

# 황—요오드의 열화학적 물분리에 의한 수소제조연구 Part I. 물—이산화황—요오드 반응 및 분리

이강일 · 민병태 · 권선길 · 강영호  
한국원자력 연구소

## Hydrogen Production by Sulfur Thermochemical Water Splitting Cycle : Part I. H<sub>2</sub>O—SO<sub>2</sub>—I<sub>2</sub> Reaction and Separation

K. I. Lee, B. T. Min, S. G. Kwon, Y. H. Kang

Korea Atomic Energy Research Institute

**Abstract** The sulfur-iodine thermochemical water splitting process of GA(General atomic) cycle was studied to produce hydrogen from water by H<sub>2</sub>-I<sub>2</sub>-SO<sub>2</sub> reactions. The experimental scale was 500g based on iodine. The reaction took 100 minutes, products could be separated two liquid phases due to their density difference: HI solution had a density of 2.39~2.61g/cc, and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution had 1.37~1.38g/cc. The condition of reaction was when weight ratio of I<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O was 2/1 resulting in good phase separation and productivity.

### 1. 서 론

수소는 차세대의 무공해 에너지로 가장 중요시 되는 연료중의 하나이다. 기존의 수소제조 공정은 화석연료를 원료로 사용하고 있으나, 화석연료의 고갈이란 관점에서 차세대의 수소제조 원료는 거의 무한자원인 물을 이용하여야 할 것이다.

물을 분해하는 공정은 여러공정들이 시도되고 있으나, 대량생산의 관점에서 전기분해와 열화학적 순환공정을 제외하고는 부적합하다. 현재 전기분해는 고효율(약 90%)로 물을 전기 분해 가능하나, 발전과정에서의 효율이 최대 약 40%로서 전체 효율은 약 36%로 낮은 단점이 있다. 열화학순환공정은 물과 어떤 화합물이나 원소를 반응시켜 산소와 수소화합물로 생성한 후, 그 화합물을 가열분해하여 최종 생성물로서 수소와 산소를 제조하는 공정이다. 분해시 생성되는 반응 부산물은 물분해에 재순환하는 완전 폐쇄주기(closed cycle)로서 공해물질을 배출하지 않는 공정을 목표로 하고 있다.

이 때 필요한 고온의 열은 태양, 고온가스냉각로(HTGR; High Temperature Gas-Cooled Reactor), 핵융합열 등을 이용하는 연구가 수행되고 있다.

본 연구에서는 물분해공정의 대표적인 주기인 GA(General Atomic Corp.)의 황—요오드 공정에 대한 수소제조 공정을 선택하였다. 이 공정은 위에서 언급한 열원을 이용할 수 있고, 유체만 취급하며, 효율이 높은 장점이 있다. 1차 연구로서 GA사이클 중 물분해 공정인 주용액 반응 공정에 대해서만 실험하여, 반응조건과 생성물의 분리에 대하여 고찰하였다.

### 2. 이 론

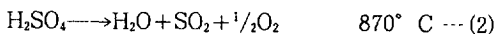
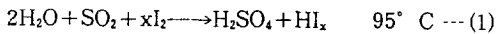
#### 2.1 황—요오드 열화학 공정

황—요오드 공정은 초기에 Russell에 의해 발표되어 공정연구가 시작되었고,<sup>1-3)</sup> 이후 공정에 대한 상세사양과 재료 연구가 발표되었다.<sup>4,5)</sup> GA에서는 밀폐식 열화학 공정을 찾기 위하여 전산 프로그램에 의하여 1973년 3단계 주기를, 1974년 4단계 주

기의 2형태를 완성하였다. 이 과정은 수은보다 고가이거나, 불소 등과 같이 매우 취급이 어려운 원소를 제외한 수소와 산소를 포함한 원소 40개로 410개의 화합물을 만들었으며, 화학반응식은 940,000matrix를 형성시켜, 이들의 3단계 반응 주기 구성의 조합수만도 약  $10^{13}$ 개가 된다. 이것은 매우 많은 양으로 통계적 처리에 의해 폐쇄 주기를 이루고, 열화학적으로 타당성 있는가를 연구하였다.

이 중에서 황산을 기준으로한 주기의 이점이 발견되어 실험이 되었다. 1975년 process engineering flow sheet 결과 열효율이 41%로 계산되었으며, 1977년 bench scale 연구를 시작하였고, 1978년 종합적인 flow sheet 결과 효율 45~50%로 예상되었다. 이 공정은 열원으로 태양열, HTGR, 핵융합열을 이용하는 열이용 계통까지 연구되었다.

GA의 황-요오드 공정의 주 반응은 식(1)~(3)과 같으며, 도식적으로 그림 1에 나타내었다.



