

접시형 태양열 집광 시스템을 이용한 열화학 사이클의 수소생산

권해성*, 오상준**, 서태범***

*인하대학교 대학원 기계공학과(rnjshs@naver.com),
**인하대학교 대학원 기계공학과(smilensmile@gmail.com),
***인하대학교 기계공학과(seotb@inha.ac.kr)

TWO-STEP THERMOCHEMICAL CYCLES FOR HYDROGEN PRODUCTION WITH DISH TYPE SOLAR THERMAL SYSTEM

Kwon, Hae Sung*, Oh, Sang June**, Seo, Tae Beom***

*Dept. of Mecahnical, Graduate School, inha University(rnjshs@naver.com),
*Dept. of Mecahnical, Graduate School, inha University(smilensmile@gmail.com),
*Dept. of Mecahnical, inha Universityseotb@inha.ac.kr)

Abstract

The two-step water splitting thermochemical cycle is composed of the T-R (Thermal Reduction) and W-D (Water Decomposition) steps. The mechanism of this cycle is oxidation-reduction, which produces hydrogen. The reaction temperature necessary for this thermochemical cycle can be achieved by a dish-type solar thermal collector (Inha University, Korea). The purpose of this study is to validate a water splitting device in the field. The device is studied and fabricated by Kodama et al (2010, 2011). The validation results show that the foam device, when loaded with $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{m-ZrO}_2$ powder, was successfully achieved hydrogen production with 9 (10 with a Xe-light solar simulator, 2009, Kodama et al.) repeated cycles under field conditions. Two foam device used in this study were tested for validation before an experiment was performed. The lab scale ferrite-conversion rate was in the range of 24~76%. Two foam devices were designed to for structural stability in this study. In the results of the experiments, the hydrogen percentage of the weight of each foam device was 7.194 and 9.954 $\mu\text{mol g}^{-1}$ on average, and the conversion rates 4.49~29.97 and 2.55~58.83%, respectively.

Keywords : 건물생체기후도(Building bioclimatic chart), 기후설계(Climatic design), 컴퓨터 프로그램(Computer program), 에너지절약(Energy conservation)

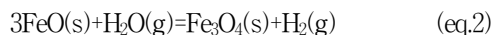
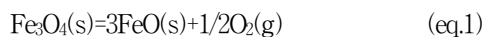
1. 서 론

전 세계적으로 산업 발달에 따른 에너지의 수요는 계속 증가하고 있으며, 특히 개발도상국의 지속적인 발전에 따라 약 30년 후에는 현재의 3배 이상의 사용량이 될 것이라고 전망하고 있다.⁽¹⁾ 현재 사용되고 있는 화석연료는 사용 후 재생이 불가능하고 매장량이 한정되어 있으며 각종 공해물질로 인한 환경문제가 대두되고 있다.

이러한 상황에서 현재 연구 중인 여러 대체 에너지 중에 태양에너지는 지구상에서 가장 풍부한 대체 에너지로 각광을 받고 있다.⁽²⁾

그러나 태양에너지는 전기 에너지와 화석연료에 기반을 둔 현재의 에너지 시스템에 적용할 수 있도록 전환 되어야 하는 과제가 남아있다. 이러한 문제점을 해결하기 위해 태양열을 이용한 수소 생산을 연구 중에 있다. 수소 제조방법은 열분해, 전기분해, 광분해로 분류되어진다.⁽³⁾ 이 중 열분해 프로세스는 신재생 에너지자원인 풍부한 태양복사에너지를 기본 에너지로서 사용할 수 있다. 물로부터 직접 열분해의 경우 합리적인 분해에 도달하기 위해서는 2500K의 고온의 열원이 필요하고 폭발성 혼합물로 되는 것을 막기 위해 부수적인 장치들을 필요로 하기 때문에 실용화가 어려운 실정이다. 따라서 상대적으로 낮은 온도에서 물 분해를 통한 수소 제조 방법인 다단 열화학 사이클에 대한 연구가 주로 이루어지고 있다.⁽⁴⁾

