

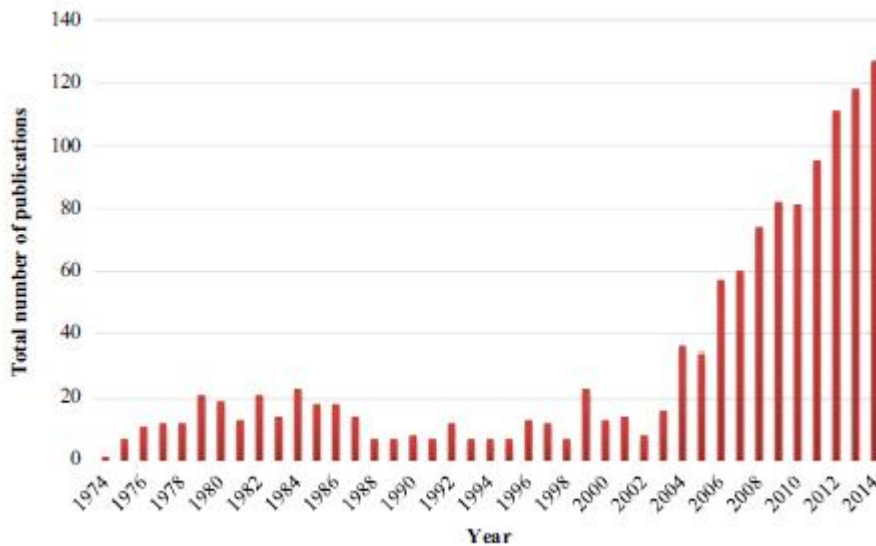
7회 열화학적 수소제조 연구 동향 (한국에너지기술연구원 수소연구실)

수소 자체로는 청정한 연료이지만, 수소를 제조하는 과정에서도 이산화탄소 발생이 없는 재생 에너지를 이용한 수소제조 기술에 대해서 활발한 연구가 이루어지고 있다. 이중 본 고에서는 열화학사이클을 이용한 물분해 수소제조 방법에 대해서 언급하고자 한다.

1. 열화학적 수소생산 기술이란 무엇일까?

물을 열만 가지고 분해하고자 할 때에는 4천°C에 이르는 고온을 필요로 할 뿐 만 아니라, 동시에 생성되는 수소/산소를 분리하여야 한다는 문제가 생긴다. 하지만, 조금 복잡하지만 여러 개의 화학반응을 조합시켜 반응물질을 순환사용하면 950°C이하에서도 물을 열적(熱的)으로 분해하는 것이 가능하며 이를 열화학사이클이라 부른다.

1970년대 석유위기 이후, 고온가스냉각원자로나 태양광 집적로 (solar furnace)의 고온열을 열원(熱源)으로 이용하여 수소 생산을 가능하게 하는 수소제조법으로 각광을 받아, 200여개가 넘는 수많은 열화학사이클이 제안되었던 바 있으며, 지금도 이에 관한 논문은 [그림 1]에 보인 바와 꾸준히 늘고 있는 추세이다.



[그림 1] 태양-열화학공정에 관한 논문 발간 추이¹⁾

열화학사이클 공정에서 일어나는 주요 문제점들로서는 (i)대량의 재료물질 처리가 요구된다는 점, (ii)불순물의 혼입이 일어나기 쉽다는 점, (iii)독성이거나 환경적으로 유해한 변종이 발생되기 쉽다는 점 등으로 요약할 수 있다. 이 기술의 주요 목표는 만족할 만한 총 에너지 효율 (overall energy efficiencies)을 달성하는 것이다.

