

수소 생산을 위한 SI Cycle 공정에서의 중간 열교환 공정 모사 연구

신재선* · 조성진* · 최석훈* · 파라즈카심* · 이흥래** · 박제호** · 이원재*** · 이의수* · 박상진*[†]

*동국대학교 화공생물공학과
 100-715 서울시 중구 필동로 1길 30
 **코네스 코퍼레이션
 137-893 서울시 서초구 양재동 210-2
 ***한국원자력연구원
 305-353 대전광역시 유성구 대덕대로 989번길 111
 (2013년 12월 27일 접수, 2014년 1월 19일 수정본 접수, 2014년 1월 23일 채택)

A Simulation Study of Inter Heat Exchanger Process in SI Cycle Process for Hydrogen Production

Jae Sun Shin*, Sung Jin Cho*, Suk Hoon Choi*, Faraz Qasim*, Heung N. Lee**, Jae Ho, Park**, Won Jae Lee***,
 Euy Soo Lee* and Sang Jin Park*[†]

*Department of Chemical & Biochemical Engineering, Dongguk University, 30 Pildong-ro 1-gil, Jung-gu, Seoul 100-715, Korea
 **Nuclear Team, KONES Co., 210-2, Yangjae-dong, Seocho-gu, Seoul 137-893, Korea
 ***Korea Atomic Energy Research Institute, 989-111 Daedeok-daero, Yuseong-gu, Daejeon 305-353, Korea
 (Received 27 December 2013; Received in revised form 19 January 2014; accepted 23 January 2014)

요 약

열화학적인 수소 생산 공정 중 하나인 S-I Cycle은 요오드와 황을 이용한 수소 생산 공정으로써 물 분자로부터 수소 분자를 얻어내는 순환 공정이다. 수소 생산 공정에 열을 공급하고자 하는 초고온 원자로(VHTR; Very High Temperature Reactor)는 원자로에서 수소 생산 공정으로 방사능 없이 안전하게 열을 전달하기 위하여 중간열교환기(IHX; Intermediate Heat Exchanger)가 필요하다. 본 연구에서는 수소 생산공정과 초고온 원자로간의 중간 열교환 공정을 모사하여 운전 압력 및 작동 유체의 변화에 따른 중간 열교환기의 효율을 계산하고 가장 경제적인 중간 열교환기를 설계하기 위한 공정 조건을 도출하였다.

Abstract – SI Cyclic process is one of the thermochemical hydrogen production processes using iodine and sulfur for producing hydrogen molecules from water. VHTR (Very High Temperature Reactor) can be used to supply heat to hydrogen production process, which is a high temperature nuclear reactor. IHX (Intermediate Heat Exchanger) is necessary to transfer heat to hydrogen production process safely without radioactivity. In this study, the strategy for the optimum design of IHX between SI hydrogen process and VHTR is proposed for various operating pressures of the reactor, and the different cooling fluids. Most economical efficiency of IHX is also proposed along with process conditions.

Key words: SI Cycle Process, Very High Temperature Reactor, Inter Heat Exchanger, H₂ Production

1. 서 론

수소에너지는 연소 시 높은 에너지를 발생하면서도 연소 생성물이 친환경적이므로 미래의 대체 에너지로서 가장 적합한 조건을 갖추고 있다. 더욱이 수소에너지는 에너지 생산에 필요한 공급원을 안정적으로 확보할 수 있는 장점 외에도 저장 기술이 충분히 뒷받침 된

다면 다른 신재생에너지에 비해 활용도가 높다는 장점이 있다.

지금까지 연구된 대부분의 수소 제조 기술 연구는 천연가스의 주 성분인 메탄을 이용한 촉매상에서의 수증기 개질 반응을 통해 수소를 얻어내는 방법이 가장 지배적이며 물 분자에 전류를 흘려 양극과 음극에서 수소를 발생시키는 전기분해법 및 미생물의 호흡작용을 이용하여나 갈조류의 광합성 작용을 이용하여 수소를 생산하는 방법, 광촉매를 이용한 방법 등 친환경적인 수소 생산 방법이 연구되고 있으나 상용화를 위한 가능성은 아직 낮은 단계이다[1,15,16].

고온의 열원과 단계별 화학반응의 공정을 이용하여 열화학적으로 수소를 생산하는 방법(Thermo chemical Production)은 친환경적이면서도 에너지 요구량이 비교적 낮아 수소 생산의 효율이 높은 방법이다. 이러한 열화학적인 수소 생산 공정은 요오드와 황을 사용하는

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: sjpark@dongguk.edu

*이 논문은 동국대학교 화공생물공학과 김병식 교수님(초당대학교 총장님)의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

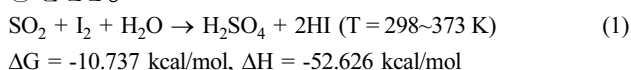
This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

SI(Sulfur-Iodine) Cycle과 브롬화 칼륨과 브롬화 철을 사용하는 UT-3 Cycle 등이 있다. 특히 SI cycle은 공정의 Thermodynamic efficiency가 37~43%로 분석되고 있으며 순환공정의 반응 중 고온이 요구되는 공정에 원자로의 폐열을 재사용할 수 있는 것이 가장 큰 특징이자 장점이다[2,3].

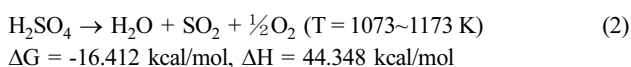
열화학적 물 분해 수소생산 공정은 현재까지 약 300여 개 이상이 제안되어 왔다. 미국 DOE에서는 각분야 전문가들을 구성하여 이러한 다양한 열화학공정들 중에서 100여 개의 공정을 초기 선정하여 8가지의 metrics 내에서 공정순위를 결정하였다. 이중 SI 열화학 수소 생산 공정이 높은 순위에 오르게 되었으며 미국에서는 이미 1970년도에 GA사에서 연구가 시작되어왔다. SI 열화학 수소생산 공정의 가장 큰 장점은 대다수 에너지가 열로써 사용되며 고효율의 가능성이 가장 높다는 것과 다른 공정과 비교하여 개발 단계가 상대적으로 높다는 것이다. 이러한 이유로 현재 한국을 비롯하여 일본, 미국, EU 등에서 활발히 연구가 진행 중에 있다[4].

SI Cycle은 요오드와 황을 이용한 열화학적 수소 생산 공정으로써 아래의 분해반응, 황산 분해반응, 요오드화수소 분해반응과 같은 3개의 화학반응을 이용하여 물 분자로부터 수소 분자를 얻어내는 순환 공정이다.

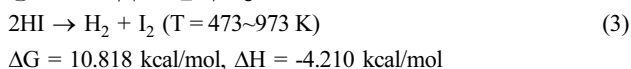
① 분해반응



② 황산 분해반응



③ 요오드화수소 분해반응



분해 반응(Bunsen Reaction)이라 불리는 화학반응(1)의 생성물은 밀도차이에 의해 황산과 요오드화수소산의 LLE를 형성하여 각각 다른 반응기로 이송된다. H_2SO_4 분해 반응(Sulfuric acid decomposition)부로 이송된 황산 층은 농축과정을 거쳐 고온 열원에 의해 분해되면서 산소를 발생시키고(2) 요오드화수소 분해반응(HI decomposition)부로 이송된 HI 용액은 473~973 K의 반응기 내에서 요오드화 수소(HI)가 분해되는 과정(3)을 거쳐 수소를 생산해 낸다[5].

