

## HI<sub>x</sub> 용액을 이용한 분젠 반응에서 상 분리 조성에 미치는 SO<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> 혼합물 기체의 영향

한상진<sup>1</sup> · 김효섭<sup>1</sup> · 안병태<sup>1</sup> · 김영호<sup>1†</sup> · 박주식<sup>2</sup> · 배기광<sup>2</sup> · 이종규<sup>3</sup>  
<sup>1</sup>충남대학교 정밀응용화학과, <sup>2</sup>한국에너지기술연구원, <sup>3</sup>포항산업과학연구원

### The Effect of SO<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> Mixture Gas on Phase Separation Composition of Bunsen Reaction with HI<sub>x</sub> solution

SANGJIN HAN<sup>1</sup>, HYOSUB KIM<sup>1</sup>, BYUNGTAЕ AHN<sup>1</sup>, YOUNGHO KIM<sup>1†</sup>,  
CHUSIK PARK<sup>2</sup>, KIKWANG BAE<sup>2</sup>, JONGGYU LEE<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Department of Fine Chemical Engineering and Applied Chemistry, Chungnam National University,  
220 Gung-dong Yuseong-gu Daejeon, 305-764, Korea

<sup>2</sup>Hydrogen Energy Research Group, Korea Institute of Energy Research, 72-2 Jang-dong Yuseong-gu,  
Daejeon, 305-343, Korea

<sup>3</sup>Energy & Resources Research Department, Research Institute of Industrial Science & Technology,  
San32, Hyoja-dong, Nam-gu, Pohang, 790-330, Korea

**Abstract** >> The Sulfur-Iodine (SI) thermochemical hydrogen production process is one of the most promising thermochemical water splitting technologies. In the integrated operation of the SI process, the O<sub>2</sub> produced from a H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> decomposition section could be supplied directly to the Bunsen reaction section without preliminary separation. A HI<sub>x</sub> (I<sub>2</sub>+HI+H<sub>2</sub>O) solution could be also provided as the reactants in a Bunsen reaction section, since the sole separation of I<sub>2</sub> in a HI<sub>x</sub> solution recycled from a HI decomposition section was very difficult. Therefore, the Bunsen reaction using SO<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> mixture gases in the presence of the HI<sub>x</sub> solution was carried out to identify the effect of O<sub>2</sub>. The amount of I<sub>2</sub> unreacted under the feed of SO<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> mixture gases was little higher than that under the feed of SO<sub>2</sub> gas only, and the amount of HI produced was relatively decreased. The O<sub>2</sub> in SO<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> mixture gases also played a role to decrease the amount of a impurity in HI<sub>x</sub> phase by only striping effect, while that in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> phase was hardly affected.

**Key words** : Sulfur-Iodine cycle(SI 사이클), Hydrogen production(수소 제조), Bunsen reaction(분젠 반응), HI<sub>x</sub> solution(HI<sub>x</sub> 용액), Oxygen(산소)

## 1. 서 론

수소는 미래 에너지 산업으로부터 가장 촉망받는

신재생 에너지 중 하나이다. 수소를 제조하는 방법 중 전기 분해를 통한 물 분해 공정 이외에 원자력 및 태양 열원과 같은 일차 에너지원을 이용하여 제조한다면 선 순환구조의 청정에너지 시스템을 달성할 수 있을 것이다<sup>1)</sup>. 일차 에너지원을 이용하여 물로부터 수소를 제조하는 방법 중 하나는 열화학 물 분해 수

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

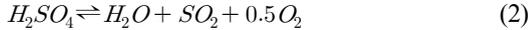
[ 접수일 : 2012.9.27 수정일 : 2012.10.15 게재확정일 : 2012.10.26 ]

Copyright © 2012 KHNES

소 제조이다. Funk와 Reinstrom<sup>2)</sup>에 의해 처음으로 제안된 이 공정은 여러 단계의 화학 반응들을 조합하여 폐 사이클(closed cycle)을 이루도록 함으로써 직접 물을 열분해하는데 필요한 온도보다 저온의 열로 물을 분해시킬 수 있는 장점이 있다.

황-요오드(SI; sulfur-iodine) 열화학 수소 제조 공정은 열화학 물 분해 수소 제조 공정 중 하나로서 JAEA (Japan atomic energy agency)에서 bench 규모의 폐-사이클 운전에서 성공하였다<sup>3)</sup>. 또한 다른 연구자들에 의해 초고온 가스류(VHTR; very high temperature reactor)와 연계하여 최적화된 운전 조건에서 약 50%의 높은 이론적인 효율을 갖는 것으로 보고되었다<sup>4,6)</sup>. 따라서 실용화 가능성이 큰 기술로서 세계적으로 큰 관심이 집중되고 있다.

SI 열화학 수소 제조 공정은 다음과 같은 세 개의 화학 반응으로 구성된다<sup>7)</sup>.



