

Anolyte와 Catholyte의 비율에 따른 HI 농축 전기투석 셀의 성능변화

김창희*, 조원철*, 강경수*, 박주식*, 배기광*[†]

*한국에너지기술연구원 수소에너지연구센터

Effect of Catholyte to Anolyte Amount Ratio on the Electrodialysis Cell Performance for HI Concentration

CHANGHEE KIM*, WONCHUL CHO*, KYOUNGSOO KANG*, CHUSIK PARK*, KIKWANG BAE*[†]

*Hydrogen Energy Research Center, Korea Institute of Energy Research, 71-2 Jang-dong,
Yuseong-gu, Daejeon, 305-343, Korea

ABSTRACT

The effect of catholyte to anolyte amount ratio on the electrodialysis cell performance for HI concentration was investigated. For this purpose, the electrodialysis cell was assembled with Nafion 117 as PEM membrane and activated carbon fiber cloth as electrodes. The initial amount of catholyte was 310 g and that of anolyte varied from 1 to 3 of amount ratio. The calculated electro motive force (EMF) increased with time and the increment enhanced as the amount ratio of catholyte to anolyte decreased. The mole ratios of HI to H₂O (HI molarity) in catholyte were almost the same and exceeded pseudo-azeotropic composition for all amount ratios after 2 h operation. The HI molarity continuously increased with time for 10 h operation. The mole ratio of I₂ to HI decreased in catholyte but increased in anolyte. The increment of mole ratio of I₂ to HI in anolyte rose as the amount ratio of catholyte to anolyte decreased. In case of 1:1 amount ratio, the cell operation was stopped for the safety at approximately 6 h operation, since the mole ratio of I₂ to HI reached solubility limit. The cell voltage of the electrodialysis cell increased with time and the rate of increase was high at low amount ratio. This suggests that the amount ratio of catholyte to anolyte not only crucially influences the cell voltage, but also cell operation condition.

KEY WORDS : Electrodialysis(전기투석), HI concentration(HI 농축), EMF(기전력), Cell voltage(셀 전압), Pseudo-azeotropic composition(공비조성)

1. 서 론

고온의 열원과 화학적 반응공정을 이용하여 순수

한 물로부터 수소를 제조 하는 방법을 열화학적 수소제조 방법이라고 하며 현재까지 약 300여개 이상의 공정이 제안되어왔다¹⁻⁴⁾. 이러한 다양한 열화학 수소제조 공정 중 효율과 대량생산 측면에서 가장 각광을 받고 있는 공정 중 하나인 sulfur iodine(SI)

[†]Corresponding author : kkb@kier.re.kr

[접수일 : 2010.11.22 수정일 : 2010.12.14 게재확정일 : 2010.12.17]

열화학 수소생산 공정은 1980년 미국의 General Atomics에서 처음 연구되었고 현재 한국을 비롯하여 일본, 미국, EU등에서 활발히 연구가 진행 중에 있다.

SI 열화학 수소생산 공정은 크게 세 가지 화학반응, 즉 분젠(bunsen)반응, 황산분해반응, HI분해반응으로 이루어지며, 각 반응은 아래와 같다⁵⁾.



첫 번째 반응, 즉 분젠반응은 액상의 흡열 반응이며 황산상과 HIx(HI+I₂+H₂O)상의 두 액상으로 분리된다. 여기서 HIx상은 수소생산 반응인 HI 분해 반응으로 공급되는데 HI가 물과 공비점을 형성하고 있어 순수 HI를 분리하는데 많은 열량을 소모하게 된다.

좀 더 높은 효율로 HI를 HIx상으로부터 분리하기 위하여 많은 연구들이 이루어졌으며, 미국에서는 인산(H₃PO₄)을 이용한 추출증류법(extractive distillation)⁵⁾을 그리고 독일 Aachen 공과대학에서는 고압 반응 증류법(reactive distillation)⁶⁾을 제안하였다. 한국은 일본, 중국과 함께 전기투석법(electrodialysis)에 의한 공비점 이상의 1차 농축 후 증류법을 사용하여 2차 농축하는 hybrid 방법을 제안하였다.

전기투석법은 anode와 cathode에 각각 요오드 I₂의 산화/환원반응을 일으켜 cathode쪽에 음이온인 요오드이온 I⁻의 전하량을 증가시키고 이를 보상하기 위한 수소이온 H⁺의 이동을 유발하여 결과적으로 HI의 농도를 증가시키는 전기화학적방법이다⁷⁾. 이의 반응은 아래와 같다.



