수소화물과 과산화수소를 적용한 에너지 생성 메커니즘 연구

서성현*†

Preliminary Study on Reaction Mechanism for Energy Generation using Hydride and Hydrogen Peroxide

Seonghyeon Seo*†

ABSTRACT

Global warming has been a serious problem due to excessive emissions of carbon dioxide from the increase of energy consumption. The present study investigates an energy generation mechanism that does not produce carbon dioxide and oxides of nitrogen. A reaction mechanism including sodium borohydride and hydrogen peroxide has been introduced and as a result, thermal energy can be generated from combustion of hydrogen with oxygen. Sodium borohydride dissolved in water reacting with liquid hydrogen peroxide may reveal maximum adiabatic reaction temperature of 1795 K at a mixture ratio of 0.89.

초 록

에너지 소비 증가에 따른 이산화탄소 배출로 인한 지구 온난화가 심각하다. 이산화탄소와 산화질소를 배출하지 않으며, 수소로부터 에너지를 생성하는 메커니즘의 개념에 대한 연구를 수행하였다. 수소를 포함하고 있는 수소화물의 한 종류인 소듐 보로하이드라이드($NaBH_4$)와 과산화수소를 반응시켜 수소와 산소 간의 연소 반응을 통한 열에너지 생성 메커니즘에 대한 개념을 도출하였다. 수소화물을 물에 용해시켜 액체 상태로 과산화수소와 반응시킬 경우, 연료에 해당하는 수소화물 수용액과 과산화수소의 질량대비가 0.89일 때 최대 단열 반응 온도가 1795 K까지 상승할 수 있음을 예측하였다.

Key Words: Hydrogen(수소), Hydride(수소화물), Hydrogen Peroxide(과산화수소), Non-Toxic(무독성), Reaction(반응), Adiabatic Reaction Temperature(단열 반응 온도)

1. 서 론

현재 세계는 각 나라마다 폭발적으로 증가한 에너지 수요를 충족하기 위해 에너지 확보에 총력을 기울이고 있다. 대표에너지로 분류되는 전기의 경우 약 84%가 화석연료에서 얻어지고 있으며, 화석연료 생산에 필요한 원유의 가격은 해

* 국립한밭대학교 기계공학과
† 교신저자, E-mail: shseo@hanbat.ac.kr

마다 상승하고 있다. 또한 급격한 에너지 소비 증가로부터 기인한 환경오염 문제 또한 심각하다. 탄화수소로 이루어진 화석연료의 연소 반응 시 미연 탄화수소, 일산화탄소, 산화질소 등의 환경오염 물질이 배출된다. 게다가 화석연료 연소 시 필히 발생하는 이산화탄소는 지구 온난화의 주범이 되는 가스로 이를 줄이기 위해서는 근본적으로 탄화수소 연소반응을 줄여나가는 것이 필요하다. 탄화수소와 달리 독성 배기가스와 이산화탄소를 발생시키지 않으면서 연소반응을 통해 에너지를 발생할 수 있는 연료는 연소생성물로 물을 배출하는 수소가 유일하다. 그러나 수소는 상온에서 밀도가 매우 낮아, 탄화수소 연료와 비교했을 시 동일한 총 에너지 생성량에 필요한 연료 저장 부피가 매우 크다. 따라서 수소의 저장 밀도를 높이기 위해서는 압력을 높이거나 저장 온도를 낮춰야 하는 어려움이 따른다. 상온, 상압 상태에서 수소를 저장하는 방법 중의 하나로 수소와 다른 원소를 결합시켜 수소화물 즉 하이드라이드(hydride)상태로 저장하는 방법이 있다. 여러 종류의 수소화물 중에서도 나트륨, 보륨과 결합한 소듐 보로하이드라이드($NaBH_4$, sodium borohydride)에 대한 연구가 많이 진행되고 있다[1]. 상온, 상압에서 분말상태나 결정상태로 존재하는 소듐 보로하이드라이드는 10.8 wt%의 수소저장용량을 가지고 있으며 물에 용해된 상태로 저장할 수 있기 때문에 연료로서의 공급 특성이 우수하다[2]. 소듐 보로하이드라이드에 대한 국내외 연구는 연료 전지 작동에 필요한 수소를 공급하는 물질로의 효용성에 대한 많은 연구가 이루어졌으나, 소듐 보로하이드라이드를 에너지 생성 연소 반응을 위한 연료로 직접 활용하는 것에 대한 연구는 전무한 실정이다. 산화질소 생성을 근본적으로 억제하기 위해서는 공기 대신에 순수 산소를 사용하는 것만이 대안이 될 수 있다. 산소를 상온에서 안전하게 저장하는 과산화수소(hydrogen peroxide)는 가격이 저렴하며 무독성 무질을 배출하여 친환경 연료로 사용될 수 있다. 여태까지 과산화수소에 대한 연구는 물과의 가수분해에 의한 열에너지 활용에 대해 중점적으로 이루어졌다. 이와 같이 수소포함 물질과 산소포함 물질의 연소적인 연소반응을 촉진하기 위한 점화 에너지로 알루미늄, 보론, 마그네슘의 나노 크기 입자를 활용할 수 있는데 이와 같은 나노 물질은 물과 함께 격렬하게 반응하는 성질을 가지고 있으며 이와 같은 내용을 Table 1에 정리하였다[3, 4].

