수소에너지시대를 대비한 대용량 수소생산공정 현황: 원자력 고온열원을 이용한 SI 순환공정

임영일, 박호재

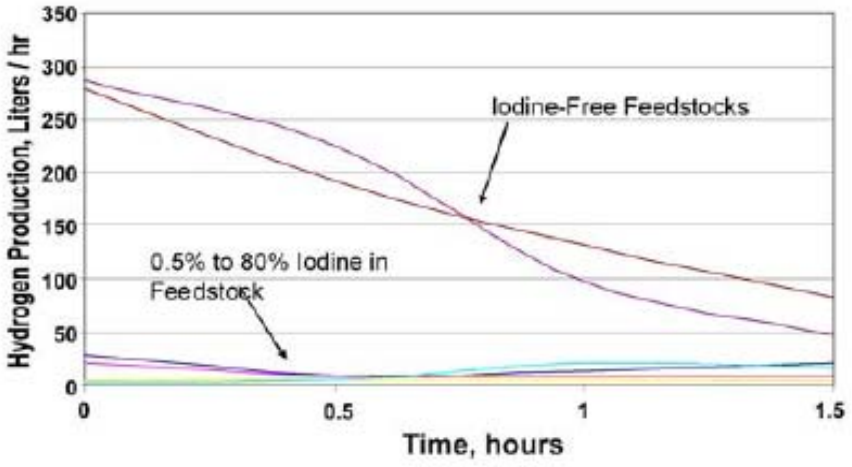
Department of Chemical Engineering, Hankyong National University
456-749 Ansung, Korea
Phone: +82 31 670 5207, Fax: +82 31 670 5445, Email: limyi@hknu.ac.kr

5. HI 분리 증류탑을 포함한 분리공정에 대한 고찰

HI 분리공정이란 Bunsen 반응기에서 반응이 끝난 HI_x (HI- H_2O-I_2) 혼합물 중 HI 를 분리하여 H_2 를 생산하기 위한 필수적인 공정이다. 이러한 분리 공정 기술 중 현재 연구가 진행중인 공정은 반응 증류탑 (reactive distillation), 인산을 이용한 액-액 추출 증류탑 (extractive distillation), 전기투석 (electro-electrodialysis; EED) 그리고 실리카 막을 이용한 막반응분리 (membrane reactor with a silica membrane) 공정 등이 있다. 반응증류탑 공정은 증류탑 내부에서 반응과 증류가 동시에 일어나는 공정으로써, HI가 반응하여 H_2와 I_2로 분해된 후 증류된다. 액-액 추출 증류탑 공정과 전기투석 공정은 HI_x 혼합물 중 HI 만을 분리하는 공정으로써, 수소를 얻으려면, HI 분해공정을 거쳐야 한다. 마지막으로 실리카 막을 이용한 막반응분리 공정은 순수한 HI 기체를 막과 촉매를 이용하여 반응시킨 후 수소를 분리해내는 공정이다. 본 장에서는 이러한 4개의 분리 및 반응공정들에 대하여 조사 하였다.

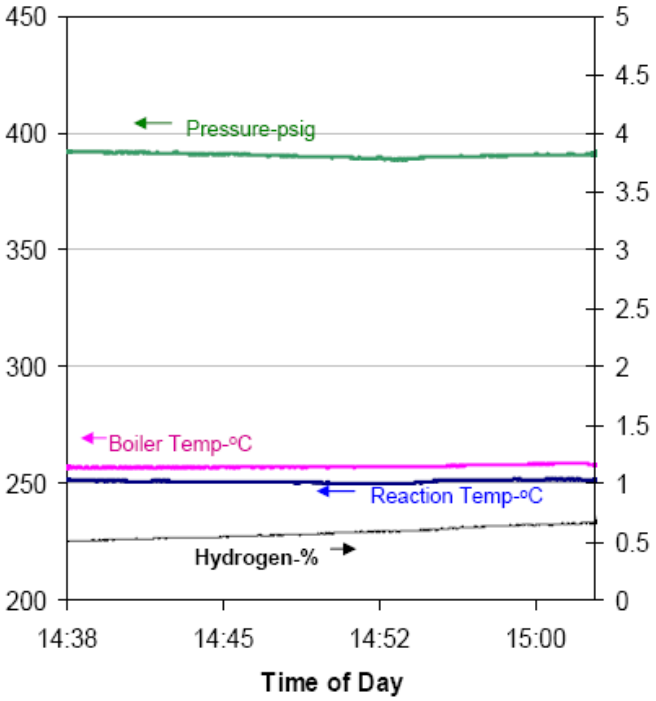
5.1. 반응 증류탑 (reactive distillation)

