

불연속식아니줄정류탑제작과 그 특성

최진휘, 김승철

^{10}B 을 분리하는것은 원자로조종과 중성자측정 및 방어재료들의 능력을 보다 높이는 데서 중요한 문제로 제기되고있다.[1-3]

우리는 화학교환법에 의한 붕소동위체분리에 쓰이는 재순환용아니줄을 정류하기 위하여 불연속식정류탑을 새로 제작하고 그것의 정제특성을 고찰하였다.

1. 환류부에 대한 모의계산

화학교환법에 의한 붕소동위체분리에 쓰이는 재순환용아니줄을 정류하기 위하여 불연속식정류탑에서 쓰이는 환류부에 대한 모의계산을 하였다.

붕소동위체분리공정의 요구에 따라 아니줄을 1875mL/h로 정류하기 위하여 2중원기동랭각기형태(유리)의 환류부에 필요한 파라미터들을 계산하였다.

우선 여름철조건(20~25°C)에서 환류부의 랭각열량으로부터 병류흐름에서의 로그평균 온도차는 다음의 식에 의하여 계산하였다.

$$\Delta \bar{t}_m = \frac{\Delta t_a - \Delta t_b}{\ln(\Delta t_a / \Delta t_b)}$$

여기서 Δt_a 는 입구온도차(K), Δt_b 는 출구온도차(K)이다.

아니줄의 열전달계수는 $\alpha_1 = 259.8\text{W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$ 이고 유리의 열전도도는 $\lambda_{\text{유}} = 0.745\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 이다.[3] 이로부터 랭각수의 열전달계수 α_2 는 다음과 같다.

$$\alpha_2 = \text{Nu} \frac{\lambda_1}{D - d_1}$$

여기서 Nu는 랭각수의 평균뉴셀트수, D 와 d_1 은 2중원기동랭각관의 외관내경 및 내관의 경, λ_1 은 랭각수의 열전도도이다.

한편 2중원기동랭각관의 총열전달계수는 다음과 같다.[2]

$$K = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_2 d'} + \frac{1}{2\lambda_{\text{유}}} \ln \frac{d_1}{d_1'} + \frac{1}{\alpha_2 d_1}}$$

여기서 d_1' 는 2중원기동랭각관의 내관내경이다.

따라서 2중원기동아니줄랭각관의 길이는

$$l = \frac{Q}{K \pi \Delta \bar{t}_m}$$

이고 전열면적은

$$F = \pi d_1' l$$

이다.

우와 같은 방법으로 겨울철조건($2\sim 5^{\circ}\text{C}$)에서 전열면적을 구하면 $7.4\cdot 10^{-3}\text{m}^2$ 이다. 그러므로 랭각관의 전열면적을 $3.3\cdot 10^{-2}\text{m}^2$ (랑각높이 $h_{\text{랭}}=500\text{mm}$, 직경 $\phi_{\text{랭}}=29\text{mm}$)로 제작하였다.

2. 불린속식아니줄정류탑의 제작

탑직경이 $\phi=25\text{mm}$ 이고 충전높이 $h_{\text{충}}=1263\text{mm}$ 이며 전열면적이 $F_{\text{전}}=3.3\cdot 10^{-2}\text{m}^2$ 인 환류부를 설치한 불린속식아니줄정류탑을 유리로 제작하였다.(그림 1) 탑에 리용된 충전물의 평균크기는 $2.5\text{mm}\times 3.5\text{mm}\times 0.3\text{mm}$, 충전밀도는 4.77g/cm^3 이며 공극률은 0.65이다.

Fenske식으로부터 $x_{LD}=0.99998$ 이고 $x_{LW}=0.2$ 일 때 (분리결수 α 는 2.23이다.) 최소리론단수는 $N_{\min}=14.2$ 이다.

초기최소환류비 $R_{\min,s}$ (증류용기속의 아니줄농도 96%)와 마감 최소환류비 $R_{\min,e}$ (증류용기속의 아니줄농도 20%)를 Underwood식으로 구하면 $R_{\min,s}=0.845$, $R_{\min,e}=4.064$, 평균최소환류비는 $\bar{R}_{\min}=1.69$ 이다.

