

技 術 解 說

# 水素 에너지 시스템의 未來 像

李 根 喆

(高麗大 大學院)

- 차 례 •
1. 序 言
  2. 燃料로서의 水素
  3. 水素의 生成法
  4. 水素의 貯藏과 輸送
  5. 研究開發의 方向과 今後課題

## 1. 序 言

現在의 主에너지源은 石油로서 確認된 埋藏量은 約 6,100億 bbL이다. 1975년에는 每日  $63.9 \times 10^6$  bbL을 消費하였으며 每年 120億 bbL의 原油가 發見된다하여도 2030년에는 枯渴이 豫想되며 以外에 OPEC 諸國의 石油價格의 引上和 카르텔, 石油生産의 制限政策 및 中東戰爭등으로 因하여 石油供給의 斷絶感을 주고 있다.

그러나 에너지源으로서 原子力, 高速增殖爐, 核融合爐, 太陽에너지, 風力에너지, 地熱등도 有望한 크린에너지源으로 注目을 받고 있으나 이러한 에너지源은 대부분 熱에너지形態로 뽑아내고 있다.

水素는 資源의 限制가 없고 크린에너지로서 爆發事故가 적으며 深夜剩餘電力으로 물을 分解하여 貯藏할 수 있고 大氣中 炭酸가스濃度의 增加로 因한 NOx, SOx, COx의 汚染이 전혀 없다.

또한 水素는 르케트나 제트 燃料에도 使用될 정도로

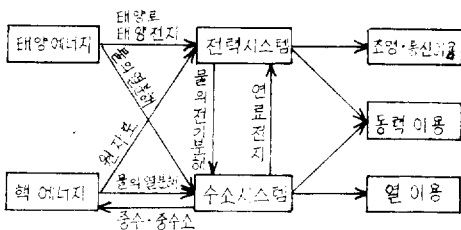


그림 1. 水素에 의한 에너지 시스템

매우 強力하며 물이나 食糧生成의 最大要素라는 生活素材의 메디아를 兼備하고 있어 未來의 燃料은 水素라고 科學者들은 생각하고 있다.

## 2. 燃料로서의 水素

水素에서 熱에너지를 얻을 경우 燃焼에서 適當한 觸媒를 使用하면 高効率로서 廣範圍한 溫度領域에서 불꽃을 조절할 수 있다. 貴金屬系 촉매를 使用하면 數 100 度の 燃焼가 可能하며 토리움을 使用하면 最高 2,200°C의 溫度를 安全하게 얻을 수 있다.

또한 水素의 燃焼生成物은 酸化劑가 空氣인 경우 물과 窒素만으로 된다. 酸化窒素의 發生은 1,000°C 以下の 溫度에서는 溫度低下와 함께 急速히 減少하므로 水素의 燃焼溫度範圍가 넓어서 大氣汚染의 原因인 酸化

表 1. 燃焼를 中心으로 한 水素와 메탄의 特性比較

	水素(H)	메탄(CH)	
分子量(g/g·mole)	2.016	16.04	
水點(K)	13.8	90.6	
融解熱(Cal/g)	13.9	14	
沸點(K)	20.3	111.7	
蒸發熱(Cal/g)	106.5	121.9	
密度(g/l) { 液體	71	425	
{ 氣體	0.082	0.717	
氣化膨脹率(倍)	865	650	
燃焼熱(25°C에 있어서)(kcal/g·mole)	57.8	191.8	
可燃混合率(%) { 空氣中	4~75	5~15	
{ 酸素中	4~95	5~61	
自動點火溫度(°C)	571	632	
最小點火에너지(mJ)	0.02	0.3	
炎最高溫度(18°C空氣中)(°C)	2,200	1,980	
100g의 水溶解度(cm³)	2.1(0°C)	3.3(20°C)	
1,000Btu (252kcal)의 熱量을 얻는 燃焼量(l)	87	28	
上記에 必要한 空氣量(l)	207	263	
上記의 燃焼에 의한 生成物 {	H <sub>2</sub> O	87.8	55.2
	CO <sub>2</sub>	0	27.8
	N <sub>2</sub>	164.2	206.7

窒素를 抑制할 수 있다.

