

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-E²M, 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 운영을 목적으로 2 액상(황산 상과 HI_x 상)으로의 분리 및 H₂O의 분배를 위한 H₂SO₄-HI-H₂O-I₂ 혼합 계의 공정 특성을 연구하였다. 공정 변수 실험은 298~353 K의 온도 범위와 H₂SO₄/HI/H₂O/I₂ = 1/2/14~20/0.5~8.0의 몰 조성 범위에서 수행했다. 결과로서, SO₂-I₂-H₂O 분젠 반응계를 위하여 계산에 의해 2 액상으로 분리되는 분리점 및 포화점의 사이의 범위를 결정하였다. 각 상내 불순물들(황산 상내 HI 및 I₂ 그리고 HI_x 상내 H₂SO₄)이 최소화되는 최적의 결과는 가장 높은 온도인 353 K와 가장 높은 I₂ 몰 농도에서 얻을 수 있었다. 이 조건에서 황산 상을 위한 HI/H₂SO₄와 HI_x 상을 위한 H₂SO₄/HI_x 몰 비율은 각각 0.024와 0.028였다. 각 상으로 H₂O의 분배를 위하여 HI_x와 H₂O 사이의 친화력이 H₂SO₄와 H₂O 사이의 친화력보다 우세한 것으로 나타났으며, HI_x와 H₂O 사이의 친화력은 온도 증가에 따라 감소하고 I₂ 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 H₂SO₄-HI-H₂O-I₂ mixture system for separating into two liquid phases (H₂SO₄-rich phase and HI_x-rich phase) and the distribution of H₂O 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 H₂SO₄/HI/H₂O/I₂ molar ratio of 1/2/14~20/0.5~8.0. As the results, for the SO₂-I₂-H₂O 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 I₂ in H₂SO₄ phase and H₂SO₄ in HI_x phase) in each phase was obtained in an optimum condition with the highest temperature of 353 K and the highest I₂ molar composition. In this condition, the HI/H₂SO₄ molar ratio in the H₂SO₄-rich phase and the H₂SO₄/HI_x molar ratio in the HI_x-rich phase were 0.024 and 0.028, respectively. For the distribution of H₂O to each phase, it is appeared that the affinity between HI_x and H₂O was more superior to that between H₂SO₄ and H₂O. The affinity between HI_x and H₂O was decreased with increasing temperature but increased with increasing I₂ molar composition.

Key words: Iodine-Sulfur Cycle, Hydrogen Production, Bunsen Process, Two Liquid Phases Separation, H₂O Distribution

1. 서 론

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

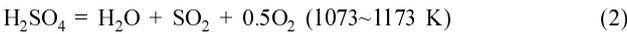
되고 있다. 그러나 화석 연료를 기초로 한 산업구조는 이미 화석 연료의 고갈, 대기오염, 지구 온난화 등 인류의 번영을 가로막는 역기능적 문제점을 초래하고 있다. 따라서 궁극적으로 에너지와 환경 문제를 동시에 해결할 수 있는 대체에너지 및 신에너지 기술 개발이 절실히 요구되고 있다. 이때 수소는 연소시 물 이외의 다른 환경 오염물질을 배출하지 않는 무공해 미래 에너지원으로서 태양 및 원자

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

력과 같은 일차 에너지원과 연결하여 물로부터 제조할 수 있을 때 선 순환 구조의 청정에너지 시스템을 달성할 수 있다.

열화학 물 분해 수소 제조법은 물로부터 수소를 제조하는 여러 방법들 중의 하나이다. 이 방법은 Funk와 Reinstrom[1]에 의해 처음 제안된 개념으로서 여러 단계의 화학 반응들을 조합하여 폐사이클(closed cycle)을 이루도록 함으로서 물의 직접 열분해를 위하여 요구되는 것보다 낮은 온도에서 물을 분해하여 수소를 제조하는 기술이다. 이 기술의 경우 일차 에너지를 위한 열원으로는 태양열 및 초고온 가스로서(VHTR; very high temperature reactor) 등이 고려될 수 있으며, 특히 1,000 °C 이하의 온도가 요구되는 열화학 사이클에서 VHTR을 이용하려는 노력이 주로 진행되고 있다.

