

황-요오드 공정용 직접접촉 삼산화황 분해반응기내 열전달 특성에 관한 수치적 연구

최재혁^{†*} · 신영준^{**} · 탁남일^{**} · 이기영^{**} · 장종화^{**} · 정석호^{*}

Numerical Study on Heat Transfer Characteristics in a directly Heated SO₃ Decomposer for the Sulfur-Iodine process

Jae-Hyuk Choi, Young-Joon Shin, Nam-Il Tak, Ki-Young Lee,
Jongwha Chang, Suk-Ho Chung

Key Words : Direct heating (직접 접촉), Sulfur-iodine process (황-요오드 공정), Nuclear hydrogen production (원자력수소생산)

Abstract

A directly heated SO₃ decomposer for the sulfur-iodine and hybrid-sulfur processes has been introduced and analyzed by using a computational fluid dynamics code(CFD) with the CFX 5.7.1. The use of a directly heated decomposition reactor in conjunction with a VHTR allows higher decomposition reactor operating temperature. However, the thermochemical and hybrid hydrogen production processes accompanied with the high temperature and strongly corrosive operating conditions basically have material problems. In order to resolve these problems, we carried out the development of a structural material and equipment design technologies. The results show that the maximum temperature of the structural material (RA330) could be maintained at 800 °C or less. Also, it can be seen that the mean temperature of the reaction region packed with catalysts in the SO₃ decomposition reactor could satisfy the temperature condition of around 850 °C which is the target temperature in this study.

1. 서론

초고온가스 원자로(Very High Temperature Reactor)와 수소 생산 공정 장치를 연계할 때 높은 효율의 수소 생산을 위해서는 원자로에서 생성된 열을 가능한 최소의 열 손실로 수소 공정 장치로 보내어 줄 필요가 있다. 또한 수소 생산 효율을 극대화하기 위해서는 원자로의 높은 출구온도와 우수한 성능의 열교환기가

필요하다. 현재 한국과 미국을 비롯해 여러 국가에서 원자력수소생산(Nuclear Hydrogen Production)을 목적으로 연구 개발 중인 초고온 가스로는 950 °C 이상의 원자로 출구온도를 목표로 한다. 따라서 VHTR은 물론 VHTR에서 생산되는 고온의 열로 수소를 생산하는 수소생산 공정 장치에서의 구조재의 재료 문제가 크게 대두되고 있다. 특히 원자로측과 연계되는 황-요오드(sulfur-iodine) 열화학적 수소생산 공정이나 황-하이브리드(sulfur-hybrid) 수소생산공정에서 요구되는 삼산화황 분해반응기(SO₃ decomposer)는 부식성이 매우 강한 환경이고 수소 생산 공정 장치 중 850 °C 전후의 가장 높은 온도에서 작동하는 열교환 장치이므로 내부식성 및 내구성이 우수한 소재를 필요로

[†] 회원, 서울대학교 기계항공공학부 기계항공공학시스템 창의설계인력양성사업단
E-mail : jhhair@hanmail.net
TEL : (02)880-1706 FAX : (02)889-1842

* 서울대학교 기계항공공학부

** 한국원자력연구소 원자력수소사업추진반

한다. 따라서 이러한 우수한 특성을 지닌 소재를 개발하기 하기 위한 연구가 현재 전 세계적으로 많은 연구자들에 의해 활발하게 진행 중이며^[1], 특히 일본에서는 세라믹 재질의 SiC 블록을 사용하여 실제 삼산화황 분해기를 제작하여 실험을 진행하고 있다^[2]. 또한 삼산화황 분해를 위해 고려되고 있는 대표적인 열교환 장치로는 PCHE (Printed Circuit Heat Exchanger)^[3]와 C/SiC 콤팩트 열교환기가 주목을 받고 있다. PCHE는 고온에서 열전달성이 우수하고 compact 한 장점이 있으나 초내열 합금강(Alloy617 또는 Alloy 230) 등의 특수재료를 사용해야 하기 때문에 장치 제작 시 가공성의 문제점과 유지 관리가 어렵다는 단점이 있다^[4]. 반면에 SiC 등을 이용한 세라믹 재질의 열교환기는 가공성이 떨어지고, 열이나 충격 등에 유연성이 작다는 단점을 지니고 있다^[1]. 따라서 이러한 결점들을 보완하고 VHTR로부터의 고온열과 황산의 강한 부식성에 견딜 수 있는 재료의 선택이 매우 중요하다.

