

IS 프로세스의 HI 분해반응공정을 위한 전해 - 전기투석(EED) HI 농축

홍 성대*, 김 정근*, 이 상호*, 최 상일*, 배 기광*, 황 갑진*[†]

*한국에너지기술연구원 열화학수소연구단

HI concentration by EED for the HI decomposition in IS process

Seongdae HONG*, Jeonggeun KIM*, Sangho LEE*, Sangil CHOI*, Kikwang BAE*,
Gabjin HWANG*[†]

*Hydrogen Energy Research Group, Korea Institute of Energy Research 71-2 Jangdong,
Yuseongku, Daejeon, 305-600, Korea

ABSTRACT

An experimental study on Electro-electrodialysis (EED) for IS (Iodine-Sulfur) process which is well known as hydrogen production system was carried out for the HI concentration from HIx (HI: H₂O : I₂ = 1 : 5 : 1) solution. The polymer electrolyte membrane and the activated carbon cloth were adopted as a cation exchange membrane and electrode, respectively. In order to evaluate the temperature effect about HI concentration in fixed molar ratio, three case of temperature were selected to 60 °C, 90 °C and 120 °C. The electro-osmosis coefficient and transport number of proton have been changed from 1.95 to 1.21 (mol/Faraday) and 0.91 to 0.76, respectively as temperature increase from 60 °C to 120 °C. It can be realized that the HI mole fraction in final stage of EED experiments already over the quasi-azeotrope composition.

주요기술용어 : IS process (IS 프로세스), Electro-electrodialysis(전해-전기투석), HI concentration(HI 농축), Hydrogen production(수소 제조), Azeotrope composition(공비조성)

Nomenclature

F Faraday constant
 i current density, A/cm^2

t time, s

t_+ transport number of proton

X_{HIaz} liquid mole fraction for HI at
azeotrope composition

X_{I_2} liquid mole fraction for I₂

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

$\Delta M_{H_2O}^C(t)$ 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

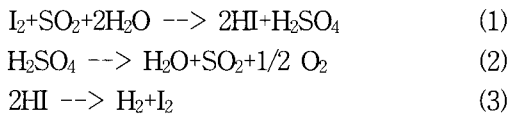
Greek letter

β electro-osmosis coefficient, mol/Faraday

1. 서 론

세계적으로 에너지 문제가 심각하게 다루어지고 있으며 화석연료의 고갈로 인한 대체에너지의 개발이 절실하게 요구되어지고 있다. 대체에너지로는 태양열, 지열, 풍력, 바이오매스, 수력, 수소 등이 있다. 이러한 대체에너지 중에서도 수소는 지구상에서 물로 쉽게 얻을 수 있으며 에너지 담체로 저장과 이송이 용이하기 때문에 향후 화석연료의 대안으로 부각되고 있다.

수소제조 방법에는 여러 가지가 있으나 화석연료의 고갈이 나날이 심각하여 그 대체 에너지의 수요는 더욱 증가할 것이며 이러한 수요를 충족시키기 위해서는 수소의 대량생산이 불가피하게 될 것이다. 원자력의 고온 열을 이용한 열화학적 물분해방법인 요오드-황(IS) 프로세스는 수소의 대량생산이 가능하다¹⁾.



수소제조를 위한 IS 프로세스는 위의 반응공정으로 표현되어진다. 식 (1)의 분해반응공정은 SO₂ 가스를 흡수하는 발열반응으로 20~100 °C에서 자연적으로 진행되며, 식 (2)의 황산분해반응공정은 흡열반응으로 2단계로 진행된다. H₂SO₄가스는 400~500 °C에서 자연적으로 H₂O와 SO₃로 분해되며, 분해된 SO₃는 약 850 °C에서 고체 촉매에

의해 다시 SO₂와 O₂로 분해된다. 식 (3)은 IS 프로세스의 열효율에 결정적으로 영향을 주는 HI 분해반응공정으로 HI가 HIx용액으로부터 분리되며, 분리된 HI를 분해시켜 수소를 생산한다.

