

원자력의 고온 핵열을 이용한 열화학적 수소제조 프로세스에의 분리막 기술의 응용

황갑진[†] · 박주식, 이상호, 최호상*
한국에너지기술연구원, 수소에너지연구센터
*경일대학교 화학공학과

Application of the Membrane Technology in Thermochemical Hydrogen Production Process using High Temperature Nuclear Heat

Gab-Jin Hwang, Chu-Sik Park, Sang-Ho Lee, Ho-Sang Choi*
Hydrogen Energy Research Center, Korea Institute of Energy Research,
Daejeon, 305-343, Korea

*Dept. of Chem. Eng., Kyungil University, Kyungsan, 712-701, Korea
[†] e-mail : gihwang@kier.re.kr

요약

원자력 발전의 고온 가스로(high temperature gas-cooled reactor, HTGR)의 냉각제로 사용되는 He가스의 폐열에너지를 이용하여 물을 분해해서 수소를 생산하는 "열화학적 수소제조 IS프로세스"에서의 분리막 기술의 응용에 대해 정리하였다. 고온 원자력 열에너지를 이용한 열화학적 수소 제조법은 실현 가능한 단계까지 왔다고 생각되며, 아직 연구 개발 과제가 많이 남아 있지만, 미래의 청정에너지 중의 하나인 수소를 대량 생산할 수 있는 가능성을 갖고 있다.

Abstract

It summarized about the application of the membrane technology in thermochemical water-splitting iodine-sulfur process that was hydrogen production using the nuclear heat from the High Temperature Gas-Cooled Reactor (HTGR). Thermochemical water-splitting hydrogen production method using the high temperater nuclear thermal energy could be realized and remained to be solved the investigation

subject. And, it is possible for mass-production of hydrogen such as one of the clean energy in future.

Keywords; Water-splitting, Hydrogen production, HTGR, IS process, Ceramic Membrane, Membrane Reactor

1. 수소 에너지와 수소 제조의 이론적 배경

70년대에 일어난 오일 쇼크 이후로 조력(潮力) 발전, 태양광 발전, 풍력 발전 등의 대체에너지 개발에 관한 연구는 활발히 진행되어 왔다. 최근에는 지구 환경 오염 문제가 대두되면서 오염된 환경의 정화와 청정한 대체 에너지에 관한 연구개발이 다시 중요시 되고 있다. 원자력 에너지와 수소 에너지는 각각 1차, 2차 에너지원으로 청정에너지 자원의 하나로 각광을 받고 있다.

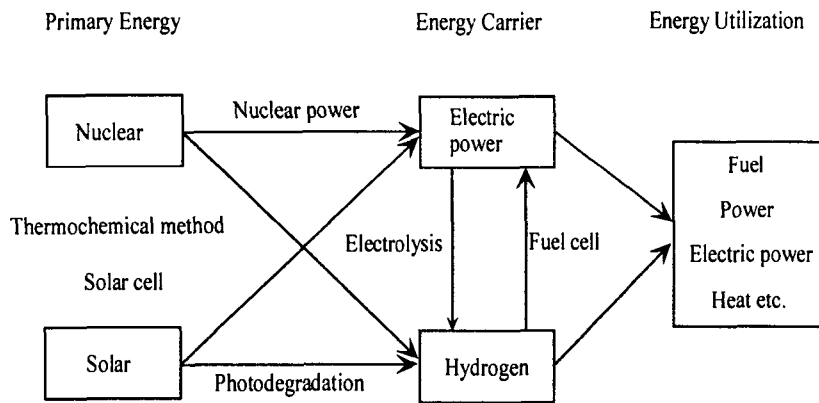


Fig. 1. The future energy system by the electric power and hydrogen carrier.

