

수소에너지시대를 대비한 대용량 수소생산공정 현황: 원자력 고온열원을 이용한 SI 순환공정

임영일, 박호재

Department of Chemical Engineering, Hankyong National University
456-749 Ansung, Korea
Phone: +82 31 670 5207, Fax: +82 31 670 5015, Email: limyi@hknu.ac.kr

개요

한국은 전체 전력생산의 30%를 원자력에 의존한다. 원자력 발전에서 폐기되는 고온 열원을 이용하여 경제성있는 수소생산공정의 개발은 2005 년 2 월 교토의정서 (지구온난화가스 감축협약) 발효와 함께 전세계적으로 많은 관심이 집중되고 있다.

원자력의 고온열원을 이용한 수소생산공정 중에서 SI (Sulfur-Iodine) cycle process 는 일본과 미국 그리고 유럽연합에서 의욕적으로 추진하는 과제로서 향후 약 50 년 후에 도래할 수소에너지시대에 주된 수소생산공정으로 개발될 수 있으리라 기대된다.

SI cycle process 는 물의 열화학적분해 공정으로 물과 황 그리고 요오드 간의 3 개의 화학반응을 통하여 물로부터 수소와 산소를 생산하고 황 과 요오드는 순환된다. 따라서, 3 개의 반응기 (Bunsen 반응기, HI 및 H_2SO_4 분해반응기) 와 효율적인 분리공정(양이온교환분리막, HI 분리 증류탑) 들을 필요로 한다.

본 보고서는 이러한 SI cycle process 에 대하여 세계 각국의 연구현황을 정리하고, 화학공학자들이 SI cycle 공정개발에서 해야 할 기술적 문제들을 설명한다. 특히, 수용성 두상 (two aqueous phases) 에서 열역학적 평형, HI- I_2 - H_2O 혼합용액의 기액평형모델, 강산성 전해질용액의 열역학적 특성등에 관하여 설명하고, 공정개발을 위한 공정 모델링, 모사 그리고 설계에 대하여 심도 있게 다루어 본다.

본 보고서는 앞으로 총 8 장에 걸쳐, SI (Sulfur-Iodine) cycle process ? (1 장), 국내, 일본, 미국 및 유럽의 연구현황 (2 장), SI cycle process 의 실험적 연구 현황 (3 장), Bunsen 반응기, HI 및 H_2SO_4 분해반응기 에 대한 고찰 (4 장), HI 분리 증류탑을 포함한 분리공정에 대한 고찰 (5 장), 강산성 전해질용액의 열역학적 상평형과 평형모델 (6 장), SI cycle process 의 공정모델링 모사 그리고 설계 (7 장) 그리고 최종적으로 수소경제에 대비한 수소생산공정 (8 장) 에 관하여 다루게 될 것이다.

Keywords: Hydrogen fuel production, Nuclear power, Thermochemical water-splitting cycle, Sulfur-Iodine (SI) cycle process, Thermodynamic models for strong acid solution, Bunsen reactor, Reactive column for HI separation, Process modeling/simulation/design.

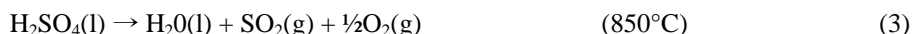
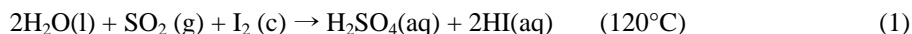
1. SI (Sulfur-Iodine) cycle process ?

