

분젠반응공정에서 요오드 투입에 따른 2액상 분리 특성

정현도[†] · 김인환 · 김태환 · 추고연 · 배기광*

한국에너지기술연구원 신공정연구센터
305-343, 대전시 유성구 장동 71-2
*한국에너지기술연구원 열화학수소연구센터
305-343, 대전시 유성구 장동 71-2
(2008년 2월 15일 접수, 2008년 3월 19일 채택)

Effect of Iodine Input in the Liquid-Liquid Separation Properties on Bunsen Reaction Process

Heondo Jeong[†], In-Hwan Kim, Tae-Hwan Kim, Ko-Yeon Choo and Gi-Gwang Bae*

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

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

(Received 15 February 2008; accepted 19 March 2008)

요 약

열화학적 물분해에 의한 수소 생산 공정 중의 하나인 IS(Iodine-sulfur) 사이클에서 요오드와 이산화황, 그리고 물을 반응물로 하여 요오드화수소와 황산을 제조하는 분젠 반응에 대한 연구를 수행하였다. 요오드의 투입 몰수에 관계없이 황산의 생성량은 일정하였으나 요오드화수소의 생성량은 요오드의 투입 몰수가 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 생성된 요오드화수소와 미 반응된 요오드가 HI₃, HI₅ or HI₇와 같은 착화합물인 polyiodide를 형성하기 때문인 것으로 생각된다. 이들 착화합물의 형성은 생성물의 2액상 분리 특성의 향상을 가져온다. 또한 요오드 투입 몰수의 증가함에 따라 반응 속도는 향상되었다. 반응물인 요오드의 투입 몰수 및 반응 온도가 증가함에 따라 생성 용액의 2액상 분리 특성이 향상되었으며 모든 실험의 조건 하에서 부반응은 발생 되지 않는 것으로 나타났다.

Abstract – The bunsen reaction, part of IS(Iodine-sulfur) cycle that one of the hydrogen production by the thermochemical water splitting, was investigated. It was observed that H₂SO₄ was uniformly generated and generation of H₂SO₄ was independent of iodine input. However, generation of HI was decreased with increasing iodine input. It was thought that HI and unreacted iodine were formed complex compound such as HI₃, HI₅ or HI₇. The complex compound accelerated liquid-liquid separation properties in the product. It was also revealed that reaction kinetics was increased with increasing iodine input. Liquid-liquid separation properties were improved with increasing iodine input and reaction temperature. Moreover, no side reaction was occurred at all reaction conditions.

Key words: IS(Iodine-Sulfur) Cycle, Hydrogen, Bunsen Reaction, Liquid-Liquid Separation

1. 서 론

수소는 단위 질량 당 포함된 화학에너지가 가장 큰 연료로써, 수소의 연소 시 다른 탄화수소의 발생 없이 순수한 물만 발생하기 때문에 청정 에너지원으로 각광 받고 있다. 수소를 생산하는 공정은 납사 크래킹에 의한 제조, 천연가스나 알콜류의 수증기 개질 및 부분산화 반응에 의한 제조 등이 있는데 이들 제조 방법은 기본적으로 화석 연료에서 수소를 생산하는 공정으로 궁극적인 수소 생산 방법이 될 수 없으며 물을 직접 분해하여 수소를 생산하는 방법이 가장 바람직한 방법이라 할 수 있다. 물을 직접 분해하여 수소를 생

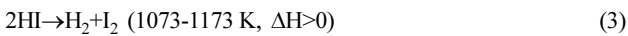
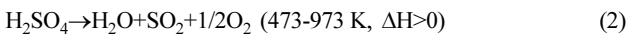
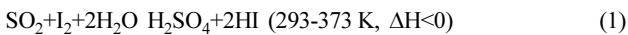
산하는 방법 중 물의 직접 열분해에 의한 수소 생산은 4000 K 이상의 고온의 열이 필요하므로 현실적으로 실현되기 어려우며 또한 이에 따른 고온 내열성 소재 확보 등에 어려운 문제점들이 있다. 이에 비하여 열화학 사이클에 의한 물 분해 수소 생산 기술은 화학물질과 물의 화학 반응을 이용하여 상대적으로 낮은 온도(1000 K 이하)에서 물을 분해하여 수소를 생산하는 기술로써 열화학 사이클에 사용되는 대표적인 반응 물질은 금속산화물, 유황화합물, 염화물, 불화물, 요오드화물 등이 있다. 이들 반응 물질을 물과 함께 반응시켜 물을 분해하여 수소와 산소를 생산하고 나머지 반응 물질들은 순환 사용되는 폐 사이클을 구성하는 것이 열화학 사이클에 의한 수소 생산 공정의 구성이다.

