

Study on Governing Equations for Modeling Electrolytic Reduction Cell

전해환원 셀 모델링을 위한 지배 방정식 연구

Ki-Sub Kim and Byung Heung Park*

Korea National University of Transportation, 50 Daehak-ro, Chungju-si, Chungbuk, Korea

김기섭, 박병흥*

한국교통대학교, 충북 충주시 대학로 50

(Received September 15, 2014 / Approved September 26, 2014)

Pyroprocess for treating spent nuclear fuels has been developed based on electrochemical principles. Process simulation is one of the important methods for process development and experimental data analysis and it is also a necessary approach for pyroprocessing. To date, process simulation of pyroprocessing has been focused on electrorefining and there have been not so many investigations on electrolytic reduction. Electrolytic reduction, unlike electrorefining, includes specific features of gas evolution and porous electrode and, thus, different equations should be considered for developing a model for the process. This study summarized required concepts and equations for electrolytic reduction model development from thermodynamic, mass transport, and reaction kinetics theories which are necessitated for analyzing an electrochemical cell. An electrolytic reduction cell was divided and equations for each section were listed and, then, boundary conditions for connecting the sections were indicated. It is expected that those equations would be used as a basis to develop a simulation model for the future and applied to determine parameters associated with experimental data.

Keywords: Pyroprocessing, Electrolytic reduction, Model, Governing equations, Simulation

사용후핵연료 파이로 공정은 전기화학 이론들에 기초하여 개발되고 있다. 공정 모사는 공정 개발과 실험데이터 해석에 중요한 방법 중 하나로 파이로 공정에서도 필요한 접근 방법 중 하나이다. 현재까지 파이로 공정의 공정 모사는 전해정련 공정 위주로 진행되어 왔으며 전해환원 공정에 대한 연구는 많지 않았다. 전해환원 공정은 전해정련 공정과 달리 기체 발생과 다공성 전극의 특징을 지니고 있기 때문에 공정 모사를 위한 모델 개발을 위해서는 이를 고려한 수식들이 필요하게 된다. 본 연구에서는 전기화학 셀 해석에 필요한 열역학, 물질전달, 반응공학 이론 중 전해환원 공정 모델 개발에 필요한 개념과 수식들을 정리하여 제시하였다. 전해환원 셀을 구분하여 각 부분에 적용해야하는 수식들을 나열했으며 각 부분들 연결에 사용되는 경계조건들 역시 제시하였다. 이들 수식들은 추후 모델 개발에 기초로 사용될 수 있으며 실험데이터와 결합시켜 결정되어야 하는 매개변수 파악에 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

중심단어: 파이로공정, 전해환원, 모델, 지배 방정식, 시뮬레이션

*Corresponding Author.

Byung Heung Park, Korea National University of Transportation, E-mail: b.h.park@ut.ac.kr, Tel: +82-43-841-5226

1. 서론

사용후핵연료 처리를 위해 개발되어 상용화된 습식공정의 대안 기술로 핵확산 저항성이 제고된 파이로 공정이 2000년대 이후 주목받고 있다. 파이로 공정은 PUREX로 대표되는 습식공정에 비해 장치들이 단순하여 공정이 간소화되며 방사능에 대해 비교적 안정한 매질을 사용하기 때문에 냉각기간이 짧고 상대적으로 방사능이 높은 사용후핵연료를 처리할 수 있는 공정으로 Pu를 포함한 TRU(transuranic) 원소들을 개별 분리하지 않는 특성으로 습식공정에 비해 상대적으로 높은 핵확산 저항성을 보이고 있다. 파이로 공정을 활용하면 사용후핵연료에 잔존하고 있는 유효자원들을 회수하여 폐기물 발생량을 줄이고 장기적으로는 제4세대 원전인 고속로에 사용될 수 있는 연료 물질을 확보하는 동시에 고속로 사용후핵연료 처리를 통해 순환 핵연료주기를 완성할 수 있을 것으로 기대되고 있다.

