정에서는 질산회수율이 최대가 되는 공급폐액의 염 농도가 존재함을 알 수 있었다.

증발물이 25인 증발공정에서 발생하는 2.6 M의 질산 응축수를 12 M의 질산용액으로 농축하기 위한 증류탑 조건을 계산하였다. 단 효율이 70% 이상인 9개의 단으로 구성된 증류탑을 환류비 0.25, 재비기 공급 열량 2.7 kW, 응축기 열량 0.4 kW로 운전할 경우 시간당 1.03 kg의 12 M의 고농도 질산용액과 2.97 kg의 물을 얻을 수 있음을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

1. Fredenslund, A., J. Gmehling and P. Rasmussen, "Vapor-Liquid Equilibria using UNIFAC: a group-contribution method," Elsevier Scientific Publishing Company, 1977.
2. Smith, J.M. and H.C. Van Ness, "Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics," 4th ed., McGraw-Hill, New York, 1987.
3. Chamberlain, D.B., etc., "Advanced Evaporator Tecnology Progress Report, FY 1992," ANL-95/23, 1995.
4. Perry, R.H. and D. Green, "Perry's Chemical Engineers' Handbook," 6th ed., McGraw-Hill Book Co., 1984.
5. J. Prausnitz, et. al., "Computer Calculations for Multicomponent Vapor-Liquid and Liquid-Liquid Equilibria," Prentice-Hall, N.J., 1980.
6. Chase, M. W. and C.A. Davis, "JANAF thermo chemical tables," part 2, American Institute of Physics, 1985.
7. Coulson, J.M. and J.F. Richardson, "Chemical Engineering," Vol. 6, Pergamon Press Ltd., 1983.

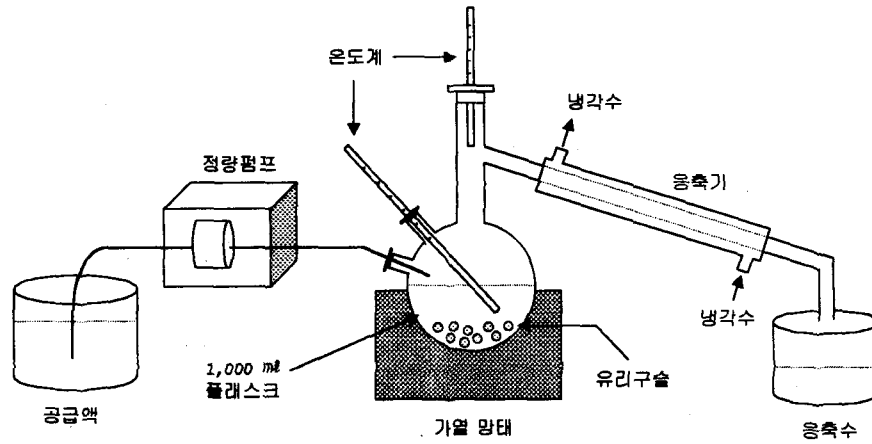


Fig. 1. Experimental Apparatus for Evaporation.

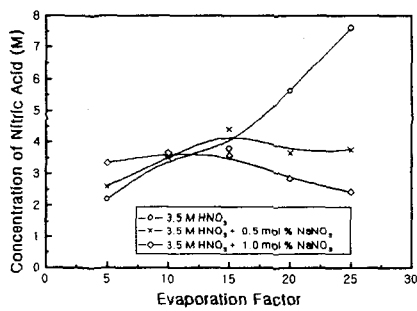


Fig. 2. Concentration of Nitric Acid in the Distillate Samples during Evaporation of Nitric Acid Solution.

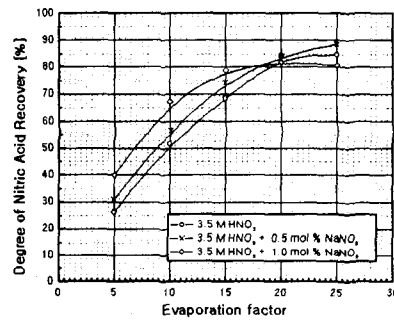


Fig. 3. Degree of the Recovery of Nitric Acid in the the Distillate during Evaporation of Nitric Acid Solution.