水素의 擴散率은 從來의 燃料에 比하여 數倍以上 빠르고 可燃混合率도 대단히 廣範圍하다. 最小點火에너지는 메탄이나 가솔린의 1/10 정도인 0.02mJ에 지나지 않는데 이 에너지는 눈으로 볼 수 없는 불꽃으로 到達하는 값이다.

에너지密度는 輸送과 貯藏의 관점에서 에너지評價의 基準으로 重要하며 水素가스로 파이프로 輸送하는 경우 體積에너지 密度가 天然가스의 1/3이라는 表面의 缺點이 있으나 水素의 比重과 粘性이 적으므로 技術的으로는 同一한 파이프로서 壓力을 올리므로서 3배의 流量을 얻기 쉽다. 表 1은 燃料로서 水素成分이 가장 많은 天然가스(메탄)의 特性을 比較한 것으로서 水素에너지의 利用技術이 現存하는 天然가스의 利用技術延長線에 있다는 것을 알 수 있다. 特異한 點은 燃焼特性, 安定性 및 에너지密度라고 말할 수 있다. 그림 2는 未來에 期待되는 水素에너지의 시스템 運用形態를 나타낸 것이다.

### 3. 水素의 生成法

#### 3.1. 水分解의 熱力學

現在의 水素는 거의 나프사의 分解에 의하여 製造되고 있으며 이것은 石油精製나 암모니아 製造에 使用되며

로 石油의 依存性에 한층 強하며 水素에너지시스템에서 본 바와 같이 水素가 거의 물로부터 生成된다면 意味가 없을 것이다.

25°C, 1atm의 水 1mol을 25°C에서 1atm의 水素와 酸素로 分解할 때 系의 엔탈피는

$$\Delta H = \Delta G - T_1 \Delta S$$

로 變化한다. 여기서  $\Delta G$ : 기스의 自由에너지變化,  $\Delta S$ : 엔트로피의 變化,  $T$ : 絕對溫度로서 現在 알려진 값은  $\Delta H=68.3\text{Kcal/mol}$ ,  $\Delta G=56.7\text{Kcal/mol}$ ,  $\Delta S=39.0\text{cal/mol}\cdot\text{deg}$ 이다.

즉 溫度  $T$ 가 增大함에 따라서 水分解에 必要한 熱

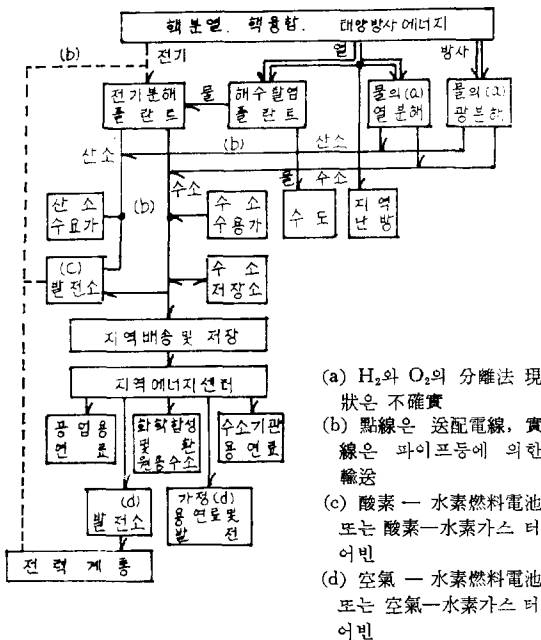
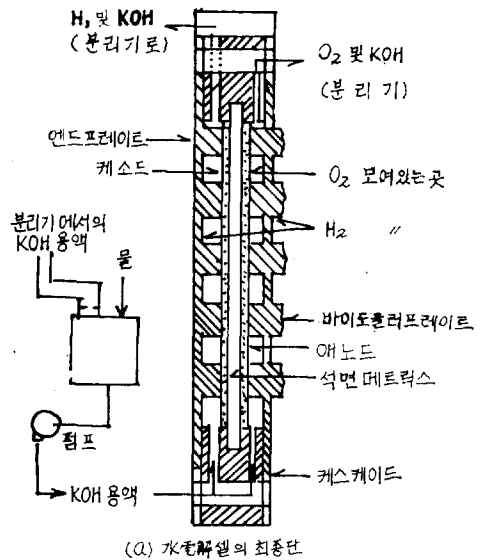


