

황-요오드 수소 제조 공정에서 분젠 반응 생성물의 정제

차광서*, 김영호*[†], 강영한*, 김효섭*, 박주식**, 배기광**

*충남대학교 정밀응용화학과, **한국에너지기술연구원

Purification of Bunsen Reaction Products in Sulfur-Iodine Hydrogen Production Process

KWANGSEO CHA*, YOUNGHO KIM*[†], YOUNGHAN KANG*, HYOSUB KIM*,
CHUSIK PARK**, KIKWANG BAE**

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

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

ABSTRACT

The purification of two liquid phases (H_2SO_4 phase and HIx phase) formed from a Bunsen reaction in Sulfur-Iodine (SI) hydrogen production process was investigated in order to operate SI process efficiently. The each synthetic solution for two liquid phases contained impurities was prepared on the basis of a proper composition obtained from Bunsen reaction. The purification of each solution was performed by counter-current flow using a packed column at different temperatures and N_2 flow rates. As the results of purification, impurities existed in each phase were decreased with increasing the temperature and the N_2 flow rate. In particular, the increase of the N_2 flow rate at the lower temperatures was effective to remove impurities by a reverse Bunsen reaction without side reactions. On the whole, it may be concluded that the purification of each phase is accomplished by mixing effects of the stripping, the evaporation, and the reverse Bunsen reaction.

KEY WORDS : SI process(SI 공정), Hydrogen production(수소 제조), Bunsen reaction(분젠 반응), Purification(정제), H_2SO_4 phase(황산 상), HIx phase(요오드화수소산 상)

1. 서 론

수소는 에너지 저장 물질로서 널리 다양한 산업 분야에서 연료로 사용될 수 있을 뿐만 아니라 연료

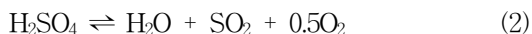
전지를 통해 전기로 전환될 수 있다. 특히, 수소는 연소 후 단지 생성물이 물이라는 관점에서 매우 청정하기 때문에 미래의 청정 에너지 시스템을 위하여 중요한 역할을 할 것이다¹⁾.

SI(sulfur-iodine) 열화학 수소 제조 공정(SI 공정)^{2,3)}은 청정 에너지원인 물을 분해하여 수소를 제

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

[접수일 : 2010.2.11 수정일 : 2010.4.12 게재확정일 : 2010.6.25]

조하는 방법으로서 직접 물 분해법보다 낮은 온도에서 수소를 제조할 수 있다. 이 공정에서 기초적인 화학 반응은 식 (1)의 분젠(bunsen) 반응, 식 (2)의 HI 분해반응 및 식 (3)의 H₂SO₄ 분해반응으로 크게 구분될 수 있다.



현재 상기한 각 부분마다 공정 기술에 대한 많은 연구가 이루어졌으며, 각 공정들이 최적으로 운전되는 조건을 기초로 전체 공정을 조합하면 이론적으로 45~50%의 열효율을 얻을 수 있는 것으로 보고되고 있다⁴⁻⁶⁾.

식 (1)의 분젠 반응은 고농도의 I₂ 존재하에서 2 가지 액상(H₂SO₄ 상, HI_x 상)으로 분리된다. 저자들은 지난 연구⁷⁻⁹⁾에서 분젠 반응의 상분리 특성에 영향을 미치는 여러 조건들(반응 온도, H₂O 분배비 및 I₂의 양 등)에 관한 연구를 수행한 바 있다.

한편, 분리된 2 액상들은 각각 H₂SO₄ 분해 단계와 HI 분해 단계로 보내어진다. 각 상내 불순물(H₂SO₄ 상내 HI 및 I₂, HI_x 상내 H₂SO₄ 혹은 SO₂)들은 다음 단계로 진행하기 전에 정제 공정이 요구된다. HI_x 상내 H₂SO₄ 불순물이 소량 존재하는 경우 증류 칼럼 상부에서 S가 형성된다. SI 사이클의 순환 조작시 H₂SO₄ 분해 부분의 H₂SO₄ 농축 증발기에서도 S와 I₂ 혼합물에 의한 검은색 침전 등이 형성되는 것으로 Onuki 등¹⁰⁾은 보고하고 있다. 이런 문제점들을 해결하기 위한 각 상들의 정제 조건들은 현재까지 자세히 알려진 바 없으나, 상압의 경우 스트리핑(stripping) 및 분젠 반응의 역반응을 이용하는 방법이 보고되고 있다^{5,11,12)}.

본 연구에서는 분젠 반응을 통해 생성된 H₂SO₄ 상 및 HI_x 상내 존재하는 불순물들의 정제 특성을 스트리핑 및 분젠 반응의 역반응을 통해 확인하고자 한다. 이를 위해 각 상내 불순물을 포함하는 모의 용액(모액)을 제조했으며, 스트리핑을 위한 가스로서

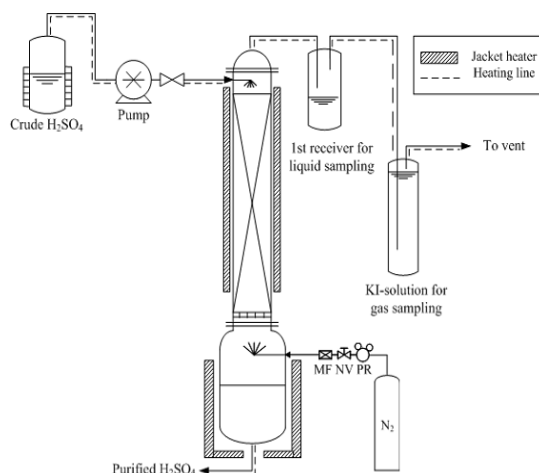


Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus for H₂SO₄-phase purification.