전기투석에법에 의한 HI 농축법은 단위 셀 연구를 통해 이미 그 가능성이 입증되었다. 2008년 본

연구진을 통해 처음으로 HI 분해 공정에 연계하여 3L/hr급 수소생산 실증이 성공하였으며⁸⁾, 현재 공정운전 조건 최적화를 위한 연구들이 진행되고 있다. 본 연구에서는 catholyte와 anolyte의 무게 비율에 따른 전기투석 셀의 성능을 파악하고 이러한 결과를 이용하여 전기투석 공정의 운전 최적화를 하고자 한다.

2. 실험

전극으로는 활성탄소섬유망이 anode와 cathode에 모두 사용되었고, 셀에 조립을 위하여 5cm x 5cm의 크기로 절단하였다. 활성탄소섬유망전극은 잔여 물을 제거하기 위하여 에탄올 용액에 하루정도 담가두었고, 이후 상온에서 건조하였다. 고체고분자막으로써는 Nafion 117(DuPont, USA)이 사용되었다. Nafion 117막은 3wt.% H₂O₂의 용액에서 1시간동안 그리고 0.5M H₂SO₄용액에서 4시간동안 끓이면서 전처리하였다. 전처리 후 증류수에서 1 시간동안 끓였으며 황산을 완전히 제거하기 위하여 이러한 작업은 최소한 두 번 이상 시행하였다.

HIx(HI+I₂+H₂O)용액은 hydriodic acid(55~58 wt.%, Kanto Chemicals Co., Japan)와 iodine(99%, Junsei Chemicals Co., Japan)을 HI:I₂가 1:0.5가 되도록 제조하였다. HIx 용액의 조성은 표준시약 sodium hydroxide와 sodium thiosulfate pentahydrate로 H⁺와 I₂를 각각 적정하여 분석하였다.

전기투석 셀은 두개의 탄소섬유망전극사이에 고체고분자막이 샌드위치 형태로 되어있고, PTFE 가스켓, 그리고 HIx 용액의 균일 흐름을 유지하는 유로가 형성된 탄소블록으로 전체 셀을 지지하는 형태로 되어있다. 접촉면에 균일한 전류의 흐름을 유지하기 위하여 금 도금된 금속 집전체를 양 끝단에 구성하였다⁹⁾. Fig. 1은 전기투석을 이용한 HI 농축 실험용 실험 장치 사진이다. 일정량의 HIx 용액은 무게를 측정하여 anolyte와 catholyte의 챔버에 공급한 후 peristaltic pump(Masterflex 6412-25)를 이용하여 40mlmin⁻¹의 유속으로 전기투석 셀에 공급하였다.

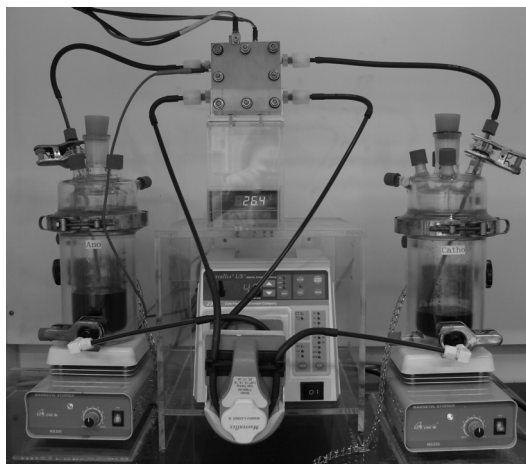


Fig. 1 Photograph of experimental set-up used for concentrating HI.

Potentiostat를 사용하여 2 A(0.08 A cm⁻¹)의 전류를 인가하며 시간에 따른 전압을 측정하였고 총 10 시간동안 측정하였다. HIx 용액의 샘플링은 매 2시간 마다 이루어졌고 증류수가 포함된 샘플병에 약 2~3g의 용액을 채취하여 고르게 혼합하여 분석하였다. 모든 실험이 종료된 뒤에는 anolyte에 2M KI용액을 주입하여 40분가량 flushing하여 모든 요오드를 용해시켰고 이때의 용액 무게 및 조성을 측정하였다⁹⁾.

