

Modeling of High-throughput Uranium Electrorefiner and Validation for Different Electrode Configuration

고효율 우라늄 전해정련장치 모델링 및 전극 구성에 대한 검증

Young Min Kim¹, Dae Young Kim¹, Bung Uk Yoo¹, Jun Hyuk Jang², Sung Jai Lee², Sung Bin Park², Han soo Lee², and Jong Hyeon Lee^{1*}

¹Chungnam National University, 99 Daehak-ro, Yuseong-gu, Daejeon, Republic of Korea

²Korea Atomic Energy Research Institute, 111, Daedeok-daero, 989 beon-gil, Yuseong-gu, Daejeon, Republic of Korea

김영민¹, 김대영¹, 유병욱¹, 장준혁², 이성재², 박성빈², 이한수², 이종현^{1*}

¹충남대학교, 대전광역시 유성구 대학로 99

²한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 989번길 111

(Received September 29, 2017 / Revised October 26, 2017 / Approved November 3, 2017)

In order to build a general model of a high-throughput uranium electrorefining process according to the electrode configuration, numerical analysis was conducted using the COMSOL Multiphysics V5.3 electrodeposition module with Ordinary Differential Equation (ODE) interfaces. The generated model was validated by comparing a current density-potential curve according to the distance between the anode and cathode and the electrode array, using a lab-scale (1kg U/day) multi-electrode electrorefiner made by the Korea Atomic Energy Research Institute (KAERI). The operating temperature was 500°C and LiCl-KCl eutectic with 3.5wt% UCl₃ was used for molten salt. The efficiency of the uranium electrorefining apparatus was improved by lowering the cell potential as the distance between the electrodes decreased and the anode/cathode area ratio increased. This approach will be useful for constructing database for safety design of high throughput spent nuclear fuel electrorefiners.

Keywords: Electrorefining, High-throughput, Uranium, COMSOL Multiphysics, Tertiary current distribution

* Corresponding Author.

Jong Hyeon Lee, Chungnam National University, E-mail: jonglee@cnu.ac.kr, Tel: +82-42-821-6596

ORCID

Young Min Kim

<http://orcid.org/0000-0001-7700-2985>

Dae Young Kim

<http://orcid.org/0000-0003-2844-1169>

Bung Uk Yoo

<http://orcid.org/0000-0003-2774-4096>

Jun Hyuk Jang

<http://orcid.org/0000-0002-5453-8055>

Sung Jai Lee

<http://orcid.org/0000-0001-7639-1210>

Sung Bin Park

<http://orcid.org/0000-0002-5400-0474>

Han soo Lee

<http://orcid.org/0000-0002-1469-4918>

Jong Hyeon Lee

<http://orcid.org/0000-0003-3193-9128>

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited

전극 구성에 따른 고효율 전해정련공정의 일반적인 모델을 구축하기 위하여, 상미분방정식 인터페이스를 갖는 COMSOL Multiphysics V5.3 전착 모듈을 사용하여 수치해석을 실시하였다. 구축된 모델은 한국원자력연구원에서 제작한 실험실 규모 (1kg 우라늄/day 규모) 다중배열전극 전해정련장치를 사용해 전극 간 거리, 전극 배열을 변수로 하여 실시한 실험의 전류밀도-전위 곡선과 비교하였다. 공정온도는 500℃이다. 용융염은 3wt% UCl_3 가 포함된 LiCl-KCl 공융염을 사용하였다. 검증된 모델을 이용하여 전류밀도-셀전위 곡선을 계산한 결과 전극 간 거리가 가까울수록, 전극 배열은 양극/음극 면적비가 증가할수록 셀 전위가 낮아져 전해정련장치의 우라늄 처리효율을 향상시킬 수 있다는 것을 확인하였다. 이러한 접근은 고출력 사용후핵연료 전해정련기의 안전설계를 위한 데이터베이스 구축에 유용할 것이다.

중심단어: 전해정련, 고출력, 우라늄, COMSOL Multiphysics, 삼차전류분포

1. Introduction

파이로프로세스는 경수원자로 (Light Water Reactor) 사용후핵연료의 부피, 방사능, 열을 줄일 수 있다는 장점이 있어 세계적으로 활발한 연구가 진행중이다. 또한 핵확산저항성을 늘리는 동시에 초우라늄 원소의 회수 및 재활용이 가능하다. 따라서 파이로프로세스의 성공적인 개발은 우라늄 사용 효율을 늘릴 뿐만 아니라, 폐기물의 양과 방사능을 줄일 수 있어, 고속 원자로 체계의 필수 핵연료 주기공정으로써 연구되고 있다[1-2].

한국원자력연구원은 경수원자로의 사용후핵연료를 소듐 냉각 고속원자로 (Sodium-cooled Fast Reactor)의 원료로 재활용하기 위해 파이로프로세스의 개발을 추진해 왔다. 그 중에서도 전해정련 공정은 사용후핵연료의 약 93%를 차지하는 우라늄의 회수 과정에서 순도를 결정하는 가장 중요한 공정 중 하나이다. 다량의 우라늄 처리는 파이로프로세스의 필수 개선사항 중의 하나이다. 따라서, 파이로프로세스의 효율 증가를 위해 전해정련기의 우라늄 처리속도 증대는 필수적이다.

전극 면적의 증가는 처리속도를 늘리는 가장 직접적인 방법 중의 하나이다. 따라서 한국원자력연구원에서는 양극 바스켓과 음극 다발을 일정 간격으로 배열한 다중배열전극 전해정련장치를 고안하여, 전극 면적 증가를 통한 전해정련공정의 처리량 및 속도를 늘리고자 하였다.

Kim et al.(2013)은 COMSOL 코드를 이용해 순환전압전류법(Cyclic Voltammetry), 선형스weep전압전류법(Linearly Sweep Voltammetry) 등의 전기화학적 분석기법을 구현하였고,

음극 위치에 따른 우라늄 전착 두께, 온도에 따른 분극 곡선을 합리적으로 예측하고 한국원자력연구원에서 실시한 실험과 비교하였다[3]. 하지만 원형의 전해정련기는 직사각형의 전해정련기와 비교했을 때, 동일 표면적(혹은 부피) 대비 사용후핵연료의 처리 효율이 낮기 때문에 직사각형의 조밀한 전해정련기의 장치 개발이 필요하다.

Yoo et al.(2015)은 우라늄 처리량을 늘리기 위하여 직육면체의 전해정련 셀에서 음극의 형상 (봉상, 판상), 대류의 유무, 전극 배열 및 전극 면적 비에 따른 용해-전착 거동, 전류밀도, 과전위 분포를 COMSOL 코드를 이용하여 전산모사 및 검증 실험을 실시하였다[4]. 전해정련공정은 전극 표면의 확산층 내에서의 전기화학 반응 및 물질전달이 지배적이지만, 확산층에 대한 고려 없이 계산이 진행되었다. 이는 전극 계면의 물리화학적 현상을 충분히 고려하지 못하므로 정량적 계산결과를 도출하는 데에는 한계가 있다.

확산층을 고려하여 전해정련공정의 전산모사를 진행한 논문은 다수 보고가 되어왔다. Seo et al.(2017), Zhang et al.(2014), Kobayashi et al.(1993) 및 Park et al.(1991) 등의 연구진은 자체 개발한 코드(TRAIL, REFIN 등) 및 알고리즘을 이용하여 액체금속전극 전해정련공정에서 우라늄, 플루토늄의 양극 용해, 음극 전착 거동 및 확산층 두께 민감도 등을 모사하였다[5-8]. 위의 모델들은 Tomczuk et al.(1992)[9]이 연구한 Mark-IV 전해정련 실험을 합리적으로 벤치마킹하였다. 하지만 Mark-IV라는 특정한 형상에만 적용되어 전극 형상, 전극 간 거리 및 공정 조건이 변화되었을 때 범용적으로 적용 가능한지는 검증되지 않았다.

