

HI 농축을 위한 전해-전기투석 셀의 스케일-업에 관한 연구

이상호*, 홍성대*, 김정근*, 황갑진*[†], 문일식**

*한국에너지기술연구원, 수소·연료전지연구본부, 수소제조·저장연구센터,
**순천대학교 화학공학과

Study on Scale-up of Electro-Electrodialysis (EED) Cell for HI Concentration

Sang-Ho LEE*, Seong-Dae HONG*, Jeong-Keun KIM*, Gab-Jin HWANG*[†], Il-Sik Moon**

**Hydrogen Production & Storage Research Center, Korea Institute of Energy Research,
102 Gajeongro Yuseong-gu Daejeon 305-600, Korea*

*** Dep. Chemical Engineering Suncheon National University,
315 Maegok-dong Suncheon-si Jeonnam 540-742, Korea*

ABSTRACT

An experimental study on scale-up of Electro-electrodialysis(EED) to increase the efficiency of HI decomposition section in the IS(Iodine-Sulfur) process was carried out. The EED stack extends the effective area of the membrane to 20 times of that formerly used in a single EED unit cell. The experiment was carried out using HIx solution(HI:H₂O:I₂=1:8.4~9:1.85~1.9) at 100°C and various solution flow rates of 20, 30, 40 and 50 cc/min. The increased HI molality in catholyte after one-pass throughout from the EED stack was 3 mol/kg-H₂O, 2.2 mol/kg-H₂O, 2 mol/kg-H₂O and 1.37 mol/kg-H₂O at 20, 30, 40 and 50 cc/min, respectively. These values satisfied the target of HI molality(the increase of HI molality: 2 mol/kg-H₂O) in the IS process for hydrogen production of 20 L/hr.

KEY WORDS : IS(Iodine-Sulfur) process (IS프로세스), electro-electrodialysis(전해-전기투석), HI concentration(HI 농축), hydrogen production(수소 제조), azeotrope composition (공비조성)

1. 서론

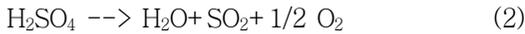
수소는 지구온난화와 화석연료 고갈이라는 문제점을 해결하기 위한 환경 친화적인 에너지 담체로 저장과 이송이 용이하며, 연소 시 물만 생성되기 때문에 화석연료의 대안으로 주목받고 있다.

수소를 제조하는 방법은 화석연료(CH₄, LNG

등)로부터 제조하는 방법과 순수 물로부터 제조하는 방법으로 구분할 수 있다. 이 중에서 환경적인 면을 고려한다면 순수 물로부터 수소를 제조하는 방법에 대한 기술개발이 중장기적으로 필요하다. 또한 화석연료의 고갈이 진행됨에 따라 대체에너지의 수요는 더욱 증가할 것이며 이러한 수요를 충족시키기 위해서는 수소의 대량생산이 불가피하게 될 것이다.

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

물을 직접 열분해하여 수소를 생산하기 위해서는 약 4000K의 고온의 열을 필요로 하며 이것을 얻는 것은 현실적으로 매우 어렵다. 약 1200K이하에서 구성 화학물질의 흡열과 발열의 화학반응으로 이루어진 사이클에 의해 물을 분해하여 수소와 산소를 생산하는 열화학적 수소제조 방법이 제안되었으며¹⁾, 집광태양열 또는 고온가스로와 같은 원자력발전에서 생기는 고온 열을 이용하는 기술이다. 원자력의 고온 열을 이용한 열화학적 물분해 방법, 특히 요오드-황(IS) 프로세스는 대량의 수소를 생산하는데 적합한 기술이다²⁾.



