

HI 농축에 대한 전기투석 셀의 성능 및 운전한계조건 연구

이병우^{*,**}, 정성욱^{*}, 조원철^{*}, 강경수^{*}, 박주식^{*}, 배기광^{*}, 김영호^{**}, 김창희[†]

*한국에너지기술연구원 수소에너지연구센터, **충남대학교 정밀응용화학과

A Study on the Performance and Operation Limit of Electrodialysis Cell for HI Concentration

BYUNGWOO LEE^{*,**}, SEONGUK JEONG^{*}, WONCHUL CHO^{*}, KYOUNGSOO KANG^{*},
CHUSIK PARK^{*}, KIKWANG BAE^{*}, YOUNGHO KIM^{**}, CHANGHEE KIM[†]

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

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

ABSTRACT

The present work explores the performance and operation limit of electrodialysis cell for HI concentration in sulfur iodine thermochemical hydrogen production process. For this purpose, the electrodialysis cell was assembled with Nafion 117 as a PEM membrane and two activated carbon papers as the electrodes. HIx solution was prepared with composition of HI: I₂: H₂O = 1: 0.5~2.5: 5.2 in molar ratio. The cell and its peripheral apparatus were placed in the specially designed convective oven in order to uniformly maintain the operation temperature. As operation temperature increased, the amount of water transport from anode to cathode increased, thus reducing HI molarity in catholyte. Meanwhile, the current efficiency was constant as about 90 %, irrespective of temperature change. The cell voltage increased with initial I₂ mole ratio as well as anolyte to catholyte mole ratio. Moreover the cell voltage overshoot took place within 10 h cell operation, which is due to the I₂ precipitation inside the cell. From the analysis of I₂ mole ratio in the anolyte, it is noted that operation limit (in I₂ mole ratio) of the electrodialysis cell, arising from was measured to be 3.2, which is much lower than bulk solubility limit of 4.7.

KEY WORDS : Electrodialysis cell(전기투석 셀), HI concentration(HI 농축), Hydrogen production(수소제조), Sulfur Iodine process(SI 공정), Operation limit(운전한계)

1. 서 론

석유나 천연가스와 같은 화석연료의 사용은 인간

사회 발전에 크게 이바지 하였으나 CO₂와 같은 부산물의 생성으로 인해 심각한 환경 문제를 일으키고 있고, 매립 자원의 한계로 인해 화석연료를 대체할 신재생 에너지의 필요성이 대두되고 있다. 이러한 무공해 개념의 신재생 에너지의 종류로는 태양

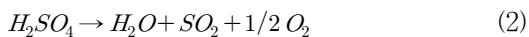
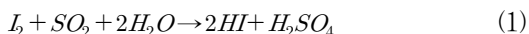
[†]Corresponding author : chk14@kier.re.kr

[접수일 : 2011.10.4 수정일 : 2011.12.7 게재확정일 : 2011.12.27]

열, 태양광 발전, 풍력, 수력, 소수력, 바이오메스, 지열, 해양에너지, 수소에너지 등이 있다. 이 중에서도 수소에너지는 지구상의 풍부한 물이나 유기물로부터 무제한적으로 생산될 수 있고, 단위질량 1 g당 발열량이 가솔린보다 에너지 밀도가 약 3배나 높다. 따라서 최근 화석연료의 해결책으로 수소에너지가 주목받고 있다¹⁾.

수소를 생산하는 방법 중 물로부터 고온의 열원을 이용하여 수소를 생산하는 방법의 하나인 열화학 수소생산 공정은 1960년대 Italy의 Ispra 연구소에서 연구된 Mark-1 공정을 기점으로 전 세계적으로 많은 연구가 진행되었다²⁾. 열화학 수소생산 공정 중 황-요오드(SI) 열화학 수소생산 공정은 대표적인 수소생산 공정의 하나로 황과 요오드를 사용하여 물을 분해하여 수소를 생산하는 방법이다. 이러한 황-요오드 공정은 미국의 General Atomic(GA)사에서 처음 연구되었으며³⁻⁶⁾, 일본의 Japan Atomic Energy Agency(JAEA)⁷⁻¹³⁾, 한국의 한국에너지기술연구원(KIER)에서도 활발히 연구되고 있다^{14,15)}.

이러한 황-요오드 공정은 아래와 같이 세 단계의 화학 반응식에 의해 수소를 제조한다⁴⁾.



식 (1)은 분해반응으로 불리며, 이 반응으로 H₂SO₄와 HI가 생성된다. 이때 I₂를 과량 투입하면 HIx (HI+I₂+H₂O)상과 H₂SO₄상의 두 액상으로 분리된다⁴⁾. 분리된 H₂SO₄상은 식 (2)와 같이 황산 분해반응을 거쳐 분해되고, HIx상은 다시 HI로 분리되어 식 (3)과 같이 HI 분해반응을 거쳐 최종적으로 수소를 생산한다. 하지만 HIx 용액은 공비조성(azeotropic composition)을 형성하여 기존의 증류법을 이용한 HIx상으로부터 HI 분리는 매우 어렵다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 미국에서는 인산(H₃PO₄)을 사용한 HI 추출증류(extractive distillation)법이 제안되었고⁴⁾, 독일의 Aachen 대학에서는 반응증류

(reactive distillation)법이 제안되었다¹⁶⁾. 하지만 추출증류는 인산을 사용하면 공정이 복잡해지고 에너지 소모량이 크다는 단점을 가지고 있고, 반응증류는 반응온도 영역이 극히 제한적이어서 제어 등의 문제점을 가지고 있다.

