

Heat Pump제작 및 수소에너지 저장용 Metal Hydride재료 개발에 관한 연구

A Study on the Development of Metal Hydride for Heat
Pump and Hydrogen Energy Storage Materials

연구기관
한국과학기술원

과학기술원	1989년
11월	10일
과학기술원	10

과 학 기 술 처

제 출 문

과학기술처 장관 귀하

본 보고서를 "Heat Pump 제작 및 수소에너지 저장용 Metal Hydride 재료 개발에 관한 연구" 사업의 최종보고서로 제출합니다.

1989, 8.

주관 연구 기관 : 한국 과학 기술 원

연구 기관 : 한국 과학 기술 원

연구 책임자 : 이재영 (한국 과학기술원 교수)

선임 연구원 : 박충년 (전남대학교 교수)

연구 원 : 박종만 (한국 과학 기술 원)

연구 원 : 안효준 (한국 과학 기술 원)

연구 원 : 김용규 (한국 과학 기술 원)

연구 원 : 박순섭 (한국 과학 기술 원)

연구 조 원 : 권기원 (한국 과학 기술 원)

연구 조 원 : 김수령 (한국 과학 기술 원)

연구 조 원 : 장상권 (한국 과학 기술 원)

여 백

요 약 문

I. 제 목

Heat Pump 제작 및 수소에너지 저장용 Metal Hydride 재료 개발에 관한 연구

II. 연구 개발의 목적 및 중요성

LaNi₅, MmNi₅, FeTi 등의 금속간 화합물은 수소와 가역적으로 반응하여 많은 열을 발생시키면서 metal hydride 를 형성한다. 이와같이 형성된 metal hydride 는 수소압력 혹은 온도를 변화시켜 줌으로써 수소를 방출시키며 주위로부터 열을 빼앗는 흡열반응을 하게 된다. Metal hydride 의 형성 및 분해반응에 의해 수반되는 열의 흐름을 이용하여 heat pump 와 같은 열교환기에 사용할 수 있다. Metal hydride 를 heat pump 에 이용할 경우 현재 버려지고 있는 공장의 폐열이나 자동차의 배기가스열을 이용하여 냉, 난방에 사용하거나 기존 시설의 열효율을 증가시킬 수 있다.

Metal hydride 를 이용한 heat pump는 수소의 흡수-방출에 의한 열의 흐름을 이용하는 장치이므로 고성능의 heat pump 를 제작하기 위해서는 재료의 빠른 수소 흡수-방출 속도 및 외부와의 빠른 열교환이 이루어져야 한다. 제 3차년도까지의 연구결과에 의하면 heat pump에 사용될 수 있는 metal hydride 재료의 intrinsic kinetic 은 매우 빠른 것을 알 수 있었다. 반응용기내에서의 수소화 반응속도는 재료

자체의 수소 흡수-방출 속도보다는 반응용기 내에서의 수소전달 속도나 열전달 속도에 의하여 제어되는 것으로 알려져 있으므로, COP 및 power 가 높은 고성능의 hydride heat pump 를 개발하기 위해서는 열전달 속도 및 수소전달 속도가 빠른 반응용기의 제작이 필수적이며 이를 위해서는 hydride heat pump 에 사용될 reactor 의 성능 테스트가 반드시 필요한 과제이다.

본 연구의 목적은 우수한 성능의 heat pump reactor 를 개발하기 위하여 제 3차년도까지의 연구결과에 의하여 heat pump 용 재료로 선정된 $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$ 및 $\text{MmNi}_{4.15}\text{Fe}_{0.85}$ 합금을 이용하여 여러가지 형태의 reactor 에 장입한 뒤, 수소의 전달 및 열전달 특성을 조사하여 가장 좋은 특성을 나타내는 reactor 를 선정하고자 한다. 그리고 이와같이 선정된 reactor 를 바탕으로 실제 metal hydride heat pump system 을 설계하고자 한다.

연구가 완료되어 연구결과를 산업적으로 이용하면 대부분의 양이 버려지는 산업폐열과 같은 저급의 에너지를 효과적으로 이용할 수 있으며, 그에 따라 에너지 절약 및 생산성 향상이 이루어 질 수 있을 것이다. 또한 metal hydride heat pump 를 자동차의 air-conditioner 등에 이용하게 되면 기존의 설비에 비해 저렴한 비용으로 효과적으로 가동시킬 수 있을 것이다.

III. 연구개발의 내용 및 범위

1. Heat pump 용 reactor 로써 여러가지 형태의 reactor 를 제작한다.
2. 제3차년도까지의 연구결과에 의해 heat pump 용 소재로써 선택된

- LaNi_{4.7} Al_{0.3}, MmNi_{4.15} Fe_{0.85} 합금을 reactor 에 장입한 뒤, 각각의 reactor 에 대한 수소전달 및 열전달 특성을 조사한다.
3. 본 연구에서 제작한 여러가지 유형의 reactor 중에서 수소전달 및 열전달 특성이 가장 뛰어난 reactor type 을 선정한다.
 4. 이와같이 선택된 reactor 를 이용하여 실제의 metal hydride heat pump system 을 설계한다.

IV. 연구결과 및 논의사항

1. 서로 다른 5가지 유형의 hydrode heat pump reactor 를 제작하여 수소전달 및 열전달 특성을 조사한 결과, 3개의 sus-filter 를 갖는 Al foam 을 장입한 reactor 의 경우에 있어서 가장 좋은 열전달 및 수소전달 특성을 나타내었다.
2. Cu-wire screen 을 reactor 내에 장입하여 제조한 경우에 있어서는 Al foam 에 비하여 약간의 열전달 특성이 떨어지나 경제적인 면을 고려하여 볼때 좋은 결과가 기대된다.
3. 위 결과를 바탕으로 하여 COP 및 Power 값을 측정할 수 있는 Hydride Heat Pump 를 설계하였다.

여 백

Summary

I. Subject

A Study on the Development of Metal Hydride for Heat Pump and Hydrogen Energy Storage.

II. Purpose and Significance

The heat pump using metal hydride, which uses the heat of reaction of the metal with hydrogen and heat transfer from the low temperature side to the high temperature side, can be applied to increase of the plant heat efficiency and air - conditioning system which use industrial waste heat or low grade energy.

As the metal hydride heat pump system uses the reaction heat of the metal hydride with hydrogen, the fast heat exchange with the surroundings is necessary. It has been found that the hydrogen absorption or desorption kinetic of the metal hydride used in heat pump system is very fast. The hydrogenation kinetic of the metal hydride in heat pump reactors is controlled by the hydrogen transfer through the reactor or the heat exchange with the surroundings. For the production of the heat pump with a high COP and Power, the performance tests of the heat pump reactors are inevitable.

The object of the study is to investigate the mass and heat transfer characteristics of the several types of reactors, and to select the optimum reactor as a heat pump reactor. In addition to this, design a heat pump system by using a selected reactor.

The experimental data and know-hows expected from this study will be useful in improving the performance and the efficiency of the energy saving systems.

III. The contents and Scope.

1. Production of several types of heat pump reactors.
2. Investigation of the heat and mass transfer characteristics of each type of reactor.
3. Selection of the optimum reactor for the heat pump system.
4. Design a high efficiency heat pump system by using the selected reactor.

IV. Results and Recommendation

1. Among the 5 types of reactors which are tested in this study, the reactor filled with the Al foam shows the best results. It results in the fast hydrogen transfer through the reactor and good heat exchange with the surroundings.



2. The reactor filled with the Cu - wire screen instead of the Al foam shows the good hydrogen transfer characteristics. The heat transfer property is more or less poorer than that of Al foam. However, this type of reactor is recommended in view of economic consideration.

3. From the above results, the heat pump system which can measure the values of COP and Power is designed.

여 백

Contents

Chapter 1. Intriduction	17
Chapter 2. Literature Survey	21
Section 1. Hydride Chemical Heat Pump	21
1. Principles of hydride chemical heat pump	21
2. Heat efficiency	24
3. Selecting a pair of alloys	26
4. Multistage operation	28
Section 2. P-C-T curve	29
Section 3. Mass and Heat Transfer	31
1. Mass Transfer	31
2. Heat Transfer	36
Section 4. Metal Hydride Heat Pump (MHHP) Reactor	46
Chapter 3. Experiment	58
Section 1. Preparation of Specimen	58
Section 2. Experimental Apparatus	58
Section 3. Experimental Methods	63
1. Insertion of Specimen	63
2. Activation Treatment	63
3. Mass Transfer	64
4. Heat Transfer	64
Chapter 4. Results and Discussion	65
Section 1. Thermodynamic Characteristics of Specimen	65

Section 2. Reactor Design	71
Section 3. Mass Transfer	74
Section 4. Heat Transfer	89
Section 5. Design of Metal Hydride Heat Pump System	102
Chapter 5. Conclusion	105
References	109

목 차

제 1 장 서 론	17
제 2 장 분 헌 조 사	21
제 1 절 Hydride Chemical Heat Pump	21
1. Hydride Chemical Heat Pump 의 원리	21
2. 열효율	24
3. Alloy pair의 선택	26
4. Multistage Operation	28
제 2 절 P-C-T 곡선	29
제 3 절 Mass Transfer 및 Heat Transfer	31
1. Mass Transfer	31
2. Heat Transfer	36
제 4 절 Metal Hydride Heat Pump (MHHP) Reactor	46
제 3 장 실 험	58
제 1 절 시편 준비	58
제 2 절 실험 장치	58
제 3 절 실험 방법	63
1. 시편 장입	63
2. 활성화 처리	63
3. 물질 전달	64
4. 열전달	64
제 4 장 실 험 결 과	65
제 1 절 Heat Pump 용 소재의 열역학적 특성	65

제 2 절	Reactor Design	71
제 3 절	Mass Transfer	74
제 4 절	Heat Transfer	89
제 5 절	Metal Hydride Heat Pump System 의 설계	102
제 5 장	결 론	105
참 고 문 헌		109

제 1 장 서 론

석유에너지 고갈에 따른 새로운 대체에너지의 개발 및 low grade energy를 효율적으로 이용하기 위한 연구가 시급히 요청되고 있는 실정이다. 이러한 low grade energy를 실용화 하기 위해서는 효율적인 에너지 저장, 운반의 문제를 해결해야 한다. 그런데 수소는 에너지 저장 매체로서 사용될 때 효율이 크고, 공해가 없고, 연료전지를 통해서 쉽게 전기로 환원될 수 있으며, 물의 전기분해등의 방법으로 수소를 쉽게 생산할 수 있는 장점때문에 에너지 저장에 가장 유리한 매체로 알려져 있다. 이러한 수소를 metal hydride (수소화합물)상태로 운반, 저장하는 방법이 효율성이 높기 때문에 현재 많은 연구가 진행중에 있다. 그런데 metal hydride의 이용분야로서 수소저장, 운반뿐만 아니라 수소의 동소체 분리, 수소정화장치 및 heat pump등에 사용된다 [1]. (Fig. 1 참조).

특히 metal hydride chemical heat pump는 metal hydride를 이용한 것중에서 가장 효율이 큰 것으로 알려져 있다. metal hydride를 이용한 heat pump는 공장폐열, 석탄열, 혹은 태양열 등의 비교적 낮은 온도의 열에너지를 사용하여 작동되므로 비싼 전기에너지를 이용하여 가동되는 mechanical heat pump 에 비해 에너지 절약효과가 매우 크다. 이러한 heat pump 를 이용하여 air conditioner 혹은 냉장고 등에 이용할 경우 전기 가격이 비싼 우리나라 실정에 많은 유리한 점을 가지고 있는 heat pump 에 대한 연구가 활발히 진행되어야 할 것이다. 현재 미국, 일본, 스웨덴

등에서는 이에 대한 대형 프로젝트가 수행되고 있고 시험적인 제품을 생산하고 있으므로 수년내에 실용화가 가능할 것으로 전망하고 있다.

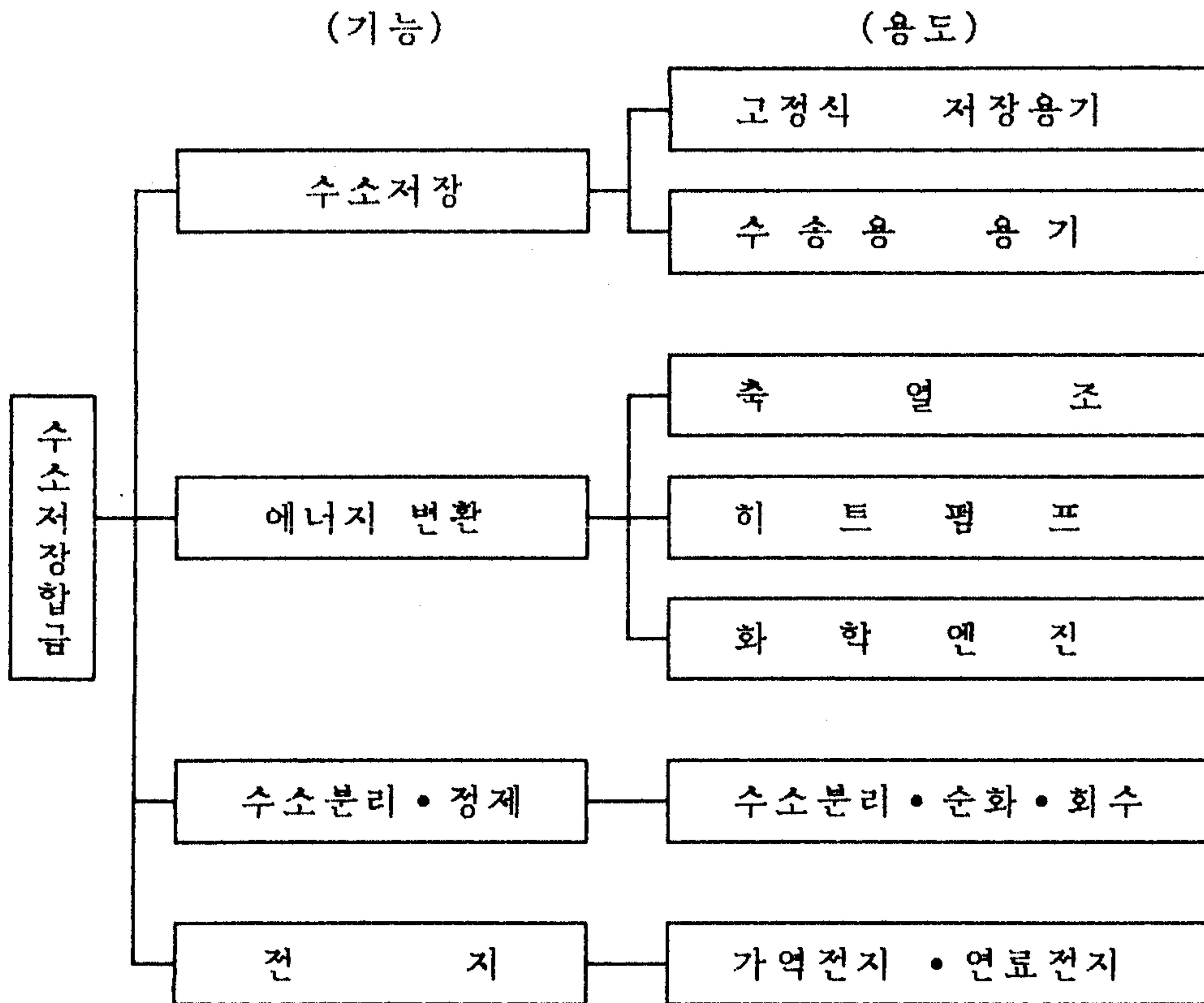


그림 1. 수소저장합금의 기능과 용도

Metal hydride 를 이용하여 hydride heat pump 를 사용하게 될때 hydride heat pump 의 성능은 효율을 나타내는 COP (coefficient of performance) 와 냉방능력을 나타내는 Power 에 의하여 좌우되며 COP, Power는 다음 식으로 표시할 수 있다. (문헌조사 1절, Hydride Chemical Heat Pump 원리 참조)

$$\text{COP} = \frac{Q_e}{Q_h}, \quad \text{Power (Kcal/Kg. Hr)} = f \times N_t \times Q \times 1000/M_w$$

Q_e : 저온부에서 Heat pump 가 흡수하는 열량

Q_h : 고온부에서 Heat pump 가 흡수하는 열량

f : 1시간당 수소가 흡수-방출하는 횟수

N_t : cycle 중 이동하는 수소의 양 (H/M 으로 표시)

M_w : 수소저장합금의 분자량

Q : 수소저장합금이 1몰의 수소와 반응시에 발생하는 열량 (Kcal)

따라서 고성능의 hydride heat pump 를 제작하기 위해서는 COP 와 Power 가 크게 나타날 수 있는 수소저장합금쌍의 선정과 반응용기의 제작이 필요하다. 지난년도까지의 연구를 통하여 수소저장합금쌍을 선정하였으며 금년도에는 반응용기를 제작하고자한다. 그런데 위에서 알수 있듯이 COP 값을 크게 하기 위해서는 반응용기의 질량 및 열용량이 적어야 한다. 또한 Power 를 증가시키기 위해서는 사이클 시간을 줄이든지, 사이클당 이동하는 수소의 양을 증가시켜야 한다. 즉 빠른 수소 흡수-방출 반응속도가 요구된다. 그런데 heat pump 용 수소저장합금 재료의 intrinsic kinetic rate 는 매우 빠르므로, 반응용기내에서의 수소화 반응속도는 재료자체의 수소흡수-방출 속도 보다는 반응용기 내에서의 수소전달 속도나 열전달속도에 의하여 제어된다고 알려져 있다. 따라서 COP 및 Power 가 높은 고성능 hydride heat pump 를 개발하기 위해서는 열전달 속도 및 수소전달 속도가 빠른 반응용기의 제작이 필요하며 이를 위하여 hydride heat

pump 용 reactor 의 제작 및 성능테스트 (수소전달속도 조사, 열전달속도 조사) 가 반드시 필요한 과제이다.

따라서 본 project 에서는 제1차년도에 LaNi_5 , MmNi_5 계 합금에 대하여, 제 2차년도에는 FeTi , Mg_2Ni 합금에 대하여 thermal cycle 에 따른 수소화반응 특성의 변화를 조사하였고 Mg_2Ni 의 kinetic mechanism 을 규명하였다. 이 결과들로 부터 hydride heat pump 용 합금쌍들을 선정하였으며 제 3차년도에는 선정된 합금쌍들에 대하여 수소내에 미량 존재하는 불순기체와의 상호작용을 조사하여 최종적으로 본 연구에서 제작할 hydride heat pump 용 합금쌍을 결정하였고 heat pump 용 reactor 를 설계하였다. 따라서 본 연구에서는 3 차년도에 설계한 heat pump 용 반응용기를 실제로 제작한다. 이 반응용기에 3 차년도에 선정한 heat pump 용 소재를 장입한 후 반응용기내에서의 수소전달 특성및 열전달 특성을 조사하고자 한다. 반응용기의 열전달, 수소전달 특성및 제조가격을 고려하여 heat pump 용 반응용기를 선정하고자 한다. 또한 filter 의 성능보완과 함께 prototype heat pump 를 설계하고자 한다.