IS 프로세스는 위의 3가지 반응공정으로 구성된 다. 식 (1)의 분해반응공정은 SO₂ 가스를 흡수하는 발열반응으로 20~100℃에서 자연적으로 진행되며, 식 (2)의 황산분해반응공정은 흡열반응으로 2 단계로 진행된다. H₂SO₄ 가스는 400-500℃에서 자연적으로 H₂O와 SO₃로 분해되며, 분해된 SO₃는 약 850℃에서 고체 촉매에 의해 다시 SO₂와 O₂로 분해된다. 식 (3)은 IS 프로세스의 열효율에 결정적인 영향을 주는 HI 분해반응공정으로 HI가 HIx 용액(HI-H₂O-I₂ 혼합용액)으로부터 분리되며, 분리된 HI가 분해되어 수소를 생산한다.

기존의 IS 프로세스의 HI 분해공정에서는 증류탑(다단)에 의해 HI를 농축하는데 이때 탑 상부에서 HI 가스가 공비조성(HI: H₂O=1:5)을 넘지 못하기 때문에 분해공정으로 리사이클 되는 물의 양이 증가되고, 촉매 반응에 의해 분해되는 HI의 분해율이 약 20%로 낮기 때문에 분해되지 않은 HI가 다시 순환하게 되어, 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 HI농축방법으로, HIx용액으로부터 EED에 의해 HI를 농축함으로써 공비조성을 무

너트리고, 농축된 HI용액에 포함된 요오드(I₂)와 저농도의 물이 단증류에 의해 분리되어, HI가스만이 탑상부에서 배출되어 다음 공정으로 흘러가게 된다³⁻¹¹⁾.

이러한 신 개념을 HI분해공정에 적용하였을 때, 기존방법과 비교하여 필요로 하는 열량이 크게 감소하고, IS프로세스의 효율이 증가하게 된다^{7,8)}. 현재 국내에서는 IS프로세스에 의해 20 L/hr 규모의 수소를 생산하는 연구가 진행되고 있으며, 이 공정에는 EED가 포함되어 있다.

지금까지 EED에 대한 연구는 단위 셀에서(막의 유효면적: ~25 cm²) HIx용액 중에서의 요오드 함량 변화, 온도변화, 전극변화에 대한 연구가 진행되어 왔지만, 실제 IS프로세스에 이를 적용하기 하기 위해서는 대면적화와 스택화된 EED장치가 필요하다. 본 연구에서는 HIx용액의 조성을 HI:H₂O:I₂=1:5:2로 고정하고, 대면적화된 EED장치의 성능 및 특성에 대해 검토하였다.

2. EED 실험

2.1 실험 장치

Fig. 1은 실험에서 사용되어진 EED스택의 구성을 보이고 있다. 본 연구에서는 양이온 교환막으로 Dupont사의 Nafion117을 사용하였으며 전극으로는 Toyobo의 BW-5를 사용하였다. HI농축을 위한 전해-전기투석은 양이온 교환막을 통하여 H⁺ 이온이 전극반응에 의하여 양극에서 음극으로 이동하는 산화환원 반응이다. 따라서 아래에 표현한 것과 같이 양극액(anolyte)에서는 HI가 H⁺ 와 I⁻로 분리되어 I₂가 생성되고 음극액(catholyte)에서는 양극액에서 넘어온 H⁺가 I⁻와 결합하여 HI가 생성되어 농축된다.

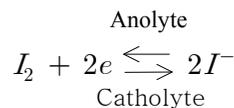


Fig. 2는 전해-전기투석 실험장치의 모식도를

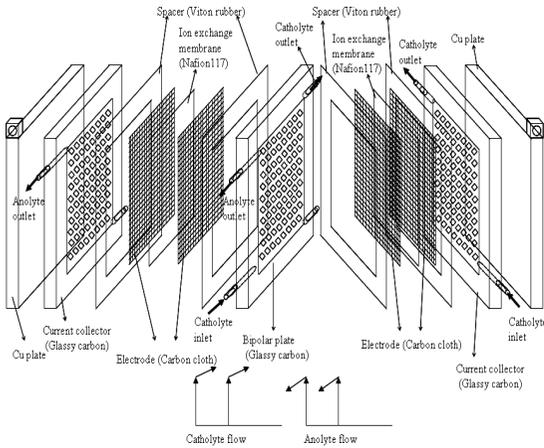


Fig. 1 Schematic diagram of EED stack

보이고 있다. 실험의 오차를 줄이기 위해 모든 유리배관은 이중으로 제작하여 내부에는 HIX용액이 외부에는 온도유지를 위한 오일을 순환시켰다.

