

SI 열화학 수소 제조 공정에서 분젠 반응을 통한 상 분리 특성

이광진*, 김영호*[†], 박주식**, 배기광**

* 충남대학교 공과대학 정밀공업화학과, BK21-에너지환경소재사업단,** 한국에너지기술연구원

Phase Separation Characteristics via Bunsen Reaction in Sulfur-Iodine Thermochemical Hydrogen Production Process

KWANGJIN LEE*, YOUNGHO KIM*[†], CHUSIK PARK**, KIKWANG BAE**

* Department of Fine Chemical Engineering and Chemistry, BK21-E2M, Chungnam National Univ., Daejeon 305-764, Korea

** Korea Institute of Energy Research, Daejeon 305-343, Korea

ABSTRACT

The Sulfur-iodine(SI) thermochemical cycle is one of the most promising methods for massive hydrogen production. For the purpose of continuous operation of SI cycle, phase separation characteristics into two liquid phases (H_2SO_4 -rich phase and HI_x -rich phase) were directly investigated via Bunsen reaction. The experiments for Bunsen reaction were carried out in the temperature range, from 298 to 333 K, and in the I_2/H_2O molar ratio of 0.109~0.297 under a continuous flow of SO_2 gas. As the results, solubility of SO_2 , decreased with increasing the temperature, had considerable influence on the global composition in the Bunsen reaction system. The amounts of impurity in each phase(HI and I_2 in H_2SO_4 -rich phase and H_2SO_4 in HI_x -rich phase) were decreased with increasing I_2/H_2O molar ratio and temperature. To control the amounts of impurity in HI_x -rich phase, temperature is a factor more important than I_2/H_2O molar ratio. On the other hand, the affinity between HI_x and H_2O was increased with increasing I_2/H_2O molar ratio.

KEY WORDS : Sulfur-Iodine cycle(SI 사이클), Hydrogen production(수소 제조), Bunsen reaction(분젠 반응), Phase separation(상 분리).

1. 서 론

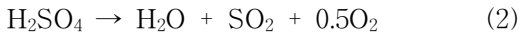
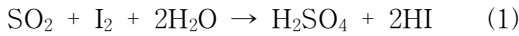
수소 에너지는 연소 반응으로부터 화석 연료와는 달리 물만 생성하기 때문에 대기오염 및 지구

온난화 문제를 초래하지 않는다. 특히, 수소가 태양 및 원자력 열원과 같은 1차 에너지를 이용하여 물로부터 제조된다면, 환경 및 에너지 문제를 동시에 해결할 수 있는 중요한 대안 중의 하나가 된다. 그러므로 전세계적으로 물로부터 경제적인 수소 제조 기술을 개발하고자 하는 노력이 진행되

[†]Corresponding author : yh_kim@cnu.ac.kr

고 있다.

SI 열화학 수소 제조 사이클^{1,2)}은 열화학 물 분해 수소 제조법³⁾의 하나로 다음과 같은 세 단계의 반응을 통하여 이루어지며, 물의 직접 열분해보다 낮은 온도에서 수소 제조가 가능하다.



이 SI 사이클은 일차 에너지원으로서 원자력 발전의 초고온 가스로서(VHTR; very high temperature reactor)와 연계할 때 약 50%의 효율이 가능한 것으로 알려져 있으며⁴⁻⁷⁾, 일본의 JAEA에서 Bench 규모 폐사이클의 연속 운전을 성공함에 따라⁸⁾ 실현 가능성이 큰 기술로서 평가받고 있다.