3. 결과 및 고찰

3.1 Catholyte와 anolyte의 비율에 따른 기전력(EMF) 값 변화

인가된 전기에너지에 따라 전기투석에 의해 HI가 농축되면, catholyte에서는 HI의 농도가 증가되는 한편 anolyte에서는 HI의 농도가 감소하게 된다. 이러한 catholyte와 anolyte의 농도차이에 따라 농도차 전압이 형성되고 평형상태에서 기전력(EMF) 값은 다음과 같이 표현될 수 있다^{10,11)}.

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{HI_catho}}{C_{HI_ano}} \quad (6)$$

Table 1 Calculated HI concentration and EMF value with time for initial catholyte to anolyte amount ratio is 1:1 (applied current: 2A, initial composition: HI:I₂:H₂O=1:0.5:5.6, initial weight of catholyte: 310g)

Time (h)	Catholyte		Anolyte		EMF (V)
	HI molarity (mol)	C _{HI_catho} (mol/g)	HI molarity (mol)	C _{HI_ano} (mol/g)	
0	0.8600	0.0028	0.8600	0.0028	0.0000
2	1.0092	0.0033	0.7108	0.0023	0.0090
4	1.1584	0.0037	0.5616	0.0018	0.0187
6	1.3077	0.0042	0.4123	0.0013	0.0297
8	1.4569	0.0047	0.2631	0.0008	0.0441
10	1.6061	0.0052	0.1139	0.0004	0.0682

여기서 R: gas constant, T: 온도, n: 이동된 전자의 수, F: faraday constant, C_{HI_catho}: catholyte의 HI 농도, C_{HI_ano}는 anolyte의 HI 농도이다.

EMF 값 계산을 위하여 막을 통한 물의 이동도는 0으로 가정하였다. 초기조성은 1:0.5:5.6으로 하였고 온도는 실험조건과 같은 299K으로 하였다. 초기무게는 catholyte 310g을 기준으로 anolyte의 무게 비율을 조절하였고, 가해진 전류량은 2A로 하였다. Table 1과 Table 2, 그리고 Table 3은 catholyte와 anolyte의 무게 비율에 따라 계산된 농도 및 EMF 값이다.

Fig. 2는 catholyte와 anolyte의 비율을 1:1~3가

Table 2 Calculated HI concentration and EMF value with time for initial catholyte to anolyte amount ratio is 1:2 (applied current: 2A, initial composition: HI:I₂:H₂O=1:0.5:5.6, initial weight of catholyte: 310g)

Time (h)	Catholyte		Anolyte		EMF (V)
	HI molarity (mol)	C _{HI_catho} (mol/g)	HI molarity (mol)	C _{HI_ano} (mol/g)	
0	0.8600	0.0028	1.7200	0.0028	0.0000
2	1.0092	0.0033	1.5708	0.0025	0.0065
4	1.1584	0.0037	1.4216	0.0023	0.0126
6	1.3077	0.0042	1.2723	0.0021	0.0186
8	1.4569	0.0047	1.1231	0.0018	0.0246
10	1.6061	0.0052	0.9739	0.0016	0.0307

Table 3 Calculated HI concentration and EMF value with time for initial catholyte to anolyte amount ratio is 1:3 (applied current: 2A, initial composition: HI:I₂:H₂O=1:0.5:5.6, initial weight of catholyte: 310g)

Time (h)	Catholyte		Anolyte		EMF (V)
	HI molarity (mol)	CHI_catho (mol/g)	HI molarity (mol)	CHI_ano (mol/g)	
0	0.8600	0.0028	2.5800	0.0028	0
2	1.0092	0.0033	2.4308	0.0026	0.0057
4	1.1584	0.0037	2.2816	0.0025	0.0108
6	1.3077	0.0042	2.1323	0.0023	0.0157
8	1.4569	0.0047	1.9831	0.0021	0.0204
10	1.6061	0.0052	1.8339	0.0020	0.0249

지 변화시켰을 때 계산된 EMF 값을 시간에 따라 그래프로 나타낸 것이다. 농도차이에 의한 EMF 값은 주어진 온도에서 anolyte의 농도의 함수이므로 그림에서 보는바와 같이 초기전압은 anolyte의 무게 비율 증가에 무관하게 전압 값이 0으로 모두 같았다.