제 2 장 문 헌 조 사

제 1 절 Hydride Chemical Heat Pump

1. Hydride Chemical Heat Pump 의 원리

Metal Hydride 의 형성 및 분해 반응은 (1) 식의 가역 반응으로 표시되고 (1)식에 대한 van't Hoff equation 은 (2) 식에 나타내었다.



$$\ln P_{H_2} = \frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta S}{R} \quad (2)$$

여기서 P_{H_2} 는 평형 수소 압력, H , S 는 (1)반응에 대한 엔탈피 및 엔트로피 변화를 나타낸다. (1) 반응은 온도와 수소의 압력에 따라 반응의 진행 방향이 결정된다. 즉 일정한 수소 압력 하에서 온도가 어느 특정 온도 이하이면 수소는 금속에 흡수되어 metal hydride 를 형성하고 (\rightarrow 방향) 이때 Q 에 해당하는 만큼의 열이 방출된다. 반면 온도가 그 특정 온도 이상이면 metal hydride 는 분해되어 수소를 방출하고 금속만 남게 되는데 (\leftarrow 방향) 이때에는 Q 의 열이 흡수된다. Hydride heat pump 는 바로 이러한 metal hydride 의 온도에 따른 생성과 분해 거동 및 그때 수반되는 열 흐름을 이용한 것이다.

Fig. 2은 두 metal hydride 의 van't Hoff plot 로서 직선 I은 안정한 metal hydride (AH_x), 직선 II는 덜 안정한 metal hydride

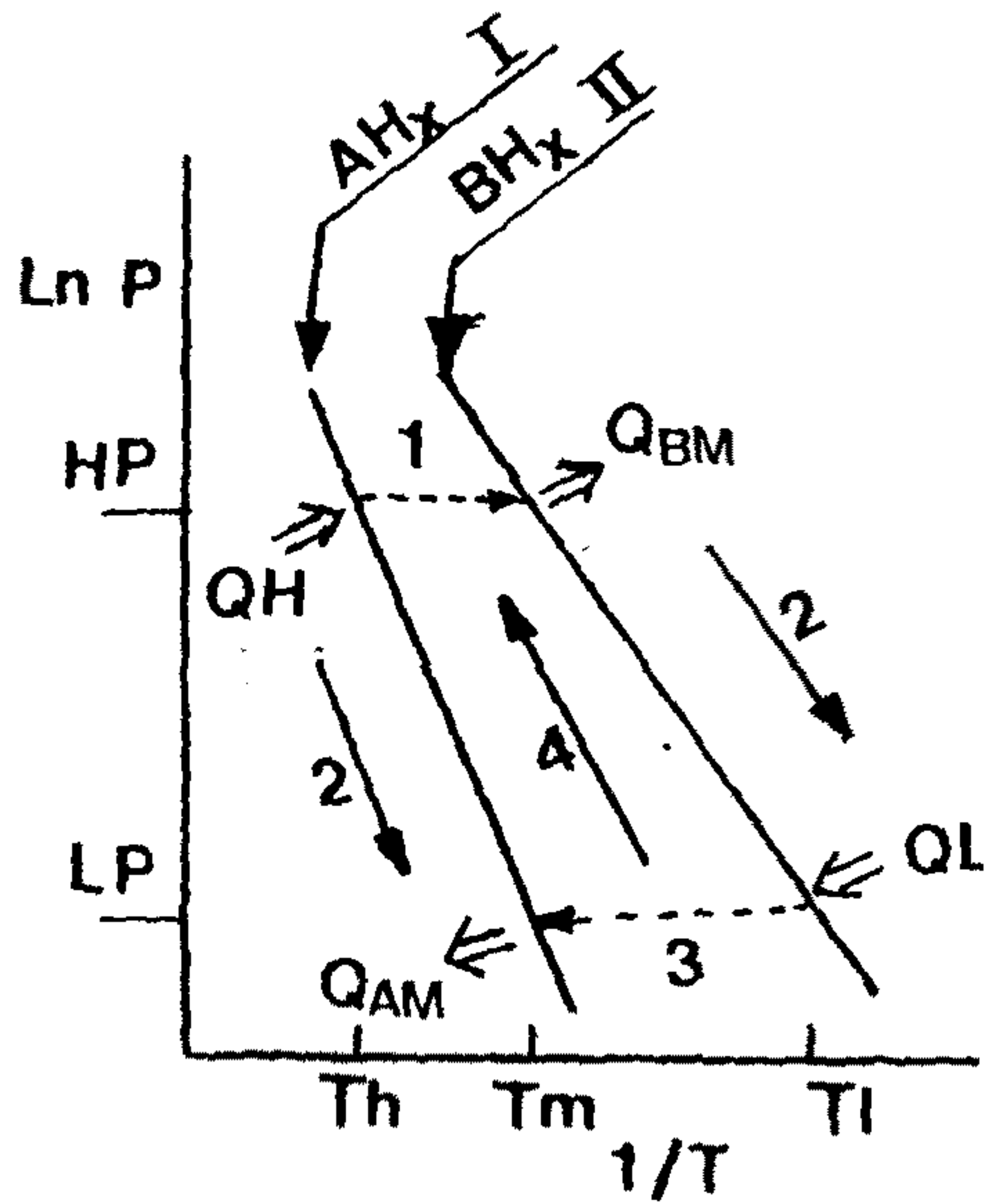


Fig.2 Principles of the hydride chemical heat pump

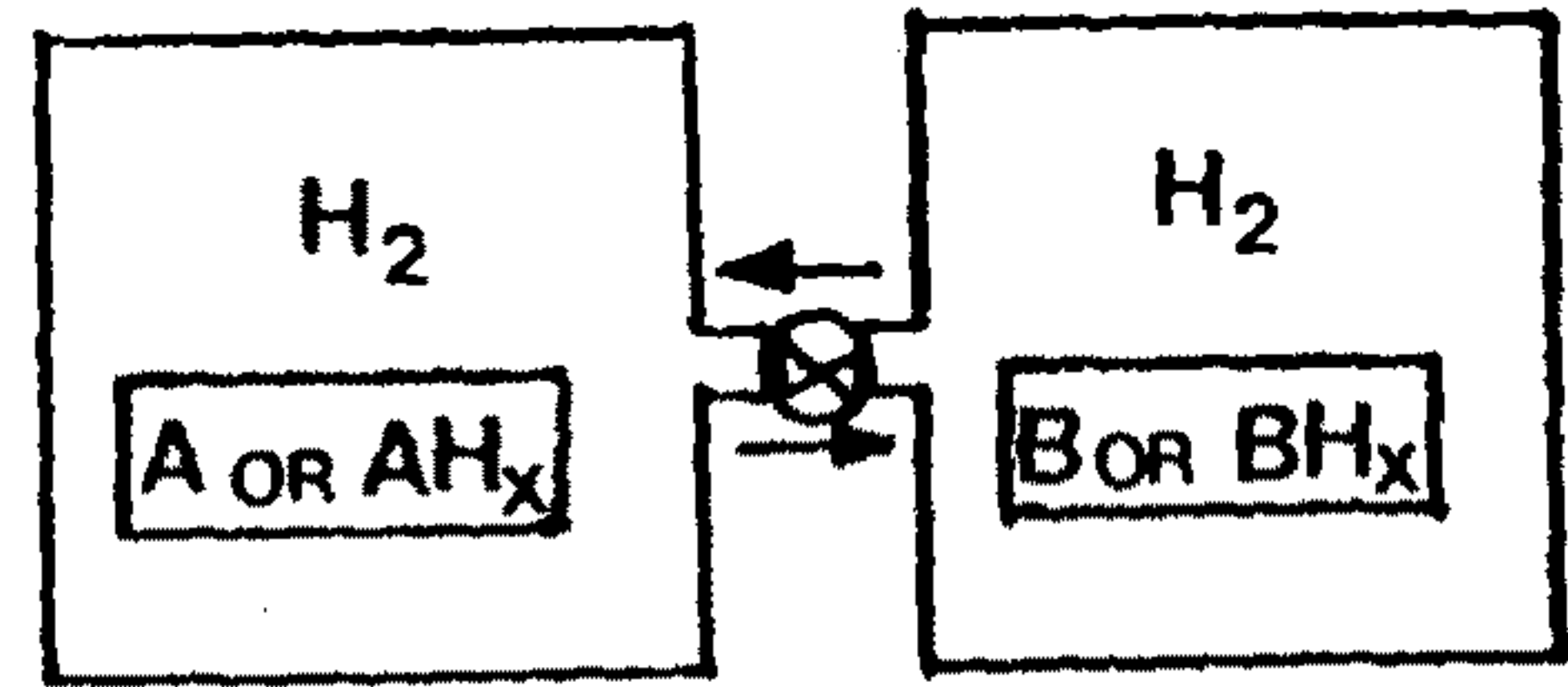
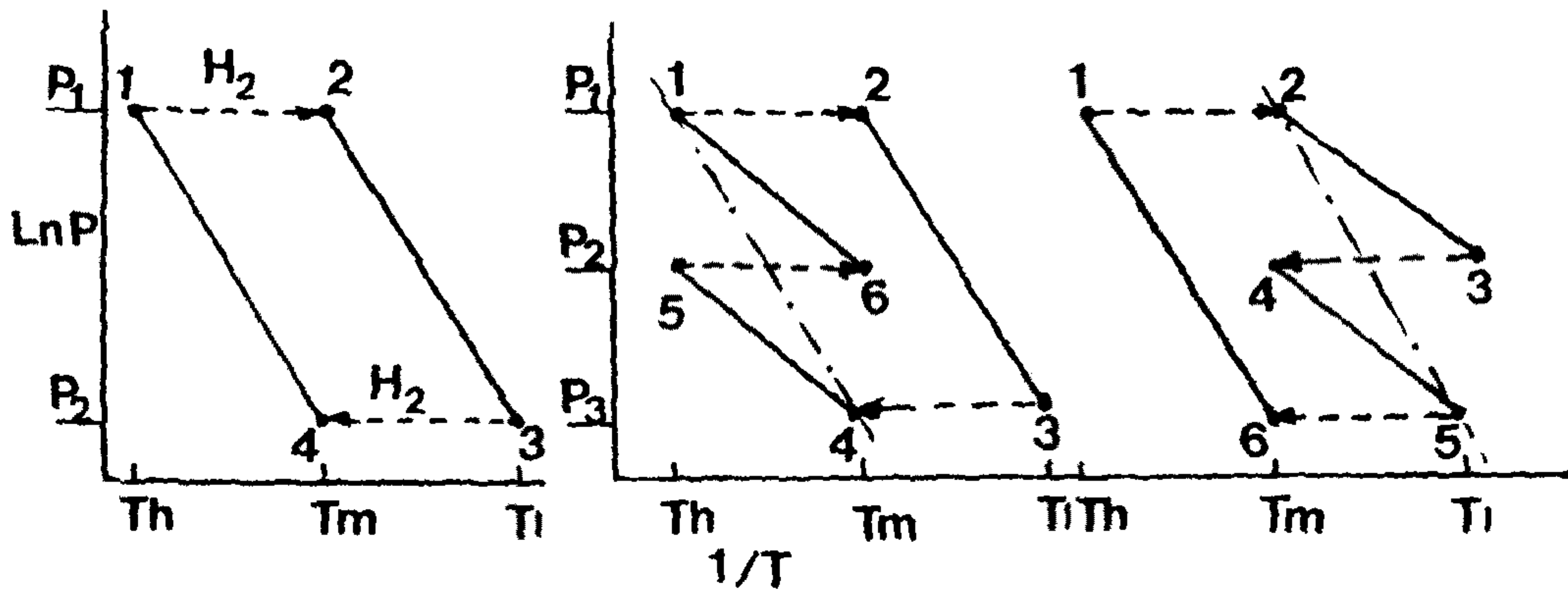


Fig.3 Geometrical consideration of hydride heat pump



(a) binary heat pump

(b) ternary heat pump (2M-1R type)

(c) ternary heat pump (1M-2R type)

Fig.4

(BHx) 에 대한 온도에 따른 평형수소압력 관계를 나타낸다. T_h, T_m, T_l 은 각각 고온, 중간온도, 저온을 의미하며 T_h 는 폐열등의 열원의 온도이다. 처음에 안정한 metal hydride 를 형성하는 금속(또는 합금) A 는 AHx 의 hydride 상태로, 덜 안정한 hydride 를 형성하는 금속 B 는 금속의 상태로 Fig.3 과 같이 각각의 용기 (열 교환기) I, II 에 들어있으며 이 두 용기는 연결관을 통하여 서로 연결되어 있다고 하면,

Step 1:

폐열등의 열원으로 I 을 T_h 의 온도로 가열하고 용기 II 는 온도 T_m 에 유지하면 용기 II 에 들어있는 AHx 가 분해되고 방출된 수소는 용기 II 로 이동하여 금속 B 와 반응하여 BHx 의 hydride 가 형성된다. 이때 용기 I에서는 분해반응이므로 Q_h 의 열을 흡수하는 흡열반응이, 용기 II에서는 발열반응이므로 Q_{mB} 의 열을 방출하는 발열반응이 진행된다.

Step 2:

위 반응이 끝나면 용기 I, II 를 각각 온도 T_m, T_l 로 냉각시킨다.

Step 3:

용기 I 과 II 가 각각 온도 T_m, T_l 로 냉각되면 용기 II에 들어있는 BHx 는 분해하여 금속과 수소로 분리되고 방출된 수소는 용기 I 에 이동하여 AHx 의 hydride 가 형성된다. T_m 의 용기 I 에서는 Q_{mA} 를 방출하는 발열반응이, T_l 의 용기 II 에서는 Q_l 을 흡수하는 흡열반응이 진행된다.

Step 4:

위 과정이 완료되면 용기 I, II 는 각각 T_h , T_m 의 온도로 가열시킨다.

이상의 cycle 을 열의 이동의 관점에서 살펴보면 고온 T_h 와 저온 T_l 에서 각각 Q_h , Q_l 의 열을 공급하여 중간온도 T_m 에서 $Q_{mA} + Q_{mB}$ 의 열을 방출시키는 heat pump 의 효과를 얻는다. 이러한 hydride heat pump 는 우리가 필요로하는 온도에 따라 두가지의 용도로 사용될 수 있다. 즉 저온을 필요로 하는 냉방의 경우 T_m 은 실외온도, T_l 은 냉각된 실내온도가 되며, 난방의 경우에는 T_m 은 $10-30^{\circ}\text{C}$ 의 실내온도, T_l 은 실외온도가 된다.

2. 열효율

hydride heat pump 의 열효율을 나타내는 척도로서 COA , COP 값이 있다.

$$\text{the coefficient of performance: } COP = Q_l/Q_h \quad (3)$$

$$\text{the coefficient of heat amplification: } COA = \frac{(Q_{mA} + Q_{mB})}{Q_h} \quad (4)$$

냉방을 목적으로 할 경우 COP 값을 중요시하며 난방의 경우는 COA 값을 효율의 척도로서 사용한다.

이상적인 heat pump system 이라고 가정할 때의 열효율은 다음과 같이 열역학 제 1 법칙을 만족해야 하므로

$$Q_h + (Q_{mA} + Q_{mB}) + Q_l = 0 \quad (5)$$

$$Q_h/T_h + (Q_{mA} + Q_{mB})/T_m + Q_l/T_l = 0 \quad (6)$$

위의 두가지 조건으로부터 COA , COP 값을 온도의 함수로 나타내면 다음과 같다.

$$COP_c = T_l(T_m - T_h) / T_h(T_l - T_m) \quad (7)$$

$$COA_c = T_m(T_h - T_l) / T_h(T_m - T_l) \quad (8)$$

$$COA_c = 1 + COP_c \quad (9)$$

여기서 subscript , c 는 ideal system 에서의 효율을 의미한다. 그러나 실제의 heat pump system 에서는 여러가지 변수들을 고려해야하기 때문에 실제적인 열효율을 아는 것이 중요하다.

따라서 Q_h , Q_{mA} , Q_{mB} , Q_l 을 정확히 계산하면 실제적인 열효율을 구할 수 있다. 반응용기의 비열이 무한대라고 가정하면 각 Step 에 있어서의 열량변화는 다음과 같이 표현될 수 있다.

$$Q_h = Q(AH_x, HP) + N_a C_v(AH_x)(T_h - T_m) \quad (10)$$

$$Q_{mA} = Q(A, LP) + N_a C_v(A)(T_m - T_h) + N_t C_p(H_2)(T_m - T_l)$$

$$Q_{mB} = Q(B, HP) + N_b C_v(B)(T_m - T_l) + N_t C_p(H_2)(T_m - T_h) \quad (11)$$

$$Q_l = Q(BH_x, LP) + N_b C_v(BH_x)(T_l - T_m) \quad (12)$$

위에서 계산된 Q_h , Q_{mA} , Q_{mB} 그리고 Q_l 은 cycle 동안 변화되는

alloy 나 hydride 의 반응생성 및 분해열, 가열이나 냉각시에 수반되는 열량변화와 수소의 이동과정에서의 열량변화를 열역학적 관점에서 계산한 것이다.

그러나 (10) - (12) 식을 이용하여 계산된 COA , COP 값을 실제적인 heat pump system 에서의 효율과 다르다. 이에 대한 이유는 다음의 사항들에 의해서 고려된다.

- 1) 수소의 흡수, 방출과정이 완전한 reversible reaction 이 아니다. 즉 hysteresis, slopping effect 등이 위에서 계산한 simple model 에 의해서는 고려되지 않고 있다.
- 2) 재료에 대한 수소의 흡수 , 방출 속도에 의해서 효율이 지배될 수 있다.
- 3) 수소화반응특성이 수소의 흡수, 방출 거동을 반복함에 따라 약화한다 (degradation) . 따라서 heat pump 의 효율이 감소하게 된다.

3. Alloy pairs 선택

어느 소재를 결합하여 사용하느냐에 따라 사용할 수 있는 온도 및 압력등의 범위가 달라지며 재료자체의 kinetic 특성 , cyclic resistance 등을 종합적으로 고려하여 최종적으로 hydride heat pump system 에 사용되는 alloy pair 를 결정해야 한다.

그러나 매우 다양한 수소저장합금들 중에서 가장 효율적인 alloy pair 를 결정한다는 것은 매우 어려우며 따라서 각 소재에 대한 기본적인 열역학적 data 들만 이용하여 우선적으로 효율적인 alloy pair 를 구하는 것이 중요하다.

