

원자력 고온 핵 열을 이용한 열화학적 수소제조 IS(요오드-황) 프로세스에서의 분리막 기술의 이용

황갑진[†] · 박주식 · 이상호 · 김태환 · 최호상*

한국에너지기술연구원 수소에너지연구센터, *경일대학교 화학공학과
(2004년 7월 30일 접수, 2004년 8월 15일 채택)

Application of Membrane Technology in Thermochemical Hydrogen Production IS (iodine-sulfur) Process Using the Nuclear Heat

Gab-Jin Hwang[†], Chu-Sik Park, Sang-Ho Lee, Tae-Hwan Kim, and Ho-Sang Choi*

Hydrogen Energy Research Center, Korea Institute of Energy Research, Daejeon 305-343, Korea

*Department of Chemical Engineering, Kyungil University, Kyungbuk 712-701, Korea

(Received July 30, 2004, Accepted August 15, 2004)

요약: 원자력 발전의 고온 가스로(high temperature gas-cooled reactor, HTGR)의 냉각제로 사용되는 He가스의 열에너지를 이용하여 물을 분해해서 수소를 생산하는 “열화학적 수소제조 IS프로세스”에 대해 설명하였다. 특히, 분리막 기술의 이용에 관한 연구를 중점으로 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 properties of thermochemical water-splitting iodine-sulfur process that was hydrogen production using the waste heat from the High Temperature Gas-Cooled Reactor (HTGR) recycling the heat of nuclear power. It was mainly explained about the application of membrane separation technique in IS process. Thermochemical water-splitting hydrogen production method using the high temperature 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, membrane

1. 열화학적 수소제조

수소는 미래의 청정 이차 에너지의 하나로 각광을 받고 있으며, 에너지 담체 (energy carrier)라고도 불린다. 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. 이 시스템에서는 화석연료

인 석탄이나 석유를 사용하는 경우와는 달리 이산화탄소의 발생원이 없어서 이산화탄소 증가에 의한 지구 온난화 방지를 위한 최적의 시스템이 될 수 있다. 예를 들어, 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,

[†]주저자(e-mail : ghwang@kier.re.kr)

그 대부분은 물로 존재한다. 또한, 수소는 석유와 천연 가스 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. 그러나 물을 수소 연료로 변환시키기 위해서는 막대한 에너지가 필요하다. 물 1몰로부터 1몰의 수소($22.4 \times 10^{-3} \text{ m}^3$)를 제조하기 위해서는 68.4 kcal (286 kJ)의 에너지가 필요하다.

수소는 지구상의 풍부한 물로부터 얻을 수 있기 때문에 물을 원료로 하여 수소를 제조하는 기술을 확립하는 것은 중요한 과제이다. 물을 직접 열분해하여 수소를 생산하기 위해서는 약 4,000 K의 고온의 열을 필요로 하는데 이것은 현실적으로 매우 어렵다. 이 온도 이하에서 물을 분해하여 수소와 산소를 생산하는 프로세스의 하나로 흡열과 발열의 화학반응으로 구성된 화학 사이클이 제안되었다. 이 프로세스가 “열화학적 수소 제조법”으로 불리며, 새로운 에너지 담체(energy carrier)인 수소를 생산하는 기술의 하나로 원자력 발전에서 생기는 열에너지 혹은 태양광 집열기의 고온 열에너지를 이용한다.

원자력 발전에서 생기는 열에너지를 이용하는 방법은 Funk 등[1]에 의해 최초로 제안되어, 70년대 초반에 EC (european commission)의 JRC (joint research center) Ispra 연구소 등에 의해 “열화학적 수소제조 프로세스”의 실질적인 예가 보고 되었다[2]. 그 후 원자력 발전의 고온 가스(high temperature gas-cooled reactor, HTGR)의 냉각제인 He가스의 열 약 1,000°C를 에너지원으로 이용한 열화학적 수소제조 프로세스가 다수 연구되었고 화학반응, 반응생성물의 분리, 장치재료 및 프로세스 설계 등을 중심으로 연구가 진행되었으며, 80년대 중반에는 유용한 몇 개의 프로세스가 제안되었다[3].