반응 증류탑 공정 개발에 있어 많은 연구결과를 보여주는 GA (General Atomics, USA; 미국원자력회사) 사의 연구를 중심으로 반응증류탑공정에 대하여 살펴본다. 본보고서 3장에서 언급한 바와 같이 초기의 반응증류탑을 제안한 Roth and Knoche의 공정 (Roth and Knoche, 1989) 을 개선하여 프랑스 CEA (Center for atomic energy, France; 프랑스원자력연구원) 에서 새로운 반응증류탑을 제시하였고, 현재 GA사와 SNL (Sandia National Laboratory, USA) 에서 이 공정에 대해서 활발히 연구 중에 있다. DOE (U.S. Department of energy; 미국 에너지성) 보고서 (Pickard et al., FY 2005 Progress Report) 에 따르면, 2005년 기준으로 반응증류탑 실험을 HI/H_2O 과 $HI/H_2O/I_2$ 혼합물의 두 가지 조건에서 실행하였고, 수소 생산 효율은 I_2 가 존재하지 않는 HI/H_2O가 월등히 높았다, 하지만 I_2 가 혼합물에 추가로 첨가될 경우에는 <그림 5-1> 에서 보는 바와 같이 수소 생산 효율 면에서 급격한 감소를 보여주었다. 이러한 결과는 혼합물 내에 비교적 반응성이 낮은 I_2가 존재함으로써 반응증류탑 안에서 I_2 의 효과적인 분리가 이루어 지지 않는다는 사실을 의미한다.



<그림 5-1 > Hydrogen production in reactive distillation experiments with and without Iodine in the feedstock (Pickard, 2005).

SNL의 보고서 (Pickard, 2005) 에 따르면 반응증류탑 공정은 300~600 psi 의 압력과 250~300 ℃ 의 온도를 견딜 수 있게 설계되었고 운전 중에 있다. <그림 5-2>에서 보는 바와 같이 반응증류탑을 시운전한 결과 아직은 수소 생산 효율이 0.7%로 매우 낮음을 알 수 있다. 하지만 운전요구조건에서 HI의 반응성에 대한 조사가 아직 완전히 이루어 지지 않았고, 반응속도에 따른 촉매의 개발이 이루어 지면 수소 생산 효율을 높일 수 있을 것이다.

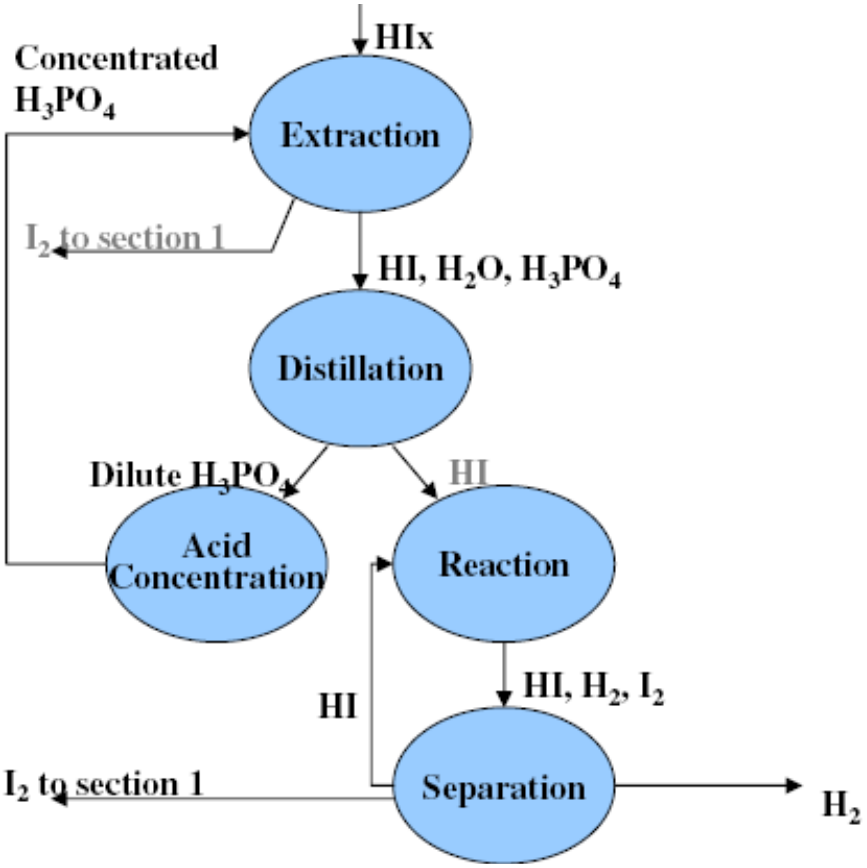


<그림 5-2> Operating conditions and H_2 production (Pickard et al., 2005).

