

Computational Analysis for a Molten-salt Electrowinner with Liquid Cadmium Cathode

액체 카드뮴 음극을 사용한 용융염 전해제련로 전산해석

Kwang-Rag Kim¹⁾, Young-Joo Jung, Seungwoo Paek, Ji-Yong Kim*, Sang-Woon Kwon, Dal-Seong Yoon*,
Si-Hyung Kim, Jun-Bo Shim, Jung-Gug Kim, Do-Hee Ahn and Han-Soo Lee
Korea Atomic Energy Research Institute, 1045 Daedeokdaero, Yuseong-gu, Daejeon
*University of Science and Technology, Eoeun-dong 52, Yuseong-gu, Daejeon

김광락¹⁾, 정용주, 백승우, 김지용*, 권상운, 윤달성*, 김시형, 심준보, 김정국, 안도희, 이한수
한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 1045
*과학기술연합대학원대학교, 대전광역시 유성구 과학로 어은동 52

(Received December 16, 2009 / Revised February 02, 2010 / Approved February 08, 2010)

Abstract

In the present work, an electrowinning process in the LiCl-KCl/Cd system is considered to model and analyze the electrotransport of the actinide and rare-earth elements. A simple dynamic modeling of this process was performed by taking into account the material balances and diffusion-controlled electrochemical reactions in a diffusion boundary layer at an electrode interface between the molten salt electrolyte and liquid cadmium cathode. The proposed modeling approach was based on the half-cell reduction reactions of metal chloride occurring on the cathode. This model demonstrated a capability for the prediction of the concentration behaviors, a faradic current of each element and an electrochemical potential as function of the time up to the corresponding electrotransport satisfying a given applied current based on a galvanostatic electrolysis. The results of selected case studies including five elements (U, Pu, Am, La, Nd) system are shown, and a preliminary simulation is carried out to show how the model can be used to understand the electrochemical characteristics and provide better information for developing an advanced electrowinner.

Key words : Electrowinner, LiCl-KCl, Liquid cadmium cathode, Diffusion-controlled electrotransport, Actinide elements, Rare-earth elements

요 약

본 연구에서는 LiCl-KCl/Cd계의 전해제련 공정을 대상으로 악티늄 및 희토류족 원소들의 전해이동을 모델링하고 해석하였다. 이 공정에서 용융염 전해질과 액체 카드뮴 음극간의 확산 경계층 계면에서 확산제한 전

1) Corresponding Author. E-mail : krkim1@kaeri.re.kr

기화화학반응 및 물질수지를 고려한 단순화된 동적모델을 수립하였다. 제안된 모델링 접근방법은 음극에서 일어나는 금속염의 반쪽 전지 환원반응에 기초를 둔 모델이다. 이 모델을 사용하여 정전류 전해공정에서 주어진 인가전류 조건을 만족하는 시간까지의 전해이동과 연계된 농도거동, 각 원소의 패러데이 전류 그리고 시간 함수의 전기화학 전위를 예측하는 가능성을 보여주었다. 선택된 5성분 원소(U, Pu, Am, La, Nd)계의 결과를 예비 모사하여 전산모델이 전기화학적 특성을 이해하고 개선된 전해제련로를 개발하기 위한 정보를 제공할 수 있는가를 평가하였다.

중심단어 : 전해제련로, LiCl-KCl, 액체 카드뮴 음극, 확산제한 전해이동, 악티늄족 원소, 희토류 원소

I. 서론

핵확산 저항성에 적합한 분리공정 개념을 갖는 용융염 기반의 파이로프로세싱 기술을 이용하여 원전 폐기물의 부피를 감축하고, 우라늄 및 초우라늄 원소 등의 유효자원을 회수하여 차세대 원자로시스템에 재활용함과 동시에 고준위폐기물의 처분에 따른 환경 위해도를 효율적으로 감축시킬 수 있다[1-3].

용융염 전해환원공정에서 금속으로 환원된 사용후핵연료는 고체 음극을 사용하여 수회의 용융염 전해정련 회분식 공정을 거치는 동안 대부분의 우라늄을 회수할 수 있다. 반면 전해질에는 용융염에 활성이 높은 초우라늄(TRU) 그리고 희토류(RE) 원소 및 기타 핵분열생성물들이 누적 잔류된다. 이러한 용융염에 잔류된 TRU 원소는 카드뮴과 같은 액체음극에서는 열역학적으로 미소한 활성도 계수에 의한 금속염의 환원전위가 비슷하게 되어 공전착 회수 가능성이 매우 높으므로 핵확산 저항성을 나타낸다. 이 기술은 고체 음극대신 액체 카드뮴 음극(LCC: Liquid Cadmium Cathode)을 사용하며, LCC 표면에 수지상 우라늄 전착물을 견어내기 위하여 특별한 교반 및 파쇄 구조의 전극장치를 통해 공학규모로 구현이 가능한 전해제련 시스템으로 주목받고 있다[4, 5].