Srihari et al.(2015)은 상용 다중물리해석 툴인 COMSOL,

이차전류분포 모듈을 이용하여, 시간에 따른 염과 액체 카드뮴 양극 내의 우라늄, 플루토늄 조성, 음극 전착량, 음극 표면, 염 및 카드뮴 양극에 존재하는 우라늄/플루토늄 비 및 셀 전위를 전산모사하였다[10]. 하지만, 이 연구 역시 Mark-IV 전해정련 장치 중 특정 형상에 대한 실험을 벤치마킹하였을 뿐 장치의 형상이 변경되었을 때 여전히 적용 가능한 모델인지에 대한 확인이 이루어지지 않아 형상 관련 민감도에 대한 검증이 진행되지 않았다.

따라서 본 연구에서는, COMSOL Multiphysics V5.3, 삼차전류분포 모듈을 이용하여, 전극 간 거리, 전극 배열 등의 형상 조건을 변수로 모델을 구축하였다. 한국원자력연구원 에서 제작한 실험실 규모 전해정련장치를 이용해 열화우라늄을 양극의 원료로 하여 진행한 정전류 전해실험과의 전류밀도-음극전위 곡선의 비교/검증을 통하여 계산 결과의 신뢰성을 확보하였다. 이를 토대로 전류밀도-셀 전위 곡선을 이용하여, 가장 낮은 셀 전위를 갖는 전극 배열 및 전극 간 거리를 갖는 형상 조건을 도출하여 고출력 전해정련장치 설계에 필요한 기반 데이터를 제시하였다.

2. Model description

2.1 지배방정식

전해정련 공정은 용융염 내에 존재하는 금속 이온이 양극에서 음극로 이동하는 물질 이동, 전하 전달에 의해 양극과 음극 표면에서 각각 용해, 전착이 일어나는 전기화학적 반응으로 나눌 수 있다[11].

일반적으로 전해질 내에서 화학종 j 에 대한 질량 보존은 식 (1) 을 따른다 :

$$\frac{\partial c_j}{\partial t} = -\nabla \cdot N_j \quad (1)$$

c_j 는 j 화학종의 농도 ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$), t 는 시간 (s), N_j 는 j 화학종의 유속 ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)이다.

유속은 이온이 유체 내에서 확산, 이동, 대류에 의해 계산되는 Nernst-Planck 식을 따르며, 이는 식 (2)과 같다.

$$N_j = -D_j \nabla c_j - z_j \mu_j F c_j \nabla \phi + c_j u \quad (2)$$

여기서, D_j 는 확산계수 ($\text{m}^2 \cdot \text{s}$), z_j 는 j 이온의 전하수 (dimensionless), μ_j 는 j 이온의 이동도 ($\text{S} \cdot \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$), F 는 Faraday 상수 ($\text{C} \cdot \text{mol}^{-1}$), ϕ 은 전해질 전압 (V), u 는 용융염의 속도 ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)이다. 우변의 첫 번째 항은 확산, 두 번째 항은 전기 이동, 세 번째 항은 대류에 상응한다.

전해질 내에서의 전류는 이온의 이동에 의해 야기된다고 가정하였고, 전류밀도벡터는 모든 화학종의 유속의 총합을 이용해 식 (3)과 같이 묘사된다 :

$$i_t = F \sum_j z_j N_j \quad (3)$$

위의 식 (3)에서, i_t 은 전해질 내에서의 전류밀도벡터이며, 전류 수지(current balance)에 의해 식 (4)가 된다 :

$$\nabla \cdot i_t = Q_t \quad (4)$$

Q_t 은 발생원(source) 혹은 흡수원(sink) 이다. 물질 수지(Material balance)와 전류 수지는 미지수인 화학종의 농도 당 하나의 방정식을 제공하지만, 추가적인 미지수인 전해질 전압 (ϕ , V)을 얻기 위해서는 식 (5)와 같은 전기 중성(Electroneutrality) 조건이 주어져야 한다.

$$\sum_j z_j c_j = 0 \quad (5)$$

확산층 내에서 전기 이동은 확산에 비해 매우 작기 때문에 무시할 수 있으며, 대류의 영향은 없다고 가정할 때, 식 (2)의 N_j 는 식 (6)으로 표현될 수 있다[12].

$$N_j = -D_j \nabla c_j \quad (6)$$

각각의 확산층에서, 벌크 부분과 맞닿는 부분의 표면 이온 농도는 벌크 부분의 이온 농도와 동일할 것이다. 따라서, 확산층과 벌크의 경계 부분에서의 이온 농도는 식 (7)과 같다.

$$c_j = c_{b,j} \quad (7)$$

$c_{b,j}$ 는 벌크에서 j 화학종의 농도이다.

전극 표면에서 화학종의 유속을 전류와 연관 지을 때, 식 (8)의 전기화학 반응식은 화학양론계수 ν_j 를 정의하는 데 쓰인다 :

$$\sum_{ox} \nu_{ox} S_{ox} + ne^- \Leftrightarrow \sum_{red} \nu_{red} S_{red} \quad (8)$$

양수가 되는 ν_{red} 는 환원반응에서 생성물이고, 음수가 되는 ν_{ox} 는 반응물이다. S_{ox} 와 S_{red} 는 각각 산화된 상태의 화학종, 환원된 상태의 화학종을 의미한다. n 은 반응에 참여하는 전자의 개수이며, 항상 양수이다.

전극/전해질 계면에 수직 방향인 몰 유속 (N_j , mol · m⁻² · s⁻¹) 는 패러데이 법칙에 따라 식 (9)와 같이 전극 반응에 의해 생성되는 모든 유속을 합산함으로써 계산된다.

$$N_j = \sum m \frac{\nu_{i,m} i_{loc,m}}{n_m F} \quad (9)$$

이때, $i_{loc,m}$ 은 전극 표면에서 m 화학종에 인가되는 국부 전류밀도 (A · m⁻²), n_m (dimensionless)은 반응에 참여하는 전자 수이다.

국부전류밀도는 음극(식 (10)), 양극(식 (11))에 각각 적용되는 농도 의존성 Butler-Volmer 식에 의해 결정된다.

$$i_{loc,j}^{cathode} = \frac{i_{o,j} \left[\frac{C_R}{C_R^*} \exp\left(\frac{a_a F \eta}{RT}\right) - \frac{C_O}{C_O^*} \exp\left(\frac{a_c F \eta}{RT}\right) \right]}{1 + \frac{i_{o,j}}{i_{l,j}} \left[\frac{C_R}{C_R^*} \exp\left(\frac{a_a F \eta}{RT}\right) - \frac{C_O}{C_O^*} \exp\left(\frac{a_c F \eta}{RT}\right) \right]} \quad (10)$$

$$i_{loc,j}^{anode} = i_{o,j} \left[\frac{C_R}{C_R^*} \exp\left(\frac{a_a F \eta}{RT}\right) - \frac{C_O}{C_O^*} \exp\left(\frac{a_c F \eta}{RT}\right) \right] \quad (11)$$

여기서, $i_{o,j}$ 는 j 화학종의 교환전류밀도 (A · m⁻²), $i_{l,j}$ 는 j 화학종의 한계전류밀도 (A · m⁻²), C_R 은 전극 표면에서의 환원제 농도 (mol · m⁻³), C_R^* 는 벌크 부분의 환원제 농도 (mol · m⁻³), C_O 은 전극 표면에서의 산화제 농도 (mol · m⁻³), C_O^* 는 벌크 부분의 산화제 농도 (mol · m⁻³)이다. $a_a(a_c)$ 는 양극(음극) 전달 상수 (dimensionless) 이다[13]. R 은 기체 상수 (J · mol⁻¹ · K⁻¹), T 는 온도 (K), η 는 활성화과전압 (V)이다.