80년대 중반 이후, 유럽과 북미에서 HTGR프로젝트가 당시의 기술로는 해결하기 어려운 문제점에 봉착하여 중지되면서, 열화학적 수소제조 프로세스에 관한 연구 또한 줄어들기 시작했다. 그러나, 일본에서는 자국의 천연 에너지원의 결핍과 청정 연료의 생산이라는 목적으로 열화학적 수소 제조에 관한 연구가 대학과 연구소[4,5]에서 연구가 활발히 전개되었으며, 특히 일

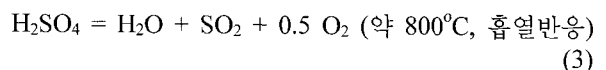
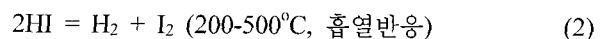
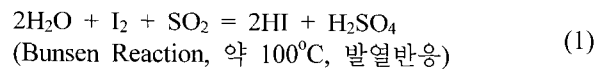
본원자력연구소(JAERI)[6]를 중심으로 원자력 발전의 고온 열을 활용한 연구가 계속 진행되어 왔다.

이 총설에서는 70년대 초반 미국의 GA (general atomics) 사에[7] 의해 처음 제안되어, 독일의 Rheinische-Westfaelische Technische Hochschule (RWTH) Aachen, 캐나다의 Montreal 대학 및 일본의 JAERI에서 연구한 “열화학적 수소제조 요오드-황(iodine-sulfur, IS) 프로세스”에 관한 기본 개념과 이 프로세스에서의 분리막 기술의 이용에 대해 설명하였다.

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 가스(HTGR)의 냉각제인 He가스의 약 1,000°C의 열을 이용하여 물을 분해하여 수소를 생산하는 기술인 열화학적 수소제조 IS프로세스는, 다음과 같은 3단계 화학반응식에 의해 수소를 제조한다. 이들 화학반응의 수행 과정을 반응온도와 공정에 따라 도식화하면 Fig. 1과 같은 3가지 공정으로 구성된다.



식 (2)의 Bunsen 반응공정은 SO_2 가스를 흡수하는 발열반응으로 20~100°C에서 자연적으로 진행되며, 식 (4)의 황산 분해반응 공정은 흡열반응으로 2단계로 진행된다. 황산(H_2SO_4)가스는 400-500°C에서 자연적으로 물(H_2O)과 슬픈(SO_3)으로 분해되며, 분해된 슬픈(SO_3)은 약 800°C에서 고체 촉매에 의해 다시 SO_2 와 산소(O_2)로 분해된다. 식 (3)의 요오드화수소(HI) 분해반응 공정은 기상 또는 액상으로 진행된다.

프로세스 개발의 중요한 요건은 Bunsen 반응에서 생성되는 HI와 황산의 분리에 있으며, GA사의 연구자

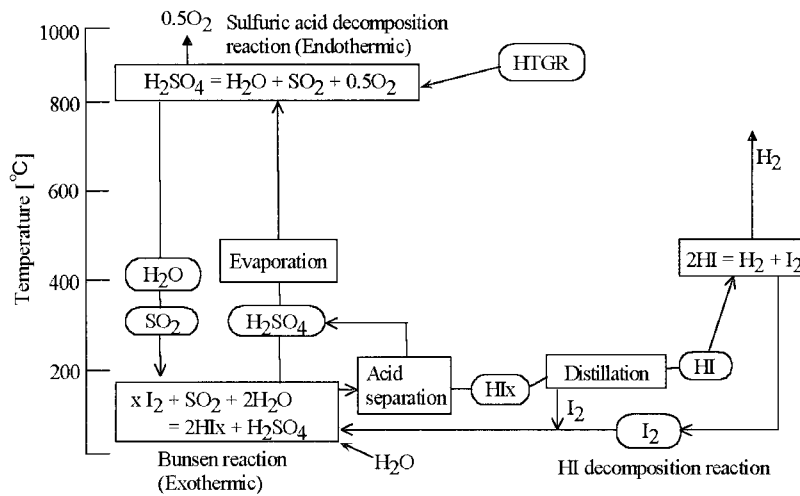


Fig. 1. Thermochemical water decomposition by the IS process.

