

Scaleup of Electrolytic Reactors in Pyroprocessing

Pyroprocessing 공정에 사용되는 전해반응장치의 규모 확대

Jae-Hyung Yoo¹⁾, Jeong-Guk Kim and Han-Soo Lee

Korea Atomic Energy Research Institute, Daedeokdaero 1045, Yuseong-gu, Daejeon

유재형¹⁾, 김정국, 이한수

한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 1045

(Received September 24, 2009 / Revised November 24, 2009 / Approved December 28, 2009)

Abstract

In the pyroprocessing of spent nuclear fuels, fuel materials are recovered by electrochemical reactions on the surface of electrodes as well as stirring the electrolyte in electrolytic cells such as electrorefiner, electroreducer and electrowinner. The system with this equipment should first be scaled-up in order to commercialize the pyroprocessing. So in this study, the scale-up for those electrolytic cells was studied to design a large-scale system which can be employed in a commercial process in the future. Basically the dimensions of both electrolytic cells and electrodes should be enlarged on the basis of the geometrical similarity. Then the criterion of constant power input per unit volume, characterizing the fluid behavior in the cells, was introduced in this study and a calculation process based on trial-and-error method was derived, which makes it possible to seek a proper speed of agitation in the electrolytic cells. Consequently examples of scale-up for an arbitrary small scale system were shown when the criterion of constant power input per unit volume and another criterion of constant impeller tip speed were respectively applied.

Key words : Scale-up of electrolytic reactors, Fluid behavior of electrolyte, Behavior of Newtonian and non-Newtonian fluids, Apparent viscosity and Effective viscosity

요 약

Pyroprocessing에 의한 사용후핵연료 처리 과정에서 핵연료 물질은 전해정련장치, 전해환원장치, 전해제련장치의 전해조에서 전극 표면에서의 전기화학반응과 전해질의 교반을 통해서 회수된다. 따라서 이 장치들은 장치 pyroprocessing의 실용화를 위하여 규모 확대가 필요하다. 본 연구에서는 교반을 수반하는 전해반응장치를 대규모 장치로 확대코자 할 때 합리적으로 적용할 수 있는 장치규모 확대 기법을 고찰해 보았다. 장치 규모 확대에 있어 장치크기와 전극 표면적의 크기는 기하학적 유사성이 기본적으로 적용되어야 한다. 그밖에 전해질의 유동특성을 좌우하는 기준 가운데 전해질의 단위체적당 에너지 투입량이 동일하다는 기준을 채택할 경우 시행착오법에 의한 계산절차를 도출해내었으며, 이 계산법은 전해조에서의 적절한 교반속도를 구할

1) Corresponding Author. E-mail : njhyou@kaeri.re.kr

수 있게 해 준다. 또 임의의 소규모 전해반응 시스템에 대하여 단위체적당 에너지 투입량이 동일하다는 기준과 교반기 날개끝 속도가 동일하다는 기준을 적용할 경우 전해조의 규모 확대에 관한 일례를 제시하였다.