식 (1), (2)는 페라이트 산화물을 이용한 2 단계 열화학 사이클의 반응식이다.⁽⁵⁾



선행되는 과정은 식(1)과 같은 T-R(Thermal Reduction)단계이다. 이는 고도의 흡열반응

으로 1bar, 2200℃ 이상에서 페라이트산화물이 환원반응이 일어난다. 식(2)의 W-D(Water Decomposition)단계를 통해 발열 반응이 일어나며 700℃ 이하의 온도에서 환원된 반응물이 수증기와 함께 산화 반응을 일으켜 수소를 생산한다.

kodama et al.은 2 단계 반응을 위한 반응기와 인공광원으로 직경 10mm 페라이트 금속산화물을 사용하여 사이클 반복 실험을 수행하였다.⁽⁶⁾ Patriceetal.은 철 산화물 시편을 Furnace를 이용하여 온도 조건에 따른 수소 생산량에 대한 관계를 도출 하였다.⁽⁷⁾

본 연구에서는 반응의 매체가 되는 금속산화물로서 Fe_3O_4 에 니켈계 양이온을 결합한 NiFe_2O_4 를 사용하였다. 또한 기상조건에 따라 변화하는 실제 일사조건에서 5kW_{th} 용량의 집시형태양열 집열 시스템에서 실험을 수행하여 수소 생산량 변화 추이를 분석하였다.

2. 실험장치

2.1 NiFeO4 Foam Device

실험에 사용된 반응매체는 Fe_3O_4 에 니켈계 양이온을 결합한 NiFe_2O_4 를 사용하였다. NiFe_2O_4 는 산화, 환원 특성이 우수하며 열화학 사이클 반응 중 결정구조의 변화없이 매우 안정하게 수소를 생산할 수 있다. 또한 사이클 반복과 열적 안전성을 높이기 위해 MPSZ (MgO-Partially Stabilized Zirconia)를 지지체로 사용하였다.⁽⁸⁾ $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{m-ZrO}_2$ 성분비를 다르게 하여 2010년과 2011년 각각 실험을 수행하였으며 2011년 실험에 사용된 foam device는 열적 안전성을 고려하여 제작하였다. $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{m-ZrO}_2$ foam device의 형태는 Fig. 1에서와 같이 디스크 형상으로 제작 되었으며 상세 스펙은 Table 1과 같다.



Fig. 1 NiFe₂O₄/m-ZrO₂/MPSZ foam device

Tab. 1: Properties of the foam device used in the experiment

| Specification | 2010 | 2011 |
|--|-------|-------|
| Diameter (mm) | 80 | 80 |
| Thickness (mm) | 15 | 20 |
| Weight of ferrite foam device (g) | 124.0 | 165.7 |
| NiFe ₂ O ₄ loading of NiFe ₂ O ₄ /m-ZrO ₂ particles (wt%) | 20 | 16 |
| NiFe ₂ O ₄ loading on MPSZ foam (wt%) | 7.1 | 5.8 |
| NiFe ₂ O ₄ loading amount (g) | 8.8 | 9.5 |
| m-ZrO ₂ loading amount (g) | 32.8 | 50.1 |

2.2 화학 반응기

2010년 실험에서는 반응기의 내부를 알루미늄이나 (Al₂O₃)를 사용하였으나 2011년 실험 수행에 사용된 반응기는 SUS304를 사용하였다. 알루미늄은 열적충격 ($\Delta T > 1000^\circ\text{C}$)에 강하고 최대 사용온도가 2000°C로 높지만 열화학 반응에 반응한다. Fig 2(a), 2(b)와 Fig 3(a), 3(b)는 각각 2010년과 2011년 실험에 사용된 반응기의 구조를 나타내는 단면도 및 외부 형상이다. 반응기의 집열부는 투과율이 높은 석영유리를 부착하였고, NiFe₂O₄/m-ZrO₂는 반응기 내부의 중앙에 위치시켰다. 반응기의 내부 유로는 Device 상단부의 측면에 2개의 Gas inlet, Device의 하단부의 중앙에 1개의 gas

outlet을 설치 제작하였다.

foam device의 중앙부와 가장자리 부분에 R-type thermocouple을 설치하여 온도를 측정하였다.