N₂의 투입 유속 및 온도 변화에 따라 각 상에 존재하는 불순물의 정제에 미치는 영향을 확인하였다.

2. 실험

2.1 모액 제조

H₂SO₄ 상 및 HI_x 상 각각의 정제를 위하여 먼저 불순물을 함유한 각 상들의 모액을 제조하였다. 모액 내 성분은 HI, H₂SO₄, I₂ 및 H₂O로 이루어져 있으며, 분젠 반응 결과를 기초로 각 상을 위한 모액의 HI/H₂SO₄/I₂/H₂O의 몰 비는 H₂SO₄ 상의 불순물 조성을 위하여 0.10/1.00/0.02/5.00 그리고 HI_x 상의 불순물 조성을 위하여 1.00/0.05/1.20/8.00으로 결정하였다.

2.2 액상 정제

2 액상내 각 상들의 분리 정제 실험을 위한 대표적 인 장치로서 H₂SO₄ 상 정제 실험 장치의 모식도를 Fig. 1에 나타냈다. H₂SO₄ 상 정제의 경우, 먼저 분리 정제 칼럼(φ 25mm × L 500mm의 칼럼; 칼럼 내부에는 φ 4mm × L 5mm의 원통형 충전제를 채움)의 하부에서 원하는 유속으로 N₂를 공급하며, 분리 정제 칼럼과 정제조의 온도를 원하는 온도까지 증가시켰다. 이때 정제 칼럼과 정제조의 가열을 위하여 재킬

Table 1 The amounts of impurities in the purified H₂SO₄ phase obtained at different temperatures and a N₂ flow rate of 50 mL/min

Temp. (°C)	140	160	180	200
HI (mmol/g)	0.009	N.D.*	N.D.	N.D.
I ₂ (mmol/g)	0.00037	0.00032	N.D.	N.D.

*N.D.: not detected.

형태의 가열기를 이용하였으며, 온도는 열전대를 이용하여 정제 칼럼과 정제조의 중앙에서 측정하였다. 그 이후 역류 방식으로 정제하기 위하여, 원하는 불순물 조성을 가진 H₂SO₄ 상 모액을 상부에서 2.0~2.2g/min의 일정한 유속으로 분리 정제 칼럼에 공급하였다. 정제 특성 분석을 위해 온도 및 N₂ 유속은 각각 140~240°C 및 0~200mL/min의 범위에서 조절했다. 실험은 90분 동안 진행했으며 정제 후 얻어진 정제된 상과 분리 정제 칼럼의 상부로부터 배출되어 냉각에 의해 얻어진 상의 무게를 측정하고 자동 전위차 적정기(automatic potentiometric titrator, KEM AT-510)를 이용하여 각 상들의 조성을 분석했다. HI_x 상을 정제하는 경우도 이와 유사한 방법으로 이루어졌다. 원하는 불순물 조성을 가진 HI_x 상 모액은 3.7~3.9g/min의 유속으로 공급되었으며, 실험은 90분 동안 진행되었다. 온도 및 N₂ 유속은 각각 80~180°C 및 50~200mL/min의 범위로 조절하였다.

한편, H₂SO₄ 상 및 HI_x 상 각각의 분리 정제 실험 후 각 상의 주성분인 H₂SO₄ 및 HI의 수율은 다음의 식 (4)를 이용하여 결정하였다.

$$\frac{\text{정제후 얻은 주성분의 몰수 (mol)}}{\text{공급된 주성분의 몰수 (mol)}} \times 100 \quad (4)$$

3. 결과 및 고찰

3.1 H₂SO₄ 상 정제에 미치는 온도의 영향

Table 1은 H₂SO₄ 상 모액의 정제를 위해 50mL/min의 유속으로 N₂를 흘려주며 실험을 수행한 결과를 나타낸 것이다. 140°C의 경우, 정제 후 HI와 I₂가 각각 0.009mmol/g 및 0.00037mmol/g으로 여전히 남아

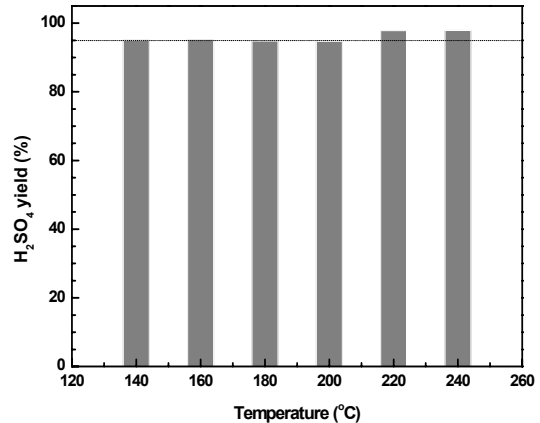


Fig. 2 Effect of the temperature on the yield of H₂SO₄ obtained in the purified H₂SO₄ phase.

