

**수소에너지시대를 대비한 대용량 수소생산공정 현황:  
원자력 고온열원을 이용한 SI 순환공정**

임영일, 박호재

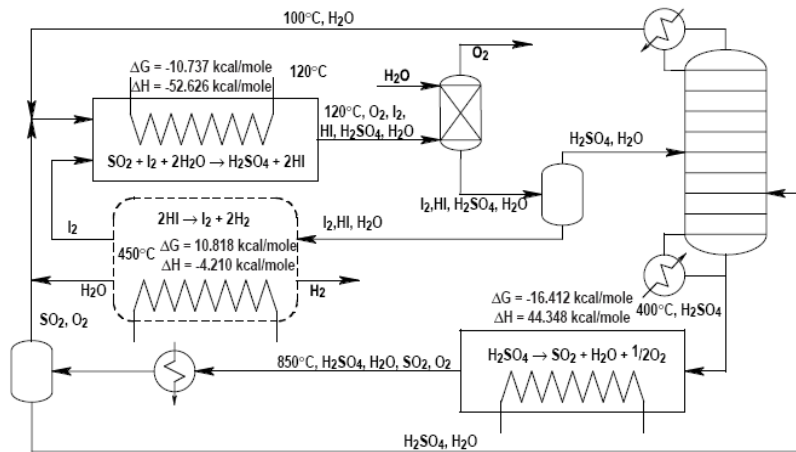
Department of Chemical Engineering, Hankyong National University  
456-749 Ansong, Korea  
Phone: +82 31 670 5207, Fax: +82 31 670 5445, Email: [limyi@hknu.ac.kr](mailto:limyi@hknu.ac.kr)

**7. SI cycle process의 공정 모델링, 모사 그리고 설계**

원자력 고온열원을 이용한 SI 순환공정 설계에 있어서 공정모델링 및 모사연구가 선행되어야 한다. 실험실규모에서 장치의 크기를 키워가면서 상업적 공정으로 설계하려 할 때, 개발된 공정모사기 (process simulator)는 엔지니어링 시공회사에게 필수적인 도구가 될 것이다. 본 장에서는 현재 SI 순환공정 모델링 및 모사에 있어 많은 연구를 진행한, 미국의 GA (General Atomics, USA; 미국원자력회사)사가 수행한 High efficiency generation of hydrogen fuels using nuclear power (Brown et al., final technical report, GA-A24285, 2003) 과제 보고서를 중심으로 SI cycle process의 공정 모델링, 모사 그리고 설계에 관하여 살펴본다.

**7.1. 공정 모델링과 모사**

GA사가 제시한 SI cycle 공정도 (Brown et al., 2003)는 1981-1984년에 개발되었다. 당시의 개발된 공정도에 의하면 수소생산 효율을 38%로 예측하였다. 그 이후로 좀더 높은 효율과 더 낮은 비용을 갖는 개량된 공정도 개발에 초점을 맞춘 지속적인 연구로 SI 순환공정이 대용량 수소생산 공정 설계에 있어서 기초적이고 기본적인 공정으로 선택될 수 있었다. <그림7-1>은 원자력 열원을 이용한 SI 순환공정의 대략적인 개념도이다 (Brown et al., 2003).



<그림7-1> S-I cycle process flowsheet diagram (Brown et al., 2003).