열화학적 수소 생산 방법은 Funk와 Reinstorm[1]에 의하여 처음

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: hdjung@kier.re.kr

제안 되었고 최초의 실험적 검토는 1970년대 초기 이탈리아 Ispra 연구소의 Ispra Mark I 사이클로써 Hg를 HBr과 반응시켜 수소를 생성하고 생성된 HgBr을 HgO로 전환한 후 열분해하여 산소를 생성하는 사이클이다[2]. 현재까지 제안된 200여개의 열화학 사이클 중 가장 가능성이 높고 현재 실증되고 있는 것은 일본 동경대에서 제안한 UT-3 사이클과 미국 GA사에서 제안하고 일본 원자력연구소에서 bench scale로 실증중인 IS(Iodine-Sulfur) 사이클이 대표적이다. 특히 IS 사이클은 원자력 발전의 고온 가스로(High Temperature Gas-Cooled Reactor, HTGR)와의 연계 시스템이 구상되고 있는 열화학 사이클로 현재 많은 연구가 진행 중에 있다[3-5].

IS 사이클은 다음과 같은 세 개의 반응으로 구성되어 진다[6].



이 중 반응식 (1)을 분젠 반응이라 하며 요오드과 물 그리고 이산화황 가스를 반응물로 하여 황산과 요오드화수소를 생성하는 반응이다. 반응식 (2)와 (3)은 각각 황산 분해 반응과 요오드화수소 분해 반응으로 최종 생성물인 수소와 산소를 제외한 모든 반응물 및 생성물은 다시 분젠 반응의 반응물로써 순환되므로 폐 사이클을 구성한다.

Fig. 1에 미국 GA사에서 제안한 분젠 반응 모듈을 나타내었다 [7]. IS 사이클의 분젠 반응에서 중요한 특징은 생성물들의 상이 2액상(H₂SO₄-rich phase/HI-rich phase)으로 분리된다는 점이다. 이는 열화학 사이클에 의한 수소 제조 공정 중 IS 사이클이 가능성 있는 공정으로 주목받고 있는 점이다. 즉 2액상으로 분리된 각각의 상들은 특별한 분리 과정 없이 각각 황산 분해 공정과 요오드화수소 분해 공정으로 공급 될 수 있다. 따라서 부반응이 일어나지 않는 조건에서 생성물의 2액상 분리가 잘 일어나야 하며 이들 용액의 조성이 일정하게 유지되어야 한다. 생성물의 2액상 분리를 일으키기 위해서는 반응식 (1) 보다 과량의 요오드를 투입하여 HI를 HI₃, HI₅ 또는 HI₇과 같은 polyiodide의 형태로 만들어 비중이 큰 polyiodide 즉 HI_x상은 아래층에, 상대적으로 비중이 작은 H₂SO₄상은 위층에 존재하게 한다. 따라서 반응물인 요오드의 투입 몰수에 따라 2액상 분리 특성 및 각각의 상에서 황산 및 요오드화수소, 그리고 요오드의 몰분율이 매우 중요하다. 2액상 분리를 원활히 하기 위한 반응 조

건은 요오드의 투입량을 증가시키는 것이 유리하다고 알려져 있으나 요오드의 투입량이 증가함에 따라 요오드의 solidification 문제와 함께 분젠 공정의 다음 단계인 요오드화수소의 분리 단계에서 일정한 조성 및 속도로 운반하는 것이 매우 어렵다. 따라서 분젠 반응에서 과량으로 첨가하여야 할 요오드의 양을 결정하는 것이 매우 중요하다. 또한 2액상 분리 특성이 요오드 농도에 따라 변화하므로 요오드 농도 변화를 위해서는 요오드의 용해도를 변화시켜야 하며 이에 따라 반응 온도 역시 중요한 변수라 할 수 있다. 그러나 반응 온도에 따라서 생성물 중 황화수소의 생성 또는 황의 석출 등 부반응의 발생이 민감하게 형성되므로 IS 사이클의 공정화를 위해서는 반응 온도 및 요오드 투입 몰수에 분젠 반응 생성물의 2액상 분리 특성 및 반응 온도에 따른 부반응 제어 연구가 시급하다.

본 연구에서는 IS 사이클의 공정화를 위하여 분젠 반응에서 반응 온도 및 요오드의 투입 몰수에 따른 2액상 분리 특성을 관찰하고 각각의 상에서 황산 및 요오드화수소, 그리고 요오드의 조성 변화를 살펴보았다. 또한 각각의 반응 조건에서 부반응의 발생 여부를 관찰하여 분젠 반응 공정의 최적 조건을 확보하고자 하였다.