SI 사이클의 (1)식은 분젠(Bunsen) 반응으로 H_2O 가 SO_2 및 I_2 와 반응하여 H_2SO_4 와 HI를 생성한다. 이때 과량의 I_2 를 넣으면 고밀도의 HI_x 상이 형성되며 H_2SO_4 상과의 상 분리가 진행된다. 분리된 각 상들은 각각 (2)식의 H_2SO_4 분해 반응과 (3)식의 HI 분해 반응 부분으로 공급되어 각 물질들로 분해된다. 전체 공정에서 물이 반응물로 공급되고 수소 및 산소가 생성물로 얻어지며, 이들을 제외한 다른 물질들은 전체 SI 사이클 공정내에서 재순환된다. 따라서 분젠 반응으로부터 생성되는 HI_x 상과 H_2SO_4 상의 조성을 정상 상태로 조작하는 기술은 SI 사이클의 연속적인 운전을 위해서 매우 중요하다.

연속 운전을 위하여 분젠 반응 생성물은 2 액상으로 분리되어야 하고 고체상 I_2 의 석출은 없어야 한다. 또한 공정 효율의 증가를 위해 각 상의 불순물이 최소화되고 부반응이 없는 조건을 찾아야만 한다. 현재, 분젠 반응의 최적 조건을 찾기 위한 많은 연구가 진행되었을지라도, 기존의 연구는 분젠 반응을 진행하지 않고 생성물 조성들을 임의로

혼합하여 제조하는 방법(즉, HI 용액, H_2SO_4 용액, I_2 및 H_2O 를 혼합하여 제조하는 방법)으로 상 분리되는 조건을 찾고자 하였다⁹⁻¹⁴⁾. 그러나 이와 같이 시약으로부터 출발하여 혼합된 상 분리 용액을 제조한 실험은 다음과 같은 한계를 갖고 있다. 첫째, H_2SO_4 -HI- H_2O - I_2 혼합 용액의 조성은 임의로 정하였거나 두 혼합 산 생성물 비인 2의 H_2SO_4 /HI 몰 비로 결정하여 제조되었기 때문에 분젠 반응 계(분젠 반응과 부반응이 동시에 존재하는 반응 계)로부터 생성된 2 액상 용액의 조성과는 다를 수 있다. 둘째, 시약으로부터 혼합 가능한 조성은 한계가 있다. 57%의 공비 혼합물인 HI 시약의 경우 H_2O /HI 몰 비는 약 5.36이므로 그 이하의 몰 비까지 H_2O 의 양을 임의로 낮추어 혼합하는 것은 매우 어렵다. 셋째, H_2SO_4 의 양이 고정되어 혼합되므로, 반응 온도에 따른 SO_2 의 용해도 및 분젠 반응과 관련된 특성을 나타낼 수 없다. 더 나아가 시약을 혼합하는 과정은 매우 안정된 상태이므로 부반응 등의 관찰이 어렵다.

따라서 본 연구에서는 상 분리 특성을 고찰하기 위하여 $\text{I}_2/\text{H}_2\text{O}=0.109\sim 0.297$ 의 몰 비 범위에서 SO_2 를 연속적으로 공급하며 298~333 K에서 분젠 반응을 진행하였으며, 생성물 용액의 조성을 분석하였다. 더 나아가 상 분리를 위한 SO_2 효과, $\text{I}_2/\text{H}_2\text{O}$ 몰 비에 따른 조성 변화, 각 상의 불순물 그리고 각 상으로의 H_2O 분배비를 체계적으로 고찰하였다.

2. 실험

Fig. 1은 분젠 반응 및 상 분리를 위한 실험 장치의 개략도이다. 350 mL 부피의 반응기는 관찰이 용이하도록 유리로 구성하였으며 유리 이외의 부분은 부식 방지를 위하여 테프론으로 코팅 처리하였다. 또한 기계적 교반방식을 이용하여 과량의 I_2 가 빠르게 용해되도록 하였고 항온조로부터 일정한 온도로 조절된 물이 반응기 외부를 순환할 수 있도록 하여 반응기의 온도를 일정하게 유지했다.

