技術資料

2次 에너지」로서의 水素의 現像

韓國科學技術情報 센터
情報處理部 李 根 喆

I. 序 言

世界의 에너지消費가 現在와 같이 繼續增加하는 경우 石油나 天然가스는 20~30年內 石炭은 100年以內에 枯渴되리라고 생각된다.

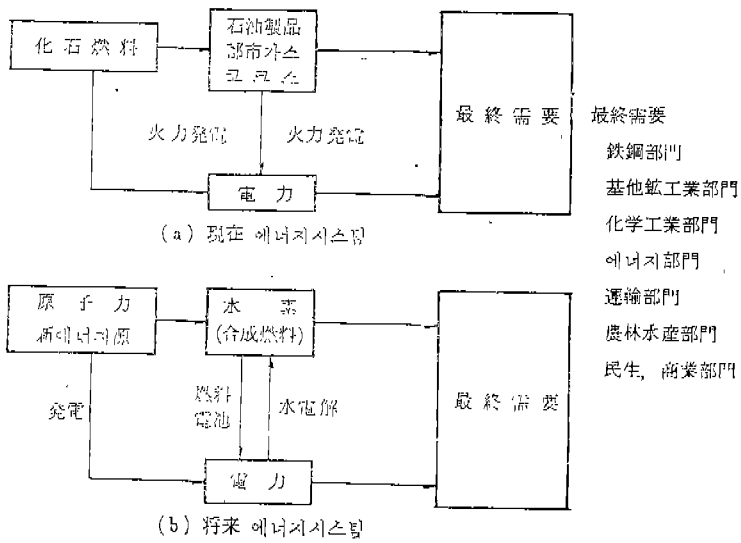
永續的으로 大量인 에너지를 供給할 수 있는 에너지源으로서 原子力, 高速增殖爐, 核融合爐에 의한 核에너지利用, 太陽에너지 및 地熱도 有望한 크린에너지(Clean Energy)源으로 注目되고 있으나 이러한 대부분의 새로운 에너지源은 熱에너지形態로 뽑아내고 있다.

熱에너지一電氣에너지變換은 根本的으로 從來의 火力發電과 변함이 없으나 燃料製造方式은 現在 化石燃料(石炭, 石油)의 加工法과 다르며 熱에너지를 直接間接으로 利用해서 合成하지 않으면 안된다.

이와같이 將來의 새로운 合成燃料를 考慮하는 경우에 水素는 資源的으로 制限이 없고 Clean Energy로서 爆發事故가 적고 深夜 剩餘電力으로 물을 分解하여 貯藏할 수 있으며 燃料의 3大要素中 排塵, SOx는 完全히 Clean이며 化學原料등 廣範圍한 用途로 優秀한 特性을 갖고 있으므로 世界的으로 에너지위기가 점차 중요하게 다루어져 가고 있는 이때 많은 科學者들은 將來의 燃料는 水素라고 생각하고 있다.

現在 및 將來의 에너지시스템을 比較하면 〈圖表 1〉과 같다.