각각의 소재에 대한 ΔH , ΔS 와 Fig. 3 의 geometrical consideration 으로부터

$$\Delta H_A/T_h + \Delta S_A = \Delta H_B/T_m + \Delta S_B \quad (13)$$

$$\Delta H_A/T_m + \Delta S_A = \Delta H_B/T_l + \Delta S_B \quad (14)$$

여기서 η , ξ 의 parameter 를 정의하면

$$\eta = (\Delta S_A - \Delta S_B)/\Delta H_B, \quad \xi = \Delta H_A/\Delta H_B \quad (15)$$

(15) 식을 (13) , (14) 식에 대입하면 다음과 같은 관계식이 나온다.

$$T_h = (\xi T_m)/(1 - \eta T_m) \quad (16)$$

$$T_l = T_m/(\xi + \eta T_m) \quad (17)$$

(16) , (17) 식에서와 같이 두 소재와 T_m 이 결정되면 T_l 과 T_h 가 결정된다. 역으로 표현하면 heat pump 의 사용온도를 임의의 T_h , T_m , T_l 로 하기 위해서는 하나의 alloy pair 가 고정된다.

그러나 $T_h > T_m > T_l$ 의 조건으로부터 alloy pair 가 high temperature side 와 low temperature side 의 alloy 로 정확히 알 수 있는 boundary condition 을 유출할 수 있다.

$$(1 - \xi/T_m) < \eta < 1/T_m \quad (18)$$

또한 (15) 식으로부터 가장 이상적인 효율을 다음과 같이 구할 수 있다.

$$COA_c = 1 + 1/\xi \quad (19)$$

따라서 이 감소할수록 system 의 효율은 증가하게 된다.

그러나 앞 절에서 언급한 바와 같이 실제적인 효율을 계산하기

위해서는 각 alloy 에 대한 ΔH , ΔS 를 아는 것 이외에도 최대수소이동량과 alloy 나 hydride 의 비열 등을 알아야한다. 또한 실제적인 적용을 위해서는 최소한 다음과 같은 조건들을 만족해야 한다.

- 1) 모든 alloy pair 는 (18) 식을 만족해야 한다.
- 2) (19) 식에서 주어진 COAc 값이 최소한 1.75 이어야 한다.
- 3) $T_m - T_l$, $T_h - T_m$ 이 최소한 20°C 이상이어야 한다.
- 4) heat pump 의 사용 압력범위가 최소한 0.5 atm 이어야 한다.

이상의 조건을 만족하는 alloy pair 들로부터 실제적인 효율 COA, COP 값을 계산하여 가장 효율적인 alloy pair 를 결정한다.

4. Multistage operation

Heat pump 에 사용되기 위한 alloy pair 를 구하는 방법으로 두개 이상의 소재를 조합하여 사용하는 경우가 있다. 이러한 방법은 Fig. 4 (a) 에서와 같이 두개의 소재만을 사용할 경우 T_h 가 대략 150°C 부근의 온도로서 더 넓은 온도범위의 열원을 사용할 수 있는 재료를 선택할 경우 혹은 system 의 효율을 더욱 높이려는 경우에 사용된다. Fig. 4 (b), (c) 에서와 같이 고온과 중간온도 사이에서 두개의 소재를 사용하는 2M - 1R mode 와 중간온도와 저온에서 두개의 소재를 사용하는 1M - 2R mode 로 크게 분류된다.

이러한 multistage operation 은 현실적으로 system 의 operating 방법이 다소 복잡해지는 단점이 있으나 냉방을 목적으로

하는 경우 system 의 효율을 높일 수 있는 큰 장점을 지니고 있다.

제 2 절 P-C-T 곡선

Fig.5 는 도식적인 P-C-T 곡선을 나타낸다. 이 곡선은 일정한 온도 T 에서 평형수소압력에 대한 평형수소농도를 표시한다. 평형수소 압력은 log scale 로 표시하며 atm 단위이고 평형수소 농도는 금속원자 혹은 화합물에 대한 수소의 원자비율로 나타낸다.

수소압력이 증가함에 따라서 용해도 한계까지는 수소가 고용되는데 이 고용체를 alpha 상 ($\text{FeTiH}_{0.057}$)이라 하며 Sievert 의 법칙을 잘 만족한다. 압력이 계속 증가하여 상내에 고용되는 수소가 포화상태에 도달하면 alpha 상에서 beta 상 (FeTiH_1)으로 상변태가 일어나며 alpha 상과 beta 상이 공존하는 동안 일정한 압력이 유지되는데 이를 plateau pressure 라고 부른다. 상변태가 완료되고 계속 압력이 증가하면 beta 상에 수소가 용해된다. 압력이 계속 증가함에 따라서 beta 상과 gamma 상의 공존구역이 나타나고 더욱 큰압력하에서는 gamma 상에 수소가 용해하게된다. P - C - T 곡선에서 수소방출시보다 수소흡수시에 평형수소압력이 높게 나타나는 데 이를 hysteresis 현상이라 한다. 또한 plateau region 에서 수소농도의 증가에 따라 평형수소압력이 증가하는 slopping 현상이 나타나기도 한다.

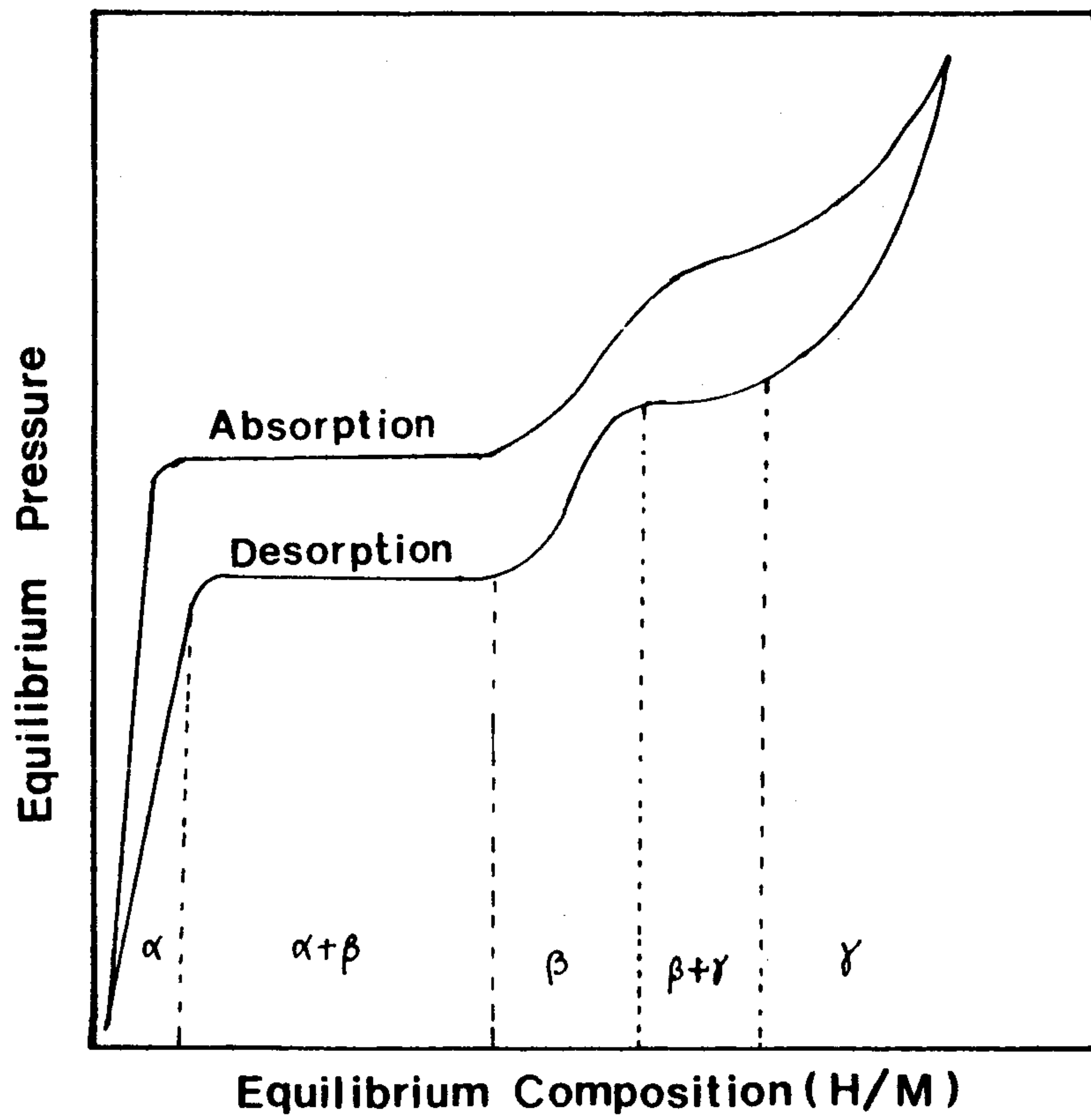


Fig. 5. Schematic diagram of P-C-T curve

제 3 절 Mass Transfer 및 Heat Transfer

Metal hydride 를 이용하여 heat pump 를 제작함에 있어 경제적이며 효율적으로 metal hydride 를 사용하려면 compact 하면서도 heat pump 를 가동시킬때 냉각 및 가열을 주기적으로 반복하는데 필요한 cycling time 이 짧은 것이 요구되며 이런 조건을 만족하기 위해서는 수소의 흡수-방출 반응이 빠른 재료가 요구된다. 그러나 재료 자체의 수소흡수-방출 반응 속도가 빠르다 할지라도 외부적인 조건, 즉 반응시 수소의 빠른 전달 (mass transfer) 및 반응시 흡수-방출된 열이 외부로 빨리 방출 (heat transfer) 될 수 있는 요건이 충분히 갖추어져야 한다. 이러한 mass transfer 및 heat transfer 문제는 실제로 heat pump 용 반응용기를 제작함에 있어 매우 중요한 문제이며 이 문제를 해결하기 위해서는 반응용기 내에서의 mass transfer 및 heat transfer 에 대한 연구가 충분히 이루어져야 할 것이다.

1. Mass Transfer

Mass transfer 라 함은 시편이 내장되어 있는 반응용기내에 수소를 주입하였을 때 수소화반응을 시키기 위해 내장되어 있는 분말시편의 공간들 사이로 수소가 이동하여 각각의 분말 표면에 수소분자가 도달하는 것을 말한다. 따라서 수소의 흡수-방출 반응속도가 빠른 재료라 할지라도 수소가 충분히 빠르게 시편에 도달하지 못하거나 수소방출시 방출된 수소가 충분히 빠른 시간내에

빠져나가지 못한다면 이런 수소의 mass transfer 속도가 전체 수소의 흡수-방출 반응 속도를 제어할 수 있게 되며, 이때 수소의 흡수-방출 반응속도가 재료 자체의 고유한 반응속도보다 느리게 나타나게 된다. 이런 mass transfer 의 문제를 개선하기 위해 반응용기내에 수소와는 반응하지 않으면서 수소의 이동통로를 제공하는 filter 를 설치하여 수소의 흐름이 반응용기내에서 고루 빨리 일어나도록 하는 방법이 제안되었다 [2-5].

Fig.6 은 Al foam 을 채운 반응용기에 CaNi₅ 분말을 채운뒤 반응용기내에 filter 를 설치한 경우와 설치하지 않은 경우의 수소흡수속도의 변화를 비교해 놓은 것이다 [4]. 그림에서 살펴보면, 반응용기 내부에 filter 를 장착한 경우가 (FD로 표시) filter 를 장착하지 않은 경우보다 (FC로 표시) 수소흡수속도가 3.6-4.2 배 정도 빠른 것을 알 수 있다.

Fig.7 과 Fig.8 은 각각 반응용기내에 filter 를 장입하지 않은 경우와 한 경우에 있어 반응용기 바깥면에서 수소의 흐름방향에 따라 수소를 가했을 때의 온도변화를 보여주고 있다 [3]. 반응용기 내부에 filter 를 장입하지 않은 경우 (Fig. 7 참조) 에는 수소를 가했을때 수소의 흐름 방향으로 시간 간격을 가지면서 온도가 증가되고 있음을 보여 준다. 즉 수소가 반응용기 내부에서 각 부위로 도달되는 속도에 의해 반응속도가 좌우된다는, 즉 mass transfer 에 의해 수소흡수 반응속도가 결정된다는 결과이다. 반면에 반응용기 내부에 filter 를 장입한 경우 (Fig. 8 참조) 는 Fig.7 과는 달리 수소를 가했을때 반응용기의 각 부분별로 온도가 증가하는 속도가 거의 비슷함을 보여준다. 즉 반응용기내에서 수소의 mass transfer 문제는 filter

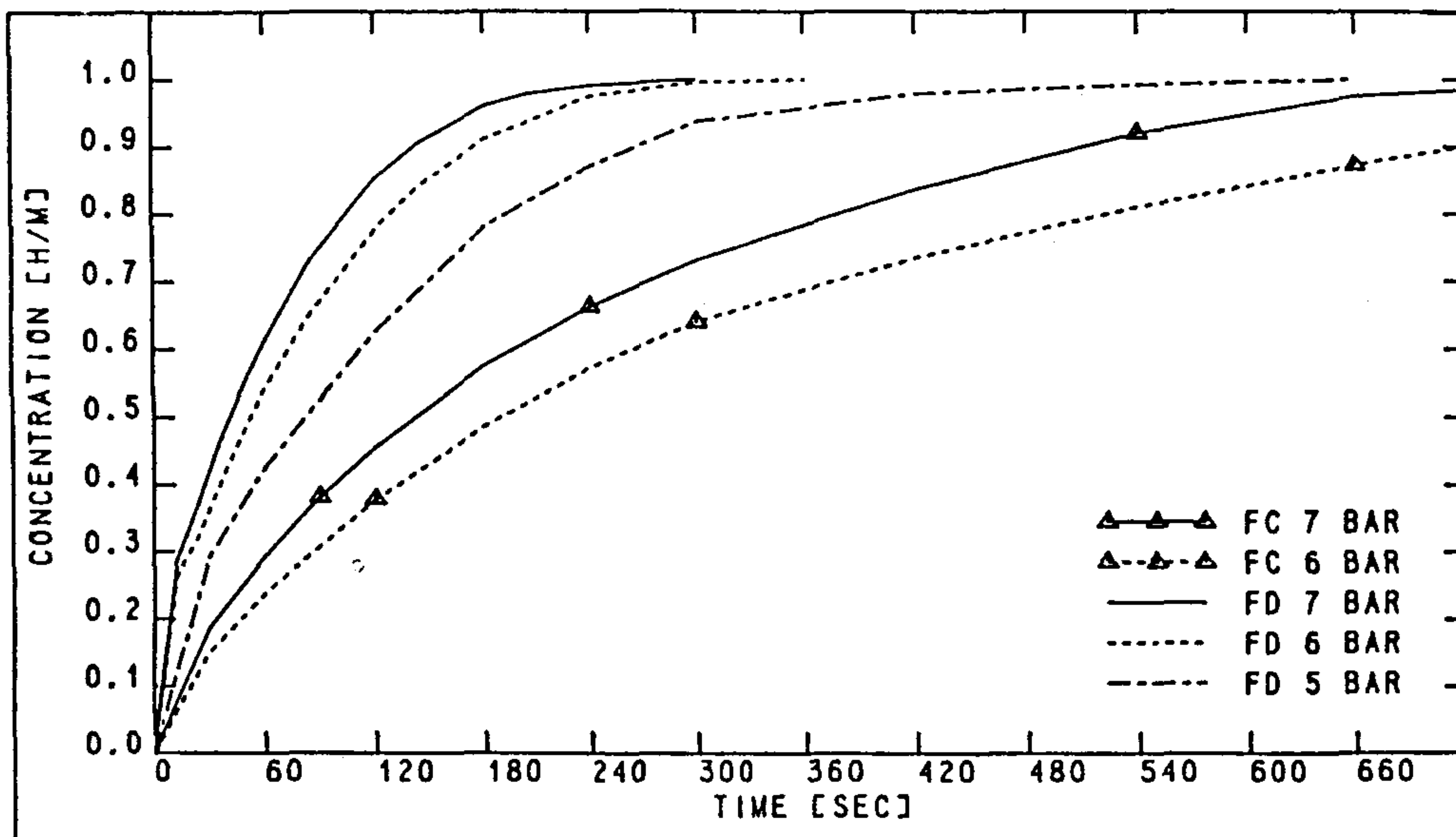


Fig.6 Absorption reaction velocity of CaNi_5 -powder in Al foam reaction beds with (FD) and without (FC) filter at 333K ($P_{eq} = 2.5\text{bar}$).

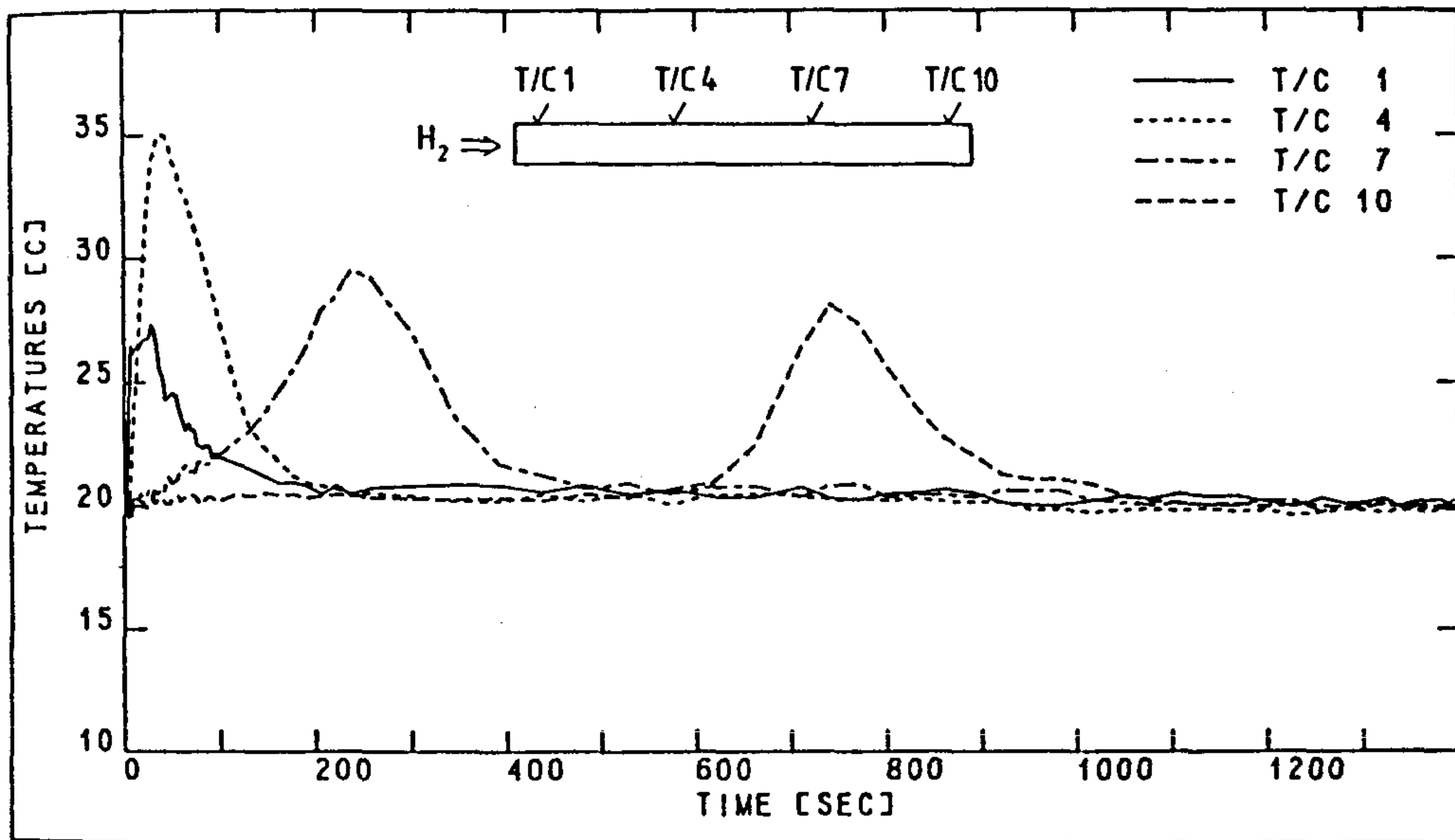


Fig.7 Temperature distribution along reaction bed FC during absorption at 293 K and P = 7 bar ; $P_{eq} = 0.5$ bar (T/C ;thermocouple).

