

## 용융염 전기화학 반응기의 모델기반 전기장 모사

김광락, 김지용\*, 윤달성\*, 백승우, 김시형, 심준보, 안도희, 이한수  
 한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 1450 (덕진동 150)

\*과학기술연합대학원대학교, 대전광역시 유성구 과학로 어은동 52

krkim1@kaeri.re.kr

### 1. 서론

용융염 전기화학반응기의 전기화학적 전해거동을 예측하는 전산모델 개발이 파이로프로세싱 실험, 시스템 설계 그리고 운전개선을 위한 효율적인 접근방법으로 중요하다. 고온 및 고방사능 환경의 용융염 전해실험은 고비용이 불가피하다. 따라서 전해특성에 영향을 주는 여러 인자의 영향을 파악하기 위한 많은 실험을 수행하는 것은 경제적으로 그리고 시간적으로 비효율적이다. 이러한 모든 전기화학적 특성에 영향을 미치는 전해변수들의 거동과 운전조건 등을 실험으로 찾아낸다는 것은 많은 노력과 비용이 소요되어 사실상 불가능함으로 이를 수치적으로 모사하여 최적의 실험 범위를 예상하고, 이를 토대로 실험을 하는 방법이 보다 효과적이다. 그러므로 전해로내의 전해전위, 전기장, 전류밀도 분포 등을 전해셀 구조와 현상에 부합되는 모델기반 해석을 통하여 수치 모사 상으로 예측할 필요가 있다.

용융염 전기화학반응기 성능에 대한 수학적 모델의 목적은 전해 성능을 제한하는 문제점을 파악하며, 또한 작은 규모의 셀을 확장하여 크게 만들었을 때의 스케일업 성능을 예측하는 것이다. 이러한 목적으로 전해셀의 구조와 운전조건 등의 전해변수가 단위 전해셀의 성능에 미치는 영향과 예측을 위한 연구가 진행되어 왔다.

여러 가지 변수의 영향들을 직접 실험을 하지 않고 예측 가능한 방법으로 상용의 전산유체역학(이하 CFD) 소프트웨어 패키지에 전기화학모델을 연계하여 보다 눈에 띄는 가시적인 결과와 표현이 가능하다. 지금까지 다중물리해석을 기반으로 한 전지 및 부식분야의 전기화학 특성예측을 위한 모사연구가 활발히 진행되고 있으나 용융염 전해분리 분야에서의 연구사례는 제한적이다 [1].

본 연구에서는 주어진 단순형태의 용융염전해로 모형에서 전해질 유동장을 설정하고 CFD 기반의 전기화학모델을 커플링하였다.

정전류 인가조건인 전극계면에서의 이온의 물질 전달이 확산과 대류에 의해 제한되는 분극과 이로 인한 전극 과전압을 모사하였다. 수립된 모델로써 주어진 정전류 전해운전조건에서 공간 전해특성을 예측하고자 하였다.

### 2. 본론

#### 2.1 이론

CFD 소프트웨어에서는 유동을 모사하는 모멘텀 및 연속방정식이 기본 전산모델의 체계로 되어있다. 3차원의 국부 유속( $v$ )과 커플링된 비압축성 유체에서 이온의 전달방정식을 이온농도( $C$ ), 동적 확산계수( $D_c$ ) 그리고 질량소스( $S_c$ )항으로 나타낼 수 있다.

$$\rho \frac{\partial C}{\partial t} + \rho \nabla \cdot (vC) = \rho \nabla \cdot (D_c \nabla C) + S_c \dots (1)$$

전극에서 전류인가( $i_{app}$ )에 의한 패러데이법칙에 의한 소스항은 (2)식으로 표현되며, 전극표면에서의 분극은 전극반응 속도식으로 일반화된 Butler-Volmer 방정식[2]에 의해 전극 과전압과 연관지을 수 있다.

$$S_c = \pm \frac{i_{app}}{nF} \dots (2)$$

원소  $i$ 를 함유하는 용융염 전해질의 전도도( $\kappa$ )는 다음 식으로 정의된다.

$$\kappa = F^2 \sum_i n_i^2 u_i C_{i, salt} \dots (3)$$

이 식에서  $F$ 는 패러데이상수,  $n_i$ 는 원소  $i$ 의 전자수,  $C_{i, salt}$ 는 원소  $i$ 의 농도,  $u_i$ 는 이온의 이동도를 나타내며, 희박 용액계에서는 다음 식과 같이 용융염 전해질에서 원소의 확산계수( $D_i$ ), 온도( $T$ )

그리고 기체상수( $R$ )와 관련지을 수 있다.

$$D_i = RTu_i \dots\dots\dots (4)$$

2.2 결과 및 토론

용융염 전해질의 유동장 영역을 격자화하고, 전극면을 포함한 유동마찰과 경계조건이 적용되는 면을 프리즘 격자로 처리하여 전기장 모사를 위한 도메인을 설정하였다. Ansys-CFX[3] 계산 체계(Fig. 1)에서 기본 유동 지배식 및 이온 전달방정식으로 구성되는 연립편미분방정식을 유한체적법으로 계수 루프를 통한 반복계산으로 해를 구하였다. 전해질의 유동과 이온확산 및 대류를 통한 이온의 플럭스를 전류 벡터로 연계하여 전기화학모델을 커플링할 수 있었다.

이온의 전극반응 속도식으로부터 전극계면의 Helmholtz 이중층 내부에서 정의한 활성화과전위를 도출하였으며, 벌크 전해질에서는 저항전위차를 고려하여 전체적인 전해질의 전위차를 예측할 수 있었다. 전극면에서의 국부 전류밀도 분포는 농도구배로부터 구할 수 있었으며, 전극면 형상에 따라 와류 유동에 의한 영향으로 수렴조건이 제한되는 경우도 있었다.

대상 전해셀을 단순화시켜 해석하였고, 앞으로 보완되고, 보다 다양한 조건에서의 전해로의 수치 모사를 실행하는 것이 목적이다. 수행한 전산 시뮬레이션 결과 각 중요 변수에 대한 영향을 미리 예측할 수 있기 때문에 셀의 치수나 전해조건들이 변화되었을 때의 전해분리의 성능을 예측할 수 있다. 실제 전해로를 설계하고 제작하는데 중요한 기초자료를 제공함은 물론 최적의 운전조건을 결정하는데 많은 도움이 될 것이다.

3. 결론

용융염 전해질을 사용하는 전기화학반응기를 대상으로 CFD 기반에서 전기화학모델을 커플링하여 전기장 해석을 위한 전산모델을 마련하였다. 수립된 모델로 주어진 정전류 전해운전조건에서 공간 전해특성을 예측할 수 있었다.

4. 감사의 글

이 논문은 교육과학기술부의 원자력연구개발사업의 지원으로 수행되었습니다.

5. 참고문헌

[1] 김광락 등, 한국방사성폐기물학회, 2009년 춘계학술대회 논문요약집, pp.357-359, 2009  
 [2] A. J. Bard and L. R. Faulkner, Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications, John Wiley & Son, New York, p.87, 2001  
 [3] ANSYS CFX-12.0 Solver 2008 (Cannonsburg: USA/ANSYS:www.ansys.com)

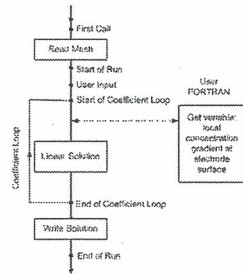


Fig. 1. Computational loop in CFX platform