전체 공정은 Fig. 1에 나타난 것처럼 유기적으로 연결되어 하나의 순환공정을 이룬다. 여기서 황산분해반응(2)을 진행시키기 위해 필요한 고온의 열원은 원자력 발전소로부터 발생하는 열을 공급 받을 수 있게 설계된다. 그러므로 SI 공정은 여타 공정에 비해 열원공급의 효과가 우수하고 단계별 반응을 이루는 화학물질들은 모두 재순환되므로 결과적으로 수소의 생산단가를 낮출 수 있다는 장점이 있다[6].

분해공정 부분의 효율 향상 및 효과적인 운전을 위하여 넓은 온도 및 H_2SO_4 -HI- H_2O - I_2 계의 조성비 범위에서 상평형 조성 및 부반응 특성 등에 대한 공정 조건들의 영향을 명확히 이해할 필요성이 요구되며, 분해 반응 공정 실험의 목적 및 범위는 요오드-황 열화학 사이클을 이용한 수소 생산 공정 중 요오드와 물 그리고 황산의 열분해를 통하여 생성되는 이산화황을 반응물로 하여 요오드화 수소와 황산을 제조하는 분해 반응 공정에서 황산상과 요오드화수소 상으로의 2액상 분리 특성을 최적화하고 반응 조건에 따른 각 상에서의 조성 변화 및 반응성 데이터의 도출이 필요하다[7,8].

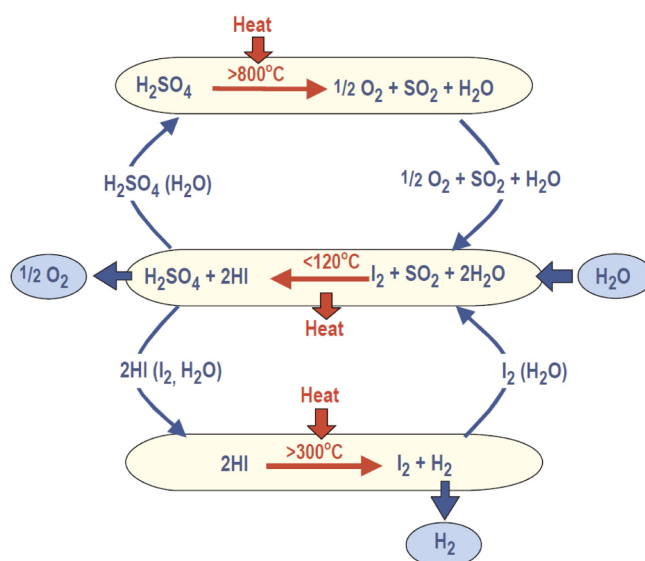


Fig. 1. Coupled Chemical Reactions of S-I Cycle[6].

또한 분해 공정 내 가압 2액상 분리 및 정제를 위한 열역학 거동 특성 연구의 목적 및 범위는 크게 분해 공정내 가압(5기압, 120 °C 이하) 2액상 분리 및 정제 부분의 운전을 위한 상평형 자료를 확보하는 것이다. 그리고 5기압 120 °C 이하의 공정 조건 범위에서 2액상 분리 공정의 액-액 상평형 조성 자료 및 부반응 발생 특성을 확보하고 더 나아가 정제 부분의 화학 반응 특성 자료를 확보하는 것이었다[9,10].

수많은 연구들은 순환 사이클을 최적화시킴으로써 SI 공정의 열 효율을 평가하였다. 결과를 살펴보면 분해 반응으로부터 생성된 HIX 용액(HI- I_2 - H_2O)의 농축공정이 가장 많은 에너지를 필요하다는 것이 보고되고 있다. 따라서, 요오드화수소를 농축하기 위한 증류 과정은 과도한 열에너지가 필요하며 이로 인해 SI 공정의 전체 열효율을 감소시키는 결과를 초래하게 된다.

이에 따라 최근에는 열화학적 분리방법에 의한 수소생산(SI Process)을 목적으로 하는 복합발전 시스템의 설계가 연구되고 있다. 미래의 청정에너지 자원 확보에 필요한 효율적인 미래 원자력 시스템들 중 하나인 고온가스 냉각로(Very High Temperature Gas Cooled Reactor : VHTR)가 대표적이라고 할 수 있다. 고온가스 냉각로는 일반적인 원자력시스템과 같이 전기를 생산함과 동시에 고온의 공정열을 이용하여 수소나 증기생산을 통한 에너지 활용 효율의 극대화를 목표로 하고 있기 때문에 다양한 공정열 이용방법들이 개발되고 있다[11].

미래형 원자로 개발 대상의 하나인 초고온원자로(Very High Temperature Reactor : VHTR)는 고효율 수소 생산 공정에 필요한 900 °C 이상의 높은 온도의 열을 공급하기 위한 가스 냉각 원자로이다. 원자로에서 발생한 열을 원자로 냉각재로 직접 수소 생산 공정에 보낼 수 없기 때문에 중간에 원자로 냉각재와 수소 생산 공정 열매체의 열교환을 해주는 중간열교환기(IHX)가 필요하다[12].

Fig. 2에 나타난 중간열교환기(IHX)에서 초고온원자로(VHTR)로부터 들어오는 온도와 수소 생산 공정(SI Process)으로 전달되는 온도는 수소생산 공정에서 요구되는 온도로 고정적이며, 초고온원자로로 되돌아가는 온도는 용기 설계상 높게 할 수가 없다. 또한, 수소 생산 공정으로부터 중간열교환기로 들어오는 온도를 높이면 열매체의 수송 동력이 증가하는 문제가 있어 중간열교환기의 설계 온도 조건은

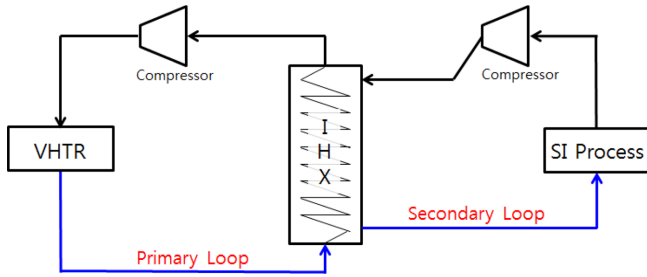


Fig. 2. Simplified Process Block Diagram of VHTR-IHX-SI Process.

매우 높은 열교환기 효율을 요구한다[13].

초고온원자로에서 사용되는 냉각제는 방사능을 포함하고 있으며, 배출 온도가 900 °C 이상에 계통 압력은 70 bar 수준으로 고온, 고압이기 때문에 일반적인 열매체는 사용이 불가능하다. 초기에 관심을 가진 생산공정 열매체는 Helium이었지만 원자로의 안정성을 고려해 초고온원자로와 수소 생산 시설을 1 km 이상의 거리를 두어야 할 경우 열매체가 가스인 관계로 높은 Pumping 동력이 문제가 된다. 이러한 문제를 고려하여 이에 대한 대체 물질로 molten salts 등 다양한 종류의 열매체가 검토되고 있다[14].

