

## 붕산의 결정화에 코발트가 미치는 영향

김인태 · 김준형 · 박헌휘

한국에너지연구소

(1986년 7월 4일 접수, 1986년 12월 5일 채택)

### A Study on the Effect of Cobalt on the Crystallization of Boric Acid

In-Tae Kim, Joon-Hyung Kim and Hun-Hwee Park

*Korea Advanced Energy Research Institute*

(Received 4 July 1986; accepted 5 December 1986)

#### 요 약

붕산의 용해도가 온도에 민감한 성질을 이용하여 모의 방사성 핵종으로서 코발트를 포함하는 액체 붕산폐기물을 냉각을 이용한 CMSMPR 결정화기로써 결정화시킨 후 정상상태에서의 입도 수지 모델을 통해 코발트가 붕산의 결정화 속도들에 미치는 영향을 고찰하였다.

붕산 수용액 내에 코발트가 존재하면, 순수 붕산의 결정화 속도들에 비해 핵생성 속도는 증가하고, 결정성장 속도는 감소하였으며 이 경우 코발트의 양이 증가함에 따라 이러한 현상은 더욱 커졌다. 코발트의 분배계수는 붕산의 결정성장 속도에는 무관하였으며 모의 폐액 내의 초기 코발트 농도가 증가함에 따라 그 값이 감소하였다.

또한 체류시간 및 초기 코발트 농도 변화에 따른 붕산의 핵생성 속도 및 결정성장 속도를 예측할 수 있는 실험식을 얻었으며, 본 실험 초기 코발트 농도 범위 내에서 결정화 속도들을 과포화도, 초기 코발트 농도 및 부유밀도에 관련시킨 결과 다음과 같은 상관식을 얻었다.

$$G = 1.626 \times 10^{-4} \cdot S^{1.726} (C_i^*)^{-0.032}$$

$$B^* = 2.973 \times 10^9 \cdot G^{1.149} (C_i^*)^{0.086} M_r^{1.015}$$

**Abstract**—Simulated liquid radwastes containing aqueous boric acid and cobalt as its pseudo-activity source were crystallized in the cooling CMSMPR crystallizer. Cobalt and boric acid concentration in the simulated solution and the flow rate of feed were varied at each run. The effects of cobalt on the growth and nucleation rate of boric acid were analyzed through the steady-state population balance with respect to boric acid.

The presence of cobalt in the boric acid solution resulted in the reduction of growth rates and the increase of nucleation rates of boric acid compared with the crystallization rates of pure boric acid solution. And the results showed that there was no habit modification of boric acid crystals in spite of the presence of Co(II), and distribution coefficients for Co(II), defined as the ratio of the Co(II) concentration in the boric acid crystals to that in the boric acid solution, were found to be less than unity.

Relationships permitting the prediction of nucleation and growth rates at various Co(II) concentration and/or residence time(i.e. flow rate) within this experimental ranges were obtained. And within the experimental

range of initial Co(II) concentration kinetic relationships between crystallization rates of boric acid and supersaturation, Co(II) concentration, and suspension density were found as follows;

$$G = 1.626 \times 10^{-4} \cdot S^{1.726} (C_T^*)^{-0.032}$$

$$B^* = 2.973 \times 10^9 \cdot G^{1.149} (C_T^*)^{0.086} M_T^{1.015}$$

## 1. 서 론

원자력 발전소 및 각종 방사성 동위원소 이용기관에서 유출되는 방사성 폐기물은 물리·화학적 성질이 다양하므로 그 특성에 따라 분류하여 증발, 이온교환, 여과 및 침전과 같은 여러가지 처리 기술을 혼용하여 처리하고 있다. 그런데 국내원자력 발전소의 대부분을 차지하는 가압 경수로형 원자력 발전소에서 유출되는 방사성 액체 폐기물은 원자로 반응도조절을 위한 봉산을 과량 함유하고 있는데[1], 현재의 폐액 증발농축 처리방식은 여러가지 문제점을 지니고 있으며 이로 인해 감용 효율이 좋지않다.

용액에서의 결정화는 액상의 용매에 녹아 있는 용질의 용해도를 과포화 상태로 변화시켜서 용질을 고체 입자로 석출시키는 분리·정제 공정으로서 여러 산업 분야에서 널리 사용되고 있다. 결정화에 대한 연구는 결정화 속도(Kinetics)와 결정화기의 동특성(Dynamics) 연구로 대별할 수 있으며, 결정화 속도중 성장 속도는 단위시간당 변화한 결정의 크기로 나타내며, 특히 생성된 결정이 아주 작을 때의 생성 속도를 핵생성 속도라 한다. 용액으로부터의 결정화시 결정화 속도들은 과포화도, 용액의 조성, 온도, 교반정도, 진탕(Shaking), 기계적 충격(Mechanical shock) 및 불순물 등의 요인에 의해 영향을 받는다[2].

봉산의 결정화에 대해서는 김[3]이 순수봉산에 대해, Teodossiev와 Kirkova[4]가 Fe, Cu, Mg 등의 불순물이 함유된 경우에 대해 연구를 수행한 바 있다. 용액으로부터의 결정화시 불순물이 미치는 영향에 관해서도 많은 연구가 수행되어 왔다. 불순물이 결정화 속도들에 미치는 영향에 관해서는 Shor와 Larson[5], Liu와 Botsaris[6], Randolph와 Puri[7], Botsaris와 Sutwala[8] 외에도 많은 사람들이 연구를 하였으며, 주용질 결정상에 불순물이 흡착되는 현상에 관해서는 Davey[9], Boistelle[10], Larson과 Mullin[11], Boistelle[12], Garrett[13], Davey와 Mullin[14] 등이, 또한 주용질

결정내로의 불순물의 혼입 현상에 관해서는 Yamamoto[15], Botsaris 등[16] 및 Harano와 Yamamoto[17] 등이 많은 연구를 수행하였다.

