2002 춘계학술발표회 논문집
한국원자력학회

수소제조 공정별 에너지 분석

Enthalpy Analysis of Hydrogen Production Processes

정흥석, 이민수, 안도희, 김광락, 이성호, 백승우, 임성팔, 장종화

한국원자력연구소
대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

원자력은 고밀도 에너지로 노형에 따라 다양한 수준의 에너지 이용이 가능하다. 특히 고온가스냉각로의 경우 수증기 개질, steam gasification 또는 고온 수증기 전해 및 고온 열화학법에 의한 수소 제조에 적절히 활용될 수 있다. 원자력에 의한 수소 생산 시, 특히 이산화탄소 절감 효과가 크며, 화석연료공정의 경우에서도 약 20%의 이산화탄소 절감 효과를 기대할 수 있는 것으로 나타났다. 수증기 개질공정의 경우, 원료 수증기 함량에 따라 생산되는 수소 몰분율은 감소하는 것으로 밝혀졌다. 전해와 열화학공정에서의 최소 엔탈피 소요량을 산출하여 향후 원자력 수소 생산공정 평가를 위한 기초 자료로 활용할 수 있도록 하였다.

Abstract

High temperature gas-cooled reactors can play a significant role, with respect to a large-scale hydrogen production, if used as a provider of electricity in the electrolysis process or as a provider of high temperature heat in fossil fuel conversion or thermochemical cycles. A variety of potential hydrogen production methods for high temperature gas-cooled reactors were analyzed. They are steam reforming of natural gas, high-temperature electrolysis, thermochemical cycles, and etc. The yield of the reforming process is a mixture of hydrogen, carbon monoxide, carbon dioxide, plus residual steam and unreacted methane. The equilibrium composition of the gases was calculated.

1. 서 론

최근 이산화탄소 등에 의한 지구온난화, 화석연료 사용에 따른 환경 오염 및 잠재적인 석유 파동의 우려 등으로 수소 에너지의 개발에 관한 관심이 고조되고 있다. 특히 원자력에 의한 수소 생산은 가장 현실적인 대안으로 각광을 받고 있다[1]. 현재 세계 수소 생산량은 500 x 10^9Nm^3(5 x 10^9GJ 상당량)에 달하고 있으며, 주로 요소비료 생산 또는 유기화합물의 수소화 반응의 원료로 활용되고 있다. 전 세계 수송 부분의 에너지 수요는 2020 년에 152 x 10^9GJ/a 에 달할 전망이며, 이의 10%는 수소가 담당할 것으로 예상된다. 청정 에너지원을 사용한 방식으로 태양광을 이용하는 기술이 있는데, 이는 우리나라처럼 국토가 협소하며 일조량이 불충분한 나라에서는 적합하지 않은 것으로 평가되고 있다. 원자력은 잘 알려진 바와 같이 고밀도 청정 에너지원이며, 연료비가 저렴하므로 수소 생산에 최적인 것으로 판단 된다. 원자로의 이용 가능한 열의 온도 범위는 경수로의 경우 300 ℃, 액체금속로는 500 ℃, 고온가스냉각로는 950 ℃ 로 특히 고온가스냉각로의 경우 높은 에너지 효율이 기대된다. 고온가스냉각로의 효율은 카르노 주기의 경우 약 70%, 실제 전기변환효율은 약 50%로 매우 높음을 알 수 있다. 특히 세라믹 재질의 TRISO 핵연료는 1600 ℃ 의 고온 설계로 방사능 물질의 누출 위험이 거의 없다. 헬륨을 냉각재로 사용하므로 반응도 효과 및 부식 문제가 없다. 고온가스냉각로에는 중간열교환기를 설치하여 오염의 확산을 방지하고, 수소생산공정과는 약 100 미터의 장거리 고온가스관으로 격리된다. 본 고에서는 원자력에너지에 의한 수소 생산 공정에 대한 기술적 분석을 수행하여 향후 수소에너지 시대의 도래에 대비하고자 한다.