Onuki 등은 전기화학 반응을 응용한 전기투석(electrodialysis)법을 이용하여 HIx 용액을 공비점 이상으로 농축하고, 이를 일반적인 증류법을 사용하여 HI를 분리하면 기존 공정대비 높은 효율을 나타낼 수 있다고 보고하였다^{9,10)}. 전기투석에 의한 HI 농축이 포함된 황-요오드 공정에서 flowsheet 최적화를 통해 계산된 열효율은 50 %까지 도달할 수 있는 것으로 보고되었다. 또한 공정효율에서 전기투석에 의한 HI 농축 공정이 전체 열효율에 큰 영향을 미치는 것으로 확인 되었다¹⁷⁾.

최근 전기투석을 이용한 HIx 용액으로부터 HI 농축 연구가 한국, 일본, 중국, 그리고 유럽등지에서 활발히 진행되고 있다. Onuki 등은 고온에서 HIx 용액의 농축 가능성을 연구하였고¹⁸⁾, Tanaka 등은 방사선이 조사된 양이온 교환막을 사용하여 HIx 용액의 농축 특성을 비교, 검토 하였다¹⁹⁾. 한편 본 연구팀에서는 2010년도에 50 L/hr급 수소생산용 전기투석 스택을 제작하였고 상온에서 100시간 동안의 장기운전을 세계최초로 실증하였다.

황-요오드 수소생산 공정에서는 부반응 억제 및 분리를 위하여 과량의 I₂가 공정 내에서 순환된다. 이러한 I₂가 반응에 참여하는 영역에서는 석출을 막기 위하여 높은 공정온도가 유지되어야 하며, 전기투석 공정도 이러한 영역에 포함되어 있다. 따라서 이와 같은 실증 공정 운전 조건에서의 전기투석 운전 데이터가 필요하지만, 현재 이러한 자료는 전무한 상태이다.

따라서 본 연구에서는 황-요오드 공정의 실증 운전 조건에서 전기투석 셀의 운전성능 및 운전한계를 조사하고자 하였다. 이를 위하여 유효면적이 5 cm×5 cm인 전기투석 셀을 제작하였고, 오븐을 특수 제작하여 셀 및 기타 주변장치들의 온도를 일정하게 유지하였다. 본 연구에서는 온도, HIx 용액 중 I₂ 농도, 그리고 catholyte대비 anolyte의 투입비율

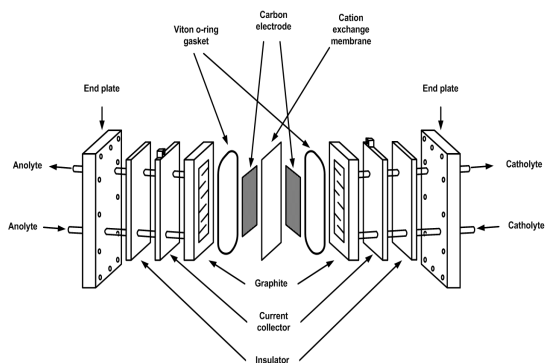


Fig. 1 Schematic diagram of the electro dialysis cell configuration

등을 운전 변수로 하였고, 전류 2 A에서의 전압 분석과 매 2시간마다의 HIx 용액 조성 분석을 통하여 셀의 성능 및 HI 농축도를 해석하였다.

2. 실험

2.1 전기투석 장치 구성

Fig. 1은 HI 농축을 위한 전기투석 셀의 모식도이다. 그림에서 보는바와 같이 전기투석 셀은 유로가 형성된 두개의 그래파이트(graphite) 블록 사이에 두개의 carbon paper(CP) 전극(TGP-H-120, Toray, Japan)과 하나의 양이온 교환막(Nafion[®] 117, Dupont, USA)이 샌드위치된 형태로 구성되어 있다. 셀로부터 용액의 누수를 방지하기 위하여 KS 규격의 viton 오링을 가스켓으로 사용하였다. 접촉면에 균일한 전류의 흐름을 유지하기 위해 금도금된 금속 집전체를 추가하였고, 두랄루민으로 제작된 end plate를 양 끝단에 배치하여 전체 셀을 균일하게 지지하는 형태로 구성하였다.

CP전극은 반응유효면적이 5 cm×5 cm가 되도록 절단하여 사용하였다. Nafion[®] 117은 셀에 조립 전 3 wt.% H₂O₂용액 및 0.5 mol/L H₂SO₄ 용액에서 각각 1시간동안 끓이면서 전처리하였다. 전처리 후 1시간동안 증류수에서 끓였으며 남아있을 H₂SO₄의 완벽한 제거를 위해 두 번 이상 반복하여 수행하였다.

