

전기화학적 반응 기반의 암모니아 연료전지와 직접 암모니아 산화 반응 연구

윤영한, 강정희, 오경근, 이봉재, 윤상린, 곽필재, 강성원*
한국건설기술연구원 환경연구본부
e-mail:*kangsw93@kict.re.kr

A Study on Ammonia Fuel Cell and Direct Ammonia Oxidation Based on Electrochemical Reaction

Younghan Yoon, Jeong-Hee Kang, Gyung-Geun Oh, Bong-Jae Lee,
Sang-Lin Yun, Phil-Jae Kwak, Sungwon Kang*
Dept. of Environmental Research,
Korea Institute of Civil Engineering and Building Technology(KICT)

요약

유출 오염수의 전기화학적 처리는 친환경성, 공정 다용도 및 고효율과 같은 장점으로 인하여 기존 처리의 대안으로 적용되고 있고 특히 생분해성이 낮은 오염수의 처리에 보다 유용한 것으로 알려져 있다. 전기화학적 처리의 운영효율과 사용되는 전극 재료는 다양한 연구를 통하여 높은 관련이 있는 것으로 증명되었고 재료는 대상 오염 물질과의 반응에 대한 전기 반응성이 있어야 하고 그 외의 반응에 대한 높은 활성화 에너지를 가져야 하며 부식 저항이 있어야 한다. 본 연구에서는 고농도의 암모니아 폐수를 유입시켜 질소 제거 및 수소 생산을 위하여 Pt 기반의 양극성 막을 이용한 AmER-AOR (selective ammonium exchange resin and an ammonia electrooxidation reaction) 반응 수처리 시스템을 구현하였다. 암모니아 전기화학적 반응 특성을 알아보고 AmER-AOR 시스템의 성능을 분석하였다.

1. 서론

산업활동에 의한 배출 오염수 내의 질소성분 처리는 하천수의 부영양화 문제의 해결을 위하여 많은 관심과 노력이 지속되었다. 전기화학적 처리는 소규모 산업지역의 상온 및 상압 조건에서 운전될 수 있는 환경친화적인 기술로 알려져 있다. 시스템의 전극 선택과 적절한 전기화학 시스템 제어는 손실을 최소화하고 에너지 소비를 최적화할 수 있다. 오염수 내의 암모니아 및 암모늄 이온은 높은 독성을 나타내며 적절한 처리없이 하천방류될 때 부영양화를 촉진할 수 있다. 오염수의 적절한 전기화학적 처리는 넓은 pH 범위에서 질소가스(N_2)와 탄소중립에 기여하는 청정 에너지원인 수소를 생성할 수 있다. 암모니아의 자유 에너지(G)는 질소의 에너지보다 높으므로 암모니아의 질소로의 전기화학적 전환이 열역학적으로 가능하다. 탄소중립 실현 수단이며 청정연료로 알려진 수소연료는 취급을 위한 과정이 복잡하고 높은 위험성으로 인한 많은 비용과 에너지가 소요되어 최근 암모니아가 주목받고 있다. 암모니아 전기산화 반응은 수소 생산을 위한 전기화학적 분해의 반응물로서, 또는 직접 암모니아 연료전지에서 연료로서 암모니아를 직접 사용함으로써 에너지를 적용할 수

있는 메개체로 논의되고 있다. 본 연구에서는 고농도의 암모니아를 제거하고 동시에 수소 생산을 위하여 양극성 막을 적용한 AmER-AOR(selective ammonium exchange resin and an ammonia electrooxidation reaction) 기반의 수처리 시스템을 개발하였다. 기존의 Pt 기반의 촉매전극과의 비교연구를 통하여 성능 향상 방안을 분석하였다.

2. 연료 확보를 위한 암모니아의 활용

산업에서 사용되고 있는 대부분의 수소는 메탄을 공급원료로 사용하는 천연가스 개질(48%), 석유개질(30%), 석탄개질(18%), 수전해(4%) 방법으로 생산되고 있어 생산방법 측면에서는 지속가능한 연료에 해당되지 못한다. 수소의 높은 휘발성으로 압축을 위하여 30%의 에너지가 소요되고 액화 조건(-196°C)을 위하여 150bar의 압력이 요구되어 저장 시에는 수소취성 및 누출문제에 대한 대응이 필요하다. 수소는 환경에 자연적으로 존재하기 어렵고 천연가스나 물에서 추출한 후에는 처리하기가 매우 복잡하며 또한 주요 공급원에서 생산될 때 큰 탄소 발자국을 남긴다는 점을 고려하여 많은 과학자들은 수소의 대안으로서 암모니아의 사용을 제안하였다. 수소 운반체로서 암모니아는 석유 및 석탄과 비교하여 에너

지 밀도(질량 및 체적) 측면에서 액체 수소보다 탁월하며 가장 큰 장점 중 하나는 실온에서 8 bar의 낮은 압력에서도 쉽게 액화되기 때문에 취급이 용이하다는 것이다. 이는 수소의 저장 및 분배와 관련된 문제를 해결할 수 있고 고압 수소로 인해 발생하는 많은 안전 문제와는 대조적으로 상대적으로 불연성이며 본질적으로 수소와 동일한 비용으로 생산이 가능하다. 다만, 암모니아의 주요 주의 사항은 다른 에너지원에 비해 다소 독성이 있다는 것이다.

