

循環式 MSMPR 結晶器를 이용한 AUC 製造工程의 始動動特性

장길상 · 박명혜 · 장인순 · 이철수*

韓國에너지研究所

*高麗大學校 工科大学 化學工學科

(1982년 3월 5일 접수)

Start-up Dynamics for AUC Production in a Recirculation MSMPR Crystallizer

Kil Sang Chang · Myung Hae Park ·

In Soon Chang and Chul Soo Lee*

Korea Energy Research Institute,

**Department of Chemical Engineering,*

College of Engineering, Korea University, Seoul 132, Korea

(Received; March 5, 1982)

要 約

特許에 제시된 방법에 따라 連續式 MSMPR 結晶器內에서 AUC를 製造하고 그 始動動特性을 研究하였다.

一般的으로 定常狀態의 粒度分布에서 成長速度와 核生成速度를 決定하고 Population 收支式과 物質收支式을 利用하면 轉移狀態의 特性을 解析할 수 있으나 本研究에서와 같이 二次核生成效果가 중요한 경우에는 核生成速度는 轉移狀態에서 求하여야 한다. 本 研究에서는 이들 成長速度와 核生成速度를 決定하고 이들을 使用하여 始動動特性을 解析하여 實驗値와 比較하였다.

ABSTRACT

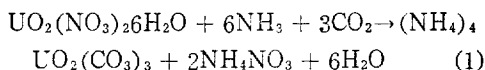
AUC (Ammonium Uranyl tri-Carbonate) was produced in a recirculation MSMPR (Mixed Suspension Mixed Product Removal) crystallizer by reacting uranium solution with ammonia and CO₂, and the start-up dynamics for the precipitation was studied.

Generally kinetic equations determined from the steady state crystal size distribution are used

with the population balance equation and the mass balance equation to give the transient characteristics of crystallizers. However, when the secondary nucleation effect is predominant as in this study, the birth function needs to be determined from the start-up data. In this study, using the growth function and the birth function determined from experimental data the transient behavior for the startup of the crystallizer was analyzed and compared with experimental results.

I. 序 論

AUC (Ammonium Uranyl tri-Carbonate)는 우라늄 轉換工程에서 商用規模로 製造되고 있는 製品이며 이에 관한 製造기술은 여러 特許로 發表되어 왔고, ¹⁻³⁾ 代表的인 化學反應은 다음과 같이 表示될 수 있다.



이 反應은 암모니아와 탄산가스의 농도 또는 pH에 따라서 서로 다른 組成을 갖는 錯化合物을 形成하는 복잡한 化學的 特性을 가지고 있다.⁴⁾

AUC 製品의 物理的 特性은 여과 등의 후속공정에 영향을 미칠 뿐만 아니라 最終 소결체의 粒 子 密度 等에도 영향을 미치므로 이의 管理는 工業적으로 중요한 의미를 가진다. 그러나 管理를 위한 基本데이터들을 문헌에서 발견하기는 힘든 형편이며, 주로 경험적으로 처리하고 있는 것처럼 보인다.

본 研究에서는 Population 收支式을 中心으로 순환식 MSMPR (Mixed Suspension Mixed Product Removal) 結晶器를 始動시킬 때의 AUC의 물리적 특성을 해석하고 또한 해석에 必要한 基本관계식들을 검토하고자 한다.

II. 理 論

連續式 MSMPR 結晶器에서 結晶化로 인한 부피변화가 없고 結晶을 含有하지 않은 溶液이 注入되며 生成되는 結晶이 무한히 작다고 假定하

면 다음과 같은 Population 收支式과 物質收支式이 얻어진다.⁵⁾

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial L}(Gn) + \frac{n}{\tau} = \epsilon B \delta(L) \quad (2)$$

$$\epsilon \frac{dc}{dt} = \frac{c_0 - c}{\tau} - (\rho - c)(\sigma G) \quad (3)$$

여기에서

$$\epsilon = 1 - K \int_0^\infty n L^3 dL \quad (4)$$

$$\sigma = 3K \int_0^\infty n L^2 dL \quad (5)$$

K 는 KL^3 이 結晶의 부피가 될 수 있도록 定義된 常數이다.