2. 원자력에 의한 수소 생산

2-1. 원자력 열에너지의 이용

원자력은 고밀도 에너지이다. 태양광의 0.02kW/m^2 에 비해 원자력은 2kW/m^2 정도의 출력을 얻을 수 있다. 한편 노형에 따라 다양한 수준의 에너지 이용이 가능하다. 즉, 고온가스냉각로의 경우 수증기개질, steam gasification 또는 고온 수증기 전해 및 고온 열화학법에 의한 수소 제조에 적절히 활용될 수 있다. 액체금속로의 경우에도 수증기개질 및 고압전기분해에, 또한 경수로의 경우에는 고압전기분해에 의한 수소 생산이 가능하다. 본 고에서는 특히 고온가스냉각로의 이용을 중점적으로 분석해 보고자 한다.

2-2. 고온가스냉각로에 의한 수소 생산 기술

수소 생산공정과 원자로는 안전을 위해 헬륨중간열교환기로 격리된다. 헬륨중간열교환기는 수증기와 수소가 노심 측으로 이동하는 것을 방지하고, 노심의 트리튬이 수소 측으로 이동되는 것을 차단하는 기능이 있다. 헬륨중간열교환기는 40 기

압, 950 ℃ 의 고온 고압 조건에서 장기간 운전된다. 헬륨 순환을 위해 전기 공급이 필요하며, 열전달 온도차는 60 ℃ 정도이다. 고온가스도관은 노심과 수소제조공정을 연결한다. 내부에는 고온 가스가, 동축 외부에는 냉각된 회수된 가스가 흐른다. 유지 보수 및 안전을 위한 격리 밸브가 설치된다.

고온에서는 특히 수소 및 트리튬의 침투가 심하다. 원자로에서 생성된 트리튬이 이차계통으로 전달되면 방사능 오염의 문제가 발생한다. 최종 생성물 수소의 트리튬 허용 농도는 10 135pCi/g 이다. 트리튬은 주로 ^{6}Li 의 중성자 피폭에 의해 생성된다. 한편 이차 계통의 수소가 일차 계통으로 전달되면 탄소의 메탄화 반응에 의한 부식이 문제가 된다. 헬륨은 고순도를 유지하여야 한다. 고온의 불순 공기는 부식의 원인이 된다. 수소 계통은 원자로와 100 미터 이상의 거리를 두고 설치된다.

3. 수소 제조 공정분석

3-1. Methane steam reforming 공정

현재 전 세계 수소 생산량은 500 x $10^{9}Nm^{3}$ 이며, 이는 세계 일차 에너지 수요의 약 2%에 해당되는 양이다. 수소는 현재 97%가 화석연료로부터 제조되고 있다. 특히 Methane steam reforming 공정은 전 세계 수소 생산량의 48%를 차지하고 있다 [2]. 수소는 주로 다음 반응식(1)과 같이 500 – 950 ℃ 의 니켈 촉매상에서 생성된다.

$$CH_4 + 2H_2O = CO_2 + 4H_2 - 165 \text{ kJ/mol} \qquad (1)$$

반응식(1)은 합성가스를 생성하는 반응식(2)와 water-gas shift 반응(3)의 합성식이다.

$$CH_4 + H_2O = CO + 3H_2 - 206 \text{ kJ/mol} \qquad (2)$$

$$CO + H_2O = CO_2 + H_2 + 41 \text{ kJ/mol} \qquad (3)$$

실제 반응에 있어서 생성물의 조성은 반응기의 구조, 촉매, 유속, 온도, 압력 및 원료의 조성 등에 의해 결정된다. 본 고에서는 이 중, 원료의 조성이 생성물에 미치는 영향을 평형조건에서 모색해 보고자 한다 [3-4]. 온도 1000K 조건에서의 깁스 생성 에너지는 다음과 같다.

$G_{CH_4} = 19.29$ **kJ/mol**

$G_{H_2O} = -192.59$ **kJ/mol**

$G_{CO} = -200.58$ **kJ/mol**

$G_{CO_2} = -395.58$ **kJ/mol**

편의 상, CH_4 는 1 몰, H_2O 는 X 몰이 초기에 주입된 것으로 한다. 이 때 탄소와 산소 및 수소에 대한 원자 비율은 각각 다음과 같다.