VHTR과 연계할 수 있는 수소 제조 기술의 하나로서 요오드-황(IS; iodine-sulfur) 열화학 수소 제조 기술은 최근 일본 원자력연구소(JAERI; japan atomic research institute)에서 bench 규모 폐사이클의 연속 운전을 성공함에 따라 실용화 가능성이 큰 기술로서 세계적으로 큰 관심을 집중시키고 있다[2]. IS 사이클은 다음과 같은 세 개의 화학 반응식으로 구성된 것으로서 본래 GA(general atomic)사에 의해 처음 제안되고 연구되었다[3].

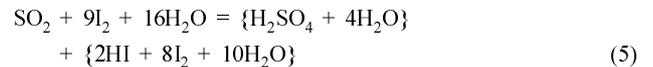
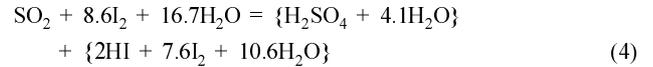


위에서 (1)식은 분젠(bunsen) 반응이라 불리우지며, 이산화황(SO₂) 가스, 요오드(I₂) 및 물(H₂O)이 반응하여 황산(H₂SO₄)과 요오드화수소(HI)를 생성한다. 생성된 H₂SO₄는 (2)식의 황산 분해 반응에 의해 H₂O, SO₂ 및 산소(O₂)로 분해되며, HI는 (3)식의 요오드화수소 분해 반응에 의해 수소(H₂)와 I₂로 분해된다. 이 3단계의 반응 과정들에 의해 전체적으로 H₂O는 H₂와 O₂로 분해되고 다른 화합물 및 원소들은 폐사이클 내부에서 순환된다.

상기 반응들을 기초로 현재 연구되고 있는 IS 폐사이클 공정의 흐름도를 Fig. 1에 나타냈다. 전체 사이클은 분젠 공정 부분, 황산 분해 공정 부분 및 요오드화수소 분해 공정 부분의 세 부분으로 크게 나눌 수 있다. 분젠 공정 부분에서 과량 I₂ 농도의 조건을 사용하는 경우, 분젠 반응으로부터 2개의 액상을 생성물로 얻을 수 있다. 생성된 2개의 액상은 분리기내에서 가벼운 상인 황산 상(H₂SO₄-

rich phase)과 무거운 상인 HI 상(HI_x-rich phase)으로 분리된다. 분리된 상들은 각각의 황산 분해 공정 부분과 요오드화수소 공정 분해 부분으로 도입되며, 그곳에서 정제, 분리 및 분해가 진행된다. 현재 각 공정 부분마다 공정 기술에 대한 많은 연구가 진행되었으며 [3-11], 각 공정들이 최적으로 운전되는 것을 가정하는 경우 이론적으로 50%에 가까운 에너지 효율을 얻을 수 있는 것으로 알려져 있다 [12-14]. 일본의 JAERI에서 석영 및 초자 재질의 장치들을 이용하여 IS 사이클의 실험실적 실증이 이루어졌다 할지라도, 아직까지 실용화를 위하여 폐사이클 운전 기술의 확립, 각 부분별 공정 효율의 향상 및 공장 건설을 위한 재료의 개발과 같이 해결해야 할 많은 문제점들이 있다.