반응을 위하여 H_2O (초순수) 50 g과 H_2O 에 대하

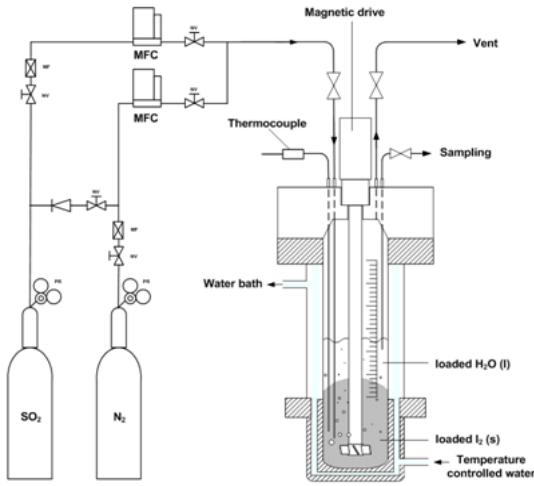


Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus for the bunsen reaction

여 $I_2/H_2O=0.109\sim 0.297$ 몰 비로 계산된 I_2 (99 wt%, Junsei)를 넣고 250 rpm으로 교반하였다. 반응기 내부의 온도가 설정 온도에 도달했을 때, SO_2 (99.95 vol%)를 110 mL/min의 유속으로 공급 하면서 반응을 시작하였다. 반응은 이전의 실험 결과¹⁵⁾를 바탕으로 5시간 40분 동안 유지시키면서 충분히 반응되도록 하였다.

반응이 종료되면 생성된 용액을 100 mL 메스실린더로 옮겨 상 분리 여부 및 고체 상 I_2 의 존재 여부를 확인하였다. 2 액상 분리가 관찰된 경우, 피펫을 이용하여 각 상을 채취한 다음 무게를 측정 한 뒤 조성 분석을 실행하였다. 전체계의 조성은 각 상 조성의 합으로 나타내었다.

HI 와 I_2 의 조성은 각각 $AgNO_3$ 용액과 $Na_2S_2O_3$ 용액으로 I^- 및 I_2 를 적정하여 결정하였고 H_2SO_4 는 $NaOH$ 용액으로 H^+ 를 적정한 뒤 I^- 의 적정 값을 제외하여 조성을 결정하였다. 마지막으로 H_2O 의 조성은 전체 시료의 무게에 대한 물지 수지를 이용하여 결정하였다. 정확한 적정을 위해 자동 전위차 적정기(automatic potentiometric titrator, KEMAT-510)와 각 적정 방법에 따른 적절한 전극들(Acid-base titration electrode; KEM C-171,

Redox titration electrode; KEM C-272, Precipitation titration electrode; KEM C-373)이 사용되었다.

3. 결과 및 고찰

3.1 SO_2 의 용해도 효과

Fig. 2는 2 액상 분리가 시작 되는 조성부터 I_2 가 포화되는 조성까지의 범위에서 온도 및 I_2/H_2O 몰 비의 변화에 따른 생성 용액의 전체 조성을 $SO_2-H_2O-I_2$ 분젠 반응계로 재계산하여 나타낸 것이다. Fig. 2에 의하면 I_2 포화 조성(I_2 조성비가 가장 높은 조성)에서의 SO_2 몰 분율은 온도 증가에 따라 약 0.12부터 0.05까지 감소하고 있다. 이 현상은 $H_2SO_4-HI-H_2O-I_2$ 혼합 용액을 통한 상 분리 연구에서는 관찰되지 않은 결과이며, 반응에 참여하는 SO_2 의 양이 온도가 감소함에 따라서는 증가한다는 것을 나타낸다. 이때, Fig. 3은 참고문헌¹⁶⁻¹⁸⁾을 바탕으로 H_2O 에 대한 SO_2 의 용해도를 나타낸 것이다. SO_2 용해도는 298 K에서 약 9.4 g/100 mL, 333 K에서 4.0 g/100 mL로 약 2.4 배가 차이 난다. 이 결과는 Fig. 2의 SO_2 몰 분율이 298 K 및 333 K에서 각각 0.12와 0.05로 약 2.4 배 차이가 나는 것과 유사하다. 따라서 온도 증가에 따른 SO_2 의 반응량 감소는 SO_2 의 용해도 감소에 기인한 것으로 볼 수 있으며, H_2O 에 용해되는 SO_2 의 양에

