

원자력 수소제조 IS 공정의 수소분리막 제조 특성

손효석 · 최호상* · 김정민* · 황갑진* · 박주식* · 배기광*

경일대학교 생명화학공학과

*한국에너지기술연구원 수소제조연구센터

The Preparation Characteristics of Hydrogen Permselective Membrane in IS Process of Nuclear Hydrogen Production

H.S. Son · H.S. Choi[†] · J.M. Kim* · G.J. Hwang* · C.S. Park* · K.K. Bae*

Dept. of Bio & Chem. Eng., Kyungil Univ., Gyeongsan-si, 712-701

*Hydrogen Energy Production Research Center, KIER, Daejeon, 305-343

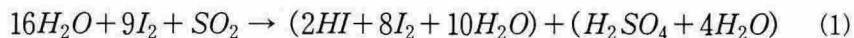
Abstract

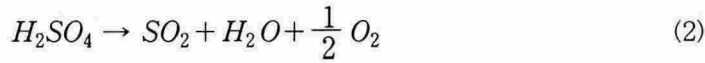
The thermochemical splitting of water has been proposed as a clean method for hydrogen production. The IS process is one of the thermochemical water splitting processes using iodine and sulfur as reaction agents. HI decomposition procedure to obtain hydrogen is one of the key operations in the process, because equilibrium conversion of HI is low (22% at 450°C). The silica membranes prepared by CVD. method were applied to the decomposition reaction of HI vapor. The permeation characteristics of hydrogen and nitrogen belong to the Knudsen flow pattern.

1. 서론

열화학적 물 분해법은 수소생산을 위한 청정에너지원이라는 데에 그 목적을 두고 있다. IS프로세스는 원자력 발전의 고온 가스로(HTGR)의 냉각제인 He가스의 약 1000°C의 폐열을 이용하는 열화학적 물 분해법 중에 하나이다.

IS프로세스는 다음과 같은 화학반응식으로 구성되며[1,2], 이들 화학반응의 수행과정을 반응온도와 공정에 따라 도시하면 Fig. 1과 같은 공정으로 구성된다.





식 (1)에서 I_2 , SO_2 와 H_2O 는 Bunsen reaction이며, 두 종류의 산(HI , H_2SO_4)이 얻어진다. 식 (2)의 황산 분해반응 공정은 흡열반응으로 2단계로 진행된다. H_2SO_4 는 $400 \sim 500^\circ C$ 에서 자연적으로 물(H_2O)과 슬폰(SO_3)으로 분해 되며, 분해 된 슬폰(SO_3)은 약 $800^\circ C$ 에서 고온 촉매에 의해 다시 SO_2 와 O_2 로 분해 된다. 식 (3)의 요오드화수소(HI)분해 반응 공정은 기상 또는 액상으로 진행된다. Fig. 1.은 IS프로세스 반응들에 필요한 전체 에너지 흐름을 보여준다. Kasahara 등[3,4]은 IS 프로세스에서 총 열효율에 대한 공정 parameter들의 영향을 평가하였다.

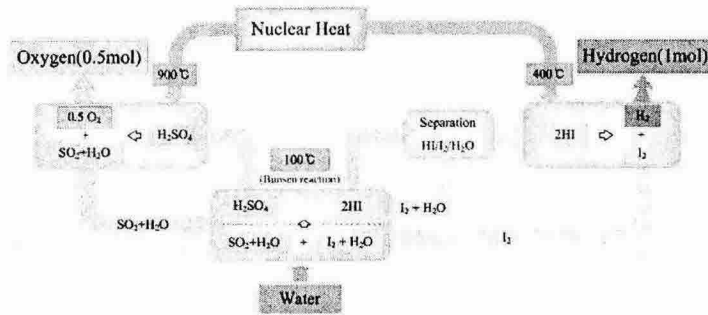


Fig. 1. Thermochemical water decomposition by IS process.

본 연구에서는, 화학증착법(Chemical Vapor Deposition)을 사용하여 HI 분해 반응에 쓰이는 실리카 막을 합성하였다. 이 연구의 목적은 준비한 실리카 막의 특성들과 열 화학적 수소제조 IS프로세스에서 HI 분해에 사용되어진 막 반응기의 수소 투과선택성을 연구하는 데에 있다.

2. 실험

기체 투과막의 지지체로 다공성 α -alumina tube(O.D., 5.5 mm; I.D., 3.5 mm; length, 300 mm, Moritake Co.)를 사용하였으며, 막의 유효길이는 tube의 중심부분인 140mm이다. 양쪽 가장자리는 투과하려는 부분 이외 부분의 누설을 방지하기 위하여 SiO_2 - BaO - CaO sealant (Nippon Electric Glass, GA-13)를 사용하여 sealing하였고, $1200^\circ C$ 에서 하소하였다.

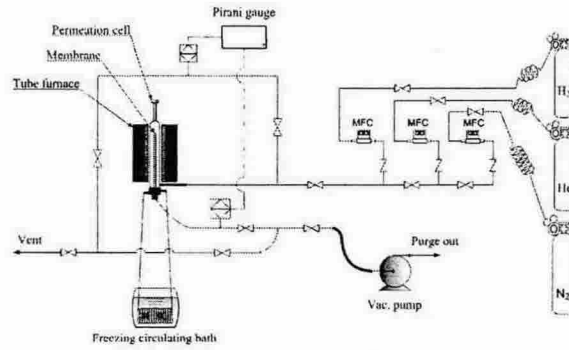


Fig. 2. Schematic diagram of membrane permeation apparatus and detail drawing of permeation cell.

