
열화학 수소제조 기술

황 갑 진 박사
(한국에너지기술연구원)

열화학 수소제조 기술



2005. 3. 23

수소·신에너지 및 연료전지용 분리막 심포지움

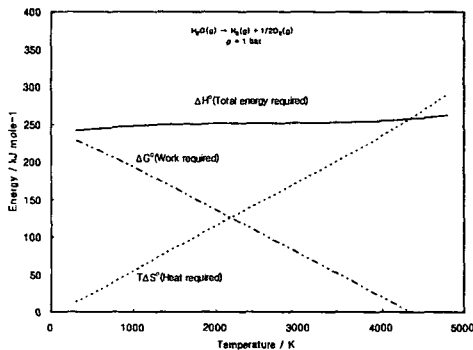
황갑진, 박주식, 이상호, 배기광

(한국에너지기술연구원 수소제조연구센터)

물의 직접분해



Direct Water Split



Draw back

- Material problem for the solar reactor
- No existing separation method at >2500K

→ Thermochemical water-splitting method using solar or nuclear heat at low temperature (<1500K)

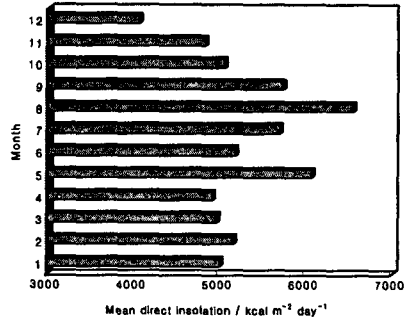
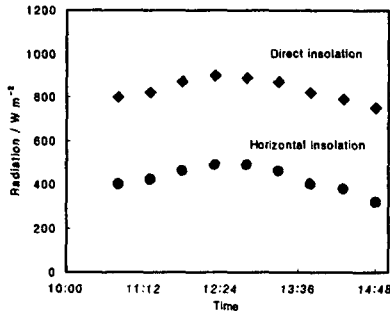
- 1) Hydrogen production method using high temperature of HTGR
- 2) Hydrogen production method using high temperature of the concentrated solar radiation

Fig. Variations of ΔG° , $T\Delta S^\circ$, and ΔH° as a function of temperature for a direct thermal water splitting at 1 bar.

일조량과 열화학 수소제조를 위한 열원



Why low temp. thermochemical cycle ?



❖ Process heat for thermochemical water-splitting cycle

- Concentrated solar heat : 1073 K achieved by KIER
- Process heat by HTGR(Atomic energy) : 1073~1123 K
- Waste heat of conventional industry, such as melting furnace for iron manufacture and melting incinerator : 1000~1200 K

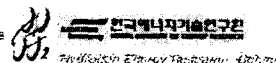
❖ KIER-994601 report published in Korean, 1999



발표내용



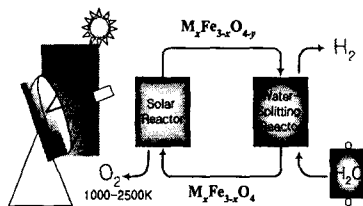
1. 태양광 집열기 고온 열 이용 열화학 수소제조
2. 원자력 고온 열 이용 열화학 수소제조



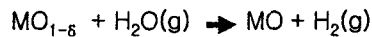
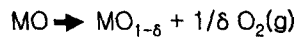
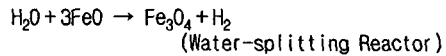
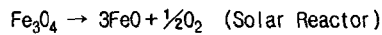


태양광 집열기 고온 열 이용 열화학 수소제조

태양열 이용 열화학 수소제조 개념



* 2-step hydrogen production



(Example : $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{FeO}$, ZnO/Zn , $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{MnO}$, $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoO}$)

국내의 연구개발 프로그램



○ Goals

Thermochemical hydrogen production of 5Nm³/hr-H₂ using the natural energy

- From year 2003 the 21C frontier program on hydrogen production, storage and utilization R&D initiated on hydrogen energy technology (MOST)
- Approx. 0.7 million \$/year to be funded by 21C frontier program in MOST during 10 years

Step	1 st step			2 nd step			3 rd step			
Year	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012
Research goals and contents	Metal oxides having 10t -H ₂ /kg-hr, hydrogen production system of 20t -H ₂ /hr			High yield and stability of 200 cycles, hydrogen production						
	Basic Metal Oxide Solar reactor			Ceramic High eff. Modulation						



국외의 연구개발 프로그램 동향



금속산화물을 이용한 2단계 열화학 사이클은 1977년 Nakamura에 의해 Fe₃O₄/FeO 산화-환원쌍(redox pair)을 이용한 2단계 열화학 사이클이 발표된 이후 M_xFe_{3-x}O₄(M=2가 혹은 3가 금속이온)로 대표되는 금속 함유 페라이트(metal-bearing ferrite)와 환원을 위하여 비교적 고온(2300K)이 요구되는 ZnO/Zn 시스템 등 일본, 스위스를 중심으로 금속산화물을 이용한 열화학적 물 분해 수소제조 연구가 활발하게 진행되고 있음.