Fig. 1과 같은 폐사이클의 정상 상태 조작을 위하여 분젠 공정 부분의 경우 공정 유체의 조성 및 유속 등을 일정하게 유지하는 것은 매우 중요하다. 이를 위하여 그동안 발표된 분젠 반응들의 결과에 의하면, Norman 등[3]에 의해 제안된 (4)식이나 Nomura 등[9]에 의해 제안된 (5)식과 유사한 조성비에서 최적 조건을 갖는 것으로 보고하고 있다. 또한 (4)식과 (5)식의 조건에서 양론적인 양보다 매우 높은 농도의 요오드와 높은 온도가 요구되는 것은 I₂의 용해도, 2액상으로의 고효율 분리 그리고 분리 후 각 상내 불순물들(황산 상내 소량의 HI와 I₂ 그리고 HI_x 상내 소량의 H₂SO₄)의 최소화를 위한 것으로 알려져 있다[6]. 그러나 아직까지 분젠 공정 부분의 효율 향상을 위하여 (4)식 및 (5)식과 유사한 조성비 부근에서 온도 및 H₂SO₄-HI-H₂O-I₂ 계의 조성비와 같은 공정 조건들의 영향을 명확히 이해할 필요성이 요구되었다.



본 연구에서는 분젠 공정 부분의 연구를 위하여 기존의 Sakurai 등[6-7]에 의해 연구되었던 방법과 유사한 방법을 사용하였으나, H₂SO₄-HI-H₂O-I₂ 계의 조성을 임의로 제조하여 연구한 것과는 달리 (5)식을 기초로 한 조성 범위인 H₂SO₄/HI/H₂O/I₂ = 1/2/14~20/0.5~8.0의 물 비에서 온도를 변수로 하여 공정 조건의 영향을 관찰하였다. 혼합 방식은 기계적인 교반 방식을 통하여 빠른 혼합이 일어나도록 하였으며, H₂SO₄-HI-H₂O-I₂ 계의 기존 실험에서 고찰되지 않았던 2액상 분리를 위한 분젠 반응의 조건, 각 상들의 물 분배비 그리고 부반응의 발생 측면에서 진전된 결과를 도출하고자 하였다.

2. 실험

2 액상 분리 특성을 측정하기 위한 실험 장치로서 혼합을 위한 용기는 250 mL 부피를 가진 유리 재질을 사용하고 내부는 테프론 재질로 된 교반기를 이용하여 기계식으로 교반할 수 있도록 구성하였다. 용기는 항온조에서 일정하게 유지되는 온도의 물이 순환할 수 있도록 함으로서 실험이 진행되는 동안 정확한 온도 조절이 이루어질 수 있도록 하였다. 실험을 위하여 먼저 황산(H₂SO₄, 95 wt%, Junsei), 요오드화수소(HI, 55~58 wt%, Kanto Chemical) 및 물(H₂O, 2차 정제 처리된 탈 이온 수)을 사용하여 H₂SO₄/HI/H₂O=1/1.5~2/14~20의 물 비 사이에서 원하는 조성을 갖는 모의 용액을 제조하였

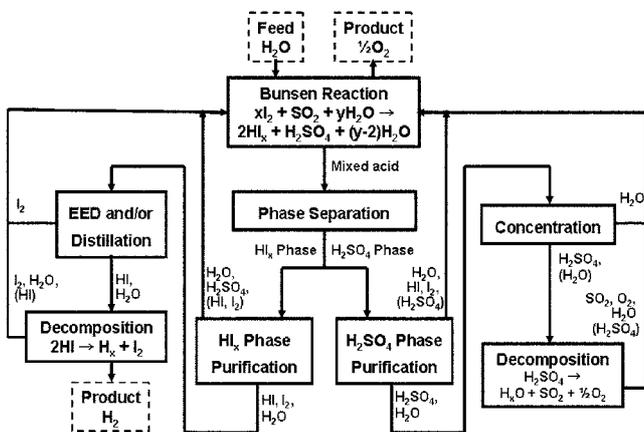


Fig. 1. Schematic flow diagram of the Iodine-Sulfur cycle for thermochemical hydrogen production.

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.