(2)와 (3)식의 解를 얻기 위하여 다음과 같이 定義된 Moment를 도입한다.

$$\mu_j = \int_0^\infty n L^j dL \quad (6)$$

Moment를 使用하면 (2)식은 일련의 常微分方程式으로 變化된다.⁵⁾

$$\frac{d\mu_0}{dt} = \epsilon B - \mu_0/\tau \quad (7)$$

$$\frac{d\mu_j}{dt} = jG\mu_{j-1} - \mu_j/\tau \quad (j = 1, 2, 3, \dots) \quad (8)$$

(3)식은 다음과 같이 表示된다.

$$\frac{dc}{dt} = \frac{c_0 - c}{\epsilon \tau} - \frac{\rho - c}{\epsilon} 3K\mu_2 G \quad (9)$$

(7), (8) 및 (9)식은 B 와 G 를 알면 풀릴 수 있다. 成長速度 G 가 크기 L 의 函數가 아니라면, B 와 G 는 定常狀態의 Population 收支式과 物質收支式에서 實驗적으로 求해될 수 있다. (2)식에서

$$n = \frac{\epsilon B}{G} \exp\left(-\frac{L}{G\tau}\right) \quad (10)$$

(3)식에서

$$\epsilon C + \rho K \mu_3 = C_0 \quad (11)$$

(10)식에서 $\log n$ 과 $\log L$ 의 圖表로부터 기울기, 절편 및 (11)식에서 계산된 ϵ 를 使用하면 B 와 G 가 구해진다.

또는 (10)式을 (6)式에 代入하면, μ_i 는

$$\mu_i = i! \epsilon B G^i \tau^{i+1} \quad (12)$$

이므로 G 는 다음과 같이 표시된다.

$$G = \mu_{i+1}/(i+1)\tau\mu_i \quad (13)$$

또한 (11)식과 $i=3$ 일 때의 (12)식에서

$$B = (c_0 - c)/6KG^3\tau^4(\rho - c_0) \quad (14)$$

(13)식과 (14)식을 使用하여서도 B 와 G 를 얻을 수 있다.

成長速度가 크기에 依存하지 않으면 잘 알려진 다음과 같은 經驗式은 使用할 수 있으며,⁶⁾

$$G = k_g(c - c_s)^{i_g} \quad (15)$$

여기에서 c_s 는 포화농도를 表示한다. 核生成速度는 一般的으로 다음과 같이 表示되며,¹⁰⁾

$$B = k_B' \mu_j^k (c - c_s)^{i_B} (\text{RPM})^a \quad (16)$$

$k=0$ 이면 一次核生成, $k>0$ 이면 二次核生成에 依한 영향을 표시한다. 後者는 最近에도 活潑히 연구되고 있는 課題이다.

이제 核이 注入되지 않는 結晶器에서의 始動問題를 생각하자. 그리고 定常狀態에서의 實驗値의 해석에서 $k \neq 0$ 임을 알았다고 하자. 二次

核生成效果는 核이 미처 생기기 전에는 $\mu_j = 0$ 되어 의미가 없으므로 始動初期에는 一次核生成效果가 훨씬 重要한 因子라고 생각할 수 있다. 이 一次效果는 二次效果에 중첩되어야 하므로

$$B = k_B(f + \mu_j^k)(c - c_s)^{i_B} \quad (17)$$

本 研究에서는 RPM의 영향은 檢討되지 않았으므로 위의 식에서 k_B 는 (16)식의 $k_B'(\text{RPM})^a$ 에 해당한다.

일단 μ_0, μ_1, \dots 이 알려지면, n 을 計算할 수 있다.⁷⁾ 본보문에서는 이 문제는 취급하지 않았다.

III. 實 驗

等溫下에서의 連續的인 AUC의 침전반응을 위하여 파이렉스유리를 사용하여 Fig. 1에 보인 바와 같은 자켓이 달린 반응기를 제작하여 恒溫槽를 통하여 온수를 순환시킴으로써 等溫조건을 유지하였다. 실험이 進行됨에 따라 슬러리의 밀도가 높아지게 되므로 반응기 내부를 均일상태로 유지하기 위하여 최대유속 물 4GPM의 원심펌프를 사용하여 빠른 유속으로 순환시켰다. 순환된 슬러리는 노즐에 의하여 반응기 내부로 분사되었다.

