

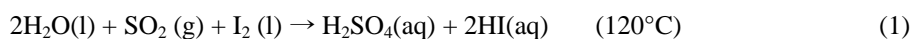
수소에너지시대를 대비한 대용량 수소생산공정 현황: 원자력 고온열원을 이용한 SI 순환공정

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

4. Bunsen 반응기, HI 및 H₂SO₄ 분해반응기에 대한 고찰

원자력 고온열원을 이용한 물분해 수소생산기술인 열화학적 수소 제조 공정은 다음과 같은 3단계 화학반응식으로 구성되어 있다.



식 (1) 은 Bunsen 반응공정으로서 H₂O, SO₂, I₂ 가 반응하여 H₂SO₄와 HI를 생산하는 공정이다. 발열반응이고 자연적으로 진행된다 (20~100°C). Bunsen 반응에서 생성되는 HI 와 H₂SO₄ 는 과잉의 요오드(iodine)가 있을 때, HI/H₂SO₄/H₂O/I₂ 혼합용액이 액-액 분리에 의해 HI액상 (HI-H₂O-I₂) 과 H₂SO₄액상 (H₂SO₄-H₂O-I₂) 으로 밀도 차에 의하여 분리된다 (GA-A23451, 2000).

식 (2) 의 HI 분해반응 공정은 기상과 액상으로 진행된다. 인산을 이용한 액-액 추출 증류탑 (extractive distillation) 과 side stream 이 포함된 반응 증류탑 (reactive distillation) 은 1970년대와 1980 년대 각각 제시되어 왔으나, 현재는 프랑스 CEA (Center for atomic energy, France; 프랑스원자력연구원) 가 제시한 reactive distillation 공정흐름도 (본 보고서 3장의 <그림 3-4>참조) 를 채택하였고, 대체공정으로 인산추출 증류탑이 2004년까지 설계/시공/실험되었다. 2004년 말 GA (General Atomics, USA; 미국원자력회사) 에서는 reactive distillation 실험장치를 완성하고, 2005년부터 실험을 수행하고 있다(GA-A24902, 2005).

식 (3) 의 H₂SO₄ 분해반응 공정은 흡열반응으로 2단계로 진행된다. H₂SO₄가스는 400~500°C에서 H₂O 과 SO₃ 으로 분해되며, 분해된 SO₃은 약 800°C에서 고체 촉매에 의해 다시 SO₂와 O₂로 분해된다.



본 장에서는 Bunsen 반응기, HI 및 H₂SO₄ 분리·분해반응기에 대해서 현재의 연구진행도와 앞으로 연구·개발 되어야 할 부분에 대해서 살펴본다.

4.1. Bunsen 반응기 (Section I)

황-요오드 순환 열화학적 물분해 수소생산공정에서 Section I 은 Bunsen 반응기 및 $H_2SO_4(aq)$, $HI(aq)$ 분리 공정으로서 낮은 온도에서 반응이 이루어 지고, 발열 반응이다. 반응이 이루어 지면서 부반응물 (H_2S , S , 등) 이 생성되는데, 산소와 수소 생산을 수월하게 하기 위해선 부반응물들을 최대한 적게 생성 되도록 하는 것이 관건이다. 과잉의 요오드(iodine)가 있을 때 $HI/H_2SO_4/H_2O/I_2$ 혼합용액이 액-액 분리에 의해 HI 액상과 H_2SO_4 액상으로 분리되는 현상을 이용하여 분리를 쉽게 할 수 있다. 반응기의 온도는 역반응을 피하기 위해 낮은 온도를 필요로 하지만, I_2 의 고화를 막고 물리적 반응성을 증가 시키기 위해서는 I_2 의 녹는점 ($T_m=113^\circ C$) 이상 가열해 주어야 한다. 따라서 이 반응의 온도는 $120^\circ C$ 에서 운전하게 된다. 현재 CEA에서 연구 중인 Counter-current Bunsen 반응기 공정은 부반응물의 생성과 재순환 되는 물의 양과, 열 손실을 최소화 하는 공정으로서 Bunsen 반응기의 효율을 높이려는 공정이다 (본 보고서 3 장의 <그림 3-2>참조).