이에 본 연구에서는 직접접촉 삼산화황 분해반응기의 guide tube와 vessel의 재료로서 현재 주목 받고 있는 RA330^[5]으로 가정하여 직접접촉 삼산화황 분해반응기의 전반적인 열전달 특성을 알아보았다. 먼저, 개략적인 삼산화황 분해반응기의 기하학적 구조 및 유동조건을 개념설계 하였고 설계된 조건에 따라 CFX 5^[6]를 이용해 전산유체해석 (Computation Fluid Dynamics)을 수행한 후, 직접접촉 삼산화황 분해반응기의 내부온도가 본 해석의 기준에 맞는 온도로 유지하는지와 분해반응기의 vessel 및 guide tube의 온도 역시 일정 온도를 유지하는지 등을 조사하였다.

본 해석에서 Al₂O₃의 촉매알갱이가 채워져 있는 화학 반응 영역에서는 다공 매체 모델(porous media model)을 적용하였다. 또한 유효 열전도도에 대한 민감도 분석을 통하여 유효열전도도 모델의 불확실성을 보완하였다.

2. 직접접촉 삼산화황 분해반응기

황-요오드 및 황-하이브리드 사이클은 황산공정을 포함하고 있는데, 이 황산공정은 황산 농축기, 황산 증발기, 황산을 위한 비촉매 열분해기능을 가진 일차 분해반응기(primary decomposer), 삼산화황 분해를 위한 이차 분해반응기(secondary decomposer) 부분으로 구성되어 있다.

삼산화황의 분해를 위한 이차 분해반응기의 경우에는, 앞서 말한 바와 같이 850 °C 정도의 고온과 부식성이 강한 환경에서의 작동 조건으로 인해 반응로의 재료 선택에 많은 제한성이 존재한다. 이에 웨스팅하우스(Westinghouse Advanced Energy Systems Division)는 삼산화황 분해반응기의 구조재를 선정하기 위한 많은 실험을 수행하였으며, 삼산화황 분해반응기의 구조재로서 SiC와 여러 개의 Alloy를 추천하였다^[7]. 추천된 Alloy 중 RA330은 산화 저항성과 우수한 열 충격 저항성을 지니고 있다. 특히 800 °C 이하에서는 뛰어난 내부식성을 가지고 있다^[5]. 그러나 SO₃ 가스내 불순물로 존재하는 요오드의 영향에 대한 결과는 아직 명확히 밝혀지지 않았다. 반면 혼합가스를 분리하고 정제하기 위한 멤브레인 기술은 상당 개발된 상태이다.

Fig. 1은 삼산화황 분해반응기(Direct Heating Sulfur-trioxide Decomposer)의 개념도를 나타낸다. 이 개념도는 구조재의 온도가 항상 800 °C이하를 유지하고, 헬륨과 삼산화황의 분리를 위한 적절한 세라믹 멤브레인이 가까운 시일 내 개발 된다는 가정하에서 설계되었다. 본 개념도에서는 고온의 헬륨과 SO₃ 혼합가스가 분해반응기내로 공급되고 반응영역에는 Al₂O₃의 촉매알갱이가 채워져 있다. 또한 혼합가스가 출구로 나온 후에는 혼합가스를 헬륨과 SO₂ 혼합가스로 분리 정제하기 위한 장치가 있는데, 본 연구에서는 이 부분에 대해서는 고려하지 않았다.