(1) 식은 분젠(bunsen) 반응이라 하며, H<sub>2</sub>O가 SO<sub>2</sub> 및 I<sub>2</sub>와 반응하여 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>와 HI를 생성한다. 이때 생성물들은 과량의 I<sub>2</sub> 존재 하에서 밀도 차이에 의하여 자발적으로 2-액상으로 분리된다. 분리된 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>와 HI는 각각 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 분해 단계 (2)와 HI 분해 단계 (3)로 이동하여 분해된다<sup>8)</sup>. 전체 반응을 통하여 H<sub>2</sub>O는 H<sub>2</sub>와 O<sub>2</sub>로 분해되며, 각 분해 단계의 생성물인 SO<sub>2</sub>, I<sub>2</sub> 및 H<sub>2</sub>O는 분젠 반응으로 재순환된다. 한편, SI 공정의 통합 운전을 위하여 제안된 공정도에 의하면 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 분해 단계의 생성물인 O<sub>2</sub>가 완전히 분리되지 못하고 일부가 SO<sub>2</sub>와 함께 분젠 반응기로 유입될 가능성이 있다<sup>9-15)</sup>. 또한 HI 분해 단계에서 분해되어 분젠 반응으로 재순환되는 반응물인 I<sub>2</sub>의 경우에도 I<sub>2</sub> 상태보다는 HI<sub>x</sub>(I<sub>2</sub>+HI+H<sub>2</sub>O) 용액의 형태로 공급될 가능성이 높은 것으로 알려져 있다<sup>15,16)</sup>.

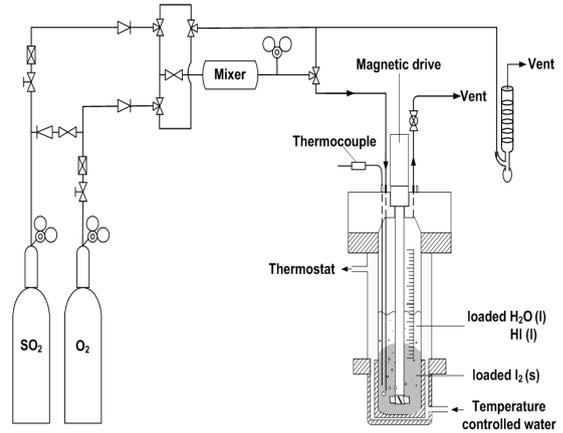


Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus for the Bunsen reaction

본 실험실에서는 SO<sub>2</sub>, I<sub>2</sub> 및 H<sub>2</sub>O를 반응물로 사용하여 분젠 반응을 수행하고 다양한 변수들의 영향과 이에 따른 상 분리 조성에 관한 연구를 수행한 바 있다<sup>17-20)</sup>. 그러나 SI 공정의 통합운전 과정에서 분젠 반응기로 실제 공급될 것으로 고려되는 반응물들을 이용하여 분젠 반응을 수행하고 상 분리 조성에 미치는 영향을 관찰할 필요성이 요구되었다.

따라서 본 연구에서는 반응기 내 존재하는 HI<sub>x</sub> 용액에 SO<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> 혼합물 기체를 공급하며 분젠 반응을 수행하고 반응에 미치는 O<sub>2</sub>의 영향을 규명하고자 하였다. 이를 위하여 각 반응 온도(313, 323, 333 및 343K)의 I<sub>2</sub> 포화 조성(HI/H<sub>2</sub>O/I<sub>2</sub>=1.00/6.17/2.30, 2.50, 2.90 및 3.50)에서 공급하는 기체의 종류를 SO<sub>2</sub> 단독 및 SO<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> 혼합물 기체로 변화시키며 분젠 반응을 수행하고 그 결과를 상호 비교하였다. 더 나아가 333K의 I<sub>2</sub> 포화 조성에서 SO<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> 혼합물 기체 내 O<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub>의 몰 비(O<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub>=0.2, 0.3, 0.4, 0.5 및 0.6/1.0)를 변화시키며, 혼합물 기체 내 O<sub>2</sub>의 양에 따른 영향을 고찰하였다.

## 2. 실험

Fig. 1은 분젠 반응을 위한 실험 장치의 개략도를 나타낸 것이다. 350mL 부피의 반응기는 관찰이 용이

하도록 유리로 구성되어 있으며, 유리 이외의 부분은 부식을 방지하기 위하여 테프론으로 코팅 처리하였다. 또한 기계적 교반 방식으로 I<sub>2</sub>가 빠르게 용해될 수 있게 하였으며, 항온조로부터 일정한 온도로 조절된 물이 반응기 외부를 순환할 수 있도록 하여 반응기의 온도를 일정하게 유지하였다.