약 500℃의 고온에서 운전되는 용융염 전해로는 공용염(LiCl-KCl) 전해질의 유동 특성이 전극반응 속도와 전극 전위에 크게 영향을 미친다. 전극반응에서 반응물질에 해당하는 이온의 이동은 전해질의 난류효과에 의해 증대되며, 전극 표면까지 전달되는 확산에 의해 그 반응속도가 제한된다. 파이로프로세싱의 대상 물질인 악티늄족 원소들의 금속염은 액체금속 전극에서는 주어진 전극전위에 따라 TRU 원소들을 균분리 회수할 수 있는 전류량이 달라지므로, 원소들의 공회수 전착 특성을 예측하는 것이 매우 중요하다[5].

본 연구에서는 악티나이드 및 희토류의 다성분 금속염의

전해제련 시스템에서 전해특성 예측을 위해 용융염-액체음극 계의 제련을 모사할 수 있는 정전류 전해의 반쪽전지 단순모델을 설정하고, 물질전달 및 열역학적인 자료를 기반으로 전산모사를 통한 전해거동 해석을 수행하였다.

II. 이론적 접근방법

가. 확산한계 전기화학 속도모델

해석대상 전해제련 시스템의 모형은 안정된 비활성 고체양극, 500℃의 공용염 전해질 그리고 액체 카드뮴 음극으로 이루어졌으며 전해질과 액체음극은 충분히 교반되는 유동조건을 가정하여 전해질 및 LCC 벌크에서 금속염 및 금속 이온의 농도가 균일하다고 가정하였다. Kobayashi의 TRAIL 전산모델 [6-8]에서 사용된 확산한계 전기화학반응에 기반한 모델을 이용하였다. 이 모델은 전극과 용융염 사이의 경계면에서 고온의 운전조건을 고려하여 매우 빠른 반응속도를 고려하면 전극 표면에서의 전기화학반응은 항상 평형상태에 있으며 전체 반응속도는 경계면 확산에 의하여 지배됨을 가정한 것이다.

모델은 그림 1과 같이 용융염-액체음극 양쪽 계면에서는

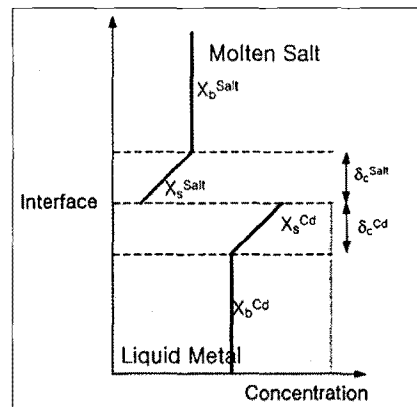


Fig. 1. Diffusion layer model for the LiCl-KCl/Cd system (The Concentration gradients in the vicinity of both sides of the molten salt and liquid metal interface are approximated as linear within the thickness of the diffusion layer).

본체(Bulk) 용액과는 다른 농도 분포를 나타내는 확산층 두께(0.002 cm)를 가정하고, 전극 반응속도는 전극계면의 확산층에서 이온의 이동 속도에 의해 지배되는 확산제한 모델을 적용하였다. 확산층의 농도 구배로부터 이동된 이온의 물질수지 그리고 전극표면의 전기화학적 반응에 의한 활성화 과전위와 관련된 전극반응 속도를 고려하였다. 용융염에 녹아있는 이온의 농도 과전위를 고려한 전기화학적 평형전위는 다음과 같이 Nernst 식으로 나타낼 수 있고 용융염에서 금속염의 활성화 계수는 1로 가정하였다 [5].

$$E_i^e = E_i^o + \frac{RT}{n_i F} \ln \frac{\gamma_i^{Salt} X_i^{Salt}}{\gamma_i^{Cd} X_i^{Cd}} \quad (1)$$

여기에서, E_i^e 는 평형전위, E_i^o 는 표준 전극전위, R 는 기체 상수, n 는 반응 전자수, T 는 절대온도, F 는 패러데이 상수, γ_i^{Salt} 와 γ_i^{Cd} 는 각각 용융염과 카드뮴 음극에서의 원소의 활성화 계수 그리고 γ_i^{Salt} 와 γ_i^{Cd} 는 각각 용융염과 카드뮴 음극에서 원소의 몰분율을 나타낸다. 전류인가에 의한 분극으로 전극전위(E^c) 값은 식 (2)와 같이 전기화학적 반응물 및 생성물의 농도가 고려된 평형전위와 전극표면에서의 활성화 과전위의 합으로 나타낼 수 있다.

$$E^c = E_i^e + \eta_i \quad (2)$$

여기에서, η_i 는 활성화 과전위를 나타낸다.