한국은 산화물 형태인 경수로 사용후핵연료를 대상으로 전기화학적 원리에 기초한 파이로 공정을 개발하고 있다. 전해환원(electrolytic reduction), 전해정련(electrorefining), 전해제련(electrowinning)으로 이어지는 일련의 전기화학 반응기들을 거치면 산화물 사용후핵연료는 환원되고 우라늄이 분리되며 TRU원소들이 회수되도록 파이로 공정이 구성되어 있다. 이들 전기화학 반응들은 유사한 것처럼 보일 수 있으나 이를 명확히 구분하면 전해환원은 고체 형태의 대상 산화물을 전극으로 하여 전위를 인가함으로써 산화물에서 산소를 제거하는 공정이고 전해정련은 불순물이 포함된 금속을 정제하는 개념으로 전기화학 반응 측면에서 작업전극과 상대전극은 서로 역반응에 해당하여 공급 물질 전극의 상대편 전극에서 최종 목적물을 회수하는 공정이며 전해제련은 여러 다양한 금속 이온들이 함께 녹아있는 매질에서 목적 물질을 원소들의 환원 전위차를 이용하여 획득하는 개념의 공정이다. 이들 공정에서 발생하는 전극 반응들을 비교 정리하면 Table 1과 같다. Table 1에서 이온들의 전하수는 핵종에 따라 다르며 전해환원과 전해정련의 산화전극(anode)에서 발생된 물질은 기체로 반응기에서 제거된다.

최근에는 파이로 공정의 개발과 함께 축적된 데이터를 정리하고 이를 모사할 수 있는 모델 개발이 다양한 각도에서 시도되고 있다. 미국 ANL(Argonne National Laboratory)의 Ackerman은 Johnson의 평형이론에 근거하여 PYRO로 이름

Table 1. Comparison of electrochemical reactions

	Electrolytic reduction	Electrorefining	Electrowinning
Cathode	$M_xO_y + 2ye^- \rightarrow xM + yO^{2-}$	$M^+ + e^- \rightarrow M \text{ (pure)}$	$M^+ + e^- \rightarrow M$
Anode	$O^{2-} \rightarrow 1/2O_2 + 2e^-$	$M \text{ (impure)} \rightarrow M^+ + e^-$	$X^- \rightarrow X + e^-$
Net	$M_xO_y \rightarrow xM + y/2O_2$	$M \text{ (impure)} \rightarrow M \text{ (pure)}$	$M^+ + X^- \rightarrow M + X$

붙여진 전산모형을 개발하였으며 이는 분리 공정의 질량추적을 위하여 사용하고 있다[1]. Nawada와 Bhat는 전해제련 반응기의 열역학적 모형을 Johnson의 이론에 근거하여 개발하였다[2,3]. 이들은 전해제련에서 발생할 수 있는 액체금속 전극의 각 상태, 추출하려는 금속이 액체금속에 포화되거나 포화하지 않았을 경우를 고려하여 전해제련의 성능을 예측하였다. Ahluwalia와 Geyer은 화학적 평형이론에 근거하여 공정 흐름에 대한 GC Code로 명명한 전산모형을 개발하였다[4]. 이 모델은 전기화학 이론보다 화학반응 이론을 활용한 것으로 건식공정에 존재하는 다양한 상태 및 수많은 원소들의 화학반응에서 평형상태를 계산하기 반응의 Gibbs 에너지의 크기에 따라 수식들을 정렬하여 최소화시키는 SLG 알고리즘을 개발하여 경수로 산화물 연료의 건식처리 공정도를 모사하였다. 일본 CRIEPI(Central Research Institute of Electric Power Industry)의 Kobayashi는 확산과정이 제한 단계인 조건에서 전기화학 반응을 모델로 만든 TRAIL을 개발하였다[5]. 금속전극과 용융염 사이의 경계면은 매우 빠른 반응속도로 전기 화학반응은 항상 평형상태에 있으며 전체 반응속도는 경계면으로의 확산에 의하여 지배된다는 가정하에 전극전압과 용융염에서 금속 원소들의 농도 변화 등을 계산하였다. Kobayashi는 TRAIL의 금속전극과 용융염에서의 전류 전압관계 모형을 전해제련 반응기에서 전체 저항에 대한 분극저항의 효과 및 이온의 분포를 평가하기 위하여 확장하여 DEVON이라는 전산모형을 개발하였다[6-8]. DEVON은 전해제련 반응기의 전압 분포를 Laplace식을 이용하여 계산하고 전류 밀도는 계산된 전압분포로부터 Ohm의 법칙을 사용하여 계산하였다. 이 때 분극저항은 TRAIL 모형으로 계산하여 분극에 따른 이차 전압 및 전류밀도에 미치는 영향을 분석하였다. 한국에서는 전해정련 공정에 대해 FORTRAN으로 작성된 전산 모델인 REFIN이 개발되었다[9]. 이 모델은 확산층에서 물질전달과 과전압 영향을 고려한 전극면에서 전기화학 반응을 연결시켜 각 화학종의 전류밀도

