

## 요오드-황 열화학 수소 제조를 위한 분젠 반응 공정 연구

강영한 · 류재춘 · 박주식\* · 황갑진\* · 이상호\* · 배기광\* · 김영호†

충남대학교 공과대학 정밀공업화학과, BK21-에너지환경소재사업단  
305-764 대전시 유성구 궁동 220  
\*한국에너지기술연구원  
305-343 대전시 유성구 장동 71-2  
(2006년 7월 13일 접수, 2006년 7월 20일 채택)

## The Study on Bunsen Reaction Process for Iodine-Sulfur Thermochemical Hydrogen Production†

Young-Han Kang, Jae-Chun Ryu, Chu-Sik Park\*, Gab-Jin Hwang\*,  
Sang-Ho Lee\*, Ki-Kwang Bae\* and Young-Ho Kim†

Department of Fine Chemical Engineering and Chemistry, BK21-E<sup>2</sup>M, Chungnam National University,  
220, Gung-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-764, Korea

\*Korea Institute of Energy Research, 71-2, Jang-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-343, Korea

(Received 13 July 2006; accepted 20 July 2006)

### 요 약

원자력 열을 이용한 요오드-황 열화학 수소 제조 사이클에서 분젠 공정 부분의 고효율 운전을 목적으로 2 액상(황산 상과 HI<sub>x</sub> 상)으로의 분리 및 H<sub>2</sub>O의 분배를 위한 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-HI-H<sub>2</sub>O-I<sub>2</sub> 혼합 계의 공정 특성을 연구하였다. 공정 변수 실험은 298~353 K의 온도 범위와 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/HI/H<sub>2</sub>O/I<sub>2</sub> = 1/2/14~20/0.5~8.0의 몰 조성 범위에서 수행했다. 결과로서, SO<sub>2</sub>-I<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 분젠 반응계를 위하여 계산에 의해 2 액상으로 분리되는 분리점 및 포화점의 사이의 범위를 결정하였다. 각 상내 불순물들(황산 상내 HI 및 I<sub>2</sub> 그리고 HI<sub>x</sub> 상내 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)이 최소화되는 최적의 결과는 가장 높은 온도인 353 K와 가장 높은 I<sub>2</sub> 몰 농도에서 얻을 수 있었다. 이 조건에서 황산 상을 위한 HI/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>와 HI<sub>x</sub> 상을 위한 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/HI<sub>x</sub> 몰 비율은 각각 0.024와 0.028였다. 각 상으로 H<sub>2</sub>O의 분배를 위하여 HI<sub>x</sub>와 H<sub>2</sub>O 사이의 친화력이 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>와 H<sub>2</sub>O 사이의 친화력보다 우세한 것으로 나타났으며, HI<sub>x</sub>와 H<sub>2</sub>O 사이의 친화력은 온도 증가에 따라 감소하고 I<sub>2</sub> 몰 농도에 따라 증가했다.

**Abstract** – For highly efficient operation of a Bunsen process section in an iodine-sulfur thermochemical hydrogen production cycle using nuclear heat, the process characteristics of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-HI-H<sub>2</sub>O-I<sub>2</sub> mixture system for separating into two liquid phases (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-rich phase and HI<sub>x</sub>-rich phase) and the distribution of H<sub>2</sub>O to each phase were investigated. The experiments for process variables were carried out in the temperature range, from 298 to 353 K, and in the H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/HI/H<sub>2</sub>O/I<sub>2</sub> molar ratio of 1/2/14~20/0.5~8.0. As the results, for the SO<sub>2</sub>-I<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O Bunsen reaction system, the ranges between the starting point and the saturation point for two liquid phases separation were determined by calculation. The best result for the minimization of impurities (HI and I<sub>2</sub> in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> phase and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in HI<sub>x</sub> phase) in each phase was obtained in an optimum condition with the highest temperature of 353 K and the highest I<sub>2</sub> molar composition. In this condition, the HI/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> molar ratio in the H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-rich phase and the H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/HI<sub>x</sub> molar ratio in the HI<sub>x</sub>-rich phase were 0.024 and 0.028, respectively. For the distribution of H<sub>2</sub>O to each phase, it is appeared that the affinity between HI<sub>x</sub> and H<sub>2</sub>O was more superior to that between H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and H<sub>2</sub>O. The affinity between HI<sub>x</sub> and H<sub>2</sub>O was decreased with increasing temperature but increased with increasing I<sub>2</sub> molar composition.

Key words: Iodine-Sulfur Cycle, Hydrogen Production, Bunsen Process, Two Liquid Phases Separation, H<sub>2</sub>O Distribution

### 1. 서 론

산업화가 진행되고 삶의 질적 향상에 대한 요구가 증가함에 따라 현대 사회는 에너지 과소비형 산업 구조로의 전환이 급속하게 진행

되고 있다. 그러나 화석 연료를 기초로 한 산업구조는 이미 화석 연료의 고갈, 대기오염, 지구 온난화 등 인류의 번영을 가로막는 역기능적 문제점을 초래하고 있다. 따라서 궁극적으로 에너지와 환경 문제를 동시에 해결할 수 있는 대체에너지 및 신에너지 기술 개발이 절실히 요구되고 있다. 이때 수소는 연소시 물 이외의 다른 환경 오염물질을 배출하지 않는 무공해 미래 에너지원으로서 태양 및 원자