2. 열화학사이클의 효율

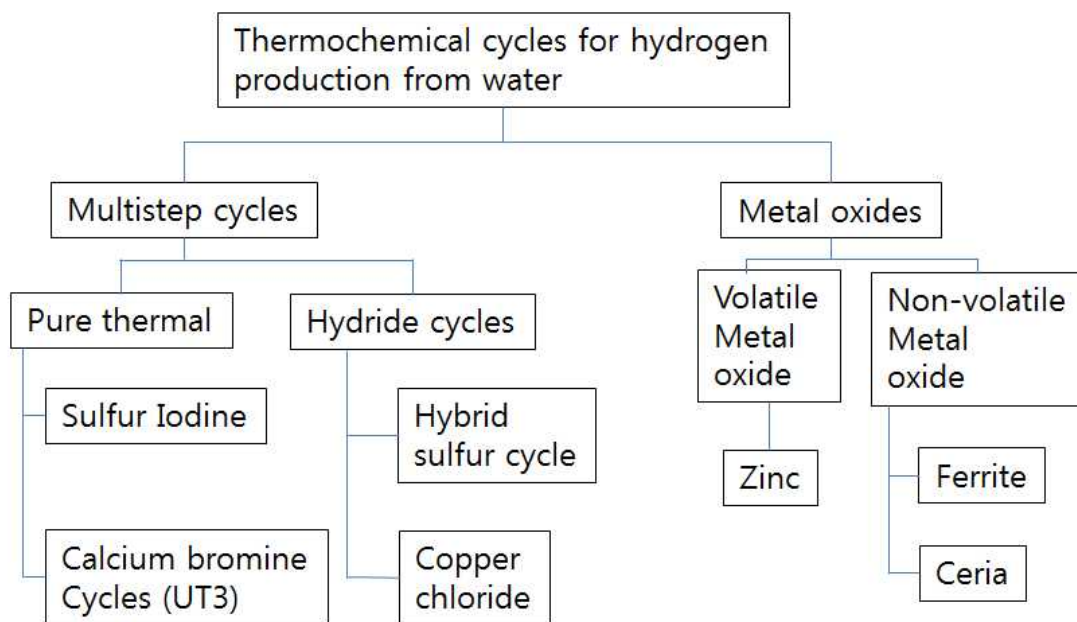
열화학사이클의 열역학적인 퍼텐셜은 열역학적인 제1 및 제2법칙에 의해 평가하므로, 실험적

인 성능이 열과 화학적인 효율을 측정함으로써 평가되는 것과 비교된다.

900~1200K에서 조업되는 다단 열화학사이클의 에너지효율은 34~38%, 1900~2300K에서 조업 가능한 금속산화물의 레독스쌍은 12~32% 정도 수준이다. 태양광을 이용한 열화학사이클인 경우 7.17~29.26\$/Kg-H₂인 것으로 보고하고 있으나, 실제적인 운용데이터가 드문 편이어서 아직 가격산정 수치에는 불확실성이 크다.¹⁾

3. 대표적인 열화학사이클

열화학공정중에서 물을 분해하여 수소를 얻는 열화학사이클은 [그림 2]와 같이 분류할 수 있다. 통상 금속산화물의 레독스 쌍을 이용하는 경우는 2단 사이클이며, 다단사이클인 경우는 순수한 열화학 또는 하이브리드사이클이 있는데, S-I 사이클이 가장 활발하게 연구되어 왔다.



[그림 2] 물분해 열화학사이클의 분류

따라서 본 고에서는 대표적인 열화학사이클인 황-요드 (S-I) 사이클, 금속산화물 레독스쌍에 대하여 설명해 보기로 한다.