〈圖表 1〉 現在 및 將來의 에너지시스템 比較



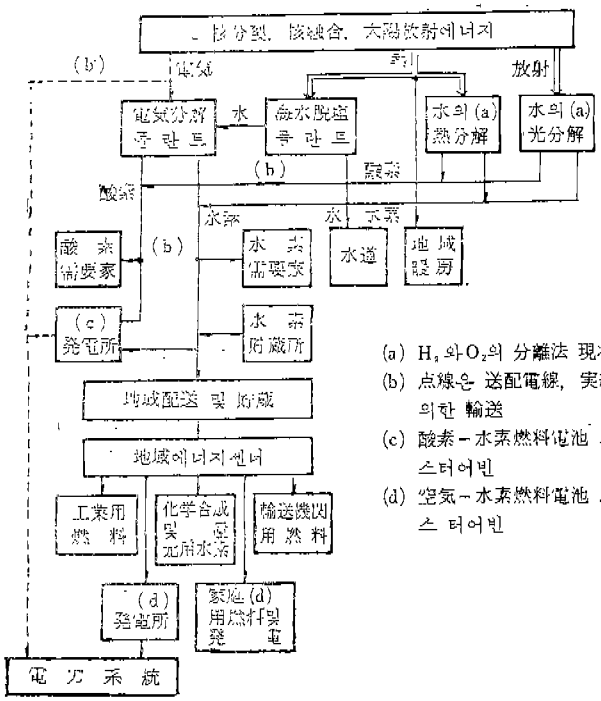
Ⅱ. 燃料로서의 水素

水素에서 熱에너지를 얻는 경우의 燃燒에서는 適當한 觸媒를 使用하면 高效率로서 廣範圍한 溫度領域에서 불꽃을 조절할 수 있다. 貴金屬系 촉매를 使用하면 數100度의 燃燒가 可能하며, 토리움 등을 使用하면 최고 2,200C의 溫度가 安全하게 얻어진다. 水素에서 機械에너지를 얻는 경우의 燃素에는 水素의 불꽃 速度가 化石燃料와 비교해서 대단히 빠르기 때문에 노킹을 일으키기 쉬운 缺點이 있으나 空氣의 混合率을 調整함으로서 이 現象을 除去할 수 있는 것이 實驗으로 報告되었다. 水素의 燃素生成物은 酸化劑가 空氣의 경우는 물과 窒素만으로 된다. 酸化窒素의 發生은 1,000°C以下의 溫度에서는 溫度低下와 함께 急速히 減少하므로 水素의 燃素溫度範圍가 넓어서 大氣汚染의 原因인 酸化窒素를 抑制할 수 있다. 水素의 擴散率은 從來의 燃料에 比해서 數倍以上 빠르고 可燃混合率도 대단히 廣範圍하다. 最小點火에너지는 메탄이나 가솔린의 1/10程度의 0.02mJ에 지나지 않고 이 에너지는 눈으로 볼 수 없는 불꽃으로 到達하는 값이다. 에너지 密度는 輸送과 貯藏의 관점에서 에너지評價의 基準으로서 重要하다. 水素가스는 파이프로 輸送하는 경우 體積에너지 密度가 天然가스의 1/3이라는 表面的인 缺點이 있으나 水素의 比重과 粘性이 적으므로 技術的으로는 똑같은 파이프로서 壓力을 올리므로서 3倍의 流量을 얻기 쉽다. 燃料로서 水素成分이 가장 많은 天然가스(메탄)의 特性을 比較하면 〈表 1〉과 같다. 〈表 1〉에서 보는바와 같이 水素에너지 利用技術이 現存하는 天然가스의 利用技術延長線上에 있다는 것을 알 수 있고 특히 注目해야 할 差異點은 燃燒特性, 安定性 및 에너지密度라고 말 할 수 있다. 또한 將來 期待되는 水素에너지 시스템의 運用形態를 槪念的으로 表示하면 〈圖表 2〉와 같다.

〈表 1〉 燃燒를 中心으로한 水素와 메탄의 特性比較

		水素(H)	메탄(CH)
分子量 (g/g·mole)		2.016	16.04
氷点 (K)		13.8	90.6
融解熱 (Cal/g)		13.9	14
沸点 (K)		20.3	111.7
蒸発熱 (Cal/g)		106.5	121.9
密度 (g/l)	液体	71	425
	気体	0.082	0.717
気化膨張率 (倍)		855	650
燃焼熱 (25℃에 있어서) (kcal/g·mole)		57.8	191.6
可燃混合率 (%)	空気中	4～75	5～15
	酸素中	4～95	5～61
自動点火温度 (℃)		571	632
最小点火에너지 (mJ)		0.02	0.3
炎最高温度 (18℃空気中) (℃)		2,200	1,980
100g의 水溶解度 (cm^3)		2.1 (0℃)	3.3 (20℃
1,000Btu (252kcal)의 熱量을 얻는 燃焼量 (l)		87	28
上記에 必要한 空気量 (l)		207	263
上記의 燃焼에 의한 生成物	H_2O	87.8	55.2
	CO_2	0	27.8
	N_2	164.2	206.7

〈図表 2〉 에너지시스템의 概念図



(a) H_2와 O_2의 分離法 現状은 不確実
(b) 点線은 送配電線, 実線은 파이프등에 의한 輸送
(c) 酸素－水素燃料電池 또는 酸素－水素가스터어빈
(d) 空気－水素燃料電池 또는 空気－水素가스 터어빈

Ⅲ. 水素의 製造

化石燃料의 改質, 물의 電気分解나 熱分解等으로 大量生産할 수 있다. 熱分解法은 原理上 可能하나 工業的으로 生産할 수 있는 段階는 아니다. 어느 경우나 生産되는 水素의 化學에너지보다도 多量의 一次에너지가 必要하므로 核分裂에너지, 太陽에너지 및 核融合에너지 利用技術開發이 根本的으로 重要한 問題가 된다.