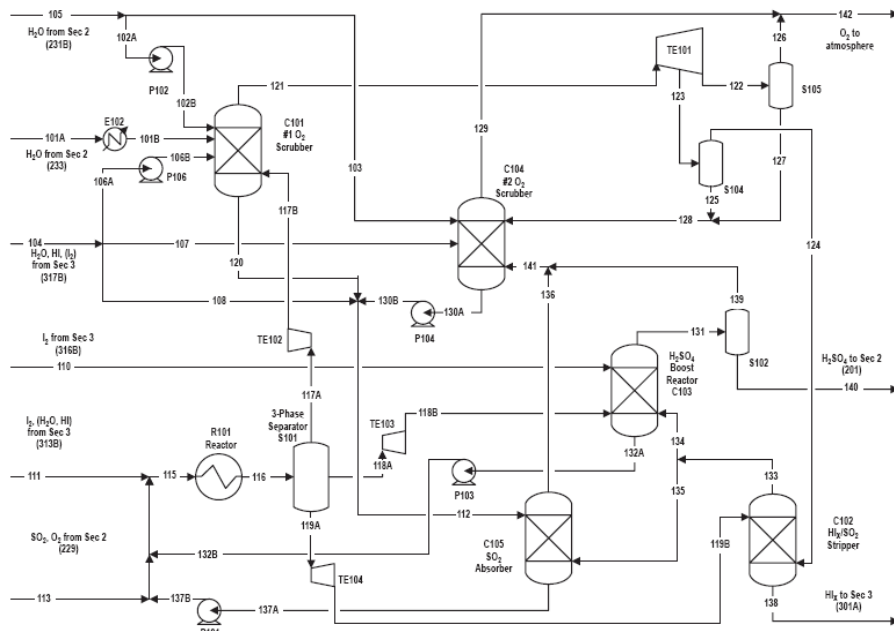
초기의 SI cycle 공정 흐름도는 강산성 전해질 용액의 강한 비이상적 거동에 대한 모델식의 부재로 인하여 손으로 계산되어 개발되었다. 이후 전해질 용액에 대한 열역학적 거동에 대한 모델 (Chen & Song, 2004) 이 개발되면서 공정모사와 최적화가 이루어 졌다.

미국 GA 사는 ASPEN Plus (ASPEN Tech., <http://www.aspentech.com/>, USA) 라는 상용공정모사기를 이용하여 SI cycle 공정 흐름도를 개발하였다. 앞서 6장에서 언급하였듯이, electrolytic Non-Random Two Liquid (ElecNRTL; Chen & Song, 2004) 모델을 통하여 희석 전해질 용액에서 고농도 전해질 용액까지 그리고 비극성분자 (예로서  $I_2$ ) 의 열역학적 비이상성을 모델링하였다. ASPEN Plus 의 ElecNRTL 모델에서는 200°C 이상 고온에서의 황산에 대한 열역학적 거동을 비교적 잘 설명하고 있으며, 여러 모델인자값을 실험값을 통하여 추정할 수 있는 기능을 보유하고 있다.

본 보고서 1장 (SI cycle process ?) 에서 살펴 본 바와 같이 Section I 은 분젠 반응기를 포함한 공정이고, Section II 는 황산의 농축 및 분해공정, Section III 는 HI 의 농축 및 분해 공정이다. 다음은 이 공정들을 Section 별로 살펴 보기로 한다.

## 7.2 Section I (분젠반응기) 공정모사

<그림 7-2> 에서 Section I 에 대한 공정흐름도를 보여준다. Section I 의 모든 흐름선 (stream lines) 에 대한 조성과 유량은 예측될 수 있지만, Section II 와 Section III 의 흐름도가 완성되어야 재순환되는 흐름량을 결정하고, 정확한 양을 알 수 있다. 특히, Section III 에서 reactive distillation flowsheet (Roth and Knoche, 1989) 로부터 미반응 HI 가 Section I 으로 재순환되는 흐름이 주요 재순환 흐름이다. 사실상, Section III 에서 전체 HI 의 1/6 만이 분해되므로, 요구되는 황산유량에 비하여 6배 더 많은  $HI_x$  흐름이 예상된다.



