

電氣化學的 媒介酸化工程 廢液에서 銀 및 窒酸의 回收

崔王圭 · 金永敏 · 李根宇 · 朴相允 · 吳元鎮

韓國原子力研究所

Recovery of Silver and Nitric Acid in the Liquid Waste Resulted from the Mediated Electrochemical Oxidation Process

Wang-Kyu Choi, Young-Min Kim, Kune-Woo Lee, Sang-Yoon Park and Won-Zin Oh

Korea Atomic Energy Research Institute

P. O. Box 105, Yusong, Taejeon 305-600

요 약

전기화학적 매개산화 공정에서 발생하는 질산 폐액으로부터 은 및 고농도 질산을 회수하기 위한 연구를 수행하였다. 고농도 질산용액 내에 포함된 은의 회수는 전착법으로 이루어졌으며, 질산 농도 3 M 이하에서는 거의 100%의 전류효율로 98% 이상의 은을 회수할 수 있었다. 또한 질산의 회수를 위한 증발 실험이 수행되었으며, 증발률이 25 에서 0.5~1.0 mol%의 NaNO_3 를 함유한 3.5 M의 질산 공급폐액으로부터 질산의 절대회수율은 약 80~90% 로써 2.8~3.1 M의 질산을 얻을 수 있었다. 증발공정에서 회수된 묽은 질산용액을 고농도 질산용액으로 농축하여 MEO 공정에 재사용 하기 위한 처리용량 4 kg/hr인 증류탑의 설계 인자 및 운전조건을 Naphthali-Sandholm의 MEH 모델을 사용하여 계산하였다. 단 효율이 70% 이십인 11개의 단으로 구성된 증류탑의 공급단을 6단으로 하고 환류비 0.25, 재비가 일용량 2.7 kW, 응축기 열량 0.5 kW로 운전할 경우 시간당 1.03 kg의 12 M 질산용액과 2.97 kg의 물을 얻을 수 있다.

주제어: 은, 질산, 전착, 증발, 증류.

ABSTRACT

A study on the recovery of silver and nitric acid in the liquid waste resulted from the mediated electrochemical oxidation (MEO) process was conducted. The removal of silver in the concentrated nitric acid solutions was carried out by the electrodeposition. The removal efficiency more than 98% could be obtained in nitric acid concentrations less than 3 M with the current efficiency of nearly 100%. The experiments on the evaporation for the recovery of nitric acid were performed as well. At the evaporation factor of 25, the degree of nitric acid recovery in 3.5 M nitric acid solution containing 0.5 to 1.0 mol% NaNO_3 was 80~90% resulting in 2.8~3.1 M nitric acid. The design factors and operating conditions of the distillation tower were analyzed by using MEH model derived by Naphthali-Sandholm with the throughput of 4 kg/hr for the enrichment of dilute nitric acid solution recovered by evaporation to reuse in the MEO process. The distillation column composed of eleven theoretical stages having the overall tray efficiency of 70% are needed to obtain 1.03 kg/h of 12 M nitric acid and 2.97 kg/h of water with feed being introduced to the column at tray 6 from the bottom at the reflux ratio of 0.25. the reboiler with the heat load of 2.7 kW, and the condenser with the cooling load of 0.5 kW.

Key words: Silver, nitric acid, electrodeposition, evaporation, distillation.

1. 서 론

일반 산업 및 원자력 분야의 화학 공정 산업에서 발생하

는 유독성 폐기물을 안전하게 처리하는 한가지 방법으로 전기화학적 매개산화(Mediated Electrochemical Oxidation, MEO) 공정이 사용되고 있다.^{1,2)}

MEO 공정은 매개체로 전해조의 양극 표면에서 생성된

*1998년 4월 30일 접수, 6월 3일 수리

*E-mail: nwkchoi@nanum.kaeri.re.kr

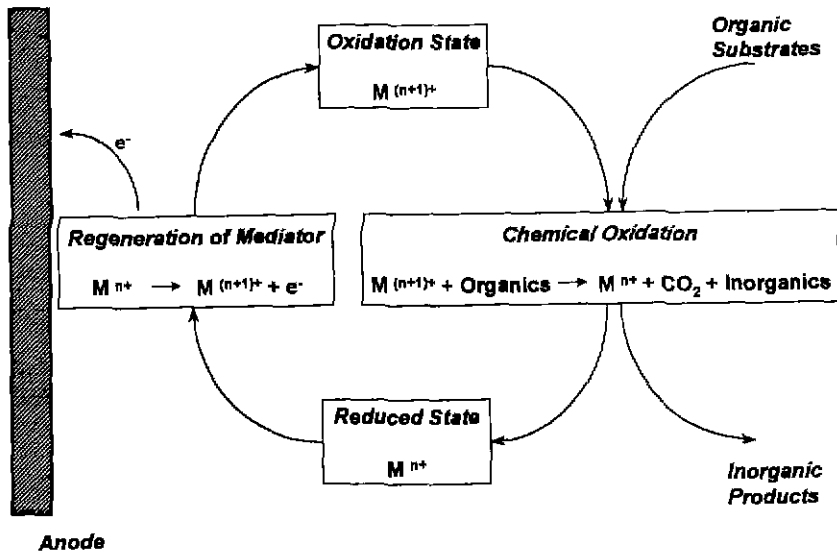


Fig. 1. Concept of the mediated electrochemical oxidation of organics.

