

Iodine-Sulfur 수소 제조 공정에서 H_2SO_4 -HI- H_2O - I_2 계의 고온 상 분리

이동희*, 이광진*, 강영한*, 김영호*[†], 박주식**, 황갑진**, 배기광**

*충남대학교 공과대학 정밀응용화학과, **한국에너지기술연구원

High Temperature Phase Separation of H_2SO_4 -HI- H_2O - I_2 System in Iodine-Sulfur Hydrogen Production Process

Dong-Hee Lee*, Kwang-Jin Lee*, Young-Han Kang*, Young-Ho Kim*[†], Chu-Sik Park**,
Gab-Jin Hwang** and Ki-Kwang Bae**

*Department of Fine Chemicals Engineering & Chemistry, Chungnam National University,
220, Gung-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-764, Korea

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

ABSTRACT

Iodine-sulfur(IS) hydrogenation production process consists of three sections, which are so called a Bunsen reaction section, a HI decomposition section and a H_2SO_4 decomposition section as a closed cycle. For highly efficient operation of a Bunsen reaction section, we investigated the phase separation characteristics of H_2SO_4 -HI- H_2O - I_2 system into two liquid phases(H_2SO_4 -rich phase and HI_x -rich phase) in the high temperature ranges, mainly from 353 to 393 K, and in the H_2SO_4 /HI/ H_2O / I_2 molar ratio of 1/2/14~30/0.3~13.50. The desired results for the minimization of impurities in each phase were obtained in conditions with the higher temperature and the higher I_2 molar composition. On the basis of the distribution of H_2O to each phase, it is appeared that the affinity between HI_x and H_2O was more superior to that between H_2SO_4 and H_2O .

KEY WORDS : iodine-Sulfur cycle(요오드-황 사이클), hydrogen production(수소 제조), bunsen reaction section(분젠 반응 부분), phase separation(상 분리)

1. 서 론

열화학 물 분해 수소 제조법은 여러 단계의 화학 반응들을 조합하여 폐 사이클을 이루도록 함으로서 물의 직접 열분해를 위하여 요구되는 온도보다 낮은 온도에서 물로부터 수소를 제조하는 기술

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

로서 Funk 및 Reinstrom¹⁾에 의해 처음 제안되었다. 이 기술의 경우 일차 에너지를 위한 열원으로는 태양열 및 초고온 가스(VHTR; very high temperature reactor) 등이 고려될 수 있는데, 특히 1000°C 이하의 온도가 요구되는 열화학 사이클에서 VHTR을 이용하려는 노력이 진행되고 있다.

VHTR과 연계할 수 있는 수소 제조기술의 하나로서 요오드-황(IS; Iodine-Sulfur) 열화학 수소 제조 기술은 최근 일본 원자력연구소에서 bench 규모 폐사이클의 연속 운전이 성공함에 따라 실용화 가능성이 큰 기술로서 세계적으로 큰 관심을 집중시키고 있다²⁾. IS 사이클은 본래 GA 사에 의해 제안된 기술로서 세 개의 화학 반응식을 기초로 전체 공정은 Fig. 1에서와 같이 분젠 공정 부분, 요오드화수소 분해 부분 및 황산 분해 부분의 세 부분으로 크게 구분할 수 있다³⁾.

분젠 공정 부분의 경우 과량의 I₂ 농도를 사용하는 조건에서 생성물들은 가벼운 상인 황산 상(H₂SO₄-rich phase)과 무거운 상인 HI_x 상(HI_x-rich phase)의 2개의 액상으로 분리된다. 분리된 상들은 각각 요오드화수소 분해 부분과 황산 분해 부분으로 도입되며, 그곳에서 정제, 분리 및 분해가 진행된다. 그리고 각 공정들이 최적으로 운전되는 것을 가정하는 경우 이론적으로 약 50%에 가까운 에너지 효율을 얻을 수 있는 것으로 알려져

있다⁴⁻⁶⁾. 그러나 아직까지 실용화를 위하여 폐사이클 운전 기술의 확립, 각 부분별 공정 효율의 향상 및 공장 건설을 위한 재료의 개발과 같이 해결해야 할 많은 문제점들이 있다.

본 연구에서는 분젠 공정 부분의 2 액상 분리 특성을 연구했던 기존의 Sakurai 등^{7,8)}과 본 연구실⁹⁾에서 수행했던 방법을 토대로 기존 실험 범위에서 고찰되지 않았던 조성 및 온도 범위에서 더 진전된 결과를 도출하고자 하였다.