본 연구에서는 Brown 등이 발표한(Brown *et al.*, “High efficiency generation of hydrogen fuels using nuclear powerfinal technical report”, GA-A24285, 2003) 보고서를 기준으로, 수소 생산을 위한 반응중류법을 채택한 SI Process 공정도와 각 소요 장치에서의 운전 온도 및 압력 조건을 활용하여 공정 시뮬레이션을 통해 각 단위 공정별 물질 수지 및 에너지 수지를 완성하였고 통합 운전 결과를 도출하였다.

또한, VHTR과 IHX의 활용에 있어서 공정 조건에 따른 열효율을 계산하였으며, 최적의 공정 조건을 도출하기 위한 Case Study를 시행하였다. 즉 초고온원자로와 수소 생산 공정을 연결해주는 중간열교환기의 최적 설계를 위한 계통 압력의 변화와 열매체 종류에 따른 열매체의 순환유량과 열매체를 전달하기 위한 pumping 동력을 계산하여 비교하였다.

2. 공정모사 및 설계최적화

수소 생산을 위한 SI Cycle의 각 소요 장치에서의 운전 온도 및 압력 조건을 이용하여 각 단위공정별 물질 수지 및 에너지 수지를 완성하기 위하여 상용모사기인 PRO/II를 활용하여 공정모사 하였다. Two Model Approach 방식을 활용하여, 기상의 이상기체 혼합물의 거동을 벗어나는 비이상성을 해석하기 위하여 식 (4)~(6)과 같은 SRK(Soave-Redlich-Kwong) 상태방정식 모델을 사용하였으며, 액상의 비이상 용액의 상거동을 해석하기 위하여 식 (7)~(9)와 같은 액체 활동도 계수 모델 중 NRTL(Non Random Two Liquid)을 선정하여 적용하였다. 또한, 강산성 전해질용액의 강한 비이상적 거동에 대한 해석을 위하여 식 (10)과 같은 Electrolyte 모델의 Acid system을 활용하였다. Table 1에는 NRTL식에 대한 Binary Parameter를 나타내었다.

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a_c(T_c) \cdot \alpha(T_r, \omega)}{v(v+b)} \quad (4)$$

$$\alpha_i(T) = \left[1 + m_i \left(1 - T_{r,i}^{\frac{1}{2}} \right) \right]^2 \quad (5)$$

$$m_i = 0.48508 + 1.55171\omega_i - 0.15613\omega_i^2 \quad (6)$$

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_k G_{ki} x_k} + \sum_j \frac{x_j G_{ij}}{\sum_k G_{kj} x_k} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_k x_k \tau_{kj} G_{kj}}{\sum_k G_{kj} x_k} \right) \quad (7)$$

$$\tau_{ij} = \alpha_{ij} + \frac{b_{ij}}{T} + \frac{c_{ij}}{T^2} \quad (8)$$

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij}) \quad (9)$$

$$\ln \gamma_i = \frac{-AZ_i^2 I^{1/2}}{1 + BaI^{1/2}} + 2 \sum_j \beta_{ij} m_j \quad (10)$$

Table 1. Binary Interaction Parameters in NRTL

Component		a_{ij}	a_{ji}	α_{ji}
HI	H ₂ O	-4003.45	4078.32	0.4015
H ₂ O	H ₂ SO ₄	-2956.26	-5718.77	0.1490

$$\text{Objective Function} = \sum_{i=1}^N \left(\sum_{j=1}^{NOC} \left(1 - \frac{x_{ij,cal}}{x_{ij,exp}} \right)^2 + \left(1 - \frac{y_{ij,cal}}{y_{ij,exp}} \right)^2 \right)$$

Average Absolute Deviation(%): 0.00083

VHTR과 IHX의 활용에 있어서 공정 조건에 따른 열효율을 계산하고 초고온원자로와 수소 생산 공정을 연결해주는 중간열교환기의 최적 설계를 위한 계통 압력의 변화와 열매체 종류에 따른 열매체의 순환유량과 동력계산을 위하여 앞서 나타난 SRK 상태방정식에서 식 (11), (12)와 같은 Mixing rule을 활용하기 위하여 식 (13)과 같은 Binary Interaction Parameter 식을 사용하였고 그에 대한 최적 Parameter 값들은 Table 2에 나타내었다.

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij}, b = \sum_i x_i b_i \quad (11)$$

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \quad (12)$$

$$k_{ij} = k_{ija} + \frac{k_{ijb}}{T} + \frac{k_{ijc}}{T^2} \quad (13)$$

열교환기의 열량을 계산하기 위하여 주어진 상태방정식과 본 연구에서 사용되어진 열용량(C_p) 식은 식 (14)와 Table 3를 이용하였으며 He의 C_p 값은 식 (15)를 활용하고, N₂의 C_p 값은 식 (16)을 활용하여 He과 N₂에 대한 엔탈피를 계산되어졌다.

$$dH = C_p dT + \left[V - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] dP \quad (14)$$

$$C_p^{ideal} = C_1 + C_2 T + C_3 T^2 + C_4 T^3 \quad (15)$$

$$C_p^{ideal} = C_1 + C_2 T + \frac{C_3 C_4}{\coth\left(\frac{C_4}{T}\right)} - \frac{C_5 C_6}{\tanh\left(\frac{C_6}{T}\right)} \quad (16)$$

Table 2. Binary Interaction Parameters of He, N₂ in SRK

	k_{ija}	k_{ijb}	k_{ijc}
Binary parameter (i=He, j=N ₂)	0.688511	0.108108	0.0994672

$$\text{Objective Function} = \sum_{i=1}^N \left(\sum_{j=1}^{NOC} \left(1 - \frac{x_{ij,cal}}{x_{ij,exp}} \right)^2 + \left(1 - \frac{p_{ij,cal}}{p_{ij,exp}} \right)^2 \right)$$

Average Absolute Deviation(%): 0.0022

Table 3. Ideal Heat Capacity Coefficients of He and N₂

Comp.	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆
He	-3.6110×10 ⁶	20,786	-	-	-	-
N ₂	-2.3505×10 ⁷	29,105	8,614.9	17,014.6	103.47	909.79

열교환기 내의 열수지를 명확히 계산하기 위하여 활용한 열매체 (He, N₂)의 열용량(C_p) 값에 대하여 문헌치의 값(Perry's Hand Book)과 공정 모사(PRO/II)를 통해 계산된 값을 비교하였으며 본 공정 범위 포함되는 영역에서 계산된 C_p 값의 오차가 10⁻⁶ 이내에 있어 매우 근접한 계산 결과를 보였다.