하지만 전류의 인가시간이 증가함에 따라, 즉 HI 농축이 진행될수록 catholyte와 anolyte의 비율 1:1~3 모두에서 전압이 상승하였다. 특히 catholyte에 대한 anolyte 무게 비율이 낮을수록 전압 상승의 증

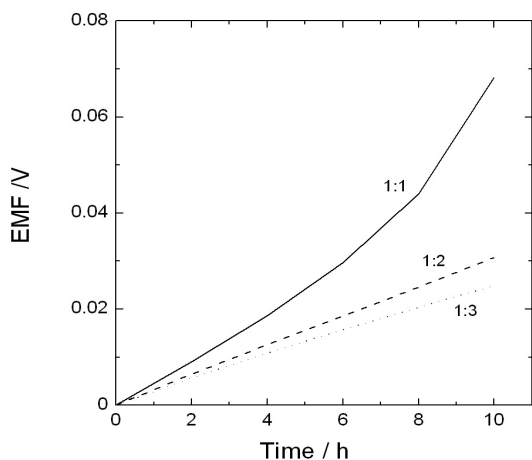


Fig. 2 Plots of calculated EMF versus time (catholyte:anolyte=1:1~3, applied current: 2A, initial composition: HI:I₂:H₂O=1:0.5:5.6, initial weight of catholyte: 310g).

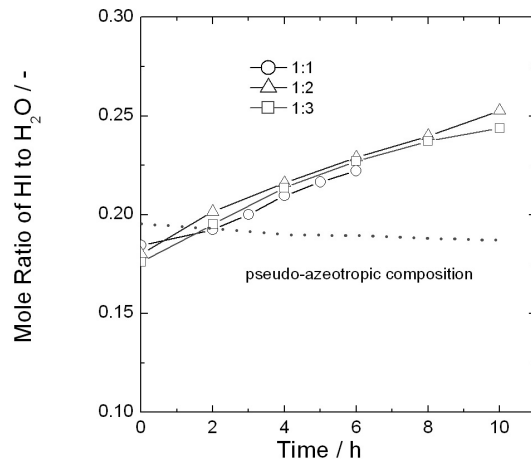


Fig. 3 Plots of measured mole ratio of HI to H₂O versus time in catholyte. The dotted line represents the pseudo-azeotropic composition (catholyte:anolyte=1:1~3, applied current: 2A, initial composition: HI:I₂:H₂O=1:0.5:5.6, initial weight of catholyte: 310g).

가 폭이 높았다. 이는 anolyte의 양이 감소할수록 농축에 따른 농도 변화량이 증가되고 그에 따른 농도차 전압 상승의 영향이 커지기 때문인 것으로 해석할 수 있다.

3.2 Catholyte와 anolyte의 비율에 따른 전기투석 셀의 성능 변화

Fig. 3은 catholyte에 대한 anolyte의 비율을 1:1~3까지 변화시켰을 때 측정된 catholyte의 HI농축도이다. 여기서 점선은 공비점을 나타내며 시간에 따른 공비점의 감소는 catholyte의 요오드 농도 감소에 따른 상평형 변화로 알려져 있다¹²⁾.

그림에서 보는 바와 같이 catholyte에 대한 anolyte의 비율에 무관하게 세 경우 모두 HI 농축도는 유사하게 나타났다. 세 경우 모두 약 2시간 정도 경과 후에 공비조성을 넘기 시작하였고 시간이 경과함에 따라 농축도는 상승하였다. Catholyte와 anolyte의 비율이 1:1인 경우 농축도를 6시간까지 나타내었는데, 이는 anolyte에서 요오드가 석출되기 시작하면서 전기투석 셀의 유로가 막히게 되어 전기투석 셀의 운전을 중지시켰기 때문이다. 따라서 catholyte에 대한 anolyte의 무게 비율이 1:1인 경우에는

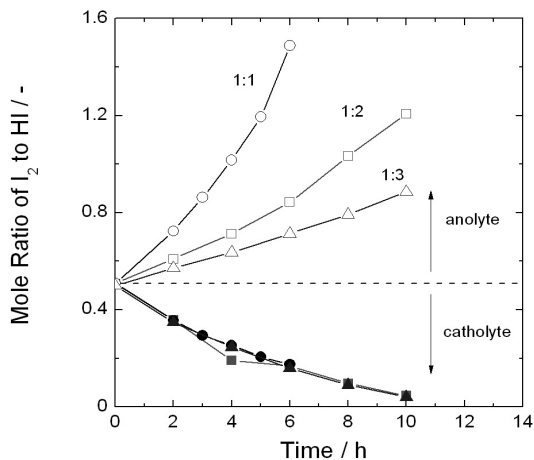


Fig. 4 Plots of measured mole ratio of I_2 to HI versus time in both catholyte and anolyte (catholyte:anolyte=1:1~3, applied current: 2A, initial composition: HI: I_2 : H_2O =1:0.5:5.6, initial weight of catholyte: 310g).

