

열화학적 수소제조 IS 프로세스의 효율향상을 위한 전해-전기투석의 실험적 평가

홍 성대¹⁾, 김 정근, 이 상호, 최 상일, 배 기광, 황 갑진

Evaluation on the Electro-electrodialysis for hydrogen production by thermochemical water-splitting IS process

SeongDae Hong, JeongGeun Kim, SangHo Lee, SangIl Choi, KiKwang Bae GabJin Hwang

Key words : thermochemical water-splitting IS process (열화학적 수소제조 IS 프로세스), Electro-electrodialysis(전해-전기투석), HI concentration (HI 농축), hydrogen production(수소제조)

Abstract : Electro-electrodialysis (EED) experiments were carried out for the HI concentration from HIx (HI-H₂O-I₂) solution to improve the HI decomposition reaction in the thermochemical water-splitting IS (Iodine-Sulfur) process. EED cell is composed of the collector, electrode and electrolyte. Nafion 117 which was cation exchange membrane used as an electrolyte, and the activated carbon cloth used as an electrode. The HI concentration experiment was carried out using the HIx solution and molar ratio of the I₂ were varied from 1 to 3 mole. The cell voltages were decreased as temperature increase. And, membrane properties such as transport number of proton and electro-osmosis coefficient were decreased as temperature increase.

Nomenclature

- F Faraday constant
- i current density, A/Cm²
- t time, s
- t_+ transport number of proton
- $\Delta M_{H_2O}^C(t)$ changed amount of H₂O in catholyte at time t , mol
- $\Delta M_{HI}^C(t)$ changed amount of HI in catholyte at time t , mol

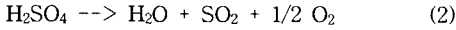
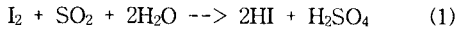
Greek letters

- β electro-osmosis coefficient, mol/Faraday

1. 서론

화석연료의 소비가 가속화되면서 이들의 고갈로 인한 대체에너지의 개발이 절실하게 요구되고 있다. 현재 세계적으로 주목받고 있는 청정 에너지의 하나인 수소를 생산하는 방법은 여러 기술 선진국들에 의하여 많이 소개되었으며 그 효율을 증대시키기 위한 연구는 꾸준히 지속되고 있다. 대규모 수소생산을 위한 방법으로 주목받고 있는 열화학적 수소제조 IS 프로세스는 원자력으로부터의 폐열에너지를 이용하여 열화학적으로 물로부터 수소를 분해하는 방법이다⁽¹⁻⁹⁾. 한국에너지기술연구원에서는 GA(General Atomic)사에서 처음으로 제안하고^(1,2) 일본원자력연구소⁽⁴⁻⁹⁾에서 연구소 규모의 장치로 실험에 성공한 폐사이클 IS 프로세스에 대한 연구를 수행하고 있다⁽⁷⁾. IS 프로세스는 다음의 반응으로 표현된다.

1) 한국에너지기술연구원
E-mail : gijhwang@kier.re.kr
Tel : (042)860-2227 Fax : (042)860-3428



식 (1)은 분해반응이며 식 (2)는 황산분해반응이고 식 (3)은 HI 분해반응을 나타낸다. 본 연구에서는 식 (3)으로 표현되는 HI 분해반응의 효율을 향상시키기 위한 방법으로 전해-전기투석기법(Electro-electrodialysis, EED)으로 HI 농축실험을 실시하고 I₂의 몰비의 변화에 따른 HI 농축 효율을 평가하고 온도에 대한 영향을 알아보았다.

2. 전해-전기투석 실험

Fig. 1에 실험에서 사용되어진 셀의 구성을 보이고 있다. 본 연구에서 사용되어진 양이온 교환막은 Dupont사의 Nafion 117이며 전극으로는 Kuractive사의 CH700-10을 사용하였다.