VHTR과 IHX를 거쳐 얻은 열을 유일한 흡열반응인 황산분해반응에 전달하기 위한 열수지를 계산하기 위하여 아래의 식 (17)을 활용하였다. 황산분해반응은 아래의 식 (18)과 (19)로 나타낼 수 있으며 이에 대한 물질수지는 식 (20)과 (21)을 활용하여 계산하였다.

$$\rho C_p V \frac{dT}{dt} = UA \left(\frac{T_{IHx,in} + T_{IHx,out}}{2} - T \right) \quad (17)$$



$$-\left(\frac{\partial F_{H_2SO_4}}{\partial V_{RX}} - (-r_{H_2SO_4}) \right) = \left(\frac{\partial C_{H_2SO_4}}{\partial t} \right) \quad (20)$$

$$-\left(\frac{\partial F_{SO_3}}{\partial V_{RX}} - (-r_{SO_3}) \right) = \left(\frac{\partial C_{SO_3}}{\partial t} \right) \quad (21)$$

수소 1kmol을 생산하기 위하여 필요한 열량과 pump 및 turbine의 power를 계산하였으며 그 결과는 Table 4에 나타내었다. VHTR과 수

Table 4. Overall Heat and Power Capacities of SI Cycle Process for 600 MW VHTR

	Heat Exchanger	Pump	Turbine
Heat & Power	2199.548 M*J	12,400.99 KJ	7,688.27 KJ

소 생산 공정 사이의 중간 열교환 공정을 모사하기 위하여 600 MW의 초고온원자로를 통하여 사용되는 열매체는 He으로 가정하였으며, 공정의 변수를 줄이기 위하여 Primary Loop의 계통 압력은 80 bar, 입구와 출구의 온도는 490 °C와 950 °C로 고정하였다. 중간열교환기와 수소 생산 공정 사이에서 사용되는 열매체는 He과 N₂의 혼합유체로 하여 그 비율을 변경하며 결과를 확인하였다.

Secondary Loop의 계통 압력은 30 bar에서 70 bar까지 변화시키면서 열매체의 순환유량을 비교하였으며, 그때의 Compressor의 Actual Work 값과 수소 생산 공정에 전달되는 열량을 계산하여 비교하였다.

Primary Loop의 운전 압력이 80 bar일 경우 IHX의 Heat Duty 값은 525.7236 M*Kcal/hr였으며 이에 따른 Secondary Loop에서의 유체의 순환량을 계산하였다. Secondary Loop의 운전 압력이 30 bar이고 순환유체의 조성이 He가 100%일 때 순환유량이 232,978.001 kmol/hr로 가장 높았으며 Secondary Loop의 운전 압력이 80 bar이고 순환유체의 조성이 N₂가 100%일 때 146,263.507 kmol/hr로 가장 낮았다. Secondary Loop의 운전 압력이 높아질수록 순환유량이 줄어들었으며 순환유체의 N₂의 비율이 높아질수록 순환유량이 줄어들었다. Fig. 3에는 그 결과를 나타내었다.

IHX의 입구 온도를 465 °C로 맞추기 위해선 IHX로부터 나온 순환유체의 떨어진 압력을 Compressor를 활용하여 높여주어야 한다. 이때 SI Process의 압력 강하는 1.5 bar로 가정하였다. 유체의 특성에 따라 압력이 올라감에 따라 온도도 함께 올라가게 된다. 따라서 Compressor 입구에서의 유체의 온도를 구하였으며 Compressor의 효율을 70%로 가정하여 Actual Work 값을 계산하였다. Primary Loop의 운전 압력에 따른 SI Process의 출구 온도와 Compressor의 Actual

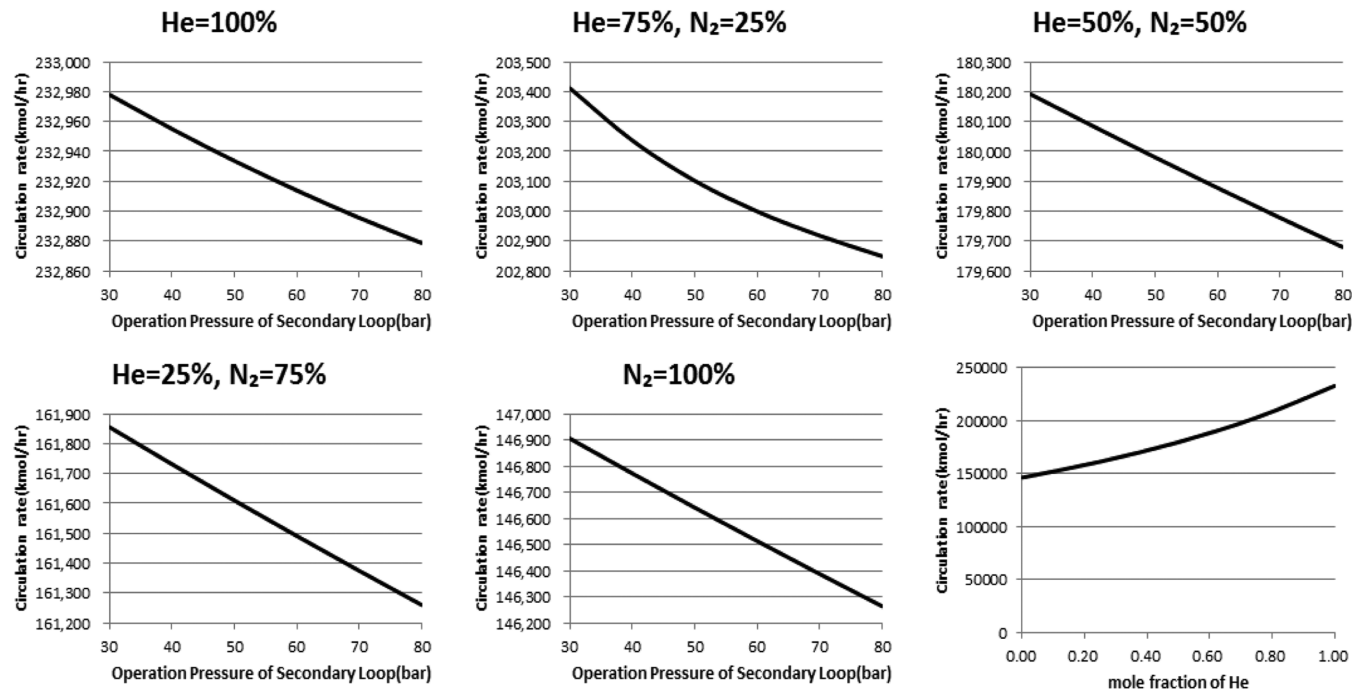


Fig. 3. Circulation rate of coolants vs. Operating Pressures in Secondary Loop.

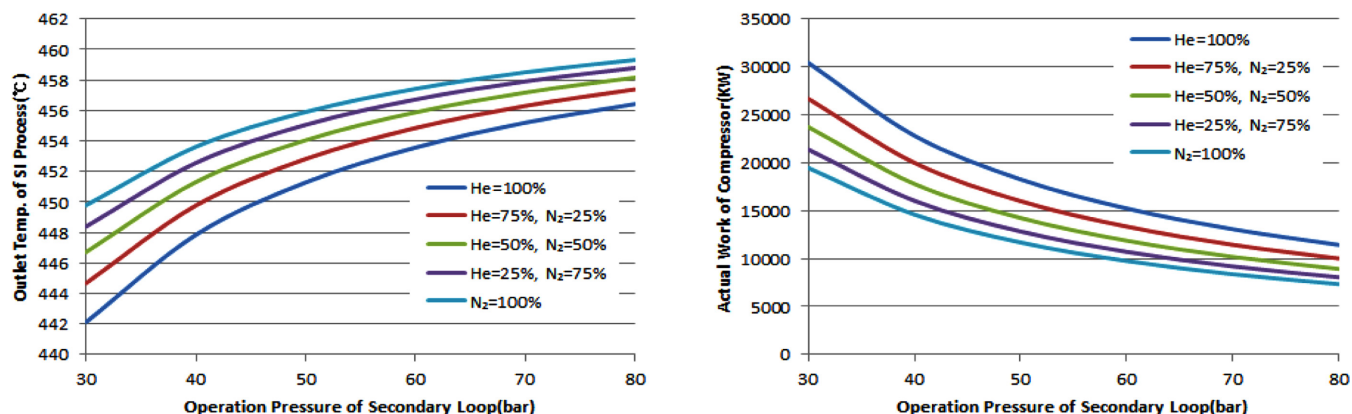


Fig. 4. H₂ Production Process Outlet Temperature and Compressor Actual Work vs. Operating Pressures in Secondary Loop.