$A_C = 1, A_O = X, A_H = 4 + 2X$

한편 각 분자 내에서 원소가 차지하는 비중은 각각 다음과 같다.

$a_{CH4,C} = 1, a_{CH4,O} = 0, a_{CH4,H} = 4$
$a_{H2O,C} = 0, a_{H2O,O} = 1, a_{H2O,H} = 2$
$a_{CO,C} = 1, a_{CO,O} = 1, a_{CO,H} = 0$
$a_{CO2,C} = 1, a_{CO2,O} = 2, a_{CO2,H} = 0$
$a_{H2,C} = 0, a_{H2,O} = 0, a_{H2,H} = 2$

고온의 보통 압력에서는 이상기체인 것으로 가정하여 평형 관계식을 각 분자에 적용하면 다음과 같다. 단, 본 시스템에서 RT = 8.3136 kJ/mol 이며 P 는 기압, λ는 Lagrange multiplier 이며, $\Sigma = (n_{CH_4} + n_{H_2O} + n_{CO} + n_{CO_2} + n_{H_2})$ 다.

CH_4 : $19.29 + 8.3136 \ln \{ n_{CH_4} P / \Sigma \} + \lambda_C + 4 \lambda_H = 0$

H_2O : $- 192.59 + 8.3136 \ln \{ n_{H_2O} P / \Sigma \} + 2 \lambda_H + \lambda_O = 0$

CO : $- 200.58 + 8.3136 \ln \{ n_{CO} P / \Sigma \} + \lambda_C + \lambda_O = 0$

CO_2 : $- 395.58 + 8.3136 \ln \{ n_{CO_2} P / \Sigma \} + \lambda_C + 2 \lambda_O = 0$

H_2 : $8.3136 \ln \{ n_{H_2} P / \Sigma \} + 2 \lambda_H = 0$

한편 각 분자 내 원소 수지식은 다음과 같다.

$n_{CH_4} + n_{CO} + n_{CO_2} = 1$

$n_{H_2O} + n_{CO} + 2 n_{CO_2} = X$

$4 n_{CH_4} + 2 n_{H_2O} + 2 n_{H_2} = 4 + 2X$

이제 주어진 P, X 조건에 대해 상기 9 개의 식을 풀어 최종 생성물의 조성을 구할 수 있다.

예로, 1 기압, X = 1.5 인 경우,

n_{CH_4} = 0.0861, n_{H_2O} = 0.43055, n_{CO} = 0.758546, n_{CO_2} = 0.155344, n_{H_2} = 2.89658,

Σ = 4.32713, λ_H = 1.66843, λ_O =208.44, λ_C = 6.6 이다.

투입 원료의 조성 중, H_2O 의 함량 즉, X = 1.5 3.0 인 경우, 위 식들을 풀어 나온 평형 조성 값은 다음 표 1 과 같다.

표 1. 원료의 조성에 따른 평형 조성

조 성	X = 1.5	X = 2.0	X = 2.5	X = 3.0
CH_4	0.0	0.0	0.0	0.0
H_2O	0.0995	0.1623	0.2069	0.2643
CO	0.1753	0.1452	0.1277	0.1041
CO_2	0.04	0.0497	0.0576	0.0644
H_2	0.6694	0.6342	0.6132	0.5699

위의 결과로부터 수증기 개질공정의 경우, 원료 수증기 함량에 따라 생산되는 수소 몰분율은 감소하는 것으로 밝혀졌으며, 표 1 을 그림 1 에 도시하였다. 모든 경우에 있어서 원료 메탄 가스는 거의 다 반응하였으며, 생성되는 수소 몰분율은 상당히 높은 것으로 나타났다. CO_2 보다 CO 의 생성률이 항상 많은 것으로 밝혀졌다.

참고로 반응온도에 따라 생성물의 조성에 관한 자료는 참고문헌[2]에 따르면 고온으로 갈수록 CH_4 와 H_2O 는 감소하고, H_2 와 CO 가 많이 생성되는 것으로 알려져 있다. 대개 900°C 내외에서는 만족할만한 수율을 보이고 있다.