Fig. 2는 HI 농축용 전기투석 셀의 성능 연구를 위

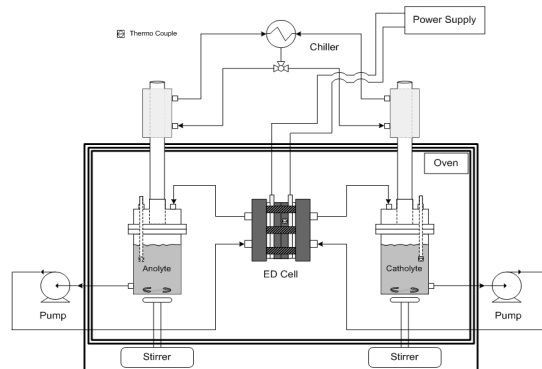


Fig. 2 Schematic diagram of the experimental set-up for HI concentration with electro dialysis cell

한 실험 장치도이다. 그림에서 보는바와 같이 anolyte와 catholyte는 전기투석 셀과 함께 일정한 온도를 유지하기 위해 오븐 안에 위치하였고, FMI pump(QVG 50, Fluid Inc., USA)를 연결하여 HIx(HI+I₂+H₂O) 용액과 전기투석 셀 간의 순환을 유도하였다. HIx 용액은 오븐 밖에 설치된 교반기를 이용하여 셀 운전동안 지속적으로 교반되었으며, 용액의 기화를 통한 성분 변화와 압력상승을 방지하기 위하여 콘덴서를 사용하였다. 콘덴서의 온도는 냉각기(RW-0525G, Jeio tech., Korea)를 이용하여 셀 운전동안 -4℃를 유지하였다.

2.2 전기투석에 의한 HI 농축

HIx(HI+I₂+H₂O)용액은 hydriodic acid(57 wt.%, Yakuri Co., Japan)와 iodine(99 %, Samchun Co., Korea)을 사용하여 초기 조성 HI: I₂: H₂O = 1: 0.5~2.5: 5.2까지 I₂ 몰비를 조절하여 제조하였다. 제조된 HIx 용액은 catholyte 대비 anolyte 초기투입량이 2~4가 되도록 무게를 측정하여 투입하였고, FMI pump를 통하여 35 ml min⁻¹의 유속으로 전기투석 셀에 공급하였다. 셀을 통하여 반응 후 용액은 다시 재순환 되었다.

매 실험 전 CP전극의 미세 기공에 포함되어 있을 기체 등을 제거하고 반응 용액의 공급 및 순환을 원활히 하기위해 같은 유속으로 30분 이상 순환시키

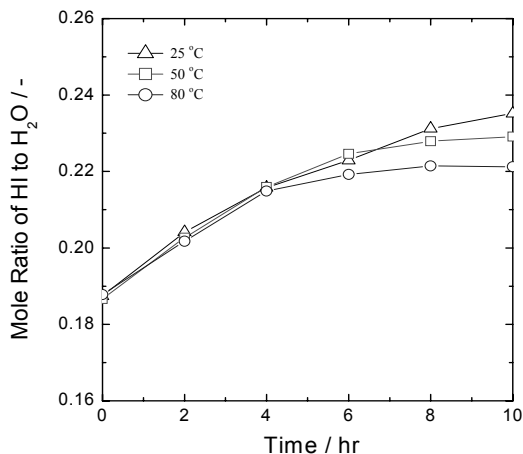


Fig. 3 Plots of mole ratio of HI to H₂O versus time in catholyte measured from the electro dialysis cell with various temperatures. The initial composition of HIx solution was HI: I₂: H₂O = 1: 0.5: 5.2. The initial mole ratio of anolyte to catholyte was 2.0 (HI mole in catholyte : 0.89)

는 과정을 거쳤다. 이의 과정을 마친 후, 오븐 및 콘덴서의 온도가 반응온도에 도달하면 power supply 를 이용하여 전기투석 셀에 정전류 2 A(전류밀도: 0.08 A cm⁻¹)를 10시간 동안 인가하여 시간에 따른 전압을 측정하였다.

HIx 용액의 샘플링은 매 2시간마다 이루어졌고 3 M KI가 포함된 샘플병에 약 3~5 g의 용액을 채취하여 고르게 혼합하여 분석하였다. 농축 과정을 통해 셀 및 반응관 안에 존재할지 모르는 고상의 I₂ 를 분석에 포함시키기 위하여, 매 실험이 종료된 뒤에는 catholyte와 anolyte에 3~6 M KI 용액을 투입하여 30분 이상 충분히 순환 및 교반 시킨 후 모든 용액을 회수하여 무게 및 조성을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 온도 변화 영향

Fig. 3은 전기투석 셀의 운전 온도 변화에 따른 catholyte에서의 HI 농축도를 나타낸다. HI 농축도는 공비조성(몰비 HI/H₂O= 0.2)¹⁶⁾과의 비교를 위해서 H₂O 대비 HI 몰비로 나타내었다. Catholyte와 anolyte의 HIx 용액 초기조성은 HI: I₂: H₂O = 1:

0.5: 5.2이고, anolyte는 catholyte 몰수의 두 배를 유지하였다. 이때 catholyte의 HI 몰수는 0.89였다.

그림에서 보는바와 같이 catholyte에서의 HI는 모든 온도 영역에서 이미 2시간이 경과하면서 공비 조성 이상으로 농축이 되기 시작하였다. HI 농축도는 초기 4시간까지 모두 동일하게 시간에 따라 급격하게 증가하였다. 하지만 4시간 이후부터 그 증가율이 온도가 증가함에 따라 감소하여, 10시간 후에는 HI 농축도가 0.235(25°C), 0.229(50°C), 그리고 0.221(80°C) 순으로 감소하였다.