HI<sub>x</sub> 용액을 이용한 분젠 반응을 위해 화학 적정을 통해 HI 시약(55~58wt%, Kanto)의 순도를 측정하였다. 이때 HI/H<sub>2</sub>O/I<sub>2</sub>의 몰 비는 HI 0.45mol을 기준으로 각각 1.00/6.17/2.30, 2.50, 2.90 및 3.50으로 결정되었다. 반응을 위해 정량된 HI, H<sub>2</sub>O 및 I<sub>2</sub>를 반응기에 공급한 후 반응기 내부의 온도가 설정 온도에 도달하였을 때 30분 동안 교반하여 HI<sub>x</sub> 용액을 제조하였다. HI<sub>x</sub> 용액의 제조가 종료된 후, SO<sub>2</sub> 및 O<sub>2</sub>를 원하는 몰 조성으로 혼합하여 110mL/min의 유속으로 공급하였다. 반응 시간은 반응이 충분한 평형에 도달할 수 있도록 340분으로 결정하였다. 반응이 종료된 후 2-액상으로 분리된 생성물을 각 상으로 분리한 다음, 무게를 측정 후 조성 분석을 수행하였다. 이때 전체계의 양과 조성은 각 상의 양과 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 결정하였고 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. 마지막으로 H<sub>2</sub>O의 조성은 전체 시료의 무게에 대한 물질 수지를 이용하여 결정하였다. 정확한 적정을 위하여 자동 전위차 적정기(Acid-base titration electrode; KEM C-171, redox titration electrode; KEM C-272, precipitation titration electrode; KEM C-373)가 사용되었다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 반응 온도 및 I<sub>2</sub> 농도에 따른 상 분리 특성

##### 3.1.1 반응물 조성

반응 온도에 따른 공급 기체의 영향을 확인하기 위하여, 각 반응 온도(313, 323, 333 및 343K)에서 결정

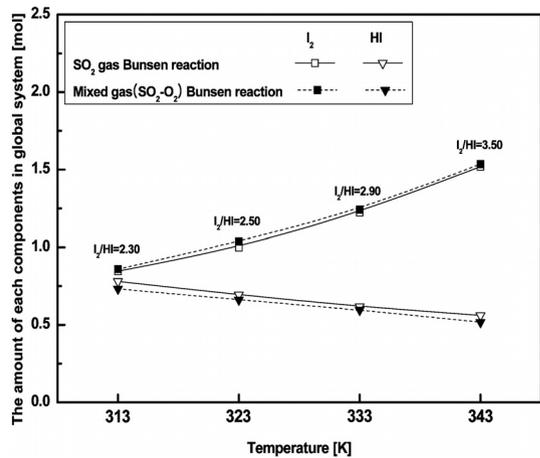


Fig. 2 Effects of reactant gases (SO<sub>2</sub> and SO<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>) on the amount of I<sub>2</sub> unreacted and HI produced in global system; gas flow rate 110mL/min, O<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub>=0.5/1.0 molar ratio

된 I<sub>2</sub> 포화 조성(HI/H<sub>2</sub>O/I<sub>2</sub>=1.00/6.17/2.30, 2.50, 2.90 및 3.50)에서 공급하는 기체의 종류를 SO<sub>2</sub> 단독 및 SO<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> 혼합물 기체(O<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub>의 몰 비=0.5/1.0)로 변화시키며 반응을 수행하였다.

Fig. 2는 각 반응 온도의 I<sub>2</sub> 포화 조성에서 공급 기체에 따른 전체상 내 존재하는 미반응된 I<sub>2</sub>와 생성물 HI의 양(mol)을 나타낸 것이다. 이에 따르면 반응물로 공급된 기체의 종류에 관계없이 313K부터 343K로 반응 온도가 증가함에 따라 전체상에 존재하는 미반응된 I<sub>2</sub>의 양이 증가하였으며 생성물 HI의 양은 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 이전 연구<sup>18)</sup>에서 관찰된 바와 같이 온도 증가에 따른 SO<sub>2</sub>의 용해도 감소로 설명할 수 있다. 즉, SO<sub>2</sub> 용해도 감소가 평형 전환율의 감소를 초래하여 반응에 참여하는 I<sub>2</sub>의 양을 감소시킨 것으로 사료된다. 한편, SO<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> 혼합물 기체를 이용한 분젠 반응은 SO<sub>2</sub> 단독 기체를 이용한 경우와 비교하여 전체상 내 존재하는 미반응된 I<sub>2</sub>의 양이 매우 소량 증가하였고 이에 대응하여 생성물 HI의 양은 감소하는 것으로 나타났다.

