

열화학적 수소제조 IS 프로세스에서 H₂O/HI/I₂ 3성분계 분리를 위한 투과증발 응용

최호상[†], 황갑진^{*}, 小貫 薫^{**}

경일대학교 화학공학과

^{*}한국에너지기술연구원, 수소에너지연구센터

^{**}일본원자력연구소 오아라이연구소

Application of the Pervaporation for Separation of H₂O/HI/I₂ 3-Component System in IS Process for Thermochemical Hydrogen Production

Ho-Sang Choi, Gab-Jin Hwang^{*}, K. Onuki^{**}

Dept. of Chem. Eng., Kyungil University, Kyungsan, 712-701, Korea

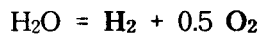
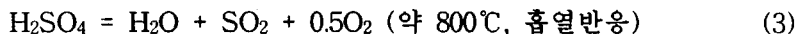
^{*}Hydrogen Energy Research Center, Korea Institute of Energy Research,
Daejeon, 305-343, Korea

^{**}Dept. of Advanced Nuclear Heat Technology, Japan Atomic Energy
Research Institute, Ibaraki, 311-1394, Japan

[†] e-mail : choihs@kiu.ac.kr

1. 열화학적 수소제조 IS 프로세스와 PV 응용

원자력의 고온가스조(HTR)의 열원에서 약 1,000℃의 열을 이용하여 물을 분해하는 열화학적 수소제조 IS 프로세스는 다음과 같은 3단계 화학반응식에 의해 수소를 제조한다. 이들 화학반응의 수행과정을 반응은도와 공정에 따라 도식화하면 Fig. 1과 같은 3가지 공정으로 구성된다.



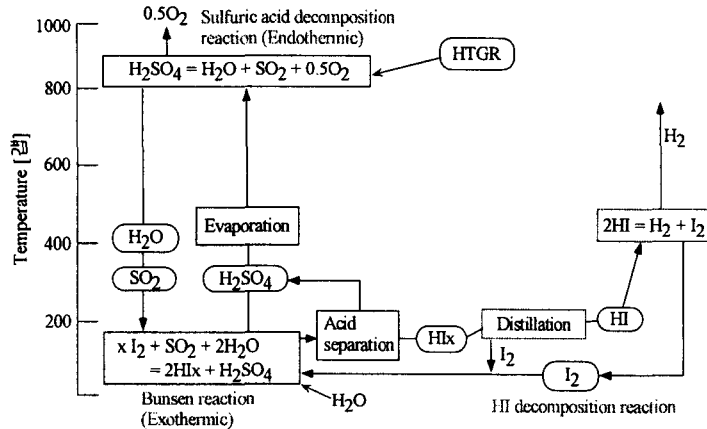


Fig. 1. Thermochemical water decomposition by the IS process.

식(1)의 Bunsen 반응공정은 SO_2 가스를 흡수하는 발열반응으로 20-100℃에서 자연적으로 진행되며, 식(3)의 황산 분해반응 공정은 흡열반응으로 2단계로 진행된다. 황산(H_2SO_4)가스는 400-500℃에서 자연적으로 물(H_2O)과 슬폰(SO_3)으로 분해되며, 분해된 슬폰(SO_3)은 약 800℃에서 고체 촉매에 의해 다시 SO_2 와 산소(O_2)로 분해된다. 식(2)의 요오드화수소(HI) 분해반응 공정은 기상 또는 액상으로 진행된다.

Fig. 1의 공정에서 Bunsen 반응공정 이후에 생성된 황산을 제거하고 나오는 HIx 용액($\text{H}_2\text{O}/\text{HI}/\text{I}_2$)에서 HI를 분리하여 HI 분해공정으로 도입하는 것이 대단히 중요하다. 이미 개발된 HI 분리공정은 인산을 이용한 추출증류(extractive distillation)와 반응증류(reactive distillation)가 제안되어 있으나, 이들 공정은 전체 공정의 열효율이 대단히 낮아서 수소의 생산 효율이 떨어지는 단점이 있다. 따라서 효율을 증대시키기 위한 방안으로 막공정을 활용하는 방안이 제안되었으며, 1차로 EED 공정에 의한 분리효율을 검토하기도 하였다. 본 연구에서는 이들 3성분계의 분리 농축을 위해 투과증발 공정에 의한 분리효율 및 투과유속을 검토하였다.

