

## 접시형 태양열 시스템을 이용한 2단계 열화학 싸이클의 수소 생산과 PID 온도 제어 기법 연구

### A Study on PID Temperature Control method and Hydrogen Production with 2-step Thermochemical Cycle Using Dish Type Solar Thermal System

김철숙\* · 김동연\* · 조지현\* · 서태범\*\*†

Kim Chul-sook\*, Kim Dong-yeon\*, Cho Ji-hyun\* and Seo Tae-beom\*\*†

(Submit date: 2013. 3. 5. Judgment date: 2013. 3. 14. Publication decide date: 2013. 5. 27.)

**Abstract :** Solar thermal reactor was studied for hydrogen production with a two step thermochemical cycle including T-R(Thermal Reduction) step and W-D(Water Decomposition) step. NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> supported by monoclinic ZrO<sub>2</sub> were used as a catalyst device and Ni powder was used for decreasing the T-R step reaction temperature. Maintaining a temperature level of about 1100°C and 1400°C, for 2-step thermochemical reaction, is important for obtaining maximum performance of hydrogen production. The controller was designed for adjusting high temperature solar thermal energy heating the foam-device coated with nickel-ferrite powder. A PID temperature control system was designed based on 2-step thermochemical reaction experiment data(measured concentrated solar radiation and the temperature of foam device during experiment).

The cycle repeated 5 times, ferrite conversion rate are 4.49~29.97% and hydrogen production rate is 0.19~1.54mmol/g-ferrite. A temperature controller was designed for increasing the number of reaction cycles related with the amount of produced hydrogen.

**Key Words :** 2단계 열화학 반응(2-Step Thermochemical Reaction), 태양열(Solar Thermal), 수소 생산(Hydrogen Production), PID제어(Proportional Integral Derivative Control)

\*\*† 서태범(교신저자) : 인하대학교 기계공학과  
E-mail : seotb@inha.ac.kr, Tel : 032-874-7327

\*김철숙 : 인하대학교대학원 기계공학과  
\*김동연 : 인하대학교대학원 기계공학과  
\*조지현 : 인하대학교대학원 기계공학과

\*\*† Seo Tae-Beom(corresponding author) : Department of Mechanical Engineering, Inha University.

E-mail : seotb@inha.ac.kr, Tel : 032-874-7327

\*Kim Chul-Sook : Department of Mechanical Engineering, Graduated School of Inha University.

\*Kim Dong-Yeon : Department of Mechanical Engineering, Graduated School of Inha University.

\*Cho Ji-Hyun : Department of Mechanical Engineering, Graduated School of Inha University.

## 1. 서 론

### 1.1 선행연구 및 2단계 열화학사이클을 이용한 물분해 수소생산

수소 제조방법은 크게 열분해법, 전기분해법 그리고 광분해법으로 분류된다.<sup>1)</sup> 이 중 열분해 프로세스는 신재생에너지원인 풍부한 태양을 열원으로 사용하여 사용할 수 있다는 점에서 연구가 이루어지고 있으며, 이를 이용한 수소제조방법의 분류는 Fig.1과 같다.<sup>2)</sup> 위 Fig.1의 5가지의 수소 제조 방법 중 태양열을 이용한 열화학적 사이클(Solar Thermochemical Cycles)에 의한 수소생산방법은 금속산화물을 이용하여 타 방식에 비해 비교적 저온에서 생산이 가능하도록 하는 방법이며, 금속산화물과 물의 반응에 의한 수소와 산소 발생과정을 반복하면서 수소생산 사이클을 구성하며 이때 필요한 열원으로 고집광 태양열이 이용된다.<sup>3)</sup> 반응의 복잡성 및 반응에 필요로 하는 온도에 따라 ZnO/Zn과 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/FeO 등이 금속산화물로 사용된 사이클이 주로 연구되고 있다.<sup>4),5),6)</sup>