특히, 수소가 연료로 사용될 경우 이산화황(SO₂), 이산화탄소(CO₂)를 방출시키지 않는 청정에너지로서 지구 환경 보전에 유용할 뿐만 아니라, 화석 연료 자원을 이용하는 기존의 에너지 시스템과 다른 큰 역할을

담당할 수 있을 것이다. 수소가 연료로서의 역할을 담당할 수 있는 수소 에너지 시스템의 개념도를 작성하면 Fig. 1과 같이 도시할 수 있다. 이 시스템에서는 화석연료인 석탄이나 석유를 사용하는 경우와는 달리 이산화탄소의 발생원이 없어서 이산화탄소 증가에 의한 지구 온난화 방지를 위한 최적의 시스템이 될 수 있다. 그림에서 알 수 있듯이, 현재 많이 사용되는 전력과 함께 수소는 원자력 또는 태양광 에너지를 이용하여 제조할 수 있으며, 전력과 수소는 각각의 특성에 따라 산업이나 민생용으로 활용될 것이다. 또한, 수소는 연료전지의 원료로 사용할 수 있으므로 연료전지를 사용하면 수소로부터 전력이 용이하게 얻어지고, 수소를 전력 저장수단으로도 사용할 수 있다.

수소는 지구상에서 여러 가지 화합물로 존재하며, 그 대부분은 물로 존재한다. 또한, 수소는 석유와 천연가스 중의 탄화수소, 생물 조직의 탄수화물과 단백질 등에도 화합물로서 다량 함유되어 있다. 그러나 우주와는 달리 지구상에는 2개의 수소원자 화합물인 수소 기체 분자는 많지 않다. 그것은 수소가 기체 중에서 제일 가벼워서 대기권의 고층으로부터 우주 공간으로 유출되어 없어지기 때문이다.

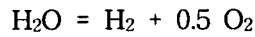
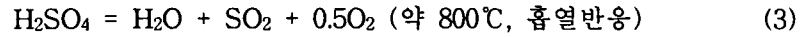
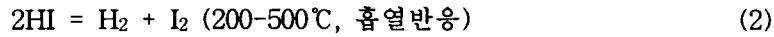
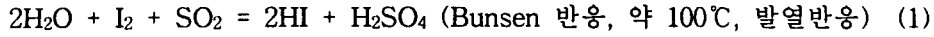
수소를 제조하기 위해서는 화학적으로 가장 안정된 물을 수소와 산소로 분해해야 한다. 물을 수소 연료로 변환시키기 위해서는 막대한 에너지가 필요하다. 물 1몰로부터 1몰의 수소($22.4 \sim 10^{-3} \text{ m}^3$)를 제조하기 위해서는 68.4 kcal (286 kJ)의 에너지가 필요하다. 수증기 분해에 필요한 에너지는 분해 후 수소와 산소가 갖은 엔탈피로부터 분해 전에 물이 갖는 엔탈피의 차이 ΔH^0 로 표현하면 넓은 온도 영역에서 약 57.4 kcal (240 kJ)이 된다. 실온과 같이 낮은 온도에서 물을 분해시키기 위해서는 전력과 빛 등의 일을 필요로 한다. 4,000K의 온도에서는 열만으로 충분히 물을 분해 할 수 있다.

2. 열화학적 수소제조 IS프로세스

원자력 에너지를 이용하여 수소를 생산하는 프로세스는 미래의 새로운 수소 에너지를 창출하기 위한 중요한 기술 중의 하나이다.

고온 열 에너지원으로 원자력 발전의 고온 가스로(HTGR)의 냉각제인 He가스의 약 1,000℃의 폐열을 이용하여 물을 분해하여 수소를 생산하는 시스템은 2종류가 있다. 하나는 석탄을 원료로 하여 수소를 생산하는 기술인 천연가스의 수증기 개질법(steam reforming)으로 HTGR과 연결시키는 연구[1]인데, 이것은 이산화탄소를 방출시키는 문제점이 있다. 다른 하나는 물을 분해하여 수소를 생산하는 기술인 열화학적 수소제조 IS프로

세스로서, 다음과 같은 3단계 화학반응식에 의해 수소를 제조한다. 이들 화학반응의 수행과정을 반응온도와 공정에 따라 도식화하면 Fig. 3과 같은 3가지 공정으로 구성된다.



