

열화학 황-요오드 수소 생산 공정의 요오드 결정화기 설계를 위한 결정 침강 모델링

박병흥*[†] · 정성욱** · 강정원***

*한국교통대학교 화공생명공학과
380-702 충청북도 충주시 대학로 50
**한국에너지기술연구원 수소연구실
305-343 대전시 유성구 가정로 152
***고려대학교 화공생명공학과
136-701 서울특별시 성북구 안암로 145

(2014년 4월 17일 접수, 2014년 5월 15일 수정본 접수, 2014년 5월 18일 채택)

Crystal Sinking Modeling for Designing Iodine Crystallizer in Thermochemical Sulfur-Iodine Hydrogen Production Process

Byung Heung Park^{†*}, Seong-Uk Jeong^{**} and Jeong Won Kang^{***}

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

***Hydrogen Laboratory, Korea Institute of Energy Research, 152 Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon, 305-343, Korea*

****Department of Chemical and Biological Engineering, Korea University, 145 Anam-ro, Seongbuk-gu, Seoul 136-701, Korea*

(Received 17 April 2014; Received in revised form 15 May 2014; accepted 18 May 2014)

요 약

황-요오드(Sulfur-Iodine, SI) 공정은 물을 분해시켜 수소를 생산하는 열화학 공정으로 공정에 사용되는 황과 요오드는 재순환된다. SI 공정 중 요오드가 분리 순환되는 Section III에서는 공정 효율 개선을 위해 다양한 방법이 개발되고 있다. EED(electro-electrodialysis)를 이용한 방법은 추가적인 화합물이 필요하지 않는 공정으로 Section III의 효율을 높일 수 있으나 공정 흐름에 포함된 요오드에 의해 상당한 부하가 걸리게 된다. 이를 해결하기 위해 EED 앞에 요오드 제거 공정으로 결정화 방법이 고려되고 있다. 본 연구에서는 요오드 결정화 반응기 설계를 위한 기초 자료 확보를 위해 I₂ 포화 HI_x 용액에서 요오드 결정의 침강 속도를 모델링 하였다. HI_x 용액 조성은 열역학 모델인 UVa를 이용하여 결정하였으며 용액 물성은 순수한 물질들과 상관관계식을 활용하여 추산하였다. Multiphysics 전산툴을 이용하여 침강에 따른 속도 변화를 계산하였으며 요오드 직경과 온도에 따른 변화를 추산하였다. 직경(1.0~2.5 mm)과 온도(10~50 °C) 범위에서 요오드는 0.5 m/s 내외의 종말 속도를 보이며 이 속도는 용액의 점도 보다 밀도에 더 크게 영향을 받는 것으로 나타났다.

Abstract – SI process is a thermochemical process producing hydrogen by decomposing water while recycling sulfur and iodine. Various technologies have been developed to improve the efficiency on Section III of SI process, where iodine is separated and recycled. EED(electro-electrodialysis) could increase the efficiency of Section III without additional chemical compounds but a substantial amount of I₂ from a process stream is loaded on EED. In order to reduce the load, a crystallization technology prior to EED is considered as an I₂ removal process. In this work, I₂ particle sinking behavior was modeled to secure basic data for designing an I₂ crystallizer applied to I₂-saturated HI_x solutions. The composition of HI_x solution was determined by thermodynamic UVa model and correlation equations and pure properties were used to evaluate the solution properties. A multiphysics computational tool was utilized to calculate particle sinking velocity changes with respect to I₂ particle radius and temperature. The terminal velocity of an I₂ particle was estimated around 0.5 m/s under considered radius (1.0 to 2.5 mm) and temperature (10 to 50 °C) ranges and it was analyzed that the velocity is more dependent on the solution density than the solution viscosity.

Key words: Hydrogen Production, SI Process, Crystallizer, Iodine, Terminal Velocity

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: b.h.park@ut.ac.kr

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.

1. 서 론

수소가 친환경에너지원으로서 인정받고 활용되기 위해서는 수소 생산 공정에 투입되는 원료에서부터 생산 공정 전체에 소비되는 에너지까지 공정 전반에 걸쳐 온실 가스가 발생되지 않아야 한다. 이런 의미에서 메탄을 원료로 사용하는 수증기 개질(steam reforming) 반응과 같이 화석 연료로부터 화학반응을 통해 생산되는 수소는 친환경측면에서 한계를 지니고 있다. 이를 해결하는 기술로 탄소가 포함되어 있지 않은 물을 원료로 사용하고 온실가스가 발생되지 않는 원자로에서 발생하는 폐열을 에너지원으로 사용하는 수소 생산 공정들이 주목 받기 시작하였다[1-3].

최근에는 물 분해에 의한 많은 기술들이 비교 분석되었으며 타당성 연구에서 고려되었던 다양한 공정들 중 초고온가스로(VHTR)와의 연계성과 공정 효율 등의 측면에서 황(sulphur)과 요오드(iodine)를 순환시키며 물을 열화학적으로 분해시키는 SI(Sulphur-Iodine) 수소 생산 기술에 대한 관심과 연구가 급증하고 있다. SI 열화학 공정은 물을 원료로 Bunsen 반응이라 알려진 이산화황 및 요오드와의 반응을 통해 물 분자의 수소와 산소를 분리한다. 이후 생성되는 액상은 과량의 I_2 도입에 의해 가벼운 황산 수용액 상과 무거운 요오드산 수용액 상으로 분리된다. 이렇게 분리된 황산은 농축과 분해과정을 거쳐 산소와 이산화황으로 분해되어 산소는 공정 밖으로 배출하고 이산화황은 Bunsen 반응으로 재순환된다. 무거운 요오드산 수용액 상은 과량의 요오드를 제거하고 농축하여 분해과정을 겪어 최종적으로 HI가 H_2 와 I_2 로 분해되어 수소가 생산되며 분리된 요오드 역시 Bunsen 반응으로 재순환된다. 이와 같은 특징적인 반응들을 기준으로 물이 분해되는 반응과 관련된 부분을 Section I, 황산의 농축과 분해에 관련된 부분을 Section II, 그리고 요오드산이 공정 흐름을 이루는 부분을 Section III라 부르며 SI 공정을 구분하여 표현한다. 각 부분에서의 반응들을 요약하면 다음과 같다.