2. 실험

2 액상 분리 특성 실험을 위한 용기는 250 mL 부피를 가진 유리 재질을 사용하고 내부는 테프론 재질로 된 교반기를 이용하여 기계식으로 교반할 수 있도록 구성하였다. 용기 외부는 항온조에서 일정하게 유지되는 온도의 물을 순환시켜 정확한 온도 조절이 이루어질 수 있도록 하였다. 실험을 위하여 먼저 황산(H₂SO₄, 95 wt%, Junsei), 요오드화수소(HI, 55~58 wt%, Kanto Chemical) 및 물(H₂O, 2차 정제 처리된 탈 이온 수)을 사용하여 H₂SO₄/HI/H₂O=1/1.5~2/14~30의 몰 비 사이에서 원하는 조성을 갖는 모의 용액을 제조하였다. 제조된 모의 용액 약 80 mL 정도의 양을 채취하여 혼합 용기에 넣은 다음 정확히 무게를 칭량하였다. 다음은 잘 분쇄된 요오드(I₂, 99wt%, Junsei)를 원하는 조성을 얻을 수 있도록 계산된 양을 칭량하여 혼합 용기에 주입하였다. 혼합 용기를 실험 장치에 장착한 후, 약 200 rpm의 교반 속도로 교반시키며 항온조의 온도를 상승시켰다. 혼합 용기의 온도가 원하는 온도에 도달했을 때부터 시간을 측정하여 4 시간 동안 충분히 혼합시켰다. 실험이 끝난 후 먼저 2 액상으로 완전히 분리되었는가와 요오드가 완전히 용해되었는가를 확인하였다. 2 액상으로의 상 분리가 이루어졌으며 I₂가 완전히 용해된 시료의 경우, 상 분리된 물질 중의 상부 액상을 주의 깊게 분리하여 무게를 칭량한 다음 조성 분석을 위하여 시료를 채취하였다. 용기에 남아있는 하부 액상의 경우 먼저 조성 분석을 위하여 소

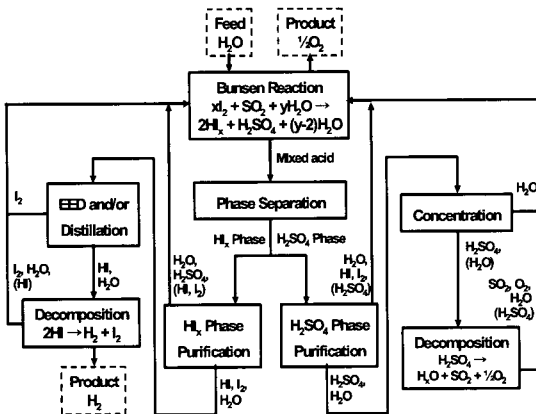


Fig. 1 Schematic flow diagram of the Iodine-Sulfur hydrogen production process

량의 시료를 채취한 다음, 물질 수지를 확인하기 위하여 무게를 칭량하였다. 용액의 조성 분석을 위하여 먼저 수소 이온(H⁺) 및 요오드(I₂) 농도는 각각 NaOH 용액 및 Na₂S₂O₃ 용액을 사용하여 적정하였다. 이때 정확한 적정을 위하여 자동 전위 적정기(Automatic Potentiometric Titrator, KEM AT-510)를 이용하여 측정하였다. 요오드 이온(I⁻)의 농도는 이온 측정기(Ion Meter, Istek 735P)의

이온 전극을 사용하여 측정하였다. 분석에 의해 얻어진 H⁺, I₂ 및 I⁻ 농도 값을 기초로 각 상내 존재하는 H₂SO₄, HI, I₂ 및 H₂O의 조성을 결정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 고온에서 2 액상 분리 조건

분젠 반응은 대부분 액상의 H₂O와 고체 분말의

Table 1 Data for two liquid phases separation in H₂SO₄(1)-HI(2)-H₂O(3)-I₂(4) mixture system with the initial H₂SO₄/HI/H₂O molar ratio of 1/2/14