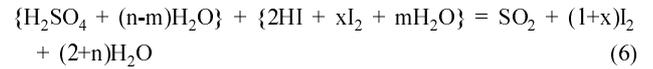


Fig. 2에 의하면, SO_2 - I_2 - H_2O 분젠 반응계 내에서 SO_2 의 물 분율은 0.038~0.054 사이의 범위에 모두 있으며, I_2 첨가량 증가에 따라 거의 영향을 관찰할 수 없을 정도로 매우 작은 감소를 나타냈다. I_2 첨가량의 영향으로서 2액상 분리를 나타내기 시작하는 점인 분리점(separation point)에서의 I_2 물 분율은 온도 증가에 따라 미시적으로 감소하는 경향을 나타내고 있다. 즉, 298, 313, 333 및 353 K에서 2액상 분리를 위한 I_2 물 분율은 각각 0.105, 0.096, 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 H₂SO₄(1)-HI(2)-H₂O(3)-I₂(4) mixture system with the initial H₂SO₄/HI/H₂O molar ratio of 1/2/14

Initial I ₂ /H ₂ SO ₄ molar ratio	Global system (mol%)				Upper H ₂ SO ₄ -rich phase (mol%)				Down HI _x -rich phase (mol%)			
	X _{G1}	X _{G2}	X _{G3}	X _{G4}	X _{U1}	X _{U2}	X _{U3}	X _{U4}	X _{D1}	X _{D2}	X _{D3}	X _{D4}
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 H₂SO₄-rich phase and a down HI_x-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 H₂SO₄/HI/H₂O의 물 비 변화에 따라 크게 영향받지 않고 온도와 I₂ 농도에 크게 의존한다는 것을 의미한다. 전체적으로 IS 폐사이클내 분젠 공정 부분의 고효율 운전을 위하여 가능한 높은 온도의 조건과 그 온도에서 I₂ 포화점 부근의 고농도 I₂ 조건이 요구된다는 것을 제안할 수 있다.

3-2. 각 상으로의 물의 분배비에 미치는 영향

IS 폐사이클의 공정 운전을 위하여 H₂SO₄-HI-H₂O-I₂ 혼합 계에서 공정 조건의 변화에 따른 2액상 내 H₂O의 분배 특성을 이해하

는 것은 매우 중요하다. Fig. 4는 I₂의 첨가량과 298~353 K 사이의 온도 변화에 따라 각 상으로 분리되는 H₂O의 분배비를 관찰한 것이다. 즉, 원료 용액의 초기 조성에서 1몰의 H₂SO₄를 기준으로 한 14몰의 H₂O가 각각 황산 상 및 HI_x 상으로 분배되는 물 수를 나타낸 것이다. 298 K에서의 결과는 I₂ 첨가량에 관계없이 약 4몰의 H₂O가 황산 상으로 약 10몰의 H₂O가 HI_x 상으로 분배된다. 그러나 2액상으로의 분리가 시작되는 점 부근인 1의 I₂/H₂SO₄ 초기 물 비율 조건에서 황산 상내 H₂O의 물 수는 353 K에서 5.38몰까지 온도 증가에 따라 증가한다. 상대적으로 HI_x 상내 H₂O의 물수는 353 K에서 8.86몰까지 감소한다. 한편, 353 K에서 I₂/H₂SO₄ 초기 물 비율의 증가에 따라 황산 상내 H₂O의 물 수는 5.38몰부터 점차

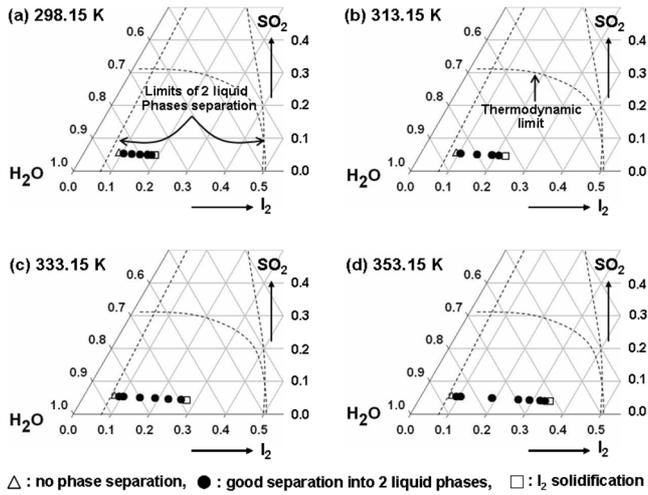


Fig. 2. Conditions of SO₂-I₂-H₂O Bunsen reaction system for two liquid phases separation at various temperatures of (a) 298.15 K, (b) 313.15 K, (c) 333.15 K and (d) 353.15 K.