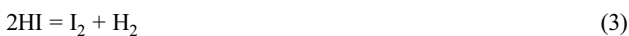
Section I: 120 °C



Section II: 850 °C



Section III: 450 °C



SI 공정에서 HI가 분해되는 Section III는 전체 공정의 열효율을 결정하는 매우 중요한 공정이다. HI는 HI- H_2O - I_2 혼합물인 HI_x 용액 으로부터 분리된 후 분해되며 이 분해 반응에서 최종적으로 수소가 생산된다(식 (3)). HI 분리와 분해를 위한 단순 증류 공정에서는 HI- H_2O 의 공비점 형성(몰비 HI: H_2O =1:5)에 의한 열역학적 장벽이 존재하며 이로 인해 많은 에너지 소비가 유발된다. 또한 요오드산의 낮은 평형 분해비(약 20%)에 의해 다량의 HI가 다시 순환되어야하는 공정의 비효율성이 발생한다.

이와 같은 문제를 극복하기 위해 GA(General Atomic)사는 Fig. 1과 같이 인산을 이용한 추출 증류 공정을 제안하고 연구하였으며[4] GA 공정에서 I_2 와 H_2O 및 HI는 인산과 직접접촉하게 되고 HI는 다른 물질들로부터 분리된다. 인산 추출 공정은 Fig. 1에서 보인 것과 같이 인산으로 HI와 H_2O 를 추출하는 과정이 새롭게 도입된 것으로 인산화수를 위한 농축 과정을 필요로 한다. 독일의 RWTH는 압력이 걸린 조건에서 HI에 대한 반응증류를 연구하였다[5,6]. Flowsheet 연구를 통해 GA 공정의 수소 생산 효율은 45~50%에 이르는 것으로 나타났다[7]. 그러나, 공정의 상용화를 위해서는 실증해야할 부분은 여전히 남아있으며 인산과 관련된 복합물에 대한 연구 역시 필요한 상황이다.

일본의 JAERI에서는 전기투석(electro-electrodialysis, EED) 방법을 이용하여 HI_x 를 농축함으로써 공비점 문제 해결을 위한 연구를 수행하였다[8]. EED는 용액에 다음과 같은 전기 반응을 인가시켜 음극(cathode)과 양극(anode) 사이에 I_2 농도를 조절하게 된다.



결과적으로 양극에서는 I_2 가 농축되고 음극에서는 희석되는 효과가 발생한다. 두 전극은 서로 반대의 전기화학 반응을 발생시키며 이 과정에서 이온의 전하를 맞추기 위해 양극에서 음극으로 H^+ 가 이동되어 I_2 가 희석되는 음극에서는 결국 HI가 농축된다. EED를 통해 농축된 HI_x 용액은 추가 공정없이 증류 공정으로 도입이 가능하며 공정 흐름도는 Fig. 2와 같게 된다.

HI_x 용액에서 HI를 분리하기 위해 앞서 언급한 것과 같이 추출 증류, 반응 증류 및 전기투석(EED) 방법이 제안되고 개발되었다. 이 기술들 중에서 EED는 타 기술에 비해 에너지 효율이 높으며 부가적인 화학종의 도입 없이 공정을 진행시킬 수 있기 때문에 추가로 필

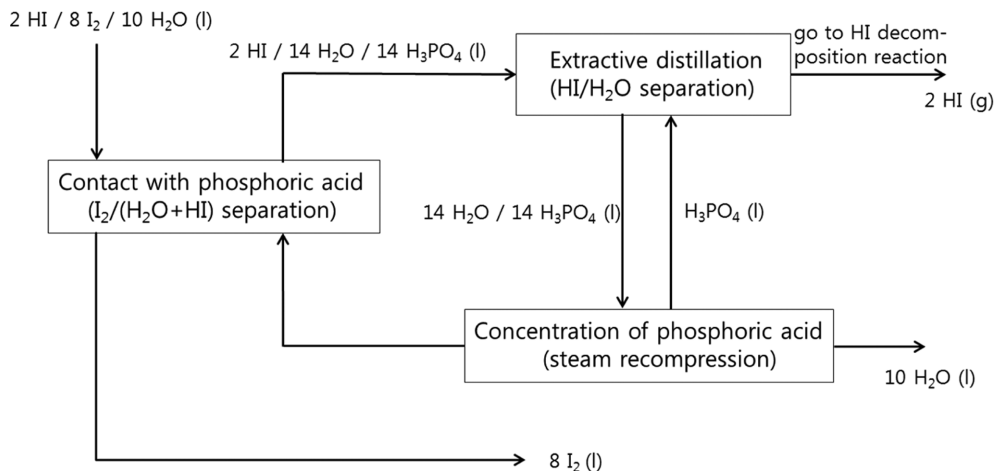


Fig. 1. Process flow diagram of Section III with phosphoric acid extraction process.