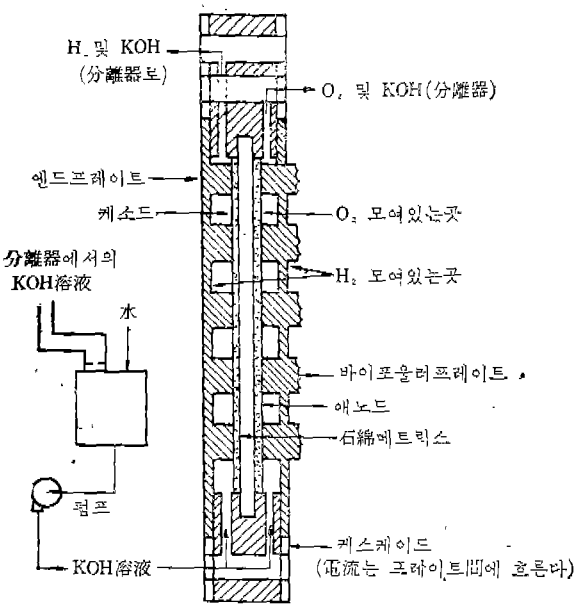
化石燃料의 改質에 의한 水素의 生産은 資源量으로 보아 制限이 있으나 石炭改質의 技術은 石炭의 埋藏量이 아직 豊富하므로 過渡的인 水素에너지源으로서 특히 注目되고 있다. 石炭에서 合成가스를 얻는 技術은 Lurgi法등과 같이 이미 世界各國에서 實用化되고 있다.

原理는 石炭을 加水分解하여 水素를 主成分으로 하는 가스로 變換하고 프로세스의 最後段階에서 가스를 메탄化하는 것이다. 水素를 얻는 경우에는 메탄을 省略할 수 있으므로 에너지코스트도 低下된다고 생각된다.

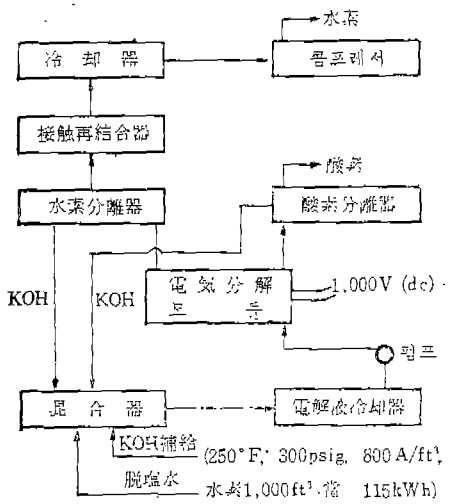
그러나 長期的인 觀點에서 水素製造의 窮極的인 資源은 물이라는 見解는 一致되고 있다.

물에서 大量의 水素를 얻는 技術은 電気分解로서 工業規模의 플랜트는 効率이 60%이고 現在 開發中인 것은 83%를 達成할 수 있다.

〈図表 3〉 高効率의 水電気分解시스템
(Allis-Chalmers社에서開発中)



(a) 水電解셀의最終段



(b) 시스템全体의 概念図

또한 물은 2,500°C以上의 高温에서는 高効率로서 15%정도의 水素와 酸素로 分離된다. 문제는 그 物質을 어떻게 分離해서 끄집어 낼수 있는가 하는 것인데 原子量이나 磁性의 差異를 利用한 方法, 特殊한 物質로서 酸素를 뽑아내어 水素를 濃縮하는 方法등이 提案되고 있으나 어느것이나 具體的인 進展을 없다. 現在 原子爐에서 얻을수 있는 850°C 以下의 温度로서 물을 分解하기 위하여 各種 熱化學的 分解法이 유럽원자력 공동체(Euratom)의 이스플라研究所와 美國의 Argonne 國立研究所에서 이미 10種類以上의 프로세스가 檢討되 었다. <圖表4>은 Ispra의 Mark—I 方式의 概略圖이다.

Euratom에서는 Mark-1에서 Mark-9까지의 사이클을 發表해서 開發을 進行하고 있다.

化學사이클을 만드는 基本的인 方針은 첫째, 化學的活性이 큰 할로겐 F, Cl, Br, I를 使用할것 둘째, 原子價가 變하기쉬운 Fe, Cu, Mn, V, Cr등도 同時에 使用할 것 등이다.

할로겐 중 F는 腐蝕性이 있어서 回避한다. 먼저 Cl를 使用한 것은 Mark 9가 있다. 이것은 다음과 같은 사이클이다.

