

수소에너지시대를 대비한 대용량 수소생산공정 현황: 원자력 고온열원을 이용한 SI 순환공정

임영일, 박호재

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

6. 강산성 전해질용액의 열역학적 상평형과 평형모델

물의 열화학적 분해를 통한 수소생산 Sulfur-Iodine (SI) cycle 은 1970 년 중반에 처음으로 제시되었으며 (Brown et al., GA-A24285, 2003), 수소경제시대를 대비한 유망한 수소생산공정중의 하나이다 (Mathias et al., 2003).

SI cycle 은 물과 황 그리고 요오드 간의 3개의 화학반응에 의해서 물로부터 수소와 산소를 생산하고 황과 요오드는 순환된다. SI cycle 은 다음 3단계의 반응으로 구성되어있다.



화학반응 (1) 식은 Bunsen 반응으로 알려져 있으며, 생성된 황산과 요드화수소는 미반응 I_2 의 과량 존재하에서 밀도차에 의한 액액 상평형 (LLE; liquid-liquid equilibrium) 이 이루어진다. 이때, 온도 압력 그리고 조성에 따른 LLE 에 대한 상평형 실험과 모델은 공정의 모사/설계를 위하여 요구된다.

화학반응 (2) 를 통하여 수소를 생성하기 전 HI_x ($\text{HI-I}_2\text{-H}_2\text{O}$) 혼합물로부터 요오드화수소 (HI) 의 분리가 선행되어야 한다. 이때, $\text{HI-H}_2\text{O}$ 는 공비점 (azeotrope) 을 이루게 되므로 HI 를 고순도로 분리하는 것이 어렵다. 이러한 공비점을 깨고 요오드화수소를 분리해 내기 위한 방법으로 지금까지 3가지 방법들이 알려져 있다.

- H_3PO_4 첨가를 통한 extractive distillation (Brown et al., GA, 2003).
- 20 bar 정도의 고압에서 Reactive distillation (Roth and Knoche, RWTH Aachen, 1989).
- 막분리를 통한 HI 농축 및 수소생산 (Hwang et al., JAERI, 2003).

상기의 세공정의 모사 및 설계를 통한 공정흐름도를 완성하기 위하여 HI_x ($\text{HI-I}_2\text{-H}_2\text{O}$) 혼합물에 대한 VLE (vapor-liquid equilibrium) 실험 및 모델링이 요구된다.

화학반응 (3) 은 상기의 3가지 반응 중 가장 높은 온도에서 진행되며, 원자력의 고온열원이 이용되고, 효과적인 열교환을 위하여 고성능 열교환기의 설계가 요구된다. 또한, 고온에서의 황산용액에 대한 열역학적 거동에 대한 모델이 필요하다.

본 장에서는 SI cycle 공정의 모사 및 설계에서 요구되는 열역학적 상평형모델에 대하여 위에서 기술한 LLE 와 VLE 중심으로 다루며, ASPEN Tech 에서 사용한 ElecNRTL (Chen & Song, 2004) 모델에 관하여 설명할 것이다.

6.1 SI cycle 공정의 열역학적 특징 (Mathias et al., 2003).

ASPEN Technology Inc. (<http://www.aspentech.com/>, Cambridge, MA, USA) 는 미국 GA 사와 함께 SI cycle 공정흐름도를 ASPEN Plus 상용공정모사기를 이용하여 모사하였다. 이때 사용한 열역학 평형모델은 ElecNRTL (Chen & Song, 2004) 로서 강산성용액의 비이상적 거동을 이론적으로 설명하고 있다. 하지만, 다양한 이온의 존재와 이온간 강한 상호관계로 인하여 이 ElecNRTL 모델은 보완할 점이 많은 상태이다. 다음은 SI cycle 공정의 열역학적 모델링이 어려운 원인들이다.