여기서  $\text{HI}_x$ 는 주용액 반응[식(1)]에서 생성된 여

러가지의 polyiodides의 혼합물을 나타낸다. 즉 용액반응(1)에 의해 생성된  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 와  $\text{HI}_x$ 는 비혼화성이고 밀도차가 있으므로 액상 분리된다. 상부상은 거의 모든  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 를 포함한 액상으로서, 농축후 가열하면 반응식(2)와 같이 분해되며,  $\text{H}_2\text{O}$ 와  $\text{SO}_2$ 는 주반응 단계(1)로 순환된다. 하부상은 대부분이  $\text{HI}_x$ 인 액상으로서, 농축정제 후 가열하면 반응(3)과 같이  $\text{I}_2$ 와  $\text{H}_2$ 로 분리되어 수소가 생성되며,  $\text{I}_2$ 는 순환한다. 결국 반응(1)에서 1몰의  $\text{H}_2\text{O}$ 가 분리되어 반응(2)에서 0.5몰의 산소가, 반응(3)에서 1몰의 수소가 발생하는 열화학적 물분리 공정이다.

### 2.2 주용액 반응

반응에 대한 이론은 1차 년도의 연구범위인 주용액 반응[반응식(1)]에 대해서만 다루고자 한다.

#### 2.2-1 $\text{H}_2\text{O}-\text{I}_2-\text{SO}_2$ 반응

$\text{H}_2\text{O}-\text{I}_2-\text{SO}_2$  반응은 반응조건 및 반응 생성물인  $\text{HI}$ 와  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 를 연속적으로 분리하는 방법이 가장 중요하다.  $\text{H}_2\text{O}-\text{I}_2-\text{SO}_2$  반응 생성물을 증류할 경우 처음에  $\text{SO}_2$ 가 먼저 증류되고, 다음에  $\text{H}_2\text{O}$ 가 분리되며, 반응이 역으로 되게 하는 경향이 있다. 이 상관관계를 연구한 결과  $\text{H}_2\text{O}$ 와  $\text{SO}_2$ 상 사이에서  $\text{HI}$ 와  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 의 분배계수는 약1로서 둘은 서로 분리될 수 없음을 보였다.<sup>6)</sup>

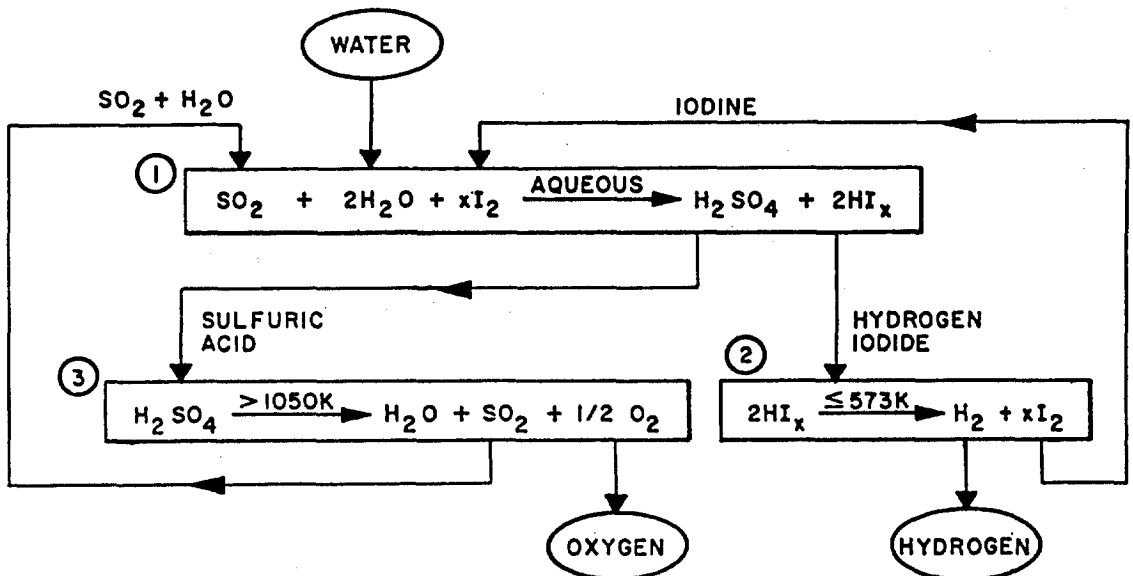


Fig. 1. The General Atomic Sulfur-Iodine Cycle.