Fig. 3은 공급된 H<sub>2</sub>O로부터 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 상과 HI<sub>x</sub> 상으로 이동한 비율을 나타낸 것이다. 각 상으로 이동한 H<sub>2</sub>O는 몰 비를 기초로 각각 (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 상내 H<sub>2</sub>O)/(공급된 H<sub>2</sub>O)와 (HI<sub>x</sub> 상내 H<sub>2</sub>O)/(공급된 H<sub>2</sub>O)에 의하여

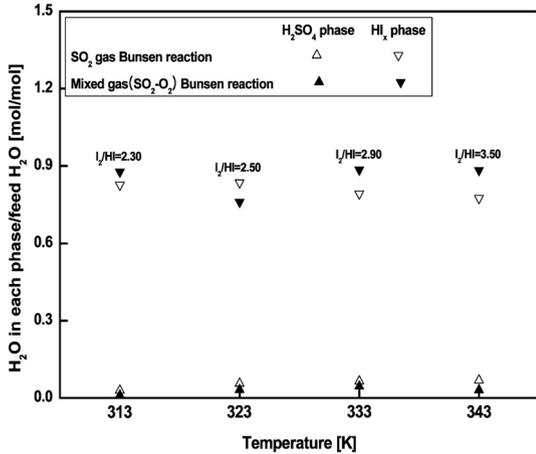


Fig. 3 Effects of reactant gases (SO<sub>2</sub> and SO<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>) on the H<sub>2</sub>O fractions in each phase; gas flow rate 110mL/min, O<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub>=0.5/1.0 molar ratio

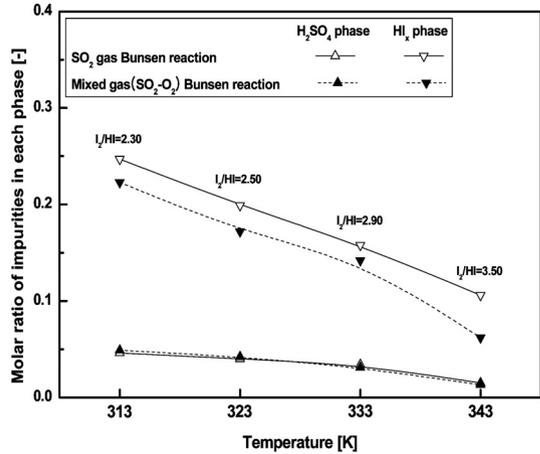


Fig. 4 Effects of reactant gases (SO<sub>2</sub> and SO<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>) on the impurities in each phase; gas flow rate 110mL/min, O<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub>=0.5/1.0 molar ratio

계산되었다. 이에 따르면 전체적인 조건에서 공급된 H<sub>2</sub>O의 대부분이 HI<sub>x</sub> 상내로 분배되며, 매우 소량만이 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 상으로 이동하는 것으로 나타났다. 이는 HI<sub>x</sub> 용액 내 H<sub>2</sub>O와 HI의 강한 결합력으로 인하여 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 상내로 분배되는 H<sub>2</sub>O의 양이 감소한 것으로 사료된다. 한편, 각 상내로 분배되는 H<sub>2</sub>O는 SO<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> 혼합물 기체를 이용한 분젠 반응이 SO<sub>2</sub> 단독 기체를 이용한 경우와 비교하여 HI<sub>x</sub> 상내에서 증가하는 반면에 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 상에서는 감소한 것으로 나타났다. 즉, SO<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> 혼합물 기체를 이용한 분젠 반응의 경우 HI<sub>x</sub> 상내 반응에 참여하는 H<sub>2</sub>O의 양이 감소한다는 것을 의미한다.

이 결과는 I<sub>2</sub> 및 H<sub>2</sub>O를 반응물로 공급한 이전 연구<sup>20)</sup>와 유사하며, SO<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> 혼합물 기체 내 O<sub>2</sub>가 미반응하는 I<sub>2</sub> 및 H<sub>2</sub>O의 양을 소량 증가시키는 것으로 사료된다.

### 3.1.2 각 상내 불순물

Fig. 4는 각 반응 온도의 I<sub>2</sub> 포화 조성에서 공급 기체에 따른 각 상내 불순물(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 상내 HI 및 I<sub>2</sub> 그리고 HI<sub>x</sub> 상내 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)을 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. 각 상내 불순물은 반응물로 공급된 기체의 종류에 관계없이 초기 I<sub>2</sub>/HI의 몰 비가 2.30부터 3.50으

로 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타내었다.

Fig. 4에서 초기 I<sub>2</sub>/HI의 몰 비 증가에 따른 각 상내 불순물의 감소는 Fig. 5에 나타난 HI<sub>x</sub> 상내 I<sub>2</sub>/HI 몰 비 증가와 밀접한 관계가 있다. 초기 I<sub>2</sub>/HI의 몰 비가 증가함에 따라 HI<sub>x</sub> 상내 I<sub>2</sub>/HI 몰 비는 SO<sub>2</sub> 단독 기체를 이용한 경우 약 1.02에서 2.70으로 증가하였으며, SO<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> 혼합물 기체를 이용한 경우에는 약 1.17에서 2.96으로 증가하는 경향을 나타내었다. 일반적