- SI cycle 공정은 강산 (H_2SO_4 , HI) 을 포함하며, 이들 강산은 이온으로 존재한다.
- H_2SO_4 을 포함하는 가벼운 액상과 $HI-I_2$ 를 포함하는 무거운 액상의 우연적 상평형 (LLE) 을 다양한 조성에 대하여 정확하게 모델링하는 것이 공정최적화를 위하여 필요하다.
- 황산분해공정은 물의 임계온도 ($374\text{ }^\circ\text{C}$) 이상에서 (즉 $850\text{ }^\circ\text{C}$) 운전되며, 이 온도에서 이온들은 짝 (pairs) 들로 존재하는 경향이 있으므로 이 현상에 대한 정확한 모델링이 요구된다.
- HI_x ($HI-I_2-H_2O$) 혼합물은 복잡한 거동을 보이는데, HI_x 는 여러 액상으로 존재할 수 있고, 고상으로의 침전도 일어날 수 있다. 최적 운전조건은 단일액상과 고상의 침전도 없어야 하므로, 열역학적 모델은 이러한 복잡한 현상을 모두 설명할 수 있어야 한다.
- 열역학적 모델 (thermodynamic model) 과 화학식모델 (chemistry model) 이 서로 유기적으로 연결되어야 하고, 이온들의 해리, 이온들의 복합체 형성, 침전과 같은 반응들을 설명해야 한다.

6.2 Bunsen 반응에서의 액액 상평형

Bunsen 반응후에 H_2SO_4 을 포함하는 가벼운 액상과 $HI-I_2$ 를 포함하는 무거운 액상의 우연적 상평형 (fortuitous LLE) 이 일어난다. 온도에 따른 이러한 LLE 실험은 일본원자력연구원 (JAERI) 에서 수행되었으며 (Sakurai et al., 2000), 그 실험결과는 다음과 같다.

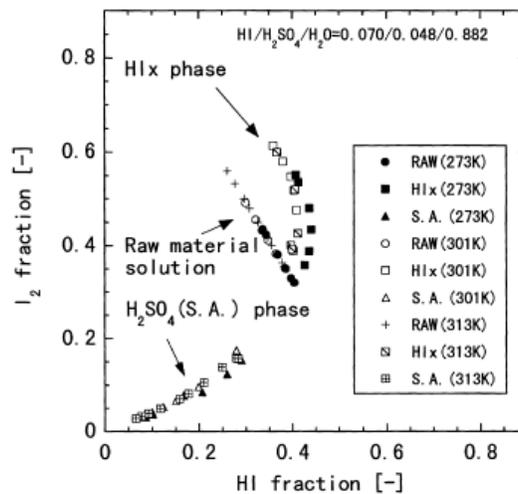


그림 6-1. H_2SO_4 - $HI-I_2$ - H_2O 혼합물에서의 온도에 따른 상평형 실험값 (Sakurai et al., 2000).

이러한 H_2SO_4 -HI- I_2 - H_2O 혼합물의 LLE 에 대한 열역학적 모델값은 다음 그림과 같다 (Mathias et al., 2003).

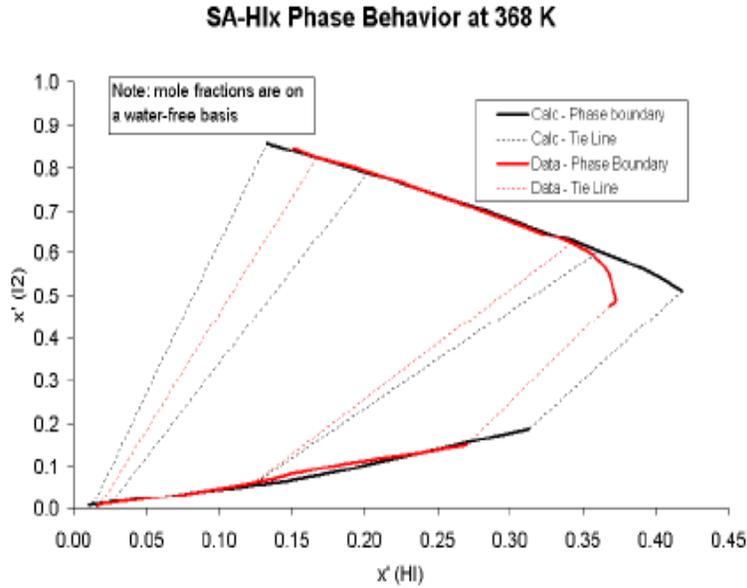


그림 6-2. 열역학적 모델에 의한 368K 에서의 액액 상평형도 (water-free basis).