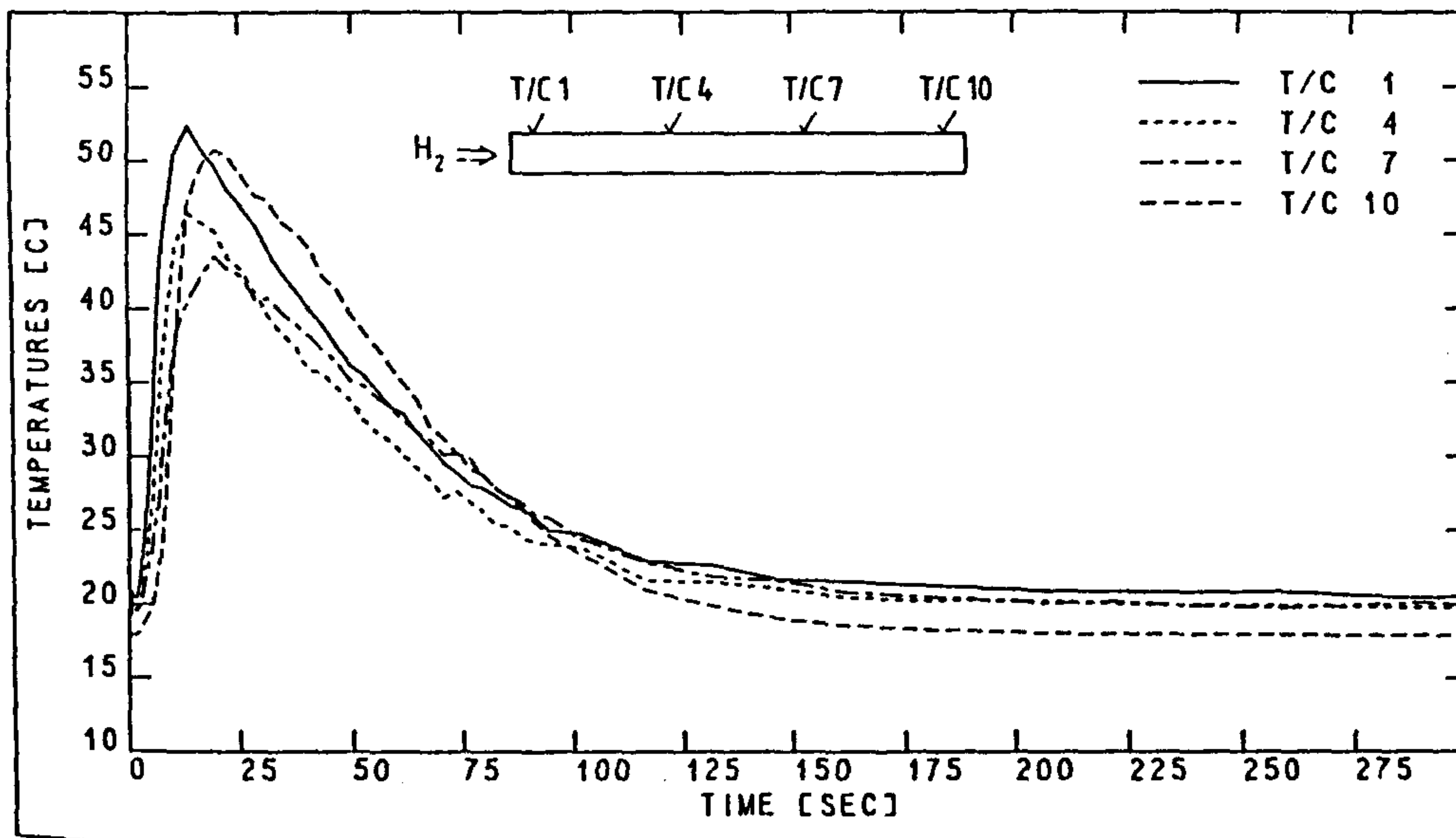


Fig.8 Temperature distribution along reaction bed FD during absorption at 293 K and P = 7 bar ; P_{eq} = 0.5 bar (T/C ;themocouple).

를 사용한 경우 있어 많이 제거되고 있음을 보여주고 있다.

Fig.9 는 수소방출 반응시에 반응용기 내부에 filter 를 장착한 경우와 하지않은 경우의 수소방출 속도를 보여주고 있다 [4]. 이경우도 수소흡수 반응의 결과와 마찬가지로 반응용기내에 filter 를 장착한 경우가 그렇지 않은 경우보다 수소방출 속도가 현저히 증가되고 있음을 보여주고 있다.

한편 Mayer 등은 반응용기 설계시 filter 를 어떻게 설치하느냐와 또는 filter 의 갯수에 따라 mass transfer 의 영향이 달라짐을 보고하였다 [4]. Fig.10 은 Mayer 등이 filter 의 영향을 알아보기 위해 사용한 반응용기의 단면을 나타내고 있다. 반응용기내에 filter 를 중앙에 한개만 설치한 경우 (ZI 로 표시) 와 반응용기 벽쪽에 2개를 설치한 경우 (AI) 를 각각 보여주고 있다. Fig.11 은 Fig.10 의 반응용기 설계에 대한 수소흡수 속도의 변화를 나타내는 결과이다. 결과에서 보듯이 반응용기 벽쪽에 2개의 filter 를 설치한 경우(AI)가 가운데 한개의 filter 만을 설치한 경우(ZI)보다 수소흡수 반응속도가 증가하고 있음을 알 수 있다. 즉 수소의 mass transfer 문제를 개선하기 위하여 반응용기 내부에 filter 를 장착하는 경우일지라도 filter 의 위치및 갯수등이 또한 영향을 미친다는 것을 알 수 있다.

이상에서 보는바와 같이 반응용기내에서 수소의 mass transfer 는 재료의 수소흡수-방출 반응속도에 상당히 영향을 미치고 있음을 알 수 있으며 이러한 점은 반응용기의 설계에 따라 그 영향이 상당하게 변화할 수 있음을 알 수 있다.

2. Heat transfer

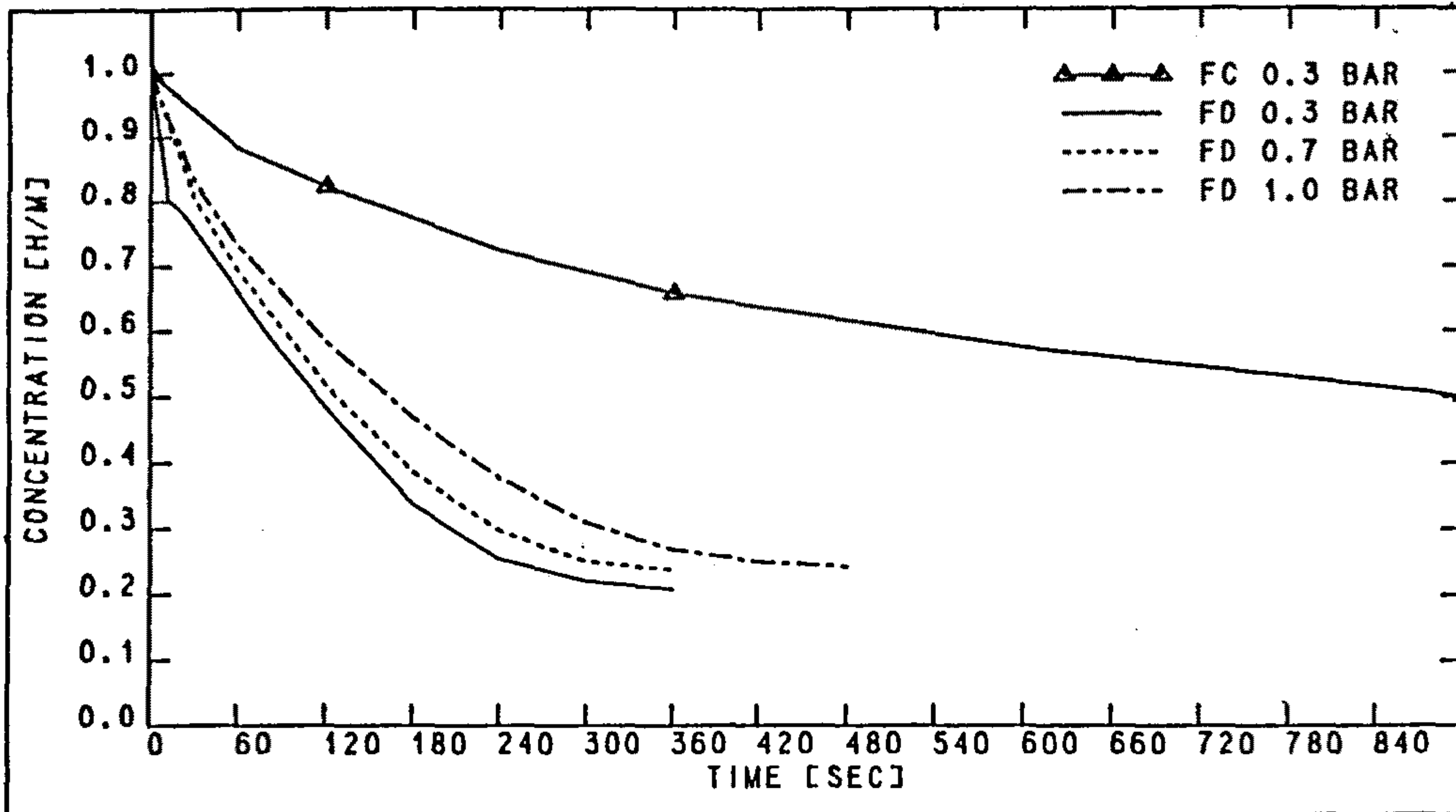


Fig.9 Desorption reaction velocities of CaNi_5 powder in Al foam reaction beds with (FD) and without (FC) filter at 333 K ($P_{eq} = 2.1 \text{ bar}$).

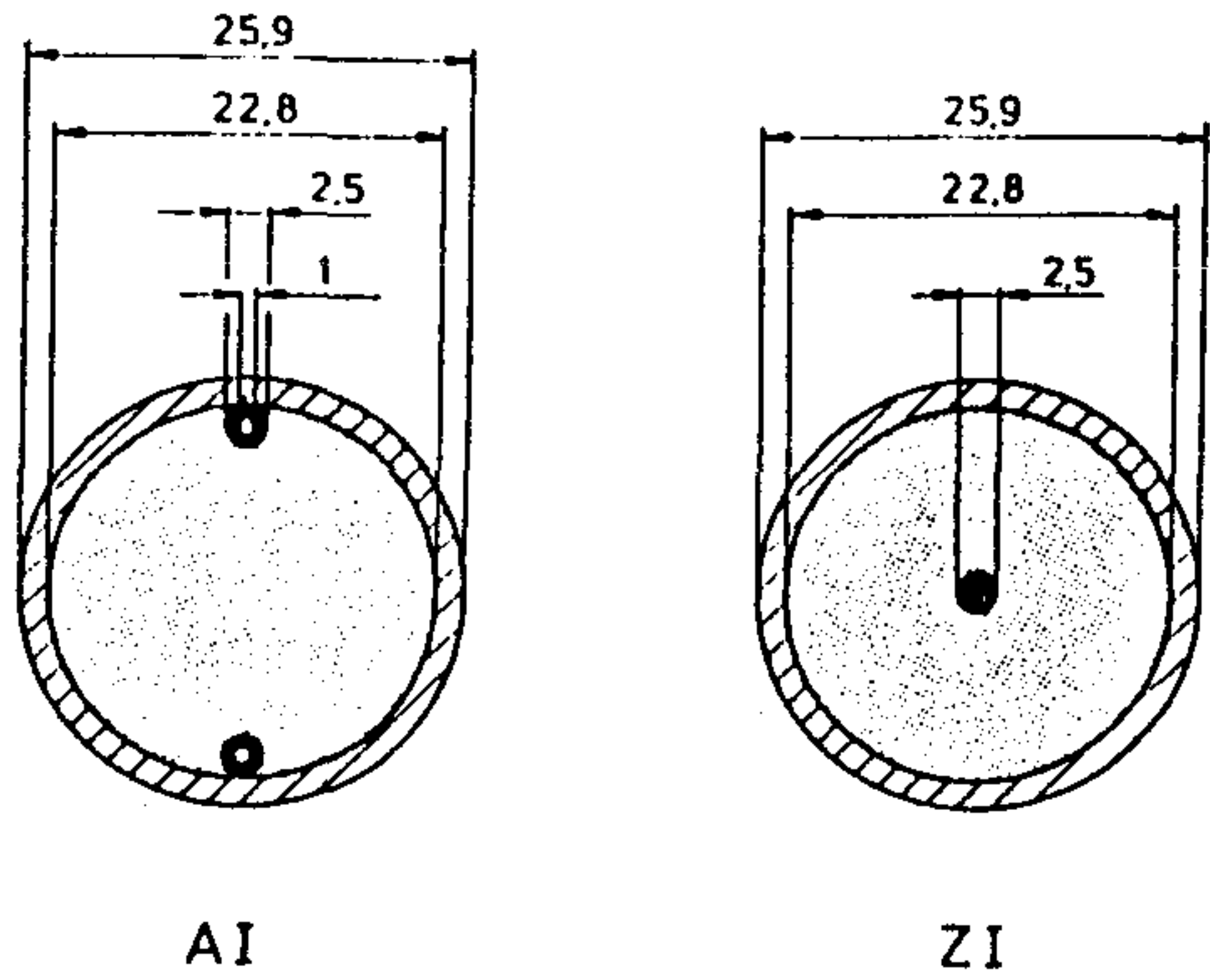


Fig.10 Cross - section of reaction bed AI and ZI.

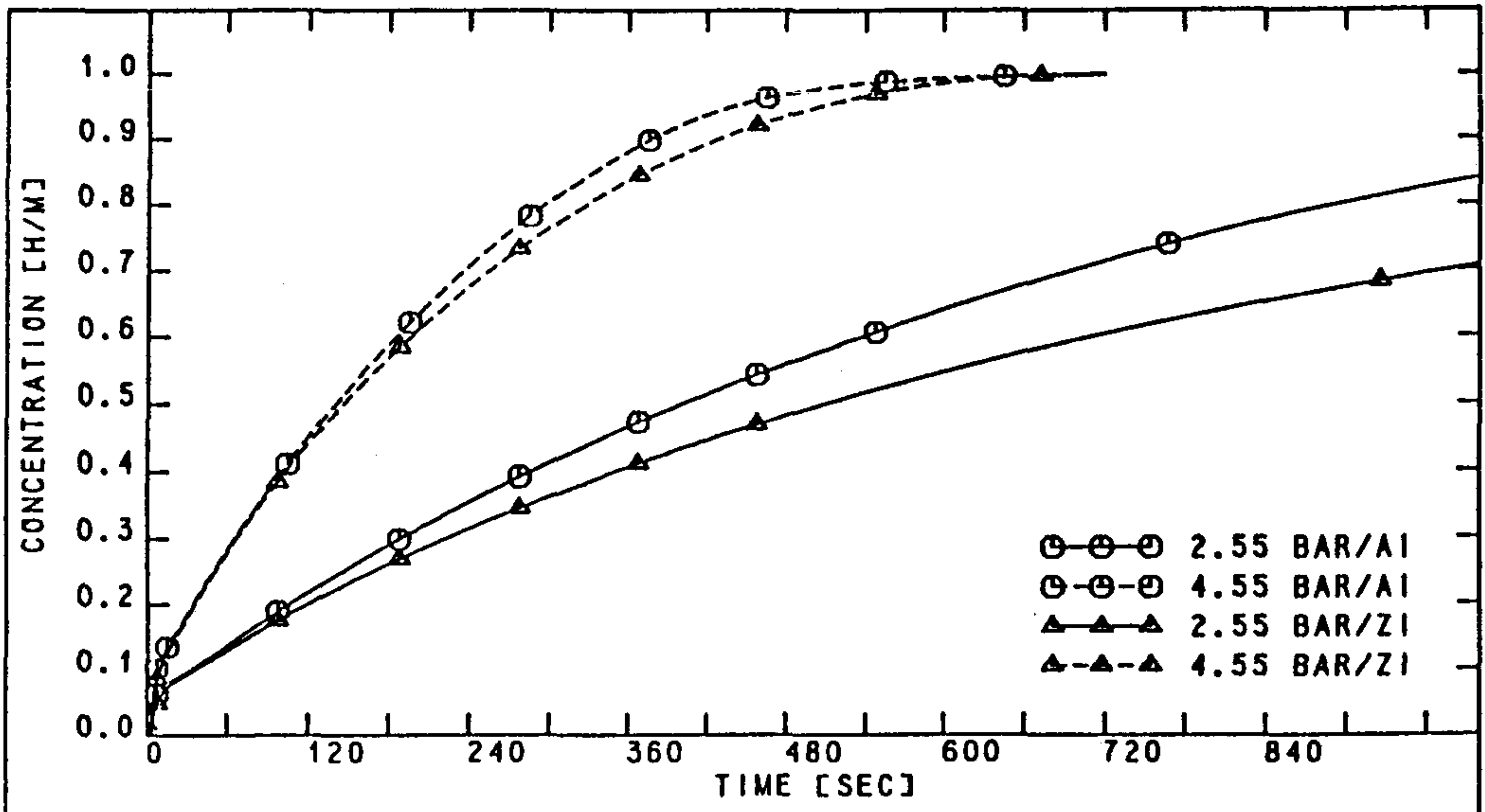


Fig.11 Absorption reaction velocities of LmNi(5) powder in Al foam reaction beds with different filter design at 283 K ($P_{eq}=1.55\text{bar}$); water mass flowrate 37.5 Kg/h.

