

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

3. SI cycle process 의 실험적 연구 현황

일본, 미국, 유럽 각 나라들은 SI cycle process 의 실험실 규모 생산공정 개발을 위해 연구하여 왔고, 실험실 규모의 공정을 거의 완성 하였거나, 운전 중에 있다. 특히 일본은 SI cycle 공정에 대하여 30년 이상 연구를 진행하였고, 30m³/hr 규모의 수소생산공정을 설계/시공하여 실험을 준비 중이다 (Kubo et al., 2004). 미국과 프랑스는 일본이 개발중인 공정과는 다른 변형된 공정을 개발하기 위하여 2002년 10월부터 공동연구에 착수하였다 (Buckingham et al., 2004).

SI cycle process 에서 중점적으로 연구 되어야 할 것은 생산단가 중에서 가장 큰 부분을 차지하게 될 HI-I₂-H₂O 용액에서 HI 를 분리/농축/분해하는 공정의 고효율화에 있다. 프랑스는 이미 이 부분에 대하여 상용공정모사 프로그램인 ProSim Plus 를 사용하여 reactive distillation column 의 흐름도를 제시하였고, 다른 대체공정보다 경제성이 있는 것으로 판단되어 미국 GA (General Atomics) 사는 이 공정흐름도를 바탕으로 실험장치를 꾸미고, 실험을 수행 중이다. 본 장에서는 미국 GA 사, SNL (Sandia National Laboratory), 프랑스 CEA (Center of atomic energy) 간 협력 프로젝트 (High efficiency hydrogen production from nuclear energy: laboratory demonstration of SI water splitting) 보고서 (Buckingham et al., 2004) 와 일본의 연구계획 (Kubo et al., 2004) 을 바탕으로 SI cycle process 의 실험적 연구현황에 대해서 소개한다.

GA의 보고서 (Buckingham et al., 2004) 에 따르면, SI cycle 물분해의 실험실 실증연구 과제는 총 5 개의 세부과제로 나뉘어져 있다. 첫 번째 세부과제는 CEA 에서 HI-I₂-H₂O 전해질 용액의 기액 상평형 실험이다. 이는 앞서 설명한 reactive distillation column 의 모사, 설계와 최적화에 핵심이 될 열역학적 상평형 모델개발을 위한 것이다.

두 번째 과제는 역시 CEA 에서 H₂SO₄-HI 용액을 생성하기 위한 Bunsen 반응기의 설계, 시공 그리고 실험에 관한 것이다. 현재 장치를 구성하고 실험 중에 있다.

세 번째 과제는 GA 사가 추진중인 HI 농축/분해 공정개발이다. 본 SI cycle 공정개발 중 가장 큰 초기 투자비 및 운전비가 예상되는 공정이다. 여러 대안 중 CEA 가 제시한 reactive distillation column flowsheet 를 채택하고 있다. 하지만, 이 공정의 한 대안으로서 인산을 이용한 액액 추출공정도 향후 개발할 예정이다.

네 번째 과제는 미국의 SNL 이 수행중인 황산 농축/분해 공정이다. 이 공정은 물의 증발과 황산의 기화에 필요한 열원을 공급하기 위해 원자력에서 공급되는 고온의 헬륨가스와의 복잡한 열교환시스템 설계가

요구된다. 여러가지 대안 중 가장 효율적이라고 생각되는 직접 접촉 열교환방식 (direct contact heat exchanger) 이 채택되었다.

다섯 번째는 전체공정흐름도의 분석과 경제성평가 부분으로 미국의 GA사와 프랑스의 CEA가 참여한다. 미국에서는 주로 ASPEN Plus 공정모사 프로그램을 이용하고, 프랑스에서는 주로 ProSim Plus 공정모사프로그램을 이용하여 전체 공정흐름도를 분석한다. 이러한 공정흐름도 모사에 필수적인 열역학적 모델은 서로 공유하고 있다. 또한 이러한 공정흐름도는 공정모사프로그램으로 최적화 단계를 거치고, 실험데이터와의 비교를 통하여 지속적으로 향상된다. 완성된 공정흐름도는 본 공정의 기초설계 도면으로 사용되므로, 결국 상용화 공정개발을 위한 핵심기술이다.

