

용융염-액체금속 추출 공정에서 분배계수의 시간중속성 평가

박병기, 김범규, 이인형, 이봉수*, 김신**

순천향대학교, 충남 아산시 신창면

*건국대학교, 충북 충주시 충원대로 268

**제주대학교, 제주도 제주시 제주대학로 102

byunggi@sch.ac.kr

1. 서론

용융염-액체금속 추출공정은 용융염과 액체금속의 접촉계면을 통해 각 유체에 용해된 용질의 산화환원 전위차에 의한 교환반응에 의해 완성된다. 교환반응 속도는 계면에서 서로 다른 두 화학종이 만나 전자를 교환하는 속도와 계면으로 각 화학종이 도착하는 속도로 구분할 수 있다. 반응의 속도결정단계가 후자일 경우 물질전달지배반응이며 전자일 경우 활성화지배반응으로 구분할 수 있다. 따라서 교환반응에서 용질 원소에 대한 분배계수의 시간중속성은 물질전달지배반응속도 또는 활성화반응지배속도를 평가하여 확인할 수 있으며 이를 간단한 이론을 이용하여 평가하였다.

2. 본론

2.1 분배계수 시간중속성 평가 모델

용융염과 액체금속을 접촉시킬 때 계면을 통한 물질전달을 높이기 위하여 난류유동 조건을 만든다. 용융염과 액체금속이 난류 유동을 할 때 두 유체는 서로 섞이지 않으므로 혼합된 상태에서 하나의 유체는 방울 모양을 가질 것이다. 또한 이 조건에서 두 유체의 접촉계면 근처에 형성되는 확산층을 제외하고 균일한 농도를 가진다고 가정할 수 있다. 따라서 물질전달은 접촉계면으로의 확산과 접촉계면에서 전하전달에 의해 일어난다. 확산층에서 확산에 의한 물질전달 반응속도상수는 다음과 같다.

$$k_m = 4\pi R D c_s \left(\frac{R}{\delta} - 1 \right) \quad (1)$$

접촉계면에서 전하전달에 의한 활성화지배 반응속도상수 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$k_a = 4\pi R^2 k^0 c_s \quad (2)$$

또한 확산층에서 농도분포는 다음 식에 의해 주어진다.

용융염과 액체금속이 접촉하고 있을 때 교환반응에 참여하는 이온의 표면농도 대 구 내부 균일농도의 비는 확산층에서 활성화지배반응의 플릭스 대 물질전달지배반응의 플릭스 비 η 로 표시하면 다음과 같다.

$$\frac{c_s}{c_b} - 1 - \eta \quad (3)$$

이 식을 사용하여 물질전달지배반응과 활성화지배반응의 반응속도상수의 비는 다음과 같이 주어진다.

$$\frac{k_m}{k_a} = \frac{D}{Rk^0} \left(\frac{R}{\delta} - 1 \right) (1 - \eta) \quad (4)$$

여기서 확산층의 두께는 원심력을 이용하는 혼합장치를 이용할 때 회전수의 함수로 주어지며 확산계수와 전하전달반응속도상수가 Arrhenius 식을 따르므로 온도의 함수로 주어진다.

$$\log \frac{D}{k^0} - \log D - \log k^0 - A_D - A_a + (B_D - B_a) \frac{1000}{T} \quad (5)$$

따라서 식(4)는 온도와 회전수의 함수로 표현된다. 확산층의 두께와 플릭스의 비는 Hu 등[1]의 방법을 이용하여 평가하였다. Ce 원소에 대해 확산계수와 전하전달 반응속도상수는 Catrillejo 등[2]의 측정치를 이용하여 비를 평가하면 다음과 같이 주어진다.

$$\log \frac{D_{Ce}}{k_{Ce}^0} = -3.654 + \frac{1783}{T} \quad (6)$$

이 값을 이용하여 식(4)를 평가하였을 때 다음

과 같이 주어진다.

$$\left(\frac{k_m}{k_a}\right)_{Ce} = 2.218 \times 10^{-4} \exp\left(\frac{4105.5}{T}\right) \frac{1}{R} \left(\frac{R}{\delta} - 1\right) (1-\eta) \quad (7)$$

이 식을 온도와 회전수의 함수로 도시하면 그림 1과 같은 결과를 얻는다.

3. 결론

현재의 분석에서는 온도에 따른 밀도변화 효과와 미세영역에서 마이크로확산을 고려하지 않았으며 유동에 대해서도 많은 가정을 도입하였지만 전반적으로 용융염-액체금속 추출에서 고온 환경에서 교환반응을 하기 때문에 물질전달지배반응이 활성화지배반응보다 우세한 것으로 판단할 수 있다. 또한 원심력에 의한 혼합에 의해 확산층의 두께가 매우 좁기 때문에 (~ μm) 교환반응은 평형 상태에서 이루어진다고 볼 수 있다. 그러나 혼합에 필요한 회전속도가 낮아지고 온도가 낮아지면 반응속도상수 비는 10 정도이므로 물질전달이 우세하다고 볼 수 있지만 활성화 지배반응도 고려할 필요가 있다.

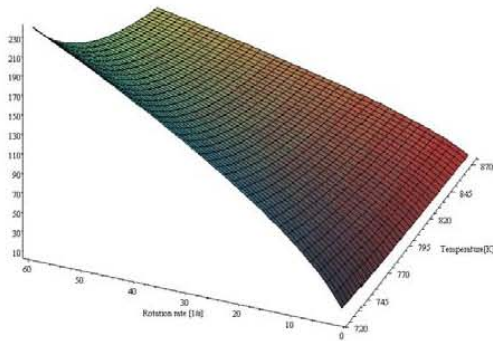


Fig. 6. The ratio of mass-transfer-controlled reaction constant and activation-controlled reaction constant as a function of temperature and rotation speed.

4. 감사의 글

이 연구는 원자력기초공동연구소사업을 통한 교육과학기술부의 재정적 지원에 의해 이루어졌습니다.

5. 참고문헌

[1] Y. Hu, N. Li, R. Camassa, M. Williamson, F. Venneri, R. Ecke, Mixing of molten salt in liquid metal in a turbulent centrifugal contactor: Theory and applications, LA-UR-95-4207, LANL (1996).

[2] Y. Castrillejo, M.R. Bermejo, R. Pardo, A.M. Martinez, "Use of electrochemical techniques for the study of solubilization processes of cerium-oxide compounds and recovery of the metal from molten chlorides", Journal of Electroanalytical Chemistry 522 (2002) 124-140.