있었다. 160°C의 경우 HI는 검출되지 않았고 단지 I₂만이 0.00032mmol/g으로 존재했다. 180°C와 200°C에서는 불순물이 거의 존재하지 않는 것으로 나타났다. 실제로 짙은 갈색을 띠는 모액은 정제 후 온도 증가에 따라 그 색이 점차 옅어져 200°C에서는 거의 색을 띠지 않는 것으로 관찰되었다. 이는 색을 나타내는 주 원인인 I₂가 상압에서의 끓는점이 약 185°C이므로 200°C에서는 쉽게 제거되었기 때문인 것으로 판단된다. 결과적으로 온도의 증가에 따라 정제된 H₂SO₄ 상의 순도는 크게 증가하는 것으로 나타났다.

Fig. 2는 온도 증가에 따라 H₂SO₄ 상 정제 후 주성분인 H₂SO₄ 양의 변화를 기준으로 하여 얻어진 수율을 나타낸 것이다. Fig. 2에 의하면, 온도 증가에 따라 정제된 상내 H₂SO₄의 수율은 140~200°C의 온도 범위에서 약 95% 정도이다. 그 이상의 온도인 220°C와 240°C의 온도에서는 약 98%를 나타냈다.

결과적으로 정제된 상에서 얻어진 H₂SO₄의 수율은 고려한 온도 범위에서 온도 변화에 따라 큰 변화가 없는 것으로 확인되었다. 이는 H₂SO₄의 끓는점이 상압에서 290°C임을 고려할 때 증발에 의해 사라지는 양이 거의 없음을 의미한다. 한편, 소모된 H₂SO₄의 양은 대부분 HI와의 역 분젠 반응과 관계가 있는 것으로 판단된다.

상기 결과와 역 분젠 반응 사이의 상관관계를 얻

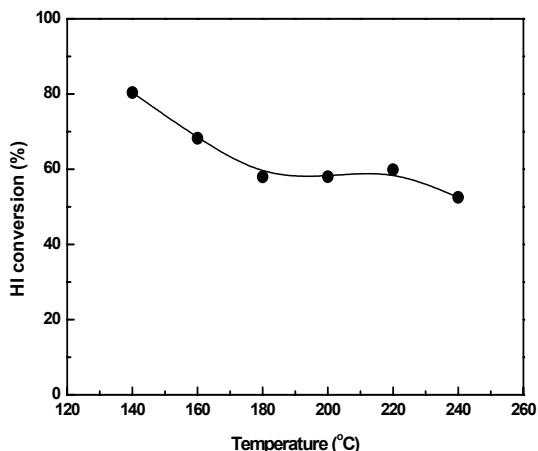


Fig. 3 Effect of the temperature on the conversion of the reverse Bunsen reaction calculated at the basis of the consumed HI.

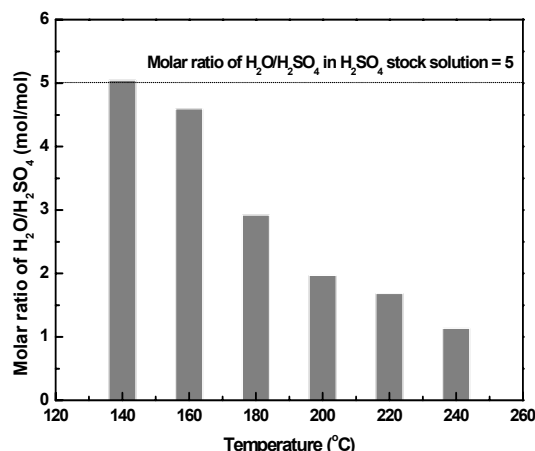


Fig. 4 Effect of the temperature on molar ratio of H₂O/H₂SO₄ in the purified H₂SO₄ phase.

기 위하여 정제 동안 첨가된 모액의 양, 하부에서 수집된 정제된 H₂SO₄상의 양, 그리고 상부에서 분리되어 수집된 액상의 양을 기초로 물질 수지를 계산했다. 정제 전과 후의 비교에 의해 소모된 HI의 양을 기준으로 하여 식 (5)에 나타난 역 분젠 반응의 전환율을 계산하여 Fig. 3에 나타냈다.



Fig. 3에 의하면 역 분젠 반응의 전환율은 140°C의 온도에서 약 80%로 가장 높은 것으로 나타났으며, 온도 증가에 따라 감소하다가 180°C 이상에서는 약 56~60% 사이에서 비교적 일정한 값을 갖는 것으로 나타났다. 일부 오차를 고려하더라도 Fig. 2의 정제된 H₂SO₄ 상에서 얻어진 H₂SO₄의 수율 변화가 역 분젠 반응과 일관성이 있는 것으로 나타났다. 즉, 역 분젠반응의 전환율이 감소되는 200°C이상의 온도에서 정제된 상내 H₂SO₄의 수율은 약간 더 증가하는 것으로 나타났다. 이로부터 역 분젠 반응이 H₂SO₄가 소모되도록 하는 주원인임을 추론해 낼 수 있었다.