† To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: yh\_kim@cnu.ac.kr



다. 제조된 모의 용액의 약 80 mL 정도의 양을 채취하여 혼합 용기에 넣은 다음 정확히 무게를 칭량하였다. 다음은 잘 분쇄된 요오드( $I_2$ , 99 wt%, Junsei)를 원하는 조성을 얻을 수 있도록 계산된 양을 칭량하여 혼합 용기에 주입하였다. 혼합 용기를 실험 장치에 장착한 후, 약 200 rpm의 교반 속도로 교반시키며 항온조의 온도를 상승시켰다. 혼합 용기의 온도가 원하는 온도에 도달했을 때부터 시간을 측정하여 4시간 동안 충분히 혼합시켰다. 전 연구자들[6]에 의해 사용되었던 방식처럼 전자식 교반기를 사용하는 경우 많은 양의 요오드 분말을 첨가했을 때 용해 속도가 매우 지연되어 4시간 이상의 오랜 시간에서도 평형에 도달되지 않는 경우도 있었으나, 기계식 교반 방식으로 교체한 이후부터는 약 1시간 정도면 충분히 평형에 도달하는 것을 관찰할 수 있었다. 실험이 끝난 후 먼저 2 액상으로 완전히 분리되었는가와 요오드가 완전히 용해되었는가를 확인하였다. 2액상으로서의 상 분리가 이루어졌으며  $I_2$ 가 완전히 용해된 시료의 경우, 상 분리된 물질 중의 상부 액상을 주의 깊게 분리하여 무게를 칭량한 다음 조성 분석을 위하여 시료를 채취하였다. 용기에 남아있는 하부 액상의 경우 먼저 조성 분석을 위하여 소량의 시료를 채취한 다음, 물질 수지를 확인하기 위하여 무게를 칭량하였다. 용액의 조성 분석을 위하여 먼저 수소 이온( $H^+$ ) 및 요오드( $I_2$ ) 농도는 각각 NaOH 용액 및  $Na_2S_2O_3$  용액을 사용하여 측정하였다. 이때 정확한 측정을 위하여 자동 전위 적정기(Automatic Potentiometric Titrator, KEM AT-510)를 이용하여 측정하였다. 요오드 이온( $I^-$ )의 농도는 이온 측정기(Ion Meter, Istek 735P)의 이온 전극을 사용하여 측정하였다. 분석을 위한 모든 측정은 한 시료를 위하여 7회 측정하였으며, 최고 값과 최소 값을 제외한 다음 평균 값을 계산하여  $H^+$ ,  $I_2$  및  $I^-$  농도 값을 얻었으며, 이를 기초로 각 상내 존재하는  $H_2SO_4$ , HI,  $I_2$  및  $H_2O$ 의 조성을 결정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3-1. 2액상 분리를 위한 분젠 반응 공정 조건

분젠 반응은 대부분 액상의  $H_2O$ 와 고체 분말의  $I_2$ 를 혼합한 상태에서  $SO_2$  가스를 흘려주며 진행된다. 이때  $H_2O$ 에 대한  $I_2$  첨가량( $I_2/H_2O$ 의 비) 증가에 따라 용액은 갈색의 단일 상 용액, 2액상으로 분리된 갈색 용액 그리고  $I_2$  고체와 공존하는 진한 갈색의 2액상 용액으로 변한다. 이때  $I_2$ 가 고체가 석출되지 않으며 2액상 생성물을 유지하는 조건을 발견하는 것이 전체 IS 폐사이클의 운전을 위하여 매우 중요하다. 그러나 분젠 반응의 경우 기상의  $SO_2$ , 액상의  $H_2O$  그리고 고상의  $I_2$ 가 혼합되며 반응해야 하므로 빠른 시간에 2액상 분리를 위한 혼합 반응계의 조건을 규명하는 것은 쉽지 않은 단점이 있다. 본 연구에서는 보다 안정된 조건으로서 (5)식의 생성물 용액 조성비에 해당되는 1/2/14의 물 비를 갖는  $H_2SO_4/HI/H_2O$  모의 용액을 제조하고  $I_2$ 의 양과 온도를 공정 변수로 하여 2액상 분리 조건을 연구하였으며 그 결과를 Table 1에 나타냈다.

Table 1은 궁극적으로 제조된  $H_2SO_4$ -HI- $H_2O$ - $I_2$  혼합계를 위한 평형 물 조성(mol%)을 나타낸다. 여기서  $I_2$ 의 첨가량은 0.5~8.0 사이의  $I_2/H_2SO_4$  물 비에서 변화시켰으며 온도는 298~353 K 사이에서 변화시켰다. 전체 계(global system)의 조성은 실험에 투입되기 직전에 분석된  $H_2SO_4/HI/H_2O$  모의 용액의 조성과 양 그리고 첨가된  $I_2$ 의 양을 기초로 분석한 것으로서 실험 전  $H_2SO_4$ -HI- $H_2O$ - $I_2$  혼합 계의 물 조성을 의미한다. 4시간 동안 실험한 다음, 그 혼합 계

는 가벼운 상부의 황산 상(upper  $H_2SO_4$ -rich phase)과 무거운 하부의  $HI_x$  상(down  $HI_x$  phase)으로 분리된다. 여기서  $x_{G_i}$ ,  $x_{L_i}$  및  $x_{D_i}$ 는 각각 전체 계, 상부의 황산 상 그리고 하부의  $HI_x$  상내 성분  $i$ 의 물 조성을 의미한다. 성분  $i$ 를 위한 것으로서 1, 2, 3 및 4는 각각  $H_2SO_4$ , HI,  $H_2O$  및  $I_2$ 를 의미한다. 이 결과들을 기초로 다음의 (6) 반응식을 이용하여 분젠 반응의 반응물인  $SO_2$ ,  $I_2$  및  $H_2O$ 의 물 분율을 계산하였으며, 그 결과를 Fig. 2에 도시하였다.

