한국수소 및 신에너지학회 논문집(2006.12), 제17권 제4호
Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society (2006.12), Vol. 17, No. 4, pp. 454~460

수소품질 국제 표준화 동향 및 대응기술에 관한 연구

이택홍*,**†, 천영기*
*(주)덕양에너젠, **호서대학교 화학공학과

A Stydy On Hydrogen Quality International Standards Trend and Countermeasure

Taeck-Hong Lee*,**†, Young-Ki Cheon*
*Deokyang Energen Co., Ltd, 445-2, Donghwa-ri, Bongdam-eup, Hwasung-city, Kyunggi-do, 445-893, Korea
**Department of Chemical Engineering, Hoseo University, 165, Sechul-ri, Baebang-myun, Asan, Choongnam, 336-795, Korea

ABSTRACT

In the production of hydrogen from various sources like cracking of LPG, LNG, Crude oil, or alkaline water electrolysis, the things that we keep in mind is the entrapment of unexpected impurities in the stream of produced H_2. If it is true that we are not able to produce 100% pure H_2, then subsequent procedure is the elimination of the impurities and the determination of the concentrations of each constituents in H_2 stream. By the way, each country has different constituents in its fuels and unavoidablely it was cost/economy debates between coutries. Thus, in this paper, our goal is to provide current international issues for hydrogen production.

KEY WORDS : H_2 production(수소제조), PEMFC vehicle(PEM 연료전지차), constituent(성분), purity(순도), market(시장)

1. 서 론

주지하고 있는 바와 같이 수소는 기존의 화석연료를 대체 할 수 있는 거의 유일한 대안인 것으로 보인다. 산업용 목적의 재료로서가 아닌 에너지원으로의 인식의 전환이 이루어지는 것이다. 화석연료를 비롯한 각종 에너지원들은 일반 소비자들과 일상생활로서 끊임없이 연결되어 있고, 그 가격의 변동 추이는 가계에서 지출되는 비용과도 밀접하다. 이에 따라 항상 소비자와의 분쟁의 논란이 존재하고 이에 따라 목적에 맞는 생산 표준과 제품의 적절한 규격 등 사용을 위한 여러 가지 고려해야 할 사항이 많으며, 향후 수소도 예외가 되지는 않을 것으로 보인다.

특히 수소의 경우 다양한 생산방식이 사용되고 있으며, 생산 시 반드시 수반되는 불순물을 제거하

†Corresponding author : taecklee@naver.com

여야 한다. 이때 연료로 사용되는 수소의 불순물의 농도를 정확하게 결정함으로서 향후 상용화 시 발생될 수 있는 품질과 이에 따른 연료전지를 장착한 차량의 수명의 논쟁으로부터 국가 사회와 차량 생산자, 수소 생산자, 소비자가 보다 객관적인 시각을 가지고 문제를 풀어갈 수 있을 것이다.

이러한 문제를 사전에 국가 간에 일정한 잣대를 가질 필요성 때문에 국제표준화기구(International Standard Organization, ISO) 및 공신력 있는 단체를 통한 코드화가 꾸준히 시도되어 왔다. 현재 ISO에서는 Technical Committee 197을 구성하고 13 분야의 Working Group을 구성하고 있으며, 이 중 WG 12에서는 수소연료의 품질에 관한 표준화를 준비 중에 있다. WG 12는 미국, 일본 등의 선제정된 코드를 활용하여 실효성 있는 표준을 제정 준비 중에 있으며, 특히 양성자 교환 막(Proton Exchange Membrane, PEM) 전지 탑재 차량의 경우 사용하는 수소의 가스 및 액체상 연료의 제조 사양 및 평가방법을 ISO/AWI 14687-2[1]를 통해 제시하고 있으며, 대략적인 향후 일정은 2006년 6월 프랑스에서 개최된 ISO/TC 197 총회에서 다음과 같이 결정되었다.

- CD(Comittee Draft) : 2007년 10월
- FDIS (Final Draft International Standard) : 2009년 10월
- IS : 2010년 4월

2. 연구배경

2.1 수소품질 표준화의 배경

최초 수소의 품질규격은 연료보다는 일반 산업적 적용을 위한 용도별 제품규격의 제정으로 시작되었다. 이후 수소가 에너지로서 사용가능한 것으로 예측되면서, 기존의 각종 품질규격을 개정하면서 발전해 왔다.

