

용융염 전해제련의 이차계 전극 과전위 해석

김광락, 백승우, 김지용*, 윤달성*, 권상운, 김시형, 정용주, 심준보, 정홍석, 안도희

한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 1450 (덕진동 150)

*과학기술연합대학원대학교, 대전광역시 유성구 과학로 어은동 52

krkim1@kaeri.re.kr

1. 서론

용융염 전해제련 공정은 액체카드뮴음극(LCC, Liquid Cadmium Cathode)을 사용하여 용융염 중의 악티늄족 원소를 동시에 전착시켜 회수함으로써 파이로 건식처리 공정의 핵확산 저항성 요건을 갖춘 공정으로 알려져 있다. 이 공정은 용융염 전해질에 금속염으로 녹아있는 악티늄족 원소들의 LCC에 대한 낮은 활성도 영향으로 공전착이 가능한 전해 환경을 갖기 때문에 민감 원소의 개별적인 분리가 어렵게 된다.

전해 공정에서는 전류인가로 전해평형에서 벗어나는 분극저항에 의해 필연적으로 전극 과전위(Overpotential)가 발생하며, 전해조 구조 또는 운전 조건에 따라 전극-전해질 계면에서의 이온 이동이 제한받을 수 있기 때문에 전류인가의 한계가 달라질 수 있다. 약 500°C의 고온에서 운전되는 용융염 전해로는 공용염(LiCl-KCl) 전해질의 유동 특성이 전극반응 속도와 전극 전위에 크게 영향을 미친다. 전극반응에서 반응물질에 해당하는 이온의 이동은 전해질의 난류효과에 의해 증대되며, 전극 표면까지 전달되는 확산에 의해 그 반응속도가 제한된다. 파이로프로세싱의 대상 물질인 악티늄족 원소들의 금속염은 고체 전극에서는 전류인가에 따라 결정되는 전극전위에 의해 순수한 우라늄을 정련 회수할 수 있는 조건이 달라지며, 액체금속 전극에서도 초우라늄 원소들의 공회수의 전착 특성이 달라지게 된다. 즉, 이온의 확산이동에 의해 윤택되는 농도분극과 전극표면에서 전극반응의 활성화 에너지에 의한 분극은 전해질의 과전위를 증가시켜 희토류 핵분열 생성물의 전착 가능성이 수반되기 때문에 인가할 수 있는 전류량이 그만큼 제한된다. 따라서 전해셀은 효율적인 용융염 전해질의 난류 유동을 위한 교반조건 그리고 전극구조를 구성함으로써 인가시킬 수 있는 전류한계 여유를 높여 처리 용량을 높일 수 있게 설계되어야 한다.

본 연구에서는 주어진 전해조 구조에서 전류인가에 따른 이차계 셀전위 및 과전위를 평가하였다. 전체 전위차는 전극표면에서의 과전위와 전해질 영역에서의 저항전위차로 이루어지는 것으로 전류인가의 영향을 분석하였다.

2. 이론 및 결과

본 연구에서는 전해조에서 용융염 전해질의 유동장을 설정하고 상용 전산유체역학(Computational Fluid Dynamics, CFD) 소프트웨어[1]에 의해 유동을 모사할 수 있는 3차원 좌표 체계(Framework) 내에서 전기화학반응을 모사하는 사용자 루틴과 결합된 접근방법의 알고리즘을 사용하였다.

전기장 해석을 위해 용융염 전해질에서는 하전된 자유 전자가 없다고 가정하면 전해질 벌크 영역에서는 저항전위차에 의해 전위의 위치변화에 따른 정보를 다음과 같은 Laplace 관계식(1)에 의해 표현된다[2]. 즉,

$$\nabla^2 \phi = 0 \quad (1)$$

여기에서 ϕ 는 특정 위치에서 전위 값이다. 그리고 전해질 내 같은 위치에서의 전류밀도(i) 분포와의 관계는 다음 식과 같다.

$$i = -k \nabla \phi \quad (2)$$

여기에서 k 는 용융염 전해질의 전도도를 나타낸다.

전해셀에서 형성되는 셀 전위차(E_{Cell})는 그림 1에서 나타낸 바와 같이 전체의 전위차 균형이 다음의 구성 전위차들로 이루어진다.

$$E_{Cell} = \Phi_{Ohm} + \eta_{Anode} + \eta_{Cathode} \quad (3)$$

이 식에서 Φ_{Ohm} 는 저항전위차이며 그리고 η_{Anode} 및 $\eta_{Cathode}$ 는 양극과 음극에서 과전위차이다. 전극 과전위는 활성화 분극 및 농도 분극 등의 전극반응에 관련된 전위차이다.