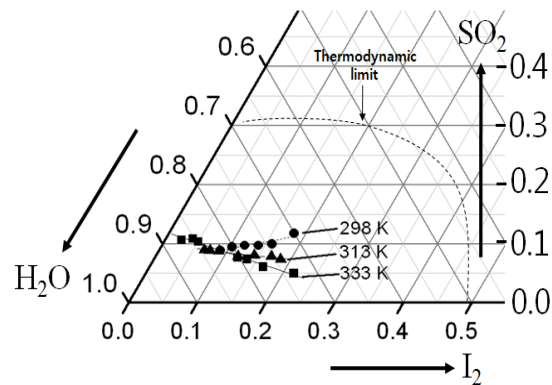


Fig. 2 Conditions of $SO_2-H_2O-I_2$ via bunsen reaction

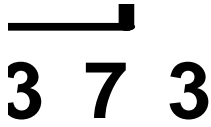


Fig. 3 Solubility of SO₂¹⁶⁻¹⁸⁾

의해 반응에 참여하는 I₂의 양이 결정되는 것으로 사료된다.

3.2 I₂/H₂O 몰 비에 따른 조성 변화

Fig. 4는 분젠 반응으로부터 생성된 용액의 전체계 내에 존재하는 I₂ 및 H₂O 성분의 양적 변화를 관찰하기 위해 각각 I₂/H₂SO₄ 몰 비 및 H₂O/H₂SO₄ 몰 비로 나타낸 것이다. Fig. 4에 따르면 온도 증가에 따라 상 분리점(2 액상 분리가 시작되는 점)은 더 낮은 I₂/H₂O 몰 비에서 진행되고 포화점(고체 I₂가 석출되기 시작하는 점)은 더 높은 I₂/H₂O 몰 비에서부터 진행하고 있다. 이것은 온도 증가에 따라 분젠 반응 공정의 운전 가능한 조성 범위가 확대된다는 것을 의미하지만 낮은 I₂/H₂O 몰 비에서는 부반응이 우세하게 진행되므로 가능한 고농도의 I₂/H₂O의 몰 비 범위가 운전 조건으로서 고려될 수 있다.

I₂/H₂O 몰 비에 따른 전체계의 H₂O/H₂SO₄ 몰 비 및 I₂/H₂SO₄ 몰 비는 온도의 증가에 따라 기울기가 증가되어 333 K의 I₂ 포화조성에서 각각 약 12.5 및 3.3을 나타내었다. 이는 앞서 언급된 바와 같이 SO₂의 용해도 감소에 기인한다. 온도 증가에 의한 SO₂의 용해도 감소는 H₂SO₄의 생성량을 감소시키고 상대적으로 I₂ 및 H₂O는 반응하지 않은 양을 더 증가시키므로 H₂O/H₂SO₄ 몰 비 및



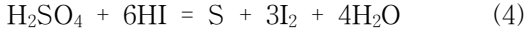
Fig. 4 Effects of the I₂/H₂O molar ratio and temperature on the I₂/H₂SO₄ and H₂O/H₂SO₄ molar ratio in global system

I₂/H₂SO₄ 몰 비의 기울기가 증가되는 것이다. 즉, 분젠 반응으로부터 생성되는 HI 및 H₂SO₄의 양은 온도 증가에 따라 감소한다는 것을 알 수 있다.