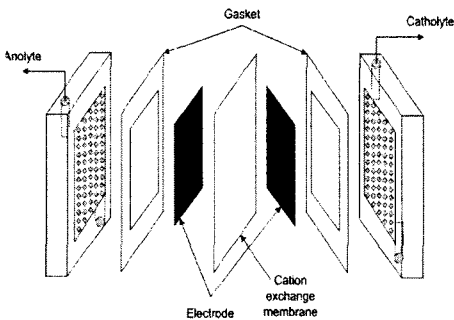


Fig. 1 Schematic diagram of the EED cell.

열화학적 수소제조 IS 프로세스의 효율을 증대시키기 위해서는 HI 분해반응의 효율이 향상 요구되기 때문에 HI 분해반응의 효율을 증대시키기 위하여 Table 1에 나열한 경우에 대한 실험을 실시하였다.

Fig. 2는 전해-전기투석 실험장치의 모식도를 보이고 있다. 실험의 오차를 줄이기 위해 모든 유리배관은 이중으로 제작하여 내부에는 HI용액이 외부에는 온도유지를 위한 오일을 순환시켰다. 유속은 40ml/min으로 정량펌프를 사용하여 공급하였으며, 공급 전류는 2A이며 막의 유효면적은 25cm²이다. 따라서, 본 연구에서 사용되어진 셀에 있어서의 전류밀도는 8A/dm²이다.

전해-전기투석의 전극반응은 산화환원반응으로 양극액에는 요오드가 석출되어 농축되며 음극액에서는 양극으로부터 선택적 이온교환막을 통과하여 이동한 수소이온이 요오드이온과 결합하

Table 1. Experimental cases.

Case	Molar ratio (HI: H ₂ O: I ₂)	Temp.
1	1: 5: 1	60°C
2	1: 5: 1	90°C
3	1: 5: 1	120°C
4	1: 5: 2	90°C
5	1: 5: 2	120°C
6	1: 5: 3	120°C

여 본 실험에서 목적한 대로 HI가 농축된다. HI의 농축진행과정을 확인하기 위하여 매 2시간마다 샘플을 채취하여 적정하였으며 막의 수소이온 투과율(t_s)과 물 침투계수(β)에 대한 평가를 위하여 실험 종료 후 잔량을 mg단위로 확인하였다.

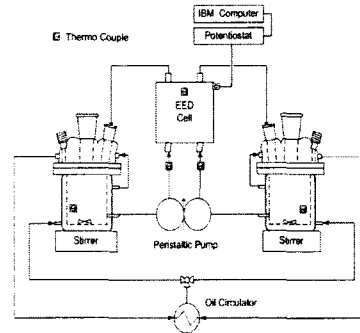


Fig. 2 Experimental apparatus for EED.

3. 결과 및 토론

Table 1에 표현된 실험을 실시하고 얻은 결과들로부터 셀 전압, 막의 특성 그리고 HI 농축에 대하여 분석 평가하였다.

3.1 셀 전압

Fig. 3은 Case 1, 2, 3에 대한 시간의 흐름에 따른 셀 전압의 변화에 대한 그래프를 보이고 있다. 2A의 전류를 전해-전기투석장치의 셀에 공급하고 각 실험 경우에 있어서의 양극과 음극의 전위차를 실험의 진행에 따라 확인한 결과 실험이 진행되면서 전위차가 점차적으로 증가함을 보였다. 이는 양극과 음극에서의 용액의 농도가 변화하고 있음을 의미한다. 또한, 그래프에서 알 수 있는 것은 Case 1의 경우에 셀 전압이 8시간을 경과하는 시점에서 급격하게 상승하여 실험이 종료된 것을 알 수 있는데 이는 용해도에 관계되는

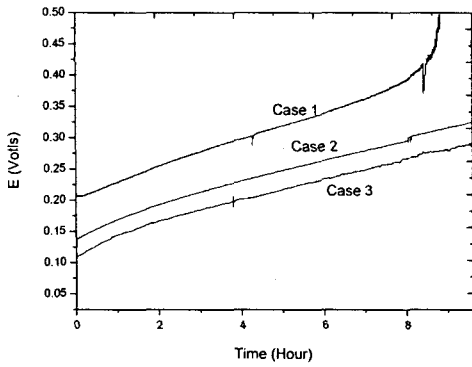


Fig. 3 Relationship between cell voltage and EED operation time.