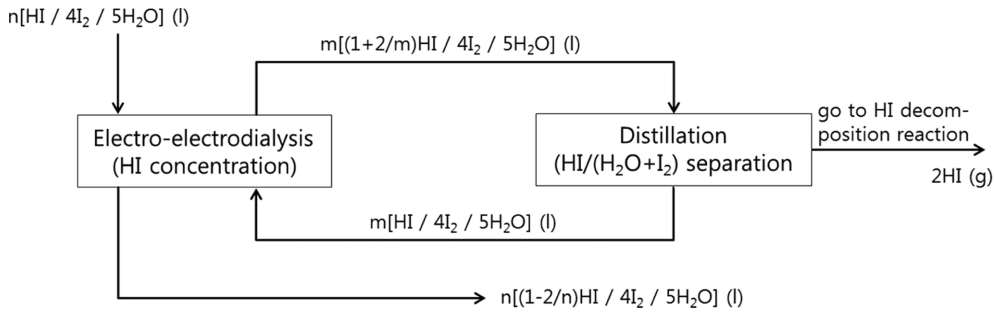


Fig. 2. Process flow diagram of Section III with EED.

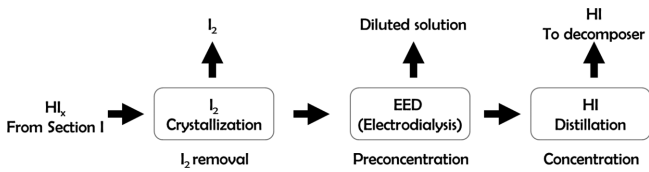


Fig. 3. Front-end of Section III with I₂ crystallizer.

요한 공정장치가 없다는 장점을 지닌다. 그러나 Section I에서 나오는 HI_x 용액은 과량의 I₂를 포함하고 있기 때문에 EED 장치에 상당한 부담을 지우게 된다. 이를 극복하고 EED의 효율을 증대시키기 위해 EED의 전처리 개념으로 결정화를 이용한 요오드 제거가 고려되고 있다. 결정화 공정이 추가되면 Section III 앞단이 변경되어 Fig. 3과 같이 구성된다.

상용 결정화 장치는 회분식과 연속식 형태가 있으며 용액의 재순환을 위한 펌프와 용액 혼합을 위한 교반기 등을 부착하기도 한다. Section III의 요오드 결정화에는 HI_x 용액의 강한 산성 성질로 인해 장치 구조의 단순화가 필요하며 유동에 의한 결정의 파괴를 방지하기 위해 회분식 여과 방법을 우선적으로 고려하고 있다. 이러한 조건에서 결정화기의 스케일업을 위해서는 온도와 같은 결정화 조건에 대한 실험과 더불어 반응기 크기 산정을 위한 공학적 계산이 요구된다.

본 연구에서는 대형 결정화 장치 설계를 위해 공정 조건에 따른 요오드 결정의 침강 속도를 계산하였다. 결정의 침강 속도는 결정화기의 높이 산정에 필요한 계산 요소로 처리해야 할 공정 흐름의 양에 따라 반응기의 형태와 구조 설계시 요구된다. 이를 위해 열역학 모델을 사용하여 I₂가 포화된 HI_x 용액의 조성을 결정하였으며 이를 바탕으로 용액의 점도와 밀도를 추산하였다. 구형 요오드 결정을 가정하여 침강에 대한 종말 속도를 상용 전산 모사 프로그램을 이용하여 계산하였으며 최종적으로는 물성에 대한 민감도를 분석하였다.

2. I₂ 용해도 및 포화 HI_x 용액 물성

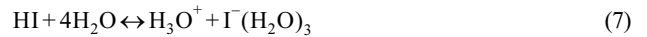
2-1. I₂ 용해도

과량의 요오드를 결정화를 통해 제거하는 공정에서는 액체로 도입된 HI_x 용액의 온도를 낮춤으로서 낮아진 용해도 성질에 의해 고체 요오드가 생성된다. 이때, 액체는 요오드에 대해 포화용액 조성을 나타내게 된다. Section III에 도입되는 HI_x 용액은 HI:I₂:H₂O의 몰비가 1:4:5 정도를 나타내며 낮아진 온도에 의해 결정화되는 I₂가 수화물 또는 다른 성분들과 고용체를 형성하지 않을 경우 HI:H₂O의 비는

1:5를 유지하게 된다. HI:H₂O의 비는 일정한 반면 용액에 존재하는 I₂의 조성은 온도에 의존한다.

결정화 장치에서 I₂를 포함하는 HI_x 용액의 조성을 결정하기 위해 본 연구에서는 HI_x의 상평형 거동을 잘 묘사하는 것으로 알려진 UVa (University of Virginia) 모델[9]을 적용하였다. UVa 모델은 Section III에서의 대부분의 상평형 계산을 할 수 있으며 기존의 문헌으로부터 얻은 calorimetric 데이터를 성공적으로 설명하였다. 따라서 본 연구에서는 결정화 조건 결정을 위한 상평형 계산을 위해 고액 평형 계산이 가능한 UVa 모델을 사용하였다.

UVa 모델은 S-I 열화학 순환공정에서 Section III를 계산하기 위해 개발된 모델로 기상의 비이상성을 설명하기 위해 Redlich-Kwong 상태방정식을, 액상의 비이상성을 설명하기 위해 electrolyte-NRTL 과잉 Gibbs 에너지 모델을 각각 사용했다. 이와 함께 기존의 반응들이 아닌 HI_x 혼합물에서 새로운 반응을 통해 설명하며 다음과 같은 네 개의 화학반응들을 고려하였다.