를 계산할 수 있는 모델이다. REFIN은 이전 모델과 달리 이온의 이송(migration) 효과를 포함하고 있으며 ANL 실험 데이터[10]를 잘 설명하였다. 최근에는 유체역학 전산 코드인 ANSYS CFX와 REFIN을 결합하여 1차원 전산코드인 REFIN을 3차원으로 확장시켜 전해 반응기를 해석한 연구가 발표되고 있다[11,12]. 한국과 미국은 공동연구인 I-NERI 프로그램의 일부로 Mark-IV 전해정련 장치에서 발생하는 기초 화학 및 물리 특성을 이해하기 위해 동적 모델 개발을 위한 프로젝트를 시작하였다[13-15]. 제시된 모델은 우라늄과 지르코늄의 상대적 용해 거동을 추적할 수 있으며 지르코늄의 용해를 최소화하기 위해서는 우라늄 용해가 제한되어야 한다는 것을 보여 실험 결과와 일치하는 것으로 나타났다.

파이로 공정에 대해 지금까지 다양한 전기화학 모델들이 개발되어 왔으나 이들은 비교적 실험 데이터가 많은 전해정련을 중심으로 하고 있으며 전해환원에 대한 모델은 아직 주목되지 못하고 있다. 전해환원 반응도 전기화학 반응에 기초하고 있으며 전해정련 및 전해제련과 동일한 전기화학과 열역학 이론이 적용된다. 반면, 전해환원 반응에서는 전해정련과 전해제련과는 달리 산화전극에서 기체가 생성되며 환원 전극은 다공성 전극의 특징을 보이게 된다. 따라서, 기존 전해정련/전해제련 공정 모사를 위해 개발된 이론들과는 다른 관점에서의 접근이 필요하게 된다.

본 연구에서는 전기화학반응을 활용하는 전해환원 공정 모델 개발을 위해 일반적 범위에서 용융염 공정에 적용 가능한 전기화학, 열역학 및 물질전달 이론들을 정리하였으며 전해환원 반응 특징을 반영한 특정 수식들 또한 정리하여 추후 예상되는 모델 개발에 기초를 제시하고자 하였다.

2. 수학적 모델의 체계

전기화학 파이로 공정의 수학적 모델은 목적에 따라 다양하게 개발될 수 있으나 기본적인 수식화는 일반적인 전기화학 반응기 개발에 필요한 것과 동일하다. Table 2는 전기화학 반응기 모델의 체계를 정리한 것으로 파이로 공정의 전해환원, 전해정련, 전해제련 공정들 역시 이와 같은 구조를 지니게 된다. 모델의 대상이 되는 물리적 차원에 따라 1차원, 2차원, 또는 3차원(1-D, 2-D, 3-D) 모델을 개발할 수 있다. 기본적인 수식들은 차원에 의존하지 않으나 물리적 형상

Table 2. Electrochemical system model structure

Dimension	Dynamics	Principle	Balance
1-D	Static Dynamic	Thermodynamics	Energy balance
2-D		Transport phenomena	Material balance
3-D		Reaction kinetics	Charge balance

에 따라 수식을 풀기위해 필요한 경계조건 등이 다르게 되며 수식이 복잡해지므로 일반적으로 1차원 모델이 검증된 후 상용 전산 툴을 이용하여 2차원, 3차원으로 확장하는 방법이 주로 사용된다.

