HWAHAK KONGHAK Vol. 24, No. 2, April 1986, pp. 105-111
(Journal of the Korean Institute of Chemical Engineers)

냉각 CMSMPR결정화기에서 붕산 수용액의 결정화

김정국 · 한경원 · 박헌휘

한국에너지연구소

(1985년 6월 24일 접수, 1985년 11월 18일 채택)

Crystallization of Boric Acid Solution in Cooling CMSMPR Crystallizer

Jeong Guk Kim, Kyong Won Han and Hun Hwee Park

Korea Advanced Energy Research Institute

(Received 24 June 1985; accepted 18 November 1985)

요 약

붕산수용액을 대상으로한 냉각 CMSMPR결정화 장치계에 대하여 입자분포 및 결정화 동특성을 실험적으로 규명하였으며, 이로부터 이론적 회수량을 추정하였다.

정상상태에서의 결정입도는 지수분포를 보였으며 이로부터 결정성장속도(G)와 핵생성속도(B°)는 각각 과포화도(S)와 부유밀도(M_T)의 관계로 표시할 수 있었다.

$$G = 6.46 \times 10^{-5}\ S^{3.35}$$

$$B^\circ = 7.58 \times 10^{5}\ G^{0.10} M_T^{0.97}$$

Abstract—Crystal size distribution and dynamic properties were determined in cooling CMSMPR crystallization system with boric acid, while the crystallization yield was estimated based on the determined parameters.

The crystal size distribution showed to be exponential at steady condition, which permitted crystal growth rate(G) and nucleation rate (B°) to be expressed in terms of supersaturation degree(S) and suspension density (M_T) respectively;

$$G = 6.46 \times 10^{-5} S^{3.35}$$

$$B = 7.58 \times 10^{5} G^{0.10} M_T^{0.97}$$

Ⅰ. 序 論

원자력산업이 발달함에 따라 放射性廢棄物의 양이 증가하고 있어 이의 효율적인 処理·処分이 요구되고 있다[1]. 국내에서 가동 및 가동예정의 대부분을 차지하는 PWR(Pressurized Water Reactor)형 원자력발전소에서는 반응도를 조절하기 위해 硼酸을 사용하고 있어[2] 이로부터 발생되는 放射性液体廃棄物에는 硼酸이 다량 함유되어 있으며 減容固化処理時에 내용물의 주종이 되고 있다. 따라서 방사능을 띄고 있지 않은 硼酸을 폐기물로부터 분리하여 처리할 경우 최종 고화처분되는 폐기물의 부피를 대폭 감소시킬 수 있을 것으로 판단되었다.

그런데 硼酸은 온도에 따라 비교적 큰 溶解度의 差를 보이므로 冷却을 이용해 結晶化할 경우 손쉽

게 結晶을 얻을 수 있을 것으로 생각되어 본 연구에서는 冷却結晶化 方法을 실험대상으로하였다. Shor와 Larson〔3〕은 냉각결정화기를 이용해 KNO_3결정화, Hartel등〔4〕은 Sucrose결정화, Garside와 Jančič〔5〕은 Potash alum결정화에 대한 연구를 하였으며, Asselbergs와 De Jong〔6〕은 냉각결정화기의 설계시 고려할 점등을 검토한 바 있으나 硼酸에 대해서는 많은 연구가 되어 있지 않은 실정이다.

結晶化 解釈은 지금까지 Randolph와 Larson〔7〕이 처음 제시한 입자수지모델(Population balance model)이 널리 이용되고 있으며 최근에는 RTD 모델〔8〕에 의한 해석도 시도되고 있다.

따라서 본 연구에서는 冷却을 이용한 CMSMPR (Continuous mixed suspension mixed product removal) 結晶化器에서 硼酸水溶液의 결정화 실험을 한 후, 粒子収支모델에 적용하여 속도식에 관련된 媒介変数를 決定하고 비교 검토 하였으며 이를 바탕으로 이론적 회수량을 추정하여 액체 폐기물의 결정화 회수연구에 기초자료로 활용코자 하였다.