2.1.1 MIL-PRF-27201C

미군에서는 군사적 용도로 수소를 사용하기 위하여 MIL-PRF-27201C[2]를 1995년에 제정하였다. 본 규격은 수소의 미사일, 로켓 등의 추진체로 사용하기 위한 규격이며, NASA에서도 본 규격을 적용하고 있다. 본 규격은 1999년 제정된 ISO 14687의 액체상 품질규격 및 항공우주용 수소연료의 제품 사양의 기준으로 사용되었다.

2.1.2 CGA G-5.3

미국 압축가스협회 (Compressed Gas Association,

Table 1 Directory of Limitng Characteristics by CGA G-5.3

Limiting Characteristics	Type 1(Gaseous)				Type 2(Liquid)		
	B[1]	D[2]	F[3]	L[4]	A[5]	C[6]	B
H_2 Min. %	99.95	99.99	99.995	99.999	99.995	99.999	99.9997
Ar	-	-	-	-	1	-	1
CO_2	10	0.5	-	2	1	2	-
CO	10	1	-				
He	-	-	-	-	39	-	-
N_2	400	25	2	2	-	2	2
O_2	10	5	1	1	1	1	1
Para Content Min. %	-	-	-	[7]	Filtering	[7]	-
Total Hydrocarbon	10	5	0.5	1	9	1	-
Water	34	3.5	1.5	3.5		3.5	-

[1] B : General idustrial applications
[2] D : Fuel, hydrogenation and water chemistry applications
[3] F : Analytical instrumentation and propellant
[4] L : Semiconductor, analytical and specialty applications
[5] A : Standard industrial, fuel and propellant applications
[6] C : Semiconductor applications
[7] To be determined between supplier and User

Table 2 Directory of Limitng Characteristics by JIS K-0512

Characteristics	unit	Grade 1	Grade 2	Grade 3	Grade 4
Hydrogen Purity	%	99.9999	99.999	99.99	99.9
Total Hydrocarbon	ppm	0.3	5.0	10.0	
O_2	ppm	0.3	0.5	4.0	100
N_2	ppm	0.2	5.0	25	40
CO	ppm	0.1	1.0	10	
CO_2	ppm	0.1	1.0	10	
Sulfur Compounds	ppm	0.00	0.00	2.0	10

이하 CGA)에서는 각종 산업용 가스 및 사용 부품/장치 등에 관한 코드를 제정하여 보급하고 있다. CGA에서는 수소와 관련한 규격들을 G-5 및 부속 코드로 제정하고 있으며, G-5.3 코드는 수소에 대한 상품규격을 명시하고 있다.

2004년도 현재 CGA G-5.3[3] (5th Edition)은 Table 1과 같이 가스와 액체상으로 구분하고 6가지 용도로 분류하고 있다.

2.1.3 JIS K-0512

일본의 산업표준(Japanese Industrial Standard)에서는 JIS K-0512[4]에서는 99.9%에서 99.9999%까지 순도별 4등급으로 구분하고, 연료전지에 적용 가능한 등급을 Grade 3으로 지정하고 있다 (Table. 2).

2.1.4 ISO/TC 197 WG 12

ISO/TC WG 12는 1990년 스위스 취리히에서 최초 개최된 후 현재까지 총 15회가 개최되었다. 현재 PEM 연료전지 탑재 차량용 수소 연료 품질

Table 3 Directory of Limitng Characteristics by ISO 14687 : 1999

Characteristics	unit	Type 1 (Gaseous)			Type 2 (Liquid)[4]	Type 3 (Slush)[5]
		Grade A[1]	Grade B[2]	Grade C[3]		
H_2 Purity	%	98.0	99.0	99.995	99.995	99.995
Para-H_2	μmol/mol	NS	NS	NS	95.0	95.0
Total Hydrocarbon	μmol/mol	100	NC	9	9	
H_2O	cm^3/m^3	1,900	NC			
N_2	μmol/mol		400			
Ar	μmol/mol			1	1	
O_2	μmol/mol		100			
He	μmol/mol			39	39	
CO_2	μmol/mol			1	1	
CO	μmol/mol	1				
Hg	μmol/mol		0.004			
Sulfur	μmol/mol	2.0	10			
Permanent particulates			6)	6)	6)	

1) Internal combustion engines/fuel cells for transportation; residential/commercial appliances
2) Industrial fuel, for use e.g in power generation or as a heat energy source
3) Aircraft and space-vehicle ground support systems
4) Aircraft and space-vehicle onboard propulsion and electrical energy requirements; land vehicles
5) Aircraft and space-vehicle onboard propulsion
6) To be agreed between supplier and costomer