식 (6)은 공정 최종 생성물인 수소를 생산하는 반응이며, 식 (7)과 (8)은 이온성 물질들을 포함하는 반응이다. UVa 모델에서는 HI-H₂O 시스템을 설명하기 위해 Γ 이온의 수화물을 도입하였으며 I₂-H₂O 시스템에서 HI 추가에 따른 용해도 증가를 설명하기 위해 식 (8)을 제시하였다. 요오드의 액상 및 고체상 사이를 설명하는 상변화반응 (식 (9))은 본 연구의 대상인 결정화 공정을 설명하기 위한 필수적인 반응으로 모델 개발에 포함되어 결정화 반응에 적합한 것으로 판단되었다. 위 반응들의 반응 평형상수는 식 (10)과 같은 온도 의존성을 지니며 각 반응의 매개변수들을 Table 1에 정리하였다.

$$\ln(K^{eq}) = A + \frac{B}{T} + C \cdot \ln(T) + D \cdot T \quad (10)$$

Table 1. Temperature coefficients for the reaction equilibrium constant of Eq. (10) [9]

Reaction	A	B, K	C	D, K ⁻¹
Eq. (6)	-2.326	-1233.57	-	-
Eq. (7)	-936.28	40216.27	151.983	-0.1675
Eq. (8)	1044.78	-45171.42	-165.20	0.1511
Eq. (9)	-100.66	4377.78	14.356	0.0097

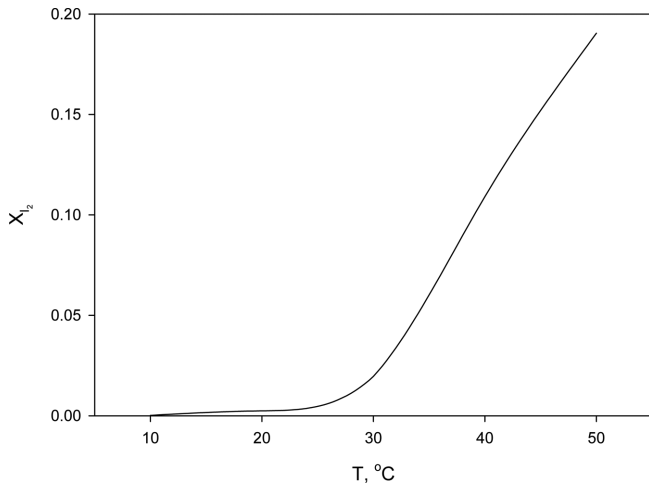


Fig. 4. I_2 solubilities calculated by UVa model at HI:H₂O = 1:5 solution.

UVa 모델을 이용하여 HI:H₂O = 1:5로 고정된 용액에서 I_2 의 용해도를 계산하고 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. I_2 의 H₂O에서의 용해도는 상당히 낮아 50 °C에서도 물 조성으로 대략 5.0×10^{-5} 정도를 보이고 있다[10]. 그러나, Fig. 4에 보인 것과 같이 HI_x 용액에서는 HI에 의해 식 (8)과 같은 반응을 통해 50 °C에서 0.19까지 증가하는 것으로 나타났다. 또한 HI_x에서 I_2 용해도는 30 °C 이상에서 크게 증가하며 이는 식 (8)의 평형에 대한 온도 의존성에 기인한다.

2-2. 포화 HI_x 용액 물성

결정화된 I_2 가 HI_x 포화용액에서 침강할 때 침강 속도는 용액과 고체 I_2 의 밀도, 용액의 점도에 의존한다. 순수한 물질들에 대해서는 이러한 물성들이 비교적 잘 정리되어 있으나 관심 대상인 혼합물에 대해서는 순수한 물성을 기초로 상관관계식을 통해 물성을 추산해야 한다.

액체 밀도의 온도 의존성은 문헌에서 다음과 같은 식으로 제시되어 있으며 이 식을 HI_x 용액에 사용하기 위해 필요한 순수 물질들인 H₂O, HI, I_2 의 온도 계수들을 고체 밀도와 함께 Table 2에 정리하였다[11,12].

$$\rho = A_D \times B_D^{-(1-T/C_D)^n} \quad (11)$$

Fig. 5는 식 (11)을 이용하여 계산된 공정 온도 범위에서의 액체 밀도를 보여준다. 순수한 I_2 의 경우 공정 온도 범위에서 안정한 고체 상으로 존재하나 밀도 비교를 위해 주어진 온도 범위를 외삽하여 과냉각된 액체 상태를 산정하여 밀도를 다른 물질들의 밀도와 함께 도시하였다. Fig. 5에서 보인 것과 같이 HI와 I_2 의 밀도가 H₂O의 밀도에 비해 상당히 큰 것을 알 수 있으며 용액 내 I_2 조성 변화에 의해 HI_x 밀도는 크게 변화할 것이 예상되었다.

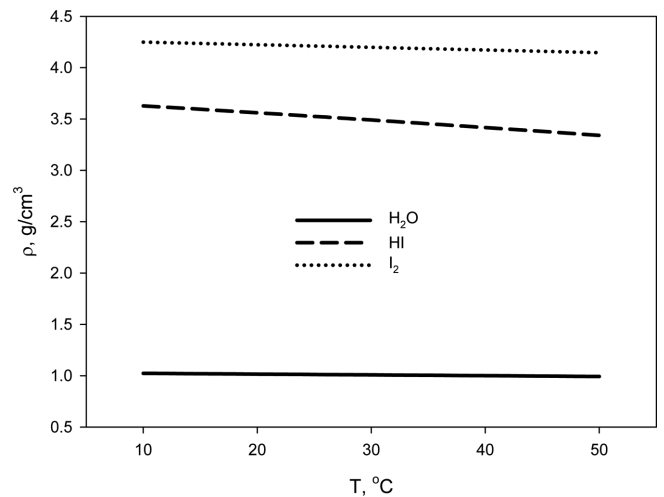


Fig. 5. Liquid densities of pure components calculated by Eq. (11) with extended temperature range for I_2 .

액체 점도는 공정 장치에서 압력 손실, 필요 동력 등의 계산에 필요한 물성이며 요오드 결정화 침강 장치에서는 고체 요오드의 침강 속도를 결정하는 주요 물성으로 침강 속도를 통해 장치 크기를 산정하기 위해서 입력되어야 하는 물성이다.