한편, I₂/H₂O 몰 비에 따른 H₂O/H₂SO₄ 몰 비의 기울기는 온도 증가에 따라 음(-)의 값으로부터 양(+)의 값으로 변하는데, 그 이유는 각 온도마다 서로 다른 차이가 존재하기 때문인 것으로 판단된다. 기울기가 음(-)의 값을 나타내는 298 K의 경우, I₂/H₂O의 증가에 따라 (1)식의 분젠 반응이 주로 진행된다는 것을 의미한다. 즉, H₂SO₄의 생성량이 점차적으로 증가하고 이에 따라 반응에 참여하는 H₂O의 양이 상대적으로 증가함으로써 전체적으로 H₂O/H₂SO₄ 몰 비는 감소하는 경향을 나타낸다.

다른 한편, 기울기가 양(+)의 값을 나타내는 333 K의 경우, I₂/H₂O 몰 비의 증가에 따라 H₂SO₄의 생성량은 점차적으로 감소하는 경향을 나타낸다. 이때 낮은 I₂/H₂O 몰 비의 경우, 주로 분젠 반응과 함께 Sakurai 등¹¹⁾에 의해 제안된 (4)식과 같은 부반응(S 형성이 육안으로 다량 관찰되었음)이 크게 진행되는 것으로 보인다. 이 경우 (1)식에 의해 생성된 H₂SO₄와 HI는 생성물인 (4)식의 반응에 의해 S, I₂ 및 H₂O를 형성한다. (4)식에 의해 생성된 I₂

와 H₂O는 다시 공급되는 SO₂와 함께 (1)식의 반응을 진행한다. 이와 같은 과정을 반복함으로써 HI의 생성량은 감소하고 H₂O/H₂SO₄ 몰 비는 증가하는 경향을 나타낸다.



그러나 높은 I₂/H₂O 몰 비(약 0.3의 포화점 부근)의 경우, 부반응은 거의 일어나지 않는다. 즉, 생성물 HI/H₂SO₄의 몰 비는 (1)식의 분해 반응이 주요 반응임을 의미하듯이 약 2의 값을 나타내며, S의 형성은 관찰할 수 없었다. 즉, I₂/H₂O 몰 비가 증가함에 따라 부반응은 점차적으로 감소한다는 것을 의미한다.

Fig. 4에서 부반응이 없음에도 불구하고 포화점 부근의 I₂/H₂O 몰 비에서 가장 높은 H₂O/H₂SO₄의 몰 비를 나타내고 있다. 이것은 상대적으로 반응에 의해 생성된 H₂SO₄의 양이 낮은 I₂/H₂O 몰 비의 경우와 비교하여 상대적으로 감소했다는 것을 의미한다. 이 결과로부터, I₂/H₂O 몰 비가 증가할수록 과량으로 첨가된 I₂가 HI_x 상에서 더 안정화된 착물(안정성: I₂H⁺ < I₄H⁺ < I₆H⁺)을 형성하게 되는데¹⁹⁾, 이 안정화된 착물 형태로 존재하는 I₂가 증가하면 증가할수록 부반응 뿐만 아니라 SO₂와의 분해 반응을 더 어렵게 한다는 것을 알 수 있다.

3.3 각 상의 불순물

SI 사이클의 효율 증가를 위해서는 불순물(H₂SO₄ 상내 HI 및 I₂ 그리고 HI_x 상내 H₂SO₄)의 최소화가 요구된다. Fig. 5와 6은 생성 용액내 각 상의 불순물 비율을 각 상의 주요 성분(H₂SO₄ 상의 H₂SO₄ 그리고 HI_x 상의 HI)을 기준으로 나타낸 것이다.

