

용융염 전해공정의 모델기반 스케일업 기술

김광락^{*}, 최성열², 김철민¹, 남효온¹, 김성기¹, 서중석¹, 고원일¹

¹한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 989번길 111

²UNIST, 울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

*krkim1@kaeri.re.kr

1. 서론

사용후핵연료 부피감용을 위한 건식 처리공정은 일련의 용융염 전해공정 들이 핵심공정으로 구성된다. 고비용의 고온 용융염 전해기술은 설계 데이터 생산을 위한 실험횟수가 제한되므로, 실험과 병행한 공정 모델을 통해 다양하고 체계적인 공정 파라메타 해석이 선행되어야 한다. 실험실 규모로 얻어진 기본 데이터를 통해 벤치 규모로 성능과 가능성을 입증하고 동시에 공정모델을 검증한다. 여기서 구축된 공정 전산모델을 통하여 소정의 공정 요구조건에 맞는 동일 성능의 생산 규모와 품질을 예측하고, 실용화 규모로 확대하는 스케일업 기술이 필수적이다.

본 연구에서는 전기화학공정의 스케일업 기술에서 전통적으로 고려되는 차원해석의 정량화 인자를 통해 스케일업 설계 접근방법을 제시하고자 한다.

2. 본론

2.1 스케일업 설계개념

고온 용융염 전기화학공정은 실험 자료기반과 공정 모델링을 통해 실용화 규모에서의 성능구현, 생산성과 품질 목표에 부합되는 스케일업 기술이 요구된다. 전기화학 공정에서는 전극반응을 극대화할 수 있는 물질전달 환경과 전류-전압의 분극 특성이 전극면을 통해 균일하게 분포될 수 있는 전해셀 구조 및 전해질 유동에 초점을 두었다[1,2,3]. 스케일업 성능인자로서 전극계면에서의 물질전달과 분극 특성을 정량화하였다.

2.2 물질전달 성능인자

전극계면을 통해 반응물인 전해활성 이온들이 본체 전해질용액으로부터 전극면으로 이동하는 전달속도가 전극반응을 지배한다. 전해 시스템에서 전극면을 통한 물질전달 효과를 알기위해 일반화된 정량적 개념인 Sherwood(Sh) 무차원수를 전통적으로 사용하고 있다. 전해셀 구조가 단순한 마주보는 평면 전극

시스템(Fig. 1)에서 국부 Sh 수는 다음 식(1)처럼 표현되며, 전극에서 전해이온의 농도구배와 확산층 두께(δ_x)와 관련된다.

$$Sh_x = \frac{k_x L}{D} = \frac{-L \left. \frac{\partial C_x^S}{\partial x} \right|_w}{C_x^S - C^{bulk}} \approx \frac{L}{\delta_x} \quad (1)$$

여기에서 전해셀 규모를 나타내는 특성길이(L)를 반영하면 전류인가 한계와 관련 있는 물질전달 속도를 가늠할 수 있다.

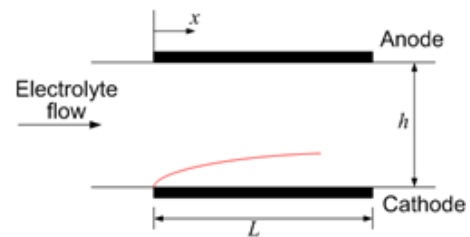


Fig. 1. Planar electrochemical cell.

2.3 전류-전압 분극 성능인자

전해질-전극 계면층에서 일어나는 불균일계 전극 반응은 전하이동으로 진행된다. 전해셀의 전류-전압 분극특성은 일반 화학반응기 설계에서 고려되지 않는 핵심 인자이다. 전극면에서 전류 분포의 향상과 과전압은 전착품질과 관련된다. 분극저항의 조합으로 표현하는 Wagner(Wa) 수(2)는 이러한 분극특성을 정량화하는 인자로 사용되어 왔다[4].

$$Wa = \frac{\kappa}{L} \frac{d\eta}{di} \approx \frac{\kappa}{L} \frac{\partial \eta / \partial x}{\partial i / \partial x} \quad (2)$$

전극면에서 전류밀도에 대한 과전압 구배는 경계조건이 비선형인 수치 모델을 통해서 해를 찾는다.