한편, SI 공정의 H₂SO₄ 분해 단계에서는 분해 반응 전에 H₂SO₄ 상의 농축 과정을 필요로 한다.

그러므로 H₂SO₄ 상 정제 단계에서 불순물을 분리하는 동안 농축이 동시에 이루어 질 수 있다면 전

체 SI 공정의 폐사이클 효율을 증가시킬 것으로 판단된다. Fig. 4는 정제된 H₂SO₄ 상내 H₂O/H₂SO₄ 몰비에 미치는 온도의 영향을 나타낸 것이다. 140°C에서 H₂O/H₂SO₄ 몰 비는 모액의 몰 비율과 거의 유사한 약 5(약 17mol% H₂SO₄)의 값을 나타낸다. 즉, 이 온도에서 H₂SO₄ 상의 농축은 거의 일어나지 않는다는 것을 알 수 있다. 그러나 온도 증가에 따라 H₂O/H₂SO₄ 몰 비는 크게 감소하여 240°C의 온도에서는 1.13의 값에 도달한다. 이 값은 H₂SO₄ 상의 농축이 약 47mol% H₂SO₄(약 83wt.%)까지 이루어졌음을 나타낸다. Bosen 등¹³⁾이 H₂O-H₂SO₄ 계에 대한 상평형 결과로서 보고한, 약240°C에서 80mol% H₂SO₄(96wt.%)에는 미치지 못할지라도 상당한 농축이 진행되었음을 확인할 수 있다.

3.2 H₂SO₄ 상 정제에 미치는 N₂ 유속의 영향

Table 2는 온도를 160°C로 일정하게 유지시키며 N₂ 유속의 변화에 따라 정제된 상내 불순물의 양을 나타낸 것이다. 모든 경우에 불순물로서 HI는 관찰되지 않았으며 N₂ 유속이 증가함에 따라 I₂의 양이 감소하는 경향을 나타냈다. 이는 N₂ 유속을 증가시킴으로서 스트리핑(stripping)에 의해서도 I₂의 제

Table 2 The amounts of impurities in the purified H₂SO₄ phase obtained at different N₂ flow rates and a temperature of 160°C

N ₂ flow rate (mL/min)	50	100	150	200
HI (mmol/g)	N.D.*	N.D.	N.D.	N.D.
I ₂ (mmol/g)	0.00032	0.00029	0.00029	N.D.

*N.D.: not detected.

거가 가능하다는 것을 의미한다.

Fig. 5는 N₂ 유속 변화에 따라 H₂SO₄ 상 정제 후 주성분인 H₂SO₄ 양의 변화를 기준으로 하여 얻어진 수율을 나타낸 것이다. N₂ 유속의 증가에 따라 정제된 상내 H₂SO₄의 수율은 약 95% 정도로 거의 일정한 값을 나타냈다. 여기서 소모된 H₂SO₄의 양도 대부분 HI와의 역 분젠 반응과 관계가 있는 것으로 판단된다.

Fig. 6은 3.1절에서 관찰했던 바와 같이, 정제 전과 후의 비교에 의해 소모된 HI의 양을 기준으로 역 분젠 반응의 전환율을 계산하여 나타낸 것이다. 그 결과, 역 분젠 반응의 전환율은 50mL/min의 N₂ 유속에서 약 67%의 전환율을 나타냈으나 100mL/min 이상의 N₂ 유속에서는 85~87% 사이의 전환율로 거의 유사한 값을 나타냈다. N₂ 유속 변화에 따라 역 분젠 반응의 전환율이 약간의 차이가 있을 지라

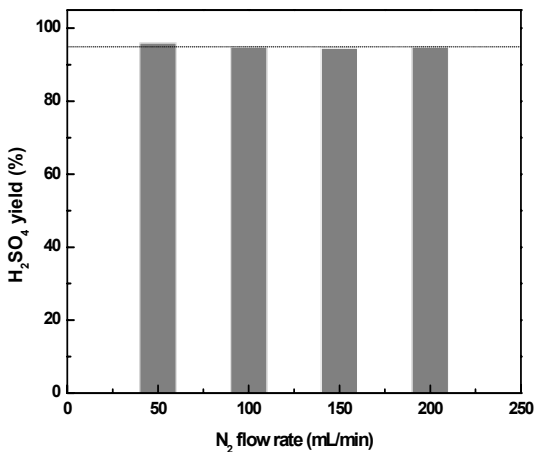


Fig. 5 Effect of the N₂ flow rate on the yield of H₂SO₄ obtained in the purified H₂SO₄ phase.

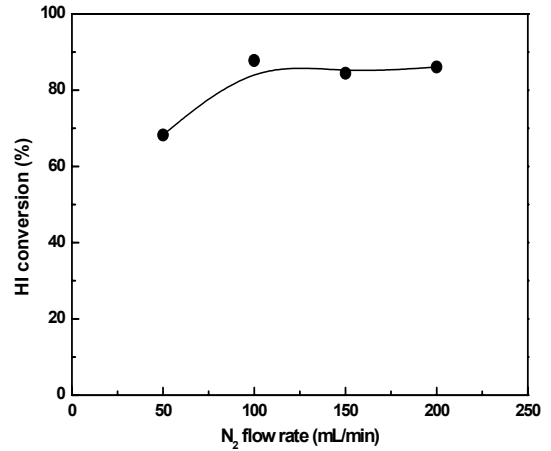


Fig. 6 Effect of the N₂ flow rate on the conversion of the reverse bunsen reaction calculated at the basis of the consumed HI.