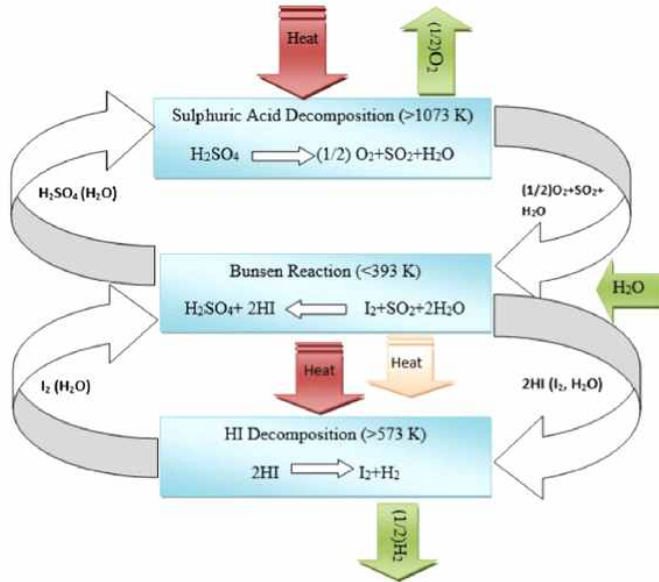
1) S-I 사이클¹⁾

다단계의 열화학사이클중에서 고온가스냉각로에서 얻을 수 있는 온도인 1200K이하에서 작동이 되고, 가격, 에너지, 열역학적인 관점에서 선정되어 오랫동안 연구되어 실험실적인 규모의 실증까지 보인 것이 황-요드(S-I) 사이클이다. 1차 석유위기 이후 1970년대 제네럴 아토믹 (GA)에서 처음으로 고안한 사이클로 오래된 40년이 넘는 역사를 가지고 있다.

첫단계는 고온열을 이용한 황산 분해 반응으로 수용액상의 SO₂와 산소를 발생시킨다. 이 반응은 흡열반응으로 촉매를 이용하여 기상에서 일어난다. 두번째 반응은 이른바 분젠반응으로서, 수용액상의 SO₂가 요드와 반응하여 황산과 HI가 만들어진다. 이러한 산은 밀도가 다르며, 증류장치에서 분리된다. 황산은 황산분해탑으로 보내지며, HI는 573~623K에서 분해하여

요드와 수소가 된다. 요드는 다시 분해반응으로 보내지게 된다. 하이브리드 공정 (HyS, hybrid sulfur) 공정은 분젠과 HI분해공정을 373K에서 일어나는 전기분해과정으로 대체된 것이다. 황산 분해과정은 두 공정 모두 공통적인 과정이다.

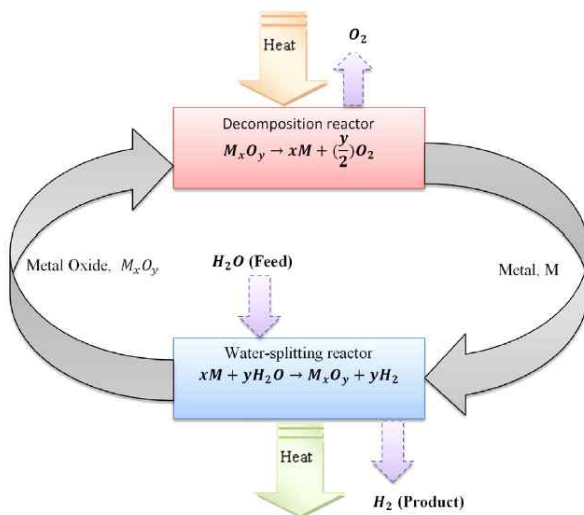
물론 이 사이클을 태양로를 열원으로 적용할 수는 있으나 아직은 사이클의 일부 반응만을 실증해 보는 수준이다.



[그림 3] S-I 열화학사이클

2) 금속산화물의 레독스쌍을 이용한 사이클

태양로에서 이용하기에는 다단계의 열화학사이클은 복잡하여 두단계의 반응만이 있는 그림 4와 같은 금속산화물 레독스쌍을 이용하는 방법이 선호된다.