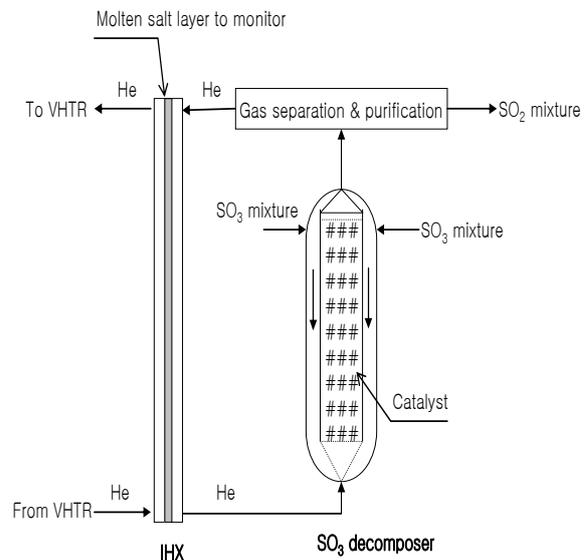


Fig. 1 Conceptual drawing of the directly heated SO₃ decomposer system

DHSD 는 고온의 헬륨이 삼산화황 등과 직접 접촉하여 열전달을 하기 때문에 구조재 건전성 문제가 들어든다는 장점이 있다. 또한 기존의 열교환기 개념에서 필수 불가결 하였던 얇은 열교환기 튜브 등이 없다. 단지 구조재로서 guide tube 와 분해반응기 vessel 이 필요한데 이들은 온도가 낮은 삼산화황과 직접 접촉하고 있어 온도를 충분히 낮게 유지할 수 있다.

3. 직접 가열 삼산화황 분해반응기의 전산유체 해석 모델 및 방법

3.1 삼산화황 분해반응기의 해석 모델

Fig. 2 는 본 해석의 모델인 삼산화황 분해반응기의 개략적인 모습을 나타낸다. r-z 원통 좌표계를 이용한 2 차원 해석을 행하였다. 본 해석의 대상인 분해반응기 내부에서는 원래 삼산화황(SO₃)은 Pt-Al₂O₃ 촉매가 채워져 있는 반응기에서 화학 반응하여 SO₂와 O₂로 분해된다. 그러나 본 해석에서는 삼산화황 분해반응을 고려하지 않고 분해반응 후의 조성을 기준으로 고온의 He과 삼산화황 등의 혼합가스가 직접 접촉하여 일어나는 열전달 현상에만 초점을 두어 계산을 하였다. vessel 및 guide tube는 RA 330 으로 가정하였고, 반경 0.9 m, 높이 8 m(하부 Grid Plate 윗면에서 상부 Grid Plate 아랫면까지)의 분해 반응기 내부에 Al₂O₃의

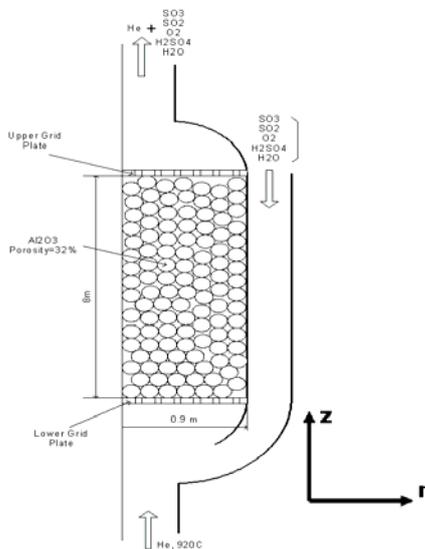


Fig. 2 A schematic of thermo-chemical decomposer

촉매가 채워져 있다. Al₂O₃ 의 porosity는 32%로 가정하였다. 가스는 한 쪽 측면에서 SO₃, SO₂, O₂, H₂SO₄, H₂O가 공급되고 아래 쪽에서 헬륨(He)이 920 °C로 공급된다.

Al₂O₃ 촉매가 채워져 있는 영역과 상, 하 Grid Plate는 다공매체모델(porous media model)을 적용하였다.

Table 1 은 직접접촉 삼산화황 분해반응기의 설계값을 나타낸다. 삼산화황 분해반응기의 총 길이는 16.06 m, Al₂O₃가 채워진 화학반응영역의 높이는 8m로 하였다. He의 입구 직경은 50 cm, Al₂O₃ 촉매 알갱이의 크기는 2 cm로 가정하였다.

Table 1. Design values of thermo-chemical decomposer

| | Values |
|--|--------|
| Total decomposer length | 16.06m |
| Decomposer height | 8m |
| Inlet diameter for mixture gases | 30cm |
| He inlet diameter | 50cm |
| Upper & lower Grid plate thicknesses | 3cm |
| Al ₂ O ₃ catalyst diameter | 2cm |

Table 2 와 Table 3 에는 삼산화황 분해반응기의 설계를 위한 혼합가스의 질량분율과 몰분율 그리고 운전 조건을 나타낸다. 아래쪽 입구에서는 920 °C의 He이 2.0628 kg/s 유량으로 주입되고, 측면 입구에서는 SO₃, SO₂, O₂, H₂SO₄, H₂O가 표 2 의 비율로 혼합되어 유량 1.8041 kg/s, 온도 450°C로 주입된다. He과 혼합가스의 작동 압력은 동일하게 7.09 bar 이다. 혼합가스와 He의 유량비는 1: 1.445 이고, 주어진 유량조건으로 약 1000 Nm³/hr의 수소를 생산한다고 가정하였다.

