

SI 열화학 수소 생산 공정 요오드 결정화기 열-물질 수지 계산

이 평 종 · 박 병 흥*

한국교통대학교 화공생물공학과

Calculation of Mass-Heat Balance on the Iodine Crystallizer for SI Thermochemical Hydrogen Production Process

Pyoung Jong Lee · Byung Heung Park*

Department of Chemical and Biological Engineering, Korea National University of Transportation,
50 Daehak-ro, Chungju-Si, Chungbuk, 380-702, Korea

(Received 2015. 04. 02 / Accepted 2015. 05. 01)

Abstract : SI thermochemical hydrogen production process achieves water splitting into hydrogen and oxygen through three chemical reactions. The process is comprised of three sections and one of them is HI decomposition into H₂ and I₂ called as Section III. The production of H₂ included processes involving EED for concentrating a product stream from Section I. Additionally an I₂ crystallization would be considered to reduce burden on EED by removing certain amount of I₂ out of a process stream prior to EED. In this study, the current thermodynamic model of SI process was briefly described and the calculation results of the applied Electrolytes NRTL model for phase equilibrium calculations was illustrated for ternary systems of Section III. We calculated temperature and heat duty of an I₂ crystallizer and heat duty of heaters using UVa model and heat balance equation of simulation tool. The results were expected to be used as operation information in optimizing HI decomposition process and setting up material balance throughout SI process.

Key words : SI thermochemical hydrogen production process, I₂ crystallization, Phase equilibrium, Heat duty calculation

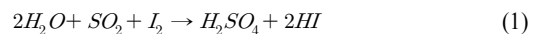
1. 서 론

수소는 발전, 운송, 저장을 위한 하나의 에너지 캐리어로서 공장 또는 가정의 증가하는 에너지 수요와 CO₂ 방출을 줄이기 위해 주목받고 있다. 기존의 수소를 생산하는 공정의 약 95%는 수증기 개질법을 이용하여 천연가스로부터 수소를 생산하기 때문에 화석원료의 사용에 따른 자원 고갈과 온실가스 배출로 인한 환경오염의 문제를 갖고 있다¹⁾. 이러한 문제를 해결할 수 있는 공정들 중 친환경적이고 원자력발전소에서 이용되고 남은 고온열원을 이용하여 주목 받고 있는 SI 열화학 수소 생산 공정은 물, 황 그리고 요오드

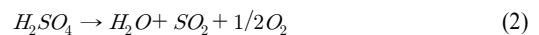
간의 3단계의 화학반응을 통해 물로부터 수소와 산소를 생산하고 황과 요오드를 순환시키는 공정이다²⁻³⁾.

SI 열화학 수소 생산 공정의 화학반응은 다음과 같은 3단계로 구성된다.

Section I:



Section II:



Section III:



각 단계의 화학반응을 중심으로 공정은 크게 3부분으로 나눌 수 있으며 각각의 반응과 공정내의 흐름 및

*Corresponding author, E-mail: b.h.park@ut.ac.kr

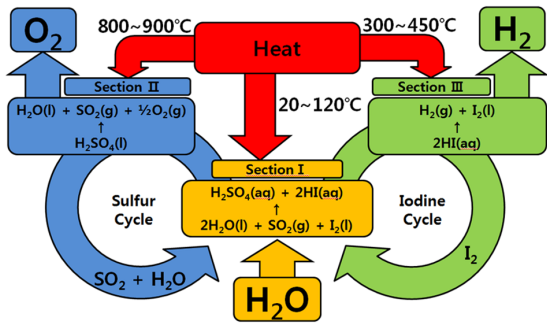


Fig. 1 SI 열화학 수소 생산 공정 도식도

황과 요오드의 순환을 도식적으로 표현하면 Fig. 1과 같이 나타낼 수 있다.

Section I은 물과 이산화황 그리고 요오드의 반응으로부터 H₂SO₄과 HI가 생성되는 분열반응(Bunsen reaction)이 주반응이다. 분열반응은 SI 열화학 수소 생산 공정에서 비교적 낮은 온도(20~120°C)에서 발열반응으로 진행된다. 반응 후 생성물은 Heavy phase에는 HI_x 혼합물, Light phase에는 H₂SO₄ 혼합물로 액-액 평형을 이루게 되어 각각 Section II, Section III로 보내지게 된다.