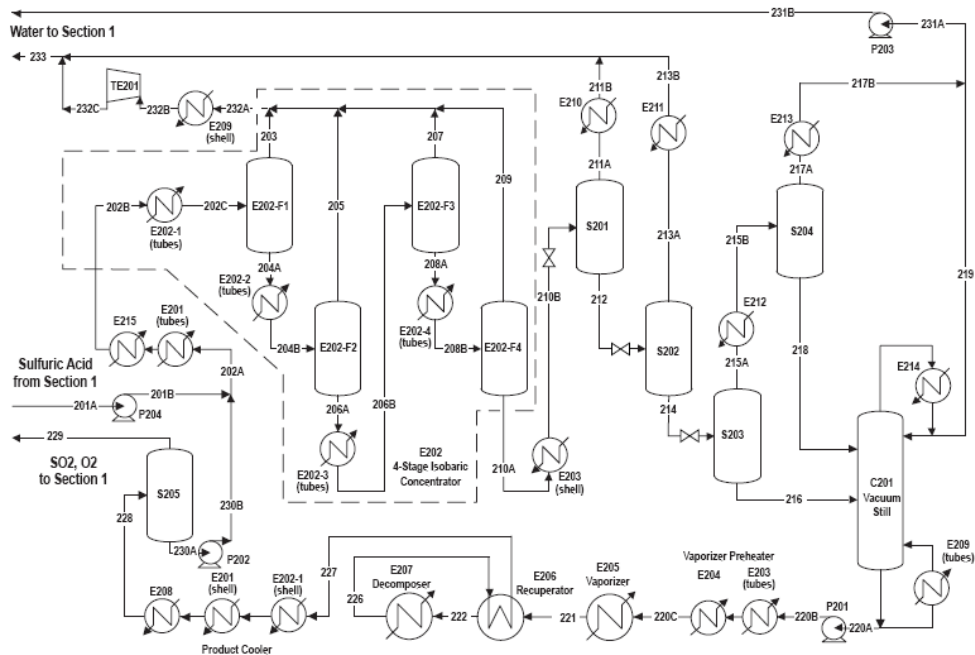
<그림 7-2> Section I flowsheet (Brown et al., 2003).

### 7.3 Section II (황산의 농축 및 분해) 공정모사

Section II 의 목적은 Section I 에서 생성된 황산을 농축하고 분해하여 이산화황 (SO<sub>2</sub>) 과 산소 (O<sub>2</sub>) 를 얻는 것이다 (<그림 7-3> 참조). 황산을 분해시키기 전에 황산을 농축해야 하는 2가지 이유는 다음과 같다.

- 황산분해에 필요한 온도는 850 °C 근처로서, 고효율의 열교환기가 요구되며, 가능하면 고순도로 농축하여 열교환 처리량을 감소시켜 비용을 줄여야 한다.
- 열교환량이 적을수록 열역학적 효율이 높기 때문에 고온에서의 황산 열교환량을 감소시켜야 한다.

Ozturk et al. (1995) 는 공정모사프로그램을 이용한 공정 최적화 단계를 거쳐 direct contact heat exchanger 공정을 제시하였다. 즉, 원자력로에서 공급되는 고온 헬륨가스와 황산/물 혼합물간 직접 열교환을 통하여 열효율을 높인 공정이다. Section II 에서 공정설계의 주안점은 효율적인 열교환기의 설계 및 배열에 있다.