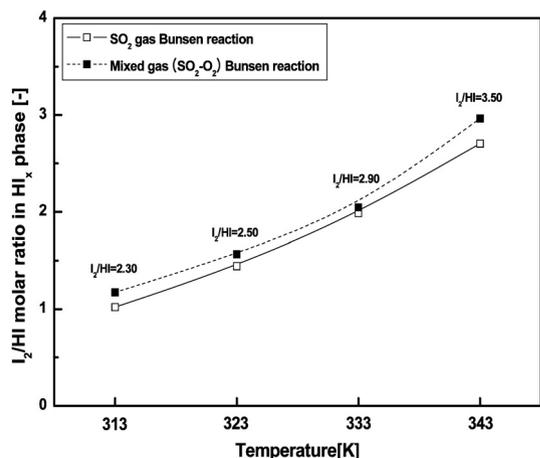


Fig. 5 Effects of reactant gases (SO<sub>2</sub> and SO<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>) on the molar ratio of I<sub>2</sub>/HI in HI<sub>x</sub> phase; gas flow rate 110mL/min, O<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub>=0.5/1.0 molar ratio

으로 HI<sub>x</sub> 상내 I<sub>2</sub>/HI의 몰 비가 증가함에 따라 상 분리 특성이 우수해지는 것으로 알려져 있다<sup>18)</sup>. 즉, 초기 I<sub>2</sub>/HI의 몰 비 증가에 따라 형성된 밀도가 높은 HI<sub>x</sub> 상이 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 상과의 밀도 차이를 증가시켜 더 우수한 상 분리 특성을 갖게 하는 것으로 사료된다. 한편, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 상내 불순물은 전체적인 조건에서 공급 기체의 종류에 관계없이 거의 유사하였다. 반면, HI<sub>x</sub> 상내 불순물은 SO<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> 혼합물 기체를 이용한 분젠 반응이 SO<sub>2</sub> 단독 기체를 이용하였을 경우와 비교하여 감소하였다. 이는 반응물로 공급된 SO<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> 혼합물 기체 내 O<sub>2</sub>가 스트리핑(stripping) 효과에 의하여 하부 상인 HI<sub>x</sub> 상내 존재하는 HI 및 불순물인 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 상부 상인 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 상으로 이동시킨 결과로 사료된다.

I<sub>2</sub> 및 H<sub>2</sub>O를 이용한 이전 연구 결과<sup>20)</sup>에 따르면 333K 이상의 I<sub>2</sub> 포화 조성에서 각 상내 불순물은 공급 기체의 종류에 따른 영향이 거의 없었다. 반면, HI<sub>x</sub> 용액을 이용한 분젠 반응은 333K 이상의 조건에서도 HI<sub>x</sub> 상내 불순물을 감소시키는데 영향을 미치는 것으로 확인되었다. SO<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> 혼합물 기체를 이용한 분젠 반응에서 HI<sub>x</sub> 상내 불순물의 몰 비는 SO<sub>2</sub> 단독 기체를 이용한 경우와 비교하여 전체적인 조건에서 약 0.03 감소하는 것으로 나타났다. 이는 SO<sub>2</sub> 단독 및 SO<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> 혼합물 기체를 공급하는 조건 하에서 반응물에 따라 반응에 참여하는 SO<sub>2</sub>의 몰 분율을 통해 설명이 가능하다. I<sub>2</sub> 및 H<sub>2</sub>O를 이용한 분젠 반응은 333K 이상의 I<sub>2</sub> 포화 조성에서 공급 기체의 종류에 관계없이 반응에 참여하는 SO<sub>2</sub>의 몰 분율이 거의 유사하였다. 반면, HI<sub>x</sub> 용액을 이용한 분젠 반응은 SO<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> 혼합물 기체를 이용한 경우가 SO<sub>2</sub> 단독 기체를 이용한 경우와 비교하여 반응에 참여하는 SO<sub>2</sub>의 몰 분율이 감소하는 경향을 나타내었다. SO<sub>2</sub>의 몰 분율 감소는 용해된 I<sub>2</sub> 중에서 반응에 참여하는 양을 감소시키기 때문에 HI<sub>x</sub> 상내 I<sub>2</sub>의 농도가 증가하여 밀도가 높은 HI<sub>x</sub> 상이 형성된다. 즉, HI<sub>x</sub> 용액을 이용한 분젠 반응이 I<sub>2</sub> 및 H<sub>2</sub>O를 이용한 경우와 비교하여 밀도가 큰 HI<sub>x</sub> 상이 생성되며, HI<sub>x</sub> 상내 불순물이 감소하는 것으로 사료된다.