Section II는 H₂SO₄ 혼합물을 분리, 농축 및 분해 공정으로 공정내에서 가장 높은 온도(800~900°C)가 필요하기 때문에 원자력발전소에서 남은 고온열원을 이용하게 된다. H₂SO₄ 분해반응으로 인해 결과적으로 산소를 생산하게 되고 남은 이산화황은 다시 Section I으로 순환하게 된다.

Section III는 HI_x 혼합물의 분리, 농축 및 분해 공정으로 최종적으로 수소를 생산하는 중요한 부분이기 때문에 공정 전체의 효율성을 좌우하게 된다. 그러나 Section I의 분열반응에서 반응성을 높이기 위해 과량의 요오드를 첨가하기 때문에 HI_x 분해 공정에서 HI_x 혼합물은 EED(Electrodialysis)를 통해 농축된다. 이때 과량의 요오드 때문에 효율이 떨어지기 때문에 HI_x 혼합물에서 요오드 제거는 필수적으로 이루어져야 한다. SI 열화학 수소 생산 공정의 Section III에서 요오드 제거에 대한 연구는 많이 이루어지고 있으며 우리는 이러한 문헌을 토대로 수소의 수율을 높이고 공정에 대한 안정적이고 효율적인 작동에 목적을 둔다.

결론적으로 Section III의 HI_x 혼합물에서 요오드를 제거하기 위해 결정화기를 통해 HI_x 혼합물에서 요오드를 분리하여 HI 분해 공정에서의 효율을 높이는 중

요한 역할을 하게 된다. 본 연구에서는 SI 열화학 수소 생산 공정에 이용되는 열역학 모델을 기반으로 하는 공정모사를 통해 다양한 조건에 대한 계산 결과를 도출해냄으로써 최적의 결정화기 조건을 알아본다.

2. 열역학 모델

2.1 Electrolytes NRTL 모델

SI 열화학 수소 생산 공정의 Section III에서 HI_x 혼합물 중의 I₂-H₂O 사이의 비혼합성에 의한 액-액 평형과 공비물인 HI-H₂O 사이의 액-액 평형 때문에 HI-H₂-H₂O 삼성분에서의 열역학적 거동은 매우 복잡하다⁴⁾. 본 연구에서는 ElecNRTL(Electrolytes Non -Random Two-Liquid) 모델을 적용하여 계산을 한다. ElecNRTL 모델은 기존의 NRTL(Non-Random Two -Liquid) 모델에 이온간의 상호관계를 보완하기 위해 국부인력과 장거리 이온간 인력 모델(Pitzer-Debye -Huckel model: PDH model)을 병합하여 만든 모델이다.

ElecNRTL 모델은 양이온과 음이온 그리고 중성분자 세 분자를 중심으로 양이온 주변의 음이온과 중성분자, 음이온 주변의 양이온과 중성분자, 중성분자 주변의 양이온, 음이온 그리고 중성분자간의 상호관계가 존재하므로, 총 7개의 local interaction 모델 인자 값이 필요하다(Fig. 2)⁵⁾.

ElecNRTL 모델은 기존의 NRTL 모델보다 더 많은 모델 인자값이 필요하고 이 값들은 실험적으로 구하거나 기존 값을 이용해 추정함으로써 모델 인자 값을 얻게 된다. 이를 통해 기존의 NRTL 모델에 비하여 HI-H₂-H₂O 삼성분의 복잡한 열역학적 거동을 자세히 표현하게 된다.

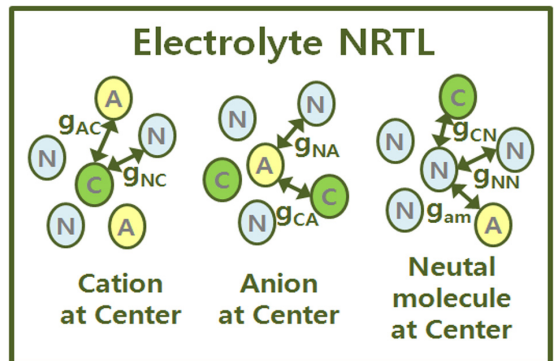


Fig. 2 ElecNRTL 모델

2.2 Section III의 모델 적용

Section III는 HI_x 혼합물의 분리, 농축 및 분해 공정 부분으로 여기서 HI_x 분해의 효율을 높이기 위해 분해 공정전에 Section I에서 과량으로 추가된 요오드를 제거해하는데 이때 요오드 결정화를 포함하는 열역학 모델(Fig. 3)을 통해 거동을 해석하게 된다.