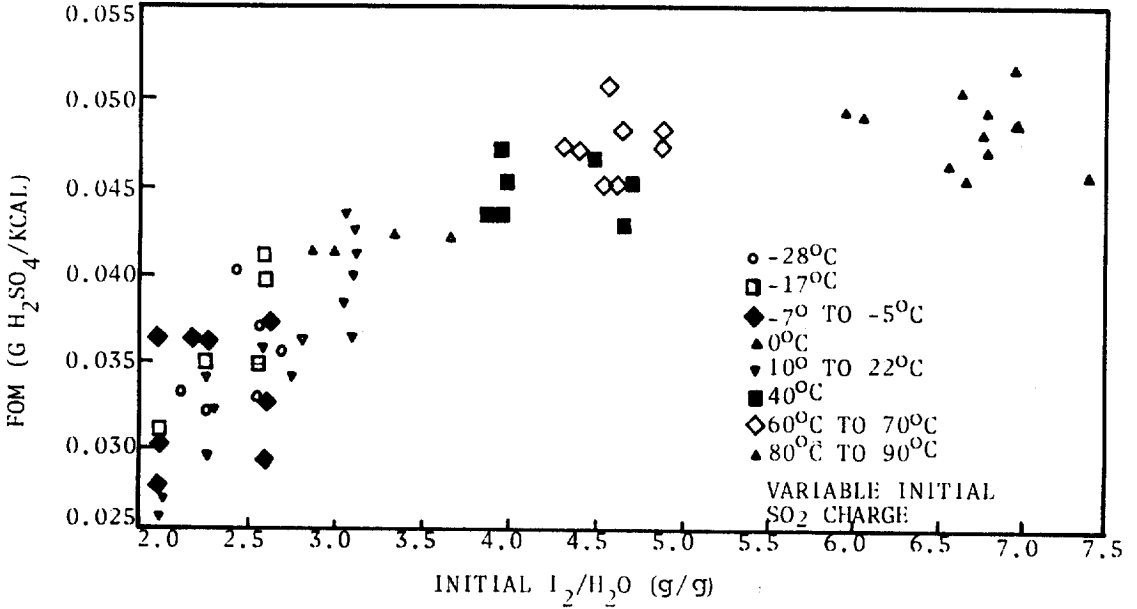


Fig. 2. Main Solution Reaction Figure of Merit for Various Iodine-to-Water.

이 용액의 분리에 대하여 많은 연구 결과 보다 높은 요오드 농도와 보다 낮은 이산화황 농도를 사용하면 저온(40°C)에서 점성의 용액이 됨을 발견하였다. 상부에 형성된 용액은 요오드를 일부 포함한 황산이었으며, 하부의 용액은 요오드와 이산화황이 포함된 HI용액이었다. 따라서 초기 I<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O 무게비와 온도에 대하여 연구가 집중되었다. 그림 2에서 보는 바와 같이 일정 I<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O 무게비에 대해서는 저온이 보다 전환율이 높아 I<sub>2</sub> 용해도 한계에도달되었다. 실험 결과 온도 증가에 따라 요오드의 용해도가 증가하므로 반응상수가 역으로 되지 않음을 보였다. 그림 2에서 황산 수율은 생성된 황산을 미반응물을 회수하는 데 필요한 열로 나누어 제조 효율을 구한 것이다. 이 열의 계산은 미반응된 물을 비등하고, 이산화황을 증기화하며, 요오드는 용융된다고 가정하였으며, 이들 모두가 순수한 물질이고, 1기압의 상전이 점에 있다고 가정하였다. 제조된 수율과 효율의 계산 방법은 Figure of merit(FOM)라 하여 (4)식과 같이 정의하였고, 단위는 g-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/Kcal이다.

$$FOM\left(\frac{g}{Kcal}\right) = \frac{g-H_2SO_4}{0.580 g H_2O - 0.299 g H_2SO_4 + 0.081 g SO_2 + 0.0128 I_2} \dots (4)$$

FOM은 미반응성 물질의 첨가나 단지 약간의 반응성 물질의 증가에 의해 효율이 감소된다. 이 반응에 대한 모델은 그림 3에 나타내었다. 온도 증가에 따라 요오드의 용해도가 증가하므로 온도와 I<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O 무게비 증가에 따라 FOM이 증가 함을 보인다. 이것은 요오드의 용융점이 그 근처에서 최대로서 이 부근이 최적조건 일 것으로 생각된다.

주용액 반응 단계에서 산소는 불활성 물질로서 작용하므로 황산분해 단계에서 생성되는 이산화황과 산소는 분리하지 않고 주용액 반응기로 도입하므로 산소분리에 대한 경비를 절감할 수 있다.

### 2.2-2 액액분리

주용액 반응후 생성된 상등액은 밀도가 작은 황산용액으로 약간의 HI, I<sub>2</sub>가 포함되어 있다. 이 HI와 I<sub>2</sub>는 매우 부식성이 크므로 증발기에서 제거하여 순환시켜야 한다. 또한 HI는 황산과 주용액 반응(1)의 역반응을 하여 H<sub>2</sub>O, SO<sub>2</sub>, I<sub>2</sub>를 발생시킬 수