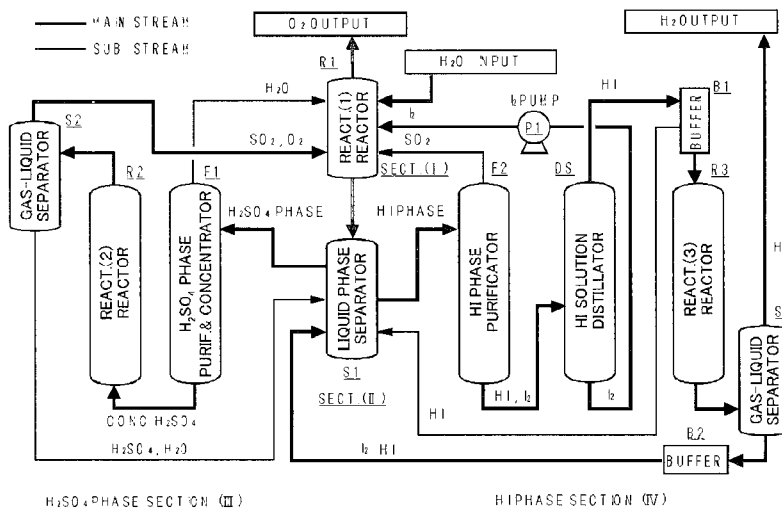


Fig. 2. The flow sheet of the thermochemical water splitting IS process for the hydrogen production of 1 NL/hr in JAERI.

들은 과잉의 요오드(iodine)가 있을 때 HI/H₂SO₄/H₂O/I₂ 혼합용액이 액-액 분리에 의해 HI액상과 황산액상으로 분리되는 현상을 발견하였다[7]. 다른 각 공정에 대해서도 생성물을 분리하기 위한 방법이 여러 연구 그룹에 의해 제안되었다. 황산 분해공정은 수증기 재-압축법(steam re-compression)[8]과 다중 효율 플래쉬 증발(multi-effect flash evaporation)[9]과 같은 기존의 기술을 이용할 수 있으며, 생성물을 분리함과 동시에 열량을 효율적으로 감소시킬 수 있다. Bilgen 등[10]은 황산 분해공정의 부식성 환경을 고려한 단열 반응기(adiabatic reactor)를 채용한 공정을 제안하였다. HIx용액(HI, H₂O, I₂ 혼합용액)으로부터 HI를 분리하는 공정

은, 인산(phosphoric acid)을 이용한 추출증류(extractive distillation)[8]와 반응증류(reactive distillation)[11]가 제안되었다.

이상과 같은 기술을 각 공정에 응용하면 수소를 제조하는데 필요한 프로세스의 열 효율은 45-50%로 보고되어 있다[8,11]. 그러나 이 기술들은 각 공정을 독립적으로 운영하는 시스템으로, 각 공정을 하나의 종합적인 프로세스로 조합한 연속 운전은 실증되지 않았다.

3. 폐-사이클 연속 수소 제조

Fig. 2는 1 NL/hr의 수소 생산을 위해 설계한 열화

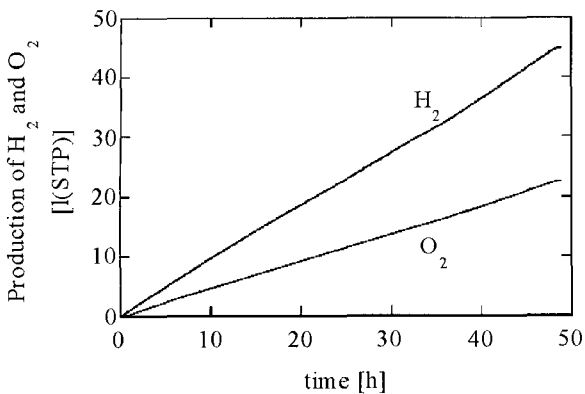


Fig. 3. Time profile of the H₂ and O₂ products in the continuous operation of the IS process.