전극 계면에서의 전극반응 속도는 농도와 국부 전위차에 의존하는 분극 관련 식으로 나타낼 수 있다.

전극과 전해질 사이의 경계면에서 전극 반응을 묘사하는 Butler-Volmer 관계식(4) 은 활성화 에너지에 의하여 반응이 제한되는 전기화학계를 묘사하기 위하여 널리 사용된다[3].

$$i = i_0 \left[\frac{C_O^s}{C_O^{bulk}} \exp\left(-\frac{\alpha F}{RT}\eta\right) - \frac{C_R^s}{C_R^{bulk}} \exp\left(\frac{(1-\alpha)F}{RT}\eta\right) \right] \quad (4)$$

해석을 위한 접근방법은 그림 1에서 보여주는 바와 같이 전극표면의 과전위는 전극에서 계면의 Helmholtz 이중층까지의 전위차로 정의하고, 그 바깥을 용융염 전해질의 전도도에 의해 결정되는 저항 전위차 영역으로 설정하였다. 본 전기장 기반 모델에서 양극은 과전위가 없는 일정 전류밀도 분포를 가진 기준 전위 값(0 V)으로 가정하고, 음극에서의 평균 전착속도인 인가전류밀도 값으로 혼합 경계조건을 적용하여 음극의 국부 과전위를 Butler-Volmer 관계식으로 도출하였다.

농도분극은 전해질에서의 확산에 의해 지배되는 전기화학적 반응으로써 전극계면과 전해질 내부의 농도차에 제한되거나 전극반응속도가 빠른 경우에 발생한다. 전극표면에서의 전기화학 반응이 느린 전극 반응 속도에 의해 지배될 때, 활성화 분극에 의한 저항이 존재하여 전하이동 메커니즘과 속도에 관계한다. 본 연구에서는 농도분극을 고려하지 않는 전하이동 영향만을 고려한 이차계 전기장 해석을 수행하였다. 소정의 전류인가 조건에서 두 전극간의 과전위가 반영된 전위차 분포를 계산하였으며, 이것은 주어진 전류밀도에서 과전위 의해 조정된 셀전위차를 예측할 수 있다. 그림 2는 전해셀내 전해질 영역에서 두 전극사이에 전기장 분포의 패턴을 보여주고 있다. 용융염 전해질 영역에서의 전위 분포는 양극 기준 전위(0 V)로부터 저항전위차에 의해 LCC까지 전위가 증가하는 방향(-)으로 나타났다. 여기에서 저항전위차는 전해질 영역에서 전하이동에 대한 저항과 관련된다. 전류인가의 증가에 따라 전극 과전위는 증가하였으며 양극과 가까운 영역의 국부 과전위가 높게 나타났다.

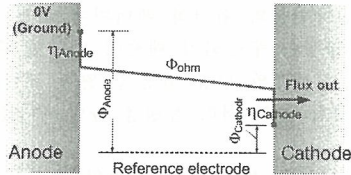


그림 1. 전해질 영역의 저항전위차와 전극표면 과전위의 개념도

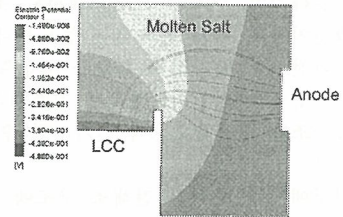


그림 2. 전해질 영역의 전극간의 전위차 분포 (평균 음극전류밀도: 10 mA cm⁻²)

3. 결론

본 연구에서는 용융염 전해공정에서 전류인가로 전해질의 저항분극에 의해 발생하는 저항전위차와 활성화 분극에 의한 전극에서의 이차계 과전위를 해석하였다. 전류인가의 증가에 따라 저항전위차와 전극 과전위는 증가하였으며 양극과 가까운 영역의 국부 과전위가 높게 해석되었다.

본 연구는 교육과학기술부의 원자력 연구개발 중장기 계획사업의 일환으로 수행되었습니다.

참고문헌

- [1] ANSYS CFX-12.0 Solver 2008 (Cannonsburg: USA/ANSYS;www.ansys.com)
- [2] C.T.J. Low, E.P.L. Roberts, F.C. Walsh and C.R. Wilke, "Numerical Simulation of the Current, Potential and Concentration Distributions along the Cathode of a Rotating Cylinder Hull Cell," *Electrochimica Acta*, Vol.52, p.3831 (2007)
- [3] A.J. Bard and L.R. Faulkner, "Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications," John Wiley & Son, New York, p.87 (2001)