중심단어 : 전해반응장치의 규모 확대, 전해질의 유동특성, 뉴턴형/비뉴턴형 유체의 거동, 유체의 결보기 및 유효 점도

I. 서론

사용후핵연료 처리를 위한 pyroprocessing 공정에서는 여러 전해반응장치가 사용된다. 예를 들면 전해정련장치, 전해환원장치, 전해제련장치의 액체음극 도가니 등이 이에 해당하는 장치들이다(1, 2). 그리고 이러한 부류의 전해반응시스템에서 전해질의 교반은 전해반응 속도 및 반응수율 결정에 실로 중요한 역할을 한다. 즉, 해당 시스템에 적합한 교반기를 선택하여 전해질로 사용되는 유체를 잘 저어 줌으로써 유체가 장치 내에서 균일한 농도와 온도를 유지할 수 있도록 해 주기 때문이다. 또 교반속도를 적절히 조절하여 전착물 생성속도와 수지상 전착물의 성장 억제 사이의 관계를 최적화시킬 수도 있기 때문이다(2). 현재 국내에서는 한국원자력연구원에서 이러한 부류의 장치 개발을 위하여 실험실 규모(scale-1)의 장치를 만들어 기초실험을 행하고 있으나 장치 대규모(scale-2) 장치로 규모 확대(scale-up)를 꾀해야 하므로 본 연구에서는 지금까지 수행되어 온 여러 연구결과들을 바탕으로 적절한 규모 확대 방법을 고찰해 보고자 하였다. 초기에 소규모의 장치를 만들어 실험을 수행하고 거기서 얻은 각종 데이터를 수집, 분석하여 장치의 효율을 최대한 높일 뿐만 아니라 대규모 장치로 규모 확대를 꾀하는 것이 공정 개발의 한 수단이기 때문이다. 그밖에도 초기에 소규모의 장치로 실험을 하는 것은 소요 비용(장치제작비, 소요물량비, 폐기물 처리비 등)을 줄이기 위한 것이며, 또한 화학반응에 따르는 여러 가지 문제점(반응 폭주, 화재, 위험물질 생성 등)을 사전에 미리 파악하여 시스템의 안전성을 도모하기 위한 것이다.

본 연구에서는 전해질의 교반이 수반되는 전해반응장치에 있어서 유체의 흐름이 뉴턴형(Newtonian)인 경우와 비뉴턴형(non-Newtonian)인 경우를 망라하여 적용할 수 있는 규모 확대 기법(3~6)을 고찰해 보고자 하였다. 우선 장치규모 확대에 있어서 장치의 크기와 전극의 표면적은 기하학적 유사성(similarity)을 갖는다는 것을 기본 조건으로 삼았다. 그리고 주로 난류흐름에 적용되는 “유체의 단위체적당 투입되는 에너지가 동일하다”는 기준을 채택할 경우

와 또 주로 층류흐름에 적용되는 “교반기 날개끝 속도가 동일하다”는 기준을 채택할 경우, 그 각각에 대하여 이론적인 계산 방법을 도출하고자 하였다. 그리고 임의의 소규모 전해반응장치에 대한 규모 확대의 일례를 제시하고자 하였다. 결과적으로 장치와 전극의 크기는 기하학적 유사성에 의하여 확대 배율에 따라 자동적으로 결정되고 전류 밀도와 온도 등의 운전조건은 소규모 장치에서와 똑같이 유지되었지만 전해질의 유동특성을 고수하기 위해서는 시스템 확대에 어떤 기준을 적용하느냐에 따라 거기에 합당한 유동조건 즉, 교반속도가 결정되어야 할 것이다. 이것이 곧 교반을 수반하는 전해반응시스템의 규모 확대를 꾀하는 주요 수단이다.

II. 교반기 전해반응장치의 규모 확대 기준

체적확대비율이 m인 서로 다른 규모의 두 시스템 즉, 소규모 장치와 대규모 장치가 동일한 형태의 유동특성을 갖도록 하기 위해서는 기본적으로 두 장치의 기하학적 유사성이 갖추어져야 하며, 이와 아울러 취급하는 유체의 유동적 유사성 및 속도론적 유사성이 함께 갖추어져야 한다. 또 두 시스템은 모두 동일한 물리적 조건하에서 작동되어야만 유동현상으로 인한 열전달, 물질전달 등에 미치는 영향이 동일할 것이다. 즉, 소규모의 실험장치에서 일어나는 유동현상이 대규모의 상용 장치에서도 똑같이 일어난다면 결과적으로 열전달이나 물질전달 그리고 화학반응수율에 미치는 영향이 동일하여 성공적인 장치규모의 확대를 꾀할 수 있을 것이기 때문이다. 그러므로 실험장치에서 나타나는 유동특성이 상용 장치에서도 동일하게 그대로 나타나도록 하는 것이 장치규모 확대의 관건이라 할 수 있다.