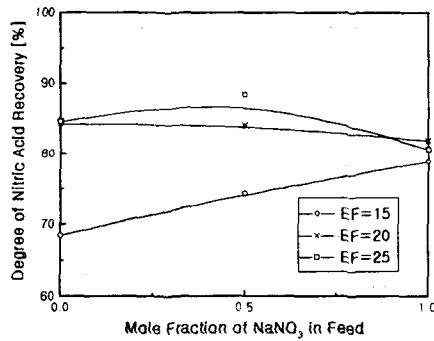


Fig. 4. Effects of Evaporation on the Recovery of Nitric Acid.

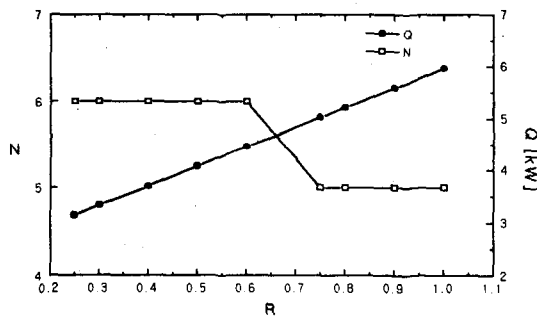


Fig. 5. Theoretical Number of Plates and Heating Rate vs. Reflux Ratio.

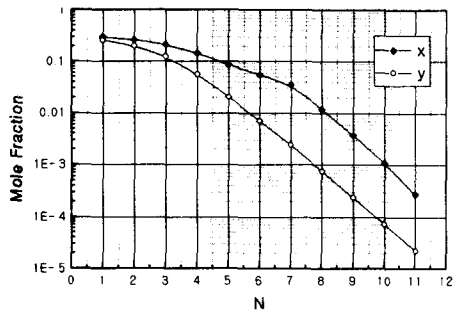


Fig. 6. Mole Fraction of Nitric Acid in the Liquid and Vapor Phase within the Distillation Column.

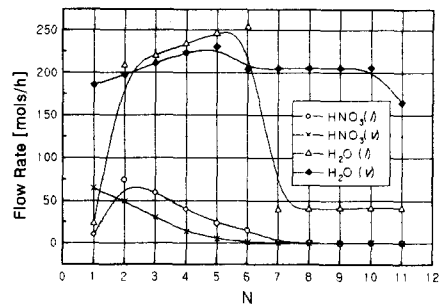


Fig. 7. Flow Rate of Nitric Acid and Water in the Liquid and Vapor Phase within the Distillation Column.

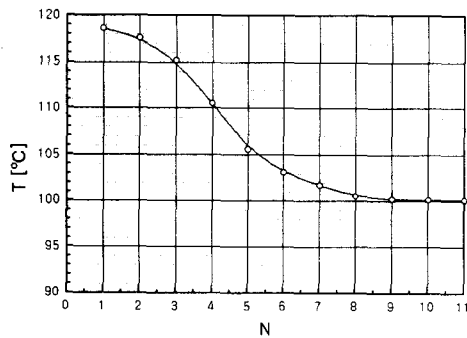


Fig. 8. Temperature Profile in the Distillation Column.

Table 1. Material Specification of Distillation Column.

위 치	성 분	몰분율	유 량		
			mols/h	kg/h	l/h
Feed 2.6 M HNO ₃ 25°C	HNO ₃	0.05	9.98	0.62	0.41
	H ₂ O	0.95	187.72	3.38	3.39
	합계	1.00	197.60	4.00	3.80
Distillates 0.0025 M HNO ₃	HNO ₃	4.5×10^{-5}	0.01	0.00063	0.00042
	H ₂ O	0.999955	164.69	2.967	2.97
	합계	1.00	164.70	2.97	2.97
Bottoms 12 M HNO ₃	HNO ₃	0.30	9.87	0.62	0.41
	H ₂ O	0.70	23.03	0.41	0.42
	합계	1.00	32.90	1.03	0.83

Table 2. Specification of the Distillation Tower according to Column Efficiency

η (%)	N	N_F	x_B	x_D	Q_R [kW]	Q_C [kW]
100	6	4	0.302	5.06×10^{-2}	2.674	0.470
90	7	5	0.302	5.06×10^{-2}	2.674	0.470
80	9	5	0.302	2.29×10^{-2}	2.672	0.467
70	11	6	0.302	2.23×10^{-2}	2.671	0.467
60	13	7	0.302	3.79×10^{-3}	2.671	0.467
50	17	9	0.302	2.48×10^{-3}	2.671	0.467