그림 2. 에너지시스템의 概念圖

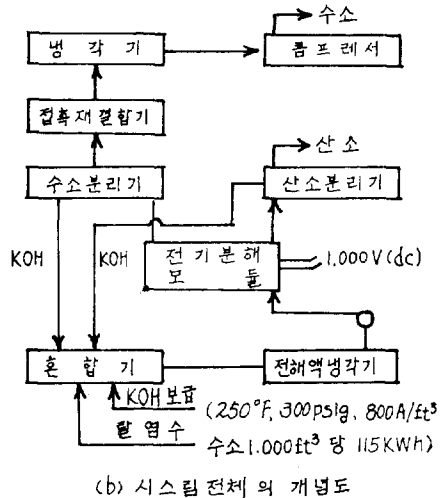
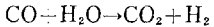
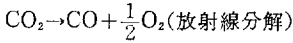


그림 3. 高效率의 水電氣分解시스템 (Allis-Chalmers社에서 開發中)

에너지( $T_1\Delta S$ )의 量은 增大하나 室溫에서는 吉스自由 에너지에 거의 依存하고 있다.

3.2. 直接分解法

方程式  $\Delta H = \Delta G - T_1\Delta S$ 의 右邊에서 어느 한계 項만 으로 水를 分解할 때 直接分解法이라고 한다. 吉스自由 에너지만을 使用하는 電氣分解以外에 放射線分解가 알려져 있다. 이것은 다음 式과 같이 된다.



放射線은 中性子線이 보다 良好하며 第2의 反應은 高溫에서 잘 알려진 反應이며 石炭의 가스化 등에 利用되는 反應으로 有名하다.

熱에너지는 水素와 酸素의 混合狀態(化學結合이 斷絶된 狀態)만으 로 되어 있는式 즉  $\Delta H = \Delta G - T_1\Delta S$  에서 알 수 있는 바와 같이  $T = \Delta H / \Delta S = 4150^\circ\text{K}$ 이 된다. 이와 같이 高溫은 太陽光을 反射시키는 拋物面의 焦點에 集中시키므로서 容易하게 만들 수 있다.

또한 混在하고 있는 水素와 酸素 및 水蒸氣로부터 水素만을 分離시키는 技術은 現在實行되고 있지 않으나 理論上 多樣하여 다음과 같은 것이 考慮되고 있다.

(1) 세라믹이나 膜에 의한 分離 (2) 제프分離 (3) 磁性的 差에 의한 方法 (4) 바나듐金屬의 高溫에 있어서 水素透過性 등을 들 수 있다.

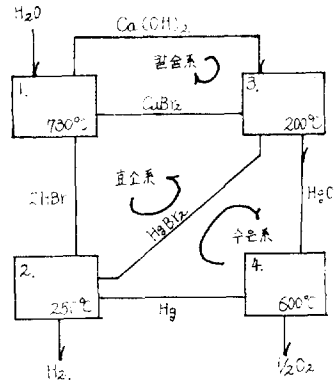
3.3. 熱化學사이클法

直接熱分解法은  $3,000^\circ\text{C}$ 라고 하는 高溫이 必要하여 裝置나 材料 등에 制限이 많고 化學工學的인 設計가 困難하다. 이 때문에 吉스 自由에너지로서 化學에너지를 一部利用하고 數種類의 反應을 組合하므로서 물을 水素와 酸素로 分解하고 다른 化學物質을 觸媒로 利用하여 消耗도 排出도 없이는  $1,000^\circ\text{C}$  以下의 熱化學法이 考慮되고 있다.

原理的으로 可能한 各種사이클은 60種 以上이 되나 總合的(化學的, 材料的, 化學工學的, 效率的, 經濟的)으로 보아 1990년까지 實現可能한 例를 들면 다음과 같다.