산화제가 전해용액 내에서 유기물과 반응하여 유기물을 산화 분해시킴과 동시에 자신은 다시 환원되고, 또 다시 전극 표면에서 산화됨으로써 재생되어 연속적으로 유기물을 산화시키는 원리(Fig 1)를 이용하는 수용성 공정으로써, 이를 통해 유기물은 거의 완전히 파괴되고, 궁극적으로는 유기물 중의 탄소와 수소가 이산화탄소와 물로 전환되어 거의 대부분 무기물화 된다.³⁾ 또한 이 공정은 화학적으로 유해하면서 방사성 물질을 포함하고 있는 혼성폐기물 내의 방사성 물질을 용해시키는 능력이 있다. 이때 용해된 방사성 물질들은 회수되어 재사용 되거나, 비 혼성 방사성폐기물로 분류되어 더욱 용이하고 저렴하게 처분될 수 있다.⁴⁾

MEO 공정에 있어서 매개체로는 Ce(III)/Ce(IV), Fe(II)/Fe(III), Mn(II)/Mn(III), Co(II)/Co(III) 및 Ag(I)/Ag(II) 등을 포함하는 금속 이온쌍이 사용되고 있다.⁵⁻⁷⁾ 이들 금속 이온쌍 중 Ag(I)/Ag(II)의 전극전위는 질산매질 내에서 표준 수소전위에 대하여 1.91 V에서 1.96 V 사이로 다른 이온쌍들에 비해서 산화환원 전위가 높아 유기물의 산화에 가장 광범위하게 적용되고 있다.^{8,9)}

질산-Ag(II) 계의 MEO 공정을 장기간 가동하게 되면 난분해성 물질 및 폐기물 중에 함유된 방사성 핵종의 축적으로 인하여 가동 효율이 저하되고, 이를 해결하기 위해서는 계통중의 모든 전해용액을 새로 교체하여야 한다. 이로 인해 다량의 은이 포함되어 있는 고농도 질산 폐 전해용액이 이차폐기물로 발생된다. 발생된 질산폐액을 직접 저장하거나 고경화를 거쳐 처분하는 것은, 우선 그 발생량이 많고

질산에 의해 저장용기나 고화체가 침식되어 폐액 또는 방사성 핵종이 유출될 가능성이 높기 때문에 바람직하지 않다. 따라서 농축 및 재생을 통한 질산 폐액의 감용이 요구되며, 이를 위한 방법으로 증발 및 증류 공정이 사용된다.¹⁰⁾ 고농도의 은이 포함된 질산 폐액을 그대로 증발 농축시키게 되면 증발기 내에서 은이 질산은의 형태로 석출될 수 있으므로, 이를 방지하기 위해서는 증발기에 질산 폐액을 공급하기 전에 은을 대부분 제거하여야 함은 물론 은 자체가 고가이기 때문에 회수하여 재사용함으로써 MEO 공정의 비용을 절감할 수 있다.

질산폐액 내에서 은의 제거는 화학적 또는 전기화학적 처리 공정에 의해 이루어질 수 있다. 화학적인 은의 제거공정은 염산을 첨가하여 염화은으로 침전시켜 은을 회수하는 것으로,¹¹⁾ 회수된 염화은이 MEO 공정에 재 사용되기 위해서는 적절한 화학적 처리(과산화수소 및 가성소다 첨가)에 의해 염화은을 다시 은으로 변환시켜야 한다.¹²⁾ 따라서 이 화학적 처리과정 중에 사용된 화학제가 또다른 폐기를 발생시킨다. 한편, 전기화학적 환원공정에 의해서 직접적으로 질산용액 내의 은을 전극표면 또는 용액 내에 석출시킴에 의해 회수할 수 있고, 이 경우에 있어서는 이차폐기물 발생문제가 없는 장점이 있다. 지금까지 은은 nitrate 용액에서 전기화학적 석출에 의해 결정 형태로 얻어질 수 있다고 잘 알려져 있으며,¹³⁾ 전해장런 관점에서 출발하여 저농도 질산용액 내에서 전기화학적 결정화에 관한 연구가 대부분 이루어져 왔다.¹⁴⁻¹⁶⁾ 그러나 MEO 공정으로부터 발생하는 폐

전해용액의 질산 농도는 전해정련 조건보다 훨씬 높다. 따라서 본 연구에서는 고농도 질산용액에서 전착에 의한 은의 회수에 대한 가능성을 조사하였으며, 이를 위해 전착공정의 조업 조건으로써 전류 및 질산농도가 은의 전착거동에 미치는 영향을 조사하였다.

은의 제거가 이루어진 질산폐액 처리를 위한 질산 회수 및 재생 공정은 증발과 증류 공정으로 구성된다. 증발공정에서 회수된 질산은 분별증류를 통하여 농축되고, 발생한 응축수와 고농도 질산은 다시 MEO 공정으로 재순환 된다. 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.¹⁷⁾ 증발공정의 운전압력은 운전 중의 안전성과 질산에 의한 장치의 부식을 고려하여 사전에 결정되기 때문에 폐액의 조성이 질산회수에 영향을 미치는 주 요인이 된다. 따라서 본 연구에서는 증발공정에서 염에 의한 질산회수 효과를 조사하기 위하여 질산나트륨의 농도에 따른 질산 회수율을 측정하였고, 이 실험을 통해 회수된 질산의 농축을 위한 분별 증류탑의 설계 인자 및 운전 조건을 도출할 목적으로 공정계산을 수행하였다.

2. 실험

2.1. 시료

MEO 공정에서 발생하는 폐액을 모사한 용액을 제조하여 은 및 질산의 회수실험에 사용하였다. 분해 대상 유기 혼성 폐기물의 물리화학적 특성에 따라 사용하는 MEO 공정 조건이 달라질 수 있으며, 이로 인해 MEO 공정으로부터 발생하는 폐액의 조성이 영향을 받는다. 지금까지 보고된 질산은 제를 사용하는 MEO 공정조건을 종합하면 질산의 농도는 0.5~8 M, AgNO₃의 농도는 0.1~0.5 M로 나타나 있다.^{2,4,5)} 따라서 MEO 공정 폐액의 성분은 거의 질산과 은으로 구성되어 있으며, 분해대상 폐기물의 특성에 따라 염, 난용성 고체물질 및 방사성 핵종 등이 포함된다. MEO 공정을 장기간 동안 반복하여 가동하면 전해용액의 질산 및 은 농도에는 변화가 없으나 기타의 염, 난용성 고체물질 및 방사성 핵종 등은 계속 농축되어 폐기물로 발생된다.