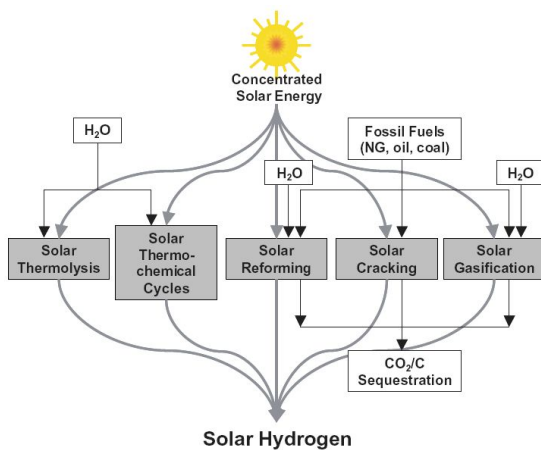


Fig. 1 Using a solar thermal hydrogen production of the five-categories

Nobuyuki et al.은 매개체로 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>를 이용한 직경 1cm의 폼-디바이스를 실험실 수준의 반응기와 인공광원을 사용하여 반복 실험을 수행하였다.<sup>7)</sup> Petrice Charvin et al.은 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>를 매개로 한 2단계 열화학 사이클을 열역학적으로 분석하고, 실험적 연구를 통해 온도 및 압력에 대한 영향을 연구하였다.<sup>8)</sup> S. Möller et al.은 실험 및 열역학적 분석을 통하여 화학 반응기를 설계, 제작 및 실험하였다.<sup>9)</sup>

### 1.2 고온태양열을 이용한 사이클 반복과 온도 제어

본 연구에서는 일사량의 변동이 발생하는 실제 환경에서 접시형 태양열집열시스템의 초점부에 금속산화물이 도포된 원형의 다공성물질이 탑재된 반응기를 설치하여 실험을 수행하였다. 온도측면에서 중요하게 고려한 부분은 기상조건에 의한 온도변화와 사이클 반복을 위해 필요한 온도의 변화이다. 고온 열유속의 태양열 시뮬레이터를 이용한 실험과는 달리 실제 기상조건하에서의 실험에서는 시간과 기상조건에 따라 달라지는 일사량에 의해 급격한 온도변화가 폼-디바이스에 발생하게 된다. 폼-디바이스는 반응기 내부에서 수소를 생산하는 촉매역할을 하는 다공성 촉매 물질을 의미하며, 급격한 온도변화는 폼 디바이스의 수명에 악영향을 미치게 되고 반응기 외부의 쿼츠 윈도우에 열충격을 주게 되어 실험 수행을 저해하는 요인이 된다. 따라서 이러한 급격한 온도변화를 감지하고 최적화된 수소생산을 위해서 모니터링 및 제어 시스템이 반드시 필요하다. 본 연구를 통해 열화학 반응 사이클을 제어할 수 있는 PID 제어 시스템을 Labview를 사용하여 구축하고 이를 평가하였다.

## 2. 실험 개요

### 2.1 열화학반응 시스템 구성

본 연구에서는  $Fe_3O_4$ 를 이용한 2단계 열화학 사이클에 대한 실험을 수행하였다. 첫 번째 T-R(Thermal Reduction)단계에서는 식 (1)과 같은 반응이 일어나며, 1bar에서 2200°C 이상의 고온을 필요로 한다. 2단계로 W-D(Water

Decomposition)과정이 진행하여 수소가 생산되며, 1000°C이하의 온도조건을 요구한다.<sup>7)</sup> 실험 장치는 Fig. 2와 같이 구성되어 있으며 폼-디바이스는 반응기에서 태양열이 집열되는 중앙부에 위치시켰다.

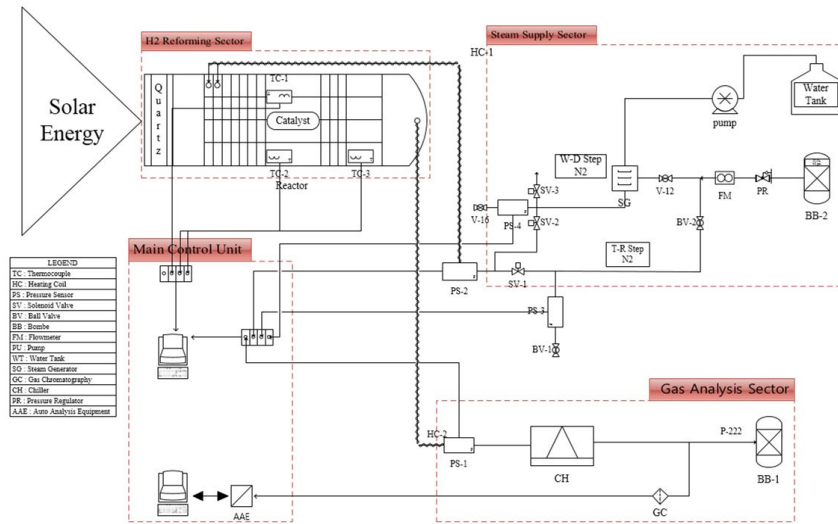
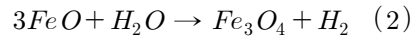
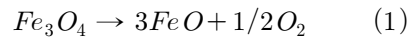


