

## 물질전달 유효속의 전극반응 모델링

김광락, 박재영\*, 최성열\*, 김택진, 심준보, 강권호, 안도희, 황일순\*

한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 1045

\*서울대학교, 서울특별시 관악구 관악로 599

[krkim1@kaeri.re.kr](mailto:krkim1@kaeri.re.kr)

### 1. 서론

고온의 용융염 전해질을 사용하는 전기화학반응기의 전해제동을 예측하는 전산모델 개발이 파이로프로세싱 실험, 시스템 설계 그리고 운전개선을 위한 효율적인 접근방법으로 중요하다. 용융염 전기화학반응기 성능에 대한 수학적 모델의 목적은 전해 성능을 제한하는 문제점을 파악하며, 셀의 스케일업 성능을 예측하는 것이다. 이러한 목적으로 전해질의 구조와 운전조건 등의 전해변수가 단위 전해셀의 성능에 미치는 영향과 예측을 위한 연구가 진행되어 왔다 [1].

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

본 연구에서는 마주보는 Planar 전극사이로 용융염 전해질의 유동조건이 형성되는 모형에서 물리적 유동영역을 설정하고 전산유체역학 기반에서 물질전달과 전기화학 모델을 커플링하는 접근 방법을 제시하였다. 정전류 인가조건인 전극계면에서 이온의 물질전달이 확산과 대류에 의해 제한되는 분극현상과 전해특성을 모사하였다.

### 2. 본론

#### 2.1 이론

용융염(LiCl-KCl) 전해질은 전단력에 민감한 연속체로써 전해질 구조의 영역 내에서 난류흐름의 영향이 물질전달에 영향을 미치게 된다. CFD 소프트웨어에서는 유동을 모사하는 모멘텀 및 연속방정식이 기본 전산모델의 체계로 되어있다. 3차원의 국부 유속( $u$ )과 커플링된 비압축성 전해질 유체에서 이온의 전달방정식을 이온농도( $C$ ), 동적

확산계수( $D_c$ ) 그리고 질량소스( $S_c$ )항으로 나타낼 수 있다.

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

전해질내 이온이 전착되는 전해제련 계에서는 이온의 소스를 전체 전해질 영역으로 그리고 이온이 전착으로 소모되는 음극 표면에서는 싱크 영역으로 경계조건을 설정할 수 있다. 전극 면을 통하여 전류인가( $i_{App}$ )에 의한 페러데이법칙에 의한 평균 물질 플럭스는 (2)식으로 표현된다.

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

전극표면에서는 전극반응의 활성화 및 농도분극이 동시에 고려된 전극반응 속도 식으로 일반화된 Butler-Volmer 방정식[2]에 의해 국부 전극과 전압과 연관지을 수 있으며, 전하이동 과정의 속도와 전극전위의 관계가 비선형적임을 나타낸다.

#### 2.2 전기장 모델

전기장 모델은 음극전착을 해석대상으로 하여 양극은 임의의 기준전압을 가정하고, 음극 계면의 Helmholtz 이중층 모형 내부에서 정의한 활성화 과전위와 농도분극에 의한 국부 전류밀도를 도출하는 혼합 경계조건을 이용하였다 (Fig. 1).

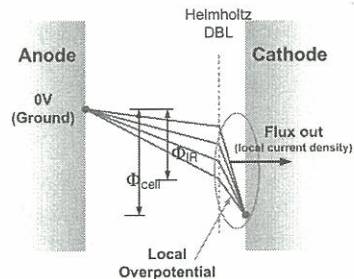


Fig. 1. Mixed boundary conditions for modeling

전해질의 전위차는 벌크 전해질에서의 저항전위차와 전극과전압으로 구성된다. 전해질내 용융염 전해질의 유동장 영역을 설정하여 격자화하고, 전극면을 포함한 유동마찰(No slip)의 경계조건이 적용되는 면을 프리즘 격자로 처리하여 전기장 모사를 위한 도메인을 설정하였다. 특히, 전극 면에서는 미세 격자계를 적용하여 충분히 국부 계면에서 소모되는 이온의 농도구배 정보를 도출할 수 있게 하였다.