반응용기 내에서 수소의 mass transfer 와 함께 재료의 수소흡수-방출 반응속도에 영향을 주는 문제가 heat transfer 문제이다 [6-10]. Heat transfer 는 재료내에 수소가 흡수 또는 방출될 때 방출 또는 흡수되는 열이 반응용기 외부로 전달되는 속도가 느리기 때문에 발생하는 문제이다.

한 예로 FeTi 의 경우 수소화 반응시 5500 cal / mol H₂의 열량이 발생하며 수소방출반응 때는 7000 cal/mol H₂ 의 열량을 흡수한다. 이렇게 수소의 흡수-방출시에 수반된 반응열은 단열조건하에서 시편의 온도를 200 - 300°C 이상이나 변화시킬 수 있는 열량이다. 따라서 heat pump 와 같이 실용적인 목적으로 많은 양의 재료를 사용하는 경우에는 반응열을 제거하는 반응용기의 열전달 특성에 따라서 수소의 흡수 - 방출반응 속도가 결정된다.

실험적으로 소량의 시편을 반응시키는 경우에도 용기내의 온도변화는 크기 때문에 재료자체의 고유한 빠른 반응속도를 얻기가 상당히 힘들다 [6]. Fig.12 은 LaNi₅ 들어있는 반응용기에 수소를 가했을 때 반응용기 내부의 온도 변화를 보여주고 있다 [7]. 결과에서 보듯이 가해진 압력에 따라 다소 차이는 있으나 25°C 를 유지하는 반응용기 내부의 온도가 수소를 가해줌에 따라 최고 60°C 까지 증가하고 있으며 증가된 온도가 감소하는데 상당한 시간이 소요됨을 알 수 있다.

Fig.13 은 수소방출 반응시 반응용기 내부에서 중심으로 부터의 거리에 따른 온도 변화를 보여주고 있다 [10]. Fig.12 에서와 마찬가지로 반응초기에 반응용기 내부의 온도가 급격히 변하고 있음을 보여주고 있다. 그러나 반응용기 중심부와 표면간에 상당한

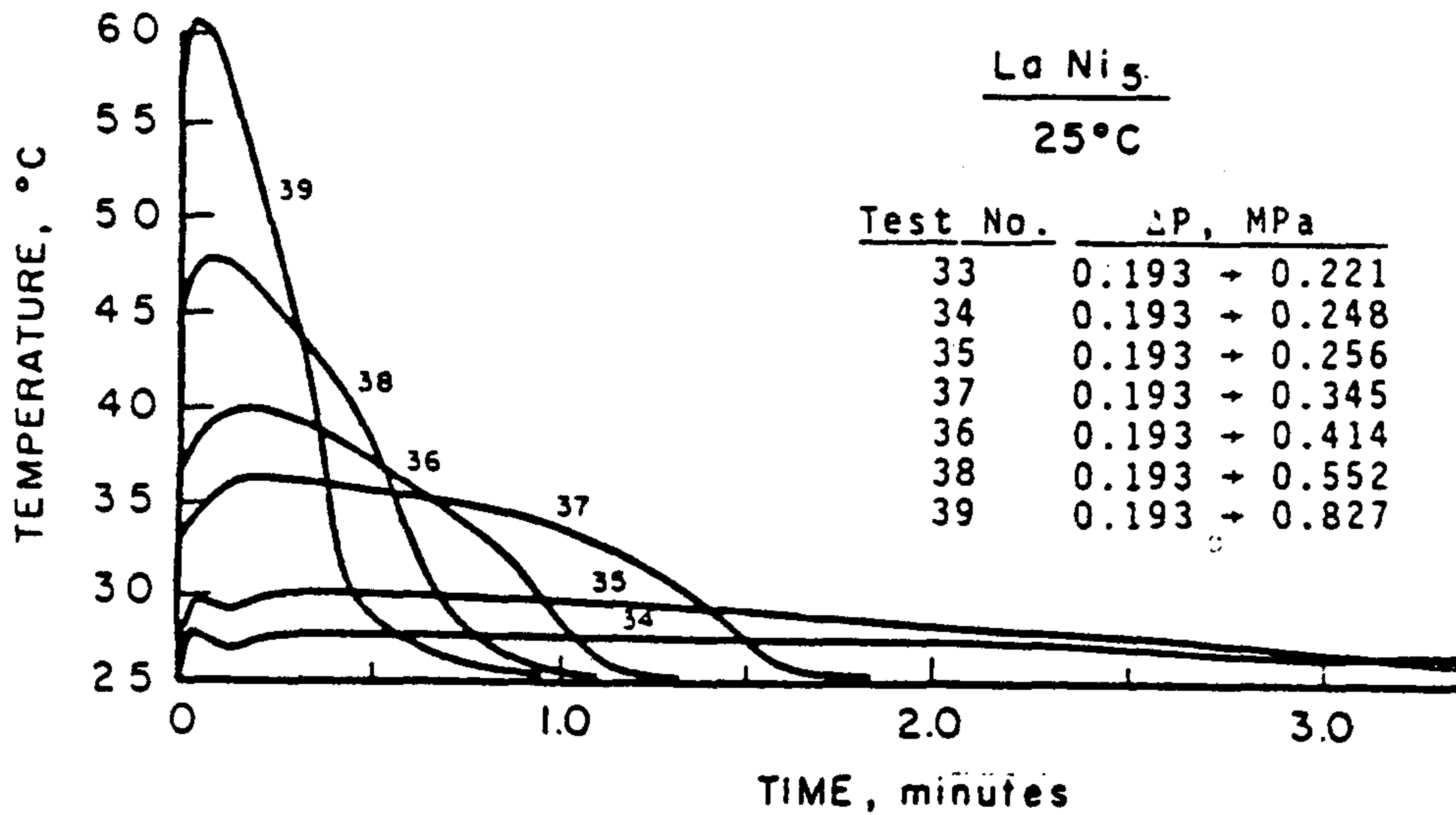


Fig.12 Examples of kinetic absorption tests of LaNi_5 at reactor temperature of 25°C showing mass transfer and sample temperature as functions of time. The thermal time constants for the test reactor B and the thermocouple are about 6 and 0.3 s respectively.

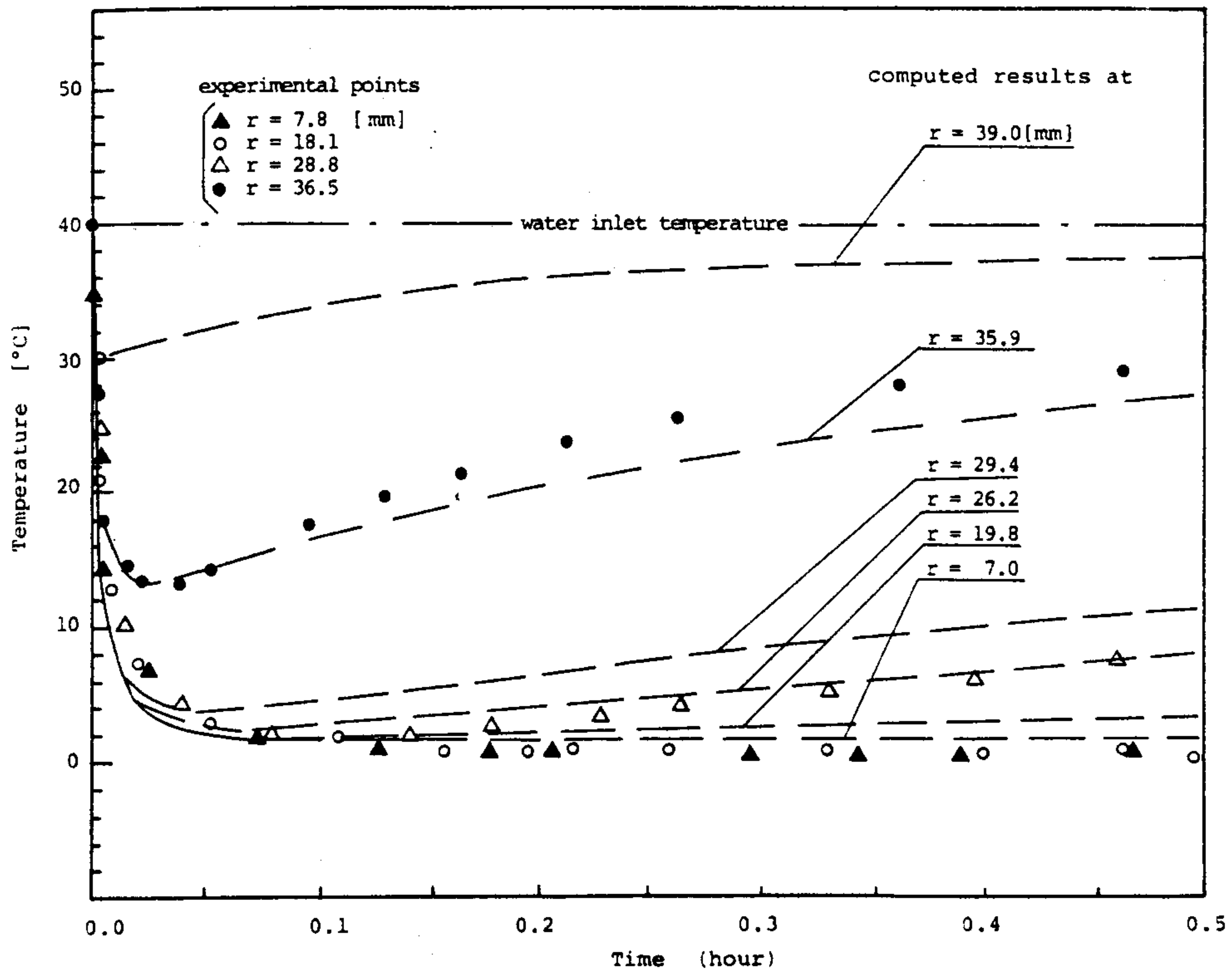


Fig.13 Comparison of the experimental bed temperature with the computed results.

온도차이를 보이고 있으며 표면쪽은 빨리 반응용기 밖의 온도로 회복하고 있으나 내부는 표면에 비해 상당히 오랜 시간동안 변화된 온도가 유지되고 있음을 보여준다.

Goudy 등은 heat transfer 가 수소방출반응 속도에 미치는 영향을 알아보기 위해 LaNi 와 Al 의 각각의 분말을 분말상태로 섞거나 또는 두 분말을 compacting 하여 pellet 형태로 만들어 수소방출속도를 측정하였다 [8] Fig. 14 는 Goudy 등의 실험결과를 보여주고 있다. 결과에서 보듯이 pellet 형태의 경우 Al metal matrix 의 양이 증가함에 따라 수소방출 속도 또한 비례하여 빨라지고 있다. 결과에서 살펴보면 pellet 의 경우와 분말을 섞은 경우에 있어서 수소방출 속도에 약간의 차이가 나는데 이것은 pellet 의 경우가 분말을 섞은 경우에 비해 약간의 mass transfer 문제가 발생하기 때문이 아닌가 생각된다. 위의 결과에서 보듯이 Al metal matrix 의 양이 증가함에 따라 수소방출속도가 빠라지는 것은 반응속도가 heat transfer 에 의해 결정됨을 알 수 있다. 또한 Mayer 등은 heat transfer 문제를 개선하기 위해 Al foam 에 시편을 채워 넣는 방법을 사용하였다 [9].

Fig.15 는 Mayer 등의 실험결과를 보여주고 있다. 결과에서 보듯이 Al foam 을 사용한 반응용기 (bed 2 로 표시) 에서의 수소흡수 반응속도가 사용하지 않은 반응용기 (bed 9 으로 표시) 내에서의 수소흡수속도 보다 2.24 - 3 배 정도 빠르게 나타나고 있다. 이러한 사실은 열전달을 좋게하기 위해 Al foam 의 사용이 효과적임을 알려주고 있다.

위의 결과에서 볼 수 있듯이 수소의 흡수 - 방출 반응시 발생하는

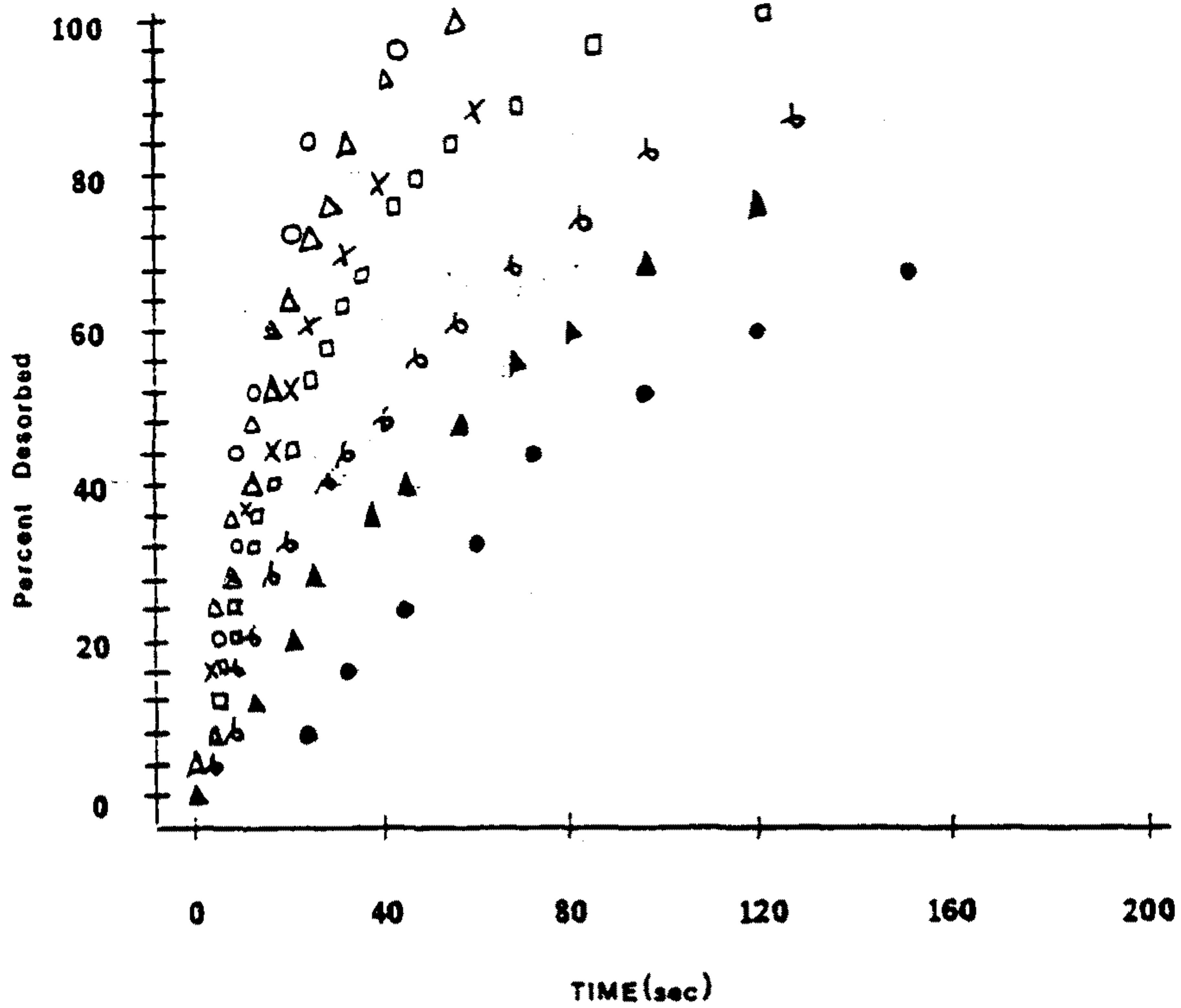


Fig.14 Plots of the percentage hydrogen desorbed vs. time for several hydride mixtures: 0,2.5wt.% LaNi₅H₆-Al powder: Δ, 5 wt.%LaNi₅H₆-Al powder; x, 2.5 wt.%LaNi₅H₆-Al PMH; □, 5wt.%LaNi₅H₆-Al PMH; ○,10wt.%LaNi₅H₆-Al PMH; ▲, 20wt.%LaNi₅H₆ - Al PMH; ●, LaNi₅H₆. The temperature in each case is 25 °C.