전기투석에 의한 HI 농축은 anode와 cathode에 각각 요오드 I₂의 산화/환원반응을 일으켜 cathode 쪽에 음이온인 요오드이온 I⁻의 전하량을 증가시키고 이를 보상하기 위한 수소이온 H⁺의 이동을 유발하여 결과적으로 HI의 농도를 증가시키는 전기화학적방법이다¹⁸⁾. 이때 H⁺에 수화된 물분자가 동시에 양이온 교환막을 통하여 이동할 수 있고, 이와 더불어 catholyte에서 HI가 농축됨에 따라 anolyte와의 물 activity 차이에 의해 물이 이동할 수 있다. 이러한 물분자의 이동은 결국 HI 농축도에 영향을 미친다. 또한 가해준 전하량에 따른 H⁺의 이동량, 즉 전류효율도 HI 농축도에 영향을 미칠 수 있다.

본 연구에서는 전기투석 셀의 운전 온도가 HI 농축도에 미치는 영향을 평가하고자 물이동도와 전류 효율을 구하여 이를 비교하였다. 물이동도는 반응이 완료된 후 anolyte에서 catholyte로 이동한 물의 총 몰수를 물질수지로 부터 계산하였고, 전류효율은 catholyte에서 아래의 식을 이용하여 계산하였다.

$$\text{전류효율(\%)} = \frac{\Delta HI}{\frac{I \times t}{F}} \times 100 \quad (4)$$

여기서 ΔHI는 catholyte에서 반응전후의 HI 몰수 변화량, I는 인가전류, t는 인가시간, 그리고 F는 Faraday 상수이다.

Fig. 4는 전기투석 셀의 10시간 운전종료 후 측정된 온도에 따른 전류효율과 물이동도 변화 그림이다. 그림에서 보는바와 같이 전류효율은 모든 온도 영역에서 약 90 %로 거의 일정한 값을 보였다. 하

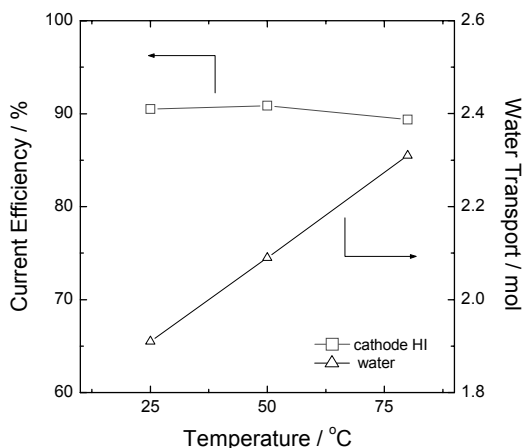


Fig. 4 Plots of current efficiency and water transport versus temperature measured from the electro dialysis cell after 10 h. The initial composition of Hlx solution was HI: I₂: H₂O = 1: 0.5: 5.2. The initial mole ratio of analyte to catholyte was 2.0 (HI mole in catholyte : 0.89)

지만 물이동도는 1.91 mol(25°C), 2.09 mol(50°C), 그리고 2.31 mol(80°C)로 온도에 따라 선형적으로 증가하였다.

따라서 Fig. 3에서 나타난 온도증가에 따른 HI 농축도 감소는 전류효율 보다는 온도에 따른 물이동도의 증가가 주요한 요인인 것으로 판단 할 수 있다. 또한 4시간 이후의 HI 농축도 증가율 감소결과로부터 전기투석에 의한 HI 농축이 진행됨에 따라 물의 이동도는 더욱 증가되고, 이러한 현상은 온도가 증가할수록 더욱 두드러진다는 것을 알 수 있었다.

3.2 I₂ 농도 변화 영향

본 연구에서는 매 실험마다 셀을 세척 후 재조립 하였다. 하지만 같은 조건에서 조립을 하여도 각 구성요소간의 접촉저항 값이 변화되어 셀의 초기전압 값이 일정하지 않았다. 따라서 본 연구에서는 초기 전압 값에 대한 해석은 무리가 있다고 판단하여 고려하지 않았다.

Fig. 5는 I₂ 농도 변화에 따른 HI 농축 실험시 시간에 따라 측정된 셀의 전압 변화를 나타낸다. 초기 Hlx 용액의 조성은 HI: H₂O = 1: 5.2로 고정한 채 I₂만 0.5~2.5로 변화시켰다. 이때 운전 온도는 80°C

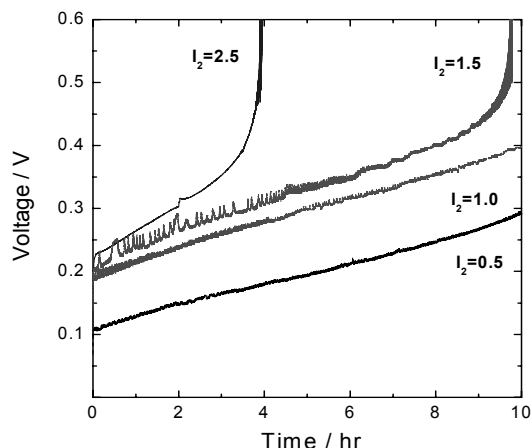


Fig. 5 Plots of cell voltage versus time measured from the electro dialysis cell with various I₂ compositions at 80°C. The initial composition of Hlx solution was HI: I₂: H₂O = 1: 0.5~2.5: 5.2. The initial mole ratio of analyte to catholyte was 2.0 (HI mole in catholyte : 0.89)

로 유지하였다.