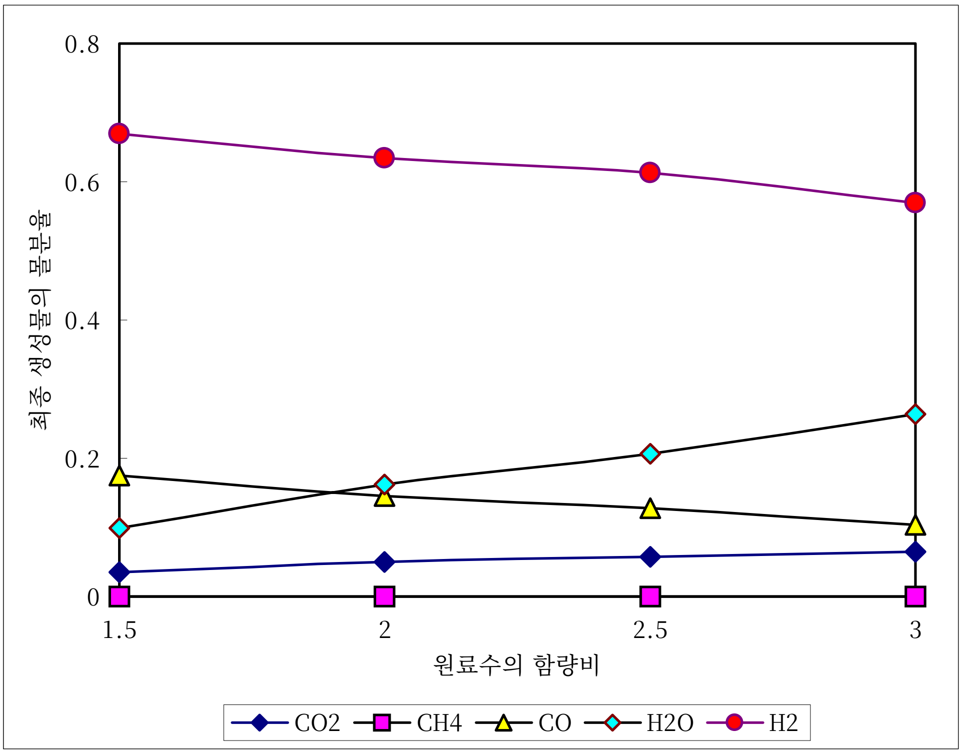

그림 1. 원료수 함량 비율에 따른 최종생성물의 몰분율 평형 값

3-2. 기타 화석연료 공정 및 원자력 이용에 따른 이산화탄소 절약 효과

상기한 Methane steam reforming 공정을 포함한 화석연료공정은 다음 표 2 와 같으며, 흡열 반응에 따른 열공급이 원자력에 의해 이루어질 때 상온 엔탈피 변화로부터 산출한 이산화탄소 절약 효과도 같은 표에 표시하였다. 공정에 따라 약 10 – 20%의 절감효과가 있음을 알 수 있으며, 특히 상업적으로 의미가 있는 첫 세 공정의 경우 약 20%의 절감 효과를 기대할 수 있는 것으로 나타났다.

표 2. 화석연료공정

화석연료공정	화학반응식, 엔탈피 변화 [kJ/mol]	CO_2 절약효과 [%]
Methane steam reforming	$CH_4 + 2H_2O = CO_2 + 4H_2 - 165$	20.6
Butane steam reforming	$C_4H_{10} + 8H_2O = 4CO_2 + 13H_2 - 486$	18.3
Coal steam reforming	$C + 2H_2O = CO_2 + 2H_2 - 90$	22.8
Methane thermal cracking	$CH_4 = C + 2H_2 - 76$	9.5

3-3. 전기분해공정

현재 전 세계 수소 생산량의 3%는 표 3 의 전해공정에 의해 생산되고 있다. 가성소다 공정의 경우는 투입 전기량이 많이 요구되는 반면 유용한 가성소다와 염소가 생성됨을 알 수 있다. 참고로 물 전해에 소요되는 최소 엔탈피는 242 kJ/mol 인데 이는 순수 전기에너지이며, 상기한 Methane steam reforming 공정의 열 엔탈피 41kJ/mol 에 비해 많은 고급 에너지를 필요로 함을 알 수 있다.