전기화학 반응을 모사하여 반응기를 설계하는 과정은 반응기 운전 형태에 의존하게 된다. 실제 반응기가 정상상태에서 운전되는 경우 수식 모델은 정적(static) 상태를 가정하여 개발되며 회분식으로 운전되는 경우는 시간에 따른 변화를 모사하기 위해 동적(dynamic) 상태로 개발되어야 한다.

물리적 형태와 정적/동적 방법이 결정되었다며 전기화학 이론들을 활용해서 모델을 개발해야한다. 전기화학 이론들은 세부적으로는 열역학(thermodynamics), 이동현상(transport phenomena), 반응속도(reaction kinetics)로 구분할 수 있다. 각 현상들을 모사하는 이론들이 개발되어 지배 방정식이 제시되어 있으며 필요에 따라 새로운 이론을 제시할 수도 있다. 대표적으로 열역학 관계에서 얻을 수 있는 평형전위는 Nernst식, 전해질의 확산층 내에서 물질전달은 Nernst-Planck식, 전극 표면에서 반응속도는 Butler-Volmer 식으로 이러한 현상들을 모사할 수 있다. 전기화학적 이론들과 함께 수식(balance equation)들도 모델에 포함 되어야 한다. 전극에서 발생하는 반응에 의해 물질이 생성/소멸 되면 물질의 양이 변하므로 물질수지(material balance)가 필요하며 반응기에 공급/제거 되어야 하는 에너지 계산이 필요한 경우는 에너지수지(energy balance)를 세워야하는 한편 전해질 내에서 중성(neutrality) 조건을 맞추기 위해서는 전하수지(charge balance)를 사용해야한다.

3. 전해환원 공정 모델을 위한 지배 방정식

Fig. 1은 전해환원 공정 모델 수식 도출을 위해 개략적으로 나타낸 1차원 셀 구성도이다. Fig. 1에 전류와 포텐셜 및 O² 농도에 대한 기울기를 함께 표시하였다. 전류는 양이온

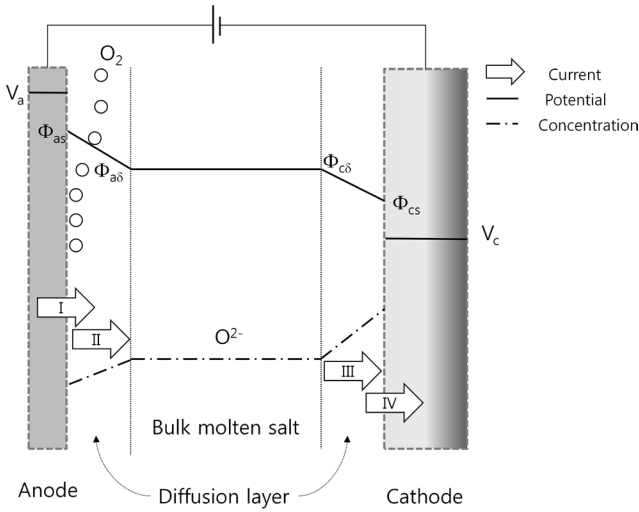


Fig. 1. Schematic diagram of an electrolytic reduction cell.

과 음이온의 이동에 의해 발생되나 Table 1에서 나타낸 것과 같이 전해환원 반응에서는 환원전극(cathode)의 산화물에서 생성되는 산소이온이 전해질을 지나 산화전극(anode)으로 이동함으로써 발생하는 것으로 생각하여 음이온인 O^{2-} 만 이 전류에 기여하는 것으로 고려하였으며 O^{2-} 는 음의 전하를 지니고 있기 때문에 전류와 반대 방향으로 움직이게 된다.

○ 산화전극

전해환원은 백금 고체 산화전극을 사용하므로 산화전극 내에서 전위차가 발생되지 않으며 V_a 의 일정한 전위가 걸리게 된다. 이는 실제 실험에서 측정될 수 있는 값으로 기준전극에 따라 상이한 값으로 나타나게 된다. 백금 고체 전극은 O^{2-} 의 산화반응에 참여하지 않는 비소모성 전극이므로 물질수지 역시 필요하지 않게 된다. 그러나, 탄소 전극이 산화전극으로 사용된다면 O^{2-} 와 전극물질의 반응에 의해 CO/CO_2 를 발생시키므로 시간에 따라 탄소 전극양이 감소된다. 이에 따라 전극에서 소비되는 탄소에 대한 물질수지가 필요하다.