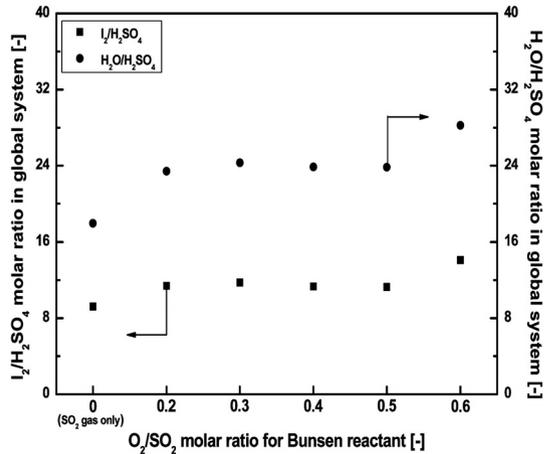


Fig. 6 Effects of O<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub> molar ratio on the I<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> molar ratio in global system; 333K, I<sub>2</sub>/HI=2.9/1.0 molar ratio

### 3.2 O<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub> 몰 비에 따른 상 분리 특성

Brown 등<sup>21)</sup>에 의해 제안된 SI 공정도에 따르면 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 분해 단계의 생성물인 SO<sub>2</sub>와 O<sub>2</sub>는 기상 및 액상으로 분젠 반응 단계에 재순환되는 것으로 보고되었다. SO<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> 혼합물 기체 내 O<sub>2</sub>의 함유량에 따른 영향을 확인하기 위하여, 333K의 I<sub>2</sub> 포화 조성(I<sub>2</sub>/HI=2.90)에서 O<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub>의 몰 비를 0.2, 0.3, 0.4, 0.5 및 0.6/1.0으로 변화시키며 반응을 수행하였다.

Fig. 6은 O<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub> 몰 비 변화에 따라 분젠 반응 생성물 내 존재하는 I<sub>2</sub> 및 H<sub>2</sub>O의 양적 변화를 관찰하기 위하여 각각 전체계의 I<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 및 H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 몰 비로 나타낸 것이다. 이에 따르면 SO<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> 혼합물 기체를 이용했을 때 SO<sub>2</sub> 단독 기체의 공급과 비교하여 I<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 몰 비가 증가하였고 0.6의 O<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub> 몰 비 조건에서는 14.10까지 증가되었다. H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 몰 비 또한 SO<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> 혼합물 기체를 공급하였을 때 증가하였으며, 0.6의 O<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub> 몰 비 조건에서는 28.22까지 증가되었다. 이는 O<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub>의 몰 비가 증가함에 따라 공급되는 SO<sub>2</sub>의 양이 감소하기 때문에 상대적으로 생성된 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>의 양이 감소하고 미반응된 I<sub>2</sub> 및 H<sub>2</sub>O의 양이 미시적으로 증가한 결과로 사료된다.

Fig. 7은 O<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub> 몰 비 변화에 따른 각 상내 불순

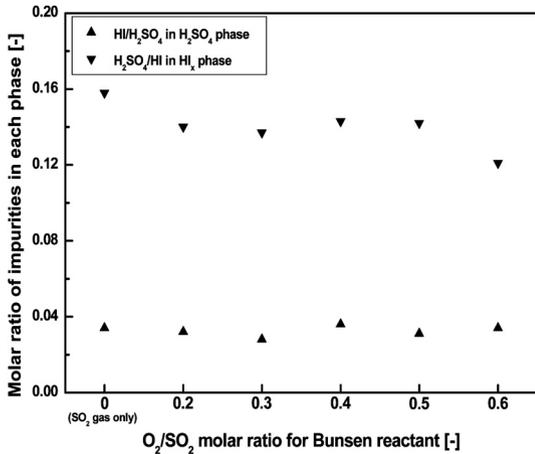


Fig. 7 Effects of O<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub> molar ratio on the impurities in each phase; 333K, I<sub>2</sub>/HI=2.9/1.0 molar ratio

물을 나타낸 것이다. 이에 따르면 전체적인 조건에서 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 상내 불순물의 몰 비(HI/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)는 O<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub> 몰 비 변화에 관계없이 약 0.03으로 일정하였다. 반면, HI<sub>x</sub> 상내 불순물의 몰 비(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/HI)는 SO<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> 혼합물 기체를 공급하였을 때 감소하였으며, 0.6의 O<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub> 몰 비 조건에서는 0.12까지 감소되었다. 이로부터 O<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub> 몰 비의 증가는 3.1.2 절에서 설명된 O<sub>2</sub>의 스트리핑 효과를 증가시키며, HI<sub>x</sub> 상내 불순물을 감소시키는 데 도움을 주는 것으로 사료된다.