3.1. Task 1: HI-H₂O-I₂ 기액 상평형 연구 (CEA)

HI reactive distillation column 을 설계하기 위하여, HI-H₂O-I₂ 기액 상평형에 대한 실험데이터와 상평형 모델이 필요하다. 지금까지의 HI-H₂O-I₂ VLE 측정은 기상의 전체압력만 측정하였는데, 3개성분의 부분압을 측정해야 정확한 VLE 모델개발이 가능하다. 각성분의 부분압 측정 실험은 온도 300 °C, 압력 50 bar 범위에서 3가지 단계를 통하여 수행된다.

3.1-1. Step 1: 기상의 전체 평형압력의 측정

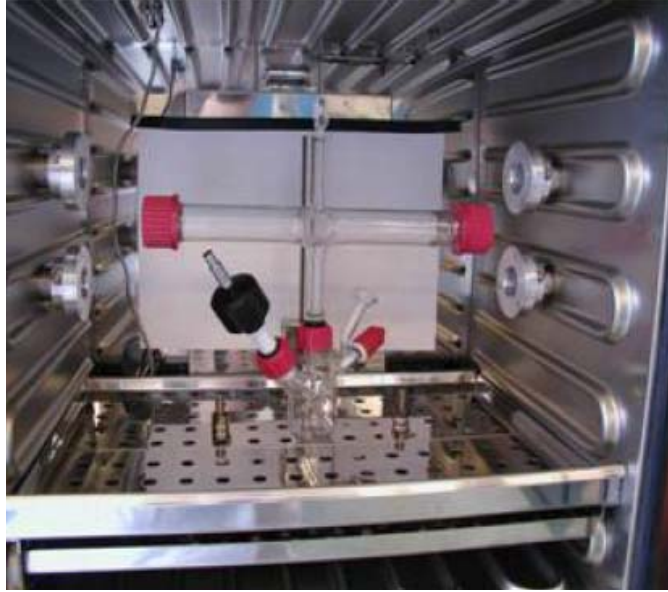
- 장치: tantalum 재질의 micro-autoclave
- 장치 압력 범위: 1-100 bar
- 장치 온도 범위: 100-300 °C
- 장치 setup: 2004년 4/4 분기

3.1-2. Step 2: 대기압상태에서의 HI-H₂O-I₂ 평형부분압 측정(<그림 3-1> 참조)

- 장치: glass cell with quartz windows
- 분석장치: I₂ (UV/Visible spectrophotometry)
HI & H₂O (FTIR spectrometry)
- 진행정도: 2성분계 실험을 마치고, HI-H₂O-I₂ 3성분계 실험계획중

3.1-3. Step 3: 온도 300 °C, 압력 50 bar 범위에서 평형상태의 부분압 측정

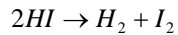
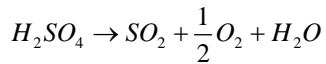
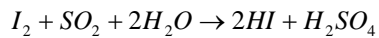
- 분석장치: FTIR spectrometry, Spontaneous Raman spectroscopy
- 진행정도: 준비과정



<그림 3-1>. Glass cell with quartz windows (Anzieu et al., 2005).

3.2. Task 2: Bunsen 반응 연구 (CEA)

SI cycle 공정의 전체반응은 3 개의 반응으로 이루어져 있다.



이 3 가지 반응중 첫번째 반응인 Bunsen 반응은 황산과 요오드산을 생성시키기 위해 물에 이산화황과 요오드가 첨가된다. 이 반응에서는 과잉 물과 과잉 요오드를 첨가하여 황산과 요오산과의 액액 분리를 가능하도록 한다.

산분해공정으로 보내기 전에 물은 제거되고 (이때 에너지 소비량이 큼), Bunsen 반응기로 재순환되므로 과잉물의 양은 중요한 실험변수이다. 따라서 재순환 물의 양을 감소시키기 위한 연구가 진행되어야 한다.