○ 산화전극면

산화전극이 전해질과 접촉하는 전극면에서 포텐셜은 Fig. 1에 Φ_{as} 로 표시하였다. 일반적으로 산화전극과 산화전극면의 전위차에 의해 전극 반응이 유발되며 이때 이동하는 전하에 의해 발생하는 전류는 반응공학 이론에 기초한 Butler-Volmer식에 의해 표현된다. 그러나, 전해환원 반응의

산화전극 반응은 식(1)과 같이 기체가 발생하는 비가역 반응으로 정반응과 역반응 개념으로 접근한 Butler-Volmer식은 적용할 수 없게 된다. 이에 따라 Butler-Volmer식의 비가역 형태인 Tafel식(식(2))이 적합한 것으로 판단된다.



$$i^I = \frac{1}{A} \exp\left(\frac{\eta - a}{b}\right) \tag{2}$$

식(2)에서 A , i^I 와 η 는 각각 Fig. 1의 I에서의 전류밀도, 산화전극 면적과 과전압을 의미하며 상수 a 와 b 는 실험적으로 결정되어지는 상수이다. 과전압은 전극과 전극면 사이의 실제 전위차($\Delta\Phi = V_a - \Phi_{as}$)와 열역학적으로 결정되는 평형전위차($\Delta\Phi_0$)로부터 다음과 같이 정의된다.

$$\eta = \Delta\Phi - \Delta\Phi_0 = (V_a - \Phi_{as}) - \Delta\Phi_0 \tag{3}$$

○ 산화전극 확산층

일반적으로 전기화학에서는 전해질 벌크에서 농도 및 포텐셜 구배가 없는 반면 전해질 전체에 걸리는 농도 및 포텐셜 구배는 양 전극의 확산층에 존재하는 것으로 가정한다. 산화전극 계면 확산층에서 전류는 물질전달에 의해 발생되며 이는 식(4)로 표현되는 전달현상 이론으로부터 유도되는 Nernst-Planck식으로 표현된다.

$$i^{II} = \frac{F^2}{RT} \nabla\Phi (z^2 DC) + F(zD\nabla C) \tag{4}$$

위 식에서 i^{II} 는 Fig. 1의 II부분의 전류밀도를 나타내며 F 은 각각 Faraday 상수와 기체상수를 표시한다. 식(4) 우변의 첫 번째 항과 두 번째 항은 각각 전위차와 농도차에 의한 물질전달을 표현하며 z , D , C 는 각각 이온의 전하수, 확산계수와 몰농도를 의미한다.

산화전극 확산층의 두께를 δ_a 라하면 1차원 전극에서 식(4)의 포텐셜 구배는 다음과 같다.

$$\nabla\Phi = \frac{\Phi_{as} - \Phi_{ad}}{\delta_a} \tag{5}$$

전해정련과 대비되는 전해환원 산화전극 반응의 특징은 Table 1에서 정리한 것과 같이 기체가 전극면에서 발생되는 것이다. 이를 반영하기 위해서는 식(4)를 다음과 같이 변형하여 사용해야 한다.

$$i^{II} = K_m \frac{F^2}{RT} \nabla \Phi (z^2 D C) + F(z D \nabla C) \quad (6)$$

위 식에서 K_m 은 적용 모델에 따라 다음과 같이 식(7), 식(8) 또는 식(9)로 정의되는 값으로 이온의 전도도를 보정하는 역할을 한다.

$$K_m = \frac{1-f}{1+f/2} \quad (7)$$

$$K_m = (1-f)^{3/2} \quad (8)$$

$$K_m = 8 \frac{(1-f)(2-f)}{(4+f)(4-f)} \quad (9)$$

K_m 은 기포가 없는 상태의 전해질 전도도에 대한 기포가 있는 상태의 전해질 전도도의 비이며 f 는 전극표면에서의 공극률이다. 위 식들은 각각 Maxwell(식(7)), Bruggeman(식(8)), Meredith와 Tobias(식(9))에 의해 제안된 식들로 실험 데이터에 따라 적합한 모델을 선택적으로 채택할 수 있다.