2A에서 HI 농축도 0.22이상은 불가능하다는 결론을 얻었다.

Fig. 4는 catholyte에 대한 anolyte의 비율을 1:1~3까지 변화시켰을 때 측정된 catholyte와 anolyte에서의 HI에 대한 요오드의 몰 비율이다. 세 경우 모두 시간에 따라 요오드 몰비가 catholyte에서는 감소하고, anolyte에서는 증가하였다. Catholyte의 경우는 catholyte에 대한 anolyte의 비율에 상관없이 요오드 몰비 값이 거의 유사하게 감소하였다. 하지만 anolyte의 경우에는 비율이 감소할수록 요오드 몰비가 시간에 따라 급격하게 증가하였고 catholyte에 대한 anolyte의 비율이 1:1인 경우 약 6시간 경과 후 HI: I_2 =1:1.5까지 도달하였다.

Fig. 5는 catholyte에 대한 anolyte의 비율을 1:1~3까지 변화시켰을 때 측정된 전기투석 셀의 전압 변화 값이다. 그림에서 보는 바와 같이 catholyte에 대한 anolyte의 비율이 감소할수록 시간에 따른 전압 상승률이 증가하였다. 특히 비율이 1:1인 경우는 농축시간이 약 6시간에 도달 하였을 때 전압이 급격히 상승하였는데 이는 Fig. 3에서 이미 언급되었듯이 anolyte에서 요오드가 석출되면서 유로가 막혀 과전압이 급격히 상승한 경로 해석 할 수가 있다.

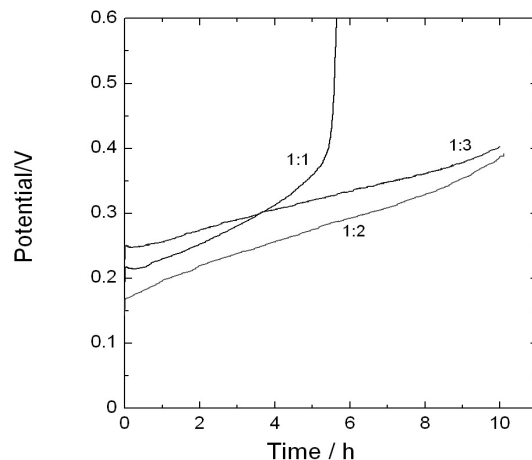


Fig. 5 Plots of measured cell potential versus time (catholyte: anolyte=1:1~3, applied current: 2A, initial composition: HI: I_2 : H_2O =1:0.5:5.6, initial weight of catholyte: 310g).

HI에 대한 I_2 의 용해도는 문헌에서 보고된 바 있다. 본 센터에서 실험을 통해 측정된 결과 상온에서의 HI에 대한 I_2 의 용해도 한계는 HI: I_2 =1:2 이었다. Fig. 3에서 나타낸바와 같이 anolyte에서 catholyte에 대한 anolyte의 비율이 1:1인 경우 약 6시간 경과 후 HI: I_2 =1:1.5이었으므로, 전기투석 셀에서는 용해도 한계 이전인 HI: I_2 =1:1.5가 운전 한계인 것을 알 수 있었다. 이러한 운전 한계가 용액의 용해도 한계보다 낮은 이유는 셀의 유로가 좁은 채널로 형성되어 있어 용액의 점도에 보다 민감하고 또한 채널에 요오드 석출에 대한 seed 형성이 용해도 한계 이전에 나타날 수 있기 때문으로 사료된다.