- 미국
 - DOE Hydrogen Program(NREL 주관)에 의하여 경쟁력 있는 열화학 사이클을 2010년까지 개발한다는 목표 설정 (4\$/kg: 태양열 이용 CH₄ reforming, 2\$/kg: 원자력이용)
 - 2004년 타당성검토를 완료하고 ZnO/Zn 태양 수소제조 시스템 개발 착수
- 일본
 - Tokyo Institute of Technology(Tamaura) : ferrite계 금속산화물 개발
- 스위스
 - Swiss Federal Institute of Technology (A. Steinfeld) : Ferrite 및 Zn/ZnO를 이용한 태양광 열화학 사이클 연구 (태양광 집열 시스템과 연계되어 진행 중)

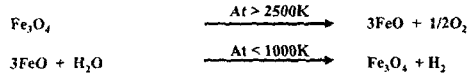


국외 연구동향

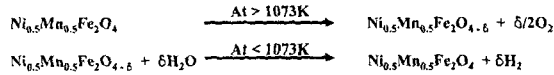


Solar thermochemical cycles

❖ Fe₃O₄/FeO redox pair (Japan, Nakamura, 1977)

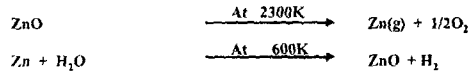


❖ NiMn-ferrite (Japan, Tamaura, 1995)



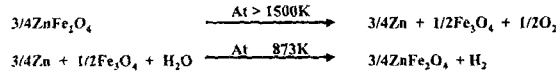
Non-stoichiometric rxn
Small amount H₂ production

❖ ZnO/Zn redox pair (Switzerland, Steinfeld A., 1997)



Separation of Zn(g) and O₂
Low recovering yield of Zn

❖ ZnFe₂O₄/Fe₃O₄-Zn (Japan, Kaneko, Tamaura, 2004)



Separation of Zn(g) and O₂



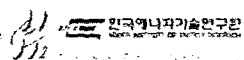
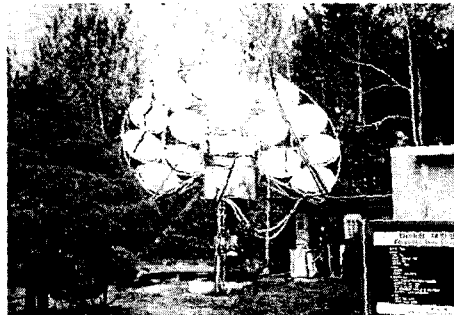
태양광 집열기



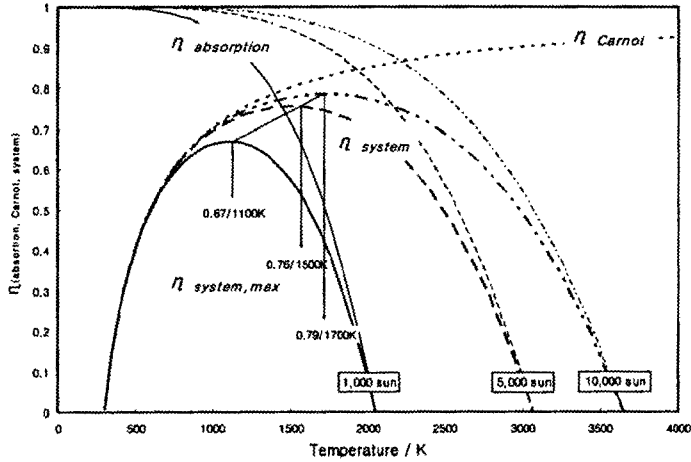
사 양 : 집열 면적 11.7 m²
집광비 600 sun

용 량 : 5 kW 급

특 징 : 태양열로 중 고온 산업분야 및 발
전분야에 이용하기 위해 접시형(Dish) 반사
판을 장착한 집광기가 태양을 추적하여 집
광기 초점에 놓인 흡수기에서 최대 750℃
까지 중 고온을 얻는 태양열집광기술로 국
내 최초로 국산화 개발된 Dish형 태양열집
광시스템

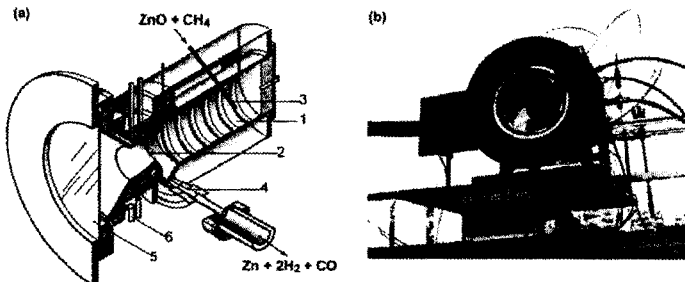


태양광 집광 시스템의 열효율 분석



한국에너지기술연구원
 KRISS Energy Research Center

태양광 반응기



- Configuration and Photograph of a Solar Reactor :
1. Cavity receiver, 2. Circular aperture, 3. Tangential inlet port,
 4. Tangential outlet port, 5. Window, 6. Auxiliary flow
- * 스위스 PSI연구소