실험을 진행하는 동안 온도를 확인하기 위하여 음극 및 양극의 용기와 셀 입구 그리고 셀에 열전대를 설치하였으며, 셀의 온도는 105℃, 라인온도는 100℃, 반응기온도 100℃로 유지하였다. 또한, 온도가 상승함에 따라 용기내부의 증기압이 상승하여 외부로 가스가 유출되는 현상을 방지하기 위하여 용기의 상부에 냉각탑을 설치하였다. 유속은 20, 30, 40, 50 cc/min으로 각각 달리하여 정량펌프를 사용하여 공급하였으며, 공급 전류는 41A이며 막의 총 유효면적은 513 cm²(256.5 cm²×2)이다. 따라서 본 연구에서 사용되어진 스택에 있어서의 전류밀도는 16 A/dm²이다. Potentiostat(1480A Multi-Channel, Solartron analytic)를 이용하여 전해-전기투석장치의 셀에 전류를 공급하고 실험이 진행되는 동안에 음극과 양극간의 전위차를 측정하였다.

본 실험은 양극액과 음극액이 one-pass로 EED 스택을 통과하여 나올 때의 HI의 농축도를 확인하기 위한 것으로, 각각 다른 용액유속에 따른 EED 스택 통과시간 후에 양극과 음극의 라인에서 샘플을 채취하여 적정에 의해 각 구성물질의 농도를 측정하였다.

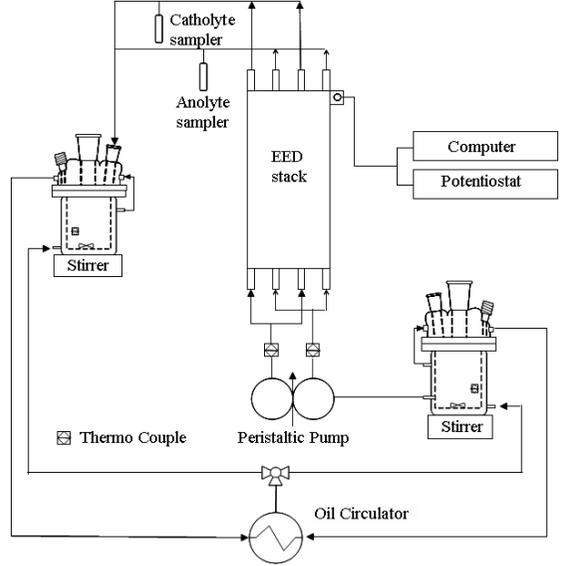


Fig. 2 Experimental apparatus for EED

3. 결과 및 토론

3.1 셀 전압

Fig. 3은 용액유속 20, 30, 40, 50 cc/min의 각각에 대하여 시간의 흐름에 따른 스택 전압의 변화 과정을 보이고 있다. 41A의 전류를 전해-전기투석 스택에 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.

어느 용액유속에서든지 EED스택의 초기 전압은 약 0.46V로, 같은 조건에서 EED단위 셀의 전압 약 0.14V¹¹⁾보다 높은 값을 가졌다. 이는 EED스택의 경우 전류를 가해주는 동판의 두께와 전류집전체로 사용하는 glassy carbon판이 각각 10 cm로 두꺼워 스택자체의 저항 값이 커졌기 때문이다. 일반적으로 양극과 음극간의 거리가 짧아질수록 저항 값은 감소한다. 따라서 스택자체의 저항 값을 줄이기 위해서는 전류집전체와 동판의 두께를 줄이고, 원활한 전류의 흐름을 위해 동판에 금 코팅 등을 해 줄 필요가 있다고 판단된다.