Table 1. Candidates of Materials for the Present Study

역할	물질	관련 반응식	특징
점화	알루미늄	$2Al + 3H_2O \rightarrow Al_2O_3 + 3H_2$	✓ 에너지 밀도와 연소열이 높아 매우 큰 에너지를 방출함 ✓ 양이 풍부하고, 매장량이 많음 ✓ 민감도가 낮고, 연소반응을 통해 발생하는 생성물이 화학적으로 안정하며 공해물질이 아님
점화	마그네슘	$Mg + H_2O \rightarrow MgO + H_2$	✓ 알루미늄과 유사함
연료	소듐 보로하이드라이드	$NaBH_4 + 2H_2O \rightarrow NaBO_2 + 4H_2$	✓ 상온상압에서 물에 녹아(100mL에 55 g)액체상태로 존재 ✓ 공기 노출 시 공기 내 수분을 흡수하여 용해됨(조해성질) ✓ 안정적이고, 불연성물질이며, 알칼리성의 물질임 ✓ 환원성질이 있으며, 친환경적인 물질임 ✓ 촉매 가수분해(hydrolysis)를 통해 수소와 열을 발생함
산화제	과산화수소	$2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2$	✓ 환경적으로 매우 깨끗함 ✓ 상온에서 액체상태로 약간의 처리과정으로 안정적으로 저장할 수 있는 장점이 있음 ✓ 과산화수소 1 kg이 분해 시 0.471 kg의 산소가 발생함

위에서 열거한 물질을 활용하여 Fig. 1에서 도시한 것과 같이 이산화탄소와 기존의 독성 배기물질을 전혀 배출하지 않는 에너지 발생 메커니즘을 구현할 수 있으며, 이와 같은 메커니즘에 대한 연구는 저자의 확인에 의하면 여태까지 보

고된 바가 없다. 본 연구는 수소저장 물질과 산소 저장물질을 액체 상태에서 직접 반응시켜 열에너지를 얻고자 하는 시도로부터 출발하였으며, 촉매 도움 없이 연속적인 반응을 지속시킬 수 있도록 하는 것이 본 연구의 궁극적인 목표이다.

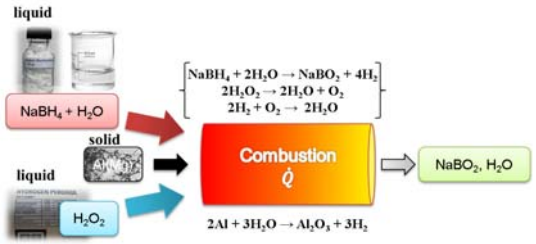

Fig. 1 Reactions Involved in the Idea of the Present Study

2. 열역학 분석

2.1 물성치

관심 물질을 적용하여 에너지 생성 메커니즘을 파악하기 위해서는 우선 열역학적 분석이 이루어져야 한다. 열역학적 분석은 엔탈피의 차이를 이용한 열 발생에 관한 것이므로 적용하고자 하는 각 물질의 엔탈피 정보를 확보해야 한다. 소듐 보로하이드라이드, 소듐 보레이트등과 같은 결정화 물질과 연소 반응을 통해 생성되는 기체 물질에 대한 엔탈피 계산을 위해 NIST의 데이터를 이용하여 비열 정보를 구축하였다[5].

본 연구에서는 THERMO[6]라는 상용 프로그램을 사용하여 열역학적 분석을 수행하였다. 우선 본 프로그램을 활용하기 위해서는 비열을 온도의 함수로 나타낸 정보가 필요하다. 결정화된 $NaBH_4$에 대한 온도에 따른 비열 값 변화는 NIST 웹 사이트를 통해 파악하였다. 본 값을 이용하여 Fig. 2에서와 같이 회귀분석을 실시하여 비열의 온도 함수를 구하였다. 동일한 전처리 분석을 $NaBO_2$에 대해서도 실시하였으며 그 결과는 Fig. 3에서 도시한 것과 같다[5].