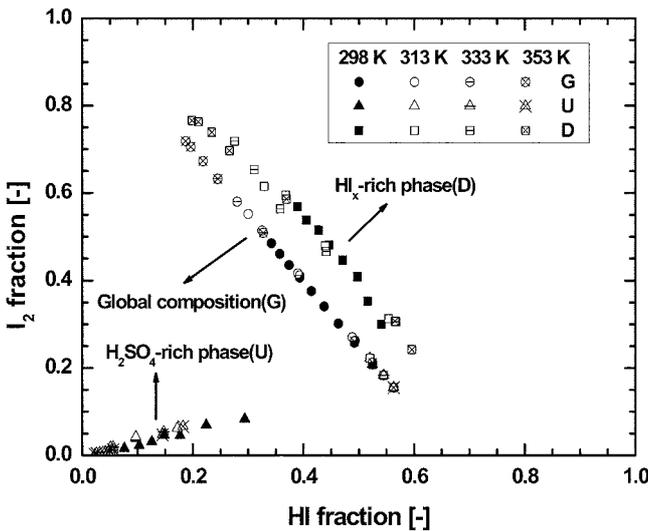


Fig. 3. Effect of temperature on I₂ and HI fractions in each liquid phase. I₂ and HI fractions are calculated by I₂/(H₂SO₄+HI+I₂) and HI/(H₂SO₄+HI+I₂), respectively, based on molar ratios of the H₂SO₄-HI-H₂O-I₂ mixture system.

적으로 감소하여 3.38몰(7.5의 I₂/H₂SO₄ 초기 몰 비율)에 도달하는 반면, 상대적으로 HI_x 상내 H₂O의 몰 수는 8.86몰부터 10.85몰까지 증가했다.

이 결과는 I₂가 HI와 착화합물로 존재하는 HI_x와 H₂O 사이의 친화력이 공정 조건에 따라 영향을 받는다는 것을 의미한다. 먼저 황산 상과 HI_x상으로의 H₂O의 분배비 측면에서 HI_x와 H₂O의 친화력이 H₂SO₄와 H₂O의 친화력보다 우세하다는 것을 알 수 있다. 이때 온도의 증가는 전체 H₂SO₄-HI-H₂O-I₂계의 2액상 모두에서 각 성분들의 활동도를 증가시키는데 기여할 것이다. 특히, 온도 증가에 따라 착물이 존재하는 HI_x상에서는 HI와 I₂ 사이의 결합력이 약화되기 때문에, 황산상과 비교하여 HI_x와 H₂O 사이의 친화력 감소에 더 큰 영향을 미친 것으로 사료된다. 한편, 높은 온도라 할지라도 고 농

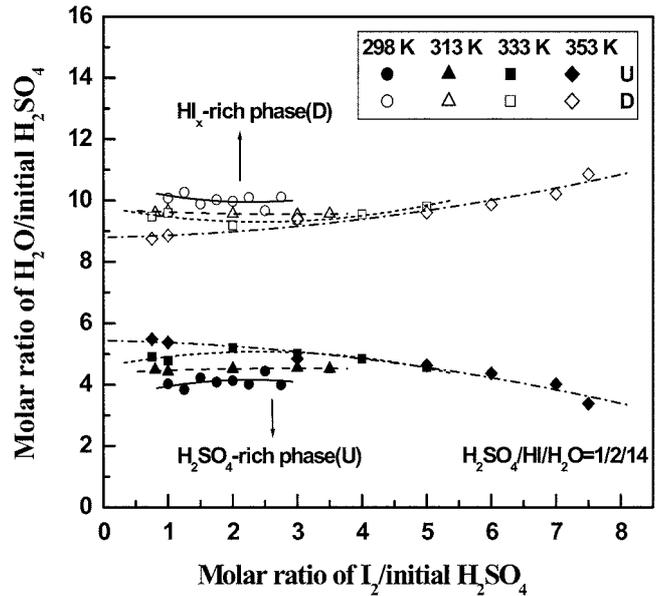


Fig. 4. Effects of the initial iodine addition amount and temperature on the distribution ratio of H₂O into each phase in the H₂SO₄-HI-H₂O-I₂ mixture system.