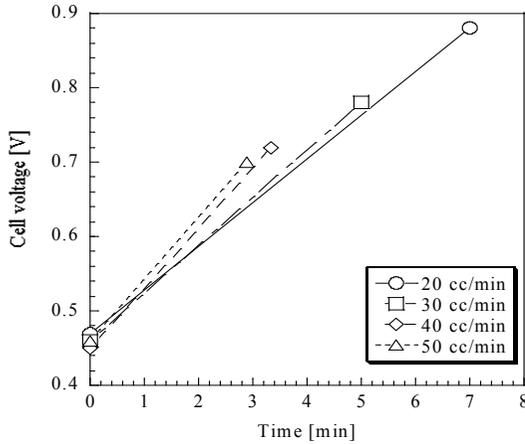


Fig. 3 Relationship between cell voltage and EED operation time with changing electrolyte flow rate

EED스택에서의 전압 상승 속도는 EED단위 셀의 경우보다 굉장히 빠름을 알 수 있었다. Fig. 4를 보면 알 수 있듯이, EED 단위 셀의 경우 입구로 들어온 용액은 많은 유로채널의 구멍으로 흘러나와 역시 많은 유로채널의 구멍을 빠져나가게 되어 있으며, 이로 인해 용액의 체류시간은 짧아진다. 하지만 EED스택의 경우 입구로 흘러들어온 용액은 그대로 유로채널을 흘러 단일 출구로 빠져나가게 되며, 이때 용액의 체류시간은 길어진다. 이러한 현상에 의해 EED스택에서의 용액저항은 높아지게 되고, 여기에 스택자체의 저항까지 가세되어 총 저항이 증가하여 전압상승 속도를 빠르게 한다.

3.2 HI 농축

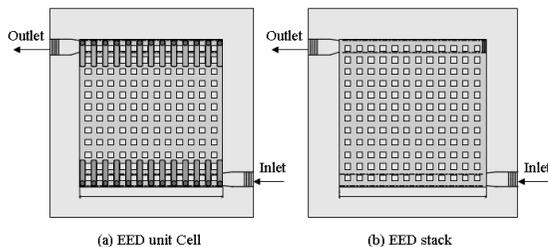


Fig. 4 Comparison of the flow channel geometry in EED unit cell and stack

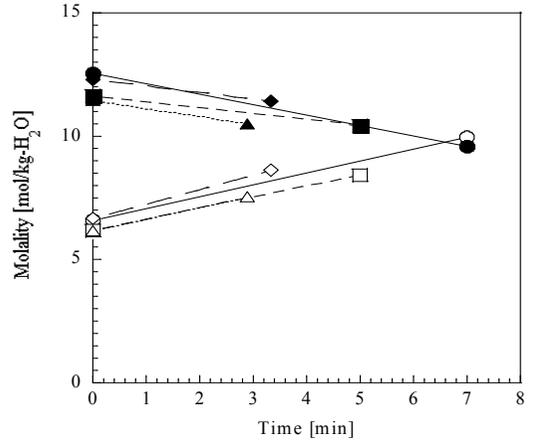


Fig. 5 Change of the molality of HI and I₂ in the catholyte with the time(○: 20 cc/min, □: 30 cc/min, ◇: 40 cc/min, △: 50 cc/min, open symbols: HI, closed symbols: I₂)

Fig. 5는 용액유속 20, 30, 40, 50 cc/min의 각각에 대하여 시간의 흐름에 따른 HI와 I₂의 변화과정을 보이고 있다.

일반적으로 전해-전기투석 실험이 정상적으로 진행될 때, 양극액에서의 HI와 I₂의 몰랄리티 변화는 HI는 감소하고, I₂는 증가하는 현상을 보이며, 음극액에서의 HI와 I₂의 몰랄리티 변화는 HI는 증가하고, I₂는 감소하는 현상을 보인다. Fig. 5를 보면 알 수 있듯이, 본 실험에서도 이러한 현상을 확인할 수 있었다.

용액유속의 증가와 함께 용액이 EED스택을 one-pass하여 통과하는 시간에서의 농축도를 보면 용액의 유속이 낮은 쪽이 많이 농축되는 것을 알 수 있다. 이는 EED스택에서의 용액의 체류시간이 길기 때문이라고 판단된다.