지금까지 수소의 90% 정도는 천연가스 혹은 가벼운 탄화수소를 높은 온도에서 수증기와 반응시켜 생산해 왔다 (Kothari et al., 2004). 이러한 수증기개질법 (steam reforming) 은 에너지원으로 화석연료를 사용하고 있으므로 궁극적으로 화석연료를 사용하지 않고, 친환경적인 수소생산공정기술이 개발되어야 한다. 이러한 대안으로서 가장 큰 가능성을 보이는 것은 원자력의 고온열원을 이용한 수소연료생산공정이다 (Brown et al., GA-A24285, 2003). 열화학적 물분해 순환공정 (thermochemical water-splitting cycle process) 을 이용한 수소생산공정 (Funk and Reinstrom, 1966) 이 1966년 처음으로 제안된 이후 1981년에 미국의 General Atomic Co. 회사는 sulfur-iodine (SI) cycle 공정 (Norman et al., 1982) 의 기초적 공정흐름도를 제시하였다. 하지만, 미국은 이후 본 공정에 대한 비경제성과 사회적 무관심으로 인하여 상용화 계획을 향후 20여년간 미루어 왔다. 이 기간동안 일본은 일본원자력연구원 (JAERI: Japan Atomic Energy Research Institute) 을 중심으로 꾸준히 연구해온 결과 HTTR (High-Temperature engineering Test Reactor) 의 고온 열원을 이용한 SI cycle 수소생산공정을 현재 30 m³/hr 규모로 설계 및 제작 중에 있다 (Kubo et al., 2004a). 미국은 1999년에 원자력의 고온열원을 이용한 열화학적 물분해공정에 대한 대대적인 문헌조사 (Brown et al., GA-A23451, 2000) 를 거쳐, SI cycle 공정에 대하여 상용공정모사기 (ASPEN Plus, ASPEN Tech., USA) 를 이용하여 ASPEN Tech. 회사와 함께 공정 실효성 평가 및 경제성 평가를 수행하였다 (Brown et al., GA-A24285, 2003). 이들 두 보고서를 바탕으로 미국의 General Atomic Co. 회사와 SNL (Sandia National Laboratory, USA), 그리고 프랑스원자력연구소 (CEA; center of atomic energy) 는 현재 0.1 m³/hr 규모의 공정을 시험운전 중에 있다 (Kubo et al., 2004a ; Buckingham et al., 2004). 따라서 1999 년도에 사실상 새로 시작된 미국의 SI cycle 수소생산공정개발은 만 5년만에 실험실규모의 공정을 제작하였다. 2003년까지 공정모사/설계 및 경제성평가를 수행한 사실로 보아 만 1년만에 시제품 제작의 성공비결은 공정모사기 (ASPEN Plus) 를 이용한 기초설계 (basic design) 와 철저한 타당성 검토임을 알 수 있다.

본 기술현황보고서 1 장에서는 SI cycle 공정이란 무엇인가에 대하여 기술하고 국내외 기술수준을 비교하여 본다.

1.1 SI cycle process 란 무엇인가?

Sulfur-Iodine cycle은 1970년 중반에 처음으로 제시되었다(Brown et al., GA-A24285, 2003). SI cycle은 물과 황 그리고 요오드 간의 3개의 화학반응에 의해서 물로부터 수소와 산소를 생산하고 황과 요오드는 순환된다. SI cycle은 다음 3단계의 반응으로 구성되어있다.