식(1)의 Bunsen 반응공정은 SO_2 가스를 흡수하는 발열반응으로 $20\text{-}100^\circ\text{C}$ 에서 자연적으로 진행되며, 식(3)의 황산 분해반응 공정은 흡열반응으로 2단계로 진행된다. 황산(H_2SO_4)가스는 $400\text{-}500^\circ\text{C}$ 에서 자연적으로 물(H_2O)과 슬픈(SO_3)으로 분해되며, 분해된 슬픈(SO_3)은 약 800°C 에서 고체 촉매에 의해 다시 SO_2 와 산소(O_2)로 분해된다. 식(2)의 요오드화수소(HI) 분해반응 공정은 기상 또는 액상으로 진행된다.

프로세스 개발의 중요한 요건은 Bunsen반응에서 생성되는 HI와 황산의 분리에 있으며, GA사의 연구자들은 과잉의 요오드(iodine)가 있을 때 $\text{HI}/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}/\text{I}_2$ 혼합용액이 액-액 분리에 의해 HI액상과 황산액상으로 분리되는 현상을 발견하였다[2]. 다른 각 공정에 관해서도 생성물을 분리하기 위한 방법이 여러 연구 그룹에 의해 제안되었다. 황산 분해공정은 수증기 재압축법(steam re-compression)[3]과 다중 효율 플래쉬 증발(multi-effect flash evaporation)[4]과 같은 기존의 기술을 이용할 수 있으며, 생성물을 분리함과 동시에 열량을 효율적으로 감소시킬 수 있다. Bilgen 등[5]은 황산 분해공정의 부식성 환경을 고려한 단열 반응기(adiabatic reactor)를 채용한 공정을 제안하였다. HIx용액(HI, H_2O , I_2 혼합용액)으로부터 HI를 분리하는 공정은, 인산(phosphoric acid)을 이용한 추출증류(extractive distillation)[3]와 반응증류(reactive distillation)[6]가 제안되었다.

이상과 같은 기술을 각 공정에 응용하면 수소를 제조하는데 필요한 프로세스의 열효율은 $45\text{-}50\%$ 로 보고되어 있다[3,6]. 이 기술들은 각 공정을 독립적으로 운용하는 시스템으로, 각 공정을 하나의 종합적인 프로세스로 조합한 연속 운전은 실증되지 않았다.

일본원자력연구소(JAERI)에서는 프로세스의 열효율을 크게 좌우하는 HI 분해공정의 개선을 위해 분리막 기술을 이용한 새로운 공정 연구에 관한 연구를 진행 중에 있다.

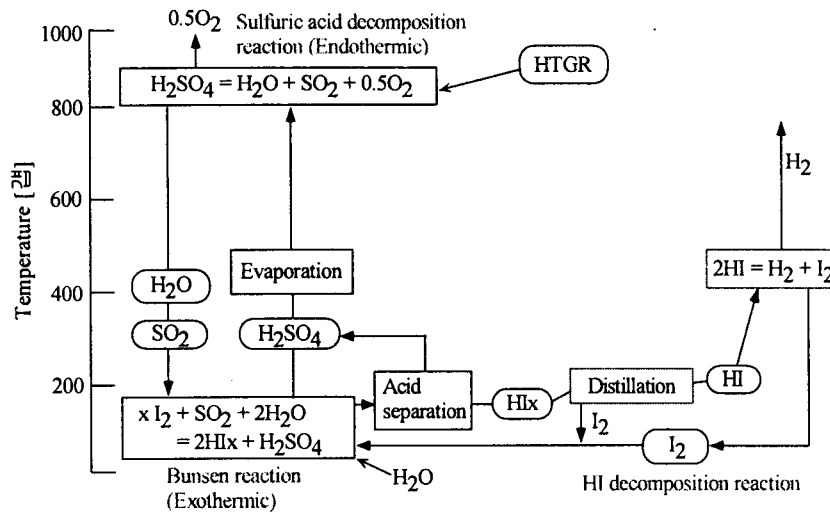


Fig. 2. Thermochemical water decomposition by the IS process.