회분식 전해제련로에서 그림 1에서 보여주는 것처럼 용융염 전해질과 LCC 경계면 확산층에서 농도분포가 선형으로 가정하면 i 성분의 전류밀도는 다음과 같이 확산층의 Faraday 전하이동 속도식으로 주어진다[6].

$$I_i = n_i F D_i^{Salt} \frac{X_{i,b}^{Salt} - X_{i,s}^{Salt}}{\delta_c^{Salt}} \frac{\rho^{Salt}}{M^{Salt}} \quad (3)$$

$$= n_i F D_i^{Cd} \frac{X_{i,s}^{Cd} - X_{i,b}^{Cd}}{\delta_c^{Cd}} \frac{\rho^{Cd}}{M^{Cd}}$$

여기에서 ρ^{Salt} 와 ρ^{Cd} 는 각각 용융염 및 액체음극의 밀도, M^{Salt} 와 M^{Cd} 는 분자량을, D_i^{Salt} 과 D_i^{Cd} 는 각각 용융염 및 액체음극 상에서의 원소 i 의 확산계수를 나타내며, 그리고 δ_c^{Salt} 와 δ_c^{Cd} 는 용융염 및 액체음극 쪽의 계면에서 확산층 두께를 나타낸다.

주어진 전류에서 양극에서는 산화/환원 전위가 높은 비활

성 고체 양극을 가정하여 염소발생을 고려하였으며, 전극 표면에서의 염소발생에 의한 분극저항은 무시하였다. 용융염 전해질과 액체음극 계면(LiCl-KCl/Cd)에서의 금속염의 환원 반응에 참여하는 개별 원소들의 전극표면에서의 전극반응은 전기화학계의 반응속도론으로 일반화된 Butler-Volmer 전극 반응식을 사용하였다[9-11].

$$I_i = I_{o,i} \left[\exp \left\{ -\frac{\alpha_i n_i F}{RT} \eta_i \right\} - \exp \left\{ \frac{(1 - \alpha_i) n_i F}{RT} \eta_i \right\} \right] \quad (4)$$

여기에서 I_i 는 전류밀도이며, 금속염에 대한 속도론 대칭인자(α_i)는 0.5 그리고 교환전류밀도($I_{o,i}$) 값은 1×10^{-4} A/cm²를 가정하여 사용하였다.

나. 계산 알고리즘 설정

확산층의 전하이동 속도식 (3)과 활성화과전위에 의존하는 전극반응 속도식 (4)으로부터 이온의 이동과 관련된 전류밀도는 같게 되므로 과전위와 평형전위의 관계를 설정할 수 있다. 용융염 전해질에 n 개의 원소가 녹아 있을 때, 전해질 및 액체음극의 벌크와 경계면 확산층에서 유동의 연속성에 의한 물질수지 그리고 Faraday 전하이동 속도식을 고려하여 개별 금속이온이 차지하는 전류량의 합은 외부 전류($I_{applied}$)와 같다고 할 수 있다. 즉,

$$I_{applied} = \sum_i I_i \quad (i = 1, \dots, n) \quad (5)$$

전하흐름의 속도를 전극전위와 과전위의 함수로 나타내기 위하여 물질수지, Nernst 관계식 그리고 Butler-Volmer 관계식을 이용하여 다음 식 (6)과 같이 변수 분리형의 관계식을 설정할 수 있다[12].

$$I_i(E_i^e) = I_i(\eta_i) \quad (i = 1, \dots, n) \quad (6)$$

전극전위는 개별 원소의 농도분극이 고려된 평형전위와 과전위의 합으로 쓸 수 있으며, 상기 식 (5)~(6)들은 제련에 참여하는 원소의 수(n)만큼 관계식이 성립된다.

$$E^c = E_i^e + \eta_i \quad (i = 1, \dots, n) \quad (7)$$

따라서 식 (5)~(7)들로 구성되는 $2n+1$ 개의 관계식들은 아래 식 (8)과 같이 과전위 및 전극전위의 함수로 나타내는 연립 비선형식으로 표현되며, 전체적으로 이온들의 이동속도와 관련된 활성화 분극에 의한 과전위 그리고 농도분극이 고려된

평형전위 값들은 전극전위의 변화와 관련지을 수 있다.