Ⅱ. 理 論

2－1. 粒子 및 物質収支式

粒子密度(Population density) n을 다음과 같이 定義하고

$$\lim_{\Delta L\to 0}\frac{\Delta N}{\Delta L}=\frac{dN}{dL}\equiv n \tag{1}$$

현탁액의 부피가 一定하며, 유입액에 種 (Seed)이 없으며, 結晶의 깨어짐, 마멸과 합침을 무시할 수 있다고 가정할 경우〔9〕, 정상상태로 조업되는 CMSMPR결정화기에서의 입자수지식은 다음과 같다〔10〕.

$$\frac{d}{dL}(Gn)=-\frac{n}{\tau}+B(L) \tag{2}$$

여기서 B(L)이란 크기 L을 가진 核의 生成速度인데 실제로 결정의 깨어짐에 의해 생성되는 核은 1～5μm정도로 상당량은 다시 再溶解되는 것으로 알려져 있으므로〔11〕 이들을 무시하고, 1) L＝0 을 제외한 다른 모든 크기에서 B(L)＝0(Point-source of nuclei)이고, 2) 성장속도가 一定하다고 가정하면, 식 (2)를 풀어 정상상태의 結晶粒子分布式을 얻을 수 있다.

$$n=n^\circ\ \exp(-L/G\tau) \tag{3}$$

한편, 용질에 대해 물질수지식을 세우면

$$Q_i C_i=Q_o(C+M_T) \tag{4}$$

이고, 이때 식 (3)의 粒子分布 n(L)은 물질수지식도 동시에 만족시켜야 한다. 浮遊密度 M_T와 粒子分布의 관계에서

$$M_T=\rho k_v\int_0^\infty nL^3\ dL \tag{5}$$

로 표현되며 여기에 식 (3)을 대입하고 積分하면 다음식을 얻게 된다.

$$M_T=6\rho k_v\ n^\circ(G\tau)^4 \tag{6}$$

2－2. 結晶化速度

결정화의 첫 단계는 核生成이며 그 다음 단계가 核의 成長으로서 두 반응은 平行 및 競爭的으로 이루어진다〔12〕. 核生成은 1次와 2次로 나누어지며 2次 核生成은 1次보다 낮은 過飽和度에서 이루어지고 잘 혼합된 현탁액을 갖는 결정화계에서는 1次 核生成은 무시될 수 있다〔13〕.

결정화 속도식들은 경험적으로 다음과 같이 나타내고 있으며〔14, 15〕.

$$G=k_1 S^a \tag{7}$$

$$B^\circ=k_2 G^i M_T^j \tag{8}$$

粒子密度와 成長速度의 定義로부터 다음 관계를 얻을 수 있다〔3〕.

$$B^\circ=\frac{dN^\circ}{dt}=\frac{dL}{dt}\cdot\frac{dN}{dL}\bigg|_{L=0}=Gn^\circ \tag{9}$$

따라서 식 (3), (6)과 (9)로부터 실험적으로 식 (7), (8)의 速度常数와 媒介変数 값을 결정하면 임의의 조업조건에서 結晶生成量의 推定이 가능하다.

Ⅲ. 実 験

본 연구에서 사용된 結晶化系는 Fig. 1과 같다. 결정화기는 2중자켓형으로 가능한 CMSMPR조건을 만족하도록 제작하였으며 재질로는 스테인레스스틸 304를 사용하였다. 와류현상(Vortex)과 死域(Dead zone)을 줄이기 위해 4개의 수직방해판과 결정화기 하단에 원뿔형 편류방해판을 설치하였으

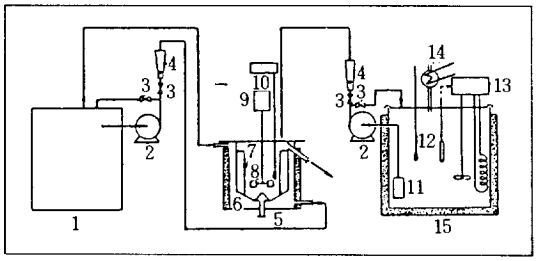

Fig. 1. Schematic diagram of the experimental crystallization system.

