

Pd 분리막을 이용한 수소동위원소 회수 실험과 공정 시뮬레이션

정우찬^{1†} · 박종환¹ · 한상우¹ · 장민호² · 이현곤²

¹DIG 에어가스, ²한국핵융합에너지연구원

Hydrogen Isotopes Recovery Using Pd Membrane and Process Simulation

WOO-CHAN JUNG^{1†}, JONG-HWAN PARK¹, SANG-WOO HAN¹, MIN-HO JANG², HYEON-GON LEE²

¹DIG AIRGAS, 128 Sandan-ro, Danwon-gu, Ansan 15434, Korea

²Korea Institute of Fusion Energy, 169-148 Gwahak-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34133, Korea

[†]Corresponding author :
woochan.jung@dig-airgas.com

Received 19 July, 2021
Revised 25 August, 2021
Accepted 26 August, 2021

Abstract >> Hydrogen isotopes, which are used as raw materials in fusion reaction, participate in the reaction only in small amount, and most of them are released together with impurities. In order to recover and reuse only hydrogen isotopes from this exhaust gas, a recovery process is required, and most of the hydrogen isotopes can be recovered using a Pd Membrane. In this study, the recovery rate of hydrogen isotopes was measured through the first and second stage Pd membrane experiments. In the case of the experiment using a single stage Pd membrane, about 99.2%, and in the case of the first stage and second stage Pd membrane connection experiments, a recovery rate of 99.9% or more was obtained. Therefore, the recovery rate of Pd membrane process applied to hydrogen can be applied to hydrogen isotopes. In addition, the simulation model was established using aspen custom modeler, a commercial software, and the validity of the simulation was checked by applying the references and experimental data. The simulation results based on the experimental data showed a difference of 2% or less.

Key words : Hydrogen Isotopes(수소동위원소), Pd membrane(팔라듐 분리막), Permeation (투과), Simulation(시뮬레이션), Aspen custom modeler(아스펜 커스텀 모델러)

1. 서론

핵융합(nuclear fusion)은 중수소(deuterium) 및 삼중수소(tritium)의 원자핵이 융합될 때 질량손실에 의

해 방출되는 막대한 에너지를 활용하는 기술이며, 세계 핵융합 선진 7개국(대한민국, 미국, 러시아, 중국, 인도, 일본, 유럽연합)은 기술적 실증을 위해 국제핵융합실험로(international thermo-nuclear experimental

reactor, ITER) 공동개발 사업에 참여하여 핵융합 발전소의 상용화를 목표로 연구를 순조롭게 진행하고 있다^{1,2)}.

핵융합을 위한 공정에는 반응연료인 중수소와 삼중수소를 공급하는 시스템과 핵융합 반응 배기가스로부터 이를 회수하는 공정으로 크게 구성되어 있다. 원료로 사용되는 중수소와 삼중수소는 반응에 소량만 참여하며, 대부분은 불순물과 생성물들과 함께 반응로부터 배출되어 진다. 배출되는 가스는 대부분 수소동위원소인 T₂, D₂, H₂, DT, HT, HD 등으로 구성되어 있으며, 메탄(CQ₄), 물(Q₂O), 암모니아(NQ₃)와 같은 화합물(Q는 H, D 또는 T)과 CO, CO₂, O₂, N₂, Ar, He, Ne 등의 성분들이 포함되어 있다.

핵융합 tokamak에서 발생하는 배기가스 중 수소동위원소는 회수공정에서 catalyst reactor와 분리막을 이용하여 회수하게 된다. 회수공정은 Pd 분리막, metal bellows pump, scroll pump, turbo pump를 조합하여 다단으로 설계하여 수소동위원소의 회수율을 최대로 끌어올리는 공정이 필요하다.

본 연구에서는 기존 1단 분리막 실험에 이어 2단 분리막을 연결하여 수소동위원소의 회수율을 높이는

실험을 진행하고자 하였다. 그리고 각 분리막 후단에 pump를 설치하여 회수율을 극대화 하고자 하였다.

또한, 상용 소프트웨어인 aspen custom modeler를 사용하여 Pd 분리막과 pump를 적용한 수소동위원소 회수공정에 대한 시뮬레이션 모델을 수립을 하고, 참고문헌과 실험 데이터를 적용하여 시뮬레이션에 대한 타당성을 확인하고자 하였다.

2. 실험

2.1 수소동위원소 회수 실험장치

본 실험장치는 분리막 투과 실험을 통해 분리막의 성능을 확인하고, 핵융합 공정에서 적용 가능한 기술과 데이터를 확보하는 것이다. 이를 위해 분리막의 수소동위원소 투과 성능과 온도, 압력의 공정 변수 변화에 대한 실험을 위해 Fig. 1과 같이 실험장치를 구성하였다.