Fig. 2 Schematic diagram of experimental system

Table 1. Measurement part of the experimental apparatus and measurement sensors

Measuring point		Measuring sensor
Temp.	Inlet	K-type Thermocouple
	Reactor Inlet	
	Reactor Outlet	
	Chiller Inlet	R-type Thermocouple
	Device Center	
Device Side		
quantity of solar radiation	The position of the sun at an altitude	Pyrheliometer
Voltage	Heating cable	Voltage Sensor

### 2.2 온도 제어 시스템의 구성

본 연구에서의 제어부에 대한 목표는 실측 데이터를 기반으로 한 PID제어기의 구성이다. 본 실험에서는 접시형 집열기의 수광부에 대한 개방율을 수동으로 조절하여 진행하였으며, 따라서 실험인력의 숙련도에 따라 온도편차가 발생하거나 장시간 또는 흑한·혹서기에는 실험진행에 어려움이 따르는 상황이다. 제어시스템은 크게 개방율 제어를 위한 쉘도우-스크린 구동부와 반응기 측 유입/유출을 제어

하는 솔레노이드 밸브, 온도 및 압력센서와 웨도우-스크린 구동부 위치측정을 위한 센서 등으로 구성된 계측부로 구성되어 있다.

### 3. 실험 장치

#### 3.1 태양열 집열 시스템

열화학 사이클에 필요한 온도를 얻기 위해, 인천광역시 송도에 위치한 태양열 집열 시스템(Inha Dish-1)을 사용하였다. Fig. 2와 같이 폼-디바이스를 담지한 반응기는 초점부에 설치하였다.

또한, 태양추적센서를 설치하여 시간에 따라 변화하는 태양의 고도를 감지하고 시스템의 구동축과 연계하여 작동하게 설계하였다. T-R단계에서 W-D단계로 전환되는 과정에서 필요한 온도를 얻기 위해 반사판의 노출정도를 제어하였다.

#### 3.2 폼-디바이스

금속산화물은 Kodama et al.의 방법으로 제작된 것을 지원을 받아 실험을 수행하였다. 금속산화물의 제작은 페라이트산화물에 Ni 양이온을 결합시킨  $NiFe_2O_4$ 를 사용하였다. 그러나  $NiFe_2O_4$ 만으로는 사이클 반복 실험의 수행

중 응고 및 소결이 발생할 수 있기 때문에 지지체에 소결 및 응고에 대한 저항성이 좋은 m-ZrO<sub>2</sub>입자를 코팅한 후  $NiFe_2O_4$ 분말로 2차 코팅하였다. 지지체의 제원은 Table 2와 같으며 지지체는 녹는점이 페라이트보다 높아 열적안정성이 우수한 MPS(MgO-Partially Stabilized Zirconia)를 사용하여 큰 비표면적으로 효과적인 태양에너지 흡수율을 높였다.<sup>7)</sup>

Table 2. Form-device specification

Thickness	15mm
Cell Number	7 cpi
Weight	124g
Diameter	80mm
Loading/wt% of $NiFe_2O_4$ /m-ZrO <sub>2</sub>	20 wt%
Loading/wt% of foam device	7.1 wt%

#### 3.3 PID 제어기 구성

본 연구에서 구성된 온도제어 시스템은 설정된 온도값과 폼-디바이스 표면의 온도를 비교하여 PID제어기에 의하여 드라이버를 구동하게 된다. 기 진행된 실험에서 측정된 온도 및 일사량 데이터를 참고하여 Fig. 3과 같이 제어시스템을 구성하였으며 제어부의 주요부는 Fig. 4와 같이 비선형의 PID컨트롤형태로 구성하였다.<sup>10)</sup>