표 3. 전해공정

전기분해공정	화학반응식, 엔탈피 변화 [kJ/mol]	수소 생산을 위한 최소 엔탈피 요구량 [kJ/mol]
Water electrolysis	$H_2O = H_2 + 1/2O_2$ – 242	242
Chloralkali electrolysis	$2NaCl + 2H_2O = 2NaOH + H_2 + Cl_2$ – 453	453

3-4. 열화학공정

열화학공정은 지난 수십년 간 연구되었음에도 불구하고 아직 상업 생산에 적용된 사례는 없다. 이 공정은 투입 원료가 순수한 물이라는 매력이 있다. 표 3 에 대표적인 열화학공정을 수록하였다. 상업화를 위해 해결해야 할 문제들은 대량의 순환물질 처리와 분리 및 반응기 재질 등이다.

표 4. 열화학공정

열화학공정	화학반응식, 엔탈피 변화 [kJ/mol]	수소 생산을 위한 최소 엔탈피 요구량 [kJ/mol]
Iodine-sulfur process	$2HI = H_2 + I_2$ – 10 $I_2 + SO_2 + 2H_2O = 2HI + H_2SO_4$ + 40 $H_2SO_4 = H_2O + SO_2 + 1/2O_2$ – 272	282
Sulfuric acid hybrid process	$H_2SO_4 = H_2O + SO_2 + 1/2O_2$ – 272 $H_2O + SO_2 + H_2O = H_2SO_4 + H_2$ + 30	272
Metal-metal hydride hybrid process	$2Li + H_2O = 2LiH + 1/2O_2$ – 50 $2LiH = 2Li + H_2$ – 192	242

4. 결 론

원자력은 고밀도 에너지로 노형에 따라 다양한 수준의 에너지 이용이 가능하다. 특히 고온가스냉각로의 경우 수증기 개질, steam gasification 또는 고온 수증기 전해 및 고온 열화학법에 의한 수소 제조에 적절히 활용될 수 있다. 수소제조가 가능한 수백개 이상의 공정 중, 유망한 공정을 10 개 이내로 압축 선정하여 기본적인 엔탈피 분석과 평형 조성 계산을 수행하여 향후 원자력 수소 생산공정 평가를 위한 기초 자료로 활용할 수 있도록 하였으며 주요 내용은 다음과 같다.

- 원자력에 의한 수소 생산 시, 특히 이산화탄소 절감 효과가 크며, 화석연료공정의 경우에서도 약 20%의 이산화탄소 절감 효과를 기대할 수 있는 것으로 나타났다.
- 수증기 개질공정의 경우, 원료 수증기 함량에 따라 생산되는 수소 몰분율은 감소하는 것으로 밝혀졌다.
- 물 전해에 소요되는 최소 엔탈피는 242 kJ/mol 인데 이는 순수 전기에너지이며, 상기한 Methane steam reforming 공정의 열 엔탈피 41kJ/mol 에 비해 많은 고급 에너지를 필요로 함을 알 수 있었다.
- 열화학공정은 투입 원료가 순수한 물이라는 매력이 있으나, 상업화를 위해 해결해야 할 문제들은 대량의 순환 물질 처리와 분리 및 반응기 재질 등으로 밝혀졌다.

5. 참고 문헌

1. 장종화, 류건중, 박창규, “원자력을 이용한 수소제조 기술현황”, KAERI/AR-600/2001 (Rev. 1), 한국원자력연구소 (2001)
2. IAEA, Hydrogen as an Energy Carrier and Its Production by Nuclear Power, IAEA-TECDOC-1085, International Atomic Energy Agency, Vienna (1999)
3. J. M. Smith and H. C. Van Ness, "Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics", McGraw-Hill 3rd Edition (1975)
4. Perry, R. H. and D. Green, “Perry’s Chemical Engineer’s Handbook”, McGraw-Hill 6th Edition (1984)