2.3 결과 및 토론

모델링은 수립시간을 고려하여 전극면적이 다른 마주보는 2개의 Planar 전극 사이로 500℃의 용융염(LiCl-KCl) 전해질이 일정 유속으로 통과하는 단순한 채널형 전해체런 모형을 대상으로 하였다. 셀에 유입되는 우라늄의 이온농도( $C_0$ )는 일정함을 가정하였고, 전류인가에 의해 이 중 일부 이온들이 패러데이 전하량만큼 음극에 전착(환원)되는 전극반응을 가정하였다. Table 1은 모델링을 위한 전해셀 조건과 사용된 전기화학 파라메타를 나타내었다.

Table 1. Cell conditions and electrochemical parameters for modeling

Cell conditions and electrochemical parameters	Values
Inlet uranium ion concentration ( $C_0$ )	500 mol/m <sup>3</sup>
Inlet electrolyte velocity ( $v$ )	0.1~1.0 m/s
Applied current density ( $I_{App}$ )	100~500 A/m <sup>2</sup>
Exchange current density ( $I_0$ )	5×10 <sup>-4</sup> A/m <sup>2</sup> *
Electrical conductivity of electrolyte ( $\kappa$ )	200 S/m

\* Assumed value

CFD 전산 플랫폼에서 전해질의 전단응력수송(SST) 모델에 의한 유동현상과 이온확산 및 대류를 통한 전류 플럭스를 전극반응과 연계하여 전기화학모델을 커플링할 수 있었다. Fig. 2(a)는 음극면에서 물질전달의 영향이 고려된 국부 전류밀도 분포를 나타내었다. 전극에서의 국부 전류밀도는 전착속도 분포를 예측할 수 있는 것으로써, 이상적인 전해조건은 물질전달의 제한을 최소화 하여 균일한 전착분포를 얻는 것이 바람직하다. Fig. 2(b)은 음극면의 확산층 두께 분포를 보여주고 있으며, 전극면을 통해 20~150 μm의 분포를 보여주고 있다. Fig. 3은 전극계면에서 이온의 농도분포와 대류와 확산에 의해 전극 쪽으로 전달되는 물질 플럭스 분포를 나타내었다. 확산층 영

역에서 대류에 의한 물질전달의 영향은 미미함을 알 수 있었다.

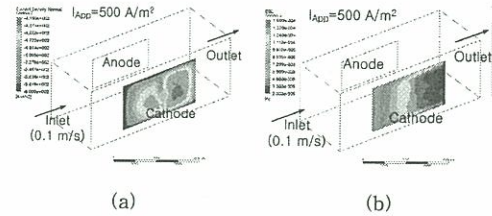


Fig. 2. Local current density (a) and diffusion boundary layer thickness distributions (b) at the cathode

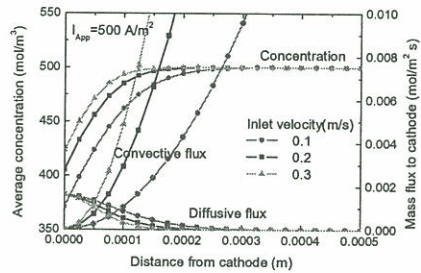


Fig. 3. Concentration profiles and convective diffusion flux at the cathode

3. 결론

용융염 전해질을 사용하는 간단한 채널형 전기화학반응기 모형을 대상으로 CFD 기반에서 전극반응 모델을 커플링하는 방법을 제시하고, 전기장 해석을 위한 전산모델을 마련하였다. 수립된 모델로써 정전류 전해 운전조건에서 물질전달이 전해특성에 미치는 영향을 해석할 수 있었다.

4. 감사의 글

이 논문은 교육과학기술부의 원자력연구개발사업의 지원으로 수행되었습니다.

5. 참고문헌

[1] 김광락 등, 한국방사성폐기물학회, 2009년 추계학술대회 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.