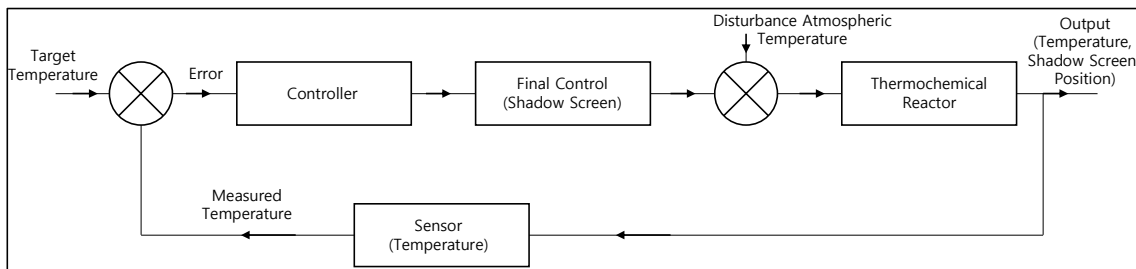


Fig. 3 Temperature control system configuration

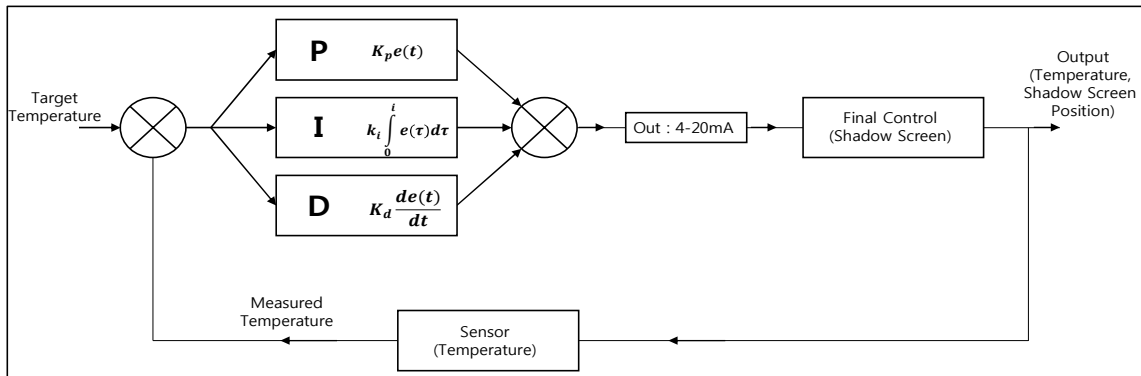
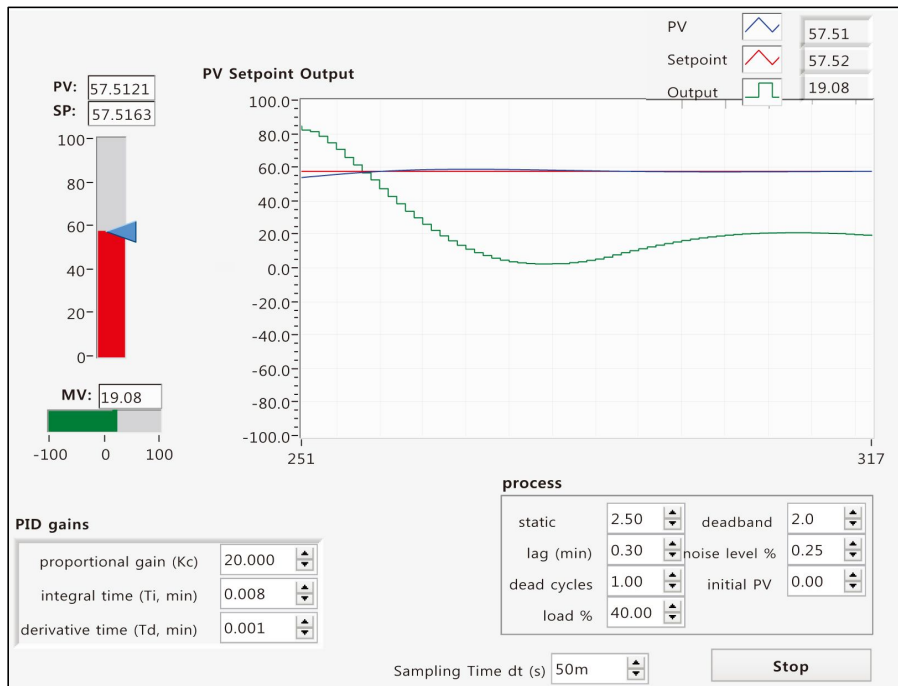


Fig. 4 Controller that contains the main parts of the nonlinear PID controller



본 연구에서는 Fig. 5와 같은 PID시뮬레이터를 구성하였으며 향후 실험에 적용하여 시스템의 특성을 시뮬레이터에 반영하고 이를 접시형 집열기를 이용하여 열화학시스템을 구성하고 대규모의 시스템 설계에 활용하고자 한다.