3.2-1. 예비연구: Bunsen 반응후 형성되는 액상혼합물의 농도 및 양을 측정

- 장치: pyrex with double jacket device
- 분석장치: I_2 양 측정 (UV/visible), 황 (atomic emission spectroscopy), 수소이온 (potentiometric titration)

3.2-2. 액액 평형실험: 분해 반응후 형성되는 액상혼합물 ($HI+I_2+H_2SO_4+H_2O$) 의 평형실험

- 장치: jacket reaction glass vessel
- 운전조건: 대기압 100 °C

3.2-3. Bunsen 반응기 (<그림 3-2>참조) : 분젠반응의 열역학과 반응식에 관한 연구를 수행하고, H₂S 부반응 연구

- 장치: metallic, corrosion-resistant equipment
- 운전조건: 10기압까지 100-150 °C
- 연구현황: 2005년도 1/4 분기까지 분젠반응기 setting.



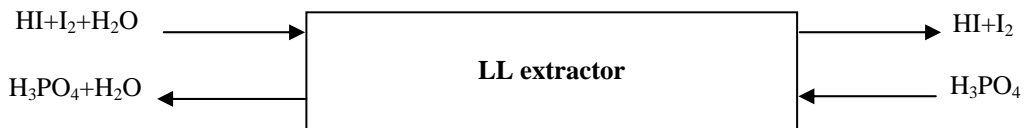
<그림 3-2>. Glass type Bunsen 반응기 장치 (Anzieu et al., 2005).

3.3. Task 3: HI 분해공정 (GA)

HI 분리/분해 공정은 본 SI cycle 공정 중 생산단가의 가장 큰 부분을 차지하는 부분이다. 따라서 운전비용을 줄이기 위한 여러 대체공정이 제시되어왔다. 인산을 이용한 액액 추출 증류탑 (extractive distillation) 과 side stream 이 포함된 reactive distillation 은 1970 년대와 1980 년대 각각 제시되어 왔으나, 현재는 프랑스 CEA 가 제시한 reactive distillation 공정흐름도 (<그림 3-4>참조) 를 채택하였고, 대체공정으로 인산추출 증류탑이 2004 년까지 설계/시공/실험되었다. 2004 년 말 GA 에서는 reactive distillation 실험장치를 완성하고, 2005 년부터 실험을 수행하고 있다.

3.3-1. 인산 extractive distillation

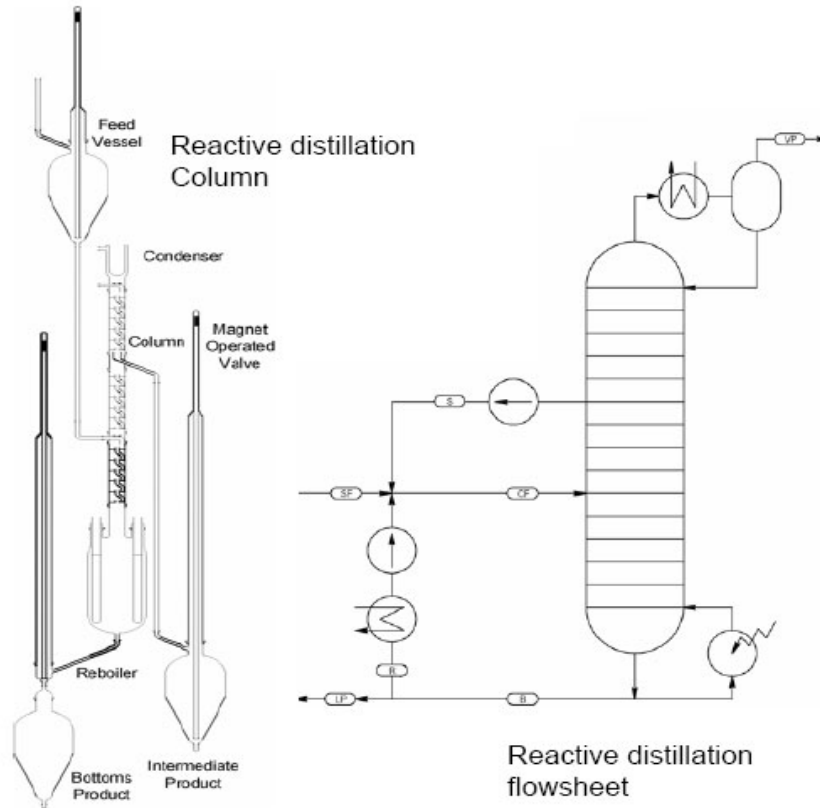
- 용량: 0.1 m³/hr 수소 생산 기준
- 장치: 인산을 이용한 HI-water 추출장치 + HI/H₃PO₄ 증류탑



<그림 3-3>. H₃PO₄ 를 이용한 LL 추출기의 공정 흐름도.

