

고유강점기술육성

**원자력 기반의 전기, 담수 그리고 수소 생산용 통합
시스템인 WHEN (Water-Hydrogen-Electricity Nuclear
reactor) 시스템의 개념 설계 및 핵심 기술의 실험적 검증**
(Conceptual Design and Experimental Validation
of Core technologies for WHEN (Water-Hydrogen-Electricity
Nuclear reactor) system)

한국과학기술원

교육과학기술부

201010020421

W H E N
원자력기반의 전기
시스템의 개기
개념담수소
설계및핵심
기술의 통합
실시
실험적검증
인

교육과학기술부

제 출 문

교육과학기술부 장관 귀하

이 보고서를 "고유강점기술육성"과제(세부과제 "원자력 기반의 전기, 담수 그리고 수소 생산용 통합 시스템인 WHEN (Water-Hydrogen-Electricity Nuclear reactor) 시스템의 개념 설계 및 핵심 기술의 실험적 검증")의 보고서로 제출합니다.

2011 . 3 . 31

주관연구기관명 : 한국과학기술원

주관연구책임자 : 노희천

연구원 : 김현민

이정익

이어확

윤호준

유승훈

진형곤

김인훈

김영수

박병하

전병국

김호식

최진영

신창욱

이유호

보고서 요약서

과제고유번호	2010-0020421	해 당 단 계 연 구 기 간	2009.7 - 2011.4	단 계 구 분	1단계 / 2단계
연 구 사 업 명	중 사업명	원자력기술개발사업			
	세부사업명	고유장점기술육성			
연 구 과 제 명	대 과 제 명				
	세부과제명	원자력 기반의 전기, 담수 그리고 수소 생산용 통합 시스템인 WHEN (Water-Hydrogen-Electricity Nuclear reactor) 시스템의 개념 설계 및 핵심 기술의 실험적 검증			
연 구 책 임 자	노 희 천	해당단계 참 여 연구원수	총 : 15 명 내부 : 1 명 외부 : 14 명	해당단계 연 구 비	정부 : 500,000천원 기업 : 0천원 계 : 500,000천원
		총연구기간 참 여 연구원수	총 : 15 명 내부 : 1 명 외부 : 14 명	총연구비	정부 : 1,340,000천원 기업 : 0천원 계 : 1,340,000천원
연구기관명 및 소 속 부 서 명	한국과학기술원 원자력 및 양자공학과		참여기업명		
국제공동연구	상대국명 :		상대국연구기관명 :		
위 탁 연 구	연구기관명 :		연구책임자 :		
요약(연구결과를 중심으로 개조식 500자 이내)				보고서면수	114
<p>○ WHEN system의 개념 설계</p> <ul style="list-style-type: none"> - 저압 기반의 IS 공정을 위해 새로운 공정도를 제시 - 고온가스냉각로와 MED 담수플랜트의 통합 시스템에 대한 Flow Diagram 완성 - 고온가스냉각로와 MED 담수플랜트의 통합시스템에 대한 성능 및 경제성 분석이 가능한 Flow Diagram Tool, K-DEEP code 개발 완료. <p>○ HELP(High-Economical Low-Pressure) SI cycle</p> <ul style="list-style-type: none"> - 황산/HI 분해용 촉매 선정 - 황산 분해용 촉매 활성(80%이상)/내구성(100시간 이상) 테스트 수행 - 흡·탈착을 이용한 HI 분해방법 검증과 운전 조건 확립으로 HI 분해율을 열역학적 수득률 이상으로 개선 <p>○ CD(Capacitive Desalination)를 이용한 담수화 설계</p> <ul style="list-style-type: none"> - Modified Poisson-Nernst-Planck 방정식을 사용하여 Slit 모양의 기공을 가지는 전극에 대한 2차원 CD 시뮬레이션 툴 개발 및 검증 - CD 의 성능에 가장 큰 영향을 미치는 파라미터 확인 및 전극 성능 모델 개발 - 기공 하나의 계산으로 CD 장치 시뮬레이션 할 수 있는 툴 개발 					
색 인 어 (각 5개 이상)	한 글	가스냉각로, 수소생산, 담수화, 전력생산, 열화학공정, 저압 SI 공정			
	영 어	gas-cooled reactor, hydrogen production, desalination, electricity, thermo-chemical process, low pressure SI cycle			

요 약 문

I. 제목

원자력 기반의 전기, 담수 그리고 수소 생산용 통합 시스템인 WHEN (Water-Hydrogen-Electricity Nuclear reactor) 시스템의 개념 설계 및 핵심 기술의 실험적 검증

II. 연구개발의 목적 및 필요성

전 세계적으로 에너지의 사용이 급증하면서 화석 연료 가격의 불안정과 고갈에 대한 우려가 커지고 있다. 또한 이상 기후로 인해 물 부족 지역이 늘고 있다. 원자력 기반의 전기, 담수 그리고 수소 생산용 통합 시스템인 WHEN (Water-Hydrogen-Electricity Nuclear reactor) 시스템은 피동적 안정성을 가지는 고온가스냉각로의 열원을 이용하여 전기와 담수 그리고 수소를 제공함으로써 친환경적인 에너지와 물 인프라의 구축을 가능하게 한다. 본 연구를 통해 개발될 WHEN 시스템의 핵심 원천 기술 확보는 기존 경수로 분야의 로열티 지급 또는 기술저작권과 관련된 해외 수출 위축 등의 한계를 극복하여 국내외적인 산업 도약을 가능하게 한다. 따라서 WHEN 시스템의 개념적 설계 도출을 위해 핵심 기술인 HELP SI cycle의 각 단위 공정과 담수 생산을 위한 CD + MED Hybrid 공정을 설계하고 이를 실험적으로 검증한다. 본 연구를 통해 원자력 기반의 통합 서비스 시스템 설계기술을 확보하고자 한다.

III. 연구개발의 내용 및 범위

1.WHEN(Water-Hydrogen-Electricity Nuclear reactor) system의 개념 설계

통합 에너지 시스템의 운전 성능 예측과 천이 해석을 위해서, 원자력 시스템 안전해석 코드를 이용하여 Functional Flow Diagram 을 구성 할 수 있는 해석 프로그램을 개발.

2.HELP(High-Economical Low-Pressure) SI cycle

플래쉬 증류를 통한 공비점 이상의 요오드화 수소산의 분해공정과 PCHE(Printed Circuit Heat Exchanger)를 이용한 황산 분해 공정에 적합한 재료와 촉매를 선정하고 실험을 통해

촉매의 내구성과 분해 효율, 그리고 안정성을 평가하여, 최적 촉매를 제시하고, 이에 따른 공정 최적 효율을 검증

3.CD(Capacitive Desalination)를 이용한 담수화 설계

전극 내부의 현상을 설명하는 이론적인 틀을 검증하고 고성능 전극과 이를 포함한 CD 장치를 개발한다. 이를 통해 고성능 전극 해석 및 제작 기술을 확보한다. 검증된 담수화 기술인 MED와 CD 기술을 하이브리드 방식으로 설계하여 CD를 이용한 고효율 담수화 기술을 개발

IV. 연구개발결과

1.WHEN(Water-Hydrogen-Electricity Nuclear reactor) system의 개념 설계

저압 운전을 기반으로 하는 SI 사이클의 새로운 공정도를 제시하고 최적 운전 조건하에서 최대 60%의 열효율을 달성하였다. 고온 가스냉각로와 MED 담수플랜트의 통합 시스템에 관한 공정도를 완성하고 이의 성능 및 경제성 분석이 가능한 공정틀 및 K-DEEP 코드를 개발하여 통합시스템에 대한 열이용률 최대 75% 달성 및 높은 경제성을 확인하였다.

2.HELP(High-Economical Low-Pressure) SI cycle

저압 SI 사이클 운전을 가능케 하는 중간 열교환용 감압 계통을 개발하였다. 출구 분해율, 압력 강하, 출구 온도 등 실제적 설계 변수를 고려한 황산 분해기 설계용 Point model 을 개발하여 CFD 코드를 통하여 검증하였다. 황산 분해용 촉매로 Fe_2O_3 , 분해 공정용 재료로 Incoloy800HT와 SS446을 선정하고 각각 활성/내구성, 내식성을 확인하였다. 흡탈착을 이용한 HI 분해 방법을 검증하고 이의 운전조건을 확립하여 HI 분해율을 열역학적 수득률 이상으로 개선하였다.

3.CD(Capacitive Desalination)를 이용한 담수화 설계

Modified Poisson-Nernst-Planck 방정식을 사용하여 Slit 모양의 기공을 가지는 전극에 대한 2차원 CD 시뮬레이션 틀 개발 및 검증하였다. CD 의 성능에 가장 큰 영향을 미치는 파라미터 확인 및 전극 성능 모델 개발하였다. 기공 하나의 계산으로 CD 장치 시뮬레이션 할 수 있는 틀 개발하였다.

V. 연구개발결과의 활용계획

고온 가스 냉각로를 기반으로 하는 전기·수소·담수 생산용 통합 시스템에 대한 개념 설계

및 이를 통한 성능 및 경제성 분석을 통하여 해당 연구 분야의 활용도 및 해석 능력을 향상시킨다. 저압 SI 사이클을 가능하게 하는 계통의 개발, 황산/HI 분해용 촉매와 공정 재료에 대한 선정 및 검증, 실제적 설계 변수를 고려한 설계 모델 개발을 통하여 SI 싸이클의 상용화에 기여할 수 있다. 기술 개발 단계인 CD 담수 공정에서 핵심 기술인 전극 특성을 고려한 시뮬레이션 툴 개발을 통하여 최적 전극 개발 및 개선에 기여할 수 있다.

SUMMARY

I . Project Title

Conceptual Design and Experimental Validation of Core technologies for WHEN (Water-Hydrogen-Electricity Nuclear reactor) system

II . Objective and Necessity of the Project

WHEN (Water-Hydrogen-Electricity Nuclear reactor) system is an integrated system based on nuclear electricity system coupled with desalination and hydrogen generation systems. In order to determine conceptual design of the WHEN system, the core technologies, which are HELP (High Economical Low-Pressure) SI cycle and CD(Capacitive Desalination) + MED Hybrid system, will be carefully investigated and demonstrated through controlled experiments. We will acquire design technology for nuclear based integrated energy system for multiple purposes.

III . Scope and Contents of the Project

1. Conceptual design of WHEN(Water-Hydrogen-Electricity Nuclear reactor) system

The WHEN system integrates HELP(High-Economical Low-Pressure) SI cycle for hydrogen generation and CD(Capacitive Desalination) + MED Hybrid system for desalination on top of the HTGR (High Temperature Gas-cooled Reactor) system which generates electricity. The WHEN system will enhance energy utilization upto 70% and will respond to various user needs. To predict system performance and transient behavior of such system, this study will develop an analysis program that configures functional flow diagram by utilizing nuclear system safety analysis code.

2. Hydrogen generation with HELP SI cycle

The HELP(High-Economical Low-Pressure) SI cycle, which improves material and low efficiency issues of existing SI cycle by operating with optimized Bunsen reaction and at low pressure, will be validated through controlled experiments. Over azeotropic HI decomposition through flash distillation, sulfur decomposition with PCHE(Printed Circuit Heat Exchanger), and selection of suitable materials and catalysis will be

followed by experiments, which test the catalysis structure integrity, decomposition capability, and stability, to demonstrate the suggested cycle efficiency.

3. CD(Capacitive Desalination)

The CD method is low energy consuming desalination technique which is receiving attention due to recent advancement in nano-technology. To increase CD device efficiency high performance electrode will be designed with developed theoretical tool. The CD technique will be connected to well validated desalination method, MED (Multiple Effect Desalination), to form a highly efficient hybrid system.

IV. Results

1. Conceptual design of WHEN(Water-Hydrogen-Electricity Nuclear reactor) system

- Development of new flow-sheet of low-pressure operation of SI cycle, and its operation achieving 60% of efficiency
- Development of a coupled flow-sheet with gas cooled reactor and MED desalination plant
- Development of flow diagram tool and K-DEEP code which can analyze the performance and economic efficiency

2. Hydrogen generation with HELP SI cycle

- Development of an intermediate heat-exchanging pressure-changing loop for the operation of low pressure SI cycle
- Development of point model for the design of sulfur trioxide decomposition considering practical design parameters
- Investigation of catalysts and process materials for sulfuric acid decomposition and verification of activity and stability
- Development of a process for HI decomposition using absorption-desorption concept and improvement of efficiency

3. CD(Capacitive Desalination)

- Development of modified Poisson-Nernst-Planck equation
- Development of 2-D CD simulator and its verification

V. Application Plans

The WHEN system is based on gas-cooled reactor passive safety features and can produce electricity, water and hydrogen, which are essential for everyday life, with low carbon emission and high efficiency. The system will be a main driver for low carbon green development by generating massive amount of hydrogen which can substitute gas from transportation system, and will also supply enough clean water for water deficient countries due to climate change. The system can contribute to nuclear industry by opening an opportunity for technology export through suggesting integrated solution to energy or water deficient countries.

CONTENTS

Cover letter	1
Summary (Korean)	3
Summary (English)	6
CONTENTS	9
목 차	11
Chapter 1 Introduction	13
Section 1 Purpose	13
Section 2 Necessity	13
Section 3 Scope	17
Chapter 2 Current status of research development	20
Section 1 International/Domestic status	20
Section 2 International/Domestic Research achievement	21
Chapter 3 Achievement and Results	26
Section 1 Conceptual design of WHEN system	26
Section 2 Hydrogen generation with HELP SI cycle	58
Section 3 CD(Capacitive Desalination)	85
Chapter 4 Achievement of research objective and contribution to the related field	107
Section 1 Accomplishment of research objects	107
Section 2 Contribution to the related field	109
Chapter 5 Application plan	110
Section 1 Conceptual design of WHEN system	110
Section 2 Hydrogen generation with HELP SI cycle	110
Section 3 CD(Capacitive Desalination)	111
Chapter 6 Literature survey	112
Section 1 Conceptual design of WHEN system	112

Section 2 Hydrogen generation with HELP SI cycle	112
Section 3 CD(Capacitive Desalination)	112
Chapter 7 References	115
Section 1 Conceptual design of WHEN system	115
Section 2 Hydrogen generation with HELP SI cycle	117
Section 3 CD(Capacitive Desalination)	118

목 차

제 출 문	1
요 약 문	3
SUMMARY	6
CONTENTS	9
목 차	11
제 1 장 연구개발과제의 개요	13
제 1 절 연구개발의 목적	13
제 2 절 연구개발의 필요성	13
제 3 절 연구개발의 목표 및 범위	17
제 2 장 국내외 기술개발 현황	20
제 1 절 국내외 연구 현황	20
제 2 절 국내외 연구 개발 실적	21
제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과	26
제 1 절 WHEN system의 개념 설계	26
제 2 절 HELP SI cycle	58
제 3 절 CD를 이용한 담수화 설계	85
제 4 장 목표달성도 및 관련분야에의 기여도	107
제 1 절 목표 달성도	107
제 2 절 관련 분야의 기술발전예의 기여도	109
제 5 장 연구개발결과의 활용계획	110
제 1 절 WHEN system의 개념 설계	110
제 2 절 HELP SI cycle	110
제 3 절 CD를 이용한 담수화 설계	111
제 6 장 연구개발과정에서 수집한 해외과학기술정보	112
제 1 절 WHEN system의 개념 설계	112

제 2 절 HELP SI cycle	112
제 3 절 CD를 이용한 담수화 설계	114
제 7 장 참고문헌	115
제 1 절 WHEN system의 개념 설계	115
제 2 절 HELP SI cycle	117
제 3 절 CD를 이용한 담수화 설계	118

제 1 장 연구개발과제의 개요

제 1 절 연구개발의 목적

본 연구의 목적은 원자력 에너지를 기반으로 하여 전기 생산, 담수 생산, 수소 생산을 할 수 있는 통합 서비스 시스템인 WHEN(Water-Hydrogen-Electricity Nuclear reactor) 시스템의 개념을 설계하고 그 핵심 기술인 HELP (High Economical Low-Pressure) SI cycle의 각 단위 공정과 담수 생산을 위한 CD(Capacitive Desalination) + MED Hybrid 공정을 설계하고 실험적으로 검증하는 데에 있다. 이들을 통해 원자력 기반의 통합 서비스 시스템의 핵심 원천 기술을 확보하여 국내외적인 산업 도약에 이바지하는 것을 목적으로 삼고 있다.

제 2 절 연구개발의 필요성

1. 기술적 측면

열이용률을 70%까지 높일 수 있는 WHEN 통합 에너지 시스템에 대한 원천 기술 확보는 국가생존의 필수요소인 에너지-물 자급자족을 비롯하여, 원자력 기술 수출에 반드시 필요하다. WHEN 시스템의 핵심 기술인 HELP SI 공정은 기존 SI 공정이 가지고 있는 고온 고압의 환경에서 재료 문제와 공비로 인한 저효율 문제의 한계를 극복하여 보다 경제적인 수소 생산을 가능하게 하고, CD 담수화 공정에서 이론적인 틀을 바탕으로 최적의 구조를 가지는 전극을 개발함으로써 MED 공정과의 하이브리드를 통해 경제적인 담수화 방법을 가능하게 한다.

가. WHEN(Water-Hydrogen-Electricity Nuclear reactor) system의 개념 설계

현재까지 고온가스로(HTGR)와 연계된 수소 생산이나, 고온가스로(HTGR)에서 나온 열에너지를 담수 생산에 연결하는 개념은 이미 각각 제안되어 있었지만 두 공정을 결합한 개념은 개별적인 두 개의 공정을 서로 연계하는 수준에서 제시되었다. 하지만 WHEN 시스템은 고온가스로, 담수화 공정, 수소 생산 공정들이 서로 밀접하게 연결되어 열과 물질을 교환하는 통합시스템 구축을 목표로한다. 그러나 기존 연구에서 이에 대한 성능, 천이 해석을 위해, Functional Flow Diagram이 제시된 바는 아직까지 없다. 본 연구를 통해서, WHEN 시스템의 실질적인 구현을 위한 Flow Diagram을 제안 할 수 있게 된다.

WHEN 시스템은 온실 가스를 배출하지 않는 유일한 대용량 전력 생산 방법인 원자력 발전을 이용하기 때문에 향후 이산화탄소 배출 규제에도 자유로울 수 있다. 그리고 수소 생산

을 겹치기 때문에 국가적인 저탄소 녹색 성장 기조에도 완벽하게 부합한다.

특히 WHEN 시스템의 수소 생산 공정인 HELP(High-Economical Low-Pressure SI cycle) 시스템과 담수 생산을 위한 CD(Capacitive Desalination) + MED Hybrid 공정은 이와 같은 통합 에너지 시스템에 있어서 선도적인 기술로 이에 대한 원천기술 확보가 무엇보다 중요하다.

나. HELP(High-Economical Low-Pressure) SI cycle

1980년에 General Atomics사에서 황-요오드 공정을 제안한 이후 1999년에 일본에서 시간당 1L 규모의 수소생산을 실험실 규모로 실증하였고, 2008년 한국에너지기술연구소에서 보다 효율을 높이기 위해 전기 투석 장치를 이용하여 시간당 3L 규모의 수소생산을 실증하였다. 그러나 고온 고압의 운전 환경에서 공정 전체에 사용되는 강산을 버터넬 재료의 부재와 물과 요오드화 수소산, 물과 황산 등이 가지는 공비 제한으로 인한 저효율 문제로 수소 대량 생산의 상업적인 공정 기술은 현실적으로 불가능하였다. HELP(High-Economical Low-Pressure) SI cycle은 SI cycle의 중요한 두 가지 문제를 다 해결할 수 있다. 분젠 반응의 최적화를 통해 분젠반응의 생성물을 공비점 이상으로 생성하여 저효율 문제를 개선할 수 있다. 또한 중간 열교환 루프를 사용한 저압 운전을 통해 고온·고압 환경에서 문제되는 재료의 부식성 문제와 압력 용기 두께를 줄여 재료 문제를 해결하고 귀금속이 함유된 비싼 소재를 쓰지 않아도 됨으로 경제성 향상에도 기여한다. 그리고 공정에서 에너지를 많이 소모하게 만드는 잉여 물과 요오드를 최적화함으로 기존의 6% 효율에서 40%이상으로 산업화가 가능한 수준의 효율로 향상시킬 수 있다.

다. CD(Capacitive Desalination)를 이용한 담수화 설계

폐열을 이용하여 담수화 하는 방식인 MED(Multiple Effect Desalination) 방법은 이미 사용화가 되었기 때문에 기술적으로 개량할 부분이 많지 않다. 반면 Capacitive Desalination(CD) 공정은 현재 Lab Scale 단위에서 연구하며 상업화를 위한 준비가 진행 중이다. CD 공정에 있어서 가장 중요한 것은 많은 양의 이온을 흡착할 수 있는 안정적인 전극을 개발하는 것이다. 이를 위하여 LLNL(Lawrence Livermore National Laboratory)에서 Carbon Aerogel Electrode을 개발하였고, 전력 연구원에서는 Carbon Composite Electrode를 개발하였다. 현재는 전극 내의 기공분포를 조절하여 흡착 양과 속도를 최적화 하는 연구가 많은 연구기관과 대학을 통해 이루어지고 있다. 그러나 현 단계에서는 공학적 개념을 바탕으로 전극을 제작하기에 시행착오를 겪고 있다. 따라서 전극 내부의 현상을 설명하는 이론적인 틀을 마련하고 이를 바탕으로 최적의 기공분포를 가지는 전극을 개발하는 것이 필요하다. 더 나아가 CD 유닛 장치를 설계, 검증하고 다양한 수요에 따른 MED와의 비중을 결정

하여 경제적인 담수화를 앞당긴다.

본 연구를 통해, CD의 고성능 전극 해석 및 제작 기술을 확보된다면, CD 장치 상업화를 통해서 저비용 담수화 기술에서 산업적 우위를 차지할 수 있으며 재생에너지기술과의 연계 등을 통해서 새로운 개념의 담수화 설비 생산 및 수출을 유도할 수 있다.

2. 경제적 · 산업적 측면

전 세계적으로 에너지의 사용이 급증하면서 화석 연료 가격의 불안정과 고갈에 대한 우려가 커지고 있다. 또한 이상 기후로 인해 물 부족 지역이 늘고 있다. 원자력 기반의 전기, 담수 그리고 수소 생산용 통합 시스템인 WHEN (Water-Hydrogen-Electricity Nuclear reactor) 시스템은 피동적 안정성을 가지는 고온가스냉각로의 열원을 이용하여 전기와 담수 그리고 수소를 제공함으로써 친환경적인 에너지와 물 인프라의 구축을 가능하게 한다. 본 연구를 통해 개발될 WHEN 시스템의 핵심 원천 기술 확보는 기존 경수로 분야의 로열티 지급 또는 기술저작권과 관련된 해외 수출 위축 등의 한계를 극복하여 국내외적인 산업 도약을 가능하게 한다.

가. WHEN(Water-Hydrogen-Electricity Nuclear reactor) system의 개념 설계

이산화탄소 배출 규제와 불안정한 국제유가라는 오늘날의 국제적인 이슈를 원자력 에너지 원으로 극복할 수 있다. 현재 세계 전력의 16%를 공급하는 원자력 발전은 2030년까지 1000조 원의 시장을 형성할 것으로 보이고 우리나라도 미국 일본 프랑스와 함께 원자력 발전 수출 경쟁에 참여하고 있다.

그러나, 우리나라가 우수한 발전 설비 제작 기술과 검증된 운전 능력에도 불구하고 원자력 원천기술의 미확보로 원자력발전소 해외 건설은 제약을 받고 있는 상황이다. 우리나라 원자력 발전 역사 초기에는 발전소 운전과 유지 보수에 역점을 두었기 때문인데 향후 차세대 원전 설비인 GEN-IV 환경에서 선도적으로 대응하기 위해서는 개발 단계인 지금부터 관련 기술에 대한 원천 기술 확보와 선점이 무엇보다 중요하다.

이에 WHEN 시스템은 GEN-IV 원자로 중에 하나인 고온 가스로(HTGR)를 기반하여, 수소 생산을 위한 HELP(High-Economical Low-Pressure) SI cycle 시스템과 담수 생산을 위한 CD(Capacitive Desalination) + MED(Multiple Effect Desalination) Hybrid 공정을 하나로 연결한 새로운 개념의 통합 에너지 시스템으로, 온실가스 배출없는 대규모 전력공급, 지구 온난화에 따른 담수 자원 고갈에 대한 해결 그리고 새로운 에너지 저장 매체인 수소의 생산, 이 모든 것을 하나로 통합 운전 할 수 있는 가능성을 제공한다.

WHEN 시스템의 가장 큰 장점은, 고 열이용률을 통한 에너지 자원의 이용률을 향상시키고, 열을 다단계로 복수의 용도로 이용함으로써 열의 종합적 이용률을 비약적으로 높일 수

있다는 것이다.(경수로에서는 약 35 %인데 비해 WHEN 시스템에서는 70 % 이상을 본 연구에서는 목표로 한다). 이는 각각의 공정을 분리 했을 때 생길 수 있는 비효율성을 극도로 줄임으로써 가능하다. 원자력 발전 중에 생기는 폐열을 MED 담수화에 이용하고 , 발전소에서 생산된 전기를 바로 CD 담수화에 바로 사용 할 수 있다. 그리고 담수화로 생산된 물을 수소 생산에 이용 할 수 있다.

WHEN 시스템의 이런 다변화된 생산 능력 때문에 세계 각국의 다양한 수요에 유연하게 대처할 수 있어서 향후 발전소 단위의 수출 및 원자력 이용 다변화 추구에도 단일 발전 시설의 수출보다 아주 유리하다.

나.HELP(High-Economical Low-Pressure) SI cycle

수소는 현재 운송 및 물류 분야에서 석유를 대체할 수 있는 에너지 저장 매체로 주목 받고 있다. 이런 수소 기반의 운송시스템은 제 4세대 원자력시스템으로서 각광받고 있는 초고온가스냉각로(제4세대의 가스냉각로)와 수소플랜트의 연계를 통해 대량의 수소를 저렴하게 생산함으로써 가능하다. 우리나라는 전 세계적인 원자력수소생산 연구추세에 발맞추어 ‘원자력수소생산 프로그램 2020’을 설정하였다. 이는 2020년경 국내 수송 분야 석유에너지의 20%에 해당하는 8,500만 배럴을 수소에너지와 연료전지자동차에 의해 대체한다는 계획이다. 이러한 석유-전기에서 수소-전기로의 에너지 패러다임의 변화에 의해 HELP SI cycle을 통한 수소의 대량생산은 에너지 수급의 자립화뿐만 아니라 원자력의 친환경적 이용 극대화로 환경기후변화협약 발효 이후 부과될 탄소세 절감을 비롯한 경제적인 이용가치도 매우 크다.

다. CD(Capacitive Desalination)를 이용한 담수화 설계

담수화 시장은 매년 16.6%의 성장률을 보이며 큰 시장을 형성하고 있다. UN의 world Water Development Report에 따르면 2050년까지 세계 인구의 3분의 2가 용수 부족의 어려움을 겪을 것이라고 한다. 늘어나는 수요를 충족하기 위해서 현재 이미 물이 부족한 국가에서는 다양한 종류의 담수 플랜트의 대규모 건설을 추진하고 있다. 두산 중공업은 MED(Multiple Effect Desalination) 기술 기반의 담수화 플랜트를 절대적 물 부족 국가에 수출하여 물 수요를 충족시키고 있다. 하지만 현재 상용화되어 있는 담수 플랜트는 열만을 이용하여 대부분 에너지 사용률이 저조한, 즉 바꿔 말하면 용수 생산을 위해서 다량의 에너지 소비가 불가피한 기술을 사용하고 있다. 진보된 담수화 기술로 전기를 이용하는 RO(Reverse Osmosis) 방식과 CD(Capacitive Desalination) 방식이 있다. RO(역삼투압)를 이용한 담수화 기술은 멤브레인 기술의 발전으로 상용화를 준비 중에 있다. 이것은 투과막에 차압을 걸어 주어 제염하는 방식으로 기존 MED 방식보다 효율이 높다. CD 기술은 super capacitor를 이용하여 제염하는 방식으로 RO 방식보다도 에너지 소비량이 적으며 환경 친화적이고 저압

운전의 장점을 갖는다. 최근 나노 기술의 지속적인 발전에 힘입어 Super capacitor 분야 또한 capacitor의 가격 하락과 성능 향상으로 경제성을 갖추는 수준에 도달하고 있다. 따라서 CD 담수화 기술은 궁극적으로 가장 경제적인 방법이 될 것이다. 담수화 방식 중 열원과 전기를 동시에 사용하는 Hybrid 방식이 열원만 사용하는 것보다 더 경제적이고 안정적이다. 이미 검증된 MED 기술과 개발 중인 CD 기술을 이용한 Hybrid 방식은 담수화 에너지 효율을 획기적으로 향상시킬 것이다.

제 3 절 연구개발의 목표 및 범위

1. 연구개발의 최종 목표

원자력을 기반의 전기, 담수 그리고 수송용 수소 에너지를 지원하는 통합 서비스 시스템인 WHEN (Water-Hydrogen-Electricity Nuclear reactor) 시스템의 개념적으로 설계하고, 핵심 기술인 HELP (High Economical Low-Pressure) SI cycle의 각 단위 공정과 담수 생산을 위한 CD(Capacitive Desalination) + MED Hybrid 공정을 설계하고 실험적으로 검증한다. 이를 통해 원자력 기반의 통합 서비스 시스템 기술을 확보한다.

가. WHEN(Water-Hydrogen-Electricity Nuclear reactor) system의 개념 설계

통합 에너지 시스템의 운전 성능 예측과 천이 해석을 위해서, 원자력 시스템 안전해석 코드를 이용하여 Functional Flow Diagram 을 구성 할 수 있는 해석 프로그램을 개발한다.

나. HELP(High-Economical Low-Pressure) SI cycle

플래쉬 증류를 통한 공비점 이상의 요오드화 수소산의 분해공정과 PCHE(Printed Circuit Heat Exchanger)를 이용한 황산 분해 공정에 적합한 재료와 촉매를 선정하고 실험을 통해 촉매의 내구성과 분해 효율, 그리고 안정성을 평가하여, 최적 촉매를 제시하고, 이에 따른 공정 최적 효율을 검증한다.

다. CD(Capacitive Desalination)를 이용한 담수화 설계

전극 내부의 현상을 설명하는 이론적인 틀을 검증하고 고성능 전극과 이를 포함한 CD 장치를 개발한다. 이를 통해 고성능 전극 해석 및 제작 기술을 확보한다. 검증된 담수화 기술인 MED와 CD 기술을 하이브리드 방식으로 설계하여 고효율 담수화 기술을 개발한다.

2. 연구개발의 범위

구분	연구개발목표	연구개발내용	연구범위
1차년도	원자력+ 수소 Functional flow diagram을 위한 Tool 개발	- 분젠 공정 Flow Diagram 작성 - 황산 공정 Flow Diagram 작성 - HI 공정 Flow Diagram 작성 - Flow Diagram Tool 개발	- 정상상태유지 - 이론효율달성 - 설정값 변경에 따른 유효한 결과 산출
	황산 분해 / HI 분해 공정의 최적 촉매 선정	- 황산/HI 분해용 촉매 데이터 수집 및 기존 촉매 검토 - 황산/HI 분해 촉매 screen process	- 황산 / HI 분해 공정 촉매자료 수집
	CD 장치의 최적의 전극 설계를 위한 이론적 모델 개발	- 기공 분포 모델 제시 - Cycle Time 계산 - 이온흡착 양/속도 계산	- 자료수집 - 모델 정립
2차년도	원자력+ 담수화 Functional flow diagram을 위한 Tool 개발	- 담수화 공정 Flow Diagram 작성 - Flow Diagram Tool 개발	- 정상상태유지 - 이론효율달성 - 설정값 변경에 따라 유효한 결과 산출
	황산분해촉매 개발 / HI분해공정 개선	- 황산 분해 촉매의 내구성 및 활성 검증 - HI 분해 공정 개선을 통한 분해율 증가	- 내구성 테스트: 100시간 이상 - 초기 황산/HI촉매 활성:평형전환율의 80% 이상
	저압 적합한 재료 선정 및 평가	- 황산 분해 공정용 반응기 및 PCHE 소재의 내부식성 평가	- 내부식성: 1 mm/yr 이하
	CD 장치의 이론 모델의 실험적 검증	- 이론모델 검증 - Cell Electrode 장치 제작 - Impedance 및 흡/탈착 속도 비교	- 모델정확도 $\pm 30\%$ - 시작품 제작
3차년도	통합 시스템 Functional flow diagram 완성	- 통합 시스템 Flow Diagram 작성 - 통합 시스템 Flow Diagram Tool 개발 - 원자력+ 담수화 공정 천이 해석	- 정상상태유지 - 열이용률 60% 이상
	황산/HI 반응기 설계·제작	- 황산 분해 반응기 설계·제작 - HI 분해 반응기 설계·제작	- 황산반응기제작 - HI반응기제작
	저압 고온 공정에 적합한 재료 선정 및 평가	- HI 분해 공정용 반응기 소재의 내부식성 평가	- 내부식성 : 내부식성 소재선정의 적합성
	CD 장치의 테스트	- 전극 테스트 장치 제작	- 최적 기공 설계값 제시

	장치 및 최적의 전극 선정	- 최적의 전극 선정	- 전극테스트장치 제작 - 전극성능 30%향상
4차년도	WHEN 시스템 성능 해석	- 성능 해석 Test Matrix 작성 - 성능 해석 수행 - 최적 성능 생산 비율 제시 (수소,담수 생산 비율 변경 Test)	- 정상상태유지 - 열이용률 목표치 70% 달성 - 설정값 변경에 따라 유효한 결과 산출
	황산 분해 단위 공정 실험 검증	- 황산 증발-분해 공정 제작 - 황산 분해 공정 효율 평가	- 이론효율의 60% 이상
	HI 촉매 검증 실험	- HI 분해 촉매의 내구성 및 활성 검증	- 초기 HI촉매 활성:평형전환율의 70% 이상
	CD 담수화 스택의 성능 평가	- 스택 장치 제작 - 스택의 성능 평가	- 스택 시작품 제작
5차년도	WHEN 시스템 천이 해석	- 천이 해석 Test Matrix 작성 - 통합시스템 천이해석 (과열, 과냉 천이해석)	- 통합시스템 안전성 확인 (핵연료봉 최고온도 160 0℃이하)
	HI 분해 단위 공정 실험 검증	- HI 증발-분해 공정 제작 - HI 분해 공정 효율 평가	- 이론 효율의 60% 이상
	WHEN System을 위한 CD장치 설계	- 수요에 따른 CD 장치 규모 계산	- 통합 메카니즘 개발

제 2 장 국내외 기술개발 현황

제 1 절. 국내 외 연구 현황

1. WHEN(Water-Hydrogen-Electricity Nuclear reactor) system의 개념 설계

가. 원자력 +담수화(MED) SMART 설계중

SMART는 한국원자력연구원이 1997년부터 독자적으로 개발해온 열출력 330 MW 규모의 중소형 원자로이며 현재 설계개발중인 담수방법은 증발법의 하나인 MED-TVC 방법으로 바닷물을 하루 4만톤 담수화하는 데 필요한 에너지 공급과 함께 90MW 전력생산을 위한 다목적용으로 개발되고 있다. 이는 인구 10만명 지역에 공급할 수 있는 식수와 전력량에 해당하며, 2012년도 인허가를 목표로 개발중이다.

나. 원자력+ 수소생산(고온고압) 연구 개발 중

고온가스로(HTGR)에서 발생하는 고온의 열로 물을 분해하여 수소를 생산하는 방식은 미래에 필요한 대량의 수소를 값싸게 얻을 수 있는 방법으로 제4세대 원자로 개발계획(GEN-IV)에서도 가장 많은 국가가 참여하여 개발하는 프로젝트이다. 한국원자력연구소는 지난 2003년부터 초고온가스로를 이용한 수소 생산기술 개발을 진행 중이다.

2. HELP(High-Economical Low-Pressure) SI cycle

한국은 2003년 후반부터 한국에너지기술연구원과 한국과학기술연구원 협동으로 연구개발에 착수, 2008년에 전기투석장치(EED)를 도입해 농축공정의 효율을 높인 '한국형 고효율 공정'을 개발했고, 시간당 3 L(리터) 규모의 랩스케일의 수소생산 공정을 실증한 바 있다.

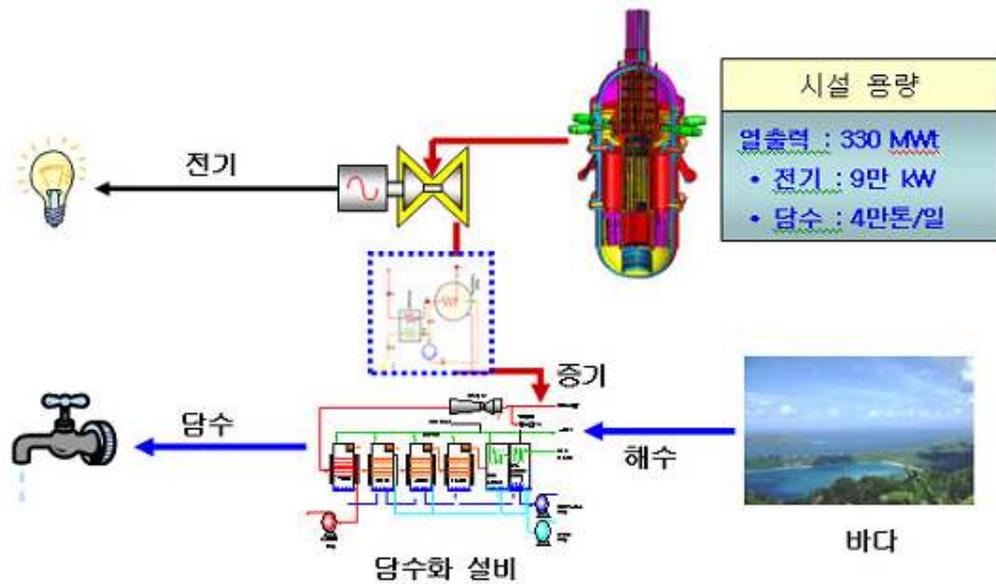
3. CD(Capacitive Desalination)를 이용한 담수화 설계

MED를 비롯한 증류법 담수화 장치는 두산 중공업이나 현대 중공업을 통해 상업화에 이르렀고 물이 부족한 중동에도 수출을 하고 있다. CD 장치는 아직 전반적으로 기초 수준에 머물고 있으며 전력 연구원에서 시스템에 관한 연구를 처음 시도하였다. 전력 연구원은 2001년부터 2011년까지 3단계에 걸쳐 전기 흡착식 탈염공정을 개발하고 있으며 2단계 연구를 통해 카본 파우더와 접착용 PTFE와 카본 black으로 구성된 carbon composite 전극을 개발하였다. 이는 국내 기술이라는 점과 제조비용이 더 낮다는 장점을 가지고 있다. 하지만 아직 국내에서는 전극의 구조에 대한 연구는 거의 진행되지 않았다.

연구수행 기관	연구개발의 내용	연구개발성과의 활용현황
원자력 연구소 (KAERI)	SMART + 담수화 설비	2012년도 인허가 목표로 개발 중
일본원자력연구 개발기구 오아라이(大洗)연구개발센터	수소, 전력 코제네레이션 시스템	고온가스로, SI 프로세스, 가스터빈, 해수 담수화 시스템을 통합한 수소, 전력 코제네레이션 고온가스로 시스템을 위해 연구 개발이 추진
KAERI-KIER-KIST, Korea	Nuclear Hydrogen Key Technologies Development Project	2011년까지 200L/hr급의 랩 스케일 실증을 목표로 진행 중
GA, USA	SI 공정을 위한 재료 테스트 반응 증류와 추출 증류를 이용한 분리 공정	고온 고압 상황에서 내부식성을 가지는 재료 연구 개발
JAEA, Japan	30L/hr급 수소 생산 플랜트 실증	세라믹 재료를 이용하여 HTR과 연계된 실증로 제작
Commissariat a l'Energie Atomique(CEA), France	분광학을 이용한 SI 사이클 구성성분 측정	요오드 화합물과 황 화합물의 기상 조성을 측정
Commissariat a l'Energie Atomique(CEA), France	GT-MHR, PBMR + MED, RO 발전에 대해 전력 및 담수화 비용을 계산	향후 상업화를 위한 기반 수립
Lawrence Livermore National Laboratory(LLNL) USA	Carbon Aerogel 전극 개발 및 성능 분석	호주 CDI 상용화에 사용중
원자력 연구소	해수담수화 일체형 원자로 (SMART): 중소형 PWR의 열을 통해 MED 방식으로 담수함	실용화 과제로 추진 중
한국 전력 연구원	Carbon Composite 전극 개발 및 성능 분석	기술완성 및 상용화 단계 추진중

제 2 절. 국내외 연구개발 실적

1. WHEN(Water-Hydrogen-Electricity Nuclear reactor) system의 개념 설계



시설 용량	
열출력	: 330 MWt
• 전기	: 9만 kW
• 담수	: 4만톤/일

System integrated Modular Advanced Reactor

<SMART 개념도 - SMART 1기로 인구 10만도시에 전기와 용수 공급>

SMART는 한국원자력연구원이 1997년부터 독자적으로 개발해온 열출력 330 MW 규모의 중소형 원자로이며 현재 설계개발중인 담수방법은 증발법의 하나인 MED-TVC 방법으로 바닷물을 하루 4만톤 담수화하는 데 필요한 에너지 공급과 함께 90MW 전력생산을 위한 다목적용으로 개발되고 있다. 이는 인구 10만명 지역에 공급할 수 있는 식수와 전력량에 해당하며, 2012년도 인허가를 목표로 개발 중이다.