전해질/전극 표면의 계면에서의 활성화과전압 η 는 식 (12)과 같이 정의되며,

$$\eta = \phi_s - \phi_l - E_{eq} \quad (12)$$

ϕ_s 는 전극 내 전위 (V), ϕ_l 는 전극 주변의 전해질 전위 (V), E_{eq} 는 평형 전위 (V) 이다.

만약 전극 표면에서 화학종이 고갈된다면, 환원반응으로 인한 전류밀도는 최대값을 갖게 되는데, 이때의 전류밀도를 한계전류밀도라고 하며 아래의 식 (13) 과 같다.

$$i_{l,j} = \frac{n_j F D_j c_{b,j}}{\delta} \quad (13)$$

δ 는 확산층의 두께 (m) 이다.

정전류 전해정련 조건은 음극에 전류가 인가된다. 전극 면적 대비 인가된 전류는 전극 표면에서 전기화학반응에 의한 국부전류밀도의 총합으로 나타낼 수 있으며, 식 (14)과 같다.

$$I_{appl} = A \cdot \sum_{i=1}^n i_{loc,i} \quad (14)$$

I_{appl} 은 인가 전류 (A), A 는 전극 표면적 (m²)이다.

시간 경과에 따른 전해질 내 j 화학종의 벌크 부분 이온 농도는 상미분방정식 인터페이스를 이용해 삼차전류밀도분포와 연동하였다. 아래 식 (15)을 이용하여 벌크 이온 농도를 계산하였다.

$$\int V_{salt} \frac{\partial c_{b,i}}{\partial t} dV_{salt} = \int A_{anode} \left(\frac{i_{loc,i}}{zF} \right) dA_{anode} - \int A_{cathode} \left(\frac{i_{loc,i}}{zF} \right) dA_{cathode} \quad (15)$$

이때, V_{salt} 는 용융염의 부피 (m³), 우항은 전극에서 전기화학반응에 의해 생성 / 소멸되는 유속이다.

전해정련공정에서 음극은 전기화학적반응에 의해 이온이 금속으로 전착되며, 이에 따라 음극의 표면적은 계속 커지게 된다. 이때, 전착되는 금속의 성장 속도는 전극 표면의 전류 분포 계면에 의해 정의된다.

전착된 종의 표면 농도 변수는 전착된 층의 두께를 계산하는데 사용될 수 있으며 전착 속도는 변형 형상의 경계 속도를 설정하는데 사용된다.

전착은 식 (16)과 같이 항상 전해질 영역을 향하는 방향으로 전극 경계의 법선 방향으로 발생한다고 가정한다.

$$\frac{\partial x}{\partial t} \cdot n = v_{dep,tot} \quad (16)$$

이때, x 는 거리 (m), n 은 수직 방향으로의 벡터(dimensionless), $v_{dep,tot}$ 는 전체 성장 속도 (m · s⁻¹)이며, 식 (17)에 따라 모든 화학종 및 전극반응에 대한 속도의 합으로 정의된다.

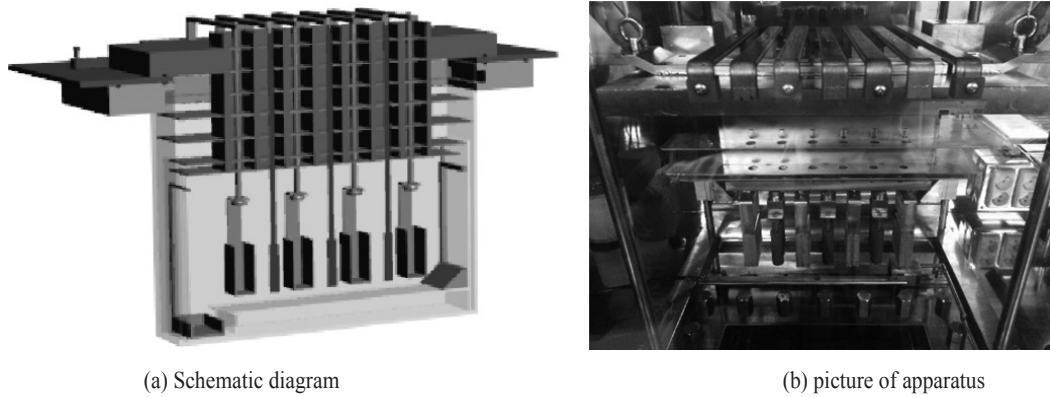


Fig. 1. Schematic diagram and picture of multi-array electrorefiner.