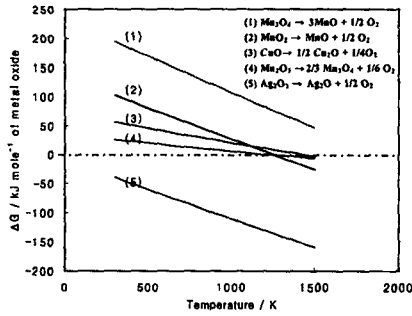
한국에너지기술연구원
 KRISS Energy Research Center

KIER 연구결과-1

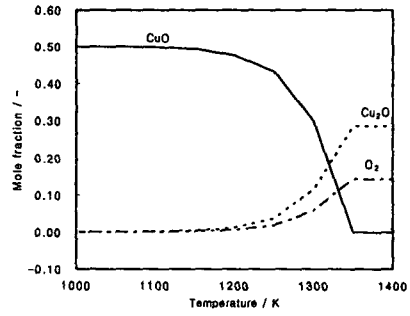
금속산화물 선정을 위한 열역학 분석



ΔG for the thermal reduction



Equilibrium composition



❖ Melting point

- > M_2O : 1517 K
- > CuO : 1357 K
- > Cu_2O : 1517 K
- > Ag_2O : 1234 K

❖ Selection of CuO/Cu_2O as a redox pair for thermochemical water-splitting



KIER 연구결과-2

금속산화물 물 분해 특성(600~800°C, isothermal at each temp.)

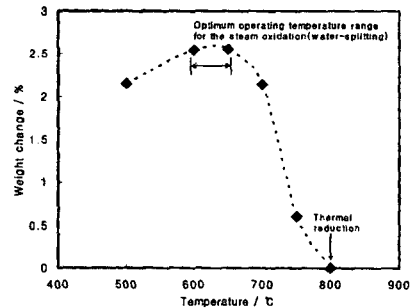
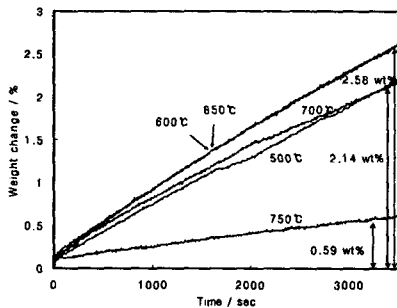
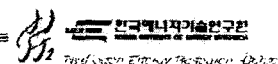


Fig. Weight change of $CuO-Cu_2O/CuFe_2O_4$ during the oxidation at each reaction temperature of 500, 600, 650, 700, 750, 800 °C.



KIER 연구결과-3



Cyclic property

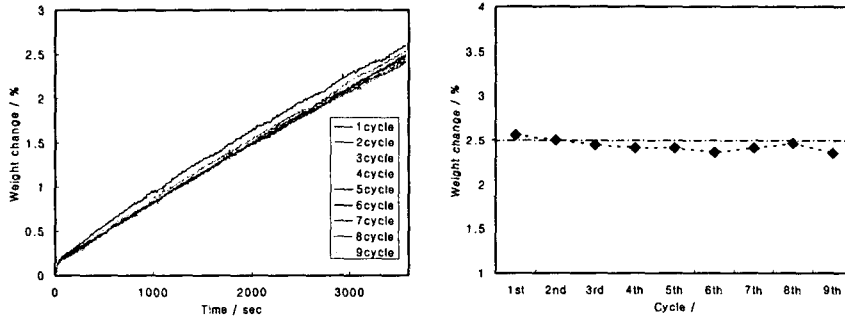


Fig. Cycle capability of $\text{CuO-Cu}_2\text{O/CuFe}_2\text{O}_4$ during 10th redox cycle at reduction and oxidation temperature of 900 and 600 °C, respectively.

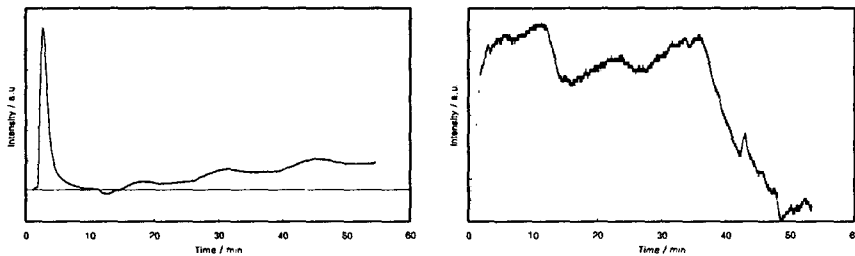
❖ It means that $\text{CuO-Cu}_2\text{O/CuFe}_2\text{O}_4$ had a good regenerability without degradation for 2 step water-splitting cycle.