5.2. 인산을 이용한 액–액 추출 증류탑 (extractive distillation)

현재 본 공정에 대한 연구는 GA사에서 반응증류탑을 대신할 보조 또는 대체 공정으로 연구 하고 있고, 본 공정 (<그림 5-3>참조) 의 장점은 우선 인산이 HI_x 혼합물에 첨가되면, I_2 를 다량 포함하는 상대적으로 무거운 상의 분리가 일어나고, 분리된 I_2를 Bunsen반응기로 재순환 시킴으로써 증류탑에는 HI/H_2O 혼합물과 인산만이 유입 된다. 증류탑 내에서는 HI/H_2O 그리고 인산 혼합물이 HI/H_2O 의 Azeotrope 형성을 방지함으로써 순수한 HI를 효과적으로 분리 해낼 수 있다 (Pickard et al., 2005).

<그림5-3>에서 보듯이, 증류탑 하부에서 유출되는 H_3PO_4 (끓는점=680K) 은 다시 액-액추출 공정으로 재순환되고, 증류탑 상부에서 유출되는 HI (끓는점=238K) 는 분해공정을 거쳐 수소를 생성한다.



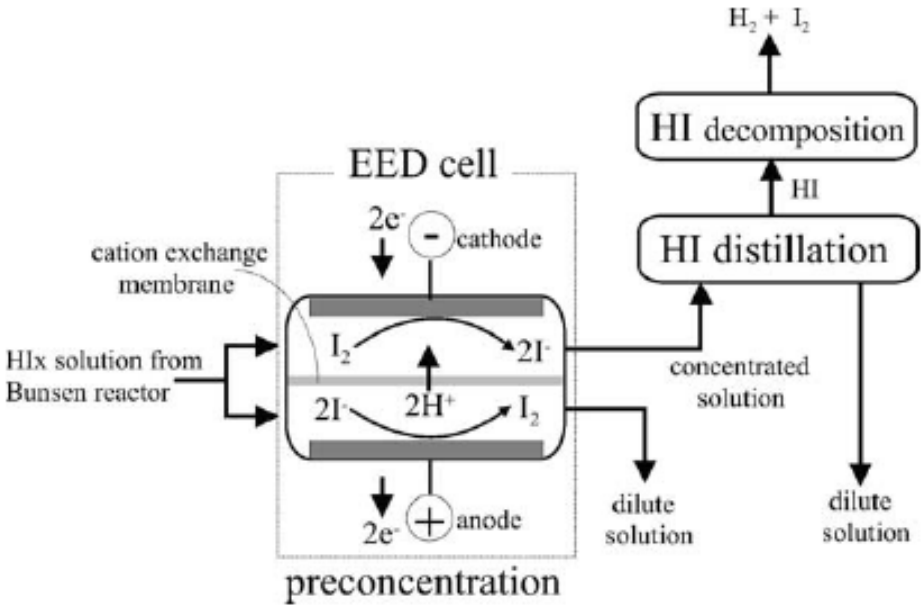
<그림 5-3> 인산을 이용한 액–액 추출 증류탑 공정 흐름도 (Pickard, 2005).

본 공정은 현재 Flowsheet 개발과 모사가 이루어져있고, 2005 년 5 월부터 실험실 수준의 장치가 설치 및 운영되어 활발히 연구 중에 있다.

5.3. 전기투석 (electro-electrodialysis; EED)

본 공정은 일본 JAERI (Japan Atomic Energy Research Institute) 에서 연구하였고 현재 운영되고 있는 Pilot scale 공정에 도입되었다. 인산 액–액 추출 증류 공정과 마찬가지로 HI/H_2O 의 Azeotrope 형성을 방지하기 위해서 HI_x 혼합물을 양이온 교환막을 이용한 전해/전기투석 (electro-electrodialysis) 하여 HI를 분리해내는 공정이다.

<그림 5-4> 에서 보는 바와 같이 양극에서는 요오드 이온이 환원되어 요오드가 되고, 음극에서는 요오드가 산화되어 요오드이온 되며, 이온 교환막을 투과한 수소이온이 이 요오드이온과 결합하여 HI 가 되어, 음극에서 HI 가 농축되는 원리이다 (황갑진외 4 인, 2002).