Table 2. Mass fraction & mole fraction of mixture gases

| | H ₂ O | O ₂ | SO ₂ | SO ₃ | H ₂ SO ₄ |
|---------------|------------------|----------------|-----------------|-----------------|--------------------------------|
| Mass Fraction | 22.12% | 22.12% | 22.15% | 33.38% | 0.22% |
| Mole Fraction | 1.7777 | 0.5 | 1 | 0.6031 | 0.0033 |

Table 3. Operating conditions of thermo-chemical decomposer

| | Flow rate | Inlet temperature | Operating pressure |
|-------------|-------------|-------------------|--------------------|
| He | 2.0628 kg/s | 920 °C | 7.09bar |
| Mixture gas | 1.8046 kg/s | 450 °C | 7.09bar |

3.2 삼산화황 분해반응기의 해석 방법

본 연구의 해석에는 CFX 5.7.1 을 사용하였다. 입구조건으로는 Table.3 에 나타난 He 입구 및 혼합기체 입구에 유량조건을 이용하였다. 출구조건은 압력경계 조건을 이용하였으며 “Average Static Pressure” 옵션에서 상대 압력값을 0 으로 두었다. RA 330 가 사용된 guide tube 위쪽 벽면 및 외부 vessel은 adiabatic 조건을 가정하였다. 난류 모델로는 k-ε 난류 모델을 적용하였다. Al₂O₃ 촉매 영역은 isotropic porous media model을 적용하였고 상·하부 grid plate 영역에는 주유동 방향에만 존재하는 momentum resistance source를 고려하였다.

Al₂O₃ 촉매영역에서의 porous media model로는 Ergun의 모델^[8]을 이용하였다. Al₂O₃ 촉매 영역에서의 열전달 현상은 유동 현상보다 더욱 복잡하다. 따라서 본 연구에서는 식(1) 과 같이 매우 간단한 유효열전도도(effective conductivity) 모델을 고려하였다. 그러나 열전달 모델은 다공 매체 내에서의 열전도 현상만을 고려할 뿐 대류 열전달을 고려하지 못하므로 상당한 불확실성을 내포하고 있다. 따라서 유효열전도도에 따른 삼산화황 분해반응기 내부의 열전달 특성도 비교 분석하였다.

$$K_{eff} = K_{fluid} \times \varepsilon + (1-\varepsilon) \times K_{Al_2O_3} \quad (1)$$

여기서, κ 는 열전도도[W/mK], ε 는 porosity 이다.

4. 수치 해석 결과

Fig. 3 은 수치 해석으로부터 얻은 혼합기체들의 속도벡터이다. 본 연구에서 사용된 CFX 5 는 다공 매체 모델에서의 속도를 superficial velocity로써 나타낸다. 따라서 Al₂O₃ 영역에서의 실제 속도는 약 2 배 더 빠르다 ($1/\varepsilon^{2/3}=2.14$, ε : porosity).

그림에서 분해반응기내 혼합기체의 최대속도는 출구 부분에서 약 13 cm/s (superficial velocity)를 나타내고 있으며, Al₂O₃ 촉매 알갱이가 채워진 화학반응 영역에서는 전체적으로 일정한 속도로 유지되고 있는 것을 알 수 있다. 그리고 그림에서 Al₂O₃ 영역에서의 압력 손실량은 29.9kPa로 평가되었다. grid plate에서의 압력 손실량은 0.40kPa (lower plate)와 0.39 kPa (upper plate)로 계산되었다. 또한 Al₂O₃

영역에서 체류하는 혼합기체들의 체류시간은 약 1.34 초로 계산되었다.