KIER 연구결과-4

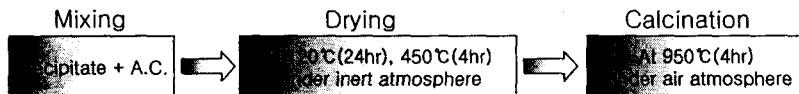


금속산화물 물 분해 특성(600°C)



Prepared by coprecipitation method

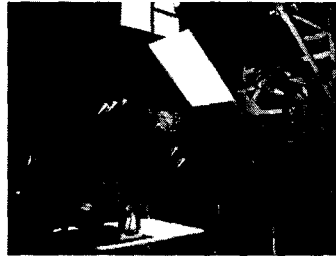
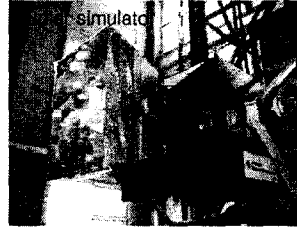
Prepared by mixing with active C



KIER-태양열 반응기



Solar simulator & Receiver (reactor)



800°C at 480V, 300A

광학 설계 : 한국기초과학지원연구원



태양열 이용 열화학 수소제조 경제성 평가



○ 2-step에 의한 순수 물 분해

Table 1
Thermodynamic analysis of the two-step water-splitting thermochemical cycle using the process modeling depicted in Fig. 1. The 260 and 1000 mbar data rates are set to 1 mol/s

	5000	10000
Q _{in}	315 kW	662 kW
Q _{out}	256 kW	107 kW
H ₂ prod.	507 kW h ⁻¹	1017 kW h ⁻¹
O ₂ prod.	269 kW h ⁻¹	538 kW h ⁻¹
CH ₄ prod.	0.02 kW h ⁻¹	0.04 kW h ⁻¹
CH ₄ loss	61 kW h ⁻¹	122 kW h ⁻¹
H ₂ loss	0.27 kW h ⁻¹	0.54 kW h ⁻¹
CO ₂	40 kW h ⁻¹	80 kW h ⁻¹
CO	237 kW h ⁻¹	474 kW h ⁻¹
CO ₂ prod.	85 kW h ⁻¹	170 kW h ⁻¹
CO prod.	94 kW h ⁻¹	188 kW h ⁻¹
CO ₂ loss	207 kW h ⁻¹	414 kW h ⁻¹

*태양광 집열시스템 비용+capital cost를 포함)

순수 물분해하여 금속산화물에 의해 수소를 생산할 경우, 수소 생산 가격은 0.14\$/kWh = 4.66\$/kg이며, 이를 수소연료 자동차에 사용한다고 가정(1kg당 100km주행)하면 55.92원/km이 됨.

Table 2
The capital costs of a solar thermal water-splitting system (powered by H₂ at 1000 mbar) at 260 and 1000 mbar

Equipment	260 mbar	1000 mbar
Receiver	50	140
Reactor	100	100
Heat exchanger	100	100
Water splitter	100	100
Compressor	100	100
Expander	100	100
Condenser	100	100
Preheater	100	100
Storage tank	100	100
Control system	100	100
Electrical system	100	100
Water splitter	100	100
Compressor	100	100
Expander	100	100
Condenser	100	100
Preheater	100	100
Storage tank	100	100
Control system	100	100
Electrical system	100	100
Water splitter	100	100
Compressor	100	100
Expander	100	100
Condenser	100	100
Preheater	100	100
Storage tank	100	100
Control system	100	100
Electrical system	100	100

1) A. Steinfeld, International Journal of Hydrogen Energy, 27 (2002) 611.





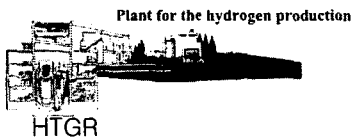
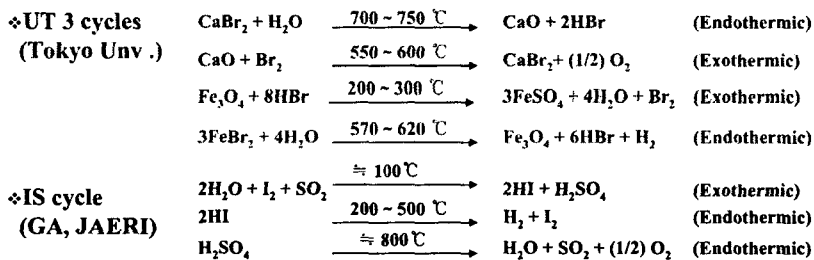
원자력 고온 열 이용 열화학 수소제조



HTGR 고온 열 이용 열화학 수소제조



Thermochemical cycles



Draw back

- > Unfit for using a intermittence energy, such as solar energy.
- > Material problem for the reactor under the severe acidic condition.