그림에서 보는바와 같이 초기용액의 I₂ 비율이 0.5와 1.0인 경우 시간이 지남에 따라 전압 값이 일정하게 증가하였다. 그러나 I₂ 비율이 1.5와 2.5인 경우는 전압 값이 일정하게 증가하다가, 각각 4시간과 9시간 40분 만에 급격히 상승하여 셀의 운전이 중단 되었다.

현재 I₂ 비율과 용액의 이온 전도성에 대한 연구 결과는 전무하다. 일반적으로 I₂ 가 HI와 같은 요오드 이온이 포함된 극성용액에 용해 될 때 I₃⁻ 형태로 존재한다고 알려져 있다^{20,21}. 이의 결과로부터 I₂의 비율이 증가할수록 음이온의 mobility가 감소하여 이온전도성이 감소한다는 것을 쉽게 예측할 수 있다²². 이는 전기투석 셀의 전압 상승의 주요 요인이 되며, Sow 등²³이 수행한 임피던스 분석 연구 결과 와도 일치한다. 또한 용액 중 I₂ 비율이 증가 할수록 용액의 점도가 증가하고 이는 이온전도성의 감소뿐만 아니라 이온의 mass transfer를 저하하여 농도 과전압을 증가시킬 수 있다²². 따라서 용액 중 I₂ 비율이 증가 할수록 셀의 전압은 상승하게 되고 이의 결과로 운전 효율은 감소된다.

Fig. 6은 초기용액의 I₂ 비율에 따른 analyte에서

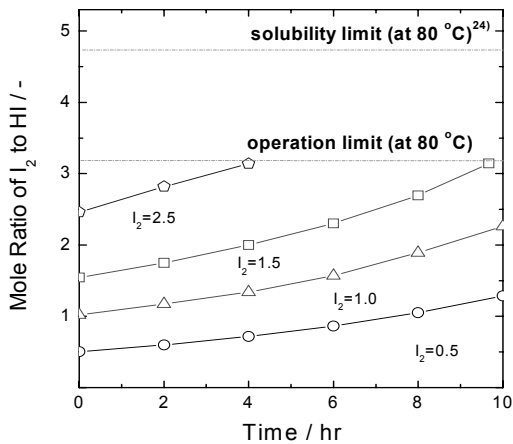


Fig. 6 Plots of mole ratio of I₂ to HI versus time in anolyte measured from the electro dialysis cell at 80°C. The initial composition of HIx solution was HI: I₂: H₂O = 1: 0.5~2.5: 5.2. The initial mole ratio of anolyte to catholyte was 2.0 (HI mole in catholyte : 0.89)

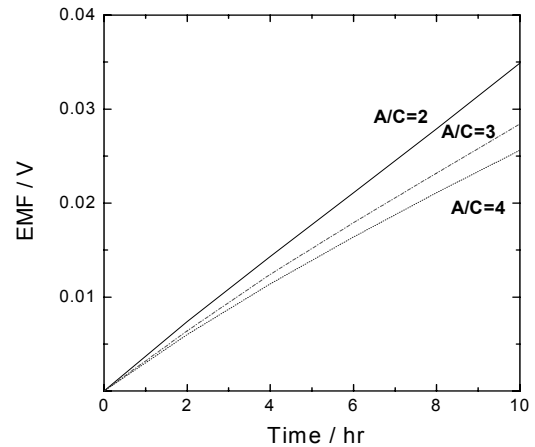


Fig. 7 Plots of EMF versus time with various initial mole ratios of anolyte to catholyte, which were calculated based upon Eq. 5 for the electro dialysis cell at 80°C. The initial composition of HIx solution was HI: I₂: H₂O = 1: 2.5: 5.2. The initial HI mole in catholyte was 0.89

의 I₂ 변화를 나타낸 그림이다. 가해진 시간, 즉 전하량에 의해 anolyte의 I₂가 일정하게 농축되는 것을 확인할 수 있었다. 특히 Fig. 5의 셀 전압이 급격히 상승하여 운전이 중단된 부분, 즉 초기 I₂ 비율이 1.5와 2.5인 경우 각각 4시간과 9시간 40분에서의 I₂ 비율은 거의 동일한 3.2 값을 나타내었다.

Hur 등²⁴⁾은 최근 HIx용액에서 온도에 따른 I₂ 용해도한계(solubility limit) 값을 보고하였다. 이의 데이터 값으로부터 삼각선도법 및 레버룰(lever rule)을 적용하여 본 연구 조건(80°C, 초기조성 HI: H₂O = 1: 5.2)에서의 I₂ 용해도한계 값을 계산 하였고, 그 값이 HI 대비 4.7인 것으로 확인하였다.

하지만 전기투석 셀을 이용한 HI 농축 실험에서는 HI 대비 3.2 값에서 anolyte쪽 I₂가 전극 등에 석출되면서 전기화학 반응이 중단되었다. 따라서 본 연구에서는 I₂ 몰 비율 3.2 영역을 80 °C 셀 운전에 대한 운전한계(operation limit)로 정의하였다. 셀 내부는 용액의 흐름을 균일하게 하기 위하여 복잡한 유로를 형성한다. 또한 반응 면적을 높이기 위하여 다공성의 구조를 가지는 전극을 사용한다. 따라서 이러한 셀의 구조적 특성들로 인하여 bulk 상태의 용해도한계 값보다 낮은 영역에서 I₂가 석출되는 운

전한계가 나타나는 것으로 해석되며, 이는 셀의 설계 최적화를 통해 향상 될 수 있으리라 판단된다.