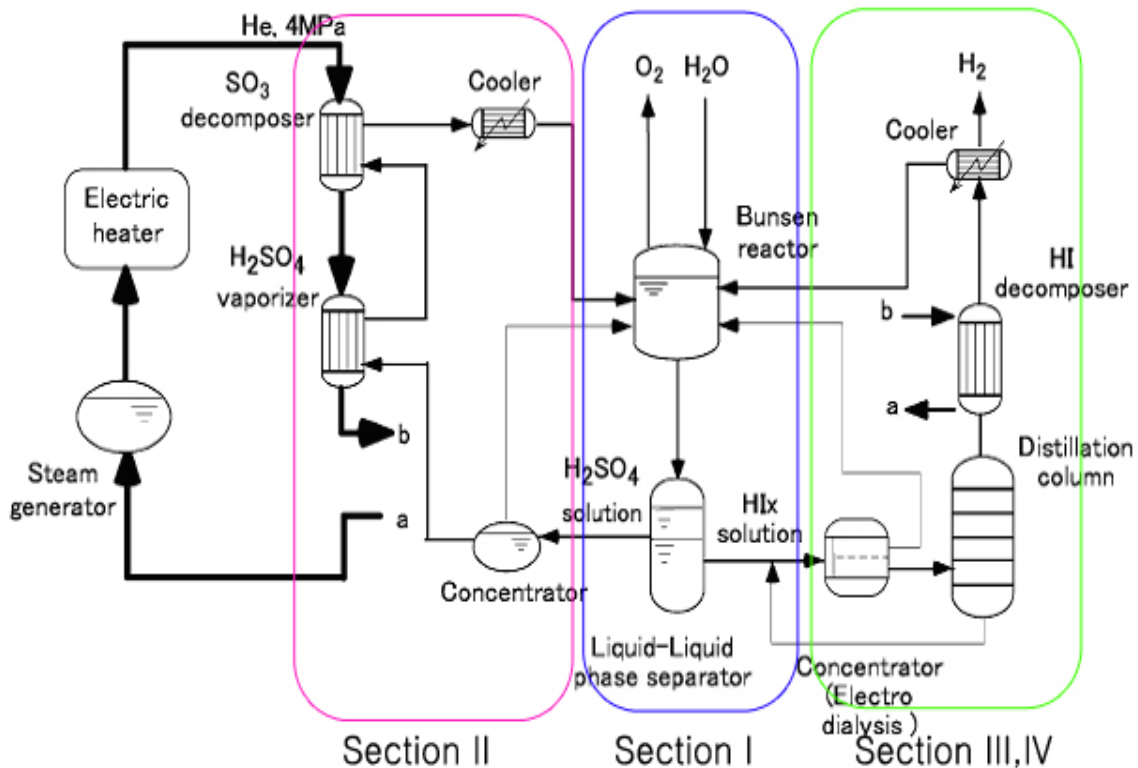


GA Enterprises Inc.의 flowsheet 에 의하면(<그림 1-1>에서와 같이) 반응(1) 은 Section I 으로, 반응(2)는 Section III와 IV 로, 반응(3)은 Section II 로 각각 분류된다 (Ozturk et al., 1995).

Section I 에서는 Bunsen 반응기에서 반응된 H_2SO_4 -HI 혼합물의 분리와 산소분리 공정이다. Section III 에서 재순환된 I_2 , SO_2 그리고 O_2 가 유입되면 H_2SO_4 와 HI로 이루어진 두 개의 산 용액을 형성한다. 이 용액은 밀도차이에 의해서 두 개의 상으로 분리 되는데, 밀도가 낮은 상은 I_2 와 SO_2 를 포함한 황산 용액으로 이루어져 있다. 밀도가 높은 상은 대부분의 HI와 많은 양의 I_2 를 포함한 수용액 상태이다. 황산용액은 Section II 로 보내져 농축·분해 된다. 또한 밀도가 낮은 상 (HI, H_2O , I_2 그리고 SO_2 를 포함한)은 SO_2 제거 공정을 거쳐 Section III 의 HI분해 공정으로 보내진다. 최종적으로 Section II 의 황산분해 공정에서 재순환된 산소가 생산물로 나오게 된다 (Ozturk et al., 1995).

Section II 는 황산의 농축 및 분해 공정이다. Section I 에서 온 황산용액이 먼저 농축 되어서 분해 공정으로 보내지면 황산은 H_2O 와 SO_3 로 분해되고, 분해된 SO_3 는 원자력 발전소의 고온열원 1120K, 0.86MPa 하에서 SO_2 와 O_2 로 분해된다. 반응이 끝난 SO_2 , O_2 그리고 H_2O 는 Section I 으로 재순환되고 반응하지 않은 황산은 Section II 의 농축공정으로 재순환된다 (Ozturk et al., 1995).

Section III와IV 는 HI의 농축 및 분해 공정이다. Section I 에서 온 HI, I_2 , H_2O 의 흐름이 우선 Section III 를 거치면서 농축되어 HI는 HI 분해공정(Section IV)에서 H_2 와 I_2 로 분해되고, 나머지 물질들은 Section I 으로 재순환된다. 최종적으로 Section IV 에서 H_2 를 생산 하게 된다 (Ozturk et al., 1995).



<그림 1-1>. Simplified flowsheet of SI thermochemical water-splitting cycle process (Kubo et al., 2004a).

1.2 국내외 세부기술 수준 비교표

국내에서의 수소생산공정은 지금까지 주로 화석연료를 바탕으로 연구되어 왔으므로, SI cycle 공정에 대한 연구는 거의 이루어지지 않았다. 하지만, 미국의 경우처럼 약 5년 만에 기초설계를 거쳐 상세설계를 통하여 단위공정에 대한 시운전에 성공한 예로 보아, SI cycle 공정에 대한 체계적인 접근을 통하여 빠르게 기술을 확보할 수 있으리라 생각한다. 특히 한국에는 우수한 엔지니어링회사들이 화학공장이나 원자력공장을 시공한 풍부한 경험을 비취본다면, 상세설계와 설비재료개발 측면에서는 국제적으로 뒤지지 않는다고 판단된다 (<표 1-1> 참조).