3. 분리막 기술에 의한 프로세스 개선

IS 프로세스의 가장 중요한 부분은 프로세스의 열효율을 크게 좌우하는 HI 분해공정이다. HI 분해공정에서는 HI가 HIx용액으로부터 분리되며, 분리된 HI를 분해시켜 수소를 생산한다. 이러한 화학 변화는 HIx용액의 증류와 HI가스의 열분해(촉매를 이용)에 의해 간단히 일어난다. 그러나, Bunsen반응에서 공급되는 HI-H₂O계(HI:H₂O의 몰비=1:5, HI의 몰랄농도=15 mol/kg)는 Fig. 3에 도시한 것과 같이, 이 혼합비에서 공비조성(azeotropic composition)[7]이 형성되고, 증류에 의해 농축시키는데는 증류탑 단수의 다단화에 따른 막대한 에너지를 필요로 한다. 또한 HI가스의 평형 분해율(400°C에서 약 20%)이 낮아서 다량의 HI가스는 계속 순환된다. 따라서 프로세스 내의 순환 물질(HIx용액)이 증대되면서 필요 열량이 더욱 증가하는 문제점이 있다.

이러한 문제점을 극복하기 위해, GA사는 불균일(heterogeneous) 혹은 균일(homogeneous) 팔라듐(Pd) 촉매를 이용한 액상 HI용액의 분해와 인산을 이용한 추출증류법을 도입하는 연구를 수행하였다[8]. 독일의 RWTH Aachen대학의 Knoche 등은 가압 조건하에서 반응증류(reactive distillation)법에 관한 연구를 하였다[6,8,9]. 이 분해 방법들은 인산등의 제3

의 물질이 혼입되기 때문에 이들 물질을 분리하는데 장치가 필요하며 프로세스가 더욱 복잡화되고, 새로운 부식성 화학물질을 사용하기 때문에 장치의 재질 선정에 많은 문제점이 있다.

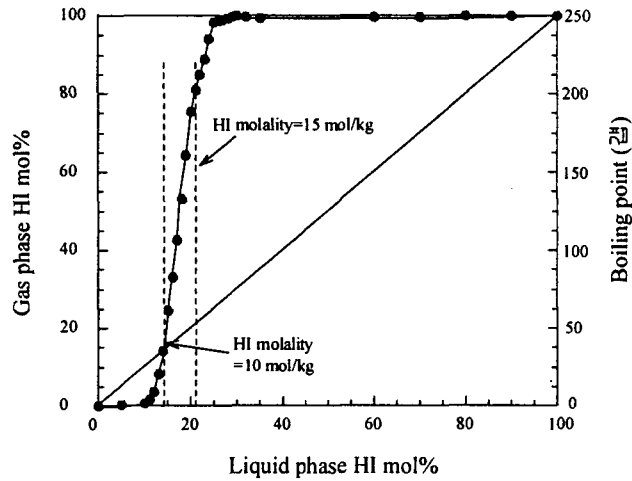


Fig. 3. Vapor-liquid equilibrium curve of HI-H₂O.
The VLE curve was calculated based on [7].

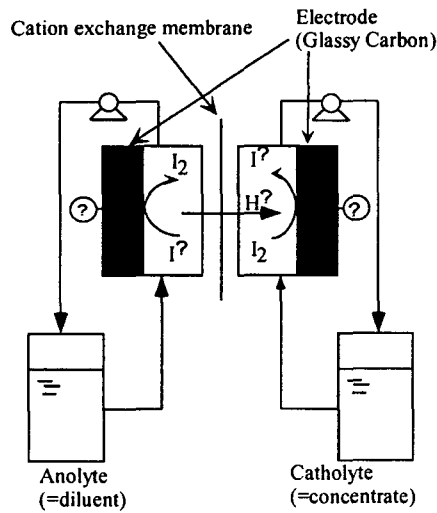


Fig. 4. Concept of an electro-electrodialysis for concentrating HI_x solution.