3.3 Catholyte와 anolyte의 비율 영향

인가된 전하량에 따라 전기화학 반응에 의해 catholyte에서는 HI 몰수가 증가하게 되고, anolyte에서는 HI 몰수가 감소하게 된다. 이러한 catholyte와 anolyte의 농도차이에 따라 농도차 전압이 형성되고 평형 상태에서 기전력(electromotive force, EMF) 값은 다음과 같이 표현될 수 있다^{25,26)}.

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{HI,catho}}{C_{HI,ano}} \quad (5)$$

여기서 R: gas constant, T: 온도, n: 이동된 전자의 수, F: faraday constant, C_{HI,ano}: anolyte의 HI 농도, C_{HI,catho}: catholyte의 HI 농도이다.

EMF 값의 계산을 위해 HIx 용액의 초기조성은 실험조건과 동일하게 HI: I₂: H₂O = 1: 2.5: 5.2로 하였고, 온도와 인가전류량도 실험조건과 같이 각각 80°C와 2 A로 하였다. 초기 catholyte의 HI 몰수는

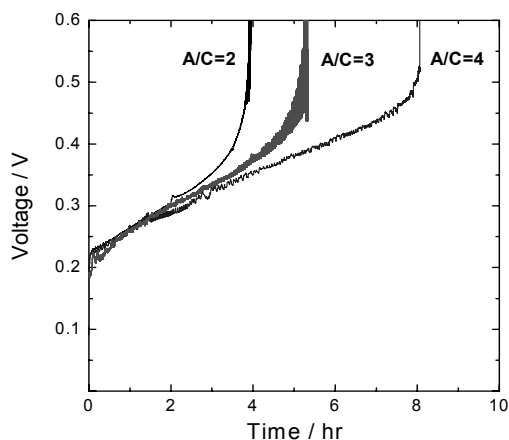


Fig. 8 Plots of cell voltage versus time measured from the electro dialysis cell with various initial mole ratios of anolyte to catholyte at 80°C. The initial composition of HIx solution was HI: I₂: H₂O = 1: 2.5: 5.2. The initial HI mole in catholyte was 0.89

0.89로 고정하였고 계산의 편의를 위하여 양이온 교환막을 통한 물의 이동도는 0으로 가정하였다.

Fig. 7은 catholyte와 anolyte의 몰 비율에 따라 식 (5)를 이용하여, 이론적으로 계산된 EMF 값을 시간에 대비하여 나타낸 것이다. 그림에서 보는바와 같이 초기전압은 anolyte의 비율 변화와 상관없이 EMF 값이 0 V로 모두 같았다. 하지만 인가 시간이 증가함에 따라 catholyte 대비 anolyte의 몰 비율 2, 3, 4 모두에서 전압이 상승하였다. 특히 catholyte 대비 anolyte의 몰 비율이 증가할수록 EMF 값의 증가율이 감소하였다. 이는 anolyte의 양이 증가할수록 농축에 따른 농도 변화량이 감소하게 되고 그에 따른 농도차 전압 상승의 영향이 작아지기 때문인 것으로 해석 할 수 있다¹⁵⁾.

Fig. 8은 catholyte 대비 anolyte의 투입 몰 비율을 2, 3, 그리고 4로 변화하였을 때 측정된 시간에 따른 셀의 전압 변화를 나타낸다. 초기 HIx 용액의 조성은 HI: I₂: H₂O = 1: 2.5: 5.2이고, catholyte의 HI 몰수는 0.89였다. 이때 운전 온도는 80°C로 유지하였다. 여기서 투입 몰 비율에 따른 전압 상승율을 비교하고자 모든 초기전압을 투입비 2의 경우와 동일한 값으로 조정하여 재 도시하였다.

Table 1 Voltage increase rates of calculated EMF and experimentally measured electro dialysis cell with various initial mole ratios of anolyte to catholyte at 80°C

	A/C	2	3	4
Voltage rate				
EMF (mV/h)		3.49	2.84	2.56
Cell (mV/h)		42.0	36.9	29.9

Fig. 8에서 보는바와 같이 catholyte 대비 anolyte 투입 몰 비율 모두에서 시간에 따라 전압이 상승하였다. 특히 전압이 급격히 상승하여 운전이 종료되는 시간은 투입 몰 비율 2에서 약 4시간, 몰 비율 3에서 약 5시간 20분, 그리고 몰 비율 4에서 약 8시간으로 투입 몰 비율이 증가 할수록 증가하였다.

Table 1에서는 계산된 EMF(Fig. 7)와 측정된 전기투석 셀의 전압변화(Fig. 8)로부터 투입 몰 비율에 따른 전압 상승을 값을 나타내었다. 전기투석 셀에서의 전압 상승율은 초기전압 값과 전압 급상승 구간 사이의 전압 데이터들을 linear fitting하여 구하였다.

표에서 보는바와 같이 측정된 전기투석 셀의 전압 상승율은 EMF와 마찬가지로 catholyte 대비 anolyte 투입 몰 비율이 증가 할수록 감소하였다. 하지만 실험값은 모두 EMF 값보다 10배 이상 높았다. 이는 이미 앞서 언급한대로 용액 중 I₂ 비율의 증가에 따른 이온전도성 감소와 농도과전압 증가로 전압이 상승하여 EMF값보다 높게 나타난 것으로 해석 할 수 있다.