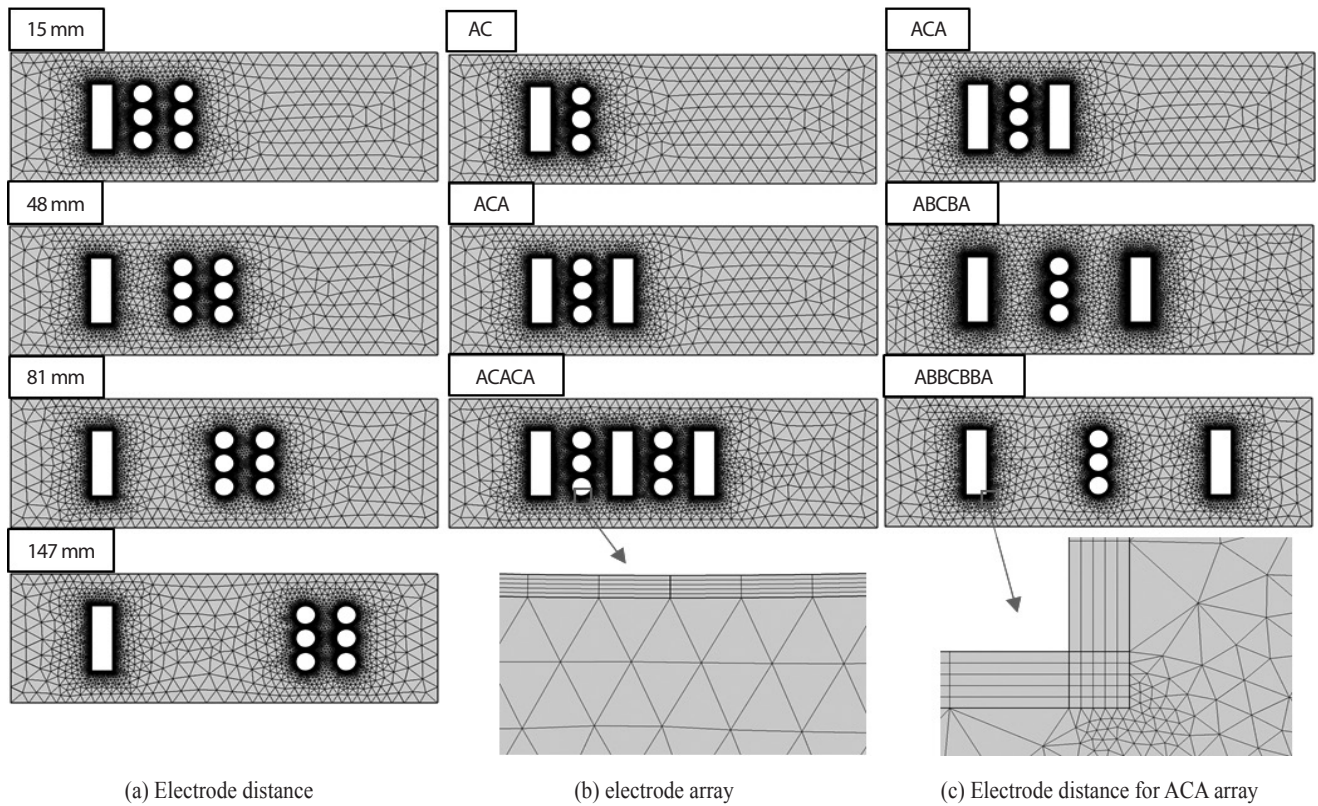


Fig. 2. Meshed geometries of multi-electrode electrorefiner.

$$v_{dep,tot} = \sum_j \frac{M_j}{\rho_j} \sum_m \frac{v_{i,m} i_{loc,m}}{n_m F} \quad (17)$$

M_j ($\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$)은 물질량이며, ρ_j ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)는 화학종의 밀도이다.

2.2 Geometry & Mesh

Fig. 1은 한국원자력연구원에서 제작하여 운영한 실험실 규모 (1kg U/day) 다중배열전극 전해정련장치의 개략도(a)

Table 1. Material properties of Uranium and boundary conditions

Parameters	Expressions & Unit	Value
Diffusion coefficient of U^{3+}	DU ($m^2 \cdot s^{-1}$)	1.99×10^{-9} [14]
Mobility of U^{3+}	μ ($S \cdot mol \cdot kg^{-1}$)	3.10×10^{-13} [11]
Exchange current density of $U^{3+} U$	i_0 ($A \cdot m^{-2}$)	624.4 [15]
Molar mass	M_u ($g \cdot mol^{-1}$)	238.02
Density of metal	ρ ($g \cdot cm^{-3}$)	$\frac{2.0 \text{ (Cathode)}}{19.1 \text{ (Anode)}}$ [16]
Concentration of UCl_3	C_U (wt%)	3.5
Operating temperature	T (K)	773.15
Equilibrium potential (vs Ag/AgCl)	E_{eq} (V)	$E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{[Ox]}{[Red]} \right)$
Applied current density	i ($mA \cdot cm^{-2}$)	20, 40, 80, 120, 160, 200, 240

및 사진(b)이다. 우라늄 수집 구역을 제외한 전해반응기는 가로 325 mm, 세로 105 mm, 높이 155 mm 이다. 양극은 타공 스테인레스 재질 바스켓에 열화우라늄을 장입하는 형태이며, 가로 16 mm, 세로 53 mm, 높이 50.5 mm이다. 봉형의 음극은 직경 15 mm, 높이 50 mm이다. 양극-음극 간 거리는 가장 가까운 모서리를 기준으로 15 mm 이다. Fig. 2는 전극 배열 및 거리에 따른 우라늄 전착 특성을 평가하기 위해 실험 조건과 동일하게 제작한 2차원의 격자 형상이다. 우라늄 수집 구역과 스크래퍼는 해석 대상에서 제외하였다. 전극 간 거리는 양극과 음극의 가장 가까운 거리를 기준으로 15 mm, 48 mm, 81 mm, 147 mm 이다. 전극 배열은 AC, ACA, ACACA 배열과 ACA, ABCBA, ABBCBBA이다. 이때, B는 양극과 음극 사이에 15 mm의 간격이 있다는 의미이다. 전극 간 거리는 2차원 해석이기 때문에 높이는 염이 담겨있는 30 mm만을 고려하였고, 밑면은 없다고 가정하였다. 확산층의 두께는 Seo et al.(2017)[5]의 확산층 두께 민감도 조사(0.02 mm, 0.2 mm)에서, 층 두께가 얇을수록 실험과 계산의 오차가 더 적다는 고찰을 토대로 0.02 mm 로 가정하였다. 확산층 내부의 격자는 Mapped mesh를 이용하였으며, 그 외의 부분은 최대 13.7 mm의 조대한 격자를 생성하여,

정확성과 경제적 효율성을 모두 획득할 수 있도록 격자를 생성하였다.

2.3 경계 및 초기 조건

전산모사에 이용된 우라늄 금속/이온의 물성 및 경계조건을 Table 1에 나타내었다. 우라늄의 확산계수는 Kwon et al.(2016)의 제1원리 계산으로 얻은 값이다[14]. 벌크 전해질 내에 존재하는 U^{3+} 이온의 전기적 이동도는 Nernstian-Einstein 관계에 의거하여 계산한 값을 사용하였다[11]. $U^{3+}|U$ 반응의 교환전류밀도는 U^{3+} 이온 농도와 선형적 관계에 의거해 $624.4 A \cdot m^{-2}$ 의 값을 적용했다[15]. 음극에 전착되는 우라늄의 밀도는 수지상 성장을 고려하여 $2.0 g \cdot cm^{-3}$ 으로 가정하였으며, 양극에서 용해되는 우라늄의 밀도는 CRC handbook에서 발취해 이용하였다[16]. 사용된 용융염은 LiCl-KCl eutectic salt + 3.5wt% UCl_3 이다. 공정 온도는 773.15 K 이다. 환원 전위는 U^{3+} 이온 농도에 의존하는 Nernst 식을 이용하였으며, 이때 활동도 계수 (Activity coefficient)는 1이라고 가정하였다. 정전류 조건의 전해정련을 위하여, 20~240 $mA \cdot cm^{-2}$ 의 전류밀도에 준하는 전류를

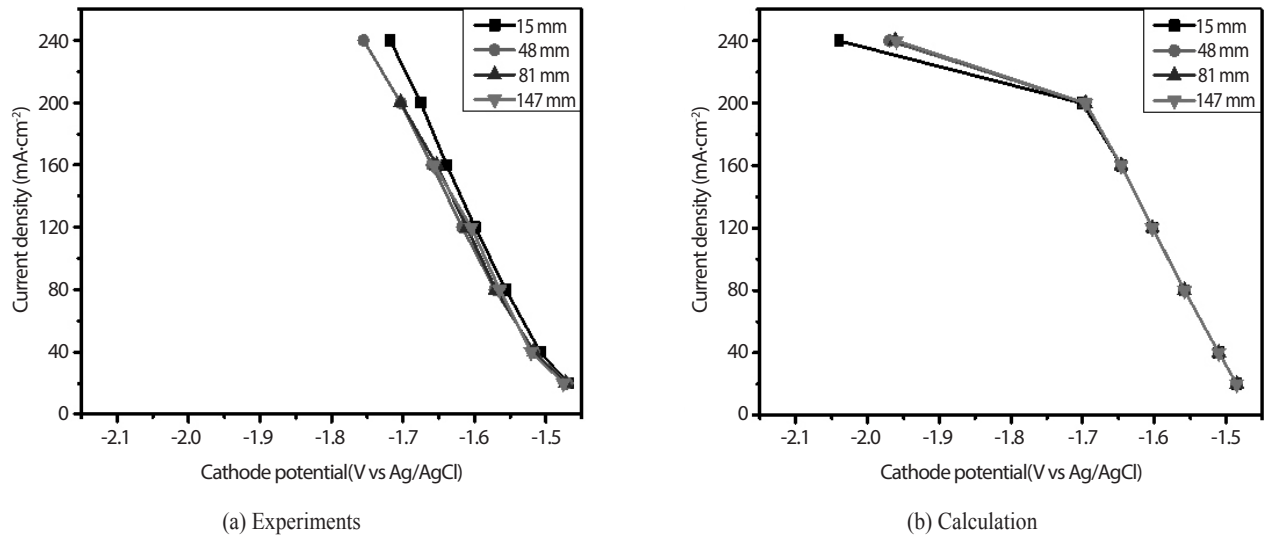


Fig. 3. Current density-Cathode potential curve depending on the electrode distance.