다음으로 환류비에 따르는 증류용기속에서 아니줄용액의 조성을 계산하면 그림 2와 같다.

그림 2에서 보는바와 같이 환류비가 증가함에 따라 아니줄용액의 농도가 감소하는데 이것은 환류비를 증가시켜 회수률을 높일수 있다는것을 보여준다.

불린속식정류탑에서 증류용기속의 아니줄조성은 농축부의 작업농도선과 평형조성곡선을 리용하여 점차근사법으로 결정하였다. 농축부의 작업농도선은 $y = \frac{Rx}{R+1} + \frac{x_p}{R+1}$ 이고 평형조성곡선은 $x = \frac{y}{y + \alpha(1-y)}$ 이다. 여기서 y 는 기상에서 끓음점이 낮은 성분인 아니줄의 농도, x_p 는 제품아니줄농도, α 는 분리결수, R 는 환류비, x 는 액상에서 끓음점이 낮은 성분인 아니줄의 농도이다.

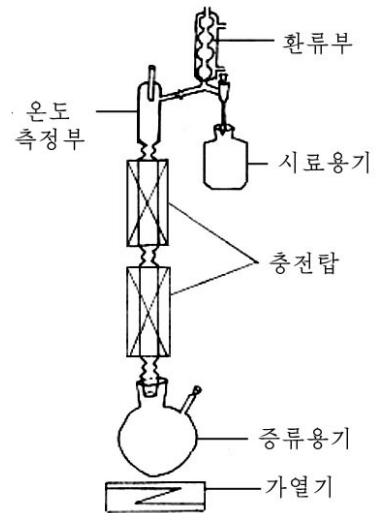


그림 1. 정류탑의 구조

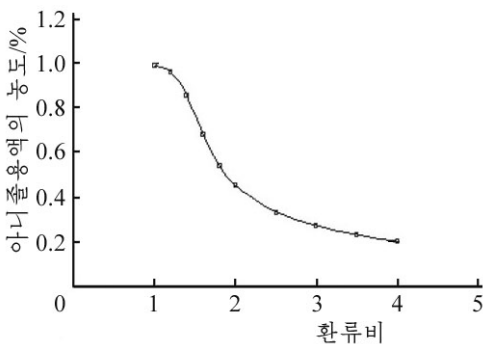


그림 2. 환류비에 따르는 아니줄용액의 농도변화

3. 불린속식아니줄정류탑의 정제특성

정류전 실험조작으로 동위체분리탑의 분해부에서 나온 아니줄용액속에 있는 BF_3 , HF , $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ 등을 NaOH 로 처리하여 정류탑에 들어가는 시료의 농도를 높여 정류에

리용하였다. 이 실험조작은 BF_3 , HF 와 같은 부식성이 센 화합물을 중화시켜 장치의 부식을 막자는데 있다.

정류전 실험조작을 위하여 우선 분해부에서 나온 아니줄용액의 산도를 결정하였다. 분해부에서 나온 아니줄용액속에서 2mL를 분취하고 증류수 50mL로 희석하여 0.095mol/L NaOH 용액으로 적정하였다.

다음 산도를 중화시키는데와 페놀라트화반응을 고려하여 5.84mol/L NaOH 용액 24mL를 넣고 상분리를 진행한 유기용액에 0.5g정도의 금속나트륨을 넣어 정류과정에 아니줄용액속에 남아있는 수분을 깨끗이 제거하도록 하였다.

정류전 실험조작을 거친 아니줄용액을 정류탑에서 정류하였다. 증류용기가 끓기 시작하여 15min후 공비물이 전류분으로 나오는데 이때 온도는 94°C 에서 변하지 않았다.

전류분류출후 온도는 다시 오르기 시작하며 155°C 에서 다시 류출되기 시작하는데 이때 온도는 변하지 않았다. 155°C 에서 선택된 환류비로 시료를 채취하였다.