1. Coolant bath & Circulator
2. Pump
3. Needle valve
4. Rotameter
5. Crystallizer
6. Jacket
7. Baffle
8. Turbine impeller
9. Variable speed motor
10. Temperature indicator
11. Filter
12. Thermometer
13. Temperature controller
14. Condenser
15. Feed tank

며〔5〕, 결정화기의 부피를 일정하게 유지시키기 위하여 45° 경사각을 갖는 일류관(Over flow pipe) 을 설치하였다〔8〕. 현탁액을 균일하게 혼합시키기 위하여 16×13mm의 날개를 4 개 갖는 직경 66mm 의 터빈형 임펠라로 교반시켰다〔16〕.

공급액은 2 차 증류수에 硼酸을 용해시켜 원자력 발전소의 증발기에서 유출되는 농도범위로 준비하여 種이 유입되지 않도록 필터를 통한 후 니들밸브와 우회선(by-pass line)으로 유량을 조절, 평균체류시간이 15～45min. 되는 범위로 실험하였다. 결정화기의 온도는 냉각수의 온도와 유량을 조절하여 원하는 온도로 일정하게 유지하였다〔3〕.

실험은 60℃ 정도로 미리 예열된 결정화기에 硼酸溶液을 주입시켜 내부에서 結晶이 생성되지 않았음을 확인한 다음, 냉각수를 흘려보내면서 결정화를 시작하였다. 系가 21℃ 온도로 정상상태에 도달되면 아스피테이터에 의한 감압을 이용하여 100ml 피펫으로 가능한 짧은 시간에 시료를 채취하였다. 시료는 더 이상 결정성장이 일어나지 않도록 여과지로 母液과 結晶을 분리시킨 후 아세톤으로 씻고 50℃의 진공저온건조기에서 건조시켰다. 건조된 결정은 무게를 잰 후 표준망체로 ASTM Hand Sieving법에 준하여〔17, 18〕 선별하였으며 각 단에 쌓인 결정의 무게를 재어 結晶粒子密度를 구하였다.

실험은 유량에 대해 35～104ml/min., 농도에 대해 7.30～13.25 gH_3BO_3/100ml solution, 교반 정도에 대해 1,000～1,800 rpm에서 행하였다.

Ⅳ. 結果 및 考察

4－1. 定常狀態와 均一性

결정화에서 정상상태란 유량, 조성, 온도뿐만아니라 결정크기분포(CSD)도 일정해야 하므로 이러한 조건을 확인하기 위하여 여러 체류시간에 대해 결정화시키면서 시료를 채취, 분석하였으며 그중 체류시간이 20min.에 해당하는 CSD를 Fig. 2 에 보였다. 실험의 결과로부터 8～9 배의 체류시간이 경과하면 系가 정상상태에 도달함을 알 수 있었으며 이러한 결과는 崔등〔19〕이 얻은 10배의 체류시간과도 비슷하였다. 따라서 본 실험에서는 12 배의 체류시간이 경과한 후 시료를 채취, 분석하여 데이타로 취하였다.

또 系의 均一性을 확인하기 위하여 임펠러의 回転数를 변화시키면서 12배의 체류시간이 흐른 뒤 결정화기의 상단, 하단 및 출구부분에서 시료를 채취한 결과 1,200 rpm 이상에서는 平均粒子크기가 ±2%이내에서 균일함을 보였다〔8〕.

4－2. 結晶크기分布 (CSD)

정상상태에서 얻어지는 결정크기분포의 전형적인 결과는 Fig. 3 과 같으며 그림에서 알 수 있듯이 실험범위인 63.5μm이상에서는 식 (3)에서 주어진 정상상태의 결정입자분포모델과 잘 일치하고 있었다.

