

HI_x 용액을 이용한 연속식 분젠 반응에 미치는 SO₂ 용해도의 영향

김종석¹ · 박주식¹ · 강경수¹ · 정성욱¹ · 조원철¹ · 김영호² · 배기광^{1†}
¹한국에너지기술연구원, ²충남대학교 응용화학공학과

Effects of Solubility of SO₂ Gas on Continuous Bunsen Reaction using HI_x Solution

JONGSEOK KIM¹, CHUSIK PARK¹, KYOUNGSOO KANG¹, SEONGUK JEONG¹,
WON CHUL CHO¹, YOUNG HO KIM², KI KWANG BAE^{1†}

¹Hydrogen Energy Research Center, Korea Institute of Energy Research, 152, Gajeong-ro,
Yuseong-gu, Daejeon, 34129, Korea

²Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry, Chungnam National University, 99,
Daehak-ro Yuseong-gu, Daejeon, 34134, Korea

Abstract >> The Sulfur-Iodine thermochemical hydrogen production process (SI process) consists of the Bunsen reaction section, the H₂SO₄ decomposition section, and the HI decomposition section. The HI_x solution (I₂-HI-H₂O) could be recycled to Bunsen reaction section from the HI decomposition section in the operation of the integrated SI process. The phase separation characteristic of the Bunsen reaction using the HI_x solution was similar to that of I₂-H₂O-SO₂ system. On the other hands, the amount of produced H₂SO₄ phase was small. To investigate the effects of SO₂ solubility on Bunsen reaction, the continuous Bunsen reaction was performed at variation of the amounts of SO₂ gas. Also, it was carried out to make sure of the effects of partial pressure of SO₂ in the condition of 3bar of SO₂-O₂ atmosphere. As the results, the characteristic of Bunsen reaction was improved with increasing the amounts and solubility of SO₂ gas. The concentration of Bunsen products was changed by reverse Bunsen reaction and evaporation of HI after 12 h.

Key words : Hydrogen production(수소 제조), SI process(황-요오드 공정), Bunsen reaction(분젠 반응), HI_x solution(HI_x 용액), Continuous reaction(연속식 반응), Pressurized reaction(가압 반응)

1. 서 론

현재 산업 현장에서 보편적으로 사용되는 화석 연료는 매장량이 한정적이고, 각종 공해 물질 및 이산

화탄소를 다량 배출하는 단점이 있다. 이러한 문제를 해결하기 위해서 많은 국가들이 신재생 에너지 개발에 대한 연구를 진행하고 있다. 이 중 수소는 미래 에너지 산업에서 촉망받는 에너지 자원 중 하나로서 연구되고 있다. 수소 제조 방법 중 전기 또는 열을 이용한 직접 물 분해 이외에 열화학 물 분해 수소제조 공정은 원자력 및 태양 열원과 같은 1차 에너지를

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

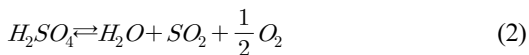
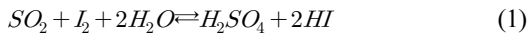
Received: 2016.2.1 in revised form: 2016.2.24 Accepted: 2016.2.28

Copyright © 2016 KHNES

이용하여 수소를 제조하는 방법이다. 열화학 수소 제조공정은 친환경적인 선순환 공정이다¹⁾. Funk와 Reinstrom²⁾에 의해 제안된 이 공정은 여러 단계의 화학 반응들을 조합하여 폐-사이클(closed cycle)을 구성함으로써 직접 물을 분해하는데 필요한 온도보다 낮은 온도에서 물을 분해하는 것이 가능하다.

황-요오드(SI; Sulfur-iodine) 열화학 수소 제조 공정은 GA(General Atomic)사에서 최초로 제안되었으며, 원자력 발전의 초고온 가스로(VHTR; Very High Temperature Reactor)와 연계하여 최적화된 운전 조건에서 이론적으로 약 50 %의 효율을 얻을 수 있는 것으로 나타났다³⁻⁵⁾. JAEA (Japan Atomic Energy Agency)에서 bench 규모의 폐-사이클 운전이 성공하였다⁶⁾. 실현 가능성이 높은 공정으로 인정되어 여러 국가에서 연구가 진행되고 있다.

SI 공정은 다음과 같은 세 가지 화학 반응으로 구성된다.