2. 실험

2-1. 분젠 반응 실험

분젠 반응 실험에 쓰인 시약은 요오드(99%, Junsei chemical), 3차 증류수, 이산화황 가스(99.9%)이며 실험 장치는 Fig. 2에 나타내었다. 반응기는 pyrex로 제작된 길이 25cm, 직경 15cm의 원통형 배치 반응기를 사용하였다. 반응기 벽면을 이중 자켓으로 제작하여 circulator를 이용하여 silicon oil을 순환시켜 반응기 내부의 온도 유지 및 반응물인 요오드가 굳는 현상을 방지하였다. 또한 반응물의 교반은 교반기를 이용하여 교반 속도를 150 rpm으로 하여 반응물 및 생성물이 잘 혼합되도록 구성하였다. 이산화황 가스는 MFC(Mass Flow Controller, Bronkhorst)를 사용하여 유량 250 ml/min으로 고정하여 과량의 이산화황 가스가 투입되도록 하였다. 요오드는 불밀로 잘 분쇄하여 요오드의 용해가 원활히 되도록 하였다. 반응이 끝난 후 남아있는 이산화황 가스의 제거를 위하여 질소 가스로 purge 시켰다. 348 K의 반응 온도 조건에서 반응물 중 요오드의 투입량을 2, 4, 6, 8, 9몰로 변화시키면서 요오드의 투입 몰수에 따른 반응 특

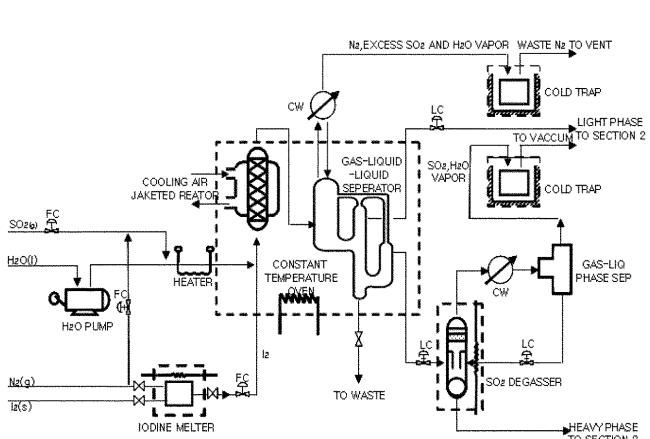


Fig. 1. GA bench scale flow sheet.

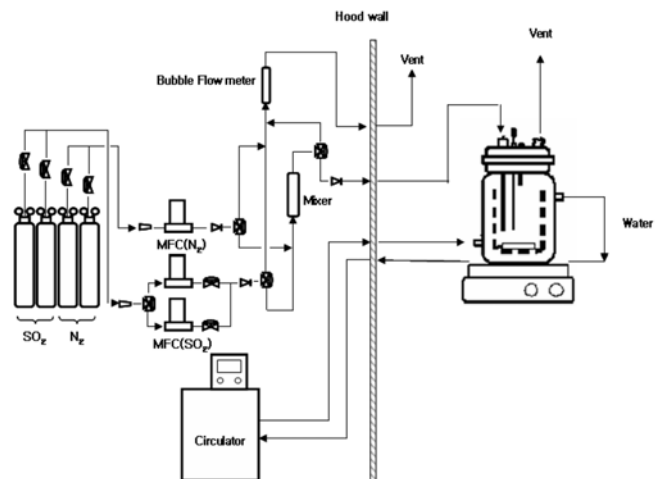


Fig. 2. Schematic diagram of apparatus set-up for bunsen reaction.

성 및 2액상 분리 특성을 살펴보았으며 6몰의 요오드를 투입한 반응에서는 반응 온도를 323, 348, 363 K로 하여 반응 온도에 따른 영향을 살펴보았다. 이 때 증류수의 투입량은 요오드의 낮은 용해도를 고려하여 16몰로 고정하였다. 부반응 발생 시 발생하는 황화수소의 측정을 위하여 가스 배기 밸브를 통하여 나오는 배기가스를 가스 검지기와 황화수소 검지 튜브(Gastec)를 이용하여 측정하였다.

2-2. 2액상 분리 용액에서의 각 성분들의 농도 분석

2액상 분리 용액에서 각 성분들의 농도는 Automatic potentiometric titration(AT-510, Kyoto electronics MFG CO., LTD.)를 사용하여 적정을 통하여 분석하였다. 요오드화수소의 농도 분석은 I⁻ 이온을 적정함으로써 분석하였는데 시료에 산화제인 0.02 N KIO₃와 소량의 염산을 가하여 요오드화수소를 요오드로 환원하여 이때의 I⁻ 이온의 농도를 분석함으로써 측정하였다. 이때 KIO₃를 계속 가하면 환원된 요오드가 다시 산화하면서 중화점이 2개가 형성되므로 첫 번째 중화점까지 투입된 KIO₃로 정량하였다.