Work 값을 Fig. 4에 나타내었다.

Secondary Loop의 운전압력이 80 bar이고 순환 유체의 조성이 N₂가 100%일 때 출구 온도가 459.324 °C로 가장 높았으며 이때의 Compressor의 Actual Work는 7,346.76 KW로 가장 낮았다. Secondary Loop의 운전압력이 30 bar이고 순환 유체의 조성이 He가 100%일 때 출구 온도가 442.126 °C로 가장 낮았으며 이때의 Compressor의 Actual Work는 30,452.74 KW로 가장 높았다. Secondary Loop의 운전 압력이 높으며 순환유체의 조성에서 N₂가 많을수록 수소 생산 계통의 출구 온도가 높았으며 이때의 Compressor의 Actual Work 값이 가장 적게 나왔다.

Secondary Loop의 운전압력에 따른 수소생산계통으로 전해지는 Heat Duty를 확인하여 보았으며 그 결과는 아래 Fig. 5에 나타내었다.

Secondary Loop의 운전압력이 80 bar이고 순환 유체의 조성이 N₂가 100%일 때 출구 온도가 459.324 °C로 가장 높았으며 이때의 수소 생산 계통으로 전달되는 Heat Duty는 532.04M*kcal/hr로 가장 낮았다. Secondary Loop의 운전압력이 30 bar이고 순환 유체의 조성이 He가 100%일 때 출구 온도가 442.126 °C로 가장 낮았으며 이때의 수소 생산 계통으로 전달되는 Heat Duty는 551.90M*kcal/hr로 가장 높았다. Secondary Loop의 운전 압력이 높으며 순환유체의 조성에서 N₂가 많을수록 수소 생산계통의 출구 온도가 높았으며 또한 운전 압력이 높고 순환유체의 조성에서 N₂가 많을수록 순환 유체의 순환양도 적어짐으로 수소 생산 계통으로 전달되는 Heat Duty도 함께 줄어들었다.

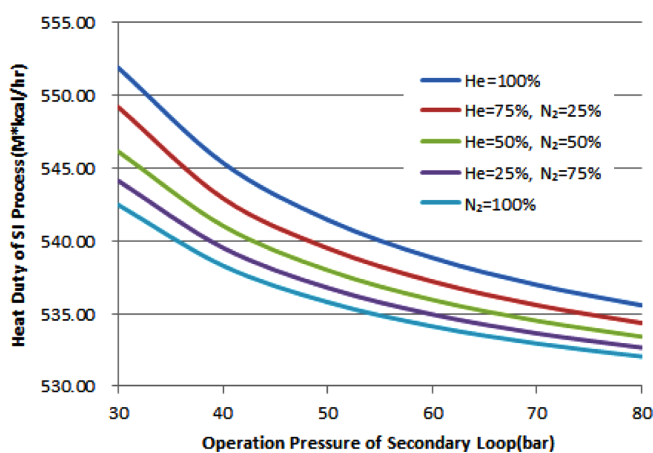


Fig. 5. Heat Duty vs. Operating Pressures in SI Process.

SI Process의 공정모사 결과에서 수소 1 kmol/hr을 생산하기 위한 열량은 2,199.548 MJ/hr, 즉 0.525 M*kcal/hr이다. 앞의 연구결과에서 VHTR의 열용량을 600 MW로 가정하여 Case Study를 하였고 그에 따른 SI Process에 필요한 Heat Duty를 계산하였다. 따라서 1 kmol/hr의 H₂를 생산하는 SI Process의 공정모사 결과를 토대로 필요한 VHTR의 열용량을 계산하였다.

Case Study의 조건으로 VHTR의 압력강하는 1.5 bar, IHX의 압력강하는 0.1 bar, SI Process의 압력강하는 1.5 bar와 0.1 bar로 가정하였다. Primary Loop의 순환유체는 He 100%로 하였으며 Secondary Loop의 순환유체는 He와 N₂의 혼합유체로 조성을 바꿔가며 Case Study하였다. 운전 압력은 Primary Loop와 Secondary Loop 모두 80 bar로 가정하였다. Secondary Loop에서의 Coolant의 조성에 따른 Compressor의 Actual Work와 IHX의 Heat Duty를 계산하기 위하여 Coolant의 Circulation Rate를 계산하였으며 그 결과를 Fig. 6과 7에 나타내었다.

SI Process의 압력강하가 1.5 bar일 경우 순환유체의 조성이 He가 100%일 때 228.437 kmol/hr로 가장 많은 순환유량을 보였으며 N₂가 100%일 때 144.424 kmol/hr로 가장 적은 순환유량을 보이면서 N₂의 비율이 높아질수록 순환유량이 적어지는 것을 알 수 있다. 순환유체의 조성이 He가 100%일 때 compressor의 Actual Work는 11.23 KW로 가장 높은 값을 보였으며 N₂가 100%일 때 7.25 KW로 가장 적은 값을 보이면서 N₂의 비율이 높아질수록 Compressor의 Actual Work 값이 작아지는 것을 알 수 있다. SI Process의 압력강하가 0.1 bar일 경우 순환유체의 조성이 He가 100%일 때 232.170 kmol/hr로 가장

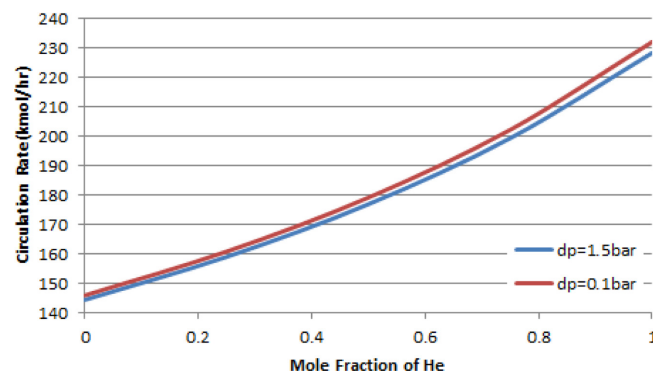


Fig. 6. Circulation Rate of coolant (mixture of He and N₂) vs. Mole Fraction of He in Secondary Loop.