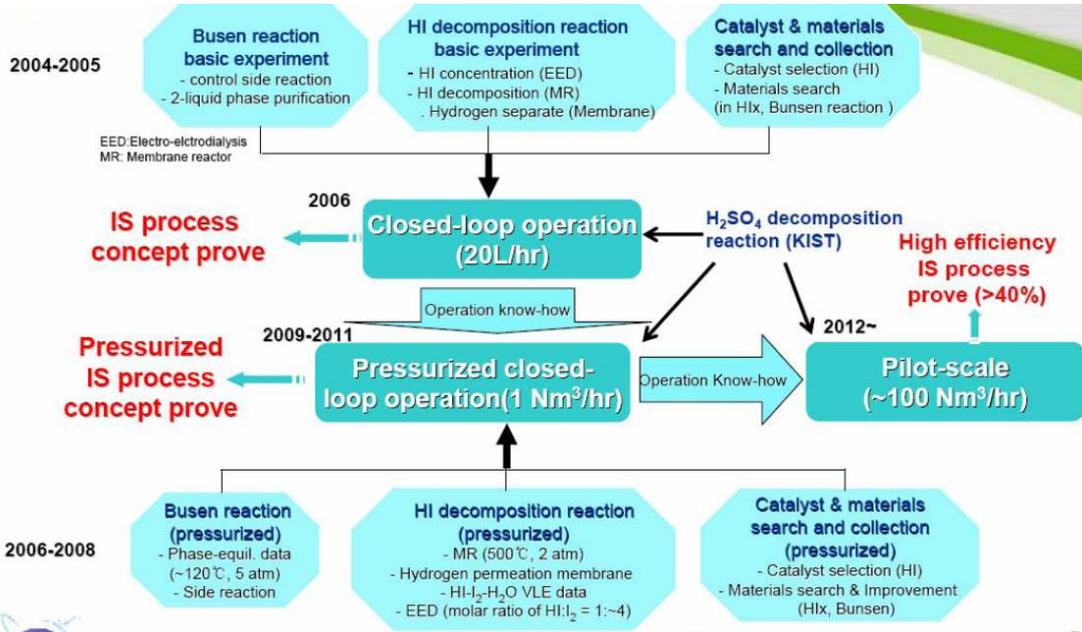
고온가스로(HTGR)에서 발생하는 고온의 열로 물을 분해하여 수소를 생산하는 방식은 미래에 필요한 대량의 수소를 값싸게 얻을 수 있는 방법으로 제4세대 원자로 개발계획(GEN-IV)에서도 가장 많은 국가가 참여하여 개발하는 프로젝트이다. 한국원자력연구소는 지난 2003년부터 초고온가스로를 이용한 수소 생산기술 개발을 진행 중이다.

두 가지 계통의 연결에 대한 연구는 진행 중에 있지만 원자로에 담수와 전기 그리고 수소를 연계하는 통합 시스템 개발은 아직 이렇다 할 전례가 없다. 에너지 이용률을 극대화 하면서도 경제적인 통합 시스템은 개발에는 도전적인 연구가 아직 많이 남아있다.

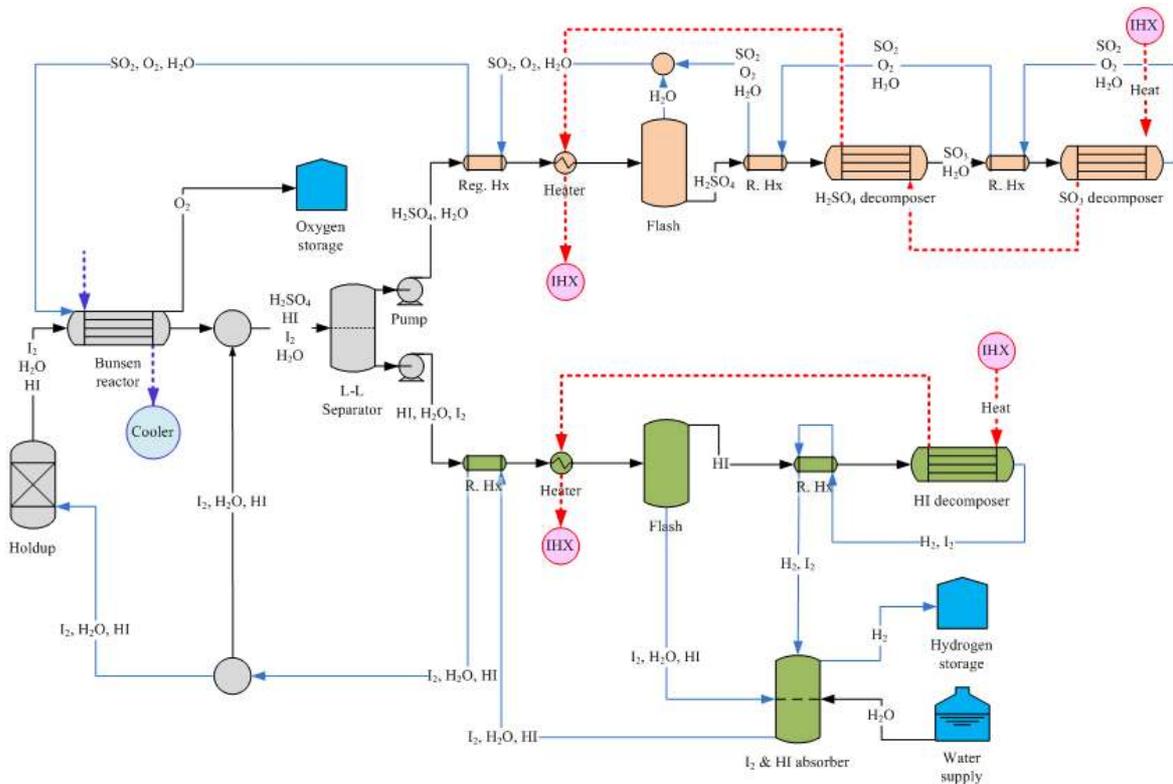
2. HELP(High-Economical Low-Pressure) SI cycle

일본은 지난 1999년 세계 최초로 시간당 1리터 규모의 수소생산을 실험실 규모로 실증했으며 미국 역시 2009년을 목표로 원자력 수소 생산 실증하기 위해 연구개발에 박차를 가하는 등 세계 각국에서는 이 방법을 실용화하기 위한 기술개발에 역량을 집중하고 있다. 한국은 2003년 후반부터 한국에너지기술연구원과 한국과학기술연구원 협동으로 연구개발에 착수, 2008년에 ‘한국형 고효율 공정’을 개발했고, 시간당 3 L(리터) 규모의 랩스케일의 수소생산 공정을 실증한 바 있다. 전기투석장치(EED)를 도입해 농축공정의 효율을 높이기 위해 노

력했고, 촉매를 사용해 요오드화수소 분해 효율을 향상시켜 미국과 일본보다 수소생산의 효율을 향상시켰다.



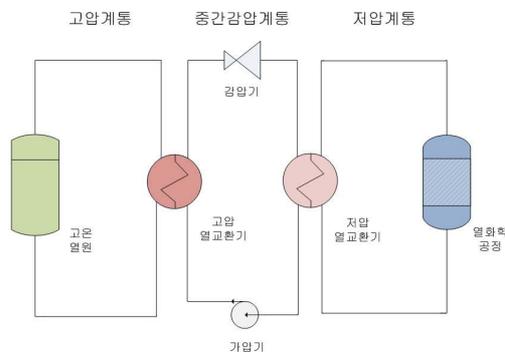
<KAERI-KIER-KIST 원자력 수소 로드맵>



<최적 분젠 공정을 통한 공비점 이상의 단순 플래쉬 증류를 통한 수소 생산>

현재 SI 사이클은 독일 Aachen 대학에서 제안한 반응 증류를 이용하는 고온고압 공정과 효율검증에 앞서 실증에만 목표를 둔 일본 JAEA형 고온저압 공정과 인산을 사용하는 추출 증류를 이용한 미국 GA형 공정으로 나뉘어 실증되고 있다. SI 사이클이 가지는 열화학적 한계를 극복하기 위해 고온 고압 공정으로 가게 되면 재료적인 문제에 부딪힌다. GA 보고서에 따르면 SI 사이클에 사용될 수 있는 금속으로 탄탈륨-텅스텐 합금을 추천하고 있지만, 합금의 가격은 스틸 SS304의 50배에 달하여 경제성이 없다. 이종금속의 용접에서 재료적 특성이 달라 철이나 니켈 베이스의 합금과 병행하여 사용하기 어렵다. JAEA는 이러한 부식 환경을 피하기 위해 상압에서 유리를 구조 재료로 사용하여 실증하였으나 최근에 발표된 바에 따르면 그 효율은 6%로 매우 낮다. 한국형 SI 공정은 JAEA의 공정에 전기투석 장치를 추가한 형태로 기존 JAEA 공정보다 효율은 높지만 전기투석기의 도입으로 인한 비용추가로 경제성면에서 불리해진다.

각 나라에서 SI 사이클의 돌파구를 모색하던 중 한국과학기술원은 최적 분젠 반응에 기초한 새로운 SI 사이클의 Flowsheet을 발표하였다. 이에 따르면 프랑스 CEA에서 제시한 이론적 상한 효율 50%를 넘어 60%까지의 효율향상이 가능하다고 한다. 또한 최적 분젠 반응을 통해 열화학적 제한을 넘어서기 때문에 고온고압의 반응 증류나 인산을 사용하는 추출 증류를 사용할 필요가 없고, 전기투석 장치 또한 사용할 필요가 없어짐으로 경제적이다. 저압에서도 운전이 가능하므로, 탄탈륨과 같은 비싼 금속이 아닌 다른 구조 재료를 사용할 수 있으므로 경제성을 높일 수 있다. 최적 분젠 반응을 통한 저압 수소 생산 공정은 개념적으로 제시 되었고, 현재 최적 분젠 반응에 대한 타당성 검증을 마친 수준이다. 완전 주기를 가지는 폐사이클이나 파일럿 플랜트 수준으로의 검증을 위해서는 아직 해결해야 할 과제가 많이 남아 있다. 저압 공정으로 가기 위해 도입된 플래쉬 증류는 검증된 기술이지만 필요한 영역의 황산과 요오드화 수소산의 열화학적 데이터가 아직 미비하고, 사용되는 화학물질의 행동양식을 파악할 충분한 데이터가 확보되어 있지 않다. 이로 인해 현재까지는 정확한 공정 모사가 불가능하고 정확한 공정 효율을 알 수 없다.



<중간 열교환용 감압계통>

3. CD(Capacitive Desalination)를 이용한 담수화 설계

화력 발전을 이용한 담수화는 MED/MSF나 RO에 대해 상업화가 이미 이루어졌다. 원자력을 이용한 담수화는 2006년에 경제성 분석 결과가 나왔고 향후 실험로를 구축하고 검증하는 것이 필요하다. 한편 CD 장치는 전 세계적으로 상업화가 진행된 적이 없으며 Lab Scale 연구가 진행 중이다. LLNL에서 CD 장치의 전극을 개발하여 호주에 상업화 시도 중에 있다. 국내에서 전력 연구원이 유일하게 시스템 연구를 수행하였으며 카본 파우더와 접착용 PTFE와 카본 black으로 구성된 carbon composite 전극을 개발하였다. 현재 전 세계적으로 전극 개발 비용을 줄이고 전극 구성이나 형태를 변형하여 흡착 성능을 높이고자 하는 시도가 이루어지고 있다.

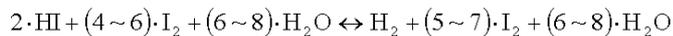
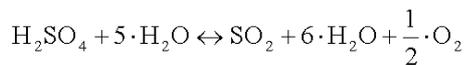
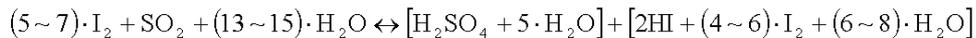
제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과

제 1 절. WHEN(Water-Hydrogen-Electricity Nuclear reactor) system의 개념 설계

1. 고온가스냉각로를 기반으로 한 전기 및 수소 생산용 통합시스템

가. 배경

원자로의 고온 열 에너지를 기반으로 물을 열화학적(thermo-chemical)으로 분해하여 수소를 생산하는 요오드-황 사이클 (Iodine-Sulfur cycle 또는 I-S cycle) 공정 기술은 현재까지 가장 유망한 수소 생산 기술로 알려져 있다. I-S사이클의 기본적인 개념은 1980년대 초반 미국의 General Atomics사에 의해 처음 제시되었는데, 다음 식과 같이 순서대로, 크게 분젠반응 (Bunsen reaction) 공정, 황산(H₂SO₄)분해 공정, 요오드화수소(HI) 분해 공정으로 구성된다.



황산과 요오드화수소 분해 공정에 필요한 고온의 열에너지는 고온에서 운전되는 원자로 계통으로부터 공급받는다. 원자로의 고온 열 에너지에 기반을 둔 수소 생산용 요오드화-황산 사이클 개발의 주요 기술적 문제점 두 가지는 다음과 같다: 첫 번째, 매우 강한 산성인 황산과 요오드화수소로 인한 부식성을 극복해야 한다. 기존 공정은 운전 조건은 온도와 압력이 높으므로, 부식성이 특히 심한데, 이를 극복하기 위해서는 내부식성이 우수한 재질을 사용해야 하지만 이러한 재질은 희귀하여 경제적으로 이용하기 어렵다. 두 번째 문제는 분젠반응 공정에서 잉여로 투입된 다량의 물과 요오드를 후속 공정에서 분리 회수하여 재순환시킬 때 다량의 열에너지가 쓰이는데, 이때 쓰이는 에너지의 양이 황산과 요오드화수소 분자 자체를 분해할 때 쓰이는 에너지보다 훨씬 많아 전체 공정의 에너지 효율을 낮추는 주요 원인이 된다.

나. 공정도 설계

제안하는 공정도는 아래 그림과 같다. 사이클이 시작되는 분젠반응 공정에서는 100℃ 이하의 비교적 낮은 온도에서 물(H₂O)에 이산화황(SO₂)과 요오드(I₂)가 용해되어 반응하여 물 분자가 분해되고 황산(H₂SO₄)과 요오드화수소(HI)가 생성된다. 이때 물 분해 반응 전과 후의 깁스에너지 변화(change in Gibbs energy, ΔG)를 음(negative)으로 유지하여 반응이 열역학적으로 원활하게 진행되도록 반응물에 다량의 잉여(excess) 물이 투입된다. 분젠반응의 액체 생성 혼합물은 자발적인 액-액 상분리(spontaneous liquid-liquid phase separation) 과정을 거치면서 상대적으로 가벼운 황산(H₂SO₄) 용액상과 무거운 요오드화수소(HI) 용액상으로 분리되는데, 이 분리 효과를 높이기 위해서 다량의 잉여 요오드가 추가된다.

분리된 황산 용액과 요오드화수소 용액은 각각 황산 분해 공정과 요오드화수소 분해 공정으로 이송된다. 이때 황산 용액에는 물이 다량 함유되며 요오드와 요오드화수소가 불순물로 미량 함유되어있고, 요오드화수소 용액에는 물과 요오드가 다량으로 섞여 있으며 미량의 황산이 포함된다. 황산 분해 공정에서는 고온의 황산 분해 과정에서 불필요한 열에너지 소모를 줄이기 위해 먼저 저농도의 황산을 농축시킨다. 농축된 황산용액은 300~500℃에서 물(H₂O)과 삼산화황(SO₃)으로 쉽고 빠르게 분해되고, 생성된 삼산화황(SO₃)기체는 850~900℃에서 산소(O₂)와 이산화황(SO₂)으로 분해된다. 이 분해 생성물 중에서 산소는 최종 생산물로 분리되고, 황산 농축 및 분해 과정에서 회수된 물과 이산화황은 냉각되어 모두 분젠반응 공정으로 재순환된다.

요오드화수소 분해 공정에서는 요오드화수소의 분해율을 높이고 에너지 소모를 줄이기 위해서 먼저 잉여의 요오드와 물의 양을 줄인다. 잉여의 요오드와 물이 제거된 요오드화수소 용액을 400~500℃로 가열하면 요오드화수소 분자는 수소(H₂)와 요오드(I₂)로 열분해 된다. 생성된 수소는 최종 생산물로 분리되고, 농축 및 분해 과정에서 회수된 물과 요오드는 분젠반응 공정으로 재순환된다.

표 3.1.1 입출구 유량 평형

Sections	Flow paths	Components	Flow rate, mol/s	Description
Bunsen section	Feed to Bunsen reactor	SO2	1.00	Recycles from H2SO4 section
		SO3	0.43	
		H2SO4	0.83	
		H2O	12.73	Recycles from HI section
		HI	5.39	
		I2	19.46	
		H2O	25.85	
	H2O	1.00	Net input of water	
	Feed to L-L separator	H2SO4(L)	2.26	Liquid mixture of sulfuric acid and HIx. Feed to L-L separator
		HI(L)	7.39	
		I2(L)	18.46	
		H2O(L)	37.15	
	Out of L-L separator	H2SO4(L)	2.26	Lighter phase. Sent to H2SO4 decomposition section
		H2O(L)	11.30	Heavier phase. Sent to HI decomposition section
HI(L)		7.39		
I2(L)		18.46		
H2O(L)		25.85		
H2SO4 decomposition section	Feed to H2SO4 flash	H2SO4(L)	2.26	From L-L separator
		H2O(L)	11.30	
	Recycle to Bunsen section	H2SO4(V)	0.83	Vapor phase from flash
		H2O(V)	10.69	
	Feed to H2SO4 evaporator	H2SO4(L)	1.43	Liquid phase from flash
		H2O(L)	0.61	
	Feed to SO3 decomposer	SO3(V)	1.43	Mixed with and accompanying SO3
		H2O(V)	2.04	
	Out of SO3 decomposer	O2(V)	0.50	Net product
		SO2(V)	1.00	Recycle to Bunsen section
SO3(V)		0.43		
H2O(V)		2.04		
HI decomposition section	Feed to HI flash	HI(L)	7.39	
		I2(L)	18.46	
		H2O(L)	25.85	
	Feed to HI decomposer	HI(V)	2.86	Vapor phase from flash
		I2(V)	1.10	
		H2O(V)	1.53	
	Recycle to Bunsen section	HI(L)	4.53	Liquid phase from flash
		I2(L)	17.37	
		H2O(L)	24.32	
	Out of HI decomposer	H2(V)	1.00	Net product
		I2(V)	2.10	Recycle to Bunsen section
HI(V)		0.86		
H2O(V)		1.53		

위의 표 3.1.1은 전체 효율을 구하기 위해서 각 구성 요소들의 입,출구에서 유량을 계산한 것이다. 아래 조건에서 참조한 물성치를 바탕으로 모든 구성 요소가 물질 평형을 이루어 정상 상태가 되었다고 가정한다.

: 분젠 반응의 입구 값 : C_HI=0.222 그리고 C_H2SO4=0.167

: HI 플래시 탱크 출구값 C_HI=0.157(azeotropic)

: 황산 플래시 탱크 출구값 C_H2SO4=0.7

: HI 열교환기 효율 = 0.8 , S 열교환기 0.8

: $r_{HI}=0.7, r_{SO3}=0.7; \alpha_{H2O-H2SO4}=30, \alpha_{HI-(H2O/I2)}=10$

사이클의 열효율 η_{th} 는 수소와 산소의 재결합을 위한 엔탈피 변화에 전체적인 에너지 입력에 대한 비로 구할 수 있다. 만약 반응이 대기온, 대기압 조건에서 이루어진다면, HHV 즉 286 kJ/mol 이 재결합으로 인한 엔탈피 변화이다. 그리고 식으로 표현하자면 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\eta_{th} = \frac{HHV}{Q + \frac{W}{\eta_r}}$$

여기서, Q는 열에너지 입력이고, W는 투입된 일, η_r 은 열에너지가 일로 변환되는 효율을 의미한다.

황산 분해를 위해 필요한 에너지는 상대적으로 잘 알려져 있는 편인데, 최근 세밀한 열역학적 모델을 이용한 계산으로는 411~420 kJ/mol 가 될 것으로 예상된다.

비록 우리가 Ozturk가 제안했던 것처럼 더 적인 열을 필요로 한다고 가정하더라도, Ozturk의 결과 역시 여전히 검증이 더 필요하고 개선의 여지가 충분이 있기 때문 411~420 kJ/mol 은 제안된 공정도를 위한 적절한 추정이라고 볼 수 있다. HI 분해 공정에서는, 만약 우리가 HI를 분해하는데 HPMR 같은 발전된 기술을 이용한다면, Kasahara의 경우가 좋은 참조가 될 것이다. 우리의 공정도와 다른점이 있다면, 우리는 EED를 사용하지 않은 것인데 결과적으로 전지에서 일어나는 전력 소모는 고려하지 않는다. 그래서 167 kJ/mol 의 에너지가 이 HI 분해에서 사용된다.

펌프 일을 위한 에너지 소모는 무시 되지 않는데, 왜냐하면 <입출구 유량 평형>표에서 나오는 것처럼 상대적으로 높은 재순환 흐름이 있기 때문이다. Goldstein 의 경우와 비교한다면, 전체 시스템을 걸쳐 재순환류는 증가하지만 압력 변화는 훨씬 적다.

적용이 간단하고, 보수성이 있는 Goldstein 의 경우에서 예측하는 펌프일을 사용하였다. 그래서 새롭게 제안된 공정도의 열효율은 다음과 같이 예상할 수 있다. 이 전 연구자들의 결과와 비교한 것은 다음 표 3.1.2에 정리한다.

$$\begin{aligned} \eta_{th} &= \frac{HHV}{Q_{SA} + Q_{HI} + Q_{PUMP}} \\ &= \frac{286}{(411 \sim 420) + 167 + 17} \\ &= 47 \sim 48\% \end{aligned}$$

Q_{SA}, Q_{HI}, Q_{PUMP} 는 각각 황산 공정 부분에서 요구하는 열에너지, HI 공정에서 요구하는 열에너지, 펌프일을 의미한다.

표 3.1.2 열효율 비교

Energy demand kJ/mol		Norman et al (1981)	Roth, Knoche al (1984, 1989)	Ozturk et al (1995)	Buckingham et al (2004)	Goldstein et al (2004)		Kasahara et al (2007)		Sakaba et al (2007)	Present work
		BE	BE	BE	BE	Max.	BE	Max.	BE	BE	BE
Sulfuric acid section	Heat	460	411.4	366.7	-	352	420	411.4	411.4	514	411~420
HI section	Heat	148	237	-	-	187	375~454	119.5	166.7		167
Electricity	Required thermal energy	-	-	-	-			-27.4	255.6	142	-
Pumping		-	-	-	-	6+11	6 + 11	-	-	-	17
Efficiency % (HHV)		47	-	56	39	51	33~36	57	34	44	47~48

표 3.1.2에서 보인 것처럼, 정상 상태 운전을 위한 전체 시스템의 물질 평형을 고려해서 열 효율을 계산 하였다. 여기에는 가열과 상변화 화학적 분해 그리고 펌프 일이 고려되었고, 재생 열교환기가 포함 되었다. 참조를 위한 효율은 H₂의 HHV에 의하면 46.9% 인데 LHV에 의하면 39.7%이다. 사이클의 열효율은 작동 조건과 각 공정의 성능에 따라서 결정된다.

그리고 중요한 변수에 대한 사이클 효율의 민감도를 살펴보았다. 변수는 HI 공정에 들어가는 HI의 농도(C_{HI}), 황산 플래시 탱크 출구의 H₂SO₄ 농도(C_{H₂SO₄}), HI 와 SO₃ 의 분해율, 재생 열교환기의 효율 이다. 특히 화합물의 비열이나 잠열 같은 물성치에 불확실성이 있기 때문에 그 부분에 대한 영향도 확인하였다.

아래 그림 3.1.2는 C_{HI}의 변화에 따라 효율이 어떻게 변하는지 보여주는데, 높은 농도에서는 민감도가 줄어든다. 낮은 HI농도에서 재생 유량이 증가하면 에너지 손실이 심함을 알 수 있다.

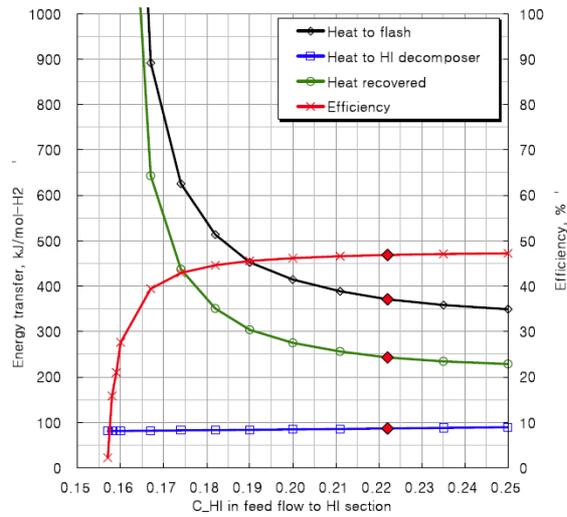


그림 3.1.2 HI 분해 공정 입구 HI 농도에 따른 시스템 효율 변화

아래 그림 3.1.3은 C_H2SO4의 변화에 따라 효율이 어떻게 변하는지 보여준다. 목표 C_H2SO4의 농도가 증가하면 플래시 공정에서의 에너지 소모가 증가한다. 그러나 증발과 분해에 필요한 입력 에너지는 줄어든다. 결과적으로 전체 효율은 중간 정도의 농도에서 완만한 피크를 갖는다.

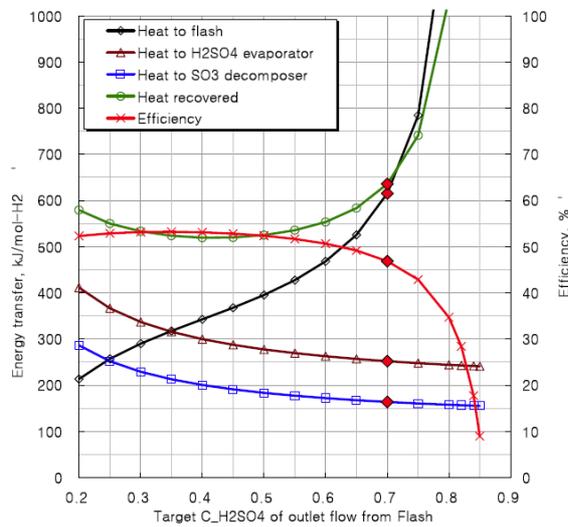


그림 3.1.3 황산 플래시 공정 출구의 황산 농도에 따른 시스템 효율 변화

아래 두 그림 (1.4, 1.5) 은 각각 HI 와 SO3의 분해율에 따른 영향을 본 것이다. 전체 효율은 각각의 분해율에 따라서 꾸준히 증가한다.

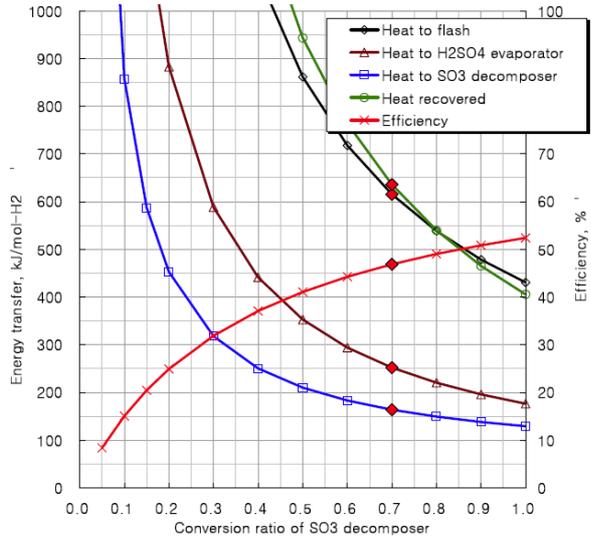


그림 3.1.4 SO3 분해률에 따른 시스템 효율 변화

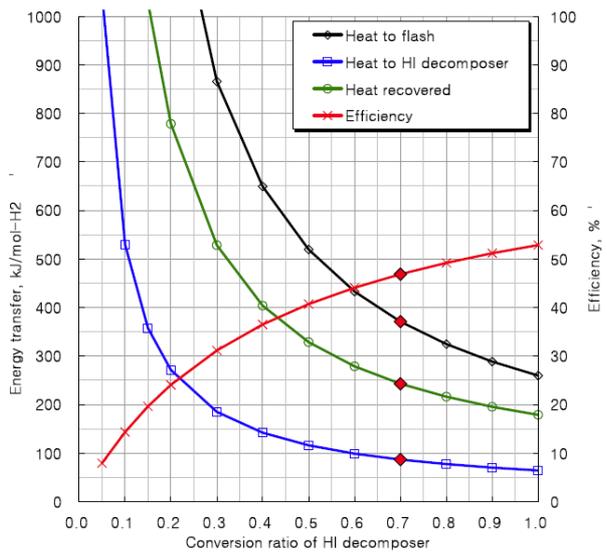


그림 3.1.5 HI 분해률에 따른 시스템 효율 변화

아래 그림 3.1.6은 HI 와 H2SO4 공정에서의 열교환기의 효율에 대한 영향을 본 것이다. 열교환기의 효율이 늘어나면 전체 효율 역시 늘어난다. 그러나 물에 대한 가열과 증발에서 발생하는 에너지 전달과 손실이 더 크기 때문에 H2SO4 공정에 대한 민감도가 크다.

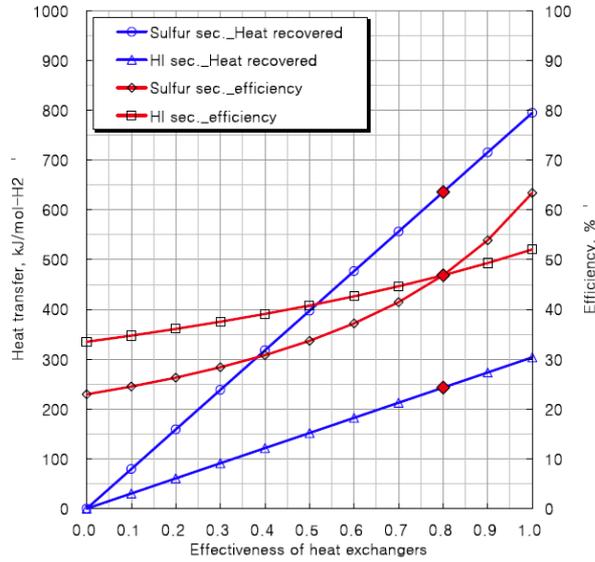


그림 3.1.6 열교환기 성능에 따른 시스템 효율 변화

끝으로 아래 그림 3.1.7은 열역학적 물성치의 불확실성에 대한 민감도 이다. 만약 비열과 잠열이 높게 가정된다면 전체 효율은 비례해서 줄어들고 각 공정의 작동변수들이 모두 최적으로 된다면 60%까지 효율을 올릴 수 있음을 확인 하였다.

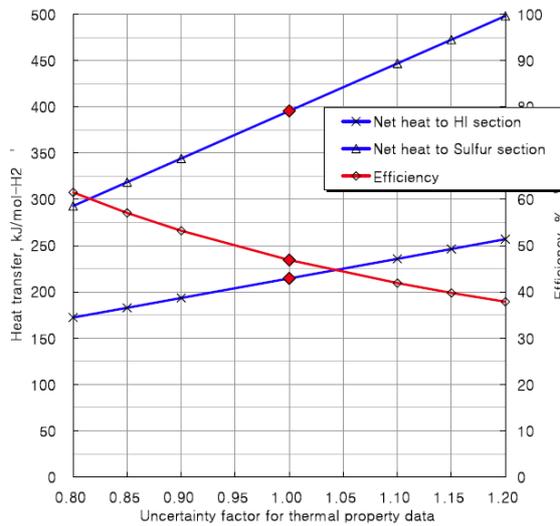


그림 3.1.7 물성치 불확실성에 따른 시스템 효율 변화

표 3.1.2 KAIST IS 공정도 효율

Description	kJ/mol-H ₂
Heat input to HI decomposer	86.6
Heat input to HI flash	368.1
Pumping work	3.0
Heat recovered	-243.1
Net heat input to HI section	214.6
Heat input to SO ₃ decomposer	163.9
Heat input to H ₂ SO ₄ evaporator	252.2
Heat input to H ₂ SO ₄ flash	614.6
Pumping work	0.8
Heat recovered	-636.1
Net heat input to H ₂ SO ₄ section	395.5
HHV (High Heating Value) of H ₂	286
LHV (Low Heating Value) of H ₂	242
Thermal efficiency (HHV), %	46.9
Thermal efficiency (LHV), %	39.7

정상상태를 가정하면, 아래의 조건 하에서 제안된 공정도의 열 입출력과 효율은 표 3.1.2와 같이 정리 할 수 있다.

- SO₃ 분해기 온도 : 900°C
- H₂SO₄ 증발기 온도 : 300°C
- HI 분해기 온도 : 500°C
- 분젠 반응 공정 온도 : 100°C
- 압력 : 1-5 bar 범위

2. 고온가스냉각로를 기반으로 한 전기 및 담수생산용 통합시스템

가. 고온가스냉각로와 MED 담수플랜트의 통합시스템에 대한 소개 및 연구전략

오늘날 인류가 직면한 가장 심각한 문제 중 하나로 물부족 위기를 말할 수 있다. 이와 같은 시기에 경제적이고 지속 가능한 해결책으로 담수화 기술이 각광을 받고 있다. 담수화 공정의 에너지원으로는 원자력, 화석연료, 재생에너지 등이 존재한다. 최근에는 자연환경, 경제성, 지속가능성을 종합적으로 고려하면서, 값싸고 깨끗하면서 지속가능한 에너지를 제공할 수 있는 원자력을 이용한 담수화 공정이 관심을 받고 있다. 원자력에너지를 이용한 다양한

담수 생산 방식이 존재할 수 있지만 그 중에서도 가스터빈발전 고온가스냉각로와 다중효용 증발식(Multi Effect Distillation, MED) 담수플랜트를 통합한 시스템이 각광을 받고 있다. 왜냐하면 원자력발전소에서는 전력생산 이후 시스템의 특성상 어쩔 수 없이 버려지는 폐열이 상당히 많은데, 바로 이 폐열을 이용해 매우 경제적으로 담수를 생산할 수 있기 때문이다. 안타깝게도 오늘날 상용화 된 경수로(LWR)와 같은 원자력 발전소의 폐열은 온도가 매우 낮아 MED 공정에 사용할 수가 없다. 그로 인해 가압경수로(PWR)의 경우 담수를 생산하기 위해서는 기존의 전력 생산시스템의 변형과 그로 인한 전력생산의 저하를 감수할 수밖에 없다. 그러나 가스터빈발전 고온가스냉각로의 폐열은 담수화를 위한 매우 이상적인 온도조건을 갖기 때문에 기존의 전력생산 시스템의 변형없이 공짜열을 이용해서 담수를 생산할 수 있다. 이미 가스터빈발전 고온가스냉각로의 폐열을 이용한 담수생산의 장점을 인식한 Dardour를 비롯한 연구자들이 선행연구를 통해 통합시스템을 제시하였으며, 통합시스템을 이용한 담수화 성능 및 비용 분석을 위해 CEA-DEEP code를 개발하여 원자력 담수화의 경제성을 분석하였다(Nisan et al., 2003; Dardour et al., 2007; Nisan & Dardour, 2007). 그러나 선행연구를 통해 제시된 가스터빈발전 고온가스냉각로와 MED 담수플랜트의 통합 방식이 가스터빈발전 고온가스냉각로의 장점을 제대로 살리지 못하였기에 본 연구를 통해 최적의 통합시스템을 제시하고자 하였다.

본 연구는 크게 3가지 부분으로 나눌 수 있다. 고온가스냉각로와 MED 담수플랜트의 통합 시스템에 대한 최적 설계를 제시하는 것, 제시된 통합시스템의 담수화 성능 및 비용을 평가할 수 있는 코드를 개발하여 담수화 성능 및 비용 분석을 수행하는 것, 그리고 제시된 통합 시스템의 안전성을 평가하는 것이다.

나. 고온가스냉각로와 MED 담수플랜트의 통합시스템에 대한 최적설계

(1) 서론

가스터빈발전 고온가스냉각로와 MED 담수플랜트를 통합 할 경우, 가스터빈발전부에서 버려지는 폐열을 회수해서 MED 공정에 사용하게 된다. 고온가스냉각로와 담수플랜트 사이에 존재하는 열교환기들에 결함이 생길 경우 원자로에서 생성된 방사능물질이 유출되어 담수가 오염될 수 있는 가능성이 존재하기 때문에 통합 시스템의 설계시 이에 대한 고려가 필요하다. 본 연구를 통해 새롭게 제시된 고온가스냉각로와 MED 담수플랜트의 통합시스템은 기존의 Dardour를 비롯한 연구자들(Dardour et al., 2007)이 사용한 통합방식과 두 가지 관점에서 비교할 수 있다. 첫째는 중간 물 루프의 존재여부이고 둘째는 MED 담수플랜트와 열제거원의 상호의존여부이다.

(2) 중간 물 루프의 존재 여부

원자력 발전소는 크게 원자로와 발전부가 직접순환방식(Direct cycle type)으로 연결되어 있는 경우와 간접순환방식(Indirect cycle type)으로 연결되어 있는 경우로 나누어 생각해 볼 수 있다.

직접순환방식을 이용한 가스터빈발전 고온가스냉각로는 직접순환방식을 이용한 경수로(Light Water Reactor, LWR)에 해당하는 비등경수로(Boiling Water Reactor, BWR)와 다소 차이를 가지고 있다. 비등경수로의 경우 응축기 내부의 압력이 대기압보다 낮기 때문에 응축기의 냉각배관이 깨져도 방사능물질이 밖으로 유출되지 않고 바닷물이 안으로 들어오는 구조이다. 그러나 가스터빈발전 고온가스냉각로의 경우 예냉기나 중간냉각기에서 저온부의 내부압력이 고온부의 내부압력보다 낮기 때문에 열교환기의 고온부와 저온부의 경계가 깨질 경우 압력차에 의해 방사능물질이 저온부로 유출될 수 있다. 또한 MED 담수플랜트의 운전 압력이 예냉기나 중간냉각기보다도 낮기 때문에 예냉기나 중간냉각기를 담수플랜트와 직접 연결할 경우 두 시스템 사이에 존재하는 열전달 경계면이 깨지는 사고발생시 방사능물질이 담수생산부까지 이동하여 담수를 오염시킬 수 있는 가능성이 존재한다.

이와 같은 문제점을 해결하기 위해 Dardour를 비롯한 연구자들(Dardour et al., 2007; Nisan et al., 2003)은 직접순환방식을 이용한 가스터빈발전 고온가스냉각로(GT-MHR, PBMR)와 MED 담수플랜트 사이에 중간 물 루프를 도입하였다. 그러나 중간 루프를 도입할 경우 통합시스템의 열에너지의 이용률이 감소하고 결국 담수 생산성을 감소시킨다는 문제점을 안고 있다. 그래서 우리는 담수의 생산성을 향상시키면서 동시에 그로 인해 감수해야 하는 방사선 물질에 의한 담수의 오염 가능성 상승을 낮추기 위해, 중간 루프를 제거하고 예냉기와 중간냉각기로 사용되던 전통적인 원통 다관식 열교환기 대신에 높은 열전달 효율과 높은 견전성을 갖는 인쇄회로형 열교환기(Printed Circuit Heat Exchanger, PCHE)를 도입하였다.