본 연구에서는 난용성 고체물질 및 방사성 핵종을 제외한 모의 폐액을 제조하여 실험에 사용하였다. 전착법에 의한 은의 회수실험을 위하여 질산농도가 0.5~5 M 이고 AgNO₃ 농도가 0.08~0.1 M인 모의 폐액을 제조하였다. 또한 AgNO₃ 가 제거된 질산 폐액을 대상으로 증발 회수 실험을 수행하

기 위하여 질산 농도가 3.5 M이고, 염으로써 Na가 1 mol% 까지 첨가된 모의 폐액을 제조하였다. 실험에 사용된 모든 용액은 AR급 시약을 초순수(Barnstead NANOpure, 17.6 MΩ-cm)에 용해시켜 제조하였다.

2.2. 전착에 의한 은의 회수

전착에 의한 은의 회수는 세 개의 전극이 설치되고 양극과 음극이 음이온 선택성 격막(AM-1, Electrosynthesis Co., Inc., USA)으로 분리된 H-cell 내에서 수행되었다. 음극으로는 지름이 12 mm 이고 길이가 25 mm인 백금의 회전 원통형 전극(Rotating Cylindrical Electrode, RCE)이, 양극으로는 가로 15 mm, 세로 25 mm인 백금판을 사용하였다. 또한 기준 전극으로는 mercurous sulfate 전극(Hg/Hg₂SO₄, 0.5 M H₂SO₄)을 사용하여 전착 과정 중 전극의 전위 변화를 측정하였다. 음극부에는 질산 및 AgNO₃의 농도가 실험에서 요구하는 농도로 조절된 300 ml의 용액을 채웠으며, 양극부에도 동일한 농도의 질산용액 300 ml를 채웠다. 전착을 개시하기 전에 RCE의 표면은 0.5 μm 알루미늄 현탁액으로 연마하였다. 전착실험 시 RCE의 회전속도는 1000 rpm 으로 고정하였으며, 실험온도는 전해조를 항온수조에 넣어 25°C가 유지되도록 하였다. 전착 실험 조건으로 가해진 전류의 범위는 250~1000 mA, 질산의 농도 범위는 0.5~5 M 이었다. AgNO₃ 농도는 4 M 질산용액 내에서의 전착실험시에 0.08 M을 사용한 것을 제외하고는 모든 실험에서 0.1 M로 조절하여 사용하였다.

모든 실험은 potentiostat(JS P-500, 지상중전기)를 사용하여 정전류를 가해주는 조건에서 수행하였으며, 전착중에 음극용액을 일정시간 간격으로 채취하여 원자흡광 분석기(Perkin Elmer 1100B)를 통해 은의 농도를 분석하여 이로부터 은의 제거효율 및 전류효율을 계산하였다.

2.3. 증발에 의한 질산의 회수

염 함유 모의 질산폐액을 증발공정으로 처리할 때의 질산 회수 특성을 알아보기 위하여 Fig 2와 같은 장치를 이용하여 증발실험을 수행하였다. 모의 폐액으로는 3.5 M HNO₃, 3.5 M HNO₃+0.5 mol% NaNO₃ 및 3.5 M HNO₃+1 mol% NaNO₃의 세가지를 선정하여 실험을 수행하였다.

먼저 부피가 1,000 ml인 플라스크 내에 200 ml의 모의 폐액을 미리 채워두고 따로 준비된 5 l의 동일한 조성의 모의 폐액을 외부에서 연속적으로 공급하였다. 플라스크 내의 용액이 증발되어 응축되는 속도와 외부에서 공급되는 용액의 공급속도를 거의 일정하게 조절함에 의해서 플라스크 내의 수위가 일정하게 유지되도록 하였다. 외부 용액의 공

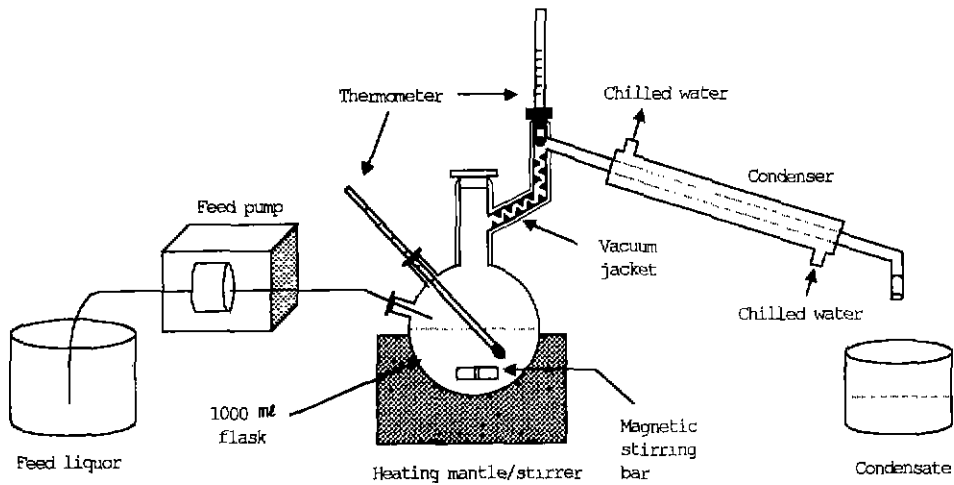


Fig. 2. Experimental apparatus for evaporation

급량이 1 l가 될때마다 응축기 출구에서 수집한 응축액의 질산농도를 분석하였으며, 이로부터 다음과 같이 정의되는 증발률(evaporation factor)에 따른 질산의 회수율을 평가하였다.