HI_x 구성 성분들의 점도에 대해 기존 자료에서는 상관관계식을 찾을 수 없었으며 인터넷 기반 데이터 베이스인 KDB[13]에서는 다음과 같은 상관관계식을 제시하였다.

$$\ln \mu = A_v + B_v/T + C_v \times T + D_v \times T^2 \quad (12)$$

위 식에서 μ 는 액체 점도로 cP 단위이며, 온도 T는 K 단위이다. KDB에서 함께 제시된 온도 매개변수들을 Table 3에 정리하였다. Fig. 6에는 순수 성분들의 점도 비교를 위해 식 (12)에서 얻은 계산값들을 비교하여 도시하였다. 요오드에 대해서는 밀도에서와 동일하게 과냉각 상태를 산정하여 주어진 온도 범위를 외삽하여 계산하였다.

유체 혼합물에 대한 다양한 물성 상관관계식들은 문헌[14]에 정리되어 있다. 그러나 액체 밀도에 대해서는 기포점과 가압 상태에서의 상관관계식만을 찾을 수 있었으며[14] 이들은 본 연구의 온도 압력 조건에 직접 적용할 수 없는 형태를 지닌다. 또한, 혼합 용액 점도에 대해서는 비회합 유체들을 대상으로한 상관관계식들과 그룹기여 방법을 이용한 방법들만이 제시되어[14] 이온성 물질이 존재하고 분자의 크기가 작은 HI_x 용액에 적합한 식을 찾을 수 없었다. 반면 이러한 식들은 밀도에 대해서는 단순 물 조성의 비를 보정하는 형태로 유도되었으며 점도에 대해서는 점도의 대수값들에 대해 조성 비를 고려하여 보정하는 형태로 나타나는 것을 발견할 수 있었다[14]. 따라서, 본 연구에서는 밀도(ρ)와 점도(μ)에 대해 각각 다음 식들을

Table 2. Temperature coefficients for liquid density and solid densities of H₂O, HI, and I_2

	Liquid (coefficients of Eq. (11)) ^a					Solid		
	A_D	B_D	C_D	n	T_{min} [K]	T_{max} [K]	ρ [g/cm ³]	T [K]
H ₂ O	0.32500	0.27000	647.13	0.23000	290.00	647.13	0.9168 ^a	273.15 ^a
HI	1.4638	0.28826	423.85	0.28571	222.38	423.85	3.5370 ^a	78.0 ^a
I_2	1.63746	0.33313	819.15	0.33550	386.75	737.24	4.8203 ^a 4.933 ^b	386.75 ^a 293.15 ^b

^aYaws[11], ^bLide[12]

Table 3. Temperature coefficients for liquid viscosity

	A_v	B_v	C_v	D_v	T_{min} [K]	T_{max} [K]
H ₂ O	-24.71	4209	0.04527	-3.376E-5	273.15	643.15
HI	-21.58	2337	0.07336	-9.717E-5	223.15	423.15
I ₂	-2.083	1195	-4.566E-4	1.08E-7	387.15	473.15

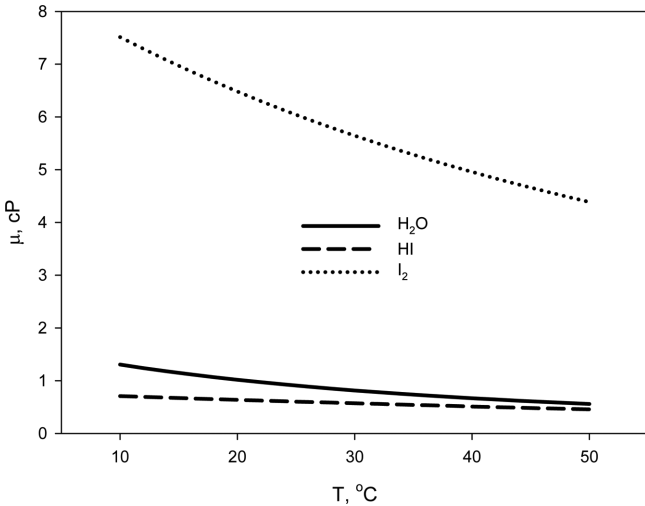


Fig. 6. Liquid viscosities of pure components calculated by Eq. (12) with extended temperature range for I₂.

사용하여 조성(x_i)에 따른 물성을 추산하였으며 실제 종말 속도 계산에서는 이들 값들에 대한 민감도를 분석하였다.

$$\rho_m = \sum_i x_i \rho_i \quad (13)$$

$$\ln \mu_m = \sum_i x_i \ln \mu_i \quad (14)$$

온도에 따른 순수한 물질들의 밀도(ρ)와 점도(μ)는 각각 식 (11)과 Table 2, 식 (12)와 Table 3을 사용하여 결정하였으며 조성(x_i)은 Fig. 4와 같이 계산된 값을 이용하였다. 결정된 포화 HI_x 밀도와 점도는 Fig. 7과 같이 온도에 따라 변화하는 것으로 나타났다.

HI_x 용액의 주성분은 H₂O로 I₂의 용해도가 낮은 30 °C 이하에서는 Fig. 7과 같이 온도에 대한 거동이 H₂O 거동에 의존하게 된다. 그러나, 요오드의 용해도가 크게 증가하는 30 °C 이후에는 액체에서의 요오드 영향이 증가하여 온도 증가에 따라 밀도는 크게 증가하고 점도 감소는 적어지는 것으로 추산되었다.

3. 요오드 결정 종말속도 모사

유체에서의 운동량 수지식인 Navier-Stokes식은 다음과 같으며 이를 이용하면 유체 내 고체에 작용하는 힘을 계산할 수 있다.

$$\rho \frac{\partial \vec{u}}{\partial t} - \nabla \cdot \mu (\nabla \vec{u} + (\nabla \vec{u})^T) + \rho \vec{u} \cdot \nabla \vec{u} + \nabla p = \vec{F} \quad (15)$$

위 식에서 속도는 모든 방향을 고려하여 벡터(\vec{u})로 표시되었다. 중력에 의해 낙하하는 입자의 경우 아래 방향만이 고려되며 이때 고체 입자에 대해 작용하는 힘(F)은 중력(F_g)과 항력(F_z)으로 이들은 각각 다음 식들로 표현된다.