그림 6-2 의 열역학적 모델값은 작은 조성의 변화에도 단일액상시스템으로 예측하는 잘못된 결과를 보여주며, 따라서 조성변화에 따라 예측된 상평형값은 믿을 만한 결과라고 볼 수 없다 (Mathias et al., 2003).

6.3 황산분해반응에서의 열역학적 모델

비교적 저온 (<300 °C) 에서의 황산에 대한 액상 열역학적 거동은 모델링되었지만, 물 임계온도 이상에서의 고온에 대한 황산의 열역학적 모델링은 쉽지 않다. 300 °C 이상의 고온에서 화학식 모델은 다음과 같다.



독일 Aachen 대학의 박사논문 (Wuster et al., 1979) 에서는 황산의 기액평형에 대하여 440 °C 까지 실험한 데이터를 찾아볼 수 있으며, ASPEN Tech 의 모델링 결과 (Mathias et al., 2003) 는 다음과 같다.

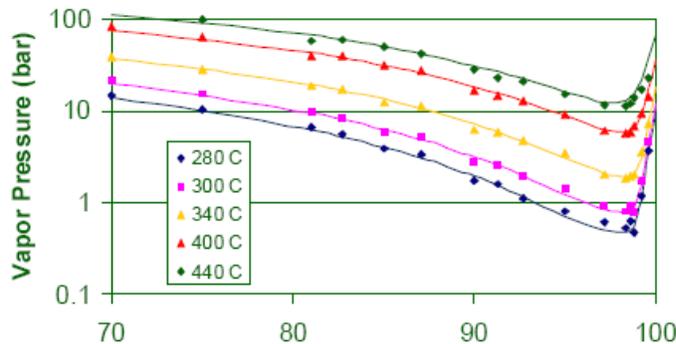


그림 6-3. 황산조성에 따른 증기압 곡선의 실험값과 모델값 (Mathias et al., 2003).

상기의 모델링에서는 저온과 고온에서의 화학식모델이 다르기 때문에 주의가 필요하고, 공정모사 및 설계에 있어서 비교적 신뢰할 만한 결과를 얻었다 (Mathias et al., 2003).

6.4 HI_x (HI-I₂-H₂O) 혼합물에서의 VLE

HI_x (HI-I₂-H₂O) 삼성분계에 대한 열역학적 모델링은 SI cycle 공정 모델링에서 핵심적 위치에 있으며, 복잡한 거동으로 인하여 매우 힘들다. I₂ 는 녹는점이 $T_m = 113.6\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이고, 이 온도 이하에서는 고상으로 침전하며, H₂O-I₂ 는 서로 섞이지 않는 LLE 를 이룬다. 또한 H₂O-HI 계는 공비점 (azeotrope) 을 갖으며, 액액 상분리될 수도 있다. HI_x (HI-I₂-H₂O) 삼성분계에 대한 VLE 실험데이터 (Engels & Knoche, 1986; Neumann, 1987) 는 다음과 같다.