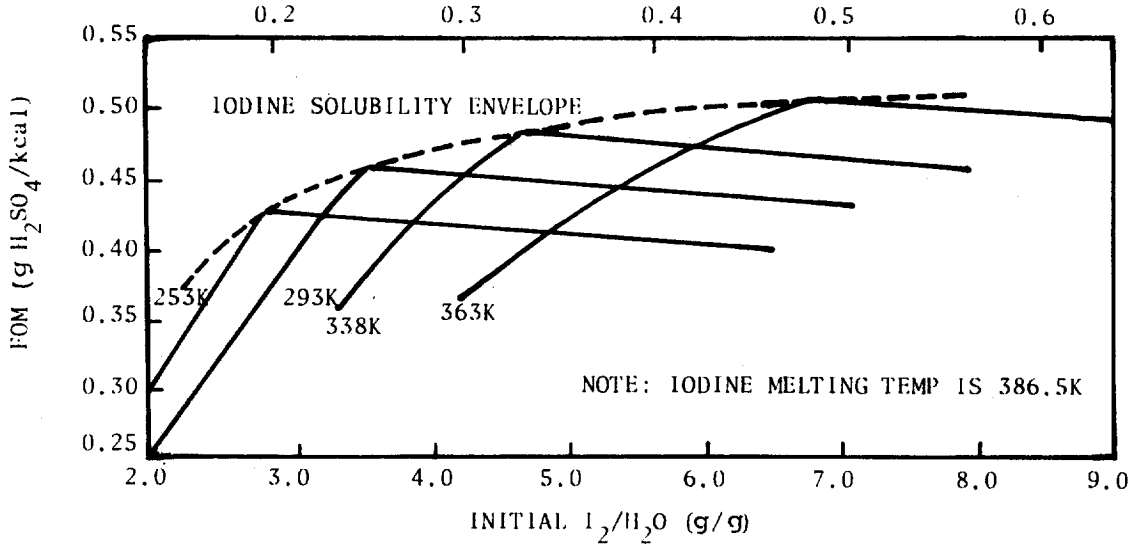


Fig. 3. Model for FOM Variation with Reaction Parameter.

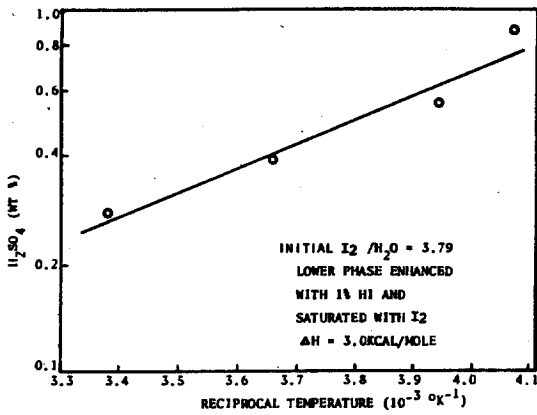


Fig. 4. Solubility of  $H_2SO_4$  in Enhanced Lower Phase.

있다. 또한 하부의 밀도가 큰  $HI_x$  용액은 약 0.3%의 황산이 포함되어 있다. 이 황산도 HI와 역반응하여 S와  $H_2S$ 가 생성되므로 많은 양의 유용한 HI를 소모시키고, S와  $H_2S$ 는 순환시키기 어려운 문제점을 발생시킨다.

그림 4에는 탈가스 후 하부상에서 온도에 따른 황산비를 나타낸 것으로 온도 증가에 따라 황산의 안정화는 감소한다. 또한 요오드 농도가 클수록 황산용해도는 감소함을 보인다. 그러므로 하부상에서

의 황산용해도를 감소시키기 위하여 보다 높은 요오드 농도를 사용하는 것이 좋다.

GA에서는 95°C와 7g- $I_2$ /g- $H_2O$ 비로 반응시 탈가스 후 하부상내의 황산용해도를 0.003%로 감소시켜 조업상 큰 문제점이 없음을 보였다.

### 3. 실험

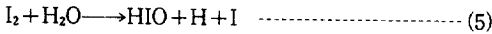
#### 3.1 시 약

열화학적 순환공정에 의한 수소제조의 초기 실험으로서 긴요하게 실험자료로 활용할 수 있고, 안전을 위해 몇가지 시약에 대하여 상세한 조사를 하였다. 특히 반응물인  $SO_2$ ,  $I_2$ 와 반응 생성물인  $H_2SO_4$ , HI는 매우 독성이 있고, 강한 부식성 물질로서 사전에 이들의 특성을 잘 파악하고 있어야 한다.

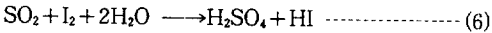
이산화황( $SO_2$ )은 융점  $-75.3^\circ C$ , 비등점  $-10.02^\circ C$ , 액체의 비중은 1.4337이고 기체는 공기를 1로 기준시 2.2630으로 무거운 기체이다.<sup>7)</sup> 물에 대한 용해도는  $20^\circ C$ 에서 10g/100g- $H_2O$ 로 낮으며, 아황산(sulfurous acid,  $H_2SO_3$ )으로 용해한다.<sup>8)</sup>

본 실험에 사용한 이산화황은 50kg 용기에 들어 있는 것으로 수송용 배관은 연마된 직경 1/4인치의 스텐관(AISI-316) 및 일부 비닐호스와 유리관을 사용하였다.