분리막은 Pd-Ag 합금이고, 팔라듐이 수소동위원소만을 투과시키는 분리막 성질을 이용하였다. 본 실험

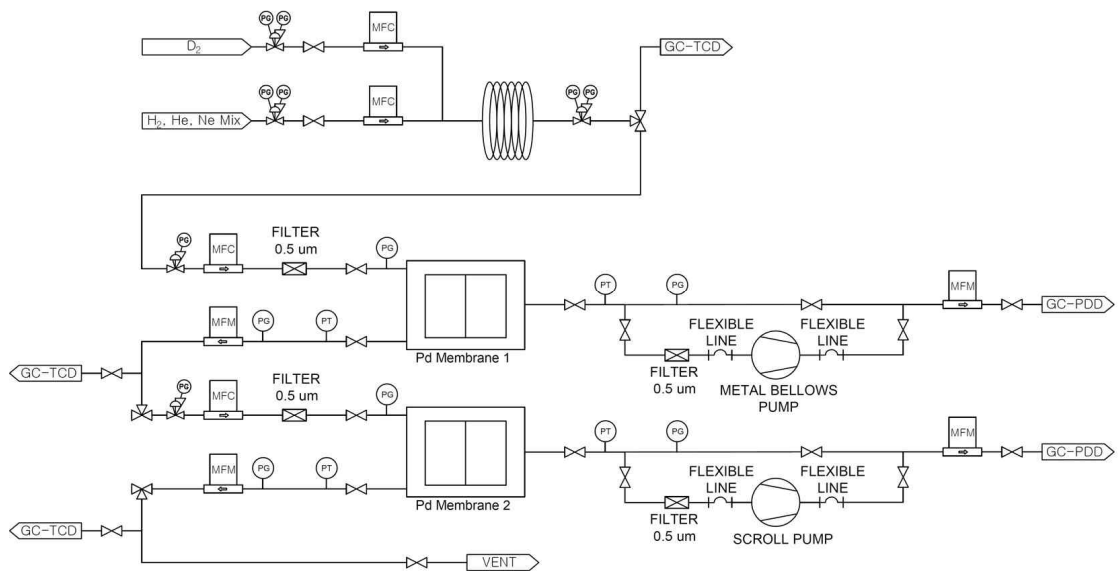


Fig. 1. Conceptual drawing of experimental device

에 적용된 분리막은 Power & Energy 사(P&E) (Ivyland, PA, USA)의 분리막을 사용하였다. 분리막의 수소동위원소 회수율을 높이기 위하여 permeate 측은 IBS 사(Osaka, Japan)의 MB-602 metal bellows pump와 Edward 사(Burgess Hill, UK)의 nXds10i scroll pump를 연결하여 실험하였다. Fig. 1의 좌측 상단에 feed gas의 공급부가 있으며, pressure regulator와 mass flow controller를 통해 일정한 압력과 유량으로 분리막에 공급된다. 투과 가스(permeate gas)와 비투과 가스(retentate gas)는 유량 측정기를 이용하여 각각의 유량이 측정되고, 투과된 가스는 분석시스템으로 도

입되어 분석하였다. 분리막 손상을 줄이기 위해 분리막 전/후단을 퍼지할 수 있도록 설계하고, 수소동위원소가 분리막에서 대기압 배출 및 진공 펌프를 겸용으로 사용할 수 있도록 구성하였다.

Fig. 2와 Fig. 3에 분리막 사진을 나타내었으며, 1단 분리막은 area 550 cm², outside diameter (OD) 2.03 mm, inside diameter (ID) 1.913 mm, thickness 58.5 μm이며, 2단 분리막은 area 220 cm², OD 2.03 mm, ID 1.913 mm, thickness 58.5 μm이다.

IBS 사의 MB-602 pump를 도입하여 1단 분리막 장치에 연결하였고, 2단 분리막에 Edward 사의 scroll pump를 연결하여 공정을 구성하였다. 새롭게 도입한 장비와 장치들로 1단 및 2단 분리막 실험장치를 완성하였다.