$$\begin{aligned} f_1 &= (E_1^e, E_2^e, \dots, E_n^e, \eta_1, \eta_2, \dots, \eta_n, E^c) \\ f_2 &= (E_1^e, E_2^e, \dots, E_n^e, \eta_1, \eta_2, \dots, \eta_n, E^c) \dots \dots \dots (8) \\ &\dots \dots \dots \\ &\dots \dots \dots \\ f_{2n+1} &= (E_1^e, E_2^e, \dots, E_n^e, \eta_1, \eta_2, \dots, \eta_n, E^c) \end{aligned}$$

회분식 전해제련 시스템에서 이온 이동에 의한 물질수지는 용융염 전해질 및 액체 카드뮴 음극의 부피가 각각 V^{Salt} , V^{Cd} 라 할 때 초기 전해질 영역에서만 전착 대상의 원소가 존재한다면 다음의 관계식이 성립된다.

$$C_{i,b}^{Cd} = (C_{i,b}^{Salt,o} - C_{i,b}^{Salt}) \frac{V^{Salt}}{V^{Cd}} \dots \dots \dots (9)$$

식 (9)에서 $C_{i,b}^{Cd}$, $C_{i,b}^{Salt}$ 그리고 $C_{i,b}^{Salt,o}$ 는 각각 벌크 카드뮴 상에서의 농도, 벌크 용융염상에서의 농도 그리고 용융염상에서의 초기농도를 나타낸다. 소정의 전극면적(A_s)을 통한 미분 시간(Δt) 동안 액체 음극으로의 이온이동은 전해질 벌크 용액 내 농도변화의 감소를 가져오므로 식 (10)으로 표현된다.

$$C_{i,b}^{Salt}(t + \Delta t) = C_{i,b}^{Salt}(t) - \frac{A_s}{V^{Salt}} \frac{i_i}{n_i F} \Delta t \dots \dots \dots (10)$$

마찬가지로 식 (9)를 이용하여 임의의 전해시간에 따른 액체음극 용액내 원소 i 의 농도 $C_{i,b}^{Salt}(t + \Delta t)$ 도 계산 가능하다[13].

본 연구에서는 그림 2와 같은 계산 흐름도의 알고리즘을 통해 다성분계 동적 전해제련 공정을 예측하고자 하였다. 계산

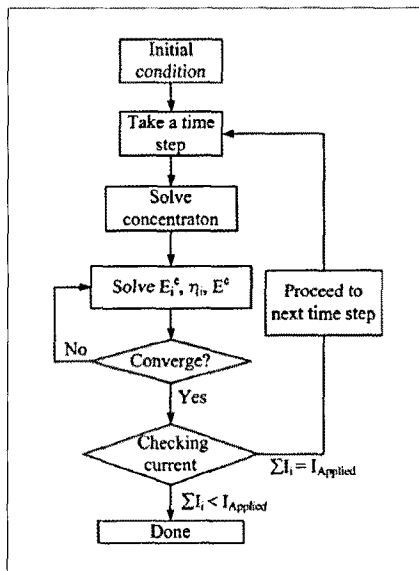


Fig. 2. Procedure of the model to solve the electrowinning system.

흐름도는 주어진 외부 전류에 대해 전해시간에 따라 Faraday 전하흐름 및 물질수지 관계식으로부터 전해질, 전극계면 그리고 액체음극 용액에서의 각 원소의 농도들을 구하고 전해질내에 원소들이 전해이동으로 소모되어 주어진 정전류 (Galvanostatic electrolysis) 운전을 만족할 수 있는 조건까지 계산이 진행되었다.

III. 결과 및 논의

본 연구에서 제시된 단순모델의 모사능을 예비 평가하기 위하여 표 1과 같은 열역학 및 속도론 파라메타[14-17]를 사용하였고, 전해제련 공정에 유입되는 용융염 조성[18]을 참고로 하여 표 2와 같이 전해조건을 가정하였다. 전산모사 해석을 위해 양극은 용융염 전해질에 활성이 없는 비활성 전극이며, 염소기체 발생과 관련된 분극의 영향은 없다고 가정했다. 용융염 전해질-액체음극 경계면에서의 양쪽 확산층 두께를 0.002 cm로 가정하여 5성분계(U, Pu, Am, La, Nd)의 정전류(100, 10 mA/cm²) 전해제련의 운전을 모사하였다. 그림 3과 4는 정전류 인가시 전하이동으로 개별 이온들이 차지하는 전류량의 변화를 나타내었다. 정전류 인가조건인 전해조작시 전해제련로의 전체 전류량은 전극표면에서 일어나는 모든 원소의 전기화학 반응들에 의한 물질이동과 관련된 전류의 합이 된다. 전해운전 시점부터 5개의 원소들의 이온이동 속도를 알 수 있는 전류량의 분포를 보여주고 있으며 상대적으로 환원전위가 낮은 희토류 원소들이 비교적 낮은 속도이지만 초기부터 동반 전착됨을 알 수 있다. 이것은 LCC 전극에서의 원소들의 상대적으로 낮은 활성화 계수의 영향임을 알

