

## 황-요오드 수소 제조 공정에서 HI<sub>x</sub> 용액을 이용한 분젠 반응의 상 분리 특성

김효섭\*, 홍동우\*\*, 한상진\*\*, 김영호\*\*<sup>†</sup>, 박주식\*\*\*, 배기광\*\*\*

\*충남대학교 녹색에너지기술학과, \*\*충남대학교 정밀응용화학과, \*\*\*한국에너지기술연구원

## The Phase Separation Characteristics of Bunsen Reaction with HI<sub>x</sub> Solution in Sulfur-Iodine Hydrogen Production Process

HYOSUB KIM\*, DONGWOO HONG\*\*, SANGJIN HAN\*\*, YOUNGHO KIM\*\*<sup>†</sup>,  
CHUSIK PARK\*\*\*, KIKWANG BAE\*\*\*

*\*The Department of Green Energy Technology, Chungnam National University, 220 Gung-dong  
Yuseong-gu Daejeon 305-764, Korea*

*\*\*Department of Fine Chemical Engineering and Applied Chemistry, Chungnam National University,  
220 Gung-dong Yuseong-gu Daejeon 305-764, Korea*

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

### ABSTRACT

In order to confirm the effect of HI<sub>x</sub> solution on Bunsen reaction in Sulfur-Iodine thermochemical hydrogen production process, the reaction was investigated using HI<sub>x</sub> solution as a reactant. The phase separation characteristics of reaction with HI<sub>x</sub> solution were compared with the reaction using I<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O as reactants. Firstly, saturation points of I<sub>2</sub> in HI<sub>x</sub> solution at various temperatures were investigated to determine reaction conditions. With increasing temperature, the amounts of unreacted I<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O in HI<sub>x</sub> solution were increased, while impurities (HI 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 were decreased. The volumes of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> phase obtained from Bunsen reaction with HI<sub>x</sub> solution was relatively less than those obtained from the reaction with I<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O. The difficulty of phase separation in Bunsen reaction using HI<sub>x</sub> solution may be due to the insufficient amount of H<sub>2</sub>O existed in HI<sub>x</sub> phase after reaction. Therefore, we concluded that the supplement amount of H<sub>2</sub>O should be calculated on the basis of the moles of HI and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and added to the reaction system for good phase separation.

**KEY WORDS** : Sulfur-Iodine process(SI 공정), Hydrogen production(수소 제조), Bunsen reaction(분젠 반응), HI<sub>x</sub> solution(HI<sub>x</sub> 용액)

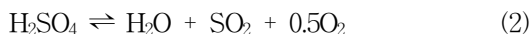
<sup>†</sup>Corresponding author : yh\_kim@cnu.ac.kr

[ 접수일 : 2010.11.1 수정일 : 2010.12.14 게재확정일 : 2010.12.17 ]

## 1. 서 론

수소는 지구온난화와 같은 환경문제가 대두되고 있는 현 시점에서 화석연료를 대체할 수 있는 에너지로서 주목받고 있다. 특히, 태양 및 원자력과 같은 1차 에너지원과 연계하여 물로부터 수소를 제조할 경우 탄소가 생성되지 않는 에너지 시스템을 달성할 수 있을 것이다. 이로 인해 물로부터 수소를 제조하는 방법에 대한 연구가 전 세계적으로 진행되고 있는 상황이다.

물로부터 수소를 제조하는 방법 중 하나인 열화학 물 분해 수소 제조법은 물을 직접 분해하는 데 필요한 온도보다 낮은 온도에서 수소 제조가 가능하다<sup>1)</sup>. 황-요오드(SI; Sulfur-Iodine) 열화학 수소 제조 공정은 열화학 물 분해 수소 제조법 중 하나로 1차 에너지원인 원자력 발전의 초고온 가스(VHTR; Very High Temperature Reactor)를 이용하여 운전하였을 때 최적의 조건에서 약 50%의 열효율을 얻을 수 있는 것으로 알려져 있다<sup>2-5)</sup>. SI 공정은 다음과 같은 세 단계의 반응으로 구성되어 있다.



반응식 (1)은 분젠 반응으로 SO<sub>2</sub>, I<sub>2</sub> 및 H<sub>2</sub>O가 반응하여 두 개의 산인 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>와 HI를 생성한다. 이 단계에서 생성된 산들은 과량의 I<sub>2</sub>가 존재하는 경우 밀도 차에 의해 2가지 액상(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 상, HI<sub>x</sub> 상)으로 분리가 일어난다. 분리된 산은 각각 반응식 (2), (3)의 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 분해반응 단계와 HI 분해반응 단계로 이동된다. 각 단계에서 분해된 최종 생성물 중 O<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>를 제외한 분해 생성물들은 반응물로서 분젠 반응 단계로 순환하게 된다. 전체 반응을 종합하면 물로부터 수소와 산소가 분리되는 폐-사이클 공정을 이루게 된다. SI 공정을 정상 상태 조건으로 운전하기 위해서는 분젠 반응의 생성물인 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 상과 HI<sub>x</sub> 상이 일정한 조성으로 유지되는 것이 중요하다.