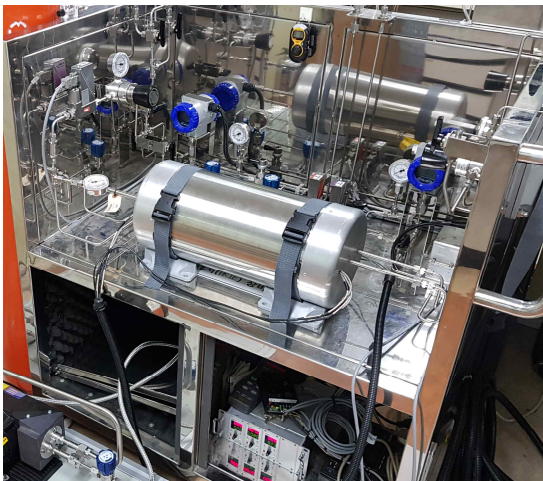


Fig. 2. 1st Pd membrane

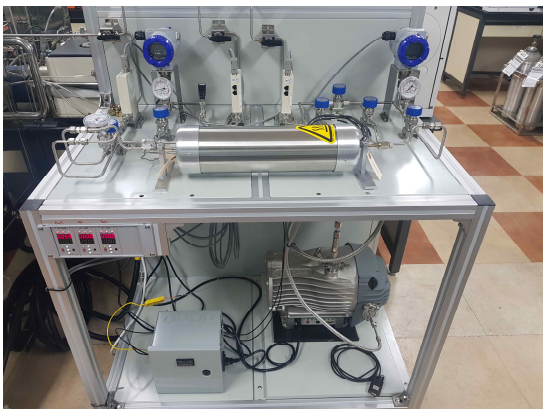


Fig. 3. 2nd Pd membrane

2.2 수소동위원소 회수 실험방법

분리막의 수소동위원소 회수율에 영향을 미치는 공정조건을 확인하기 위한 실험조건을 Table 1과 같이 계획하였다. 먼저 1단 분리막을 이용하여 feed gas 조성 및 유량에 따른 회수율을 측정하고, 이후 2단 분리막을 1단 분리막에 연결하고, feed gas 조성 및 유량에 따른 1단, 2단 분리막 연결공정의 회수율을 측정하였다.

분리막의 수소동위원소 회수율은 feed gas의 유량과 H₂/D₂의 농도를 측정하고, permeate gas와 retentate gas의 유량과 H₂/D₂ 농도를 측정하여 계산하였다.

Table 1. Test conditions of hydrogen isotopes recovery

Test condition			
Membrane area	1st	550	cm ²
	2nd	220	cm ²
Feed gas composition	a	90%/10%	H ₂ /He
	b	45%/45%/5%/5%	H ₂ /D ₂ /He/Ne
Flow	1st	0.5-5	L/min
	2nd	0.06-0.55	
Temperature	1st/2nd	400	℃

이를 위한 분석장비로 agilent 7890 gas chromatography, thermal conductivity detector를 사용하였다. GC 분석조건으로 Ar Carrier를 사용하였으며, column은 molecular sieve (MS) 5A, 80-100 mesh, 30 ft이며, column flow rate은 30 mL/min로 설정하였다. Column temperature는 30°C를 적용하였다. 분석의 검교정은 매 실험마다 수행하였다.

2.3 1단 분리막 회수율 측정

분리막에 유입되는 feed의 조성을 각각 90% H₂/He과 45% H₂, 45% D₂, 5% Ne, 5% He (D₂-mix)으로 구성하여 D₂의 영향에 대한 실험을 진행하였다. Feed gas의 유량은 0.3-5 L/min의 범위로 구성하였으며, 압력은 1 barg로 일정하게 유지하였다.

실험 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 회수율 측면에

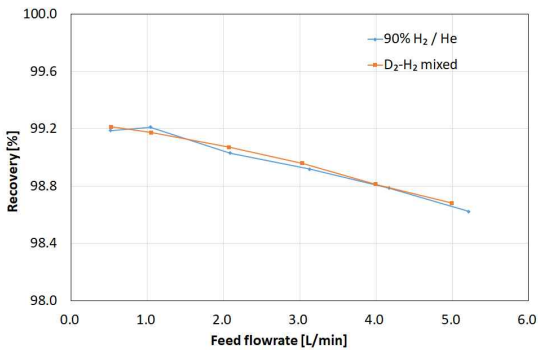


Fig. 4. 1st Pd membrane recovery (%)

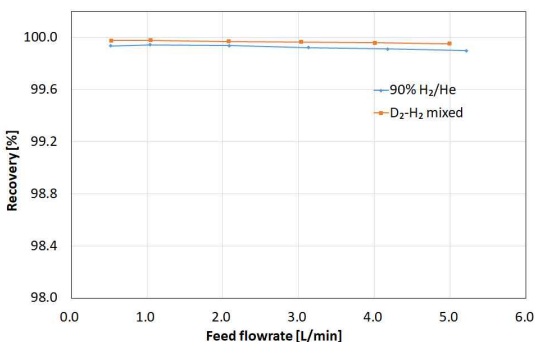


Fig. 5. 1st - 2nd Pd membrane recovery (%)

서 90% H₂/He과 D₂-mix에서 큰 차이를 나타내지 않았으며 유량이 증가함에 따라 회수율이 소폭 감소하는 것을 확인하였다. 가장 낮은 유량인 0.5 L/min을 흘려주었을 때, 두 가지의 조성에서 회수율은 약 99.2% 정도로 동일하게 나타났다.