Table 1. Thermodynamic and kinetic properties of LiCl-KCl/Cd system for computational simulation at 500°C [14-17]

Metal	Valence	Standard potential (V vs. Cl ₂ /Cl ⁻)	Activity coefficient in Cd	Rate constant (cm/s)	Transfer coefficient (α _i)	Diffusion coefficient (cm ² /s)	
						LiCl-KCl	Cd
U	3	-2.476	10 ²	0.1*	0.5*	1.03 × 10 ⁻⁵	1.5 × 10 ⁻⁵
Pu	3	-2.783	10 ^{3.8}	0.1*	0.5*	1.1 × 10 ⁻⁵	1.5 × 10 ⁻⁵
Am	3	-2.865 †	10 ^{-3.9†}	0.1*	0.5*	1.1 × 10 ⁻⁵	1.5 × 10 ⁻⁵
La	3	-3.107	10 ^{-8.4}	0.1*	0.5*	1.87 × 10 ⁻⁵	1.5 × 10 ⁻⁵
Nd	3	-3.054	10 ^{-7.9}	0.1*	0.5*	1.1 × 10 ⁻⁵	1.5 × 10 ⁻⁵

* assumed values
† values at 450°C

Table 2. Electrolysis conditions for computational simulation

Electrolysis conditions and parameters	Symbols	Values
Operating temperature (°C)	T	500
Volume of molten salt (cm ³)	V ^{Salt}	151,721
Volume of LCC (cm ³)	V ^{Cd}	13,707
Surface area of LCC (cm ²)	A _s	500
Initial concentration in electrolyte salt (mol/cm ³)	C ^o _{UC13}	1.1253 × 10 ⁻⁴
	C ^o _{PuCl3}	3.2285 × 10 ⁻⁴
	C ^o _{AmCl3}	2.9725 × 10 ⁻⁵
	C ^o _{LaCl3}	9.4642 × 10 ⁻⁵
	C ^o _{NdCl3}	3.0537 × 10 ⁻⁵

수 있다. 전체 인가전류중 전해질에서 농도가 높은 Pu와 U이 많은 전류를 차지함을 알 수 있으며, 전해질에서 Pu보다 양이 적고 환원전위가 높은 U이 빨리 전착되어 이동되는 이온 양이 줄어들음을 예측할 수 있다. 인가전류 10 mA/cm²의 경우는 U와 Am의 전착 종료시점을 명확하게 보여주는 반면 100 mA/cm²인 경우 전착이 오래 지속됨을 알 수 있다. 이것은 낮은 전류를 인가하였을 경우 전해속도는 전기화학반응의 활성화에 의하여 결정되지만 높은 전류를 인가할 경우 반응에 참여하는 원소들의 전극 면에서 확산속도에 의하여 결정되는 복합적 관계로 설명할 수 있다.

그림 5와 6에서 보여주는 바와 같이 희토류 원소의 동반 전착은 환원전위가 악티늄족 원소들 보다는 낮지만 음극전위가 음(-)의 방향으로 더 높게 형성되기 때문이며, 환원전위가 음극전위에 도달되어 같아지게 되면 전착이 종료됨을 의미한다. 인가되는 전류나 전압은 전해제련로의 성능 및 분리를 제어하는 중요한 변수이다. 전극과 용융염 사이의 경계면에서 각 반응에 의하여 결정되는 전류는 전기화학 반응속도에 의

하여 결정된다. 용융염 전해질에 녹아있는 다성분 금속염은 외부전류에 의해 전극전위가 개별 원소의 환원전위를 넘으므로 음극에서 전자를 받아 금속으로 환원되어 전착물로 형성된다. 인가전류가 10 mA/cm²인 경우가 100 A/cm²인 경우보다 전착시간은 더 오래 지속되나 전극전위가 낮게 형성되어 불순물 희토류 원소들의 전착을 줄일 수 있다.

환원되는 원소는 전기화학적 전극전위에 의하여 순서가 정해지며 이 값은 표준전극전위 뿐만 아니라 용융염에 녹아있는 원소들의 농도(농도분극)에 의하여 결정된다. 그러나 실제 전류 인가시 전해조 구조 형태 또는 이온이동 율속 등의 전해분극에 의한 과전위 증가로 전기화학적 구성 원소들의 환원전위의 크기 순서에 무관하게 전착이 진행될 수 있다. 이를 위해 소정의 분리를 위하여 전하흐름을 제한하는 저항요소를 최소화하는 전해셀 및 전극구조 그리고 균일한 전해질 유동조건이 요구된다.