봉산은 온도 감소에 따라 용해도가 감소하는 성질을 가지므로, 액체 폐기물을 냉각을 이용한 결정화기를 사용하여 처리할 경우 봉산을 고용물로서 회수할 수 있으며, 결과적으로 감용효율을 보다 높일 수 있을 것으로 판단되었다. 따라서 본 연구에서는 전 방사능 농도의 상당부분을 차지하고 있는 코발트[18]를 함유하는 봉산 수용액을 모의 폐액으로 하여, 이들을 냉각법을 이용한 CMSMPR(Continuous Mixed Suspension Mixed Product Removal) 결정화기로써 결정화시킬 때, 코발트가 봉산의 결정화 속도들에 미치는 영향을 입도 수지 모델을 통해 고찰하였으며, 봉산 회수공정의 기초 자료로서 활용하고자 하였다.

## 2. 이 론

### 2-1. 입자 수지식

완전 혼합되어 결정화기 내의 입자가 완전한 입자 연속성을 가지며, 생성물이 분급되지 않은 상태로 유출되는 CMSMPR 결정화기에 대해 결정화기의 유입액에는 종(Seed)이 없으며, 결정들의 깨어짐과 합침은 무시하며, 용액 내의 용질이 결정으로 석출됨에 따른 현탁액의 부피 변화는 없고, 완전 혼합으로 계는 균일성을 유지한다는 가정하에 결정 성장 속도가 결정 크기에 무관하다는 McCabe의  $\Delta L$  법칙이 성립한다면, 결정화계가 온도, 조성 및 결정크기 분포의 변화가 없는 정상상태에서의 입자밀도 수지식은 다음과 같이 표현된다[19, 20].

$$G \cdot (dn/dL) + n/\tau = 0 \quad (1)$$

이때 결정크기  $L$ 이 0으로 접근할 때의 입자밀도를  $n^0$ 라는 핵입자밀도(Nuclei population density)로 두고 식(1)을 풀면, 식(2)와 같은 정상상태하의 CMSMPR 결정화기에 대한 지수적 결정 입자밀도 분포식을 얻을 수 있다.

$$n(L) = n^0 \cdot \exp(-L/G\tau) \quad (2)$$

## 2-2. 결정화 속도

### 2-2-1. 핵생성 속도(Nucleation rate)

결정화의 첫단계는 핵생성으로서, 용액으로부터의 결정화시 핵생성은 과포화도 및 불용성 외부물질에 의한 1차 핵생성과 결정화되는 주용질에 의한 2차 핵생성으로 나누어지는데, 이때 핵생성 속도상수들은 온도, 불순물 및 교반속도, 결정화기 구조 등의 수력학적 성질에 관계된다. 그러므로 만일 결정화계 내에 불순물이 존재할 경우에는 이들이 핵생성 속도에 미치는 영향에 관한 항을 속도상수로 부터 분리하여 과포화도(또는 결정성장 속도) 및 부유 밀도와 동일하게 먹지수 모델(Power-law model)로 표시할 경우[5, 6, 14], 1차 및 2차 핵생성 속도는 다음과 같이 나타낼 수 있을 것이다.

$$1 \text{ 차 핵생성: } B^0 = k_i' \cdot S^b \cdot (C_i^*)^k \quad (3)$$

$$B^0 = k_i' \cdot G^i \cdot (C_i^*)^k \quad (4)$$

$$2 \text{ 차 핵생성: } B^0 = k_i'' \cdot S^b \cdot M_f^j \cdot (C_i^*)^k \quad (5)$$

$$B^0 = k_i'' \cdot G^i \cdot M_f^j \cdot (C_i^*)^k \quad (6)$$

이때  $i$ 는  $i=b/a$ 로서 상대 결정화 속도 차수(Relative kinetic order)라고 한다.

### 2-2-2. 결정성장 속도(Growth rate)

용액으로부터의 결정화에 있어서 확산 - 표면반응 이론(Diffusion-Surface reaction theory)에 의하면 결정성장은 두 단계로 나누어지는데 일반적으로 확산과정은 농도구배에 선형적으로 변화하나, 표면반응과정은 농도구배에 선형적이지 않으므로 실험적으로는 다음과 같은 성장 속도식을 사용한다[21].

$$G = k_g \cdot S^a \quad (7)$$

용액 내에 불순물이 존재할 경우 이들이 결정성장 속도에 미치는 영향을 과포화도와 동일하게 먹지수 모델로 나타낼 수 있다면[5, 6], 다음과 같은 성장 속도식을 얻을 수 있다.

$$G = k_g' \cdot S^a \cdot (C_i^*)^m \quad (8)$$

## 2-3. 물질 수지식[22]

입자밀도 분포  $n(L)$ 은 입자 수지식 뿐만 아니라 물질 수지식도 동시에 만족시켜야 하므로  $n(L)$ 을

부유밀도  $M_T$ 와 연관시키면 현탁액 단위부피당 존재하는 입자의 총 질량, 즉 부유밀도  $M_T$ 는 다음과 같이 표시된다.

$$M_T = 6 \rho k_v n^0 (G\tau)^4 \quad (9)$$

결정화 추진력인 과포화도는 다음과 같이 정의한다.

$$S \equiv C - C_s = C_{in} - 6 \rho k_v n^0 \cdot (G\tau)^4 - C_s \quad (10)$$

입자밀도와 부유밀도를 연관시킨 식(9)는  $\log n(L)$  vs.  $L$  도식으로 부터  $n^0$ 와  $G$ 를 결정하는 최소자승법(Least-square method) 과정의 제한인자(Constraint)로 작용한다.

## 3. 실험

### 3-1. 실험장치

본 연구에 사용된 실험 장치는 크게 냉각수 공급부, 원료 공급부 그리고 CMSMPR 결정화기의 세 부분으로 구성되어 있으며, 장치 유통도는 Fig. 1과 같다.