중간 물 루프를 제거함으로써 인해서 우려되는 방사선 물질에 의한 담수의 오염 가능성을 PCHE를 통해 완화시킬 수 있는 가장 큰 이유는 다음과 같다. 가스터빈발전부에서 헬륨을 냉각시키는 예냉기 혹은 중간냉각기의 열전달 경계면이 깨지는 사고가 발생하면 저온부와 고온부의 높은 압력차로 Choked Flow가 발생하게 되는데 이 Choked Flow는 방사능 물질이 유출될 깨진 경계면의 단면적 크기에 비례한다. 그런데 PCHE channel의 지름이 전통적인 열교환기 배관지름의 1/10 수준이기 때문에 Choked Flow 양은 단면적의 크기에 비례하여 1/100 수준에 불과하게 된다. 결국 방사능물질이 유출되는 사고가 발생하더라도 PCHE를 사용하게 되면 그 양을 1/100 수준으로 줄일 수 있는 것이다. 뿐만아니라 PCHE는 전통적인 열교환기에 비해 강도가 매우 높기 때문에 열교환기의 열전달 경계면이 깨지는 사고가 발생할 확률도 전통적인 열교환기에 비해 낮다.

간접순환방식을 이용한 가스터빈발전 고온가스냉각로와 다중효용증발식 담수플랜트의 통합

의 경우에는 고온가스냉각로와 발전부가 열교환기에 의해 분리되어있어서 발전부를 이용해 압력 방벽을 형성할 수 있기 때문에 별도의 중간루프 없이도 직접순환방식에서 중간 물 루프를 도입한 것과 동일한 효과를 낼 수 있다.

이처럼 방사능물질에 의해 담수가 오염될 가능성을 최소화 하려는 노력을 기울이지만 사실 선행연구자들의 통합시스템이나 본 연구를 통해서 KAIST가 제시한 통합시스템 모두 방사능 물질의 유출 사고에 대한 어떠한 실험적 데이터에도 근거하지 않은 개념적인 설계일 뿐이기 때문에 방사능물질의 유출사고로 인한 담수의 오염 문제가 중간 물 루프를 도입해서 막아야 할 만큼 심각한 것인지에 대해서는 추후 실험적 연구를 통해 판단 되어야할 부분이다.

(3) MED 담수플랜트와 열제거원의 상호의존여부

두 번째 차이는 기존의 통합시스템에서는 MED 담수시스템과 열제거원이 상호의존적인 구조로 연결되어 있었다면, KAIST에서 제시한 통합시스템에서는 예냉기 및/또는 중간냉각기를 두 단계로 분리하고 각 단계 MED 담수플랜트와 열제거원을 각각 연결함으로 독립적인 구조로 설계를 변경하였다는 것이다. 이를 통해 기존의 시스템은 담수플랜트나 열제거원에 문제가 생길 경우 그 여파가 나머지 한 부분의 운전에도 영향을 줄 수 있었던 것을 두 부분을 독립적으로 분리함으로 담수플랜트나 열제거원에 문제가 생기더라도 나머지 한 부분은 정상적으로 작동하여 지속해서 폐열을 제거할 수 있도록 하였다.

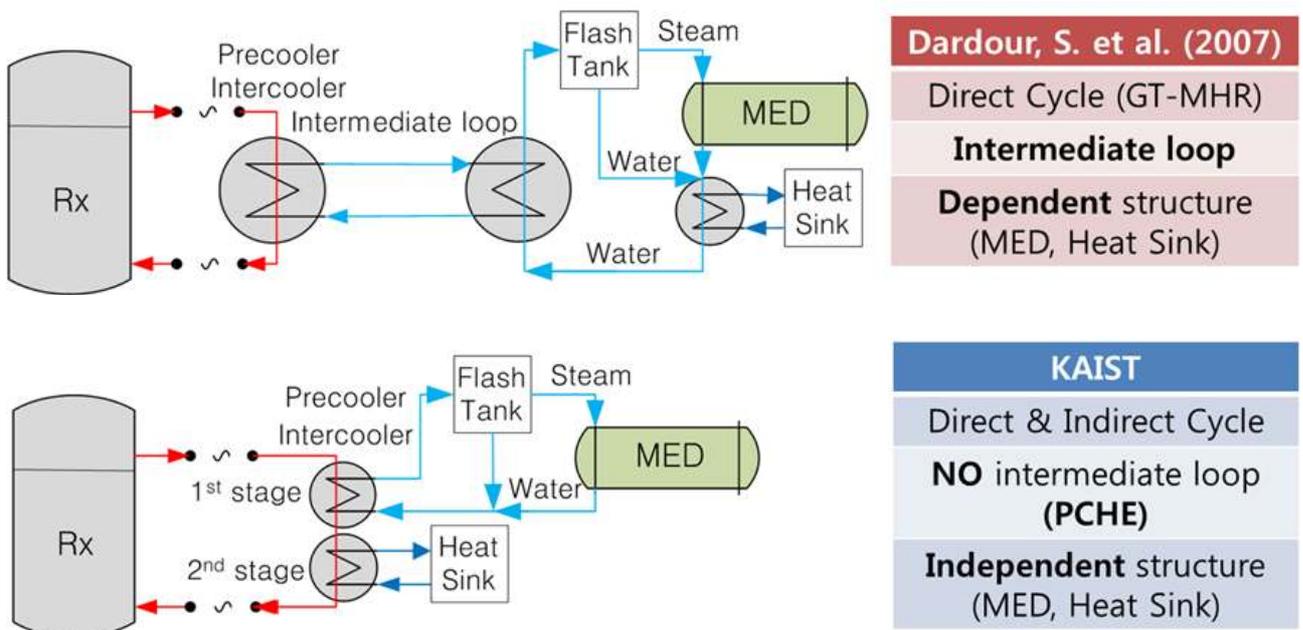


그림 3.1.8 (위) 선행 연구에 의해 제시된 통합방식과 (아래) 본 연구를 통해 새롭게 제시된 통합 방식

다. 고온가스냉각로와 MED 담수플랜트의 통합시스템에 대한 성능 및 경제성 분석 프로그램 개발

(1) 서론

앞에서 새롭게 제시된 KAIST의 통합시스템에 대해 담수화 성능과 경제성을 평가할 수 있는 프로그램이 필요하였다. 선행연구조사를 통해 IAEA에서 개발한 담수화 경제성평가 프로그램인 DEEP(Desalination Economical Evaluation Program) code를 찾을 수 있었다(IAEA, 2000; IAEA, 2006). 그러나 DEEP code는 다양한 에너지원과 담수화 기술들을 이용한 담수 생산에 대해 생산성과 경제성 평가가 가능하지만 고온가스냉각로와 MED 담수플랜트를 이용한 담수생산에 대해서는 제대로 된 성능 및 경제성 평가를 하지 못한다는 것을 확인할 수 있었다. 특히 담수생산 성능 계산에 있어서 심각한 오류가 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 또한 KAIST에서 제시한 통합방식이 반영되지도 않았기 때문에 새로운 코드개발의 필요성이 제시되었다.

(2) DEEP code를 기반으로 한 K-DEEP code의 개발

고온가스냉각로와 MED 담수플랜트의 통합시스템을 이용한 담수 생산에 있어서 가장 중요한 이슈 중 하나는 가스터빈발전부를 통해 버려지는 폐열 중에 얼마나 많은 폐열이 MED 담수화 공정에 사용될 수 있느냐는 것이다. 그런데 바로 이 핵심 부분에서 DEEP code는 심각한 오류를 갖고 있었다. DEEP code에서는 MED 담수플랜트에 전달되는 열에너지의 양이 소비자가 요구한다면 폐열의 전부도 담수에 사용할 수 있도록 정의되어 있었다. 그러나 연구결과 열역학적인 이유 때문에 이론적으로 폐열이 전부 담수에 사용되는 것은 불가능하며, 폐열의 일부만이 담수화 공정에 사용될 수 있음을 확인할 수 있었다.

가스터빈발전 고온가스냉각로의 특성상 정상적인 전력생산을 위해서는 예냉기와 중간냉각기를 통해 헬륨의 압축기 입구 온도를 30도씨 이하로 낮춰야 하는데 MED 담수플랜트만을 이용해서 열을 제거해서는 이 조건을 만족시킬 수가 없다. 왜냐하면 아래 그림을 통해 확인할 수 있듯이 MED 담수플랜트는 75도씨 증기의 잠열을 열원으로 사용하기 때문에 결국 75도씨의 냉각제 밖에 제공하지 못하기 때문이다. 결국 헬륨의 온도를 30도씨 이하로 낮추기 위해서는 별도의 열제거원을 통해 추가적으로 열을 뽑아야 한다. 그래서 가스터빈발전부의 모든 폐열을 담수화 공정에 사용할 수 없는 것이다.

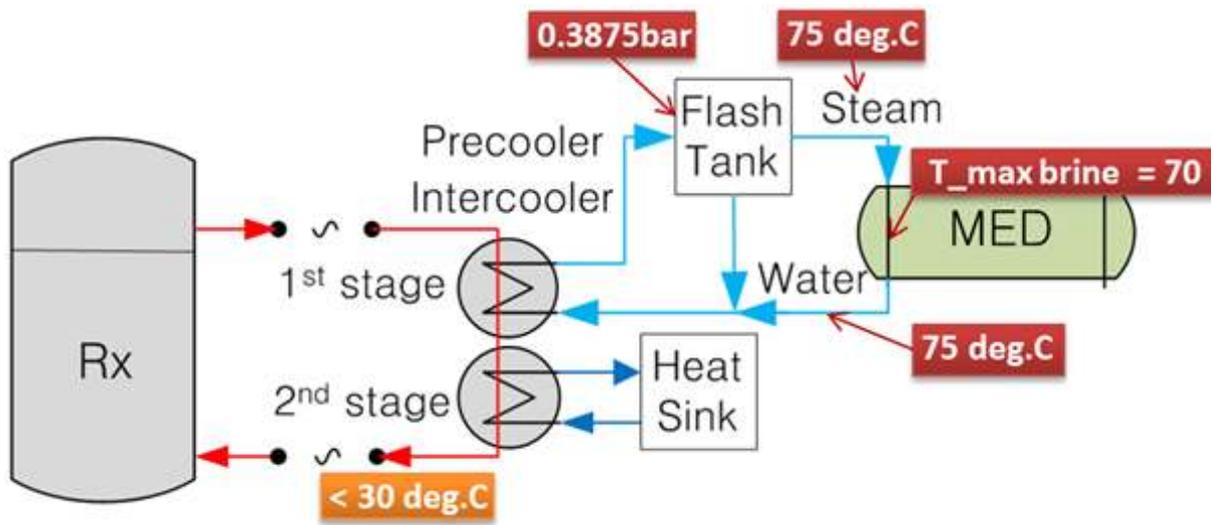


그림 3.1.9 KAIST의 통합방식과 설계 조건들

플래시 탱크를 이용해서 MED 담수플랜트에 증기 열원을 제공하는 방식을 선택하는 이유는 잠열을 이용해 열을 전달할 경우 열전달 계수가 증가해서 MED 담수플랜트의 배관이나 다른 컴포넌트의 크기를 줄일 수 있는 이점이 있기 때문이다(Dardour et al, 2007). 그리고 75도씨의 열원을 사용하는 이유는 담수생산성 측면에서 열원의 온도가 높을수록 담수의 생산성이 상승하기에 온도를 최대한 높이는 것이 필요지만 염수가 흐르는 담수플랜트 배관 내의 Scaling 문제로 인해 염수의 온도가 최고 70도씨로 제한되기에 75도씨의 열원을 이용하게 된다(Nisan et al., 2003). 이상의 내용을 기초로 하고 KAIST의 통합방식을 적용하여, 고온가스냉각로와 MED 담수플랜트의 통합시스템에 대한 담수화 성능 및 비용 분석이 가능한 K-DEEP code를 개발하였다.

(3) K-DEEP code를 이용한 경제성 평가

(가) 주요 hypothesis와 input parameter들

추후 KAIST의 통합 방식을 적용하여 개발한 K-DEEP code의 담수화 성능 및 비용 분석 결과와 기존의 Dardour를 비롯한 연구자들이 수행한 연구결과와의 비교를 용이하게 하기 위해 Dardour를 비롯한 연구자들이 선정된 Reference site, 원자로 종류, input parameter들을 본 연구에서도 동일하게 사용하였다(Dardour et al., 2007; Nisan & Dardour, 2007). 고온가스냉각로의 종류로는 GA에서 개발한 GT-MHR이 사용되었고, Reference site는 south Mediterranean country의 Tunisia가 선정되었다. 아래 표를 통해 주요 hypothesis와 input parameter들을 확인할 수 있다.

단, K-DEEP code를 이용해 담수화 성능 및 비용을 평가할 때, 아래 표에 정리된 Data들

중에 몇가지 parameter들이 변경되거나 추가되었다. 먼저 Base Unit Cost의 경우 담수의 생산성에 따라 필요로 하는 담수플랜트 수가 달라지고 좀 더 많은 담수플랜트를 건설하게 될 경우 건설단가가 저렴해지기 때문에 이 효과를 고려하여 담수생산성이 증가할 경우 Base Unit Cost를 낮추었다. 그리고 KAIST의 통합시스템에서는 열교환기로 높은 유용도 (Effectiveness)를 갖는 PCHE를 도입하였기 때문에 PCHE의 유용도 정보가 추가되었다. 아래 표로 정리된 다양한 유용도에 따른 K-DEEP의 담수생산성과 경제성 분석결과를 통해 확인할 수 있듯이 유용도가 높을수록 담수 생산량은 증가하고 담수 비용은 저렴해지는 것을 확인할 수 있다. 이후 계산에서는 PCHE의 유용도를 모두 0.95로 가정하였다.

표 3.1.3 주요 hypothesis 및 input parameter들 (Nisan and Dardour, 2007)

Parameters	Units	
General Data		
Year of reference		2006
Discount rate	%	8
Nuclear Power Plant (GT-MHR) Data		
Net thermal power/module	MW _{th}	592.6
Net electric power/module	MW _e	286.6
Efficiency	%	48.3
Availability	%	91.2
Number of NPP units		2
Construction lead time	yrs	4
Plant life time	yrs	40
Specific construction cost	\$/kW _e	1073
Specific nuclear fuel cost	\$/MW _e .h	5
Specific O&M cost	\$/MW _e .h	3.0
Decommissioning cost factor of NPP	%	0.7
Desalination Plant (MED) Data		
Average seawater salinity	ppm	38,371
Seawater temperature	°C	21
Maximum brine temperature	°C	70
Base module capacity	m ³ /d	12,000
Base unit cost	\$/ (m ³ /d)	900
Average salaries (Tunisian conditions)		
Management	\$/yr	20,000
Labor - technical staff	\$/yr	7000
Availability		0.91

표 3.1.4 예냉기와 중간냉각기의 유용도 변화에 따른 K-DEEP 결과

K-DEEP / Effectiveness		0.85	0.90	0.95
No. of modules		2		
Net electricity power	MW _e	573.2		
Discount rate	%	8		
Base unit cost (Δ %)*	\$/ (m ³ /d)	855 (-5)		
Total heat to water plant	MW _{th}	290.8	307.9	325.0
Waste heat utilization rate	%	47.5	50.3	53.1
Max. water production capacity	m ³ /d	130,003	137,651	145,298
Desalted water cost	\$/m ³	0.5913	0.5911	0.5909

$$*\Delta = 100 \times \frac{\text{Base unit cost}(\text{Input} - \text{Ref.})}{\text{Base unit cost}(\text{Ref.})}$$

(나) GT-MHR+MED 시스템에 대한 CEA-DEEP과 K-DEEP 결과 비교

앞에서 Dardour를 비롯한 연구자들이 사용한 통합방식과 KAIST에서 새롭게 제시한 통합 방식에 대해 비교하여 소개하였다. 아래 표는 Dardour를 비롯한 선행 연구자들이 그들의 통합 방식을 적용하여 개발한 CEA-DEEP code의 계산 결과와 KAIST에서 새롭게 개발한 통합 방식을 적용하여 개발한 K-DEEP code의 계산 결과를 정리한 것이다. 아래 표에서 확인할 수 있듯이 CEA-DEEP의 결과는 중간 물 루프의 도입 등으로 인해 폐열의 22.6%밖에 담수생산에 활용하지 못하고 있다. 그에 비해 K-DEEP의 결과는 최대 53%까지 폐열을 활용할 수 있는 것으로 나타났다. 그 결과 담수 생산량이 375% 증가하였고, 담수 비용도 6.1% 더 저렴한 가격에 공급할 수 있음을 확인할 수 있었다. 결론적으로 KAIST에서 제시한 새로운 통합 방식이 기존의 통합방식보다 담수생산의 성능 및 비용 면에서 더 뛰어나다는 것을 확인할 수 있었다.

표 3.1.5 GT-MHR+MED 시스템에 대한 CEA-DEEP과 K-DEEP 결과

GT-MHR + MED		CEA-DEEP	K-DEEP
No. of modules		2	
Net electricity power	MW _e	573.2	
Discount rate	%	8	
Max. water production capacity	m ³ /d	38,720	145,298
Total heat to water plant	MW _{th}	138.6	325.0
Waste heat utilization rate	%	22.6	53.1
Base unit cost (Δ%)*	\$(m ³ /d)	900	855 (-5)
Desalted water cost	\$/m ³	0.6271	0.5909

$$*\Delta = 100 \times \frac{Base\ unit\ cost(Input - Ref.)}{Base\ unit\ cost(Ref.)}$$

(다) 다양한 원자력 담수화(MED) 시스템들과의 비교

아래 표 3.1.6는 Nisan과 Dardour가 가장 저렴한 화석연료플랜트인 CC-600를 MED 담수플랜트와 통합한 경우와 다양한 원자료를 MED 담수플랜트와 통합한 시스템을 비교한 것에 K-DEEP code의 결과를 더한 것이다(Nisan and Dardour, 2007). 아래 표에서 확인할 수 있듯이 일반적으로 원자력을 이용한 MED 담수화 시스템이 가장 저렴한 화석연료 플랜트보다 더 저렴하게 담수를 제공할 수 있는 것을 확인할 수 있다. 그리고 원자력 담수화 시스템들 중에서는 고온가스냉각로의 종류 중 하나인 GT-MHR를 MED 담수플랜트와 통합한 시스템이 가장 저렴하게 담수를 제공할 수 있으며, 그 중에서도 KAIST의 통합방식을 이용한 담수화 시스템이 보다 많은 담수를 더욱 저렴하게 생산할 수 있는 것을 확인할 수 있다.

이를 통해 본 연구를 통해 새롭게 제시된 통합 방식을 적용할 경우 가스터빈발전 고온가스냉각로와 MED 담수플랜트를 통합한 시스템이 담수의 대량생산에 있어서 최고의 옵션 중에 하나가 될 수 있는 가능성을 확인할 수 있다.

표 3.1.6 다양한 원자력 담수화(MED) 시스템들과의 비교

		Nisan and Dardour (2007)				KAIST
Coupled with MED plants		CC-600 (60\$/bb1)	PWR-900	AP-600	GT-MHR (CEA-DEEP)	GT-MHR (K-DEEP)
Net electricity power	MW _e	1×545	1×951	1×610	2×286	2×286
Average daily production	m ³ /d	39,289	39,703	39,289	38,720	145,298
Desalted water cost	\$/m ³	1.6415	0.8877	0.9508	0.6271	0.5909
Δ**	%		-46	-42	-62	-64

$$**\Delta = 100 \times \frac{\text{Desalted water cost}(\text{Reactor} - \text{CC600})}{\text{Desalted water cost}(\text{CC600})}$$

라. 고온가스냉각로와 MED 담수플랜트의 통합시스템에 대한 안전해석

(1) 서론

앞서 우리는 KAIST의 통합방식을 적용한 가스터빈발전 고온가스냉각로와 MED 담수플랜트의 통합시스템이 대량의 담수를 매우 경제적으로 생산할 수 있음을 확인하였다. 그러나 만약 MED 담수플랜트와 관련된 사고로 MED 담수플랜트의 문제가 기존의 원자력 시스템에까지 안전상의 문제를 일으킨다면 원자력 안전 규제기관에서는 결코 가스터빈발전 고온가스냉각로와 MED 담수플랜트의 통합을 허용하지 않을 것이다. 뿐만 아니라 MED 담수플랜트의 문제가 기존 전력생산에 큰 차질을 가져올 수 있는 통합시스템이라면 원자력분야 산업체들을 설득하는 것 또한 불가능할 것이다. 그러므로 우리는 본 연구를 통해 새롭게 제시된 통합시스템에 대한 안전해석을 수행하게 되었고, 이를 위해 가스터빈발전 고온가스냉각로의 천이해석을 위해 개발된 GAMMA-T (GAs Multidimensional Multicomponent mixture Analysis - Turbomachinery) code를 보완하여 안전해석에 사용하게 되었다(Kim et al., 2009; Kim, 2008).

안전해석을 위해 우리는 JAEA에 의해서 개발한 GTHTR300 플랜트(Kunitomi et al., 2004; Takizuka et al., 2004)를 Reference 플랜트로 선정하였다. 그림 3.1.10은 GTHTR300 플랜트의 layout을 보여준다. 그림 3.1.11은 GTHTR300 플랜트의 물질 및 열 밸런스에 대한 cycle diagram을 보여준다.

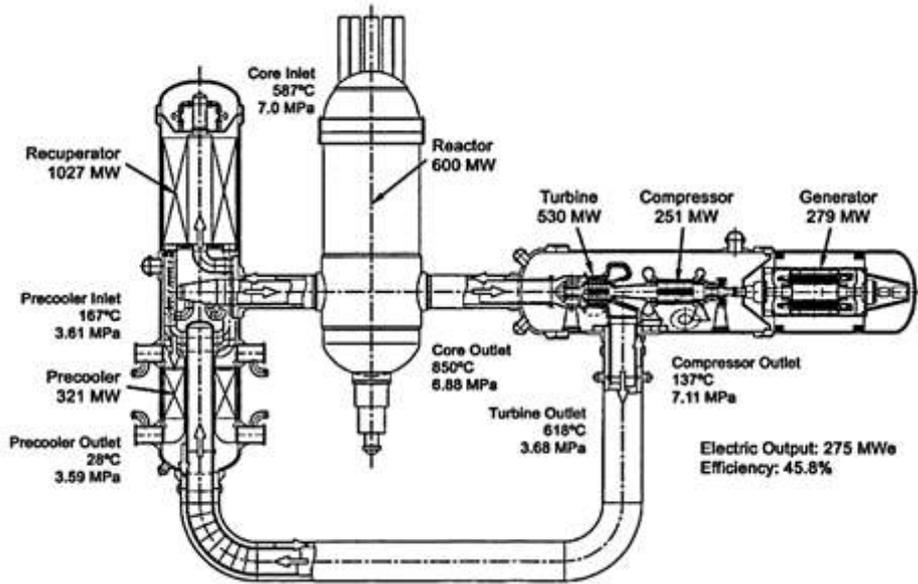


그림 3.1.10 GTHT300 플랜트의 layout (Takizuka et al., 2004)

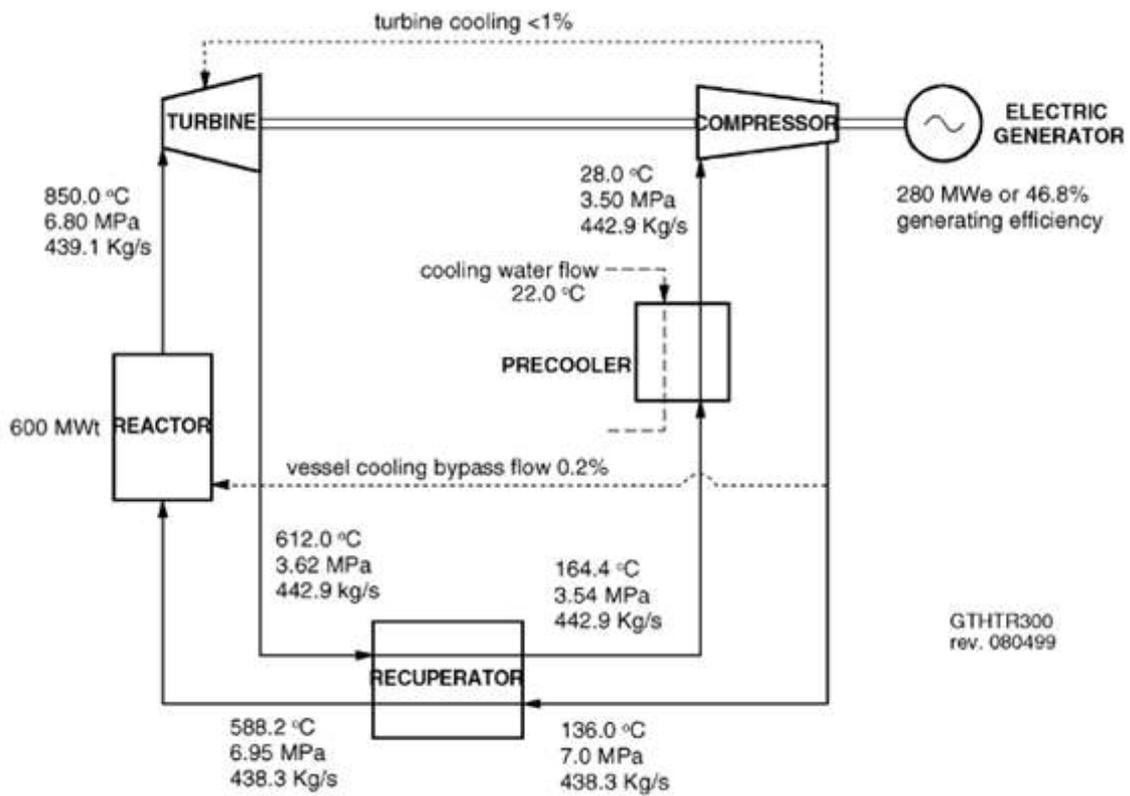


그림 3.1.11 GTHT300 플랜트의 물질 및 열 밸런스에 대한 cycle diagram (Kunitomi et al., 2004)

(2) 정상상태

그림 3.1.12은 KAIST의 가스터빈발전 고온가스냉각로와 MED 담수플랜트의 통합방식을 적용한 GTHTR300 + MED 시스템의 nodalization 결과를 보여준다. 우리는 KAIST의 통합방식을 적용하기 위해 기존의 GTHTR300에 사용되었던 단일 예냉기를 이단으로 분리하고, 상대적으로 고온의 폐열을 제공하는 첫째 단에 MED 담수플랜트를 연결하고 상대적으로 저온의 폐열을 제공하는 둘째 단에 열제거원을 연결하였다.

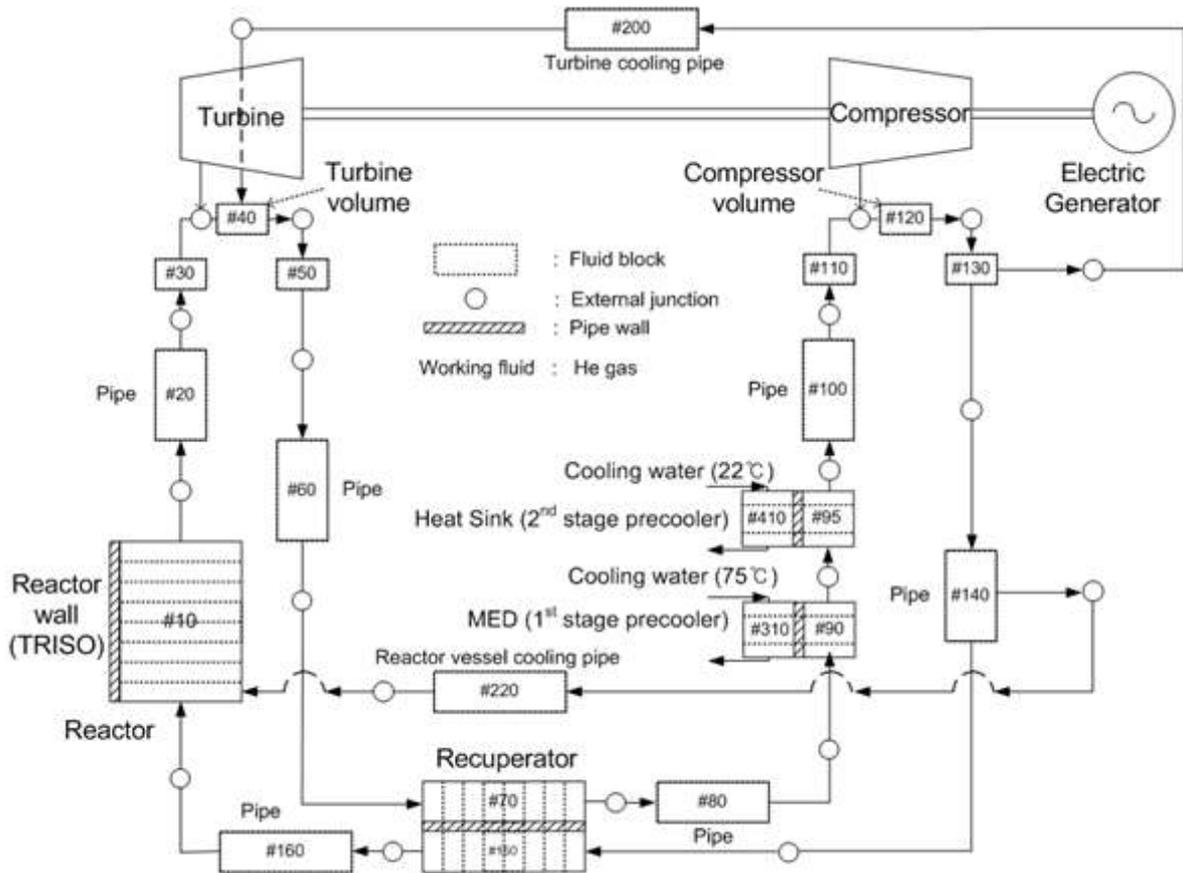


그림 3.1.12 GTHTR300 + MED 시스템의 nodalization diagram

정상상태 조건을 찾기 위해 원자로의 열출력을 600MWth로 일정하게 유지했으며, 아래 표 3.1.7은 정상상태에서의 JAEA와 KAIST의 power balance 결과를 비교한 것이다.

표 3.1.7 정상상태에서의 JAEA와 KAIST의 power balance 비교

	JAEA	KAIST	Deviation
Reactor thermal power (MW)	597.20	600.00	0.469%
Turbine power (MW)	542.19	530.99	- 2.066%
Compressor power (MW)	248.49	233.79	- 5.916%
Precooler dissipated power (MW)	313.84	306.62	- 2.301%
(KAIST : 1 st stage+2 nd stage)		(179.32 + 117.30)	
Generator power (MW)	294.42	293.33	- 0.370%

(3) 사고 시뮬레이션

(가) 사고 사례들

우리는 담수화 시스템의 문제가 원자력 시스템의 성능 및 안전에 미치는 영향에 대해 관심을 갖는다. 이와 관련해 우리는 크게 두 가지 극단적인 조건을 정의하였다. 바로 과열 조건(Undercooling condition)과 과랭 조건(Overcooling condition)이 그것이다.

과열 조건은 MED 담수플랜트를 통한 폐열의 회수가 불가능할 때 발생하는데 구체적으로 MED 담수플랜트와 연결되는 이단 예냉기 첫째 단의 냉각수 공급 배관이 깨지는 사고 발생 시 가능하다. 그리고 비교를 위해 열제거원을 통한 폐열의 제거가 불가능한 사고에 대해서도 다루었다. 구체적으로는 열제거원과 연결되는 이단 예냉기 둘째 단의 냉각수 공급배관이 깨지는 사고를 의미한다.

과랭 조건은 말 그대로 필요 이상으로 예냉기를 통해 열이 제거되는 조건을 말한다. 이러한 조건이 가능한 이유는 다음과 같다. 아래 그림에서 확인할 수 있듯이 이단 예냉기 첫째 단에서 냉각수가 흐르는 저온부는 물의 비등 현상을 피하기 위해 일반적으로 7bar 이상의 고압 조건에서 운전된다. 만약 지진 등의 외력에 의해서 이단 예냉기 첫째 단의 저온부 출구쪽 배관이 깨지는 사고가 발생하면, 7bar 이상에서 대기압으로 급격한 압력강하가 발생한다. 이로 인해 이단 예냉기 첫째 단에 흐르던 냉각수의 유량이 급격하게 증가해 필요 이상의 열을 제거하게 되는 것이다. 과랭 천이해석과 관련해서는 좀 더 심각한 사고 상황을 연출하기 위해 이상기후현상으로 바닷물(열제거원)의 온도가 급격히 떨어져 이단 예냉기 둘째 단까지 과냉각되도록 하였다. 아래 그림 3.1.13은 앞서 소개한 사고 사례들을 정리한 것이다.

Undercooling conditions (Loss of heat rejection)	Overcooling conditions
1. MED - Loss of cooling water ⚡	3. Seawater temperature ↓ (Heat sink) Cooling water flow rate ↑ (MED) ⚡
2. Heat sink - Loss of cooling water ⚡	

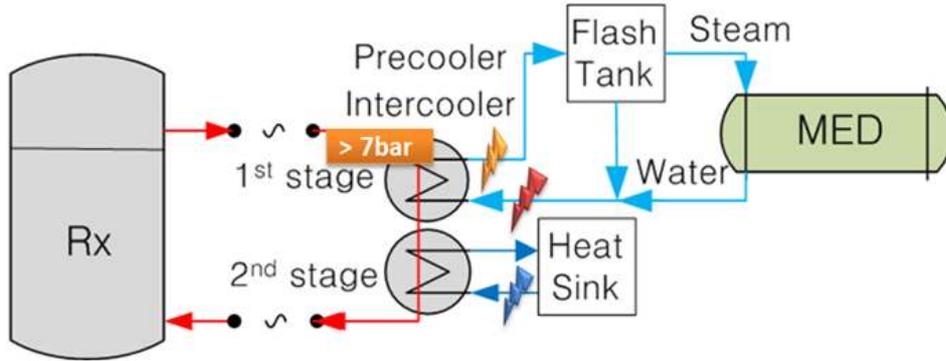


그림 3.1.13 사고 사례들

(나) 천이해석

① 원자로 동특성 (Reactor kinetics)

정상상태에서는 원자로의 열출력을 일정하게 유지하기 위해 600MWth 상수값을 사용하였지만 천이해석에서는 실제 원자로를 모사하기 위해 six groups의 delayed precursors를 가지는 point kinetics equations를 이용해 원자로의 열출력을 계산하였다(Lamarsh and baratta, 2001; Yan, 1990).

원자로의 반응도(Reactivity)는 초기 반응도, 노심의 온도 피드백, 그리고 핵분열 생성물 독물질(Fission product poisoning) 등에 의해서 결정되었다(Yan, 1990; Kim, 2008; Duderstadt and Hamilton, 1976; Kunitomi et al., 2004). 우리는 반응도를 제어하기 위해 제어봉을 사용하지 않았기에 전체 반응도에는 제어봉에 의한 효과가 포함되지 않았다. 이는 안전해석 측면에서 제어봉을 도입한 경우에 비해 보다 보수적인 접근이라고 볼 수 있다. 즉 제어봉이 없는 좀 더 열악한 상황에서도 원자로의 안전에 문제가 없는지를 확인하고자 하였다. 이 경우 원자로의 반응도는 순전히 노심의 온도 피드백 효과에 의해서만 조절되게 된다.

본 연구에서는 노심의 온도 계수(Temperature coefficient)로 MGR-GT의 데이터(Yan, 1990)를 채택하였다. 그 이유는 GTHT300에 대한 노심의 온도 계수 데이터를 얻을 수 없었기 때문이다. 아래 그림은 MGR-GT 노심의 온도 계수를 보여 준다(Line A-Active core isothermal). 아래 그림 3.1.13에서 확인할 수 있듯이 노심의 온도 계수가 언제나 음의 값을

가지기 때문에 GTHTR300 플랜트는 고유한 안정성을 가진다.

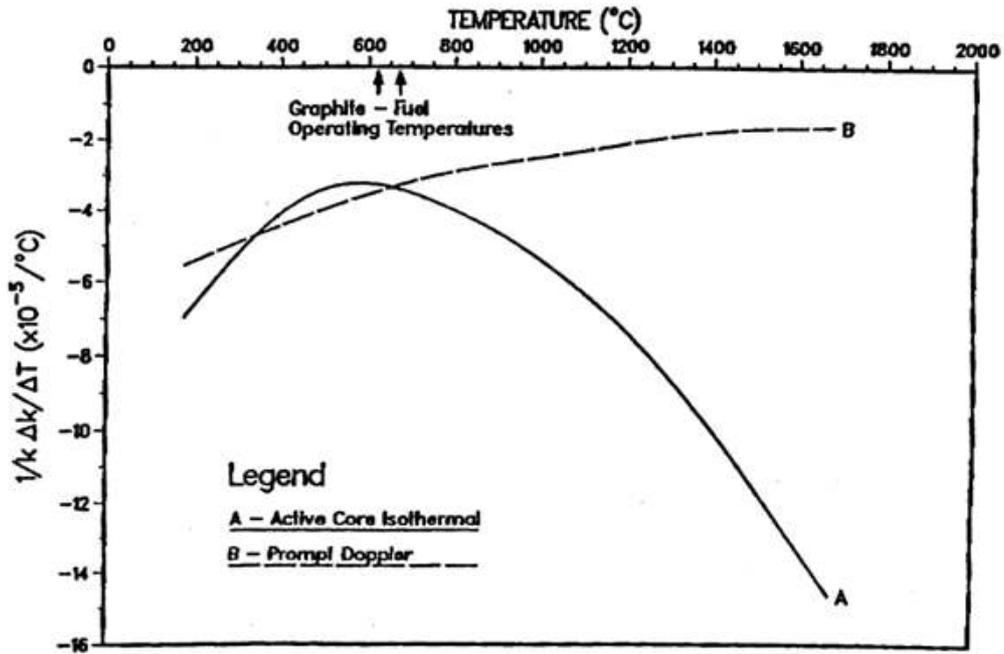


그림 3.1.13 MGR-GT 노심의 온도 계수 (Yan, 1990)

② MED 담수플랜트를 통한 폐열 회수가 불가능해진 사고 (Loss of heat rejection (MED))

MED 담수플랜트를 통한 폐열 회수가 불가능해진 사고를 시뮬레이션하기 위해 이단 예냉기의 첫째 단에서 열전달 경계면을 단열 처리하는 방식을 사용하였다. 이를 통해 이단 예냉기의 첫째 단을 통해 폐열이 제거되지 않는 상황을 모사할 수 있었다. 아래 표는 천이해석 결과를 요약한 것이다.

표 3.1.8 MED 담수플랜트를 통한 폐열 회수가 불가능해진 사고에 대한 천이해석 결과

Reactor thermal power (MW)	Steady state	600 → 588 (2% ↓)
	Maximum	600 (-)
	Minimum	581 (3.2% ↓)
Generator power (MW)	Steady state	293 → 288 (1.7% ↓)
	Maximum	293 (-)
	Minimum	287.95 (1.68% ↓)
Average core temperature (°C)	Maximum	736.22 (0.025% ↑)
	Minimum	735.91 (0.017% ↓)

③ 열제거원을 통한 폐열 제거가 불가능해진 사고 (Loss of heat rejection (Heat sink))

열제거원을 통한 폐열 제거가 불가능해진 사고도 MED 담수플랜트에 대한 사고와 유사하게 이단 예냉기의 둘째 단에서 열전달 경계면을 단열 처리하는 방식으로 사고 상황을 모사하였다. 아래 표는 천이해석 결과를 요약한 것이다.

표 3.1.9 열제거원을 통한 폐열 제거가 불가능해진 사고에 대한 천이해석 결과

Reactor thermal power (MW)	Steady state	600 → 427 (28.8% ↓)
	Maximum	600 (-)
	Minimum	420 (30% ↓)
Generator power (MW)	Steady state	293 → 210 (28.3% ↓)
	Maximum	293 (-)
	Minimum	209.8 (28.4% ↓)
Average core temperature (°C)	Maximum	737.90 (0.25% ↑)
	Minimum	734.74 (0.176% ↓)

④ 과랭 사고

우리는 앞에서 소개한 과랭 사고를 모사하기 위해, 먼저 이단 예냉기 첫째 단의 냉각수의 유량을 100배 증가시키고, 이단 예냉기 둘째 단의 냉각수의 온도를 22°C에서 1°C로 낮추었다. 아래 표는 천이해석 결과를 요약한 것이다.