가. 기하학적 유사성

크기가 다른 두 시스템(소규모인 scale-1과 대규모인 scale-2)에서 모든 대응길이의 비가 동일한 값을 갖는다면 이 두 시스템은 곧 기하학적 유사성을 가지고 있다고 할 수 있

다. Fig.1의 전형적인 전해조에서 보는 바와 같이 소규모 장치(Fig.1(a))와 대규모 장치(Fig.1(b))의 모든 대응길이의 비율은 $m^{1/3}$ 이다. 즉,

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{D_2}{D_1} = \frac{H_2}{H_1} = \frac{Z_2}{Z_1} = \frac{H_2}{H_1} = \frac{W_2}{W_1} = m^{1/3} \dots\dots\dots (1)$$

나. 유체의 단위체적당 에너지 투입량이 동일

기하학적 유사성을 갖는 두 계통에서 유체의 단위체적당 투입되는 에너지가 동일한 경우이다. 예를 들어 소규모 장치에서 10 L의 용액에 10 W의 에너지가 투입되었다면 대규모 장치에서는 1000 L의 용액에 1 kW의 에너지가 투입되도록 장치를 확대시킨다면 확대비율 m은 100이 된다. 그리고 이 두 시스템은 동일한 유동적 특성을 가지게 되는데 이는 유체

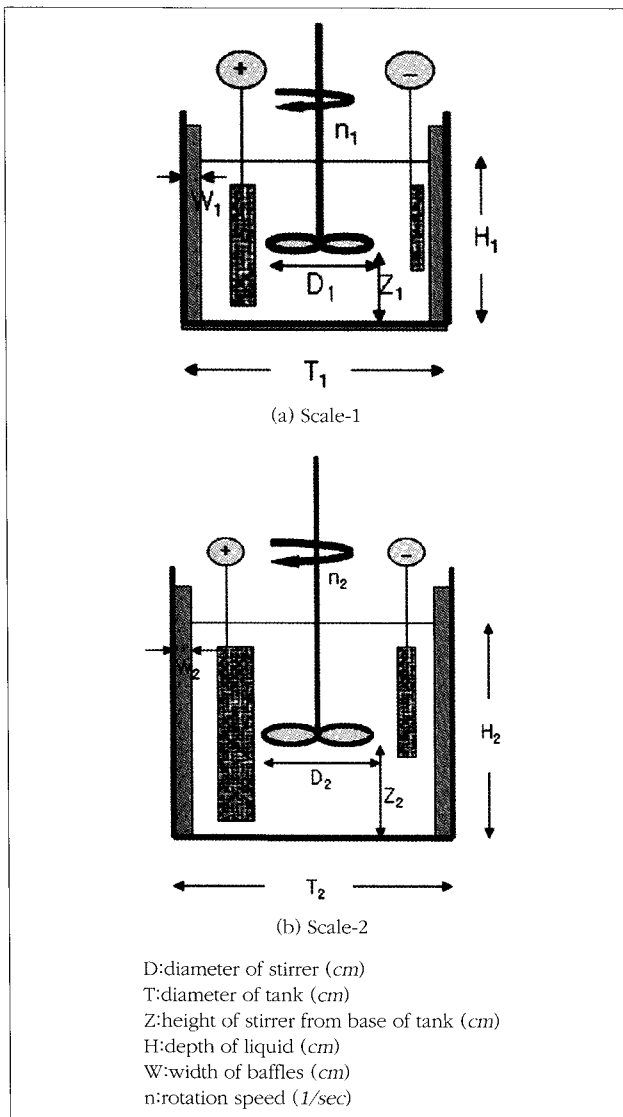


Fig.1. Typical configuration of an electrolytic cell

의 흐름이 난류인 경우에 효과적으로 적용할 수 있다(3).

다. 교반기 날개끝 이동속도가 동일

소규모 장치와 대규모 장치에 있어서 교반기 날개끝의 이동속도가 동일한 크기를 갖는 경우이다. 유체의 거동이 전단율(shear rate)의 변화에 매우 민감할 때, 예를 들면 유체 속의 입자나 액적의 크기가 전단율에 의해 좌우되는 경우에 효과적으로 적용할 수 있으며 그밖에 유체의 흐름이 층류인 경우에도 효과적으로 적용할 수 있다(3, 4).