2.4 1단-2단 분리막 연결공정 회수율 측정

다음으로 1단 분리막과 2단 분리막 연결공정에 대한 실험을 진행하였다. Fig. 5는 1단 분리막의 feed gas 유량을 기준으로 1단과 2단 분리막 연결 시의 수소동위원소 전체 회수율을 나타낸 것이다. 90% H₂/He와 D₂-mix 두 가지 feed gas 조성에 따른 차이는 크게 나타나지 않았고 전 유량 범위에 걸쳐 두 가지 조성 모두에서 전체 회수율 99.9% 이상을 얻을 수 있었다. 최고 회수율은 D₂-mix 기준 0.5 L/min에서 약 99.98%를 얻었다. 이를 통하여 다단 분리막 실험으로 수소동위원소의 회수율을 높일 수 있음을 확인하였다.

3. 공정 시뮬레이션

3.1 Pd 분리막 모델 수립

분리막에서의 수소 투과를 이론적으로 정립하기 위하여 분리막에 대한 시뮬레이션을 진행하고자 하였다. 분리막을 통한 수소 투과의 경우 투과층과 비투과층의 수소 분압차에 의해 투과가 일어난다. 이러한 분압차에 대한 투과 현상을 잘 설명해 놓은 것이 Sievert's law이며 이를 적용하여 수소 투과에 대한 flux를 계산하였다³⁾.

$$J = \frac{Pe}{d} (\sqrt{P_{H_2, ret}} - \sqrt{P_{H_2, perm}})$$

J는 수소의 mol flux (mol·s⁻¹·m⁻²), Pe는 permeability (mol/s·m·pa^{0.5}), d는 membrane thickness (m)이다. 여기서 수소의 permeability는 온도에 따라 영

향을 받게 되는데 이는 arrhenius equation으로 계산할 수 있다.

$$Pe = Pe_o \cdot e^{\frac{-Ea}{RT}}$$

Pe_o 는 pre-exponential factor ($\text{mol/s}\cdot\text{m}\cdot\text{pa}^{0.5}$), Ea 는 activation energy (J/mol), R 은 기체상수($\text{J/mol}\cdot\text{K}$)이다. 수소가 투과되는 양은 수소의 flux에 분리막의 면적을 곱하여 산출할 수 있다.

$$Q = J \cdot A$$

Q 는 수소의 유량($\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$), A 는 분리막 면적(m^2)이다.

다음으로, 분리막 구성에 대해 조사를 진행하여 모델식을 구성하였다. 현재 실험에 사용하고 있는 Power & Energy 사의 Pd 분리막의 경우 tube형태의 분리막이 여러 다발로 구성되어 있는 shell & tube 형태의 구조를 가지고 있으며, 이를 모델링하기 위해 1개 tube에 대해 모델링을 진행한 후 튜브의 개수 만큼 곱하여 multi-tube에 대한 면적을 구해 시뮬레이션을 진행하였다. 관내에서 일어나는 수소 투과에 대한 모델 수립에 있어서 tube를 n개의 cell로 나누어 각 cell 내에서 수소의 flux가 일어나는 형태로 설정하였

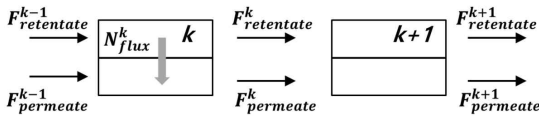


Fig. 6. Co-current flow process

고, 투과측과 비투과측의 흐름은 병류흐름(co-current)을 적용하였다. 위의 식들을 이용하여 aspen custom modeler에서 Pd 분리막의 모델식을 수립하였고, Fig. 6을 통해 나타내었다.

3.2 Pd 분리막 모델 검증 및 적용

Aspen custom modeler를 이용하여 구현한 시뮬레이션 모델의 타당성을 검증하기 위해 분리막을 이용한 수소 투과 및 회수 실험을 진행한 참고문헌을 검색하였고 참고문헌에 기록된 실험데이터를 시뮬레이션에 적용하여 시험결과와 시뮬레이션 결과를 비교하고자 하였다^{4,5)}.

참고문헌에 사용된 Pd 분리막의 사양은 Pd area 0.027 m^2 , tube thickness $124 \mu\text{m}$, permeability (H_2) $2.63 \times 10^{-5} \text{ kmol/m}\cdot\text{hr}\cdot\text{bar}^{0.5}$, permeability (D_2) 1.72×10^{-5}

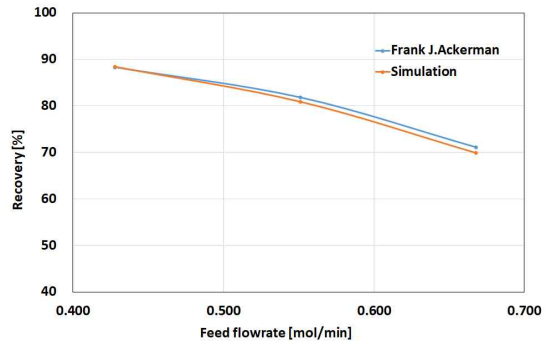


Fig. 8. Comparison results of recovery (87% D_2/He)