2. 실험

본 연구에 사용된 막은 이온교환막인 NAFION-117 막을 사용하였고, 실험은 HI 수용액의 산성과 부식성 때문에 장치 제작의 애로 등으로 일반적으로 사용되는 투과증발 분리시스템의 장치를 사용하였다. 모든 실험은 HI나 I_2 의 증발된 증기의 영향을 최소화 하기 위하여 후드 장치 내에

서 수행하였다. 실험 온도는 I_2 의 승화를 줄이기 위하여 상온에서 수행하였고, 원액과 투과액은 자동적정기에 의해 산화-환원 적정으로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2에 H_2O/HI 2성분계의 기-액 평형선도와 함께 2성분계의 투과증발 분리와 $H_2O/HI/I_2$ 3성분계의 투과증발 분리의 결과를 도시하였다. 2성분계의 기-액 평형선도에서는 HI 용액이 약 56 wt%에서 공비조성이 형성되어서 증류 등의 일반적인 분리에서는 쉽게 분리할 수 없는 상태로서 초기에 IS 프로세스의 개발에서는 추출증류나 반응증류를 도입하였다. Nafion-117 막에 의한 2성분계의 투과증발 분리에서는 기-액 평형선도와 비교하여 우측으로 상당히 시프트 되고 있음을 알 수 있다. 3성분계의 경우는 I_2 가 용해된 HI_x 상태의 용액으로 I_2 고체가 용해된 상태에서는 HI와 I_2 의 용해된 몰비에 따라서 영향이 클 것으로 판단되었다. I_2 고체가 용해된 3성분계에서는 투과증발에 의한 분리는 I_2 가 용해되지 않은 상태에서 보다 더 우측으로 편향되는 경향을 알 수 있었다.

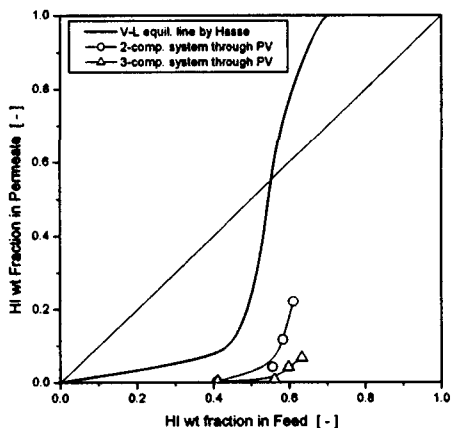


Fig. 2. The comparison of vapor-liquid equilibria and 2- and 3-component system through pervaporation.

Fig. 3은 HI와 I_2 의 몰비가 1인 상태에서 Nafion-117 막에 대한 투과증발의 내구성을 검토하는 실험을 수행한 결과이다. 원액은 55.9 wt%HI 용액에 몰비를 1로하는 I_2 고체를 용해시켜서 $H_2O/HI/I_2$ 3성분계에서 투과증발을 수행하였고, 막은 수분을 선택적으로 투과증발 분리 되었다.

투과액은 수분이 거의 99%에 이르고 있으며, HI와 I₂는 미량이 검출되어서 Nafion-117 막이 강한 산성에 장시간 노출되어도 막의 내구성에는 큰 문제점이 없음을 알 수 있다.

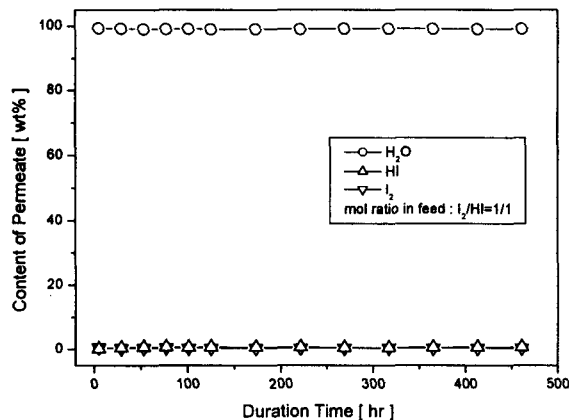


Fig. 3. Duration criteria on Nafion-117 membrane through pervaporation in H₂O/HI/I₂ 3-component system.

참고문헌

- (1) J.H. Norman, G.E. Besenbruch and D.R. O'Keefe, Thermochemical water-splitting for hydrogen production, GRI-80/0105, 1981.
- (2) D. Neumann, Phasengleichgewichte von H₂/H₂O/J₂-Loesungen, Diplomarbeit, RWTH Aachen, 1987 (in German).
- (3) C. Berndhaeuser and K.F. Knoche, Experimental Investigations of thermal HI decomposition from H₂O-HI-I₂ solution, Int. J. Hydrogen Energy, 19, 239-244 (1994).
- (4) K. Onuki, Gab-Jin Hwang, Arifal and S.Shimizu, Electro-electrodialysis of hydriodic acid in the presence of iodine at elevated temperature, J. Membr. Sci., 192, 193-199 (2001).
- (5) Gab-Jin Hwang and K. Onuki, Simulation study on the catalytic decomposition of hydrogen iodide in a membrane reactor with a silica membrane for the thermochemical water-splitting IS process, J. Membr. Sci., 194, 207-215 (2001).