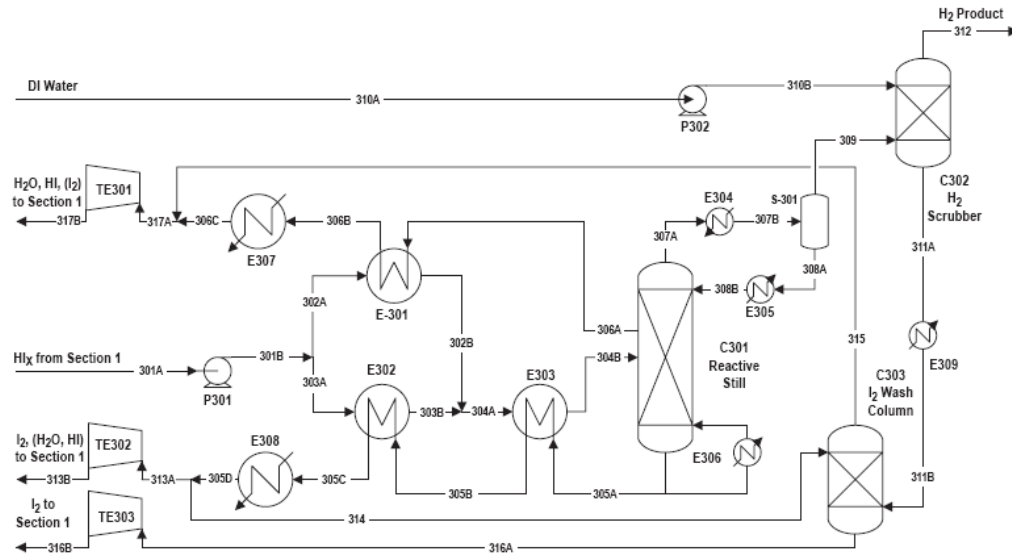


<그림 7-3> Section II flowsheet (Brown et al., 2003).

### 7.4 Section III (HI 분리, 농축 및 분해) 공정모사

<그림 7-4> 에서 제시된 반응증류탑 흐름도 (reactive distillation flowsheet) 는 Roth and Knoche (1989) 가 제시한 흐름도에 바탕을 두고 있다. <그림 7-4>는 HIx (HI/I<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O) 에 대하여 Aspen Technologies, Inc. 에서 개발한 VLE (vapor-liquid equilibrium) 와 LLE (liquid-liquid) 열역학 모델 (electrolyte NRTL, 본 보고서 6장 참조) 을 사용하여 설계한 공정흐름도이다.

하지만 불행히도 electrolyte NRTL 모델을 이용한 반응증류탑 모사결과는 만족할 만한 수준이 아니다. 1개 단에 대한 VLE 모사는 적합한 값에 수렴하지만, 다단에서는 수렴하지 못한다. 결국 반응증류탑 흐름도의 최적화는 수행되지 못했고, 인위적으로 주어진 실험값으로 이 공정을 모사하였다 (Brown et al., 2003).



<그림7-4> Section III/IV flowsheet (Brown et al., 2003).

## 7.5 결론

7장을 준비하면서, 본 연구원들은 GA 사가 제시한 공정흐름도를 상용공정모사기 ProSim Plus (<http://www.prosim.net/>, France) 를 이용하여 모사를 시도하였으나, 고온/고압에서의 황산과 요오드화수소 등에 대한 열역학적 모델의 부재로 인하여 모사결과를 얻을 수 없었다.

6장에서 설명한 열역학모델 ElecNRTL (혹은 강산성 전해질용액에 대한 새로운 모델) 을 자체 제작한 프로그램으로 상용공정모사기에 삽입한 다음에야 SI cycle 공정모사가 가능할 것이다. 사실상, 상용공정모사기의 핵심 기술은 다양하고, 특수한 공정에 대한 물성치와 열역학적 모델을 내장시키는 것이다. 이러한 열역학 모델은 실험을 통하여 검증되고, 실험값으로 모델인자를 추정하여 완성된 것으로 상당한 시간과 비용이 소요되는 부분이다.

7장에서 설명한 공정흐름도는 불완전한 열역학적 모델식을 이용하여 완성된 것이다. 앞으로 HI<sub>x</sub> 와 황산에 대한 평형데이터 (LLE, VLE 등) 를 여러 온도와 압력에서 실험적으로 구해야 할 것이며, 이 평형데이터를 바탕으로 좀더 정확한 열역학적 모델을 개발하여 SI cycle 공정흐름도를 보완하고 수정해야 할 것이다.

## 참고문헌

- Brown et al. (2003), High efficiency generation of hydrogen fuels using nuclear power, GA-A24285, General Atomics technical report, USA.
- Chen & Song (2004), Generalized electrolyte-NRTL model for mixed-solvent electrolyte systems, J. AIChE, 50(8), 1928-1941.
- Ozturk et al. (1995), An improved process for H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> decomposition step of the sulfur-iodine cycle, *Energy Convers, Mgmt*, 36(1), 11-21.
- Roth & Knoche (1989), Thermochemical Water-Splitting through Direct HI Decomposition from H<sub>2</sub>O/HI/I<sub>2</sub> Solutions, *Hydrogen Energy*, 14, 545-549.