Euratom Mark 9(Cl, Fe)

$6FeCl_2+8H_2O=2Fe_3O_4+12HCl+2H_2$ (650)

$2Fe_3O_4+3Cl_2+12HCl=6FeCl_3+6H_2O+O_2$ (200)

$6FeCl_3=6FeCl_2+3Cl_2$ (420)

最高温度가 650°C이므로 原子爐의 技術로서 取級하기가 容易하다. 上記의 反應은 結局

$3H_2O(液)=6H_2O(氣)+2H_2+O_2$

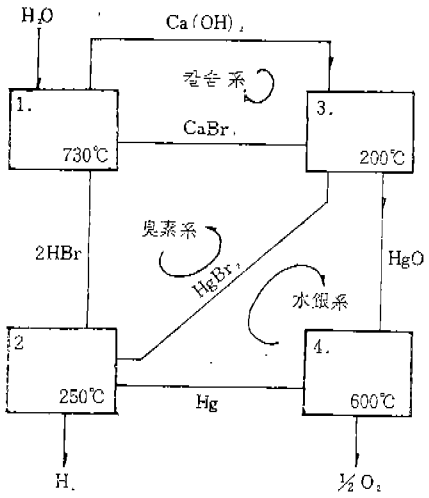
으로서 물의 分解사이클이고 他物質을 費耗시키지 않는다. 또한 高温에서 鹽酸을 處理하므로 플랜트의 安全性에 高度의 注意를 要한다. 反應終了温度는 200°C로서 再次 터어빈發電을 하면 發電効率이 떨어지므로 餘熱發電을 하던가, 爐로 再加熱하기위한 還元方法이 經濟的인지 檢討되어야 한다.

Euratom Mark 1(Br, Ca, Hg)

$CaBr_2+2H_2O=Ca(OH)_2+8HBr$ (730)

$2HBr+Hg=HgBr_2+H_2$ (200)

〈図表 4〉 熱化学的 水分解에 의한 水素製造의 一方式原理図
(Ispra研究所 Mark I 프레세스)



第1스텝
$CaBr_2+2H_2O \xrightarrow{730℃} Ca(OH)_2+2HBr$ (水分解)
第2스텝
$Hg+2HBr \xrightarrow{250℃} HgBr_2+H_2$ (水素分解)
第3스텝
$HgBr_2+Ca(OH)_2 \xrightarrow{200℃} CaBr_2+HgO+H_2O$ (酸素移動)
第4스텝
$HgO \xrightarrow{600℃} Hg+\frac{1}{2}O_2$ (酸素分離)
以上의合計
$H_2O \longrightarrow H_2+\frac{1}{2}O_2$

$HgBr_2+Ca(OH)_2=CaBr_2+HgO+H_2O+H_2O$ (200)
$HgO=Hg+\frac{1}{2}O_2$ (600)

이 사이클은 歷史的인 것으로 Euratom Ispra研究所에서 最初로 研究되었다. 第1의 反應은 反應이 오른쪽으로 進行하도록 加壓操作을 行한다. 第2의 反應은 生成水素에 水銀蒸氣가 含有될 可能性을 나타내는 것으로 實際로 이 反應을 適用한 水素製造는 中止되는 것이 좋다고 判斷되었다.

물 以外의 原料에 의한 水素製造方法으로서는 現在 나프사에서 製造하는 것이 最善의 方法이라고 알려져 있다.

그러나, 에너지의 經濟的, 資源的立場에서 現在 廢棄되고 있는 水素源의 有效利用에 의한 製造方法이 今後 必要하다. 一例로서 一酸化炭素를 原料로 하는 경우 이것은 水性가스反應으로서 從來부터 잘 알려진 프로세스이다. 그러나 이 反應을 現在보다 低溫에서 行하는 觸媒의 探索도 現時點에서는 重要한 課題의 하나이다. 黃化水素에서 水素를 製造하는 研究도 一部發表되어 있다.

첫째; 直接分解法

觸媒로서 몰리브덴, 텅스텐등의 黃化物을 使用한다. 接觸的으로

$H_2S \rightarrow H_2+S$

를 行할 수 있다. 熱力學的으로는 물의 경우 $H_2O \rightarrow H_2+\frac{1}{2}O_2$인 式과 同一한 高溫으로 되는 만큼 反應은 右邊으로 進行하나 觸媒의 安全性등의 檢討가 必要하다.