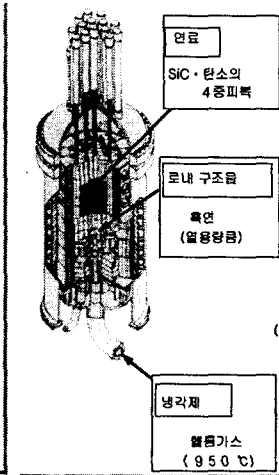


HTGR 이란?

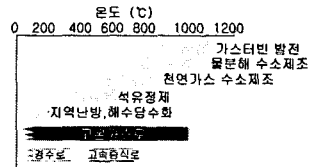
고유의 안전성

- 연료 : 내구온도 높음
4중피복에 의한 FP 축적 능력 큼
- 로심 : 응응하지 않음
온도변화가 완만함
- 헬륨가스 :
상변화 없음
화학반응 없음
- 사고위험성이 적음
- 수요지 근접 입지 가능

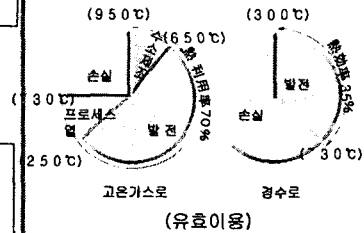
고온가스로의 구조



핵열 이용 분야의 확대



(고온열이용)



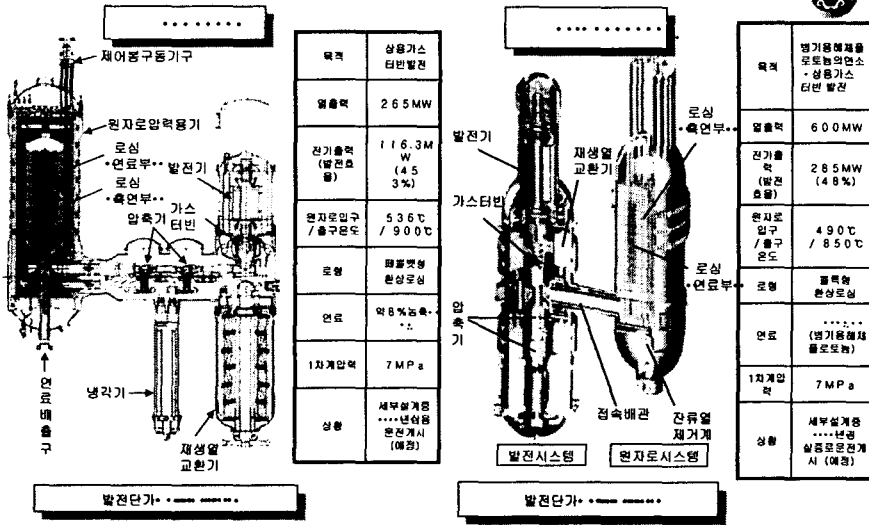
각국의 HTGR 개발 현황

고온가스냉각로 개발 현황

- 발전용 고온가스냉각로
 - 연구로: 20 MWth (영국 Dragon, 1964-1977)
 - Pebble type: 40 MWe (미국 Peach Bottom, 1967-1974)
 - 15 Mwe (독일 AVR, 1967-1988), 300 Mwe (독일 THTR, 1971-1989)
 - Brick type: 330 Mwe (미국 Fort St. Vrain, 1979-1989)
- 수소생산용 실험로
 - 일본 JAERI Oarai 30 MWth HTR, 1991 착공, 1999 초임계
 - 중국 INET 10 MWth HTR-10, 1995 착공, 2001 초임계
- 발전용 계획
 - 남아공 ESKOM PBMR 110MWe x 10
 - 러시아 Pu burner GT-MHR 285 MWe



HTGR 의 로형 비교

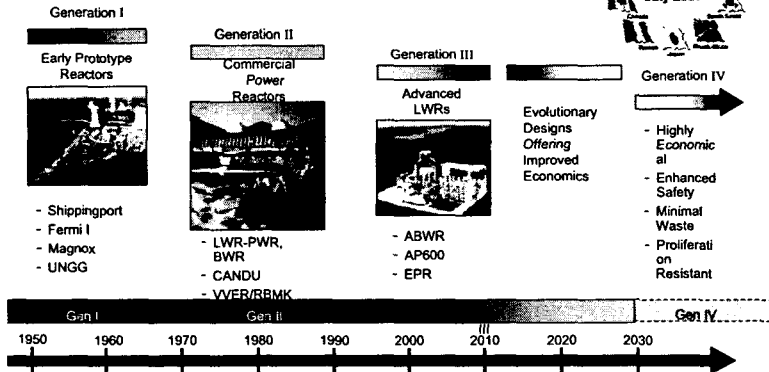


한국에너지기술연구원
Korea Energy Research Institute

Gen-IV 참여국

> The Gen(Generation)-IV initiative : Future nuclear energy systems :

- deployable by 2030
- with significant advances
- competitive in various markets
- design for different applications: electricity, hydrogen, clean water, heat