표 3.1.10 과랭 사고에 대한 천이해석 결과

Reactor thermal power (MW)	Steady state	600 → 637 (6.2% ↓)
	Maximum	660 (10% ↑)
	Minimum	600 (-)
Generator power (MW)	Steady state	293 → 328 (11.9% ↑)
	Maximum	328 (11.9% ↑)
	Minimum	293 (-)
Average core temperature (°C)	Maximum	736.40 (0.050% ↑)
	Minimum	735.49 (0.074% ↓)

(다) 결과 분석

GAMMA-T code를 이용한 안전해석은 극단적인 두 경우에 대해서 수행하였다. 담수시스템의 문제로 담수시스템에 의해 폐열이 전혀 제거되지 않을 경우와 오히려 필요 이상으로 폐열을 제거할 경우가 그것이다. 안전해석 결과 사고발생 후 노심의 평균온도 최대변화가 두 가지 사고사례 모두에서 $\pm 0.1\%$ 미만으로 나타났다. 또한 전력생산의 감소는 담수시스템에 의해 폐열이 제거되지 않는 사고 사례에서 단 1.8% 밖에 되지 않았다. 담수시스템에 의해 필요 이상으로 폐열이 제거되는 사고사례에서는 오히려 전력생산이 약간 증가하였다. 담수시스템에 의해 폐열이 제거되지 않는 사고사례의 경우에 이처럼 전력생산의 변화가 미비했던 것은 다음 단에 있는 열제거원이 완충기의 역할을 하였기 때문으로 판단된다. 이는 완충기의 역할을 할 다음 단이 없는 열제거원의 경우, 열제거원을 통해 폐열이 제거되지 않는 사고사례에 대한 천이해석 결과에서 원자로의 열출력 변화, 전력생산의 변화, 노심의 평균온도 최대변화 등이 모두 담수시스템에 의해 폐열이 제거되지 않는 사고사례의 천이해석 결과에 비해 10배 이상 크게 나타났던 것을 통해 알 수 있다. 이처럼 담수시스템에 의해 발생할 수 있는 극단적인 두 가지 사고사례에 대한 안전해석을 통해, 본 연구에서 제시된 통합시스템의 경우 담수시스템에 문제가 발생하여도 기존 원자력 시스템의 안전에 특별한 문제가 없으며, 전력생산에 끼치는 영향도 미비하다는 판단을 내릴 수 있었다.

마. 고온가스냉각로용 고성능 열교환기인 PCHE 성능의 열수력적 해석

WHEN 시스템은 물 수소 전기 생산을 위한 다목적 원자로이다. 가스냉각로의 폐열을 이용한 담수화 설계로 사용될 PCHE의 열수력적 특성에 따라 담수의 양, 시스템의 안전성에 절대적 영향을 미치게 된다. 따라서 pre-cooler 쪽에 사용되는 PCHE의 열수력성질 검증은 필수적이므로, Helium-Water 상황에서 PCHE 실험을 수행하였다. 본 연구에서는 실험적 접근방법과 수치적방법을 모두 사용하였다.

실험을 위하여 그림1과 같은 실험루프를 구성하였다. 사용된 PCHE 는 150 mm x 144 mm x 896 mm 사이즈이고, 질량은 146 kg, PCHE 내부에는 고온측 저온측 각각 1280개의 micro-wavy 채널이 형성되어 있다. 채널 한 개의 형상은 그림2와 같다. 1차측은 고온 헬륨이 흐르는 폐쇄루프, 2차측은 저온 물이 흐르는 개방형 루프로 구성되었다. PCHE 입구 출구측 온도, 압력을 측정하고 circulator 앞부분에서 유량을 측정하여 실험을 진행하였다. 실험조건은 1차 헬륨쪽 1.78~1.85 MPa, PCHE 입구온도 80~240C, 유량 65~120 kg/h 이다. 물쪽은 0.1~0.51 MPa, PCHE 입구온도 10~26C, 유량 8~45 kg/min 이다.

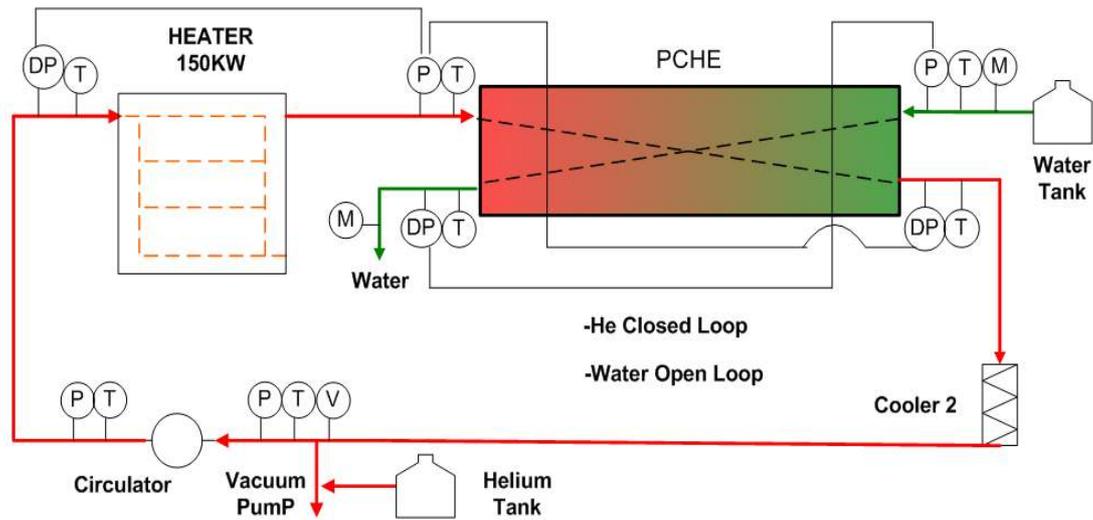


그림1. He-Water test loop

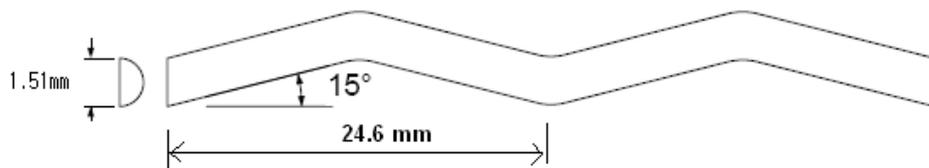


그림2. PCHE 내부 지그재그 채널의 형상

수치적 해석을 위하여 GAMBIT과 CFD code FLUENT를 사용하였다. 제한된 컴퓨터 계산능력과 시간으로 전체 PCHE 형상을 모두 묘사하기는 불가능하므로, 각 채널에 같은 유량이 흐른다고 가정하고, PCHE 형상을 periodic boundary condition을 사용하여 그림3과 같이 단순화하였다.

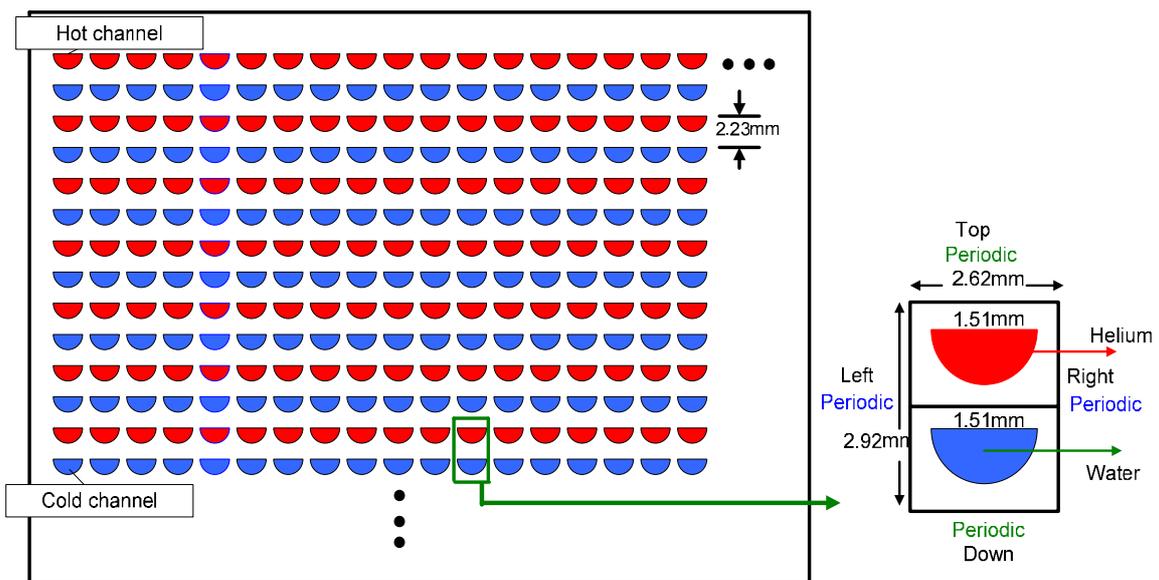


그림3. periodic boundary condition을 이용한 전체 PCHE형상의 단순화

실험적 방법과 수치적방법은 PCHE의 수평적배열과 수직적배열 두 가지 상태에 대해서 수행되었다. PCHE를 수평적으로 배열하였을 경우 (그림4, 그림5), 실험에서의 측정값과 수치적결과는 저온측 압력 부분에서 큰 차이를 보인다. 우리는 작동유체와 중력의 영향의 관계에서 오는 현상이라 생각하였다. 액체는 기체에 비해 density가 커서 아래로 더 가라앉을 경향이 크고, PCHE의 높이가 크면 이러한 현상은 더 가속화 될 것으로 예상하였다. 아래쪽은 잘 흐르지만, 위쪽은 잘 흐르지 않는 등 복잡한 현상이 관측될 것으로 보인다. 따라서 수직적 배열을 하여 실험한다면, 입구부분에서 골고루 중력의 영향을 받아, 이러한 현상들은 사라질 것으로 예측하여 PCHE의 수직적 배열 실험을 수행하였다.

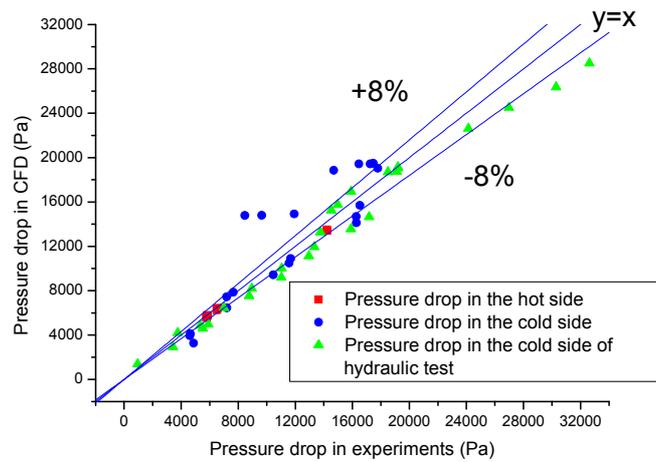


그림 4. PCHE 수평적 배열 실험시 압력변수 비교 (실험 vs. CFD)

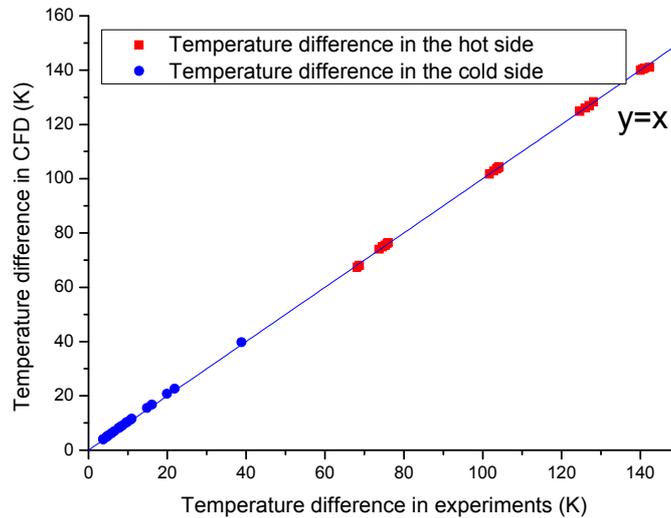


그림 5. PCHE 수평적 배열 실험시 온도변수 비교 (실험 vs. CFD)

수직적 배열 PCHE 실험을 수행한 경우의 결과는 그림 6과 7에 나타나 있다. 역시, 수직적 배열에서는 수평적 배열때보다 CFD 결과와 실험결과가 잘 일치함을 보여준다. 이는 수치적 해석에서 사용한 가정

및 입력변수들이 실험상황을 잘 반영하고 있다는 것을 말해준다. 이를 통하여, 우리는 액체인 작동유체를 사용할 경우 PCHE의 수직적배열이 수평적배열보다 안정적인 운전을 할 수 있음을 증명하였다.

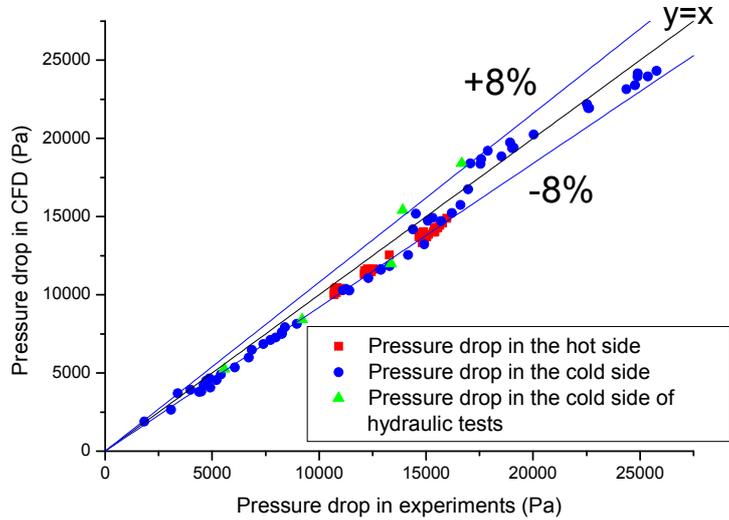


그림 6. PCHE 수직적 배열 실험시 압력변수 비교 (실험 vs. CFD)

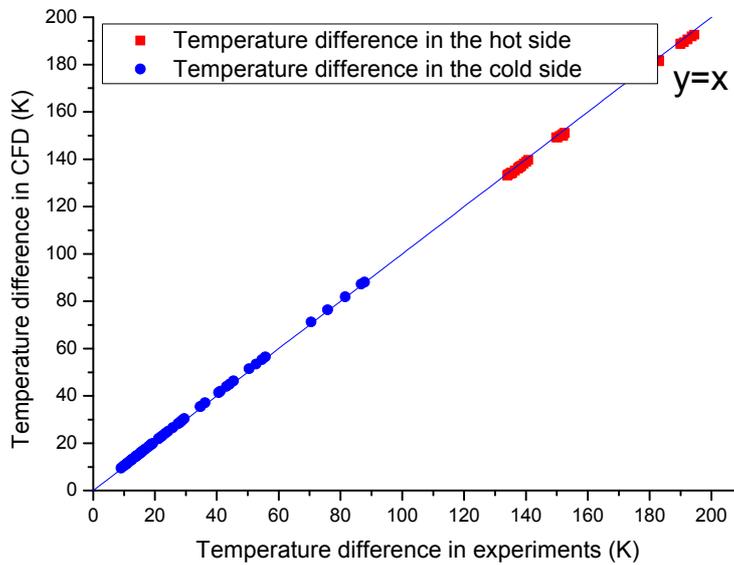


그림 7. PCHE 수직적 배열 실험시 온도변수 비교 (실험 vs. CFD)

우리는 PCHE의 안정적인 운영을 위하여 PCHE의 수직적 배열을 가정하고, 측류영역에서 PCHE의 열수력적 특성 해석에 사용될 수 있는 상관식을 개발하였다. 전체 측류영역을 실험으로 검증하기가 여건상 어려우므로, 실험으로 검증된 구간 이외에는 앞서 검증된 CFD 모델을 사용하여 범위를 확장하였다. Re 3000 구간 까지 확장했을 때 얻어지는 $fxRe$ vs. Re 의 결과는 그림 8과 같다.

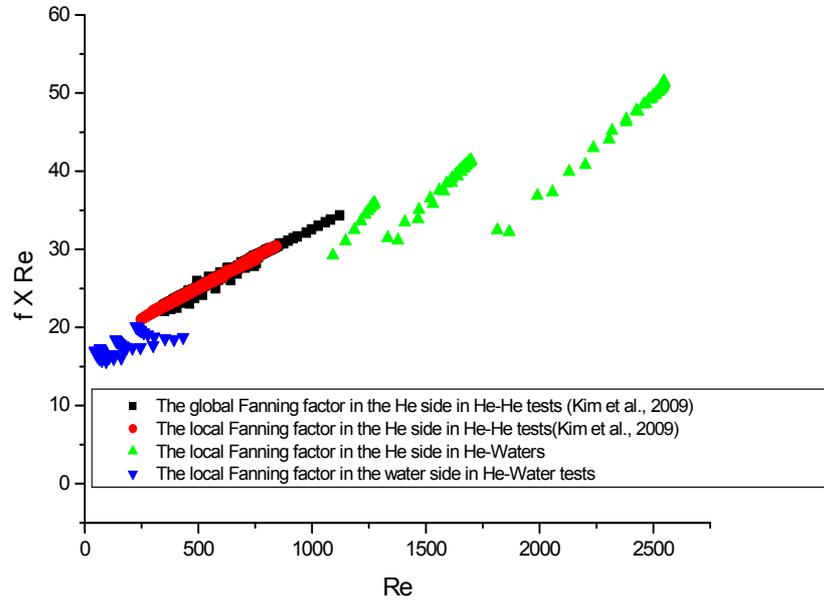


그림 8. He-He 실험 및 He-Water 실험의 Fanning factor x Re vs. Re

He-He 실험의 경우와 달리, He-Water 실험의 경우 데이터들이 일관성을 보이지 않는다. He-He 실험의 온도 분포와 He-Water 실험의 온도 분포를 비교했을 때 (그림 9,10), 일관성을 보이지 않는 지점들은 온도의 변화가 큰 고온 입구와 저온 출구쪽의 지점인 것을 확인하였다. He-Water test의 경우 진행 방향의 수직방향의 온도변화가 매우 크다. 따라서 일관성에서 벗어난 점들을 예측할 수 있는 변수들을 체크하였다. (온도와 관계된 term들, 온도, viscosity, 밀도, dynamic viscosity 등의 변수) 그 결과 dynamic viscosity변수로 표현하는 것이 가장 잘 불일치성을 표현할 수 있고, 이를 correction factor로 사용하여 상관식을 제안하였다.

$$f_p \cdot Re = 15.78 + 4.868 \times 10^{-3} \cdot Re^{0.8416} - C.F \quad (1)$$

$$\text{where } C.F = 10.939 - 11.014 \frac{v_s}{v_b}$$

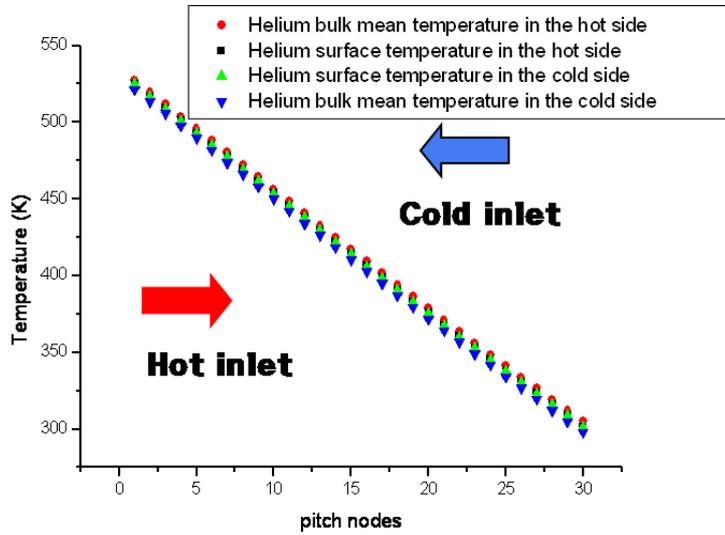


그림 9. He-He 실험의 PCHE 내부 온도

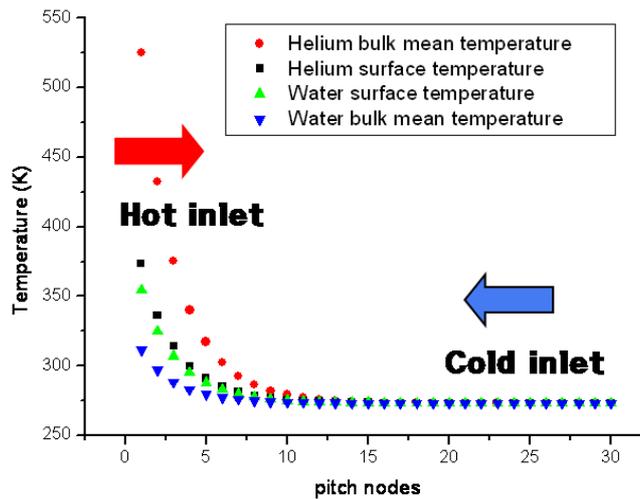


그림 10. He-Water 실험의 PCHE 내부 온도

Nusselt number 상관식 multiple regression의 방법을 이용하여 개발되었다. 헬륨과 물쪽 데이터를 모두 사용하여 하나의 상관식으로 표현되었고, 헬륨과 물의 Nusselt number를 예측할 수 있다. 개발된 상관식은 다음과 같다.

$$Nu = 4.089 + 0.00365 \cdot Re \cdot Pr^{0.58} \quad (2)$$

제 2 절. HELP(High-Economical Low-Pressure) SI cycle

1. 저압 운전용 중간 열교환 감압 공정

고온의 열원을 이용하는 열화학 공정에서는 일반적으로 고압 환경이 조성된다. 이런 고온·고압의 환경은 구조물의 부식을 가속시키는 주요 환경이 된다. 고온·고압의 환경이 요구되는 원자력 수소 생산용 SI 사이클의 경우, 초고온 가스 냉각로를 통하여 고온·고압의 헬륨으로부터 열원을 제공받아 황산을 농축·분해하는데, 강산인 황산을 850 °C 이상의 고온 환경과 7 MPa의 고압 환경에서 운전하는 것은 황산의 강한 부식성으로 인해 공정에 사용되는 장치를 노화시키는 주요 원인이 된다. 현재 고온·고압의 환경에서 강한 내식성을 가진 금속 재료들이 개발되고 있지만 그 성능이 만족스럽지 못하거나 귀금속을 사용하여 경제적이지 않다. 이와 같은 환경에서 고압의 환경을 제거하면 금속 이외에 장치의 재료 선택에 다양성을 줄 수 있으나 큰 차압으로 인한 구조적 건전성 등 다양한 문제점이 발생할 수 있다.

따라서 본 연구에서는 고온·고압의 열원이 존재하는 원자로측과 고온·저압의 환경에서 운전하는 수소 생산 계통(이하 저압 계통) 사이에 중간 열교환용 감압 계통을 두어 고압 계통에서 받은 고온의 열원을 저압 계통에 전달할 때 감압 과정을 통하여 고압 환경을 제거함으로써 저압 계통의 재료의 부식성을 낮추었고, 용융염 또는 액체 금속을 중간 열교환용 감압 계통의 운전 유체로 사용함으로써 열전달 능력을 향상시킬 뿐만 아니라 가압에 드는 일을 줄일 수 있는 고온·저압 열화학 공정용 중간 열교환용 감압 계통을 개발하여 SI 사이클의 산업화 가능성을 확보하였다.

아래의 그림과 같이 고온·고압의 원자로측과, 이를 고온·저압의 환경에서 이용하는 저압 계통 사이에 액체 금속이나 용융염을 운전유체로 하는 중간 열교환 공정을 수행하며 그 과정에서 감압 및 가압 과정을 수반한다. 그 결과, 저압 계통은 고온·고압 상태로 인한 부식성이 강한 환경에서 고온·저압 상태가 되어 부식성이 약해질 수 있다. 이로 인해, 고온·고압·강산성의 가혹한 조건을 이겨내기 위한 고가의 재료를 사용하지 않아 초기 건설 비용을 줄일 수 있을 뿐만 아니라 구조물 강도문제로 그 사용이 고려되지 않았던 세라믹 등 재료의 선택이 다양해져 고온 열화학 공정의 건전성 및 경제성 개선을 가져올 수 있다.

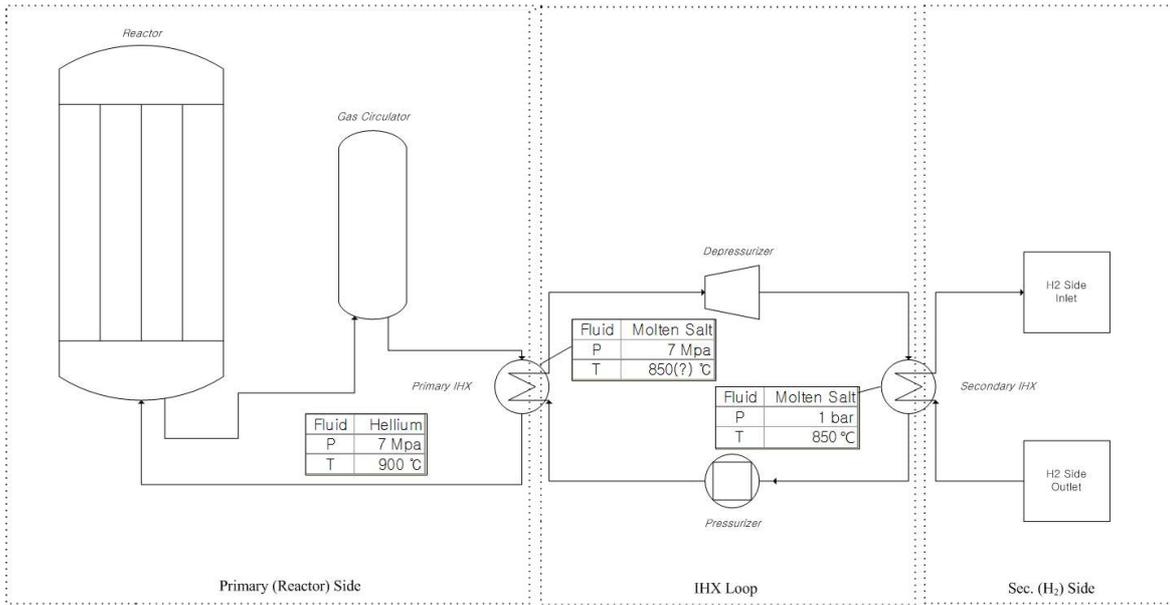


그림 3.2.1 중간 열교환용 감압 계통 개념도[1]

아래 표에서는 중간 열교환용 감압 계통에 사용될 수 있는 대표적인 운전 유체들의 물리적 특성과 중간 감압 계통 운전에 요구되는 가압 일을 나타낸다. 용융염을 사용할 경우 요구되는 가압 일은 물을 사용하였을 때와 크게 다르지 않으며 액체 금속인 나트륨에 비하여 적은 일을 요구한다. 운전 비용을 감안한다면 BeF₂를 포함한 염들이 가장 적은 일을 필요로 한다. 가압 일은 질량유량을 하기 (식 1)을 통하여 구한 다음, 이를 (식 2)에 대입하여 구하였다. 이 때 원자로의 출력은 600 MW, 온도차는 400 °C, 압력차는 6.9 MPa로 가정하였다.

$$\dot{m} = \frac{Q_{\text{원자로}}}{C_p \Delta T} \quad (\text{식 3.2.1})$$

(\dot{m} = 질량 유량, $Q_{\text{원자로}}$ = 원자로 출력, C_p = 정압 몰 열용량, ΔT = 온도차)

$$W_{\text{펌프}} = \dot{m} \frac{\Delta P}{\rho} \quad (\text{식 3.2.2})$$

($W_{\text{펌프}}$ = 펌프의 가압 일, \dot{m} = 질량 유량, ρ = 유체 밀도, ΔP = 압력차)

표 3.2.1 운전 유체 특성 및 유체별 질량 유속, 가압 일

유체	ρ (kg/m ³)	C_p (J/kg°C)	\dot{m} (kg/s)	가압 일 (MW)
물 (300° C)	1370	3035.04	494.23	2.49
나트륨 (550° C)	820	1280.49	1171.43	9.86
LiF-BeF ₂	1940	2424.74	618.62	2.20
LiF-NaF-BeF ₂	2000	2058.00	728.86	2.51
NaF-BeF ₂	2010	2194.03	683.67	2.35
LiF-NaF-KF	2020	1892.08	792.78	2.71
LiF-NaF-RbF	2690	983.64	1524.94	3.91
LiF-NaF-ZrF ₄ (26-37-37)	2790	1264.52	1186.22	2.93
KF-ZrF ₄	2800	1050.00	1428.57	3.52
LiF-ZrF ₄	3090	1223.30	1226.19	2.74
NaF-ZrF ₄	3140	1177.07	1274.35	2.80
Rb-ZrF ₄ (58-42)	3220	834.78	1796.88	3.85
납	207210	116.95	12825.64	0.43
주석	7310	178.69	8394.63	7.92

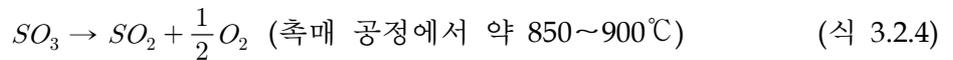
2. 저압 운전용 황산 분해 공정

가. 황산 분해기 설계용 Point model

본 연구에서는 황산 분해기 설계에 필요한 여러 가지 설계 변수들을 고려한 Point model 을 제시하여 이를 활용하여 분해율, 출구 온도, 압력 강하 등 출구에서의 변수들을 예측할 수 있게 하였다.

(1) Point model 유도 [1]

황산 분해는 아래와 같이 두 가지 반응으로 나누어진다.



황산에서 분해된 삼산화황이 이산화황으로 분해되는 과정에서 고온의 열원을 필요로 하며 강한 흡열반응이며 촉매를 필요로 한다. 삼산화황의 출구에서 분해율을 나타내면 다음과 같다.

$$X(x, y, z) = \frac{\dot{n}_{SO_3, \infty} - \dot{n}_{SO_3}(x, y, z)}{\dot{n}_{SO_3, \infty}} \quad (\text{식 3.2.5})$$

($\dot{n}_{SO_3, \infty}$: 입구 몰유속, $\dot{n}_{SO_3}(x, y, z)$: x, y, z 에서 몰유속)

윗 식은 최초 황산 분해에 있어 물의 영향을 고려하지 않았다. 물의 영향을 고려하여 x, y, z 에서의 분해율을 고려하면 다음과 같다.

$$Y(x, y, z) = \frac{\dot{n}_{SO_3, \infty} - \dot{n}_{SO_3}(x, y, z)}{\dot{n}_{SO_3, \infty} + \dot{n}_{H_2O, \infty}} = \frac{\dot{n}_{SO_3, \infty} - \dot{n}_{SO_3}(x, y, z)}{\dot{n}_{total, \infty}} = X(x, y, z) \frac{\dot{n}_{SO_3, \infty}}{\dot{n}_{total, \infty}} \quad (\text{식 3.2.6})$$

황산 분해기를 파이프 모양의 plug-flow로 가정하여 r, θ 방향으로의 변화가 없다고 가정하면 삼산화황의 분해식은 3D에서 1D로 표현할 수 있으며 다음과 같다.

$$\dot{n}_{total, \infty} dY = \gamma dA \quad (\text{식 3.2.7})$$

(γ :반응속도, dA : dZ 에 해당하는 촉매 표면적)

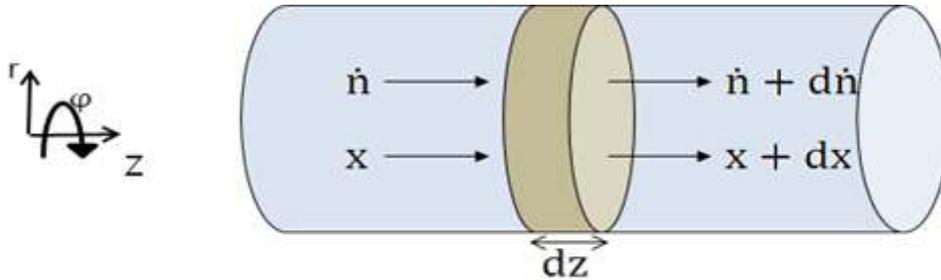


그림 3.2.2 plug flow

삼산화황 분해 반응을 일차식으로 가정하고 반응속도 γ 를 아레니우스 식으로 표현하면 다음과 같다.

$$\gamma = K[SO_3] = \beta \exp(-E_a/RT)[SO_3] \quad (\text{식 3.2.8})$$

(β :pre-exponential 인자, E_a :활성화에너지, R :기체상수, $[SO_3]$:삼산화황 농도)

윗 식을 정리하여 적분식으로 표현하면 다음과 같다.

$$\int_0^{Y_{out}} \frac{dY}{\gamma} = \int_0^{A_{cat total}} \frac{dA}{n_{total, \epsilon}} = \frac{A_{cat total}}{n_{total, \epsilon}} \quad (\text{식 3.2.9})$$

(Y_{out} : 물을 고려한 출구 분해율, A_{total} : 총 촉매 표면적)

윗 식을 적분하기 위하여 γ 를 물을 포함한 인자인 Y 로 표현하고, 삼산화황의 농도를 이상기체 법칙을 따른다고 가정하여 정리하면 다음과 같다.

$$[SO_3] \approx \frac{(P_{op} + \overline{\Delta P})}{RT} \alpha_{SO_3} \quad (\text{식 3.2.10})$$

$$\alpha_{SO_3} = \frac{n_{SO_3}}{n_{SO_3} + n_{SO_2} + n_{O_2} + n_{H_2O}} = \frac{n_{SO_3} - Y n_{total}}{n_{total} + 0.5 n_{total} Y} \quad (\text{식 3.2.11})$$

$$\int_0^{Y_{out}} \frac{dY}{\gamma} \approx \frac{1}{\beta \exp(-E_a/RT)} \int_0^{Y_{out}} \frac{dY}{[SO_3]} = \frac{RT}{\overline{K}(P_{op} + \overline{\Delta P})} \int_0^{Y_{out}} \frac{n_{total} + 0.5 n_{total} Y}{n_{SO_3, \epsilon} - n_{total} Y} dY \quad (\text{식 3.2.12})$$

윗식에서 \overline{T} 는 반응기내의 평균온도이다. 계속해서 적분하여 정리하면 다음과 같다.

$$\frac{A_{cat total} \overline{K}(P_{op} + \overline{\Delta P})}{n_{total} RT} = -0.5 Y_{out} - \left[\ln \left(1 - \frac{n_{total, \epsilon}}{n_{SO_3, \epsilon}} Y_{out} \right) \left(1 + \frac{0.5 n_{SO_3, \epsilon}}{n_{total, \epsilon}} \right) \right] \quad (\text{식 3.2.13})$$

윗 식에서 표현된 촉매 표면적 (A_{total}), 아레니우스 식, 운전 압력 (P_{op}), 총 몰유량(n_{total}), 입구 조성 ($\frac{n_{SO_3, \epsilon}}{n_{total}}$) 등은 디자인 인자들이며, 출구 분해율 ($X_{out} = \frac{n_{SO_3, \epsilon}}{n_{total}} Y_{out}$), 압력강하($\overline{\Delta P}$), 평균온도(\overline{T}) 등은 변수들이다.

압력강하를 예측하기 위하여 Ergun equation을 사용하였으며 다음과 같다[2].

$$\frac{|\Delta P|}{L} = \frac{150\mu(1-\epsilon)^2}{D_p^2 \epsilon^3} V_\infty + \frac{1.75\rho(1-\epsilon)}{D_p \epsilon^3} V_\infty^2 \quad (\text{식 3.2.14})$$

(μ : 점도, ρ : 밀도, V_∞ : 표면속도, ϵ : 공극률, D_p : 촉매지름)

(2) CFD검증

개발된 Point model의 검증을 위하여 CFD코드인 FLUENT 6.3.26을 이용하여 비교하였으며 FLUENT에 사용된 격자는 총 156,250개이며 삼산화황의 분해기는 튜브형태의 2-D 촉매층 경계조건을 사용하였다. 튜브의 벽면은 단열표면으로 처리하였고, 촉매는 packed-bed porous body로 처리하였으며 운전 기체는 이상기체로 가정하였다.

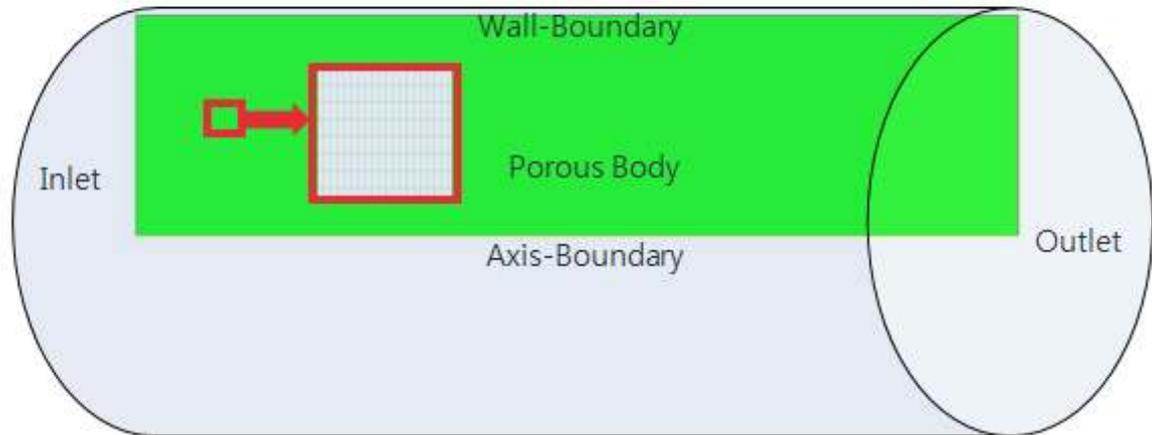


그림 3.2.3 CFD 검증용 삼산화황 분해기와 격자 형성

아래의 그림은 반응기 내부의 온도를 상수로 두고 Point model과 CFD코드를 비교한 것이다. 출구에서의 분해율은 거의 동일하며 압력강하 역시 서로 좋은 일치를 보여준다. 삼산화황의 분해는 강한 흡열 반응이므로 반응기 내부의 온도가 변할 수 있다는 가정 하에 반응기에 열을 가해주지 않고 반응을 진행 시켰을 경우에도 두 경우 모두 비슷한 결과를 나타내었다.