Table 4 Directory of limitting characteristics by ISO/AWI 14687-2

Characteristics	Gaseous H_2	Liquid H_2	Test method
Hydrogen Fuel Index	99.99	99.99	
Para-Hydrogen	NS	95.0	
Total gases	100	100	
Water	5	5	ASTM D6348,D5454, JIS K0225
C1 basis Total hydrocarbons	2	2	EPA T012, T015, ASTM(D1946 & D5466), D6968, JIS K0114
Oxygen	5	5	ASTM(D1949 & D5466), JIS K0225
Helium, Nitrogen, Argon	100	100	ASTM(D1949 & D5466), JIS K0114
Carbon Dioxide	2	2	ASTM(D1946 & D5466), JIS K0114, K0123
Carbon Monoxide	0.2	0.2	EPA 25C, ASTM(D1946 & D5466), JIS K0114, K0123
Total Sulfur compounds	0.004	0.004	ASTM(D1946 & D5466), D5504, JIS K0127
Formaldehyde	0.01	0.01	EPA Method 11, NIOSH 2541, EPA T015, ASTM(D1946 & D5466), JIS K0114, K 0123
Formic acid	0.2	0.2	ASTM(D1946 & D5466), JIS K0123, K0127
Ammonia	0.1	0.1	ASTM(D1946 & D5466), EPA T015, JIS K0127
Total Halogenated Compounds	0.05	0.05	EPA 200.7, JIS K101
Max Particulates Size	10μm	10μm	SCAQMD Method 301-91
Max Particulates Concentration	1μg/L@NPT	1μg/L@NPT	Gravimetric(EPA 625/R-96/010A)

과 관련한 표준화는 ISO/TC 197의 WG 12에서 논의되고 있다. WG 12에서는 1999년 각국의 선행 코드 및 표준들을 바탕으로 ISO 14687[5,6]을 제정하여 차량, 설비, 또는 기타연료에 적용하기 위하여 제조되고 공급되는 수소제품의 동일성을 보장하기 위해 수소연료의 품질특성을 Table 3과 같이 제한하고 있다. 수소의 형상에 따라 3가지 타입으로 구분하고, 순도에 따라 3등급으로 나누어 각각의 용도를 구분하고 있다.

그러나 PEM 연료전지 차량의 연구가 활발해지며, 다양한 연구를 통하여 수소 중의 불순물들이 연료전지에 미치는 영향에 대한 차량용 수소 연료의 사양을 Part 2로 분리하여 제정 준비 중에 있으며, Table 4와 같이 규정하고 있다.

2006년 6월 프랑스에서 개최된 15차 회의에서는 Part 2의 제정을 2010년으로 보류하고 장기적인 관점에서의 국제적인 공동 연구를 실하는 방향을 모색하고 있다. 아울러 Part 2의 분리에 따른 ISO 14687은 Type 1 Grade A에서 연료전지 부분을 삭제하면서 2006년 중에 개정하기로 결정하였다.

2.2. 수소품질에 대한 연구

상기 여러 코드 및 표준화를 위하여 미국과 일본을 중심으로 오랜 기간 동안 연구 중에 있다. 미국은 CaFCP(California Fuel Cell Partnership) 프로그램을 통해 "불순물의 허용 농도는 얼마인가?", "원료원에 따른 불순물의 수준은?", "요구되는 농도의 평가를 위한 방법들은 제정되어 있는가?" 등을 종합적으로 검토하였고 이를 코드화 및 CaFCP의 연료 품질 가이드라인에 반영될 수 있도록 하였다. 이를 위하여 ASTM, CGA, SAE 등이 포함되어 종합적인 코드와 표준화 작업이 이루어 졌다.

일본도 마찬가지로 통상산업성에서 추진하고 있는 NEDO(New Energy and Industrial Technology Development Organization) 프로그램의 일환으로서 일본자동차연구원(JARI : Japan Automobile Research Institute)에서 다년간의 연구결과를 토대로 JIS 규격을 제정하고 이를 WG 12에서 ISO 14687의 제정시 반영시키는 활동을 하고 있다.

현재의 연료의 불순물 허용 농도 수준은 연료전

지의 수명에 영향을 미치는 절대적인 수치만을 근거로 설정되고 있다. 이에 따라 제한 수준이 지나치게 낮게 설정되어 있는 부분들이 있다. 현재 수소스테이션 건설 시 설치되고 있는 화석연료 개질형 수소제조장치 및 물전기분해 수소제조장치 모두 Part 2의 제한 수준에 크게 미치지 못하고 있는 실정이다. 이를 해결하기 위해서는 별도의 정제장치를 필요로 하는 등 전체 설비가격의 비용 상승을 초래하는 원인으로 작용하여 향후 수소스테이션을 비롯한 각종 인프라 구축 시 걸림돌로 작용할 우려가 있다.