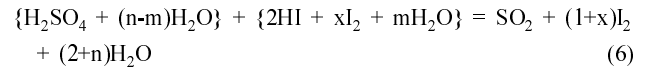


Fig. 2에 의하면,  $SO_2$ - $I_2$ - $H_2O$  분젠 반응계 내에서  $SO_2$ 의 물 분율은 0.038~0.054 사이의 범위에 모두 있으며,  $I_2$  첨가량 증가에 따라 거의 영향을 관찰할 수 없을 정도로 매우 작은 감소를 나타냈다.  $I_2$  첨가량의 영향으로서 2액상 분리를 나타내기 시작하는 점인 분리점(separation point)에서의  $I_2$  물 분율은 온도 증가에 따라 미시적으로 감소하는 경향을 나타내고 있다. 즉, 298, 313, 333 및 353 K에서 2액상 분리를 위한  $I_2$  물 분율은 각각 0.105, 0.096, 0.093 및 0.093으로 나타났다. 이 값들은 또한 Table 1에서 각각 1.00, 0.80, 0.75 및 0.75의 초기  $I_2/H_2SO_4$  물 비에 대응한다.  $I_2$ 가 더 이상 용해되지 않고 고체로 석출되기 직전인 포화점(saturation point)을 위한  $I_2$  물 분율은 온도 증가에 따라 크게 증가했다. 즉, 298, 313, 333 및 353 K에서  $I_2$  포화점을 위한 물 분율은 각각 0.181, 0.209, 0.261 및 0.333으로 나타났다. 이 값들은 또한 Table 1에서 각각 2.75, 3.50, 5.00 및 7.50의 초기  $I_2/H_2SO_4$  물 비에 대응한다. 한편, Fig. 2에서 점선으로 나타난 부분은  $SO_2$ - $I_2$ - $H_2O$  분젠 반응계를 위하여 Vitart 등[8]에 의해 제안된 2액상 분리의 한계 부분과 열역학적으로 도달하기 어려운 한계 부분을 나타낸 것이다. 실험 결과와의 비교에 의해 2액상이 분리되기 시작하는  $I_2$ 의 물 분율은 비교적 잘 일치하는 결과를 나타내고 있다. 포화점을 위한  $I_2$ 의 물 분율의 경우, 온도 증가에 따라  $I_2$ 의 물분율이 증가하는 것은 반응계 내에서  $I_2$ 의 용해도가 증가하기 때문인 것으로 이미 잘 알려져 있다[4]. Sakurai 등[6]에 의해 제안된 고농도  $I_2$ 의 운전 조건을 분석하면 368 K에서 0.393의 높은  $I_2$  물 분율에 해당된다. 그러므로 Fig. 2에서 포화점을 위한 2액상 분리 한계선은 온도와 압력 등의 조건 변화에 의해 도달 가능한  $I_2$ 의 고농도 운전 조건을 제시해 준다는 것을 지시한다.

Fig. 3은  $H_2O$ 를 제외한  $H_2SO_4$ -HI- $I_2$  삼성분계를 중심으로 298~353 K 사이에서 온도 변화에 따라 분리된 각 상내 존재하는 성분들의 양적 변화를 관찰하기 위하여 나타난 것이다. 여기서 HI 분율(HI fraction)과  $I_2$  분율( $I_2$  fraction)은 물 비를 기초로 각각  $HI/(H_2SO_4 + HI + I_2)$ 와  $I_2/(H_2SO_4 + HI + I_2)$ 에 의해 계산한 것이다. 원료 용액의 전체 조성은 온도에 관계없이 직선상에 존재하며, 온도 증가에 따라 2액상으로 분리되는 범위가 더 낮은  $I_2$  분율로부터 더 높은  $I_2$  분율까지 증가하는 것을 관찰할 수 있다. 2액상으로서의 분리 후 황산 상내 불순물로 존재하는  $I_2$  분율 및 HI 분율은 온도 증가에 따라 감소하였으며, 특히 고농도의  $I_2$ 가 첨가된 원료 용액의 조건에서 더 크게 감소하였다. 이것은 상대적으로  $HI_x$  상내 불순물인  $H_2SO_4$  분율도 동일한 조건에서 가장 크게 감소하였다. 본 연구에서 얻어진 최적의 결과가 353 K의 온도와 7의 초기  $I_2/H_2SO_4$  물 비로  $I_2$ 를 첨가한 원료 용액의 조성에서 얻어졌으며, 이때 황산 상내 HI 분율은 0.024 그리고  $HI_x$  상내 HI 분율은 0.028로 매우 낮게 나타났다. 이 결과들은 다른 조성들의  $H_2SO_4$ -HI- $H_2O$ - $I_2$  혼합 계( $H_2SO_4/HI/H_2O$

**Table 1. Data for two liquid phases separation in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(1)-HI(2)-H<sub>2</sub>O(3)-I<sub>2</sub>(4) mixture system with the initial H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/HI/H<sub>2</sub>O molar ratio of 1/2/14**