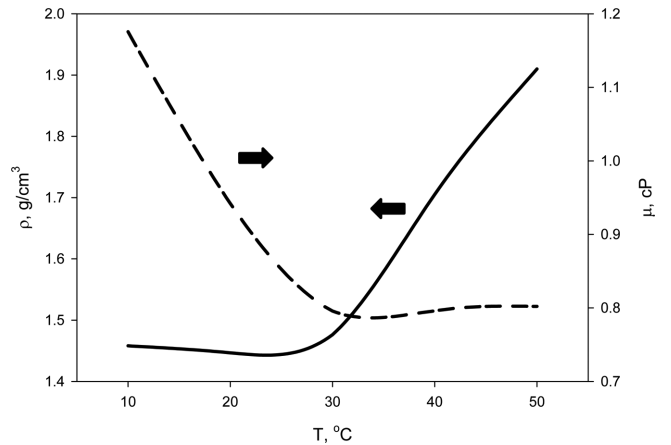


Fig. 7. Saturated HI_x solution properties with temperature.

$$F = F_g + F_z \quad (16)$$

$$F_g = -\rho_p V_p g \quad (17)$$

$$F_z = 2\pi \int_S \vec{r} \cdot [-p \vec{I} + \mu (\nabla \vec{u} + (\nabla \vec{u})^T)] dS \quad (18)$$

식 (18)에서 \vec{n} 은 normal vector, \vec{I} 는 단위행렬을 나타내며 p는 압력을 의미하며 V_p와 ρ_p는 각각 입자의 부피와 밀도를 나타낸다.

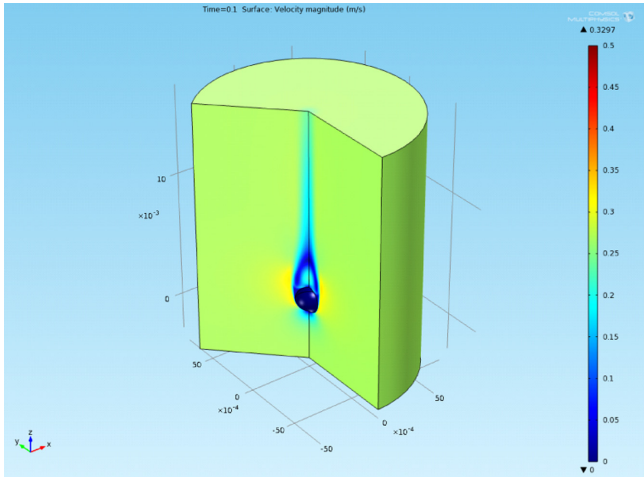
낙하가 시작되면 속도가 증가하고 이에 따라 항력 또한 증가한다. 최종적으로는 중력과 항력이 같게 되는 속도에 도달하게 되며 고체는 더 이상 가속되지 않고 종말 속도로 낙하하게 된다.

시간에 따른 속도 변화와 종말 속도 계산을 위해 COMSOL Multiphysics® (V4.2) 전산틀이 사용되었으며 단일 입자를 대상으로 구형 입자를 가정하여 직경 1.0, 1.5, 2.0, 2.5 mm일 때 계산을 수행하였다. 계산 결과는 3차원으로 나타낼 수 있으며 예로 Fig. 8과 같이 고체 주변의 액체 속도장이 시간에 따라 변화하는 결과를 얻을 수 있었다.

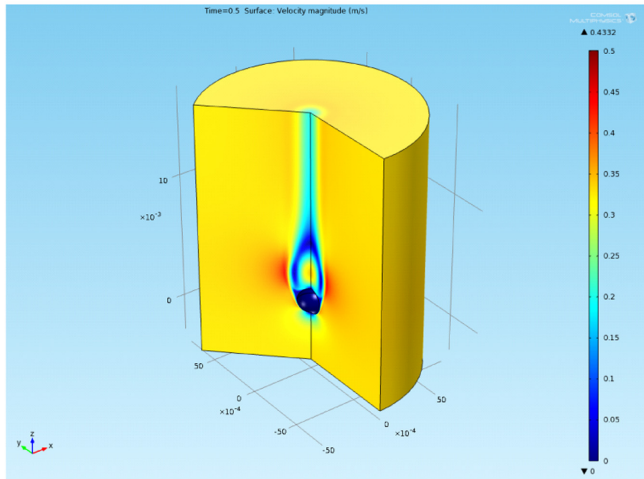
4. 결과 및 논의

시간 및 온도에 따른 입자의 속도 변화 그래프는 Fig. 9와 같이 나타난다. Fig. 9는 계산 결과의 예로 r = 1.5 mm에 대해 수행한 결과를 보인 것으로 다른 직경의 입자들에서도 유사한 거동변화를 보여 준다. Fig. 9에 보인 것과 같이 시간에 따라 입자의 속도가 증가하며 종말속도에 이르러서는 더 이상 변화하지 않게 된다. 이때를 기준으로 속도와 시간을 결정하였으며 온도, 입자 크기 등의 변화에 따른 종말속도 변화를 얻을 수 있었다. Fig. 9에 보인 것과 같이 침강 속도는 온도에 단순하게 감소 또는 증가하지 않는다. 이는 I₂ 포화 HI_x 물성이 온도 상승에 의한 I₂ 용해도 증가에 따라 단순하게 변화하지 않기 때문이다.