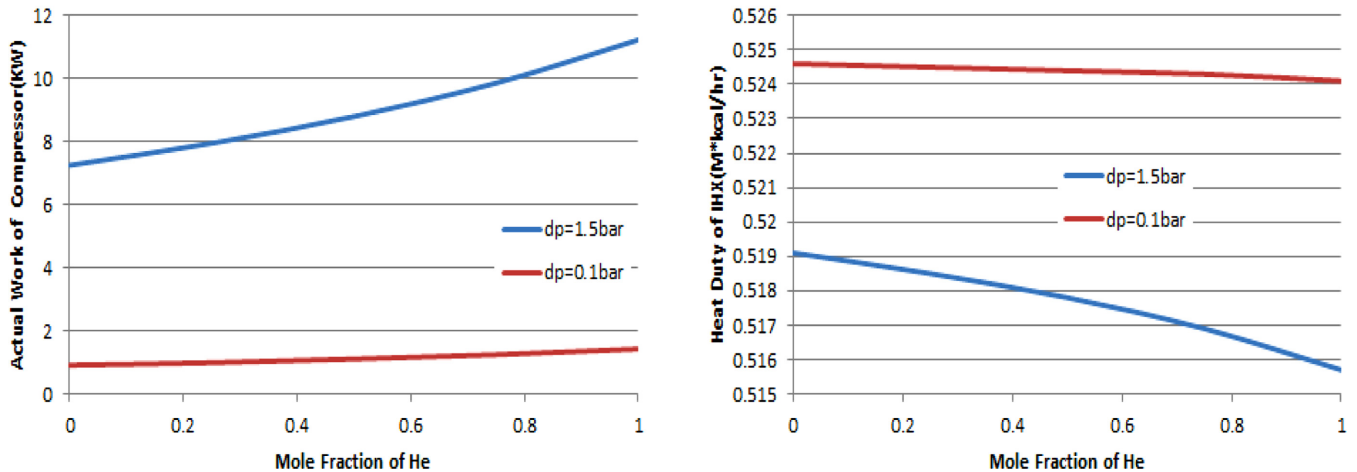


Fig. 7. Compressor Actual Work and IHX Heat Duty vs. Mole Fraction of He in Coolant.

많은 순환유량을 보였으며 N_2 가 100%일 때 145.941 kmol/hr로 가장 적은 순환유량을 보이면서 압력강하가 1.5 bar일 때와 마찬가지로 N_2 의 비율이 높아질수록 순환유량이 적어지는 추세를 보였다.

SI Process의 압력강하가 1.5 bar일 경우 순환유체의 조성이 He가 100%일 때 compressor의 Actual Work는 11.23 KW로 가장 높은 값을 보였으며 N_2 가 100%일 때 7.25 KW로 가장 적은 값을 보이면서 N_2 의 비율이 높아질수록 Compressor의 Actual Work 값이 작아지는 것을 알 수 있다. SI Process의 압력강하가 0.1 bar일 경우 순환유체의 조성이 He가 100%일 때 compressor의 Actual Work는 1.42 KW로 가장 높은 값을 보였으며 N_2 가 100%일 때 0.91 KW로 가장 작은 값을 보이면서 압력강하가 1.5 bar일 때와 마찬가지로 N_2 의 비율이 높아질수록 Compressor의 Actual Work 값이 줄어드는 추세를 보였다.

한편, IHX의 Heat Duty는 Compressor의 Actual Work와는 반대로 SI Process의 압력강하가 1.5 bar일 경우 순환유체의 조성이 He가 100%일 때 0.5157 M*kcal/hr로 가장 낮은 값을 보였으며 N_2 가 100%일 때 0.5191 M*kcal/hr로 가장 높은 값을 보이면서 N_2 의 비율이 높아질수록 IHX의 Heat Duty가 높아지는 것을 알 수 있다. SI Process의 압력강하가 0.1 bar일 경우 순환유체의 조성이 He가 100%일 때 IHX의 Heat Duty는 0.5241 M*kcal/hr로 가장 낮은 값을 보였으며 N_2 가 100%일 때 0.5246 M*kcal/hr로 가장 높은 값을 보이면서 압력강하가 1.5 bar일 때와 마찬가지로 N_2 의 비율이 높아질수록 IHX의 Heat Duty가 높아지는 추세를 보였다.

IHX의 Heat Duty를 기준으로 Primary Loop에 대한 순환유체의 순환량을 계산하였고 그 결과를 그래프로 나타내었다. Primary Loop의 순환유체는 He 100%로 가정하였으며 Secondary Loop에서의 순환유체의 조성에 따라 그 결과를 비교하여 Fig. 8에 나타내었다.

SI Process의 압력강하가 1.5 bar일 경우 Secondary Loop의 순환유체 조성이 He가 100%일 때 Primary Loop에서의 순환유체의 흐름량은 225.6596 kmol/hr로 가장 많은 양을 보였으며 Secondary Loop의 순환유체 조성이 N_2 가 100%일 때 224.1982 kmol/hr로 가장 많은 순환유량을 보이면서 Secondary Loop에서의 순환유체 조성이 N_2 의 비율이 높아질수록 Primary Loop에서의 순환유체의 흐름량이 많아지는 것으로 나타났다. SI Process의 압력강하가 0.1 bar일 경우 Secondary Loop의 순환유체 조성이 He가 100%일 때 227.8501 kmol/hr로 가장 적은 Primary Loop의 순환유량을 보였으며 N_2 가 100%일 때

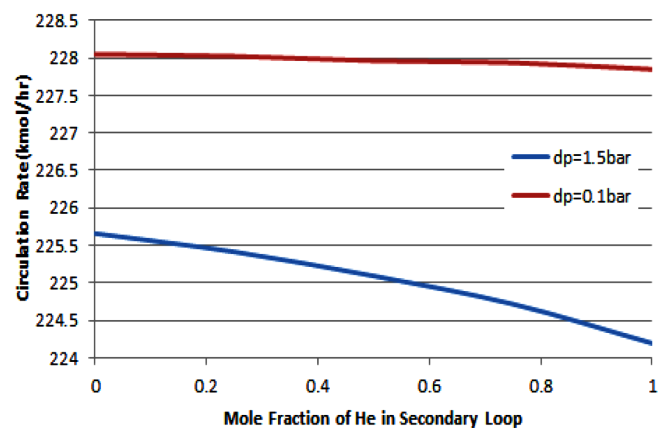


Fig. 8. Primary Loop Circulation Rate vs. Coolant Mole Fraction of He in Secondary Loop.

228.051 kmol/hr로 가장 많은 순환유량을 보이면서 압력강하가 1.5 bar일 때와 마찬가지로 N_2 의 비율이 높아질수록 순환유량이 많아지는 추세를 보였다.

N_2 의 분자량이 He보다 크기 때문에 Secondary Loop에서는 N_2 의 비율이 높아질수록 순환유량이 적어지는 추세를 보였으나 SI Process의 출구 온도에 따른 IHX의 Heat Duty가 순환유량과는 반대의 추세를 보이면서 Primary Loop에서는 Secondary Loop의 순환조성이 N_2 가 많아짐에 따라 증가하는 추세를 보였다.

Secondary Loop의 Coolant 조성에 따른 VHTR의 Heat Duty와 Primary Loop의 Compressor Actual Work를 계산하였으며 그 결과를 Fig. 9에 나타내었다.