Table 2. Linearly fitted slope of current density-cathode potential curve with electrode distance

Slope of i-V curve	15 mm	48 mm	81 mm	147 mm
Experiments	-908.79585	-802.75952	-810.28727	-807.12392
Calculation (20~160 mA · cm ²)	-870.5763	-870.21718	-870.10167	-870.09713
Calculation (20~240 mA · cm ²)	-386.27868	-456.83986	-466.44153	-486.45612

음극에 인가하였다. 본 해석에서, 전극의 회전이 없어 전해질의 완전혼합은 이루어지지 않고, 전기화학기반 전착/용해 반응 외의 불균일 반응은 일어나지 않는다고 가정하였다.

3. Results and Discussions

COMSOL Multiphysics V5.3으로 구축한 정전류 전해정련 모델이 타당한지 확인하기 위하여, Fig. 2의 그림과 같은 형상 조건을 변수로 한 계산결과를 한국원자력연구원의 실험실 규모 (1kg U/day) 다중배열전극 전해정련장치를 이용해 실시한 실험을 통해 도출해낸 전류밀도-음극전위 그래프와 비교하였다. 전산모사를 이용해 전류밀도-셀 전위 곡선을 도출하였고, 이를 토대로 전해정련공정 최적화를 위한 전극 배열 관련 데이터베이스를 구축하였다.

3.1 전극 간 거리 변화에 따른 전기화학적 거동

Fig. 3에 전극 간 거리 변화에 따른 전류밀도-음극전위 곡선의 실험(Fig. 3(a)), 계산(Fig. 3(b)) 결과를 나타내었다. 실험에서 Ag/AgCl 기준전극 대비 음극 전위는 15 mm와 48 mm에서는 240 mA · cm²의 인가전류밀도일 때 각각 -1.718 V, -1.755 V 이고 81 mm는 200 mA · cm²일 때 -1.703 V, 147 mm는 160 mA · cm²일 때 -1.657 V로 전극 간 거리가 멀어질수록 과전위가 다소 증가하는 경향을 나타내었다. 전류밀도-전위 곡선의 기울기는 셀의 전기전도도를 의미하므로 전극 간 거리가 가까울수록 전도도가 증가한다는 것을 확인할 수 있다. 한편 계산 결과의 경우, 160 mA · cm²까지의 인가전류밀도인 경우 실험 결과와 매우 잘 일치하는 결과를 얻었다. 계산 결과와 실험 결과의 기울기를 비교한 Table 2를 살펴보면 실험의 경우 전극 간 거리가 멀어짐에 따라

곡선의 기울기가 작아지는 경향을 갖는다. 계산의 경우도 20~160 mA · cm⁻²의 인가전류밀도 범위에서는 전극 간 거리가 멀어짐에 따라 곡선의 기울기가 감소하는 경향을 확인할 수 있으나, 기울기 감소 정도는 실험과 달리 매우 미미한 것을 알 수 있다. 이는 2차원으로 모사한 계산 결과는 전극의 밑면적이 고려되지 않아, 이동하는 이온이 전극 가장자리에 집중되어 모서리가 국부적으로 더 많이 전착되는 모서리 효과(edge effect)가 반영되지 않았기 때문에 전극 간 거리 변화에 따른 음극 전위의 변화 정도가 적은 것으로 판단되며, 3차원의 계산을 통해 이온 집중 현상이 반영된다면 전극 간 거리에 따른 곡선 기울기의 명확한 차이를 확인할 수 있을 것이라고 생각된다. 측정 과정에서 사용되는 전선 및 측정장치 자체의 전기적 저항 등으로 인한 실험적 측정 오차와 전극 도메인을 고려하지 않아 전극의 전기전도도가 배제되는 것 또한 실험과 계산 결과의 기울기 차이에 영향을 끼치는 것으로 사료된다. 반면에, 계산 결과의 범위를 240 mA · cm⁻²까지로 증가시킬 경우, 전극 간 거리가 멀어질수록 곡선의 기울기가 커지는 경향이 있다. 계산으로 얻은 음극 전위는 240 mA · cm⁻²의 인가전류밀도일 때 Ag/AgCl 기준전극 대비 각각 -2.041 V (15 mm), -1.970 V (48 mm), -1.962 V (81 mm), -1.960 V (147 mm)이다. 계산에서 전극 간 거리가 멀어질수록 곡선의 기울기가 커지는 이유는 전극 표면에 존재하는 U³⁺ 이온의 고갈로 인한 농도 과전압 발생이 전극 간 거리가 가까울수록 더 크게 발생하는 것으로 판단되며, 전극 표면에 존재하는 U³⁺ 이온의 최소량은 240 mA · cm⁻² 기준 170.73 mol · m⁻³ (15 mm), 171.97 mol · m⁻³ (48 mm), 172.09 mol · m⁻³ (81 mm), 172.09 mol · m⁻³ (147 mm)으로 전극 간 거리가 가까울수록 적은 양을 갖는 경향을 보인다. 또한, 벌크 전해질의 교반이 고려되지 않았기 때문에, 벌크와 확산층 경계 부분에 존재하는 U³⁺ 이온의 평균 농도는 전기적 이동(Migration)에 의해 270.42 mol · m⁻³ (15 mm), 270.35 mol · m⁻³ (48 mm), 270.36 mol · m⁻³ (81 mm), 270.35 mol · m⁻³ (147 mm)으로 전극 간 거리가 가까워질수록 커지는 경향을 갖게 된다. 계산된 벌크 U³⁺ 이온은 식 (10)의 C₀에 연동되어 환원전류 감소를 야기하므로 전극 간 거리가 가까울수록 전류밀도-음극 전위 곡선의 기울기가 작아지게 된다. 따라서 전극 회전 혹은 강제난류교반에 따른 전해질의 완전혼합, 3차원 형상을 이용한 모서리 효과 반영을 한다면 계산 결과의 기울기가 실험 기울기와 동일한 경향을 보이도록 결과가 개선될 것이라고

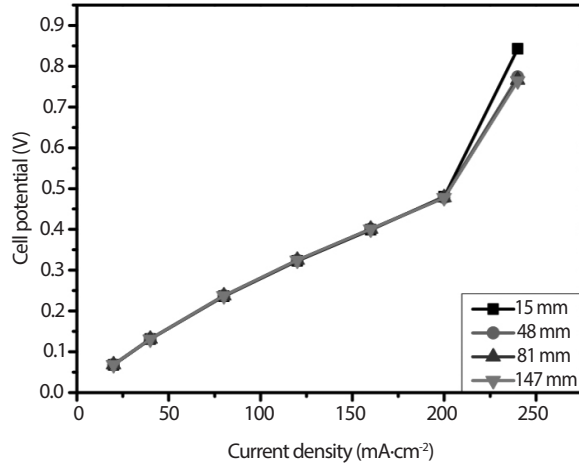


Fig. 4. Calculated current density-cell potential curve depending on the electrode distance.