한국에너지기술연구원
Korea Energy Research Institute

국내의 원자력 수소생산 Road-Map



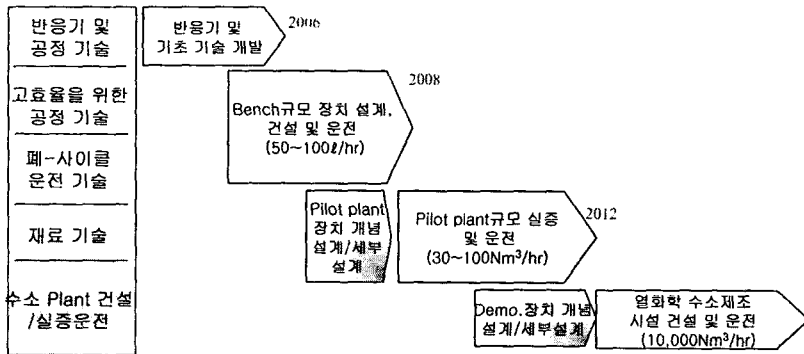
Step	1 st step		2 nd step			3 rd step			4 th step				5 th step				
Year	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020
Study for VHTR propriety	Primary concept plan		Estimate tech level			Concept plan			Estimate security of core-tech				Basic plan				
	Development of core-tech in thermochemical		Proof of the lab scale			Security of construction ground			PSAR study				Detail plan				
	Participation in international partnership research (Geo-IV) for the development of core-technology		Construction of hydrogen production plant			PSAR study				Permit const.				Development of the commercial technology			
										PSAR study				Pilot operation			
														Proof of operation			
														Estimation of economy			
														Construction commercial reactor			
														Connect with VHTR			
														Operation			

한국에너지기술연구원
Korea Atomic Energy Research Institute (KAERI)
107-83, Yusong, Yuseong-gu, Daejeon 305-380, Korea

수소분야 연구개발 Road-Map

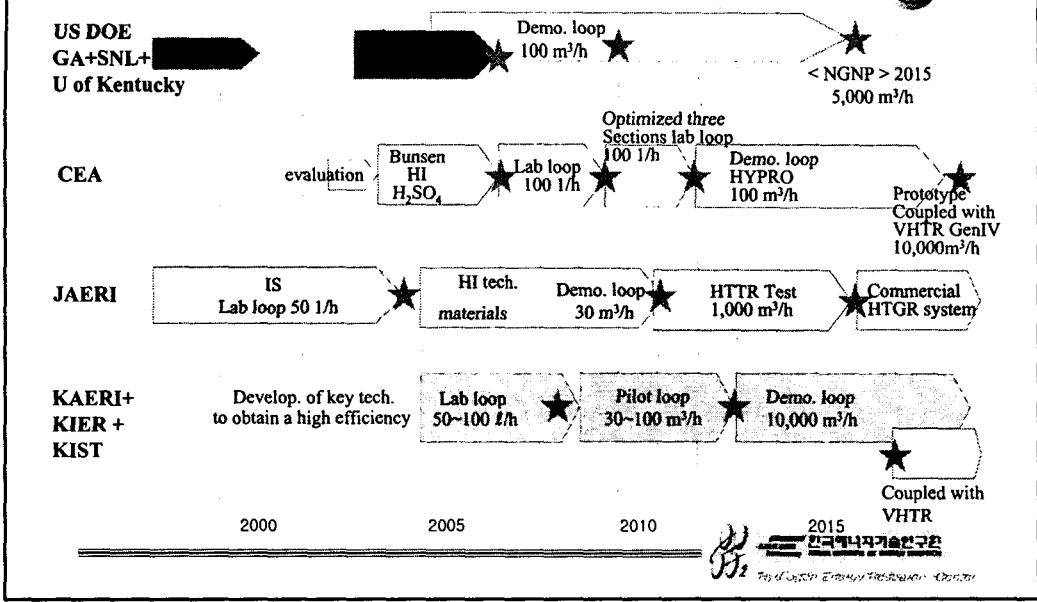


기술별/단계별	1 단계 (2004/2005)	2단계 (2006-2008)	3단계 (2009-2011)	4단계 (2012-2016)	5단계 (2017-2019)
---------	------------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------