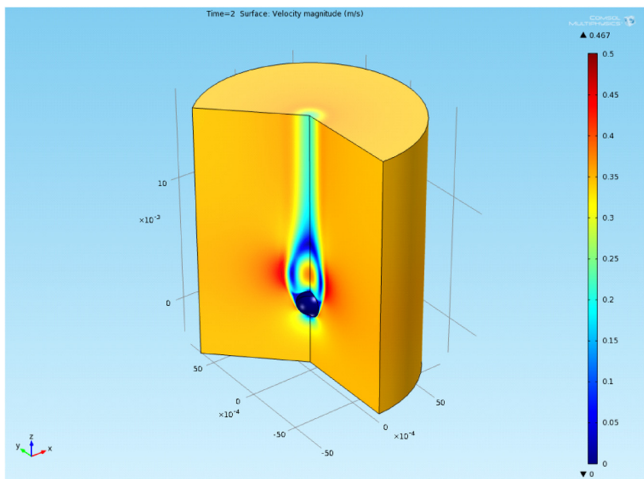
Fig. 10은 입자의 크기에 따른 종말속도 변화를 보여준다. 동일한 온도에서 입자크기가 2.0 mm인 경우 종말속도가 최대로 나타났다.



(a)



(b)



(c)

Fig. 8. 3D illustration of particle sinking velocity with time: (a) 0.1 s, (b) 0.5 s, and (c) 2.0 s.

Fig. 11은 온도에 따른 변화를 보여주고 있으며 30 °C 이상에서 큰 변화가 나타나는 것으로 추산되었다. 이는 Fig. 7에서 보인 것과 같이 I₂ 용해도 증가에 따른 물성의 변화에 기인한다.

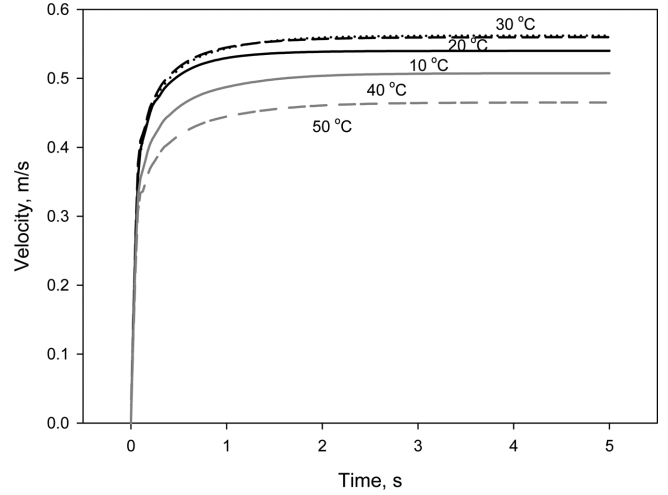


Fig. 9. Sinking velocity change with time and temperature for $r = 1.5 \text{ mm}$ I₂ particle.

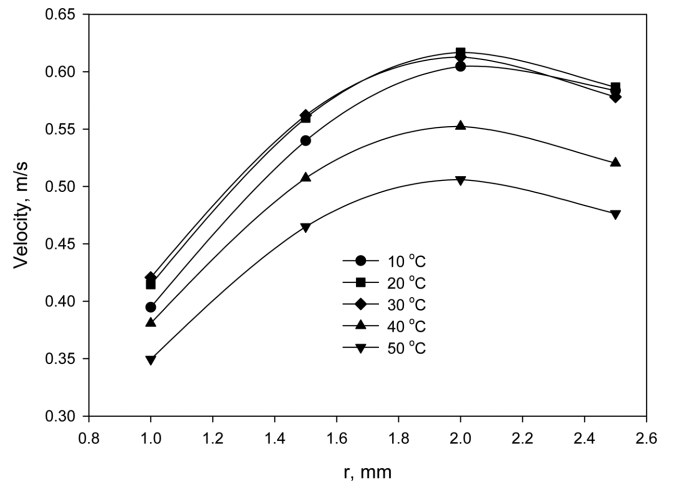


Fig. 10. Terminal velocity with I₂ particle radius.

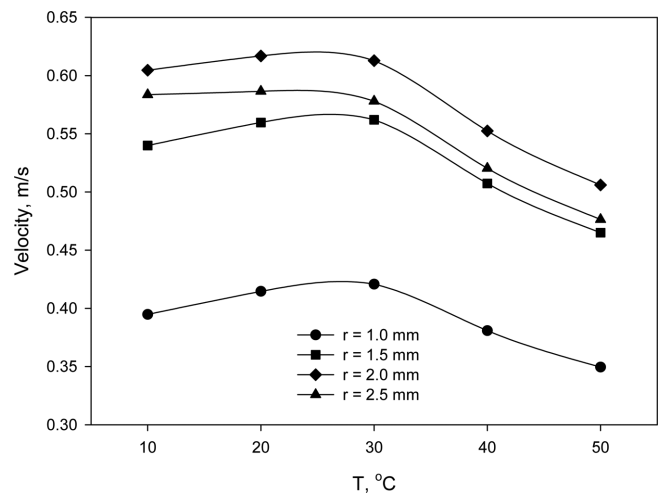


Fig. 11. Terminal velocity with temperature.

HI_x 혼합물 물성에 따른 종말속도 영향을 판단하기 위하여 $r = 1.5 \text{ mm}$, $T = 40 \text{ °C}$ 결과를 대상으로 추산된 점도와 밀도의 변화가 ±30%까지 변화하였을 경우 종말속도의 변화를 Fig. 12에 표시하였다. 유체 혼

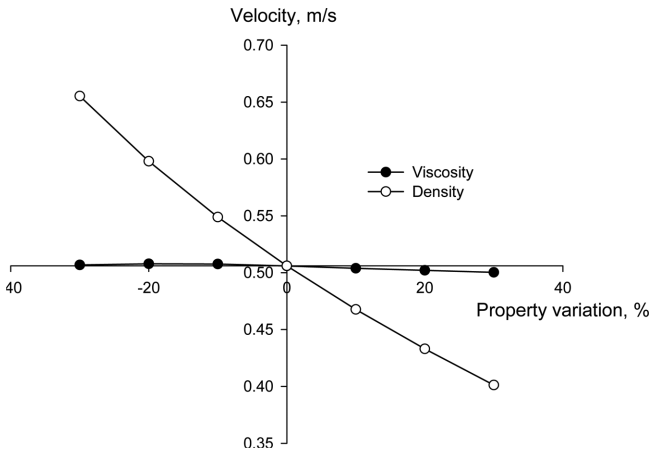


Fig. 12. Sensitivity of density and viscosity on terminal velocity: $r = 1.5 \text{ mm}$ and $T = 40^\circ \text{C}$.