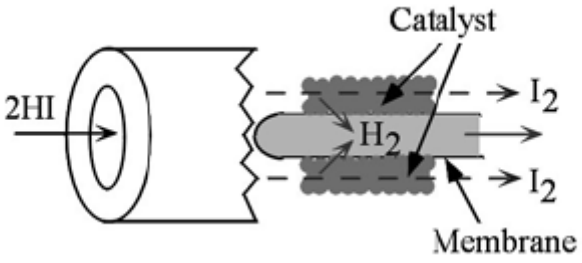


<그림 5-4> Advanced HI processing by an electro-electrodialysis device (Kubo et al., 2004).

현재 JAERI 에서 운영중인 Pilot scale 공정은 전기투석법을 이용한 공정으로써 $30m^2$ / hr 의 수소를 생산 할 수 있고 대규모 공정 개발을 위해 지속으로 연구 중에 있다.

5.4. 실리카 막을 이용한 막반응분리 (membrane reactor with a silica membrane)

다공성 알루미나 (alumina) 를 지지체로 화학증착법 (chemical vapor deposition) 에 의해 실리카 (silica) 계 수소 분리막을 이용 하여 HI를 분해 시킴과 동시에 H_2와 I_2로 분리 하는 공정이다. <그림 5-5> 에서 볼 수 있듯이 막반응기에 들어온 HI가스는 촉매에 의해 수소와 요오드로 분리되고, 분리된 수소는 막을 통과하여 막 내측으로 흘러가며, 요오드와 미반응 HI가스는 막 반응기 외측으로 흘러 밖으로 나가게 되는 원리이다 (황갑진외 4 인, 2002).



<그림 5-5> Concept of HI decomposition by the membrane reactor (황갑진외 4 인, 2002).

실리카막을 이용한 막반응 분리공정은 높은 수소생산 효율을 보이며 (최고 95% 의 효율을 보임; Hwang and Onuki, 2001), 촉매와 막의 소재 개발에 대한 연구가 진행되면, 저렴한 비용과 안전한 방법으로 수소 생산을 할 수 있을 것이다.

하지만, 이러한 분리막반응기 (실리카막의 선택도 H_2/HI = 650) 에서의 HI 의 촉매분해는 수소생산을 위한 SI cycle process 을 위하여 이론적으로만 연구된 결과이다.

5.4. 결론

지금까지 몇 가지 HI 의 분리 공정들에 대해서 살펴 보았으며, 대규모 수소생산 공정 설계를 위해서는 아직 연구 되어야 할 과제들이 남아있다. 첫째, 각 공정에 대한 반응 메커니즘 규명과 열역학적 거동 규명이 이루어 져야 할 것이다. 반응에 대한 정확한 이해를 하는 것이야말로 앞으로의 공정 모델링 및 설계에 있어 가장 우선시 되어야 할 과제이기 때문이다. 열역학적 거동은 6장 강산성 전해질용액의 열역학적 상평형과 평형모델에서 다룰 것이다. 두 번째, 반응기의 소재와 촉매 개발이 이루어 져야 할 것이다. HI 는 강산성이므로 분리 공정에 있어서 부식에 강한 소재 선택의 중요성이 대두 된다. 또한 최적의 촉매 선택은 수소 생산 효율을 높이는데 큰 영향을 주기 때문에 중요하다. 앞으로 이러한 과제들에 대한 연구·개발이 활발히 이루어져 대규모 수소생산 공정 개발에 최적의 분리 공정이 선택 될 것이다.

참고문헌

황갑진외 4 인. (2002), 열화학적 수소제조 IS (요오드-황) 프로세스, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, 13(6), 600-605.

Hwang and Onuki (2001), Simulation study on the catalytic decomposition of hydrogen iodide in a membrane reactor with a silica membrane for the thermochemical water-splitting IS process, *Journal of Membrane Science*, 194, 207–215

Kubo et al. (2004), A pilot test plant of the thermochemical water-splitting iodine-sulfur process, *Nuclear Engineering and Design*, 233, 355-362.

Pickard (2005), Sulfur-iodine Thermochemical cycle, DOE Hydrogen program review, presentation note, SNL

Pickard et al. (2005), Sulfur-Iodine Thermochemical Cycle, DOE Hydrogen Program, FY 2005 Progress Report

Roth and Knoche (1989), Thermochemical Water-Splitting through Direct HI Decomposition from H_2O/HI/I_2 Solutions, *Hydrogen Energy*, 14, 545–549.