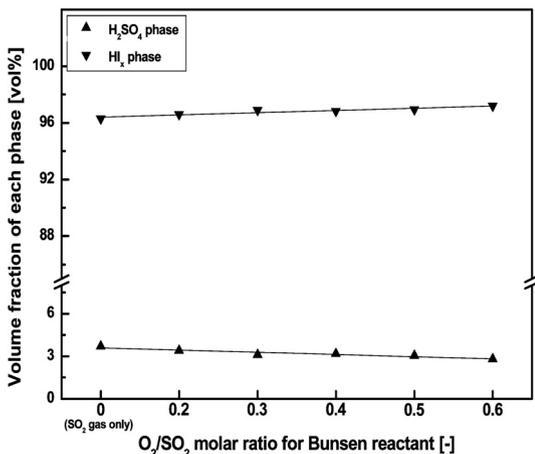


Fig. 8 Effects of O<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub> molar ratio on the volume fraction of each phase; 333K, I<sub>2</sub>/HI=2.9/1.0 molar ratio

Fig. 8은 O<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub> 몰 비 변화에 따라 생성된 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 상 및 HI<sub>x</sub> 상 용액의 양(vol%)을 나타낸 것이다. 이에 따르면 SO<sub>2</sub> 단독 기체의 공급으로부터 O<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub> 몰 비가 0.6까지 증가함에 따라 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 상 용액의 양이 약 3.70에서 2.80vol%로 소량 감소하였다. O<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub> 몰 비의 증가는 반응에 참여하는 SO<sub>2</sub>의 몰 분율을 점차적으로 감소시키는 것으로 나타났다. 즉, SO<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> 혼합물 기체 내 O<sub>2</sub>의 함유량 증가는 생성된 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 상 용액의 양을 소량 감소시키는 것으로 사료된다.

결론적으로 SO<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> 혼합물 기체 내 O<sub>2</sub>는 반응에 직접적으로 참여하지 않았으며, 미반응하는 I<sub>2</sub>의 양을 증가시키는 것으로 나타났다. O<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub> 몰 비의 증가는 전체 생성물 중 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 상 용액의 양을 소량 감소시켰으나 조성에는 거의 영향을 미치지 않았다. 반면, 하부상인 HI<sub>x</sub> 상내 불순물의 양은 O<sub>2</sub>의 스트리핑 효과에 의해 감소하는 것이 확인되었다. 한편, Richards 등에 의해 보고된 결과<sup>16)</sup>에 따르면 분젠 반응 단계에서 배출되는 O<sub>2</sub>가 가스 세척탑을 통하여 SI 공정 외부로 배출되는 것으로 보고되었다. 본 연구에서 확인한 SO<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> 혼합물 기체 내 O<sub>2</sub>의 스트리핑 효과를 바탕으로 HI<sub>x</sub> 용액의 정제 단계에 O<sub>2</sub>를 사용할 경우 정제 효과를 얻을 수 있을 것으로 판단된다.

## 4. 결 론

본 연구에서는 SI 열화학 수소 제조 공정의 통합 운전을 위하여 분젠 반응 단계로 재순환되는 HI<sub>x</sub> 용액 및 SO<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> 혼합물 기체를 반응물로 공급하여 반응을 수행한 후 O<sub>2</sub>의 영향을 연구하였으며, 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 각 반응 온도의 I<sub>2</sub> 포화 조성에서 공급 기체의 종류에 따른 조성을 확인한 결과, SO<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> 혼합물 기체를 공급하는 경우 반응에 참여하는 I<sub>2</sub> 및 H<sub>2</sub>O의 양이 감소하는 것으로 나타났다. 또한 혼합물 기체 내 O<sub>2</sub>가 반응에 직접적으로 참여하지 않는 것으로 판단하였다.
- 2) SO<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> 혼합물 기체 내 O<sub>2</sub>는 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 상내 불순물

의 양에는 영향을 미치지 않는 반면에 HI<sub>x</sub> 상내 불순물의 양을 감소시키는 것으로 나타났다. 이는 하부상인 HI<sub>x</sub> 상으로 공급되는 O<sub>2</sub>의 스트리핑 효과에 의하여 HI<sub>x</sub> 상내 HI 및 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 성분 일부분이 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 상으로 이동된 결과로 사료된다.

- 3) SO<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> 혼합물 기체를 이용한 분젠 반응은 SO<sub>2</sub> 단독 기체를 이용한 반응과 비교하여 전체적인 조건에서 밀도가 큰 HI<sub>x</sub> 상이 형성되었으며, 이로 인하여 HI<sub>x</sub> 상내 불순물의 양이 감소하는 것으로 사료된다.
- 4) O<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub>의 몰 비가 증가함에 따라 생성된 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 상 용액의 양이 소량 감소하였으나 조성에는 큰 영향을 미치지 않았다. 반면, SO<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> 혼합물 기체를 이용함으로써 HI<sub>x</sub> 상내 불순물의 양은 감소되는 것을 확인하였다.