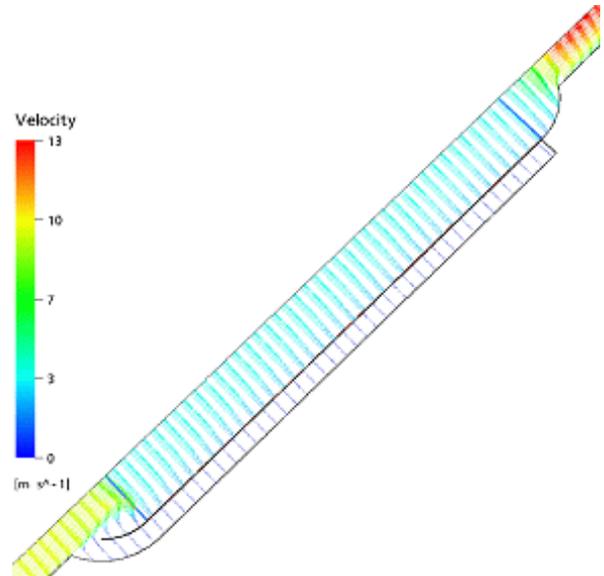


Fig. 3 Velocity vectors in SO₃ decomposer

Fig. 4 는 r= 0mm 에서 중심축 (z)방향으로의 속도 분포를 나타낸다. 전체적인 경향을 보면 입구측에서 9 m/s (superficial velocity) 정도로 유지되면서 흘러가는 속도는 아래쪽 grid plate(z= 4 m)부근에서 급격히 감소하여 Al₂O₃ 영역에서는 3.1 m/s (superficial velocity)의 일정속도로 유지하다 위쪽 grid plate (z= 12 m)를 빠져나가면서 다시 급격히 상승해 출구 가까이에서는 13 m/s에 가까운 속도에 이른다. 출구쪽에서의 급격한 속도의 상승은 He과 측면에서 유입된 SO₃ 혼합가스가 합해져 증가된 유량 때문이다.

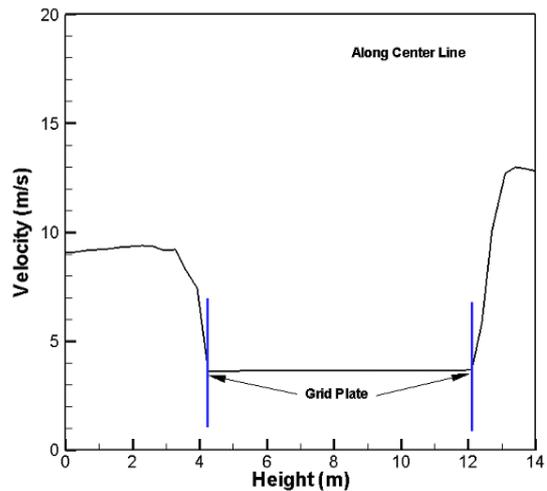


Fig. 4 Velocity profile in the z-direction (superficial velocity in the porous region)

Fig. 5 는 삼산화황 분해반응기의 온도분

포를 나타낸다. 반응기내의 최대 온도는 920 °C이며, Al₂O₃ 영역에서의 평균온도는 약 850 °C 정도이다. guide tube의 온도는 800 °C 이하의 온도를 보이며, vessel 온도 역시 낮은 온도를 유지하는 것을 알 수 있다. 이 결과는 본 연구의 설계 제한값을 만족하는 결과이다.

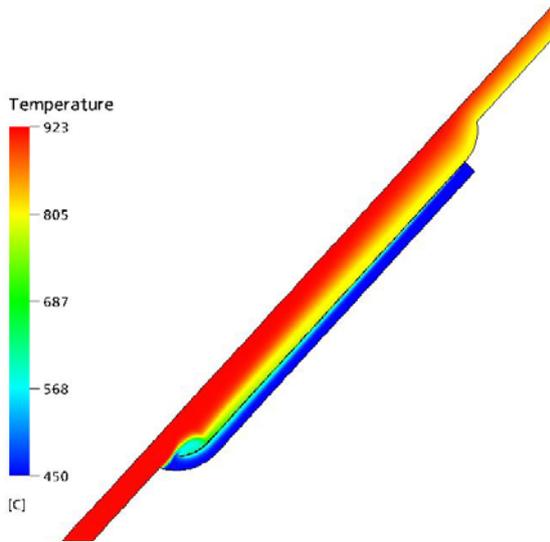


Fig. 5 Temperature contour of SO₃ Decomposer

좀 더 자세한 guide tube 와 vessel 의 온도에 대해서 알아보기 위해 Fig. 6 과 Fig. 7 에 이들의 온도 분포를 나타낸다.