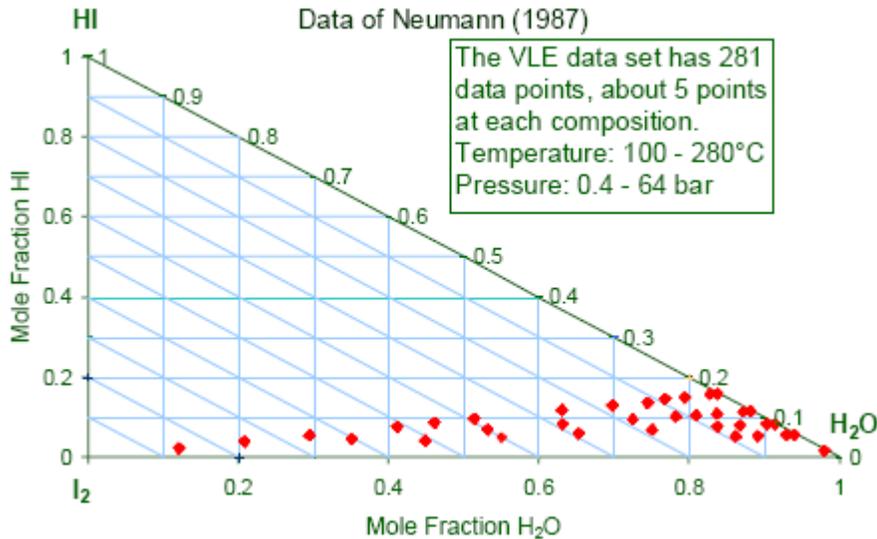


그림 6-4. HI_x (HI-I₂-H₂O) 삼성분계에 대한 VLE 실험데이터 (Neumann, 1987).

ASPEN Tech 의 VLE-LLE 모델링 결과 (Mathias et al., 2003) 는 다음과 같다.

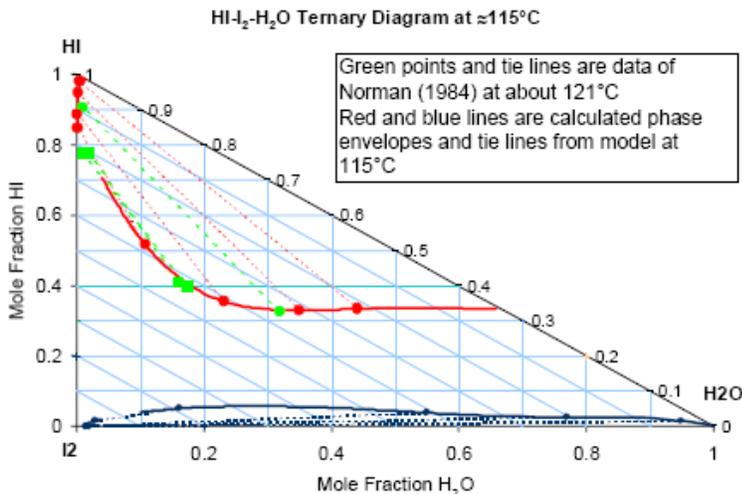


그림 6-5. 115°C 근처에서의 HI_x (HI-I₂-H₂O) 3성분계의 평형선도.

HI 가 소량존재하는 구역에 대한 평형선도를 좀더 확대하여 표현하면 다음과 같다.

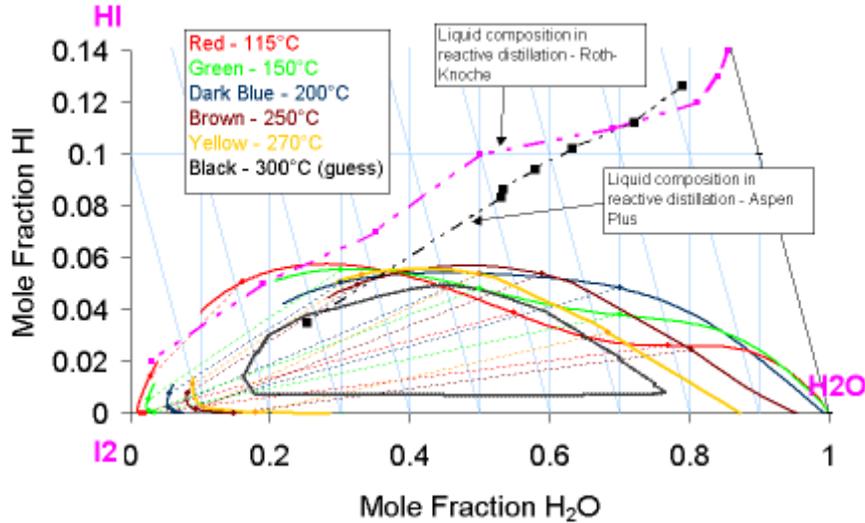


그림 6-6. HI-I₂-H₂O ternary diagram calculated for lean-HI mixtures (Mathias et al., 2003).