황산의 농도 분석은 0.1 N NaOH로 적정하여 전체 H⁺ 이온의 농도를 계산한 후에 위에서 정량한 HI의 값을 제한 후 황산은 2당량의 산이므로 2로 나누어 결정하였다.

요오드의 분석은 시료에 과량의 KI 수용액을 가하여 산화되어 생성된 I₃를 환원제 표준용액인 0.1M Na₂S₄O₆로 적정하여 시료를 정량분석 하였다. 이 때 KI 수용액의 역할은 물에 대한 용해도가 극히 낮은 요오드(0.02 g/100 ml H₂O, 298 K)를 I₃로 만들어 요오드의 용해도를 증가시키며, 승화성이 있는 요오드의 승화도를 저하시키며 또한 요오드의 산화 전위를 낮추어 정량 분석의 정확성을 높일 수 있다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 요오드 투입 물수에 따른 분젠 반응 특성

요오드 투입 물수에 따른 분젠 반응의 특성을 파악하기 위하여 348 K의 반응 온도에서 증류수 16몰에 대하여 요오드의 투입물수를 각각 2, 4, 6, 8, 9몰로 하여 분젠 반응을 수행하고 반응 후 생성된 요오드화수소와 황산의 농도를 적정법을 통하여 측정하였다. 분젠 반응의 생성물인 요오드화수소와 황산의 반응 시간에 따른 농도

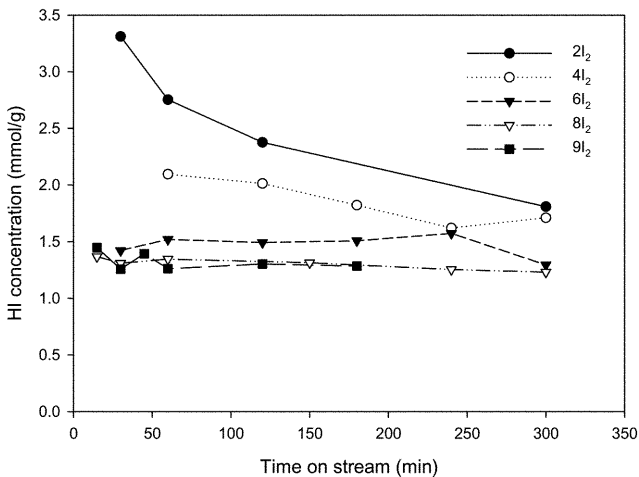


Fig. 3. Time courses of the HI generation according to the I₂ input in the bunsen reaction at 348 K.

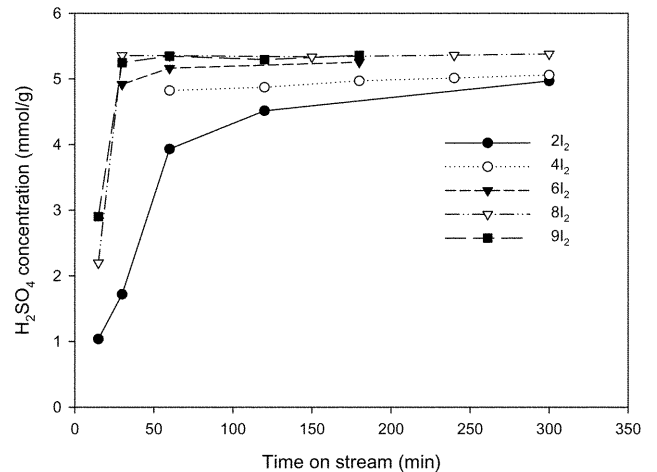


Fig. 4. Time courses of the H₂SO₄ generation according to the I₂ input in the bunsen reaction at 348 K.