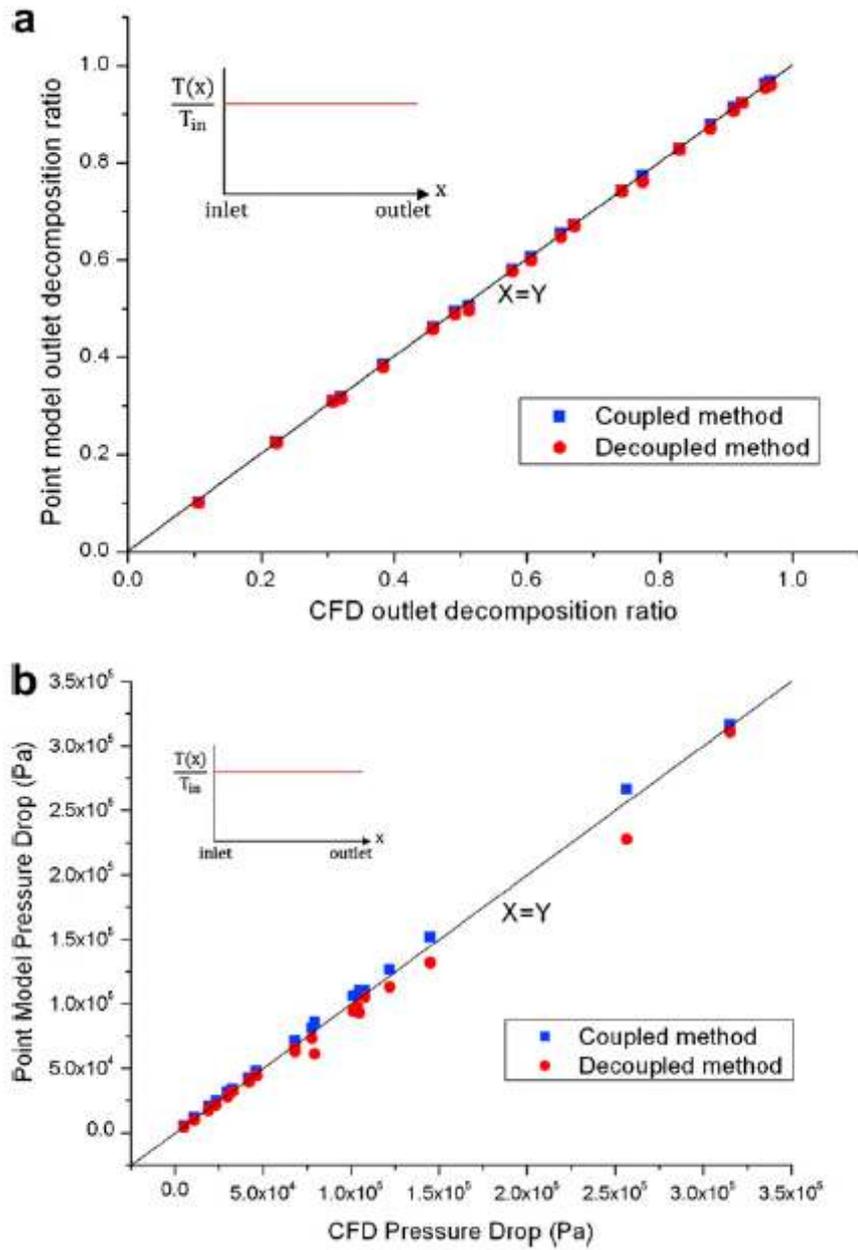


그림 3.2.4 등은 상황에서의 Point model과 CFD의 비교
(a) 출구분해율 (b) 압력강하

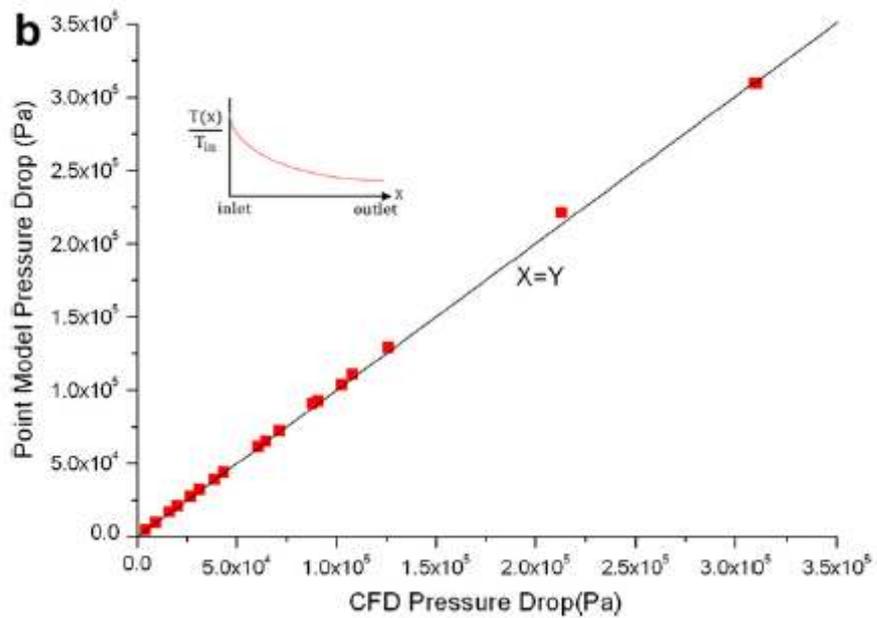
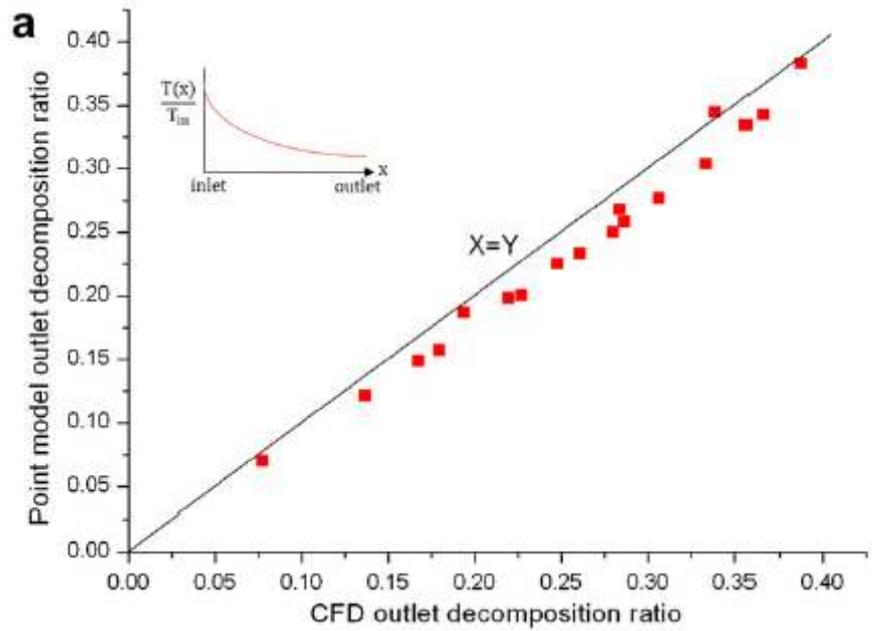


그림 3.2.5 단열 상황에서의 Point model과 CFD의 비교
(a) 출구분해율 (b) 압력강하

(3) Point model의 물리적 의미

Point model을 설계에 응용하기 위하여 식(3.2.13)의 좌변을 무차원수 α 로 설정하고 이는 다양한 설계변수들로 표현된다.

$$\alpha = \frac{A_{total} \bar{K}(P_{op} + \overline{\Delta P})}{n_{total} RT} \quad (\text{식 3.2.15})$$

아래의 그림은 무차원수 α 에 따른 출구 분해율의 변화를 황산 이송량에 따라 나타낸 것이다. 황산 분해율은 α 가 증가함에 따라 증가하나 α 가 3 이상에서는 그 변화량이 크지 않다. 예를 들어 α 가 3 이하의 영역에서는 촉매의 양을 2배 증가시켰을 때 그 효과를 크게 볼 수 있지만 3 이상의 영역에서는 그 효과가 작음을 나타낸다.

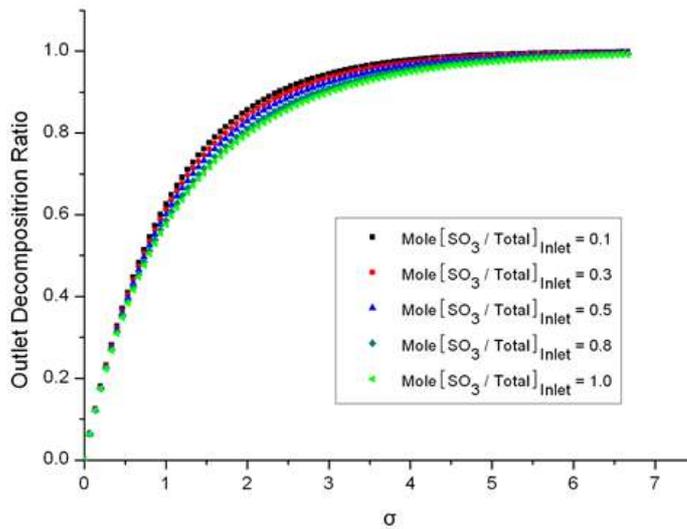


그림 3.2.6 무차원 변수 σ 와 입력 몰수에 따른 출구 분해율 변화

Point model을 실제 설계에 응용하여 각각 촉매크기, 입구 유속, 반응기 온도, 운전 압력에 따른 반응기 크기와 압력 강하를 살펴보았다. 각각의 경우 분해율 90%에 이르기 위한 반응기 길이와 그에 따른 압력 강하를 나타내었다. 삼산화황의 분해 반응에 있어서 반응속도는 1wt% Pt촉매를 사용한 반응상수를 사용하여 계산하였으며 촉매의 공극율은 0.39로 가정하였다. 비교를 위한 조건은 표와 같으며 그 결과는 다음과 같다.

표 3.2.2 삼산화황 분해기 시험조건

	Case 1	Case 2	Case 3	Case 4
출구 분해율	0.9	0.9	0.9	0.9
반응기 지름	2m	2m	2m	2m
반응기 길이	결정	결정	결정	결정
촉매 지름	결정	0.05m	0.05m	0.05
운전 압력	2atm	2atm	2atm	결정
입구 질량유속	15kg/sec	결정	15kg/sec	15kg/sec
입구 몰유속	0.5	0.5	0.5	0.5
온도	850	850	결정	850

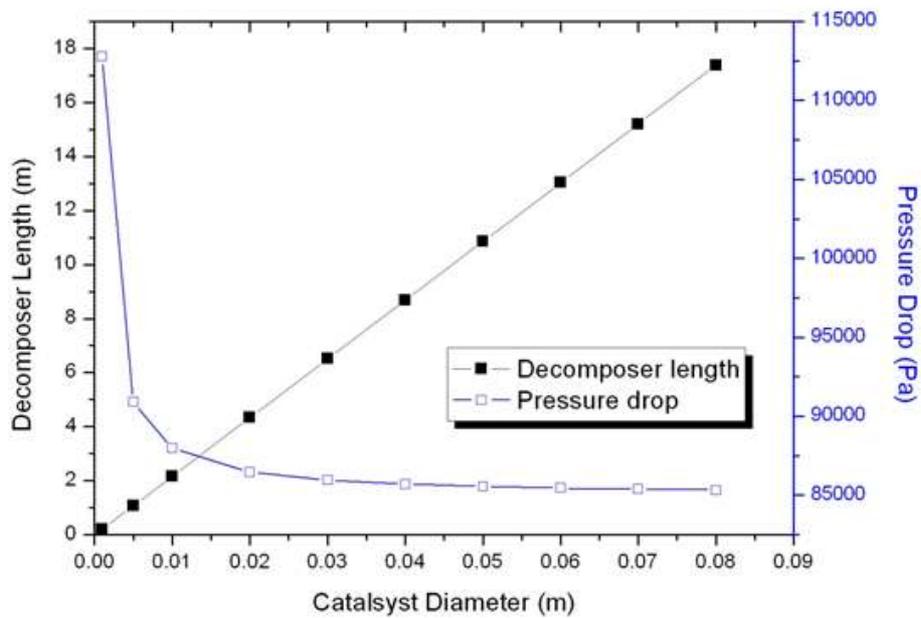


그림 3.2.7 촉매 크기에 따른 분해기 크기와 압력강하

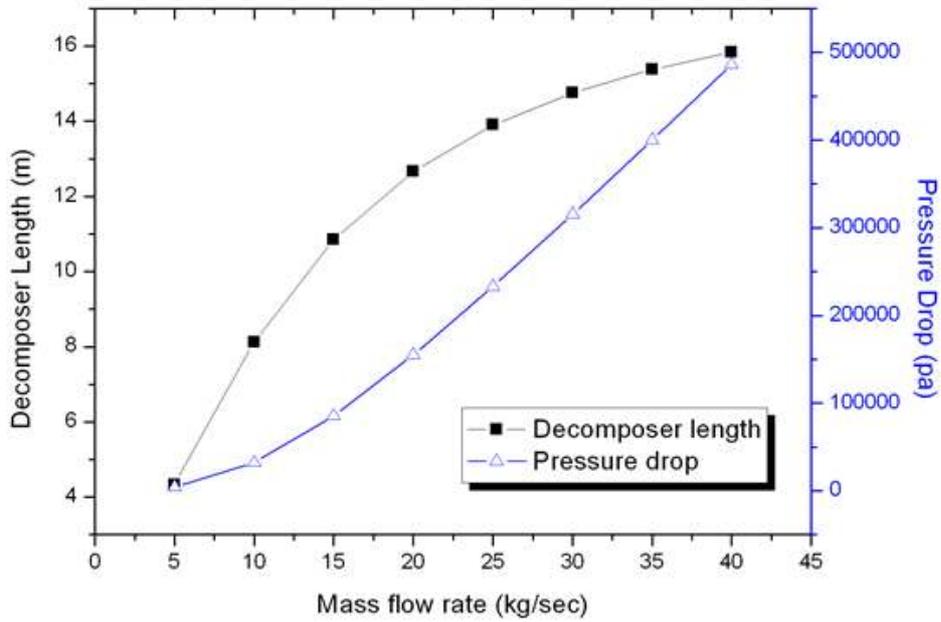


그림 3.2.8 질량 유속에 따른 분해기 크기와 압력강하

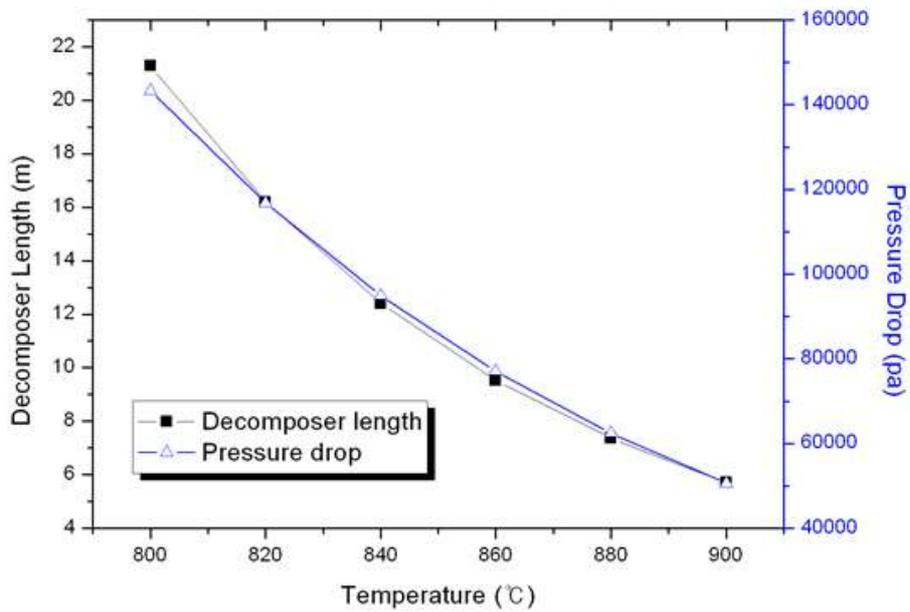


그림 3.2.9 반응 온도에 따른 분해기 크기와 압력강하

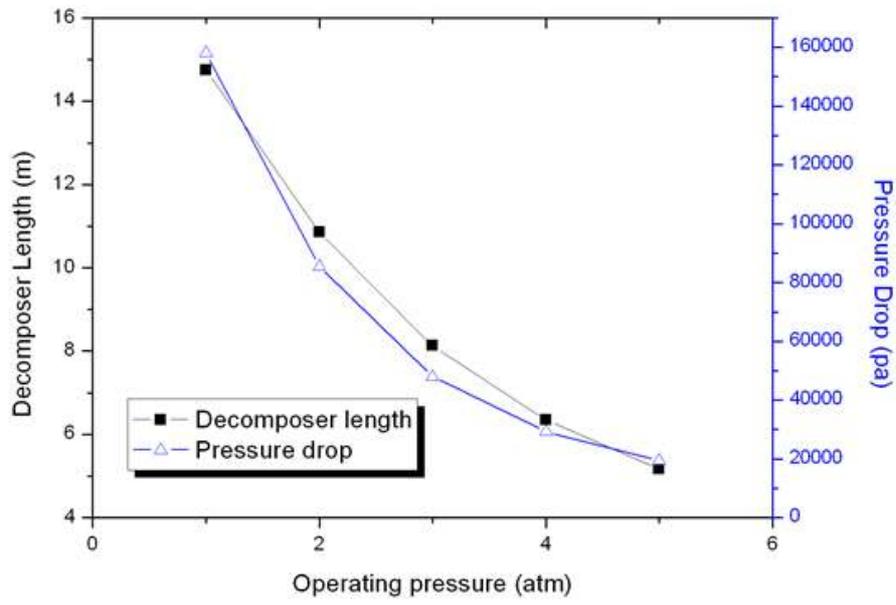
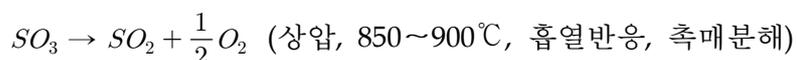
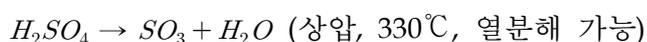


그림 3.2.10 운전 압력에 따른 분해기 크기와 압력강하

나. 황산 분해용 촉매 선정 및 시험

(1) 황산 분해용 촉매 선정

Bunsen 반응 후 농축된 황산을 분해하기 위하여 약 900°C의 높은 열원을 공급해야한다. 저압 운전이 가능하다고 하였을 때 황산은 증발기에서 약 330°C에서 끓기 시작하며 기화된 황산은 그대로 열분해되어 삼산화황과 증기로 분해된다. 삼산화황의 분해 반응은 열적으로 안정하여 열분해 방식으로는 분해가 어려워 촉매분해가 필요하며 강한 흡열반응이므로 열원이 계속 공급되어야 한다. 또한 평형전환율이 700°C에서 60% 정도이므로 상업적 운전이 가능한 결과를 얻기 위해서는 고온의 열원이 필요로 하며 원자로 또는 태양열 등으로부터 열을 전달 받을 수 있다.



따라서 원자력 수소 생산에 필요한 수율을 얻기 위해서는 고온·강산성 환경에서 운전 가능한 촉매가 반드시 필요하며 본 연구에서는 기존에 발표된 연구자료들을 바탕으로 황산분해용 촉매 선정 작업을 수행하였다.

황산 분해용 촉매를 선정하기 위한 기준은 다음과 같다.

- 활성이 높을 것 : 60% 이상
- 내구성이 강할 것 : 최소 100시간 이상 데이터 확보
- 비귀금속 촉매일 것 : 경제성 고려

표 3.2.3 황산 분해용 촉매 [1-6]

Year	Affiliation	Stability Test	Catalyst	Support material	Shape	Operating Temperature	Initial Conversion	Conversion
1984	Westinghouse	~100h	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	powder	830-850 /C		94%
1989	Yokohama Nat. Univ.	No	Cr ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	pellet	600-1000 /°C		>70%
2006	Hitachi	No	Fe ₂ O ₃			600-1100		< 40%
2006	ENEA	No	Fe ₂ O ₃	quarz wool	powder	800-1000 /c		>80%
2007	BhaBha Atm. Rch. Cnt.		Fe, Cr		powder	400-800 /c		>80%
2007	KIST	~170h	Fe/ Cu/ Al=1:1:2		powder	650-1000 /c	70%	~60%
2007	KIST	~170h	Fe/ Al=1:1		powder	650-1000 /c	77%	~30%
2007	INL	~250h	Pt	metal oxide	powder	800-850 /c	20-50%	<30%
2008	INL	~170h	CuOCrO ₃		powder	800-850 /c	65%	~60%
2008	INL	~170h	NiFe ₂ O ₄		powder	800-850 /c	35%	~30%

위의 기준을 고려하여 현재까지 발표된 황산 분해용 촉매의 특성을 비교하면 아래 표와 같다. 조사된 촉매들 중 Fe_2O_3 , Fe/Cu 촉매, CuOCrO_3 , FeCr 등이 활성 60% 이상으로 높은 활성을 보였다. 이들 촉매 중 100시간 이상의 운전 데이터가 있고, 상용으로 구하기 쉬운 촉매로 Fe_2O_3 와 CuOCrO_3 를 우선 선정하여 시험대상으로 삼았다.

Fe_2O_3 의 경우 제조사가 제공한 형태 그대로 사용하였으며 CuCrO_3 의 경우 상용 촉매로서 많은 연구기관들이 황산 분해 촉매의 비교 대상으로 삼는 촉매이다.

(2) 황산 분해 촉매 활성, 내구성 검증 시험

앞서 선정된 촉매의 활성 및 내구성을 검증하기 위하여 일정량의 황산을 증발기에 흘려주고 증발된 황산을 고온의 반응기로 이송해 촉매층을 거쳐 생성된 산소의 양을 측정하여 황산의 분해율을 측정하였다. 이 때 황산 가스의 역류와 정체를 막고 측정된 양의 기준을 삼기 위하여 불활성 기체인 Ar(99.999%)을 MFC(0~500cc/min, Brooks)를 통하여 함께 흘려주었다. 황산의 공급은 미량 정량펌프(QG150, Fluid Metering Inc.)를 사용하여 0.1ml/min으로 공급하였다. 증발기는 파이렉스로 제작하였으며 온도 500°C에서 가열, 증발, 분해되도록 하였다. 증발기와 반응기 사이는 히팅테입으로 보온하였다. 황산 분해 반응기는 내경 1/2 inch 석영관으로 제작하였으며 튜브형태의 퍼니스로 가열한다. 촉매는 반응기 가운데 위치하며 quartz wool로 고정하였다. 반응기를 지난 생성물들은 NaOH (1N) 용액을 지나면서 이산화황 및 미반응 삼산화황은 흡수되고 Ar과 산소만 측정기로 이송된다. 산소의 측정은 GC (GC6200, DS사이언스)로 농도를 측정하였다.

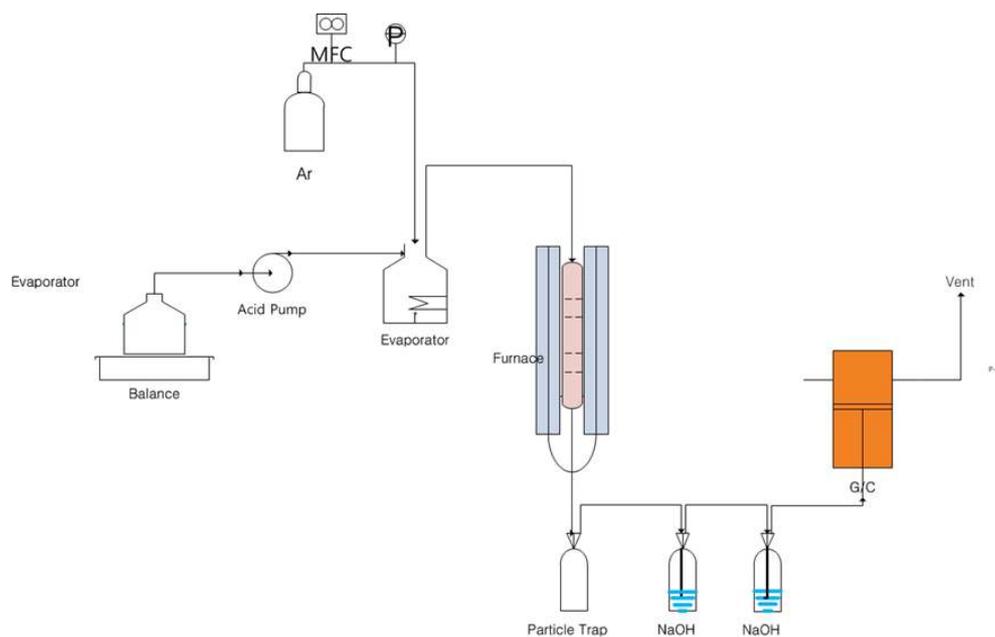


그림 3.2.11 황산 분해 촉매 시험 장치 개략도

황산의 분해율은 생성된 산소의 양을 통하여 계산하는데 그 과정은 다음과 같다.

- 산소 생성량 계산 : $\dot{V}_{O_2} = C_{O_2} \times \dot{V}_{Ar}$ (식 3.2.16)

- 산소 몰유량 계산 : $\dot{n}_{O_2} = \frac{P\dot{V}_{O_2}}{RT}$ (가정, 이상기체 법칙) (식 3.2.17)

- 분해율 : $yield(\%) = \frac{\dot{n}_{SO_3, \text{생성}}}{\dot{n}_{H_2SO_4, \text{공급}}} = \frac{2 \times \dot{n}_{O_2, \text{생성}}}{\dot{n}_{H_2SO_4, \text{공급}}} \times 100$ (식 3.2.18)

위의 사항을 바탕으로 측정된 황산의 분해반응결과는 다음과 같다.

첫 번째 그림은 CuCrO₃ 1g을 800°C에서 반응시킨 결과이다. 황산의 분해율은 최초 12%였으나 차츰 떨어져 77분에는 10%로 감소하였다.

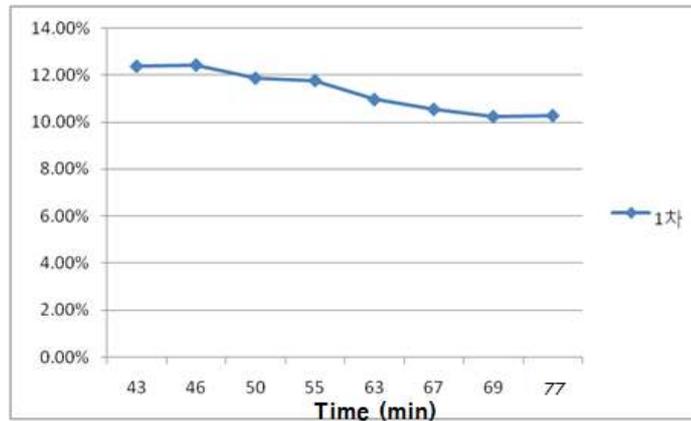


그림 3.2.12 CuCrO₃ 분해 시험 결과 (1)

두 번째 그림은 CuCrO₃를 800°C에서 황산을 2ml/min으로 공급한 결과이다. 분해율은 40분에서 최대 9%였으나 이후 차츰 떨어져 97분에는 7%로 감소하였다.

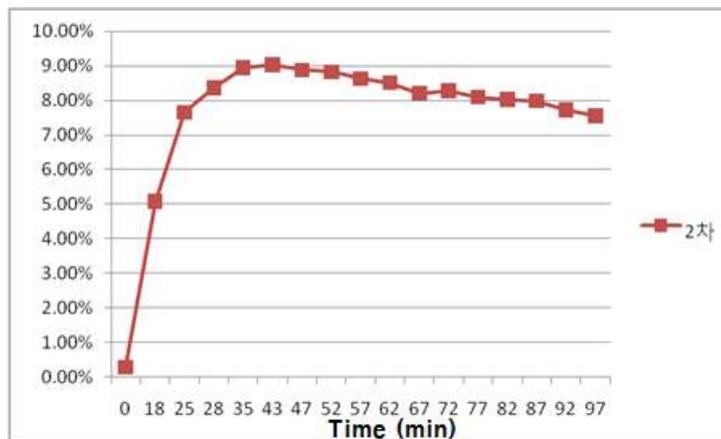


그림 3.2.13 CuCrO₃ 분해 시험 결과 (2)

실험 결과 CuCrO_3 는 약 3시간 실험 후 그 부피와 양이 현저하게 줄어든 것을 육안으로 볼 수 있었고 석영반응관의 후단(down stream)에서 초록색 물질이 석출(Cr이라고 추정)되어 있는 것을 발견하였다.

Fe_2O_3 1g의 활성을 시험해 본 결과는 다음과 같다. 반응의 온도는 800°C 이며 황산은 $1\text{ml}/\text{min}$ 으로 공급하였다.

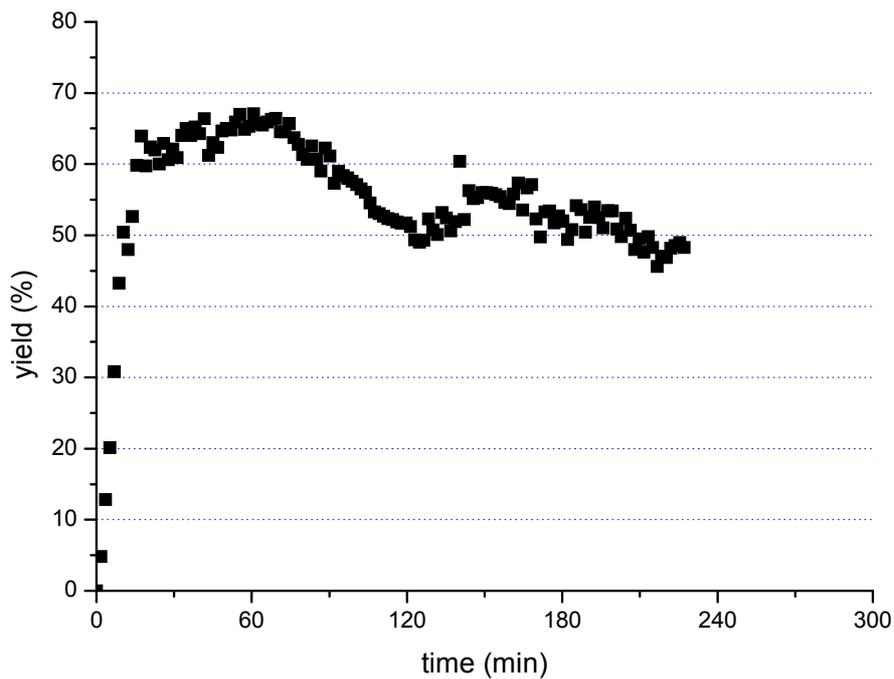


그림 3.2.14 Fe_2O_3 1g의 활성

실험결과 60분에서 최대 분해율을 가졌으며 약 67%의 분해율을 보였다. 그러나 최대수율을 보인 후 지속적으로 분해율이 감소하여 약 6시간 후에 50%까지 감소하였다. 같은 조건에서 실험을 수행하여 105시간 까지 지속한 결과 분해율은 105시간에서 50%를 기록하였다.

Fe_2O_3 촉매의 황산 분해 수율을 높이기 위하여 촉매의 양을 3g, 황산 공급은 $0.08\text{ml}/\text{min}$, 반응온도는 850°C 에서 수행하였다. 본 실험에서는 앞선 결과와 달리 120시간의 운전시간 동안 수율의 변화가 거의 없었으며 850°C 평형전환율인 85%에 근접하는 결과를 유지하였다. 실험 중간의 분해율이 떨어져 있는 점들은 장치 유지보수 시 발생한 결과들이다.

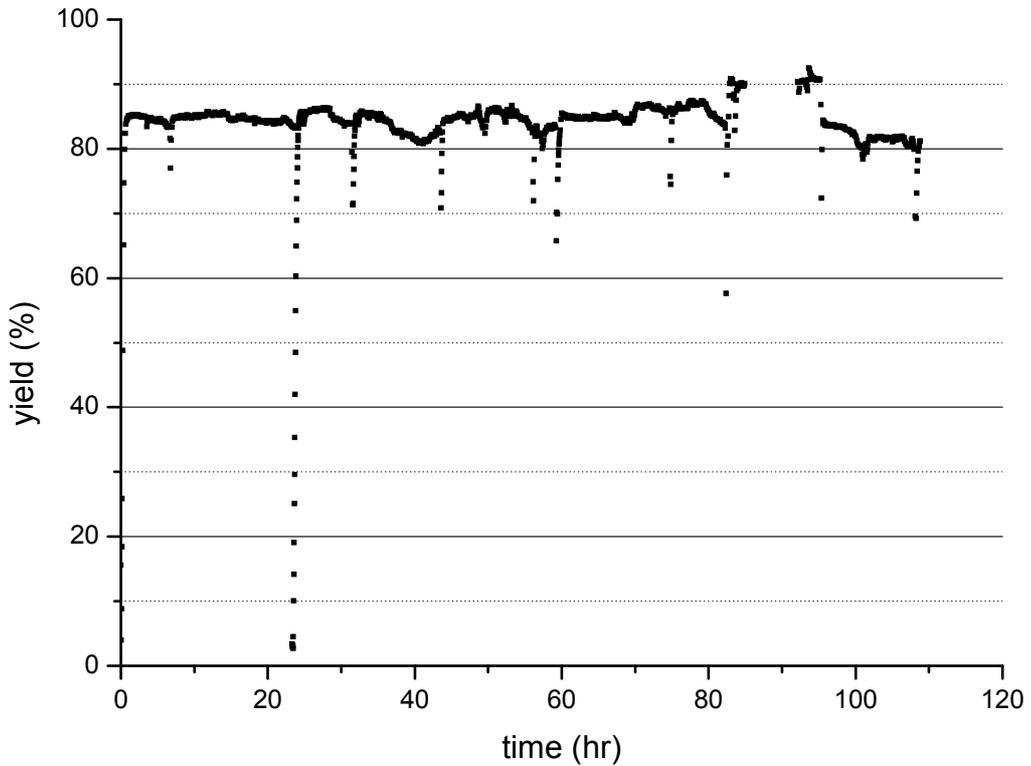


그림 3.2.15 Fe₂O₃ 3g의 활성

(3) 사용 후 황산 분해 촉매 분석

본 실험에 사용한 황산 촉매의 물리적 특성을 비교하였다. Fe₂O₃ 촉매의 사용후 특성을 비교하기 위하여 새촉매, 800°C에서 100시간 황산분해에 사용한 촉매, 800°C 100시간동안 열처리만 한 촉매를 비교하였다. 아래의 표는 BET 분석을 통하여 촉매 표면적, 기공의 부피, 기공의 크기 등을 비교한 것으로 단순한 열처리만으로도 촉매의 변화가 큼을 확인하였다.

표 3.2.4 사용 시간에 Fe₂O₃ 특성 변화

	Fresh	Reaction (100hr)	Thermal treatment (100hr)
Pore surface area (m ² /g)	3.0335	0.9278	1.1722
Pore volume (cm ³ /g)	0.008747	0.001578	0.0023219
Pore size (nm)	11.72	7.57	9.49

황산에 의한 촉매의 피독 유무를 알아보기 위하여 XRD 분석을 실행하였다. 분석결과 새 촉매와 황산에 100시간 노출된 촉매를 비교하였을 때 화학 조성의 변화나 첨가된 화학물질을 찾지 못하였다. 또 다른 표면 분석법으로 XPS 분석을 실행하였는데 이 또한 황에 의한 피독의 효과는 적은 것으로 확인하였다.

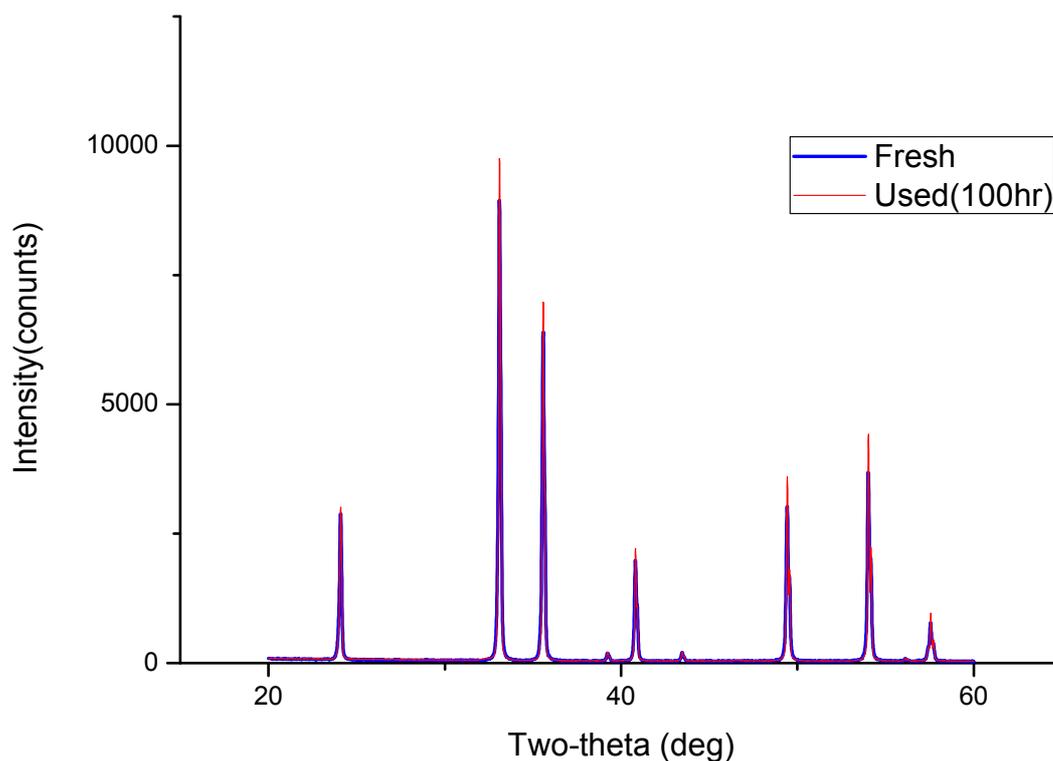


그림 3.2.16 사용 유무에 따른 Fe₂O₃ XRD 분석 결과

표 3.2.5 사용 시간에 Fe₂O₃의 XPS 분석 결과

	Fresh	Reaction (100hr)	Thermal treatment (100hr)
C	20.26	16.26	20
O	49.76	59.98	53.99
Fe	27.61	15.45	24.68
S	-	8.3	1.33

마지막으로 촉매의 변화를 눈으로 확인하기 위하여 SEM 이미지를 분석하였다. SEM 영상결과 새 촉매보다 100시간 사용한 촉매의 입자 크기가 더 커져있으며 이는 고온에서 Fe_2O_3 의 분자가 재결정되어 생긴 현상으로 추정되며 큰 입자의 영향으로 표면적이 감소한 것으로 추정된다. 위의 결과들을 종합해 볼 때 Fe_2O_3 촉매의 황산 분해 후 변화는 주로 고온 운전으로 인한 sintering의 영향이 주요하며 부분적으로 황의 화학적 영향을 받아 피독현상을 일으켰음을 확인하였다.

다. 황산 분해 공정용 재료 선정 및 시험

황산 분해 공정에 사용되는 구조 물질의 내구성을 시험하기 위하여 실제 공정과 같은 조건에서 내구성 시험을 수행하였다. 황산(96%)의 공급은 미량 정량펌프(JWS100, Jeniewell)를 사용하여 0.36 ml/min으로 공급하였고 증발기를 거쳐 시험장치로 공급하였다. 시험 온도는 삼산화황의 분해 시험 온도와 같은 850°C에서 수행하였다. 시험이 고온에서 수행되기 때문에 구조 물질의 영향을 받지 않게 하기 위하여 석영 튜브(ID 1 inch)를 사용하였으며 quartz wool을 사용하여 반응기 가운데에 시편을 고정시켰다.

시험에 사용한 시편은 Incoloy 800HT와 Stainless Steel 446이며 직경 9mm, 두께 1mm의 같은 크기로 준비하여 polishing작업을 거친 후 시험하였다.

약 275시간의 시험 결과는 다음과 같다.

표 3.2.6 황산 분해기용 시편의 부식 속도

시편	부식속도(mm/yr)
Incoloy 800HT	-0.0054
Stainless Steel 446	0.0679

3. HI 분해 공정 개선

HI 분해 공정은 낮은 열역학적 분해율과 반응 속도로 인해, SI 열화학 수소생산 공정에서 전체 공정의 효율을 제한하게 되는 주요한 과정이다.¹⁾ 따라서 지금까지 HI 분해 공정의 효율을 높이기 위하여 여러 가지 방법을 통하여 연구가 이루어졌고, 실질적인 공정 모사도 시도되고 있다. 이러한 연구 과정에서 주요하게 고려되는 사항은 요오드화 수소 수용액의 공비점 극복과 분해 공정의 안정성 확보이다. 이를 위해 기존의 연구에서는 분별 증류, 반응 증류, 막분리 혹은 전기투석 등의 방법을 사용하여 공비 이상의 요오드화 수소 수용액을 확보하고, 생성되는 수소와 부산물을 분리하여 분해율을 높였다. 하지만 건설상의 비용이 매우 크거나 장기 운전상의 안정성이 저하되는 우려가 있어 본 연구에서는 개선 방안으로 고온

촉매 분해법 및 흡·탈착 분해법을 제시하였다.

가. 고온 촉매 분해법

고온 촉매 분해법은 기존의 분해 공정 온도인 500°C에서의 낮은 열분해 효율과 이론적 분해율을 개선하기 위하여 제시되었다. HI 분해 반응의 이론적 수율은 500°C에서 22%를 나타내는 반면, 750°C에서 30%로 증가한다(그림 1)²⁾. 하지만 각각의 온도에 따른 열분해 효율은 0%와 10%로 극적인 차이를 나타낸다. 따라서 온도를 증가시키면 촉매의 효과뿐만 아니라 수반되는 열분해 효율을 바탕으로 안정적이며 높은 분해율을 기대할 수 있게 된다.

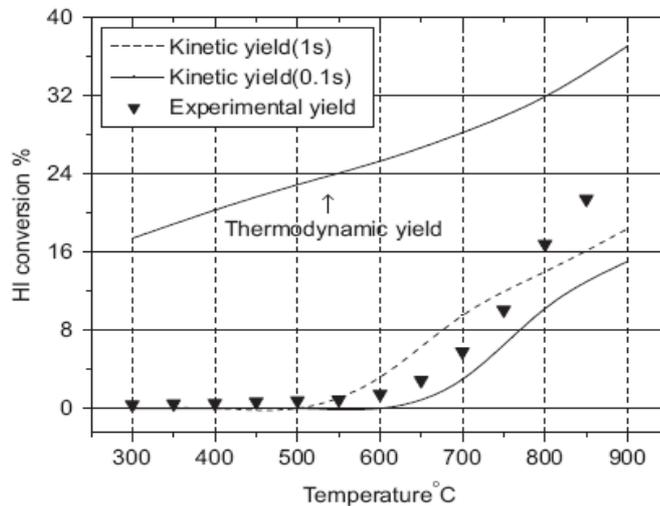


그림 3.2.17. HI 분해 과정의 열역학적 수율과 열분해율

이와 같이 고온에서 촉매 분해를 가능하게 하기 위해서는 요오드화 수소의 강한 부식성과 높은 온도를 모두 견딜 수 있는 촉매가 필요하다. 이를 위해 기존의 촉매 연구 결과를 조사한 결과, 백금 촉매와 니켈 촉매가 주로 사용되고 있었으나, 백금 촉매는 촉매 유실의 위험이 커, 니켈 촉매의 사용이 안정성을 확보할 수 있을 것으로 나타났다. 촉매 조사 과정에서 적합 촉매로 선정된 이탈리아의 ENEA에서 개발한 다공성 알루미늄 니켈 촉매는 700°C에서 70시간 이상 28% 정도의 높은 분해율을 나타내어, 본 연구의 분해 공정에 안정성과 효율성을 확보해 줄 것으로 기대된다.³⁾

나. 흡·탈착 분해법 검증 실험

고온 분해법과 함께 본 연구에서 제시된 흡·탈착 분해법은 1980년대 일본에서 제안된 분해

법으로, 흡착물과 온도에 대한 요오드화수소, 요오드, 수소, 물의 각각 다른 흡착성과 탈착성을 이용하는 것이다.4) 본 연구에서 사용된 특정한 흡착물은 실리카/알루미나 베이스에 니켈이 촉매로 흡착되어있는 구조인데, 이 중 실리카와 알루미나가 다공성 물질이므로 흡착제로 작용한다. 본 흡착물은 HI 분해 과정의 주요 물질인 요오드화수소, 요오드, 물, 수소에 대해 각각 온도 변화에 따른 특정한 흡착성과 탈착성을 나타낸다(그림 2, 3).