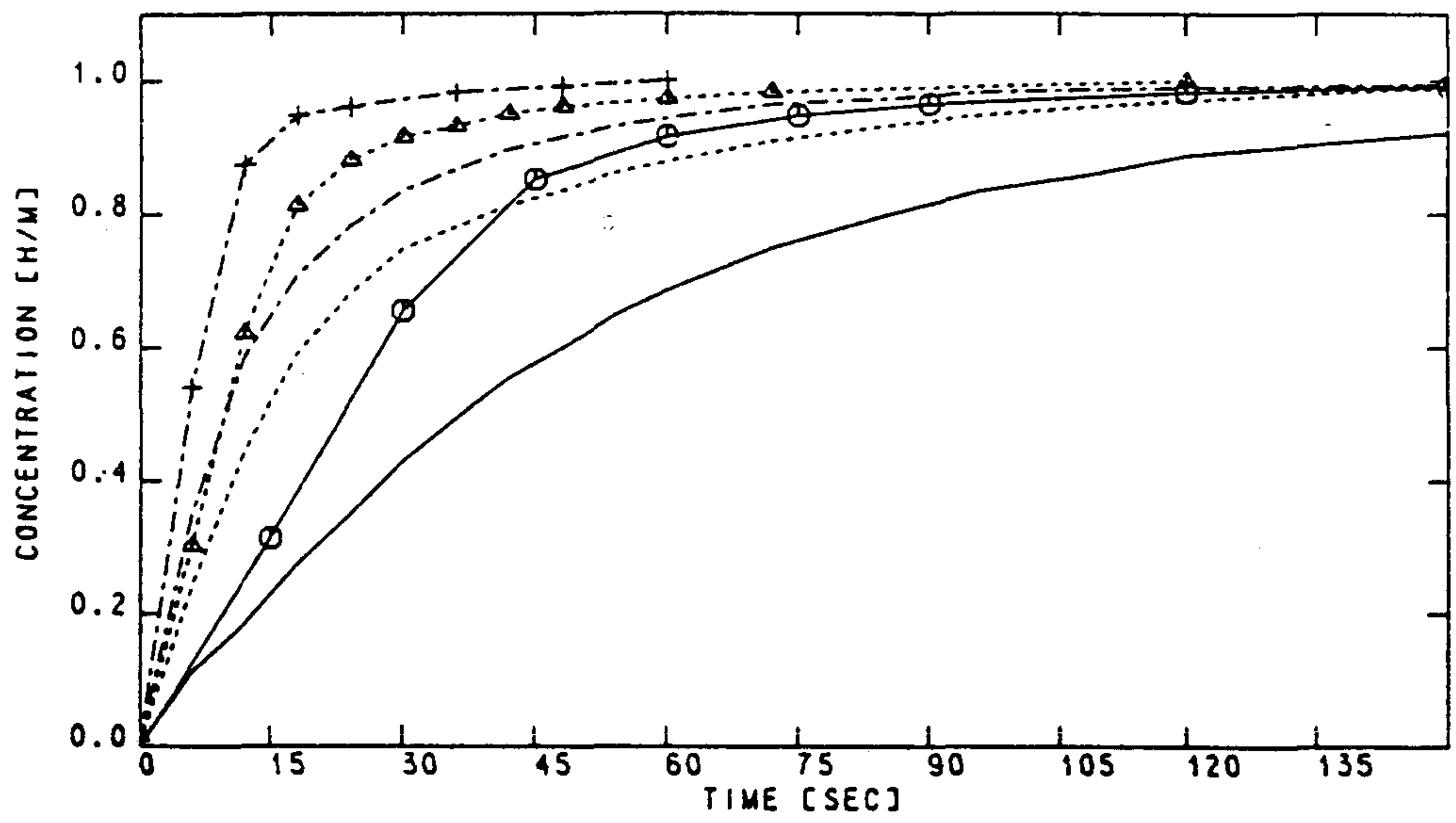


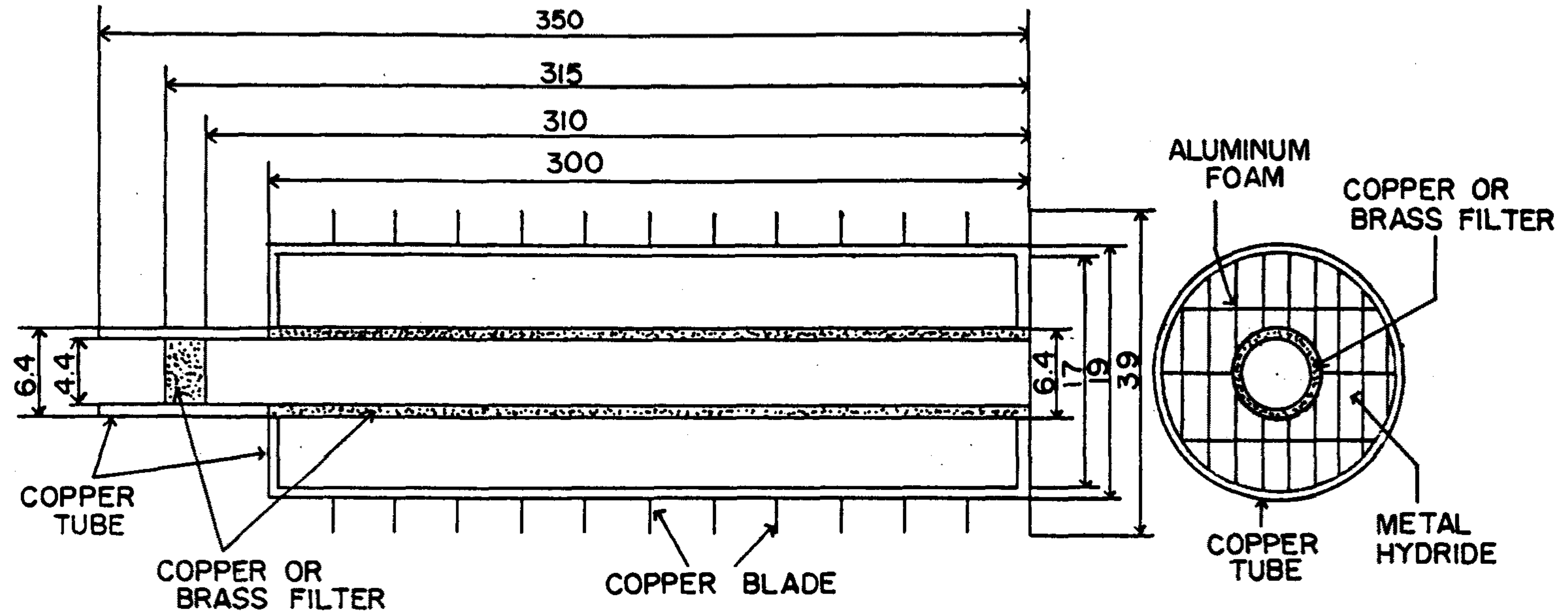
Fig.15 Absorption reaction rates for $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$ at 293 K for various distances from equilibrium (bed 1, without aluminium foam; bed 2, with aluminium foam for heat transfer enhancement):—, bed 1, 1.6 bar;----, bed 1, 2.6 bar;-.-., bed 1, 3.6 bar;○—○, bed 2, 1.6 bar; Δ---Δ, bed 2, 2.6 bar;+-.-+, bed 2, 3.6 bar.

열은 반응용기내에서의 쉽게 제거되지 않기 때문에 반응속도에 상당한 영향을 미치게 된다. 따라서 heat transfer 문제를 고려한 반응용기의 설계는 매우 중요한 문제이다.

제 4 절 Metal Hydride Heat Pump (MHHP) Reactor

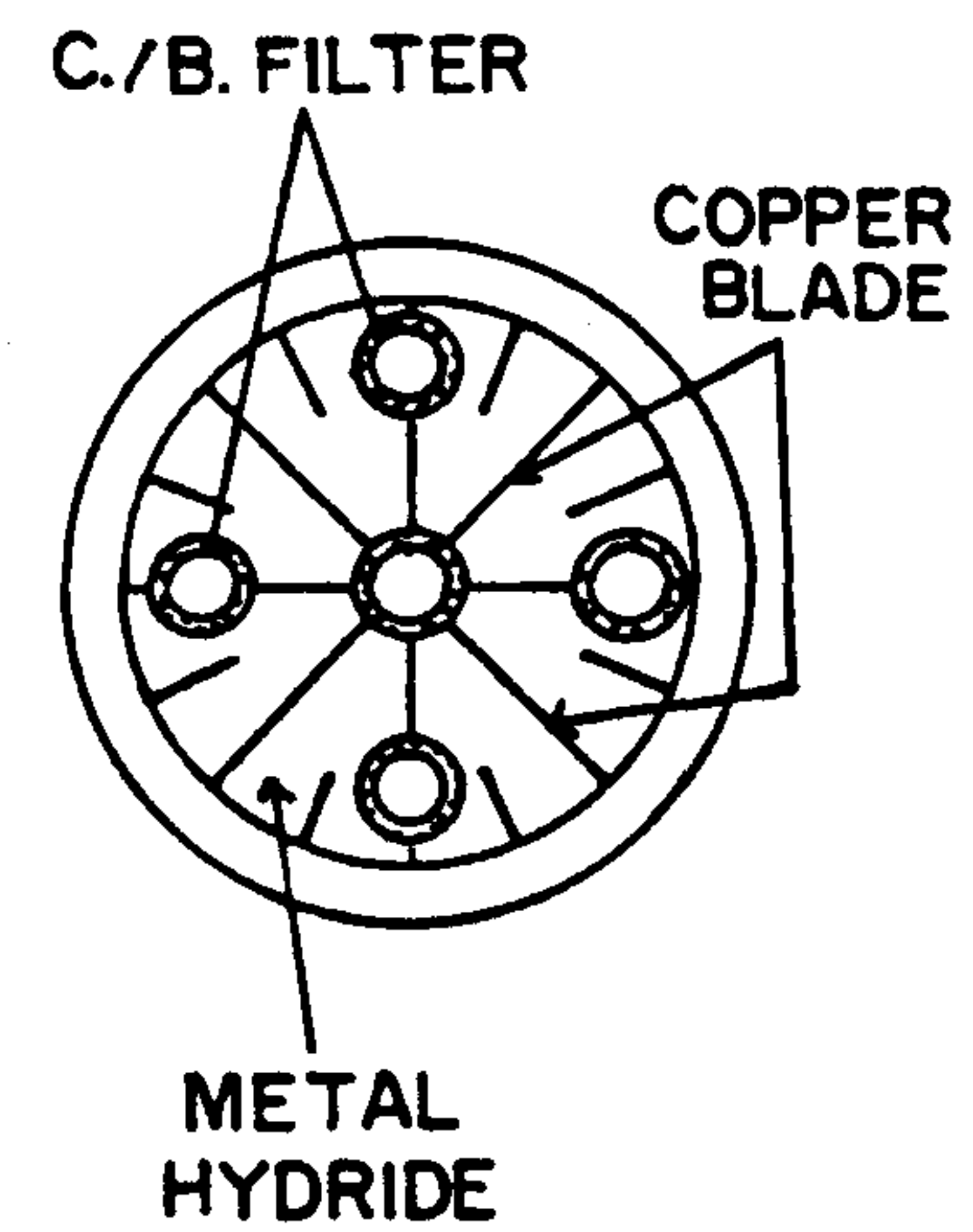
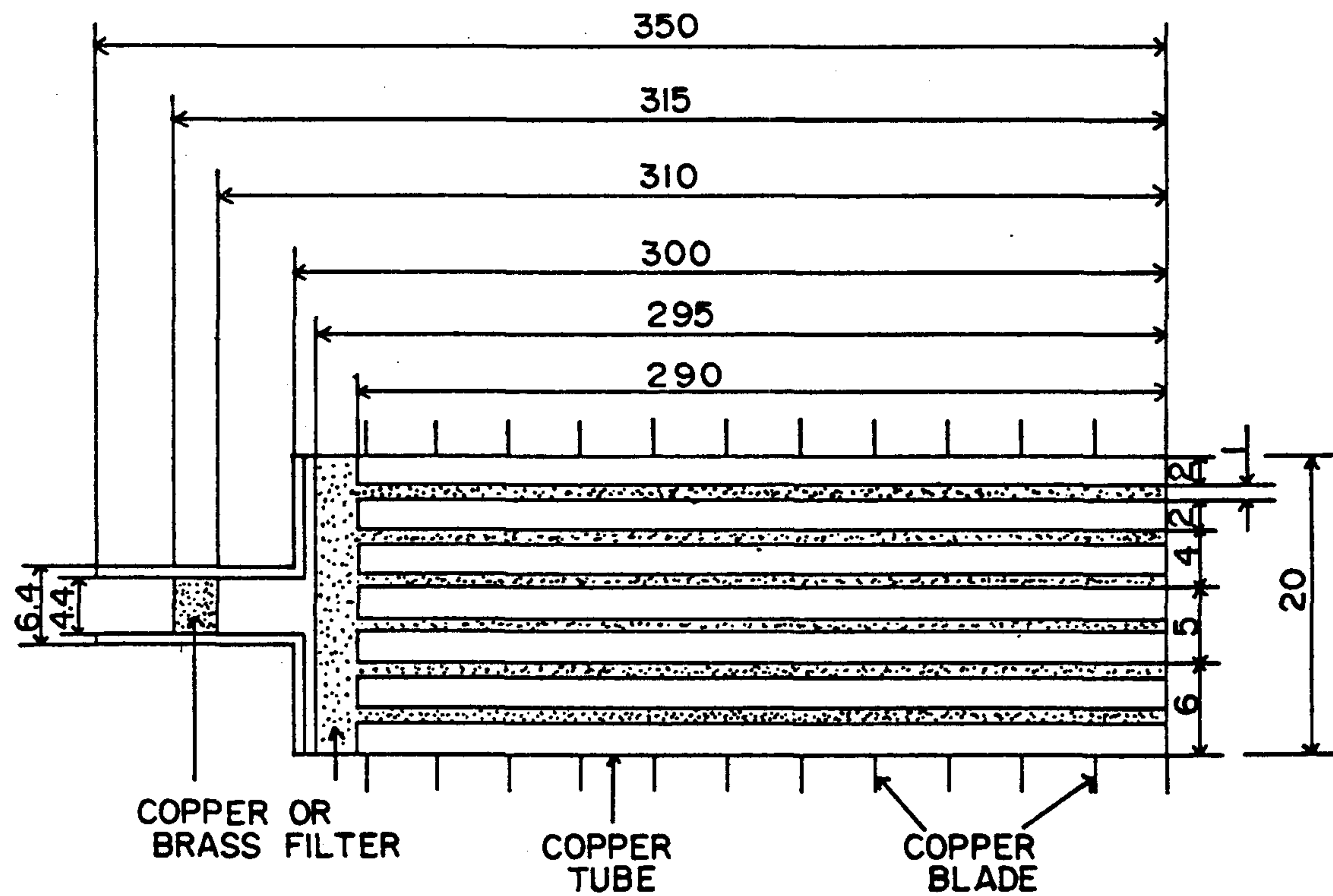
일반적으로 metal hydride reactor 란 용기내의 metal hydride 와 용기밖으로 흐르고 있는 heat medium 사이에 열교환이 일어날 수 있도록 고안된 압력용기를 말한다. 이때 이러한 압력용기는 용기내에 10-20 기압의 수소압력이 항상 존재하게 되므로, 수소에 의한 팽창응력을 균일하게 용기내에 분포시키기 위하여 cylinder 형태로 설계하게 된다. 이와같은 조건을 고려하여 설계된 세가지 형태의 반응용기를 Fig.16 에 나타내었다. 이와같은 metal hydride reactor 의 기계적 성질들은 제 3차년도 최종보고서에 잘 나타나있다. 제 3차년도의 결과를 잠시 살펴보면, 지름 19 mm 인 구리 (copper) 로 된 반응용기가 20 atm, 100°C 에서 견딜 수 있는 최소 벽 두께는 0.8 mm 정도인 것을 알 수 있었다.

Metal Hydride Heat Pump System 은 metal hydride 의 수소화반응에 의한 열의 외부와의 교환을 이용하는 장치이므로 metal hydride bed 와 heat flow medium 사이의 열교환 (heat exchange) 이 매우 중요한 요인으로 작용하게 된다. 그래서 일반적으로 열전도도 (thermal conductivity) 가 매우 좋고, 기계적 성질- creep 에 대한 저항성- 역시 우수한 구리를 사용하게 된다. 그러나 reactor 내에 metal hydride 만으로 packing 하였을 경우에는 비록 반응용기를 열전도도가 좋은 구리로 제작할지라도 metal hydride bed 의 열전도도가 나쁘기 때문에 reactor 내에서의 열흐름이 원만치가 않아 heat pump 의 효율이 감소하게 된다 [11-13]. 이러한 단점을 보완하기 위하여

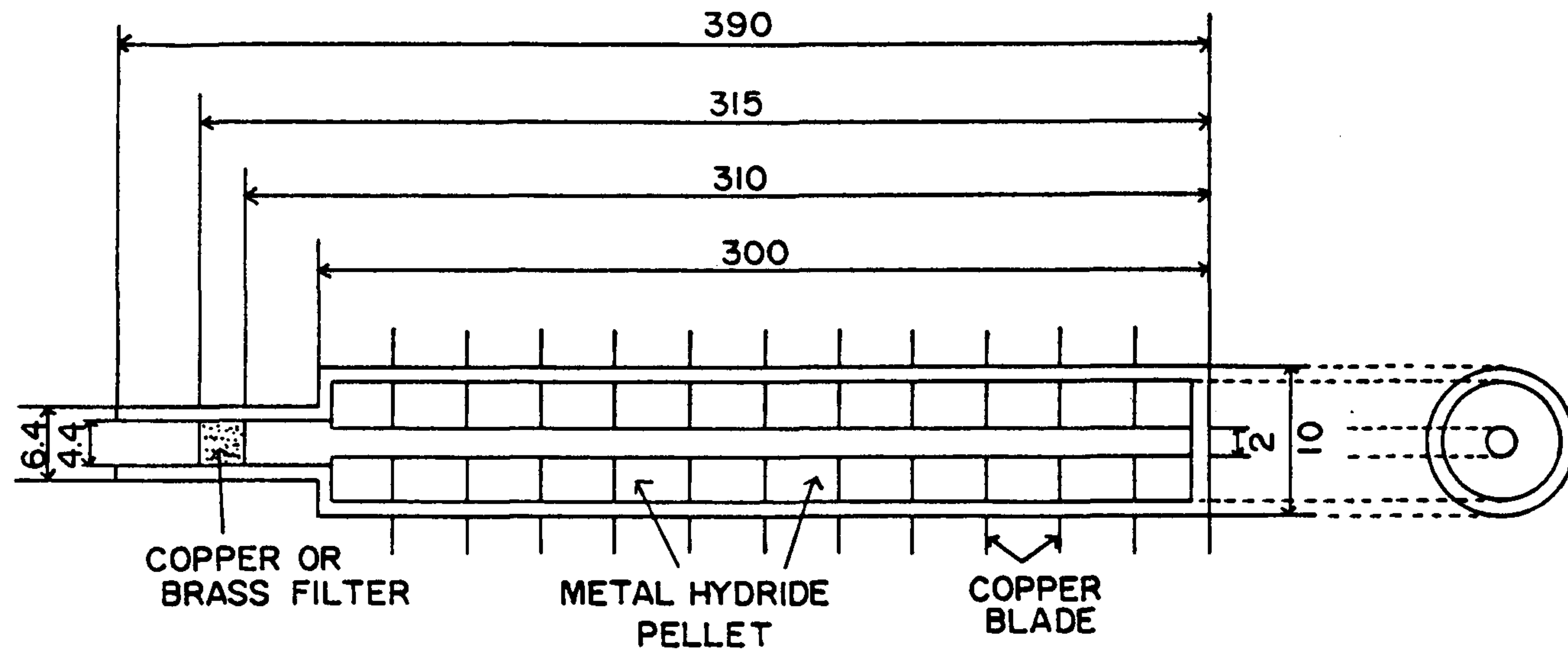


(a) TYPE I

Fig.16 Schematic drawing of reactors: (a) type I, (b) type II,
(c) type III.



(b) TYPE II



(c) TYPE III

응용기내에 열전달 매체로써 구리나 알루미늄 핀을 부착한 reactor system 이 보고되었다 [14].

Nishizaki 등은 [14] heat pump 용 반응용기로서 반응용기 내부에 열전달 핀을 달거나, 혹은 metal hydride powder 를 3 차원 형태의 porous 한 Al 이나 Cu matrix 내에 장입하여 열의 흐름이 용이하게 일어날 수 있도록 한 reactor type 들을 제시하였다. 이와같이 heat pump 용 reactor 로서 열의 흐름이나, 혹은 수소의 흐름이 잘 일어날 수 있도록 하기위한 연구가 지속적으로 진행되어 왔다 [15-17].