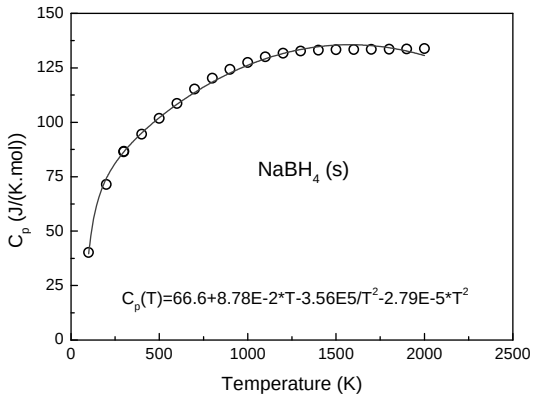

Fig. 2 Specific Heat of $NaBH_4$ as a Function of Temperature

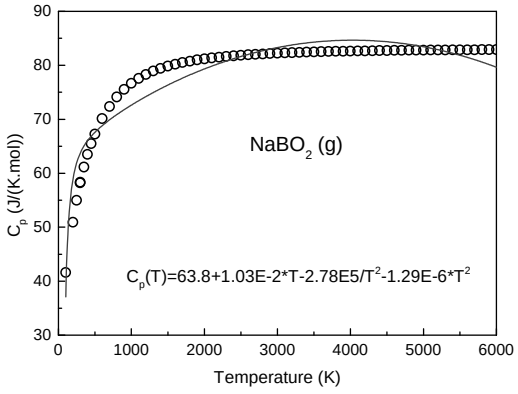

Fig. 3 Constant Pressure Specific Heat of $NaBO_2$ as a Function of Temperature

2.2 단열 화염 온도

$NaBH_4$, H_2O_2, 그리고 물을 포함한 완전 연소 화학 반응식은 다음과 같다.

$$NaBH_4+2H_2O+4H_2O_2 \rightarrow NaBO_2+8H_2O \quad (1)$$

실제 연소를 위해서는 결정화 상태의 $NaBH_4$를 물에 용해시킨 후 액상의 과산화수소와 반응을 시켜야 하기 때문에 위의 식과 같은 완전 화학 반응식에 의한 반응물 조합이 얻어질 수 없다. 소듐 보로하이드라이드는 물에 녹는데, 이때 물 용해도로는 섭씨 25도의 물 100mL에 55 g의

소듐 보로하이드라이드가 녹는다. 90% wt이상의 과산화수소를 High Test Peroxide (HTP)라 하며, 100%의 과산화수소를 사용하였을 때 물에 용해시킨 수소화물과의 반응에 따른 발생하는 단열 반응 온도를 Fig. 4에 나타내었다. 최대 단열 반응 온도가 발생하는 조건은 $NaBH_4$를 연료로 100%의 과산화수소를 산화제로 보았을 시에 질량 혼합비가 0.89일 때 생성물의 온도가 1795 K까지 상승한다.

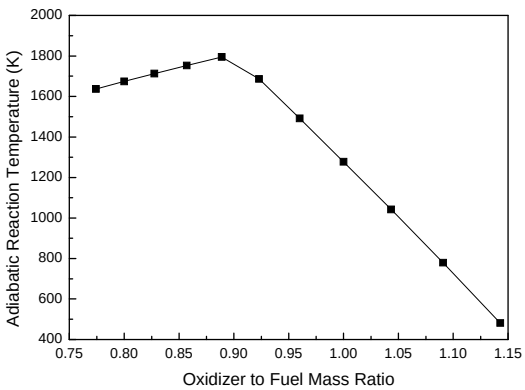

Fig. 4. Adiabatic Reaction Temperature as a Function of Oxidizer to Fuel Ratio

3. 맺음말

수소화물인 NaBH4의 수용액과 과산화수소를 반응시켜 무독성 물질인 NaBO2와 물만을 배출하는 열에너지 생성 메커니즘에 대한 개념 연구를 실시하였다. 생성물과 반응물의 엔탈피 합계를 이용한 열역학적 분석에 의하면 최대 1795 K를 갖는 생성물이 발생하며, 이와 같은 메커니즘을 활용하여 열에너지 발생에 실제로 활용 가능한지에 대한 정확한 판단을 위해서는 실제 실험을 통한 반응속도 등을 확인하는 추가 연구가 필요하다.

참 고 문 헌

1. Santos, DMF, Sequeira, CAC, "Sodium Borohydride as a Fuel for the Future," Renewable and Sustainable Energy Reviews, Vol. 15, 2011, pp. 3980-4001
2. 김려경, 정성욱, 박은희, 김성현, “수소 발생을 위한 NaBH4 가수분해반응의 부산물인 NaBO2의 결정 생성을 첨가제를 이용하여 억제하는 방법에 대한 연구,” 화학공학의 이론과 응용, Vol. 10, No. 2, 2004, pp. 1875-1878
3. Shafirovich, E, Diakov, V, Varma, A, "Combustion-assisted Hydrolysis of Sodium Borohydride for Hydrogen Generation," International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 32, 2007, pp. 207-211
4. Sabourin, JL, Rishab, GA, Yetter, RA, Son, SF, Tappan, BC, "Combustion Characteristics of Nanoaluminum, Liquid Water, and Hydrogen Peroxide Mixtures," Combustion and Flame, Vol. 154, 2008, pp. 587-600
5. NIST-JANAF Thermochemical Tables, NIST, 2000, http://kinetics.nist.gov/janaf/
6. Rodney Jones and Wolfgang Meihack, THERMO software, Version 2.10, 1997,