## 후 기

본 연구는 “원자력수소 핵심기술개발사업”의 일환으로 추진된 것이며 교육과학기술부의 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. J. E. Funk, and R. M. Reinstrom, “Energy Requirements in the Production of Hydrogen from Water”, *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Develop.*, Vol. 5, No. 3, 1966, p. 336.
3. S. Kubo, H. Kasahara, H. Okuda, A. Terada, N. Tanaka, Y. Inaba, H. Ohashi, Y. Inagaki, K. Onuki, and R. Hino, “A pilot test plan of the thermochemical water-splitting iodine-sulfur process”, *Nucl. Eng. Des.*, Vol. 233, No. 1-3, 2004, p. 355.
4. 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, No. 7, 2003, p. 887.
5. 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.
6. 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.
7. S. Kubo, H. Nakajima, and A. Onuki, “A demonstration study on a closed-cycle hydrogen production by the thermochemical water-splitting iodine-sulfur process”, *Nucl. Eng. Des.*, Vol. 233, No. 1-3, 2004, p. 347.
8. A. Giaconia, G. Caputo, 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, No. 5, 2007, p. 531.
9. J. H. Norman, G. E. Besenbruch, and D. R. O'keefe, “Thermochemical water-splitting for hydrogen production”, GRI-80/0105, Gas Research Institute, 1981.
10. N. Sakaba, S. Kasahara, K. Onuki, and K. Kunitomi, “Conceptual design of hydrogen production system with thermochemical water-splitting iodine-sulphur process utilizing heat from the high-temperature gas-cooled reactor HTTR”, *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 32, No. 17, 2007, p. 4160.
11. K. Y. Lee, H. G. Kim, K. D. Jung, and C. S. Kim, “SO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> Separation Process with EMIm[EtSO<sub>4</sub>] in SI Cycle for the Hydrogen Production by Water Splitting”, *Trans. of the Korean Society of Hydrogen Energy*, Vol. 22, No. 1, 2011, p. 13.
12. K. Y. Lee, K. H. Song, K. S. Yoo, H. G. Kim, K. D. Jeong, and C. S. Kim, “SO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> Separation with [DMIm]MeSO<sub>4</sub> in IS cycle”, *Trans. of the Korean Society of Hydrogen Energy*, Vol. 19, No. 1, 2008, p. 49.
13. T. H. Kim, C. H. Shin, O. S. Joo, and K. D.

- Jung, "SO<sub>3</sub> Decomposition Catalysis in SI Cycle to Produce Hydrogen", Trans. of the Korean Society of Hydrogen Energy, Vol. 22, No. 1, 2011, p. 21.
14. P. Zhang, S. Z. Chen, L. J. Wang, T. Y. Yao, and J. M. Xu, "Study on a lab-scale hydrogen production by closed cycle thermo-chemical iodine-sulfur process", Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 35, No. 19, 2010, p. 10166.
  15. W. C. Cho, C. S. Park, K. S. Kang, C. H. Kim, and K. K. Bae, "Conceptual design of sulfur-iodine hydrogen production cycle of Korea Institute of Energy Research", Nucl. Eng. Des., Vol. 239, No. 3, 2009, p. 501.
  16. M. B. Richards, A. S. Shenoy, L. C. Brown, R. T. Buchingham, E. A. Harvego, K. L. Peddicord, S. M. M. Reza, and J. P. Coupey, "H<sub>2</sub>-MHR pre-conceptual design report: S-I-based plant", GA-A25401, General Atomics Report, 2006.
  17. K. J. Lee, S. H. Ahn, Y. H. Kim, C. S. Park, and K. K. Bae, "The Comparison of Bunsen Reaction with Phase Separation in Sulfur-Iodine Thermochemical Hydrogen Production Process", Trans. of the Korean Society of Hydrogen Energy, Vol. 19, No. 2, 2008, p. 111.
  18. K. J. Lee, Y. H. Kim, C. S. Park, and K. K. Bae, "Phase Separation Characteristics via Bunsen Reaction in Sulfur-Iodine Thermochemical Hydrogen Production Process", Trans. of the Korean Society of Hydrogen Energy, Vol. 19, No. 5, 2008, p. 386.
  19. K. J. Lee, D. W. Hong, Y. H. Kim, C. S. Park, and K. K. Bae, "The Control of Side Reactions in Bunsen Reaction Section of Sulfur-Iodine Hydrogen Production Process", Trans. of the Korean Society of Hydrogen Energy, Vol. 19, No. 6, 2008, p. 490.
  20. D. W. Hong, H. S. Kim, Y. H. Kim, C. S. Park, and K. K. Bae, "The Role of Oxygen in Bunsen Reaction Section of Sulfur-Iodine Hydrogen Production Process", Trans. of the Korean Society of Hydrogen Energy, Vol. 21, No. 4, 2010, p. 278.
  21. L. C. Brown, G. E. Besenbruch, R. D. Lentsch, K. R. Schultz, J. F. Funk, P. S. Pickard, A. C. Marshall, and S. K. Showalter, "High efficiency generation of hydrogen fuels using nuclear power", GRI-80/0105, Gas Research Institute, 2002.