그림 6-6 에서는 온도 115-150 °C 에서 예상치 못한 낙타등과 같은 굴곡 (hump) 이 존재하는데, 실험적으로 확인되지는 않았지만, 가능성 있는 현상으로 여겨진다. 하지만, HI (T_c=150.7 °C) 초임계온도에서 HI 순수성분의 액상형성을 예측하는 활동도모델에 문제점이 발견되며, 이 부분에 대한 깊은 연구가 요구된다. 이러한 LLE 와 VLE 모델링을 통한 공정 모델링, 모사 및 설계에 관한 좀더 자세한 설명은 Brown et al. (2003) 의 appendix C 에서 다루고 있다.

6.5 ElecNRTL 모델

지금까지 설명한 열역학적 LLE 그리고 VLE 모델값은 ASPEN tech 사에서 발표한 것들이며, ElecNRTL (electrolyte Non-Random Two-Liquid; Chen & Song, 2004) 모델에 바탕을 두고 있다. ElecNRTL 모델은 기존의 NRTL 모델에서 이온간의 상호관계를 고려하기 위하여 local interaction model (modified NRTL model) 과 long-range ion-ion interaction model (Pitzer-Debye-Huckel model) 을 병합하여 만든 것으로 생각할 수 있다 (Chen & Song, 2004). 즉, 전해질액상 용액의 비선형 활동도를 계산하기 위한 잉여깁스자유에너지 (excess Gibbs free energy) 는 local interaction 과 long-range interaction (PDH model) 두 부분으로 나누어 계산된다.

$$G_m^{excess} = G_m^{excess,local} + G_m^{excess,PDH} \quad (5)$$

여기기에 잉여깁스에너지 (G_m^{excess}) 는 다음과 같이 정의된다.

$$G_m^{excess} = G_m - G_m^{ideal} \quad (6)$$

활동도 계수 (activity coefficient; γ_i) 는 다음과 같이 계산된다.

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{local} + \ln \gamma_i^{PDH} \quad (7)$$

여기에서 각각의 활동도계수는 조성변화에 따른 잉여깁스자유에너지의 변화량 (편미분) 으로부터 구한다.

$$\ln \gamma_i = \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial G_m^{excess}}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}}$$

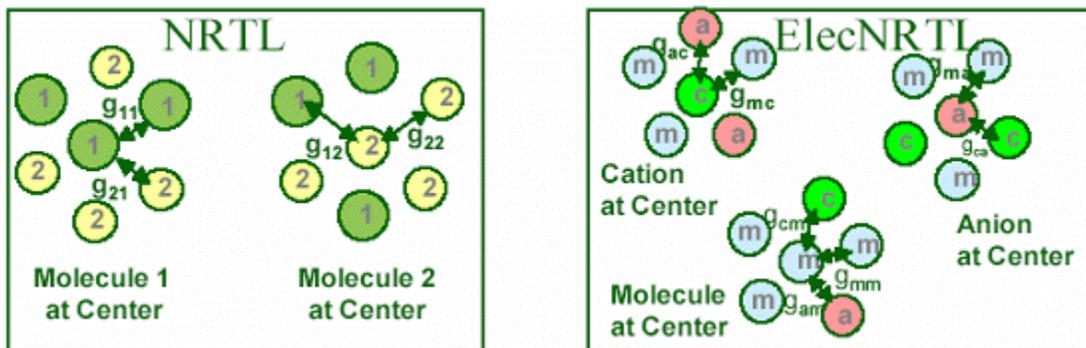
$$\ln \gamma_i^{local} = \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial G_m^{excess,local}}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}}$$

$$\ln \gamma_i^{PDH} = \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial G_m^{excess,PDH}}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} \quad (8)$$

기존의 NRTL 모델은 두분자간의 local interaction 을 고려하는 것으로, 중앙에 있는 두 분자를 중심으로 주변의 분자와의 관계를 설명한다. 따라서 총 4 개의 local interaction 모델인자값을 요구한다 (그림 6-7 참조). Electrolyte NRTL 모델에서는 양이온 (cation), 음이온 (anion) 그리고 중성분자 (molecular species) 3가지 종류의 물질을 중심으로 3가지 종류의 주변분자와의 관계를 설명한다. 따라서 양이온 주변에는 음이온과 중성분자, 음이온 주변에는 양이온과 중성분자, 중성분자 주변에는 양이온, 음이온 그리고 중성분자간의 상호관계가 존재하므로, 총 7개의 local interaction 모델링인자를 포함한다 (그림 6-7 참조).