것으로 양극액에서의 I_2 의 농도가 증대되면서 석출된 I_2 가 전극에 부착되어 점차적으로 압력이 상승함으로써 용액의 흐름이 저하되어 발생하는 것이다. Case 2와 3에서는 이러한 현상이 발생하지 않았는데 I_2 가 1몰의 경우에는 90°C 이상에서 HI 농축이 지속될 수 있음을 알 수 있었다. 이러한 현상은 I_2 가 2몰인 Case 4의 경우에서도 발생하였는데 셀 전압이 급격하게 상승되는 시점이 Case 1보다 많이 빠른 3시간 경과시점에서 시작되었다. 또한, Case 5의 경우에는 I_2 가 3몰인 Case 6의 경우에 있어서는 반복되는 두 번의 실험에서 모두 5시간을 넘지 못하고 실험이 종료되었다. Fig. 3에서 알 수 있듯이 실험의 시점부터 종료시점까지 일관되게 높은 온도에서 낮은 전압을 보이는 것은 실험의 온도가 증가됨에 따라 용액저항이 감소함을 보이는 것이다.

3.2 막의 특성

본 연구에서 사용되어진 양이온 교환막의 수소이온 투과율(t_+)과 물 침투계수(β)에 대한 온도 영향을 계산하기 위해 음극액에서의 HI와 물의 실험전후 변화량을 측정하여 아래의 수식으로 계산하였다. 수식은 막에서의 전극반응을 고려한 질량평형으로부터 유도되었다.

$$t_+ = \frac{F\Delta M_{HI}^C(t)}{it} \quad (4)$$

$$\beta = \frac{F\Delta M_{H_2O}^C(t)}{it} \quad (5)$$

Fig. 4는 전해-전기투석 실험종료 후에 잔량을 mg단위로 계측하고 식 (1)과 (2)를 이용하여 계산한 양이온 교환막의 수소이온 투과율과 물 침투계수이다. 그림에서 알 수 있는 것과 같이 I_2

가 1몰의 경우 온도의 상승에 따라서 양이온 교환막의 수소이온 투과율과 물 침투계수가 모두 낮아지는 것을 알 수 있다. 또한, I_2 가 1몰의 경우에는 물 침투계수가 상대적으로 낮은 Case 3(120°C)의 상태가 HI 농축효율이 높을 것으로

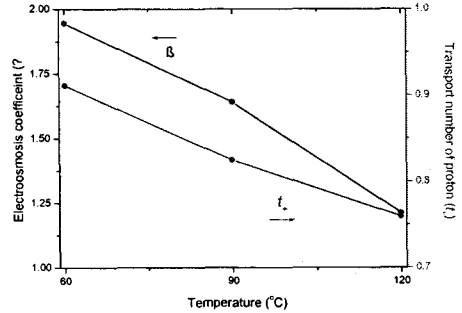


Fig. 4 Relationship between membrane properties and EED operation temperature.

추측하는 것이 가능하다. I_2 가 2몰인 Case 5의 경우에 있어서도 수소이온 투과율은 I_2 가 1몰인 Case 3의 0.76보다 약간 높은 0.78을 나타내었다. 본 연구에서 사용되어진 전극의 특성상 Case 4와 6에 대해서는 그 값을 계산하는 것이 불가능하였다.