Suda 등은 [15] cylinder 형태의 reactor 내에 활성화 (activation) 된 metal hydride powder 와 Cu, Ni 혹은 Al 으로 된 matrix 를 혼합한 metal hydride composite 를 장입한 뒤, Fig.17 및 Fig.18 에 나타낸 바와 같이 2차원 혹은 3차원 구조를 갖는 열전달 매체를 가정하여 수소화반응에 의한 열의 유효 열전도도 (effective thermal conductivity) 를 계산, 측정하였다. Fig.17 에 나타낸 바와 같이 2차원 구조를 갖는 열전달 매체 -예를 들면 Cu wire screen- 이 경우 수평방향 (horizontal direction) 으로의 열흐름 (thermal flow) 의 경우 유효 열전도도 \bar{k}_e° 는 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\bar{k}_e^\circ = \frac{a^2}{ML} k_m + \frac{(M-a)/L + (a/L)\{k_m/(k_e^\circ)_h\}^{-1}(1-a/l)}{(M-a)/L + (a/L)\{k_m/(k_e^\circ)_h\}^{-1}} (k_e^\circ)_h \quad (20)$$

그리고 수직방향 (vertical direction) 으로의 열흐름의 경우 \bar{k}_e° 는,

$$\bar{k}_e^\circ = \frac{1 - (1-a/M)^2(a/L)\{1-(k_e^\circ)_h/k_m\}}{1 - (a/L)\{1-(k_e^\circ)_h/k_m\}} (k_e^\circ)_h \quad (21)$$

와 같이 쓸 수 있다. 그리고 Al foam 과 같은 3차원 구조를 갖는

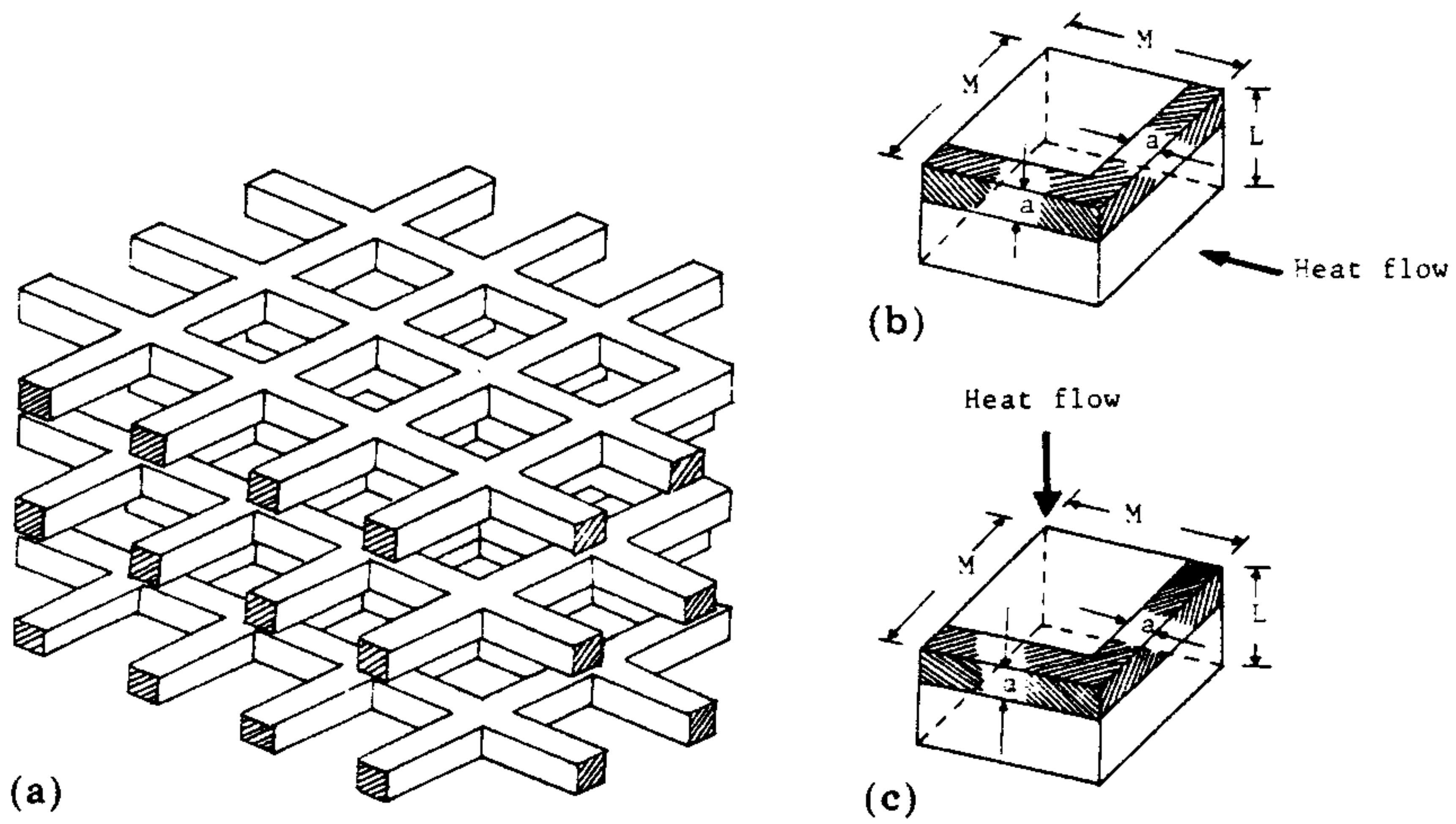


Fig.17 (a) Two-dimensional structural model for estimating the effective thermal conductivity of metal hydride composites; (b) horizontal thermal flow through a unit cell; (c) vertical thermal flow through a unit cell.

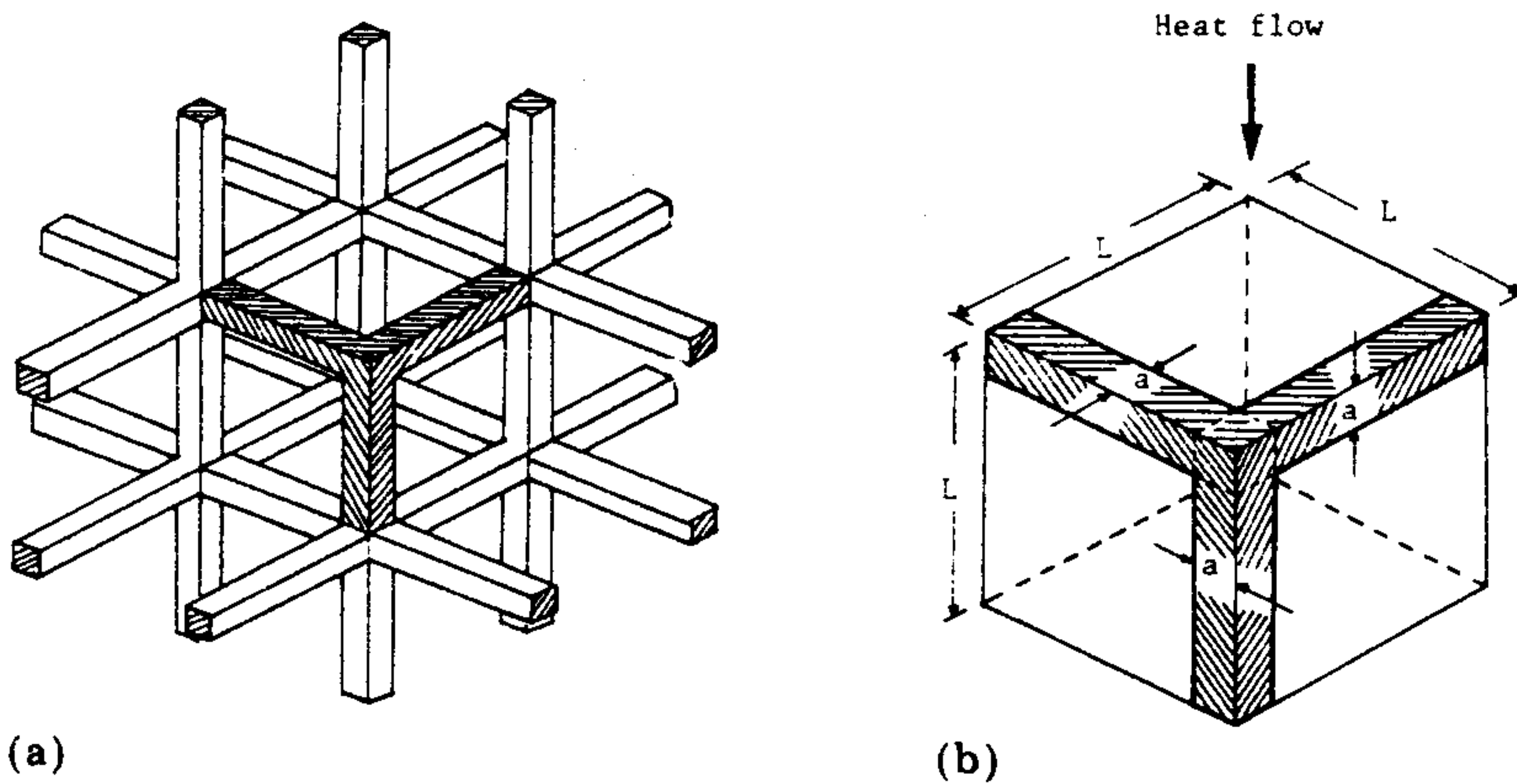


Fig.18 (a) Three-dimensional structure model; (b) thermal flow through a unit cell.

열전달 매체일 경우 유효 열전도도는 다음 (22) 식으로 주어진다.

$$\bar{k}_e^\circ = \frac{1}{b^2} \left[k_m + (b-1) \frac{(b-1) + \{k_m/(k_e^\circ)_h\}(b^2+1)}{1 + \{k_m/(k_e^\circ)_h\}(b-1)} (k_e^\circ)_h \right] \quad (22)$$

여기서, $b = L/a$

Fig.19 에 여러가지 종류의 열전달 매체를 포함하는 reactor 의 경우, 위에서 구한 열전도도와 실험적으로 구한 값을 함께 나타내었다. 그림에서 살펴보면, 유효 전도도의 이론치 및 실험치가 잘 일치하며, porous 한 Al 으로 된 3 차원 형태의 열전달 매체가 2 차원 형태의 copper wire screen 에 비하여 성능이 뛰어남을 알 수 있다. 또한 반응관내의 metal hydride 의 충적을 (packing density) 이 반응열의 전달에 많은 영향을 미친다는 것을 알 수 있다. (Ni3 및 Ni4 system 의 경우 packing density 는 각각 0.514 및 0.50 이었다.)

이와는 달리 이스라엘의 Ron 등은 hydride bed 의 열전도도를 증가시키고, 미세한 hydride powder 의 처리/취급 문제를 해결하기 위하여 pellet metal hydride compact (PMH compact) 를 제조하였다. [13,16,18-20] $MmNi_{4.15}Fe_{0.85}$ -Hydride 와 Al powder 를 사용하여 PMH compact 를 제조하였을 경우, PMH 의 열전도도 k_{PMH} 는 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\frac{k_{PMH}}{1 - V_p} = k_{Al} \frac{1 - V_h^\circ}{1 + V_h^\circ/2} + k_m \frac{1 - V_{Al} - V_h}{1 - V_{Al} + V_h/2} \quad (23)$$

여기서, k_{PMH} : PMH 의 유효 열전도도

k_{Al} , k_m : Al 및 수소가 방출된 합금의 열전도도

V_h° : 완전히 수소를 흡수한 hydride phase 의 부피 분율

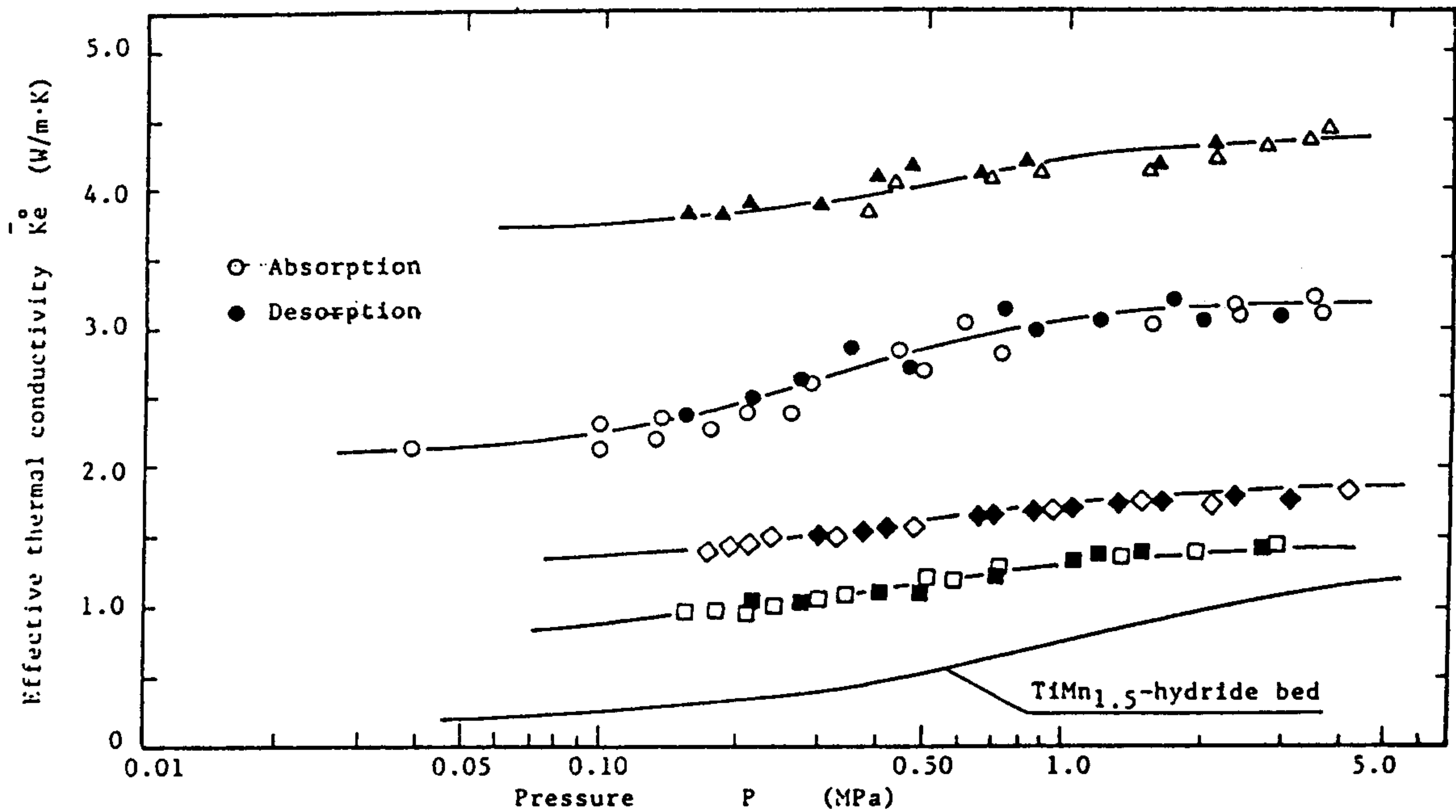


Fig.19 Effective thermal conductivity of metal hydride composite beds as a function of pressure (open symbols, absorption; full symbols, desorption): Δ, \blacktriangle , $\text{MmNi}_{4.5}\text{Al}_{0.5}\text{Hx-Al}$ system; \circ, \bullet , $\text{MmNi}_{4.5}\text{Al}_{0.5}$ hydride-nickel 3 system; \diamond, \blacklozenge , $\text{MmNi}_{4.5}\text{Al}_{0.5}\text{Hx-Ni}_4$ system; \square, \blacksquare , $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}\text{Hx-Cu}$ wire mesh system.

V_{Al} , V_h , V_p : Al, hydride phase, pore 의 부피 분율

$$(V_{Al} + V_h + V_p = 1)$$

Al 함량이 18 wt% 일 경우 (23) 식은 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$k_{PMH} = 55.26 + k_m \frac{0.67 - V_h}{0.67 - V_h/2} \times 0.89 \quad (24)$$

그리고, 높은 열전도도를 갖는 Al 에 의한 유효 열전도도 k_{Al}^* 는

$$k_{Al}^* = k_{Al} \frac{1 - V_h^0}{1 + V_h^0/2} (1 - V_p) \quad (25)$$

과 같이 쓸 수 있다.

PMH 의 열전도도 k_{PMH} 값을 여러가지 k_m 값에 대하여 V_h 의 함수로 Fig.20 에 나타내었다. 그림에서 살펴보면 계산값에 비하여 실제 실험에서 측정된 값이 1/2 - 1/3 정도 낮은 범위에 위치하고 있음을 알 수 있다. 이와 같은 이유로서 Ron 등은 PMH 내의 metallic phase 가 공간적으로 불연속적이기 때문이라고 설명하였다. 비록 k_{PMH} 값이 이론치에 비해서는 작으나 powder bed 에 비하여 10 배 이상 큰 것을 Fig.20 로 부터 알 수 있다.