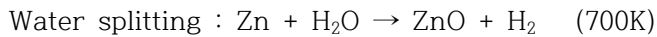
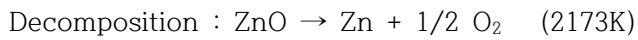


[그림 4] 금속산화물 레독스쌍을 이용한 사이클

철산화물을 이용한 사이클은 1970년대 후반에 제안되었는데, 첫 반응은 태양로에서 일어나는 반응으로 금속산화물이 분해하여 금속이 되는 흡열반응이다. 두 번째 반응은 발열반응으로 상

대적으로 낮은 800~1100K에서 일어나며, 첫 반응에서 만들어진 금속이 물과 반응하여 산화되면서 수소를 발생시키는 과정이다. 이러한 사이클은 [그림 2]에서 보인 바와 같이, 휘발성 또는 비휘발성 금속 사이클로 나뉘는데, 첫 반응에서 생성되는 금속이 기체상태나 아니냐에 따른 것으로, 휘발성인 경우에는 재산화를 막기 위해서는 급속 냉각이 필요하게 된다.

휘발성 금속사이클의 대표적인 사례가 아연-아연산화물을 이용한 반응이다.



이 두반응이 일어나기 위해서는 고온이 필요하다. 첫번째 반응은 강한 흡열반응으로 아연산화물이 1900 °C의 고온에서 분해되어 산소를 만드는 반응이며 (환원반응), 두번째 반응은 아연이 물과 반응하여 수소를 만드는 반응(산화반응)이다.

반응에 필요한 열은 재생에너지인 태양광을 집적시켜 얻는다는 것이 태양화학 (solar chemistry)을 연구하는 사람들이 생각하는 방안이다. 이러한 반응을 효과적으로 일으키게 할 수 있는 태양로에 대한 연구는 미국 DOT(department of transportation)의 Federal Transit Administration을 통해 받은 자금으로 이루어지고 있다.³⁾



[사진 1] 태양로를 이용한 열화학사이클용 반응기³⁾

고온에서 견딜 수 있고 잘 단열이 되어 있는 [사진 1]과 같은 반응기를, 10,000 sun으로 집적된 열이 모아지면, 반응기안으로 ZnO 입자를 공급하게 되며, 증기 상태로 분해된 Zn은 다음 단계에서 물과 반응하여 수소가 발생된다.

비휘발성인 CeO₂/Ce₂O₃, FeO/Fe₃O₄ 사이클에서는 환원된 금속이 고체상이어서 산소와 쉽게 분리된다. 하지만, 사이클 반복에 따라 소재의 열화가 일어나게 되어 다른 금속을 첨가하여 이를 개선하고자 하는 것도 중요한 연구주제이다.

4. 고온 열원

열화학사이클은 고온의 열원이 필요하며, 고온가스냉각로는 1100K이하의 온도를 얻을 수 있으며, 태양로에서는 이보다 높은 온도를 얻는 것도 가능하다. [그림 5]에서 보인 바와 같이, 고온열원이 있다면 기존 화석연료의 개질과정에서 필요한 열을 공급해줌으로서 이산화탄소의

발생을 줄여줄 수 있으며, 물분해 수소생산보다 더 현실적이며 경제성이 더 좋은 방법이다. 물분해 열화학사이클이 경제성을 가지려면 고온열 공급설비, 사이클 각 반응에 사용되는 소재의 내구성 뿐만 아니라, 열의 최적이용을 고려한 반응시스템의 설계가 필요하며, S-I 사이클과 같이 고온 부식 환경하에서 이루어지는 반응은 내구성, 안정성이 높은 적절한 소재를 이용하는 것이 필수적이다.