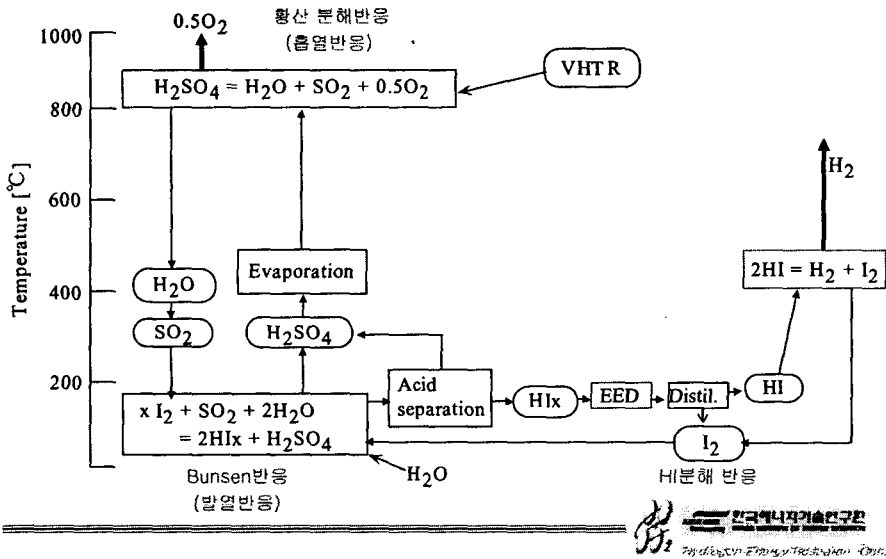


한국에너지기술연구원
Korea Atomic Energy Research Institute (KAERI)
107-83, Yusong, Yuseong-gu, Daejeon 305-380, Korea

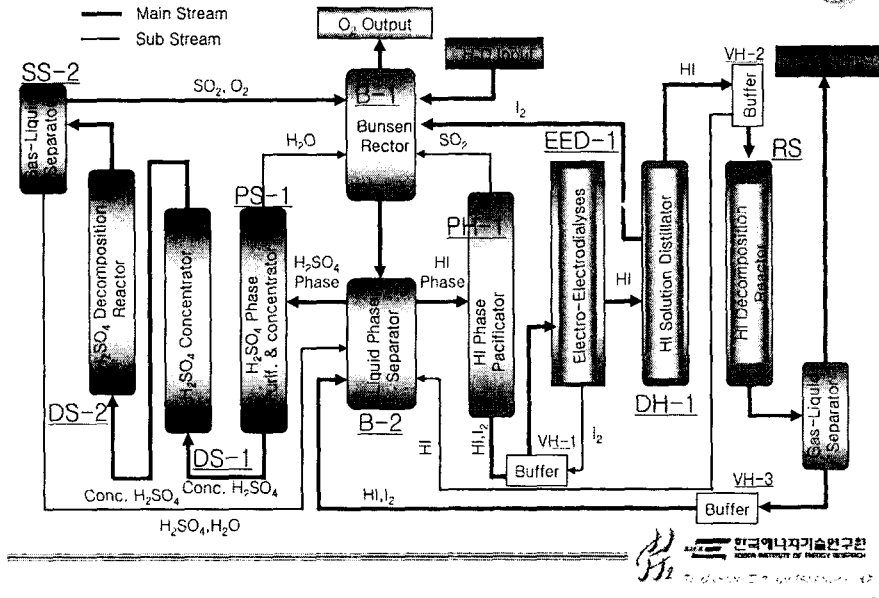
각국의 Road-Map 비교



IS 사이클



IS 공정도 (KIER)

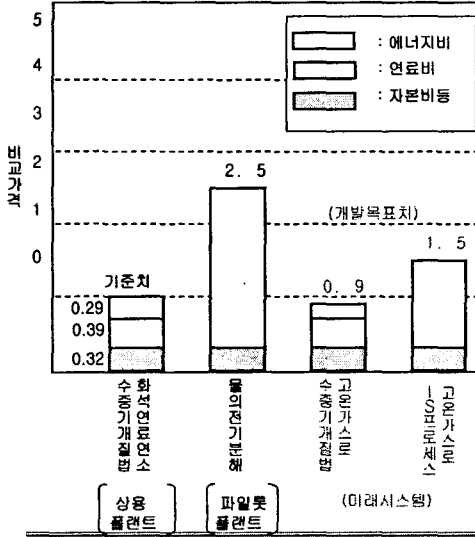


IS 사이클의 주 연구내용

- 3가지 반응의 공정 제어 (폐-사이클 운전)
 (반응 온도, 반응물 조성, 순환물질의 조절)
- IS공정의 고효율화
 - HI분해 반응 : 공정의 효율을 크게 좌우
 - 공정의 개선
 (전기투석법에 의한 HI의 농축, 멤브레인 리액터에 의한 수소분리)
- IS공정의 플랜트 설계를 위한 요소 재료
 - 공정이 액상 및 기상에서 진행
 - 고온 및 강산성 용액의 사용
 - 각 공정에 적용 가능한 재료의 탐색

IS 수소제조법의 경제성

CO₂ 처리비를 계산하지 않은 경우



<고온가스도에서의 산출조건>

- 에너지비 = (전력비) × (발전효율)
 - 고온가스도전력비 : 경수로의 전력비 (5.9円/kWh)의 2/3
 - 발전효율 : 50%
- 원료비 :
 - 메탄수입가격 : 1.72円/Mcal (1996年)
- 자본비등 :
 - 화석연료연소플랜트*와 동일
- 에너지 및 원료의 이용효율 :
 - 수증기개질법 : 화석연료연소 시스템과 동일
 - 원료 : 95%, 핵열 : 80%
 - IS 프로세스 : 변환효율 : 55%