결국 ElecNRTL 모델은 다음과 같은 모델인자값 (실험적으로 구하거나 추정해야하는 인자들) 을 요구한다.

- 중성분자들 (molecular species) 에 대한 유전상수 (dielectric constant),
- 수용액상 이온들의 엔탈피 (enthalpy) 와 깁스자유에너지 (Gibbs free energy)
- 수용액상 이온들의 부분몰 열용량 (partial molar heat capacity)
- 반응에서의 평형상수값 (equilibrium constants of reactions)
- 중성분자들에 대한 2성분계에서의 NRTL 모델인자들 (molecular-molecular local interaction parameters)
- 중성분자들과 이온쌍간의 ElecNRTL 모델인자들 (ion-ion-molecular species local interaction parameters)



<그림 6-7> Electrolyte NRTL model (Chen & Song, 2004).

6.6 결론

강산성용액 (strong-acid electrolyte) 의 열역학적 모델링은 많은 연구자들이 시도하였지만, 이온간의 강한 상호작용으로 인한 비이상성 때문에 쉽지 않은 과제로 알려져 있다. 특히 고온에서 전해질 물질 (황산, 요오드화수소 등) 의 기액평형 (vapor-liquid equilibrium; VLE) 모델식은 정확한 예측값을 주지 못한다. 따라서 이 분야에 대한 많은 연구가 진행되어야 할 것이다.

열역학적 모델식은 ElecNRTL 모델에서 보듯이 많은 모델인자값을 요구한다. 이 인자값은 주어진 전해질 용액내 분자 및 이온들에 따라 바뀌는 것들로, 주로 실험적으로 구하거나 혹은 실험값을 바탕으로 예측되어야 한다. 모델인자값의 정확한 예측이 공정모사의 정확도와 신뢰성을 좌우하는 가장 중요한 요소중의 하나이므로, 실험과 모델링 작업은 병행되어야 한다.

SI cycle 공정은 기존의 화학공정 보다 좀더 가혹한 운전조건 (강산성 전해질 물질의 고온/고압 운전) 을 갖는다. 이러한 운전에 따른 공정의 열역학적 특성도 까다롭기 때문에 많은 실험적 연구와 이를 바탕으로 한 모델링 작업이 뒷받침되어야 정확한 공정모사와 공정설계가 가능하게 될 것이다.

참고문헌

- Brown et al. (2003), High efficiency generation of hydrogen fuels using nuclear power, GA-A24285, General Atomics technical report, USA.
- Chen & Song (2004), Generalized electrolyte-NRTL model for mixed-solvent electrolyte systems, *J. AIChE*, 50(8), 1928-1941.
- Engels & Knoche (1986), Vapor pressures of the system HI/H₂O/I₂ and H₂, *Int. J. Hydrogen Energy*, 11(11), 703-707.
- Hwang et al. (2003), Improvement of the thermochemical water-splitting IS (iodine-sulfur) process by electroelectrodialysis, *Journal of Membrane Science*, 220, 129-136
- Mathias et al. (2003), Thermodynamics of the sulfur-iodine cycle for thermochemical hydrogen production, 68th annual meeting of the society of chemical engineers, Japan.
- Mathias et al. (2005), Phase equilibria and thermodynamic properties of the sulfur-iodine cycle, AIChE spring meeting, April 2005, Atlanta, USA.
- Neumann, D. (1987), Phase equilibrium of HI-H₂O-I₂ system, PhD thesis, RWTH Aachen, Germany.
- Norman, J.H. (1984), Liquid-Liquid equilibrium data for the HI-I₂-H₂O ternary system.
- Roth & Knoche (1989), Thermochemical Water-Splitting through Direct HI Decomposition from H₂O/HI/I₂ Solutions, *Hydrogen Energy*, 14, 545-549.
- Sakurai, M., H. Nakajima, K. Onuki, & S. Shimizu (2000), Investigation of 2 liquid phase separation characteristics on the iodine-sulfur thermochemical hydrogen production process, *International Journal of Hydrogen Energy* 25, 605-611.