III. 교반형 전해반응장치의 규모 확대

교반형 장치에서 교반기의 power number, Np (무차원)와 Reynolds number, Re (무차원)는 다음과 같이 정의된다(3).

$$N_P = \frac{P}{\rho n^3 D^5} \dots\dots\dots (2)$$

$$Re = \frac{\rho n D^2}{\mu} \dots\dots\dots (3)$$

그리고 Np 는 Re 에 의존하므로 이 두 무차원군은 서로 상관관계를 가진다. 그러므로 해당 시스템에서 Re 를 구하면, $Np - Re$ 관계를 도시한 그래프(Fig.2)에서 Np 를 구할 수 있다(3~7).

< 사용 기호 >

- D : 교반기의 직경 (cm)
- m : 확대배율(무차원)
- n : 교반기의 회전수 (1/sec)

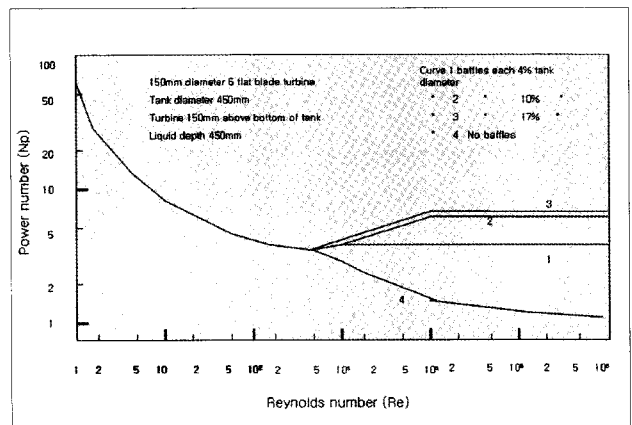


Fig.2. Power number as a function of Reynolds number for a turbine mixer

- P : Power (W)
- S : 교반기 날개끝 이동속도 (cm/sec)
- V : 전해질의 체적 (cm^3)
- μ : 전해질의 점도 ($poise$)
- μ^* : 겉보기 점도 ($poise$)
- μ_{eff} : 유효점도 ($poise$)
- ρ : 전해질의 밀도 (g/cm^3)
- ψ : 전류밀도 (mA/cm^2)

가. 유체의 단위체적당 에너지 투입량의 동일성을 기준으로 한 규모 확대

(2)식으로부터 소규모 시스템에 투입된 에너지 P_1 을 얻는다. 한편, 확대된 장치의 소요동력 P_2 는 두 시스템의 동일성 정의로부터 다음과 같이 표시할 수 있으므로

$$\frac{P_1}{V_1} = \frac{P_2}{V_2} \dots\dots\dots (4)$$

따라서

$$P_2 = \frac{V_2}{V_1} P_1 = mP_1 \dots\dots\dots (5)$$

그리고 (2)식에서 는 다음과 같이 표시되므로

$$P_2 = N_{p,2} \rho n_2^3 D_2^5 \dots\dots\dots (6)$$

(3)~(6) 식에서 ρ 와 μ 는 시스템 고유의 물성치이고 m 은 확대배율이므로, 그리고 $Re_{,2}$ 와 $Np_{,2}$ 는 Fig.2와 같이 유동시스템 고유의 상관관계를 가지므로, (4)~(6) 식을 만족시키는 n_2 를 시행착오법에 의하여 계산할 수 있다. 그러므로 본 연구에서는 기하학적 유사성에 의하여 확대된 장치에 대하여 거기에 합당한 유동조건 즉, 교반조건을 구해냄으로써 대규모 장치로의 규모 확대가 가능케 하였다. 이상은 뉴턴형 유체에 적용할 수 있는 절차이며 만약 해당 유체가 비뉴턴형이라면 (3)식에서 μ 대신 μ^* 즉, 겉보기점도를 대입하면 된다. 비뉴턴형 유체의 경우는 전단응력(shear stress)이 전단율에 정비례하지 않으므로 즉, 점도가 전단율에 따라 다르므로 평균 전단율에 대한 겉보기점도를 사용하여 Re 를 구할 수 있다. 그리고 $Np - Re$ 의 상관관계도 해당 비뉴턴형 유체로부터 얻은 데이터를 활용하면 될 것이다. Wilkens 등(4)은 겉보기점도 대신 유효점도(μ_{eff})를 사용하였는데, 이는 비뉴턴형 유체의 경우 그 유동특성이 취급하는 유체의 물성뿐만 아니라 교반기의 기하학적 형태에도 의존하므로 기초 실험으로부터 유효