Fig. 6 은 삼산화황 분해반응기의 vessel wall 의 온도 분포를 나타낸다. He 이 흘러가는 부분과 접하는 vessel wall 의 온도만 높을 뿐 삼산화황 혼합가스 접촉부분에서는 전반적으로 450 °C 전후의 낮은 온도를 유지하고 있다는 것을 알 수

있다. 이 결과는 분해반응기의 설계에 필요한 조건을 만족시키는 결과라 할 수 있다.

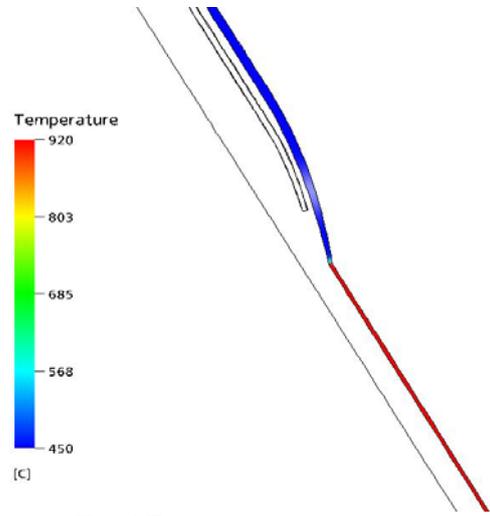
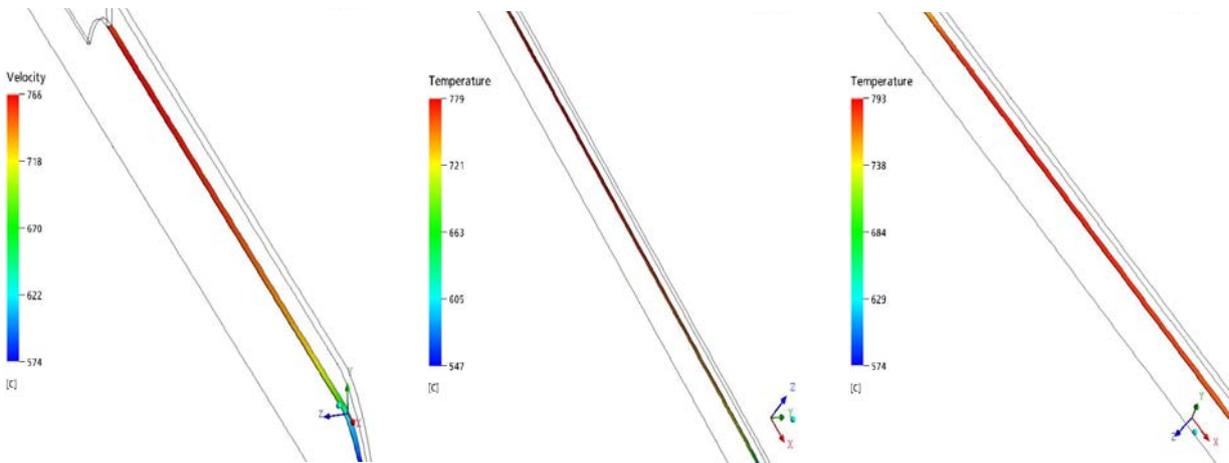


Fig. 6 Temperature contour of vessel wall

3.2 절에서 논의한 바와 같이 Al₂O₃ 영역의 다공 매체 열전달은 불확실성이 큰 유효열전도도 모델로서 고려하였다. 본 모델의 불확실성을 보완하기 위하여 세 종류의 유효열전도도 (참조값의 0.5 배, 참조값(본 해석 대상값), 참조값의 2 배)에 대하여 계산을 수행하여 guide tube 에 대하여 그 민감도를 알아 보았다.

Fig. 7 은 세 종류의 유효열전도계수 따른 삼산화황 분해반응기에서의 guide tube 의 온도 분포를 나타낸다. 그림에서 알 수 있듯이 세 경우 모두 최대 온도가 guide tube 의 재료로서 고려되는 RA 330 의 온도제한 값인 800 °C 보다 낮은 값을 나타낸다는 것을 알 수 있다.