붕산과 코발트를 혼합한 공급액을 기어 펌프를 사용하여 원료 탱크로부터 유리섬유를 통과시켜 불용성 외부물질을 제거시킨 후, 공급액의 온도 저하로 인한 결정 생성을 막기 위해 heating tape 로 감싼 공급선을 통해 결정화기로 유입시켰다. 원료

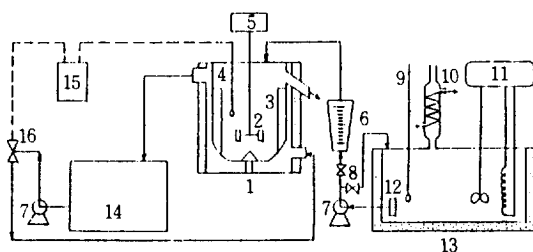


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

- |                         |   |
|-------------------------|---|
| 1. Crystallizer         | 11. Feed temperature controller         |
| 2. Impeller             | 12. Glass filter                        |
| 3. Baffle               | 13. Feed tank                           |
| 4. Thermocouple         | 14. Coolant bath and circulator         |
| 5. Variable speed motor | 15. Crystallizer temperature controller |
| 6. Flowmeter            | 16. Solenoid valve                      |
| 7. Pump                 |   |
| 8. Needle valve         |   |
| 9. Thermometer          |   |
| 10. Condenser           |   |

탱크에는 공급액의 온도 감소를 막기 위해 침수형 전기 가열기를 사용하여 공급액이 항상 65℃로 유지되도록 하였으며, 또한 용매인 물의 증발에 의한 공급액의 농도 변화를 막기 위해 응축기를 부착하였다. 내장된 펌프를 이용하여 냉각액을 결정화기로 공급할 수 있는 냉각수 공급 및 순환장치는 냉각재로서 증류수를 사용하였으며, 냉각수는 0℃의 온도를 갖도록 제조한 후 결정화기로 공급하여 단시간 내에 결정화기가 작동온도(20℃)에 도달될 수 있도록 하였다. 이때 결정화기의 작동온도는 내부에 부착된 열전대(Thermocouple)를 통해 감지한 후, 온도 지시 및 조절계에 의해 제어되는 솔레노이드 밸브를 개폐시킴으로써 냉각수 유량을 조절하여 자동적으로 결정화기를 작동시키고자 하는 온도에 일치하도록 하였다. 결정화기는 간접 냉각의 이중 자켓 형태로서 내부에 4개의 수직 방해판과 원뿔형 편류 방해판을 설치하여서 와류현상 및 사역(Dead zone)을 줄이고, 또한 바닥으로부터 15cm되는 곳에 45°의 경사로 일류관(Over-flow line)을 설치하여 계의 부피를 일정하게 유지시켰으며, 혼합액은 가변속도 모터에 부착된 가로 16mm, 세로 13mm의 날개를 4개 갖는 직경 66mm의 turbine 형 임펠러로써 교반시켜 CMSMPR 조건을 가능한 한 만족시키도록 결정화기를 제작하였으며, 교반이 없을 때의 결정화기 부피는 1.98l였으나, 임펠러 교반속도를 1200 rpm으로 하였을 때의 실제 실험부피는 1.5l였다.

### 3-2. 실험 방법 및 자료처리

공급액(코발트가 포함된 붕산 수용액)은 정량한 붕산과 질산 코발트 수화물[Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O]을 2차 증류수에 섞은 뒤 그 혼합물을 65℃에서 완전용해가 될 때까지 충분한 시간 동안 교반시켜서 제조하였으며, 본 실험 범위 내의 코발트 농도에 대해서는 붕산의 용해도에 변화가 없었다.

결정화계를 작동시킨 후, 계가 정상상태에 도달했을 때 아스피레이터로 감압되는 피펫으로 채취한 시료를 모액과 결정으로 분리시킨 후, 결정은 아세톤으로 세척하여 50℃로 작동되는 진공저온 건조기 내에서 완전 건조시켰다. 건조시킨 결정은 그 총 무게 및 표준망체로써 선별하여 각 망체의 단상에

쌓인 결정의 무게를 측정했다. 체분석이 끝난 붕산 결정은 모아서 잘 혼합한 후, 이중 1.5g의 결정을 50ml의 2차 증류수에 녹여서 Thioglycolic acid[23] 또는 DCTA[24]를 이용한 비색분석을 분광광도계로써 행하여 붕산결정 내에 포함된 코발트 함량을 정량분석했다.

결정 입자밀도는 체분석시 각 망체의 단상에 쌓인 결정무게로부터 식(11)을, 핵생성 속도는 식(12)를 사용하여 구했다[22].

$$n(L_i) = \Delta m_i / \rho k_v \bar{L}_i^3 \Delta L_i \quad (11)$$

$$B^* \equiv dN/dt|_{L=0} = dN/dL|_{L=0} \cdot dL/dt = n^* \cdot G \quad (12)$$

실험은 과포화도 및 초기 코발트 농도가 결정화 속도에 미치는 영향과 부유밀도가 핵생성 속도에 미치는 영향으로 나누어서 행하였으며, 이때 결정화기로 유입되는 공급액 온도는 65℃, 결정화기 작동온도는 20℃로 고정시켜서, 또한 교반속도는 순수붕산의 결정화시에 계가 균일성을 나타내는 1200 rpm[3]으로 고정시키고, 실험변수들은 공급액 유량을 50-100 ml/min., 붕산 농도를 8.17-12.96 wt% H<sub>3</sub>-BO<sub>3</sub>, 그리고 초기 코발트 농도를 1×10<sup>-4</sup>-5×10<sup>-3</sup> mole Co(II)/mole H<sub>3</sub> BO<sub>3</sub> 사이에서 변화시키면서 실험을 행하였다.

## 4. 결과 및 고찰

### 4-1. 계의 정상상태 및 균일성

결정화계가 정상상태에 도달하면 온도, 농도, 유량 및 결정 크기 분포도 일정해야 한다[22]. 본 실험에서도 계가 정상상태에 도달하는 과정을 알아본 결과, 계는 9-10배의 체류시간이 경과하면 정상상태에 도달하였으며, 시료채취 위치에 따른 결정의 표준 무게분포 및 무게가중 평균 입자크기(L<sub>wm</sub>)를 계산해 본 결과[22, 26], 임펠러 회전수 1200 rpm일때 계는 균일성을 유지함을 알 수 있었다. 체류시간 20분에서 순수붕산의 L<sub>wm</sub>은 다른 조건이 동일하며 코발트만 더 첨가된 본 경우의 L<sub>wm</sub>=0.1mm보다 더 큰 값인데, 이는 코발트가 붕산의 핵생성 속도를 증가시키고, 결정성장 속도를 감소시키기 때문에 최종 생산물로는 작은 결정들이 보다 많이 유출되기 때문이다.