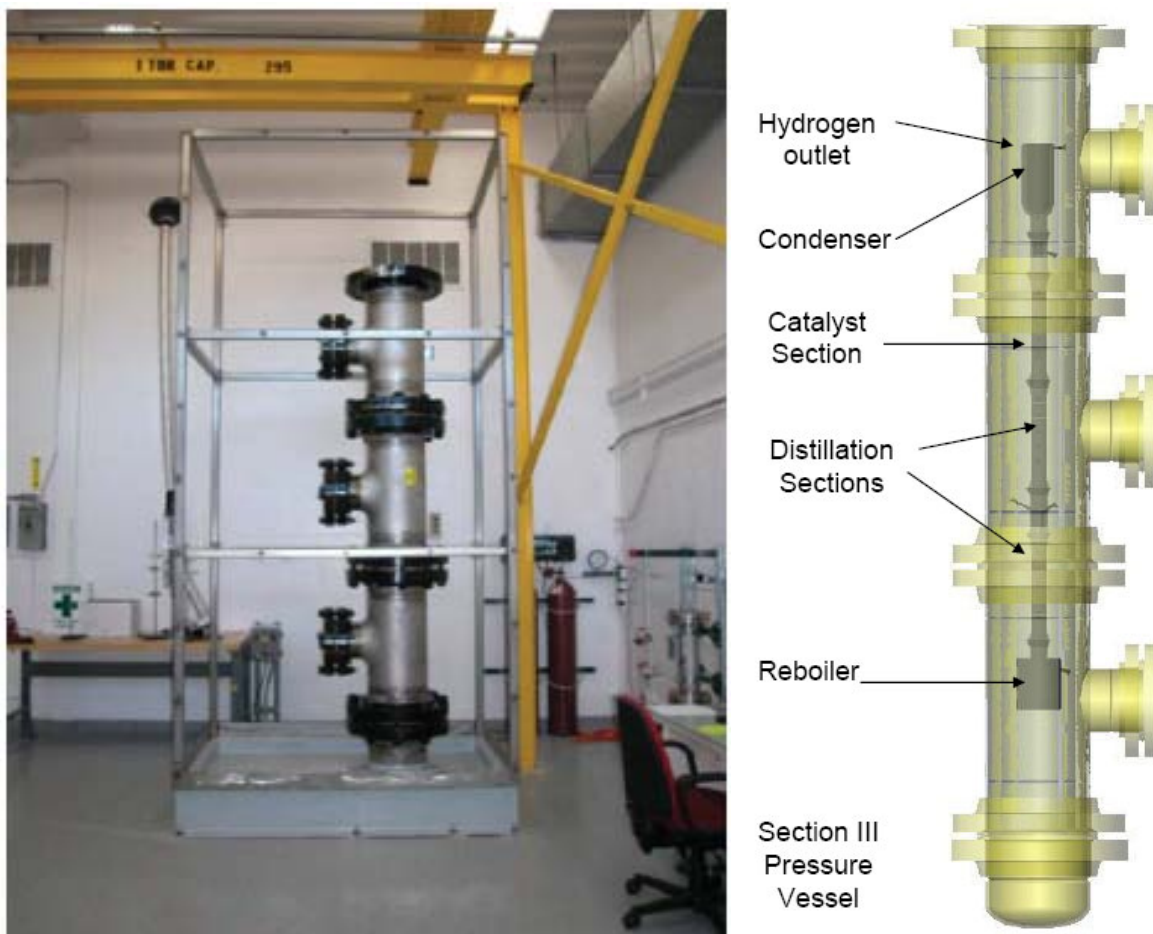
현재 GA사에서는 강산성용액에 견딜 수 있는 Bunsen반응기 재질을 개발 중에 있고, GA사에서 발표한 보고서 (GA-24902, 2005) 에 따르면, 최적의 반응기 재질로는 H_2SO_4 의 강산성에 잘 견딜 수 있는 Tantalum이 선정되었다.

4.2. HI 분해 반응기 (Section III)

앞서 지적하였듯이, HI 분해공정부분이 SI cycle 공정의 초기투자비중에서 가장 큰 부분을 차지할 것으로 예상하고 있다. HI분해공정에서는 HI가 HI_x ($HI - H_2O - I_2$) 용액으로부터 분리되며, 분리된 HI를 분해시켜 수소를 생산한다. 이러한 화학 변화는 HI_x 용액의 증류와 HI가스의 열분해 (축매 이용) 에 의해 간단히 일어난다. 그러나, Bunsen반응에서 공급되는 HI- H_2O 계 ($HI:H_2O$ 의 몰비=1:5, HI의 몰랄농도=15mol/kg) 는 이 혼합비에서 공비조성 (azeotropic composition) 이 형성되고, 증류에 의해 농축시키는 데는 매우 많은 단수가 요구된다. 따라서 매우 많은 단수에 의한 막대한 에너지를 필요로 한다.