식 (1)은 분젠(Bunsen) 반응이라 하며, H₂O가 SO₂ 및 I₂와 반응하여 H₂SO₄와 HI를 생성한다. 생성된 반응물들은 과량의 I₂로 인한 밀도 차이에 의해서 자발적으로 2-액상으로 분리된다. 분리된 H₂SO₄ 및 HI는 각각 H₂SO₄ 분해 단계 식 (2)와 HI 분해 단계 식 (3)으로 이동하여 분해된다⁷⁾. 전체 반응을 통해 H₂O는 H₂ 및 O₂로 분해되며, 각 분해 단계 생성물들(SO₂, I₂ 및 H₂O)은 분젠 반응으로 재순환된다. SI 공정의 통합 운전을 위하여 제안된 공정도에 따르면 HI 분해 단계에서 분젠 반응으로 재순환되는 I₂의 경우에 I₂ 보다는 HI_x(I₂-HI-H₂O) 용액의 형태로 공급될 가능성이 높다고 보고되었다⁸⁻¹⁵⁾.

Kim 등¹⁶⁾은 HI_x 용액을 이용한 분젠 반응은 I₂ 및 H₂O를 이용한 분젠 반응과 유사한 반응 결과를 나타냈고, 상대적으로 적은 양의 H₂SO₄ 상이 생성되었다고 보고하였다. 이러한 결과를 통해 HI_x 용액을 이용한 분젠 반응의 특성을 향상시키기 위한 공정연구가 요구되었다. Han 등¹⁷⁾은 SI 공정의 통합운전 과정에서 분젠 반응기로 실제 공급될 것으로 고려되는 반응물들을 이용한 분젠 반응에 특성을 보고하였다. Kim 등¹⁸⁾은 역류 흐름방식 형태의 분젠 반응기에서 HI_x 용액을 이용한 분젠 반응을 수행하였고, 동시에 반응물의 공급과 생성물의 배출하는 연속식 분젠 반응의 특성을 규명하였다.

GA사의 Brown등¹⁹⁾에 의하여 분젠 반응 내 운전 조건은 가압 조건이 유리한 것으로 보고되었다. Henry 법칙에 의하면, 온도가 낮아지고, 압력이 증가함에 따라 기체의 용해도는 증가된다²⁰⁾. SO₂ 용해도를 증가시키기 위해서 낮은 온도에서 분젠 반응을 수행할 경우에 I₂가 석출되는 문제가 보고되었다¹⁶⁾. 또한, 기체-액체 계면의 조절을 통해 기체의 용해도를 증가시킬 수 있다²¹⁾. 그러나 기존의 연구자들은 계면 변화에 따른 SO₂ 용해도 변화가 분젠 반응에 미치는 영향을 다루지 않았다. 따라서 SO₂ 용해도에 따른 분젠 반응 특성을 확인하고자 하였다.

이를 위하여 연속 흐름식 반응기를 이용하여 반응 온도 333 K 및 상압에서 예비실험을 수행하였고 본 실험은 3 bar의 압력에서 수행되었다. 반응물인 I₂ 및 HI는 HI_x 용액 상태로 제조하여 사용하였다. SO₂ 공급량을 변화시키며 SO₂-HI_x 계면을 조절하고 O₂를 추가적으로 공급하여 SO₂ 분압비에 변화에 따른 영향을 고찰하였다.

2. 실험

2.1 실험 장치

연속식 분젠 반응 장치의 개략도를 Fig. 1에 나타

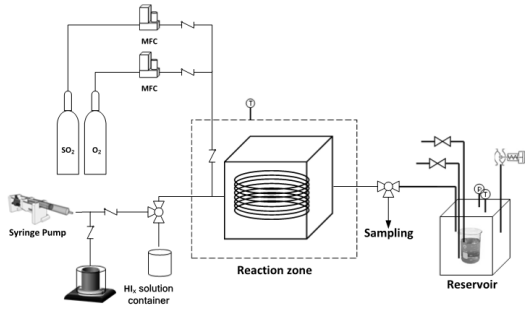


Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus for pressurized continuous Bunsen reaction.

냈다. 분젠 반응 장치는 PFA 관형 반응기, 항온수조, HI_x 용액 저장 용기, 실린지 펌프(PHD 4400, Harvard apparatus), 샘플링 라인 및 리저버로 구성되었다. 내경 16 mm 및 3.96 mm의 PFA 관형 반응기는 각각 온도가 일정하게 유지되는 항온수조에 설치하였다. HI_x 용액 저장 용기는 이중 자켓 구조의 비이커를 사용하였다. SO₂ 및 O₂ 공급 라인을 제외한 실험 장치들의 온도는 333 K로 유지하였다. SO₂ 공급 라인은 323 K로 유지하였다.