$$\text{증발률} = \frac{\text{공급액의 총 부피}}{\text{플라스크 내의 용액 부피}} \quad (1)$$

2.4. 질산의 농축을 위한 증류공정 계산

증류공정으로 부터 회수된 질산을 고농도로 농축하기 위한 증류탑의 설계 및 운전 변수를 결정하기 위하여 다성분, 다단 분리 문제에 포괄적으로 적용이 되는 simultaneous correction 법의 하나인 Naphtali-Sandholm의 MEH 모델을 이용하여 상세계산을 수행하였다.¹⁸⁾ 증류공정에 대한 물질수지(M), 상평형(E), 에너지수지(H)를 계산하기 위해 기본적으로 필요한 열역학적 자료는 기액 평형상수와 엔탈피이다. 일정압력으로 운전되는 증류탑에서 기액평형상수는 온도와 조성에 따라 다른 값을 갖는데, 압력이 1기압 이하일 경우 활동도 계수와 증기압의 함수로 표현할 수 있다.¹⁹⁾ 물/질산 계에서의 기액평형 및 증기압 자료^{17,20)}와 물과 질산의 엔탈피 값^{20,21)}은 문헌에서 수집하였으며, 활동도 계수는 기액평형 자료를 열역학적 모델의 하나인 NRTL(Non-Random-Two-Liquid) 모델에 적용하여 계산하였다.²²⁾ 증기압은 문헌으로 부터 입수한 자료를 Antoine 식으로 curve fitting 하여 다음과 같이 나타내어 사용하였다.

$$\log P_{\text{HNO}_3}^{\text{sat}}[\text{mmHg}] = 5.695 - \frac{606.351}{T[^\circ\text{C}] + 129.452} \quad (2)$$

$$\log P_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{sat}}[\text{mmHg}] = 8.038 - \frac{1714.134}{T[^\circ\text{C}] + 232.310} \quad (3)$$

3. 결과 및 고찰

3.1. 전착에 의한 은의 회수

질산 농도 1 M, 온도 25°C에서 전류의 크기를 변화시켜 가며 은의 전착 제거 거동을 조사하였으며, 그 결과는 Fig. 3에 수록하였다. Faraday 법칙을 사용하여 이론적으로 계산한 은의 제거 거동은 선으로 나타내었다 은의 제거율은 축적된 총 전기량의 증가에 따라 선형적으로 증가하였으며, 제거율이 약 98%에 이를 때까지 전류밀도의 크기에 상관없이 거의 100%의 전류효율을 보인다. 그러나 그 이상에서는 은 농도가 희박해지면서 수소가 발생하는 반응으로 인하여 전류밀도가 증가함에 따라 전류효율이 감소됨을 보여주고 있다.

수소 발생 반응이 일어남에 따라 전극전위가 급격히 낮아졌고(Fig. 4), 전극전위가 급격히 떨어지는 시간은 전류의 크기에 비례하였으며, 이를 통해 전위가 급격히 감소하는 시점에서 전착이 거의 완료되었음을 판단할수 있었다.

또한 Fig. 3에서 제거 효율이 최대에 도달한 후 다시 제거율이 감소됨을 볼 수 있으며, 이는 전착된 은 또는 전착과정 중에 전착된 표면으로부터 탈리된 은 결정들이 질산에 의해 천천히 용해됨에 기인한다. 용해된 은은 이미 전극의 전위가 수소발생 전위로 이동하였기 때문에 다시 순간적으로 전착에 의해 회수되지는 않는다. 따라서 질산용액 내에서 전착에 의해 은을 제거할 시에는 수소가 발생하기 시작

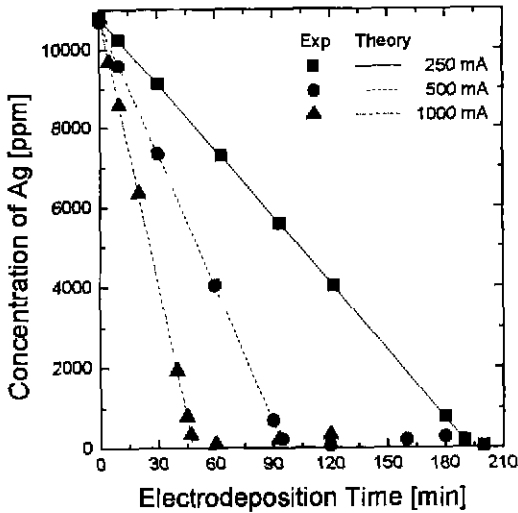


Fig. 3. The recovery of silver as a function of time in 1 M HNO₃ with a variation of applied current.

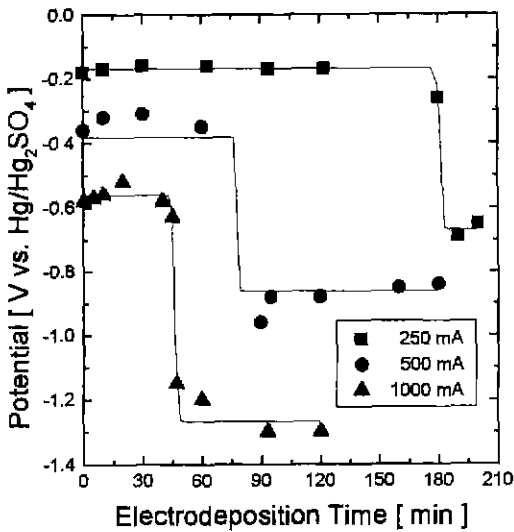


Fig. 4. The variation of potential during the electrolysis.

하는 바로 그 시점에서 전착을 종료하는 것이 효율적임을 알 수 있다

Fig. 5에 전류 250 mA, 온도 25°C에서 은의 전착거동에 질산농도가 미치는 영향을 조사하여 수록하였다. 질산 농도가 3 M 이하에서는 98% 이상의 제거효율을 얻을 수 있으나, 4 M 이상에서는 은의 회수율이 매우 크게 감소되거나 전착된 은이 재 용해되어 회수가 거의 일어나지 않음을 보여주고 있다. 질산용액 내에서 전착에 의한 은의 회수시에는 부반응으로 다음과 같은 반응이 발생할 수 있다.