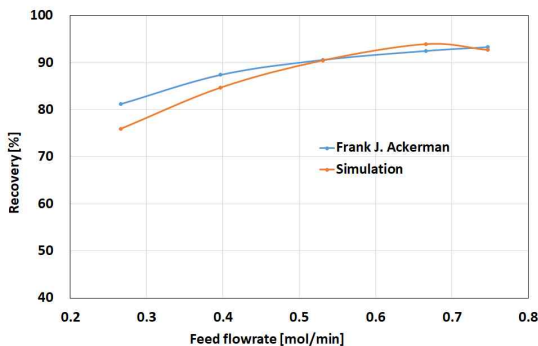


Fig. 7. Comparison results of recovery (100% H_2)

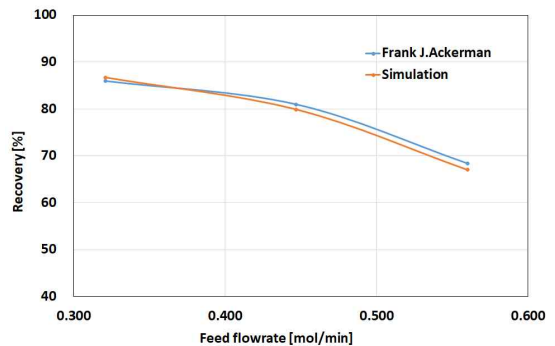


Fig. 9. Comparison results of recovery (43% H_2 , 46% D_2 , 11% He)

kmol/m·hr·bar^{0.5}이며 Figs. 7-9는 각각 ① 100% H₂, ② 87% D₂/He, ③ 43% H₂, 46% D₂, 11% He의 조성을 가질 때 유량변화에 따른 회수율에 대한 그래프를 나타낸 것이다. 시뮬레이션에 적용하여 얻은 회수율을 비교하여 보면 전체적으로 1-2% p 이하의 차이를 보여 만족할만한 결과를 얻을 수 있었다. 이를 바탕으로 aspen custom modeler에서 구현한 시뮬레이션 코드가 타당성을 지닌다고 판단하였다.

3.3 Vacuum pump 모델 수립 및 parameter 산출

다음으로, 분리막 공정에서 사용되는 진공펌프에 대한 모델을 수립하였다. Vacuum pump의 경우에도 aspen plus나 aspen dynamics에 구현된 모델이 없었기 때문에 aspen custom modeler를 이용하여 직접 모델을 수립하였다. Vacuum pump의 모델 수립에 있

어서는 관련 논문을 참조하였으며⁶⁾, 열역학적 관계를 바탕으로 isothermal vacuum pump의 성능을 수식으로 나타내면 다음과 같다.

$$F = P_s Q(r) = P_s Q_{\max} \left(1 - \frac{r-1}{r_{\max}-1}\right)$$

여기서 F=pump throughput, Q(r)=pumping speed, Q_{max}=maximum pumping speed, r=compression ratio (=P_D/P_S), r_{max}=maximum compression rate, P_D=discharge pressure, P_S=suction pressure이다. 위 식을 바탕으로 실험에 사용된 MB-602 (metal bellows pump)와 nXds10i (scroll pump)의 Q_{max} 및 r_{max}을 Figs. 10-13에 나타내었다.

실험에서 얻은 데이터를 r과 Q에 대하여 나타내었고 엑셀의 trend 함수(최소자승법)를 이용하여 실험데이터의 경향성을 나타내었다. Q_{max}의 경우 discharge pressure와 suction pressure가 같을 때(r=1일 때)를 기

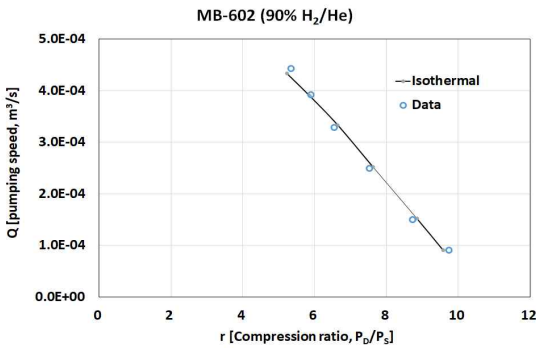


Fig. 10. MB-602 experimental result & estimated parameter (H₂)

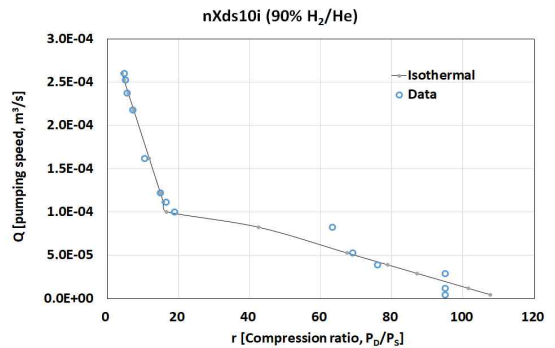


Fig. 12. nXds10i experimental result & estimated parameter (H₂)