2.2 실험 방법

2.2.1 연속식 분젠 반응 예비 실험

HI_x 용액을 제조하기 위하여 HI (57 wt.%, Yakuri), I₂ (99 wt.%, Junsei) 및 H₂O(초순수)가 사용되었다. 상압에서 연속식 분젠 반응 실험을 위하여 HI_x 용액의 HI/I₂/H₂O 몰비는 1.0/2.32/6.23으로 설정하였다. HI, H₂O 및 I₂는 HI_x 용액 저장 용기에 공급하고, 전자식 교반 방식을 이용하여 250 rpm으로 I₂를 용해 되도록 했다. 공급 가스로는 SO₂ (99.95 vol.%)와 O₂ (99.999%)가 사용되었다.

제조된 HI_x 용액은 실린지 펌프를 이용하여 1.15에서 9.25 mL/min으로 변화시키며 반응기로 공급되었다. SO₂ 및 O₂의 유속은 MFC (mass flow controller, 5850E, Brooks)에 의하여 조절되었다. SO₂의 유속은 90 mL/min으로 고정하였다. 반응기에서 샘플링 라

인으로 배출된 용액을 채취하고 무게를 측정 후 조성 분석을 실시하였다.

2.2.2 가압 연속식 분젠 반응

가압 분젠 반응을 위해서 HI_x 용액의 HI/I₂/H₂O 몰비는 1.0/2.0/8.0으로 설정하였다. 반응기에 공급되기 전 HI_x 용액을 적정 분석하였다. 제조된 HI_x 용액은 실린지 펌프를 사용하여 2 mL/min으로 일정하게 공급되었다. 분젠 반응 장치의 압력은 SO₂-O₂ 분위기로 back pressure regulator를 이용해 상압에서 3 bar로 조절되었다. SO₂ 유속을 40에서 100 mL/min까지 변화시켰고, O₂의 유속은 0에서 20 mL/min까지 변화되었다.

2.3 분석 방법

HI와 I₂의 조성은 각각 AgNO₃ 용액과 Na₂S₂O₃ 용액으로 I⁻ 및 I₂를 적정하여 결정하였고 H₂SO₄는 NaOH 용액으로 H⁺를 적정한 뒤 I⁻의 적정 값을 제외하여 조성을 결정하였다. H₂O의 조성은 전체 시료의 무게에 대한 물질 수지를 이용하여 결정되었다. 정확한 적정을 위하여 KEM 사의 KEM AT-510 자동 전위차 적정기를 사용하여 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 연속식 분젠 반응

내경이 16 mm의 부피가 140 mL인 PFA 관형 반응기를 이용하여 연속식 분젠 반응 특성을 예비 실험을 통해 고찰하였다. Fig. 2는 반응기 내 HI_x 용액의 체류시간에 따른 분젠 반응 생성물 내 HI 및 H₂SO₄의 농도 변화를 나타냈다. Fig. 2에 따르면 SO₂

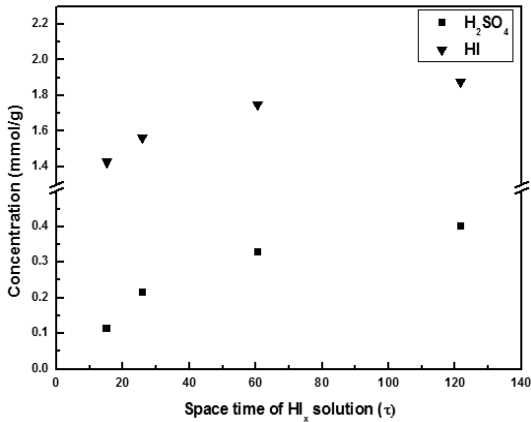


Fig. 2 Effects of the space time of HI_x solution on the concentration of Bunsen products