판단된다. 그리고, 전착되는 우라늄 금속의 수지상 성장에 따른 표면적 변화가 계산에서 정확하게 고려되지 않기 때문에 수지상 성장에 따른 표면적 변화가 계산에서 구현된다면 현재 발생하는 농도과전압은 현저하게 줄어들 것이고 실험과 경향이 비슷해 질 것이라고 판단된다.

Fig. 4는 유한요소해석기법으로 계산한 전류밀도-셀 전위 곡선을 전극 간 거리에 따라 나타낸 그래프이다. 셀 전위는 전류 밀도가 증가함에 따라 공통적으로 증가하는 경향을 보인다. 240 mA · cm⁻²의 인가전류밀도일 때 전극 간 거리에 따른 셀 전위는 각각 0.843 V (15 mm), 0.774 V (48 mm), 0.766 V (81 mm), 0.764 V (147 mm)이다. 이는 전극 간 거리가 가까울수록 U³⁺ 환원 반응에 의한 이온의 소모가 상대적으로 빠르고, 용융염 전해질의 교반에 의한 전해질의 완전혼합을 고려하지 않아 전기적 이동에 의한 벌크 U³⁺ 농도가 상대적으로 적어지고, 이에 따라 농도과전압의 세기가 증가해 음극전위가 낮아지는 것이 원인이라고 판단된다. 농도과전압이 발생하지 않는 160 mA · cm⁻² 이하의 인가전류밀도에서는 셀 전위가 각각 0.39892 V (15 mm), 0.40063 V (48 mm), 0.4009 V (81 mm), 0.40094 V (147 mm)로 전극 간 거리가 멀어짐에 따라 증가한다. 하지만, 절대 값의 차이가 매우 미미함을 알 수 있는데, 이는 앞서 언급한 것과 같이 2차원 해석에서 U³⁺ 이온의 물질이동 및 전착 시 전극 밑면적의 배제로 인해 모서리 효과가 반영되지 않은 것이 가장 큰 원인인 것으로 판단되며, 3차원 해석을 통한 이온 집중

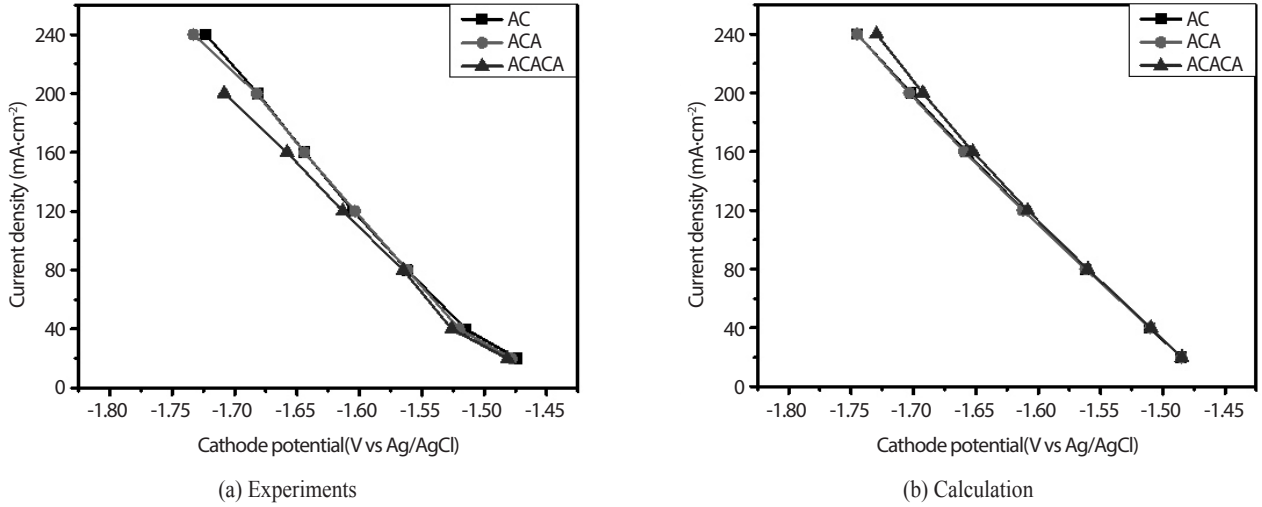


Fig. 5. Current density-cathode potential curve depending on the electrode array.

현상이 반영되면 각 거리 조건에서의 기울기 차이를 명확하게 확인할 수 있을 것으로 보인다.

따라서, 전해정련공정의 효율을 높이기 위해서는 농도와 전압이 발생하지 않는 최대 전류를 인가하면서 전극 간 거리를 짧게 유지하는 것이 좋을 것이다. 이때, 우라늄 수지상 성장으로 인해 발생할 수 있는 전극 쇼트를 예방하기 위한 안전 거리를 설계 단계에서 반드시 고려해야 할 것이다.

3.2 전극 배열에 따른 전기화학적 거동

Fig. 5는 전극 배열 변화에 따른 전류밀도-음극전위 곡선을 나타낸 것이다. 각 배열에서 우라늄 전착에 따른 음극 과전압은 실험(Fig. 5(a))과 계산(Fig. 5(b)) 모두 크지 않다고 판단된다. 실험에서 Ag/AgCl 기준전극 대비 음극 전위는 AC, ACA 배열에서는 240 mA·cm⁻²의 인가전류밀도에서 각각 -1.723 V, -1.733 V 이고 ACACA 배열은 200 mA·cm⁻² 일 때 -1.708 V 이다. 계산의 경우 음극전위는 240 mA·cm⁻²일 때, Ag/AgCl 기준전극 대비 -1.745 V, -1.745 V, -1.730 V 이다. 육안상으로는 전기화학적 특성의 우수성을 파악하기 어려워 Table 3에 나타난 전류밀도-전위 곡선의 기울기를 비교하여 전기전도도의 우수성 여부를 판단하였다. Table 3의 곡선 기울기 경향을 볼 때, 실험과 계산의 경향이 비슷한 것을 확인할 수 있다. Fig. 6(b)의 AC 배열과 ACA 배열을 비교했을 때, 전류밀도에 따른 음극전위의 차이가 거의 없는 것을

Table 3. Linearly fitted slope of current density-cathode potential curve by the electrode array

Slope of i-V curve	AC	ACA	ACACA
Experiments	-908.79585	-903.94253	-810.28727
Calculation	-841.95765	-838.8098	-887.58708

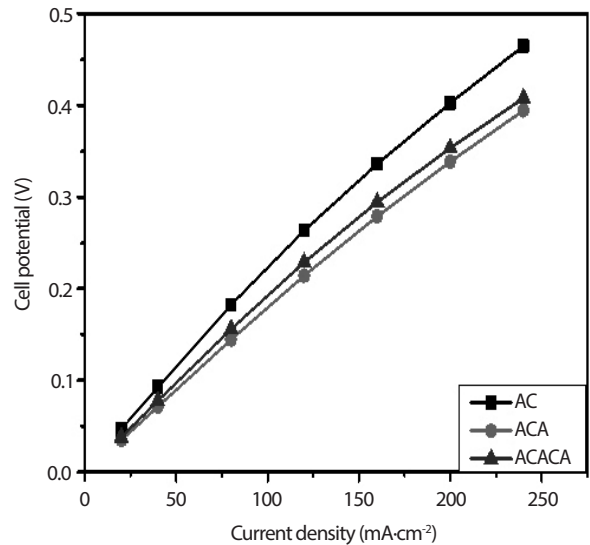


Fig. 6. Calculated current density-cell potential curve depending on the electrode array.