도, 역 분젠 반응이 H₂SO₄가 소모되는 주요 원인임을 확인할 수 있었다.

Fig. 7은 정제된 H₂SO₄ 상내 H₂O/H₂SO₄ 몰 비에 미치는 N₂ 유속의 영향을 나타낸 것이다. 대부분의 조건에서 H₂O/H₂SO₄ 몰 비는 모액의 몰 비인 5보다 약간 낮은 약 4.3~4.6의 값을 나타낸다. 즉, N₂ 유속의 변화는 황산 상의 농축에 크게 영향 미치지 않는다는 것을 알 수 있다.

한편, 추가적으로 200°C에서 운반 기체인 N₂ 유

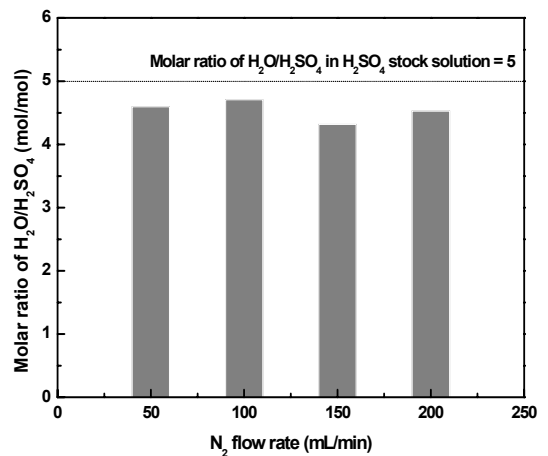


Fig. 7 Effect of the N₂ flow rate on molar ratio of H₂O/H₂SO₄ in the purified H₂SO₄ phase.

Table 3 Molar composition of H₂O, H₂SO₄, HI and I₂ in the purified HI_x phase obtained at different temperatures and a N₂ flow rate of 50 mL/min

Temp. (°C)	80	100	120	140	160	180
H ₂ O	0.7658	0.7545	0.7548	0.7227	0.6995	0.5767
H ₂ SO ₄	0.0040	0.0041	0.0029	0.0018	0.0000	0.0000
HI	0.0963	0.0995	0.0979	0.1121	0.1103	0.1585
I ₂	0.1339	0.1419	0.1443	0.1633	0.1901	0.2647

속을 감소시키며 실험을 수행한 결과, N₂ 유속이 감소할수록 정제 칼럼의 상부에서 원하지 않는 부반응 생성물인 S의 생성이 점점 증가하는 것으로 관찰되었다. 그러므로 H₂SO₄ 상 정제시 역 분젠 반응에 의한 SO₂ 생성을 유도하고 부반응에 의한 S 생성을 억제하기 위하여 N₂와 같은 운반기체의 사용은 반드시 필요할 것으로 판단된다.

3.3 HI_x 상 정제에 미치는 온도의 영향

Table 3은 80~180°C 온도 범위에서 정제 후 얻어진 HI_x 상내 각 성분들의 몰 조성을 나타낸 것이다. 80°C의 낮은 온도에서 정제된 상내 H₂SO₄의 몰 조성은 0.0040 정도로 출발 물질내 존재하는 H₂SO₄의 몰 조성인 0.0049와 비교하여 약간의 감소를 나타냈다. 한편, 온도 증가에 따라 정제된 HI_x 상내에서 H₂SO₄의 몰 조성은 점점 감소하였으며, 160°C와 180°C의 온도에서 H₂SO₄는 관찰되지 않았다. 단, 160°C와 180°C에서 정제하는 경우, 상부에서 H₂S의 형성을 나타내는 흰색의 용액과 S의 형성을 나타내는 노란색의 분말이 나타났다. 이와 같은 결과를 통해, 160°C와 180°C의 비교적 높은 온도에서 HI_x 상을 정제하는 경우 HI_x 상내에 불순물로 존재하는 H₂SO₄의 완전 제거가 가능한 반면, H₂S 및 S의 형성과 같은 부 반응이 발생한다는 것을 확인할 수 있었다.