이와 같은 문제점을 해소하기 위하여 분리막 기술을 본 공정에 도입하여 HI 분해공정을 개선하기 위한 연구를 진행하고 있다. HIx용액은 준공비조성(quasi-azeotropic composition)으로서 HI의 휘발도는 조성에 따라 크게 변화한다[7]. 이러한 특성을 이용하여 상평형에 의존하지 않는 분리막 기술에 의해 HIx용액을 준공비조성을 넘는 조성으로 농축시키면 증류공정의 단축에 의해 간단히 순수한 HI가스만을 분리시킬 수 있다. 또한, 수소 분리막을 이용한 막반응기(membrane reactor)에 의해 HI가스는 평형보다 높은 분해율로 수소를 얻을 수 있다.

HIx용액을 농축시키기 위해 전기투석(electrodialysis)법을 이용하였다. HIx용액 계에서 요구되는 고온조작을 고려하여 양이온 교환막을 이용한 전해 전기투석(electro-electrodialysis)법을 고안하였다[10]. Fig.4는 전해 전기투석법에 의한 HIx용액의 농축 개념도를 나타낸 것이다. 요오드 농도가 낮은 HIx용액(HI:H₂O:I₂의 몰 비=1:5:1)을 이용한 실험에 의해 HI의 몰랄농도(molality)가 준공비조성 보다 증가한다는 결과를 얻었다. 또한, 높은 요오드 농도를 갖는 HIx용액(HI:H₂O:I₂의 몰 비=1:5:4)을 이용하여 고온(120°C), 10 A/dm²의 전류밀도에서 전해 전기투석에 의한 농축 실험을 하여, 낮은 전압(0.4V이하)에서도 준공비조성을 크게 넘는 HI가 농축(10 mol/kg → 15 mol/kg)되는 결과를 얻을 수 있었다[21]. 여기서 15 mol/kg의 농도는 HI가 약 80%, 물이 약 20% 함유된 용액이다 (Fig. 3).

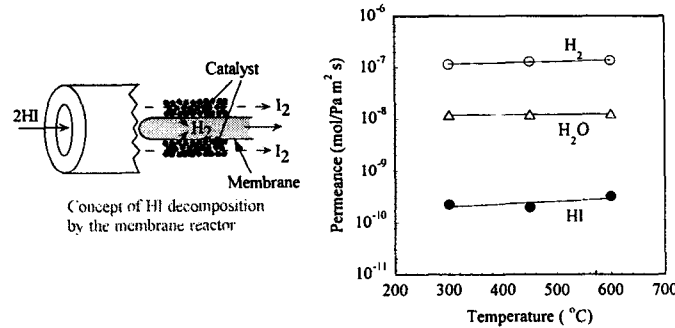


Fig. 5. Concept of HI decomposition by the membrane reactor and gas permeation through silica membrane prepared by CVD.

또한, 위의 전해 전기투석법과 병행하여 막반응기에 관한 연구도 진행되고 있다. 막 반응기에 이용되는 수소 분리막은 내열성 및 화학적 안정성이 요구된다. 이러한 조건을 충족하는 다공성 알루미나(alumina)를 지지체로 화학증착법(chemical vapor deposition)에 의해 실리카(silica)계 수소 분리막이 제작되었다[11]. 막 반응기에 의한 HI가스 분해 개념과 제작된 실리카계 수소 분리막의 가스 분리성능을 Fig.5에 도시하였다. 이 수소 분리막의 수소와 HI가스의 투과속도를 이용한 시뮬레이션(simulation) 연구에 의해, HI가스의 분해율은 평형분해율을 넘는 90% 이상이 얻어진다는 것이 확인되었다[12].

4. 결론

이상과 같이 세계 최초로 열화학적 수소제조 IS프로세스의 페사이클 실험을 실증한 일본원자력연구소에서의 분리막 기술의 응용에 관해 지금까지의 연구 결과와 현재 진행되고 내용에 대해 정리하였다.