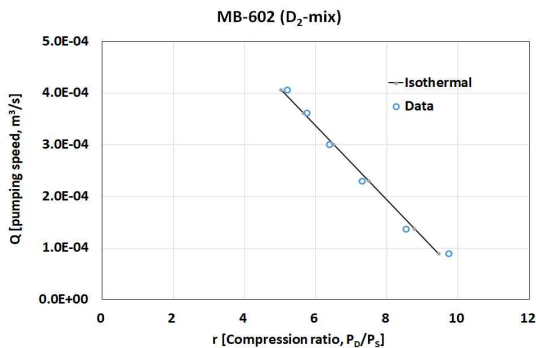


Fig. 11. MB-602 experimental result & estimated parameter (D₂)

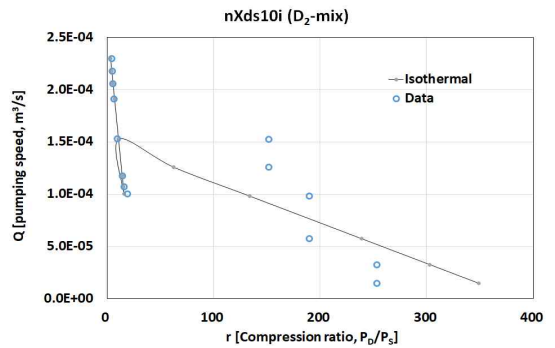


Fig. 13. nXds10i experimental result & estimated parameter (D₂)

준으로 값을 구할 수 있으며, r_{max} 의 경우 $Q=0$ 일 때 기준으로 그 값을 추정할 수 있다.

각 vacuum pump에 대한 parameter를 Table 2에 정리하여 나타내었다.

Feed gas 조성 90% H₂/He과 D₂-mix (45% H₂, 45% D₂, 5% He, 5% Ne)일 때 경우에 대해서 각각을 구하였다. metal bellows pump-602 (MB)의 경우 Feed의 조성에 따라 r_{max} 는 큰 차이가 없으나 Q_{max} 의 경우 0.9×10^{-4} m³/s 정도의 차이를 가졌다. nXds10i (scroll pump)의 경우 r 값이 작아질수록 Q 값이 더욱 가파르게 상승하는 경향을 보였으며, r 값의 범위를 나누어 r_{max} 와 Q_{max} 를 구하였다. nXds10i (scroll pump)는 feed 조성에 따라 r_{max} 와 Q_{max} 가 큰 차이를 보였는데 이는 D₂의 영향과 더불어 당시 실험조건에 따른 metal bellows pump와 scroll pump 성능 특성이라 생각된다.

Table 2. Vacuum pump parameter

		MB-602	nXds10i		Unit
		-	1<r<19	19<r	-
H ₂	r_{max}	10.70	24.5	111.4	-
	Q_{max}	7.86×10^{-4}	3.01×10^{-4}	1.32×10^{-4}	m ³ /s
D ₂ -mix	r_{max}	10.69	25.7	387.4	-
	Q_{max}	6.96×10^{-4}	2.53×10^{-4}	1.50×10^{-4}	m ³ /s

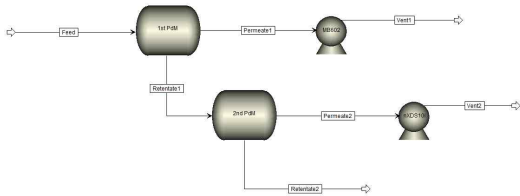


Fig. 14. Pd membrane simulation with vacuum pump

Table 3. 1st and 2nd Pd membrane parameter

	Pd membrane		Unit
	1st	2nd	
# of segment	400	300	-
Area	550	220	cm ²
Thickness	58.5	58.5	μm
Permeability (H ₂)	3.50×10^{-5}		kmol/m ² ·hr·bar ^{0.5}
Permeability (D ₂)	2.45×10^{-5}		kmol/m ² ·hr·bar ^{0.5}

3.4 Pd 분리막 및 vacuum pump 결합 시뮬레이션

위에서 구한 vacuum pump의 parameter들을 이용하여 aspen custom modeler로 Pd 분리막과 vacuum pump 연결 공정에 대한 시뮬레이션을 Fig. 14와 같이 수립하였다.

그리고, 수립된 공정 시뮬레이션에 1단 분리막 후단에는 MB-602 (metal bellows pump), 2단 분리막 후단에는 nsXds10i (scroll pump)를 연결하였으며, Table 2와 Table 3처럼 실험으로 얻은 각 vacuum pump의 실제 조건을 적용하여 공정 시뮬레이션을 진행하였다.