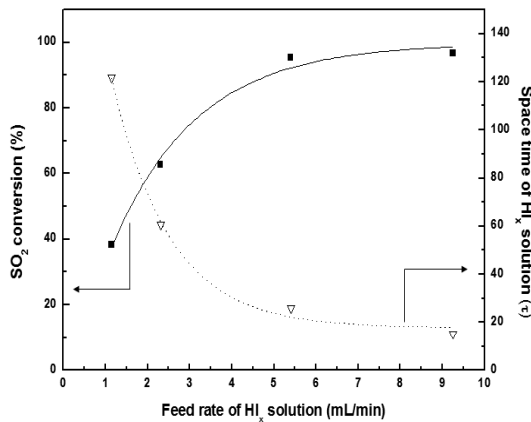


Fig. 3 Effects of space time of HI_x solution on SO₂ conversion

공급량이 일정할 때, 반응기 내 HI_x 용액의 체류시간이 약 15에서 120 min으로 증가할수록 H₂SO₄와 HI의 농도는 각각 약 0.11에서 0.40 mmol/g 및 약 1.43에서 1.88 mmol/g으로 증가되는 것을 확인하였다.

HI_x 용액의 체류시간에 따른 SO₂ 전환율의 변화를 Fig. 3에 나타냈다. Fig. 3에 의하면 HI_x 용액의 체류시간이 짧을수록 SO₂ 전환율이 증가하는 것으로 확인되었다. 이는 HI_x 용액의 체류시간이 증가할수록 일정하게 공급되는 SO₂와 반응할 시간이 증가하게 되고, 반응기 밖으로 배출된 생성물 내 HI와 H₂SO₄의 농도가 증가된다. 그러나 HI_x 용액의 체류시간이 증가할수록 SO₂의 공급량보다 반응할 HI_x 용액의 공

급량이 줄어들기 때문에 SO₂ 전환율을 감소되는 것으로 판단된다.

기존 연구에서 반회분식 반응기에서 HI_x 용액을 이용한 분젠 반응은 340 min 동안 SO₂를 공급하며 수행되었고 반응은 quasi steady-state에 도달하였다¹⁸⁾. 반면, 연속식 분젠 반응에서는 120 min에서 quasi steady-state에 도달하였다. 또한 HI_x 용액 체류시간이 약 15 min인 조건에서 SO₂의 전환율이 100%에 가까운 것으로 나타났다. 이러한 결과를 통해 반회분식 분젠 반응 보다 연속식 분젠 반응 속도가 빠른 것으로 나타났다.

3.2 SO₂ 공급량에 따른 가압 연속식 분젠 반응 특성

예비 실험에서 반응기 내부를 통과하는 HI_x 용액이 관형 반응기의 하부로 이동하였고, SO₂는 상부로 분리되어 이동하는 것을 관찰하였다. 이로 인해 분젠 반응물들의 정확한 체류 시간을 측정하기 어려웠고 SO₂-HI_x 용액 계면에 따른 반응의 영향도 고찰하기 어려웠다. 따라서 반응물의 확인 가능한 체류시간과 SO₂-HI_x 용액 계면을 조절하기 위하여 내경이 3.96 mm의 관형 반응기를 사용하였다. 개조된 반응기를 사용한 가압 연속식 분젠 반응에서 SO₂ 공급량을 이용하여 SO₂-HI_x 용액 계면이 반응에 미치는 영향을 고찰하였다. O₂ 유속이 5 mL/min에 동일한 조건에서 SO₂의 공급량(40, 60, 80 및 100 mL/min)을 변화시키며 분젠 반응을 수행하였다.

Fig. 4는 분젠 반응기 하부에서 촬영된 실험 사진이다. 투명한 수조와 PFA 관형 반응기를 통해 육안으로 분젠 반응이 수행되는 과정과 현상을 관찰할 수 있었다. Fig. 4를 촬영한 방법을 통해 동일한 반응기 길이 내에서 SO₂ 공급량이 증가할수록 SO₂-HI_x 용액 계면이 감소되는 것을 관찰하였다.

SO₂ 공급량 변화에 따른 분젠 생성물의 몰비 조성을 Table 1에 나타냈다. Table 1에 의하면 분젠 반응을 수행하기 전에 HI_x 용액의 실제 HI₂/H₂O몰비는

Table 1 Effects of amounts of SO₂ gas on pressurized continuous Bunsen products

	Molar ratio				Concentration (mmol/g)				Flow rate (mL/min)
	I ₂	H ₂ SO ₄	HI	H ₂ O	I ₂	H ₂ SO ₄	HI	H ₂ O	SO ₂ /O ₂
HI _x solution	2.01	0.00	1	8.18	2.56	0.00	1.27	10.42	-
S1	0.94	0.21	1	4.26	2.03	0.45	2.15	9.18	80/5
S2	0.60	0.29	1	1.48	1.80	0.86	2.97	4.40	60/5
S3	0.58	0.29	1	2.17	1.70	0.84	2.91	6.31	100/5
S4	0.85	0.24	1	2.38	2.07	0.59	2.44	5.81	40/5