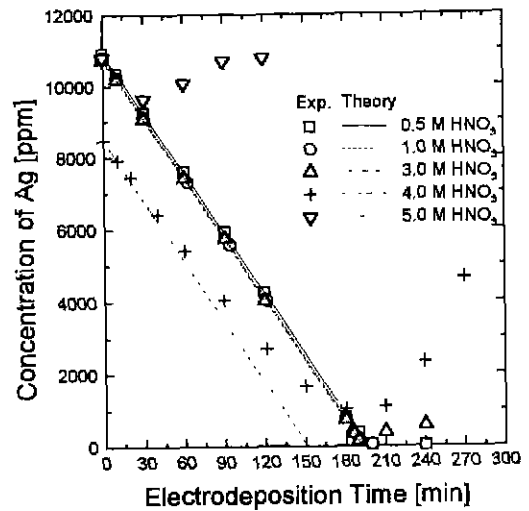
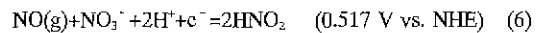
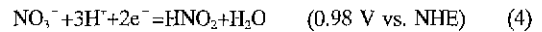


Fig. 5. The recovery of silver under the applied current of 250 mA with a variation of HNO₃ concentration



3~5 M의 질산용액에서 cyclic voltammetry 방법으로 상기 (4)~(6)의 반응에 의한 환원 전류를 측정할 결과 3 M 질산용액에서는 환원 전류의 크기가 무시할 정도로 작았으나, 5 M 질산용액에서는 3 M 질산용액에 비해 1000~2000 배 증가되었다.²³⁾ 따라서 일정한 부피를 갖는 희분식 반응조 내에서 전착을 시키는 동안 질산 농도가 높을수록 (4)~(6)의 경쟁반응에 의해 은의 회수율이 감소되고, 계속적으로 HNO₂가 축적됨에 따라 어느정도 시간이 경과하면 은의 전착은 일어나지 않게되며, 전착된 은 자체도 질산용액 내에서 다시 용해되어 회수가 거의 되지 않는 것처럼 보인다.

또한 질산의 농도가 증가할수록 더욱 비교확성의 은 결정이 생성되고 이로 인해 일부의 결정은 자연적으로 전극에서 쉽게 탈리된다. 탈리된 작은 입자는 커다란 반응표면적을 제공하게 되므로 고농도의 질산 용액에서 매우 쉽게 용해된다. 질산용액 내에서 은의 용해속도를 조사하였으며, 그 결과는 Fig. 6에 수록하였다. 30°C, 5 M 질산용액에서 은의 용해속도는 3 M 에서에 비해 10배 이상 빠른 것으로 나타나고 있다. 결과적으로, 상기 (4)~(6)에 의한 부반응과 은의 용해반응 특성으로 인하여 5 M 질산 용액에서는 3 M 질산 용액에서에 비해 은의 전착 회수가 매우 어렵다는

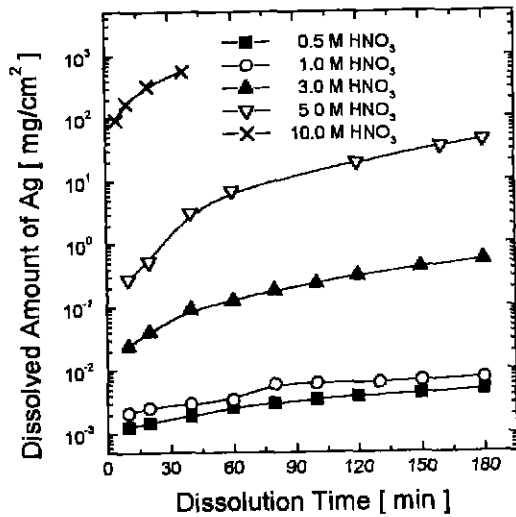


Fig. 6. Dissolution of silver with a variation of HNO_3 concentration at 30°C .

것을 알 수 있다.

3.2. 증발공정에서의 질산회수 특성

염 함유 모의 질산폐액을 증발공정으로 처리할 때의 질산회수 특성을 조사하기 위하여 염으로 Na가 포함되어 있는 모의 질산폐액을 대상으로 증발실험을 수행하였다. Fig. 7에 각각의 모의폐액에 대해서 증발률에 따른 응축수

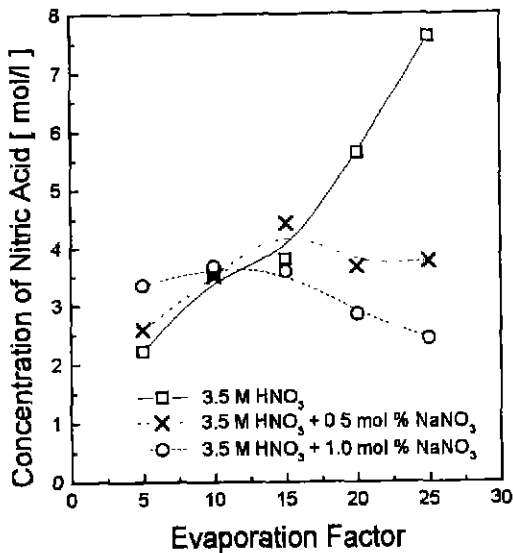


Fig. 7. Concentration of nitric acid in the distillate samples during the evaporation of nitric acid solution.

의 질산농도 변화를 나타내었다. 염이 포함되어 있지 않은 순수 질산용액의 경우 응축액에서의 질산농도는 증발률이 증가함에 따라 계속 증가하고 있으며, 증발이 계속되면 물-질산의 기액평형에 의해 공비점에 도달하게 된다. 그러나 염이 함유된 용액의 경우는 특정 증발률에서 응축수의 질산농도가 최대값에 도달하는 특성을 보이고 있다. 최대 농도는 공급용액의 염 농도가 높을수록 낮은 증발률에서 나타나며, 최대 농도 이후의 증발률에서는 응축수의 질산농도가 계속 낮아지는 경향을 보이고 있다. 기액평형 이론에 의하면 순수한 물-질산계의 공비점 이하에서는 염 농도가 높을수록 기상의 질산분율은 증가하고, 공비점은 낮아진다. 따라서 최대 농도치 이하에서는 증발이 진행될수록 플라스크 내의 농축액에서 질산농도와 염 농도가 높아지기 때문에 응축수의 질산농도가 공비점을 향하여 높아진다. 그러므로 최고 농도치는 그 시점에서의 물-질산-염 계의 공비점이다. 공비점 이후에 증발을 계속하면 농축액의 염 농도가 높아지고 이로 인해 기액평형에서 공비점이 낮아지고, 그에 따라 당연히 응축수의 질산농도가 감소하게 된다.