Figs. 15-18은 feed 유량에 대한 회수율과 permeate 측 진공 압력을 나타낸 것이다. 그림에서 위쪽 선이 회수율에 대한 실험 데이터와 시뮬레이션이고, 아래쪽 선이 압력에 대한 데이터와 시뮬레이션을 비교한

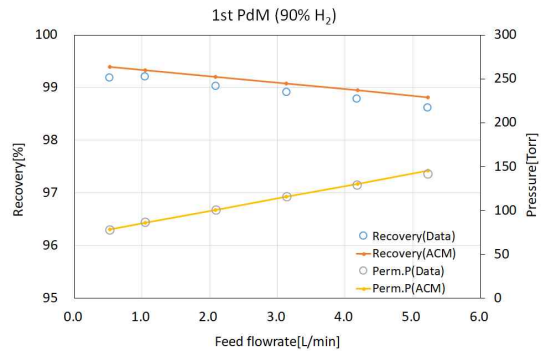


Fig. 15. 1st Pd membrane recovery (90% H₂)

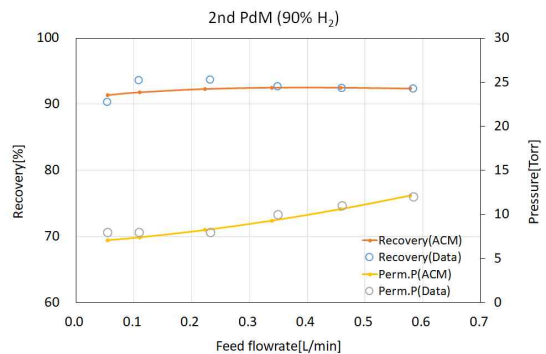


Fig. 16. 2nd Pd membrane recovery (90% H₂)

것이다. 시뮬레이션 결과 feed 조성 90% H₂/He과 D₂-mix의 각각의 경우에서 회수율과 permeate 압력 값 모두 실제 데이터와 근접하게 나타났다.

참고문헌으로 시뮬레이션 코드의 타당성을 검증한 데에 이어서 본 실험데이터를 시뮬레이션에 적용하여 실제 실험결과와 시뮬레이션과의 차이를 확인하였다. Feed gas 조성이 90% H₂/He, 압력이 1 barg에서 진행한 실험데이터를 기반으로 하여 1단 분리막과 2단 분리막에 대한 시뮬레이션 결과를 Figs. 19, 20에 나타내었다.

회수율의 경우 1단 분리막에서 최대 2% 미만으로 나타났고, 다단 분리막에서 최대 1% 미만으로 차이가 나타남을 확인할 수 있었다. 이로써 수립한 분리막 시뮬레이션 모델을 본 실험데이터에도 적용가능함을 확인하였다.

4. 결론

핵융합 배기가스에 포함된 수소동위원소를 회수하는 데 있어서 실험과 시뮬레이션을 통하여 pilot, demo, 상용화에 적용할 수 있는 기초자료를 확보하고자 하였다.

1단 및 2단 Pd 분리막 실험을 통해 수소동위원소의 회수율을 측정하였다. 유량이 증가함에 따라 회수율이 소폭 감소하는 것을 확인하였고, 1단 분리막을 사용하여 가장 낮은 유량인 0.5 L/min을 흘려주었을 때 두 가지의 조성에서 회수율은 약 99.2% 정도로 동일하게 나타났다. 1단 및 2단 분리막 연결 실험의 경우 전 유량 범위에 걸쳐 두 가지 조성 모두에서 전체 회수율 99.9% 이상을 얻을 수 있었다. 대기로 방출될 시 위험한 방사성 물질인 수소동위원소(삼중수소)를 최대한 회수하기 위해 회수율을 0.1%라도 올

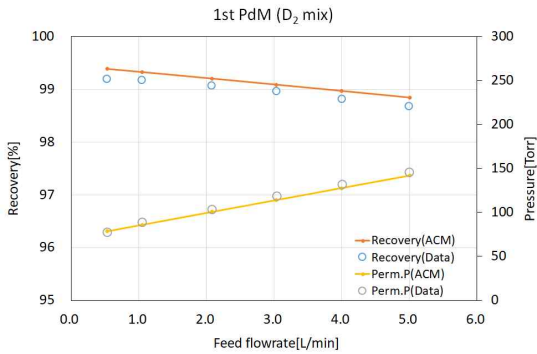


Fig. 17. 1st Pd membrane recovery (D₂-mix)