변화를 Fig. 3과 Fig. 4에 나타내었는데 반응 시간이 증가함에 따라 황산의 농도는 점점 증가하고 요오드의 투입 물수에 관계없이 모든 시료에서 5 mmol/g 내외의 황산이 생성됨을 알 수 있었다. 요오드의 투입 물수가 증가함에 따라 황산의 생성량이 약간 증가하는 경향을 나타내었으나 큰 차이는 보이지 않았다. 또한 요오드의 투입 물수가 증가함에 따라 반응 평형에 더 빨리 도달하는 경향을 나타내었다. 반면 요오드화수소의 농도는 황산의 농도와는 다른 경향을 나타내었다. 요오드화수소의 농도는 요오드가 가장 적게 투입된 2 몰의 시료에서 가장 높았으며 반응 시간이 지남에 따라 계속 감소하는 추세를 나타내었다. 또한 요오드의 물수가 증가함에 따라 요오드화수소의 농도 역시 약간씩 감소하는 경향을 나타내었다. 요오드화수소의 농도는 대략 1.5 mmol/g 내외로 형성이 되었으며 황산에서와 마찬가지로 요오드의 투입 물수가 증가함에 따라 반응 평형에 빨리 도달하였다. 주목 할 점은 요오드의 투입 물수가 가장 작은 2몰의 시료에서 반응 초기에 요오드화수소의 농도와 황산의 농도가 반응식 (1)과 같이 2 대 1의 비를 유지하고 있다는 점이다. 즉 요오드의 투입 물수가 적으며 2액상 분리 특성이 일어나기 전인 반응 초기에는 생성된 요오드화수소가 미반응된 요오드와 결합하지 않은 상태로 존재하여 생성물의 몰비가 이상적인 반응식에서의 몰비와 유사하게 유지되나 반응 시간이 증가할수록, 또는 투입되는 요오드의 물수가 증가할수록 생성된 요오드화수소와 미 반응된 요오드가 결합하여 HI₃, HI₅ 또는 HI₇과 같은 polyiodide의 형태로 존재하기 때문인 것으로 사료된다. 따라서 polyiodide의 형태로 존재하지 않는 요오드화수소만이 측정되어 요오드 투입 물수에 따른 요오드화수소의 농도가 황산의 경우와 다른 경향을 나타내는 것이라 여겨진다. polyiodide의 형태로 요오드화수소가 존재한다는 것은 결국 생성 용액의 2액상 분리가 원활하게 이루어진다는 것을 의미하며 요오드의 투입 물수가 증가함에 따라 분젠 반응의 2액상 분리 특성이 나타나게 됨을 알 수 있다.

황산의 생성량이 요오드의 투입 물수와는 관계없이 최종적으로는 약 5 mmol/g내외의 농도를 유지한 것으로 보아 요오드의 투입 물수는 분젠 반응의 전환율 또는 수율과는 관계가 없으며 단지 요오드의 투입 물수가 증가함에 따라 반응 평형에 도달하는 시간이 단축되는, 즉 반응 속도만을 증가시킨다는 것을 알 수 있다. 이는 분

Table 1. Performance of liquid-liquid phase separation according to I₂ input in the busen reaction at 348 K

I ₂ input	Total height (cm)	Liquid-liquid phase separation	HIx phase height (cm)	H ₂ SO ₄ phase height (cm)	HIx phase fraction	H ₂ SO ₄ phase fraction
2	10.5	×	-	-	-	-
4	13.5	○	9.8	3.7	0.726	0.274
6	10.5	○	8.8	1.7	0.838	0.162
8	9.5	○	8	1.5	0.842	0.158
9	10.5	×	-	-	-	-

젠 반응이 반응물의 농도 즉 요오드의 농도에 따라 반응 속도가 증가하는 전형적인 무 촉매 반응의 특징을 잘 나타내는 것이라 할 수 있다.

3-2. 요오드 투입 몰수에 따른 2액상 분리 특성 및 부반응 고찰

요오드 투입 몰수에 따른 생성 용액의 2액상 분리 특성을 알아보기 위하여 348 K의 반응 온도에서 요오드 투입 몰수에 따른 HIx상 및 H₂SO₄상의 형성 유무를 관찰하고 형성된 층의 높이를 Table 1에 나타내었다. 요오드의 투입 몰수가 2몰 및 9몰인 경우에는 2액상 분리 현상이 관찰되지 않았으며 요오드의 투입 몰수 4, 6, 8몰인 경우에는 2액상 분리 특성이 잘 관찰되었다. 요오드의 몰수가 증가함에 따라 HIx상의 층높이가 전체 생성 용액에서 차지하는 비중이 점점 증가하였으며 반면에 H₂SO₄상의 층높이는 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 생성된 요오드화수소가 미 반응된 요오드와 결합하여 polyiodide의 형태로 변하여 비중이 큰 polyiodide가 아래쪽의 층을 형성하는 것이다. 따라서 위의 결과에서와 마찬가지로 polyiodide 형태의 요오드화수소는 분젠 반응 생성 용액의 2액상 분리를 원활히 하는 것으로 사료된다. 요오드 투입 몰수가 9몰일 때 2액상 분리가 약하게 관찰된 이유는 미 반응된 요오드의 양이 많아 생성 용액 전체에 요오드가 포화 되어 2액상 분리 현상이 관찰되지 않은 것으로 사료되며 2액상 분리 현상이 관찰되지 않은 경우에도 용액의 상부와 하부 생성물 및 요오드의 조성은 2액상 분리가 일어난 시료들의 경우와 큰 차이는 보이지 않는 것으로 보아 polyiodides의 생성으로 인한 2액상 분리 현상이 존재하는 것으로 여겨진다.