점도를 먼저 구한 후 이를 Re 계산에 이용하였다. 즉,

$$Re = \frac{\rho n D^2}{\mu_{eff}} \dots\dots\dots (7)$$

한편, Re 가 매우 큰 고난류 흐름 영역에서는 Np 가 Re 의 크기에 상관없이 거의 일정한 값을 가지므로 교반속도 추적이 더 간단해진다. 즉, (5)식의 P_2 를 (6)식에 대입하여 정리하면 다음과 같은 결과를 얻는다.

$$n_2 = m^{-\frac{2}{9}} n_1 \dots\dots\dots (8)$$

이 결과로 미루어볼 때 고난류형 유체 혼합에서는 소규모 실험에서의 교반속도와 장치의 확대배율만 알면 기하학적 유사성을 갖는 대규모 장치의 운전조건(여기서는 교반속도)이 (8)식에 의하여 결정된다.

나. 교반기 날개끝 이동속도의 동일성을 기준으로 한 장치 규모 확대

기하학적 유사성을 갖는 소규모 장치와 대규모 장치에 대하여 교반기 날개끝의 이동속도 S 는 다음과 같이 표시된다.

$$S_1 = m_1 D_1 \dots\dots\dots (9)$$

$$S_2 = m_2 D_2 \dots\dots\dots (10)$$

그러므로 (1)식의 관계를 대입하면 n_2 와 n_1 의 관계는 다음과 같이 정리된다.

$$n_2 = m^{-\frac{1}{3}} n_1 \dots\dots\dots (11)$$

IV. 전해반응장치 규모 확대의 일례

Fig.1(a)에 보는 바와 같은 실험실 규모의 실린더형 전해조에 대하여 Fig.1(b)의 대규모 장치로 확대시키는 일례를 다음에 제시하였다. 규모 확대 기준으로 'IV-가' 항에서는 점도가 비교적 작은 유체에 대하여 단위체적당 에너지 투입량이 동일하다는 기준을 적용하였으며 'IV-나' 항에서는 점도가 비교적 커서 층류에 가까운 유체에 대하여 교반기 날개끝 속도가 같다는 동일성을 적용하였다. 이 확대기법들을 적용하여 처리 규모를 100배($m=100$)로 확대시킨 대규모 장치의 운전조건(교반속도)을 구하였다. 단, 취급 대상물질은 임의로 선정하였으며 교반기와 교반조의 형태

는 이미 보고된 유동특성 자료[3] 즉, $Np - Re$ 의 상관관계를 그대로 활용하기 위하여 그와 동일한 조건을 취하였다.