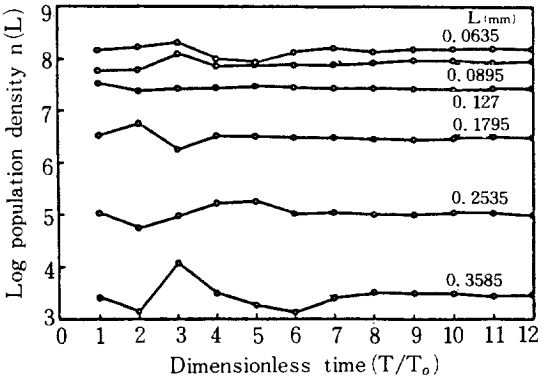

Fig. 2. Plot of population density vs. dimensionless time: rpm 1200, 20min. residence time, temp. 21°C, T_o=20min.

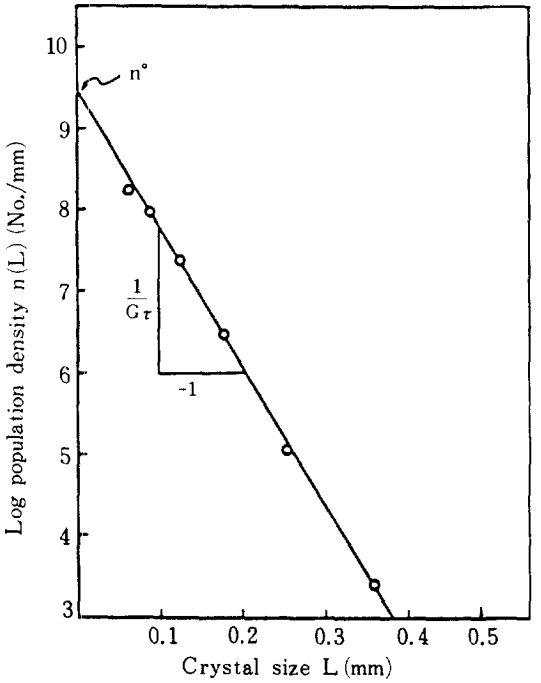

Fig. 3. Steady state crystal size distribution.

얻어진 데이타는 最小自乘法으로 직선을 구하여 그 절편으로부터 核의 粒子密度를, 기울기로부터는 結晶成長速度를 구하였으며 이 값을 식 (6)에 대입하여 계산해본 결과 실험에서 구한 부유밀도와 ±10 % 이내에서 잘 일치하고 있었으며 이를 Fig. 4 에 보였다.

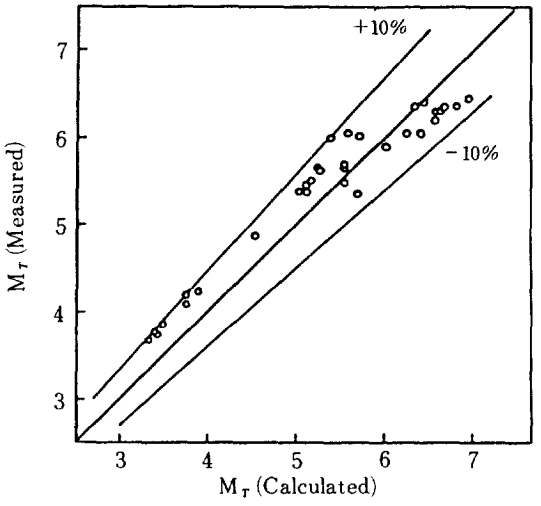

Fig. 4. Comparison between calculation and experiment.

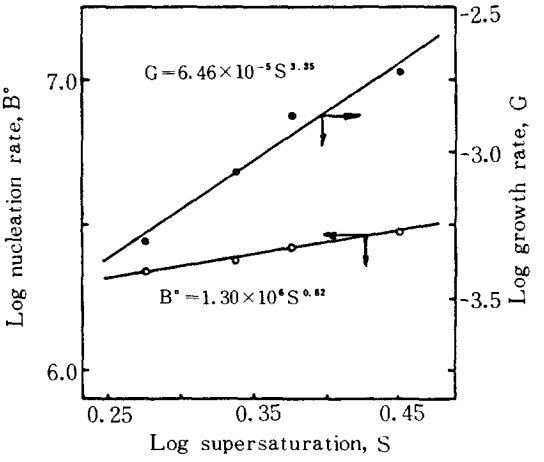

Fig. 5. Correlations between growth rate, nucleation rate and supersaturation.