Fig. 9는 catholyte 대비 anolyte의 투입 몰 비율을 2, 3, 그리고 4로 변화하였을 때 측정된 시간에 따른 HI 대비 I₂ 몰 비율이다. 그림에서 보는바와 같이 각각의 투입 몰 비율에 따른 운전시간은 다르지만 catholyte의 경우 일정하게 I₂ 몰 비율 값이 감소하였고, anolyte의 경우는 투입 몰 비율이 증가할수록 그 증가율이 감소하였다. 하지만 실험된 모든 투입 몰 비율에서 I₂의 몰 비율 값이 약 3.2 이상이 되면 실험이 종료되었다. 이러한 현상은 이미 Fig. 6에서 언급한 바와 같이 bulk 용액에서의 I₂의 용해도한계에는 도달하지 못했지만, 본 실험조건에서

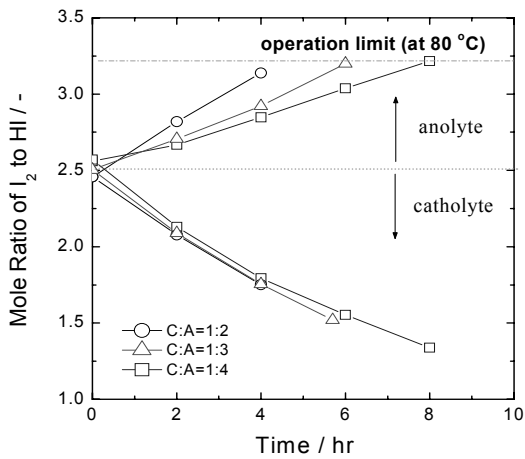


Fig. 9 Plots of mole ratio of I_2 to HI versus time measured from the electro dialysis cell with various initial mole ratios of anolyte to catholyte at $80^\circ C$. The initial composition of HIX solution was HI: I_2 : H_2O = 1: 2.5: 5.2. The initial HI mole in catholyte was 0.89.

전기투석 셀의 운전한계가 I_2 의 몰 비율 3.2인 것을 재확인 하였다.

4. 결 론

본 연구는 HI 농축에 대한 전기투석 셀의 성능 및 운전한계조건 연구로써 다음의 결론을 얻었다.

- 1) HI 농축도(HI/ H_2O 몰비)는 초기 4시간까지 모두 동일하게 시간에 따라 급격하게 증가하였다. 하지만 4시간이후부터 그 증가율이 온도가 증가함에 따라 감소하여, 10시간 후에는 HI 농축도가 0.235($25^\circ C$), 0.229($50^\circ C$), 그리고 0.221($80^\circ C$) 순으로 감소하였다.
- 2) 전류효율은 모든 온도 영역에서 약 90 %로 거의 일정한 값을 보였다. 하지만 물이동도는 1.91 mol ($25^\circ C$), 2.09 mol ($50^\circ C$), 그리고 2.31 mol ($80^\circ C$)로 온도에 따라 선형적으로 증가하였고, 이는 HI 농축도 변화의 주요한 요인이라는 결론을 얻었다.
- 3) 초기용액의 I_2 몰 비율이 0.5와 1.0인 경우 시간이 지남에 따라 전압 값이 일정하게 증가하였다. 그러나 I_2 비율이 1.5와 2.5인 경우는 전압 값이

일정하게 증가하다가, 각각 4시간과 9시간 40분 만에 급격히 상승하여 셀의 운전이 중단되었다. 이러한 운전 중단의 원인은 I_2 의 석출로 확인되었다.

- 4) Catholyte 대비 anolyte 투입 몰 비율(I_2 몰 비율: 2.5) 모두에서 시간이 지남에 따라 전압이 상승하였고, 전압이 급격히 상승하여 운전이 종료되는 시간은 투입 몰 비율이 증가 할수록 증가하였다. 계산된 EMF와의 전압 상승을 비교로부터 농도차 뿐만 아니라 용액 중 I_2 의 몰 비율이 셀의 전압 상승에 주요하게 영향을 미친다는 결론을 얻었다.
- 5) 본 연구에서는 I_2 몰 비율 3.2 영역을 $80^\circ C$ 셀 운전에 대한 운전한계로 정의하였고, 이때 I_2 가 석출되면서 셀 전압이 급격히 상승하였다. 이 값은 bulk 상태의 용해도한계 값 4.7보다 낮으며 여기서 셀의 운전은 제한된다는 결론을 얻었다.

후 기

이 논문은 교육과학기술부의 재원으로 시행하는 한국과학기술재단의 원자력기술개발사업의 일환으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- 1) 김미선, “수소 혁명의 시대”, 살림출판사, 2005, pp. 5-10.
- 2) J. E. Funk, “Thermochemical Hydrogen Production: Past and Present”, Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 26, 2001, pp. 185-190.
- 3) J. L. Russell, K. H. McCorkle, J. H. Norman, J. T. Porter, T. S. Roemer, J. R. Schuster, R. S. Sharp, Water splitting - a progress report, Proceedings of First World Hydrogen Energy Conference, Miami Beach, USA; March 1976, pp. 1A105-124.
- 4) J. H. Norman, G. E. Besenbruch, and D. R. O'keefe, “Thermochemical Water-Splitting for