#### 4-2. 부피 형상인자 및 결정 형태

김[3]은 순수붕산의 결정화시 가시적인 크기의 결정을 직접 세어서[21, 26] 부피 형상인자( $k_v$ ) 값을 0.618로 얻어서 모든 크기의 결정들에 대해 적용시켰으며, Teodossiev와 Kirkova[4]는 붕산용액에 Fe, Cu 등의 불순물이 포함된 경우에 결정 평균크기를 특성크기로 대치하여  $k_v$  값을 0.165로 얻었다. 용액 내에 결정화되는 주용질 이외의 불순물이 포함되어 이들이 결정 각 면(face)에서의 성장 속도에 영향을 미치면 결과적으로 결정의 형태가 바뀌게 된다[10, 27, 28]. Shor와 Larson[5]은 광학 현미경으로 순수  $KNO_3$ 와 불순물이 포함된  $KNO_3$  결정의 형태를 비교한 결과 결정 형태의 변화가 없으므로 순수  $KNO_3$  결정의  $k_v$  값을 불순물이 포함된 경우에도 그대로 사용할 수 있다고 하였다. 본 경우에도 각 초기 코발트 농도( $0.1 \times 10^{-4}$ ,  $5 \times 10^{-4}$ ,  $1 \times 10^{-3}$ ,  $5 \times 10^{-3}$  mole  $Co(II)/mole H_3BO_3$ )에 따라 생성된 결정들에 대해 광학 현미경으로 Hara-no와 Yamamoto[17]가 한 것처럼 결정의(길이/너비)비를 측정하여 각 경우의 결정 형태를 조사해 본 결과 붕산 결정은 모든 경우에 있어서 타원형 입자 형태로 성장하였으며(몇가지 예는 Fig. 2에 나타낸 바와 같다.), 그 비는 코발트가 존재하지 않을 경우의 값인 2.394에 대해 2.372-2.486의 범위 내에 존재하여 코발트의 존재 여부에 관계없이

붕산 결정의 형태는 변화가 없다고 볼 수 있었다. 따라서 1) 코발트의 포함 여부에 관계없이 붕산 결정의 형태는 거의 일정하고, 2) 순수 붕산의 결정화 속도와 비교·고찰을 위하여 순수 붕산의 부피 형상인자 0.618[3]을 본 경우에도 그대로 사용하였다.

#### 4-3. 과포화도 및 코발트의 영향

부유밀도가 일정할 때에는 다음과 같은 관계식이 성립한다[20].

$$S \propto \tau^{-4/(b+3a)} \quad (13)$$

계의 체류시간을 변화시키면 결과적으로 과포화도 변화를 유발시키므로 과포화도가 결정화 속도에 미치는 영향을 알아보기 위해 계의 체류시간을 변화시키면서 실험을 행하였으며, 그 결과는 Fig. 3 및 Fig. 4에 나타내었다. 이때 결정화 속도들을 과포화도 및 초기 코발트 농도에 관련시킨 결과  $G = 1.626 \times 10^{-4} \cdot S^{1.726} (C_i^*)^{-0.032}$  (상관계수 0.976),  $B^* = 1.282 \times 10^6 \cdot S^{1.554} (C_i^*)^{0.052}$  (상관계수 0.960)의 관계를 얻었으며, 이때 상대 결정화 속도차수  $i$  값은  $i=0.90$ 이었다. 이때  $(C_i^*)$ 가 0에 접근함에 따라 결정화 속도들이  $\infty$  또는 0에 수렴하는 현상을 막고, 순수 붕산에 대한 결과[3]와 코발트가 포함된 본 실험의 두 경우를 모두 만족시킬 수 있도록

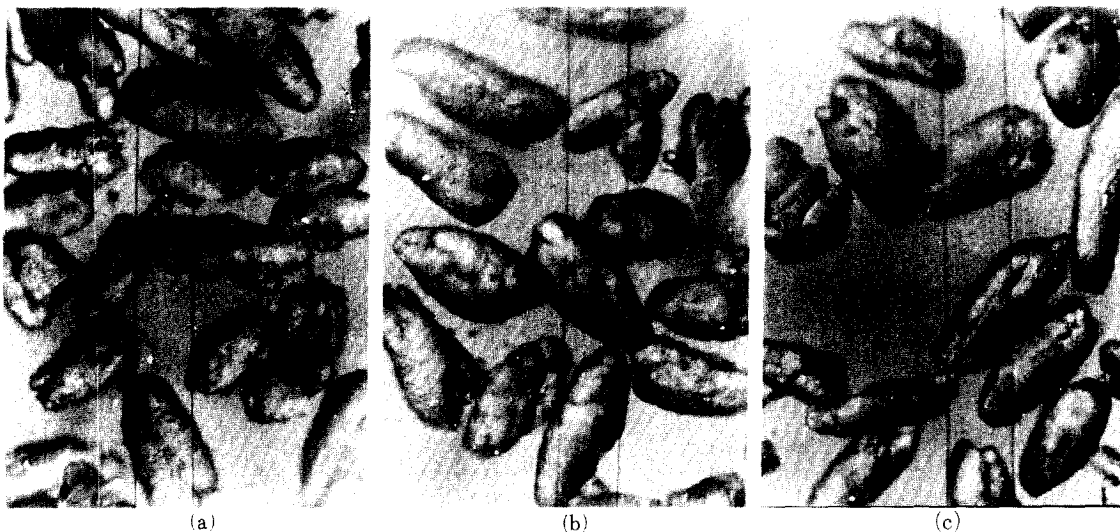


Fig. 2. Optical microscopic views of boric acid crystals with different initial  $Co(II)$  concentrations. (a) 0 (b)  $1 \times 10^{-4}$  (c)  $5 \times 10^{-3}$  mole  $Co(II)/mole H_3BO_3$  (scale:  $\times 100$ )