Fig. 5에 의하면, 333 K의 I₂ 포화조성에서 H₂SO₄ 상내 HI는 HI/H₂SO₄=0.047 몰 비까지 감소했고 HI_x 상내의 H₂SO₄는 H₂SO₄/HI=0.069 몰 비까지 감소했다. H₂SO₄ 상은 온도와 관계없이 I₂/H₂O 몰 비를 증가시키므로써 실험으로부터 얻

Fig. 5 Effects of the I₂/H₂O molar ratio and temperature on the impurities in each phase

은 결과 중 최저 불순물 조성에 도달할 수 있었다. 반면, HI_x 상은 도달할 수 있는 불순물 양이 온도에 따라 제한되었다. 따라서 HI_x 상의 불순물 감소를 위해서는 온도를 증가시키는 방법이 I₂/H₂O 몰 비를 증가시키는 방법보다 효과적인 것으로 판단된다. Fig. 6은 온도 및 반응물의 I₂/H₂O 비율에 따른 각 상내 I₂의 변화를 나타낸 것이다. H₂SO₄ 상내 I₂는 거의 모든 I₂/H₂O 조성 및 온도에서 측정

Fig. 6 Effects of the I₂/H₂O molar ratio and temperature on the I₂ in each phase

되지 않았다. 그러나 HI_x 상내의 I₂는 온도의 증가에 따라 크게 증가하는 것으로 나타났다. 이는 앞서 언급된 바와 같이 온도 증가에 따른 SO₂의 용해도 감소 및 I₂ 용해도 증가에 의해 나타난 결과로 판단된다.

한편, Fig. 5의 온도에 따른 각 상의 불순물 감소 효과는 Fig. 6의 HI_x 상의 I₂/HI 몰 비의 증가와 밀접한 관계가 있다. 즉, Fig. 6의 결과와 같이 온도가 증가하면, HI_x 상내 I₂/HI 몰 비를 증가시켜 고밀도의 HI_x 상을 형성한다. 그리고 형성된 고밀도의 HI_x 상은 H₂SO₄ 상과의 밀도 차이를 증가시키는데, 이로 인해 더 우수한 상 분리 특성을 결과한다.

3.4 H₂O 분배비

Fig. 7은 투입된 H₂O로부터 H₂SO₄ 상과 HI_x 상으로 이동한 비율을 나타낸 것이다. H₂SO₄ 상으로 이동한 H₂O와 HI_x 상으로 이동한 H₂O는 몰 비를 기초로 각각 (H₂SO₄ 상의 H₂O)/(투입된 H₂O)와 (HI_x 상의 H₂O)/(투입된 H₂O)에 의하여 계산되었다. 따라서 1-(H₂SO₄ 상의 H₂O 분율)-(HI_x 상의 H₂O 분율)=(반응에 참여한 H₂O의 분율)을 의미한다. Fig. 7에 따르면, 온도의 증가함에 따라 H₂SO₄ 상과 HI_x 상으로 분배되는 H₂O의 비율은 모두 증가하고 있다. 이것은 전체 투입 H₂O 중 반응으로 소모되는 H₂O의 비율이 감소하고 있다는 것을 나타내며, SO₂의 용해도 감소에 따른 영향으로 볼 수 있다. I₂/H₂O 몰 비의 증가에 따라서는 HI_x 상으로 분배되는 H₂O의 비율이 증가하고 H₂SO₄ 상으로 분배되는 H₂O의 비율이 감소했다. 333 K에서의 상 분리 결과에 따르면, 상 분리가 시작되는 최저농도의 I₂ 조성에서 (HI_x 상의 H₂O)/(투입된 H₂O)=약 0.05이고, (H₂SO₄ 상의 H₂O)/(투입된 H₂O)=약 0.78로 15.6 배 정도 많다. 반면, 최고농도의 I₂를 포함하는 I₂ 포화 지점에서는 (HI_x 상의 H₂O)/(투입된 H₂O)=약 0.55이고, (H₂SO₄ 상의 H₂O)/(투입된 H₂O)=약 0.32로 HI_x 상으로 이동한 H₂O의 양이 약 1.7 배 정도 많은 것으로 나타났다.