이에 대하여 본 실험실에서는 분젠 반응의 반응물로서 SO<sub>2</sub>, I<sub>2</sub> 및 H<sub>2</sub>O를 사용하여 분젠 반응을 진행하였다. 그 결과로서 분젠 반응의 운전 가능 범위, 불순물과 관련된 최적의 운전조건, 반응온도와 I<sub>2</sub> 양에 따른 부반응 제어 방법에 관하여 보고한 바 있다<sup>6-8)</sup>.

한편, 실제 SI 공정에서 HI 분해 단계에서 분젠 반응으로 재순환되는 I<sub>2</sub>가 HI<sub>x</sub>(I<sub>2</sub>+HI+H<sub>2</sub>O) 용액의 형태로 재순환될 수 있다<sup>9)</sup>. 분젠 반응의 반응물로서 HI<sub>x</sub> 용액의 연속적인 이용이 가능할 경우, HI 분해 단계에서 분젠 반응 단계로 공급되는 HI<sub>x</sub> 용액 내 I<sub>2</sub>의 분리 단계가 필요 없게 된다. 또한 용융상태의 I<sub>2</sub>를 공급하는 것보다 액상의 HI<sub>x</sub> 용액을 공급하는 것이 물리적인 면에서 유리할 것으로 판단된다.

따라서 본 연구에서는 HI<sub>x</sub> 용액으로 SO<sub>2</sub>를 공급하여 분젠 반응을 수행하고, HI<sub>x</sub> 용액이 존재하는 경우의 분젠 반응의 상 분리 특성을 규명하고자 하였다. 이를 위하여 I<sub>2</sub>/HI=1.80~2.90의 몰 비를 갖는 HI<sub>x</sub> 용액을 이용하여 283~333K에서 분젠 반응을 진행하였다. 그리고 I<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O=0.23~0.30의 몰 비를 갖는 I<sub>2</sub> 및 H<sub>2</sub>O를 이용하여 283~333K에서 분젠 반응을 진행한 연구 결과와 비교 고찰하였다.

## 2. 실험

Fig. 1은 분젠 반응을 위한 실험 장치의 개략도이다. 350mL 부피의 반응기는 관찰이 용이하도록 유리로 구성되어 있으며, 유리 이외의 부분은 부식을 방지하기 위하여 테프론으로 코팅 처리하였다. 또한 기계적 교반 방식을 사용하여 HI<sub>x</sub> 용액의 제조가 원활하도록 하였다. 항온조로부터 일정한 온도로 조절된 물이 반응기 외부를 순환하게 하여 반응기의 온도를 일정하게 유지했다.

HI<sub>x</sub> 용액을 이용한 분젠 반응을 위해 화학적정을 통해 HI(55~58wt%, Kanto)의 순도를 측정 한 후 각각의 I<sub>2</sub>/HI 조성에 맞는 HI<sub>x</sub> 용액을 제조하였다. 이때 HI<sub>x</sub> 용액 내 I<sub>2</sub>(99wt%, Junsei)와 H<sub>2</sub>O(초순수)의 양은 HI 0.45mol을 기준으로 HI/H<sub>2</sub>O/I<sub>2</sub>=1.00/6.17/1.80~2.90 몰 비로 결정되었다.

반응을 위하여 정량된 HI, H<sub>2</sub>O 및 I<sub>2</sub>를 반응기에

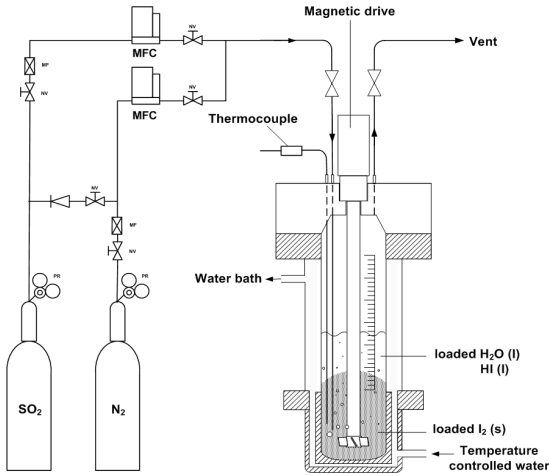


Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus for Bunsen reaction.