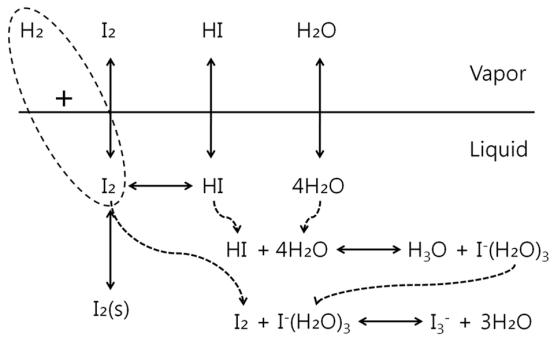
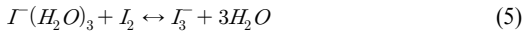
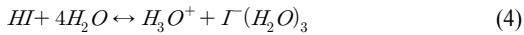


Fig. 3 UVa 모델



본 연구에서는 요오드 제거를 주로 다루기 때문에 Section III에서 일어나는 화학반응에 중점을 두고 현재 HI_x 혼합물 내에서 일어나는 화학반응을 설명하기 위해 개발된 UVa 모델을 이용한다⁶⁾. UVa 모델은 Redlich-Kwong 식과 ElecNRTL 모델을 기반으로 하여 HI-H₂-H₂O 삼성분의 상평형(Fig. 3)과 화학반응을 포함하는 열역학 모델을 통해 HI_x 혼합물의 복잡한 거동을 해석하게 된다.

3. 공정 모사 및 결과

HI_x 혼합물에서 요오드 결정화를 공정모사하기 위해 앞서 설명한 UVa 모델이 적용된 Simulation tool을 이용한다. Flowsheet는 결정화기, 필터, 히터, 각각의 흐름들로 이루어져 있다. 공정의 과정을 간단히 소개하면 일정한 비율로 만든 HI_x 혼합물이 결정화기에 들어가서 요오드를 결정화시킨 후 필터를 이용해 HI_x 혼합물에서 고체상의 요오드를 분리시켜 준다. 그 결과 대부분의 결정화된 요오드를 포함하는 HI_x 혼합물인

Heavy phase와 요오드가 결정화되고 남은 HI_x 혼합물인 Light phase로 나뉘어 분리가 된다. 그 후 요오드의 양을 알아보기 위해 필터 출구의 두 흐름에 각각 히터를 설치하여 HI_x 혼합물을 다시 가열하여 액상으로 만들어 물분율을 계산한다.

Flowsheet의 Feed 조건으로 온도는 HI_x 혼합물을 모두 녹일 수 있는 85°C로 지정하고 전체 흐름은 100 kmol/hr, 물분율은 HI:I₂:H₂O = 0.1067:0.3218:0.5715, 히터 온도는 85°C로 지정하였다. 변수는 두 가지를 정했으며 첫 번째 변수는 결정화기의 온도를 1, 10, 20°C로 두고 두 번째 변수는 필터 조건에서 필터 케이크의 고체 입자 질량 분율을 0.8, 0.85, 0.9, 0.95의 경우로 나누어 공정모사를 실시하여 결과를 도출해 낸다.

Fig.4는 결정화기 온도 변화에 따른 결정화기의 Heat duty 값을 나타낸 그래프이다. 이 결과는 필터에 대해서는 영향을 받지 않기 때문에 결정화기의 온도에만 영향을 받게 되며 낮은 온도로 갈수록 그에 따른 Heat duty 값이 작아지는 경향을 보이며 이는 결정화기 내부를 낮은 온도로 만들기 위해서는 그만큼 많은 에너지가 필요하다는 것을 알 수 있다.