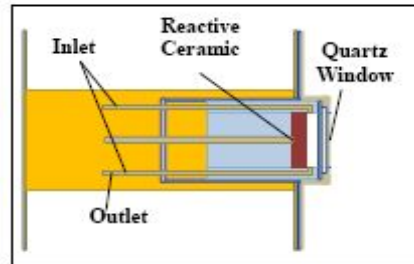


Fig. 2(a) Chemical reactor made of alumina: 2010



Fig. 2(b) Chemical reactor made of alumina: 2010

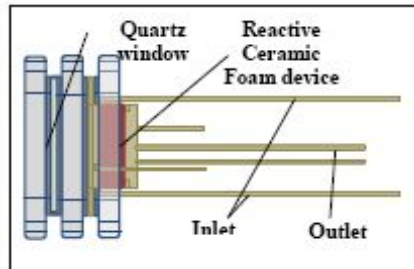


Fig. 3(a) Chemical reactor made of SUS304: 2011



Fig. 3(b) Chemical reactor made of SUS304: 2011

2.3 접시형 태양열 집열 시스템

인공광원이 아닌 태양을 광원으로 사용하는 실제 환경에서의 실험을 위해 인천 송도에 위치한 Inha Dish-1을 이용하였다. 이 장치를 이용하여 T-R 단계 및 W-D 단계에 필요한 온도를 반사판의 노출을 조정하여 제어하였다. 본 장치의 외관은 Fig. 4와 같고 상세한 사항은 table 2와 같다.



Fig. 4 Dish-type solar thermal system (Inha Dish-1)

Tab. 2: Specification of the Dish System

| Specification | Size |
|---------------------------|---------------------|
| From ground to center | 1.83 m |
| Maximum height | 4.11 m |
| Reflectivity of reflector | Above 95% |
| Diameter of reflector | 3.2 m |
| Focal length | 2 m |
| Total area of reflectors | 5.90 m ² |
| Rim angle | 43.85° |

3. 실험 방법

실험 장치는 Fig 5와 같이 구성하였다. 실험 수행 과정은 질소가스를 이용한 퍼징, T-R 단계와 W-D 단계의 사이클 연속 수행, 가스 크로마토 그래피 장비를 이용한 생성가스의 분석을 순서적으로 진행하였다.⁽⁹⁾ 실험 전 수행하는 퍼징(purging)은 T-R단계 및 W-D 단계에서 반응하지 않는 99.999%의 질소가스를 유로 내에 유입시켜 유로내의 이물질 제거하는 과정이다.

유로 내의 이물질을 충분히 제거하기 위하여 30분 동안 수행하였다.

T-R 단계에서는 질소가스가 유량계를 통해 반응기로 도달하여 Device의 환원 반응을 일으킨다. 이 단계에서 순도 99.999%의 질소가스를 이용하여 환원하여 생성되는 산소를 gas outlet을 통해 밖으로 배출시킨다. T-R 단계의 수행 시간은 1,500°C에서 20분, 1400~1500°C의 온도 범위에서 20~30분을 기준으로 수행하였다.

T-R단계가 종료되면 W-D 단계를 이어서 수행한다. 이 단계에서는 질소가스와 수증기를 반응기 내부에 주입하여 산화반응을 일으킨다. W-D 단계에서의 foam device 온도는 1,100~1200°C를 유지하였으며 생성 가스 중 수소의 검출량이 0이 될 때까지 지속하였다.

이와 같은 실험 수행은 태양열 모사장치가 아닌 실제 태양을 이용하였기 때문에 일사량 및 온도를 고려하여 수행시간을 조정하였다.

gas outlet의 마지막 부분에 냉각 장치를 두어 생성 가스의 수증기를 응축시켜 H₂O의 성분을 완전히 제거하였다. 이런 과정을 거친 최종 생성 가스는 3분마다 0.5mL의 실린지를 사용하여 포집한 후 가스 크로마토 그래피(Agilent 7890A)로 성분을 분석하였다.