일본은 많은 실험과 시운전경험으로 가장 앞선 기술을 보유하고 있지만, 실험에 의존하고 있으며 공정모델링과 모사부분에는 약간 취약한 것으로 보인다. 미국은 반대로 실험이나 시운전 경험은 일본에 뒤지지만, ASPEN Plus 상용공정모사기를 이용한 공정모델링 및 모사를 통한 기초설계와 상세설계를 성공적으로 수행하였다.

한국은 그 동안 기초연구가 미진하였으나, 미국의 경우처럼 지금까지 발표된 문헌조사를 통하여 모델링과 공정모사를 수행하고 이를 바탕으로 한 기초설계를 수행한다면, 향후 10-20년 안에 기대할 만한 연구성과를 이룩할 수 있을 것이다 (임영일, 2005).

<표 1-1> 2005년 2월 현재 각국의 기술 수준 비교표 (100점 만점기준)

	기초연구			공정설계		설비재료 개발	시운전		평균
	실험	모델링	공정모사	기초설계	상세설계		단위공정	전체공정	
일본	100	70	70	100	100	100	100	100	92.5
미국	60	90	90	80	90	80	90	70	81.25
유럽	90	90	80	70	80	80	90	60	80
한국	50	30	30	30	80	80	50	30	47.5

<그림 1-1>에서 보여주듯이 SI cycle 공정은 크게 3부분으로 나뉠 수 있고, 여기에 에너지 공급원인 HTGR 반응기 (High Temperature Gas-cooled Reactor)를 포함하여 크게 4부분의 공정개발이 요구된다. <표 14-2>는 각 부분에 대한 각국의 기술력을 분석해 본다.

<표 1-2>에서 보듯이 일본은 상용화로 향한 연구진척도를 보여주고 있으며, 미국과 유럽은 기초연구를 수행중이나 빠르게 일본을 추격하고 있으며, 한국은 전반적으로 기술검토기간을 거쳐 실험계획중인 것으로 파악된다. 하지만, 열역학적 모델링이나 공정모사에 관한 구체적인 연구계획은 포착되지 않는다 (임영일, 2005).

<표 1-2> 각국의 기술수준 분석표 및 연구진척도

	HTGR 반응기	Section I		Section II (H ₂ SO ₄)			Section III (HI)			비고
		Bunsen reactor	LL separator	분리	농축	분해	분리	농축	분해	
일본	HTTR 로 대체/설계	온도에 따른 부반응 연구	열역학적 평형 실험	상용화 연구	상용화 연구	상용화 연구	전기투석법 이용	증류탑	상용화 연구	특허 출원
미국	기초연구	기초연구	준비중	기초연구	기초연구	기초연구	반응증류탑		기초연구	
유럽	기초연구	기초연구	준비중	기초연구	기초연구	기초연구	반응증류탑		기초연구	
한국	계획중	실험 계획중	계획중	실험 계획중	실험 계획중	실험 계획중	전기투석법 이용	추출 증류탑	실험 계획중	

1.3 수소경제를 대비한 화학공학에서의 해야 할 일

최근 이산화탄소에 의한 지구온난화 현상이 가시화되고, 화석연료 고갈 후 새로운 에너지로서 수소에너지 개발에 대한 관심이 고조 되고 있다. 머지 않은 미래에 수소 에너지는 전체 에너지의 상당부분을 차지하게 될 것으로 예상된다. 따라서, 대규모 수소 생산 공정 개발의 중요성이 대두되고 있고, 여러 가능성 있는 수소공정 중에서 원자력발전의 고온열원을 이용한 SI cycle process 가 장기적인 관점으로 볼 때, 여러 수소 생산 공정 중에서 실현가능성 있는 공정이 될 수 있을 것이다. 하지만 이를 위해서 <표 1-3>에서 보듯이 해결되어야 할 과제가 남아있다 (Brown et al., GA-A24285, 2003).

<표 1-3> S-I cycle process 개발에 있어서 선행되어야 할 과제 (Buckingham et al., 2004; 임영일, 2005).