공급한 후 반응기 내부의 온도가 설정 온도에 도달했을 때 30분간 교반하여 HI<sub>x</sub> 용액을 제조하였다. HI<sub>x</sub> 용액의 제조가 종료되었을 때, SO<sub>2</sub>(99.95vol%)를 110mL/min의 유속으로 공급하면서 반응을 진행하였다. 반응시간은 반응의 충분한 전환을 위하여 340분으로 설정하였다. 한편, I<sub>2</sub> 및 H<sub>2</sub>O를 사용한 분젠 반응의 경우 H<sub>2</sub>O 50g과 H<sub>2</sub>O에 대하여 I<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O=0.23~0.30의 몰 비로 결정된 I<sub>2</sub>를 반응기에 공급한 후, HI<sub>x</sub> 용액을 이용한 분젠 반응과 동일한 실험 조건으로 반응이 진행되었다.

반응 종료 후 생성된 용액을 메스실린더로 옮겨 상 분리 및 고체 상 I<sub>2</sub>의 존재 여부를 확인하였다. 2-액상 분리가 확인된 경우 피펫으로 각 상을 채취한 다음 무게를 측정 후 조성 분석을 실행하였다. 전체계의 조성은 각 상 조성의 합으로 나타내었다.

HI와 I<sub>2</sub>의 조성은 각각 AgNO<sub>3</sub> 용액과 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 용액으로 I<sup>-</sup> 및 I<sub>2</sub>를 적정하여 결정하였다. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>는 NaOH 용액으로 H<sup>+</sup>를 적정한 뒤 I<sup>-</sup>의 적정 값을 제외하여 조성을 결정하였다. H<sub>2</sub>O의 조성은 전체 시료의 무게에 대한 물질 수지를 이용하여 결정했다. 보다 정확한 적정을 위해 자동 전위차 적정기(Automatic Potentiometric Titrator, KEM AT-510)와 각 적정 방법에 따른 적절한 전극들(Acid-base titration electrode;

Table 1 The composition for each phase in Bunsen reaction with HI<sub>x</sub> solution (333K, I<sub>2</sub>/HI molar ratio 2.90)

|                                      | Molar fraction (%) |                                |       |                  |
|--------------------------------------|--------------------|--------------------------------|-------|------------------|
|                                      | I <sub>2</sub>     | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | HI    | H <sub>2</sub> O |
| Global system                        | 24.60              | 1.92                           | 11.51 | 61.97            |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> phase | 0.00               | 15.86                          | 0.64  | 83.50            |
| HI <sub>x</sub> phase                | 25.90              | 1.18                           | 12.09 | 60.83            |

KEM C-171, Redox titration electrode; KEM C-272, Precipitation titration electrode; KEM C-373)을 사용했다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 HI<sub>x</sub> 용액을 이용한 분젠 반응 확인 및 I<sub>2</sub> 포화조성 확인

우리는 HI<sub>x</sub> 용액을 이용하여 분젠 반응의 진행이 가능한지 확인하기 위하여 먼저 반응온도 333K의 I<sub>2</sub>/HI 몰 비가 2.90인 조건에서 340분 동안 SO<sub>2</sub>를 공급하면서 반응을 진행하였다. Table 1은 HI<sub>x</sub> 용액을 이용하여 분젠 반응을 진행한 후 각 상의 조성에 대한 결과를 나타낸 것이다. 이 결과로 HI<sub>x</sub> 용액을 이용한 분젠 반응이 원활하게 진행되며, 2-액상 분리가 일어나는 것이 확인되었다.

한편, 반응온도에 따른 HI<sub>x</sub> 용액을 이용한 분젠 반응의 I<sub>2</sub> 포화조성을 확인하기 위하여 반응온도 283~333K에서 I<sub>2</sub>/HI 몰 비에 대한 초기 I<sub>2</sub>의 양을 증가시키면서 반응을 진행하였다. 이때 I<sub>2</sub> 포화조성은 반응이 종료된 후 생성물에서 I<sub>2</sub>의 석출이 확인되지 않는 조성으로 결정되었다. 그 결과로서 I<sub>2</sub> 포화조성에 대한 I<sub>2</sub>/HI 몰 비는 각각 283, 298, 313 및 333K에서 1.80, 2.00, 2.30 및 2.90으로 결정되었다. 그리고 I<sub>2</sub> 및 H<sub>2</sub>O를 사용한 분젠 반응의 경우에는 I<sub>2</sub> 포화조성에 대한 I<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O 몰 비가 각각 283, 298, 313 및 333K에서 0.23, 0.23, 0.25 및 0.30으로 결정되었다.