Initial I ₂ /H ₂ SO ₄ molar ratio	Global composition (mol %)				Upper H ₂ SO ₄ -rich phase (mol %)				Down HI _x -rich phase (mol %)			
	X _{g1}	X _{g2}	X _{g3}	X _{g4}	X _{u1}	X _{u2}	X _{u3}	X _{u4}	X _{d1}	X _{d2}	X _{d3}	X _{d4}
353.15 K												
0.50	5.62	11.23	80.05	3.09	no phase separation							
0.75	5.54	11.07	78.92	4.46	7.97	1.93	89.40	0.70	4.29	15.78	73.52	6.41
1.00	5.47	10.92	77.81	5.80	9.37	1.68	88.40	0.55	3.52	15.52	72.54	8.42
3.00	4.92	9.82	69.99	15.27	13.43	0.81	85.57	0.18	1.63	13.30	63.98	21.09
5.00	4.47	8.92	63.60	23.01	13.38	0.67	85.85	0.10	1.64	11.55	56.53	30.28
6.00	4.27	8.53	60.82	26.37	15.02	0.81	84.05	0.12	1.20	10.74	54.18	33.87
7.00	4.09	8.18	58.27	29.46	15.57	0.37	84.04	0.03	1.30	10.08	52.00	36.62
7.50	4.02	8.02	57.18	30.78	15.94	0.43	83.56	0.06	1.70	9.50	52.06	36.74
8.00	3.93	7.85	55.91	32.32	solidification							
373.15 K												
0.30	5.69	11.57	81.02	1.74	no phase separation							
0.50	5.62	11.23	80.05	3.09	9.20	1.92	87.68	1.20	3.57	16.57	75.68	4.18
0.75	5.54	11.07	78.92	4.46	9.96	1.45	87.89	0.71	3.21	16.17	74.17	6.45
1.00	5.47	10.92	77.82	5.80	10.33	1.26	87.85	0.56	2.95	15.92	72.62	8.51
5.00	4.47	8.92	63.60	23.01	14.42	0.41	85.00	0.17	0.75	12.11	55.60	31.55
8.00	3.93	7.85	55.93	32.30	15.73	0.32	83.90	0.05	1.57	9.35	50.35	38.73
9.00	3.78	7.55	53.76	34.91	16.03	0.29	83.64	0.04	1.54	8.87	48.31	41.29
10.00	3.80	7.59	54.11	34.50	16.31	0.23	83.45	0.01	1.52	8.94	48.75	40.80
10.50	3.57	7.13	50.83	38.47	16.15	0.41	83.40	0.04	1.44	8.27	45.30	44.99
11.00	3.51	7.00	49.92	39.57	solidification							
393.15 K												
0.30	5.71	11.40	81.22	1.68	no phase separation							
0.50	5.62	11.23	80.05	3.09	10.54	1.40	87.53	0.54	2.69	17.10	75.60	4.61
1.00	5.47	10.92	77.81	5.80	10.65	1.25	87.65	0.45	2.80	15.90	72.75	8.55
5.00	4.47	8.92	63.60	23.01	13.44	0.41	86.03	0.12	1.88	11.37	57.14	29.60
8.00	3.93	7.85	55.93	32.29	15.13	0.22	84.58	0.06	1.49	9.51	49.70	39.30
10.00	3.64	7.27	51.77	37.33	15.71	0.18	84.07	0.04	1.61	8.45	46.35	43.59
11.00	3.62	7.24	51.59	37.55	16.06	0.17	83.74	0.03	1.59	8.39	46.34	43.67
12.50	3.33	6.65	47.37	42.66	16.52	0.15	83.30	0.03	1.40	7.60	42.13	48.88
13.00	3.27	6.54	46.58	43.62	16.98	0.11	82.88	0.02	1.30	7.46	41.36	49.88
13.50	3.28	6.56	46.74	43.42	solidification							

Where x_{gi} , x_{ui} and x_{di} are the molar compositions of component i (=1, 2, 3 and 4) in a global system, an upper H₂SO₄-rich phase and a down HI_x-rich phase, respectively

I₂를 혼합한 상태에서 SO₂ 가스를 흘려주며 진행한다. 이 경우 기상의 SO₂, 액상의 H₂O 그리고 고상의 I₂가 용해되며 반응해야 하므로 빠른 시간에 2 액상 분리를 위한 혼합 반응계의 조건을 규명하는 것은 쉽지 않은 단점이 있다. 본 연구에서는 먼저 분젠 반응을 위하여 적절한 운전 조성비로 알려진 1/2/14의 몰 비를 갖는 H₂SO₄/HI/H₂O 모의 용액을 제조하고 I₂의 양과 높은 온도 범위에서 온도를 공정 변수로 하여 2 액상 분리 조건을 연구하였으며 그 결과를 Table 1에 나타냈다.