Catholyte에 대한 anolyte의 비율이 감소할수록 시간에 따른 전압 상승이 증가하는 것은 이미 Fig. 2에서 설명하였듯이 EMF 값의 상승에 주요하게 기인하는 것을 알 수 있었다. 또한 Fig. 4에서 언급되었듯이 비율 감소에 따라 요오드의 함량이 증가하고 이에 따라 용액의 전도도가 감소하고 점도가 상승하여 셀 전압 상승에 영향을 미친 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구는 anolyte와 catholyte의 무게 비율에 따

른 HI 농축용 전기투석 셀의 성능변화에 대한 연구로써 다음의 결론을 얻었다.

- 1) HI 농축에 대한 평형상태에서의 기전력(EMF) 값은 시간에 따라 증가하였고 catholyte에 대한 anolyte의 무게 비율이 낮을수록 그 상승 폭이 증가하였다. 이는 anolyte의 양이 감소할수록 농축에 따른 농도 변화량이 증가되고 그에 따른 농도차 전압 상승의 영향이 커지기 때문인 것으로 해석 할 수 있다.
- 2) Catholyte에서의 HI 농축도는 catholyte에 대한 anolyte의 무게 비율에 무관하게 모두 유사하게 나타났다. 모든 경우에서 약 2시간 정도 경과 후에 공비조성을 넘기 시작하였고 시간이 경과함에 따라 HI 농축도는 상승하였다.
- 3) HI에 대한 요오드 몰비는 catholyte의 경우는 두 전극액의 무게 비율에 상관없이 감소하였다. 하지만 anolyte의 경우에는 무게 비율이 감소할수록 HI에 대한 요오드 몰비가 시간에 따라 급격하게 증가하여 무게 비율이 1:1인 경우 10시간의 운전시간 전에 요오드 용해한계에 도달하였다.
- 4) 전기투석 셀의 전압 값은 모두 시간에 따라 증가하였고 catholyte에 대한 anolyte의 무게 비율이 낮을수록 전압 상승률이 증가하였다. 이는 EMF 값의 상승에 주요하게 기인하는 것으로 사료되며 또한 용액내 요오드 농도 증가에 따라 전도도가 감소하고 점도가 상승하여 셀 전압 상승에 영향을 미친 것으로 판단된다.

후 기

이 논문은 교육과학기술부의 재원으로 시행하는 한국과학재단의 원자력기술개발사업으로 지원받았습니다.

참 고 문 헌

- 1) L. E. Brecher, S. Spewock, et al., "Westinghouse sulfur cycle for the thermochemical decomposition

of water", Int. J. Hydrogen Energy Vol. 21, 1977, p. 7.

- 2) G. E. Beghi, "A decade of research on thermochemical hydrogen at the joint research center, Ispra", Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 11, 1986, p. 761.
- 3) L. E. Brecher, S. Spewock, et al., "Westinghouse sulfur cycle for the thermochemical decomposition of water", Int. J. Hydrogen Energy Vol. 21, 1977, p. 7.
- 4) L. C. Brown, J. F. Funk, and S. K. Showalter, GA Reports (GA-A23373), General Atomics (2000).
- 5) J. H. Norman, G. E. Besenbruch, and D. R. O'keefe, "Thermochemical water-splitting for hydrogen production", GRI-80/0105, (1981).
- 6) M. Roth and K. F. Knoche, "Thermochemical water splitting through direct HI-decomposition from H₂O/HI/I₂ solutions", Int. J. Hydrogen Energy Vol. 14, 1989, p.545.
- 7) G.-J. Hwang, K. Onuki, M. Nomura, S. Kasahara, J.-W. Kim, "Improvement of the thermochemical water-splitting IS(iodine-sulfur) process by electro-dialysis", Journal of Membrane Science Vol. 220, 2003, p. 129.
- 8) "SI 수소생산 공정 기술개발", 원자력기술개발 사업연구보고서 M20701010005-08M0101-00510, 교육과학기술부, 2009.
- 9) C.-H. Kim and K.-K. Bae, "Design of electro-dialysis cell and schematic diagram of experimental set-up, KIER Technical Report NHPD-06080003, Daejeon, Korea.
- 10) 변수일, "최신재료전기화학", 청문각, 2003
- 11) 이상호, 문일식, 김창희, 강경수, 박주식, 배기광, "수소-산소 혼합가스 발생 스택의 효율 연구", 한국수소 및 신에너지학회 논문집, 제 17권 제4호, 2006, p.409.
- 12) H. Eagles and K. F. Knoche, "Vapor pressures of the system HI/H₂O/I₂ and H₂", International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 11, 1986, p. 703.