4 - 3. 速度式의 決定

일정한 부유밀도에서 核의 粒子密度는 식 (6)으로부터

$$n^\circ \propto (G\tau)^{-4} \tag{10}$$

이고 식 (7), (8), (9)와 (10)에서 과포화도는

$$S \propto \tau^{-4/\alpha(i+3)} \tag{11}$$

로 나타낼 수 있다[20]

따라서 체류시간의 변화로부터 過飽和度와 成長速度, 過飽和度와 核生成速度間의 관계식을 얻을 수 있으며 이를 Fig. 5 에 보였다. 그림으로부터 結晶成長速度 $G=6.46\times10^{-5}S^{3.35}$, 核生成速度 $B^\circ = 1.30\times10^{6}S^{0.82}$이었으며 相対結晶化速度次数 i 는 0.24를 얻을 수 있었다. 冷却結晶化를 이용하여 Sikdar와 Randolph[21]는 Magnesium sulfate의 結晶成長이 過飽和度의 2.29차에, Citric acid는 0.65차에 비례함을 보였고, Timm과 Cooper[20]는 Potassium dichromate에 대해 1.7 차에, Desai등[12]은 2 차에 비례함을 보인 것에 비해, 본 실험에서는 結晶成長速度가 過飽和度에 크게 依存하고 있음을 알 수 있다. 식 (8)과 (9)에서 결정성장속도와 핵의 입자밀도의 관계를 바로 구해보면[22]

$$n^\circ = k_3 G^{i-1} \tag{12}$$

이고 이를 log-log그래프에 그려 Fig. 6 에 보였으며 이때 i는 0.05이었다.

한편, 부유밀도의 영향에 대해서는 식 (8), (9) 로

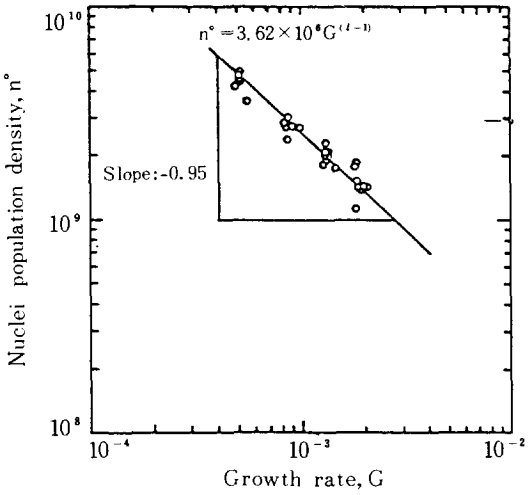

Fig. 6. Determiration of relative crystallization kinetics order. $i = 0.05$.

부터

$$\frac{G_1}{G_2} = \left(\frac{M_{T_1}}{M_{T_2}}\right)^{(1-j)/(i+3)} \quad (13)$$

$$\frac{n_1^\circ}{n_2^\circ} = \left(\frac{M_{T_1}}{M_{T_2}}\right)^{(i+4j-1)/(i+3)} \quad (14)$$

을 얻을 수 있으며[15] 이들을 log-log 그래프에 나타내어 보면 Fig. 7 과 같고 $j = 1$ 임을 알 수 있다.

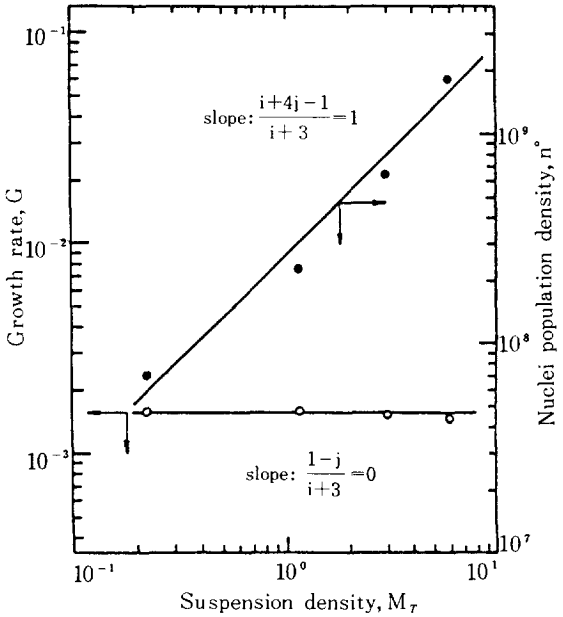

Fig. 7. Determination of nucleation dependency on suspension density.