기존의 IS 프로세스의 HI 분해공정은 증류탑에 의하여 HI를 농축하는데 이때 탑 상부에서 HI 가스가 공비 즉 HI : H₂O = 1 : 5를 넘기지 못하기 때문에 IS 프로세스 내의 순환물질(HIx 용액)이 증가되어 추가적인 열량이 요구된다. 이러한 문제점을 해소하기 위하여 새로이 제안된 방법이 전해-전기투석(Electro-electrodialysis, EED)을 이용한 HI 농축을 함으로써 공비조성을 무너뜨려 HI 분해를 일단의 증류만으로 가능하게 하였으며 현재 일본과 한국에서 연구되어지고 있다^{2,4-9)}.

HI 분해반응의 효율을 향상시키기 위해서는 EED를 이용한 HI 농축 효율이 향상되어야 한다. HI 농축을 위한 전해-전기투석 실험에는 여러 가지 변수들이 있으나 본 연구에서는 HIx 용액의 조성을 HI : H₂O : I₂ = 1 : 5 : 1로 고정하고 온도의 변수로는 60 °C, 90 °C 그리고 120 °C를 선택하여 실험을 실시하고 각 온도에서의 얻은 결과를 비교 분석하였다.

2. EED 실험

2.1 실험 장치

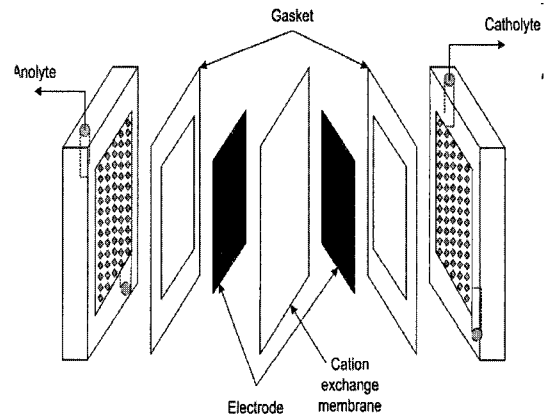


Fig. 1 Schematic diagram of EED cell

Fig. 1에 실험에서 사용되어진 셀의 구성을 보이고 있다. 본 연구에서는 양이온 교환막으로 Dupont사의 Nafion 117을 사용하였으며 전극으로는 Kuractive사의 CH700-10을 사용하였다. HI 농축을 위한 전해-전기투석은 그림에서 보이는 양이온 교환막을 통하여 H⁺이온이 전극반응에 의하여 양극에서 음극으로 이동하는 산화환원 반응이다. 따라서 아래에 표현한 것과 같이 양극액에서는 HI가 H⁺와 I⁻로 분리되어 I₂가 생성되고 음극액에서는 양극액에서 넘어온 H⁺가 I⁻와 결합하여 HI가 생성되어 농축된다.

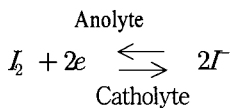


Fig. 2에 전해-전기투석 실험장치의 모식도를 보이고 있다. 실험의 오차를 줄이기 위해 모든 유리배관은 이중으로 제작하여 내부에는 HIx용액이 외부에는 온도유지를 위한 오일을 순환 시켰다.

실험을 진행하는 동안 온도를 확인하기 위하여 음극 및 양극의 용기와 셀 입구 그리고 셀에 열전대를 설치하였으며 실험의 온도는 셀에 부착된 열전대를 기준으로 설정하였다. 또한, 온도가 상승함에 따라 용기내부의 증기압이 상승하여 외부로 가스가 유출되는 현상을 방지하기 위하여 용

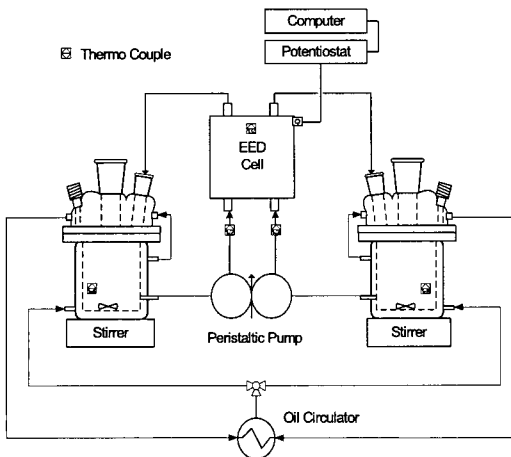


Fig. 2 Experimental apparatus for EED

기의 상부에 냉각탑을 설치하였다. 유속은 40 ml/min으로 정량펌프를 사용하여 공급하였으며, 공급 전류는 2 A이며 막의 유효면적은 25 cm²이다. 따라서 본 연구에서 사용되어진 셀에 있어서의 전류밀도는 8 A/dm²이다. Potentiostat (1480 A Multi-Channel, Solartron analytic)를 이용하여 전해-전기투석장치의 셀에 전류를 공급하고 실험이 진행되는 동안에 음극과 양극간의 전위차를 측정하였다.