Table 1은 궁극적으로 제조된 H₂SO₄-HI- H₂O-I₂ 혼합 계를 위한 평형 몰 조성(mol %)을 나타낸다. 여기서 I₂의 첨가량은 0.3~13.5 사이의 I₂/H₂SO₄ 몰 비에서 변화시켰으며 온도는 353~393 K 사이에서 변화시켰다. 전체 계(global system)의 조성은 실험에 투입되기 직전에 분석된 H₂SO₄/HI/H₂O 모의 용액의 조성과 양 그리고 첨가된 I₂의 양을 기초로 분석한 것으로서 실험 전 H₂SO₄-HI-H₂O-I₂ 혼합 계의 몰 조성을 의미한다. 4시간 동안 실험한 다음, 그 혼합 계는 가벼운 상부의 황산 상(upper H₂SO₄-rich phase)과 무거운 하부의 HI_x 상(down HI_x phase)으로 분리된다. 여기서 x_G, x_U 및 x_D는 각각 전체 계, 상부의 황산 상 그리고 하부의 HI_x 상내 성분 i의 몰 조성을 의미한다.

성분 i를 위한 것으로서 1, 2, 3 및 4는 각각 H₂SO₄, HI, H₂O 및 I₂를 의미한다. 이 결과들을 기초로 다음의 (1) 반응식을 이용하여 분젠 반응의 반응물인 SO₂, I₂ 및 H₂O의 몰 분율을 계산하였으며, 그 결과를 Fig. 2에 도시하였다.

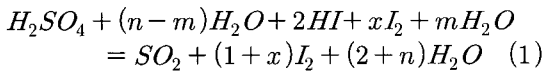


Fig. 2에 의하면, SO₂-I₂-H₂O 분젠 반응 계 내에서 SO₂의 몰 분율은 0.038~0.054 사이의 범위에 모두 있으며, I₂ 첨가량 증가에 따라 거의 영향을 관찰할 수 없을 정도로 매우 작은 감소를 나타냈다. I₂ 첨가량의 영향으로서 2 액상 분리를 나타내기 시작하는 점인 분리점(separation point)에서의

I₂ 몰 분율은 이전의 저온 부분에서의 결과)와 같이 전의 온도 증가에 따라 미시적으로 감소하는 경향을 나타내고 있다. 즉, 353, 373 및 393 K에서 2 액상 분리를 위한 I₂ 몰 분율은 각각 0.093, 0.081 및 0.081로 나타났다. 이 값들은 또한 Table 1에서 각각 0.75, 0.50 및 0.50의 초기 I₂/H₂SO₄ 몰 비에 대응한다.

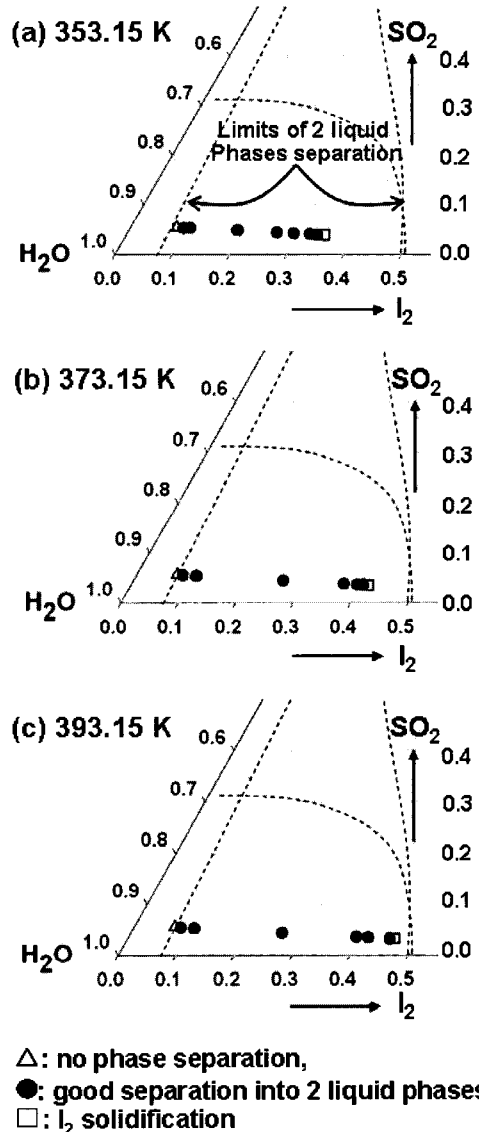


Fig. 2 Conditions of SO₂-I₂-H₂O Bunsen reaction system for two liquid phases separation at the temperatures between 353 K and 393 K