#### 4. 실험 방법

실험은 크게 세 과정으로 구성되고 질소가스를 이용한 퍼징(Purging)과정, T-R단계와 W-D단계의 싸이클 반복 과정, 가스 크로마토그래피 장비를 이용한 생성가스의 분석과정으

로 진행하였다. T-R단계의 수행시간은 150 0℃기준 20분으로 수행하였으나, 태양열모사 장치(인공광원)가 아닌 실제 광원을 사용하여 실험하는 과정에서 온도의 변동에 따라 예비 실험에서 수행된 결과에 기초하여 수행시간을 조정하였다. W-D단계에서는 수소생산량이 0 이 될 때까지 진행하였다. W-D단계에서는 수증기응축장치를 거친 최종 출구부분에서 3분마다 0.5mL실린지를 이용하여 생성가스를 포집하였다.

W-D단계에서는 1100~1200℃를 유지하였다. 1~3번째 사이클까지는 900W/m<sup>2</sup>으로 안정적인 일사량을 유지했지만, 15:18분부터 시작한 네 번째 사이클부터 일사량이 감소 추세를 보이며 다섯 번째 사이클의 종료 시점에는 600W/m<sup>2</sup> 부근의 값을 가졌다. 또한, 16시 39분부터 17시 21분까지 수행된 다섯 번째 사이클의 경우 일몰 시간에 근접함으로서 태양추적센서가 태양의 위치를 감지하지 못하여 발생한 초점의 흐트러짐 현상으로 안정적이지 못한 온도 분포를 얻었다.

## 5. 결과 및 고찰

### 5.1 온도 및 일사량

전체 산화-환원반응은 5회 반복되었으며, 각 산화-환원반응의 수행시간은 Table 3과 같다. 수행 시간에 따른 각 사이클의 집열부 중앙 온도 및 일사량 그래프는 Fig. 6과 같다.

Table 3. Duration time of each cycle

수행시간	T-R step	W-D step
1st Cycle	11:27~11:57(30min)	12:04~12:43(39min)
2nd Cycle	12:46~13:06(20min)	13:08~14:02(54min)
3rd Cycle	14:03~14:23(20min)	14:29~15:11(42min)
4th Cycle	15:18~15:38(20min)	15:41~16:26(45min)
5th Cycle	16:39~17:00(21min)	17:00~17:21(21min)

열화학 사이클을 이용한 수소생산 기법에서 각 사이클별 시간 정의는 폼-디바이스의 산화-환원반응이 완료되는 시점을 기준으로 실험을 수행하였다. T-R단계에서는 폼-디바이스가 충분히 환원이 되어 산소가 탈착되는 시간을 기준으로 하였으며, W-D단계에서는 폼-디바이스가 산화되면서 수소가 지속적으로 생산되는 시간을 기준으로 실험을 수행하였다. 전체적으로 T-R단계에서는 1400~1600℃,

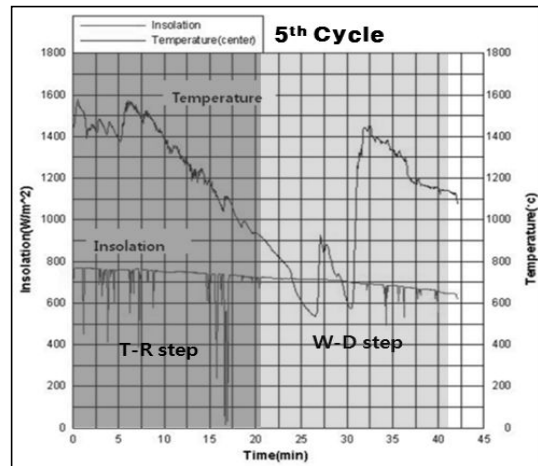


Fig. 6 Distribution of temperature and solar radiation

### 5.2 수소 생산량

Fig. 6은 W-D 단계 수행시간에 따른 수소 생산량의 경향을 나타내며, Table 4는 각 사이클의 총 수소 생산량 및 페라이트 전환율을 나타낸다. 전체적으로 5~10분 사이 최대 생산량을 나타냈으나, 다섯 번째 사이클의 경우 전체적인 경향과는 벗어난 결과를 보였다. 이는 안정적이지 못한 온도의 결과로 분석하였으며, 전체적인 생산 그래프 형상도 최고점이 두 번 반복되는 형태를 가진 것으로 확인 되었다.