HI의 농축진행과정을 확인하기 위하여 매 2시간마다 샘플을 채취하여 측정하였으며 사용되어진 양이온 교환막의 수소이온 투과율(*t*_H)과 물 침투계수(*β*)를 계산하기 위하여 실험이 종료된 후 음극액에서의 잔량을 mg단위로 측정하였다.

3. 결과 및 토론

3.1 셀 전압

Fig. 3은 60 °C, 90 °C 그리고 120 °C 각각에 대하여 시간의 흐름에 따른 셀 전압의 변화과정을 보이고 있다. 2 A의 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 60 °C의 경우에 셀 전압이 8시간을 경한 시점에서 급격하게 상승하여 실험이 종료된 것을 알 수 있는데 이는 용해도에 관계되는 것으로 양극액에서의 I₂의 농도가 증대되면서 석출된 I₂가 전극에 부착되어 점차적으로 압력이 상승함으로써 용액의 흐름이 저하되어 발생하는 것이다. 이후의 실험데이터에서 60 °C의 10시간째 데이터는 실험이 끝난 시간을 의미한다. 90 °C와 120 °C에서는 이러한 현상이 발생하지 않았고 I₂가 1몰의 경우에는 90 °C이상에서 HI 농축이 지속될 수 있음을 알 수 있었다.

Fig 3에서 알 수 있듯이 실험의 시점에서의 전위차가 60 °C일 때 0.210 V, 90 °C일 때 0.138 V

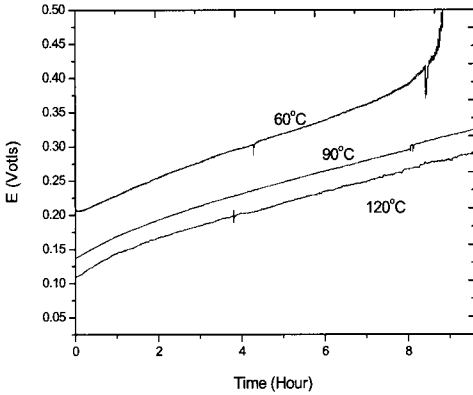


Fig. 3 Relationship between cell voltage and EED operation time

그리고 120 °C일 때 0.112 V로 실험의 온도가 높을 때 낮은 전압을 보이며 이러한 현상이 종료시점까지 일관되게 지속되는 것은 실험의 온도가 증가됨에 따라서 용액저항이 감소함을 보이는 것이다. 그래프에서 급격한 전압강하가 보이는 것은 실험 도중 정량펌프의 회전수를 증가시켜 유량을 증가시켰을 때 발생한 것이다.

3.2 양이온 교환막의 특성

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

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

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

전해-전기투석 실험종료 후에 잔량을 mg단위로 측정하고 식 (4)와 (5)를 이용하여 계산한 결과, 양이온 교환막의 수소이온 투과율(t_+)은 60 °C, 90 °C 그리고 120 °C 각각에 대하여 0.91, 0.83 그리고 0.76으로 온도가 높을수록 낮아지는 경향을