#### 3.2 반응온도에 따른 상 분리 특성 비교

반응온도에 따른 상 분리 특성을 확인하기 위하

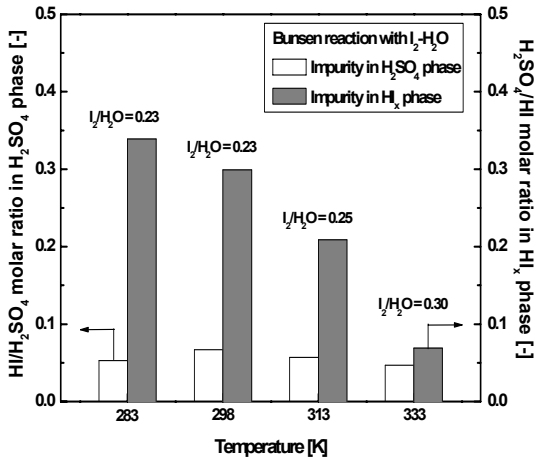


Fig. 2 Effect of the temperature on the impurities in each phase after Bunsen reaction with I<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O.

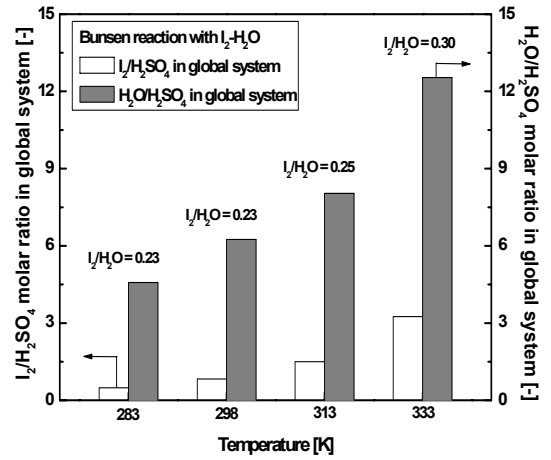


Fig. 4 Effect of the temperature on I<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> molar ratio in global system after Bunsen reaction with I<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O.

여 각 온도에 따라서 결정된 HI<sub>x</sub> 용액을 이용한 분젠 반응의 I<sub>2</sub> 포화조성과 I<sub>2</sub> 및 H<sub>2</sub>O를 이용한 분젠 반응의 I<sub>2</sub> 포화조성에 대한 실험 결과를 비교하였다.

Fig. 2와 Fig. 3은 반응온도에 따른 I<sub>2</sub> 및 H<sub>2</sub>O를 이용한 분젠 반응과 HI<sub>x</sub> 용액을 이용한 분젠 반응의 생성물 내 각 상의 불순물(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 상내 HI 그리고 HI<sub>x</sub> 상내 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 비율을 각 상의 주요 성분(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 상의 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 그리고 HI<sub>x</sub> 상의 HI)을 기준으로 나타낸 것이다. Fig. 2에 의하면 I<sub>2</sub> 및 H<sub>2</sub>O를 이용한 분

젠 반응의 경우 온도가 증가함에 따라 HI<sub>x</sub> 상의 불순물은 감소하였고, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 상의 불순물은 거의 일정한 것을 알 수 있다. 또한 Fig. 3에 의하면 HI<sub>x</sub> 용액을 이용한 분젠 반응의 경우에도 온도가 증가함에 따라 HI<sub>x</sub> 상의 불순물은 감소하였고, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 상의 불순물은 소량 감소하는 것을 확인하였다. 이를 통해 두 반응 모두 온도를 증가시키기에 따라 각 상의 불순물이 감소하는 것으로 판단된다.

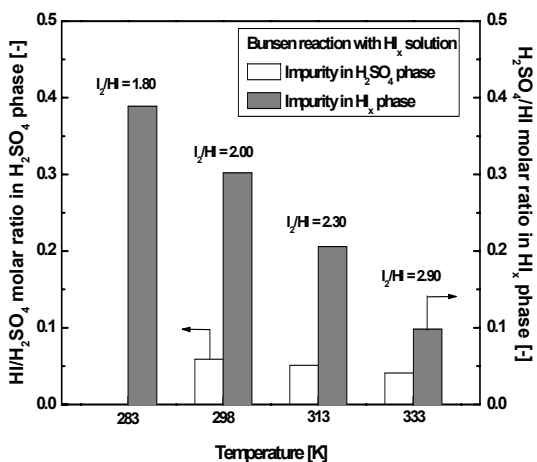


Fig. 3 Effect of the temperature on the impurities in each phase after Bunsen reaction with HI<sub>x</sub> solution.

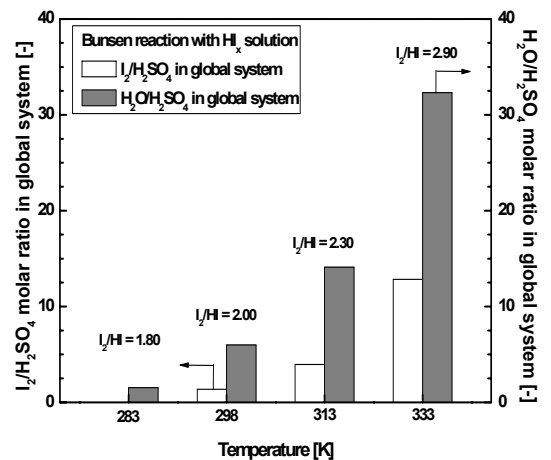


Fig. 5 Effect of the temperature on I<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> molar ratio in global system after Bunsen reaction with HI<sub>x</sub> solution.