$$\begin{aligned}
 & \text{Ferrite conversion rate (\%)} \\
 & = \\
 & \frac{\text{Produced Hydrogen (mol/l)}}{\text{NiFe}_3\text{O}_4 \text{ (mol/l)}} \quad (3)
 \end{aligned}$$

Table 4. Hydrogen production and ferrite conversion

NiFe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /m-ZrO <sub>2</sub>	Number of Cycles				
	1st	2nd	3rd	4th	5th
Mean Hydrogen Production(mL)	267	307	167	80.2	40.1
Ferrite Conversion Rate(%)	29.9	36.0	18.7	8.99	4.49

### 5.3 폼-디바이스

Fig. 7은 사이클 반복 후 폼-디바이스의 전·후면으로, 양 면 모두 소결이 발생하였다. 전면부의 경우 중앙부만 집중적으로 발생하였으며 후면부의 경우 출구가 위치한 중앙부만 소량 발생하였다. 이를 제외한 부분에서는 반응이 거의 이루어지지 않은 것으로 분석되며, 수소량을 증가시키고 안정적으로 생산하기 위해서는 폼-디바이스에 전체적으로 반응이 균일하게 일어날 수 있도록 연구가 필요하다.

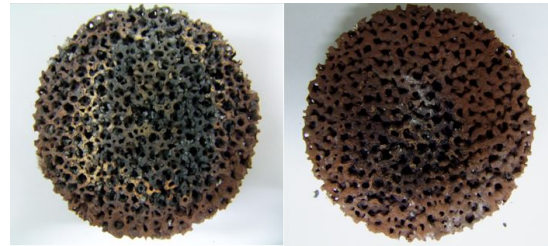


Fig. 7 Foam-device after 5 cycles testing(front side - left and rear side - right)

### 5.4 실험변수에 따른 결론 고찰

폼-디바이스 및 수소생산량의 실험 결과로서, 안정적인 수소생산량 유지 및 사이클 반복 횟수 증가를 위한 수단으로서 반응기와 폼-디바이스의 개선이 필요하다. Fig. 7과 같이 폼-디바이스의 전, 후면에서 태양열의 과다 집중으로 인한 표면의 증착 현상이 발생하는 것을 확인하였다. 이와 같은 현상은 수소 생산량 및 사이클 반복 성능에 영향을 주었을 것으로 분석된다. 따라서 안정적인 반응으로 폼-디바이스의 증착현상을 방지할 수 있는 T-R단계의 온도 및 수행시간에 관한 연구가 필요할 것으로 판단된다.