그림 7과 8은 두 전류조건에서 LCC에 전착되어 형성되는 원소들의 농도변화를 예측하였다. 본 계산은 카드뮴 음극조

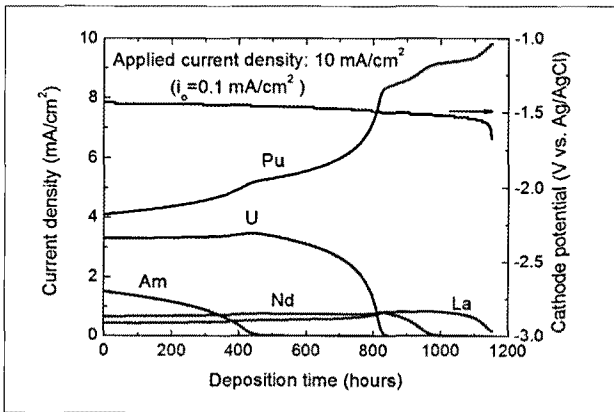


Fig. 3. Simulation results for individual current density behavior at $I_{\text{applied}}=10 \text{ mA/cm}^2$.

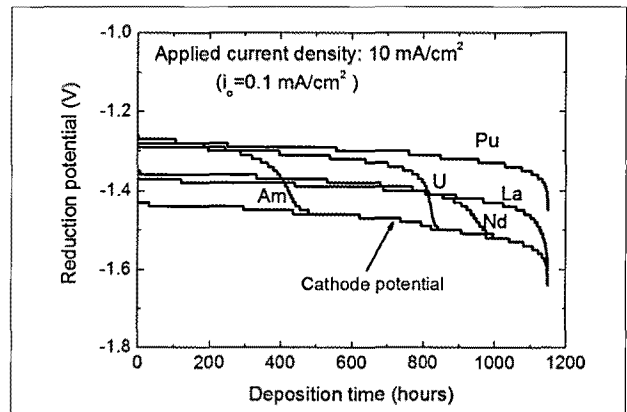


Fig. 5. Simulation results for individual reduction potential behavior at $I_{\text{applied}}=10 \text{ mA/cm}^2$.

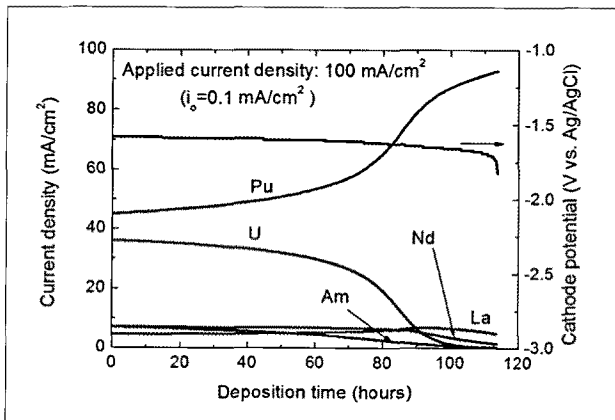


Fig. 4. Simulation results for individual current density behavior at $I_{\text{applied}}=100 \text{ mA/cm}^2$.

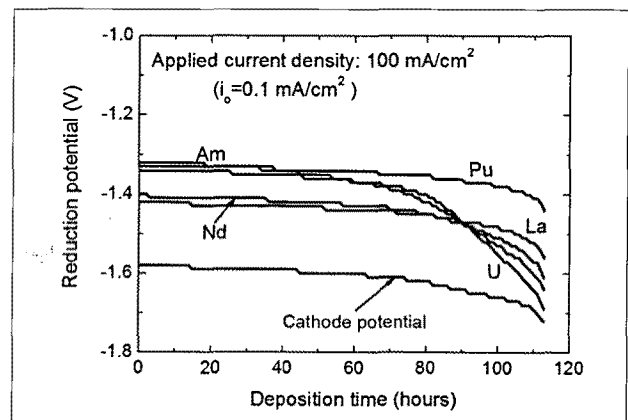


Fig. 6. Simulation results for individual reduction potential behavior at $I_{\text{applied}}=100 \text{ mA/cm}^2$.