Table 2 Data for each phase in Bunsen reaction with I<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O and HI<sub>x</sub> solution

| Temp. (K) | Bunsen reaction with I <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O |                              | Bunsen reaction with HI <sub>x</sub> solution |                              |   |   |
|-----------|---|------------------------------|---|------------------------------|---|---|
|           | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> phase (vol%)           | HI <sub>x</sub> phase (vol%) | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> phase (vol%)   | HI <sub>x</sub> phase (vol%) | The molar ratio of H <sub>2</sub> O in each phase                                       |   |
|           |   |                              |   |                              | H <sub>2</sub> O/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> in H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> phase | H <sub>2</sub> O/HI <sub>x</sub> in HI <sub>x</sub> phase |
| 283a      | 19.34   | 80.66                        | ca. 0   | ca. 100                      | -   | 0.59  |
| 298b      | 21.21   | 78.79                        | 0.32  | 99.68                        | 5.46  | 1.81  |
| 313c      | 22.71   | 77.29                        | 2.80  | 97.20                        | 5.23  | 3.15  |
| 333d      | 23.96   | 76.04                        | 4.01  | 95.99                        | 5.27  | 5.03  |

<sup>a</sup>283K: I<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O molar ratio 0.23 (Bunsen reaction with I<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O), I<sub>2</sub>/HI molar ratio 1.80 (Bunsen reaction with HI<sub>x</sub> solution),

<sup>b</sup>298K: I<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O molar ratio 0.23 (Bunsen reaction with I<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O), I<sub>2</sub>/HI molar ratio 2.00 (Bunsen reaction with HI<sub>x</sub> solution),

<sup>c</sup>313K: I<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O molar ratio 0.25 (Bunsen reaction with I<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O), I<sub>2</sub>/HI molar ratio 2.30 (Bunsen reaction with HI<sub>x</sub> solution),

<sup>d</sup>333K: I<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O molar ratio 0.30 (Bunsen reaction with I<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O), I<sub>2</sub>/HI molar ratio 2.90 (Bunsen reaction with HI<sub>x</sub> solution).

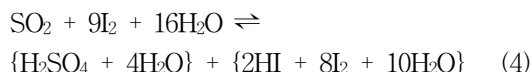
Fig. 4와 Fig. 5는 반응온도에 따른 I<sub>2</sub> 및 H<sub>2</sub>O 이 용한 분젠 반응과 HI<sub>x</sub> 용액을 이용한 분젠 반응으로부터 생성된 용액의 전체계 내 존재하는 I<sub>2</sub> 및 H<sub>2</sub>O 성분의 양적 변화를 관찰하기 위해 각각 I<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 물 비 및 H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 물 비로 나타낸 것이다. Fig. 4에 따르면 I<sub>2</sub> 및 H<sub>2</sub>O를 이용한 분젠 반응의 경우 전체계의 I<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 물 비 및 H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 물 비는 반응온도가 증가함에 따라 증가하여, 333K의 I<sub>2</sub> 포화 조성에서 각각 약 3.24 및 12.54를 나타내었다.

이 결과는 이전 연구<sup>7)</sup>에서 설명된 온도 증가에 따른 SO<sub>2</sub>의 용해도 감소로 인한 것으로 판단된다. SO<sub>2</sub>의 용해도 감소는 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>의 생성량을 감소시키며, 상대적으로 반응하지 않은 I<sub>2</sub> 및 H<sub>2</sub>O의 양을 증가시키므로 I<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 물 비 및 H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 물 비가 증가하게 된다. 또한, Fig. 5를 통해 HI<sub>x</sub> 용액을 이용한 분젠 반응의 경우 전체계의 I<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 물 비 및 H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 물 비는 온도가 증가함에 따라 증가되어 333K의 I<sub>2</sub> 포화조성에서 각각 약 12.82 및 32.31을 나타내었다.

이를 통해 HI<sub>x</sub> 용액을 이용한 분젠 반응의 경우도 I<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O를 이용한 분젠 반응과 마찬가지로 SO<sub>2</sub>의 용해도 감소로 인하여 반응하지 않은 I<sub>2</sub> 및 H<sub>2</sub>O의 양이 증가하는 것으로 판단된다. 한편, 283K의 I<sub>2</sub>/HI 물 비가 1.80인 조건에서 수행된 분젠 반응의 경우 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 상이 소량 생성되었기 때문에 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 상에 대한 조성분석은 진행하지 못하였다.