I₂가 더 이상 용해되지 않고 고체로 석출되기 직전인 포화점(saturation point)을 위한 I₂ 몰 분율은 고온 부분에서 온도 증가에 따라 급격히 증가했다. 즉, 353, 373 및 393 K에서 I₂ 포화점을 위한 몰 분율은 각각 0.333, 0.418 및 0.452로 나타났다. 이 값들은 또한 Table 1에서 각각 7.50, 10.50 및 13.00의 초기 I₂/H₂SO₄ 몰 비에 대응한다. 한편, Fig. 2에서 점선으로 나타낸 부분은 SO₂-I₂-H₂O 분젠 반응계를 위하여 Vitart 등¹⁰⁾에 의해 제안된 2 액상 분리의 한계 부분과 열역학적으로 도달하기 어려운 한계 부분을 나타낸 것이다. 2 액상이 분리되기 시작하는 I₂의 몰 분율은 실험 범위에서 매우 잘 일치하는 결과를 나타내고 있다. 포화점을 위한 I₂의 몰 분율의 경우에도 393 K의 경우 이론적인 한계 값에 거의 근접한 결과를 나타냈다.

Fig. 3은 H₂O를 제외한 H₂SO₄-HI-I₂ 삼성분계를 중심으로 기존의 298 K 결과⁹⁾와 373 및 393 K의 고온 부분에서의 결과를 비교하기 위한 것이다. 여기서 HI 분율(HI fraction)과 I₂ 분율(I₂ fraction)은 몰 비를 기초로 각각 HI/(H₂SO₄+HI+I₂)와 I₂/(H₂SO₄+HI+I₂)에 의해 계산한 것이다. 원료 용액의 전체 조성은 온도에 관계없이 직선상에 존재하며, 온도 증가에 따라 2 액상으로 분리되는 범위가 더 낮은 I₂ 분율로부터 더 높은 I₂ 분율까지 크게 증가하는 것을 관찰할 수 있다. 2 액상으로서의 분리 후 황산 상내 불순물로 존재하는 I₂ 분율 및 HI 분율은 온도 증가에 따라 감소하였으며, 특히 고농도의 I₂ 조건에 가까울수록 더 크게 감소하였다. 상대적으로 HI_x 상내 불순물인 H₂SO₄ 분율도 고농도의 I₂ 조건에서 가장 크게 감소하였다.

본 연구에서 각 상내 존재하는 불순물들 양의 최소화를 위하여 얻어진 최적의 결과들은 Table 1에서의 결과와 같이 393 K의 온도와 13의 초기 I₂/H₂SO₄ 몰 비로 I₂를 첨가한 원료 용액의 조성에서 얻어졌다. 이 결과들은 다른 조성들의 H₂SO₄-HI-H₂O-I₂ 혼합 계(H₂SO₄/HI/H₂O 몰 비=1/1.46/18.38, 1/1.47/14.78 그리고 1/0.71/12.78)를 연구한 Sakurai 등⁸⁾의 결과와 유사한 경향을 나타냈다. 이것은 각 상내 불순물들의 양이 혼합 계 내 H₂SO₄/HI/H₂O

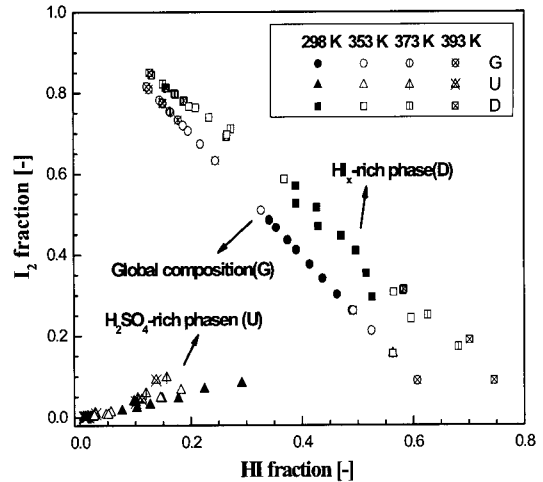


Fig. 3 Effect of temperature on I₂ and HI fractions in each phase. I₂ and HI mole fractions are calculated by I₂/(H₂SO₄+HI+I₂) and HI/(H₂SO₄+HI+I₂), respectively

의 몰 비 변화에 따라 크게 영향 받지 않고 온도와 I₂ 농도에 크게 의존한다는 것을 의미한다. 전체적으로 IS 폐사이클 내 분젠 공정 부분의 고효율 운전을 위하여 가능한 높은 온도의 조건과 그 온도에서 I₂ 포화점 부근의 고농도 I₂ 조건이 요구된다는 것을 제안할 수 있다.