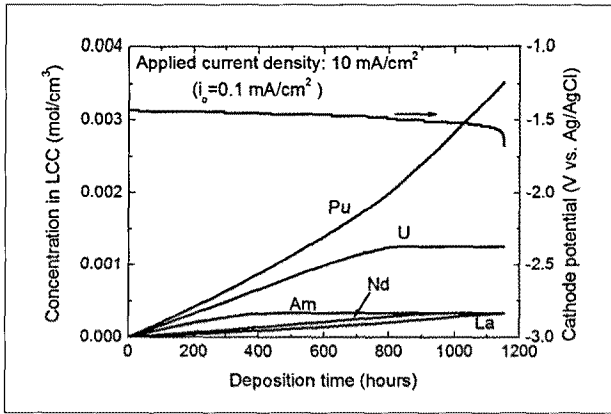


Fig. 7. Simulation results for deposited concentration behavior in LCC at $I_{\text{applied}}=10 \text{ mA/cm}^2$.

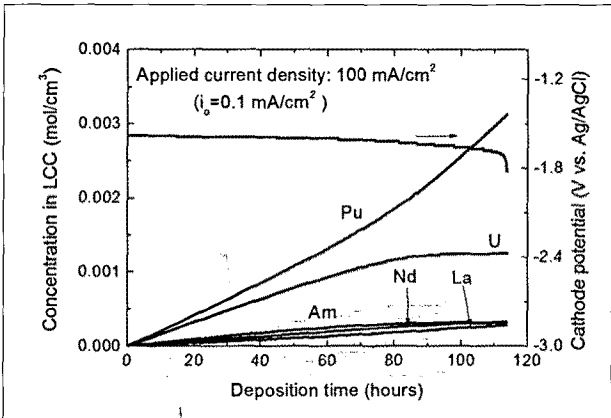


Fig. 8. Simulation results for deposited concentration behavior in LCC at $I_{\text{applied}}=100 \text{ mA/cm}^2$.

에서의 환원 금속의 용해와 용해도 이상에서 생성되는 수지상 전착물을 포함한 양을 몰농도로 가정된 계산결과이다. 전해가 진행됨에 따라 전해질에서 대상 이온의 농도가 줄어들어 농도분극에 의한 과전위가 음(-)의 방향으로 증가하게 되며, 인가 전류조건을 만족하는 종료시점은 전극전위가 급격히 증가됨을 알 수 있다. 환원전위가 희토류 원소보다 높은 악티늄 원소들(U, Pu, Am)이 초기에는 전착속도가 높음을 알 수 있고, La와 Nd는 낮은 농도를 나타내었다. 10 mA/cm²의 전류 인가시 초기 함량이 낮은 Am은 전착이 조기에 종료되며 전해질내 함량이 높은 Pu과 La는 차지하는 전류량의 합이 외부전류를 만족하는 범위까지 전착이 지속됨을 보여주었다. 그러나 100 mA/cm²의 전류 인가시 원소들의 전착이 전공정을 통해 진행됨을 알 수 있으며, 이것은 외부전류의 상승이 상대적으로 전극전위가 음(-)의 방향으로 낮게 나타나기 때문이다.

KCl-LiCl/Cd계의 전해제련 시스템에서 단순모델을 기반으로 한 해석을 통하여 다성분 금속염의 전해분리의 기본특성을

이해할 수 있었으며, 주어진 정전류 전해제련 모사에서 전해 거동의 예측 가능성을 확인하였다. 본 계산 조건에서는 순수한 Pu만의 전착거동은 보이지 않았다.

IV. 결론

핵확산 저항성에 적합한 전기화학적 균분리 개념을 갖는 LiCl-KCl/Cd계의 다성분 금속염의 전해제련 특성을 해석하기 위해 확산제한 전기화학반응에 기반을 둔 단순모델을 마련하였다. 전해모형은 용융염 전해질에 녹아 있는 금속염의 환원 전착에 초점을 맞추어 반쪽 전지반응만을 고려하여 5성분계(U, Pu, Am, La, Nd)의 동적 전해제련특성을 모사하였다. 인가된 외부전류에 의해 전극반응에 참여하는 원소들의 전하이동은 전극계면에서 전기화학적 활성화 과전위의 확산속도에 따라 전극전위와 개별 원소들이 차지하는 전류밀도가 결정되었다. 원소들의 LCC 전극에서의 상대적으로 낮은 활성화 계수의 영향으로 악티늄족 원소들의 동반전착이 예측되었으며, 전해질에서 전착으로 인해 낮은 이온의 농도분극으로 음극에서 전압강하를 점점 커지게 하였다. 원소들의 전하이동과 관련된 전류의 영향으로 과전위에 의한 전극전위가 증가하며, 희토류 원소들의 환원전위에 도달 되면 전착될 수 있음을 알 수 있었다. 본 연구에서 제시된 모델을 기반으로 전극전위 및 확산에 의해 제한되는 전착거동을 예측할 수 있는 모사능을 확인하였다. 전해제련 시스템 해석을 통하여 다성분 금속염의 전해제련 균분리의 기본 특성을 이해할 수 있었으며, 주어진 정전류 전해제련 모사에서 전해거동을 예측할 수 있었다. 또한 시간에 따른 용융염 전극반응에 참여하는 각 원소들의 전류 및 전극반응에 가해지는 전위를 예측할 수 있는 모델로써 전해장치의 설계 및 운전시 전해 변수들이 전해성능에 미치는 영향을 판단하는데 유용하게 활용될 것으로 기대된다.