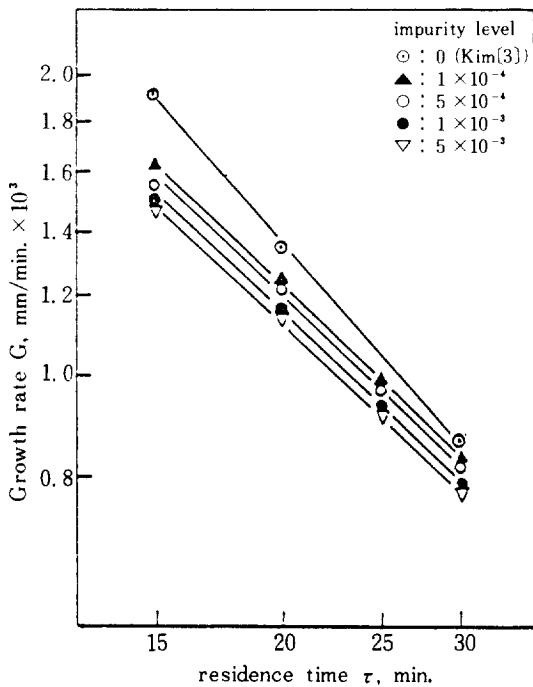


Fig. 3. Effect of residence time on the growth rate (Basis: 1200 rpm., 20°C).

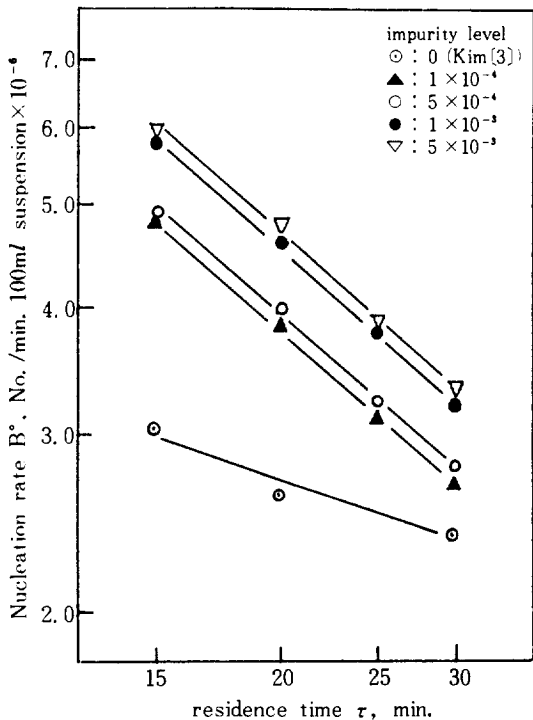


Fig. 4. Effect of residence time on the nucleation rate (Basis: 20°C, 1200 rpm.).

관련지으면  $G = 1.477 \times 10^{-4} \cdot S^{2.091} \cdot \exp(-19.29 \times C_i^*)$  (상관계수 0.849),  $B^0 = 7.859 \times 10^5 \cdot S^{1.509} \cdot \exp(57.57 \times C_i^*)$  (상관계수 0.740)의 상관식을 얻을 수 있었는데, 이 경우  $\infty$  또는 0에 수렴하는 현상이 없는 대신 식의 상관도가 위의 상관식에 비해 떨어지므로, 본 실험의 초기 코발트 농도 범위 내에서는 먹지수 형태의 상관식을 사용하는 것이 좋다고 생각된다.

상관되는 매개변수를 변화시켜서 달리  $i$ 를 구하기 위해 식 (4) 및 (12)에서  $B^0$ 를 소거하면 다음과 같은 식을 얻을 수 있다.

$$n^0 = k \cdot G^{i-1} \cdot (C_i^*)^k \quad (14)$$

Log  $n^0$  vs. log  $G$ 를 도시하면 Fig. 5와 같으며, 그 기울기  $(i-1)$ 로부터  $i=0.89$ 를 얻었다. 핵생성 속도를 식(4)의 형태로 결정성장 속도와 연관시키면  $B^0 = 3.062 \times 10^5 \cdot G^{0.889} \cdot (C_i^*)^{0.881}$  (상관계수 0.960)의 관계식을 얻을 수 있었다. 이때도 동일하게 위와 같은 이유에 의해 김[3]의 결과와 종합하여  $B^0$ 를 달리 상관시키면  $B^0 = 1.888 \times 10^6 \cdot G^{0.889} \cdot \exp(70.56 \times C_i^*)$  (상관계수 0.627)의 결과를 얻을 수 있는데 상관관계가 좋지 않으므로, 역시 본 실험의 초기 코발트 농도 범위 내에서는 먹지수 형태의 상관식을 사용하는 것이 좋다고 생각된다.

김[3]은 순수붕산에 대해  $i=0.05$ 로, Teodossiev와 Kirkova[4]는 Fe, Cu, Pb, Mg, Ca 등의 불순물이 함유된 붕산의 결정화에서  $i=1.27 \pm 0.10$ 으로

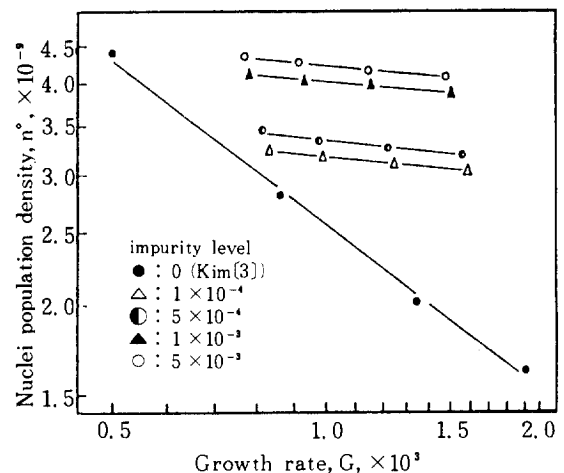


Fig. 5. Nuclei population density vs. crystal growth rate at 1200 rpm. and 20°C.