암모니아와 탄산가스는 2중관을 사용하여 反應器 아랫부분으로 注入시켜 각각을 다른 관을 주입할 때 암모니아와 우라늄이 반응하여 ADU (ammonium diuranate)가 생기는 현상을 防止 하므로 관이 막히는 현상을 막을 수 있었다.

實驗은 約 150ml의 증류수로 반응기를 채운 뒤에 온도를 약 55°C까지 올린 후 암모니아와 탄산가스를 1:1의 부피비로 pH가 약 8.1~8.5 사이를 유지하도록 가스주입량을 調節하였다. 이때에 반응기 溫度는 약 60°C가 되고 200g-u/l의 우라늄용액을 注入하기 시작하면서 60~63°C의 온도를 유지하였다.

實驗 시작후에 反應器에서 流出되는 시료를 시간에 따라 채취하여 즉시 Fritted Glass Funnel을 통과시켜 沈澱物과 溶液을 分離하였다. 實驗時間은 2~3시간 정도이었으며, 平均 沈澱시간의 3~4배의 시간이 경과 후에 定常狀態에 도달하는 것으로 보였다. 實驗이 끝날 무렵에 試

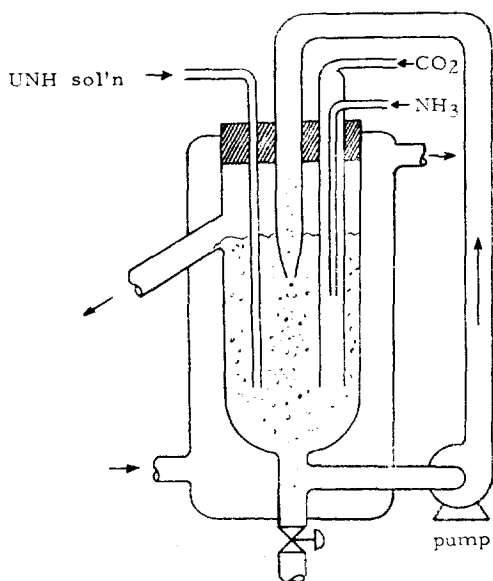


Fig. 1. Schematic Diagram of Recirculation Crystallizer used for AUC Production

料를 채취하여 밀폐된 용기에서 오랫동안 방치한 후에 모액의 우라늄 농도를 분석하여 AUC의 용해도로 잡았으며 反應이 끝난 후에 반응기 내에 있던 슬러리의 총 부피를 반응기의 부피로 간주하였다. 이렇게 측정된 반응기의 체적은 142ml 이었다.

實驗에 使用된 우라늄용액은 고순도의 UO_2 분말을 질산에 용해시켜 준비하였으며 自由酸도는 약 0.5mmol/ml 이었다.

용액내의 우라늄농도의 측정은 연구소내 分析室에 의뢰하였으며 흡식비색분석법에 의하여⁸⁾ Spectronic 20(Bausch and Lomb)으로 測定하였고 自由酸도는 $Na_2Cr_2O_4$ 로 우라늄을 침전시킨 후에 산알칼리 滴定法을 使用하였다.⁹⁾ 粒子의 크기는 Subsieve Sizer (Fisher Scientific) 및 Optomax (Image Ananalyzer, England Micro Measurement LTD)에 의하였다.

IV. 結果 및 檢討

實驗結果의 모델解析에 앞서 確認되어야 할事項은 結晶器內에서 溶液이 溶質의 濃度を 除外하고 같은 條件은 유지하고 있는가 하는 점이다. 實驗條件에서 암모니아와 탄산가스가 充分히 과량으로 供給되었고 pH가 一定히 유지되었으며 또한 結晶의 化學的 組成이 一定하였으므로 이條件은 만족되었다고 본다.