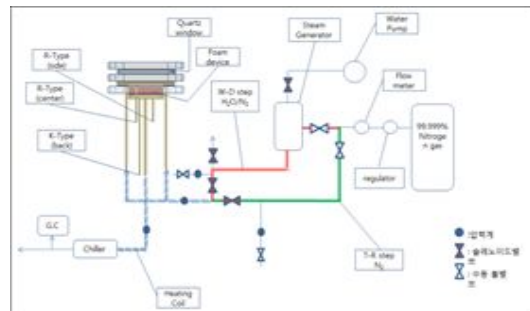


Fig. 5 Experimental set-up

4. 실험 결과

4.1 일사량 및 NiFe₂O₄/m-ZrO₂foamdevice의 온도 실험은 기상 조건을 고려하여 청명한 날씨에 수행하였으며, 각 단계별 시간을 Table 3에 나타내었다.

T-R 단계(step)는 각 수행단계의 일사량과 온도에 따라 20분을 기준으로 조정하였다. W-D 단계(step)의 경우 생성 가스 중 수소함량이 0이 될 때까지 진행하였다. Fig. 6(a)-(i)는 각 사이클의 일사량 및 foam device의 집열부 중앙의 온도를 나타낸다.

foam device의 가장자리에 위치한 열전대는 실험 수행 초기에 1,600°C 이상의 고온에 노출되어 손상되었다. 이로 인해 실험 결과에서는 가장자리의 위치한 열전대의 데이터는 제외하였다.

전체적으로 T-R단계에서는 1,300~1,600°C, W-D단계에서는 1,000~1,200°C를 유지하였다. 태양을 광원으로 사용하기 때문에 안정적인 일사량을 얻을 수는 없었지만 foam device의 반응온도를 유지하기에는 충분한 복사에너지를 얻을 수 있었다. 일몰시간에 근접한 시간에 수행된 사이클의 경우, 태양추적센서가 태양의 위치를 감지하지 못함으로 인해 초점의 흐트러짐 현상으로 안정적인 온도분포를 얻지 못했다

Tab. 3: Duration of each cycle

| Cycle No. | Date | T-R step | W-D step |
|-----------------------|----------------------------|---------------|---------------|
| 1 st Cycle | May 13 th 2011 | 14:50 ~ 15:10 | 15:15 ~ 16:18 |
| 2 nd Cycle | May 14 th 2011 | 10:57 ~ 11:17 | 11:27 ~ 12:35 |
| 3 rd Cycle | June 20 th 2011 | 13:11 ~ 13:34 | 13:37 ~ 14:06 |
| 4 th Cycle | June 21 th 2011 | 14:13 ~ 14:35 | 14:41 ~ 15:34 |
| 5 th Cycle | June 21 th 2011 | 15:41 ~ 16:00 | 16:05 ~ 17:20 |
| 6 th Cycle | June 21 th 2011 | 13:43 ~ 14:04 | 14:11 ~ 14:36 |
| 7 th Cycle | June 21 th 2011 | 14:44 ~ 14:59 | 15:05 ~ 15:27 |
| 8 th Cycle | June 21 th 2011 | 16:22 ~ 16:38 | 16:44 ~ 17:16 |
| 9 th Cycle | June 21 th 2011 | 11:01 ~ 11:23 | 11:29 ~ 11:58 |