이에 따라 2006년 6월의 WG 12 회의에서는 규격의 제정 시점을 보류하고, 연료를 평가할 수 있는 표준 연료전지의 선정 및 평가방법의 개발, 연료전지의 수명과 연료의 불순물의 농도별 데이터 확보를 통한 가장 경제성 있는 제한 수준을 규정하기 위한 공동 노력을 기울이기로 하였다.

2.3 국내 표준화 동향

한국에서는 2003년부터 과학기술부 및 산업자원부가 지원하는 수소 및 연료전지를 연구하기 위한 별도의 사업단을 구성하고 연간 5천만달러 이상을 관련 연구에 지원하고 있다. 각 사업단은 기초연구와 실용화/국산화 연구로 구분을 하고 있으며, 2012년까지 1차적으로 운영할 계획을 가지고 있다.

이와 병행하여 2004년도부터 산업자원부에서는 기술표준원을 중심으로 한국정밀화학공업진흥회를 간사 기관으로 선정하여 ISO/TC 197 활동을 지원할 수 있는 국내 전문위원 30여명을 각 연구기관의 전문가들로 구성하고 제정 규격의 KS 규격화 및 국내 평가기술 확보 등을 위한 공동연구를 진행하고 있다. 이들 전문위원들은 2005년도부터 매년 표준화 동향 보고서를 발간하여 관련 연구기관들에 배포하여 최신기술동향 및 수집자료 등을 전파하고 있다. 또한 관련 연구기관 및 기업들의 주기적인 방문을 통한 필요한 코드 및 표준화를 예측하고 이를 바탕으로 RFP(Request for Proposal)를 도출하고 있으며, 산업자원부는 적절한 평가를 통하여 기술조사 및 연구활동을 지원하고 있다.

Table 5 A Comparison with ISO Standard(by Deokyang Energen Corporation)

Characteristics		단위	ISO 14687-2 Type 1 Grade D	Result
Water		ppm	5	2 less
C1 basis Total hydrocarbons		ppm	2	0.3 less
Oxygen		ppm	5	0.7 less
Nitrogen, Argon		ppm	100	5 less
Carbon Dioxide		ppm	2	0.1 less
Carbon Monoxide		ppm	0.2	0.1 less
Formaldehyde		ppb	10	1.3
Sulfur compounds		ppb	4	1.3
Ammonia		ppm	0.1	0.075
Cl_2		ppb	50 (Total Halogenated)	8
Particulates Size	0.3	EA	10 ㎛	334
	0.5	EA		44
	1.0	EA		24
	3.0	EA		5
	5.0	EA		2
	10.0	EA		0
Max Particulates Concentration		㎍/L	1	0.36

한국의 이와 같은 활동은 미국, 일본, 유럽에 비하여 다소 늦은 감이 있다. 이에 따라 국제규격의 빠른 국내 도입을 통한 습득 및 공동연구 제안을 통해 아국의 의견 반영을 위해 적극적인 활동으로 대응하고 있다.

일반 기업에서도 이와 관련하여 많은 관심을 가지고서 연구 중에 있다. 한국 내에서 최대 수소공급사인 (주)덕양에너젠에서는 울산, 서산, 여수 등 석유화학 단지를 중심으로 파이프라인으로 공급하고 있는 수소를 샘플링하여 Table 5와 같이 분석을 실시하였으며, 대부분의 불순물에서 규격 내에 포함되는 연료 품질을 나타내었다[7].

5. 결 론

수소연료의 품질과 관련하여 허용 농도 수준은

여전히 논란이 많다. 연료 평가를 위해서 평가되어야 하는 항목도 다양하며, 생산되는 수소의 품질 관리를 위해 품질 규격에서 요구하는 사항을 지속적으로 분석하기 위해서는 많은 비용이 필요하다. 분석을 위한 초기 인프라 구축 및 분석을 위한 표준물질의 주기적인 구입 등 이러한 추가 비용들은 수소의 단가 상승요인으로 작용할 것이며, 수소인프라 보급에 장애가 될 것이 분명하다.

지속적인 품질관리를 위해서는 비용 논쟁을 피할 수 없고 현재 미국의 경우 천연가스 개질을 이용한 수소 생산 시 텍사스에서 생산되는 천연가스는 소량의 He을 포함하며, 이는 정제하기가 매우 어렵다. 미국의 경우는 He이 연료전지의 수명에 미치는 영향이 없다고 주장하고 있으나, 유럽의 일부 국가 및 일본에서는 연료전지 내의 Purging 부분에서 문제를 야기할 수 있기 때문에 반드시 분석되어져야 하며 또한 제거되어져야 할 불순물로 보고 있다.