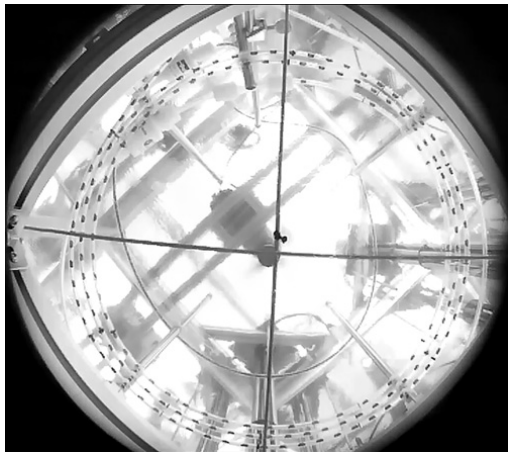


Fig. 4 Photograph of Bunsen reactor

1.0/2.0/8.18로 확인되었다. 반응 후, I₂의 경우 SO₂ 공급량이 증가함에 따라 I₂/HI 몰비가 약 0.85에서 0.59까지 감소되었다. 분젠 반응 생성물인 H₂SO₄의 경우 H₂SO₄/HI 몰비는 약 0.24에서 0.29로 증가되는 것으로 나타났다. 각 성분들의 농도도 SO₂ 공급량이 증가할수록 분젠 생성물 내 I₂의 농도는 약 2.07에서 1.70 mmol/g까지 감소하였다. H₂SO₄는 약 0.59에서 0.86 mmol/g까지, HI는 약 2.15에서 2.44 mmol/g까지 증가하였다. 반응에 소모된 I₂와 생성된 HI 및 H₂SO₄의 몰비는 식 (1)과 유사하며, 이를 통해 분젠 반응이 발생한 것을 확인하였다.

이번 연구에서 반응기 내 체류시간이 증가하고 SO₂-HI_x 용액의 계면이 증가되면 SO₂의 용해도가 증가하여 분젠 반응의 특성이 향상될 것이라고 예상되었다. 그러나 실험 결과는 반대로 도출되었다. 반응

기 내 체류 시간과 SO₂-HI_x 용액 계면의 증가와 관계없이 공급되는 SO₂의 양에 따라 I₂ 전환율에 영향을 미치는 것으로 확인되었다. 결과적으로 SO₂ 공급량이 증가함에 따라 가압 연속식 분젠 반응의 특성이 향상되었다. 또한, 상압에서 수행된 연속식 분젠 반응에서 HI_x 용액의 체류시간이 약 60 min인 조건일 때, 생성된 H₂SO₄의 농도가 약 0.33 mmol/g이었다. 가압 연속식 분젠 반응에서 반응물의 체류 시간은 SO₂가 반응에 소모되어 정확히 측정하기 어려웠다. HI_x 용액을 기준으로 한 체류 시간은 약 13 min이다. SO₂가 반응에 모두 참여했다고 가정 했을 때, HI_x 용액 및 O₂의 체류시간은 약 10 min으로 계산되었다. 이때, 분젠 생성물 내 H₂SO₄의 농도는 약 0.70 mmol/g으로 나타났다. 상압 분젠 반응보다 반응기 내 체류 시간이 약 5~6배 이상 짧았음에도 불구하고 분젠 반응 생성물 내 H₂SO₄의 농도는 약 2배 이상 증가하였다. 결과적으로 연속식 분젠 반응에서 가압 조건일 때 분젠 반응 특성이 향상된 것으로 나타났다.

3.3 SO₂ 분압비에 따른 가압 연속식 분젠 반응 특성

반응기 내 체류시간에 관계없이 SO₂ 공급량이 증가할수록 분젠 반응의 특성이 향상되었다. 위 실험에서 분젠 반응 특성이 우수한 SO₂ 공급량이 100 mL/min인 조건에서 SO₂ 분압비에 따른 영향을 알아보기 위하여 O₂ 유속을 0에서 20 mL/min으로 변화시키며 가압 연속식 분젠 반응을 수행하였다. SO₂ 분압비에

Table 2 Effects of partial pressure of SO₂ gas on pressurized continuous Bunsen products