SI Process의 압력강하가 1.5bar일 경우 Secondary Loop의 순환유체 조성이 He가 100%일 때 Primary Loop에서의 compressor Actual Work는 11.19 KW로 가장 낮은 값을 보였으며 Secondary Loop의 순환유체 조성이 N_2 가 100%일 때 11.27 KW로 가장 높은 값을 보이면서 Secondary Loop의 순환유체 조성이 N_2 의 비율이 높아질수록 Primary Loop의 Compressor Actual Work 값이 높아지는 것으로 나타났다. SI Process의 압력강하가 0.1 bar일 경우 Secondary Loop의 순환유체 조성이 He가 100%일 때 Primary Loop의 compressor Actual Work는 11.38 KW로 가장 낮은 값을 보였으며 Secondary Loop의 순환유

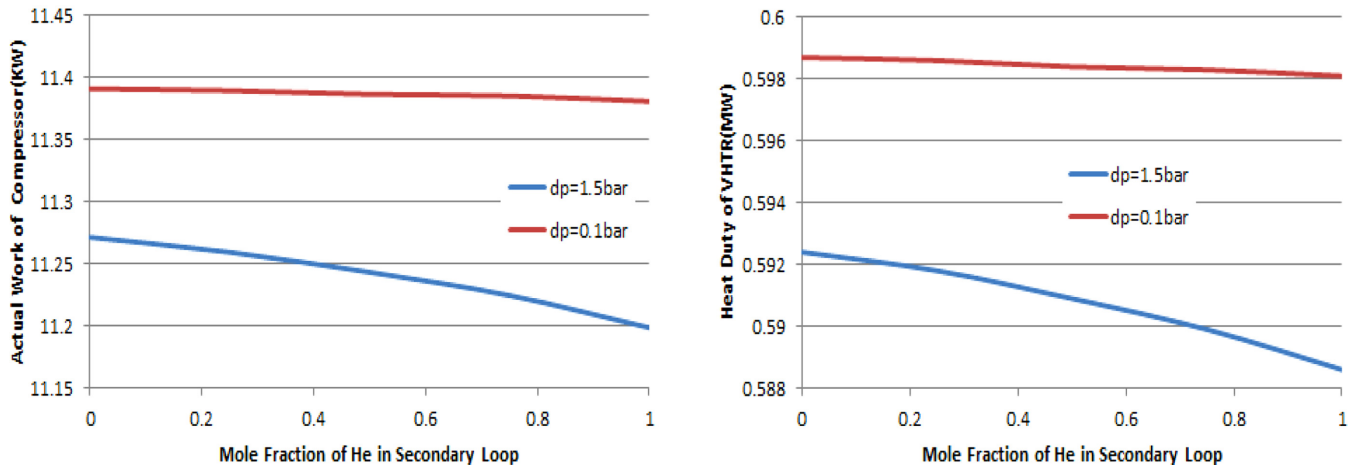


Fig. 9. Actual Work of Compressor in Primary Loop and Heat Duty of IHX vs. Coolant Mole Fraction of He in Secondary Loop.

체 조성이 N_2 가 100%일 때 11.39 KW로 가장 높은 값을 보이면서 압력강하가 1.5 bar일 때와 마찬가지로 Secondary Loop의 순환유체 조성이 N_2 의 비율이 높아질수록 Primary Loop의 Compressor Actual Work 값이 높아지는 추세를 보였다.

또한, VHTR의 Heat Duty도 Primary Loop의 Compressor Actual Work와 마찬가지로 SI Process의 압력강하가 1.5 bar일 경우 Secondary Loop의 순환유체 조성이 He가 100%일 때 0.5886 MW로 가장 낮은 값을 보였으며 Secondary Loop의 순환유체 조성이 N_2 가 100%일 때 0.5924 MW로 가장 높은 값을 보이면서 Secondary Loop의 순환유체 조성이 N_2 의 비율이 높아질수록 VHTR의 Heat Duty가 높아지는 것을 알 수 있다. SI Process의 압력강하가 0.1 bar일 경우 Secondary Loop의 순환유체 조성이 He가 100%일 때 VHTR의 Heat Duty는 0.5981 MW로 가장 낮은 값을 보였으며 Secondary Loop의 순환유체 조성이 N_2 가 100%일 때 0.5987 MW로 가장 높은 값을 보이면서 압력강하가 1.5 bar일 때와 마찬가지로 Secondary Loop의 순환유체 조성이 N_2 의 비율이 높아질수록 VHTR의 Heat Duty가 높아지는 추세를 보였다.

SI Process의 압력강하가 클 경우 IHX의 온도차이가 Secondary Loop의 순환유체의 조성에 따라 큰 차이를 보였지만 압력강하가 적을 경우 IHX의 온도차이가 순환유체의 조성에 따라 그리 큰 차이를 보

이지 않기 때문에 Primary Loop에서의 결과값들은 SI Process의 압력강하가 0.1 bar일 경우일 때 압력강하가 1.5 bar인 경우일 때보다 값의 편차가 작게 나타났다.

VHTR의 열용량을 600 MW로 가정하였을 때 SI Process로 전달되는 Heat Duty의 값을 수소 1 kmol/hr를 생산하는데 필요한 Heat Duty 값과 비교하여 수소의 생산량을 확인하였으며 그 결과를 Fig. 10에 나타내었다. 가장 적은 양의 Heat Duty 값인 0.5886 MW와 비교하여 약 1,020배 정도이다. 즉, 600 MW의 VHTR을 사용할 경우 SI Process를 통하여 1,020 kmol/hr의 생산량을 기대할 수 있다.

3. 결 론

본 연구에서는 Brown 등이 발표한 보고서를 기준으로, 수소 생산을 위한 SI Process 공정도와 각 소요 장치에서의 운전 온도 및 압력 조건을 활용하여 공정 시뮬레이션을 통해 각 단위 공정별 물질 수치 및 에너지 수치를 완성하였고 통합 운전 결과를 도출하였다. 또한, VHTR과 IHX의 활용에 있어서 공정 조건에 따른 열효율을 계산하였으며, 최적의 공정 조건을 도출하기 위한 Case Study를 시행하였다.

Primary Loop의 운전 압력이 80 bar일 경우 IHX의 Heat Duty 값은 525.7236 M*Kcal/hr였으며 이에 따른 Secondary Loop에서의 유체의 순환량을 계산하였다. Secondary Loop의 운전 압력이 높아질수록 순환유량이 줄어들었으며 순환유체의 N_2 의 비율이 높아질수록 순환유량이 줄어들었다. 또한, Secondary Loop의 운전 압력이 높으며 순환유체의 조성에서 N_2 가 많을수록 수소 생산 계통의 출구 온도가 높았으며 이때의 Compressor의 Actual Work 값이 가장 적게 나왔다.

Secondary Loop의 운전 압력이 높으며 순환유체의 조성에서 N_2 가 많을수록 수소 생산계통의 출구 온도가 높았으며 또한 운전 압력이 높고 순환유체의 조성에서 N_2 가 많을수록 순환 유체의 순환량도 적어짐으로 수소 생산 계통으로 전달되는 Heat Duty도 함께 줄어들었다. VHTR의 열용량을 600 MW로 가정하였을 때, 가장 적은 양의 Heat Duty 값인 0.5886 MW와 비교하여 약 1,020배 정도이다. 즉, 600 MW의 VHTR을 사용할 경우 SI Process를 통하여 1,020 kmol/hr의 생산량을 기대할 수 있는 것으로 나타났다.