합물의 물성 추정에 불확실성이 있으나 Fig. 12로부터 유체 점도 변화는 종말속도에 크게 영향을 미치지 않았으며 밀도가 보다 큰 영향을 미친다는 것을 알 수 있다. 따라서, 포화 HI_x 용액에 대한 밀도가 측정된다면 보다 정확한 계산 결과를 얻을 수 있을 것으로 판단된다.

5. 결 론

본 연구에서는 열화학 SI 수소 생산 공정의 요오드 침강 분리 장치 설계의 기초 자료 확보를 위해 전산모사 프로그램을 이용하여 종말속도를 계산하였다. 계산에 필요한 물성 확보 방법으로 포화 HI_x 조성은 알려진 UVa 모델을 이용하여 결정하였으며 HI_x 용액의 점도와 밀도는 추산식을 이용하여 산정하였다. HI_x 용액에서 요오드의 조성은 온도에 민감하여 30°C 이후 급격히 증가되는 것으로 나타났으며 이는 온도에 따른 포화 HI_x 용액의 점도와 밀도에 반영되어 침강속도와 최종적으로는 종말속도에 영향을 미치는 것으로 나타났다. 온도로 용액의 조성에 따른 물성 변화를 고려한 한편 결정의 크기에 따른 침강 거동과 종말속도를 계산하여 결정의 성장 등에 대한 영향을 판단하였다. 계산 결과 종말속도는 2s 내외에 도달하며 종말속도 크기는 입자 크기 및 온도에 의존하나 0.5 m/s 정도를 기준으로 설정할 수 있을 것으로 판단되었다. 이를 기준으로 결정화기 상단에서 하단으로 침강되는 결정의 시간을 추산할 수 있으며 이를 바탕으로 결정화기 높이를 계산할 수 있을 것으로 기대된다. 상관관계식을 이용한 물성들에 대한 민감도를 평가한 결과 밀도가 큰 영향을 미치는 변수로 나타났으며 실험실에서 결정 크기 측정과 밀도 측정을 수행한다면 보다 정확한 결과를 얻을 수 있는 틀을 마련하였다. 이와 함께 HI_x 용액의 열전도와 열용량이 측정된다면 냉각시간을 판단할 수 있게 되어 본 연구의 결과와 결합되어 냉각시간과 침강시간을 얻을 수 있어 최종적인 반응기 설계 자료로 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

감 사

본 논문은 2014년도 정부(미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구입니다(미래형원자로시스템, 2012M2A8A2025688).

References

- IAEA-TECDOC-1085, "Hydrogen as an Energy Carrier and Its Production by Nuclear Power," IAEA(1999).
- Funk, J. E., "Thermochemical Hydrogen Production: Past and Present," *Int. J. Hydrog. Energy*, **26**, 185-190(2001).
- Brown, L. C., Besenbruch, G. E., Lentsch, R. D., Schultz, K. R., Funk, J. F., Pickard, P. S., Marshall, A. C. and Showalter, S. K., "High Efficiency Generation of Hydrogen Fuels using Nuclear Power," GA-A24285(2003).
- Norman, J. H., Besenbruch, G. E. and O'Keefe, D. R., "Thermochemical Water-Splitting for Hydrogen Generation," GRI-80/0105 (1981).
- Roth, M. and Knoche, K. F., "Thermochemical Water Splitting through Direct HI-decomposition from $\text{H}_2\text{O}/\text{HI}/\text{I}_2$ Solutions," *Int. J. Hydrog. Energy*, **14**, 545-549(1989).
- Berndhaeuser, C. and Knoche, K. F., "Experimental Investigations of Thermal HI Decomposition from $\text{H}_2\text{O}-\text{HI}-\text{I}_2$ Solutions," *Int. J. Hydrog. Energy*, **19**, 239-244(1994).
- Norman, J. H., Besenbruch, G. E., Brown, L. C., O'Keefe, D. R. and Allen, C. L., "Thermochemical Water-Splitting Cycle, Bench-Scale Investigations, and Process Engineering," GA-A16713(1982).
- Hwang, G.-J., Onuki, K., Nomura, M., Kasahara, S. and Kim, J.-W., "Improvement of the Thermochemical Water-Splitting IS (iodine-sulfur) Process by Electro-Electrodialysis," *J. Membr. Sci.*, **220**, 129-136(2003).
- Murphy, J. E. and O'Connell, J. P., "A Properties Model of the $\text{HI}-\text{I}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2$ System in the Sulfur-Iodine Cycle for Hydrogen Manufacture," *Fluid Phase Equilib.*, **288**, 99-110(2010).
- Parsly, L. F., "Design Considerations of Reactor Containment Spray Systems - Part IV. Calculation of Iodine-Water Partitioning Coefficients," ORNL-TM- 2412, Part IV(1970).
- Yaws, C. L., *Thermophysical Properties of Chemicals and Hydrocarbons*, William Andrew(2008).
- Lide, D. R., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 87th ed., CRC Press(2006).
- <http://www.thermo.org/research/kdb/>.
- Poling, B. E., Prausnitz, J. M. and O'Connell, J. P., *The Properties of Gases and Liquids*, 5th ed. McGraw-Hill(2001).