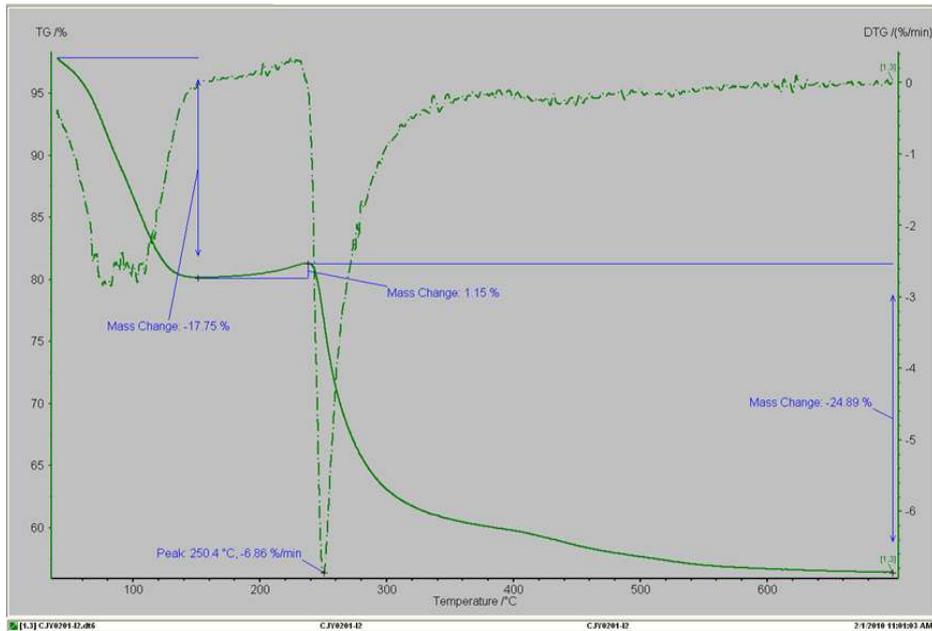


그림 3.2.18. 온도 변화에 따른 요오드의 흡착량 그래프(TGA)

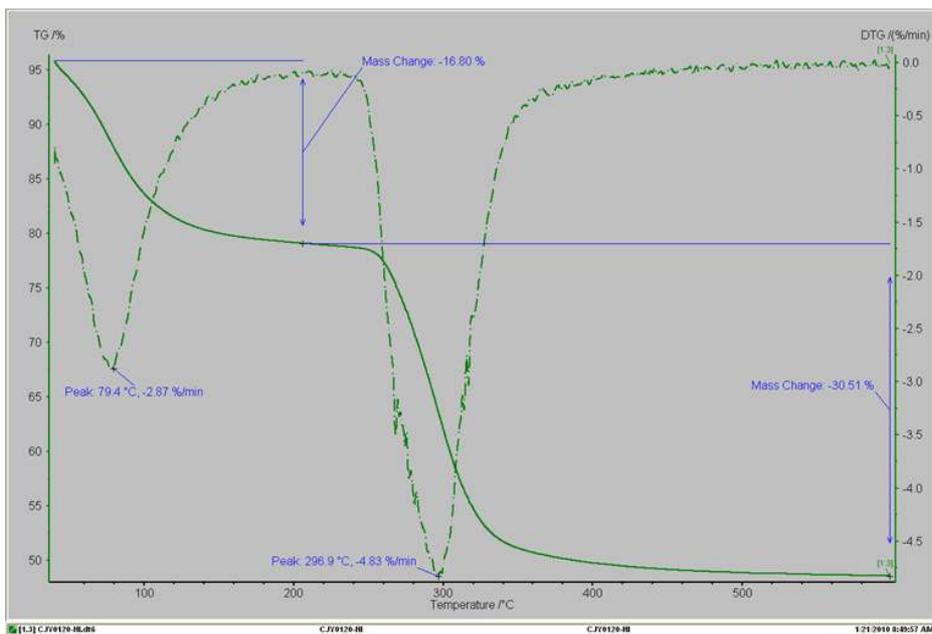


그림 3.2.19. 온도 변화에 따른 요오드화수소의 흡착량 그래프(TGA)

이를 보면, 약 250°C 이하의 온도에서는 요오드와 요오드화수소 모두 흡착물 표면에 존재하지만, 온도가 300°C를 넘어서면 차차 흡착되어있는 양이 줄어들기 시작한다. 요오드화수소가 표면에 흡착되어 있는 동안은 흡착물 표면의 니켈 촉매에 의해 분해 반응이 진행되는데, 이는 기체 공간이 아닌 표면에서 직접 접촉하여 일어나므로 기체 상태의 촉매 반응보다 그 속도가 빠르고 효율이 높다. 이렇게 흡착되어 분해되는 동안, 수소와 물은 흡착되지 않고 계속해서 반응기 밖으로 빠져나가게 되는데, 이로 인해 반응기 내부에서는 생성물의 부재로 인한 반응의 비평형 상태가 야기되어, 계속해서 정반응인 HI 분해반응이 진행된다. 따라서 낮은 온도에서의 흡착과 분해 과정을 이용하면 이론적 분해율을 넘어서는 수득률을 얻을 수 있다. 이를 입증하기 위하여 본 연구에서 수행된 실험 장비는 그림 4와 같다. 3g의 촉매는 250°C에서 1ml의 요오드화수소를 약 40%에 가까운 분해율로 분해할 수 있었다(그림 5). 이는 250°C에서의 이론적 분해율인 16%를 넘어서는 값이다. 추가적으로 진행된 200°C에서의 반응은 분해율이 250°C에서보다 낮게 나타났으며, 300°C에서는 요오드화수소가 흡착되는 분율이 적어 흡착의 효과를 거의 보지 못하였다.

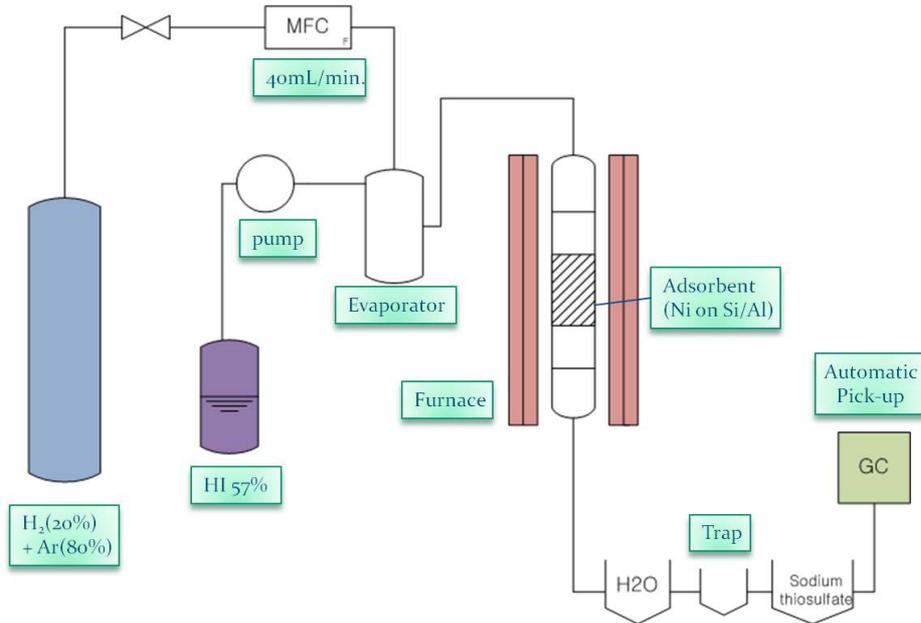


그림 3.2.20. 요오드화수소 분해 실험 장비

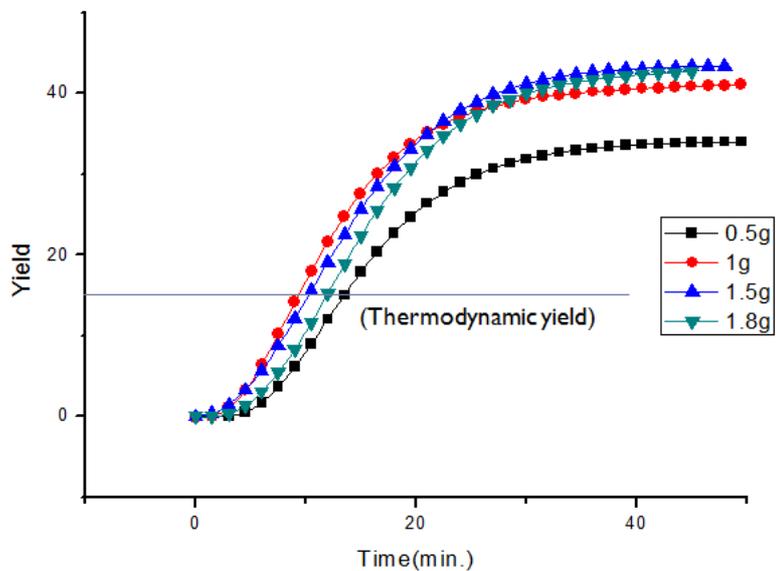


그림 3.2.21. 250°C에서 촉매량에 따른 요오드화수소 1ml의 분해율

위의 결과를 통해 저온에서 요오드화수소의 흡착과 분해, 그리고 수소의 탈착을 동시에 진행시키는 방법을 이용함으로써 이론적 수득률보다 높은 분해율을 얻을 수 있다는 것을 확인하였다. 반응 후 남은 요오드화수소와 생성된 요오드는 온도를 올려 탈착시키고, 촉매를 재생할 수 있다. 최적 탈착 온도를 찾기 위해 여러 범위의 온도를 적용하여 실험해 본 결과, 350°C에서는 요오드화수소와 요오드가 충분히 탈착되지 않아 반복 실험시 흡착이 이루어지지 않았고, 500°C를 넘어가자 흡착물 자체의 구조 열변화로 인해 흡착력을 상실하였다. 이를 통해 400~450°C의 온도에서 효율적인 요오드화수소와 요오드의 탈착이 일어나며, 최소한의 구조 변화를 통해 효과적으로 촉매를 재생할 수 있다는 것을 발견하였다(그림 6). 본 그래프는 250°C에서 요오드화수소 1ml를 분해한 수 각각 450°C와 550°C에서 촉매를 한시간씩 재생시킨 후 다시 250°C에서 요오드화수소 1ml를 분해시켰을 때의 분해율이다. 550°C에서 재생한 촉매는 절반 가까이 분해율이 떨어지는 데 비해, 450°C에서 재생시킨 촉매는 2번째 분해임에도 높은 분해율을 보이고 있다.

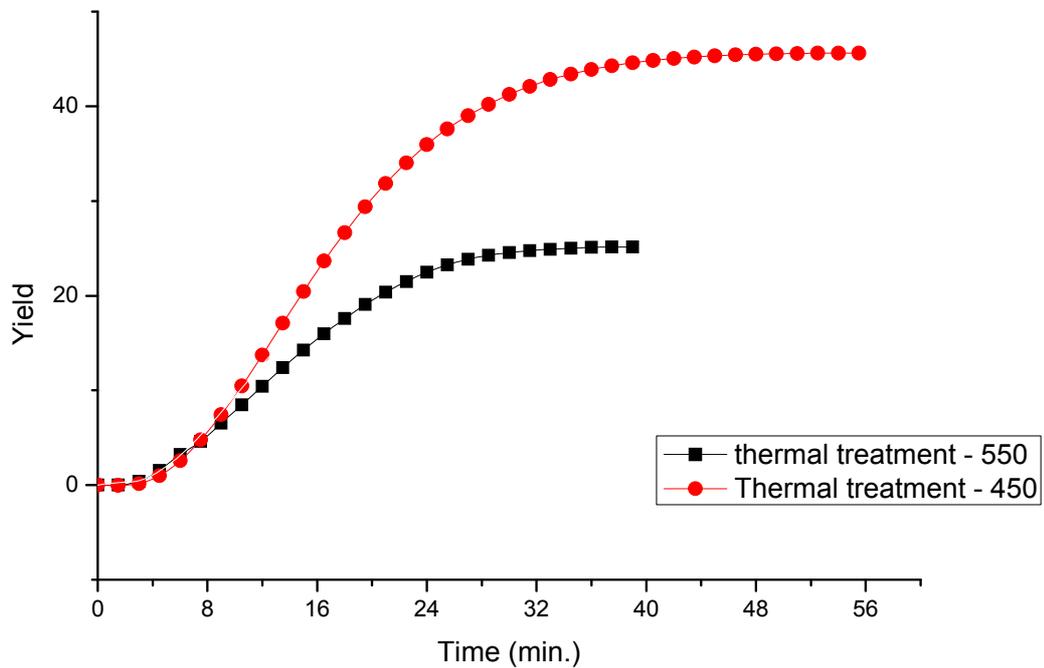


그림 3.2.22. 촉매의 재생 온도에 따른 추가 요오드화수소의 분해율

따라서 본 연구에서는 실리카/알루미나 베이스의 니켈 촉매를 이용한 흡·탈착 방법의 요오드화수소 분해를 위한 공정 온도 범위를 반응온도 250°C와 촉매 재생온도 400~450°C로 결론 내릴 수 있다. 하지만, 이렇게 촉매의 구조 열변화를 최소화하고 요오드화수소와 요오드를 최적으로 탈착시키는 공정 범위 내에서도 계속되는 흡착과 탈착을 위한 온도 변환 과정은 촉매 효율의 감소를 야기한다. 한 번 재생후의 요오드화수소 분해율은 두 번 재생후의 분해율보다 높게 나타나는데, 이러한 현상은 촉매 재생 과정에서 미처 탈착되지 않은 요오드화수소와 요오드가 반복 분해 과정에서 추가적으로 유입되는 요오드화수소의 흡착을 막을 뿐만 아니라, 고온에서의 촉매 재생과정으로 인해 구조에 변화가 발생하기 때문에 일어나는데, 이는 반응전과 반응후, 재생후의 촉매 표면적을 나타내는 BET 값을 비교해 보면 알 수 있다(표 1). 요오드화수소의 분해에 관여한 촉매는 낮은 BET 값을 나타내게 되는데, 이는 요오드화수소와 요오드가 촉매의 기공을 채우고 있어 나타나는 현상이다. 이를 탈착시켜 새로 유입되는 요오드화수소를 위한 흡착 공간을 확보하는 것이 촉매 재생 과정의 원리인데, 문제는 촉매 재생 과정에서 흡착되었던 물질들이 모두 탈착되지 않는다는 것이다. 따라서 재생 후 촉매의 분해 능력이 떨어지고, 이 과정이 반복된다. 앞에서 정의된 재생온도 범위는 이 정도를 최소화하기 위한 범위이다.

표 3.2.7. 반응 전, 반응 후, 재생 후 촉매의 BET 결과표

	반응 전	반응 후	재생 후(550℃)
BET surface area(m ² /g)	141.1245	82.1236	89.2905
Pore volume(cm ³ /g)	0.281083	0.174119	0.313699
Pore size(nm)	7.96699	8.48084	14.05296

따라서, 분해 공정의 연속성 확보와 고온에서의 구조 열변화를 막기 위해, 본 연구에서는 흡착과 탈착을 동시에 일부분씩 진행시키면, 두 과정이 균형을 이루는 시점에서 일정한 분해율이 유지될 것이라 예상하고, 실험을 수행하였다. 실험 결과, 250℃에서는 온도를 올려 촉매를 재생하는 과정이 없을 때는 요오드화수소 분해율이 유지되는 용량이 3ml가 채 되지 않는 반면, 300℃에서는 요오드화수소를 촉매의 재생 과정없이 요오드화수소를 계속 투입하여도 분해율이 비교적 적은 비율로 감소하는 것을 알 수 있다(그림 7).

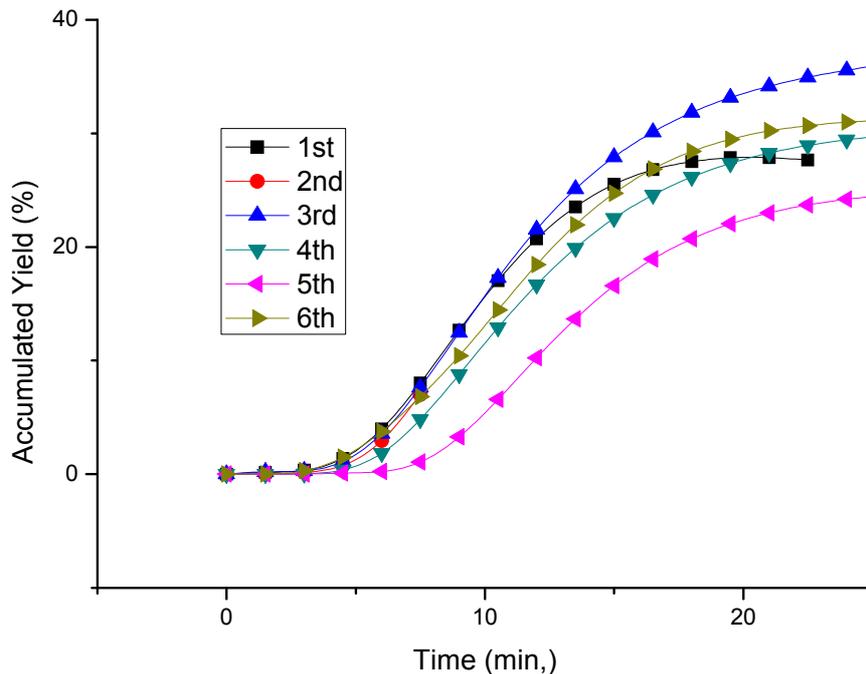


그림 3.2.23. 300℃에서 재생과정이 동반되지 않은 요오드화수소의 연속 분해율

이를 통해, 300℃에서는 흡착과 탈착이 동시에 일어나 초반 분해율은 낮은 반면 요오드화수소의 추가 투입에 따른 분해율의 감소가 적은 것을 알 수 있다. 본 연구에서는 요오드화수소의 추가 투입이 지속적으로 이루어지면, 어느 시점에서는 흡착과 탈착 비율이 균형을 이

루어 일정한 분해율을 계속해서 나타낼 수 있을 것이라 예상하여 실험하였으며, 그 결과가 그림 8에 나타나있다.

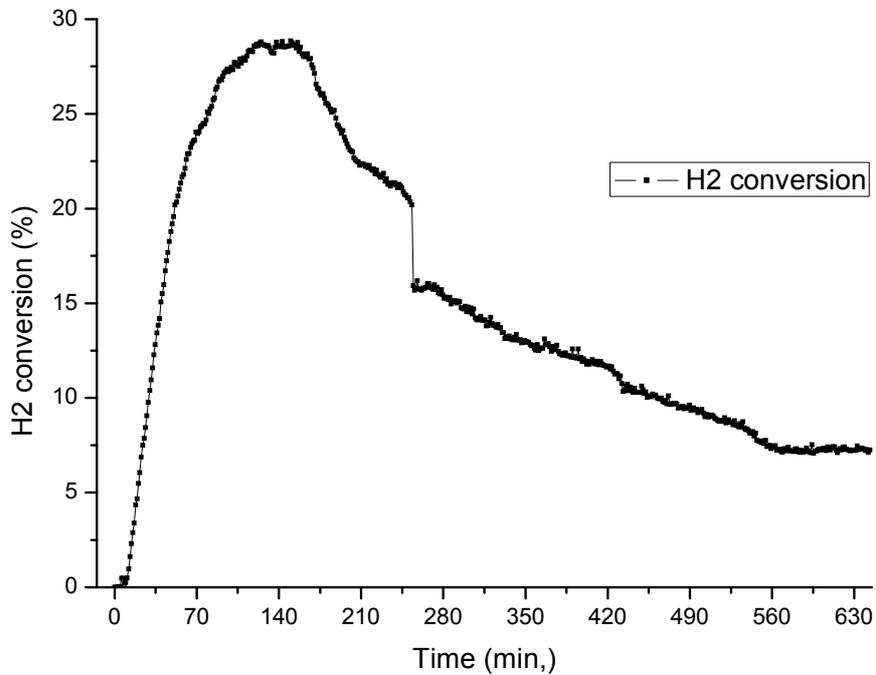


그림 3.2.24. 300°C에서의 요오드화수소 연속 분해율

그래프를 통해 알 수 있듯이, 요오드화수소 분해율은 초반에 30% 가까이 높아졌다가 요오드화수소의 투입량이 늘어날수록 분해율이 줄어들게 되는데, 이는 흡착되는 양이 탈착되는 양보다 많아서 나타나는 현상이다. 하지만 일정 시간이 지나면 흡착되는 양과 탈착되는 양이 균형을 이루어 일정한 분해율을 나타내는 것을 볼 수 있다. 유지되는 분해율은 약 7%로, 저온에서 비교적 안정한 수준으로 해석할 수 있다.

다. 다중 분해 과정을 통한 분해 공정의 개선

앞에서 수행한 실험 결과를 토대로, 본 연구에서는 고온 촉매 분해기와 온도 변환식 흡·탈착 분해기를 연결하여 효율을 높인 요오드화수소 분해 반응기를 고안하였다(그림 9). 고안된 반응기는 분해 반응에서 생성된 요오드화수소가 고온 촉매 분해기를 통과하며 1차적으로 수소와 요오드로 분해된다. 하지만 고온 촉매 분해기를 통과한 기체는 상당량의 미분해 요오드화수소를 포함하고 있으므로, 이를 2차로 온도 변환식 분해기를 이용하여 추가적으로 분해시킨다. 이 때, 온도 변환식 분해기는 정해진 용량만큼 요오드화수소가 흡착되면 더 이상 분해 능력을 가질 수 없으므로, 여러개의 분해기를 병렬로 연결하여 흡착 용량이 찬 분해기

를 재생하는 동안 다른 분해기 쪽으로 미분해 요오드화수소가 이동하여 흡착, 분해될 수 있도록 한다.

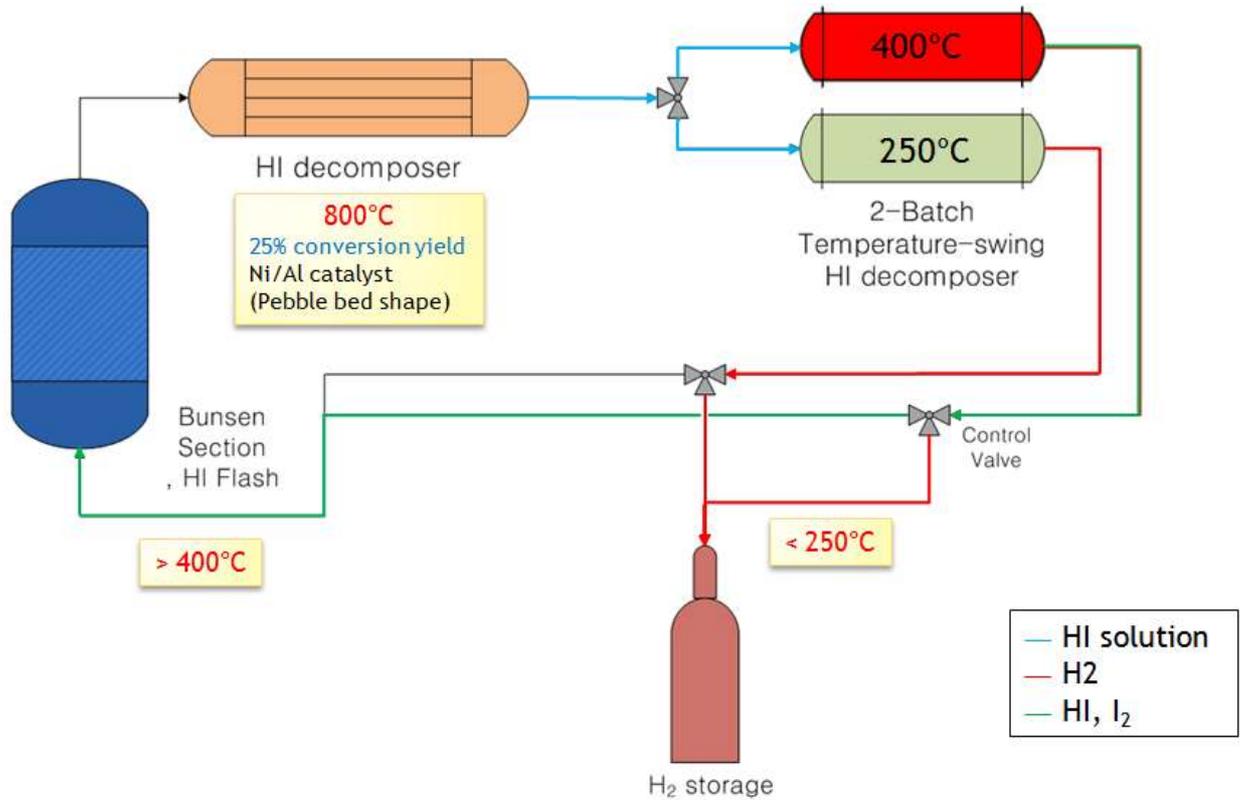


그림 3.2.25. 온도변환식 분해기와 고온 촉매 분해기의 융합식 요오드화수소 분해 과정

위와 같은 과정을 통해 분해되지 않고 분젠 반응으로 회수되는 요오드화수소의 비율을 줄일 수 있으며, 따라서 요오드화수소 분해기의 전체 효율이 상승하게 된다.

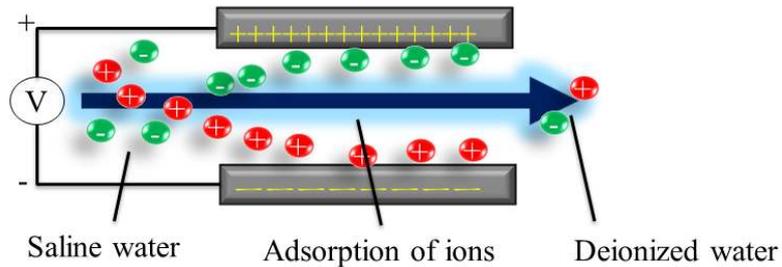
지금까지 본 연구에서 검증되고 제안된 요오드화수소 분해기를 실제 공정에 맞게 설계하고 공정 조건을 정하게 된다면, 전체 열화학적 수소생산 과정의 제한 요소를 줄이고, 효율을 높일 수 있을 것으로 기대된다.

제 3 절. CD(Capacitive Desalination)를 이용한 담수화 설계

1. 작동 원리

이것의 작동 원리는 두 단계로 이루어진다. 첫 단계는 염 제거 과정으로 짠물을 반대로 전하된 평행한 전극에 주입함으로써 시작한다. 전극 사이의 전기장으로 인해 나트륨 이온과 같은 양이온은 음전극에 흡착하며 염소 이온과 같은 음이온은 양전극에 흡착한다. 그 결과로 염농도가 낮은 식용수를 얻을 수 있다. 두 번째 단계는 전극 회복 단계로서 전극을 쇼트 시키고 씻기는 물을 넣어 얻을 수 있다. 전기장이 제거되었기 때문에 흡착된 이온이 전극 표면으로부터 방출된다. 이러한 두 단계는 계속해서 반복된다.

Phase 1: Salt removal



Phase 2: Electrode recovery

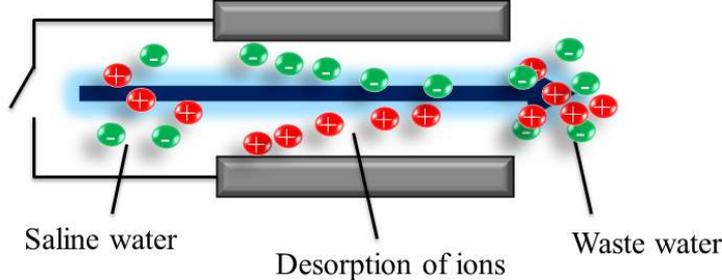


그림 3.3.1 CD의 작동 원리

2. 계산 원리

CD 담수 장치 내의 천이 이온 이송 현상을 설명하기 위해 본 연구에서는 Poisson-Nernst-Planck (PNP) 방정식을 사용하였다. Poisson 방정식은 전자기학에서 일반적으로 이용되는 식으로서 여기 전하 분포로부터 전위 분포를 계산한다. 반면, Nernst-Planck 방정식은 시간에 따른 이온 이송 현상을 농도 확산과 전기장 확산 측면에서 묘사한다. 1:1 전하를 띠는 전해질에 대해 이들 방정식의 수학적 형태는 다음과 같다.

Poisson 방정식:

$$\nabla^2 \phi = -\frac{\rho}{\epsilon}, \text{ where } \rho = F(C_+ - C_-) \tag{3.3.1}$$

대류 확산 항을 포함하는 Nernst-Planck 방정식:

$$\frac{\partial C_+}{\partial t} = D\nabla^2 C_+ + \frac{DF}{RT} \nabla(C_+ \nabla \phi) - U \nabla C_+ \quad (3.3.2)$$

$$\frac{\partial C_+}{\partial t} = D\nabla^2 C_+ + \frac{DF}{RT} \nabla(C_+ \nabla \phi) - U \nabla C_+ \quad (3.3.3)$$

경계에서 Stern layer가 존재한다고 가정한다. 이는 다음과 같은 수학적 형태를 가진다.

$$\phi_S + \lambda_S \nabla \phi|_S = \phi|_{wall} \quad (3.3.4)$$

위의 식 3.3.4의 Stern layer의 실질적인 두께는 실제 Stern layer 두께인 0.35nm에서 Stern layer의 유전율 분율인 0.1을 나누어 얻을 수 있다. 이를 통해 Stern layer의 실질적인 두께가 3.5nm임을 계산할 수 있고, $C = \epsilon/\lambda_S$ 식으로부터 축전용량이 20 μ F/cm²임을 계산할 수 있다. 이는 일반적인 실험 결과와도 잘 일치한다. Stern layer를 포함하는 PNP 방정식은 평형에 도달했을 때에 이미 잘 알려진 Gouy-Chapman-Stern 모델로 간소화된다. 결과적으로 PNP 운동 방정식은 Gouy-Chapman-Stern 모델을 내포하는 동적 계산식으로 생각할 수 있다. 한편, 속도 장은 완전 발달한 층류 형태를 가진다고 가정하였다.

PNP 방정식이 계산하기에 간단하고 그 의미가 분명하지만, 나노미터 스케일 규모나 밀집된 영역에서 계산하기 어렵다. PNP 방정식은 연속체 가정 하에서 세워졌기 때문에 부피 반발나 양자 효과와 같은 분자간 힘을 반영하기 어렵다. 분자 동역학(MD(는 CDI 시뮬레이션을 위한 대안이 될 수 있다. 그러나 MD는 엄청난 계산을 포함하기 때문에 시뮬레이션 크기와 시간을 제한한다. 현재 상황에서 가능한 선택은 연속 방정식을 사용하되 Stern layer를 고려하거나 Steric 효과를 반영하여 적당한 수정을 하는 것이다. Stern layer를 고려하면 이온의 최대 흡착량을 제한하며 Steric 효과를 고려하면 이온의 최대 농도를 제한한다. 이러한 개량을 정확히 해를 보장하지는 않지만 물리적 현상을 정성적으로 설명한다는 장점이 있다. 본 연구에서는 연속적인 운동방정식을 사용하되 Stern layer를 추가적으로 고려하였다. 따라서 본 연구는 정확한 해를 구하기 위해서라기보다는 CDI 성능이 설계 변수들에 따라 어떻게 변하는지 확인하는데 그 목적을 둔다.

3. 시뮬레이션 툴 개발

시간에 따른 전위와 농도 프로파일을 얻기 위해, Poisson 방정식과 수정된 NP방정식을 동시에 풀어야 한다. 그러나 이들 방정식은 비선형인데다 서로 긴밀하게 영향을 주기 때문에

이론적인 해를 얻을 수 없다. 따라서 수치적 분석이 이루어져 근사해를 구하고자 하였다.

(가) 시뮬레이션의 계산 과정

두 개 수치적 해석 방법을 사용하여 Poisson 방정식과 개량된 NP 방정식을 CDI 영역에서 계산하고자 하였다. 이는 Decoupled-Implicit 방법과, Coupled Implicit 방법이다. 두 방법 모두 Explicit 방식이 아닌 Implicit 방식을 사용하는데, 이는 Explicit 방식은 간단하다는 장점이 있으나 격자 크기가 작을 때 시간 격자 크기가 $10E-8s$ 으로 작아진다는 문제점이 있기 때문이다. CD 작동 시간 규모가 100초 단위임을 생각할 때 Implicit 방식이 적당하다. 두 방식의 계산 플로우 차트는 그림 1과 같다. 다음의 플로우 차트는 다음과 같은 특성이 있다. CD 모사 툴은 먼저 기하학적 형태를 설정하고 초기 변수들을 정의한다. 그후 개량된 NP 방정식과 Poisson 방정식을 계산한다. 이 때, Coupled 방식과 Decoupled 방식은 각각 다른 방식으로 접근하는데 이는 다음 단락에서 설명한다. 계산 시에 수렴성을 국부 전위농도 변이를 측정함으로 점검한다. 만약 국소 수렴성이 0.1% 이하면 다음 시간 격자에서 계산을 반복한다. 만약 국소 수렴성이 0.1% 보다 크다면 Poisson 방정식과 개량된 NP 방정식을 다시 계산한다. 시뮬레이션 툴은 해당하는 CD 시스템의 평형에 도달할 때까지 계산한다. 이러한 계산은 MATLAB을 사용하여 이루어졌다.

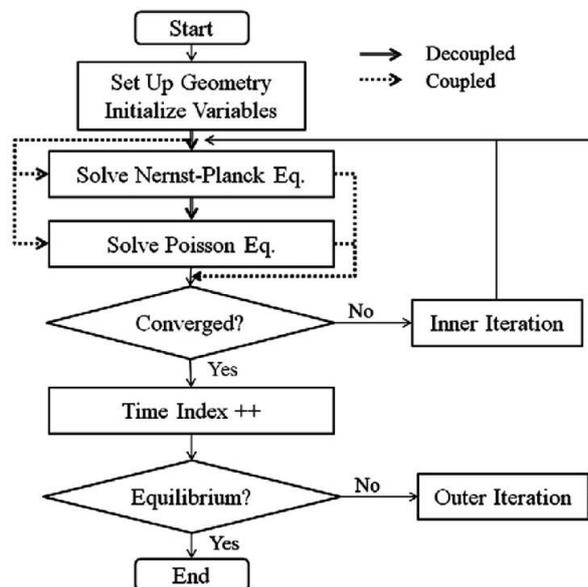


그림 3.3.2 CD 시뮬레이션 툴의 수치적 계산 과정 플로우차트

Decoupled 방식과 coupled 방식은 가장 큰 차이점은 Poisson 방정식과 개량된 NP 방정식을 순차적으로 계산하는가, 동시에 계산하는가에 있다. Decoupled 방식은 이들 방정식을 순차적으로 계산하는데 운동 방정식의 가파름(steeptness)으로 인해 시간 격자크기가 $1.E-8s$

까지 떨어진다. under-relaxation 기술을 사용하면 정지된 물에 대해 계산할 때 시간 격자 크기가 증가한다. 그러나 흐르는 물에서는 이러한 기술이 비효과적이다. 한편 coupled-implicit 방식에는 convergence 문제가 발생하지 않는다. 따라서 Coupled 방식이 CDI 시뮬레이션에 사용되었다.

Coupled 방식을 사용하면, 수렴성이 향상하는 대신 개량된 NP 방정식의 비선형 항을 추가로 처리해 주어야 한다. 이러한 항들의 선형화를 위해 증가량 간의 곱은 다음과 같이 무시하였다.

$$\begin{aligned}
 C^{n+1}(\nabla \phi^{n+1}) &= \left\{ C^n + \Delta C \right\} \left\{ \nabla \phi^k + \Delta(\nabla \phi^k) \right\} \\
 &\sim C^n(\nabla \phi^k) + \Delta C(\nabla \phi^k) + C^n \left\{ \Delta(\nabla \phi^k) \right\}
 \end{aligned}
 \tag{3.3.5}$$

선형화된 Poisson 방정식과 개량된 NP 방정식을 매트릭스 형태로 배열한 후, MATLAB의 band solver를 이용하여 각 시간의 농도와 전위 값을 계산하였다.

(나) 공간 격자

본 연구에서 차용된 격자는 staggered 격자 방식이다. 그림 3.3.3은 1차원 형식으로 내부 격자 모형을 나타낸다. 농도나 전위와 같은 스칼라 값은 격자의 중앙에서 정의가 된 반면 전기장과 같은 벡터 값은 격자 표면에 정의가 되었다. 이러한 격자는 체크보드 문제가 발생하지 않는다는 장점과 질량 보존의 장점이 있다.

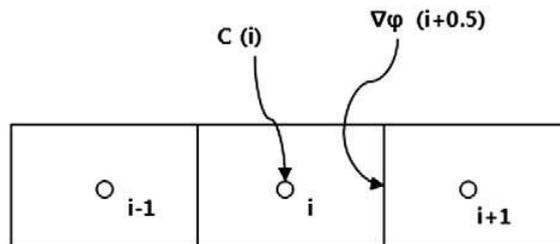


그림 3.3.3 1차원 staggered 격자 모형

(다) 시뮬레이션 틀의 수치적 검증

시뮬레이션 틀은 두 단계를 통해 검증되었다. 첫 번째 단계로 평형에 도달했을 때 이론 해와 수치 해를 비교하였고, 두 번째 단계로 동적 상황에서 본 연구의 시뮬레이션 틀로 얻은 수치 해와 외부 연구의 수치 해를 비교하였다. 첫째로, 평형에 도달했을 때 시뮬레이션 틀의 수치 해로 얻은 전위 값과 Gouy-Chapman 모델의 이론 해를 비교하였다. 수치 해와 이론 해는 완전히 같은 결과를 나타내었다. 둘째로, 천이 상태에서 외부 연구의 수치 해를

모사하도록 하였다. 비록 PNP 방정식의 이론 해는 현재까지 제시되지 않았으나 평행한 전극에 사이 이온 이동에 대한 연구는 수행되었다. 그림 3.3.4은 시뮬레이션 도메인과 비교 결과를 나타낸다. $x=-0.8L$ 에서 무차원 전위를 무차원 시간에 대해 계산하였다. 비교 결과는 상대적 차이가 5% 이하임을 보였다. 이 차이는 경계 처리 조건과 수치적 방식 차이에 의해 나타났다.

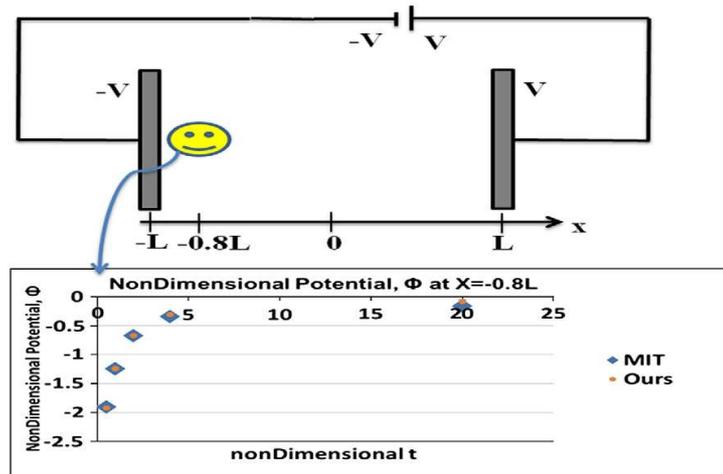


그림 3.3.4 (a) 시뮬레이션 도메인과 (b) MIT 시뮬레이션과 비교

(라) 시간 격자 크기 결정

의미 있는 시간 격자를 결정하였다. 이 때 ‘의미있는’이란 단어는 수치적 관점과 물리적 관점을 수반한다. 본 연구의 coupled 방식은 수치적 수렴 문제를 가지고 있지 않는다. 다음 단계는 물리적 정확성을 잃지 않는 가장 큰 시간 격자 크기를 결정하는 것이다. 확인 절차를 직관적이다. 주어진 시스템에 대해 다양한 시간 격자에 대해 계산하며 농도 변화를 추적한다. 농도 히스토리에 변화를 주지 않는 가장 큰 시간 격자 크기가 물리적으로 의미 있는 시간 격자 크기로 받아들여진다. 예를 들어 그림 4의 평행한 전극을 보자. 이 전극은 0.4mm 떨어져 있으며 기공의 길이는 0.2mm이다. 두 개의 시간 격자 크기 1.E-2s와 1.E-1s에 대해 농도 변화 추이를 관찰했을 때, 같은 결과를 낸다면 1.E-1s가 그 시스템의 의미 있는 시간 크기로 받아들여진다. 이 후 계산되는 모든 시스템에 대해 같은 방식으로 시간 격자 크기를 결정하였다.