3.3-2. CEA 에서 제안하는 reactive distillation (<그림 3-4>참조)

- 장치: 강산성의 부식성에 강한 glass (증류탑), 유리증류탑내 압력유지를 위한 pressure vessel
- 운전범위: 40 bar
- 운전방법: 단열운전 (adiabatic operation)

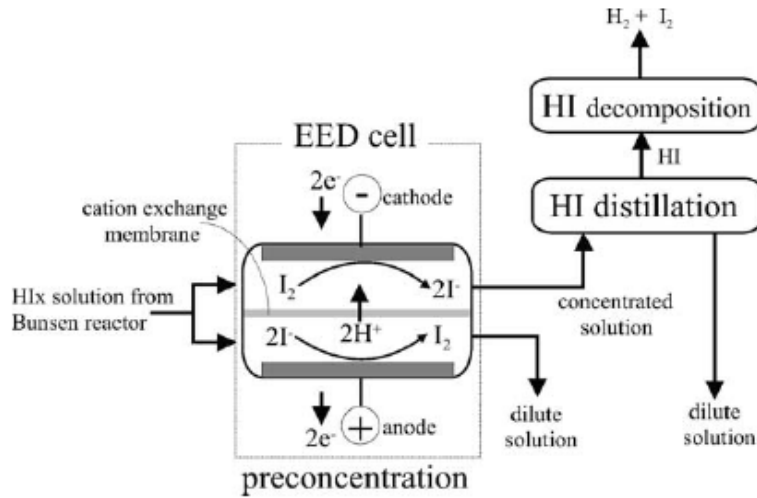


<그림 3-4>. Reactive distillation column and flowsheet (Pickard, 2004).

3.3-3. HI 농축을 위한 전기투석 (electro-electro-dialysis; EED) 장치 (Hwang et al., 2003)

HI 증류에 앞서 HI/H₂O azeotrope 을 없애기 위한 한가지 가능성있는 방법은 EED 이다. 분젠반응기에서 생성된 혼합물은 두 액상으로 밀도차에 의하여 분리되고, 이중 무거운 액상인 HI-H₂O-I₂ 혼합물은 양이온 교환막 (cation exchange membrane) 을 통하여 양극에는 HI 가 농축된다 (<그림 3-5>참조). 이 공정에서 중요한 실험변수는 HI-H₂O-I₂ 혼합물 유량과 전류량/전압이다.