이의 분석을 적절한 분석방법 및 분석기의 선정 논의가 되고 있으며, 질량분석기와 GC-TCD를 이용한 분석방법이 제안되고 있다. 특히 He의 amu (atomic mass unit=4)가 적은 관계로 높은 해상도를 갖는 질량분석기를 활용하여 수 ppm 수준의 분석을 실시하기 위해서는 비용문제가 상당할 것이다. 일본에서는 GC-TCD(검출한계 수십 ppm 수준)를 개량하여 낮은 ppm의 He도 분석가능하다고 하나 조금 더 지켜보아야 할 것이다.

아직도 적절한 용어의 사용과 관련한 부분에서는 많은 논의가 진행 중에 있으며 이의 정리 또한 진행되어지고 있다. 포름알데히드와 개미산의 경우 신뢰할 수준의 불확도 값을 갖는 표준물질이 없으며, 이종 바탕가스(Balance Gas)들 중의 포름알데히드와 개미산이 혼합된 표준물질은 있으나 환경 분석에 사용되고 있으며, 이것 또한 인증을 받은 표준물질이 아니므로 수소 중의 포름알데히드와 포름산을 포함하는 표준물질의 확립 또한 우리의 과제가 될 것이다. 주지하는 바와 같이 균질도와 안정도 시험에 수 년의 시간이 필요하며 인력과 비용이 소요되는 과제가 될 것이다.

따라서 수소의 연료로서의 보편적 적용을 위해서는 가장 경제성 있는 품질규격 제정을 위한 국제적인 공동 노력이 요구되며, 이를 위해서 다양하며 복합적인 공동연구가 필요하다.

먼저 수소의 불순물이 어떤 영향을 미치며, 어느 농도 범위가 적절한지를 평가하는 것이다. 이를 위해서는 시험용 표준연료전지의 제조 및 평가 방법을 위한 표준화로부터 시작된다. 이와 함께 하루가 다르게 발전하고 개선되고 있는 연료전지 연구와 병행하여 끊임없이 연구되어야 할 것이다. 수소연료의 불순물들이 연료전지에 미치는 영향성이 다양하므로 전극, 전해질, 스택 등 각종 재료기술의 발전과도 병행되어야 할 것이다. 이를 토대로 가장 경제성 있는 적절한 수준을 찾아내는 수소연료 표준화의 관건이라 할 수 있다.

현재 ISO/AWI 14687-2에서 제정준비 중인 품질규격은 많은 무리가 있으나, WG 12에서는 현명하게도 일정 기간 제정 시기를 보류하고 있다. 적절한 코드와 표준의 보급은 보급 촉진을 위한 기준이 되기도 한다. 그러므로 수년 내 조속한 제정을 통해 수소에너지 시대를 앞당기는 기준이 될 수 있을 것이다. 각종 표준화 시 각국의 대표들은 자국의 이익을 대변하기 위해 자국의 강점을 반영하고자 노력하고 있다. 하지만 거시적으로 하루가 다르게 피폐해가는 우리의 주변을 생각하면 공동연구 및 국가별 연구범위의 분배 등을 통해 수소에너지 보급을 하루라도 앞당기는 것이 자국의 이익을 위한 것이 아닌가 생각한다.

후 기

본 연구는 산업자원부의 지원으로 수행하는 수소연료전지 사업의 일환으로 지원하는 과제로 수행되었음을 밝힙니다.

참 고 문 헌

1) ISO/TC 197/WG 12, "ISO/PDTS 14687-2 Hydrogen fuel - Product Specification - Part 2 :

Proton exchange membrane(PEM) fuel cell applications for road vehicles", International Standard Organization, 2004.
2) MIL-PRF-27201C, "Propellant, Hydrogen", 1995.
3) CGA G-5.3, "Commodity Specification for Hydrogen(5th Edition)", Compressed Gas Association, 2004.
4) JIS K-0512, "Hydrogen", Japanese Standards Association, 2001.
5) ISO 14687, "Hydrogen Fuel-Product Specification", International Standard Organization, 2001.
6) KS B ISO 14687, "수소 연료-제품 규격", 한국표준협회, 2004.
7) 이택홍, "수소제조분야 기술개발 및 표준화 동향", 한국수소 및 신에너지학회 춘계학술대회 특별심포지엄 2 : 수소연료전지 국제표준 대응 심포지엄, June, 15-16, 2006, pp. 69-90.