- Hydrogen Production”, GRI-80/0105, 1981.
- 5) J. H. Norman, G. E. Besenbruch, L. C. Brown, D. R. O'keefe, C. L. Allen, “Thermochemical Water-Splitting Cycle: Bench-Scale Investigations and Process Engineering”, GA-A 16713, 1982.
 - 6) L. C. Brown, R. D. Lentsch, G. E. Besenbruch, K. R. Schults, J. E. Funk, “Alternative Flow-sheets for the Sulfur-Iodine Thermochemical Hydrogen Cycle”, Proceedings of AIChE 2003 Spring National Meeting, New Orleans, USA, 2003.
 - 7) K. Onuki, S. Shimizu, H. Nakajima, S. Fujita, Y. Ikezoe, S. Sato, S. Machi, “Studies on an Iodine-Sulfur Process for Thermochemical Hydrogen Production”, Proceedings of the Eighth World Hydrogen Energy Conference, Honolulu and Waikoloa, USA; July 1990, pp. 547-556.
 - 8) K. Onuki, M. Nomura, H. Nakajima, S. Kubo, S. Kasahara, S. Higashi, S. Ishiyama, N. Akino, S. Shimizu, “R&D on Iodine-Sulfur Thermochemical Water Splitting Cycle at JAERI”, Proceedings of AIChE 2003 Spring National Meeting, New Orleans, USA, 2003.
 - 9) K. Onuki, H. Nakajima, S. Shimizu, Yousou-ioukei netsukagakusaikuru niyoru suisoseizou. Ekuserugi Saiseisanno Gakuri, Minbusyo, 1996, pp. 218-223(in Japanese).
 - 10) K. Onuki, H. Nakajima, S. Shimizu, “Concentration of HIx Solution by Electrodialysis”, Kagaku Kogaku Ronbunshu, 1997; 23, pp. 289-291 (in Japanese).
 - 11) G. J. Hwang, K. Onuki, M. Nomura, S. Kasahara, J. W. Kim, “Improvement of the Thermochemical Water-Splitting IS (iodine-sulfur) Process by Electro-Electrodialysis”, J. Membr. Sic., Vol. 220, 2003, pp. 129-136.
 - 12) S. Kasahara, G. J. Hwang, H. Nakajima, H. S. Choi, K. Onuki, M. Nomura, “Effects of the Process Parameters of the IS Process on Total Thermal Efficiency to Produce Hydrogen from Water”, J. Chem. Eng. Jpn., in press.
 - 13) S. Kubo, H. Nakajima, S. Higashi, K. Onuki, S. Shimizu, N. Akino, “Construction of Apparatus for Thermochemical Hydrogen Production Process”, Proceedings of 11th Canadian Hydrogen Conference, Victoria, Canada, June 2001.
 - 14) C. H. Kim, B. K. Kim, K. S. Kang, C. S. Park, S. H. Lee, S. D. Hong, G. J. Hwang, and K. K. Bae, “A Study on the HI concentration by Polymer Electrolyte Membrane Electrodialysis”, Proceedings of Third Information Exchange Meeting on the Nuclear Production of Hydrogen, OECD NEA Meeting, Oarai, Japan, 2005.
 - 15) C. H. Kim, W. C. Cho, K. S. Kang, C. S. Park, K. K. Bae, “Effect of Catholyte to Anolyte Amount Ratio on the Electrodialysis Cell Performance for HI Concentration”, trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society, Vol. 21, 2010, pp. 507-512.
 - 16) M. Roth and K. F. Knoche, “Thermochemical Water Splitting Through Direct HI-Decomposition from H₂O/HI/I₂ Solutions”, Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 14, 1989, pp. 545-549.
 - 17) S. Kasahara, S. Kubo, K. Onuki, 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.
 - 18) K. Onuki, G. J. Hwang, Arifal, S. Shimizu, “Electro-Electrodialysis of Hydriodic Acid in the Presence of Iodine at Elevated Temperature”, J. Membr. Sic., Vol. 192, 2001, pp. 193-199.
 - 19) N. Tanaka, T. Yamaki, M. Asano, Y. Maekawa, K. Onuki, “Electro-Electrodialysis of HI-I₂-H₂O Mixture Using Radiation-Grafted Polymer Electrolyte Membranes”, J. Membr. Sic., Vol. 346, 2010, pp. 136-142.

- 20) M. Lanchi, A. Ceroli, T. Liberatore, L. Marrelli, M. Maschietti, A. Spadoni, P. Tarquini, "S-I Thermochemical Cycle: A Thermodynamic Analysis of the HI-H₂O-I₂ System and Design of the HIx Decomposition Section", *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 34, 2009, pp. 2121-2132.
- 21) V. T. Calabrese, 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.
- 22) J. O. Bockris A. K. N. Reddy "Modern Electrochemistry", 1970 Plenum Press, New York, 1973.
- 23) P. K. Sow, S. Sant, A Shukla, "EIS Studies on Electro-Electrodialysis Cell for Concentration of Hydriodic Acid", *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 35, 2010, pp. 8868-8875.
- 24) J. Y. Hur, J. P. O'Connell, K. K. Bae, K. S. Kang, J. W. Kang, "Measurements and Correlation of Solid-Liquid Equilibria of the HI+I₂+H₂O System", *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 36, 2011, pp. 8187-8191.
- 25) 변수일, "최신재료전기화학", 청문각, 2003.
- 26) S. H. Lee, I. S. Moon, C. H. Kim, K. S. Kang, C. S. Park, K. K. Bae, "A Study on the Efficiency of Hydrogen-Oxygen Mixture Gas Generation Stack", *trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society*, Vol. 17, 2006, pp. 409-417.