둘째, 還元法

黃化水素에 還元劑를 作用시켜서 水素를 放出시켜 黃과 反應한 還元劑를 熱還元하여 黃을 放出시킬 수 있다. 現在까지 提案되어 있는것은 다음과 같다.

$H_2S+CO \rightarrow H_2+COS$ —(1)
$COS \rightarrow CO+S$ —(2)

(1)式의 反應이 低溫일수록 有利하므로 低溫活性觸媒를 探索해야하며 (2)式의 反應도 選擇性이 良好한 進行方法을 찾아 내야 한다. 기타 다음과 같은 提案도 있다.

$FeS+H_2S \rightarrow FeS_2+H_2$
$FeS_2 \rightarrow FeS+S$

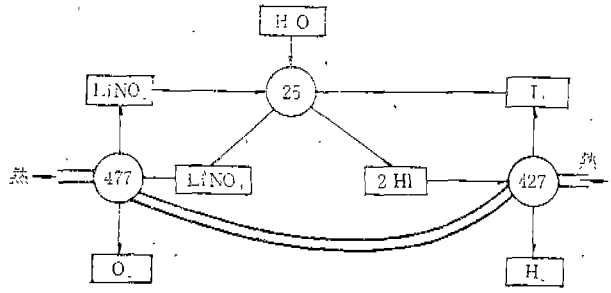
세째, 酸化法

黃化水素를 部分酸化하는 方法이 있으며 이 경우 銅을 使用해서 다음의 사이클을 行한다.

$6Cu+3H_2S \rightarrow 3Cu_2S+3H_2$
$Cu_2S+SO_2+3O_2 \rightarrow 2CUSO_4$
$+) \quad 2Cu_2S+CuSO_4 \rightarrow 6Cu+4SO_2$
$3H_2S+3O_2 \rightarrow 3H_2+3SO_2$

<図表 5>는 Argonne Cycle로서 最高溫度가 477°C, 最低溫度가 427°C로서 餘熱溫度는 比較的 높고 터어빈發電에 使用하는등 매우 우수하다.

〈図表5〉 Argonne Cycle



Ⅳ. 水素의 輸送과 貯藏

大量의 水素를 生産地에서 遠隔消費地로 安全하게 經濟的으로 輸送, 貯藏하는 技術을 開發하기 위해서는 첫째, 氣體水素의 輸送技術 둘째, 液體水素의 輸送과 貯藏技術 세째, 水素의 固形化技術등의 研究開發이 必要하다. 이 中에서 水素를 固形化로서 輸送貯藏하는 方法이 氣體 또는 液體에 의한 方法에 比較해서 여러가지 利點이 있어 今後 研究가 期待된다. 여기서 固形化라는 것은 低溫이나 超高壓을 利用해서 水素를 固化시키는 것을 意味하는 것이 아니다. 水素를 金屬 또는 合金과 反應시켜서 固體의 金屬水素化物로 하고 이 水素化物을 輸送 또는 貯藏에 使用하는 것으로서 여러가지 特性을 갖고 있다.

이 方法의 特性은 다음과 같다.

첫째, 金屬水素化物은 液體水素나 固體 水素와 똑같이 標準狀態水素의 約 1,000倍의 매우 높은 水素密度를 얻을 수 있고 單位重量當 利用可能한 水素量이 크며 純度가 좋은 水素를 얻을 수 있다.

둘째, 常溫에서 固體의 金屬水素化物을 使用하므로 高壓容器나 複雜한 容器가 必要없다.

세째, 液體水素로 貯藏하는 경우에는 長時間의 貯藏이 困難하나 金屬水素化物의 경우에는 그렇지 않다.

또한 長距離海上輸送이나 各家庭의 小規模輸送에도 問題는 없다.

그리고 金屬과 水素와의 反應은 從來부터 研究되어 있어 다음 4가지로 分類된다.

1. 不揮發性의 이온 結晶化合物을 만드는것. (알칼리金屬, 알카리生類金屬)
2. 常温에서 기체의 共有結合化合物을 만드는것(周期率表 Ⅳ, 및 Ⅴ族元素)
3. 金屬內에 水素가 溶解하는것(크롬鐵, 코발트, 닉켈. 白金. 鋼. 銀등)
4. 固溶體나 水素化物을 만드는것. (머탄, 지르코늄, 토륨, 바나듐, 니오븀, 탄탈륨, 우라늄, 파라듐)

以上의 研究는 主로 純粹한 學問的興味의 對象으로서 行하고 工學的으로는 水素脆化 立場에서 研究를 하고 있다. 따라서 上記와 같은 金屬水素化物이 水素의 輸送과 貯藏에 有望하다는 見地에서 世界的으로 活潑한 研究를 하고 있다.