수소투과실험은 두 가지 기체(He, N₂)를 사용하여 573~873K의 온도범위에서 수행하였다. 투과 실험의 흐름도는 Fig. 2에서 수학적으로 보여준다. 막은 전기로안의 석영유리 반응기에서 고정시켰다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 3과 Fig. 4는 각각 반응온도가 600°C일 때 압력변화와 He, N₂를 사용한 투과 그래프를 보여준다. Fig. 5은 막 제조 후의 수소투과율을 보여준다. Table 1은 막 제조시간에 따른 기체 투과율과 선택도를 나타내었다.

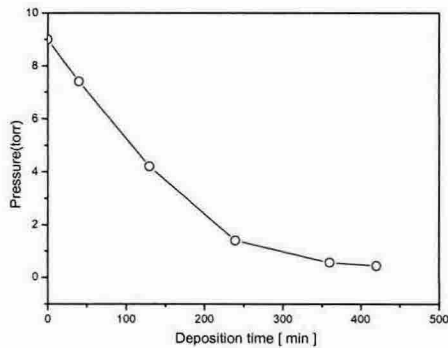


Fig. 3. The relationship between pressure and deposition time.

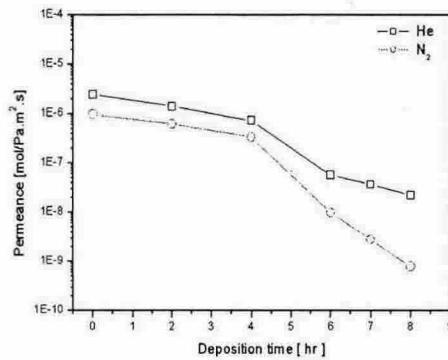


Fig. 4. The relationship between permeances of gases and deposition time.

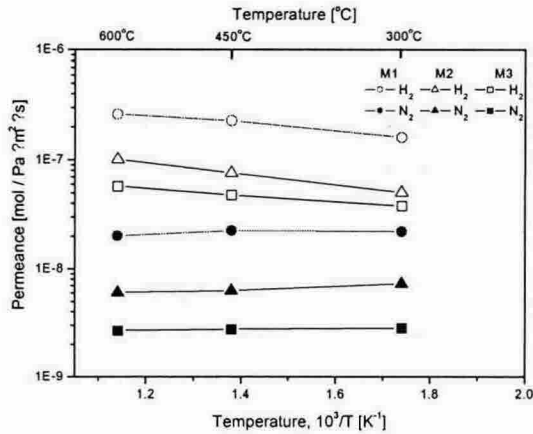


Fig. 5. The change of permeances of gases by changing temperature.

시간을 다르게 하여 투과율의 변화를 알아보았다. 수소와 헬륨투과는 activated diffusion, 질소는 knudsen diffusion에 의해 좌우된다. 질소 투과율은 수소 투과율보다 낮다. 이는 질소의 kinetic 직경(3.64 Å)은 수소(2.86 Å)보다 훨씬 크며, 질소는 막의 기공 층이 없는 곳을 통하여 투과 할 수 없는 것 때문이라고 판단한다. 질소 가스는 분자확산보다 더 큰 기공을 통하여 투과할 것이다.

Table 1. Reaction condition of CVD and permeanced of gases. (at 600°C)

Membrane number	Flow rate of N ₂ gas[ml/min]	Deposition time[min]	Permeance [mol/Pa · m ² · s] × 10 ⁻⁸ (at 450°C)			Selectivity (H ₂ /N ₂) at 450°C
			H ₂	He	N ₂	
M1	1500	3500	22.6	7.24	2.24	10.09
M2	1500	500	7.57	3.87	0.63	12.02
M3	1500	600	4.76	3.63	0.28	17

4. 결론

IS프로세스의 HI분해 막 반응기에 사용한 실리카 막은 CVD법으로 제작하였다. 막 제조 시 압력의 변화와 막 제조시간의 변화에 따른 투과율과 H₂/N₂의 분리도는 5~25의 범위를 얻을 수 있었고, CVD 제막과정에서는 He/N₂의 선택도를 기준으로 제막 조건을 결정하였다. 특히 막의 다중 묶음을 CVD로 처리할 수 있는 방법을 고안하여 막 제조특성을 검토하였다.

5. 감사의 글

본 연구는 “과학기술부 원자력수소생산 기술개발 실증사업(NHDD)”의 지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

6. 참고문헌

1. J. H. Norman, G.E. Besenbruch and D.R. O’Keefe, “Thermochemical water-splitting for hydrogen production,” GRI-80/0105, (1981).
2. J.H. Norman, G.E. Besenbruch, L.C. Brown, D.R. O’Keefe and C.L. Allen, “Thermochemical Water-Splitting Cycle, Bench-Scale Investigations, and Process Engineering,” GA-A161713 (1982).
3. S. Kasahara, Gab-Jin Hwang, Ho-Sang Choi, K. Onuki, and M. Nomura, “Effects of the process parameters of the IS process on total thermal efficiency to produce hydrogen from water,” *J. Chem. Eng. Jap.*, **36**(7), 887-899 (2003).
4. S. Kasahara, S. Kubo, K. Onuki, and M. Nomura, “Thermal efficiency evaluation HI synthesis/concentration procedures in the thermochemical water splitting IS process,” *Int. J. Hydrogen Energy*, **29**, 579-587 (2003).