3.2 물 분배비에 미치는 온도 영향

IS 폐사이클 연속 공정의 운전을 위하여 공정 조건의 변화에 따라 황산 상과 HI_x 상으로 H₂O의 분배 특성을 이해하는 것은 매우 중요하다. Fig. 4는 I₂의 첨가량과 353-393 K 사이의 고온 부분에서 온도 변화에 따라 각 상으로 분리되는 H₂O의 분배비를 관찰한 것이다. 즉, 원료 용액의 초기 조성에서 1 몰의 H₂SO₄를 기준으로 한 14 몰의 H₂O가 각각 황산 상 및 HI_x 상으로 분배되는 몰수를 나타낸 것이다. 기존의 저온 부분에서의 결과들에 의하면, 물의 분배비가 온도와 I₂ 첨가량 모두에 의해 영향이 있는 것으로 나타났다. 특히 저 농도 I₂가 첨가된 조건하에서 298 K로부터 353 K까지 온도 증가에 따라 황산 상으로 분배되는 물의 양이 증가하는 것으로 나타났다. 그리고 모든 경우에

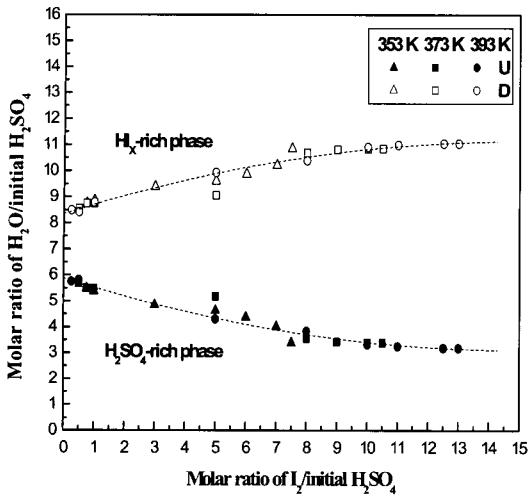


Fig. 4 Effect of the initial iodine addition amount and temperature on the distribution amounts of H₂O into H₂SO₄-rich phase and HI_x rich phase, respectively

I₂ 농도가 증가함에 따라 황산 상으로 분배되는 물의 양이 감소하는 것으로 나타났다⁹⁾.

한편, Fig. 4와 같이 353-393 K 사이의 온도 범위에서는 각 상으로 분배되는 물의 양이 첨가된 I₂ 농도에 주로 영향을 미치는 것으로 관찰되었다. 2 액상에서의 분리가 시작되는 점 부근인 1 이하의 I₂/H₂SO₄ 초기 몰 비율 조건에서 총 14 몰의 H₂O를 기준할 때, 황산 상으로 약 5.5 몰 그리고 HI_x 상으로 8.5 몰이 분배된다. I₂/H₂SO₄ 초기 몰 비의 증가에 따라 황산 상으로 분배되는 H₂O의 양은 서서히 감소하고 HI_x 상으로 분배되는 H₂O의 양은 서서히 증가하였으며, 13의 I₂/H₂SO₄ 초기 몰 비에서 황산 상과 HI_x 상으로 각각 약 3.0 몰과 약 11.0 몰의 H₂O가 분배되었다.

이 결과는 I₂가 HI와 착화합물로 존재하는 HI_x와 H₂O 사이의 친화력이 공정 조건에 따라 영향을 받는다는 것을 의미한다. 먼저 황산 상과 HI_x 상으로의 H₂O의 분배비 측면에서 HI_x와 H₂O의 친화력이 H₂SO₄와 H₂O의 친화력보다 우세하다는 것을 알 수 있다. 특히, 고농도 I₂ 조건의 경우 HI_x의 x 값은 크게 증가한다. 이것은 HI_x 상에서 HI 주위에 착물로 존재하는 I₂가 상대적으로 많다는