◆ Euratom Mark 9

現在 原子爐에서 얻을 수 있는  $850^\circ\text{C}$  以下의 溫度로 서 물을 分解하기 위하여 各種 熱化學的 分解法이 유럽 原子力共同體(Euratom)의 이스플라 研究所와 美國의 Argonne 國立研究所에서 이미 10種類 以上의 프로세스를 檢討하였다. 그림 4는 Ispra의 Mark-I方式의 概略圖로서 Euratom에서는 Mark I에서 Mark-13까지

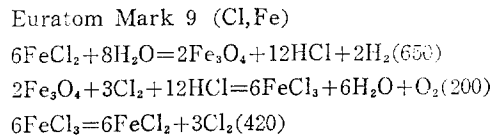


- 第1스텝  $730^\circ\text{C}$   
 $\text{CaBr}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2 + 2\text{HBr}$  (水分解)
- 第2스텝  $250^\circ\text{C}$   
 $\text{Hg} + 2\text{HBr} \rightarrow \text{HgBr}_2 + \text{H}_2$  (水素分解)
- 第3스텝  $200^\circ\text{C}$   
 $\text{HgBr}_2 + \text{Ca(OH)}_2 \rightarrow \text{CaBr}_2 + \text{HgO} + \text{H}_2\text{O}$  (酸素移動)
- 第4스텝  $600^\circ\text{C}$   
 $\text{HgO} \rightarrow \text{Hg} + \frac{1}{2}\text{O}_2$  (酸素分離)
- 以上の合計  
 $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$

그림 4. 熱化學的 水分解에 의한 水素製造의 一方式原理圖(Ispra 研究所 Mark I 프레스스)

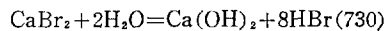
의 사이클을 研究하고 있다.

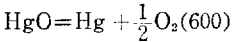
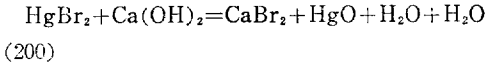
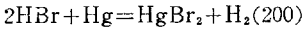
化學사이클을 만드는 基本的인 方針은 化學的活性이 큰 할로젠물질 즉 F, Cl, Br, I를, 그리고 原子價가 變化하기 쉬운 Fe, Cu, Mn, V, Cr등을 同時에 使用할 것 등이다. 할로젠 中 F는 腐蝕性이 있어서 回避하고 있으며 Cl를 利用한 Mark 9을 보면 다음과 같다.



上記反應은 最高溫度가  $650^\circ\text{C}$ 이므로 原子爐의 技術로서 取扱하기 容易하며 結局  $8\text{H}_2\text{O(液)} = 6\text{H}_2\text{O(氣)} + 2\text{H}_2 + \text{O}_2$ 가 된다. 또한 高溫에서 鹽酸을 處理하므로 플란트의 安全性에 高度의 注意를 要하며 反應終了溫度는  $200^\circ\text{C}$ 로서 再次 터번인 發電을 하면 發電效率이 떨어지므로 餘熱發電을 하던가 爐로 再加熱하기 위한 還元方法이 經濟的인가를 檢討하고 있다.

◆ Euratom Mark I(Br, Ca, Hg)

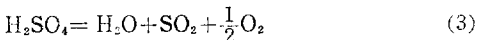
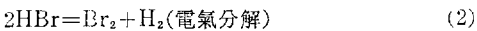




上記 사이클은 Euratom Ispra 研究所에서 最初로 研究된 歷史的인 것이다. 第 1의 反應은 反應이 오른쪽으로 進行하도록 加壓操作을 行하며 第 2의 反應은 生成水素에 水銀蒸氣가 含有될 可能性을 나타내는 것으로서 實際로 本 方法에 의한 水素製造는 中止되는 것이 좋다고 判斷되었다.

◆ Euratom Mark 13

水分解에 있어서 電氣分解은 가장 確實한 方法이다. 理論的으로 直接 물을 電氣分解하는 때는 1.23V이나 實際로는 過電壓을 印加한 2V 近方이 必要하며 電流值에 比例한 水素量을 얻을 수 있으므로 電解電壓이 낮을 정도로 有利하다. 이로 因하여 一部를 熱로서 그리고 다른 一部를 적은 電解電壓을 갖는 電氣分解의 하이브리드사이클이 있는데 이것 中 가장 代表的인 것이 Uratom Mark 13이다.

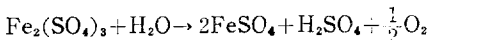
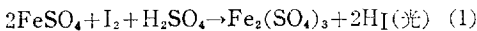


上記式中에서 (2)의 電解프로세스에 대한 理論電壓은 0.3V에 不過하며 臭化水素의 分解는 熱分解만으로 可能하여 500°C 정도가 必要하다. (1)의 反應은 溶液反應으로서 거의 室溫에서 進行된다. 其他 橫濱 Mark 6가 있다.