Fig. 8에 나타난 역반응 전환율은 정제 전 모액의 사라진 양과 정제 후 상부 및 하부에서 얻어진 양에 대한 물질수지를 분석하고 한정 반응물인 H₂SO₄의 소모량을 기준으로 계산하여 나타낸 것이다. H₂SO₄의 미정제율은 정제전 모액 내 존재하는 H₂SO₄의

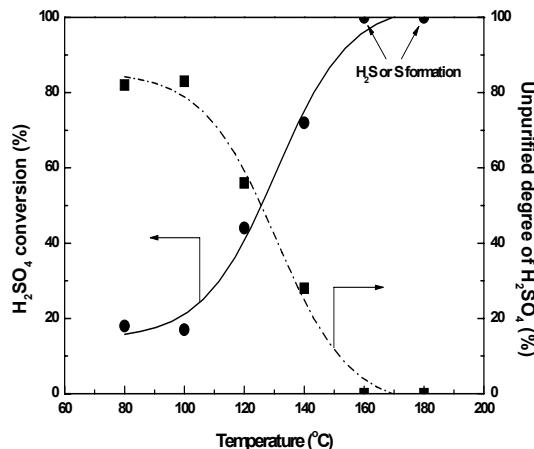


Fig. 8 Effect of the temperature on the conversion of the reverse bunsen reaction and the unpurified degree of H₂SO₄ in HI_x phase after purification.

양과 정제 후 하부 HI_x 상에 존재하는 H₂SO₄의 양을 기준으로 계산한 것이다. Fig. 8을 보면, 대부분의 온도에서 HI_x 상내 H₂SO₄의 미정제율은 역 분젠 반응의 전환율과 거의 일치하게 반비례하는 경향을 나타낸다. 이는 정제된 HI_x 상에서 H₂SO₄의 제거가 주로 역 분젠 반응에 기인하고 있음을 의미한다. 한편, 160°C와 180°C의 경우, 매우 소량일지라도 부반응들이 경쟁적으로 일어난 것으로 판단된다.

Fig. 9는 온도 증가에 따라 HI_x 상 정제 후 주성분인 HI 양의 변화를 기준으로 하여 얻어진 수율을 나타낸 것이다. 온도 증가에 따라 정제된 상내 HI의 수율은 99~93%로 소량 감소하는 것으로 나타났다. 80~120°C까지 사라진 HI의 양은 역 분젠 반응과 밀접한 관계가 있는 것으로 판단된다. 즉, 120°C의 43% 전환율의 경우, 소모되어야 할 HI의 양은 초기양의 4.3%(즉, 0.05×2×0.43×100%)이다.

그러나 140°C 이상에서는 역 분젠 반응의 전환율보다 더 높은 HI의 소모를 나타내고 있다. 예로서 140°C의 경우, 역 분젠 반응의 전환율이 71%임을 고려할 때 이 반응에 의해 소모되어야 하는 HI의 양이 7.1%임에도 불구하고 이보다 큰 약 9%의 HI가 소모되었다. 이것은 57% HI 수용액의 끓는점이 127°C임을 고려할 때, 역 분젠 반응과 HI의 증발이

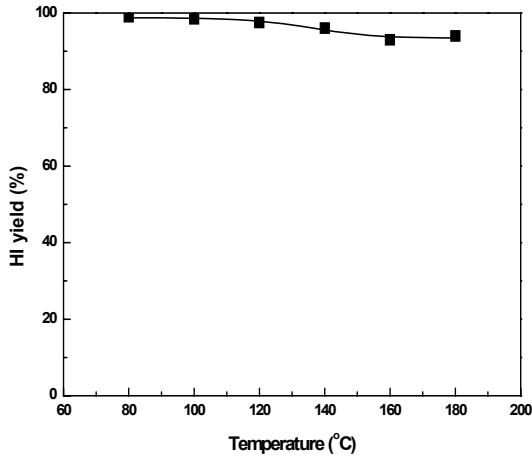


Fig. 9 Effect of the temperature on the yield of HI obtained in the purified HI_x phase.

동시에 일어나기 때문인 것으로 판단된다.

한편, Fig. 10은 정제된 HI_x 상내 H₂O/HI 몰 비에 미치는 온도의 영향을 나타낸 것이다. 120°C의 온도까지 H₂O/HI 몰 비는 모액의 몰 비율인 8과 거의 유사한 약 7.7의 값을 나타낸다. 즉, 이 온도에서 HI_x 상내 물의 증발이 거의 일어나지 않는다는 것을 알 수 있다. 그러나 그 이상의 온도인 140°C에서 6.4 그리고 180°C에서는 5.7로 보다 크게 감소하는 경향이 나타났다. 즉, 57% HI 수용액의 증발 온도

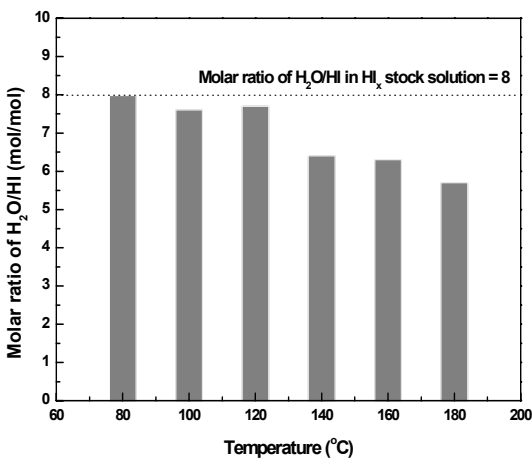


Fig. 10 Effect of the temperature on molar ratio of H₂O/HI in the purified HI_x phase.