Fig. 5는 요오드가 결정화되고 남은 HI_x 혼합물인 Light phase에 대한 결과로 온도 변화에 따른 히터의 Heat duty와 온도 변화에 따른 Light phase의 Mole flow를 나타낸 그래프이다. 먼저 온도 변화에 따른 히터의 Heat duty 그래프의 경우는 약간의 차이는 있지만 온도가 높아짐에 따라 Heat duty 값이 작아지는 경향을 보이며 이는 결정화기를 통해 내려간 온도(1, 10, 20°C)를 물분율 계산을 위해 히터의 온도를 85°C로 올리기 때문에 온도가 낮을수록 그만큼 많은 양의 에너

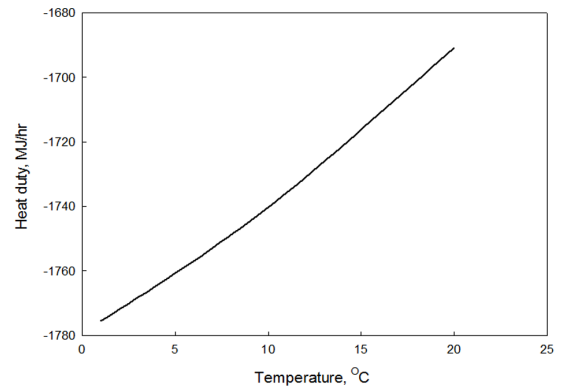


Fig. 4 결정화기 온도에 따른 Heat duty

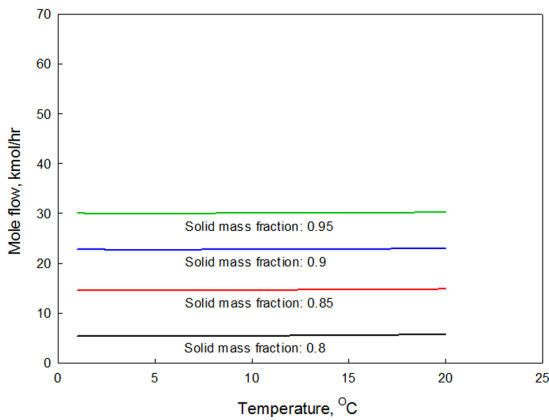
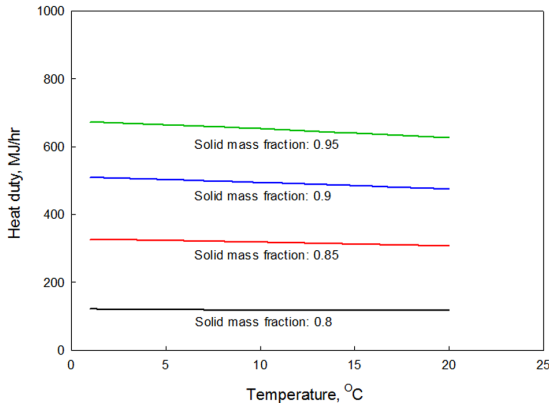


Fig. 5 Light phase에 대한 결과

지가 필요하게 된다. 온도에 따른 Mole flow 그래프는 필터 케이크의 고체 입자 질량 분율이 커짐에 따라 Mole flow 값이 증가한다. 이는 필터 케이크의 고체 입자 질량 분율이 높아지면 그만큼 결정화된 요오드가 필터 케이크에 남게 되어 Heavy phase 쪽으로의 이동이 적어지기 때문에 HI_x 혼합물의 나머지가 Light phase로 이동하여 이와 같은 결과가 나왔다.

Fig. 6는 대부분의 결정화된 요오드를 포함하는 HI_x 혼합물인 Heavy phase에 대한 결과로 온도 변화에 따른 히터의 Heat duty와 온도 변화에 따른 Heavy phase의 Mole flow를 나타낸 그래프이다. 먼저 온도 변화에 따른 히터의 Heat duty 그래프의 경우는 Heat duty 값이 Light phase에 비해 전체적으로 높은 값을 가지는데 이는 Heavy phase의 Mole flow 양이 Light phase에 비해 높게 나왔기 때문이다. 그리고 필터 케이크의 고체 입자 질량 분율에 따라서는 Light phase와 반대의 결과가 나왔다. 전체적으로 약간의 차이가 있지만 온도가 높