4. 시뮬레이션 도메인과 주요 성능 평가 지표

(가) 시뮬레이션 도메인

현재 시뮬레이션 도메인은 2차원으로 나노미터 크기의 기공을 가진 전극을 모사하기에 적당하다. (그림 3.3.5) 그러나 이러한 전극은 시뮬레이션 하기에 너무나 많은 기공을 포함한다. 기공들은 각각 다른 모양과 두께와 깊이를 가지고 있다. 이러한 기공을 모두 포함하는 것이 불가능하므로 시뮬레이션 영역은 목표를 달성하기 위해 가장 간소화 되었다. 즉, CD 담수 장치의 성능에 가장 큰 영향을 미치는 매개변수를 확인하는 데 주안점을 주었다.

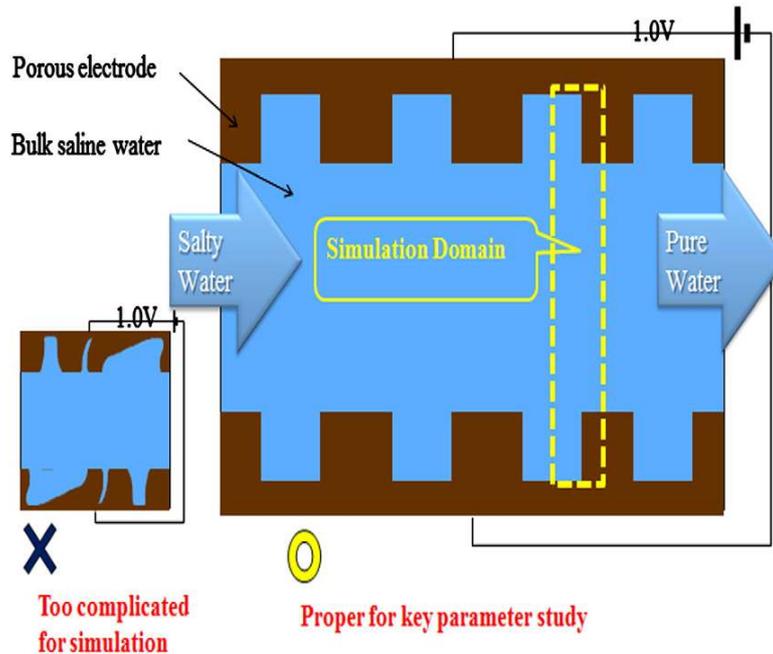


그림 3.3.5 CD 시뮬레이션의 시뮬레이션 도메인

시뮬레이션 도메인의 구체적인 특징은 다음과 같다.

- 1) 기공은 슬릿 형태를 가지는 것으로 가정한다. 이는 임피던스 측정으로 확인 되었고, 많은 연구자들이 이미 활용하고 있다.
- 2) 양전극과 음전극에 각각 하나씩, 한 쌍의 기공만 시뮬레이션 시 포함하였다.

시뮬레이션 도메인의 세로축 경계는 기공의 중앙선과 외부로 드러난 전극의 중앙선으로 정하였다. 왜냐하면 농도와 전위 분포는 이 두 선을 중심으로 미리 이미지를 가지기 때문이다.

CD의 성능에 영향을 미치는 대표적인 설계 변수가 결정되었다. 그림 3.3.6은 각각의 매개변수를 시뮬레이션 도메인 상에 나타낸다. 그리고 표 3.3.1은 자세한 설명을 수반한다.

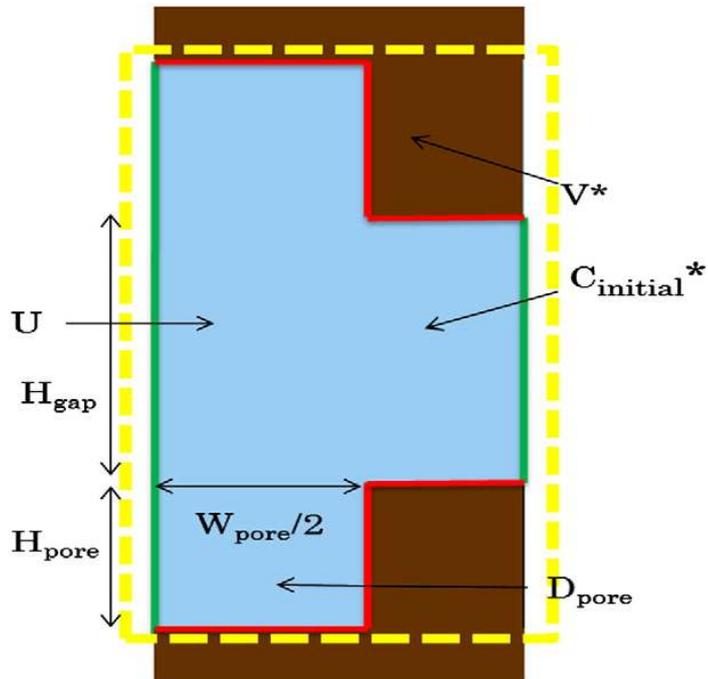


그림 3.3.6 시뮬레이션 도메인 상 설계 매개변수 (* 표시한 것은 고정된 값)

표 3.3.1 시뮬레이션을 위한 설계 매개 변수, 설명, 기준 값

매개변수	이름	설명	기준값
$C_{initial}$	초기 농도	0.01 M (기수) ~ 0.5 M (해수)	0.01 M
V	인가 전위	전기분해로 인해 1.5V 상한	1.0 V
U	유속	1cm/s 수준	1 cm/s
H_{gap}	전극 간격	최대 0.3mm	0.4 mm
H_{pore}	기공 깊이	전극 두께로 가정	0.2 mm
W_{pore}	기공 폭	nm 수준	5.0 nm
D_{pore}	기공 확산계수	표준 값 비	1/100 of 표준 값

선택된 매개변수는 초기 농도(Cinitial), 인가 전위(V), 유속 (U), 전극 간격(Hgap), 기공 깊이(Hpore), 기공 폭(Wpore), 그리고 기공 확산 계수(Dpore) 이다. 각각의 매개 변수에 대한 설명은 다음과 같다.

초기 농도는 염수의 특성에 따라 기수에서 해수까지 다양하다. 인가 전위, 유속, 전극 간격은 전체 CDI 담수 장치와 연관이 있다. 몇몇 실험이 과거에 수행되어 이러한 장치 매개 변수의 역할을 살펴본 적이 있다. 그 결과에 따르면 많은 양의 염을 제거하기 위해 높은 전위를 선호한다. 하지만 전기 분해로 인해 전위의 상한선은 1.5V로 제한된다. 전극 간격은 낮은 값을 선호하지만 현재는 0.3mm 수준으로 제한되어 있다. 유속은 현재 1cm/s 수준이다. 기공 깊이, 기공 폭 기공 내 확산 계수는 전극의 특성에 따라 다르다. 그러나 이러한 매개 변수에 대한 연구는 지금까지 거의 진행되지 않았다. 몇 논쟁이 전극 폭의 효과에 대해 있었지만 기공 깊이나 기공 내 확산 계수에 대한 언급은 거의 없다. 기공이 불규칙한 모양을 띠기 때문에 기공 깊이에 대해 언급하기 어렵다. 본 연구에서는 기공 깊이가 전극의 두께와 비슷하다고 가정하였다. 기공 내 확산 계수는 열린 공간의 확산 계수보다 작다. 이는 기공 내 좁은 채널 간격으로 인해 확산이 방해 받기 때문이다. 본 연구에서 초기 농도와 전위는 고정하고 유속, 전극 간격, 기공 깊이, 기공 폭, 기공 내 확산 계수가 전극 성능에 어떤 영향을 미치는지 확인하였다.

(나) 주요 평가 지표 결정

CDI 성능을 평가 하는데 다양한 방법이 있다. 한 예로 단위 부피의 물을 처리하는 데 필요한 에너지 비용이다 전하 효율이 있다. 이러한 값은 다음과 같은 관계를 지닌다.

$$E = \frac{QV}{\eta} \tag{3.3.6}$$

여기서 E, Q, V, η 는 각각 필요한 에너지, 제거된 염의 양, 전위 차, 그리고 전하 효율을 나타낸다.

식 6에서 Q의 염을 제거하는데 필요한 에너지 E는 운전비용과 관련이 있다. 예를 들어, 1.0V의 전위를 인가하여 0.7의 전하 효율로 1.0C의 염을 제거하면 필요한 운전비용은 1.4V이다. 전하 효율이 이미 70% 이상에 이르고 제거 할 염의 양은 초기 농도에 의해 고정되기 때문에 필요한 에너지를 많이 줄이기는 어렵다. 운전비용을 줄이는 가장 효율적인 방법은 높은 에너지 회수 기술을 사용하는 것으로 알려져 있다. 그러나 아직까지 분명한 결과가 나오지 않았다. 에너지 회수 기술은 슈퍼캐패시터 영역에서 활용되고 있기 때문에 CDI 에서도 잘 활용될 것으로 여겨진다.

따라서 본 연구에서는 주요 성능 평가 지표(KPI)로 CDI 전극의 운전비용보다는 설계비용으로 설정하였다. 전극 제작비용은 복잡하고 많은 비용을 차지하기 때문에 중요하다. KPI는 식 7과 같이 일정량의 염수를 처리하는데 필요한 전극의 양의 역으로 정의한다. 비록 전극의 양을 나타낼 수 있는 변수가 전극 부피나 질량 등으로 다양하나 본 연구에서는 전극 표면적으로 정의하였다. 전극 제작 환경에 맞추어 어려움 없이 전극 표면적에서 다른 값으로 변경 가능하다.

$$\begin{aligned}
 KPI &= \frac{1}{\text{Capital Cost of Electrode}} = \frac{\text{Salt Removal Rate}}{\text{Required Electrode Area}} \\
 &= \frac{\dot{Q}_{\text{removal}} N_{\text{pore}}}{\text{Required Electrode Area}} = \frac{\left(\frac{Q_{\text{removal}}}{\tau_{\text{removal}}} \right) \left(\frac{\text{Required Electrode Area}}{W_{\text{pore}} L_{\text{pore}}} \right)}{\text{Required Electrode Area}} \\
 &= \left(\frac{Q_{\text{removal}}}{\tau_{\text{removal}}} \right) \left(\frac{1}{W_{\text{pore}} L_{\text{pore}}} \right) \tag{3.3.7}
 \end{aligned}$$

식(3.3.7) 여기서 Q , Q , τ , N_{pore} , L_{pore} , W_{pore} 은 각각 기공의 염 제거 속도, 기공 하나의 염 제거 용량, 95% 염제거 시간, 기공 개수, 단위 기공 길이, 기공 폭을 나타낸다.

식 7에서 CD의 염 제거 속도는 기공 하나의 염 제거 속도(Q)에 기공 개수(N_{pore})를 곱해서 얻을 수 있다. 기공 하나의 염 제거 속도는 기공 하나의 염 제거 용량을 염제거 시간(τ)으로 나누어 얻을 수 있다. 기공 하나의 염 제거 양은 평형 상태에서 최대 흡착 양으로 정의된다. 또한 염제거 시간은 최대 흡착 양의 95%에 이르기 까지 필요한 시간을 나타낸다. 기공 개수는 외부 전극 표면적이 일정하다고 가정하였을 때에 측정하였다. 이러한 가정 하에서 기공 개수는 기공 폭에 반비례 하였다.

KPI 값이 클 때에 전극에서 필요한 면적은 줄어든다. 본 연구의 목적이 KPI를 크게 함으로 생산 비용을 최소화하는 매개변수를 찾는 것이기 때문에, 염 제거 시간(τ_{removal})과 기공 하나의 염제거 양(Q_{removal})이 설계 매개 변수에 따라 어떻게 바뀌는지 확인하였다.

5. CD 담수 장치의 KPI 결정

시뮬레이션 틀은 개량된 NP 방정식과 Poisson 방정식은 그림 3.3.6의 시뮬레이션 도메인에서 계산한다. 표 2의 기준 값에 대한 농도 값과 전위 값은 그림 3.3.7에 표시되었다. 왼쪽 그림을 볼 때 이온들이 기공과 벽 사이의 간격에 축적됨을 볼 수 있다. 오른쪽 그림을 볼

때, 기공과 벽 사이에 큰 전위 강하가 있음을 확인할 수 있다.

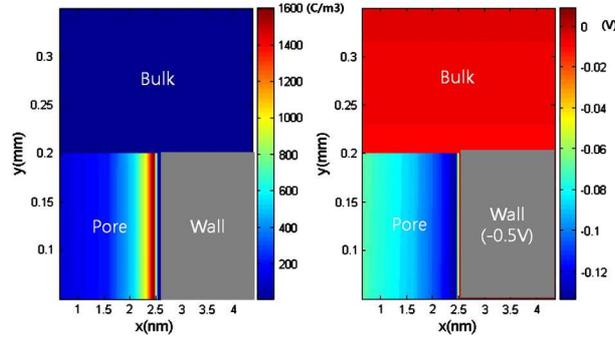


그림 3.3.7 표 2의 기준 값에 대한 평형 농도 분포 및 전위 분포

(가) 염제거 시간

평행하고 평평한 전극에 고 전위를 걸어 주어진 시스템에 대해 PNP 방정식을 풀면 그림 3에서 보여주는 것과 같이 특성 시간이 H^2/D 가 된다. 이는 상당한 양의 이온이 전극 표면으로 농도차 확산되는 데 필요한 시간을 나타낸다. 비록 Nernst-Planck 방정식이 농도 확산항과 전기장 확산항을 모두 포함하지만 총 작동시간은 오직 농도 확산항에 의해서만 결정되었다. CD 전극에 대해 길이(H)는 전극 간격(H_{gap})과 기공 깊이(H_{pore}) 두 가지가 존재하고 확산 계수(D)도 전극 간격 확산 계수와(D_{gap})과 기공 내 확산 계수(D_{pore}) 두 가지가 존재한다. 따라서 평평한 전극의 특성 시간을 기반으로 다음의 세 가지 특성 시간이 다공성 CD 전극에 대해 제시될 수 있다.

$$\tau_{gap} = \frac{(0.5H_{gap})^2}{D_{gap}}, \tau_{pore} = \frac{(0.5H_{pore})^2}{D_{pore}}, \tau_{geometric} = \frac{(0.5H_{gap})(0.5H_{pore})}{\sqrt{D_{gap}D_{pore}}} \quad (3.3.8)$$

여기서 τ_{gap} 과 τ_{pore} 은 각각 이온이 전극 간격과 전극 깊이를 확산해 가는데 필요한 시간을 나타내며 $\tau_{geometric}$ 위의 두 값의 기하 평균을 나타낸다.

이러한 세 가지 특성 시간의 의미는 그림 3.3.8과 같다. CD 의 특성 시간은 기공 내 확산 시간보다 전극 사이 확산 시간이 더 길 때에 특성시간은 τ_{gap} 에 수렴한다. 만약 이온이 기공 입구에서 바로 공급이 되어 기공 내에서만 확산이 이루어진다면 특성시간은 τ_{pore} 에 수렴한다. 만약 전극 간격과 기공 길이가 모두 중요할 때에는 두 값 모두 가질 수 있다.

이들 세 특성 시간 중 어느 하나가 CD 다공성 전극의 특성 시간을 잘 설명하는지 알기 위해, 이들 이론 시간과 시뮬레이션 톨로 계산한 이론 시간을 비교하였다. 비교는 정지한 물과

움직이는 물에 대해 각각 수행하였다. 정지한 경우 대류 확산항이 없기 때문에 작동 원리를 더 잘 이해할 수 있고, 흐르는 경우 CD 작동 환경과 같기 때문에 실제 환경에서 어떤 파라미터가 중요한지 확인하는 데 용이하다.

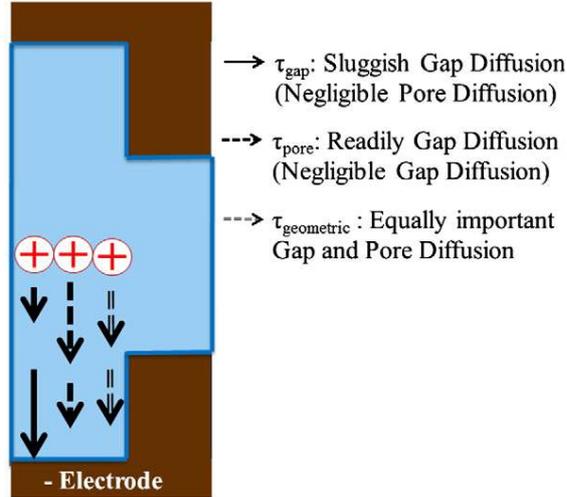


그림 3.3.8 세 개의 특성 시간 메커니즘: 전극 간격 확산, 기공 확산, 둘의 기하 평균

(1) 정지한 경우 열 제거 시간

정지한 경우, 특성 시간은 반드시 H_{gap} 을 포함해야 한다. 왜냐하면 이온이 전극 간격을 지난 후에야 전극 표면에 도달할 수 있기 때문이다. 따라서 τ_{gap} 이나 $\tau_{geometric}$ 가 정지한 CD의 특성 시간을 나타내는데 적당하다. 이들 중에는 더 큰 시간이 전체 작동 시간을 결정하고 이는 다음과 같은 형태를 지닌다.

$$\tau_{stagnant} = \max \left\{ \tau_{gap}, \tau_{geometric} \right\} = \max \left\{ \frac{\left\{ 0.5 \min(H_{gap}^*, H_{gap}) \right\}^2}{D_{gap}}, \frac{\left\{ 0.5 \min(H_{gap}^*, H_{gap}) \right\} \left\{ 0.5 H_{pore} \right\}}{\sqrt{D_{gap} D_{pore}}} \right\} \quad (3.3.9)$$

여기서 H_{gap}^* 은 효과적인 전극 간격을 나타내며 이는 기공을 가득 채우는데 필요한 전극 간격을 나타낸다. 예를 들어, 기공의 흡착 용량이 100C이고 전극 간격에 200C의 이온이 있다면 효과적인 전극 간격은 전극 간격의 절반밖에 되지 않는다. 전극 간격을 계산하는 과정은 식 10에 나타나있다. 여기서 H_{pore} , H_{gap} , V , $C_{initial}$, W_{pore} 는 그림 5과 같다. 유도 과정의 중요한 가정은 흡착 용량이 효과적인 전극 간격 사이 이온 양과 같다는 것이다.

$Q_{pore} = Q_{bulk}$, where

$$Q_{pore} = \sigma_{dl} (H_{pore} L_{pore}) \frac{V}{2} - 2C_{initial} \left(H_{pore} L_{pore} \frac{W_{pore}}{2} \right)$$

$$Q_{bulk} = \frac{W_{pore}}{2\rho} C_{initial} H_{gap}^* L_{pore},$$

$$\Leftrightarrow H_{gap}^* = \frac{\sigma_{dl} H_{pore} V \rho}{W_{pore} C_{initial}} - 2\rho H_{pore} \quad (3.3.10)$$

여기서 $Q_{pore}, Q_{bulk}, \sigma_{dl}, L_{pore}, \rho$ 는 각각 기공의 흡착 용량, 전극 간격의 제거된 염 용량, 특성 이중층 축전용량, 단위 기공 길이, 표면 다공성을 나타낸다. 표면 다공성은 0.5로 고정되어 있다. 이중층 용량은 $14.5\mu\text{F}/\text{cm}^2$ 으로 고정하였다.

그림 3.3.9의 분석적 특성 시간은 개발된 시뮬레이션 툴로부터 얻은 수치 특성 시간과 비교함으로써 얻었다. 그 결과는 그림 3.3.9와 같다. 이를 볼 때 식 9가 수치적 해를 성공적으로 나타낸다. 분석해와 수치해가 완전히 일치하지 않는 것은 수치적 시간을 임의로 95%로 정의하였기 때문이다. 그러나 둘은 선형 관계를 가지며 오차는 12%이다.

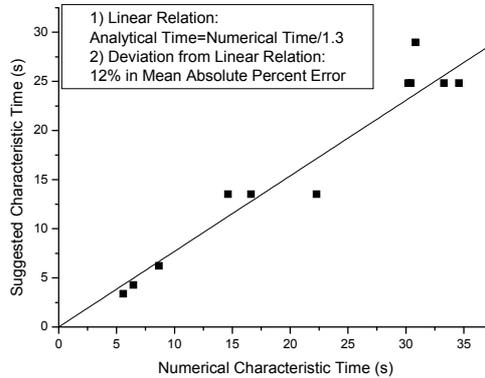


그림 3.3.9 식 9의 제시된 염제거 시간과 수치적 염 제거 시간의 비교

(2) 흐르는 물에서 염제거 시간

물이 흐를 때, 식 3.3.8의 염 제거 시간을 수치적 해와 비교하였다. 비교 결과는 그림 3.3.10에 나타내었다.

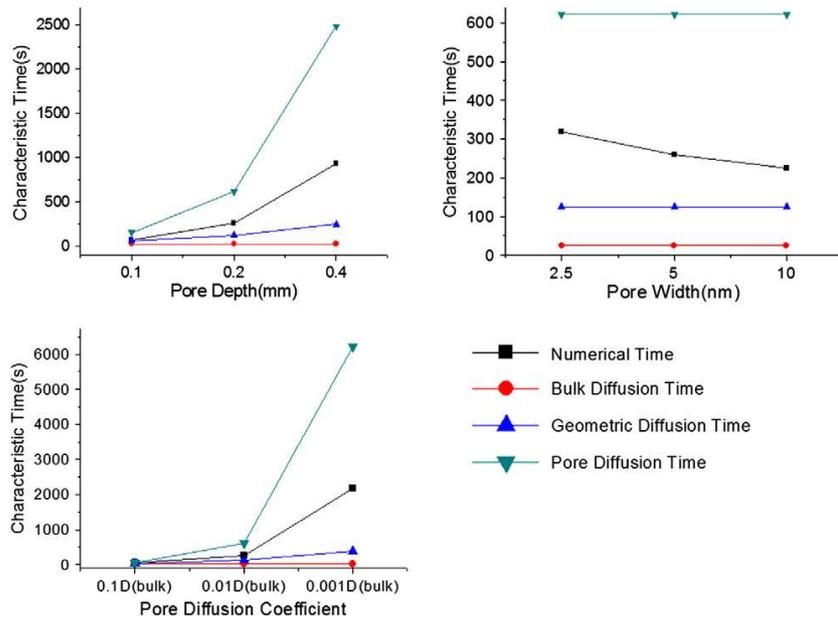


그림 3.3.10 기공 깊이, 폭 확산 계수 변화에 따른 수치적 해와 이론 해의 비교

비록 τ_{gap} 이나 $\tau_{geometric}$ 의 최대 값이 정지된 물의 특성 시간을 예측하는데 용이하였지만 흐르는 물에서는 그 어느 이론 시간도 수치 해를 설명하지 못하였다. 따라서 새로운 특성 시간이 제시되었다.

$$\tau = \frac{(0.5H_{gap})^{1-WF} (0.5H_{pore})^{1+WF}}{\sqrt{D_{gap}^{1-WF} D_{pore}^{1+WF}}} \quad (3.3.11)$$

식 3.3.11에서 가중치 값(WF)이 추가되어 τ_{pore} 이나 $\tau_{geometric}$ 사이의 중요성을 조절하였다. WF가 0일 때에 특성 시간은 $\tau_{geometric}$ 가 되고 가중치가 1일 때 특성 시간은 τ_{pore} 가 되었다. WF를 결정하는 인자는 정지한 물과 흐르는 물의 차이점을 고려하여 결정하였다. 정지한 물에서 연 이온은 전극 간격 중심으로부터 전극 간격을 지나 기공 내부로 이동한다. 따라서 가중치는 0이 된다. 흐르는 물에서는 이온이 계속해서 제공되기 때문에 이온이 전극 중심에서부터 이동할 필요가 없다. 오히려 기공 입구로부터 이동이 가능하다. 따라서 기공의 입구 면적이 크면 이온이 쉽게 주입된다. 따라서 가중치는 기공의 입구 면적, 즉 기공의 폭의 함수로 다음과 같이 정의되었다.

$$WF = 0.7 + 0.1 \log_2 \left(\frac{5.0 \text{ nm}}{W_{\text{pore}}} \right) \quad (3.3.12)$$

식 3.3.11의 특성 시간과 수치적 해를 비교할 때 그림 3.3.11과 같은 결과를 얻었다. 선형 관계로부터 벗어난 정도는 MAPE 13% 이었다.

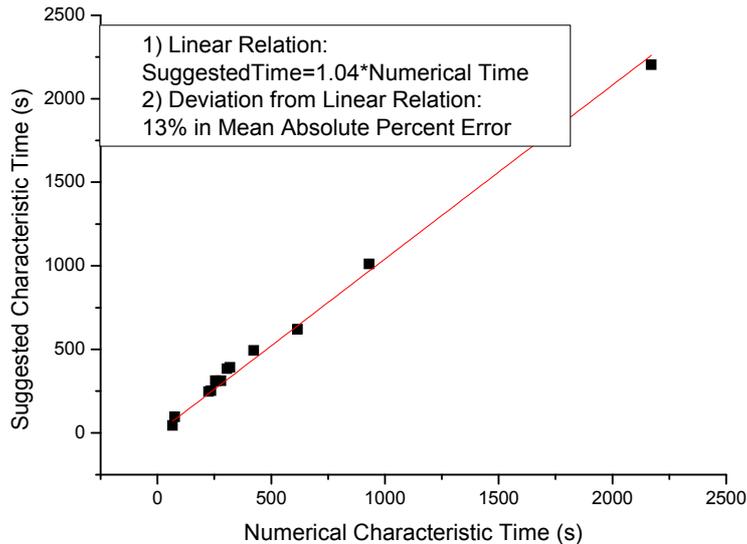


그림 3.3.11 식 3.3.11의 염 제거 시간과 수치적 해의 비교

(나) 염제거양

염 제거 양은 식 3.3.10의 Q_{pore} 을 계산하여 얻을 수 있다. Q_{pore} , 즉 σdl 를 설계 매개변수의 함수로 나타내기 위해 정지해 있는 물과 흐르는 물에 대해 계산을 수행하였다.

정지한 물에서 특성 축전용량은 그림 3.3.11에 나타내었다. 두 가지 주목할 점이 있다. 첫째로 다공성 전극과 평평한 전극의 축전용량이 모두 $14.5 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ 라는 것이고, 둘째로 축전 용량이 다른 매개 변수가 바뀌어도 크게 요동하지 않는다는 것이다. 전극 간격이나 기공 깊이는 그 크기가 10^5 nm 로 이중층이 발전되는 100 nm 보다 훨씬 커서 아무런 영향이 없다. 기공 확산 계수는 동적 현상에 관계되므로 축전용량에 영향을 미치지 않는다.

흐르는 물에서 축전 용량을 그림 12에 나타내었다. 기공 간격에 따라 조금씩 감소함을 관찰할 수 있다. 이에 대한 수식은 13과 같다. 정확한 축전용량 감소는 실험의 도움이 필요하다. 왜냐하면 나노미터 수준의 축전용량은 연속체 모델을 통해 예측하는데 한계가 있으며 새로운 실험 현상이 발견되기 때문이다.

$$\sigma_{empirical} = \left(14.85 \mu F / cm^2 \right) \left(\frac{W_{pore}}{5.0nm} \right)^{-0.08} \quad (3.3.13)$$

(다) 염제거율 KPI

염 제거율은 기공 하나의 염제거량을 염 제거 시간으로 나눈 후 기공 개수를 곱하여 얻을 수 있다. 염제거 시간은 식 3.3.11에서 얻을 수 있으며 염 제거량은 식 3.3.10에서 얻을 수 있다. 다음과 같은 식을 얻을 수 있다.

$$KPI = \left(\frac{Q_{removal}}{\tau_{removal}} \right) \left(\frac{Cons \tan t}{\pi W_{pore} L_{pore}} \right)$$

$$= \left(\frac{\sigma_{dl} H_{pore} L_{pore} \frac{V}{2} - 2C_{initial} H_{pore} W_{pore} L_{pore}}{\left(\frac{(0.5H_{gap})^{1-WF} (0.5H_{pore})^{1+WF}}{\sqrt{D_{gap}^{1-WF} D_{pore}^{1+WF}}} \right)} \right) \left(\frac{Cons \tan t}{\pi W_{pore} L_{pore}} \right)$$

,where $WF = 0.7 + 0.1 \log_2 \left(\frac{5.0nm}{W_{pore}} \right)$

$$\sigma_{dl} = \left(14.85 \mu F / cm^2 \right) \left(\frac{W_{pore}}{5.0nm} \right)^{-0.08} \quad (3.3.14)$$

이는 CD 전극의 성능을 나타내며 현재까지 논의된 모든 것을 담고 있다. 그러나 이 식은 가장 중요한 매개변수를 나타내는데 직관적이지 않다. 따라서 이는 다음과 같은 가정 하에서 간소화된다.

Assumption 1. $\sigma_{dl} H_{pore} L_{pore} \frac{V}{2} \gg 2C_{initial} H_{pore} W_{pore} L_{pore}$

Assumption 2. $H_{gap}^{W_{pore}} \sim H_{gap,ref}^{W_{pore}}$

따라서 식 3.3.14는 다음과 같은 형태를 가진다.

$$KPI = Constant (H_{pore})^{-0.7} (H_{gap})^{-0.3} (D_{pore})^{0.85} (W_{pore})^{-0.85} \quad (3.3.15)$$

식 3.3.15의 지수는 그림 3.3.12에 표시되었다. 각 매개변수의 작은 바(-)는 직접 수치해석을 수행할 때 얻을 수 있는 결과를 나타낸다. 식 15의 KPI 모델은 직접 계산한 것과 약간 다르

다. 그림 13은 기공 깊이, 기공 확산 계수, 그리고 기공 폭이 가장 중요한 역할을 함을 나타낸다. 자세한 설명은 다음과 같다.

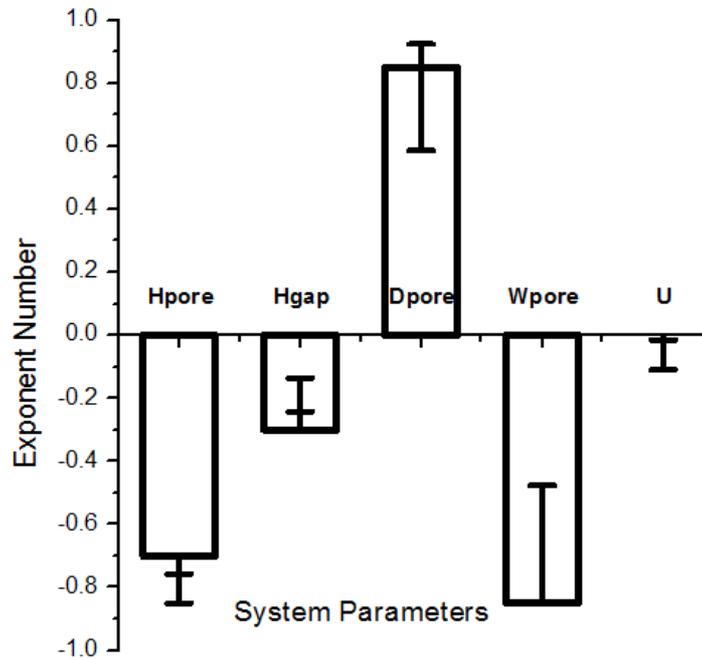


그림 3.3.12 흐르는 물에서 매개변수의 효과(지수)

첫째로, 짧은 기공 길이는 흡착 용량이 작아짐에도 흡착 시간을 급격히 줄임으로 빠른 염 제거 속도를 만든다. 이 결과는 전극 깊이가 작아져야 함을 나타내는 것을 뜻하는 것 같으나 이 계산 결과가 간단한 원형 형상의 기공에 대해 수행됨을 기억해야한다. 흡착 용량도 증가시키고 흡착 시간도 줄이기 위해 많은 수의 기공이 큰 기공을 중심으로 방사형으로 나오는 것이 이상적이라 할 수 있을 것이다.

둘째로, 큰 기공 확산 계수는 이온이 전극 기공을 들어가는데 도움을 준다. 이는 기공의 꺾임정도를 줄이거나 폭을 넓힘으로 얻을 수 있다. 이에 대한 연구는 현재까지 진행된 것이 거의 없다.

셋째로, 작은 기공 폭은 내부 표면적을 증가시킴으로 염 제거 속도를 증가시킨다. 작은 기공이 특성 흡착 용량이나 확산 계수에 미치는 영향은 더 많은 실험적 지원이 필요하다.

식 15를 기반으로 염 제거율은 가장 중요한 설계 변수인 Hpore, Dpore, Wpore에 대해 그림 3.3.13에서 표시되었다. 그림 3.3.13는 두 개의 파라미터가 10배 커지거나 작아질 때 염 제거율이 40배나 바뀔 수 있음을 나타낸다.

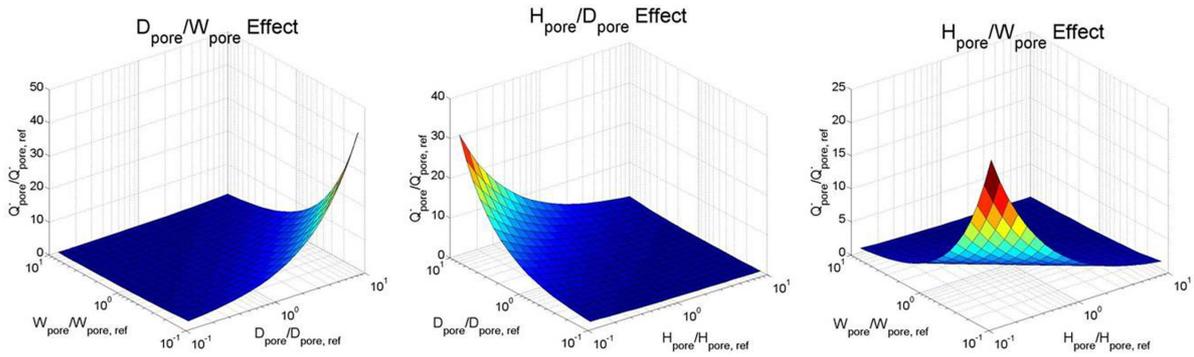


그림 3.3.13 설계 매개변수에 따른 염제거율의 변화

6. 시뮬레이션 틀의 실험적 검증

(가) 검증 계산 절차

검증 계산 절차는 그림 3.3.14에 표시하였다.

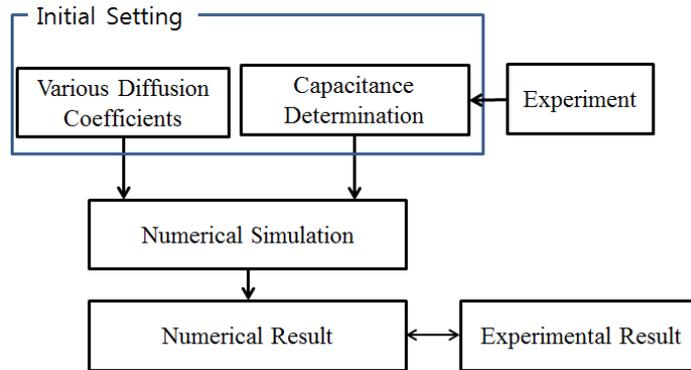


그림 3.3.14 CD 시뮬레이션 장치의 검증 절차

전극 기공의 평균 흡착 용량을 실험 전에 예측하기 어렵다. 왜냐하면 전해질 이온 크기, 전극의 폭, 습윤성, 전위차의 복잡한 상호작용에 의해 결정되기 때문이다. 본 검증에서는 실험 데이터를 기반으로 전극의 축전용량을 다음의 식을 통해 얻었다.

$$\sigma_{\text{avg}} = \frac{Q}{(V/2)(A_{\text{Internal}})} = \frac{\int (C)(W)dt}{(V/2)(A_{\text{Internal}})} \quad (3.3.16)$$

여기서 Q는 제거된 염의 양, V는 인가 전위, C는 감소된 농도, W는 유량을 나타낸다.

얻게 된 축전 용량 값은 시뮬레이션 톨의 Stern layer 두께를 조절함으로 반영되었다. 기공 내 확산 계수는 현재 정확히 측정되지 않았다. 따라서 기공 내 확산 계수를 변화 시키며 시뮬레이션 값과 실험 값을 비교하여 적당한 값을 찾았다. 다른 설계 매개 변수인 기공 깊이, 기공 폭, 기공률 등은 실험 조건에 맞추어 결정되었다. 그 후, 이러한 초기 값을 이용하여 수치적 계산이 수행되었다. 출구 농도와 전류 값을 실험 값과 비교하였다.

(나) 검증을 위한 수치 결정

실험적 검증을 위한 데이터는 그림 3.3.15에 표시되었다. 실험은 Bieshevel 그룹에서 2010 년도에 수행되었다. CD 장치는 중앙으로 물이 주입되고 테두리로 물이 빠져나간다. CD 장치의 성능은 전류와 출구 농도를 측정함으로 관찰되었다.

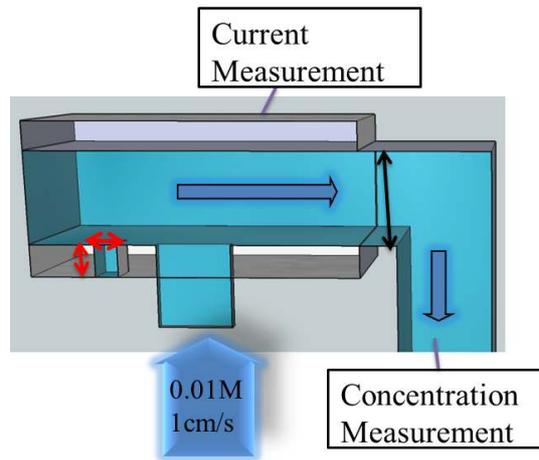


그림 3.3.15 Bieshevel 그룹의 CD 실험 장치

실험 장치에 대한 구체적 수치는 표 3.3.2에 나타나있다. 표 3.3.2를 볼 때 주입되는 염수의 농도는 0.01M이고 전극 사이의 간격은 0.32mm이다. 유속은 평균값으로 1cm/s를 사용하였다. 평균 축전 용량은 식 16을 통해 3.3 μ F/cm²임을 확인하였다. 비록 기공 깊이는 복잡한 기하학적 형상으로 인해 정확히 정의하기 어렵지만 본 연구에서는 전극 두께인 0.32mm를 사용하였다. 확산 계수는 변화 시켰다. 기공의 평균 반경은 식 3.3.17과 3.3.18을 연립하여 얻을 수 있었다.

$$A_{internal} = 2\pi R_{pore} H_{pore} N_{pore} \quad (3.3.17)$$

$$\rho = \pi R_{pore}^2 N_{pore} / A_{external} \quad (3.3.18)$$

식 3.3.17과 식 3.3.18은 그림 17에서 보는 것과 같이 원통형 기공을 기반으로 설계되었다. 그림 3.3.17에서 기공 구조는 drill-hole 모델을 따른다고 가정하였으며 간단하고 직관적이라는 장점이 있다. 식 3.3.17은 전극 표면의 내부 면적이 원통형 기공의 표면적과 같음을 나타낸다. 한편, 식 3.3.18은 표면 기공율이 외부로 노출된 전극 총 면적 대 기공의 면적으로 정의되었다. 식 3.3.17의 $A_{internal}$ 과 식 3.3.18의 $A_{external}$ 은 각각 $514m^2/cell$ 과 $33cm^2$ 으로 측정되었다. 식 3.3.18의 기공율은 일반적인 값인 0.6을 갖도록 하였다. 따라서 식 3.3.17과 식 3.3.18의 미지수는 R_{pore} 와 N_{pore} 가 되었다. 식 3.3.17과 식 3.3.18을 연립하여 계산하였을 때 각각 2.5nm, $1.01E14$ 로 확인할 수 있었다. CDI 시스템의 전체 성능은 모든 기공이 동일한 성능을 나타낸다고 가정하고, 한 개의 기공에 대해 계산한 후 일반화하여 얻을 수 있었다. 따라서 출구 농도에 대한 식은 다음과 같이 얻을 수 있다.

$$C_{out} = C_{in} - N_{pore} \int_{t_{in}}^{t_{out}} C dt \quad (3.3.19)$$

이러한 가정은 염수의 진행 경로에 따른 염의 농도 변화가 흡착 속도를 바꾸지 않는다고 가정할 때 유효하다.