요오드는 융점 113.5°C, 비등점 185°C로서 상온에서 고체로 자흑색의 판형이나 구형으로 금속광택을 내며, 비중이 4.98 g/cc로 매우 높다. 요오드 증기는 대기압과 융점이하의 온도에서도 증기압이 높아 쉽게 승화되어 자극성의 자색증기를 발생한다.<sup>9,10)</sup> 또한 60°C 이상의 대기압에서 흑색의 유동액체로도 일부 존재한다. 요오드 증기는 공기보다 약9배 높은 비중을 가지며 저온에서 이원자 분자를 만들고 증온으로 가열시 약간 해리한다. 단분자의 농도는 600°C와 1 atm에서 1.4%이다. 요오드는 물에 비용해성(25°C에서 0.34 g/L)으로 반응(5)의 평형상수는 25°C에서 단지  $5.2 \cdot 10^{-15}$ 으로 매우 작다.



수용액은 iodide, iodate와 자유 iodine이나 tri-iodide 이온이 포함되어 있다. 요오드와 이산화황은 물의 존재하에서 반응(6)과 같이 반응하는데, 이것은 물을 측정하기 위한 Karl Fischer 시약 및 열화학적 수소제조의 근간이 된다.



고체 요오드는 250°C에서 증기압이 1KPa(7.5mmHg)으로 증기는 폐와 눈을 자극하므로 고농도로 장시간 노출되는 것을 피하여야 한다. 공기중의 허용농도는 0.1~0.01ppm(1mg/cm<sup>3</sup>)으로 취급 시설에는 경보장치가 필요하다.<sup>9)</sup> 또한 기체 암모니아나 그 용액이 자유 요오드와 어떤 형태의 할로젠 유도체와 반응시 폭발성 nitrogen iodide (NI<sub>3</sub>)을 형성하므로 주의해야 한다.

본 실험에 사용한 요오드는 일본 순정제품이고, 순도 99% 이상인 EP급으로 포장 단위는 1kg이다.

요오드화 수소(hydrogen iodide)는 무색의 기체로서 습윤공기중에서 강한 연무를 발생한다. 가열시 요오드화 수소 기체는 수소와 요오드로 해리된다.

요오드산(hydroiodic acid)은 물과 공비 혼합물을 이루는데, 이 농도는 HI 56.9%로서 1기압에서 비중은 1.70이고, 127°C에서 비등한다. 농축된 요오드산은 무색의 고부식성의 액체로서 강한 산의 냄새를 낸다. Technical grade 47%의 HI는 비중1.5로서 공기의 작용에 의해 유리된 자유 요오드의 존재로 갈색을 가지며, 이것은 작은 양의 아인산

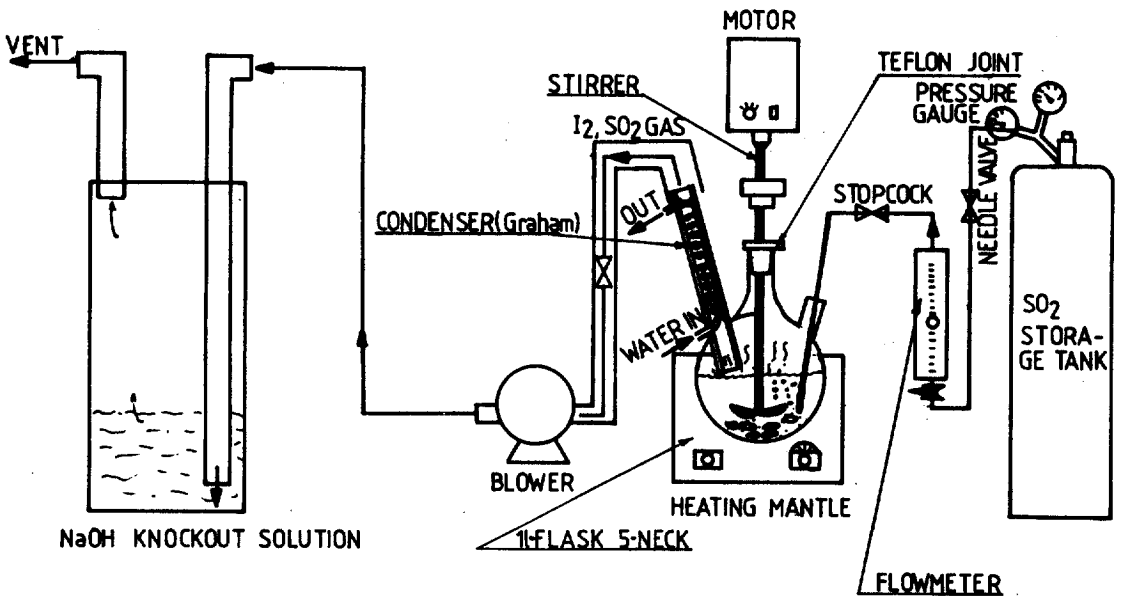


Fig. 5. Flow diagram of main reaction ( $2H_2O + SO_2 + I_2 \longrightarrow H_2SO_4 + 2HI$ ).

(hypophosphorous acid)을 가하여 방지할 수 있다.<sup>10)</sup>

요오드산은 가장 강한 산중의 하나로, 금속, 산 화물, 탄화물과 약한 비산화성 산의 염들을 용해시킨다.