Initial I <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> molar ratio	Global system (mol%)				Upper H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -rich phase (mol%)				Down HI <sub>x</sub> -rich phase (mol%)			
	X <sub>G1</sub>	X <sub>G2</sub>	X <sub>G3</sub>	X <sub>G4</sub>	X <sub>U1</sub>	X <sub>U2</sub>	X <sub>U3</sub>	X <sub>U4</sub>	X <sub>D1</sub>	X <sub>D2</sub>	X <sub>D3</sub>	X <sub>D4</sub>
298.15 K												
0.75	5.60	11.03	79.01	4.36	no phase separation							
1.00	5.52	10.87	77.91	5.69	10.14	4.79	83.71	1.36	3.85	13.07	75.81	7.26
1.25	5.45	10.72	76.84	6.99	11.77	3.73	83.35	1.14	3.33	13.06	74.66	8.95
1.50	5.37	10.58	75.80	8.25	12.97	2.96	83.32	0.75	2.53	13.43	72.98	11.05
1.75	5.30	10.44	74.79	9.47	13.67	2.51	83.05	0.78	2.35	13.24	71.88	12.53
2.00	5.23	10.30	73.81	10.66	14.05	2.11	83.33	0.51	2.14	13.17	70.47	14.22
2.25	5.26	10.17	72.85	11.83	15.33	1.80	82.49	0.39	1.75	12.98	69.61	15.67
2.50	5.10	10.04	71.91	12.96	13.86	1.56	83.96	0.62	1.86	13.16	67.47	17.51
2.75	5.03	9.91	71.00	14.06	16.30	1.36	82.04	0.29	1.37	12.68	67.41	18.53
3.00	4.97	9.78	70.11	15.13	solidification							
313.15 K												
0.75	5.57	11.21	78.43	4.79	no phase separation							
0.80	5.55	11.18	78.24	5.03	8.96	2.77	86.71	1.55	4.18	14.57	74.82	6.43
1.00	5.49	11.05	77.34	6.11	10.64	2.39	86.11	0.86	3.46	14.46	73.90	8.18
2.00	5.19	10.46	73.18	11.17	12.06	1.36	85.99	0.59	2.61	13.88	68.36	15.15
3.00	4.93	9.92	69.44	15.71	14.85	0.87	84.13	0.15	1.32	13.22	64.09	21.37
3.50	4.81	9.68	67.71	17.81	10.82	0.53	88.57	0.08	2.27	13.53	58.92	25.28
4.00	4.69	9.44	66.06	19.81	solidification							
333.15 K												
0.65	5.54	11.11	79.61	3.74	no phase separation							
0.75	5.49	11.03	79.02	4.45	9.40	2.93	86.70	0.98	3.73	14.69	75.56	6.02
1.00	5.42	10.88	77.93	5.78	10.46	1.93	86.91	0.71	3.27	14.69	74.10	7.93
2.00	5.13	10.30	73.81	10.75	11.69	0.71	87.36	0.24	2.88	13.61	69.15	14.37
3.00	4.88	9.79	70.11	15.23	11.58	0.63	87.56	0.22	2.77	12.66	64.64	19.93
4.00	4.64	9.32	66.76	19.28	13.78	0.61	85.48	0.12	1.39	12.42	60.09	26.10
5.00	4.43	8.90	63.72	22.95	15.69	0.51	83.71	0.09	0.25	12.01	56.30	31.44
5.50	4.33	8.70	62.30	24.67	solidification							
353.15 K												
0.50	5.62	11.23	80.05	3.09	no phase separation							
0.75	5.54	11.07	78.92	4.46	7.97	1.93	89.40	0.70	4.29	15.78	73.52	6.41
1.00	5.47	10.92	77.81	5.80	9.37	1.68	88.40	0.55	3.52	15.52	72.54	8.42
3.00	4.92	9.82	69.99	15.27	13.43	0.81	85.57	0.18	1.63	13.30	63.98	21.09
5.00	4.47	8.92	63.60	23.01	13.38	0.67	85.85	0.10	1.64	11.55	56.53	30.28
6.00	4.27	8.53	60.82	26.37	15.02	0.81	84.05	0.12	1.20	10.74	54.18	33.87
7.00	4.09	8.18	58.27	29.46	15.57	0.37	84.04	0.03	1.30	10.08	52.00	36.62
7.50	4.02	8.02	57.18	30.78	15.94	0.43	83.56	0.06	1.70	9.50	52.06	36.74
8.00	3.93	7.85	55.91	32.32	solidification							

Where  $x_{Gi}$ ,  $x_{Ui}$  and  $x_{Di}$  are the molar compositions of component  $i$  ( $i=1, 2, 3$  and  $4$ ) in a global system, an upper H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-rich phase and a down HI<sub>x</sub>-rich phase, respectively.

물 비=1/1.46/18.38, 1/1.47/14.78 그리고 1/0.71/12.78)를 연구한 Sakurai 등[6]의 결과와 비교하여 매우 유사하였다. 이것은 각 상내 불순물들의 양이 혼합 계내 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/HI/H<sub>2</sub>O의 물 비 변화에 따라 크게 영향받지 않고 온도와 I<sub>2</sub> 농도에 크게 의존한다는 것을 의미한다. 전체적으로 IS 폐사이클내 분젠 공정 부분의 고효율 운전을 위하여 가능한 높은 온도의 조건과 그 온도에서 I<sub>2</sub> 포화점 부근의 고농도 I<sub>2</sub> 조건이 요구된다는 것을 제안할 수 있다.