成長速度的 크기에 대한 依存度여부는 $\log L$ 과 $\log n$ 의 直線性으로 보통 判定된다. Fig. 2에 표시된 바와 같이 이 關係는 直線에 依하여 나타내어지므로 成長速度가 結晶크기에 무관하다는 가정은 타당한 것으로 생각된다. i_G 는 보통 1의 값을 갖고 또한 예비해석의 결과도 같은 경향을 표시하였으므로 k_g 는 $i = 3$ 일 때의 (13)식을 사용하여 계산된 G 값으로부터 다음식을 사용하여 계산되었다.

$$k_g = G / (c - c_s) \quad (18)$$

여러 實驗에서 얻어진 速度定數 k_g 의 平均値는 $0.194 \mu m \cdot l / g \min$ 이었다.

實驗의으로 確認된 $\rho = 1.183 g / cm^3$ AUC와 독립적인 BET 方法에 依한 表面積과의 比

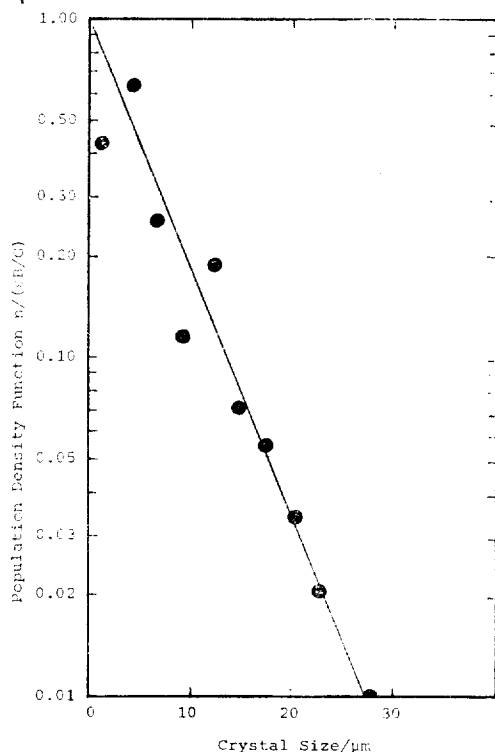


Fig. 2. Steady State Crystal size Distriaution (Flow Rate = 10ml/min)

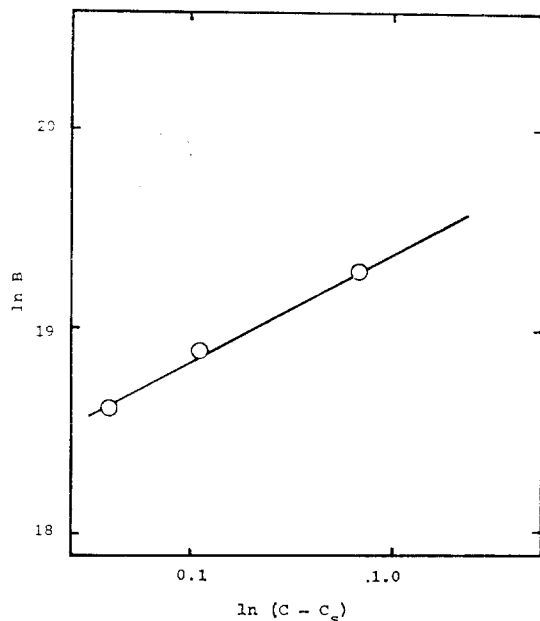


Fig. 3. Steady State Birth Function as a Function of Supersaturation ($C - C_s$)

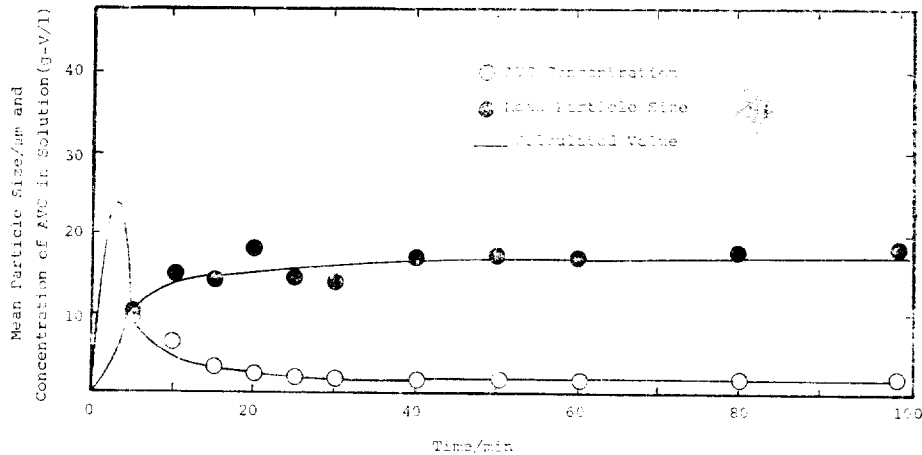


Fig. 4. Mean Particle Size and AUC Concentration in Solution as a Function of Time (Flow Rate = 7.1ml/min, $f = 80$)