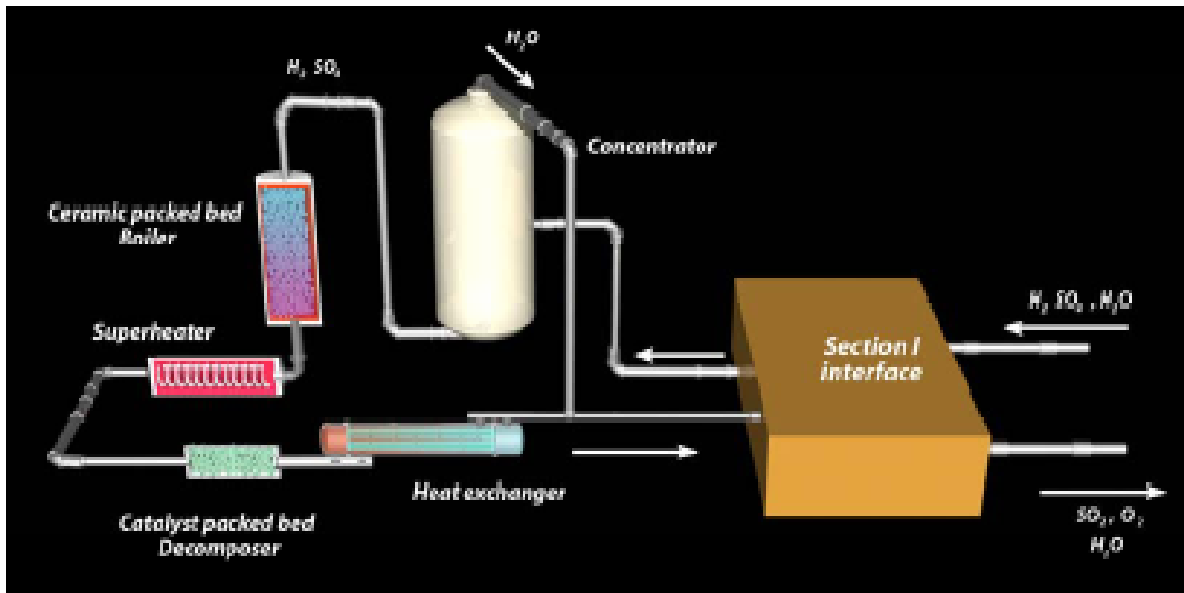
농축된 HI 흐름은 reactive distillation 공정에서 많은 에너지 소모를 줄일수 있음을 ASPEN plus 공정모사에서 보여주고 있으나, 모델의 불확실성으로 인하여 경제적 잇점을 단언할 수가 없다. 따라서 현상황에서 EED 와 reactive distillation column 을 통합운전하는 것은 다음 단계로 미룬다.



<그림 3-5>. Advanced HI processing by an electro-electrodialysis device (Kubo et al., 2004).

3.4. Task 4: H₂SO₄ 농축/분해 공정 (SNL)

다른 연구팀보다 실험 진척도가 빠르다. 이 공정은 황산을 농축하고, 기화시켜서 촉매분해반응을 통하여 SO₂ 와 O₂ 를 생성시키는 공정으로 SO₂ 는 다시 분젠반응기로 재순환된다. 이 공정개념도는 <그림 3-6 >에서 보여준다. 본 실험에서는 I₂ 의 영향은 일단 배제하고, H₂O-H₂SO₄ 혼합물에 대해서만 다룬다. 크게 황산농축공정과 황산분해공정 그리고 SO₂+O₂ 분리공정으로 나뉜다.



<그림 3-6>. 황산 농축/증발/분해 공정 흐름도 (Buckingham et al., 2004)

3.4-1. 황산농축공정

본 공정은 100 °C 근처에서 15% 정도의 황산 (끓는점: 337°C) 을 약 95% 황산으로 농축하는 공정이다. 물을 증발시키는데 많은 에너지가 필요하므로 이 에너지는 원자력의 고온열원으로부터 공급받는다. 특히 현재 고려중인 황산농축공정은 원자력의 고온 헬륨가스와의 직접 열교환을 통한 direct contact heat exchanger 이다. 이 황산농축공정에서 vacuum distillation 는 열효율이 낮아서 일단 배제되었다.

3.4-2. 황산분해공정

황산을 분해하기 위하여 먼저 황산은 400 °C 근처에서 SO₃ 와 H₂O 로 (<그림 3-7>참조) 기화된다. 기화된 SO₃ 는 800-1000 °C 고온에 촉매가 충전된 반응기에서 이산화황과 산소로 분해된다. 이 공정에서 사용될 장치재질은 부식성에 충분히 강하고, 반복되는 가열과 냉각과정에 강한 것이어야 하므로, 유리, 세라믹 등은 제외되어야 한다. Silicon-iron 은 아마도 고려대상이 될 것이다. 실제 사용된 재질은 Hastelloy C276, Incoloy 800H 등이다.

• Boiler

실험장치는 전기열선을 이용한 가열이고, 유입온도 350 °C 에서 출구온도는 425 °C 이다. 파이프의 열전도에

의한 열전달식 $q = kA_{lm} \frac{\Delta T}{\Delta r}$ 을 이용하여 heater 의 용량을 계산한다.