### 3-2. 각 상으로의 물의 분배비에 미치는 영향

IS 폐사이클의 공정 운전을 위하여 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-HI-H<sub>2</sub>O-I<sub>2</sub> 혼합 계에서 공정 조건의 변화에 따른 2액상 내 H<sub>2</sub>O의 분배 특성을 이해하

는 것은 매우 중요하다. Fig. 4는 I<sub>2</sub>의 첨가량과 298~353 K 사이의 온도 변화에 따라 각 상으로 분리되는 H<sub>2</sub>O의 분배비를 관찰한 것이다. 즉, 원료 용액의 초기 조성에서 1몰의 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 기준으로 한 14몰의 H<sub>2</sub>O가 각각 황산 상 및 HI<sub>x</sub> 상으로 분배되는 물 수를 나타낸 것이다. 298 K에서의 결과는 I<sub>2</sub> 첨가량에 관계없이 약 4몰의 H<sub>2</sub>O가 황산 상으로 약 10몰의 H<sub>2</sub>O가 HI<sub>x</sub> 상으로 분배된다. 그러나 2액상으로의 분리가 시작되는 점 부근인 1의 I<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 초기 물 비율 조건에서 황산 상내 H<sub>2</sub>O의 물 수는 353 K에서 5.38몰까지 온도 증가에 따라 증가한다. 상대적으로 HI<sub>x</sub> 상내 H<sub>2</sub>O의 물 수는 353 K에서 8.86몰까지 감소한다. 한편, 353 K에서 I<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 초기 물 비율의 증가에 따라 황산 상내 H<sub>2</sub>O의 물 수는 5.38몰부터 점차

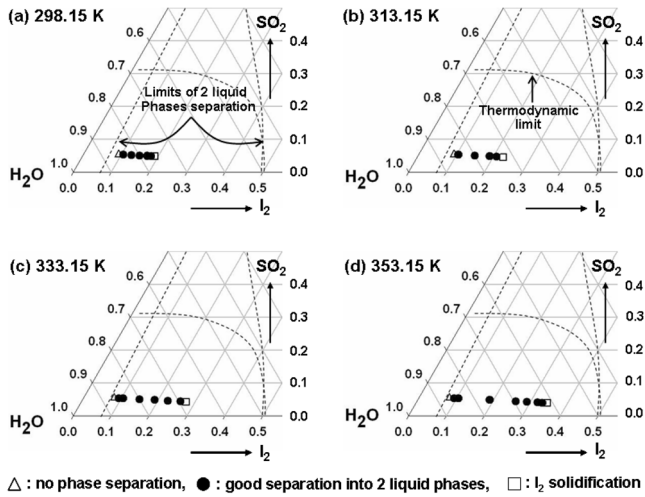


Fig. 2. Conditions of SO<sub>2</sub>-I<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O Bunsen reaction system for two liquid phases separation at various temperatures of (a) 298.15 K, (b) 313.15 K, (c) 333.15 K and (d) 353.15 K.

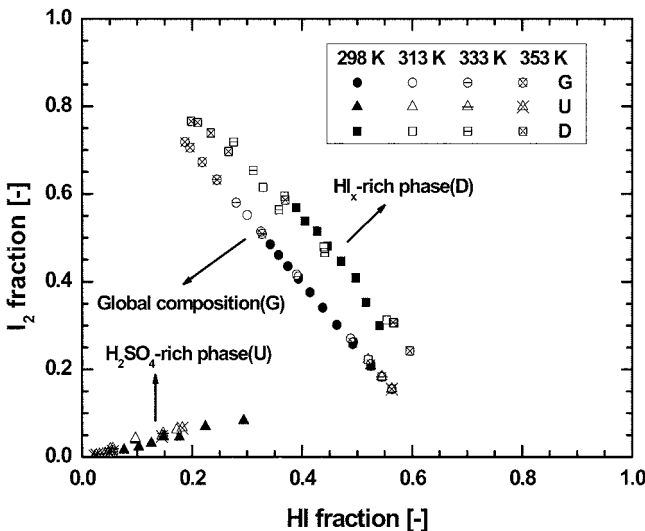


Fig. 3. Effect of temperature on I<sub>2</sub> and HI fractions in each liquid phase. I<sub>2</sub> and HI fractions are calculated by I<sub>2</sub>/(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+HI+I<sub>2</sub>) and HI/(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+HI+I<sub>2</sub>), respectively, based on molar ratios of the H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-HI-H<sub>2</sub>O-I<sub>2</sub> mixture system.

적으로 감소하여 3.38몰(7.5의 I<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 초기 몰 비율)에 도달하는 반면, 상대적으로 HI<sub>x</sub> 상내 H<sub>2</sub>O의 몰 수는 8.86몰부터 10.85몰까지 증가했다.