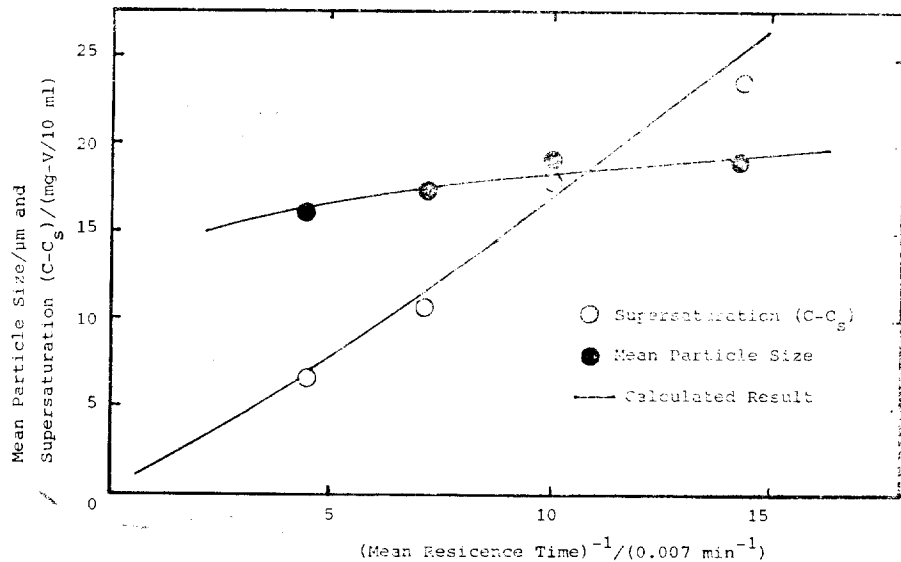


Fig. 5. Mean Particle size and Supersaturation of Output Solution as a Function of Mean Residence Time

較에서 얻어진 $K = 0.293$ 을 使用하면 (14)식에서 B 를 決定할 수 있다. Fig. 3에는 $\log B$ 와 $\log(c - c_s)$ 의 關係를 表示하였다. 이 關係의 直線性에서

$$B = k_B'(c - c_s)^{i_B'} \quad (19)$$

의 關係式을 使用하면 常數 k_B' 와 i_B' 의 값을 決定할 수 있다. 그러나 이 關係式을 使用하여 結晶器의 始動問題를 解析한 結果는 만족스럽지 못하였다. 그 理由를 二次 核生成의 影響이 올게 고려되지 못한 것이라 생각하면 모멘트와 過

飽和度간의 상관關係를 의심할 수 있다. 실제로 μ_2 는 $(c - c_s)^{-i_c}$ 에 比例함을 實驗으로 確認할 수 있고 $i_B = i_B' + i_c$ 라 하면 (19)식은 다음과 같이 표시된다.

$$B = k_B\mu_2(c - c_s)^{i_B} \quad (20)$$

(20)식에 一次核生成影響을 추가하면 $i = 2$ 일 때의 (17)식이 된다. 實際計算에서는 定常狀態에서 決定된 i_B 를 使用하고 k_B 와 f 값을 變化시키면서 始動時의 實驗値와 比較하여, Fig. 4에 結果를 圖示하였다. 그리고 이 때에 얻어진

Table 1. Summary of Experimental Data for AUC prodection at 60-63°C and pH 8~8.5 with 200g-U/l of feed solution