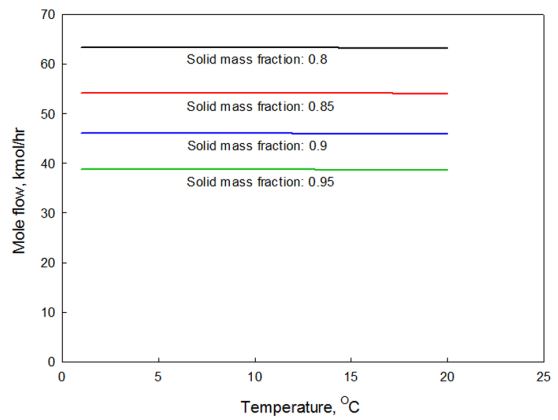
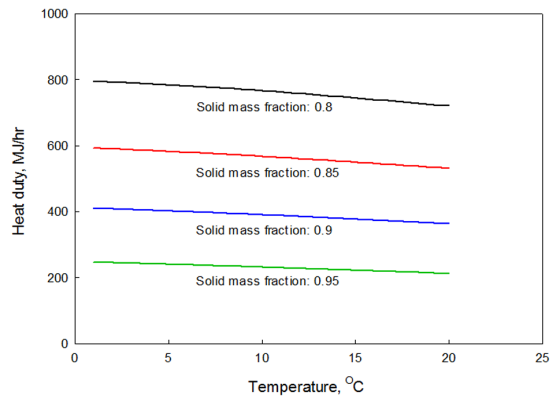


Fig. 6 Heavy phase에 대한 결과

아짐에 따라 Heat duty 값이 작아지는 경향을 보이며 앞서 말한 Light phase에서와 같은 이유라고 볼 수 있다. 온도에 따른 Mole flow 그래프는 Light phase와는 다르게 필터 케이크의 고체 입자 질량 분율이 커짐에 따라 Mole flow 값이 감소한다. 이는 앞서 Light phase에서 설명한 이유와 같으며 필터 케이크에 얼마나 많은 양의 결정화된 요오드가 남아있냐에 따라 다른 값을 가지게 된다.

4. 결 론

본 연구에서는 SI 열화학 수소 생산 공정에서 수소를 생산하는 중요한 부분인 Section III를 주로 다룬다. HI 분해의 효율을 높이기 위해 HI_x 혼합물에 과량으로 들어있는 요오드를 결정화시켜 제거해주는 공정 모사를 Simulation tool을 이용하여 실시하였다. 공정 모사를 통해 얻은 결론은 다음과 같다.

1) 결정화기 온도 변화에 따른 Heat duty 값은 온도에 따라서 전체적으로 차이를 보이고 있다. 그렇기 때문에 에너지 낭비를 줄이기 위해 요오드를 충분히 결정화할 수 있는 온도까지만 냉각시켜 불필요한 손실을 줄여야 한다.

2) 필터 케이크의 고체 입자 질량 분율에 따른 결과는 Heavy phase와 Light phase가 전체적으로 서로 반대의 경향을 보이고 있다. 두 Phase의 Heat duty 결과 값을 토대로 공정에 적절하게 이용하여 결정화기와 같이 효율적인 필터 케이크의 고체 입자 질량 분율의 값을 통해 불필요한 에너지 손실을 줄임으로써 SI 열화학 수소 생산 공정에서 최적화에 도움이 되는 자료를 제공하게 된다.

References

- 1) J. Rifkin, "The Hydrogen Economy", Penguin: New York, U.S.A., 2003.
- 2) D. A. Palmer, R. W. Ramette and R. E. Mesmer, "Triiodide Ion Formation Equilibrium and Activity Coefficients in Aqueous Solution", Journal of Solution Chemistry, Vol. 13, No. 9, pp. 673-683, 1984.
- 3) M. Lanchi, A. Ceroli, R. Liberatore, L. Marrelli, M. Maschietti, A. Spadoni and P. Tarquini, "S-I Thermochemical Cycle: A Thermodynamic Analysis of the HI-H₂O-I₂ System and Design of the HI_x Decomposition Section", International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 34, pp. 2121-2132, 2009.
- 4) W. C. Cho, C. S. Park, K. S. Kang, C. H. Kim, K. K. Bae, "Conceptual design of sulfur-iodine hydrogen production cycle of Korea Institute of Energy Research", Nuclear Engineering and Design, Vol. 239, pp. 501-507, 2009.
- 5) C. C. Chen, H. I. Britt, J. F. Boston and L. B. Evans, "Local Composition Model for Excess Gibbs Energy of Electrolyte Systems. Part I: Single Solvent, Single Completely Dissociated Electrolyte Systems", Journal of AIChE, Vol. 28, pp. 588-596, 1982.
- 6) J. E. Murphy and J. P. O'Connell, "A Properties Model of the HI-I₂-H₂O-H₂ System in the Sulfur-Iodine Cycle for Hydrogen Manufacture", Fluid Phase Equilibria, Vol 288, pp. 99-110, 2010.