이 결과는 I<sub>2</sub>가 HI와 착화합물로 존재하는 HI<sub>x</sub>와 H<sub>2</sub>O 사이의 친화력이 공정 조건에 따라 영향을 받는다는 것을 의미한다. 먼저 황산 상과 HI<sub>x</sub>상으로의 H<sub>2</sub>O의 분배비 측면에서 HI<sub>x</sub>와 H<sub>2</sub>O의 친화력이 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>와 H<sub>2</sub>O의 친화력보다 우세하다는 것을 알 수 있다. 이때 온도의 증가는 전체 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-HI-H<sub>2</sub>O-I<sub>2</sub>계의 2액상 모두에서 각 성분들의 활동도를 증가시키는데 기여할 것이다. 특히, 온도 증가에 따라 착물이 존재하는 HI<sub>x</sub>상에서는 HI와 I<sub>2</sub> 사이의 결합력이 약화되기 때문에, 황산상과 비교하여 HI<sub>x</sub>와 H<sub>2</sub>O 사이의 친화력 감소에 더 큰 영향을 미친 것으로 사료된다. 한편, 높은 온도라 할지라도 고 농

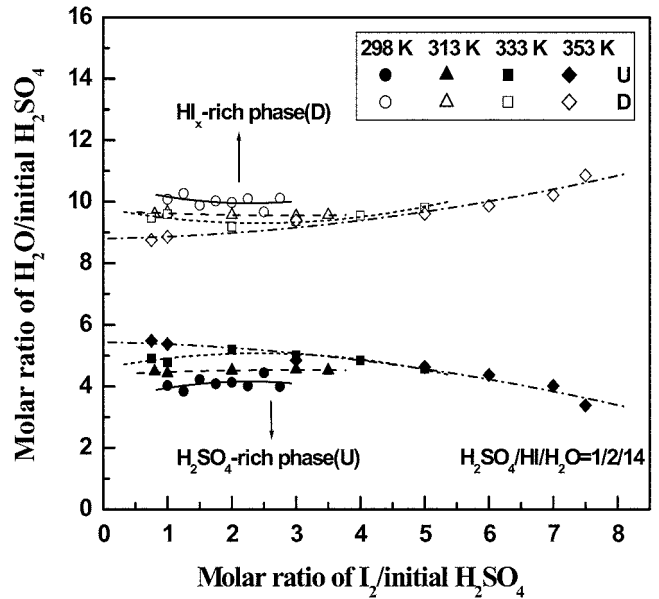


Fig. 4. Effects of the initial iodine addition amount and temperature on the distribution ratio of H<sub>2</sub>O into each phase in the H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-HI-H<sub>2</sub>O-I<sub>2</sub> mixture system.

도의 I<sub>2</sub> 조건의 경우 HI<sub>x</sub>의 x 값은 크게 증가한다. 이것은 HI<sub>x</sub> 상에서 HI 주위에 착물로 존재하는 I<sub>2</sub>가 상대적으로 많다는 것을 의미한다. 이와 같은 상을 유지하기 위하여 HI<sub>x</sub>와 H<sub>2</sub>O 사이의 친화력이 더 강화되었고, 이로 인해 HI<sub>x</sub> 상으로 H<sub>2</sub>O의 분배비가 증가했을 것으로 판단된다.

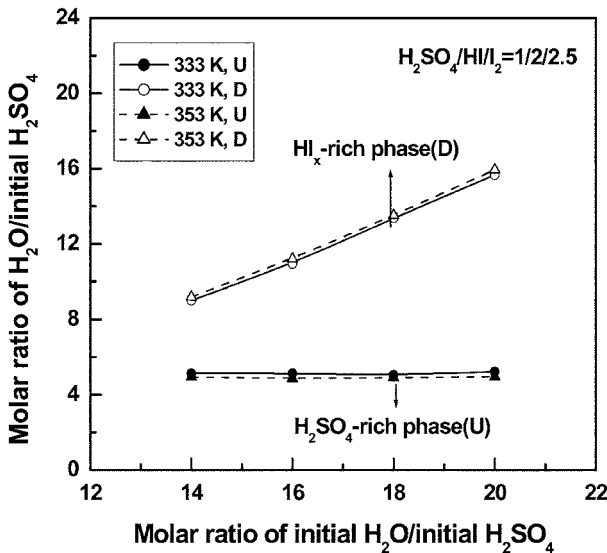
더 나아가 각 상으로 H<sub>2</sub>O의 분배비에 미치는 H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 몰 비의 효과를 관찰하기 위하여 1/2/14, 1/2/16, 1/2/18 및 1/2/20의 몰 비를 갖는 여러 조성의 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/HI/H<sub>2</sub>O 모의 용액을 제조하였다. 제조된 모의 용액으로 2.5의 I<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 몰 비율이 되도록 I<sub>2</sub>를 첨가하여 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-HI-H<sub>2</sub>O-I<sub>2</sub> 혼합 계를 제조하였으며, 333 K 및 353 K의 두 온도에서 H<sub>2</sub>O의 분배비에 미치는 특성을 관찰하였다. Table 2는 전체적으로 H<sub>2</sub>O의 양을 증가시켜 제조한 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-HI-H<sub>2</sub>O-I<sub>2</sub> 혼합 계의 평형 몰 조성(mol%)을 나타낸 것이다. 그리고 Fig. 5는 각 상으로 H<sub>2</sub>O 분배비에 미치는 초기 H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 몰 비 및 온도의 영향을 관찰한 것이다.