Table 2는 I<sub>2</sub> 및 H<sub>2</sub>O를 이용한 분젠 반응 생성물의 양(vol%)과 HI<sub>x</sub> 용액을 이용한 분젠 반응 생성물의 양(vol%) 및 H<sub>2</sub>O의 분배비를 나타낸 것이다. 이에 따르면 전체적인 온도 범위에서 HI<sub>x</sub> 용액을 이용한 분젠 반응을 I<sub>2</sub> 및 H<sub>2</sub>O를 이용한 분젠 반응과 비교하였을 때 상대적으로 적은 양의 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 상이 생성되어 상 분리가 원활하게 일어나지 않는 것을 확인할 수 있다. 이는 Table 2에 나타낸 각 상으로의 H<sub>2</sub>O 분배비와 Nomura 등<sup>11)</sup>에 의해 제안된 분젠 반응식인 (4)를 통해 설명이 가능하다. 반응식 (4)에 따르면 분젠 반응의 상 분리가 일어나는 경우 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 상에서의 H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 물 비는 4의 값을 갖는 것을 알 수 있다. HI<sub>x</sub> 상에서의 H<sub>2</sub>O/HI 물 비는 5의 값을 갖는 것을 알 수 있다.

한편, Table 2에서 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 상의 양이 적은 범위인 313K 이하의 온도의 경우, HI<sub>x</sub> 상에서의 H<sub>2</sub>O/HI 물 비는 5 이하의 값을 갖는 것을 확인할 수 있다. 이를 통해 반응을 위해 공급해준 HI<sub>x</sub> 상내 H<sub>2</sub>O의 양이 상 분리 진행을 위하여 부족한 것으로 판단된다. 따라서 상 분리를 원활하게 진행시키기 위해선 추가적인 H<sub>2</sub>O의 공급이 필요한 것으로 사료된다.



### 3.3 I<sub>2</sub> 농도에 따른 상 분리 특성 비교

Fig. 6과 Fig. 7은 333K에서 I<sub>2</sub> 농도(I<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O 물 비

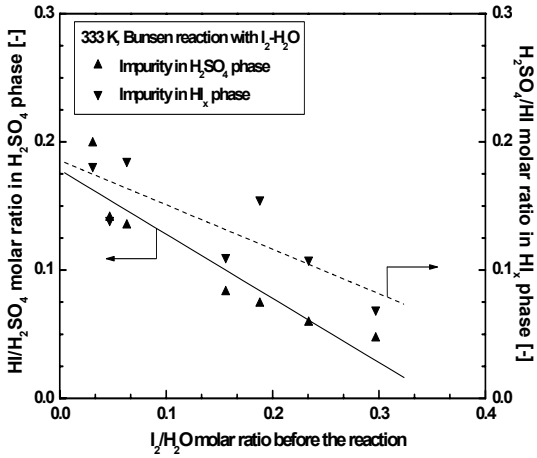


Fig. 6 Effect of the I<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O molar ratio on the impurities in each phase after Bunsen reaction with I<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O.

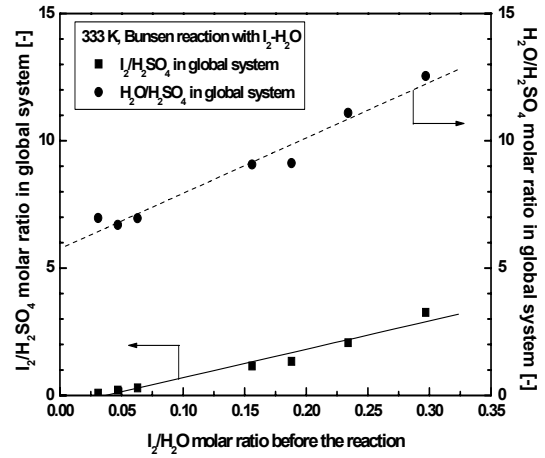


Fig. 8 Effect of the I<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O molar ratio on I<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> molar ratio in global system after Bunsen reaction with I<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O.

및 I<sub>2</sub>/HI 몰 비) 변화에 따라 진행한 I<sub>2</sub> 및 H<sub>2</sub>O를 이용한 분젠 반응과 HI<sub>x</sub> 용액을 이용한 분젠 반응의 각 상 내 존재하는 불순물 비율을 각 상의 주요 성분을 기준으로 나타낸 것이다. Fig. 6에 따르면 I<sub>2</sub> 및 H<sub>2</sub>O를 이용한 분젠 반응의 경우 I<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O 몰 비가 증가함에 따라 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 상내 불순물과 HI<sub>x</sub> 상내 불순물이 감소하는 경향을 나타내었다. 반면, Fig. 7에 따르면 HI<sub>x</sub> 용액을 이용한 분젠 반응의 경우 I<sub>2</sub>/HI 몰 비가 증가함에 따라 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 상과 HI<sub>x</sub> 상의 불순물은

큰 변화 없이 일정한 것으로 확인되었다. 이는 HI<sub>x</sub> 용액을 이용한 분젠 반응의 경우 이전 연구<sup>8)</sup>에서 확인된 저농도의 I<sub>2</sub> 조건에서 발생하는 부반응을 고려하여 I<sub>2</sub> 포화 조성 부근에서만 반응을 진행하였기 때문에 I<sub>2</sub>의 농도에 따른 불순물의 차이가 적은 것으로 사료된다.