	Molar ratio				Concentration(mmol/g)				Flow rate (mL/min)
	I ₂	H ₂ SO ₄	HI	H ₂ O	I ₂	H ₂ SO ₄	HI	H ₂ O	SO ₂ /O ₂
HI _x solution	2.01	0.00	1	8.18	2.56	0.00	1.27	10.42	-
S3	0.58	0.29	1	2.17	1.70	0.84	2.91	6.31	100/5
S5	0.52	0.30	1	1.80	1.62	0.92	3.11	5.61	100/0
S6	0.68	0.26	1	2.42	1.83	0.71	2.70	6.55	100/20
S7	0.70	0.27	1	2.88	1.82	0.71	2.60	7.48	100/10

다른 분젠 반응 생성물의 몰비 조성을 Table 2에 나타냈다. O₂ 유속이 증가함에 따라 SO₂ 분압비는 1에서 약 0.83으로 감소하였다. Table 2에 의하면 SO₂ 분압비가 감소할수록 I₂/HI 몰비가 약 0.52에서 0.70으로 증가하는 것으로 나타났고, H₂SO₄/HI 몰비는 약 0.26에서 0.30으로 증가되었다. SO₂ 분압비가 감소할수록 I₂의 농도가 약 1.83에서 1.62 mmol/g으로 감소되었고, H₂SO₄와 HI 농도는 각각 약 0.71에서 0.92 mmol/g, 약 2.60에서 3.11 mmol/g으로 증가되었다. 이는 SO₂ 분압비가 높을수록 분젠 반응 특성이 향상되었다는 것을 의미한다. 동일한 SO₂ 공급량을 공급하였음에도 분압비에 따라 반응 특성이 달라지는 이유는 일정한 온도 범위에서 용액에 대한 기체의 용해도는 용액 표면에 존재하는 기체의 분압에 비례하기 때문이다^{20,21}). SO₂ 분압비가 감소할수록 O₂에 의해서 SO₂-HI_x 용액 계면이 감소된다. 이로 인해 SO₂의 용해도가 낮아지고 HI_x 용액 내 I₂ 및 H₂O와 반응할 SO₂가 감소되는 것으로 사료된다. 결과적으로 SO₂ 분압비가 감소할수록 SO₂의 용해도가 감소되고 분젠 반응 특성이 감소되는 것으로 판단된다.

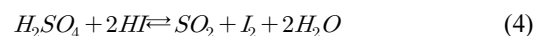
3.4 가압 연속식 분젠 반응 생성물의 상 분리 특성

3.2절과 3.3절에서 각각 얻어진 분젠 반응 생성물의 상 분리 특성을 확인하기 위하여 vial 병에 채취하였다. 분젠 반응 생성물은 실온에서 채취되었다. 각각의 분젠 반응 생성물들은 실온에서도 I₂가 석출되



Fig. 5 Plane photograph of vial with Bunsen products; Cored HI_x phase and H₂SO₄ phase attached inner wall of vial

지 않았으며, Fig. 5에 의하여 상 분리가 발생하는 것을 확인하였다. I₂에 의한 밀도 차이로 인해 H₂SO₄ 상과 HI_x 상으로 2-액상 분리가 발생되며, 밀도가 낮은 H₂SO₄ 상이 위쪽으로 상 분리 된다⁸⁾. 모든 샘플에서 H₂SO₄ 상은 고리 모양으로 상 분리되었다. 이러한 현상은 H₂SO₄ 상 내 H₂SO₄의 부착력 때문인 것으로 사료된다. 채취된 분젠 반응 생성물들을 12 h 동안 실온에서 보관하였다. 반응 후 분석된 생성물과 실온에서 보관된 생성물의 농도를 비교하여 Fig. 6, Fig. 7 및 Fig. 8에 각각 나타냈다. Fig. 6과 Fig. 7에 의하면 분젠 반응 생성물 내 H₂SO₄와 HI 농도가 12 h 후에 감소되는 것으로 나타났다. 이와는 반대로 Fig. 8에 의하면 분젠 반응 생성물 내 I₂의 농도가 증가하는 것으로 나타났다.