도의 I₂ 조건의 경우 HI_x의 x 값은 크게 증가한다. 이것은 HI_x 상에서 HI 주위에 착물로 존재하는 I₂가 상대적으로 많다는 것을 의미한다. 이와 같은 상을 유지하기 위하여 HI_x와 H₂O 사이의 친화력이 더 강화되었고, 이로 인해 HI_x 상으로 H₂O의 분배비가 증가했을 것으로 판단된다.

더 나아가 각 상으로 H₂O의 분배비에 미치는 H₂O/H₂SO₄ 몰 비의 효과를 관찰하기 위하여 1/2/14, 1/2/16, 1/2/18 및 1/2/20의 몰 비를 갖는 여러 조성의 H₂SO₄/HI/H₂O 모의 용액을 제조하였다. 제조된 모의 용액으로 2.5의 I₂/H₂SO₄ 몰 비율이 되도록 I₂를 첨가하여 H₂SO₄-HI-H₂O-I₂ 혼합 계를 제조하였으며, 333 K 및 353 K의 두 온도에서 H₂O의 분배비에 미치는 특성을 관찰하였다. Table 2는 전체적으로 H₂O의 양을 증가시켜 제조한 H₂SO₄-HI-H₂O-I₂ 혼합 계의 평형 몰 조성(mol%)을 나타낸 것이다. 그리고 Fig. 5는 각 상으로 H₂O 분배비에 미치는 초기 H₂O/H₂SO₄ 몰 비 및 온도의 영향을 관찰한 것이다.

Fig. 5에 의하면, 초기 원료 용액의 조성에서 1몰의 H₂SO₄를 기준으로 하여 14-20몰 사이에서 H₂O의 몰 수를 증가시키더라도 황산 상내 H₂O의 몰 수는 변화없이 거의 일정한 값을 나타냈다. 즉, 황산 상내 H₂O의 몰 수는 333 K의 경우 평균적으로 약 5.1몰이었으며, 353 K의 경우 약 4.9몰로 나타났다. 상대적으로 HI_x 상의 몰 수는 첨가된 H₂O의 몰 수 증가량에 비례하여 일정하게 증가하는 경향을 나타냈다. 이 결과는 HI_x와 H₂O 사이의 친화력이 H₂SO₄와 H₂O 사이의 친화력보다 매우 크고, 이로 인해 각 상으로의 H₂O 분배비가 HI_x와 H₂O 사이의 친화력에 의해 크게 의존하고 있다는 앞의 설명을 지지한다. 결과적으로 Nomura 등[3]에 의해 제안된 (5)식에서처럼 항상 14몰의 H₂O 증에 약 4몰이 황산 상으로 그리고 약 10몰이 HI_x 상으로 분배되는 것은 아니라는 것을 알 수 있다. 또한, 각상으로의 H₂O 분배비는 공정 조건들 중에 온도와 I₂의 농도에 비교적 크게 의존한다는 것을 발견했다. 상기 결과들은 IS 폐사

Table 2. Data for two liquid phases separation in H₂SO₄(1)-HI(2)-H₂O(3)-I₂(4) mixture system with the initial H₂SO₄/HI/I₂ molar ratio of 1/2/2.5

Initial H ₂ O/H ₂ SO ₄ molar ratio	Global system (mol%)				Upper H ₂ SO ₄ -rich phase (mol%)				Down HI _x -rich phase (mol%)			
	X _{G1}	X _{G2}	X _{G3}	X _{G4}	X _{U1}	X _{U2}	X _{U3}	X _{U4}	X _{D1}	X _{D2}	X _{D3}	X _{D4}
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_{Gi}, x_{Ui} and x_{Di} are the molar compositions of component i(=1,2,3 and 4) in a global system, an upper H₂SO₄-rich phase and a down HI_x-rich phase, respectively.