50%황산의 비중은 약 1.40이고, 점도는 온도가 증가할수록 농도가 감소할수록 감소한다. 10°C에서 50%황산의 점도는 약 8.7cp로서 물의 약 0.01cp에 비해 매우 높다.<sup>11)</sup>

### 3.2 장 치

기초실험은 400ml 비이커를 사용하였고, 그 이후는 그림 5와 같이 IL플라스틱을 이용하여 반응기를 만들어 실험하였다. 교반은 반응기 중앙의 joint(24/40)를 통해 직경 10mm의 테프론 축에 연결된 패들형의 날개를 사용하여 교반하였다. 증류수와 고체 요오드는 공급구인 34/45joint로 주입하고, 이산화황 기체는 24/40joint에 외경 6mm의 유리관을 연결하여 반응기 바닥으로 기포를 발생시켜 주입토록하였다. 이산화황 유속은 용량 0.1~1L/min의 흐름조절기(flow meter)에 의해 조절되었다. 가열은 110V, 300W의 1L 플라스틱용 가열망태(heating mantle)에 의해 가열하였다. 반응기 내의 온도는 14/35joint에 실리콘 고무로 밀폐하고 온도계를 넣어 측정하였다. 과잉량의 이산화황 기체, 승화되는 요오드 및 증발되는 수분이 가능한한 환류되도록 Graham 냉각기를 사용하였다. 냉각기를 나가는 기체는 직경 50mm의 플라스틱관을 통해 강력히 흡입하는 펌프에 의해 흡수조로 보낸다. 흡수조에는 200L의 비닐통에 약한 가성소다 용액을 40L정도 채웠고, 용액과 접촉후 흡수조를 나가는 기체는 상부 플라스틱관을 통해 대기로 방출되도록 하였다.

### 3.3 실험방법

기초실험은 400mL 비이커에 증류수와 요오드를 측량해 넣고, 가열망태에서 약 50°C로 가열후 이산화황 기체를 주입하였다. 3번 이후의 실험흐름도는 그림 5와 같다. 반응기에 냉각기와 교반기를 장치한 후 증류수와 요오드를 측량하여서 넣는다. 냉각기의 출구에 공기흡입 호스를 연결하고 펌프에 의해 흡입된 공기를 흡수조로 보낸다. 가열망태로 약 40°C로 가열하면 요오드의 자색 증기가 발생하며, 약 90rpm으로 교반하였다. 이 때 이산화황 기체를

약 0.4~0.5L/min로 주입하면서 교반속도를 약 200rpm으로 증가시킨다. 1~2분 후 이산화황 기체와 반응으로 반응기 내부는 황색, 보라색, 갈색, 흑색으로 점차 변화였다. 반응 생성물의 시료채취는 10분 간격으로 온도를 읽은 후 교반과 이산화황 기체의 주입을 정지하고, 용액이 정지된 후 약 15mL씩 취하였다. 시료채취 위치마다 생성물의 조성이 변할 것으로 예상되나 시험관에 넣었을 때 밀도가 큰 HI와 보다 작은 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>는 상분리되고 각 상에 따른 분석을 할 예정이므로 위치에 큰 영향은 없을 것으로 생각된다. 단 상부용액(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)이 하부용액보다 적으므로 가능한 상부에서 시료를 채취하고자 하였으나, 반응기가 흑갈색으로 덮여 있었으므로 시료채취 위치를 정확히 볼 수 없었다.

반응기는 원하는 시간까지 반응 후 이산화황 기체 유입 밸브를 잠그고, 교반기와 냉각기 등을 제거하고, 무게가 측정된 600mL 비이커에 반응생성물을 따라내어 전체무게를 측정하였다. 계속하여 유독한 자색의 요오드 증기가 발생하므로 250mL (용액이 많은 경우는 500mL) 분액 깔대기에 넣고 뚜껑을 닫아 정치하였다. 액체 폐기물은 별도로 분리하였고, 장치 및 초차류는 곧 세척하여 요오드 증기가 확산되지 않도록 하였다. 반응기 내부 및 기타 부품에 묻은 생성물은 쉽게 물로 세척되었으나, 생성물이 고점성의 용액인 경우 에틸알코올로 세척하였다.

## 4. 결과 및 고찰

시약특성 및 반응특성을 알아보기 위한 기초실험으로서 비이커 실험 후 500kg의 요오드를 그림 5의 반응기에 넣고 실험하였다. 실험기간이 짧고 분석결과가 나오려면 장시간을 요하므로 실험번호 순서대로 결과에 대해서만 요약하였다.