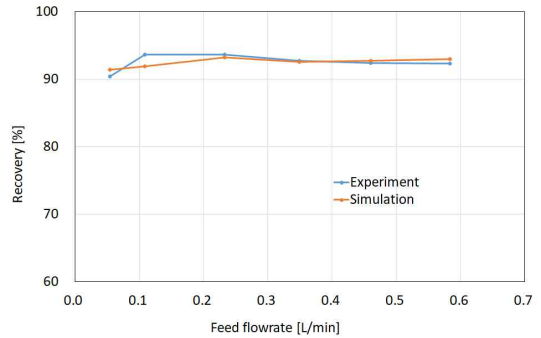


Fig. 19. Comparison results of recovery (1st)

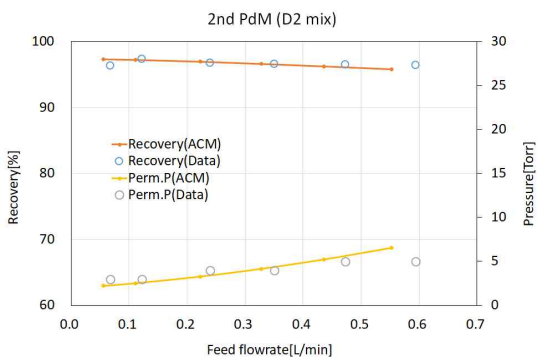


Fig. 18. 2nd Pd membrane recovery (D₂-mix)

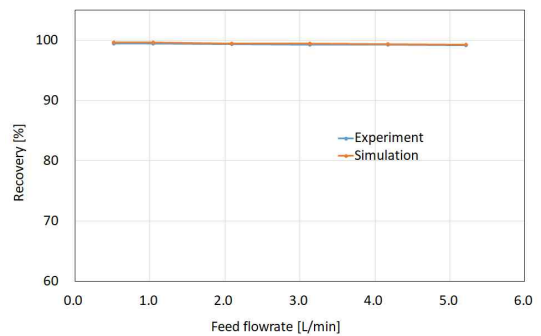


Fig. 20. Comparison results of recovery (1st-2nd)

릴 필요가 있다. 이에 다단 분리막 실험을 통해 수소 동위원소 회수율을 높일 수 있음을 확인하였다.

분리막에 유입되는 feed gas 조성이 90% H₂/He과 D₂-mix인 경우 Pd 분리막의 회수율은 큰 차이를 보이지 않았다. 따라서, 분리막 면적 대비 저유량에서 H₂에 대한 회수율과 D₂에 대한 회수율은 유사한 결과를 얻었으므로 Q₂ 공정에도 적용할 수 있을 것으로 판단된다.

다음으로 Pd 분리막과 vacuum pump에 대한 시뮬레이션 모델식을 수립하였고, 실험 데이터를 기반으로 실시한 시뮬레이션 결과 전체적으로 1-2% p 이하의 차이를 나타내어 타당성 있는 결과를 얻었다고 판단한다.

본 연구 결과는 핵융합 배기가스로부터 수소동위원소를 회수하기 위한 기술의 일부로 활용할 수 있을 것으로 기대하고 있다.

후 기

This work was supported by the ministry of Science, ICT and Future Planning of the Republic of Korea under the Korean ITER project contract.

References

1. S. H. Yun, S. Y. Cho, H. G. Lee, and K. J. Jung, "ITER project – introduction of tritium fuel cycle technology", *News & Information for Chemical Engineers*, Vol. 33, No. 1, 2015, pp. 28–33. Retrieved from <https://www.cheric.org/PDF/NICE/NI33/NI33-1-0028.pdf>.
2. W. C. Jung, P. K. Jung, J. W. Kim, and H. M. Moon, "Technology for hydrogen isotopes recovery from nuclear fusion exhaust gas", *News & Information for Chemical Engineers*, Vol. 33, No. 1, 2015, pp. 43–49. Retrieved from <https://www.cheric.org/PDF/NICE/NI33/NI33-1-0043.pdf>.
3. A. Sieverts, "Absorption of gases by metals", *Zeitschrift für Metallkunde*, Vol. 21, 1929, pp. 37–46.
4. F. J. Ackerman and G. J. Koskinas, "Permeation of hydrogen and deuterium through palladium–silver alloys", *J. Chem. Eng. Data*, Vol. 17, No. 1, 1972, pp. 51–55, doi: <https://doi.org/10.1021/je60052a011>.
5. F. J. Ackerman and G. J. Koskinas, "A model for predicting the permeation of hydrogen–deuterium–inert gas mixtures through palladium tubes", *Ind. Eng. Chem. Fundamen*, Vol. 11, No. 3, 1972, pp 332–338, doi: <https://doi.org/10.1021/i160043a008>.
6. M. H. Chang, S. Y. Cho, M. K. Lee, S. H. Y, H. G. Kang, H. S. Chung, K. M. Song, and D. J. Kim, "Study on pump combinations for improving delivery rates of hydrogen", *Fusion Engineering and Design*, Vol. 85, No. 10–12, 2010, pp. 2022–2026, doi: <https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2010.07.013>.