고온에서 HI 가스는 평형 분해율 ($400^\circ C$ 에서 약 20%) 이 낮아서 다량의 HI 는 계속 순환된다. 따라서 공정내의 순환 물질 (HI_x 용액) 이 증대되면서, 필요한 에너지가 더욱 증가하는 문제점이 있다 (황갑진외 4 인, 2002). 여러 가능성 있는 공정 중 CEA 에서 제안한 새로운 reactive distillation 을 GA 사에서 채택하여 연구하고 있다 (<그림 4-1> 참조). 이 공정의 중요한 특징은 반응증류탑에서 Bunsen 반응기로 재순환 되는 흐름 중에 HI 의 양을 감소시킴으로써 (기존 43%에서 39%) 기존의 공정 (Roth and Knoche ,1989) 보다 효율을 높일 수 있는 것이다.

GA 사에서 발표한 보고서 (GA-24902, 2005) 에 따르면 HI 분해 반응기에 대한 재질 개발은 <표 4-1>에서와 같이 이루어 지고 있다. <표 4-1>에서 보는 바와 같이, 반응기의 Feed, Bottom, Non distillation 의 세 부분으로 나누어서 재질을 개발 중이다.



<그림 4-1> Pressure vessel for containment of reactive distillation experiment (I-NERI, Annual Report, 2004).

<표4-1> Materials Options for Section 3 Hydrogen Iodide Decomposition (GA-24902, 2005).

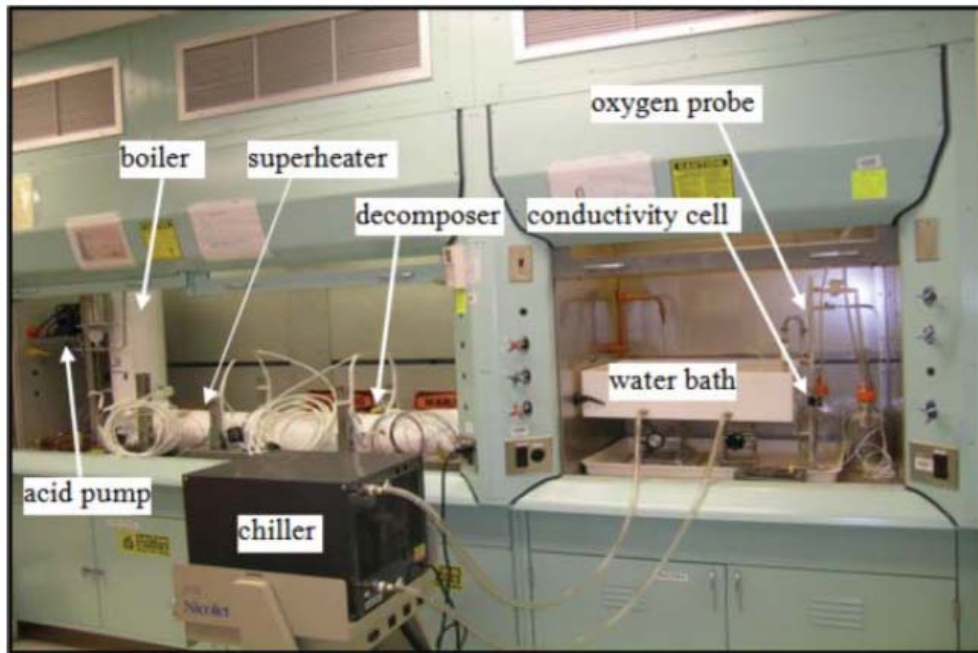
Process Regime	Conditions	Candidate Materials	Compatibility	Comments
Reactor HI _x feed (HI + I ₂ + H ₂ O)	<ul style="list-style-type: none"> • 533 K, ~40 bar • Impurities, H₂S, S etc. 	<ul style="list-style-type: none"> • Ta and alloys, Nb and alloys, Zircaloy, Mo • SiC 	<ul style="list-style-type: none"> • Pure Mo and Ta < 0.1 mm/yr • Hydrogen embrittlement effects 	<ul style="list-style-type: none"> • Processing effects unknown • Evaluate coatings, plantings • Fabrication and cost issues
Reactor bottom HI _x with high I ₂ concentration (<85%)	<ul style="list-style-type: none"> • 573 K, ~40 bar • Sulfur species contaminants. 	<ul style="list-style-type: none"> • Ta and alloys, Nb and alloys, Zircaloy, Mo, W • SiC 	<ul style="list-style-type: none"> • W, Mo and Ta < 0.01 mm/yr in pure iodine at 300°C. • Gold and Pt work well in pure iodine but performs poorly in HI_x 	<ul style="list-style-type: none"> • SiC composites should be examined • Materials need to be compatible with the HI_x feed for reactor application
Non distillation HI _x with high I ₂ concentration (<85%)	<ul style="list-style-type: none"> • 390 K, ~40 bar • Contaminants from other sections 	<ul style="list-style-type: none"> • Ta and alloys, Nb and alloys, Zircaloy, Mo, W • SiC and carbon composite • Ni-Mo, Ti alloys, Hastelloy B2 	<ul style="list-style-type: none"> • Ni-Mo alloys < 0.05 in pure iodine • Ti and Hastelloy B2 compatible with HI_x below 150°C. 	<ul style="list-style-type: none"> • Carbon composite can be consider for lower temperatures • Systems level design considerations in the integration of different materials