가. 유체의 단위체적당 에너지 투입량이 동일한 경우

〈 취급물질의 물성 〉

$\rho = 1.5 \text{ g/cm}^3$
 $\mu = 10 \text{ cP}$

〈 교반기 및 교반조의 형태 〉

교반기 : 6-flat blade turbine
 전해조 : 정류판(baffle)이 없는 실린더형 용기

〈 Scale-1 과 Scale-2의 장치 크기 및 운전조건 〉

$D_1 = 15 \text{ cm}$	$D_2 = 69.6 \text{ cm}$
$T_1 = 45 \text{ cm}$	$T_2 = 208.9 \text{ cm}$
$H_1 = 45 \text{ cm}$	$H_2 = 208.9 \text{ cm}$
$V_1 = 71.53 \text{ L}$	$V_2 = 7153 \text{ L}$
$n_1 = 50 \text{ rpm}$	$n_2 = 20.2 \text{ rpm}$
$\phi_1 = 100 \text{ mA/cm}^2$	$\phi_2 = 100 \text{ mA/cm}^2$
$Re_{,1} = 2812$	$Re_{,2} = 24463$
$Np_{,1} = 2.0$ (Fig.2 참조)	$Np_{,2} = 1.4$ (Fig.2 참조)
$P_1 = 0.13 \text{ W}$	$P_2 = 13.0 \text{ W}$

〈 시행착오법에 의한 와 계산절차 〉

- ① 기하학적 동질성에 의하여 장치의 치수(D_2, T_2, H_2 등)를 결정한다.
- ② Scale-1에 대한 $Re_{,1}, Np_{,1}, P_1$ 값을 구한다
- ③ (5)식으로부터 P_2 값을 구한다.
- ④ n_2 값을 가정한다.
- ⑤ (2)식에 의하여 $Re_{,2}$ 를 구한다
- ⑥ $Re - Np$ 도표로부터 $Np_{,2}$ 를 구한다[3](Fig.2 참조).
- ⑦ (6)식으로부터 $P^*_{,2}$ 를 구한다.
- ⑧ $P^*_{,2} \approx P_2$ 를 만족시킬 때까지 ④~⑧ 과정을 반복한다 (Table 1 참조).

Table 1. 시행착오법에 의한 전해반응장치의 규모 확대 계산

시행순번	n_2 가정치 (rpm)	$Re_{,2}$	$Np_{,2}$	$P^*_{,2}$ (W)
1	10	12110	1.5	1.7
2	30	36331	1.4	42.9
3	20	24220	1.4	12.7
4	21	25432	1.4	14.7
5	20.1	24342	1.4	12.9
6	20.2	24463	1.4	13.0

상기 방법을 이용하여 scale-2의 운전조건 즉, 확대시킨 교반기의 적절한 회전수를 구하므로써 기하학적 유사성과 단위체적당 에너지 투입량의 동일성을 갖는 전해시스템을 도출하였다. Table 1에서 보는 바와 같이 P_2 값에 수렴하는 n_2 를 구하기 위하여 시행착오법이 활용되었으며 6회의 반복계산 끝에 소수점 이하 한 자리까지 수렴된 n_2 값을 구할 수 있었다. 결과적으로 scale-2 장치는 처리규모를 100배로 하여 scale-1을 기하학적으로 확대시켰으며 그 운전조건(교반속도)을 동일성 이론에 따라 합당하게 결정한 것이다. 즉, Table1에서 보는 바와 같이 최종 수렴된 운전조건은 20.2 rpm, 13 W인 결과를 얻었다.

나. 교반기 날개끝 이동속도가 동일한 경우

〈 취급물질의 물성 〉

$\rho = 1.5 \text{ g/cm}^3$
 $\mu = 100 \text{ cP}$

〈 교반기 및 교반조의 형태 〉

교반기 : 6-flat blade turbine
 전해조 : 정류판(baffle)이 없는 실린더형 용기

〈 Scale-1 과 Scale-2의 장치 크기 및 운전조건 〉

주어진 조건으로부터 먼저 (11)식을 이용하여 n_2 를 구하였으며 그 다음에 (2), (3), (6)식에 의하여 각각 $Np_{,2}, Re_{,2}, P_2$ 를 계산하였다. 그 결과는 다음에 표시한 바와 같다.