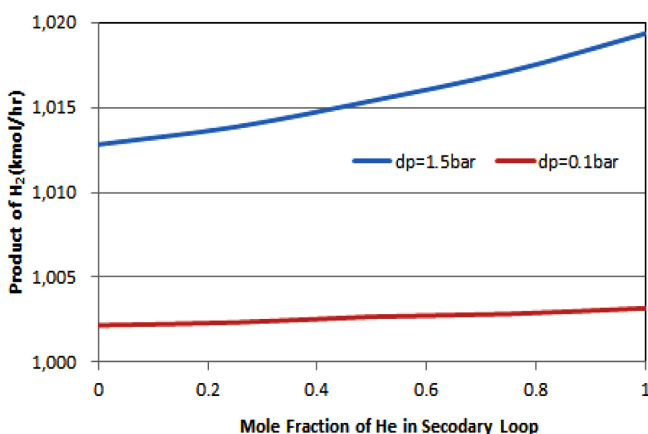


Fig. 10. Production of H_2 vs. Coolant Mole Fraction of He in Secondary Loop.

감 사

이 논문은 환경부의 지식기반 환경서비스 전문인력 양성사업과 코네스코퍼레이션의 대학협력과제로 지원되었습니다.

Nomenclatures

ΔG	: Change of gibbs free energy
ΔH	: Change of enthalpy
P	: Pressure
T	: Temperature
R	: Gas constant
v	: Volume
m	: Mass flow
a_c, b, α	: Parameter of SRK
ω	: acentric factor
T_c	: Critical temperature
T_r	: Residual temperature
γ_i	: Liquid fugacity coefficient
G	: Gibbs free energy
$\tau_{ij}, a_{ij}, b_{ij}, c_{ij}, \alpha_{ij}$: Binary interaction parameter in NRTL
x_i	: Liquid fraction
k_{ij}	: Binary interaction parameter in SRK
C_p	: Heat capacity
C_i	: Heat capacity coefficient
I	: Ionic constant
Z	: Gas compressibility factor
A, B	: Debye-Huckel coefficient
U	: Overall heat transfer coefficient
$-r_i$: Reaction rate

References

- Seo, J. G., Youn, M. H., Jung, J. C. and Song, I. K., "Hydrogen Production by Steam Reforming of Liquefied Natural Gas (LNG) Over Mesoporous Nickel-alumina Aerogel Catalyst," *Int. J. Hydrog. Energy*, **35**(13), 6738-6746(2010).
- Lemort, F., Lafon, C., Dedryvere, R. and Gonbeau, D., "Physicochemical and Thermodynamic Investigation of the UT-3 Hydrogen Production Cycle : A New Technological Assessment," *Int. J. Hydrog. Energy*, **31**(7), 906-918(2006).
- Huang, C. and T-Raissi, A., "Analysis of Sulfur-iodine Thermochemical Cycle for Solar Hydrogen Production. Part 1: Decomposition of Sulfuric Acid," *Solar Energy*, **78**(5), 632-646(2005).
- Brown, L. C., Funk, J. F. and Showalter, S. K., "Initial Screening of Thermochemical Water-Splitting Cycle for High Efficiency Generation of Hydrogen Fuels Using Nuclear Power," Report GA-A23373, 2000.
- Brown, L. C. and Besenbruch, G. E., "High Efficiency Generation of hydrogen Fuels Using Nuclear Power," Report GA-A24285 (2002).
- Kim, S. Y., Go, Y. K., Park, C. S., Bae, K. K. and Kim, Y. H., "Characteristic of Hydrogen Iodide Decomposition using Ni-Pt Bimetallic Catalyst in Sulfur-Iodine Process," *Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society*, **23**(1), 1-7(2012).
- Jeong, H. D., Kim, I. H., Kim, T. H., Choo, K. Y. and Bae, G. G., "Effect of Iodine Input in the Liquid-Liquid Separation Properties on Bunsen Reaction Process," *Korean Chem. Eng. Res. (HWAHAK KONGHAK)*, **46**(3), 633-638(2008).
- Murphy, J. E. and O'Connell, J. P., "A Properties Model of the HI-I₂-H₂O-H₂ System in the Sulfur-iodine Cycle for Hydrogen Manufacture," *Fluid Phase Equilib.*, **288**(1), 99-110(2010).
- Takai, T. and Nakajiro, T., "A Hydrogen Production Experiment by the Thermo-chemical and Electrolytic Hybrid Hydrogen Production in Low Temperature Range-System Viability and Preliminary Thermal Efficiency Estimation," *Japan Atomic Energy Agency*, (2008).
- Brown, N. R., Seker, V., Revankar, S. T. and Downar, T. J., "Transient Simulation of An Endothermic Chemical Process Facility Coupled to a High Temperature Reactor : Model Development and Validation," *Nucl. Eng. Des.*, **248**(1), 1-13(2012).
- Duigou, A. L., Borgard, J. M., Larousse, B., Doizi, D., Allen, R., Ewan, B. C., Priestman, G. H., Elder, R., Devonshire, R., Ramos, V., Cerri, G., Salvini, C., Giovannelli, A., Maria, G. D., Corgnale, C., Brutti, S., Roeb, M., Noglik, A., Rietbrock, P. M., Mohr, S., Oliveira, L., Monnerie, N., Schmitz, M., Sattler, C., Martinez, A. O., Manzano, D. L., Rojas, J. C., Dechelotte, S. and Baudouin, O., "HYTHEC: An EC Funded Search for a Long Term Massive Hydrogen Production Route Using Solar and Nuclear Technologies," *Int. J. Hydrogen Energy*, **32**(11), 1516-1529(2006).
- Chang, J. W., Kim, J. H., Shin, Y. J., Youn, C. O., Lee, T. H., Lee, K. Y., Kim, Y. W. and Chang, J. H., "Computer Program for Equipment Sizing on the Secondary Helium Loop of a VHTR-SI Hydrogen Production System," *Transactions of the Korean Nuclear Society Autumn Meeting*, 89-90(2010).
- Jung, C. H. and Park, J. Y., "Fabricability of Reaction-sintered SiC for Ceramic Heat Exchanger Operated in a Severe Environment," *Journal of the Korean Ceramic Society*, **48**(1), 52-56(2011).
- Zwaan, S. J., Boer, B., Lathouwers, D. and Kloosterman, J. L., "Static Design of a Liquid-Salt-Cooled Pebble Bed Reactor (LSPBR)," *Ann. Nucl. Energy*, **34**(2), 83-92(2007).
- Moon, G. Y., Lee, S. S., Yang, G. R. and Song, K. H., "Effects of Organic Acid Catalysts on the Hydrogen Generation from NaBH₄," *Korean J. Chem. Eng.*, **27**(2), 474-479(2010).
- Kuchonthara, P., Puttasawat, B., Piumsomboon, P., Mekasut, L. and Vitidsant, T., "Catalytic Steam Reforming of Biomass-derived Tar for Hydrogen Production with K₂CO₃/NiO/ γ -Al₂O₃ Catalyst," *Korean J. Chem. Eng.*, **29**(11), 1525-1530(2012).