요오드 투입 몰수에 따른 HIx상 및 H₂SO₄상의 각 성분들의 조성비를 Fig. 5 및 Fig. 6에 각각 나타내었다. HIx상에서 각 성분들의 조성비 변화는 요오드의 투입 몰수가 증가함에 따라 반응 생성물인 요오드화수소 및 황산의 몰분율은 점차 감소하였으며 요오드의 몰

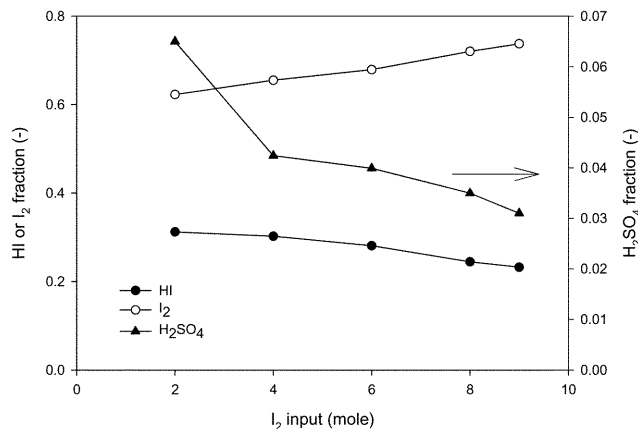


Fig. 5. Products composition according to the I₂ input in the HIx phase (reaction temperature = 348 K).

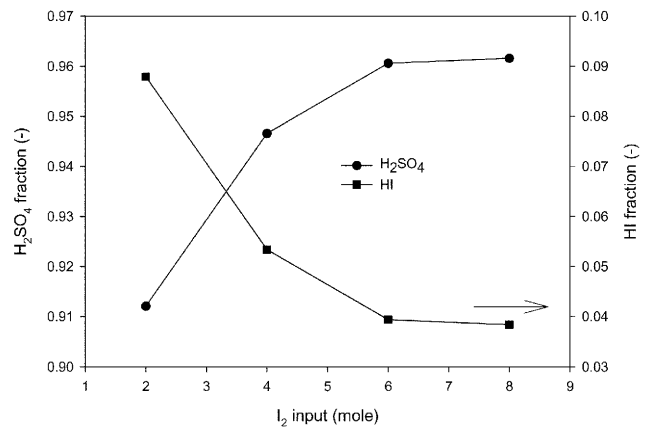


Fig. 6. Products composition according to the I₂ input in the H₂SO₄ phase (reaction temperature = 348 K).

분율은 점차 증가하였다. 이는 앞에서 언급하였듯이 생성된 요오드화수소와 미 반응된 요오드가 결합하여 polyiodide를 형성하기 때문에 요오드의 투입량이 증가함에 따라 분젠 반응 및 polyiodide 형성에 참여 하지 못한 요오드의 양이 증가하여 HIx상에서 요오드의 분율이 상대적으로 증가하는 것이다. 또한 생성된 요오드화수소 역시 polyiodide화 되지 않은 요오드화수소는 요오드 투입 몰수에 관계없이 일정한 양을 보임을 위의 실험 결과에서 알 수 있었으므로 단지 분젠 반응 및 polyiodide 결합에 참여하지 못한 요오드의 양이 증가하여 상대적인 몰분율이 감소한 것으로 사료된다. 황산의 경우에는 비중이 큰 요오드 및 polyiodide가 용액의 하부로 내려오기 때문에 몰분율이 감소하는 것이다. 따라서 요오드의 투입량이 증가할수록 생성 용액의 2액상 분리에는 유리한 것으로 판단된다. 이는 H₂SO₄상에서도 확인 할 수 있는데 요오드의 투입량이 증가함에 따라 H₂SO₄상에서 황산의 분율이 증가하고 상대적으로 요오드화수소의 분율이 감소함을 알 수 있다. 또한 H₂SO₄상에서는 미 반응된 요오드는 존재하지 않는 것으로 나타났으며 요오드의 투입량이 6몰 이상인 경우에는 비교적 일정한 조성비가 나타나는 것을 확인할 수 있었다.