얻었다. 이처럼 불순물이 존재할 경우  $i$  값이 증가하는 이유는 순수붕산의 결정화 때보다 결정성장 속도의 과포화도 의존성은 감소하고, 핵생성 속도의 과포화도 의존성은 증가하는데서 기인되는 현상인데 이는 다음의 코발트가 결정화 속도들에 미치는 영향에 관한 고찰에서 설명하였다. 또한 결정화 속도들은 외부변수인 체류시간 및 코발트 농도와 연관을 맺을 수 있을 것으로 생각하여 이들을 log-log 도식한 결과 일정한 코발트 농도하에서는 체류시간 변화에 따른 결정화 속도의 변화는  $(G_1/G_2) = (\tau_1/\tau_2)^{-0.044}$ ,  $(B_1^*/B_2^*) = (\tau_1/\tau_2)^{-0.044}$ 로, 또한 체류시간이 일정할 때 초기 코발트 농도 변화에 따른 결정화 속도는  $(G_1/G_2) = (C_{i,1}^*/C_{i,2}^*)^{-0.021}$ ,  $(B_1^*/B_2^*) = (C_{i,1}^*/C_{i,2}^*)^{0.002}$ 로 표시될 수 있었다.  $KNO_3$ -Co(II)계[5], NaCl-Pb(II)계[6] 및 Borax-surface active reagents계[7]에 있어서도 결정화 속도들을 위와 같은 방식으로 상관시킬 수 있다고 하였다. 위에서 알 수 있듯이 초기에 유입된 코발트 농도가 증가함에 따라 붕산의 결정성장 속도는 감소하며, 핵생성 속도는 증가하는데, 다른 결정화계에서 나타나는 현상들은 Table 1에 나타낸 바와 같다. Table 1에서 알 수 있듯이 불순물이 결정화 속도들에 미치는 영향은 일률적으로 정의될 수 있는 것은 아니며, 결정화되는 주용질과 사용된 불순물의 종류에 따라 상이한 현상이 나타날 수 있다.

초기 코발트 투입량이 증가함에 따라 붕산의 결정성장 속도가 감소하고, 핵생성 속도가 증가하는 현상은 다음과 같이 설명되어 질 수 있다. 첫째로,

Table 1. Effect of impurities on the crystallization kinetics.

주 성 분	불 순 물	G	B*
NaCl [6]	Pb(II)	감 소	증 가
$KNO_3$ [5]	계면 활성제	감 소	증 가
	무기성 이온불순물 [Co(II), Cr(III)]	증 가	감 소
Borax [7]	유기성 첨가물 (Sodium oleate etc.)	감 소	감 소
	무기성 첨가물 (NaCl, $MgCl_2$ )	감 소	증 가
L-glutamic acid [17]	Amino acid	감 소	감 소

결정화계 내에 불순물이 존재할 경우 그 불순물은 주용질의 정상상태에서의 과포화도를 변화시키는 수가 있다. 이로 인해 과포화도에 민감한 G 및  $B^*$ 는 불순물이 포함되어 있을 경우의 값들이 순수 성분일 때의 값들에 비해 커지거나 또는 작아질 수 있게 된다. Liu와 Botsaris[6]는 NaCl-Pb(II)계와  $KNO_3$ -Co(II)[or Cr(III)]계에서 나타나는 상이한 경향의 결정화 속도현상을 위와 같은 논리로 설명하였다. 본  $H_3BO_3$ -Co(II)계에서도 Co(II)농도가 증가함에 따라 동일한 체류시간일 때에도 계의 과포화도는 조금씩 증가하는 경향을 나타내었으며, 이러한 과포화도의 변화들이 NaCl-Pb(II)계와 같이 붕산의 G를 감소시키고,  $B^*$ 를 증가시키는 방향으로 영향을 미쳤으리라 생각된다. 두번째는 결정화되는 주용질(본 경우는 붕산)의 결정에 불순물이 흡착되는 경우이다[7, 9, 10, 11, 14]. 불순물은 결정상의 Kink, Step 또는 Ledge상에 흡착되는데, 이와 같이 불순물이 결정에 흡착될 경우에는 결정성장에 필요한 활성자리(Active site)가 줄어들게 되며 결과적으로 결정성장 속도는 감소하게 된다. 이로 인해 계의 과포화도는 증가하게 되며 결과적으로 붕산의 핵생성 속도는 증가하게 된다. 본  $H_3BO_3$ -Co(II)계도 위와 같은 과정에 의해 결정성장 속도는 감소하고 핵생성 속도는 증가하였으리라 생각되었다.

#### 4-4. 핵생성 속도에 미치는 부유밀도의 영향

결정화기 내에 잘 혼합된 부유물이 존재할 경우에는 2차 핵생성이 보다 지배적인 핵생성 과정이 되며, 이에 대한 실험은 공급액중의 주용질 농도를 변화시키면서 행한다[19, 22]. 체류시간, 결정화 온도, 불순물 농도가 동일하나 공급액중의 주용질 농도가 서로 상이한 결정화 과정 1과 2에 대해서는 다음과 같은 식이 성립한다.

$$(G_1/G_2) = (M_{T,1}/M_{T,2})^{[(1-j)/(i+3)]} \quad (15)$$

$$(n_1^*/n_2^*) = (M_{T,1}/M_{T,2})^{[(i+4j-1)/(i+3)]} \quad (16)$$

부유밀도를 변화시키면서 얻은 G와  $n^*$ 을  $M_T$ 에 대해 log-log 도식(Fig. 6 및 Fig. 7)하여 그 기울기로 부터  $j$ 는 각각  $j=0.923$  및  $j=1.020$ 을 얻었으며, 과포화도 및 부유밀도에 의한 영향을 모두 고려하여 Multiple Linear Regression[26]한 결과 다

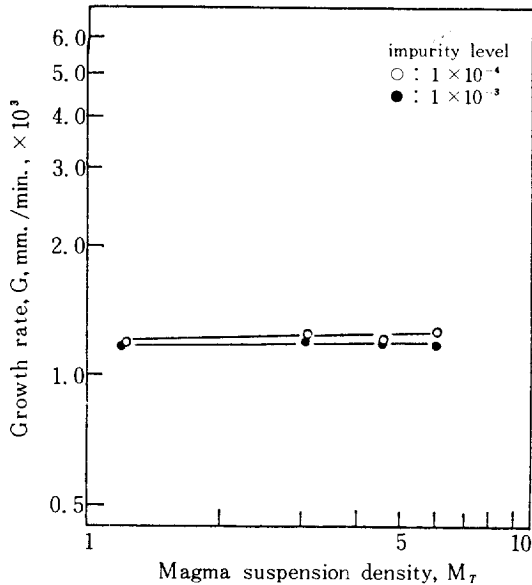


Fig. 6. Effect of magma suspension density on the growth rate(Basis: 20°C, 1200rpm., 20min.-residence time).