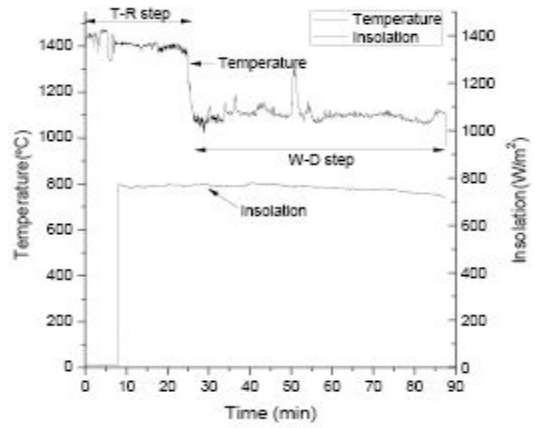


Fig. 6 (a) 1stCycle

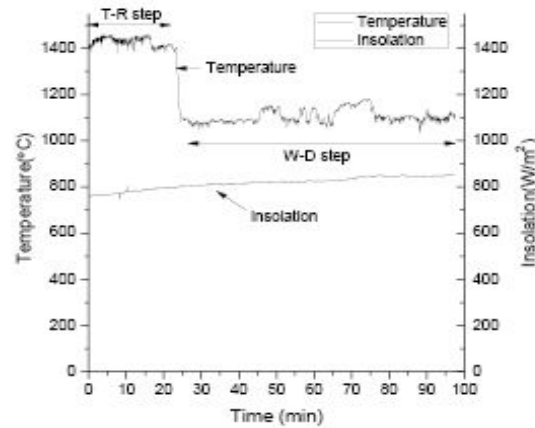


Fig. 6 (b) 2ndCycle

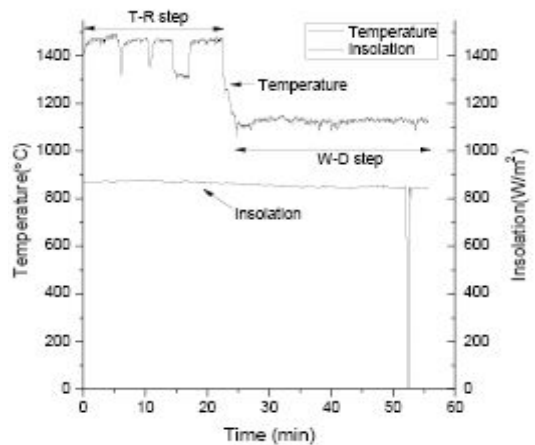


Fig. 6 (c) 3rdCycle

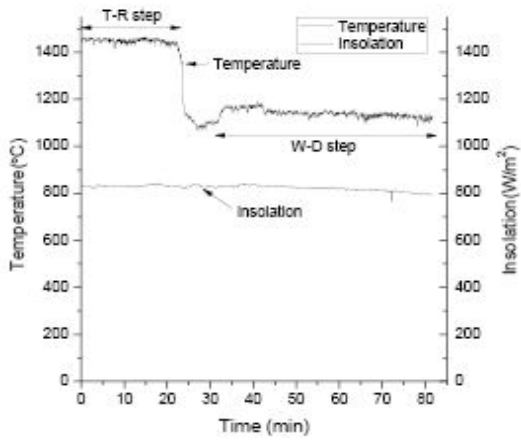


Fig. 6 (d) 4thCycle

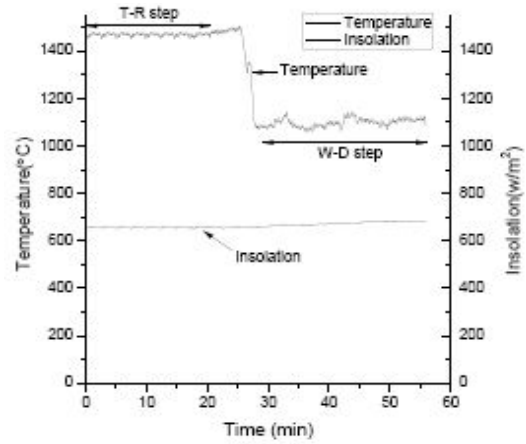


Fig. 6 (g) 7thCycle

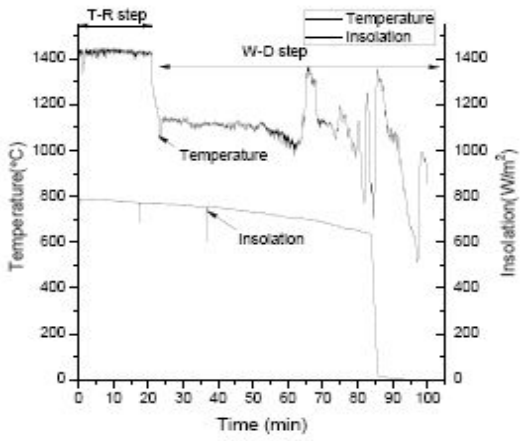


Fig. 6 (e) 5thCycle

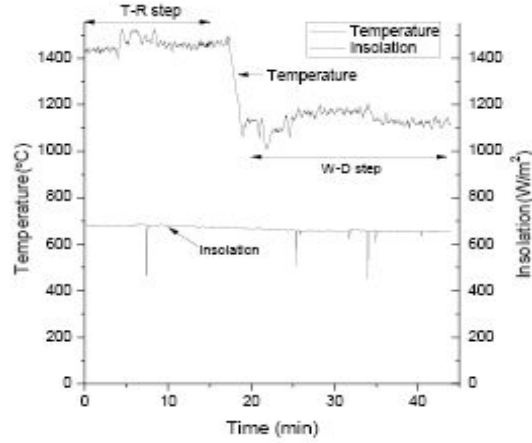


Fig. 6 (h) 8thCycle

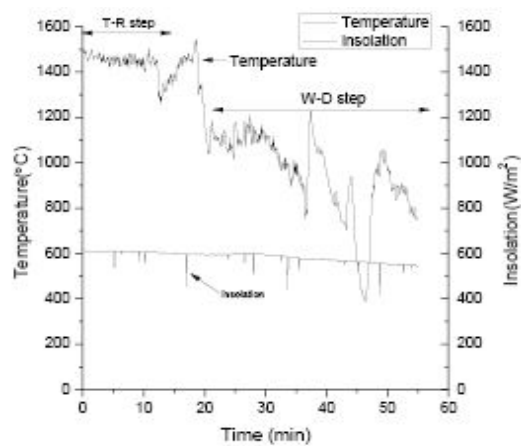


Fig. 6 (f) 6thCycle

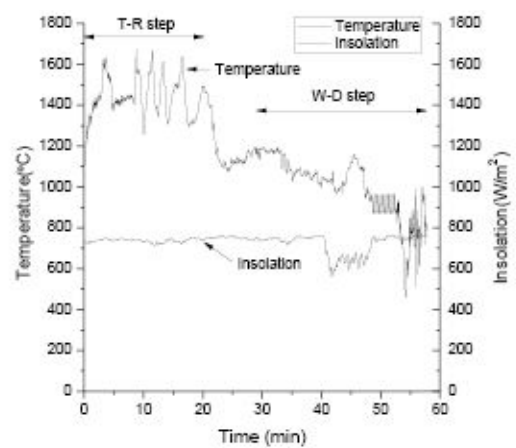


Fig. 6 (i) 9thCycle

4.2 수소생산량

Fig. 7에서는 W-D단계 수행시간에 따른 foam device의 중량당 수소 생산량의 추세를 나타내었다. 각 사이클에서는 W-D단계의 초기에 수소생산량이 최고점에 도달했으며 이후로는 감소하는 경향을 보였다.

Table 3과 Table 4에 각각 2010년과 2011년에 수행된 실험의 결과를 나타내었으며, 이 결과는 식 (3), (4)를 이용하여 페라이트 전환율 및 수소생산량을 계산하였다. T-R단계와 W-D단계에서 안정적인 온도분포에서 수소생산의 안전성이 확보됨을 두 실험의 결과에서 확인할 수 있었다.