### 4.1 기초실험

요오드 50.0 g 과 증류수 25.0mL(I<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O=2/1)를 비이커에 넣고 실온 (8°C)에서 15°C로 가열 후 이산화황 기체를 주입시키면서 유리막대로 저어주었다. 판상의 요오드는 물에 녹지 않았으나, 이산화황 기체가 주입되면서 점차 갈색 용액으로 변화였다. 가열망태의 용량은 400W이나 요오드의 승화 열 손실이 매우 크므로 요오드의 용해 온도인 114

℃에 도달되지 않고 80℃로 유지되었다. 따라서 고체나 일부 승화된 요오드, 이산화황, 물의 반응성은 매우 낮았다. 이산화황 기체 주입시간부터 반응시간으로 계산하였을 때, 10~20분의 반응시간에도 요오드는 대부분 고체 상태임을 보였다. 20~30분 후 이산화황 유입을 정지시키고 생성물을 냉각하여 분액 깔대기에 넣고 용액을 분리하고자 하였으나, 고점성의 용액은 잘 흘러내려오지 않았다. 분리된 용액은 흑자색으로 상분리층을 볼 수 없었고 미끄러운 점성유의 특성을 보였다. 용액의 높이에 따른 화학, 물리적 특성을 알아보기 위하여 상층하로 나누어 분석의뢰 하였다.

#### 4. 2 실험 2

요오드 500 g 과 증류수 167mL( $I_2/H_2O=3/1$ )를 반응기에 넣고 약 40℃로 가열 후 125rpm으로 교반하면서 이산화황 기체를 0.4L/min으로 주입하였다. 19분 후 55℃, 30분 후 77℃에 도달하였으며, 시료를 취하였다. 생성용액은 상부층이 상대적으로 적었으나 액상의 분리층을 확인할 수 있었다. 40분 후 반응온도는 85℃였으며, 시료 채취 후 190rpm으로 교반하였다. 100분 후 91.5℃였으며, 이산화황 기체 주입을 끝내고 반응을 정지시켰다.

용액은 분액 깔대기에 넣는 동시에 액상분리가 되었고, 12시간 정치 후 액액분리 하였다. 하부용액은 HI용액으로 예상되는 것으로 흑색의 무거운 점성액체로 분리시간이 오래 소요되었다. 하부용액의 전체 무게는 372.56 g 이었고, 밀도는 50ml메스 실린더에 용액을 넣어 측정 한 결과 2.61 g/cc로 높았다(실내온도 6℃).

상부용액은 총 83.47 g으로 진한 황색의 점성유로서 밀도 측정결과 용적 46.8ml, 무게 66.17 g으로 밀도는 1.41 g/cc였다. 이 용액이 황산과 물로만 구성되어 있다고 가정하였을 경우, 이 밀도는 황산농도가 약 51%정도됨을 알 수 있다. 이것은 GA cycle의 황산농도 50%와 유사한 것으로 양호한 결과이다. 분액깔대기 내에는 진한 흑색의 슬러리나 결정형 고체들이 많이 잔류되어 있었으므로 시료채취하여 분석의뢰하였다.

#### 4. 3 실험 3

요오드 500 g 과 증류수 150ml( $I_2/H_2O=3.3/1$ )를

넣고 가열하면서 90rpm으로 교반하였다. 52℃에서 보라색의 요오드 증기가 발생하였고, 이때부터 이산화황 기체를 주입하였다. 곧 반응기는 황색으로 변하였고 교반속도를 150rpm으로 증가시켰다. 반응 4분 후 반응기 온도는 62℃였고, Graham 냉각기의 상부까지 갈색으로 변하였다. 10분 후에는 80℃로 상승하였고 첫번째 시료를 취하였으며, 흑색의 용액은 상분리되지 않았다. 20~30분 후 시료를 취하고자 하였으나, 진한 흑색의 시료는 진흙같은 슬러리를 이루어 피펫으로 빨려 나오지 않아 시료채취에 실패하였다. 일부 용액이 피펫으로 빨려 나왔으나, 시험관으로 옮기는 동안 슬러리가 피펫을 막아 시료채취가 불가능하였다. 50분 후 부터 시료는 잘 취해졌으며 10분 간격으로 시료 2개를 취하고, 80분 후 반응을 정지시켰다. 이 때의 온도는 88℃였다. 상등액은 총 72.11 g으로 반응 수율이 적고 밀도 측정결과 1.37 g/cc로서 황산 46%에 해당되었다. 하부용액은 총 410.67 g 이었다.

#### 4. 4 실험 4

요오드 500 g 과 증류수 250 g ( $I_2/H_2O=2/1$ )을 넣어 증류수 양을 상대적으로 증가시켰다. 30℃에서 이산화황 기체를 주입하였고, 200rpm으로 교반하였다. 약 4분 후 42℃로 반응기 전체가 황색이 되었으며, 50분후 80℃, 100분 후에도 거의 동일한 79℃였다.

최종 반응 생성물을 비이커에 부었을 때 곧 액상분리가 되었으며, 분액깔대기에서 하부용액만 분리하려 했으나 분리된 하부용액에 상등액이 약간 혼입되어 층분리가 일어났으므로 12시간 정도 정치후 다시 상분리하였다.

실험번호 4는 반응물 주입된 양에 따른 생성물 분포를 확인하기 위하여 물질수지를 세웠다.