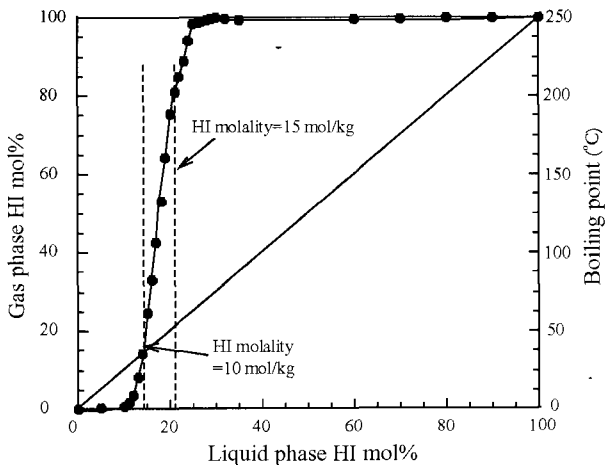


Fig. 4. Vapor-liquid equilibrium curve of HI-H₂O.

학적 수소제조 IS프로세스의 공정도이다.

각 공정의 화학반응 물질의 부식성 때문에 설계된 장치는 석영 유리(quartz glass)로 구성되어 있다. 실험은 3가지 공정의 조합에 의한 연속 수소 생산에 역점을 두고 있으며, HIx용액으로부터 HI분리는 일반적인 증류법을 이용하였다[12,13]. 이 실험에서는 액-액 상 분리 거동(liquid-liquid phase separation behaviour)과 Bunsen반응에서 부반응에 의해 생기는 불안정한 운전 상태를 가능한 한 최소화하기 위해 상 분리된(phase-separated) 용액의 적절한 조성 결정에 역점을 두고 있다. 상 분리된 산 용액의 정제 방법은 Bunsen반응의 역반응을 이용한다. 여기서, Bunsen반응의 요오드 농도는 고체 요오드의 석출 때문에 생기는 기술적인 어려움을 감소시키기 위해 생성 용액이 0°C에서 포화상태가 되도록 설정하였다(낮은 요오드 농도).

Fig. 3은 시간당 1 L의 수소를 생산할 수 있도록 설계된 시험장치에서 IS 프로세스의 연속조작에 의해 얻어지는 수소와 산소의 경시변화에 따른 생산량을 도시한다. 그림을 보면 알 수 있듯이, 수소와 산소는 약 50 h 동안 물이 분해되어 생성되는 2대 1의 화학 양론 비로 연속적이며 안정적으로 생산되었다.

폐-사이클(closed-cycle) 운전은 용액의 조작상태에 의해 좌우되는데, 특히 Bunsen반응기와 산 분리기의 설계, 용액 조성의 선택, 질량 흐름(mass flow)의 정확한 조작이 중요하다. 일본의 JAERI에서는 50 NL/hr의 생산 규모를 갖는 장치를 설계하여 170 h 동안 연속 운전에 성공하였다[14].

4. 분리막 기술의 이용

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-H₂O 계(HI:H₂O의 몰비=1:5, HI의 몰랄농도=15 mol/kg)는 Fig. 4에 도시한 것과 같이, 이 혼합비에서 공비조성(azeotropic composition)[15]이 형성되고, 증류에 의해 농축시키는 데는 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[7]. 독일의 RWTH Aachen대학의 Knoche 등은 가압 조건하에서 반응증류(reactive distillation)법에 관한 연구를 하였다[11,16,17]. 이 분해 방법들은 인산 등의 제3의 물질이 혼입되기 때문에 이들 물질을 분리하는 데 장치가 필요하며 프로세스가 더욱 복잡화되고, 새로운 부식성 화학물질을 사용하기 때문에 장치의 재질 선정에 많은 문제점이 있다.

이와 같은 문제점을 해소하기 위하여 분리막 기술을

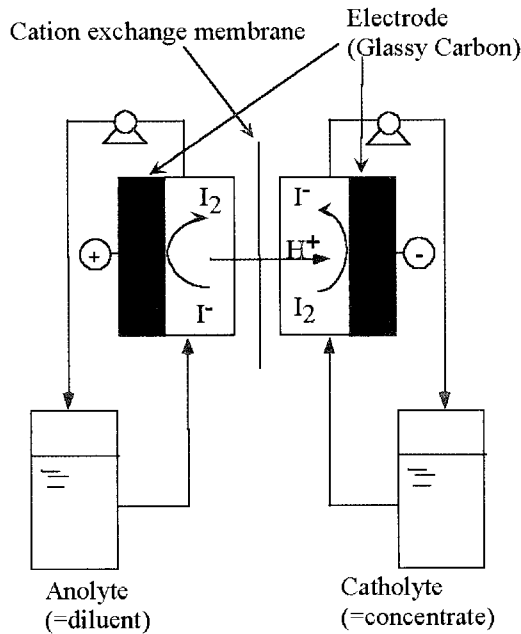


Fig. 5. Concept of an electro-electrodialysis for concentrating HIx solution.