• Superheater

Boiler 에서의 출구온도 425 °C 황산은 약 725 °C 로 전기로 (electric furnace) 를 이용하여 가열된다. 하지만 공정의 유연성을 위하여, 충분한 용량의 전기로가 요구된다. 설계상으로는 상온 20 °C 의 황산이 725 °C 로 가열될 수 있도록 하였다.

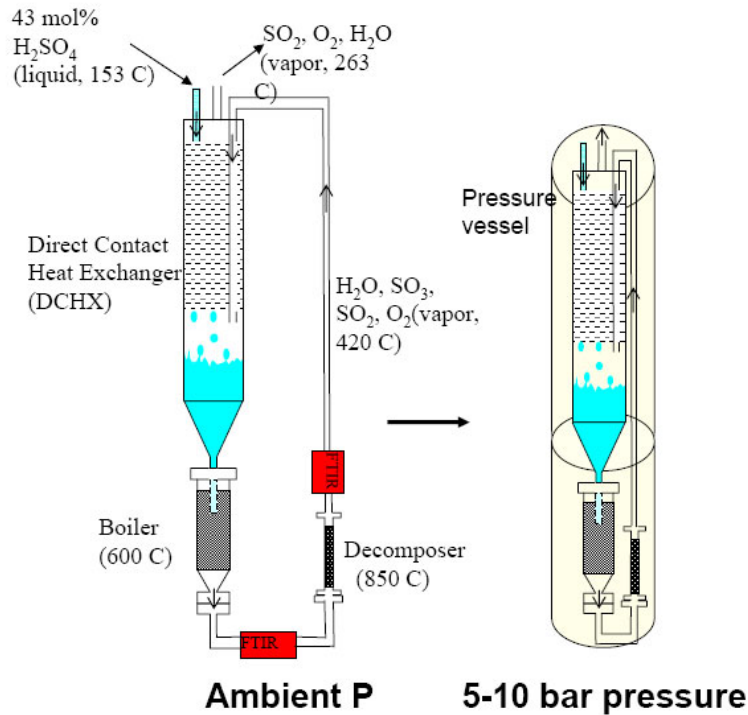
• Decomposer

Zirconia 담체에 1% 백금촉매가 충전된 파이프를 SO₃+H₂O 기상이 통과하면서 아황산가스가 약 740 °C 이상온도에서 이산화황과 산소로 분해된다.

• Cooler

이중관구조로 된 이 냉각기는 내부에 약 5°C 냉각수가 흐르고 외부로 분해가스인 이산화황과 산소가 흐른다. 액화되는 물은 기상의 이산화황과 산소와 중력 분리된다.

이 냉각기를 지난 가스는 분석/측정장치 (e.g., O₂ fiber optic probe, FTIR spectroscopy, GC, gas flowmeter) 를 통과하면서 산소 유량과 농도 등이 측정된다.



<그림 3-7>. H₂SO₄ Decomposer (Pickard, 2004).

3.4-3. SO₂+O₂ 분리공정

두 가지 공정이 고려될 수 있다. 첫번째는 condenser 를 이용하는 것이다. 혼합가스를 90°C 냉각하여 수증기와 미분해된 SO₃ 를 액화시키고, 기상의 이산화황 (끓는점: -10°C; 녹는점: -76°C) 과 산소는 다시 -40 °C 냉각시킨다. 이 온도에서 이산화황은 액상이고, 산소는 기상이다. 이 공정은 간단하지만, 에너지가 많이 소비된다. 두번째는 membrane 공정이다. 분리막의 hollow fiber 안으로 이산화황이 침투하고, O₂ 는 통과됨으로서 분리된다. 하지만, 산성에 강한 분리막 개발이 요구되며, 현단계에서 SNL측의 구체적 실험계획은 없다.

3.5. Task 5: 공정흐름도와 경제성 평가 (CEA-GA)

본 세부과제에서는 전체공정흐름도에 대한 평가와 분석 그리고 전체공정의 경제성평가를 다루고 있다. 실험부분에서 얻은 데이터를 바탕으로 개발된 모델식을 상용공정모사 프로그램 (미국측은 ASPEN Plus 그리고 프랑스 측은 ProSim Plus) 에 삽입하여 공정을 분석한다. 이 세부과제에서 다루는 주제는 HI 농축/분해 공정의 핵심기술인 reactive distillation 에 대한 대체공정기술과, 황산분해공정에 대한 대체공정에 대한 경제성 평가이다.