증발률에 따른 질산의 절대회수량은 Fig. 8에 나타내었다. 이 결과로 부터 증발률이 20 이하에서는 공급용액의 염 농도가 클수록 질산회수량이 증가하지만, 증발률이 20 근처에서는 세 가지 용액에서의 질산회수량이 같아지고 있다. 또한 증발률 20 이상에서는 0.5 mol% NaNO_3 용액에서의 질산회수율은 순수한 질산 및 1 mol% NaNO_3 를

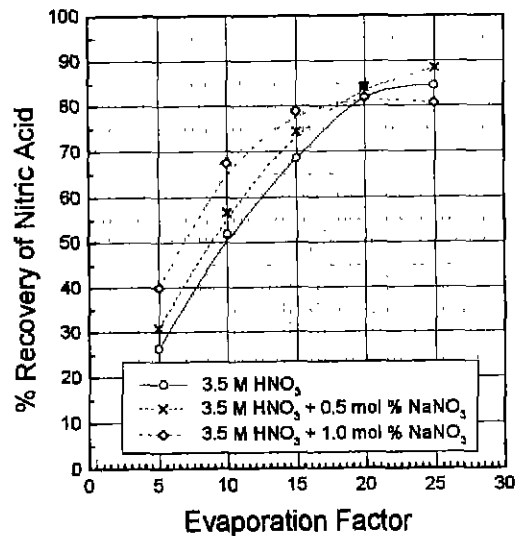


Fig. 8. Degree of nitric acid recovery in the distillate during the evaporation of nitric acid solution.

Table 1. Material balance of the distillation column

Position	Specification	Component	Mole Fraction	Flow Rate		
				mol/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

함유하는 용액보다도 크다. 증발물이 25인 지점에서 순수한 질산의 절대회수량은 약 85% 로써 이론값이 83.5%인 것과 비교적 잘 일치함을 알 수 있다. 또한 증발물이 25인 지점에서 0.5 mol% NaNO₃ 용액에서의 질산회수율은 약 90% 이고, 1 mol% NaNO₃를 함유하는 용액은 약 81%를 나타내고 있다. 이로 미루어 증발물이 큰 증발공정에서는 질산회수량이 최대가 되는 공급용액의 특정한 염 농도가 존재함을 알 수 있다.

3.3. 증류공정의 설계 인자 및 운전조건

질산폐액의 증발공정에서 증발을 25까지 운전한다고 가정하고, 폐액의 공급 속도가 5 l/h이고 증발기 내에서의 증발속도가 폐액 공급속도의 80%인 경우, 약 4 kg/h의 응축액이 발생하기 때문에 처리 용량 4 kg/h의 증류탑을 대상으로 상세계산을 하였다. 모의 질산 폐액의 증발실험 결과 증발물 25에서 2.8-3.1 M의 질산용액이 발생하였지만, 여기서는 엄격한 계산을 위하여 이 보다 약간 낮은 2.6 M의 질산용액이 공급되는 조건으로 증류탑에 대한 공정 계산을 수행하였다. 본 증류탑의 증발에 의해 얻어진 2.6 M의 질산응축수를 농축하여 탑 하부에서 12 M의 질산용액을 얻는 것을 목표로 하고 있으며, 따라서 탑 상부의 응축수의 질산 농도는 0.0025 M이 된다. Table 1에 이를 목표로 하는 질산농축 증류탑의 최종 물질수지를 나타내었다. 이와 같은 응축수 및 농축액의 질산의 농도를 맞추기 위한 증류탑에 대하여, 모사프로그램을 이용하여 총 단수, 공급단의 위치, 최적 환류비, 재비기와 응축기에 필요한 열량 및 탑 효율을 결정하였다.

민저 탑효율을 100%로 가정하고, Table 1의 물질수지를 만족하는 증류탑의 이론단수(N)와 환류비(R)를 계산하였으며, 이 결과를 Fig. 9에 수록하였다. 탑 상부 및 하부에서 물의 질산에 대한 상대휘발도는 각각 26.9 및 1.8 이

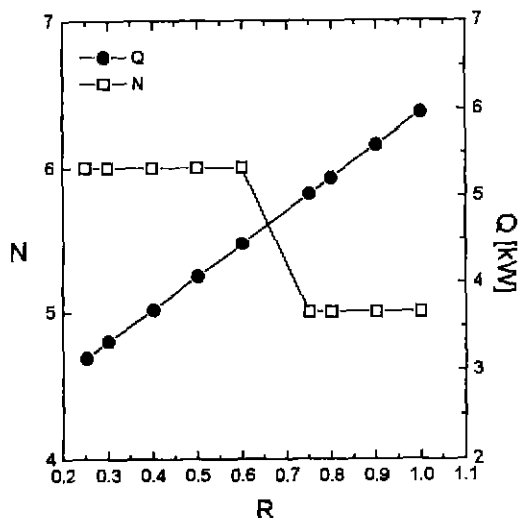


Fig. 9. Theoretical number of plates and reboiler heat load vs. reflux ratio.