실험 연구 부분		열역학 / 공정 모델링	공정모사 / 설계
Bunsen 반응 실험	HI 및 H ₂ SO ₄ 분리 / 분해공정		
<ul style="list-style-type: none"> · Bunsen 반응속도식 · HI-I₂-H₂O의 평형상수 값 측정 · 전해질용액 두상간의 열역학적 거동 측정 	<ul style="list-style-type: none"> · HI_x 상평형 거동 측정 · 강산성 (H₂SO₄) 용액에서의 열역학적 거동 측정 · 효율적인 분리 / 분해 공정 선정 	<ul style="list-style-type: none"> · 전해질 열역학 모델 개발 · HI_x 상평형 모델 개발 · 액액 상평형 모델 개발 · Bunsen 반응기 모델 개발 	<ul style="list-style-type: none"> · Bunsen / HI 반응기 모사 · H₂SO₄ 분해 반응기 모사 · HI 분해공정 모사 · 전체 Flowsheet 개발 · 전체 공정모사 및 설계

<표1-3>에서 보듯이 SI cycle process 개발에 있어서 연구되어야 할 과제들은 크게 3가지로 나뉜다. 실험 연구 부분에서는 Bunsen 반응기와 HI 분리/분해공정에서 기초적인 조사, 열역학적 거동 과 평형상수 값 측정을 하고, 열역학 / 공정 모델링 부분에서는 실험값을 바탕으로 공정 모사를 할 수 있게 모델을 개발해야 할 것이다. 마지막으로 공정 모사 / 설계 부분은 개발된 모델들을 이용하여 전체 flowsheet 를 개발하고, 전체 공정 모사 완성에 이어서 최종적으로 전체 공정을 설계 하는 것이 목표이다.

본 보고서에서는 앞으로 <표1-3>에서 언급된 과제들에 대하여, 국내, 일본, 미국 및 유럽의 연구현황 (2장), SI cycle process 의 실험적 연구 현황 (3장), Bunsen 반응기, HI 및 H₂SO₄ 분해반응기 에 대한 고찰 (4장), HI 분리 증류탑을 포함한 분리공정에 대한 고찰 (5장), 강산성 전해질용액의 열역학적 상평형과 평형모델 (6장), SI cycle process 의 공정모델링 모사 그리고 설계 (7장) 그리고 최종적으로 수소경제에 대비한 수소생산공정 (8장)에 관하여 심도 있게 조사 할 것이다.

이러한 조사들을 바탕으로 실험실 수준의 수소생산 공정을 시험 가동 하게 되면 대규모 생산공정을 개발 하기 전에 경제성 평가가 선행되어야 할 것이고, 또한 공정의 효율을 높여서 수소 생산 단가를 낮추어 앞으로 도래할 수소 공정 시대를 대비해야 할 것이다.

참고문헌

- 임영일 (2005), 과학기술국제화사업 과제 계획서 : 원자력을 이용한 수소연료 생산을 위한 열화학적 물 분해 순환공정의 컴퓨터 모사 및 실효성평가, 내부분서.
- Brown et al. (2000), High efficiency generation of hydrogen fuels using nuclear power, GA-A23451, General Atomics technical report, USA.
- Brown et al. (2003a), Alternative flowsheets for the sulfur-iodine thermochemical hydrogen cycle, GA-A24266, General Atomics technical report, USA.
- Brown et al. (2003b), High efficiency generation of hydrogen fuels using nuclear power, GA-A24285, General Atomics technical report, USA.
- Buckingham et al. (2004), High efficiency hydrogen production form nuclear energy: Laboratory demonstration of S-I water splitting, Year two annual report, SNL/CEA/GA, USA.
- Kubo et al. (2004a), A demonstration study on a closed-cycle hydrogen production by the thermochemical water-splitting iodine-sulfur process, Nuclear Engineering and Desing, 233, 347-354.
- Kubo et al. (2004b), A pilot test plant of the thermochemical water-splitting iodine-sulfur process, Nuclear Engineering and Desing, 233, 355-362.
- Nomura et al. (2005), Process for efficient hydrogen production by thermochemical water-splitting using iodine and sulfur dioxide, US patent application, US2005/0000825 A1.
- Ozturk et al. (1995) An Improved process for H₂SO₄ decomposition step of the sulfur-iodine cycle, Energy Convers, 36(1), 11-21.