또한 암모니아를 분해하여 수소를 생성하는 것과 비교할 때 암모니아를 연료전지의 연료로 직접 사용하는 것은 암모니아 분해 단계를 방지하여 효율 손실을 줄이고 수소의 저장과 관련된 문제가 생략되어 유리하다. 동시에, 연료전지에서 수소가 제공하는 환경적 이점은 메탄올이나 메탄과 달리 유해한 온실가스를 배출하지 않고 에너지를 생성하는 데 사용될 수 있기 때문에 암모니아를 통해 보존되는 것이다.

3. 암모니아 연료전지와 전기화학적 분해

암모니아 연료전지(Ammonia Fuel Cell, AFC)에서 음극에 산소를 도입하면 산소 환원 반응에 의해 물 분자가 형성되므로 HER(Hydrogen Evolution Reaction) 촉매가 아닌 고성능 ORR(Oxygen Reduction Reaction) 촉매의 사용이 필요하다. 직접 암모니아 연료전지는 양극에서 암모니아의 분해를 촉진하기 위해 더 높은 운전 온도가 요구되고 반면, 암모니아 전기분해 전지는 일반적으로 실온에서 작동한다. 사용되는 전해질의 측면에서, 직접 암모니아 연료전지에 고려된 전해질의 세 가지 주요 유형으로, 양성자 교환막 또는 음이온 교환막을 갖는 고체 산화물과 용융 수산화물이며 액체 또는 수성 알칼리 매체가 고려되는 동안 이러한 매체에 가능한 낮은 작동 온도는 방해가 되는 것으로 입증되었습니다. 반면에 암모니아 전기분해에 대한 연구는 대부분 수성 알칼리 전해질에서만 가능한 것으로 알려졌다. 무수 액체 암모니아의 사용으로 인한 에너지 밀도의 증가, 원치 않는 산소화 질소 생성물의 생성 저감 및 무수 암모니아의 비부식성으로 인해 가능성이 인정되고 있다.

4. 암모니아 전기산화 시스템의 잠재력

암모니아 전기산화 반응인 AOR은 연료전지 방식에 더 쉽게 통합될 수 있을 뿐만 아니라 생산된 수소의 약 4%를 차지하는 물 전기분해와 비교하여 수소를 생성함에 있어서 더 효율적인 방법이다. 전 세계적으로 물 전기분해는 이론적으로 물

분자의 전기분해를 위해 1.23V의 높은 전압을 적용(1kg의 H₂ 생성 위하여 180MJ의 에너지 필요)해야 하기 때문에 열역학적으로 선호되는 반응이 아니다. 이와 반대로 AOR은 1kg의 H₂ 생성을 위하여 최소 약 33MJ의 에너지가 필요하여 전기 합성 및 광합성에 의한 지속 가능한 에너지원을 통하여 암모니아를 생산하기 위한 많은 진행 중인 연구와 결합할 때 AOR은 수소 연료의 사용을 보다 실용적으로 만들어 미래 에너지 위기를 해결할 수 있는 강력한 잠재력을 가지고 있다.

5. 암모늄 교환수지 연계 암모니아 전기산화 시스템

본 연구에서는 암모늄 교환수지와 암모니아의 전기산화로 구성된 AmER-AOR 시스템을 연구 및 개발하였다. 분할된 셀에서 직접 AOR 반응을 위한 알칼리성 전해질을 확보하기 위해 BPM을 분리막으로 사용하였다. AmER-AOR 시스템은 실유입수에서 암모니아를 제거하기 위한 기존의 생물학적 처리보다 몇 가지 장점을 나타냈다. NH₃-N은 기존의 복잡한 제어 없이 흡착, 탈착, 전기에너지의 적용으로 실유입수에서 쉽게 제거가 가능하였고 NH₃-N의 빠른 제거 속도로 인하여 체류시간이 최소화할 수 있었다. NH₃-N을 질산염으로의 선택적 전환을 위한 AmER-AOR의 유연성은 농축 폐수의 높은 질산염 농도 때문에 운영을 복잡하지 않게 한다. 부가적으로 청정에너지인 수소를 생산할 수 있고 현장 적용성이 높아서 AmER-AOR은 미래에 구현 가능성이 매우 높을 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 한국건설기술연구원의 주요사업(과제번호 20240125)의 지원을 받아 수행되었습니다.

참고문헌

- [1] Kang, J., Oh, G., Lee, B., Im, S., Kim, W., Kang, S., Han, J., 2024, Direct electrooxidation of ammonia-enriched wastewater using a bipolar membraneintegrated electrolytic cell, Water Research. (In press)
- [2] Candido, L. and Gomes, J.A.C.P., 2011. Evaluation of anode materials for the electro-oxidation of ammonia and ammonium ions. Materials Chemistry and Physics, 129(3), pp.1146-1151.
- [3] Luo, Y., Liu, Y., Shen, J. and Van der Bruggen, B., 2022. Application of bipolar membrane electro dialysis in environmental protection and resource recovery: A Review. Membranes, 12(9), p.829.