얻어진 시료들을 기체크로마토그래프 《Shimadzu-14B》로 분석한 결과는 그림 3—8과 같다. 이때 크로마토분석조건은 다음과 같다.

길이가 30m이고 직경이 0.25mm인 탑 《SE-52》, 막두께 $0.3\mu\text{m}$, 탑온도 60°C 에서 $8^\circ\text{C}/\text{min}$ 씩 180°C (3min)까지 올림, 검출기온도 280°C , 주입구온도 240°C , 수송기체 H_2 , 수송기체류속 $0.8\text{mL}/\text{min}$, 시료주입량 $1\mu\text{L}$, 시료조제 100배 희석(시료 $20\mu\text{L}/2\text{mL}$ 클로로포름), 수소불꽃이온화검출기.

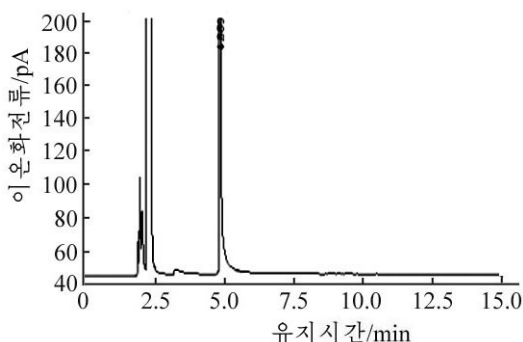


그림 3. 표준아니줄용액의 크로마토그램

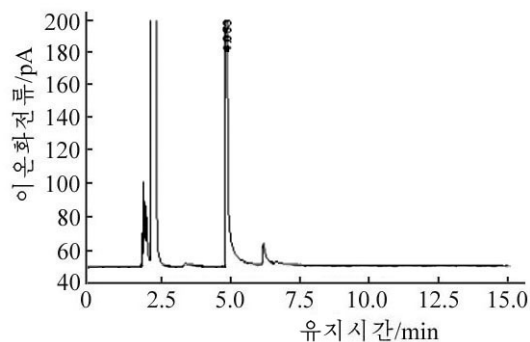


그림 4. 착화합물분해부에서 나오는 아니줄용액의 크로마토그램

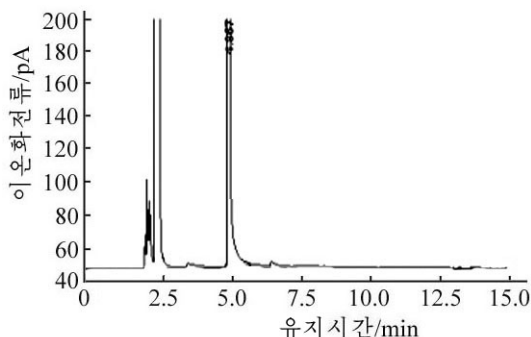


그림 5. 정류전 실험조작후 아니줄용액의 크로마토그램

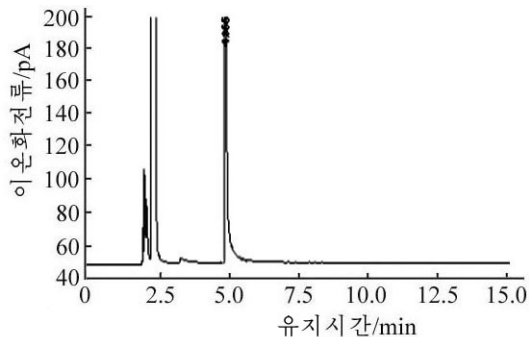


그림 6. 온도 155°C , 환류비 1.5로 뽑을 때 아니줄용액의 크로마토그램

그림 3-8에서 보는바와 같이 앞단봉우리는 희석제(클로로포름)의 봉우리이다. 전처리후 채취한 시료(그림 5)의 아니졸순도가 높아진것은 BF_3 , HF , $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ 와 같은 불순물들이 알칼리와 반응한 결과 NaF 나 $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa}$, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{ONa}$ 등이 생겨 수용액속으로 들어가 상분리때 불순물들이 제거된다는것을 보여준다.