(a) 0.5*conductivity

(b) 1*conductivity (참조값)

(c) 2*conductivity

Fig. 7 Temperature contours of Guide Tube with different conductivity

유효열전도계수의 변화에 따른 약간의 최대 온도 차이를 나타내나 그 차이는 10°C 정도이다. 이 결과로부터 다공 매체 열전달 모델에 따른 반응기 내부 온도 분포의 거동은 그리 크지 않을 것으로 판단한다. 이는 본 연구에서 제시한 조건들을 이용하여 세라믹 재료가 아닌 삼산화황 분해반응기를 충분히 설계 가능함을 보여준다.

Fig. 8 은 반경(r) 방향의 온도 분포를 나타낸 것이다. 그림에서 Bottom은 하부 grid plate 윗면을 나타내고, Top은 상부 grid plate 바로 아랫면을 나타낸다. Middle은 Al₂O₃ 영역의 중간 지점을 나타낸다. 대부분의 Al₂O₃ 영역에서 850°C 내외의 높은 온도를 유지하고 있음을 확실히 알 수 있다. 이는 삼산화황 분해반응을 위해 필요한 온도 조건을 충분히 만족한다고 판단한다.

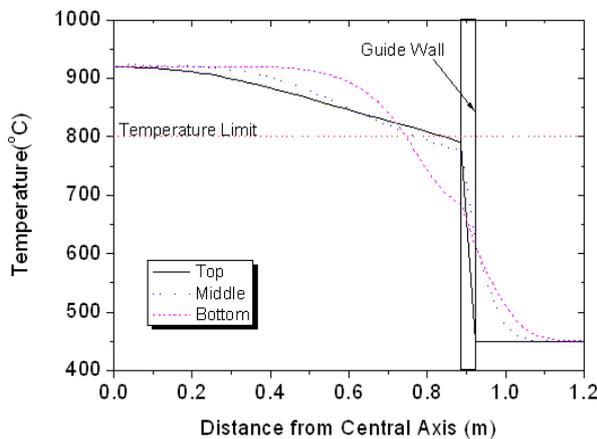


Fig. 8 Temperature profile in the r-direction

5. 결론 및 고찰

본 연구에서는 직접 접촉 열전달 삼산화황 분해반응기(DHSD)를 예비설계하고 설계된 분해반응기에 대하여 전산유체해석(CFD)을 수행하였다. 그 결과 본 연구에서 제시한 직접 접촉 열전달 삼산화황 분해반응기 설계조건을 이용할 경우, guide tube의 구조재 최대 온도가 800°C 이하이면서 삼산화황 분해반응 영역의 평균온도가 850°C 내외인 기대조건을 충분히 만족할 수 있음을 알 수 있었다. 따라서 본 연구에서 고려한 직접 접촉 열전달 삼산화황 분해반응기 개념은 황-요오드 열화학 수소생산 공정이나 황-하이브리드 수소생산 공정에서 요구하는 삼산화황 분해 장치의 재료 문제를 완화할 수 있는 가능성을 제시하고 있다. 그러나 본 개념이 실제 구현되기 위해서는 화학반응을 고려하고 촉매층의 열전달 모델을 개선한 정밀계산이 필요하며 다른 한편으로는

헬륨의 순환을 위한 출구 혼합가스의 정제에 대한 타당성이 조사될 필요성이 있다.

후 기

이 연구는 과학기술부에 의해 지원되는 원자력 중장기 R&D 과제비에 의해 수행되었습니다. 이 논문은 2007년도 두뇌한국 21 사업에 의하여 지원되었음.

참고문헌

- (1) Peterson, P. F. et al., "Advanced C/SiC Composites for High Temperature Nuclear Heat Transport with Helium, Molten Salts, and Sulfur-Iodine Thermochemical Hydrogen"
- (2) Noguchi, H. et al, "Development of Sulfur Acid Decomposer for Thermo-Chemical IS Process," ICAPP-06, Reno, Nevada, 2006. 6.
- (3) Heatric, <http://www.heatric.com>
- (4) Dr. Robert F. F. Perret, High Temperature Heat Exchanger Project
- (5) Rolled Alloys Company, RA330[®] Data Sheet, Bulletin No. 107, January, 2003.
- (6) ANSYS Incorporated, CFX 5 Manuals.
- (7) Ammon, R. M., "Status of materials evaluation for sulfuric acid vaporization and decomposition applications", CONF-820605-16, Westinghouse Electric Corporation, 1982.
- (8) Ergun, Sabri and A. A. Orning. "Fluid Flow Through Packed Columns", Chemical Engineering Progress. Vol.48, pp.89-94. American institute of Chemical Engineerin:1952, New York