감사의 글

본 연구는 원자력연구개발사업의 일환으로 교육과학기술부의 지원을 받아 수행되었습니다.

참고문헌

[1] H. P. Nawada and K. Fukuda, "Role of Pyrochemical Processes in Advanced Fuel Cycles," Journal of Physics and Chemistry of Solids, 66, pp. 647-651 (2005).

- [2] V. Bragin, J. Carlson, R. Leslie, R. Schenkel, J. Magill and K. Mayer, Proliferation-Resistance and Safeguardability of Innovative Nuclear Fuel Cycles, IAEA Report, IAEA-SM-367/15/07(2007)
- [3] 유재형, 이병직, 이한수, 김응호 "고온전해분리 기술의 개요 및 기존 핵연료주기 대체 기술로서의 적합성 검토," 방사성폐기물학회지, 5(4), pp. 283-295 (2007).
- [4] 윤달성, 백승우, 김시형, 김광락, 안도희, "파이로프로세스 전해제련장치의 열전달해석," 방사성폐기물학회지, 7(4), pp. 213-218 (2009).
- [5] M. Iizuka, T. Koyama, N. Kondo, R. Fujita and H. Tanaka, "Actinides Recovery from Molten Salt/Liquid Metal System by Electrochemical Methods," Journal of Nuclear Materials, 247, pp. 183-190 (1997).
- [6] T. Kobayashi, and M. Tokiwai, "Development of TRAIL, a Simulation Code for the Molten Salt Electrorefining of Spent Nuclear Fuel," Journal of Alloys and Compounds, 197, pp. 7-16 (1993).
- [7] T. Kobayashi, R. Fujita, M. Fujie and T. Koyama, "Polarization Effects in the Molten Salt Electrorefining of spent Nuclear Fuel," Journal of Nuclear Science and Technology, 32(7), 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," Journal of Nuclear Science and Technology, 34(1), pp. 50-57 (1997).
- [9] A. J. Bard and L. R. Faulkner, Electrochemical Methods - Fundamentals and Applications, 2nd ed., pp. 87-136, John Wiley & Sons Inc., New York (2001).
- [10] D. J. Pickett, "Electrochemical Reactor Design," 2nd ed., pp. 48-84, Elsevier Scientific Publishing Co., New York (1979).
- [11] J. S. Newman, "Electrochemical Systems," 2nd ed., pp. 186-211, Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey (1991).
- [12] S. Phongikaroon and S. X. Li, "Analysis of the Mk-IV Electrorefiner: Phase I - Simplified Solving Process for Determining Parameters at Fuel Basket/Salt Interface," 2006 International Pyroprocessing Research Conference, Idaho State University Center for Higher Education, Idaho Falls, Idaho, August 8-10, 2006, USA.
- [13] H. Hayashi, M. Akabori, K. Minato, Kazuo, K. Mizuguchi, A. Kawabe and R. Fujita, "Development of the Simulation Technology for the Pyrochemical Process of Spent Nuclear Fuels," Electrochemistry, 75(7), pp. 528-534 (2007).
- [14] H. A. Laitinen and R. A. Osteryoung, "Electrochemistry in Molten Salts," in: Fused Salts, B. R. Sundheim eds., pp. 255-300, McGraw-Hill, New York (1964).
- [15] T. Koyama, K. Uozumi, M. Iizuka, Y. Sakamura and K. Kinoshita, Pyrometallurgy Data Book, Komae Research Laboratory Report No. T93033 (1994).
- [16] P. Masset, R. J. M. Konings, R. Malmbeck, J. Serp, and J. P. Glatz, "Thermochemical Properties of Lanthanides (Ln=La, Nd) and Actinides (An=U, Np, Pu, Am) in the Molten LiCl-KCl Eutectic," Journal of Nuclear Materials, 344, pp. 173-179(2005).
- [17] 강영호, 유재형, 우문식, 황성찬, 악티나이드 금속의 건식 분리, 한국원자력연구원 보고서, KAERI/AR-540/99 (1999).
- [18] 김정국, 황성찬, 박성빈, 강영호, 장연우, 박기민, 이한수, "사용후핵연료 전해정련공정의 물질수지," 한국방사성폐기물학회 학술논문요약집, pp. 302-303, 2009.11.12-13, 제주취닉스아일랜드.