그림 5에서 보는바와 같이 전처리후 채취한 아니졸용액의 조성이 100%로 분석되었지만 이 시료의 크로마토그램을 표준시료와 대비하여보면 미량의 불순물이 존재한다는것을 알수 있다.

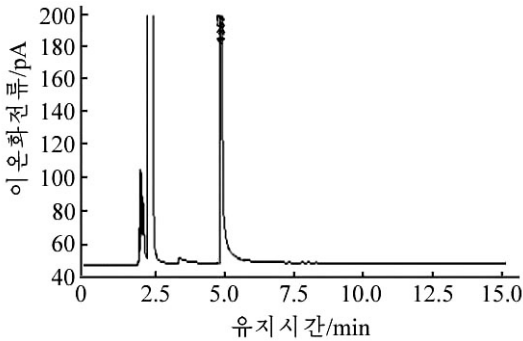


그림 7. 온도 155°C, 환류비 1로 뽑을 때
아니졸용액의 크로마토그램

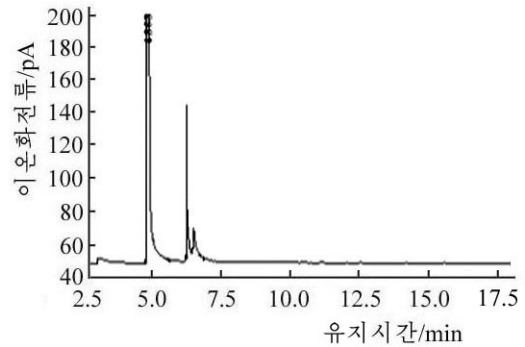


그림 8. 시료채취때 증류용기속에서
아니졸용액의 크로마토그램
온도 155°C, 환류비 1인 경우

그림 6, 7에서 보는바와 같이 온도 155°C, 환류비가 1과 1.5인 경우 뽑은 아니졸에서 채취한 시료들의 조성은 100%로서 표준시료와 완전히 일치한다는것을 알수 있다.

이로부터 초기아니졸의 농도가 96.345%일 때 환류비 $R=1$ 에서 뽑은 아니졸의 농도가 100%이고 제작된 정류탑의 리론단수가 $N=25$ 라는것을 알수 있다.

정류결과 100% 아니졸은 830mL, 증류용기속에 남아있는 마감아니졸의 폐액량은 50mL, 전류분량은 20mL로 얻어졌다.

따라서 회수율은

$$\eta = \frac{P \cdot x_p}{S_0 \cdot x_F} = 0.93$$

이다. 여기서 P 는 제품아니졸용액의 체적, S_0 과 x_F 는 증류용기에 들어간 아니졸시료용액의 체적 및 농도이다.

맺 는 말

1) 랭각관의 높이가 $h_{\text{랭}}=500\text{mm}$, 직경이 $\phi_{\text{랭}}=29\text{mm}$ 인 경우 전열면적이 $3.3 \cdot 10^{-2}\text{m}^2$ 인 환류부를 제작하였다.

2) 충전높이가 $h_{\text{충}}=1263\text{mm}$ 인 충전식불연속정류탑을 제작하고 그 특성을 밝혔다.

참 고 문 헌

- [1] 공성일 등; 물리화학실험, 김일성종합대학출판사, 56~68, 주체98(2009).
[2] 김주은; 류체 및 열이동, 고등교육도서출판사, 99~101, 주체95(2006).
[3] S. G. Katalnikov; Separation Science and Technology, 36, 8-9, 1737, 2001.

주체103(2014)년 6월 5일 원고접수

**Manufacture of Batch Distillation Column for Refining and
Recycling the Anisole and Its Characteristics**

Choe Jin Hwi, Kim Sung Chol

We manufactured batch distillation for recycling the residual anisole which was used in the separation of boron isotope by chemical exchange method and considered refining characteristics.

We show that anisole can be distilled to 100% when the reflux ratio is 1, and distillation temperature is 155°C.

Key words: anisole, batch distillation column