태양연료 생산을 위한 온도별 응용 반응

$H_2O = H_2 + 1/2O_2$	4000 K	1단계 물분해
$M_xO_y = xM + y/2O_2$ $xM + H_2O = yH_2 + M_xO_y$		
$CH_4 = 2H_2 + C$	2000 K	메탄 분해
$CH_4 + CO_2 = 2H_2 + 2CO$ $CH_4 + H_2O = 3H_2 + CO$		
	1000 K	메탄 개질 다단계 물분해

[그림 5] 태양연료 생산을 위한 태양로의 온도별 응용

태양광을 집광하여 집열함으로서 발전에 이용하는 태양열발전 설비는 독일 울리히(사진 2)에 있는데, 집광경 총면적 18000㎡, 2153개의 헬리오스타트 (heliostats, 태양의 방향에 따라 움직이는 집광경)를 이용하여 60m 높이의 탑 상부로 집광시키는 시설 (Solar Tower Juelich)을 갖추고 있다. 집광부는 다공성 세라믹으로 만들어져 있으며, 공기를 680℃ 까지 가열하여 이 열원으로 보일러를 가동, 터빈을 돌려 1.5MW의 전기를 발생시킨다. 열저장설비도 있어 구름끼는 경우에 열을 방출하여 일정한 발전 조건을 유지하도록 해준다. 탑의 중간쯤 높이 한 층에는 3m*7m 크기로 여달을 수 있는 공간이 있어 집적된 열을 이용하는 열화학적 수소제조 연구를 수행할 수 있다.



[사진 2] 솔라타워, 집광된 빛으로 밝게 빛나는 부분이 집광부이다.



[사진 3] 한국에너지기술연구원의 초고온 고집광 태양로 설비.

한국에너지기술연구원에서도 40kWt급의 『초고온 고집광 태양로』(사진 3)기술을 개발하였는데, 태양광을 1만배로 모아서 얻은 2,200°C 이상의 고온을 만들 수 있으며, 미국, 프랑스, 스위스, 스페인에 이어 세계 5번째로 개발된 것이다.⁴⁾ 태양광을 집광하게 되면 높은 온도를 얻을 수 있게 되는데, 집광율에 따라 얻을 수 있는 온도를 조절할 수 있다. 1차 집광기를 사용할 때 3,000배의 집광이 가능하며 온도를 약 1,600°C까지 올릴 수 있고, 2차 집광기를 사용하면 10,000배 집광으로 현재 2,200°C 이상까지 올릴 수 있다. 이를 이용하여 다단계 공정을 통해 물로부터 수소를 확보할 수 있다. 수증기 개질반응에 이용하는 경우 약 25% 정도 향상된 열량의 반응 생성물을 얻을 수 있다.

고온의 안정적인 열원은 고온가스냉각로를 통해서도 얻을 수 있으며, 이러한 기술은 한국원자력연구원에서 개발중이다.⁵⁾

5. 시사점

지금까지 이산화탄소의 발생을 줄일 수 있는 수소생산기술 중 하나로서 열화학사이클에 대하여 기술하였다. 전세계적으로 아직은 실증 단계 수준이며, 소재부터 시스템에 이르기까지 안전성과 내구성을 보장하기 위해 연구 보완되어야 할 점들이 많이 있다. 선진국들도 중장기적 관점에서 연구개발에 참여하고 있다.

참고문헌

- 1) Fatih Yilmaz, M. Tolga Balta and Reşat Selbaş, "A review of solar based hydrogen production methods", Renewable and Sustainable Energy Reviews, Vol56, (2016), PP 171~178.
- 2) T.D.B.Nguyen, Y.-K.Cho, W.C.Cho, K.S.Kang, S.U.Jeong, C.H.Kim. C.-S.Park and K.-K.Bae: "Kinetics and modeling of hydrogen iodide decomposition for a bench-scale sulfur-iodine cycle", Applied Energy, 115 (2014) pp531-539.
- 3) <http://www.fuelcelltoday.com/news-archive/2012/april/zinc-oxide-solar-reactor-could-be-a-renewable-source-of-hydrogen>
- 4) http://www.dt.co.kr/contents.html?article_no=2011061902019932713004
- 5) <http://www.todayenergy.kr/news/articleView.html?idxno=108838>