3.5-1. reactive distillation 대안공정들

상당한 양의 side stream 을 포함하는 초기의 reactive distillation column (Roth and Knoche, 1989) 은 결국 약 5/6 HI 가 Bunsen reactor (section I) 와 HI 분해공정 (section III) 사이를 순환함으로 에너지 효율을 낮춘다는 잠정적인 결론에 도달하였다. 이는 공정모사프로그램을 이용하여 심도있게 조사되었으며, 결국 이 공정은 채택되지 않았다.

프랑스 CEA 는 ProSim Plus 라는 공정모사프로그램을 이용하여 새로운 reactive distillation column 을 제시하였고, 이 공정이 좀더 현실성이 높아 보이고, 약 1/2 HI 만 section I 로 재순환되므로, 전체적인 에너지 효율도 높다고 예상된다. Side stream 이 없는 이 공정은 15 단으로 구성되어 있고, 2004 년 4/4 분기에 실험이 수행된다. 이 공정에서 경제적 부담이 가장 클 것으로 보이며, 에너지 효율을 높이기 위해 증류탑내 하단의 reboiler 와 상단의 condenser 의 열교환 장치인 heat pump 기술이 요구된다.

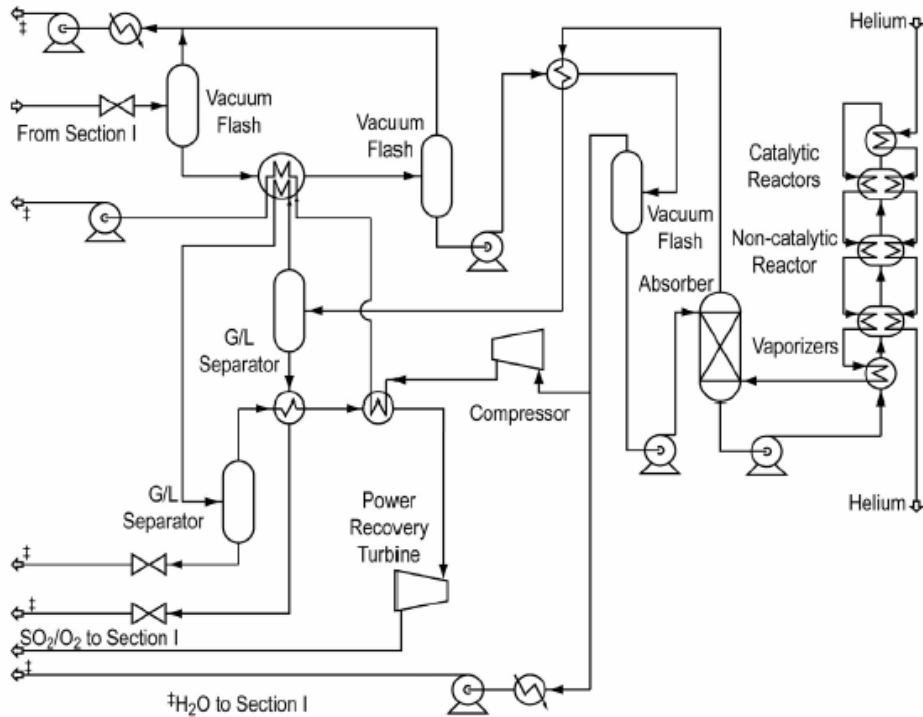
3.5-2. extractive distillation 대안공정들

reactive distillation column 을 대체할 공정은 HBr 혹은 H_3PO_4 를 이용하는 액액추출 distillation 이다. 이중 인산을 이용한 액액추출공정이 좀더 경제적인 것으로 판단되어 향후 이 분야에 연구를 진행할 것으로 보인다.