었으며, 이를 Fenske 및 Underwood 상관식³⁴⁾에 대입하여 최소단수와 최소환류비를 계산한 결과는 각각 4 및 0.24 이었다. 계산결과에서의 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 상부 및 하부에서의 목표 순도가 나오는 탑효율(η), 실제 단수(N), 공급단의 위치(N_i)를 반복하여 계산하였다. 그 결과를 제품의 하부 및 상부 순도(x_b, x_t)와 재비기 및 응축기의 열 부하(Q_k, Q_c)와 함께 Table 2에 나타내었다. Table 2의 결과로부터 재비기 및 응축기의 열 부하는 효율에 따라 거의 변화가 없지만, 단의 수는 급격히 줄어들음을 알 수 있다. 실험실 규모

Table 2. Specification of the distillation column according to the column efficiency

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

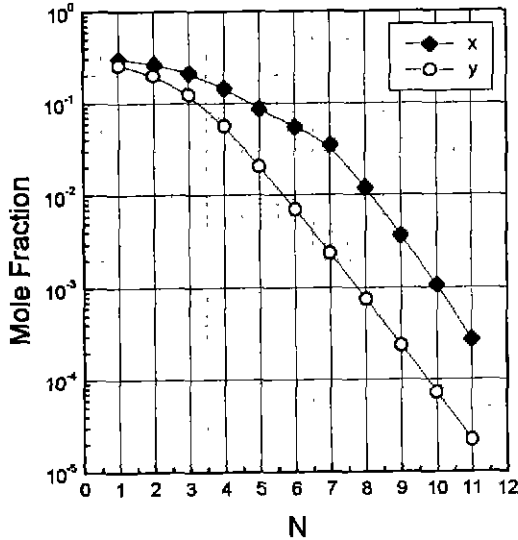


Fig. 10. Mole fraction of nitric acid in the liquid and vapor phase within the distillation column.

의 증류장치에 사용되는 bubble cap형 단은 보통 효율이 80% 이상이 되기 때문에 보수적 견지에서 탑효율 70%인 11단(순수한 단의 수는 9) 만으로도 소기의 목적을 달성할 수 있다.

Table 2의 탑효율 70%인 11단의 증류탑에 대하여 탑내의 조성, 유속 및 온도를 조사하여 Fig. 10~12에 나타내었다. 여기에서 1단은 채비기를, 11단은 응축기를 의미한다. Fig. 11에서 보면, 공급단(6단) 이하의 단에서 대부분의 물 질전달이 발생하기 때문에 유속의 변화가 보이지만, 공급단 이상에서는 거의 물질전달이 없으므로 유속의 변화가 없음을 알 수 있다. 응축기(11단)에서 수증기의 유속이 떨어지는 이유는 응축되어 환류로 탑에 재주입 되기 때문이다

Fig. 12로 부터 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

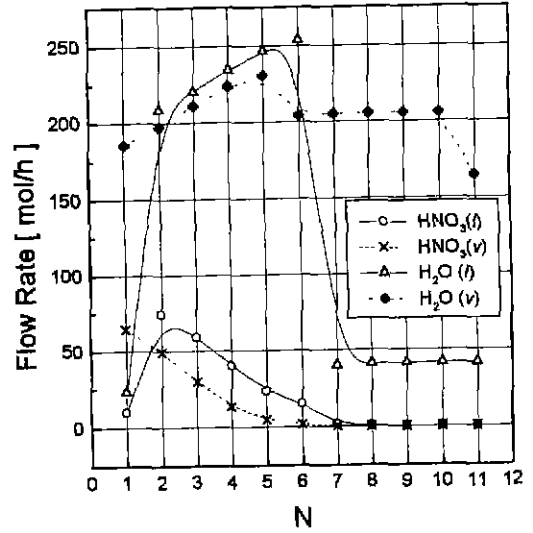


Fig. 11. Flow rate of nitric acid and water in the liquid and vapor phase within the distillation column.

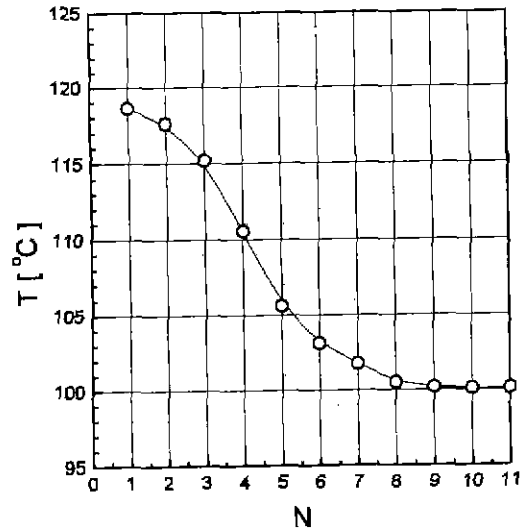


Fig. 12. Temperature profile in the distillation column.

알 수 있다.

4. 결 론

질산은 제철 사용하는 전기화학적 매개산화 공정으로 부터 발생하는 질산폐액에서 전착법에 의한 은의 회수, 증발 공정에 의한 질산 회수 실험 및 회수된 질산의 농축을 위한 증류탑의 공정계산을 통해 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 전착 공정에 의해 질산 농도 3 M 이하에서 98% 이상

의 제거효율로 은을 회수할 수 있었으나, 4 M 이상에서는 질산 자체의 환원 및 전착된 은의 용해로 인해 전착효율이 크게 감소되었다. 질산 전해용액 중의 은이 거의 제거되었을 때 전극 전위가 급격히 감소되면서 수소 발생 반응이 일어나게 되며, 최대의 전착 제거효율을 얻기 위해서는 수소 발생 반응이 일어나는 바로 그 시점에서 전착을 종료 해야함을 알 수 있었다.

2. MEO 공정에서 발생하는 질산폐액을 증발 처리한 결과 증발률이 20 이하에서는 공급용액의 염 농도가 클수록 질산회수율이 높았으나 증발률 20 이상에서는 이와는 달리 0.5 mol% NaNO₃를 포함한 용액에서의 질산회수율이 순수한 질산 및 1.0 mol%의 NaNO₃를 함유한 공급폐액 보다 더 높았으며, 증발률이 25에서 0.5~1.0 mol%의 NaNO₃를 함유한 3.5 M 질산 공급폐액의 절대회수율은 약 80~90%로써 2.8~3.1 M의 질산을 얻을 수 있었다.
3. 증발공정에서 발생하는 2.6 M의 질산 응축액을 12 M의 고농도 질산용액으로 농축하기 위한 용량 4 kg/h의 증류탑의 설계 인자 및 운전 조건을 분석하였으며, 단효율이 70% 이상인 11개의 단으로 구성된 증류탑의 공급단을 6단으로 하고, 환류비 0.25, 재비기 공급 열량 2.7 kW, 응축기 열량 0.5 kW로 운전할 경우 시간당 1.03 kg의 질산용액과 2.97 kg의 물을 얻을 수 있음을 알 수 있었다