水素의 輸送은 天然가스일 경우와 同一한 技術로 할 수 있고 輸送費用은 天然가스인 경우보다도 40~60% 정도 높게 試算되고 있다. 이 費用은 同一한 2次에너지인 電氣를 輸送하는 경우1/4정도에 불과하나 水素를 물 電氣分解해서 生産하는 경우에는 電解플랜트의 코스트가 올라가기 때문에 輸送距離가 充分히 길지 않으면 經濟性은 없는 것이다.

現在 500Kv 交流架空送電線에 의한 輸送費用과 비교하면 水素에너지輸送이 有理한 距離는 600km정도以上이라고 推定된다. 따라서, 有効한 水素量産프로세스가 開發되지 않으면 水素에너지 시스템의 發展性은 상당한 制約을 받으나 水素의 파이프 輸送自體에는 別로 問題가 없는 것 같다. 歐美의 工業地帶에는 매우 긴 水素나 酸素의 輸送파이프라인이 布設되어 있는 것은 알 수 있다. 더욱 큰 시스템으로는 西獨 北西部의 全長 300km것이 있다. 各 家庭規模의 配送에는 都市가스配管과 같은 이메지의 시스템이 使用될 것이다. 물론 安全性의 問題에서 檢討될 餘地가 많이 있지만 여러사람들이 이것에 대해서 樂觀視하고 있는 것은, 최발유나 프로판의 危險性이 水素 使用을 방해하지 않으며 現在까지 水素를 多量으로 含有한 都市가스를 取扱한 경험이 있기 때문이다.

水素의 貯藏은 廢坑中에 가스로 貯藏하는 方法등도

생각되고 있지만 地域에너지센터등에서는 球形의 液體水素탱크를 使用하는 方法이 많이 行해지고 있는 實情이다. 美國에서는 달로켓트 發射에 關聯해서 매우 큰 탱크가 建設되고 있으며 現在 最大級은 5,000m³이나 現 狀態의 技術로 50,000m³까지 容易하게 建設할 수 있다고 생각된다.

後者의 크기는 貯藏에너지로 換算하면 1億 2,000萬 Kwh에 達한다. 液體水素의 蒸發量은 이 程度의 큰 탱크로 되면 하루에 全體의 0.1%程度가 輸送管에 吸收되어 損失로 되지는 않는다.

더욱 分散된 形 即 自動車의 가솔린 탱크에 相當하는 規模의 貯藏에서는 蒸發量은 1桁以上 크게되고 다시 蒸發된 水素가스의 行方이 問題되는 것이다. 이와 같은 경우에는, 水素化物에 의한 安定한 水素貯藏法의 應用이 生覺된다. 水素化物은 液體水素인 경우보다는 작은 體積容器로서 水素를 貯藏할 수있 다다.

V. 研究開發의 方向과 課題

① 다음과 같은 方法에 따라 大量의 水素를 經濟的으로 製造하는 技術을 開發해야한다.

△電氣分解法—高溫高壓水電解法, 이온交換膜電解法, 固體電解質電解法

△熱化學法

△直接熱分解法

△放射線化學法—放射線化學法, 放射線—熱化學併用法

② 大量의 水素를 各種의 形態(氣體·液體·化合物로 바꾸어 經濟的이고 安定性있는 輸送 및 貯藏技術을 開發해야 한다.

③ 水素의 特性을 살린 다음과 같은 各種 利用技術을 開發해야 한다.

△**燃燒技術**—水素混燒技術, 水素專燒技術

△**燃料電池**—固體電解質 燃料電池, 水溶液燃料電池 熔融鹽電解質燃料電池

△**動力利用**—H_2 Air系 피스톤엔진, H_2 O_2系피스톤엔진, 航空엔진, 가스터어빈

△**化學利用**—메타놀製造, 金屬精錬. 酸素의 利用

④ 氣體 및 液體水素等이 災害防止, 使用材料의 劣化防止等의 保安技術등에 NOx對策등 保全技術을 開發해야 한다.

⑤ 水素가 實用的인 2次에너지로 되기 위한 水素에너지시스템을 開發해야 한다.

⑥ 水素에너지에 관한 技術體制의 整備等이다.

이러한 研究開發이 이루어지는 것은 對象技術에 따라서 다르지만, 約 西紀 2,000年으로서 當面目標는 1980年쯤 될 것이다.