표 3.3.2 Bieshevel 그룹의 CD 실험 값

매개변수	값	비고
C	0.01M	-
H_{gap}	0.32mm	-
U	1cm/s	평균 값
σ_{pore}	$3.3\mu F/cm^2$	식 (16)
H_{pore}	0.32mm	전극 두께
D_{pore}	Varied	-
W_{pore}	5.0nm	-

(다) 검증용 위한 수치 결정

검증 결과는 그림 3.3.16에서 확인할 수 있다. 그림 3.3.16은 염 제거 단계에서 다양한 기공 내 확산 계수를 사용했을 때의 시뮬레이션 결과와 실험 결과를 비교한 것이다. 기공 내 확산 계수가 클수록 염은 빠른 속도로 제거된다. 비교 결과는 분명히 염 제거 단계에서 기공 내 확산 계수로 0.01Dbulk 를 사용할 때 가장 정확함을 볼 수 있다.

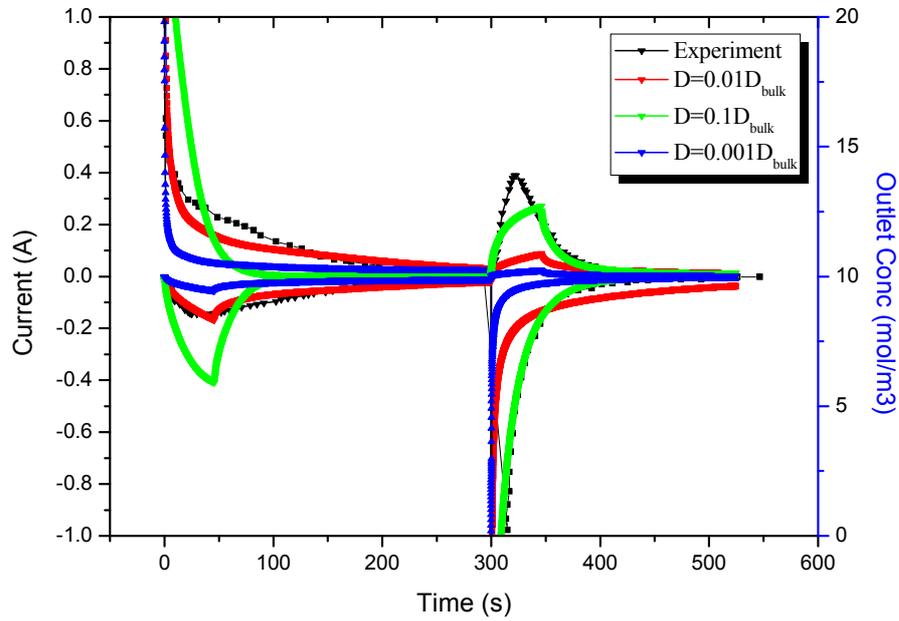


그림 3.3.16 염 제거 단계 및 전극 세정 단계에서 시뮬레이션과 실험값의 출구 농도와 전류 비교

그러나 기공 내 확산 계수가 $0.01D_{bulk}$ 일때, 전극 세정 단계에서는 실험 결과와 계산 결과가 차이를 볼 수 있다. 이는 이전 연구에서도 동일하게 관측되었던 문제이다. 이러한 원인이 식 17-19의 전극 매개 변수 계산에서 발생한다고 가정하였을 때 기공 반경과 기공 깊이를 표 3.3.3을 따라 조절하였다. 기공 깊이나 기공 반경을 먼저 조절한 후, 기공 내 확산 계수를 실험 결과에 가장 잘 맞는 것으로 조절하였다.

표 3.3.3 다양한 기공 깊이와 반경 조건.

	조건 1	조건 2
$H_{pore}/H_{pore}(ref)$	0.5	0.25
$D_{pore}/D_{pore}(ref)$	0.25	0.1
$R_{pore}/R_{pore}(ref)$	0.5	0.25
$N_{pore}/N_{pore}(ref)$	4	16

조건 1과 2에 대한 계산 결과는 그림 3.3.17에 표시하였다.

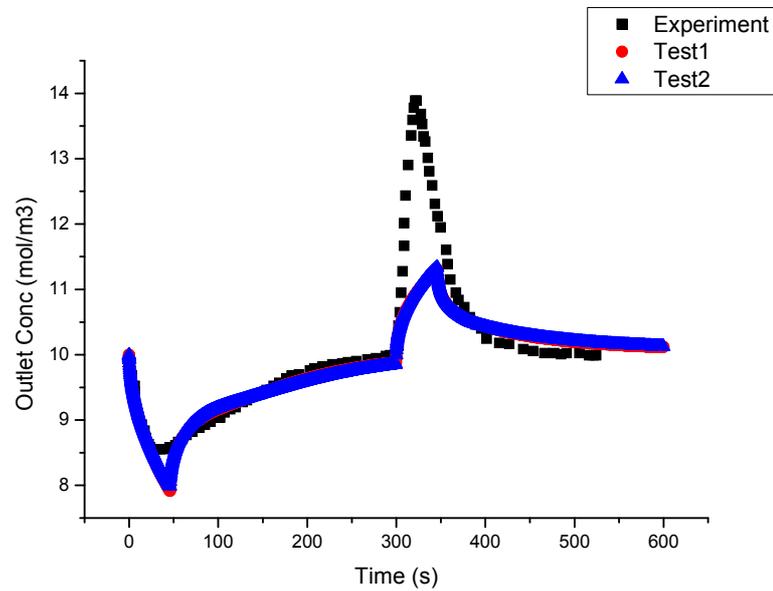


그림 3.3.17 다양한 기공 조건과 반경 조건에서 실험 값과 시뮬레이션 값의 비교

그림 3.3.17을 볼 때, 기공 내 확산 계수만 조절했던 그림 3.3.16과 마찬가지로 전극 세정 단계에서 출구 농도를 계산하는데 문제가 있음을 확인할 수 있었다. 다음 단계로 염 제거 단계와 전극 세정 단계의 기공 확산 계수를 다르게 두었다. 첫 번째 단계의 확산 계수를 $0.01D_{bulk}$ 로 유지한 채, 두 번째 단계의 기공 확산 계수를 조절하였다. 그 결과는 그림 3.3.18에 나타내었다. 전극 세정 단계의 기공 내 확산 계수가 열려 있는 환경의 확산 계수와 같을 때 수치적 결과가 실험 결과와 일치했다. 실험 값과 계산 값의 미묘한 차이는 기공 내 확산 계수의 대략의 추정 및 다양한 기공을 하나로 일치화 시켰다는 것에서 발생하는 것으로 여겨진다. 여러 가정을 한 것을 감안할 때 시뮬레이션 결과는 실험 결과의 경향을 잘 묘사하였다. 기공 내 확산 계수가 다른 것에 대해서는 그림 3.3.19을 통해 설명된다.

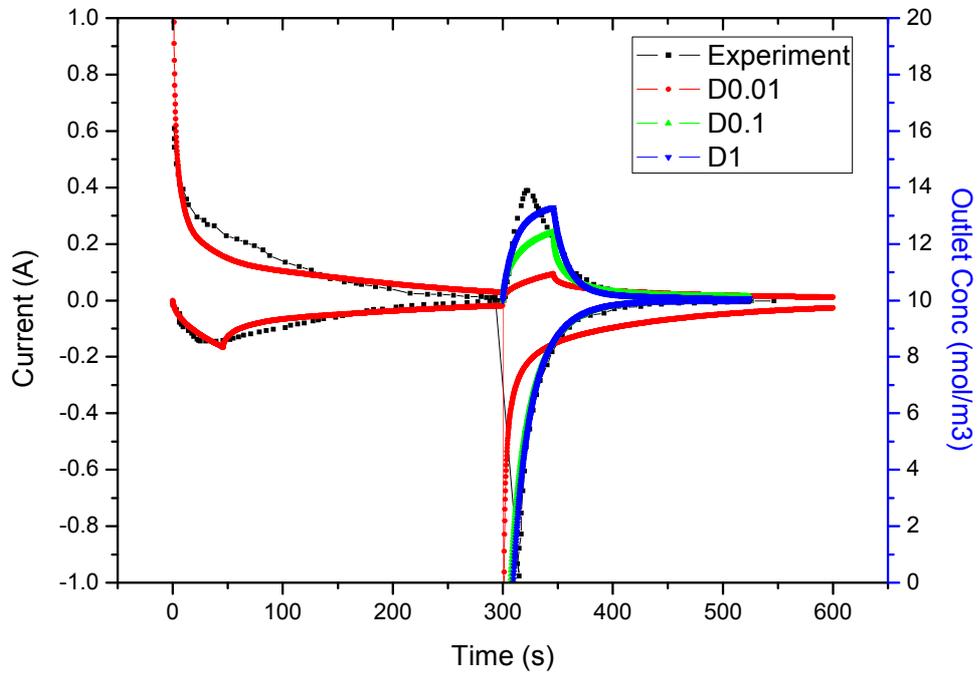


그림 3.3.18 전극 세정 단계의 기공 확산 계수를 조절할 때 실험값과 시뮬레이션 값의 비교

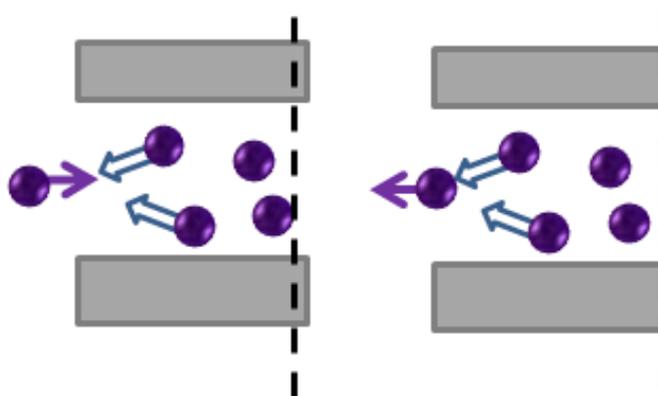


그림 3.3.19 a) 염 제거 단계에서 이온 이동 b) 전극 세정 단계에서 이온 이동

첫 번째 단계에서는 이미 밀집된 기공 공간으로 추가로 이온이 전기장을 따라 들어간다. 이 때 이온은 다른 이온의 반발력을 받게 되는데 이는 이온의 이동을 방해한다. 한편, 두번째 단계에서 반발력은 기공 표면에서 이온이 튕겨나가려고 할 때 기공 내 확산계수를 증가시켜 줌으로 이동을 용이하게 한다. 반발력으로 인한 이러한 방해 및 지원 효과는 향후 정량적으로 연구하고자 한다.

제 4 장 목표달성도 및 관련분야에의 기여도

제 1 절 목표달성도

◆ 1 차년도

세부연구목표	달성내용	달성도 (%)
원자력+ 수소 Functional flow diagram을 위한 Tool 개발	<ul style="list-style-type: none"> - 저압 기반의 IS 공정을 위해 새로운 공정도를 제시 - 최적 운전 조건하에서 최대 60% 열효율 달성. - flow diagram tool을 이용하여 시스템 전체 효율 산출 	100%
황산 분해 / HI 분해 공정의 최적 촉매 선정	<ul style="list-style-type: none"> - 황산 분해 용 촉매 선정에 대한 선별 기준(성능, 경제성 등)을 정하고 screen process 수행 - 문헌 조사를 통하여 현 단계 (850℃, 1bar)에서 도입 가능한 비귀금속 류 촉매 선정 	100%
CD 장치의 최적의 전극 설계를 위한 이론적 모델 개발	<ul style="list-style-type: none"> - 문헌 조사를 통해 현 단계에서 실현 가능한 기공 제작 방법 및 그 분포 특성 확인 - Modified Poisson-Nernst-Planck 방정식을 사용하여 Slit 모양의 기공을 가지는 전극에 대한 2차원 CD 시뮬레이션 툴 개발 및 검증 - CD의 성능에 가장 큰 영향을 미치는 파라미터 확인 및 전극 성능 모델 개발 	100%

◆ 2 차년도

세부연구목표	달성내용	달성도 (%)
원자력+ 담수화 Functional flow diagram을 위한 Tool 개발	<ul style="list-style-type: none"> - 고온가스냉각로와 MED 담수플랜트의 통합 시스템에 대한 Flow Diagram 완성 - 고온가스냉각로와 MED 담수플랜트의 통합시스템에 대한 성능 및 경제성 분석이 가능한 Flow Diagram Tool, K-DEEP code 개발 완료. - 본 연구를 통해 제시된 고온가스냉각로(GT-MHR)와 MED 담수플랜트의 통합시스템에 대한 열이용률 최대 75.8% 달성 확인 - 다른 에너지를 이용한 MED 담수화 공정과의 담수 생산성 및 비용 비교를 통해 본 연구를 통해 제시된 고온가스냉각로와 MED 담수플랜트의 통합시스템이 높은 경제성을 가짐을 확인 	100
황산분해촉매 개발 / HI분해공정 개선	<ul style="list-style-type: none"> - 황산 분해 용 촉매 선정 (Fe_2O_3) 선정 후 활성 테스트 수행 : 초기활성(85% 이상)이 평형전환율의 80%이상 확인 - 황산 분해 용 촉매 선정 (Fe_2O_3) 선정 후 내구성 테스트 120시간 수행 : 활성 80% 이상 수율 확인 - 흡·탈착을 이용한 HI 분해방법 검증과 운전 조건 확립으로 HI 분해율을 열역학적 수득률 이상으로 개선시킴. 	100
저압 적합한 재료 선정 및 평가	<ul style="list-style-type: none"> - 저압 황산 분해기용 재료 선정 : Incoloy800HT, SS446 - 실제 공정 조건에서 224시간 평가 후 내식성 확인(1mm/yr이하) : Incoloy800HT - -0.0054mm/yr SS446 - 0.06785mm/yr 	100
CD 장치의 이론 모델의 실험적 검증	<ul style="list-style-type: none"> - 기공 하나의 계산으로 CD 장치 시뮬레이션 할 수 있는 틀 개발 - 실험 결과와 비교함으로써 이론 모델을 이론적으로 검증함. - 단계에 따른 기공 내부의 확산 계수의 변화 확인 	100

제 2 절 관련 분야의 기술발전예의 기여도

1. WHEN(Water-Hydrogen-Electricity Nuclear reactor) system의 개념 설계

가. 통합 시스템 Functional Flow Diagram의 완성

WHEN 시스템의 해석을 위한 원자력 발전, 수소 생산, 담수화 이 모든 것이 포함된 Functional Flow Diagram이 완성되면, 최적의 운전을 위한 구성 요소들의 배치와 시스템 전체 효율을 제시 할 수 있으며, 각 요소들의 유기적인 관계를 쉽게 파악 할 수 있게 될 뿐만 아니라, 통합 시스템의 안전 해석 측면에서도 선도적인 지위를 차지하게 된다.

WHEN 시스템 성능/천이 해석툴 개발 : 현재의 GAMMA코드는 가스냉각로의 노심내 사고해석이 가능하다. 본 연구에서 생산될 각 기기별로 개발되는 모델들이 GAMMA에 첨가됨으로서, 가스냉각로 시스템과 수소생산플랜트, 그리고 담수화 시설을 종합적으로 해석할 수 있는 WHEN 시스템 해석 툴 확보하게 된다. 검증을 통해 정확성이 확인된 WHEN 시스템 코드를 이용하여 독자적인 원자력, 수소, 담수 통합 시스템에 대한 성능 및 천이 해석을 할 수 있다.

2. HELP(High-Economical Low-Pressure) SI cycle

가. HELP SI cycle

기존의 SI cycle이 공정 소재의 비현실성과 공정의 비효율성으로 실증 및 상업화에 어려움을 겪고 있는 현 상황에 현실적인 해결법을 제시할 수 있다. SI cycle의 실증은 곧 pilot plant 연구 단계로 이어질 수 있으며 고온/강산 공정 산업의 동반 성장에 기여할 수 있을 것이다. 대량 수소 생산기술의 확보는 수소경제사회의 조기 실현 및 탄소저감 등의 효과가 있을 것으로 기대된다.

3. CD(Capacitive Desalination)를 이용한 담수화 설계

가. CD 전극의 이론 모델 개발 및 검증

정교화된 이론 모델을 통해 전극 구조에 따른 담수화 성능을 예측 할 수 있게 된다. 이 연구 내용을 바탕으로 원수의 다양한 조건에서 최적의 전극 구조를 예측하여 향후 용이하게 전극을 제작할 수 있게 한다. 전극의 최대 성능을 150% 이상 향상시킨다.

나. CD 전극 및 단위 장치 제작

전극의 구조를 조절하여 판형 전극을 제작하는 것은 국내에서 이론 적이 없다. 본 연구를 통해 최적의 구조를 지니는 전극 설계 기술을 확보하게 된다. 단위 장치를 제작하고 설계 인자를 확인하여 고온 가스로서 MED-CD 장치의 디자인을 가능케 한다.

제 5 장 연구개발결과의 활용계획

제 1 절. WHEN(Water-Hydrogen-Electricity Nuclear reactor) system의 개념 설계

1. 고온가스냉각로를 기반으로 한 전기 및 수소 생산용 통합시스템

원자력을 이용한 전기 생산과 결합된 수소 생산 시스템의 성능 해석과 천이 해석을 하는데 중요한 기준이 된다.

2. 고온가스냉각로를 기반으로 한 전기 및 담수생산용 통합시스템

GAMMA-T code를 이용해 통합시스템에 대한 신뢰할 수 있는 안전해석 결과를 얻기 위해서는 원자로에 대한 좀 더 정확한 모델을 이용하는 것이 필요하다. 이는 추후 고온가스냉각로를 기반으로 한 원자력수소 시스템뿐만 아니라 전체 WHEN 시스템의 정확한 성능/천이 해석을 위해서도 필요하다.

제 2 절. HELP(High-Economical Low-Pressure) SI cycle

1. 황산 분해용 촉매 연구

본 연구에서 시험 Fe_2O_3 촉매는 분말 형태로 사용하였으나 실제 공정에서 사용하기 위해서는 펠렛 형태 등 상업용으로 쓰이고 있는 형태로 그 활성 및 내구성을 확인할 필요가 있다. 또한 다른 종류의 비귀금속 촉매를 통해서 수율의 개선이 있는지 여부에 대해 추가로 연구할 필요가 있다.

2. HI 분해 공정 개선

2장에서 고안된 요오드화수소 고온 촉매 분해기-온도 변환식 분해기의 융합 분해 공정은 현재 특허 출원을 준비중에 있다. 이를 실제 공정에 적용하면, 단일 요오드화수소 분해 공정에 비해 높은 분해율을 얻을 수 있을 뿐만 아니라 미분해되어 재활용되는 요오드화수소의 비율을 줄여 전체 수소생산 공정의 효율성도 높일 수 있다. 이를 위해서는 요오드화수소의 실제 흡착·분해 공정을 위한 흡착물의 종류와 흡착 용량, 실제 공정 조건에서 온도 변환의 범위 등을 모사하고 최적의 조건을 찾는 과정이 필요하다.

제 3 절. CD(Capacitive Desalination)를 이용한 담수화 설계

현재 CD 기술은 기술 개발 단계로 다양한 기초 연구가 진행되고 있다. 1-2차년도에서 다루어진 CD 시뮬레이션 툴 개발은 세계 최초로 전극의 특성을 반영하여 제작되었으며 이를 통해 전극 설계 변수인 전극 반경, 깊이, 확산 계수에 따른 성능 추이를 예측할 수 있게 되었다. 향후 새로운 전극 개발 및 CD 담수 장치 내 전극 배치에 본 툴을 활용하여 최적의 담수 성능을 얻을 수 있다. 예를 들어, 본 연구를 통해 전극의 가장 중요 개발 요소를 확인하였고, 이전까지는 중요하게 생각하지 않았던 기공 내 확산 계수나 기공 깊이가 성능에 중요한 영향을 미침을 알게 되었다. 이를 기초로 향후 기공 내 확산 계수나 기공 깊이를 조절하는 연구가 진행될 수 있을 것이다. 또한 본 툴을 실험과 비교 검증함을 통해 툴의 신뢰도를 높이게 되었다. 이 때 전극 축전 용량이 전체 성능에 중요하고 아직 추가로 개량할 공간이 많이 있음을 확인하였다. 현재까지 다양한 전극의 확산 계수 및 축전 용량에 대한 자료가 부족하기 때문에 추가 연구가 필요하다.

제 6 장 연구개발과정에서 수집한 해외과학기술정보

제 1 절. WHEN(Water-Hydrogen-Electricity Nuclear reactor) system의 개념 설계

1. DEEP code (IAEA, 2000; IAEA 2006)

DEEP은 desalination economic evaluation program의 약자로 IAEA에 의해서 개발된 프로그램이다. DEEP은 엑셀 기반의 프로그램으로 명칭 그대로 다양한 에너지원과 담수화기술을 이용한 담수화 공정들의 담수생산 성능과 경제성을 비교 분석하기 위해 개발된 프로그램이다. DEEP code에서도 우리의 연구 대상인 고온가스냉각로와 MED 담수플랜트의 통합시스템에 대한 모델이 존재하였다. 그러나 모든 계산 과정을 검토해본 결과 잘못된 계산 결과를 제공하는 것을 확인할 수 있었고, 특히 성능 계산 부분에서 심각한 오류를 확인할 수 있었다.

2. 고온가스냉각로와 MED 담수플랜트의 통합시스템에 대한 기존 연구

Dardour를 비롯한 연구자들(Dardour et al., 2007)이 고온가스냉각로에 해당하는 GT-MHR과 PBMR를 MED 담수플랜트와 통합한 시스템 계통을 제시(Lecompte et al. 2002; Nisan, S. et al. 2003)하였으며, 당시 DEEP에는 GT-MHR과 PBMR의 모델이 포함되어있지 않아 직접 모델을 개발하여, 자신들의 통합시스템의 담수화 성능 및 비용을 평가할 수 있는 프로그램, CEA-DEEP code를 개발하였다. 그리고 다른 에너지원을 이용한 담수생산과의 경제성 비교를 통해 고온가스냉각로와 MED 담수플랜트를 통합한 시스템을 이용한 담수생산의 경쟁력을 보여주었다. 그러나 이들이 제시한 통합 방식은 고온가스냉각로의 장점을 최대한 살리지 못하였기에 본 연구를 통해 새로운 통합 방식을 제시하였으며, 새롭게 제시된 KAIST 통합시스템의 성능 및 경제성 분석을 위해 K-DEEP code를 개발하게 되었다.

제 2 절. HELP(High-Economical Low-Pressure) SI cycle

1. 황산 분해 촉매

황산 분해용 촉매 개발에 관한 연구는 오랜 시간동안 다양한 연구기관에서 수행되어왔다. 특히 미국의 INL, 일본의 JAEA, 이탈리아의 ENEA 등에서 활발히 수행되었으나 대부분 Pt 등 귀금속 촉매를 사용하여 활성을 높여왔다.

2. HI 분해 공정

HI 분해 공정에 대한 연구는 미국의 GA사와 INL, 이탈리아의 ENEA, 일본의 JAEA에서 주로 이루어졌다. 이 중 고온 촉매 분해 과정은 ENEA에서, 흡·탈착 분해 과정은 JAEA에서 연구 조사가 수행되었다.

가. 고온 촉매 분해과정

ENEA에서 기존의 요오드화 수소 분해 공정의 온도 범위인 500°C에서 촉매 분해 실험을 수행한 결과, 장시간의 촉매 분해 실험에서 분해율의 감소가 나타났다. 이는 요오드와 촉매인 니켈이 반응하여 생성되는 NiI₂의 생성으로 인하여 금속의 분해 능력이 떨어져 나타난 현상으로, 이를 극복하기 위해 650°C 이상에서 분해 과정을 진행하였고, 그 이하의 온도보다 현저히 낮은 분해율 감소 정도를 보였다. 특히 700°C에서의 분해 능력은 그림 6.1에서 볼 수 있듯이 70시간 가까이 거의 일정한 분해율을 유지하였다. 본 결과를 통해, ENEA에서는 요오드화수소의 고온 촉매 분해 온도 범위를 650°C 이상으로 권고하였다.³⁾

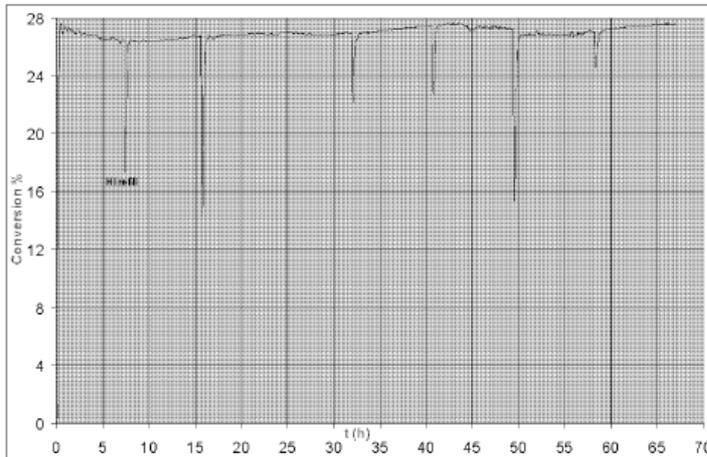


그림 6.1. 700°C에서 다공성 알루미나 니켈 촉매를 이용한 HI 분해율

나 흡·탈착 분해 과정

JAEA에서 1980년대에 개발된 흡·탈착을 이용한 분해법⁴⁾은 흡착물과 반응물의 특성을 이용하여 반응물과 생성물의 비평형을 유도하여 분해율을 높이는 원리에 근거한다. 이를 이용하여 JAEA에서는 백금 촉매를 사용한 흡착물로 최대 80%까지 요오드화수소를 분해하였다. 이를 이용하여 온도 변환 방식을 이용한 요오드화수소 분해기의 설계가 특허출원되었지만, 정확한 공정 조건은 제시되지 않았다.

제 3 절. CD(Capacitive Desalination)를 이용한 담수화 설계

담수 시장이 현재 16.6%의 높은 수준으로 증가하고 있다 [1]. 현재까지 다양한 담수 기술이 제시되었고 상업화 되었다. 다단 플래시 (MSF) 와 다효과 증류(MED) 가 20년 전에는 기술적 접근성으로 인해 가장 일반적인 방법이었다. 그러나 막 개혁이 일어난 1980년 이후 역삼투압 방식 (RO) 이 마켓의 주류를 이루기 시작하며 RO 기술이 점령하기 시작하였다. 역삼투압식 담수 기법은 신기술로서 기수 처리에 있어 낮은 가격이 소요되기 때문에 각광을 받고 있다. 이 기술은 역삼투압 방식보다 3배 저렴하다고 보고되었다 [2]. 더군다나 CDI 기술은 물리적 흡착만 이용하고 화학 흡착을 피하기 때문에 환경을 오염시키는 막의 화학 처리를 거칠 필요가 없다.

CDI 전극은 지속 가능하고 많은 양의 이온을 빠르게 흡착하고 탈착할 수 있어야 한다. 다공성 전극은 안정적이고 큰 비표면적을 가지고 있기 때문에 사용된다. 초기 CDI 전극은 파워더 타입을 가졌는데 물이 흐를 때 불안정적이어서 상업화 될 수 없었다. 판형 카본 에어로겔 전극이 1990년 대에 소개 된 이후 안정적인 전극이 나타나기 시작했다 [3]. 카본 에어로겔 전극은 높은 비표면적을 가지고 있지만 더 나은 전극을 개발하기 위한 연구가 지속되었다 [4, 5]. 카본 에어로겔부터 시작하여 다양한 전극 개발 시도가 이어져 카본식 전극, 활성 카본 전극, 메소다공 카본 전극이 개발되었다 [6-11]. 이러한 전극은 다양한 특성을 지니고 있는데 접촉 저항, 친/소수성, 기공 배치 및 기공 크기 분포가 다르다.

많은 특성들 중에서 가장 연구가 많이 된 것은 기공 크기 분포가 평형 염 흡착량에 미치는 정도이다. 담수용 전극의 비교 연구는 매우 드물게 진행되었지만 슈퍼캐패시터 용으로 개발된 전극의 비교 연구는 일부 수행되었다. 실험을 통해 기공 크기를 정확히 조절하는 것이 불가능하기 때문에 미국 GIT에서는 Gouy-Chapman-Stern 모델을 이용하여 분석적인 연구를 수행하여 기공 크기가 평형 흡착 양에 미치는 영향을 연구하였다[12]. 2001년 일본 신슈 대학에서 다양한 활성 탄소 전극에 대해 성능을 비교하였고, 2008년 미국 ORNL은 기존에 개발된 전극의 실험 데이터를 수집하여 기공 크기, 비표면적, 농도에 따라 흡착용량에 어떤 영향을 받을 것인지 연구하였다 [13, 14].

CDI 전극의 동적 분석 또한 이루어졌다. 두 개의 CDI 시뮬레이션 시도가 최근에 Gouy-Chapman-Stern 모델과 간소화된 Poisson-Nernst-Planck 방정식을 이용하여 이루어졌다[15, 16].

제 7 장 참고문헌

제 1 절. WHEN(Water-Hydrogen-Electricity Nuclear reactor) system의 개념 설계

1. 고온가스냉각로를 기반으로 한 전기 및 수소 생산용 통합시스템

- [1] Engels H, Knoche KF, Roth M. Direct dissociation of hydrogen iodide - an alternative to the General Atomics proposal, *Int. J. Hydrogen Energy* 1987; 12: 675-678.
- [2] Kasahara S, Kubo S, Hino R, Onuki K, Nomura M, Nakao SI, Flowsheet study of the thermochemical water-splitting iodine-sulfur process for effective hydrogen production, *Int. J. Hydrogen Energy* 2007; 32: 489-496.
- [3] Kubo S, Nakajima H, Kasahara S, Higashi S, Masaki T, Abe H, Onuki K. A demonstration study on a closed-cycle hydrogen production by the thermochemical water-splitting iodine-sulfur process. *Nuclear Engineering and Design* 2004; 233: 347-354.
- [4] Roth M, Knoche KF. Thermochemical water-splitting through direct HI decomposition from H₂O/HI/I₂ solutions. *Int. J. Hydrogen Energy* 1989; 14: 545-549.
- [5] Brown LC, Funk JF, Showalter SK. High efficiency generation of hydrogen fuels using nuclear power. General Atomics Report GA-A2373, June 2003.
- [6] Buckingham R, Russ B, Brown L, et al. High efficiency hydrogen production from nuclear energy: Laboratory demonstration of S-I water splitting. INERI report DE-FG07-03RL14520, 2004
- [7] Sakaba N, Kasahara S, Onuki K, Kunitomi K. Conceptual design of hydrogen production system with thermochemical water-splitting iodine-sulphur process utilizing heat from the high-temperature gas-cooled reactor HTTR. *Int. J. Hydrogen Energy* 2007; 32: 4160-4169.

2. 고온가스냉각로를 기반으로 한 전기 및 담수생산용 통합시스템

- [1] Dardour, S., Nisan, S., Françoise, C. (2007). "Utilisation of waste heat from GT-MHR and PBMR reactors for nuclear desalination." *Desalination*, 205, pp.254-268.
- [2] Duderstadt, J.J. and Hamilton, L.J. (1976). *Nuclear Reactor Analysis*, 1st ed. Wiley, chapter 15.
- [3] IAEA (1992). "Technical and economic evaluation of potable water production

through desalination of sea-water by using nuclear energy and other means." TECDOC No. 666.

[4] IAEA (2000). "Desalination Economic Evaluation Program (DEEP) User's Manual." Computer Manual Series No.14, IAEA, Vienna.

[5] IAEA (2006). "Desalination Economic Evaluation Program (DEEP-3.0) User's Manual." Computer Manual Series No.19, IAEA, Vienna.

[6] IAEA (2006). "DESALINATION ECONOMIC EVALUATION PROGRAMME Version DEEP-3.1 DRAFT VERSION OF THE USER'S MANUAL." IAEA, Vienna.

[7] IAEA (2007). "Status of Nuclear Desalination in IAEA Member States." TECDOC No. 1524.

[8] Kim, J.H. (2008). "A Gas Turbine Code for Off-Design Performance and Transient Analysis of High-Temperature Gas-Cooled Reactors", Ph.D. Thesis, KAIST, Daejeon, Republic of Korea, 105 pages.

[9] Kim, J.H., NO, H.C., Kim, H.M., Lim, H.S. (2009). "A system analysis tool with a 2D gas turbine modeling for the load transients of HTGRS." Nuclear Engineering and Design, 239, pp. 2459-2467.

[10] Kunitomi, K., Katanishi, S., Takada, S., Takizuka, T., Yan, X. (2004). "Japan's future HTR-the GTHTR300." Nuclear Engineering and Design, 233, pp. 309-327.

[11] Lamarsh, J.R. and Baratta, A.J. (2001). Introduction to Nuclear Engineering, 3rd ed. Prentice Hall, New Jersey, USA.

[12] Lecompte, M., Bandelier, Ph., Bielik, B. (2002). "In: Proceedings of the International Conference on Nuclear Desalination". Marrakech, 16-18 October.

[13] Nisan, S., Caruso, G., Humphries, J.-R., Mini, G., Naviglio, A., Bielik, B., Alonso, O.A., Martins, N., and Volpi L. (2003). "Sea-water desalination with nuclear and other energy sources: the EURODESAL project." Nuclear Engineering and Design, 221, pp. 251-275.

[14] Nisan, S. and Dardour, S. (2007). "Economic evaluation of nuclear desalination systems." Desalination, 205, pp. 231-242.

[15] Takizuka, T., Takada, S., Yan, X., Kosugiyama, S., Katanishi, S., Kunitomi, K. (2004). "R&D on the power conversion system for gas turbine high temperature reactors." Nuclear Engineering and Design, 233, pp.329-346.

[16] Yan, X. (1990), "Dynamic Analysis and Control System Design for an Advanced Nuclear Gas Turbine Power Plant", Ph.D. Thesis, MIT.

제 2 절. HELP(High-Economical Low-Pressure) SI cycle

1. 저압 운전용 중간 열교환 감압 공정

[1] Kim, Y.S., NO, H.C., et al. (2010). "An intermediate heat exchanging- depressurizing loop for nuclear hydrogen production." Nuclear Engineering and Design, 240, pp. 2957-2962.

2. 저압 운전용 황산 분해 공정

[1] Lee, Y.H., NO, H.C., Lee, J.I.. (2010). "A point model for the design of a sulfur trioxide decomposer for the SI cycle and comparison with a CFD model" International Journal of Hydrogen Energy 35, pp. 5210-5219.

[2] Ergun S. Fluid flow through packed columns. Chem Eng Prog, 1952;48:89- 94.

3. 황산 분해용 촉매 선정 및 시험

[1] L. N. Yannopoulos, J. F. Pierre, (1984). "Hydrogen production Process: High Temperature-Stable Catalysts for the Conversion of SO₃ to SO₂", International Journal of Hydrogen Energy 9, pp. 383-390.

[2] H. Tagawa, T., Endo (1989), "Catalytic Decomposition of Sulfuric acid Using Metal Oxides as the Oxygen Generating Reaction in Thermochemical Water Splitting Process", International Journal of Hydrogen Energy 14, pp. 11-17.

[3] H. Karasawa, A. Sasahira (2006), "Thermal decomposition of SO₃", International Journal of Nuclear Hydrogen Production and Applications, 1, 2

[4] V. Barbarossa, S. Brutti, et al. (2006), "Catalytic thermal decomposition of sulphuric acid in sulphur- iodine cycle for hydrogen production", International Journal of Hydrogen Energy 31, pp. 883-890.

[5] A.M. Banerjee, M.R. Pai, et al., (2008), "Catalytic decomposition of sulfuric acid on mixed Cr/Fe oxide samples and its application in sulfur- iodine cycle for hydrogen production", International Journal of Hydrogen Energy 33, pp. 319-326.

[6] Daniel M. Ginosara, Lucia M. Petkovic, et al., (2009), "High-temperature sulfuric acid decomposition over complex metal oxide catalysts", International Journal of Hydrogen Energy 34, pp. 4065-4073.

2. HI 분해 공정

- [1] Lee BJ, NO HC, Yoon HJ, Kim SJ, Kim ES(2008), "An optimal operating window for the Bunsen process in the IS thermo-chemical cycle", *Int. J. Hydrogen Energy*, 33: 2200-2210
- [2] Yanwei Zhang, Junhu Zhou, Zhihuz Wang, Kefa Cen(2007), "Detailed kinetic modeling and sensitivity analysis of hydrogen iodide decomposition in sulfur-iodine cycle for hydrogen production", *Int. J. Hydrogen Energy*, 33: 627-632
- [3] Favuzza P., Tito A.C., et al.(2009), "Ni catalyst deactivation in the reaction of hydrogen iodide", *Chemical engineering transactions*, 17: 73-79
- [4] Y. Oosawa(1981), "The Decomposition of Hydrogen Iodide and Separation of the Products by the Combination of an Adsorbent with Catalytic Activity and a Temperature-swing Method", *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 54, 2908-2912

제 3 절. CD(Capacitive Desalination)를 이용한 담수화 설계

- [1] IDA report, 2009, Desalination in 2008 Global Market Snapshot
- [2] T. J. Welgemoed and C. F. Schutte, Capacitive Deionization Technology™: An alternative desalination solution, *Desalination*, 183, 327-340, 2005.
- [3] J.C. Farmer, D.V. Fix, G.V. Mack, R.W. Pekala and J.F. Poco, Capacitive deionization of NaCl and NaNO₃ solutions with carbon aerogel electrodes, *Journal of the Electrochemical Society*, 143, 1, 159-169, 1996
- [4] C.J. Gabelich, T.D. Tran and I.H.M. Suffet, Electrosorption of inorganic salts from aqueous solution using carbon aerogels, *Environmental Science & Technology*, 36, 3010-3019, 2002
- [5] Y. Oren, Capacitive deionization (CDI) for desalination and water treatment - past, present and future (a review), *Desalination*, 228, 10-29, 2008
- [6] K.K. Park, J.B. Lee, P.Y. Park, S.W. Yoon, J.S. Moon, H.M Eum and C.W. Lee, Development of a carbon sheet electrode for electrosorption desalination, *Desalination*, 206, 86-91, 2007
- [7] J.B. Lee, K.K. Park, S.W. Yoon, P.Y. Park, K.I. Park and C.W. Lee, Desalination performance of a carbon-based composite electrode, *Desalination*, 237, 155-161, 2009
- [8] L. Zou, G. Morris and D. Qi, Using activated carbon electrode in electrosorptive deionization of brackish water, *Desalination*, 225, 329-340, 2008
- [9] P. Xu, J.E. Drewes, D. Heil and G. Wang, Treatment of brackish produced water

using carbon aerogel-based capacitive deionization technology, *WaterResearch*,42,2605-2617,2008

[10] L. Zou, L. Li, H. Song and G. Morris, Using mesoporous carbon electrodes for brackish water desalination, *WaterResearch*,42,2340-2348,2008

[11] L. Zou, L. Li, H. Song and G. Morris, Improving the capacitive deionization performance by optimizing pore structures of the electrodes, *WaterScience&Technology*,61,1227-1233,2010

[12] K.L. Yang, T.Y. Ying, S. Yiacoumi, C. Tsouris and E. S. Vittoratos, Electrosorption of ions from aqueous solutions by carbon aerogel: an electrical double-layer model, *Langmuir*,17,1961-1969,2001

[13] J. Huang, B. G. Sumpter and V. Meunier, A universal model for nanoporous carbon supercapacitors applicable to diverse pore regimes, carbon materials, and electrolytes, *Chemistry A European Journal*, 14, 6614-6626, 2008

[14] M. Endo, T. Maeda, T. Takeda, Y. J. Kim, K. Koshiba, H. Hara and M. S. Dresselhaus, 148 (8), A910-A914, 2001

[15] P. M. Biesheuvel, B. van Limpt and A. van der Wal, Dynamics adsorption/desorption process model for capacitive deionization, *Journal of Physical Chemistry C*, 113, 5636-5640, 2009

[16] P.M. Biesheuvel and M.Z. Bazant, Nonlinear dynamics of capacitive charging and desalination by porous electrodes, *Physical review E*, 81, 031502, 2010

주 의

1. 이 보고서는 교육과학기술부에서 시행한 원자력연구개발사업의 연구보고서입니다.
2. 이 보고서 내용을 발표하는 때에는 반드시 원자력연구개발사업에서 시행한 사업의 연구결과임을 밝혀야 합니다.
3. 국가과학기술 기밀유지에 필요한 내용은 대외적으로 발표 또는 공개하여서는 아니됩니다.