HI, H₂O, I₂의 몰비가 1:5:2인 경우 HI와 I₂의 몰랄리티는 각각 약 11 mol/kg-H₂O과 22 mol/kg-H₂O를 나타낸다. 일반적으로 시판의 HI용액(Kanto chemical Co., 55~57 wt%)의 경우 HI:H₂O의 몰비는 1:5.3~1:6으로 HI의 몰랄리티는 약9.3~10.4 mol/kg-H₂O을 나타내며, 여기에 2몰의 I₂를 혼합하였을 경우 I₂의 몰랄리티는 약 18.5~20.9 mol/kg-H₂O을 나타낸다. 본 실험에서는

EED실험에 사용할 초기용액의 HI:H₂O:I₂의 몰비를 1:5:2로 상정하였으나, Fig. 5를 보면 알 수 있듯이, HI와 I₂의 몰랄리티는 각각 약6.1~6.7 mol/kg-H₂O과 11.4~12.6 mol/kg-H₂O를 나타냈다. 이는 본 실험에 사용된 HI용액(HI, H₂O 혼합용액)이 한번 쓰인 용액을 재활용하였고, 또한 보관 중에 HI성분이 휘발되어 H₂O가 증가하였기 때문이라 판단된다. 이렇게 H₂O가 증가하면 H₂O속에 포함된 HI와 I₂의 몰랄리티(mol/kg-H₂O)는 각 성분의 몰수의 변화와 함께 변하게 된다. 본 실험에서 사용된 HIx용액의 변화된 몰비는 HI:H₂O:I₂=1:8.4~9:1.85~1.9이었다.

음극에서 HI의 몰랄리티는 20 cc/min의 경우 6.6 mol/kg-H₂O에서 9.6 mol/kg-H₂O으로 3 mol/kg-H₂O이, 30 cc/min의 경우 6.2 mol/kg-H₂O에서 8.4 mol/kg-H₂O으로 2.2 mol/kg-H₂O이, 40 cc/min의 경우 6.65 mol/kg-H₂O에서 8.64 mol/kg-H₂O으로 2 mol/kg-H₂O이, 50 cc/min의 경우 6.18 mol/kg-H₂O에서 7.55 mol/kg-H₂O으로 1.37 mol/kg-H₂O가 증가하였다.

EED스택을 이용한 IS프로세스에서는 음극에서의 HI몰랄리티 변화를 10 mol/kg-H₂O에서 12 mol/kg-H₂O으로 2 mol/kg-H₂O을 증가시키는 것을 목표로 하고 있다. 위의 HI몰랄리티 증가결과를 보면 알 수 있듯이, 초기 HI용액의 몰랄리티를 10 mol/kg-H₂O로 하였을 경우, 같은 전류밀도에서 용액유속 50 cc/min의 경우를 제외하고는 목표로 하고 있는 2 mol/kg-H₂O의 HI몰랄리티의 증가를 충분히 달성할 수 있을 것이라고 판단된다.

이상의 결과에서 EED스택을 이용한 HI의 농축은 목표로 하고 있는 12 mol/kg-H₂O의 몰랄리티를 충분히 달성할 수 있다는 것을 확인할 수 있었다.

40% 이상의 IS프로세스의 총 효율을 달성하기 위해서는 EED에서 사용되는 전압이 0.5V 이하이어야 한다¹²⁾. 사용되는 전압이 0.5V 이하를 달성하기 위해서는 앞으로 본 연구를 진행하는 데 있어서, EED스택의 스케일-업과 동시에 앞에서 설명한 바와 같이 스택의 구조 및 재료선정에 대한 연

구가 필요하다고 판단된다.