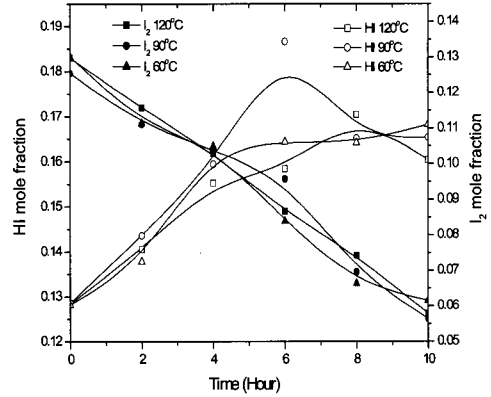


Fig. 4 Changed mole fractions of HI and I₂ in catholyte for 10 hour

보였고, 물 침투계수(β) 역시 60 °C, 90 °C 그리고 120 °C 각각에 대하여 1.95, 1.64 그리고 1.21 mol/Faraday로 온도가 상승할수록 낮아지는 경향을 보였다. 이런 현상은 HI : H₂O : I₂ = 1 : 5 : 0.5의 결과와 비교되는 것으로 I₂가 0.5몰인 경우에는 온도가 낮을수록 수소이온 투과율은 높고 물 침투계수가 낮아 HI 농축율이 우수했다⁹⁾.

3.3 HI 농축

Fig. 4는 I₂가 1 몰일 때 10시간 전해-전기투석에 의하여 변화된 음극액에서의 I₂와 HI의 몰분율의 변화를 60 °C, 90 °C 그리고 120 °C 각각에 대하여 매 2시간 마다 샘플링을 하고 적정하여 구한 것이다. HI와 I₂의 몰분율의 변화는 전해-전기투석 실험이 정상적으로 진행된 것으로 HI의 몰분율은 증가하고 I₂의 몰분율은 감소하는 현상을 쉽게 확인 할 수 있다.

10시간 동안의 전해-전기투석 실험에서는 I₂가 1 몰일 때 HI 몰분율은 0.128 정도에서 시작하였으나 종료시점에서 0.16~0.17로 0.04정도 상승하였고 온도에 따른 차이는 크게 확인 할 수 없었다. 물론, I₂의 몰분율 변화는 0.13정도에서 실험이 진행되면서 0.06정도로 선형적으로 변화하는 것을 알 수 있었다.

Table 1 Coefficients of A_{ij}

A_{ij}	$j = 1$	$j = 2$	$j = 3$
$i = 1$	4.207	-2.604	4.985
$i = 2$	0.09584	-0.3884	0.6587
$i = 3$	21.46	-101.9	100.8
$i = 4$	-106.7	438.9	-430.3
$i = 5$	100.8	-429.8	425.3

3.4 HIx 공비 조성

HI 분해반응의 효율을 향상시키기 위한 전해-전기투석을 이용한 HI 농축 실험에서는 HIx 용액의 공비 즉 HI : H₂O = 1 : 5를 넘기는 것이 매우 중요하다. 본 연구에서는 H. Engels 등에 의해서 제안된 I₂의 몰분율과 온도를 고려한 분석적 식에 의하여 전해-전기투석 실험의 시작과 종료 시점에서의 HI 몰분율을 계산하였다³⁾.

$$X_{HI,az} = \frac{1-X_5}{A_4+1} - A_2 * \exp(A_3 * X_2 + A_4 * X_2^2 + A_5 * X_2^3)$$

$$A_4 = A_{41} + A_{42} * T_R + A_{43} * T_R^2$$

$$(T_R = T/1000(K))$$

전해-전기투석 실험에서 도출된 I₂의 몰분율을 가지고 식 (6)과 Table 1을 이용하여 계산한 HIx 용액의 공비조성 상태에서의 HI 몰분율과 10시간 동안의 전해-전기투석 실험결과로부터 도출된 HI 몰분율을 Fig. 5에 보이고 있다. 전해-전기투석의 온도가 60 °C일 경우를 살펴보면 실험 시작점에서 I₂의 몰분율은 약 0.13이며, 이때 계산에 의한 공비조성시의 HI 몰분율은 0.149이며 실험값은 0.128로 공비조성을 넘지 못한 것을 알 수 있으나 실험의 종료 시점에서는 I₂의 몰분율이 약 0.061이고, 계산에 의한 공비조성시의 HI 몰분율은 0.157이며 실험값은 0.168로 공비조성을 넘어선 것을 확인할 수 있다. 이와 같은 현상은 90 °C와 120 °C

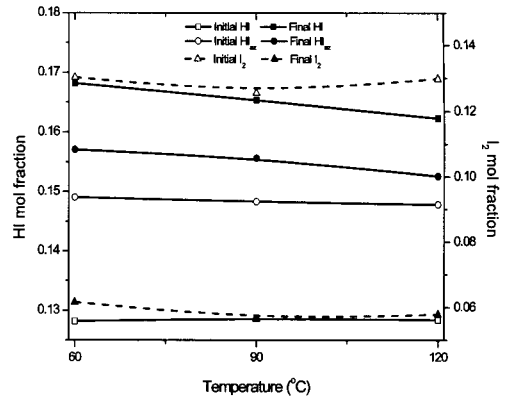


Fig. 5 Relationship HI mole fractions between quasi-azeotrope composition and experimental results in catholyte for 10 hour

에서도 확인 할 수 있으며 공비조성을 약 0.01 이상 넘어 HI가 농축된 것을 알 수 있다.