<전기분해 에너지비>

- 전력 : 5.9円/kWh
- 변환효율 : 90%

<화석연료에너지비>

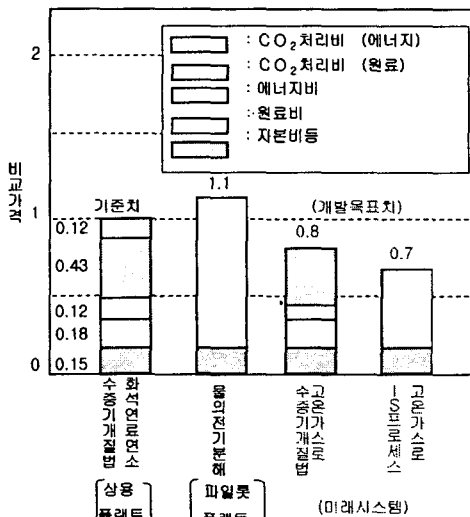
- 에너지비 = (전력비) × (발전효율)
 - 전력비 : LNG화력 6.4円/kWh
 - 발전효율 : 50%

* 화석연료연소자본등, B.Gaudemakら, Hydrogen Eng. Prog., 11, 511 (1996).



IS 수소제조법의 경제성

CO₂ 처리비를 계산한 경우



<고온가스도에서의 산출조건>

- 에너지비 = (전력비) × (발전효율)
 - 고온가스도전력비 : 경수로의 전력비 (5.9円/kWh)의 2/3
 - 발전효율 : 50%
- 원료비 :
 - 메탄수입가격 : 1.72円/Mcal (1996年)
- 자본비등 :
 - 화석연료연소시스템*과 동일
- 에너지 및 원료의 이용효율 :
 - 수증기개질법 : 화석연료연소와 동일
 - 원료 : 95%, 핵열 : 80%
 - IS 프로세스 : 변환효율 : 55%

<전기분해 에너지비>

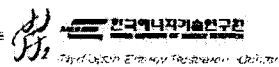
- 전력 : 5.9円/kWh
- 변환효율 : 90%

<화석연료에너지비>

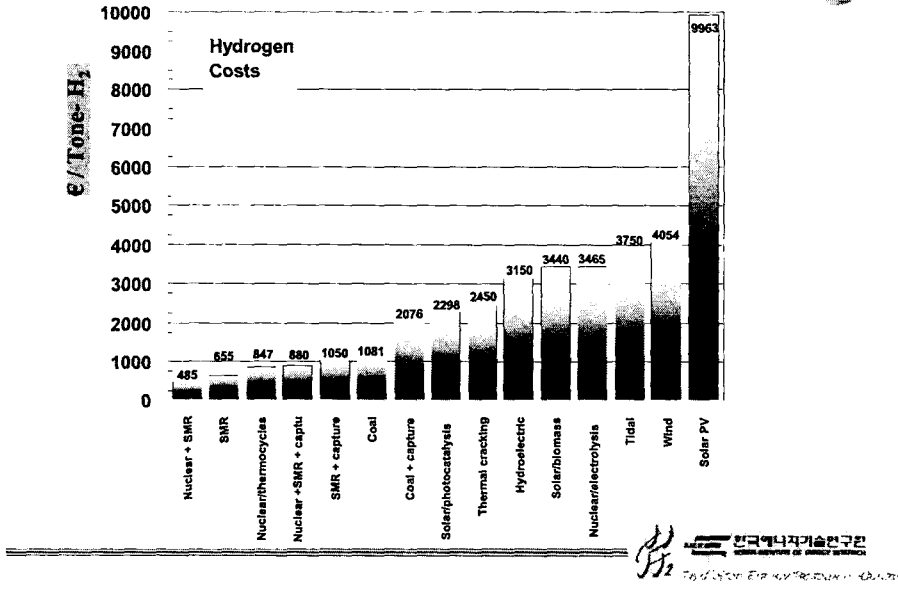
- 에너지비 = (전력비) × (발전효율)
 - 전력비 : LNG화력 6.4円/kWh
 - 발전효율 : 50%

<CO₂ 처리비>

- CO₂ 처리비 : 21円/kgCO₂
- 内山ら, 電力中央研究所研究報 Y91005(1991)



각 에너지원에 따른 수소제조 가격 비교



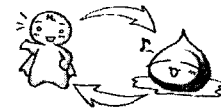
맺음말



- >수소 경제 사회는 선택이 아닌 필수.....
- >수소경제사회에 있어 위상은 노력하는 자와 국가의 몫

Hydrogen is the most abundant element in the universe (75%), and it is an important fuel and energy carrier, now and in the future

Hydrogen can be generated from water. Utilization of hydrogen is part of a clean, cyclic process.



It is available for existing energy system.



Thank you
Thank you