고온 원자력 열에너지를 이용한 열화학적 수소 제조법은 실현 가능한 단계까지 왔다고 생각되며, 아직 연구 개발 과제가 많이 남아 있지만, 미래의 청정 에너지 중의 하나인 수소를 대량 생산할 수 있는 가능성을 갖고 있다. 원자력 에너지를 이용한 수소 제조를 넓은 시야에서 보면, 경수로의 오프-피크(off-peak) 전력을 이용한 물 전해 수소 제조법 역시 매력적인 태마이며, 현재 개발이 진행되고 있는 핵융합 에너지, 중성자가 갖는 에너지로부터 얻어지는 1,000℃이상의 열 에너지를 이용하는 수소 제조 연구 역시 장래에는 중요한 연구 중의 하나로 자리 잡을 것이다. 그 외에도, 태양 전지 발전의 에너지를 이용하는 전해 수소 제조법과 광촉매법 또는 미생물법 등이 태양광 에너지를 이용하는 수소 제조법으로도 연구되고 있다. 우리나라에서도 올해 10월부터 과기부의 21C 프론티어 사업인 고효율 수소에너지 제조·저장·이용 기술 개발 사업이 출범하였고, 원자력 수소인 원자력의 고온 핵열을 이용한 수소제조 프로세스 (IS프로세스)에 관한 관심 또한 높아지고 있는 실정에서 앞으로 분리막 기술의 응용이 이 분야의 발전에 크게 기여하리라 생각된다.

참고문헌

- (1) Y.Miyamoto, S. Shiozawa, M. Ogawa, Y. Inagaki, T. Nishihara and S. Shimizu, Research and Development program on hydrogen production system with high temperature Gas-cooled reactor, Proc. Int. Hydrogen Energy Forum 2000, Munich, Germany, september,

Vol. 2, 271-278, 2000.

- (2) J.H. Norman, G.E. Besenbruch and D.R. O'Keefe, Thermochemical water-splitting for hydrogen production, GRI-80/0105, 1981.
- (3) J.H. Norman, G.E. Besenbruch, L.C. Brown, D.R. O'Keefe and C.L. Allen, Thermochemical water-splitting cycle Bench-scale Investigations and process engineering, GA-A 16713, 1982.
- (4) K.F. Knoche, H. Schepers and K. Hesselmann, Second law and cost analysis of the oxygen generation step of the General Atomic Sulfur-Iodine cycle, Proc. 5th World hydrogen Energy Conf., Toronto, Canada, July, Vol 2, 487-502, 1984.
- (5) I.T. Oeztuerk, A. Hamache and E. Bilgen, A new process for oxygen generation step for the hydrogen producing sulfur-iodine thermochemical cycle, Trans. IChemE. part A, 72, 241-250 (1989).
- (6) H. Engels, K.F. Knoche and M. Roth, Direct dissociation of hydrogen iodide-an alternative to the general atomic proposal, Proc. 6th World Hydrogen Energy Conf., Vienna, Austria, July, Vol. 2, 657-662, 1986.
- (7) D. Neumann, Phasengleichgewichte von $H_2/H_2O/H_2$ -Loesungen, Diplomarbeit, RWTH Aachen, 1987 (in German).
- (8) M. Roth and K.F. Knoche, Thermochemical water-splitting through direct HI-decomposition from $H_2O/HI/I_2$ solution, Int. J. Hydrogen Energy, 14, 545-549 (1989).
- (9) C. Berndhaeuser and K.F. Knoche, Experimental Investigations of thermal HI decomposition from $H_2O-HI-I_2$ solution, Int. J. Hydrogen Energy, 19, 239-244 (1994).
- (10) K. Onuki, Gab-Jin Hwang, Arifal and S. Shimizu, Electro-electrodialysis of hydriodic acid in the presence of iodine at elevated temperature, J. Membr. Sci., 192, 193-199 (2001).
- (11) Gab-Jin Hwang, K. Onuki and S. Shimizu, Separation of hydrogen from a $H_2O-HI-I_2$ gaseous mixture using a silica membrane, AIChE J., 46, 92-98 (2000).
- (12) Gab-Jin Hwang and K. Onuki, Simulation study on the catalytic decomposition of hydrogen iodide in a membrane reactor with a silica membrane for the thermochemical water-splitting IS process, J. Membr. Sci., 194, 207-215 (2001).