Table 4 Molar composition of H₂O, H₂SO₄, HI and I₂ in the purified HI_x phase obtained at different N₂ flow rates and a temperature of 120°C

N ₂ flow rate (mL/min)	50	100	150	200
H ₂ O	0.7548	0.7405	0.7339	0.7343
H ₂ SO ₄	0.0029	0.0021	0.0000	0.0000
HI	0.0979	0.1018	0.1014	0.1007
I ₂	0.1443	0.1556	0.1648	0.1650

인 127°C 이상에서는 HI_x 상 내 물의 증발이 역 분젠 반응과 함께 상대적으로 크게 일어나기 때문인 것으로 사료된다.

3.4 HI_x 상 정제에 미치는 N₂ 유속의 영향

상기 결과로부터 정제 온도의 경우, 140°C를 포함한 그 이상의 온도에서 역 분젠 반응과 더불어 H₂O의 증발이 비교적 크게 관찰되었기 때문에 N₂ 유속에 따른 연구를 위하여 정제 칼럼의 온도는 57% HI 수용액의 끓는점(127°C) 이하인 120°C로 고정하였다. Table 4는 50~200mL/min 사이의 N₂ 유속에서 얻어진 정제된 HI_x 상내 각 성분들의 몰 조성을 나타낸 것이다. Table 4에 의하면, N₂ 유속의 증가에 따라 정제된 상내 H₂SO₄의 몰 조성은 빠르게 감소하였으며, 150mL/min 이상의 N₂ 유속에서 거의 관찰되지 않았다. 이 경우에 온도를 증가했던 경우와는 달리 H₂S와 S 같은 다른 부 반응물의 형성도 거의 관찰되지 않았다. 이 결과는 적절한 온도에서 빠른 N₂ 유속으로 역분젠 반응에 의한 H₂SO₄의 제거를 제안한 기존의 연구 결과¹⁰⁾와도 잘 일치한다.

Fig. 11은 정제 전과 정제 후의 물질수지로부터 H₂SO₄의 소모량을 기준으로 역반응 전환율을 계산한 값과 정제된 HI_x 상내에 존재하는 H₂SO₄의 미정제율을 비교하기 위하여 나타낸 것이다. H₂SO₄의 미 정제된 양과 역 분젠 반응의 전환율은 거의 일치하게 반비례하는 경향을 나타냈다. 즉, 온도의 효과에서도 설명되었던 바와 같이 정제된 HI_x 상에서 H₂SO₄의 제거는 역 분젠 반응에 기인하고 있음을 나타내고 있다. 이 경우에 H₂S 및 S 형성을 위한 부

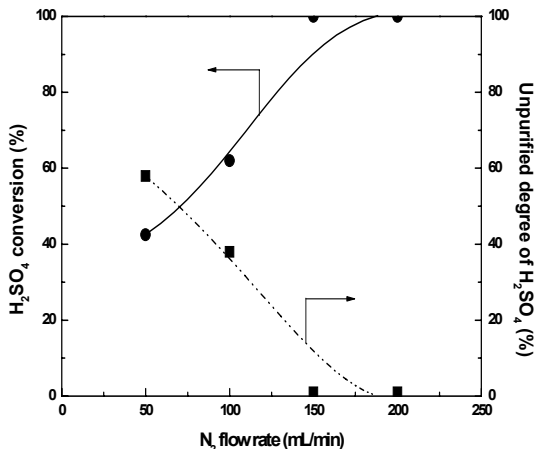


Fig. 11 Effect of the N₂ flow rate on the conversion of the reverse Bunsen reaction and the unpurified degree of H₂SO₄ in HI_x phase after purification.

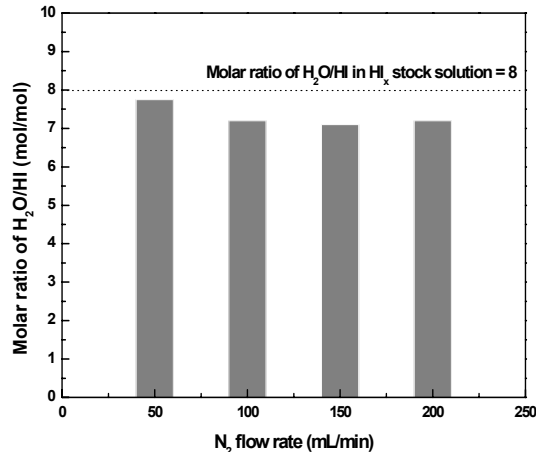


Fig. 13 Effect of the N₂ flow rate on molar ratio of H₂O/HI in the purified HI_x phase.

반응들을 위한 증거는 관찰되지 않았다.

Fig. 12는 N₂ 유속 변화에 따라 HI_x 상 정제 후 주성분인 HI 양의 변화를 기준으로 하여 얻어진 수율을 나타낸 것이다. N₂ 유속이 증가함에 따라 정제된 상내 HI의 수율은 점차적으로 작게 감소하였으며, 150mL/min와 200mL/min의 N₂ 유속에서 각각 92.5 및 92.0%의 수율을 나타냈다. 여기서 사라진 HI는 대부분 역 분젠 반응에 기인한 것으로 보인다.