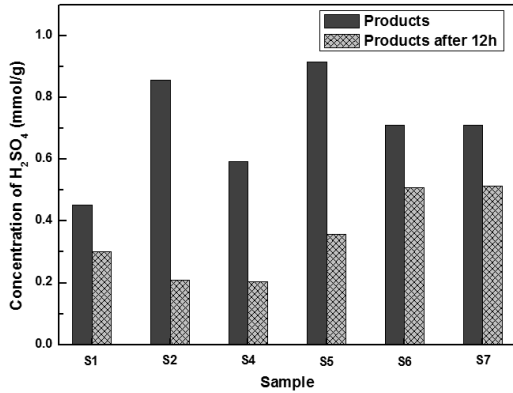


Fig. 6 The variation of the concentration of H₂SO₄ in Bunsen products after 12 h at room temperature

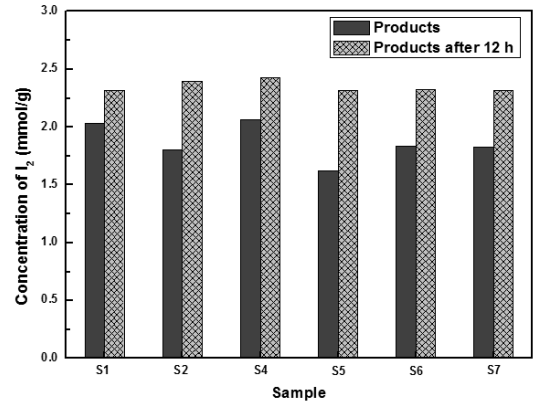


Fig. 8 The variation of the concentration of I₂ in Bunsen products after 12 h at room temperature

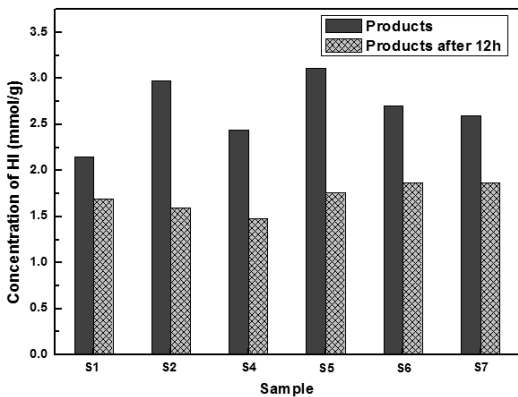


Fig. 7 The variation of the concentration of HI in Bunsen products after 12 h at room temperature

이러한 현상의 원인은 역분젠 반응에 의한 것으로 판단된다. 식 (4)에 따르면 분젠 반응 생성물인 H₂SO₄와 HI가 반응하여 분젠 반응물인 SO₂, I₂ 및 H₂O를 생성한다. 위 반응을 통해 생성물 내 H₂SO₄와 HI 농도가 감소되고 I₂의 농도가 증가된 것으로 판단된다.

식 (4)에 물질 수지를 이용하여 역분젠 반응에 의해 사라진 HI의 농도는 실제 측정된 농도 값보다 높게 나타났다. 이러한 원인은 HI-H₂O의 공비보다 많은 HI가 분젠 생성물 내 존재하기 때문인 것으로 판단된다. HI-H₂O는 1:5 몰비로 공비 조성을 형성한다²²⁾. 그러나 3.2절과 3.3절의 모든 실험 조건에서 분젠 반응 생성물 내 HI-H₂O 몰비는 약 1:2~4로 나타났다.

이는 HI-H₂O의 공비보다 많은 HI가 분젠 생성물 내 존재하는 것을 의미한다. 결과적으로 12 h 후 분젠 생성물의 조성의 변화는 일부 HI가 HI-H₂O 공비 특성에 의하여 기화되고 역분젠 반응으로 인하여 가압 연속식 분젠 반응 생성물의 조성이 변화된 결과로 판단된다.

4. 결 론

본 연구는 SI 열화학 수소 제조 공정의 연속식 분젠 반응에서 SO₂ 용해도에 따른 분젠 반응 특성을 규명하기 위해 수행되었으며, 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 가압 연속식 분젠 반응에서 반응기 내 체류시간과 SO₂-HI_x 용액 계면에 관계없이 SO₂ 공급량이 증가함에 따라 I₂ 전환율이 증가되었으며, 상압에서 분젠 반응보다 향상되었음을 의미한다.
- 2) 동일한 SO₂ 공급량 조건에서 SO₂ 분압비가 증가함에 따라 SO₂ 용해도가 증가되었다. 이로 인해 분젠 반응 생성물 내 H₂SO₄ 및 HI의 농도가 증가하였으며, 분젠 반응 특성이 향상되었다.
- 3) 가압 연속식 분젠 반응 생성물들은 2-액상 분리가

발생하였다. 역분젠 반응과 일부 HI 기화에 의하여 12 h 동안 실온에 보관된 분젠 반응 생성물들 내 H₂SO₄와 HI 농도가 감소되고 I₂의 농도가 증가하는 것으로 사료된다.