3.5-3. 황산 농축공정의 대안들

공정모사프로그램을 이용한 공정 최적화 단계를 거쳐 새로운 대체공정이 제안되었다. 초기의 황산농축공정은 flash, condenser 등이 여러 개 결합된 공정과 진공증류공정이다. 하지만, 효과적으로 열교환이 되지 않는 것으로 판단된다.

현재 실험에 채택된 공정은 Ozturk et al. (1995) 가 제시한 direct contact heat exchanger 이다. 즉, 원자력로에서 공급되는 고온 헬륨가스와 황산/물 혼합물간 직접 열교환을 통하여 열효율을 높인다. 이 공정흐름도 (<그림 3-8>참조) 에서는 고온의 헬륨 가스가 촉매 반응기와 비촉매 반응기로 흐르면서 직접 열교환을 통하여 황산농축공정의 효율을 높인다.



<그림 3-8>. 황산농축을 위한 direct contact heat exchanger 공정 흐름도 (Buckingham et al., 2004).

3.6. 결론

지금까지 SI cycle의 실험적 연구현황에 대해서 살펴 보았고, Pilot plant 규모의 공정개발을 위해서 각 국가들은 협력 연구를 통한 빠른 연구 진행을 보이고 있다. 하지만 Pilot plant 규모의 공정개발을 위해서 선행 연구 되어 할 과제들이 남아있다.

첫째로 우선 SI cycle 에서 수소생산 효율이 증가되어야 한다. 수소생산 효율은 HI-H₂O 혼합물의 분리 및 분해 공정에서 가장 큰 영향을 받는다. 현재 HI-H₂O 분리 및 분해 공정 에서 관심을 가지고 있는 것은 Reactive distillation 과 전기투석 (EED) 을 이용한 막분리 공정 (Membrane reactor, Hwang et al., 2003) 이다. 이러한 공정들이 계속 연구·개발 되어서 수소생산 효율이 높아진다면, Pilot plant 규모의 공정을 완성 하는 시기를 앞 당길 수 있을 것이다.

두번째로 각 반응기와 장치들에 관한 새로운 소재개발이 이루어져야 한다. 새로운 소재에 대한 요구 조건은 황산용액의 강한부식을 견딜 수 있어야 하고, 고온열원을 이용한 HI 분해공정에서 높은 온도에 견딜 수 있는 내열성을 가져야 할 것이다. 그리고 반응을 쉽게 하도록 도와주는 촉매 개발에 관해서도 연구·개발이 이루어져야 할 것이다. 소재에 대한 연구는 GA 사에 의해서 일부 진행되었다 (Wong et al., 2005).

본 장에서는 SI cycle 에 대한 실험적 연구 현황에 대해서 살펴 보았으며, 각각의 반응과 분해 및 분리 공정에 대해서는 4장 Bunsen 반응기, HI 및 H₂SO₄ 분해반응기 에 대한 고찰 , 5장 HI 분리 증류탑을 포함한 분리공정에 대한 고찰 부분에서 심도 있게 다룰 것이다.

참고문헌

- Anzieu et al. (2005), The Sulfur-Iodine and other thermochemical studies at CEA, NEA 3rd Meeting on Nuclear Production of Hydrogen, OARAI, Japan.
- 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.
- Hwang et al. (2003), Improvement of the thermochemical water-splitting IS (iodine-sulfur) process by electro-electrodialysis, *Journal of Membrane Science*, 220, 129-136
- Kubo et al. (2004), A pilot test plant of the thermochemical water-splitting iodine-sulfur process, *Nuclear Engineering and Design*, 233, 355-362.
- Ozturk et al. (1995), An Improved process for H₂SO₄ decomposition step of the sulfur-iodine cycle, *Energy Conversion*, 36(1), 11-21.
- Pickard (2004), Thermochemical cycles, Advanced reactor, fuel cycle, and energy products workshop for universities, SNL
- Roth and Knoche (1989), Thermochemical Water-Splitting through Direct HI Decomposition from H₂O/HI/I₂ Solutions, *Hydrogen Energy*, 14, 545-549.
- Wong et al. (2005), Engineering materials requirements assessment for the S-I thermochemical cycle, GA-A24902, General Atomics technical report, USA.