음과 같은 상관식을 얻을 수 있었다.

$$B^{\circ} = 2.973 \times 10^7 \cdot G^{1.149} (C_i^{\circ})^{0.086} \cdot M_T^{1.015} \quad (17)$$

(상관계수 0.990). 이때  $C_i^{\circ}$ 가 0에 접근함에 따른  $B^{\circ}$ 의 수렴(0으로) 현상을 방지하고, 순수 붕

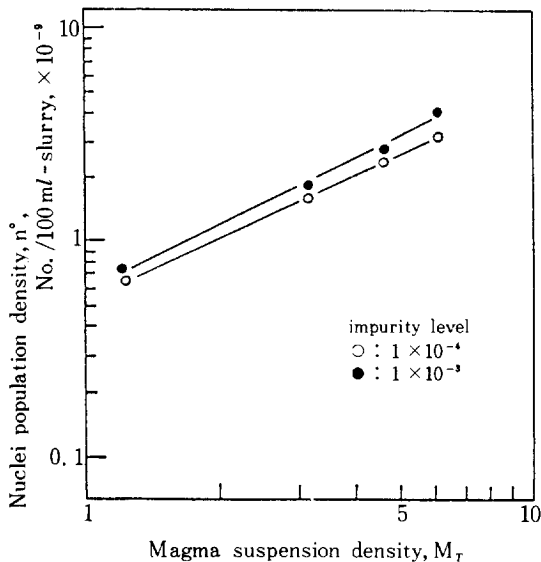


Fig. 7. Effect of magma suspension density on the nucleation rate(Basis: 20°C, 1200rpm., 20min.-residence time).

산[3]과 코발트가 포함된 붕산의 두 경우를 모두 만족시킬 수 있도록 다른 형태로  $B^{\circ}$ 를 상관시킨 결과  $B^{\circ} = 2.372 \times 10^7 \cdot G^{0.589} \cdot M_T^{1.116} \cdot \exp(86.20 \times C_i^{\circ})$  (상관계수 0.917)의 상관식을 얻었는데, 상관도가 떨어지므로 본 실험의 코발트 농도범위 내에서는 식(17)을 사용하는 것이 좋다고 생각한다.

#### 4-5. 코발트의 혼입

불순물의 분배계수(Distribution coefficient)는 보통 다음과 같이 정의되는데 [15, 16],

$$K = C_c / C_i \quad (18)$$

이를 사용하여 구한 분배계수를 각 경우의 결정성장 속도에 대해 도식한 결과 분배계수는 결정성장 속도에는 무관하며, 초기에 투입한 코발트의 농도가 클수록 그 값이 작아지므로, 코발트를 효과적으로 분리할 수 있음을 알았다. 코발트가 붕산 결정내로 혼입되는 이유로는, 본 경우 채취한 붕산 결정을 Acetone으로 세척하였으므로 모액의 흡수에 의해 코발트가 붕산 결정내에 포함되었기 보다는 그들이 붕산 결정에 흡착되어서 결정내에 포함된

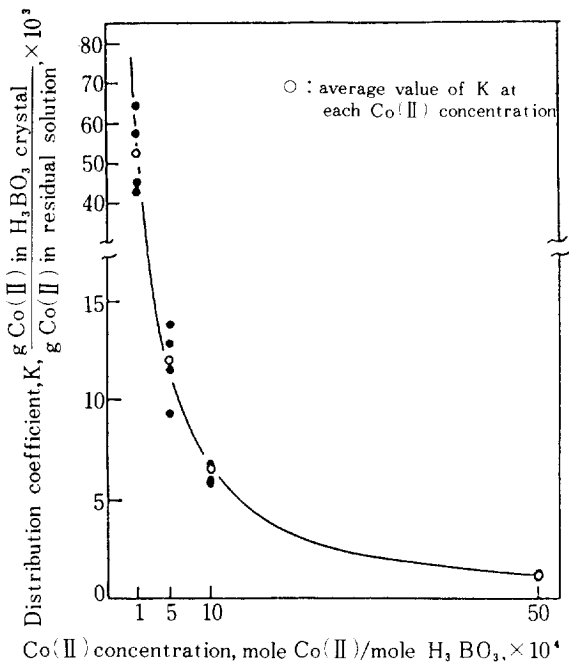


Fig. 8. Distribution coefficient for Co(II) vs. initial Co(II) concentration(Basis: 20°C, 1200 rpm.).



것으로 생각되었다. 코발트에 대한 분배계수를 초기 코발트 농도에 대해 도시하면 Fig. 8 과 같은데 결정성장 속도는 상이하나 초기 코발트 농도가 동일한 경우의 분배계수 값을 4 가지 경우의 산술평균치 (Fig. 8 의 ○에 해당)로 취하여 분배계수를 초기 코발트 농도에 대해  $K=1/(a+b \cdot C_i^\circ)$  의 형태로 상관시킨 결과  $a=1.816$ ,  $b=1.616 \times 10^{-5}$  (상관계수 0.99) 의 값을 얻을 수 있었다.

## 5. 결 론

1. 모의 방사성 폐액중에 불순물로서 코발트가 존재하면, 순수한 봉산의 결정화 속도에 비해 핵생성 속도는 증가하고, 결정성장 속도는 감소하였다. 이 경우 코발트의 양이 증가함에 따라 이러한 현상은 더욱 크게 나타났다.

2. 봉산 결정내에 포함되는 코발트와 용액내에 잔존하는 코발트의 상대적인 비를 나타내는 분배계수는 봉산의 결정성장 속도에는 무관하였고, 모의 방사성 폐액중의 초기 코발트 농도가 증가함에 따라 그 값이 감소하였다.