4. 결론

IS 프로세스의 HI 분해반응의 효율을 향상시키기 위한 전해-전기투석장치의 스케일-업에 대한 연구를 진행하였다. 기존의 전해-전기투석 장치보다 막의 유효면적으로 약 20배 스케일-업한 장치를 이용하여 HIx용액의 몰비를 HI:H₂O:I₂=1:8.4~9:1.85~1.9로 유지하고, 실험 온도를 100°C로 유지하면서, 용액유속 20, 30, 40, 50 cc/min에서 one-pass흐름 뒤의 HI와 I₂의 몰랄리티 변화를 측정하였다. 실험결과 다음과 같은 결과를 얻었다.

- 1) 전해-전기투석 실험을 HIx용액이 각각의 용액 유속으로 EED스택을 one-pass로 통과하여 흘러나오는 시간에 따른 양극과 음극의 전위차를 측정된 결과, 시간의 증가와 함께 전위차가 점차적으로 증가함을 보였다. 이는 양극과 음극에서의 용액의 농도가 변화하고 있음을 의미한다.
- 2) 음극에서의 HIx용액이 각각의 용액유속으로 EED스택을 one-pass로 통과하여 흘러나오는 시간 뒤의 HI와 I₂의 몰랄리티 변화는 전해-전기투석 실험이 정상적으로 진행될 때 음극액에서의 변화와 마찬가지로 HI는 증가하고, I₂는 감소하는 현상을 확인할 수 있었다.
- 3) 음극에서 HI의 몰랄리티는 20 cc/min의 경우 6.6 mol/kg-H₂O에서 9.6 mol/kg-H₂O으로 3 mol/kg-H₂O이, 30 cc/min의 경우 6.2 mol/kg-H₂O에서 8.4 mol/kg-H₂O으로 2.2 mol/kg-H₂O이, 40 cc/min의 경우 6.65 mol/kg-H₂O에서 8.64 mol/kg-H₂O으로 2 mol/kg-H₂O이, 50 cc/min의 경우 6.18 mol/kg-H₂O에서 7.55 mol/kg-H₂O으로 1.37 mol/kg-H₂O가 증가하였다.
- 4) 각 용액유속의 따른 HI몰랄리티의 변화량은 50 cc/min의 경우를 제외하면 2~3 mol/kg-H₂O을 나타냈으며, EED농축 목표인 2 mol/kg-

H₂O의 증가량을 충분히 만족하는 결과를 얻을 수 있었다.

참 고 문 헌

- 1) J. E. Funk and R. M. Reintrom, "Energy requirements in the production of hydrogen from water", I&EC Process Design and Development, Vol. 5, 1966, p. 336.
- 2) 황갑진, 최호상, 강안수, 김종원, 小貫薫, "열화학적 수소제조 IS(요오드-황) 프로세스", 한국공업화학회, Vol. 13, No. 6, 2002, p. 600.
- 3) 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.
- 4) 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.
- 5) K. Onuki, G. J. Hwang, S. Shimizu, "Electrodialysis of hydroiodic acid in the presence of iodine", J. Membr. Sci., 2000, p. 175, p. 171.
- 6) 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.
- 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-electrodialysis", J. Membr. Sic., 2003, p. 220, p. 129.
- 8) Seiji Kasahara, Shinji Kubo, Kaoru Onuki, Mikihiro Nomura, "Thermal efficiency evaluation of HI synthesis/concentration procedures in the thermochemical water splitting IS process", Int. Hydrogen Energy, Vol. 29, 2004, p. 579.
- 9) 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, p. 1465.
- 10) 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., Vol. 12, No. 4, 2006, p. 566.
- 11) Seong-Dae Hong, Jeong-Geun Kim, Ki-Kwang Bae, Sang-Ho Lee, Ho-Sang Choi and Gab-Jin Hwang, "Evaluation of the membrane properties with changing iodine molar ratio in HIx(HI-H₂O-I₂ mixture) solution to concentrate HI by electro-electrodialysis", J. Memb. Sci., 2007, p. 291, p. 106.
- 12) K. Onuki, Gab-Jin Hwang, Arifal, S. Shimizu, "Concentration of HIx solution by electro-electrodialysis", Proceeding of the 66th Japan Chemical Engineering Society Meeting, Hiroshima, Japan, April 2-4, A323, 2001.