○ 용융염

용융염 벌크 부분에서 포텐셜 구배와 농도 구배가 없는 것으로 가정하는 것이 일반적이므로 양 끝단의 포텐셜은 동일하여 $\Phi_{as} = \Phi_{cs}$ 이다. 용융염내 전류를 이동시키는 이온의 농도는 양 전극에서 출입되는 양에 따라 변화하게 되므로 용융염 벌크에서는 다음과 같은 물질수지만이 필요하게 된다.

$$V \frac{\partial C}{\partial t} = - \frac{\Delta i}{zF} \quad (10)$$

위 식에서 V 는 용융염 벌크의 부피로 시간에 따라 변화하지 않는 것으로 생각하였다. Δi 는 양전극에서 발생하는 전류밀도의 차로 환원전극에서 생성된 모든 이온들이 산화전극에서 소비된다면 차이가 발생되지 않으므로 용융염 벌크

에서 농도변화는 없게 된다.

○ 환원전극 확산층

환원전극 확산층에서 발생하는 현상은 산화전극 확산층과 동일하며 기체가 발생되지 않는 것을 제외하면 동일한 지배 방정식을 적용할 수 있다. 따라서, 환원전극 확산층에서 물질전달식은 식(11)과 같이 표현되어 Fig. 1의 III 영역의 전류를 나타낸다.

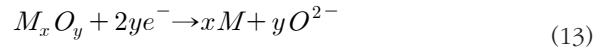
$$i^{III} = \frac{F^2}{RT} \nabla \Phi (z^2 D C) + F(z D \nabla C) \quad (11)$$

환원전극 확산층의 두께를 δ_c 라하면 1차원 전극에서 위의 포텐셜 구배는 다음과 같다.

$$\nabla \Phi = \frac{\Phi_{cd} - \Phi_{cs}}{\delta_c} \quad (12)$$

○ 환원전극면

전해환원 공정의 환원전극의 전기화학반응은 산화물이 전자를 받는 직접 환원인 경우 식(13)과 같이 발생하는 것으로 가정할 수 있으며 산화물에서 산소 이온이 지속적으로 제거되므로 생성된 금속은 다공성 성질을 지니게 된다.



이 때, 발생하는 전류는 전극의 다공성 성질에 의해 용액상과 금속상의 두 부분으로 나뉘어져 흐르게 된다. 전체 전류는 이들 전류들의 합으로 다음 식과 같다[16].

$$i^{IV} = i^m + i^e \quad (14)$$

위 식에서 i^m , i^e 는 각각 금속상과 전해질인 용액에서의 전류밀도를 의미한다. 금속상에서는 전자 형태로 이동하고 용액상에서는 이온 상태로 전류가 발생하기 때문에 각각은 다음 식들로 정리된다.

$$i^m = - \sigma \nabla \Phi^m \quad (15)$$

$$i^e = FzJ \quad (16)$$

$$J = -D \nabla C - zDC \nabla \Phi^e \quad (17)$$

위 식들에서 Φ^m, Φ^e 은 각각 금속과 전해질에서 포텐셜을 의미하며 σ 는 금속의 전기 전도도이다. 다공성 전극의 금속과 용액 사이에는 전기화학 반응이 발생되어 용액상의 전류가 변화하며 이 전류 변화는 Butler-Volmer 형태로 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\nabla i^e = i_0 \left\{ \exp \left[\frac{\alpha F}{RT} (\Phi^m - \Phi^e) \right] - \exp \left[- \frac{(1-\alpha)F}{RT} (\Phi^m - \Phi^e) \right] \right\} \quad (18)$$

위 식에서 α 는 활성화 에너지의 비대칭성을 표현하는 이동계수(transfer coefficient)로 1에서 0의 값을 갖게 되며 i_0 는 교환전류밀도를 의미한다.