3.3 HI 농축

Fig. 5는 I_2 가 1 몰일 때 10시간 전해-전기투석에 의하여 변화된 음극액에서의 I_2 와 HI의 몰분율의 변화를 나타낸다. 그래프를 통하여 HI의 몰분율은 증가하고 I_2 의 몰분율은 감소하는 현상

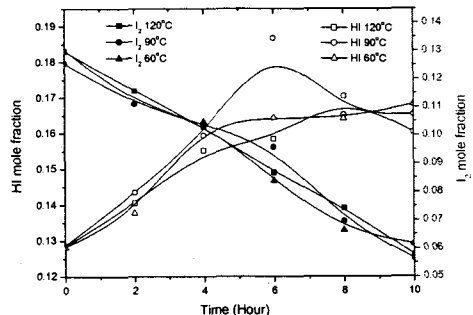


Fig. 5 Changed mole fractions of HI and I_2 in catholyte for 10 hour.

을 쉽게 확인 할 수 있다. 전술한 막의 특성에 대한 평가에서 Case 3의 경우가 농축효율이 높을 것으로 판단되었으나 10시간 동안의 전해-전기

투석 실험에서는 I_2 가 1 몰일 때 HI 몰분율은 0.16~0.17로 큰 차이가 없음을 알 수 있었다.

4. 결론

열화학적 수소제조 IS 프로세스의 효율을 증대시키기 위하여 전해-전기투석을 통한 HI 농축 실험을 수행하였다. 본 연구를 통하여 얻어진 결과로부터 I_2 가 1 몰인 경우에는 셀 전압이 온도가 높을수록 낮아지는 것을 알 수 있으며, Nafion 117의 수소이온 투과율과 물 침투계수는 온도가 높을수록 낮아지는 것을 알 수 있었다. 또한, 본 연구에서 전극으로 사용되어진 Kuractive 사의 CH700-10은 I_2 가 1 몰인 경우에 90°C 이상에서, I_2 가 2 몰인 경우 120°C 이상에서만 IS 프로세스의 연속운전에 적용이 가능함을 알 수 있었다. 향후 열화학적 수소제조 IS 프로세스의 효율증대를 위한 HI 농축효율을 실험을 통하여 평가하기 위해서는 보다 적용성이 높은 전극을 사용하는 것이 요구되어 진다.

후 기

본 연구는 과학기술부 주관 Nuclear Hydrogen Production Technology Development and Demonstration (NHDD) 프로젝트에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

References

- [1] J.H. Norman, G.E. Besenbruch, D.R. O'Keefe GRI-80/0105, 1981.
- [2] J.H. Norman, G.E. Besenbruch, L.C. Brown, D.R. O'Keefe, C.L. Allen, GA-A16713, 1982.
- [3] H. Engels and K.F. Knoche, 1986, "Vapor Pressures of the System HI/ H_2O / I_2 and H_2 ", Int. J. Hydrogen Energy, 11, 703.
- [4] Nakajima, H., Ikenoya, K., Onuki, K., and Shimizu, S., 1998, Kagaku Kogaku Roubunshu, 24(2), 352.
- [5] K. Onuki, G.J. Hwang, S. Shimizu, 2000, "Electrodialysis of hydroiodic acid in the presence of iodine", J. Membr. Sci., 175, 171.
- [6] K. Onuki, G.J. Hwang, Arifal, S. Shimizu, 2001, "Electro-electrodialysis of hydroiodic acid in the presence of iodine at elevated temperature", J. Membr. Sci., 192, 193.
- [7] G.J. Hwang, K. Onuki, M. Nomura, S. Kasahara, J.W. Kim, 2003, "Improvement of the thermochemical water-splitting IS

(iodine-sulfur) process by electro-electrodialysis", J. Membr. Sic., 220, 129.

- [8] Seiji Kasahara, Shinji Kubo, Kaoru Onuki, Mikihiro Nomura, 2004, "Thermal efficiency evaluation of HI synthesis/concentration procedures in the thermochemical water splitting IS process" Int. J. Hydrogen Energy, 29, 579.
- [9] M. Nomura, S. Kasahara, H. Okuda, S. Nakao, 2005, "Evaluation of the IS process featuring membrane techniques by total thermal efficiency", Int. J. Hydrogen Energy, 30, 1465.