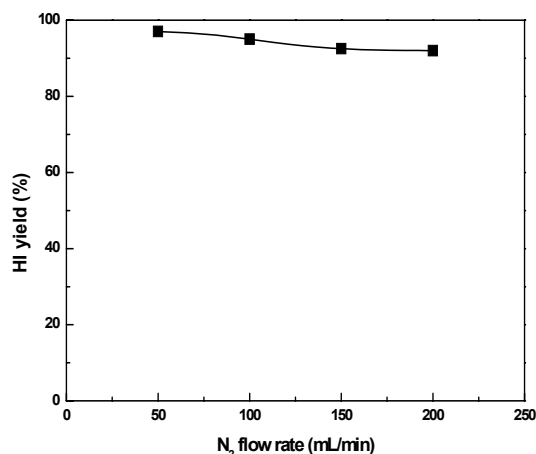


Fig. 12 Effect of the N₂ flow rate on the yield of HI obtained in the purified HI_x phase.

즉, 100% 역 분젠 반응 전환율의 경우, 식 (5)에 의해 소모되어야할 양은 초기 HI의 약 10%(즉, 0.05×2×1.00×100%)에 해당된다. 이 경우 역 분젠 반응의 전환율이 HI_x 상내 미량으로 존재하는 H₂SO₄를 기준으로 하여 계산되었으므로 이에 따른 오차를 고려할 때 비교적 잘 일치하는 결과로 판단된다.

한편, Fig. 13은 정제된 HI_x 상내 H₂O/HI 몰 비에 미치는 N₂ 유속의 영향을 나타낸 것이다. N₂ 유속이 증가하더라도 H₂O/HI 몰 비는 모액의 몰 비율인 8보다 약간 낮은 약 7.3의 값에서 큰 변화를 나타내지 않았다. 즉, N₂ 유속의 변화는 HI_x 상내 물의 증발에 미치는 영향이 작은 것으로 나타났다. 결론적으로, 운반기체의 유속 증가는 물의 증발보다 역 분젠 반응을 우선하게 진행하는 데 효과적인 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 SI 공정내 분젠 반응의 생성물인 2액상(H₂SO₄ 상 및 HI_x 상)내 불순물들을 정제하기 위하여 충전 칼럼과 N₂ 운반 기체를 이용한 역류 흐름 방식을 사용하였으며, 그 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) H₂SO₄ 상 및 HI_x 상 정제시 온도 증가에 따라

각 상에 존재하는 불순물들은 전체적으로 감소하는 경향을 나타냈으나, 높은 온도의 조건에서는 S 및 H₂S와 같은 부반응이 발생했다.

- 2) H₂SO₄ 상 및 HI_x 상 정제시 비교적 낮은 온도에서 N₂의 유속의 증가는 부반응을 억제하고 역분젠 반응에 의해 불순물을 제거하는데 효과적이었다.
- 3) 두 상 모두 온도 증가에 따라 물의 증발로 인해 농축률이 높아지는 경향을 나타낸 반면, N₂ 유속 증가에 따라서는 크게 영향을 받지 않았다.
- 4) 각 상의 정제과정은 스트리핑, 증발 및 역분젠 반응의 혼합 방식에 의해 진행될 수 있다. 이 중 불순물 제거를 위하여 가장 큰 영향을 미치는 것은 역분젠 반응인 것으로 판단된다.

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. H. Norman, G. E. Besenbruch, and D. R. O’keefe : “Thermochemical water-splitting for hydrogen production”, GRI-80/0105, Gas Research Institute, 1981.
- 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. Jpn.*, 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) 이동희, 이광진, 강영한, 김영호 : “Iodine-Sulfur 수소 제조 공정에서 H₂SO₄-HI-H₂O-I₂ 계의 고온 상 분리”, *한국수소 및 신에너지학회 논문집*, Vol. 17, No. 4, 2006, pp. 395-402.
- 8) 이광진, 안승혁, 김영호, 박주식, 배기광 : “황-요오드 열화학 수소 제조 공정에서 분젠 반응과 상 분리 비교”, *한국수소 및 신에너지학회 논문집*, Vol. 19, No. 2, 2008, pp. 111-117.
- 9) 이광진, 김영호, 박주식, 배기광 : “SI 열화학 수소 제조 공정에서 분젠 반응을 통한 상 분리 특성”, *한국수소 및 신에너지학회 논문집*, Vol. 19, No. 5, 2008, pp. 386-393.
- 10) K. Onuki, H. Nakajima, I. Ioka, M. Futakawa, and S. Shimizu : “IS process for thermochemical hydrogen production”, *JAERI-Review 94-006*, 1994.
- 11) S. Kubo, S. Kasahara, H. Okuda, and A. Terada : “A pilot test plan of the thermochemical water-splitting iodine-sulfur process”, *Nucl. Eng. Des.*, Vol. 233, No. 1-3, 2004, p. 355.
- 12) K. K. Bae, C. S. Park, C. H. Kim, K. S. Kang, and S. H. Lee : “Hydrogen production by thermochemical water-splitting IS process”, *Proceedings of WHEC 16*, Lyon, France, 2006.
- 13) A. Bosen, and H. Engels : “Description of the phase equilibrium of sulfuric acid with the NRTL equation and a solvation model in a wide concentration and temperature range”, *Fluid Phase Equilib.*, Vol. 43, No. 2-3, 1988, p. 213.