메트릭스의 고체상은 환원이 진행됨에 따라 금속-산화물의 조성 또는 금속 산화물의 위치에 따라 전도도가 거리에 의존하게 된다. 만약 완전히 환원되어 고체상이 전기전도도가 높은 금속상이라면 고체상에서 포텐셜은 전극에 인가된 전위가 되며 용액상의 전위도 거리에 무관하다면 각 상에서의 포텐셜은 다음과 같다.

$$\Phi^m = V_c \quad (19)$$

$$\Phi^e = \Phi_{cs} \quad (20)$$

○ 환원전극

전해환원 환원전극에서 산화물이 금속으로 전환되며 전체적으로 산소를 이온으로 잃게 되어 전류가 흐르면 환원전극 고체 내의 산소 조성이 변화하게 된다. 산소를 대상 물질로 설정하면 산소의 변화량은 전류 형태로 고체를 빠져나가는 부분을 고려하면 얻을 수 있다. 이는 물질수지로 다음과 같다.

$$\frac{\partial(VC)}{\partial t} = - \nabla \cdot \frac{i}{zF} \quad (21)$$

위 식에서 V 는 금속산화물인 환원전극의 부피로 환원이 진행되면 변화하게 된다.

○ 경계조건

위에서 정리한 전해환원 셀은 5개의 영역으로 구분되었

으며 각각에 대해 지배방정식들이 제시되었다. 각 영역들의 경계에서는 이들을 연결하는 경계조건들이 존재한다. 먼저, 포텐셜의 경우 모든 영역을 관통하는 포텐셜 차이의 합은 양전극에 걸리는 전압차와 같아야 한다.

$$\Delta E = (V_a - V_c) = (V_a - \Phi_{as}) + (\Phi_{as} - \Phi_{ai}) + (\Phi_{ci} - \Phi_{cs}) + (\Phi_{cs} - V_c) \quad (22)$$

이와 함께 전해질에서 중성 조건을 만족해야 하므로 전하수지가 성립해야 한다. 이는 한쪽 전극에서 나온 전류는 반드시 반대쪽 전극으로 들어가는 것을 의미하는 것으로 다음과 같은 전류 관계식으로 표현된다.

$$i^I = i^{II} = i^{III} = i^{IV} \quad (23)$$

4. 결론

전기화학 파이프 공정들인 전해환원, 전해정련, 전해제련 공정들 중 전해환원 공정은 기술개발 기간이 상대적으로 짧았던 공정으로 전산 모사에 대한 연구 역시 가장 적게 이루어졌다. 전해환원 공정은 전해정련/전해제련 공정과 다른 특징들을 보이고 있기 때문에 기존에 전해정련/전해제련 공정에 대해 개발된 공정 모델을 직접 사용하는 것에는 무리가 따르게 된다. 본 연구에서는 전해환원 공정의 특징인 기체 발생과 다공성 전극을 고려하여 모델 개발에 필요한 기존 이론들과 지배 방정식들을 정리하여 추후 모델 개발을 위한 기초를 제시하고자 하였다.

전해환원 셀을 전극, 전극면, 확산층 등으로 구분하였을 때 전극면에서 전류는 반응공학에 기초한 Butler-Volmer식이 적용가능하며 비가역 반응인 산화전극에서는 Tafel식이 유효할 것으로 판단되었다. 확산층에서 전류는 물질전달 현상에 의해 나타나며 농도 및 전위차에 의해 발생하는 물질전달을 표현하는 Nernst-Plank식을 사용할 수 있을 것이다. 이와 함께 산화전극은 생성된 기체에 의해 유효전극 표면적이 축소되므로 이를 고려한 수식이 필요하며 환원전극은 전해환원 결과로 발생하는 다공성 성질을 고려한 수식이 결합되어야 한다. 본 연구에서는 이러한 수식들과 함께 각 구역을 연결시키는 경계조건을 정리하여 제시된 수식들의 결합 방법을 나타내었다. 본 연구의 결과를 기초로 실험조건에 맞도록

수식을 변형하고 실험데이터를 사용하여 필요한 매개변수를 결정한다면 전해환원 셀을 모사할 수 있을 것으로 예상되며 상용 전산틀과 결합시켰을 경우 다양한 형상의 전극 또한 표현할 수 있을 것으로 기대된다.