본 공정에 도입하여 HI 분해공정을 개선하기 위한 연구를 진행하고 있다. HIx용액은 준 공비조성(quasi-azeotropic composition)으로서 HI의 휘발도는 조성에 따라 크게 변화한다[15]. 이러한 특성을 이용하여 상평형에 의존하지 않는 분리막 기술에 의해 HIx용액을 준 공비조성을 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 수

소를 얻을 수 있다.

HIx용액을 농축시키기 위해 전기투석(electrodialysis)법을 이용하였다. HIx용액 계에서 요구되는 고온조작을 고려하여 양이온 교환막을 이용한 전해 전기투석(electro-electrodialysis, EED)법을 고안하였다[18]. Fig. 5는 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 준 공비조성보다 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(0.4 V 이하)에서도 준 공비조성을 크게 넘는 HI가 농축(10 mol/kg → 15 mol/kg)되는 결과를 얻을 수 있었다[19]. 여기서 15 mol/kg의 농도는 HI가 약 80%, 물이 약 20% 함유된 용액이다(Fig. 4).

이러한 전해전기투석 실험결과를 이용하여 IS프로세스의 효율을 계산한 결과 약 45% 이상의 효율을 얻을 수 있으며, 증류법을 이용한 방법보다는 공정이 간단해 진다는 것을 알 수 있었다[20].

또한, 위의 전해 전기투석법과 병행하여 막 반응기에 관한 연구도 진행되고 있다. 막 반응기에 이용되는 수소 분리막은 내열성 및 화학적 안전성이 요구된다. 이러한 조건을 충족하는 다공성 알루미나(alumina)를 지지체로 화학증착법(chemical vapor deposition)에 의해 실리카(silica)계 수소 분리막이 제작되었다[21]. 막 반응기에 의한 HI가스 분해 개념과 제작된 실리카계 수소 분리막의 가스 분리성능을 Fig. 6에 도시하였다.

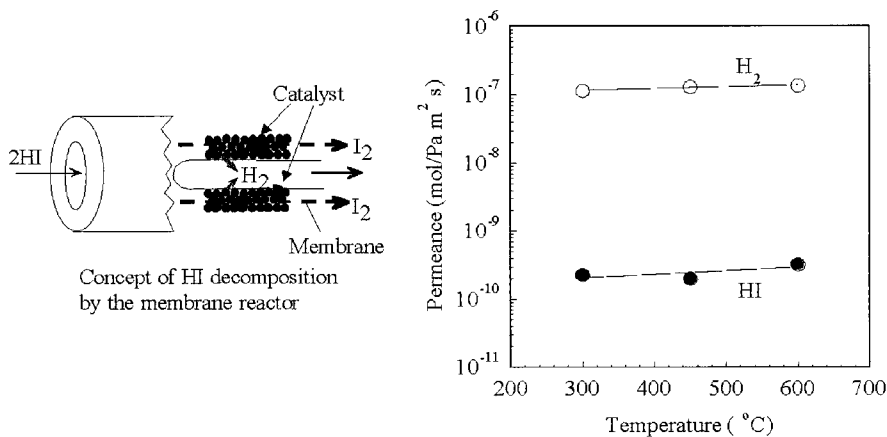


Fig. 6. Concept of HI decomposition by the membrane reactor and gas permeation through silica membrane prepared by CVD.

이 수소 분리막의 수소와 HI가스의 투과속도를 이용한 시뮬레이션(simulation) 연구에 의해, HI가스의 분해율은 평형 분해율을 넘는 90% 이상이 얻어진다는 것이 확인되었고[22], 실제로 실리카계 수소 분리막을 막 반응기에 사용하여 실험을 진행한 결과 시뮬레이션 결과와 거의 비슷한 경향을 보이며, 평형 분해율 또한 상승한다는 것이 확인되었다[23].