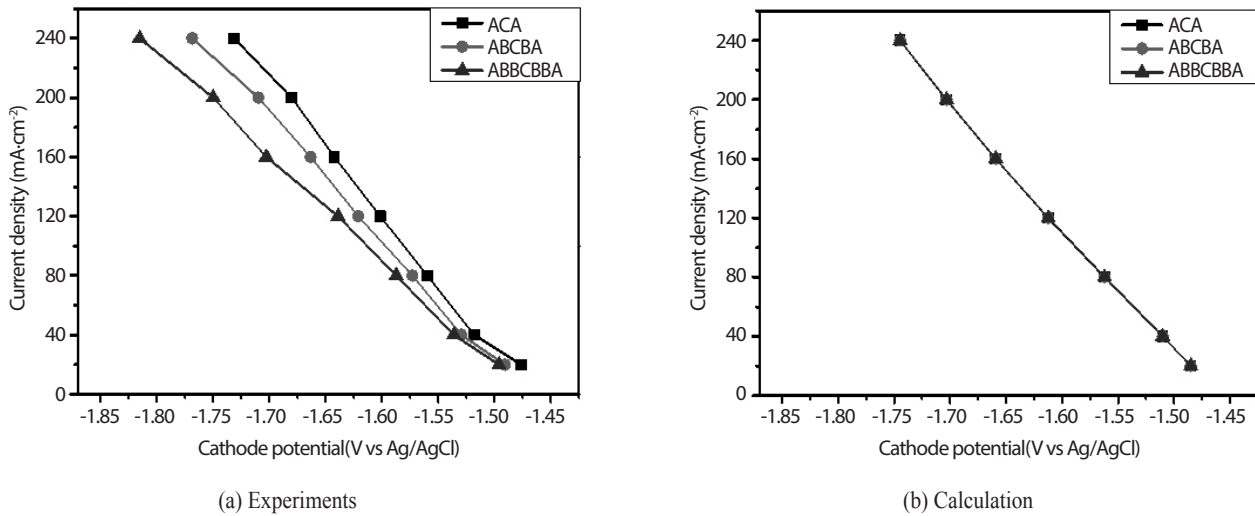


Fig. 7. Current density-cathode potential curve depending on the electrode distance when ACA array.

확인할 수 있다. 이는 2차원 해석으로 전극의 밀면적이 고려되지 않아 이온의 이동 및 전착 과정에서 모서리 효과가 반영되지 않았기 때문에 전극 배열에 따른 음극 전위의 변화 정도가 적은 것으로 판단되며, 3차원의 계산을 통해 음극전위의 차이를 분명하게 확인할 수 있을 것이라고 사료된다.

Fig. 6은 전극 배열에 따라 전산해석으로 얻은 전류밀도-셀 전위 곡선을 나타낸 그래프이다. 모든 배열에서, 인가 전류밀도가 커질수록 셀 전위가 커지는 것을 확인할 수 있다. 240 mA · cm⁻²의 인가전류밀도일 때, 각 배열에서의 셀 전위는 0.465 V (AC), 0.395 V (ACA), 0.407 V (ACACA) 이다. 각 인가전류밀도에 따른 셀 전위는 ACA 배열일 때 가장 낮음을 알 수 있다. AC와 ACA 배열을 비교해보면, 음극에서의 전기화학적 특성은 큰 차이가 없지만 ACA 배열이 AC 배열보다 양극 면적이 2배이기 때문에 전류밀도는 0.5 배가 된다. 따라서 양극에 인가되는 전위가 낮아지게 되어 ACA 배열의 셀 전위가 AC의 셀 전위보다 작은 것이라고 판단된다. ACACA도 동일한 이유로, 양극에 인가되는 전위가 ACA 배열보다 높아 ACACA 배열의 셀 전위가 ACA 배열보다 높은 반면, AC 배열보다는 낮은 것을 알 수 있다. 따라서, 따라서, 전극 배열은 동일한 음극 대비 양극의 면적이 넓을수록 셀 전위가 낮아지므로, 고출력 전해정련공정을 위해 양극 면적을 증가시키거나 음극 면적을 감소시키는 것이 가장 좋은 배열 방식이라고 판단된다. 하지만, 매우 작은

면적의 음극 사용 시 전류밀도 상승에 따른 음극전위가 낮아져 우라늄 외의 불순물이 공전착될 우려가 있으므로 대규모 정련장치 제작에 앞서 실험적 검증이 필수적으로 선행되어야 할 것이다.

3.3 ACA 배열일 때, 전극 간 거리에 따른 전기화학적 거동

ACA 배열이고 양극과 음극 간 거리가 각각 15 mm (ACA), 48 mm (ABCBA), 81 mm (ABBCBBA)일 때의 전류밀도-음극전위 곡선을 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7(a)의 실험 결과에서, 240 mA · cm⁻²의 인가전류밀도일 때 음극전위는 거리 별로 각각 -1.731 V (15 mm), -1.768 V (48 mm), -1.815 V (81 mm)로 전극 간 거리가 멀어질수록 음극전위는 낮아지는 것을 알 수 있다. 동일한 배열일 지라도, 전극 간 거리가 멀어지면 전해질저항이 커져 셀의 전도도가 낮아지는 것이라고 판단된다. 반면에, Fig. 7(b)에 도시된 전류밀도-음극전위 곡선에서 음극전위는 240mA · cm⁻²일 때, 15 mm에서는 -1.74491 V, 48 mm와 81 mm에서는 -1.74471 V로 거의 차이가 없음을 확인할 수 있다. 이는 전극의 모서리 부분에 국부적으로 강한 전류밀도가 인가되어 이온의 이동 및 산화환원반응에 의한 전착에 영향을 끼치는 모서리 효과가 2차원 해석에서는 구현되지 않기 때문으로 판단된다. 또한,

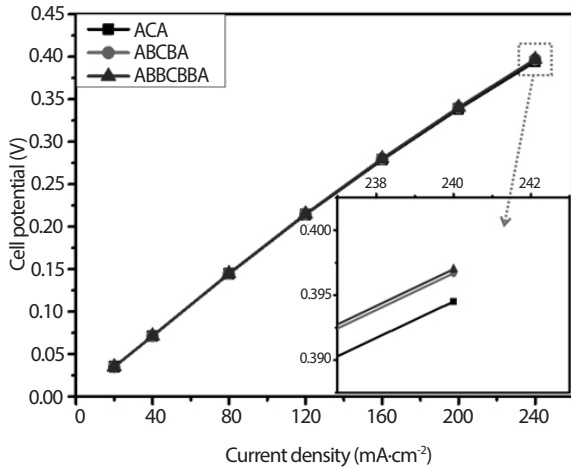


Fig. 8. Calculated current density-cell potential curve depending on the electrode distance when ACA array.

측정용 전선 및 측정장치 자체의 전기적 저항 등으로 인한 실험적 측정 오차 또한 실험과 계산 결과의 기울기 차이에 영향을 끼치는 것으로 사료된다. 15 mm 에서 음극 표면에 존재하는 U^{3+} 이온의 평균 농도는 $184.3 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ 이며, 48 mm와 81 mm 에서 U^{3+} 의 평균 이온 농도는 $184.85 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ 이다. 상대적으로 음극 표면에 존재하는 U^{3+} 이온의 고갈이 더 많이 일어나게 되어 농도과전압이 일어나기 때문에 음극전위가 낮은 것으로 판단된다.