Ferrite conversion rate(%) =

$$\frac{\text{Mole of hydrogen produced}}{\text{Mole of NiFe}_2\text{O}_4}$$

(eq. 3)

$$H_2 \left[\frac{ml}{g} \right] = \frac{H_2 \text{ pressure } [\%] \cdot \text{Flow rate} \left[\frac{ml}{min} \right] \cdot \text{Interval of time} [min]}{100 \cdot \text{Weight of foam device} [g]}$$

(eq. 4)

또한 2010년 실험 수행에 사용된 foam device보다 열충격에 잘 견디게 함으로써 사이클의 반복횟수 증가와 수소생산량이 증가되었다.

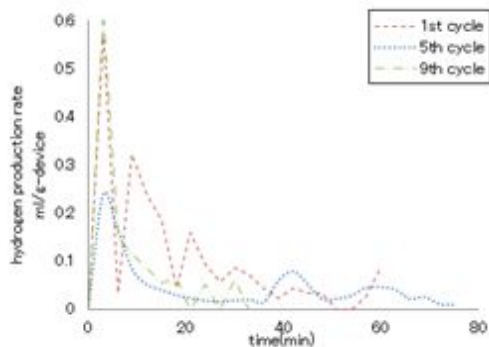


Fig. 7 Hydrogen production

Tab. 4: Case I experimental results of hydrogen production and ferrite conversion in the repeated two-step water splitting

| Cycle Number | Hydrogen production (NL/kg-h) | Ferrite conversion rate (%) |
|-----------------|-------------------------------|-----------------------------|
| 1 st | 10.73 | 29.9 |
| 2 nd | 7.77 | 36.0 |
| 3 rd | 6.19 | 18.7 |
| 4 th | 3.62 | 8.99 |
| 5 th | 2.41 | 4.49 |