$D_1 = 15 \text{ cm}$	$D_2 = 69.6 \text{ cm}$
$T_1 = 45 \text{ cm}$	$T_2 = 208.9 \text{ cm}$
$H_1 = 45 \text{ cm}$	$H_2 = 208.9 \text{ cm}$
$V_1 = 71.53 \text{ L}$	$V_2 = 7153 \text{ L}$
$n_1 = 50 \text{ rpm}$	$n_2 = 10.77 \text{ rpm}$
$\phi_1 = 100 \text{ mA/cm}^2$	$\phi_2 = 100 \text{ mA/cm}^2$
$Re_{,1} = 281$	$Re_{,2} = 1304$
$Np_{,1} = 4$ (Fig.2 참조)	$Np_{,2} = 3$ (Fig.2 참조)
$P_1 = 0.26 \text{ W}$	$P_2 = 4.25 \text{ W}$

V. 결론

본 연구에서는 pyroprocessing 공정에 사용되는 소규모 전해반응장치에 대하여 이를 대규모 장치로 확대하기 위한 규모확대기법을 고찰하였다. 이 기법에서 장치의 크기와 전극의 표면적은 기하학적 유사성을 가진다는 것을 기본 조건으

로 삼았으며, 전해질의 유동성을 나타내는 즉, Reynolds number(Re)와 Power number(Np)와의 상관관계는 문헌조사에서 수집한 유동성 기초 자료들을 활용하였다. 기하학적 유사성 외에도 난류흐름의 경우에 주로 적용되는 “단위체적당 투입되는 에너지가 동일하다”는 기준을 채택할 경우, 시행착오법에 의한 규모 확대의 계산절차를 도출하였으며 이 계산 방법은 뉴턴형 유체뿐만 아니라 비뉴턴형 유체에도 적용할 수 있다. 또 이 계산 방법을 이용하여 하나의 가상적인 전해반응장치에 대한 규모 확대의 일례를 제시하였다. 이 과정에서 장치의 크기와 전극 표면적의 크기는 확대 배율에 따라 자동적으로 결정되지만 전해질의 유동성을 똑같이 유지하기 위한 운전조건(교반속도)은 본 연구에서 제시한 계산절차에 따라 산출하였다. 즉, 전해반응에 영향을 미치는 전류밀도와 온도는 소규모 장치에서와 동일한 조건을 유지하도록 하고 교반속도는 상기 계산절차에 따라 새로이 계산하였다. 또 층류 흐름의 경우에 주로 적용할 수 있는 유사성 즉, “교반기 날개끝속도가 동일하다”는 경우에 대해서도 그 운전조건(교반속도)을 산출하였다.

감사의 글

본 연구는 교육과학기술부가 주관하는 원자력중장기 연구의 일환으로 수행되었습니다.

참고문헌

[1] 유재형, 이병직, 이한수, 김응호, “고온 전해분리기술의 개요 및 기존 핵연료주기 대체기술로서의 적합성 검토”, 방사성폐기물학회지, 5(4) p.283~295 (2007)

[2] 김시형, 윤달성, 유영재, 백승우, 심준보, 안도희, “액체음극에서의 금속수지상 성장 억제를 위한 교반기 성능 평가”, 방사성폐기물학회지, 7(2) p.125~131 (2009)

[3] J. M. Coulson, J. F. Richardson, J. H. Marker and J. R. Backhurst, Chemical Engineering, Vol.1, Fluid flow, Heat transfer & Mass transfer, 5th ed. Butterworth Heinemann(1996)

[4] R. J. Wilkens, C. Henry and L. E. Gates, “How to scale-up mixing processes in Non-Newtonian Fluids”, www.cepmagazine.org, May 2003 CEP, Solids/Liquids Handling

[5] W. L. McCabe and J. C. Smith, Unit Operations of

Chemical Engineering, 3rd ed., Tower Press (1976)

[6] P. Bonvillani, M. P. Ferrari, E. M. Ducros and J. A. Orejas, "Theoretical and Experimental Study of the Effects of Scale-up on Mixing Time for a Stirred-Tank Bioreactor", Brazilian J. of Chem. Eng., 23(1), pp. 1~7 (2006)

[7] D. Chapple, S.M. Kresta, A. Wall and A. Afacan, "The Effect of Impeller and Tank Geometry on Power Number for a Pitched Blade Turbine", Trans IChemE, Vol 80, Part A, pp. 364~ 372 (2002)