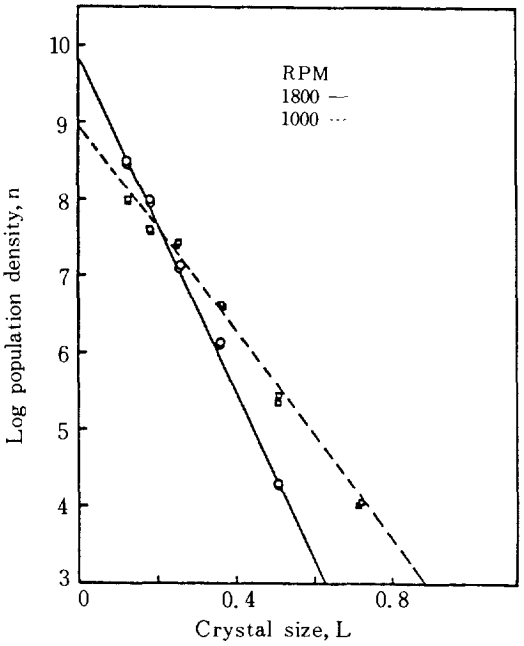

Fig. 8. Effect of impeller rpm on CSD.

또 직접 Multiple linear regression하여 核生成速度式을 구해본 결과 $B^\circ = 7.58\times10^5 G^{0.10} M_T^{0.97}$ ($r^2 = 0.99$) 이었고, 이상의 결과로부터 硼酸의 核生成速度는 結晶의 成長速度(혹은 過飽和度)에 대한 依存性이 낮고 浮遊密度에는 線形比例하는 2次 核生成임을 알 수 있었다.

4 - 4. 攪拌速度의 影響

대부분의 無機物에서 2 차 핵생성이 존재할 경우 핵생성속도는 機械的 衝擊 즉, 임펠라의 rpm에 크

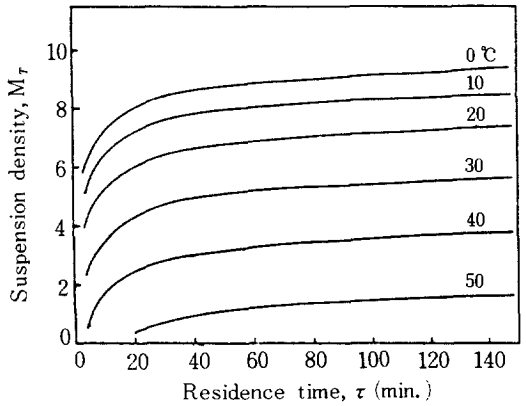

Fig. 9. Theoretical yield according to residence time and crystallization temperature.

게 의존한다고 알려져 있으며[5, 23] 본 실험에서도 一定 供給濃度, 滯留時間에서 rpm을 변화시킨 결과 $(rpm)^{2.45}$에 比例하였으며 rpm이 1000, 1800 에 대한 CSD를 Fig. 8에 보였다.

4 - 5. 理論的 回收量

앞에서 결정한 結晶成長速度式과 核生成速度式으로부터 조업조건에 따른 結晶量을 추정해본 결과 실험값과 잘 일치하고 있었다. 또한 조업범위를 확대하여 滯留時間 및 結晶化 溫度에 따른 結晶生成量을 추정해본 결과 Fig. 9에 제시한 바와 같았으며 冷却溫度差가 작을수록 滯留時間은 많이 소요되는 것으로 나타났다.

V. 結 論

1) 냉각을 이용한 CMSMPR 결정화기에서 붕산 결정화의 정상상태 입자분포는 63.5μm이상에서 지수분포모델로 잘 표현되었다.