◆ 橫濱 Mark 6

日本橫濱國大의 實驗室에서 開發한 것으로서 이것은 太陽光에 의한 水素生成裝置이며 比較的 高効率로써 稼動하고 있다.

化學사이클로서는



(學氣分解)

基方應은 (1)式과 같이 2Fe<sup>2+</sup>의 電子를 2個 I<sub>2</sub>에 太陽의 光粒子에너지로써 移傳시키고 電氣分解하기 쉬운 狀態로 만든다. 이것 사용하기 위하여는 光을 集束해서 熱로 變換시키며 이 熱로서 半導體熱電對의 接合部를 加熱하고 5% 정도의 熱을 電力으로 變換하여 電氣分解에 使用한다.

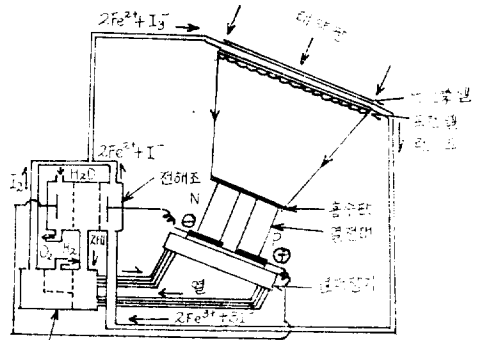


그림 5. 橫濱 Mark 6의 시스템

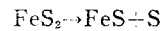
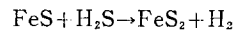
관련 其他 餘熱 95%을 그대로 (2)의 反應을 促進시키기 위하여 利用하며 시스템은 매우 高度한 多重사이클로서 水素生成의 理論效率은 25%을 上回하고 있다.

◆ 還元法

黃化水素에 還元劑를 作用시켜 水素를 放出시키며 黃과 反應한 還元劑를 熱還元하여 黃을 放出시킬 수 있다. 現在까지 提案된 것으로 다음과 같은 것이 있다.

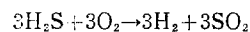
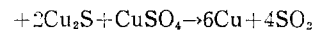
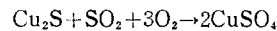
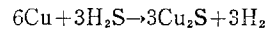


(1)式의 反應이 低溫일 수록 有利하므로 低溫活性觸媒를 研究해야되며 (2)式의 反應도 選擇성이 良好한 進行方法을 探索해야 된다. 其他 다음과 같은 提案도 있다.



◆ 酸化法

黃化水素를 部分酸化하는 方法으로서 이 경우에 銅을 使用하여 다음 사이클을 行한다.



4. 水素의 貯藏과 輸送

大量的 水素를 生産地에서 遠隔消費地로 安全하게 經濟的으로 輸送하고 貯藏시키기 위해서는 氣體 및 液

體水素의 輸送과 貯藏技術 以外에 水素의 固化技術 등의 研究開發이 必要하다.

이 中에서 水素를 固化하여 輸送貯藏하는 方法이 氣體 또는 液體에 의한 方法에 比較하여 여러가지 長點이 있어 今後 研究가 期待된다.

여기서 固化는 低溫이나 超高壓을 利用하여 水素를 固化시키는 것이 아니며 水素를 金屬 또는 合金과 反應시켜 固體의 金屬水素化合物로 하고 이 水素化合物을 輸送 또는 貯藏에 利用하는 것으로서 다음과 같은 여러가지 特徵을 갖고 있다.

첫째, 金屬水素化合物은 液體水素나 固體水素와 同一한 表準狀態水素의 約 1,000倍의 매우 높은 水素密度를 얻을 수 있고 單位重量當 利用可能한 水素量이 크다. 또한 純도가 좋은 水素을 얻을 수 있다.

둘째, 常溫에서 固體의 金屬水素化合物을 使用하므로 高壓容器나 複雜한 容器가 必要없다.

셋째 液體水素를 貯藏하는 경우 長時間의 貯藏이 困難하나 金屬水素化合物인 경우 問題가 없다. 長距離海上 輸送이나 各 家庭의 小規模輸送에도 便利하다.