Fig. 5에 의하면, 초기 원료 용액의 조성에서 1몰의 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 기준으로 하여 14-20몰 사이에서 H<sub>2</sub>O의 몰 수를 증가시키더라도 황산 상내 H<sub>2</sub>O의 몰 수는 변화없이 거의 일정한 값을 나타냈다. 즉, 황산 상내 H<sub>2</sub>O의 몰 수는 333 K의 경우 평균적으로 약 5.1몰이었으며, 353 K의 경우 약 4.9몰로 나타났다. 상대적으로 HI<sub>x</sub> 상의 몰 수는 첨가된 H<sub>2</sub>O의 몰 수 증가량에 비례하여 일정하게 증가하는 경향을 나타냈다. 이 결과는 HI<sub>x</sub>와 H<sub>2</sub>O 사이의 친화력이 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>와 H<sub>2</sub>O 사이의 친화력보다 매우 크고, 이로 인해 각 상으로의 H<sub>2</sub>O 분배비가 HI<sub>x</sub>와 H<sub>2</sub>O 사이의 친화력에 의해 크게 의존하고 있다는 앞의 설명을 지지한다. 결과적으로 Nomura 등[3]에 의해 제안된 (5)식에서처럼 항상 14몰의 H<sub>2</sub>O 증에 약 4몰이 황산 상으로 그리고 약 10몰이 HI<sub>x</sub> 상으로 분배되는 것은 아니라는 것을 알 수 있다. 또한, 각상으로의 H<sub>2</sub>O 분배비는 공정 조건들 중에 온도와 I<sub>2</sub>의 농도에 비교적 크게 의존한다는 것을 발견했다. 상기 결과들은 IS 폐사

**Table 2. Data for two liquid phases separation in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(1)-HI(2)-H<sub>2</sub>O(3)-I<sub>2</sub>(4) mixture system with the initial H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/HI/I<sub>2</sub> molar ratio of 1/2/2.5**

Initial H <sub>2</sub> O/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> molar ratio	Global system (mol%)				Upper H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -rich phase (mol%)				Down HI <sub>x</sub> -rich phase (mol%)			
	X <sub>G1</sub>	X <sub>G2</sub>	X <sub>G3</sub>	X <sub>G4</sub>	X <sub>U1</sub>	X <sub>U2</sub>	X <sub>U3</sub>	X <sub>U4</sub>	X <sub>D1</sub>	X <sub>D2</sub>	X <sub>D3</sub>	X <sub>D4</sub>
333.15 K												
14	5.04	10.28	71.32	13.35	13.56	0.85	85.36	0.23	1.34	14.38	65.22	19.06
16	4.61	9.46	74.17	11.76	12.91	1.06	85.72	0.31	1.45	12.66	69.76	16.14
18	4.18	8.22	76.94	10.66	11.96	1.35	86.25	0.45	1.66	10.45	73.92	13.97
20	3.76	7.86	78.52	9.86	10.95	1.90	85.90	1.24	1.63	9.63	76.33	12.41
353.15 K												
14	5.04	10.28	71.32	13.35	12.47	0.76	86.52	0.25	2.04	14.14	65.17	18.65
16	4.61	9.46	74.17	11.76	11.99	0.96	86.73	0.32	2.04	12.43	69.78	15.76
18	4.18	8.22	76.93	10.67	11.39	1.22	86.95	0.44	1.95	10.38	73.85	13.82
20	3.76	7.86	78.52	9.86	10.48	1.58	87.29	0.65	1.93	9.57	76.14	12.36

Where x<sub>Gi</sub>, x<sub>Ui</sub> and x<sub>Di</sub> are the molar compositions of component i(=1,2,3 and 4) in a global system, an upper H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-rich phase and a down HI<sub>x</sub>-rich phase, respectively.



**Fig. 5. Effect of the initial H<sub>2</sub>O addition amount on the distribution ratio of H<sub>2</sub>O into each phase in the H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-HI-H<sub>2</sub>O-I<sub>2</sub> mixture system with the initial H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/HI/I<sub>2</sub> molar ratio of 1/2/2.5.**

이들의 운전 조건 도출, 물질 수지 및 공정 효율 계산에 유용하게 활용될 수 있을 것이다.

#### 4. 결 론

요오드-황 열화학 수소 제조 폐사이클의 분젠 공정 부분에서 2액상 분리를 위한 분젠 반응의 조건 및 각 상으로의 H<sub>2</sub>O 분배비에 미치는 공정 변수들의 영향을 연구하였다. 공정 변수를 위한 실험은 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/HI/H<sub>2</sub>O/I<sub>2</sub>=1/2/14~20/0.5~8.0 몰 비의 조성 범위와 298 K~353 K의 온도 범위에서 진행하였으며 각각의 영향을 체계적으로 관찰한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) SO<sub>2</sub>-I<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 분젠 반응계를 위하여 계산된 2액상 분리 점은 온도 증가에 따라 미시적으로 감소하였으나 대부분 0.1 부근의 I<sub>2</sub> 몰

분율에서 나타났다. 한편, 용액 내 고체 I<sub>2</sub>가 석출되지 않으며 2액상 분리가 유지될 수 있는 포화점을 위한 I<sub>2</sub>몰 조성은 열역학적 한계 범위내에서 온도 증가에 따라 크게 증가했다.

(2) 2액상으로의 분리 후, 각 상내 불순물들(황산 상을 위한 HI와 I<sub>2</sub> 그리고 HI<sub>x</sub>상을 위한 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)의 양은 I<sub>2</sub> 몰 농도가 증가함에 따라 감소했다. 즉, 불순물들의 양은 각 온도를 위하여 포화점의 I<sub>2</sub> 몰 농도에서 가장 낮았으며, 연구된 범위 중 가장 높은 온도인 353 K와 포화점 부근의 I<sub>2</sub> 몰 농도에서 최고의 결과를 얻었다. 이 조건에서 황산 상을 위한 HI/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>와 HI<sub>x</sub>상을 위한 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/HI<sub>x</sub>몰 비율은 각각 0.024와 0.028이다.