Fig. 8과 Fig. 9는 I<sub>2</sub> 및 H<sub>2</sub>O를 이용한 분젠 반응

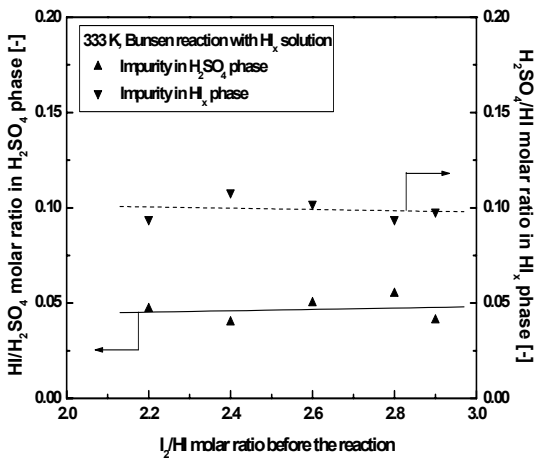


Fig. 7 Effect of the I<sub>2</sub>/HI molar ratio on the impurities in each phase after Bunsen reaction with HI<sub>x</sub> solution.

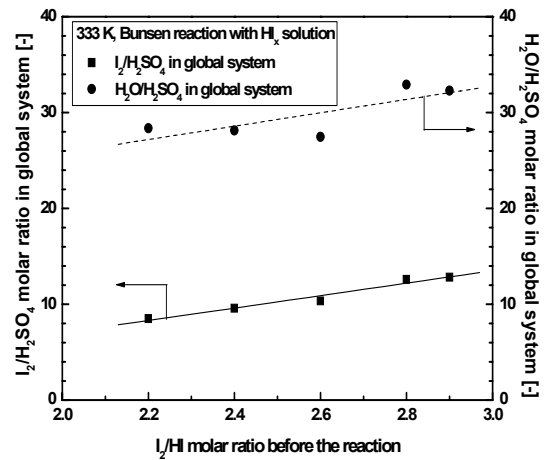


Fig. 9 Effect of the I<sub>2</sub>/HI molar ratio on I<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> molar ratio in global system after Bunsen reaction with HI<sub>x</sub> solution.

과 HI<sub>x</sub> 용액을 이용한 분젠 반응의 333K에서 I<sub>2</sub> 농도(I<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O 몰 비 및 I<sub>2</sub>/HI 몰 비) 변화에 따라 진행하여 생성된 용액의 전체계 내 존재하는 I<sub>2</sub> 및 H<sub>2</sub>O 성분의 양을 각각 I<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 몰 비 및 H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 몰 비로 나타낸 것이다.

Fig. 8에 의하면 I<sub>2</sub> 및 H<sub>2</sub>O를 이용한 분젠 반응의 경우 I<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O 몰 비가 증가함에 따라 I<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 몰 비 및 H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 몰 비가 증가하는 것을 확인할 수 있다. 이는 I<sub>2</sub>의 농도가 증가함에 따라 첨가된 I<sub>2</sub>가 HI<sub>x</sub> 상에서 안정화된 착물(I<sub>2x</sub>H<sup>+</sup>)을 형성하는데<sup>10)</sup>, 안정화된 착물이 분젠 반응 진행을 어렵게 하여 I<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 몰 비 및 H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 몰 비가 증가하는 것으로 판단된다.

그리고 Fig. 9를 통해 HI<sub>x</sub> 용액을 이용한 분젠 반응의 경우 I<sub>2</sub>/HI 몰 비가 증가함에 따라 I<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 몰 비 및 H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 몰 비가 증가하는 것을 확인할 수 있다. 따라서 HI<sub>x</sub> 용액을 이용한 분젠 반응의 경우도 I<sub>2</sub> 농도가 증가함에 따라 안정화된 착물을 형성하여 반응하지 않은 I<sub>2</sub> 및 H<sub>2</sub>O의 양이 증가하는 것으로 판단된다.

결론적으로 HI<sub>x</sub> 용액을 이용한 분젠 반응은 I<sub>2</sub> 및 H<sub>2</sub>O를 이용한 분젠 반응과 상 분리 특성이 유사한 것을 확인하였다. 하지만 상 분리가 원활하게 일어나지 않는다는 문제점이 있기 때문에, 이를 해결하기 위해 H<sub>2</sub>O의 공급량을 증가시킨다면, 상 분리가 원활하게 일어날 것으로 사료된다.