REFERENCES

- [1] J.P. Ackerman, "PYRO, a system for modeling fuel reprocessing", *Trans. Am. Nucl. Soc.*, 60, pp. 168-169 (1989).
- [2] H.P. Nawada, N.P. Bhat, and G.R. Balasubramanian, "Thermochemical modeling of electrorefining process for reprocessing spent nuclear Fuel", *J. Nucl. Sci. Technol.*, 32, pp. 1127-1137 (1995).
- [3] H.P. Nawada and N.P. Bhat, "Thermochemical modeling of electrotransport of uranium and plutonium in an electrorefiner", *Nucl. Eng. Des.*, 179, pp. 75-99 (1998).
- [4] R.K. Ahluwalia and H.K. Geyer, "The GC computer code for flow sheet simulation of pyrochemical processing of spent nuclear fuels", *Nucl. Technol.*, 116, pp. 180-195 (1996).
- [5] T. Kobayashi and M. Tokiwai, "Development of TRAIL, a simulation code for molten salt electrorefining of spent nuclear fuel", *J. Alloys Compd.*, 197, pp. 7-16 (1993).
- [6] T. Kobayashi, M. Tokiwai, and E. C. Gay, "Investigation of cell resistance for molten salt electrorefining of spent nuclear fuel", *J. Nucl. Sci. Technol.*, 32, pp. 68-74 (1995).
- [7] T. Kobayashi, R. Fujita, M. Fujie, and T. Koyama, "Polarization effects in the molten salt electrorefining of spent nuclear fuel", *J. Nucl. Sci. Technol.*, 32, pp. 653-663 (1995).
- [8] T. Kobayashi, R. Fujita, H. Nakamura, and T. Koyama, "Evaluation of cadmium pool potential in a electrorefiner with ceramic partition for spent metallic fuel", *J. Nucl. Sci. Technol.*, 34, pp. 50-57 (1997).
- [9] B.G. Park, "A time-dependent simulation of molten salt electrolysis for nuclear waste transmutation", Ph.D. dissertation, Seoul National University, Korea (1999).
- [10] Z. Tomczuk, J.P. Ackerman, R.D. Wolson, and W. E. Miller, "Uranium transport to solid electrodes in pyrochemical reprocessing of nuclear fuel", *J. Electrochem. Soc.*, 139, pp. 3523-3528 (1992).
- [11] J. Bae, H.O. Nam, K.W. Yi, B.G. Park, and I. S. Hwang, "Numerical assessment of pyrochemical process performance for PEACER system", *Nucl. Eng. Des.*, 240, pp. 1679-1687 (2010).
- [12] S. Choi, J. Park, K.R. Kim, H.S. Jung, I.S. Hwang, B.G. Park, K.W. Yi, H.S. Lee, D.H. Ahn, and S. Paek, "Three-dimensional multispecies current density simulation of molten-salt electrorefining", *J. Alloys Compd.*, 503, pp. 177-185 (2010).
- [13] R.O. Hoover, S. Phongikaroon, S. Li, M. Simpson, and T.S. Yoo, "A computational model of the Mark-IV electrorefiner: Phase I - fuel basket/salt interface", *J. Eng. Gas Turb. Power*, 131, 054503 (2009).
- [14] R.O. Hoover, S. Phongikaroon, M.F. Simpson, S.X. Li, and T.S. Yoo, "Development of computational models for the Mark-IV electrorefiner - effect of uranium, plutonium, and zirconium dissolution at the fuel basket/salt interface", *Nucl. Technol.*, 171, pp. 276-284 (2010).
- [15] R.O. Hoover, S. Phongikaroon, M.F. Simpson, and T.S. Yoo, "Computational model of the Mark-IV electrorefiner - 2D potential and current distributions", *Nucl. Technol.*, 173, pp. 176-182 (2011).
- [16] S.J. Newman and C.W. Tobias, "Theoretical analysis of current distribution in porous electrodes", *J. Electrochem. Soc.*, 109, pp. 1183-1191 (1962).