4.3. H₂SO₄ 분해 반응기 (Section II)

황산분해반응기 부분은 SI cycle 공정 중에서 가장 높은 온도에서 이루어지는 공정으로서, 원자력의 고온열원을 공급받는 곳이다. 원자력의 고온열원을 황산 분해반응기에 이용하기 위해서는 고효율의 열교환기 설계가 매우 중요하다. 이 부분의 공정개발에서는 원자력의 HTGR (high temperature gas-cooled nuclear reactor) 개발팀과 SI cycle 공정 개발팀과의 정보공유 및 장치설계가 요구된다.

황산분해반응기는 크게 두 부분으로 나눌 수 있다 (<그림4-2> 참조). 첫 번째는 H₂SO₄ 분리·농축 과정이고, 두 번째는 H₂SO₄의 분해 과정이다. H₂SO₄의 분해 반응기는 높은 순도의 H₂SO₄ (90%)이 요구되므로 첫 번째 과정인 H₂SO₄의 분리·농축 과정이 매우 중요하다. H₂SO₄ 분해 반응에서 높은 순도의 H₂SO₄이 요구되는 이유는, 첫째로 H₂SO₄ 수용액을 농축 할수록 H₂SO₄ 분해에 들어가는 에너지가 적게 필요하고, H₂SO₄ 분해에 필요한 열 교환기의 크기를 작게 하여 비용이 절감된다. 두 번째로, 열교환기와 그 주변의 다양한 온도차에 의한 열전달에서 열역학적 손실을 작게 할 수 있다. 즉, 더 적은 열전달량은 더 높은 열역학적 효율을 기대할 수 있다 (Brown et al., GA-A24285, 2003).

H₂SO₄ 분해에는 많은 에너지가 요구되므로 직접 열교환 방식을 통하여 열효율을 높일 수 있다. 현재 SNL (Sandia National Laboratory), 에서는 직접 열교환 방식의 H₂SO₄ 분해 공정을 연구하고 있다 (Buckingham et al., 2004).



<그림4-2> Sulfuric acid heating and cooling sections in the left and right fume hoods, respectively (I-NERI, Annual Report, 2004).

H₂SO₄ 분해 반응기 재질 개발 연구는 <표 4-2>에서와 같이 H₂SO₄의 concentration, vaporization, and decomposition (농축, 증기화, 그리고 분해)의 세 부분으로 나누어 이루어지고 있다.

<표4-2> Materials Options for Section 2: Sulfuric Acid Concentration and Decomposition (GA-24902, 2005).