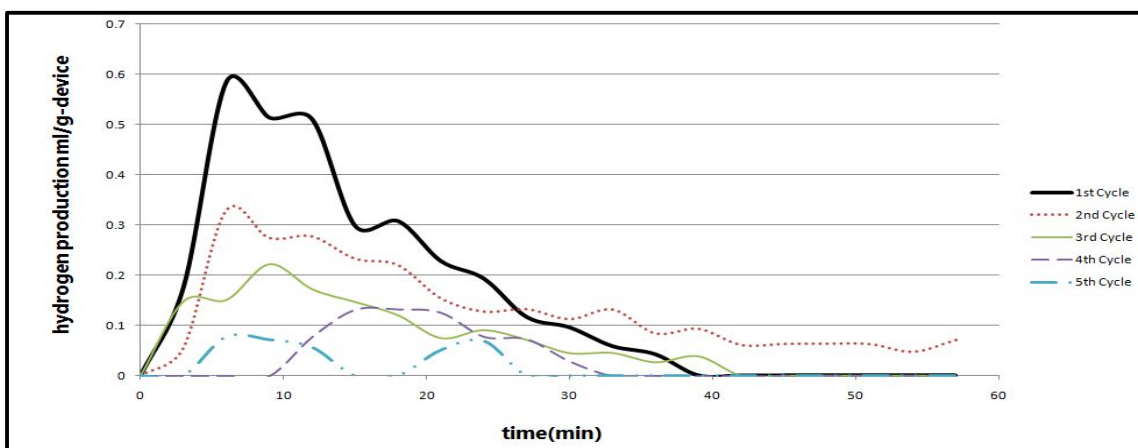


Fig. 8 Hydrogen production

Fig. 8은 각 열화학사이클 별 수소 생산량을 나타낸 것으로 충분히 T-R단계를 거치고 폼-디바이스의 증착 현상이 발생되지 않은 상태에서 순간 최고 수소 생산량이 확보되는 것을 확인하였으며, 사이클이 반복되면서 순간 최고 수소생산량은 감소하는 경향을 나타내는 것을 확인하였다.

## 6. 결 론

본 연구에서는 실제 광원을 이용한 접시형 태양열집열시스템을 사용하여 페라이트산화물의 2단계 열화학반응실험 및 최적반응기 설계의 기초단계로서 설계 변수에 따른 경향성을 다루었으며 결론은 다음과 같다.

- (1) 총 사이클은 5회 반복되었으며, T-R단계의 온도는 1400~1600°C, W-D단계는 1000~1200°C로 유지되었다.
- (2) 순간 수소 생산량의 최대점은 첫 번째 사이클에서 발생하였으나, 총 수소 생산량은 두 번째 사이클에서 최대치를 나타냈다.
- (3) 실험 후 폼-디바이스에는 소결현상이 발생하였으며, 이런 현상이 두 번째 사이클부터 감소하는 수소생산량의 경향성과 관련성을 가질 것으로 판단된다.
- (4) 반사판의 배열에 따라 석영유리의 지름을 125mm에서 150mm로 증가시킨 결과, 폼-디바이스 전면의 반응면적이 증가하였다. 향후 본 연구를 기반으로 사이클 반복 횟수의 증가 및 수소 생산의 안정성을 얻기 위해 반응기 측면에서 설계 변수에 따른 실험을 수행하고, 폼-디바이스의 최적성분함량비 및 균일화에 대한 연구를 수행할 예정이다. 또한, 실험 결과를 바탕으로 PID 제어 로직에 대한 알고리즘 수정에 기초자료로 활용하고자 한다.

## 후 기

본 연구는 지식경제부의 에너지기술개발사업의 지원을 받아 수행하였습니다.

(과제번호:2012T100100517)

## 참 고 문 헌

1. Korea Energy Economics Institute, Hydrogen Production Cost Estimation Research Report, KEEI, 2007.12.
2. Aldo Steinfeld, Solar thermochemical production of hydrogen—a review, Solar Energy, Vol. 78, 2005, pp.603~615.
3. J.W. Kim, C.S. Park, G.J. Hwang, K.K. Bae, Thermochemical Cycles for Hydrogen Production from Water., J. of Energy Engineering, Vol. 15, No. 2, 2006, pp.107~117.
4. S. Möller et al., Solar thermal decomposition kinetics of ZnO in the temperature range 1950-2400K., Chem Eng. Sci, Vol. 56, 2001, pp.4505~4515.
5. Steinfeld A., Solar hydrogen-production via two-step water splitting thermochemical cycle based on Zn/ZnO redox reactions., Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 27, 2002, pp.611~619.
6. Sibieude F. et al., High-temperature experiments with a solar furnacethe decomposition of Fe3O4, Mn3O4, CdO, Int J. of Hydrogen Energy, Vol. 7, 1982, pp.79~88.
7. Nobuyuki Gokon et al., Thermochemical two-step water splitting cycles by monoclinic ZrO2-supported NiFe2O4 and Fe3O4 powders



- and ceramic foam devices, Solar Energy, Vol. 83, 2009, pp.527~537.
8. Patrice Charvin et al., Two-step water splitting thermochemical cycle based on iron oxide redox pair for solar hydrogen production, Energy, Vol. 32, 2007, pp.1124~1133.
  9. S. Möller et al., The Development of a Solar Chemical Reactor for the Direct Thermal Dissociation of Zinc Oxide, Journal of Solar Energy Engineering, Vol. 123, 2001, pp.83~90.
  10. Araki M., PID Control, Control Systems, Robotics, and Automotive, Vol.II, 2002, EOLSS