(3) 황산 상과 HI<sub>x</sub>상으로의 H<sub>2</sub>O의 분배비는 온도 및 I<sub>2</sub> 농도에 의존하는 것으로 나타났다. 같은 몰 조성의 혼합 용액에서 온도가 증가함에 따라 HI<sub>x</sub>상으로 분배되는 H<sub>2</sub>O의 양은 감소하고 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 상으로 분배되는 물의 양은 증가하는 것으로 나타났다. 반면, 같은 온도에서 혼합 용액 내 I<sub>2</sub> 농도가 증가함에 따라 HI<sub>x</sub> 상으로 분배되는 H<sub>2</sub>O의 양은 증가하고 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 상으로 분배되는 물의 양은 감소하는 것으로 나타났다. 더 나아가 같은 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/HI/I<sub>2</sub> 몰 비와 온도에서 H<sub>2</sub>O의 양을 증가시키에 따라 혼합 용액 내로 증가되는 H<sub>2</sub>O의 양은 모두 HI<sub>x</sub>상으로 분배되었다. 이 모든 것은 HI<sub>x</sub>와 H<sub>2</sub>O 사이의 친화력과 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>와 H<sub>2</sub>O 사이의 친화력 차이에 의해 기인한 것으로 논의되었다.

#### 감 사

본 연구는 ‘원자력수소 생산기술 개발 및 실증사업’의 일환으로 추진된 것이며 과학기술부의 재정지원에 감사드립니다.

#### 참고문헌

1. Funk, J. E. and Reinstrom, R. M., "Energy Requirements in the Production of Hydrogen from Water," *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Develop.*, **5**(3), 336-342(1966).
2. Kubo, S., Nakajima, H., Kasahara, S., Higashi, S., Masaki, T., Abe, H. and Onuki, K., "A Demonstration Study on a Closed-cycle Hydrogen Production by the Thermochemical Water-splitting Iodine-sulfur Process," *Nuclear Engineering and Design*,

- 233, 347-354(2004).
3. Norman, J. H., Besenbruch, G. E., Brown, L. C., O'Keefe, D. R. and Allen, C. L., "Thermochemical Water-splitting Cycle: Bench-scale Investigations and Process Engineering;" GA-A 16713(1982).
  4. Onuki, K., Nakajima, H., Ioka, I., Futakawa, M. and Shimizu, S., "IS Process for Thermochemical Hydrogen Production;" JAERI-Review 94-006(1994).
  5. Sakurai, M., Nakajima, H., Onuki, K., Ikenoya, K. and Shimizu, S., "Preliminary Process Analysis for the Closed Cycle Operation of the Iodine-sulfur Thermochemical Hydrogen Production Process;" *Int. J. Hydrogen Energy*, **24**, 603-612(1999).
  6. Sakurai, M., Nakajima, H., Onuki, K. and Shimizu, S., "Investigation of 2 Liquid Phase Separation Characteristics on the Iodine-sulfur Thermochemical Hydrogen Production Process;" *Int. J. Hydrogen Energy*, **25**, 605-611(2000).
  7. Sakurai, M., Nakajima, H., Amir, R., Onuki, K. and Shimizu, S., "Experimental Study on Side-reaction Occurrence Condition in the Iodine-sulfur Thermochemical Hydrogen Production;" *Int. J. Hydrogen Energy*, **25**, 613-619(2000).
  8. Vitart, X., Borgard, J. M., Goldstein, S. and Colette, S., "Investigation of the I-S Cycle for Massive Hydrogen Production;" Second Information Exchange Meeting for Nuclear Production of Hydrogen, October, Argonne, Illinois, 99-109(2003).
  9. Nomura, M., Fujiwara, S., Ikenoya, K., Kasahara, S., Nakajima, H., Kubo, S., Hwang, G. J., Choi, H. S. and Onuki, K., "Application of an Electrochemical Membrane Reactor to the Thermochemical Water Splitting IS Process for Hydrogen Production;" *J. Membrane Sci.*, **240**, 221-226(2004).
  10. Kubo, S., Kasahara, S., Okuda, H., Terada, A., Tanaka, N., Inaba, Y., Ohashi, H., Inagaki, Y., Onuki, K. and Hino, R., "A Pilot Test Plan of the Thermochemical Water-splitting Iodine-sulfur Process;" *Nuclear Engineering and Design*, **233**, 355-362(2004).
  11. Vitart, X., Duigou, A. L. and Carles, P., "Hydrogen Production Using the Sulfur-iodine Cycle Coupled to a VHTR: an Overview;" *Energy Conversion and Management*, **47**, 2740-2747(2006).
  12. Kasahara, S., Hwang, G. J., Nakajima, H., Choi, H. S., Onuki, K. and Nomura, M., "Effects of the Process Parameters of the IS Process on Total Thermal Efficiency to Produce Hydrogen from Water;" *J. Chem. Eng. Japan*, **36**(7), 887-899(2003).
  13. Kasahara, S., Kubo, S., Onuki, K. and Nomura, M., "Thermal Efficiency Evaluation of HI Synthesis/concentration Procedure in the Thermochemical Water Splitting IS Process;" *Int. J. Hydrogen Energy*, **29**, 579-587(2004).
  14. Goldstein, S., Borgard, J. M. and Vitart, X., "Upper Bound and Best Estimate of the Efficiency of the Iodine Sulfur Cycle;" *Int. J. Hydrogen Energy*, **30**, 619-626(2005).