Tab. 5: Case II experimental results of hydrogen production and ferrite conversion in the repeated two-step water splitting

| Cycle Number | Hydrogen production (NL/kg-h) | Ferrite conversion rate (%) |
|-----------------|-------------------------------|-----------------------------|
| 1 st | 5.99 | 36.31 |
| 2 nd | 3.43 | 10.41 |
| 3 rd | 2.17 | 4.61 |
| 4 th | 11.56 | 52.55 |
| 5 th | 7.81 | 58.83 |
| 6 th | 7.36 | 6.65 |
| 7 th | 2.11 | 2.55 |
| 8 th | 8.91 | 29.55 |
| 9 th | 6.7 | 20.20 |

5. 결 론

본 연구에서는 5kW_{th}용량의 집시형태양열 집열 시스템에서 집광한 실제 광원을 사용하여 실제 자연환경에서 2단계 열화학 사이클 실험을 수행하고 2010년에 수행되었던 실험 결과와 비교 분석하였다.

2010년 3월 실험에 사용되었던 반응기의 재질

을 알루미늄에서 SUS304로 변경함으로써 실험 결과의 신뢰도를 높였다. 또한 열적 안정성을 고려하여 제작된 NiFe₂O₄/m-ZrO₂foamdevice를 사용하여 5회에 종료되었던 사이클 횟수를 9회 반복하였다. 또한 사이클 반복 횟수의 증가로 총 수소생산량이 증가되었다.

인공광원 사용한 실험이 아닌 실제 태양을 이용하여 복사에너지를 얻는 이와 같은 실험 환경은 일사량의 변동, 온도 제어의 난해성으로 인해 foam device에 입히는 열충격과 온도 불균일성은 foam device의 수소 생산량에 직접적인 영향을 준다. 추후 화학반응기의 개선과 NiFe₂O₄/m-ZrO₂foamdevice의 열적 안정성과 수소생산량과의 관계와 실제 태양을 이용한 상태에서의 최적화 연구를 진행할 예정이다.

후 기

본 연구는 지식경제부의 출연금으로 수행되었음(과제번호: 2008NSO08P010000)

참 고 문 헌

1. C.A. Dahl and L. McDonard, 1998, Forecasting Energy Demand in the Developing World, Energy Sources, Vol. 20, 875-889.
2. Sung, K. D., Lee, J. S. and Park, S. C., 1995, Carbon dioxide fixation by microalgae photosynthesis, Proceedings of the KOSEE, 82-87.
3. 에너지경제연구원, 수소제조 비용추정 연구 보고서, 에너지경제연구원, 2007.12.
Korea energy economics institute, 2007. Hydrogen production cost estimation research report, Korea energy economics institute, South Korea
4. Aldo Steinfeld, 2005. Solar thermochemical production of hydrogen-a review, Solar

- Energy, Vol. 78, pp.603~615.
5. Nakamura, T., 1997, Hydrogen production from water utilizing solar heat at high temperatures. Solar Energy 19, 467-475.
6. Kodama, T., 2003, "High-temperature solar chemistry for converting solar heat to chemical fuels," Progress in Energy Combustion Science, Vol. 29, No. 6, pp. 567~597.
7. Patrice Charvin, Stephane Abanades, Gilles Flamant and Florent Lemort, 2007. "Two-step water splitting thermochemical cycle based on iron oxide redox pair for solar hydrogen production," Energy, Vol. 32, pp. 1124~1133.
8. Nobuyuki Gokon, Hiroko Marayama, Ayumi Nagasaki and Tatsuya Kodama, 2009. "Thermochemical two-step water splitting cycles by monoclinic ZrO₂-supported NiFe₂O₄ and Fe₃O₄ powders and ceramic foam devices," Solar Energy, Vol. 83, pp. 527~537.
9. Kim Taejun, Jung Youngguk, Oh Sangjune, Lee Juhan, Seo Taebeom, 2010. Two-step water splitting process for solar hydrogen production by dish type solar thermal system,