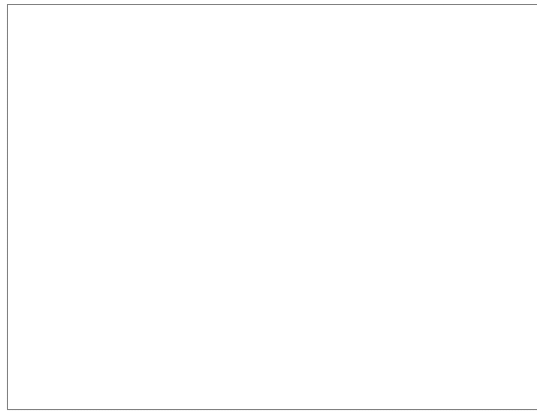


Fig. 7 Effects of the I₂/H₂O molar ratio and temperature on the H₂O fractions in each phase; H₂O fraction in H₂SO₄ phase: H₂O in H₂SO₄ phase/input H₂O(mol/mol), H₂O fraction in HI_x phase: H₂O in HI_x phase/input H₂O(mol/mol)

따라서 상 분리가 발생한 뒤 I₂의 농도가 증가하면서 HI_x 착물의 형성이 강화되고 H₂O와의 친화력이 증가되는 것으로 판단된다. 이 결과는 HI_x와 H₂O와의 친화력이 H₂SO₄와 H₂O 보다 우수하며 I₂/HI 몰 비가 증가할수록 HI_x와 H₂O 사이의 친화력이 더 우수해 지는 것으로 보고된 이전의 실험 결과와 유사하다¹³⁾. 그러나 H₂SO₄-HI-H₂O-I₂ 혼합 용액에서 I₂ 몰 비가 증가할 때 각 상의 분배 비율이 작은 차이를 나타냈던 이전의 결과와는 달리 분젠 반응의 경우 명확한 차이를 관찰할 수 있었다.

4. 결 론

본 연구는 SI 열화학 수소 제조 공정의 연속 운전을 위하여 분젠 반응 공정의 상 분리 특성을 연구했다. 분젠 반응은 I₂/H₂O=1.5~4/16 몰 비와 298~333 K 온도 범위에서 SO₂를 일정한 유속으로 공급하며 진행했으며, 반응 후 분리된 각 상의 조성을 분석하는 방법에 의해 상 분리 특성을 관찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 온도에 따른 SO₂의 용해도 변화는 전체 분젠 반응계의 조성 및 각 상의 조성에 큰 영향을 미쳤다. 298 K에서 333 K로 온도가 증가할수록

SO₂의 용해도 감소에 기인하여 반응에 참여한 I₂ 및 H₂O의 양과 생성된 HI 및 H₂SO₄의 양이 감소하는 것으로 나타났다. 그러나 298 K에서의 분젠 반응이 우수한 반응성을 나타냈을 지라도 상 분리 후 HI_x 상내 존재하는 H₂SO₄ 불순물을 감소시키는 데에는 한계가 있는 것으로 나타났다.

- 2) 각 상의 불순물들은 온도 및 반응물의 I₂/H₂O 몰 비 증가에 따라 감소하였으며, 특히 온도 증가에 따라 H₂SO₄ 상내 HI 불순물 조성과 HI_x 상내 H₂SO₄ 불순물 조성은 크게 감소하는 것으로 나타났다.
- 3) HI_x와 H₂O 사이의 친화력이 H₂SO₄와 H₂O 보다 우수한 것으로 나타났으며, I₂/HI 몰 비의 증가에 따라 HI_x와 H₂O 사이의 친화력이 보다 크게 증가하는 것으로 나타났다.