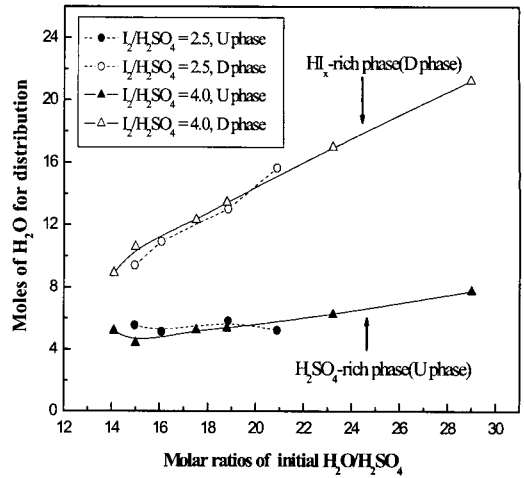


Fig. 5 Effect of the initial H₂O addition amount on the distribution ratio of H₂O into each phase in the H₂SO₄-HI-H₂O-I₂ mixture system at 333 K, the initial H₂SO₄/HI/I₂ molar ratio of 1/2/2.5 or 1/2/4

것을 의미한다. 이와 같은 상을 유지하기 위하여 HI_x와 H₂O 사이의 친화력이 더 강화되었으며, 이로 인해 고 농도 I₂ 조건에서 HI_x 상으로 H₂O의 분배비가 증가했을 것으로 판단된다. 상기 결과들은 IS 폐사이클의 운전 조건 도출, 물질 수지 및 공정 효율 계산에 유용하게 활용될 수 있을 것이다.

3.3 물 분배비에 미치는 물 첨가량의 영향

최근 IS 폐사이클 연속 공정의 운전을 위하여 Kubo 등¹¹⁾에 의하면, HI 분해 부분에서 공정 변화에 따라 과량의 물이 분해 반응 부분으로 재순환되어야만 한다는 것을 나타내고 있다. 따라서 물의 첨가량에 따른 H₂O 분배 특성을 이해하는 것도 매우 중요하였다. Fig. 5는 H₂SO₄/HI/I₂의 몰 비가 1/2/2.5와 1/2/4인 두 조성과 333 K의 조건에서 물의 첨가량을 변화시키며 물 분배비를 관찰한 것이다. 이때 물의 첨가량은 용액 내 14-30 사이의 H₂O/H₂SO₄의 몰 비 범위에서 변화시켰다.

Fig. 5에 의하면 I₂의 첨가량이 작은 1/2/2.5의 H₂SO₄/HI/I₂ 몰 비 조건에서 H₂O 첨가량의 증가가 황산 상내 H₂O의 몰 수에는 거의 영향을 미치지

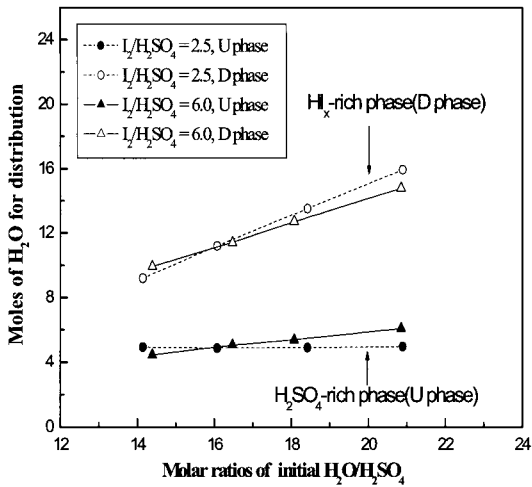


Fig. 6 Effect of the initial H₂O addition amount on the distribution ratio of H₂O into each phase in the H₂SO₄-HI-H₂O-I₂ mixture system at 353 K, the initial H₂SO₄/HI/I₂ molar ratio of 1/2/2.5 or 1/2/6

않으며, HI_x 상내 H₂O의 몰 수를 증가하는데 기여하는 경향을 나타내고 있다. 한편, I₂의 첨가량이 비교적 큰 1/2/4의 H₂SO₄/HI/I₂ 몰 비 조건의 경우 H₂O 첨가량의 증가는 미시적으로 황산 상내 H₂O의 몰 수를 증가하는 경향을 나타냈다. 이때 Fig. 5에서 나타낸 최고의 H₂O 첨가량 이상에서는 더 이상 2 액상으로의 분리가 일어나지 않았다. 상기 결과들을 더 확인하기 위하여 H₂SO₄/HI/I₂의 몰 비가 1/2/2.5와 1/2/6인 두 조성 범위와 353 K의 조건에서 물의 첨가량을 변화시키며 H₂O 분배비를 관찰한 결과를 Fig. 6에 나타냈다. I₂ 농도가 높은 조건에서 H₂O 첨가량 증가에 따라 황산 상으로 분배되는 H₂O의 몰 수가 약간 더 증가한 것을 제외하고 유사한 경향을 나타냈다.