水素의 輸送은 天然가스인 경우와 同一한 技術로 行할 수 있으며 輸送費用은 天然가스보다는 40~50% 정도 높게 試算되고 있다. 이 費用은 同一한 2次에너지인 電氣를 輸送하는 경우 1/4 정도에 불과하나 水素를 水電氣分解로서 生産할 때 電解 플랜트의 코스트가 上昇하기 때문에 輸送거리가 길지 않으면 經濟性이 없다.

現在 500KV 交流架空送電線에 의한 輸送費用과 比較하면 水素에너지 輸送에 合理的 距離는 600km 정도 以上이라고 推定된다. 따라서 有效한 水素의 量産프로세스가 開發되지 않으면 水素에너지시스템의 發展性은 制約을 받을 것이나 水素파이프의 自體輸送에는 別로 問題가 되지 않을 것이다. 歐美의 工業地帶에 매우 긴 水素나 酸素의 輸送라인이 布設되어 있는 것을 알 수 있으며 一例로서 西獨西北部의 全長 300km의 것을 들 수 있다.

水素의 貯藏은 廢抗中에 가스로 貯藏하는 方法도 생각되고 있지만 地域에너지센터 등에서는 球形의 液體水素탱크를 많이 利用하는 實情이다. 또한 美國에서는 달로키트 發射에 關連하여 매우 큰 탱크가 建設되었으며 現在 最大級은 5,000m<sup>3</sup>이나 現技術로는 50,000m<sup>3</sup>까지 容易하게 建設할 수 있다고 한다.

後者의 크기는 貯藏에너지로 換算하면 1億 2,000萬 kwh에 達하는데 이 程度가 되면 液體水素의 蒸發量은 하루에 全體의 0.1%가 輸送管에 吸收되어 損失이 없게 된다.

더욱이 分散形 즉 自動車の 기술탱크에 相當하는

規模의 貯藏에서는 蒸發量은 더욱 크게 되어 蒸發된 水素가스의 行方이 問題가되는데 이런 경우에는 水素化合物에 의한 安定된 水素貯藏法을 生覺할 수 있다. 한편 水素化合物은 液體水素인 경우보다 작은 體積容器로서 水素를 貯藏할 수 있다.

끝으로 從來부터 研究되어온 金屬과 水素와의 反應은 다음과 같이 4가지로 分類할 수 있다.

(1) 不揮發性的인 이온 結晶化合物을 만드는 것(알칼리金屬, 알칼리性 金屬類)

(2) 常溫에서 氣체의 共有結合化合物을 만드는 것(周期率表 IV, V 族元素)

(3) 金屬內에 水素가 熔解하는 것(크롬, 鐵, 코발트, 니켈, 白金, 銅 및 銀 등)

(4) 固溶體나 水素化合物을 만드는 것(티탄, 지르코늄, 토륨, 라다듐, 니오븀, 탄탈륨, 우라늄, 파라듐)

以上의 研究는 主로 純粹한 學問的興味の 對象으로 行하고 있으며 工學的으로는 水素脆化의 立場에서 研究를 하고 있다.

### 5. 研究開發의 方向과 今後課題

첫째, 電氣分解法, 熱化學法, 直接熱分解法 및 放射總化學法 등에 의해서 大量的 水素를 經濟的으로 製造하는 技術을 開發해야 된다.

둘째, 大量的 水素를 各種 形態 氣體, 液體 및 化合物로 바꾸어 經濟적이고 安定性 있는 輸送과 貯藏技術을 開發해야 한다.

셋째, 氣體, 液體水素 등의 災害防止와 使用材料의 劣化防止 등 保安技術以外에 保全技術을 開發해야 한다.

넷째, 水素가 實用的인 2次에너지로 되기 위한 水素에너지시스템을 開發해야하며 아울러 技術豫測을 實施해야 한다.

다섯째, 水素의 特性을 살린 다음과 같은 各種 技術을 開發해야 된다.

- 燃焼技術; 水素混燒技術, 水素專燒技術
- 燃料電池; 固體電解質燃料電池, 水溶液燃新電池, 溶解監電解質燃料電池
- 動力利用; H<sub>2</sub>Air 서 피스톤엔진, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>서 피스톤엔진, 航空엔진, 가스터빈
- 化學利用; 메타놀製造, 金屬精練, 副産物酸素의 利用

(→ p. 34에 계속)