

전해질 유동-전기화학 반응 커플링 모델개발

김광락, 김지용*, 윤달성, 백승우, 김택진, 김시형, 심준보, 정재후, 안도희

한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 1045 (덕진동 150)

*과학기술연합대학원대학교, 대전광역시 유성구 과학로 어은동 52

krkim1@kaeri.re.kr

1. 서론

파이로프로세싱의 핵심기술인 고온 용융염 전기화학반응기의 전해특성 거동을 예측하는 전산모델 개발이 실험 수행, 시스템 설계 그리고 운전 점검 및 개선을 위한 효율적인 접근방법으로 부각되고 있다. 고온 및 고방사능 환경의 용융염 전해실험은 특성상 고비용이 드는 연구 분야로써, 전해특성에 영향을 주는 여러 인자의 영향을 파악하기 위한 많은 실험을 수행하는 것은 경제적으로 그리고 시간적으로 비효율적이다. 높은 정확도의 3차원 예상모델 적용을 통해 전산모델은 전해 시스템 설계 및 운영의 최적화에 도움을 줄 수 있다.

최근에는 전산유체역학(이하 CFD) 소프트웨어 패키지의 프레임워크에 전기화학 반응모델을 연계하여 보다 공간적으로 가시적인 결과와 표현이 가능하다. 지금까지 다중물리해석을 기반으로한 전지 및 부식분야의 전기화학 특성예측을 위한 전산모사 연구가 활발히 진행되고 있으나 용융염 전해공정 분야에서의 연구사례는 극히 일부에 불과하다 [1].

본 연구에서는 전해셀에서 환형의 양극 구조와 카드뮴의 액체금속음극 도가나가 중심에 배치된 전해제련로의 모형을 해석 대상으로 하였다. 교반기에 의해 난류 유동이 형성되는 전해질 유동장의 영역을 설정하고, CFD 기반의 이온이동 모델에 전극 계면에서의 전기화학의 전극반응 모델을 커플링하였다.

2. 본론

2.1 이론

CFD 소프트웨어에서는 유동을 모사하는 모델링 및 연속방정식이 기본 전산모델의 체계로 되어 있다. 3차원의 국부 유속(u)과 커플링된 비압축성 유체에서 이온의 전달방정식을 이온농도(C),

동적확산계수(D_c) 그리고 질량소스(S_c)항으로 나타낼 수 있다.

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

상기 전달방정식은 전류인가 크기에 따라 전극계면으로의 이온이동이 확산과 대류에 의해 제한될 수 있는 연계식이다.

양쪽 전극에서 전류인가(i_{app})에 의해 패러데이 법칙에 의한 드나드는 질량 소스항은 (2)식으로 표현되며, 전해질에 접하는 전극면적에 의해 전류밀도는 달라진다.

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

전극표면에서의 분극은 전극반응 속도식으로 일반화된 Butler-Volmer 방정식[2]에 의해 전극과전압과 연관지을 수 있다.

$$I_i = I_{o,i} \left[\exp \left\{ -\frac{\alpha_i n_i F}{RT} \eta_i \right\} - \exp \left\{ \frac{(1 - \alpha_i) n_i F}{RT} \eta_i \right\} \right] \dots\dots\dots (3)$$

여기에서 금속염에 대한 대칭인자(α_i)는 0.5 그리고 교환전류밀도($I_{o,i}$)값은 $5 \times 10^{-4} \text{A/cm}^2$ 를 사용하였다.

원소 i 를 함유하는 용융염 전해질의 전도도(κ)는 다음 식으로 정의된다.

$$\kappa = F^2 \sum_i n_i^2 u_i C_{i,salt} \dots\dots\dots (4)$$

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 나타낸다.

2.2 결과 및 토론

본 연구에서는 상용으로 난류모델 해석에서 가장 널리 사용되는 Ansys-CFX [3] 계산 체계를 사용하였다. 용융염 전해질의 유동장 영역을 격자화하고, 전극면을 포함한 유동마찰과 경계조건이 적용되는 면을 프리즘 격자로 처리하여 유동 및 전기장 모사를 위한 격자계 도메인을 설정하였다. 기본 유동 지배식 및 이온 전달방정식들로 구성

되는 연립편미분방정식의 수치해석 기법은 유한체적법이 이용되었고, 적절한 초기치와 경계조건에 의해 계수 루프를 통한 반복계산으로 해를 구하는 알고리즘이 주 계산체계이다.

Fig. 1은 전해제련로의 전해질 영역에서 가시적인 난류 형상인 속도벡터의 유동장 단면을 보여주고 있다. 전해질의 유동과 이온확산 및 대류를 통한 이온의 플럭스를 전류밀도 벡터로 연계하여 전기화학모델을 커플링할 수 있었다.

Fig. 2는 전착에 의해 이온이 소모되는 음극면에서의 농도분포를 보여주고 있다. 전극면에서 수직방향으로 위치에 따라 농도분포를 도식화할 수 있었으며, 현재의 해석 조건에서는 확산층의 두께가 약 $200\mu\text{m}$ 정도인 것으로 추정된다.

수행한 전산 시뮬레이션으로 전해셀 구조기반의 가시적인 전해특성에 미치는 중요 전해변수의 영향을 예측할 수 있었다. 수치해석을 통한 유동장과 전기화학반응의 결합 모델은 실험으로는 달성시키기 힘든 경제적인 전해특성 정보를 제공할 수 있을 것으로 예상된다.

3. 결론

액체 카드뮴음극을 사용하는 용융염 전해제련로를 대상으로 전해질 유동과 전기화학 반응모델을 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, 2010년 추계 학술대회 논문요약집, pp.235-236, 2010.
- [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).

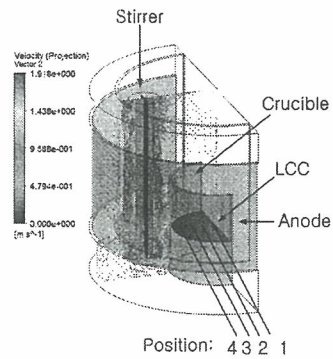


Fig. 1. Velocity streamline in the electrolyte domain of an electrowinner.

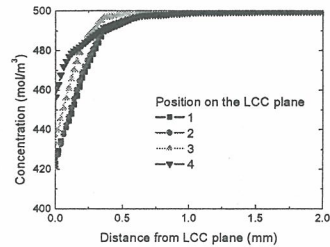


Fig. 2. Concentration profiles at the LCC surface