Process Regime	Conditions	Candidate Materials	Compatibility	Comments
H ₂ SO ₄ concentration	300—450 K, 50%	Glass lined steel, plastics, ceramics	Hastelloy B-2 < 0.1 mm/yr for concentrations up to 60%	Concentration may require multiple materials
	300—420 K, 50%-75%	Hastelloy B-2, C-276	High Si steel corrosion ~0.1 mm/yr for concentrated acid, higher for low concentrations	Options identified for all concentrations and temperatures
H ₂ SO ₄ vaporization	450—700 K, 75%-95%	Incoloy 800H, AL610, high Si steel, Au or Pt plating		Evaluate coatings, plating
	H ₂ SO ₄ , iodine species, impurities			B-2 promising at low concentration
H ₂ SO ₄ decomposition	600—800K	Structural: Incoloy 800H	800 H, 800 HT	High Si steel fabrication issues
	H ₂ O+SO ₃ , iodine, other contaminants	AL610, high Si steel SiC, Si ₃ N ₄ Hastelloy G, C-276	High Si steel (SiO ₂) < 5 mpy SiC ~ no corrosion in 1000 h test at 75% to 95% acid (JPN) C-276 ~1 mm/yr at 476 h	Coated materials (Pt) cost issue Ceramics promising, but have fabrication and joining issues Dry wall boiler design with ceramics may be option Data needed with iodine contamination
H ₂ SO ₄ decomposition	800—1200 K	Structural: Incoloy 800 HT, Inconel 800 H (with aluminide coatings), AL 610	Incoloy, Inconel Bare — 2 to 4 mg/cm ² in 1000 h at 1173 K Aluminide coatings — approx. 1 mg/cm ² in 1000 h at 1173 K	Incoloy 800 HT may address intergranular corrosion C-SiC composites should be examined
	H ₂ O, H ₂ SO ₄ , SO ₃ , SO ₂ , O ₂	Ceramics, Pt or Au coatings on super alloy structural materials Catalysts: Pt, Cu, Fe ₂ O ₃	Intergranular corrosion observed for 800 H Noble metal coatings may provide corrosion protection	Pt coating may serve function of catalyst and reduce corrosion Corrosion benefits of noble metal coatings must be demonstrated

4.4. 결론

지금까지 Bunsen 반응기, HI 및 H₂SO₄ 분리·분해반응기에 대해서 살펴 보았다. 현재 앞선 기술을 보유한 연구진들은 각 부분의 공정선택을 완료하고 Pilot plant 운영과 함께 각 공정의 재질 개발 연구를 시작하였으며 최적의 반응기 설계에 초점을 맞추고 있다.

황산분해공정은 잘 알려져 있는 공정이지만, 매우 고효율의 에너지이용이 필수적이며, 열역학적 효율을 고려해야 한다.

HI 분해공정은 아직 연구할 부분을 많이 갖고 있다. 공정개발을 위한 많은 실험데이터가 빠져있으며, 요구되는 에너지량을 정확히 예측하기 위한 열역학적 거동도 파악되지 않고 있다. 개발중인 반응 증류탑 (reactive distillation column) 은 기상에서 HI/H₂ 사이의 낮은 전환율로 인하여 낮은 효율을 갖는다. 하지만, 고압에서 운전되고, HIx 혼합물로부터 HI 를 분리할 수 있는 고성능 분리막공정과 함께 사용된다면, 효과적인 공정이 될 수 있을 것이다.

Bunsen 반응은 매우 비가역적 반응이며, SI cycle 공정내 순환물질의 양을 줄이고, HIx 혼합물의 용이한 농축/분해를 위하여 좀더 연구·개발할 여지가 있다. 또한 고온/고압에서 HIx (HI-I₂-H₂O) 3 성분계의 기액평형 (VLE) 에 관한 실험과, 분리막 공정 등에 더 많은 연구가 선행되어야 할 것이다 (Borgard et al., 2003).

참고문헌

- 황갑진외 4인. (2002), 열화학적 수소제조 IS (요오드-황) 프로세스, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, 13(6), 600-605.
- Borgard et al. (2003), Thermodynamic assessment of the iodine-sulphur cycle, 2003 AIChE Spring National Meeting 2nd Topical Conference on Fuel Cell Technology, New Orleans, LA.
- Brown et al. (2000), High efficiency generation of hydrogen fuels using nuclear power, GA-A23451, General Atomics technical report, USA.
- Brown et al. (2003), High efficiency generation of hydrogen fuels using nuclear power, GA-A24285, General Atomics technical report, USA
- Buckingham et al. (2004), High efficiency hydrogen production from nuclear energy: Laboratory demonstration of S-I water splitting, Year two annual report, SNL/CEA/GA, USA.
- DOE (2004), Annual Report, I-NERI (The International Nuclear Energy Research Initiative), USA
- 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.