상기 결과들은 H₂O의 첨가량이 증가하여 용액이 더 희석될지라도 각 상으로 분배되는 물의 양에 큰 변화를 나타낼 수 없다는 것을 의미한다. 즉, 각 상으로의 H₂O의 분배 비는 HI_x와 H₂O 사이의 친화력 그리고 H₂SO₄와 H₂O 사이의 친화력 차이에 주로 기인한다는 것을 추론할 수 있다. 더 나아가 Kubo 등¹¹⁾에 의해 IS 폐사이클 공정 운영을 위하여 이론적으로 계산된 결과들 중에서 물이 과량

으로 재순환 되어야만 하는 공정의 경우, 2 액상으로의 분리가 어려울 수도 있다는 것을 제안할 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 요오드-황 열화학 수소 제조 폐사이클의 분젠 공정 부분에서 상 분리를 위한 공정 변수들(고온 부분)의 영향을 연구한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) SO₂-I₂-H₂O 분젠 반응계를 위하여 계산된 2 액상 분리 점은 온도 증가에 따라 미시적으로 감소하였다. 한편, 포화점을 위한 I₂ 몰 조성은 열역학적 한계 범위 내에서 온도 증가에 따라 크게 증가했다.
- 2) 각 상 내 불순물들(황산 상을 위한 HI와 I₂ 그리고 HI_x 상을 위한 H₂SO₄)의 양은 I₂ 몰 농도가 증가함에 따라 감소했다. 즉, 연구된 범위 중 가장 높은 온도인 393 K와 포화점 부근의 I₂ 몰 농도에서 각 상내 불순물들의 양은 가장 낮은 것으로 나타났다.
- 3) 황산 상과 HI_x 상으로의 H₂O의 분배비는 고온 부분에서 I₂ 농도에 크게 의존하는 것으로 나타났다. 혼합 용액 내 I₂ 농도가 증가함에 따라 HI_x 상으로 분배되는 H₂O의 양은 증가하고 H₂SO₄ 상으로 분배되는 H₂O의 양은 감소하는 것으로 나타났다.
- 4) H₂O의 첨가량 증가는 황산 상으로 분배되는 H₂O의 몰 수에 거의 영향을 미치지 않으며 HI_x 상으로 분배되는 H₂O의 몰수에 기여하는 것으로 나타났다. 이것은 모두 HI_x와 H₂O 사이의 친화력과 H₂SO₄와 H₂O 사이의 친화력 차이에 기인한 것으로 논의되었다.

후 기

본 연구는 “원자력수소 생산기술 개발 및 실증사업”의 일환으로 추진된 것이며 과학기술부의 재정지원에 감사드립니다.

참고 문헌

- 1) J. E. Funk and R. M. Reinstrom, "Energy requirements in the production of hydrogen from water", *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Develop.*, Vol. 5, 1966, p. 336.
- 2) 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", *Nuclear Engineering and Design*, Vol. 233, 2004, p. 347.
- 3) 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.
- 4) 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. Japan*, Vol. 36, 2003, p. 887.
- 5) S. Kasahara, S. Kubo, K. Onuki, and M. Nomura, "Thermal efficiency evaluation of HI synthesis/concentration procedure in the thermochemical water splitting IS process", *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 29, 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, 2005, p. 619.
- 7) 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, p. 603.
- 8) 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, p. 605.
- 9) 강영한, 류재춘, 박주식, 황갑진, 이상호, 배기광, 김영호, "요오드-황 열화학 수소 제조를 위한 분젠 반응 공정 연구", *Korean Chem. Eng. Res.*, Vol. 44, 2006, p. 410.
- 10) X. Vitart, J. M. Borgard, S. Goldstein, and S. Colette, "Investigation of the I-S cycle for massive hydrogen production", *Second Information Exchange Meeting for Nuclear Production of Hydrogen*, October, Argonne, Illinois, 2003, p. 99.
- 11) S. Kubo, S. 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", *Nuclear Engineering and Design*, Vol. 233, 2004, p. 355.