Fig. 8은 ACA 배열일 때, 전극 간 거리에 따른 전류밀도-셀 전위 곡선을 나타낸 것이다. 셀 전위는 인가전류밀도가 증가함에 따라 거리 조건에 관계없이 공통적으로 증가함을 확인할 수 있다. $240 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 의 인가전류밀도에서 셀 전위는 0.39451 V (15 mm), 0.39669 V (48 mm), 0.397 V (81 mm)이다. 전극 간 거리가 멀어질수록 셀 전위가 커지는데, 전극 거리가 멀어짐에 따라 발생하는 물질 이동의 저항 증가가 셀 전위의 상승에 영향을 끼치기 때문이다. 하지만, 셀 전위의 차이가 매우 작은 것을 Fig. 8에서 확인할 수 있는데, 이는 2차원 계산에서 모서리 효과가 반영되지 않아 전극 간 거리 변화에 따른 음극전위의 차이가 미미한 것이 셀 전위에 그대로 반영되기 때문이다. 3차원 해석을 통해 전류밀도 집중현상에 따른 불균일 전착현상이 구현된다면, 전극 배열 및 거리에 따른 셀 전위 차이를 더욱 합리적으로 파악할 수 있을 것이라고 판단된다.

따라서, 전해정련공정 효율을 높이기 위해서는 벌크 전해질 내에서의 균일혼합뿐만 아니라 전극 간 거리를 가깝게 유지하는 것이 필수적이나, 우라늄 전착물의 수지상 성장에 따른 전극 간 단락이 발생할 수 있으므로, 스크래핑 주기가 고려된 최적 전극 구조 개발이 선행되어야 할 것으로 판단된다.

4. Conclusion

전해정련공정에서 전극 간 거리, 배열 등 형상 민감도를 평가하기 위한 2차원 전산모사 및 검증 실험을 실시하였다. 전극 간 거리에 따른 결과는 $160 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 까지 전극 간 거리가 멀어질수록 음극전위의 기울기가 작아지며, 실험과 계산 간 기울기의 오차는 계산 결과 기준으로 4.39 ~ 7.75%이다. 셀 전위의 경우 $160 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 까지 전극 간 거리가 멀어질수록 0.39892 V 에서 0.40094 V로 증가한다. 하지만, 농도와 전압이 발생하는 범위 이상의 전류 인가 시, U^{3+} 이온의 빠른 고갈로 인해 전극 간 거리가 멀어질수록 음극 전위가 높아지고, 셀 전위가 낮아진다. 전극 간 배열에 따른 음극전위의 경우 실험과 계산의 기울기 오차는 계산 결과 기준으로 4.298 ~ 8.709%이다. 양극/음극 면적비가 커질수록 셀 전위를 낮출 수 있다. 따라서, 농도과전압을 예방하는 전류밀도 범위에서 전극 간 거리를 가깝게 유지하고, 우라늄 수지상 성장에 의한 전극 단락을 방지할 수 있는 스크래핑 주기를 파악하며, 음극에 희토류 및 초우라늄 원소 등 불순물 공전착을 방지하는 전위를 유지할 수 있도록 전극 표면적을 조정하면 전해정련 장치의 우라늄 처리속도를 증대시킬 수 있을 것으로 판단된다. 한편 상용 유한요소 코드를 활용한 전해정련장치 설계는 일부 물리화학적 현상을 완벽히 구현하는 데 한계는 있으나 본 연구에서 신뢰성을 확인한 바와 같이 실물 제작에 앞서 효과적인 평가방안으로 사료된다.

감사의 글

이 논문은 미래창조과학부의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(원자력기술개발사업, NRF-2016 M2A8A5902119).

REFERENCES

- [1] I.S. Kim, C.S. Seo, H.S. Shin, Y.S. Hwang, and S.W. Park, "Characteristics of reduced metal from spent oxide fuel by lithium", *J. Nucl. Fuel Cycle Waste Technol.*, 35(4), 309-317 (2003).
- [2] H.S. Lee, G.I. Park, J.W. Lee, K.H. Kang, J.M. Hur, J.G. Kim, S.W. Paek, I.T. Kim, and I.J. Cho, "Current status of pyroprocessing development at KAERI", *Sci. Technol. Nucl. Install.*, 2013, 1-11 (2013).
- [3] S.H. Kim, S.B. Park, S.J. Lee, J.G. Kim, H.S. Lee, and J.H. Lee, "Computer-assisted design and experimental validation of multielectrode electrorefiner for spent nuclear fuel treatment using a tertiary model", *Nucl. Eng. Des.*, 257, 12-20 (2013).
- [4] B.U. Yoo, S.H. Kim, S.B. Park, S.J. Lee, J.H. Jang, S.W. Paek, H.S. Lee, and J.H. Lee, "Numerical analysis and experimental validation of planar electrorefiner for spent nuclear fuel treatment using a tertiary model", *J. Nucl. Sci. Technol.*, 53, 2079-2089 (2015).
- [5] S. Seo, S. Choi, and B.G. Park, "Transient modeling of spent nuclear fuel electrorefining with liquid metal electrode", *J. Nucl. Mater.*, 491, 115-125 (2017).
- [6] J. Zhang, "Kinetic model for electrorefining, part I : Model development and validation", *Prog. Nucl. Energy*, 70, 279-286 (2014).
- [7] T. Kobayashi and M. Tokiwai, "Development of TRAIL, a simulation code for the molten salt electrorefining of spent nuclear fuel", *J. Alloys. Compd.*, 197(1), 7-16 (1993).
- [8] B.G. Park and I.S. Hwang, "Simulation of Electrorefining Process Using Time-dependent Multi-component Electrochemical Model :REFIN", *Proc. of the Korean Nuclear Society autumn meeting, Seoul, Republic of Korea* (1999).
- [9] 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, 3523-3528 (1992).
- [10] B.K. Srihari, S. Agarwal, B.P. Reddy, P.M. Satya Sai, B. Muralidharan, and K. Nagarajan, "Modeling the Molten Salt Electrorefining Process for Spent Metal Fuel using COMSOL", *Sep. Sci. Technol.*, 50, 2276-2283 (2015).
- [11] COMSOL Inc., "COMSOL Electrodeposition Module Users Guide", *COMSOL Multiphysics V 5.3* (2017).
- [12] B.G. Park, *A Time-dependent Simulation of Molten Salt Electrolysis for Nuclear Wastes Transmutation*, Ph.D. Thesis, Seoul National University (1999).
- [13] R. Guidelli, R.G. Compton, J.M. Feliu, E. Gileadi, J. Lipkowski, W. Schmickler, and S. Trasatti, "Defining the transfer coefficient in electrochemistry : An assessment (IUPAC Technical Report)", *Pure Appl. Chem.*, 86(2), 245-258 (2014).
- [14] C. Kwon, J. Kang, W. Kang, D. Kwak, and B. Han, "First principles study of the thermodynamic and kinetic properties of U in an electrorefining system using molybdenum cathode and LiCl-KCl eutectic molten salt", *Electrochim. Acta.*, 195, 216-222 (2016).
- [15] K.H. Lim, S. Park, and J.I. Yun, "Study on exchange current density and transfer coefficient of uranium in LiCl-KCl molten salt", *J. Electrochem. Soc.*, 162(140), E334-E337 (2015).
- [16] D.R. Lide, "Handbook of Chemistry and Physics", 84th ed., CRC Press (2003).