참고문헌

1. D.F. Steele : "A Novel Approach to Organic Waste Disposal", *Atom*, 393 (July, 1989).
2. A.C. Almon and B.R. Buchanan : "Electrochemical Oxidation of Organic waste", *WSRC-MS-90-263* (1992).
3. M. Fleischmann, D. Fletcher and A. Rafinski : "The Kinetics of the Silver (I)/Silver (II) Couple at a Platinum Electrode in Perchloric and Nitric Acids", *J Appl. Electrochem.*, 1, 1 (1971).
4. Z. Chiba, B. Schumacher, P. Lewis and L. Murguia : "Mediated Electrochemical Oxidation as an Alternative to Incineration for Mixed Wastes", *UCRL-JC-119133* (1995).
5. J. Bringmann, K. Ebert, U. Galla and H. Schmieder : "Electrochemical Mediators for Total Oxidation of Chlorinated Hydrocarbons: Formation Kinetics of Ag(II), Co(III), and Ce(IV)", *J. Appl. Electrochem.*, 25, 846 (1995).
6. J.C. Farmer, F.T. Wang, P.R. Lewis and L.J. Summers : "Destruction of Chlorinated Organics by Cobalt(III)-Mediated Electrochemical Oxidation", *J. Electrochem. Soc.*, 139 (11), 3025 (1992).
7. J. Malyszko, S. Mchalkiewicz, D. Goral and M. Scendo : "Electrochemical Characteristics of the Mn(III)/Mn(II) and Co(III)/Co(II) Systems at Platinum in Anhydrous Acetic Acid Solutions", *J. Appl. Electrochem.*, 28, 107 (1998).
8. A.A. Noyes and A. Kossiakoff : "Argentate Salts in Acid Solution", *J. Am. Chem. Soc.*, 57, 1221 (1935).
9. A. Lehmani, P. Turq and J.-P. Simonin : "Oxidation Kinetics of Water and Organic Compounds by Silver(I) Using a Potentiometric Method", *J. Electrochem. Soc.*, 143 (6), 1860 (1996).
10. P.C. Upson, "Highly Active Liquid Waste Management at Sellafield", *Progress in Nuclear Energy*, 13 (1), 31 (1983).
11. P.C. Hsu, Z. Chiba, B. Schumacher, L.C. Murguia and M.G. Adamson : "Silver Removal Process Development for the MEO Cleanout", *UCRL-ID-123601* (1996).
12. M.G. Adamson, Z. Chiba, E.H. von Holtz and R.D. Streit : "Development of Advanced Waste Treatment Technologies for Demonstration in the Mixed Waste Management Facility", *UCRL-JC-120442*(1995).
13. A. Calusaru, "Electrodeposition of Metal Powders", P. 345, Elsevier, New York (1979).
14. K.I. Popov, B.A. Mitrovic, M.G. Pavlovic and B.V. Toperc : "Electrodeposition of Silver Powder by Pulsating and Reversing Currents", *J. Appl. Electrochem.*, 21, 50 (1991).
15. Y. Fukunaka, T. Yamamoto and Y. Kondo : "Electrodeposition of Silver under Direct and Pulsed Current", *J. Electrochem. Soc.*, 136, 3278 (1989).
16. J. Vereecken and R. Winand : "Influence of Inhibitors on the Structure of Silver Deposits Obtained by Electrolysis of Aqueous Nitrate Solutions", *ibid.*, 123, 663 (1974).
17. D.B. Chamberlain, S.E. Betts, J.C. Hutter, D.A. Johnson, M. D. Kammski, S. Landsberger, R.A. Leonard, L. Nunez, D. G. Wigmans and G.F. Vandegrift : "Advanced Evaporator Technology Progress Report, FY 1992", *ANL-95/23* (1995).
18. A. Fredenslund, J. Gmehling and P. Rasmussen : "Vapor-Liquid Equilibria using UNIFAC: A Group-Contribution Method", Elsevier, New York (1977).
19. J.M. Smith and H.C. Van Ness : "Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics", 4th ed., McGraw-Hill, New York (1987).
20. R.H. Perry and D. Green : "Perry's Chemical Engineers' Handbook", 6th ed., McGraw-Hill, New York (1984).

21. M.W. Chase and C.A. Davis : "JANAF Thermo Chemical Tables", Part 2, American Institute of Physics (1985).

22. J.M. Prausnitz, T.F. Anderson, E.A. Grens, C.A. Eckert, R. Hsieh and J.P. O'Connel : "Computer Calculations for Multicomponent Vapor-Liquid and Liquid-Liquid Equilibria", Prentice-Hall, New Jersey (1980).

23. 박상윤, 문제권, 최왕규, 김영민, 이근우, 정종현, 오원진 : "Cyclic Voltammetry를 이용한 고농도 질산매질에서 Ag(I) 이온의 전착 특성 연구", '98 춘계 학술발표회 논문집, 한국원자력학회 (1998).

24. J.M. Coulson and J.F. Richardson : "Chemical Engineering", Vol. 6, Pergamon Press, New York (1983).

學會誌 投稿 案內

種 類	內 容
論 說	提案, 意見, 批判, 時評
展望, 解說	現況과 將來의 견해, 研究 技術의 綜合解說, Review
技術報告	實際的인 試驗, 調查의 報告
技術, 行政情報	價値있는 技術, 行政情報를 간결히 解說하고, comment를 붙인다.
見 聞 記	國際會議의 報告, 國內外的 研究 機關의 見學記 등
書 評	
談 話 室	會員相互의 情報交換, 會員 自由스러운 말, 隨筆等
Group 紹介	企業, 研究機關, 大學 등의 紹介
研究論文	Original 研究論文으로 本 學會의 會誌에 掲載하는 것이 適當하다고 보여지는 것

수시로 원고를 접수하오니 많은 투고를 바랍니다.