원료 투입된 양 : 요오드 500 g 과 증류수 250 g 을 넣었고, 이산화황 기체의 양은 로타미터(rotameter)에서 일정하게 주입되지 않았으므로 다음과 같이 계산하였다. 요오드에 비해 증류수는 충분한 과잉량이고, 이산화황 기체도 충분한 과잉량으로 생각되므로 요오드가 100%반응하였다고 가정하였다. 그러므로 반응식(1)에서 요오드 500 g 당  $SO_2$  126.08 g,  $H_2O$  70.92 g 이 반응하였으며, 과잉의  $SO_2$ 는 외부로 방출되었고 여분의  $H_2O$  179.08 g 은

용액으로 남게 된다. 즉 투입량은 요오드 500 g, 증류수 250 g, 이산화황 126.08 g으로 총 876.08 g이다.

반응생성물 : 하부용액 563.45 g, 상부용액 121.43 g, 시료 채취량 약 120 g, 잔사량(고체 slurry) 55.4 g으로 총 860.29 g이다.

따라서 반응손실량은 15.79 g으로 반응 과정에서의 승화된 요오드, 수증기로의 손실 및 액액 분리과정 등에서의 손실로서 예측할 수 있으며, 반응은 요오드 기준으로 거의 완결되었다고 볼 수 있다. 여기서 고체 슬러리는 반응 후 용액상태였던 것이나, 실온(6°C)으로 냉각됨에 따라 과포화요오드 등이 결정화 된 것으로 생각된다. 하부용액의 비중은 2.39 g/cc였고 상부용액의 비중은 1.83 g/cc로서 황산 약 89%에 해당되는 매우 고농도이다.

### 5. 결 론

실험회수가 적고 분석결과가 나오지 않았으므로 정성적인 결과만 요약하였다.

1. 고체 요오드의 용융온도는 114°C이나, 매우 승화성이 큰 물질로서 액상 반응시키기 위해서는 승화 열손실을 보상하기 위하여 보다 높은 고온에서 반응시켜야 한다.
2. 고체 요오드와 증류수를 넣고 약 50°C에서 이산화황을 주입하여 반응시키면, 요오드가 용해되어 반응이 완결되었고, 반응 생성물은 비중차에 의해 두개의 액상으로 분리되어 상분리가 가능하였다.
3. I<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O 무게비는 2/1로 무게비가 적은 경우 반응과 액상분리가 양호하였다.
4. 하부 반응생성물(주로 HI 및 I<sub>2</sub>)은 밀도가 2.39 ~ 2.61 g/cc로 높았고, 상등액(주로 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액)은 밀도가 1.37 ~ 1.83 g/cc로 양호하였다.

### 참 고 문 헌

1. J.L. Russell, et. al., "Water-splitting-A progress report, In proceedings of the 1st world Hydrogen Energy conference", March 1976, Miami Beach, Florida, Edited by T.N. Veziroglu, p. 1A-105
2. J.H. Norman, et. al., "Chemical studies on the General Atomic Sulfur-Iodine thermochemical

water-splitting cycle, In proceedings of the 2nd world Hydrogen Energy Conference, 21-24 August 1978, Zurich, Edited by T. N. Veziroglu and W. Seifritz, p513, Pergamon press, New York(1978)

3. G.E. Besenbruch, et.al., "Hydrogen production by the General Atomic sulfur-iodine process-A progress report, In proceedings of the 3rd world Hydrogen Energy Confercnecs, "23-26, June 1980, Tokyo, Japan, Edited by T. N. Veziroglu and T. Ohta, New York, Pergamon press, p243 (1980)
4. J.D. De Graaf, et.al., "Engineering and bench-scale studies on the General Atomic sulfur-iodine thermochemical water splitting cycle, In proceedings of the 2nd world Hydrogen Energy conferences", 21-24, August 1978, Zurich, Switzeland, Edited by T.N. Veziroglu and W. Seifritz, p545, Pergamon press, New York (1978)
5. P.W. Trester and S.S. Liang, "Materials corrosion investigation for the General Atomic sulfur-iodine thermochemical water-splitting cycle, ibid p2113
6. L.W. Brown, "Design of GA thermochemical water-splitting process for the mirror advanced reactor system", Lawrence Livermore National Laboratory Report UCRL-15593, 54pp(1983)
7. M. Silttig, "Handbook of toxic and Hazardous Chemicals", Noyes Pub.(USA), (1981)
8. R.H. Perry and C.H. Chilton, "Chemical Engineer's handbook", 5thed. McGraw-Hill, 3-98 (1973)
9. K. Othmer, "Encyclopedia of chemical technology", 3rd ed., Vol. 13, John wiley & Sons (New York) 649-677(1978)
10. K.Raznjevic, "Handbook of thermodyamic tables and charts", Hemisphere pub. corp. (Washington), 247-306(1976)
11. O.T. Fasullo, "Sulfuric acid use and handing", McGraw-Hill book comp., 334pp(1965)