분젠 반응에 있어서 부반응의 발생은 최대한 억제되어야 할 부분이다. IS 사이클은 페사이클이므로 분젠 반응에서 부반응이 발생할 시 페사이클의 유지가 어려워지기 때문이다. 일반적으로 분젠 반응에서 가장 많이 발생한다고 알려진 부반응은 다음과 같다.



반응식 (4)는 황화수소의 발생 반응인데 분젠 반응에서 생성된 요오드화수소 및 황산의 반응으로 생성된다. 따라서 분젠 반응의 생성물인 요오드화수소와 황산의 효율적인 분리가 일어나면 억제할

수 있다. 즉 2액상 분리 특성의 향상이 부반응 발생을 억제할 수 있다. 또 다른 부반응 변수는 반응 온도이다. Sakurai 등은[8] 요오드가 과량 포함되어있는 분젠 반응에서 반응 온도의 증가가 부반응의 형성을 용이하게 한다는 연구 결과를 발표하였다. 따라서 2액상 분리 특성의 형성 및 반응 온도의 적절한 제어가 부반응 형성을 억제할 수 있는 핵심이라 할 수 있다. 본 실험에서는 황화수소 가스검지관을 통하여 황화수소의 발생 여부를 측정하였는데 348 K의 일정한 반응 온도에서 요오드의 투입 물수를 변화시켜가며 실험한 결과 전 영역에서 황화수소의 발생은 검출되지 않았다. 이는 생성물의 2액상 분리가 부반응 제어에 효율적임을 나타내는 것이며 2액상 분리 현상이 나타나지 않은 2몰과 9몰의 요오드를 투입한 시료에서도 육안으로는 관찰되지 않지만 요오드화수소가 미 반응 요오드와 결합하여 polyiodide를 형성하여 또 다른 생성물인 황산과 분리되는 현상이 발생한다는 간접적인 증거이기도 하다.

3.3. 반응 온도에 따른 2액상 분리 특성 및 부반응 고찰

요오드의 투입량이 6몰 이상인 경우에는 H₂SO₄상에서 비교적 일정한 조성비가 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 따라서 요오드의 투입량이 6몰일 때 반응 온도에 따른 2액상 분리 특성을 살펴보았다. Fig. 7과 Fig. 8에 반응 온도에 따른 HIx상과 H₂SO₄상에서의 각 조성들의 물분율 변화를 나타내었다. HIx상에는 반응 온도가 증

가함에 따라 요오드의 물분율 증가 및 요오드화수소와 황산의 물분율 감소 현상이 나타났으며 이는 같은 반응 온도에 요오드의 투입 물수를 증가시켰을 때의 결과와 같은 현상이다. 즉 반응 온도가 증가함에 따라 2액상 분리는 용이함을 알 수 있었으며 이러한 현상은 요오드의 용해도와 관련이 있는 것으로 사료된다. 즉 반응 온도의 증가는 미 반응된 요오드의 용해도를 증가시켜 반응으로 생성된 요오드화수소와 결합하여 polyiodide를 형성하는데 더 용이한 환경을 만드는 것으로 사료된다. H₂SO₄상에서도 반응온도의 증가에 따라 황산의 물분율이 증가하고 요오드화수소의 물분율을 감소하는 경향을 보였는데 이러한 결과들은 모두 높은 반응 온도에서 생성 용액의 2액상 분리가 유리함을 나타내는 것이다.

부반응의 형성 여부는 앞의 실험에서와 마찬가지로 황화수소 검지관을 통하여 정성적으로 측정하였다. 본 실험에서 대상으로 한 요오드 투입 물수 6몰에 대하여 반응온도 323, 348, 363K의 경우에는 황화수소가 발생하지 않았다. 각 온도 범위에서 모두 2액상 분리가 잘 나타났음을 고려 할 때 이는 2액상 분리 특성이 잘 나타나는 반응 생성물에서 부반응의 억제가 더 지배적임을 나타내는 것이다. 다만 반응 온도가 더 증가하였을 경우 반응 온도에 의한 부반응의 활성화에 대하여는 좀 더 연구가 진행되어야 할 것으로 사료된다.