후 기

본 연구는 2015년도 정부(미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단(미래형원자로시스템, 2012M2A8A2025688)과 한국에너지기술연구원의 주요사업(B6-2420-02) 그리고 2015년도 산업통상자원부의 재원으로 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행되었습니다(No. 20153030040910).

References

1. J. E. Funk, "Thermochemical Hydrogen Production: Past and Present", *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 26, 2001, p. 185.
2. J. E. Funk, R. M. Reinstrom, "Energy Requirements in the Production of Hydrogen from Water", *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Develop.*, Vol. 5, No. 3, 1966, p. 366.
3. S. Kasahara, G. J. Hawng, 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.
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. 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, p. 347.
7. 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, No. 5, 2007, p. 531.
8. J. H. Norman, G. E. Bensenbruch, L. C. Brown, D. R. O'Keefe, and C. L. Allen, "Thermochemical water-splitting cycle: Bench scale investigations, and process engineering", GA-A16713, 1982.
9. 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.
10. K. Y. Lee, H. G. Kim, K. D. Jeong, and C. S. Kim, "SO₂/O₂ Separation Process with EMIm[EtSO₄] in SI cycle for the Hydrogen Production by Water splitting", *Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society*, Vol 22, No. 1, 2011, p. 13.
11. K. Y. Lee, K. H. Song, K. S. Yoo, H. G. Kim, K. D. Jeong, and C. S. Kim, "SO₂/O₂ Separation with [DMIm]MeSO₄ In IS Cycle", *Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society*, Vol. 19, No. 1, 2008, p. 49.
12. T. H. Kim, C. H. Shin, O. S. Joo, and K. D. Jeong, "SO₃ Decomposition Catalyst in SI cycle to Produce Hydrogen", *Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society*, Vol. 22, No. 1, 2011, p. 21.
13. 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.
14. 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.
15. M. B. Richards, A. S. Shenoy, L. C. Brown, R. T. Buckingham, E. A. Harvego, K. L. Peddicord, S. M. M. Reza, and J. P. Coupey, "H₂-MHR Pre-Conceptual Design Report: SI-Based Plant; H₂-MHR Pre-Conceptual Design Report: HTE-Based Plant", GA-A25401, 2006.
 16. H. S. Kim, D. W. Hong, S. J. Han, Y. H. Kim, C. S. Park, and K. K. Bae, "The Phase Separation Characteristics of Bunsen Reaction with HI_x solution in Sulfur-Iodine Hydrogen Production Process", Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society, Vol. 21, No. 6, 2010, p. 479.
 17. S. J. Han, H. S. Kim, B. T. Ahn, Y. H. Kim, C. S. Park, K. K. Bae, and J. G. Lee, "The Effect of SO₂-O₂ Mixture Gas on Phase Separation Composition of Bunsen Reaction with HI_x solution", Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society, Vol. 23, No. 5, 2012, p. 421.
 18. H. S. Kim, Y. H. Kim, S. J. Han, C. S. Park, K. K. Bae, and J. G. Lee, "Continuous Bunsen reaction and simultaneous separation using a counter-current flow reactor for the sulfur-iodine hydrogen production process", Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 38, No. 14, 2013, p. 619.
 19. L. C. Brown, G. E. Bensenbruch, R. D. Lentsch, K. R. Schultz, J. F. Funk, P. S. Pickard, A. C. Marshall, and S. K. Showalter, "High efficiency generation of hydrogen furls using nuclear power", GA-A 24285, 2003.
 20. W. Henry, "Experiments on the quantity of gases absorbed by water, at different temperatures, and under different pressures". Phil. Trans. R. Soc. Lond., Vol 93, 1803, p. 29.
 21. G. W. Greenwood, "The Solubility of Gas Bubbles", The J. Material Science, Vol. 4, No. 4, 1969, p. 320.
 22. S. D. Hong, C. H. Kim, J. G. Kim, S. H. Lee, K. K. Bae, and K. J. Hwang, "HI Concentration from HI_x (HI-H₂O-I₂) Solution for the Thermochemical Water-Splitting IS process by Electro-Electrodialysis", J. Ind. Eng. Chem, Vol. 12, No. 4, 2006, p. 566.