2) 입자수지모델에 적용하여 다음 속도식을 얻었다.

○ 결정성장속도

$$G = 6.46 \times 10^{-5} S^{3.35} \quad (mm/min.)$$

○ 핵생성속도

$$B^\circ = 7.58 \times 10^{5} G^{0.10} M_T^{0.97} \quad (\#/min.)$$

NOMENCLATURE

a : kinetic order related growth rate
B : Birth function
B° : nucleation rate, [※/min. 100 ml]
C : solute concentration in supersaturated solution. [g H_3BO_3/100 ml]
C_i : solute concentration in feed stream, [g H_3BO_3/100 ml]
G : growth rate, [mm/min.]
i : relative crystallization kinetic order
j : kinetic order related suspension density
k_1, k_2, k_3 : proportionality constants
k_v : volumetric shape factor
L : crystal size, [mm]
M_T : suspension density, [g H_3BO_3/100 ml]
N : crystal number
n : population density, [※/mm. 100ml]
n° : nuclei population density, [※/mm. 100 ml]
Q_i, Q_o : volumetric flow rate, inlet and outlet respectively, [ml/min.]
S : supersaturation (=C–Cs), [g H_3BO_3/100ml]

REFERENCES

1. KAERI, "Proceedings of the Seminar on the Radioactive Waste Management in Korea," KAERI/TR-66184 (1984).
2. Benedict, M., Pigford, T.H.,and Levi, H.W.: "Nuclear Chemical Engineering," 2nd ed., McGraw-Hill, New York (1981).
3. Shor, S.M. and Larson, M.A. : *Chem. Eng. Progr. Symp. Ser. No.* 110, 67, 32 (1971).
4. Hartel, R.W, Berglund, K.A., Gwyn, S.M., Schierholz, P.M.,and Murphy, V.G. : *AIChE Symp. Ser.* No. 193, 76, 65 (1980).
5. Garside, J. and Jančič, S.J. : *AIChE J.* **25**, 948 (1979).
6. Asselbergs, C.J., and De Jong, E.J. : Industrial crystallization 76, J.W. Mullin ed., Plenum Press, New York and London, 319 (1976).
7. Randolph, A.D. and Larson, M.A. : *AIChE J.*, **8**, 639 (1962).
8. 신 영 준 : Ph.D. Thesis, Korea University (1982).
9. Randolph, A.D. : *Ind. Cryst. Proc. Symp.* 7th 1978, Pub. 1979, 295 (1979).
10. Randolph, A.D. and Larson, M.A. : "Theory of Particulate Processes," Academic Press, New York and London (1971).
11. Sikdar, S.K. : *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **16**, 390 (1977).
12. Desai, R.M., Rachow, J.W.,and Timm, D.C.: *AIChE J.*, **20**, 43 (1974).
13. Ottens, E.P.K. and De Jong, E.J. : *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **12**, 179 (1973).
14. Rousseau, R.W. and Woo, R. : *AIChE Symp. Ser.* No. 193, 76, 27 (1980).
15. Larson, M.A., Timm, D.C.,and Wolff, P.R. :

AIChE J., **14**, 448 (1968).
16. Nagata, S. : "Mixing," A Halsted Press Book, Koransha, Tokyo (1975).
17. ASTM, standard method of test C-136, for sieve or screen analysis of Fine and Coarse aggregates.
18. ASTM, standard method of test E-389. Particle size or screen analysis at No.4 sieve and coarse for metal bearing ores and related materials.
19. 최청송, 이원홍, 강웅기 : *HWAHAK KONG-HAK*, **19**, 313 (1981).
20. Timm, D.C. and Cooper, T.R.: *AIChE J.*, **17**, 285 (1971).
21. Sikdar, S.K. and Randolph, A.D. : *AIChE J.*, **22**, 110 (1976).
22. Murray, D.C. and Larson, M.A. : *AIChE J.*, **11**, 728 (1965).
23. Randolph, A.D. and Cise, M.D. : *AIChE J.*, **18**, 798 (1972).