4. 결 론

IS 사이클을 구성하는 분젠 반응에 대하여 반응물인 요오드의 투입 물수 및 반응 온도 등 변수를 조절하여 실험하고 2액상 분리 현상의 형성 및 부반응을 억제할 수 있는 최적 반응 조건을 도출하고자 하였다. 요오드의 투입 물수가 증가함에 따라 2액상 분리가 잘 일어남을 알 수 있었다. 요오드의 투입 물수는 반응 전체의 평형과는 무관하며 반응 속도를 증가시키는 역할을 하는 것으로 나타났다. 요오드의 투입 물수가 2액상 분리를 용이하게 하는 현상은 생성물인 요오드화수소와 미 반응된 요오드가 착화합물인 polyiodide를 형성하여 또 다른 생성물인 황산과의 비중 차이에 의한 2액상 분리가 일어나는 것임을 알 수 있었다. 또한 반응 온도가 증가함에 따라 생성물의 2액상 분리에 유리함을 알 수 있었다. 부반응은 모든 경우 발생하지 않은 것으로 나타났으며 반응 조건은 부반응을 억제하는 조건인 것으로 사료되나 반응 온도에 의한 부반응 형성 영향은 좀 더 연구가 진행 되어야 할 것으로 사료된다.

감 사

본 연구는 과학기술부의 원자력수소 생산기술 개발 및 실증사업 연구비 지원 하에 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Funk, J. E. and Reinstorm, R. M., "Energy Requirements in the Production of Hydrogen from Water," *I&EC Process Design and Development*, **5**, 336-342(1996).
2. Beghi, G. E., "A Decade of Research on Thermochemical Hydrogen at the Joint Research Centre," *Int. J. Hydrogen Energy*, **11**, 761-771(1986).
3. O'Keefe, D. R., Allen, C., Bensenbruch, Brown, L., Norman, J. and Sharp, R., "Preliminary Results from Bench-scale Testing of

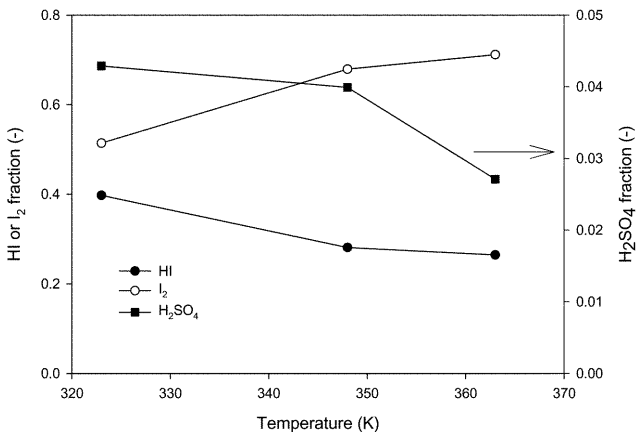


Fig. 7. Products composition according to the reaction temperature in the HIx phase (I₂ input = 6 mole).

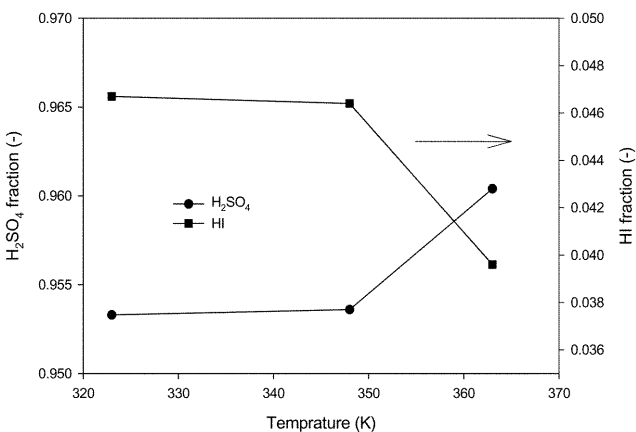


Fig. 8. Products composition according to the reaction temperature in the H₂SO₄ phase (I₂ input = 6 mole).

- a Sulfur-iodine Thermochemical Water-splitting Cycle; *Int. J. Hydrogen Energy*, **7**(5), 381-392(1982).
4. DeGraaf, J. D., "Engineering and Bench-scale Studies on the Genral Atomic Sulfur-iodine Thermochemical Water-splitting Cycle; 2nd world hydrogen energy conference, August, Zurich (1978).
 5. Nakajima, H., Ikenoya, K., Onuki, K. and Shimizu, S., "Closed Cycle Continuous Hydrogen Production Test by Thermochemical IS Process; *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **24**(2), 352-355(1998).
 6. Russell, J. L., "Water-Splitting-A Progress Report; 1st world hydrogen energy conference, August, Miami(1976).
 7. Brown, L. C., Bensenbruch, Lentsch, R. D., Schultz, K. R., Funk, J. F., Pickard, P. S., Marshall, A. C. and Showalter S. K., *GA-A24285*(1999).
 8. Sakurai, M., Nakajima, H., Onuki, K. and Shimizu, S., "Investigation of 2 Liquid Separation Characteristics on the Iodine-sulfur Thermochemical Hydrogen Production; *Int. J. Hydrogen Energy*, **25**, 605-611(2000).