Experimental No	1	2	3	4
Mean Residence Time (min)	32.5	20.0	14.2	9.9
Solubility of AUC (gv/l)	0.75	0.87	1.81	1.50
Steady State Conc (g/Ul)	1.42	1.91	3.62	3.81
Steady State Mean Size (μm)	16.0	17.0	19.0	18.8
Growth Rate Constant ($\mu\text{m}\cdot\text{l/g}\cdot\text{V}\cdot\text{min}$)	0.1836	0.2040	0.1848	0.2050
Nucleation Rate Constant ($10^{11}(\text{l/g}\cdot\text{v})^{0.65}(\text{ml/cm}^2)/\text{ml}\cdot\text{min}$)	1.376	1.496	1.154	1.436
Surface area ($\text{m}^2/\text{g}\cdot\text{AUC}$)	0.1803	0.1697	0.1518	0.1535

常數들의 값은 $i_B = 0.65$, $f = 80\text{cm}^2/\text{ml}$ 및 $k_B = 1.358 \times 10^{11}(\text{l/g}\cdot\text{v})^{0.65}(\text{ml/cm}^2)/\text{ml}\cdot\text{min}$ 이었다.

Fig. 5 에는 平均체재시간을 變化시켜 얻어진 結晶物의 平均크기와 溶液의 농도를 計算値와 함께 圖示하였다. 平均체재시간이 증가함에 따라 溶液의 농도는 낮아지고 粒子의 크기도 자아지는 경향을 보이고 있다. 粒子의 크기는 체재시간에 따라 크게 변화하지는 않으나 溶液의 농도는 크게 영향을 받고 있다. 이러한 特性은 操業條件의 선택에 중요한 역할을 할 수 있다.

제산된 AUC 粒子의 表面積은 문헌에³⁾ 발표된 바와 같이 $0.2\text{m}^2/\text{g}$ 以下로써 문헌치와 잘 일치함을 알 수 있다. 실험결과를 Table 1에 요약하여 표시하였다. 60°C의 溫度는 特許에 표시된 最適溫度이다.

V. 結 論

特許에 提示된 方法에 依한 순환식 MSMRP를 利用한 AUC 제조공정에 있어서 成長速度는 定常狀態의 實驗値에서

$$G = 0.194(c - c_s)$$

와 같이 얻어졌으나 核生成速度는 定常狀態에서는 重要하지 않은 一次效果를 고려하여 始動時의 實驗値를 같이 解析하고 다음 식을 얻었

다.

$$B = 1.358 \times 10^{11}(f + \mu_2)(c - c_s)^{0.65}$$

使用記號

- B : 核生成速度 ($\text{no}/\text{ml}\cdot\text{min}$)
- C : 結晶器내의 농도 (g/l)
- C_0 : 注入농도 (g/l)
- C_s : 飽和농도 (g/l)
- f : 核生成速度式의 常數 (cm^2/ml)
- G : 成長速度 ($\mu\text{m}/\text{min}$)
- i_G : 成長速度式의 指數
- i_B : 核生成速度式의 농도지수
- K : 부피계수
- k : 核生成速度式의 모멘트지수
- k_B : 核生成速度定數
- k_G : 成長速度定數 ($\mu\text{m}\cdot\text{l/g}\cdot\text{min}$)
- L : 結晶크기 (μm)
- n : Population Density 函數 ($\text{no}/\text{ml}\cdot\mu\text{m}$)
- t : 시간 (min)
- ε : 슬러리중의 용액부피분율
- μ_j : j 차 모멘트
- ρ : 결정의 밀도
- σ : 결정의 표면적 (cm^2/ml)
- τ : 平均체재시간 (min)

參 考 文 獻

1. D.J. Crouse, U.S. Patent, -3052513, 1962.
2. C.D. Quarforth, U.S. Patent, -3519403, 1970.
3. H. Kirk, Canadian Patent-894137, 1972.
4. I.I. Chernayer ed., "Complex Compunds of Uranium," 1966, pp.12—36.
5. M.B. Sherwin, R. Shinnar and S. Katz, AICHE J., (1967), 1141.
6. A.D. Randolph and M.A. Larson, "Theory of Particulate Processes," Academic Press 1971, Chap. 6.
7. ibid, Chap. 7.
8. Q.A. Nictzel, Analytical Chem., 29(1957), 756.
9. C.E.A. Manual No.18, "Libre de Solution de sels O'uranyle," 1964, p.1.
10. S.K. Slkdar and A.D. Randolph, AIChEJ., 22(1976), 110.