5. 결론

IS 프로세스는 모든 화학물질이 각 공정을 순환하며, 황산 분해 공정은 높은 분해율과 큰 엔트로피 변화와 함께 화학 양론적으로 진행된다. 각 공정은 HTGR에서 공급되는 온도 영역에서 안정적으로 진행되는 특징이 있다. 원자력 발전의 HTGR의 열에너지를 이용하여 수소를 생산하는 수증기 개질법과 함께 IS 프로세스도 장래의 청정 에너지원인 수소를 낮은 가격으로 생산할 수 있는 매력적인 수소 제조 프로세스 중의 하나이다.

현재, 국내에서도 과기부의 “원자력 수소생산 사업”의 일환으로 2004년부터 IS프로세스에 관한 연구가 진행 중에 있다. 일본의 JAERI에서는 2004년부터 100 Nm³/hr 수소생산 규모의 플랜트 설계 및 제작 연구가 진행되고 있다.

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. 이 외에도, 태양광 집열기의 고온 열을 이용한 열화학 수소제조법이 태양광 에너지를 이용하는 수소 제조법으로 연구되고 있다.

참 고 문 헌

1. J. Funk and M. Reinstrom, *I&EC Process Design and Develop*, **5**, 336-342 (1966).
2. EURATOM, JRC Ispra, *EUC/C-IS/551/71*, e(EUR4776e) (1971).
3. G. E. Beghi, *Int. J. Hydrogen Energy*, **10**, 431-438 (1985).
4. H. Kameyama and K. Yoshida, *Proceeding of 2nd World Hydrogen Energy Conference*, Zurich 21-24 Aug., Vol. 2, p.829, 1978.
5. T. Matsuo, *Energy Conversion and Utilization with High Efficiency*, *Subarea C*, p.235 (1993).
6. K. Onuki, H. Nakajima, I. Ioka, M. Futakawa, and S. Shimizu, IS process for thermochemical hydrogen production, *JAERI-Review*, 94-006 (1994).
7. J. H. Norman, G. E. Besenbruch, and D. R. O'Keefe, Thermochemical water-splitting for hydrogen production, *GRI-80/0105* (1981).
8. 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).
9. 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).
10. 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).
11. 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).
12. H. Nakajima, K. Ikenoya, K. Onuki, and S. Shimizu, Closed-cycle continuous hydrogen production test by thermochemical IS process, *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **24**, 352-355 (in Japanese) (1998).
13. H. Nakajima, M. Sakurai, K. Ikenoya, Gab-Jin Hwang, K. Onuki, and S. Shimizu, A study on a closed-cycle hydrogen production by thermochemical water-splitting IS process, *Proc. 7th Int. Conf. Nuclear Engineering (ICONE-7)*, Tokyo, Japan, April, ICONE-7104 (1999).
14. <http://www.jaeri.go.jp/jpn/open/press/2003/030821/index.html>
15. D. Neumann, Phasengleichgewichte von H₂/H₂O/

- J2-Loesungen, *Diplomarbeit*, RWTH Aachen (in German) (1987).
16. 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).
 17. 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).
 18. 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).
 19. Gab-Jin Hwang, K. Onuki, M. Nomura, S. Kasahara, and J.-W. Kim, Improvement of the thermochemical water-splitting IS (iodine-sulfur) process by electro-electrodialysis, *J. Membr. Sci.*, **220**, 129-136 (2003).
 20. S. Kasahara, Gab-Jin Hwang, H. Nakajima, H.-S. Choi, K. Onuki and M. Nomura, Effects of process parameters of the IS process on total thermal efficiency to produce hydrogen from water, *J. Chem. Eng. Jpn.*, **36**(7), 887-899 (2003).
 21. Gab-Jin Hwang, K. Onuki, and S. Shimizu, Separation of hydrogen from a H_2-H_2O-HI gaseous mixture using a silica membrane, *AIChE J.*, **46**, 92-98 (2000).
 22. 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).
 23. M. Nomura, K. Ikenoya, S. Kasahara, S. Kubo, K. Onuki, Gab-Jin Hwang, H.-S. Choi, and S. Nakao, Development of a hydrogen permselective membrane reactor using a silica membrane for the IS process, *15th World Hydrogen Energy Conf.*, Yokohama, Japan, 28. Jun. ~2. July (2004).