4. 결론

IS 프로세스의 HI 분해반응의 효율을 향상시키기 위하여 전해-전기투석 HI 농축을 HIx 용액의 몰비가 HI: H₂O : I₂ = 1 : 5 : 1에서 60 °C, 90 °C 그리고 120 °C에서 실행하였고 다음과 같은 결과를 얻었다.

(6)

- 1) 전해-전기투석 실험을 10시간 동안 지속하면서 양극과 음극의 전위차를 측정할 결과 I₂가 1몰인 경우에 양극 간 전위차는 실험의 온도가 높을수록 낮아지는 것을 알 수 있었다.
- 2) 본 연구에서 사용되어진 양이온 교환막의 수소이온 투과율과 물 침투계수는 실험의 온도가 높을수록 낮아지는 것을 정량적으로 알 수 있었다.
- 3) 60 °C, 90 °C 그리고, 120 °C 각각에 대한 HI 농축율은 큰 차이를 보이지 않았으나 10간의 전해-전기투석으로 HI 몰분율이 0.04정도 상승하여 농축된 것을 알 수 있었다.
- 4) 전해-전기투석의 시점에서는 HI의 몰분율이 공비조성을 넘지 못하였으나 종료시점에서는

공비상태의 계산값 보다 HI 몰분율이 0.01정도 높아 공비조성을 넘어 HI가 농축된 것을 정량적으로 알 수 있었다.

후 기

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

참 고 문 헌

- 1) 김종원, 김해진, 김영호, 김창수, 박주식, 배기광, 백진욱, 송락현, 양현수, 이영식, 정영관, 최익수, 최호상, 한상섭, 황갑진, "수소에너지", 도서출판아진, 2005, pp. 166-175.
- 2) 황갑진, 김종원, 심규성, "분리막 기술을 이용한 열화학적 수소제조 IS(요오드-황) 프로세스의 개선", Trans. of the Hydrogen and New Energy Society, Vol. 13, 2002, pp. 249-258.
- 3) H. Engels and K. F. Knoche, "Vapor Pressures of the System HI/H₂O/I₂ and H₂", Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 11, 1986, p. 703.
- 4) K. Onuki, G. J. Hwang, S. Shimizu, "Electrodialysis of hydroiodic acid in the presence of iodine", J. Membr. Sci., 2000, p. 175, 171.
- 5) K. Onuki, G.J. Hwang, Arifal, S. Shimizu: "Electro-electrodialysis of hydroiodic acid in the presence of iodine at elevated temperature", J. Membr. Sci., 2001, p. 192, 193.
- 6) G. J. Hwang, K. Onuki, M. Nomura, S. Kasahara, J. W. Kim, "Improvement of the thermochemical water-splitting IS (iodine-sulfur) process by electro-electrodialysis", J. Membr. Sic., 2003, p. 220, 129.
- 7) Seiji Kasahara, Shinji Kubo, Kaoru Onuki, Mikihiko Nomura, "Thermal efficiency evaluation of HI synthesis/concentration procedures in the thermochemical water splitting IS process", Int. Hydrogen Energy, Vol. 29, 2004, p. 579.
- 8) M. Nomura, S. Kasahara, H. Okuda, S. Nakao, "Evaluation of the IS process featuring membrane techniques by total thermal efficiency", Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 30, 2005, p. 1465.
- 9) Seong-Dae Hong, Chang-Hee Kim, Jeong-Geun Kim, Sang-Ho Lee, Ki-Kwang Bae and Gab-Jin Hwang, "HI concentration from HIx (HI-H₂O-I₂) solution for the thermochemical water-splitting IS process by Electro-electrodialysis", J. Ind. Eng. Chem. (accepted), 2006.