#### 4. 결 론

본 연구는 SI 열화학 수소 제조 공정 내 분젠 반응 단계에서 HI<sub>x</sub> 용액이 이용되는 경우 분젠 반응에 미치는 영향을 확인하기 위해 수행하였다. I<sub>2</sub> 및 H<sub>2</sub>O를 이용한 분젠 반응과 HI<sub>x</sub> 용액을 이용한 분젠 반응의 특성을 비교 및 고찰하였고, 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) HI<sub>x</sub> 용액을 이용한 분젠 반응의 진행과 2-액상 분리가 일어나는 것을 확인하였고, 반응온도에 따른 HI<sub>x</sub> 용액을 이용한 분젠 반응의 I<sub>2</sub> 포화조

성을 확인하였다. 결과로서 I<sub>2</sub> 포화조성에 대한 I<sub>2</sub>/HI 몰 비는 각각 283, 298, 313 및 333K에서 1.80, 2.00, 2.30 및 2.90으로 결정되었다.

- 2) HI<sub>x</sub> 용액을 이용한 분젠 반응에서 온도가 증가함에 따라 HI<sub>x</sub> 상과 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 상내 불순물은 감소하는 것으로 나타났으며, 온도 증가에 따라 반응하지 않은 I<sub>2</sub> 및 H<sub>2</sub>O의 양이 증가하는 것은 SO<sub>2</sub> 용해도 감소로 인한 것으로 사료된다.
- 3) HI<sub>x</sub> 용액을 이용한 분젠 반응은 I<sub>2</sub>/HI 몰 비 증가에 따른 불순물의 영향이 적은 것을 나타냈으나, 이는 부반응을 고려한 I<sub>2</sub> 포화조성 부근에서 수행되었기 때문으로 판단된다.
- 4) I<sub>2</sub>/HI 몰 비가 증가함에 따라 I<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 몰 비 및 H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 몰 비가 증가하는 것은 HI<sub>x</sub> 상에서 형성된 안정화된 착물(I<sub>2x</sub>H<sup>+</sup>)이 분젠 반응 진행을 어렵게 하는 것이 원인으로 판단된다.
- 5) HI<sub>x</sub> 용액을 이용한 분젠 반응의 생성물 양에 대하여 전체적인 온도 범위에서 상대적으로 적은 양의 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 상이 생성되었다. 이는 반응을 위해 공급해준 H<sub>2</sub>O의 양이 상 분리 진행을 위하여 부족한 것으로 판단되며, H<sub>2</sub>O의 공급량을 증가시킨다면 상 분리가 원활하게 일어날 것으로 사료된다.

#### 후 기

본 연구는 “원자력수소 핵심기술개발사업”의 일환으로 추진된 것이며 과학기술부의 재정지원에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

- 1) J. E. Funk, “Thermochemical hydrogen production: past and present”, Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 26, No. 3, 2001, p. 185.
- 2) K. Onuki, H. Nakajima, I. Ioka, M. Futakawa, and S. Shimizu, “IS process for thermochemical hydrogen production”, JAERI Review 94-006, 1994.
- 3) S. Kasahara, G. J. Hwang, H. Nakajima, H. S.

- 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. Jpn.*, Vol. 36, No. 7, 2003, p. 887.
- 4) 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, No. 6, 2004, p. 579.
- 5) 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, No. 6, 2005, p. 619.
- 6) 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.
- 7) 이광진, 김영호, 박주식, 배기광, "SI 열화학 수소 제조 공정에서 분젠 반응을 통한 상 분리 특성", *한국수소 및 신에너지학회 논문집*, Vol. 19, No. 5, 2008, pp. 386-393.
- 8) 이광진, 홍동우, 김영호, 박주식, 배기광, "황-요오드 수소 생산공정의 분젠 반응 부분에서 부반응 제어", *한국수소 및 신에너지학회 논문집*, Vol. 19, No. 6, 2008, pp. 490-497.
- 9) S. Kubo, S. Kasahara, H. Okuda, and A. Terada, "A pilot test plan of the thermochemical water-splitting iodine-sulfur process", *Nucl. Eng. Des.*, Vol. 233, No. 1-3, 2004, p. 355.
- 10) 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, p. 1287.
- 11) M. Nomura, S. Fujiwara, K. Ikenoya, S. Kasahara, H. Nakajima, S. Kubo, G. J. Hwang, H. S. Choi, and K. Onuki, "Application of an electrochemical membrane reactor to the thermochemical water splitting IS process for hydrogen production", *J. Membrane Sci.*, Vol. 240, 2004, p. 221.