후 기

본 연구는 "원자력수소 핵심기술개발사업"의 일환으로 추진된 것이며 교육과학기술부의 재정지원에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- 1) J. H. Norman, G. E. Besenbruch, and D. R. O'keefe, "Thermochemical water-splitting for hydrogen production", GRI-80/0105, Gas Research Institute, 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-A 16713, 1982.
- 3) J. E. Funk, "Thermochemical hydrogen production: past and present", Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 26, 2001, pp. 185-190.
- 4) K. Onuki, H. Nakajima, I. Ioka, M. Futakawa, and S. Shimizu, "IS process for thermochemical hydrogen production", JAERI Review 94-006, 1994.
- 5) S. Kasahara, G. J. Hwang, H. Nakajima, H. S. Choi, K. Onuki, and M. Nomura, "Effects of process parameters of the IS process on total thermal efficiency to produce hydrogen from water", J. Chem. Eng. Japan, Vol. 36, 2003, pp. 887-899.
- 6) S. Kasahara, S. Kubo, K. Onuki, and M. Nomura, "Thermal efficiency evaluation of HI synthesis/concentration procedures in the thermochemical water splitting IS process", Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 29, 2004, pp. 579-587.
- 7) S. Goldstein, J. M. Borgard, and X. Vitart, "Upper bound and best estimate of the efficiency of the iodine sulfur cycle", Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 30, 2005, pp. 619-626.
- 8) S. Kubo, H. Nakajima, S. Kasahara, S. Higashi, T. Masaki, H. Abe, and K. Onuki, "A demonstration study on a closed cycle hydrogen production by the thermochemical water-splitting iodine-sulfur process", Nucl. Eng. Des., Vol. 233, 2004, pp. 347-354.
- 9) M. Sakurai, H. Nakajima, K. Onuki, K. Ikenoya, and S. Shimizu, "Preliminary process analysis for the closed cycle operation of the iodine-sulfur thermochemical hydrogen production process. Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 24, 1999, pp. 603-612.
- 10) M. Sakurai, H. Nakajima, K. Onuki, and S. Shimizu, "Investigation of 2 liquid phase separation characteristics on the iodine-sulfur thermochemical hydrogen production process", Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 25, 2000, pp. 605-611.
- 11) M. Sakurai, H. Nakajima, R. Amir, K. Onuki, and S. Shimizu, "Experimental study on side-reaction occurrence condition in the

- iodine-sulfur thermochemical hydrogen production process. *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 25, 2000, pp. 613-619.
- 12) A. Giaconia, G. Caputo, A. Ceroli, M. Diamanti, V. Barbarossa, P. Tarquini, and S. Sau, "Experimental study of two phase separation in the Bunsen section of the sulfur-iodine thermochemical cycle. *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 32, 2007, pp. 531-536.
- 13) 강영한, 류재춘, 박주식, 황갑진, 이상호, 배기광, 김영호, "요오드-황 열화학 수소 제조를 위한 분젠 반응 공정 연구", *화학공학*, Vol. 44, No. 1, 2006, pp. 410-416.
- 14) 이동희, 이광진, 강영한, 김영호, 박주식, 황갑진, 배기광, "Iodine-Sulfur 수소 제조 공정에서 H_2SO_4 -HI- H_2O - I_2 계의 고온 상 분리", *한국수소 및 신에너지학회 논문집*, Vol. 17, No. 4, 2006, pp. 395-402.
- 15) 이광진, 안승혁, 김영호, 박주식, 배기광, "황-요오드 열화학 수소 제조 공정에서 분젠 반응과 상 분리 비교", *한국수소 및 신에너지학회 논문집*, Vol. 19, No. 2, 2008, pp. 111-117.
- 16) <http://en.wikipedia.org/wiki/SO2>.
- 17) M. Windholz, S. Budacari, R. R. Blumetti, and E. S. Otterbein, "The merck index", 10th ed, Merck & Co., Inc., New Jersey. 1983, p. 1288.
- 18) N. N. Greenwood and A. Earnshaw, "Chemistry of the elements", 2nd ed., Butterworth-Heinemann, London, 1997, pp. 698-701.
- 19) V. T. Calabrese and A. Khan, "Polyiodine and polyiodide species in an aqueous solution of iodine + KI: theoretical and experimental studies", *J. Phys. Chem, A*, Vol. 104, 2000, pp. 1287-1292.