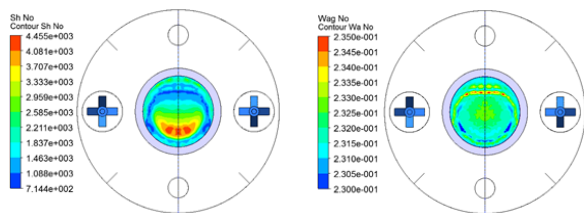
2.4 결과 및 고찰

실제 고온 용융염 전해셀은 전해시스템의 원격조작과 전해물질의 장.탈착 기능 등으로 전극구조 및

배열은 단순하지 않다. 전산유체역학(CFD)과 전기화학 모델을 결합한 전산체계를 구축하여 물질전달 성능 및 분극저항을 정량화하는 주요 두 가지 무차원수 값을 모사하였다. 3차원 전해질 영역에서 전극계면을 통한 물질전달과 전해변수의 조합으로 국부적인 Sh 수와 Wa 수의 분포를 가시화 하였다.

일정전류 운전조건에서 3차원 전해제련 셀의 전극구조를 반영하여 그 사이를 유동하는 전해질에서 전해활성이온(U^{3+})의 전극계면을 통한 물질전달 속도를 농도구배로 예측하였다. 일정규모의 전해셀에서 전극면을 통한 Sh 수는 확산층 두께가 감소할수록 증가한다. 소수의 전형적인 전극구조에 대해서 Sh 수는 전해질의 점성유동 특성을 나타내는 무차원수 들로 구성되는 상관식들이 알려져 있으나, 전극구조가 복잡할수록 CFD 활용방법이 바람직하다.

한편 Wa 수는 CFD-전기화학 결합모델을 이용하여 전극계면에서 전류밀도와 과전압의 구배로부터 도출할 수 있었다. 과전압이 고려되지 않은 1차계 전기화학 해석법에서 Wa 수는 0의 값을 가진다. 큰 값일수록 전극면을 통한 전류분포가 향상되나 전극간의 거리, 전해셀 규모 그리고 전류밀도가 증가할수록 Wa 수는 감소한다. Fig. 2는 공학규모의 전해제련셀의 전극계면에서 두 개의 무차원수를 가시화 한 것을 보여준다.



(a) Sherwood no. (b) Wagner no.
Fig. 2. Dimensional analysis for quantifying electrochemical performance.

3. 결론

고온 용융염 전기화학 공정의 스케일업 성능을 무차원 해석을 통해 정량화하는 기법을 마련하였다. 전극반응을 극대화할 수 있는 물질전달 환경과 전류-전압의 분극 특성이 전극면을 통해 균일하게 분포될 수 있는 전해셀 구조 및 전해질 유동조건을 Sherwood수와 Wagner수를 중심으로 평가할 수 있었다.

4. 참고문헌

- [1] G. Donati and R. Plaudetto, "Scale up of Chemical Reactors", *Catalysis Today*, 34, 483-533 (1977).
- [2] C.J.T. Low, E.P.L. Roberts, and F.C. Walsh, "Numerical simulation of the Current, Potential and Concentration Distributions along the Cathode of a Rotating cylinder Hull Cell," *Electrochimica Acta*, 52, 3831-3840 (2007).
- [3] A.H. Sulaymon and A.H. Abbar, "Scale-up of Electrochemical Reactors," *Electrolysis*, Ed. by Vladimir Linkov, ISBN 978-953-51-0793-4 (2012).
- [4] G.M.M. Bravo, "An approximation to the scale-up of batch processes using phenomenological-based models", Master Thesis, Universidad Nacional de Colombia (2014).