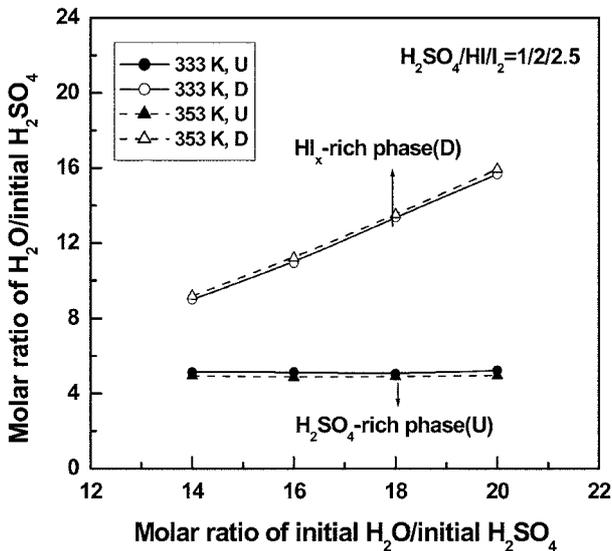


Fig. 5. Effect of the initial H₂O addition amount on the distribution ratio of H₂O into each phase in the H₂SO₄-HI-H₂O-I₂ mixture system with the initial H₂SO₄/HI/I₂ molar ratio of 1/2/2.5.

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 H₂O 분배비에 미치는 공정 변수들의 영향을 연구하였다. 공정 변수를 위한 실험은 H₂SO₄/HI/H₂O/I₂=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) SO₂-I₂-H₂O 분젠 반응계를 위하여 계산된 2액상 분리 점은 온도 증가에 따라 미시적으로 감소하였으나 대부분 0.1 부근의 I₂ 몰

분율에서 나타났다. 한편, 용액 내 고체 I₂가 석출되지 않으며 2액상 분리가 유지될 수 있는 포화점을 위한 I₂몰 조성은 열역학적 한계 범위내에서 온도 증가에 따라 크게 증가했다.

(2) 2액상으로의 분리 후, 각 상내 불순물들(황산 상을 위한 HI와 I₂ 그리고 HI_x상을 위한 H₂SO₄)의 양은 I₂ 몰 농도가 증가함에 따라 감소했다. 즉, 불순물들의 양은 각 온도를 위하여 포화점의 I₂ 몰 농도에서 가장 낮았으며, 연구된 범위 중 가장 높은 온도인 353 K와 포화점 부근의 I₂ 몰 농도에서 최고의 결과를 얻었다. 이 조건에서 황산 상을 위한 HI/H₂SO₄와 HI_x상을 위한 H₂SO₄/HI_x몰 비율은 각각 0.024와 0.028이다.

(3) 황산 상과 HI_x상으로의 H₂O의 분배비는 온도 및 I₂ 농도에 의존하는 것으로 나타났다. 같은 몰 조성의 혼합 용액에서 온도가 증가함에 따라 HI_x상으로 분배되는 H₂O의 양은 감소하고 H₂SO₄ 상으로 분배되는 물의 양은 증가하는 것으로 나타났다. 반면, 같은 온도에서 혼합 용액 내 I₂ 농도가 증가함에 따라 HI_x 상으로 분배되는 H₂O의 양은 증가하고 H₂SO₄ 상으로 분배되는 물의 양은 감소하는 것으로 나타났다. 더 나아가 같은 H₂SO₄/HI/I₂ 몰 비와 온도에서 H₂O의 양을 증가시키에 따라 혼합 용액 내로 증가되는 H₂O의 양은 모두 HI_x상으로 분배되었다. 이 모든 것은 HI_x와 H₂O 사이의 친화력과 H₂SO₄와 H₂O 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).