3. 체류시간 및 초기 코발트 농도 변화에 따른 봉산의 핵생성 속도 및 결정성장 속도는 다음과 같이 예측될 수 있다.

$$(G_1/G_2) = (\tau_1/\tau_2)^{-0.946} \cdot (C_{i,1}^\circ/C_{i,2}^\circ)^{-0.021}$$

$$(B_1^\circ/B_2^\circ) = (\tau_1/\tau_2)^{-0.849} \cdot (C_{i,1}^\circ/C_{i,2}^\circ)^{0.062}$$

4. 봉산 용액내에 코발트가 존재할 경우의 결정성장 속도 및 핵생성 속도는 과포화도, 초기 코발트 농도, 부유밀도와 관련하여 다음과 같이 표현되었다.

$$G = 1.626 \times 10^{-4} \cdot S^{1.728} (C_i^\circ)^{-0.032}$$

$$B^\circ = 2.973 \times 10^{-9} \cdot G^{1.149} (C_i^\circ)^{0.086} M_T^{1.015}$$

## NOMENCLATURE

- a : Order of growth rate related supersaturation  
 $B^\circ$  : Nucleation rate, No./min·cm<sup>3</sup>  
 b : Order of nucleation rate related supersaturation  
 C : Solute concentration in supersaturated

solution, g H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> / 100 ml-slurry

- $C_c$  : Co (II) concentration in crystal, g Co (II)/ g boric acid crystal  
 $C_i^\circ$  : Initial impurity concentration in feed, mole Co (II)/mole H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>  
 $C_{in}$  : Inlet solute concentration, g H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>/ 100 ml feed solution  
 $C_l$  : Co (II) concentration in solution, g Co (II) / g boric acid in solution  
 $C_s$  : Saturated solute concentration, g H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> / 100 ml solution  
 G : Crystal growth rate, mm/min  
 i, j : Order of nucleation rate related growth rate and suspension density, respectively  
 K : Impurity distribution coefficient, g Co (II) per g of boric acid crystal/g Co (II) per g of boric acid in solution  
 k : Order of nucleation rate related initial Co(II) concentration  
 $k_g, k'_g$  : Rate constants for growth rate  
 $k_i, k'_i, k''_i$  : Rate constants for nucleation rate  
 $k_v$  : Volumetric shape factor  
 L : Crystal size, mm  
 $L_{wm}$  : Weight-weighted mean crystal size, mm  
 $M_T$  : Suspension density, g H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> / 100ml slurry  
 n : Population density, No./mm 100 ml - slurry  
 $n^\circ$  : Nuclei population density, No./mm 100 ml-slurry  
 S : Supersaturation, g H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> / 100 ml-slurry

## Greek Letters

- $\rho$  : Crystal density, g/cm<sup>3</sup>  
 $\tau$  : Mean residence time, min

## REFERENCES

1. Benedict, M., Pigford, T.H. and Levi, H.W.: "Nuclear chemical engineering", 2nd ed., McGraw-Hill, New York, (1981).
2. Khamiskii, E.V.: "Crystallization from solutions". 2nd ed., Consultants Bureau, New

- York (1969).
3. 김정국 : 화학공학, **24**, 105 (1986).
  4. Teodossiev, N. and Kirkova, E.: Ind. Crystallization 8th Symp., p.155, North-Holland Publishing Co., New York (1982).
  5. Shor, S.M. and Larson, M.A.: Chem. Eng. Prog. Symp. Ser., No 110, **67**, 32, (1971).
  6. Liu, Y.A. and Botsaris, G.D.: *AIChE J.*, **19**, 510 (1973).
  7. Randolph, A.D. and Puri, A.D.: *AIChE J.*, **27**, 92 (1981).
  8. Botsaris, G.D. and Sutwala, G.: *AIChE Symp. Ser.*, No. 153, **72**, 7, (1976).
  9. Davey, R.J. : *J. Crystal Growth*, **34**, 109 (1976).
  10. Boistelle, R. : Ind. Crystallization 6th Symp., p. 203, Plenum Press, New York (1976).
  11. Larson, M.A. and Mullin, J.W.: *J. Crystal Growth*, **20**, 183 (1973).
  12. Boistelle, R.: NATO Adv. Study Inst. Ser., Ser. C, **87**, 621 (1982).
  13. Garrett, D.E. : *Brit. Chem. Eng.*, **4**, 673 (1959).
  14. Davey, R.J. and Mullin, J.W.: *J. Crystal Growth*, **26**, 45 (1974).
  15. Yamamoto, T.: Scie. Papers Inst. Phys. Chem. Res., Tokyo, **35**, 228 (1938).
  16. Botsaris, G.D., Marson, E.A. and Reid, R.C.: *AIChE J.*, **13**, 764 (1967).
  17. Harano, Y. and Yamamoto, H.: Ind. Crystallization 8th Symp., p.137, North - Holland Publishing Co., New York (1982).
  18. 이상훈 : "원자력 발전에 관한 심포지움", 과학 기술처, 한국원자력학회, 한국기계학회, 서울 (1974).
  19. Larson, M.A., Timm, D.C. and Wolff, P.R.: *AIChE J.*, **14**, 448 (1968).
  20. Timm, D.C. and Cooper, T.R.: *AIChE J.*, **17**, 285 (1971).
  21. Rosseau, R.W. and Woo, R.: *AIChE Symp. Ser.*, No. 193, **76**, 27 (1980).
  22. Randolph, A.D. and Larson, M.A.: "Theory of particulate processes", Academic Press, New York (1971).
  23. Anand, V.D., Deshmukh, G.S. and Pandey, C.M.: *Anal. Chem.*, **33**, 1933 (1961).
  24. Jacobsen, E. and Selmer-Olsen, A.R.: *Anal. Chim. Acta.*, **25**, 476 (1961).
  25. Youngquist, G.R. and Randolph, A.D.: *AIChE J.*, **18**, 421 (1972).
  26. 신영준 : Ph. D. Thesis, Korea University (1982).
  27. Khamiskii, E.V.: Ind. Crystallization 6th Symp., p.215, Plenum Press, New York (1976).
  28. Broul, M.: Ind. Crystallization 6th Symp., p.253, Plenum Press, New York (1976).