그런데 이와 같은 PMH compact 는 비록 powder bed 에 비하여 열전도도가 뛰어나지만, Al foam 등을 사용한 경우와 비교해 보면 수소의 이동, 즉 mass transport 에 장애가 있을 것으로 사료된다. 또한 위의 PMH 는 단기간의 cycle 에 대해서는 PMH 의 깨어짐이 없으나, 수소의 흡수-방출 cycle 이 장기간 지속되면 pellet 이 깨어지는 문제점 또한 안고 있다. 따라서 앞에서 설명한 mass transport 및 pellet 의 깨어짐에 대한 해결책이 제시되어야 할

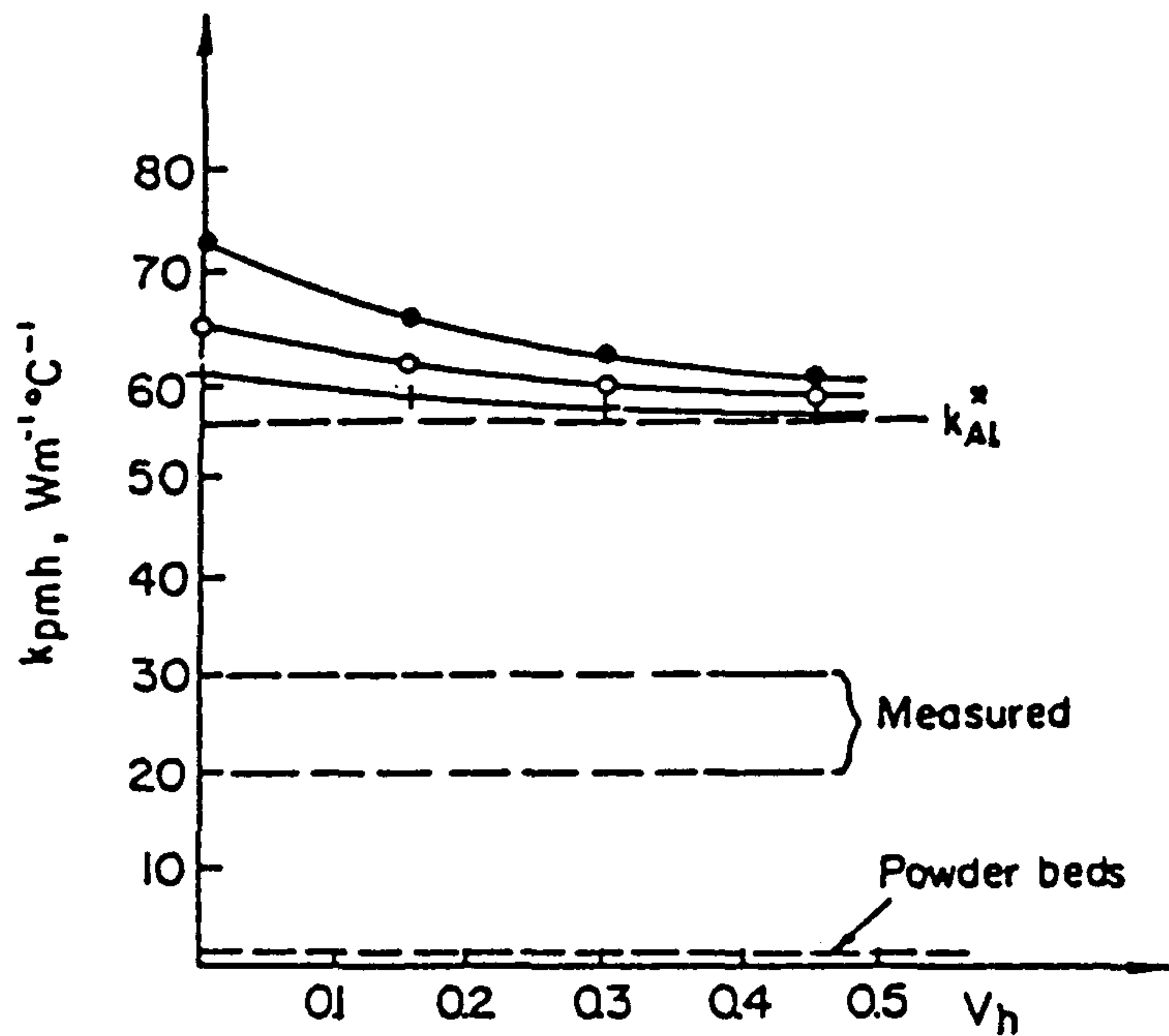


Fig.20 Thermal conductivity of PMH compacts of $MnNi_{4.15}Fe_{0.85}$ with 18wt.% Al vs.the fractional volume in the hydride with parametric values for the alloy heat conductivity k_m :+, $k_m=5$ $W/m^{\circ}C$;o, $k_m=10$ $W/m^{\circ}C$;x, $k_m=20$ $W/m^{\circ}C$.

것으로 생각된다.

이와 같은 문제점들을 해결하기 위하여 Ishikawa 등은 metal hydride 합금과 얇은 copper 로 구성된 microcapsule hydriding reactor 를 제조하였다 [17, 21]. 그들은 30 μm 이하의 크기를 갖는 hydride particle 을 Cu 이온이 함유된 수용액속에서 무전해 도금 (electroless coating) 처리하여, Cu 층의 두께가 1-5 μm 정도되는 Cu-coated hydride particle 들을 제조한 뒤 가압, 성형하여 지름이 13 mm , 두께가 1 mm 인 pellet 을 제조하였다. 그들은 위와 같은 방법으로 제조한 microcapsule 을 1000 회 이상 수소 흡수-방출 cycle 을 거친 후 조사한 결과 전혀 깨어짐이 발생하지 않았다는 것을 알 수 있었다. 또한 Cu-coating 하지 않은 pellet 에 비하여 수소의 흡수 속도가 빠른 것을 알았으며 그 결과를 Fig.21 에 나타내었다.

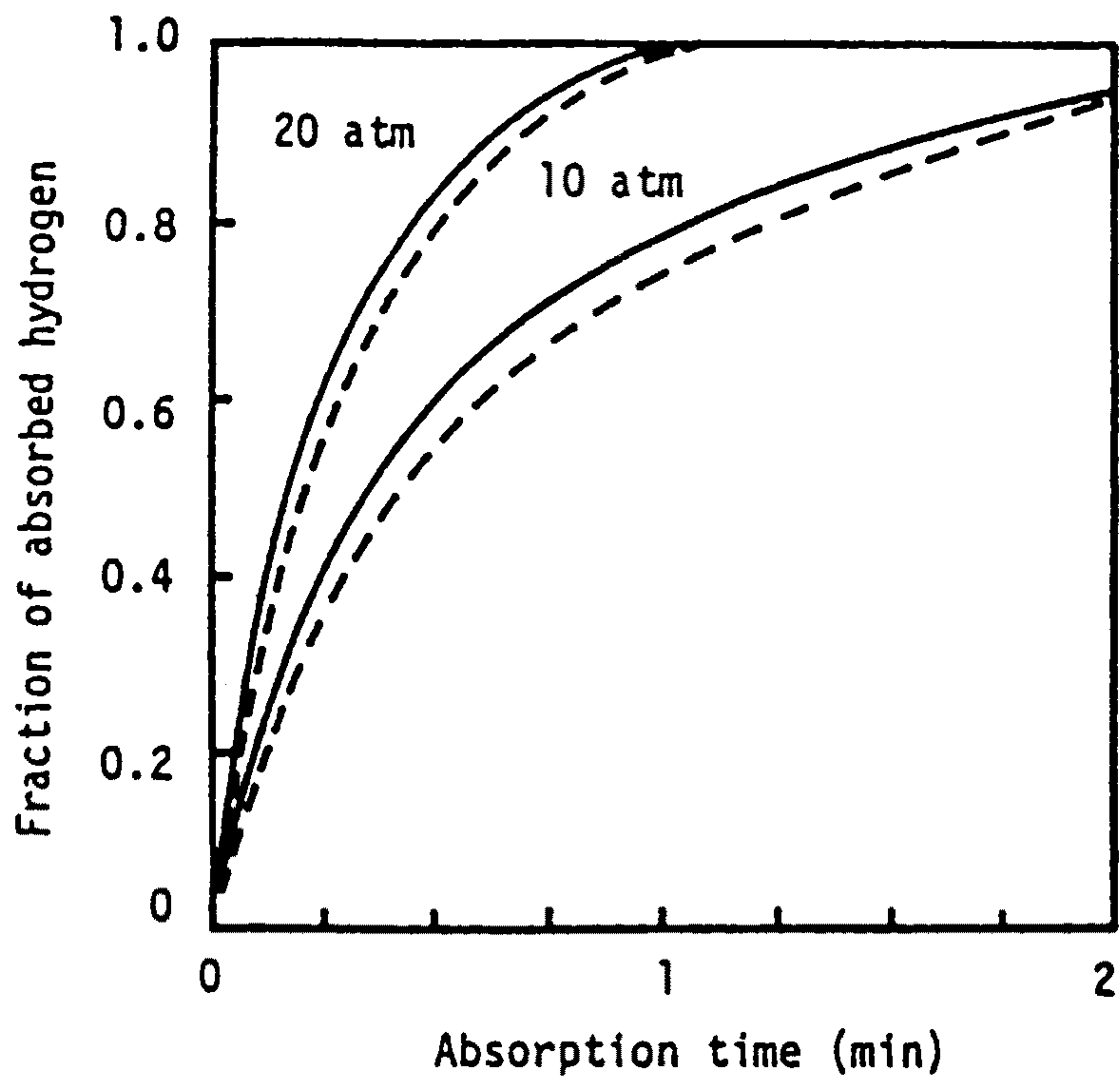


Fig.21 Fraction of absorbed hydrogen vs. absorption time for $\text{MnNi}_{4.5}\text{Mn}_{0.5}\text{-Cu}$ pellets under fixed pressures:—, pellets shown in Fig.3;----, pellet prepared from uncoated alloy powder.

제 3 장 실험

제 1 절 시편준비

본 연구에서 사용된 $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$ 및 $\text{MmNi}_{4.15}\text{Fe}_{0.65}\text{Al}_{0.2}$ 는 조성에 맞도록 각각의 구성성분을 정량한후 진공유도로에서 용융시켰다. 실험을 하기전 준비된 시편을 Cu-K α radiation 을 사용하여 X-선 회절 시험을 행한결과 CaCu_5 type hexagonal structure 단일상만이 존재함을 확인하였으며, 그 결과를 Fig.22 에 나타내었다. 실험에 사용된 Mm 의 평균 원자량은 140.1 g/mol 이었으며, Mm 의 평균조성을 표 1. 에 나타내었다. 실험에 사용한 시편은 공기중에서 -40+200 mesh 사이로 분쇄하여 사용하였다.

Table.1 Average Composition of Mm

composition	La	Ce	Pr	Nd	other rare earth	Al+Ca+Mg	Fe
wt %	28	40	4	14	7	2	5

제 2 절 실험 장치

Heat pump 용 반응용기의 성능실험을 위하여 고안된 장치는 Fig. 23 과 같다. 여기에서는 반응용기를 통한 수소의 이동현상을

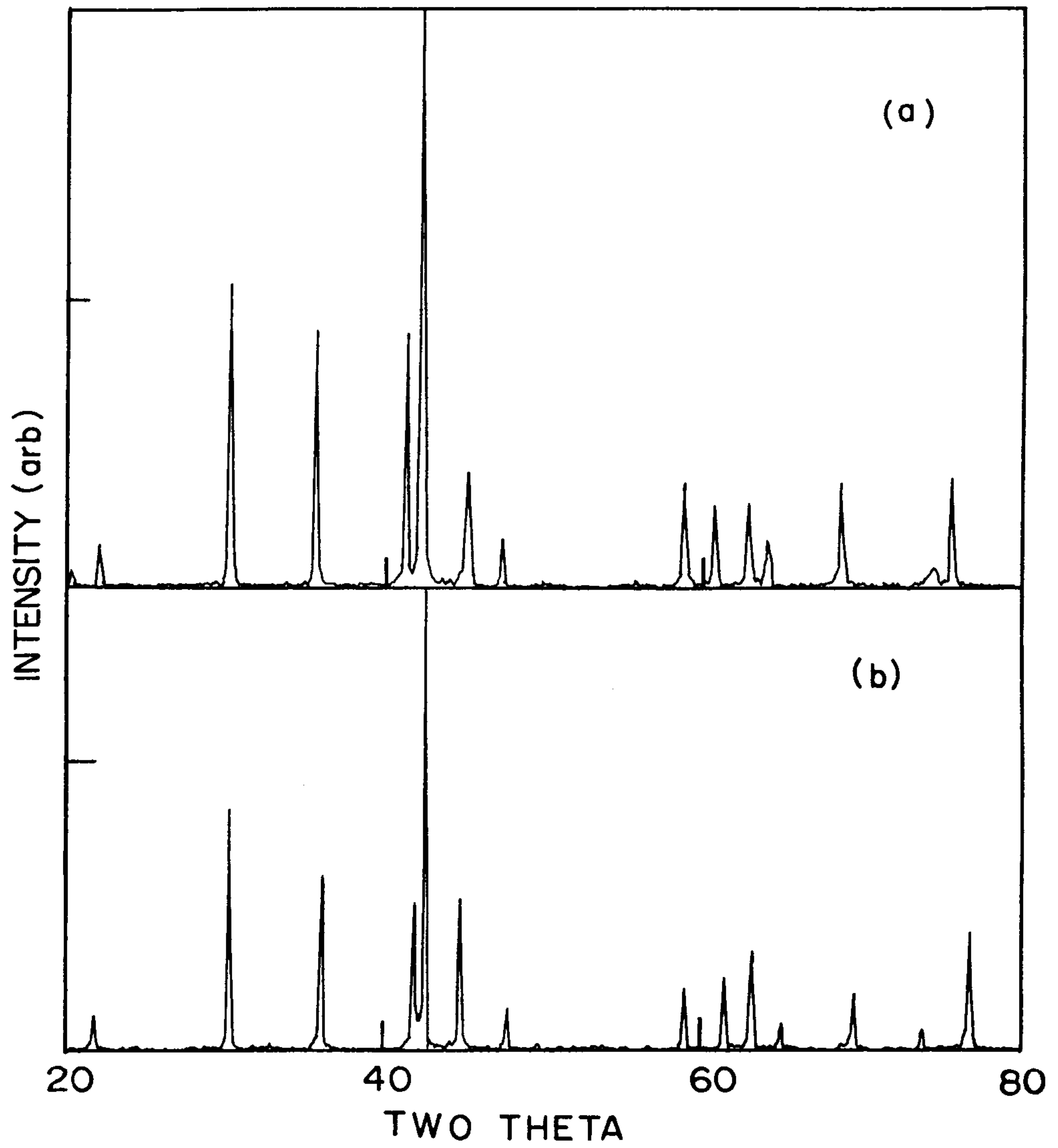


Fig.22 X-ray diffraction patterns of a) $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$ and b) $\text{MnNi}_{4.15}\text{Fe}_{0.65}\text{Al}_{0.2}$.

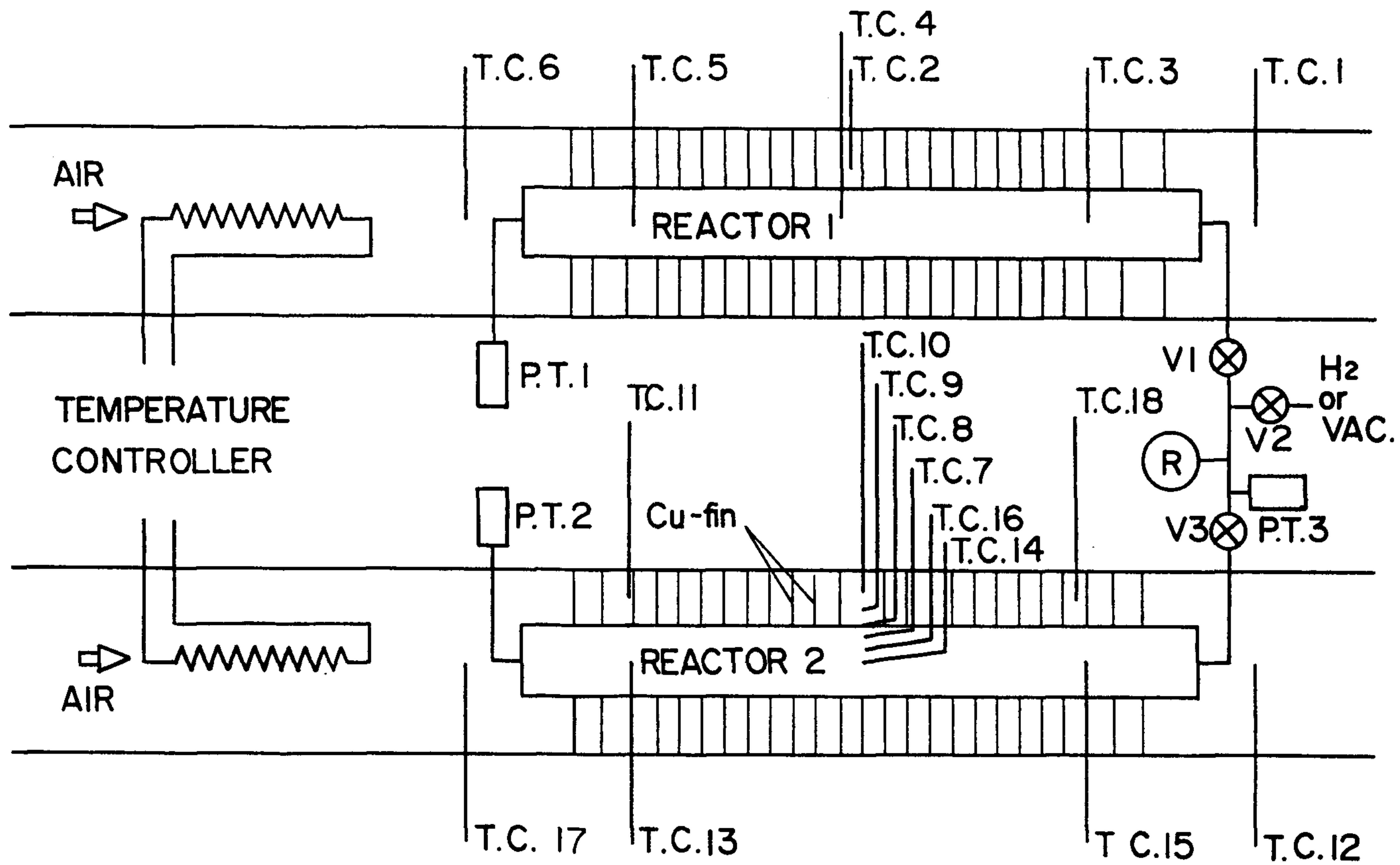


Fig.23 Schematic diagrams of experimental apparatus for heat pump reactor.

관찰하기 위하여 압력을 측정할 수 있는 Pressure Transducer (PT1 - PT3) 3개를 수소의 봉로에 따라 설치하였으며, 수소의 흡수 - 방출 반응시 반응용기의 내부 및 외부의 온도 변화 및 열전달 현상을 알아보기 위하여 반응관 내부와 외부에 반지름 및 길이 방향으로 16개의 (TC1 - TC16) K - type 열전쌍을 설치하였다.

반응용기의 내부설계에 따른 열전달 및 물질이동 (수소의 mass transfer) 현상을 알아보기위해 본실험에서는 다음과 같은 5가지의 반응용기를 제작하여 실험하였다.

- 유형 I : 반응용기 내부에 porosity 90 % 인 Al foam 을 채우고 안쪽벽에 120° 간격으로 filter를 설치한 후 합금분말을 장입한 경우 (Fig.24(a) 참조)
- 유형 II : 유형 I 에서 Al foam 대신 30 mesh Cu screen 형태로 대치한 경우 (Fig.24(b) 참조)
- 유형 III : 반응용기 내부를 합금분말로만 채운경우 (Fig.24(c) 참조)
- 유형 IV : 유형 III 에 반응용기의 중심에 1개의 filter 를 설치할 경우 (Fig.24(d) 참조)
- 유형 V : 유형 IV 와 같으나 filter 를 안쪽벽에 120° 간격으로 3개를 설치한 경우 (Fig.24(e) 참조)

이때 사용된 모든 반응용기는 실제 Heat pump 의 반응용기로 사용할 수 있는 길이 300mm 외경 19mm 두께 1.5mm 구리관을 사용하였으며, 외부 열전달을 시키기위해 24개의 fin 을 구리관위에 붙였다. 본 실험에서는 폐열 등과 같은 low grade energy 와 유사한

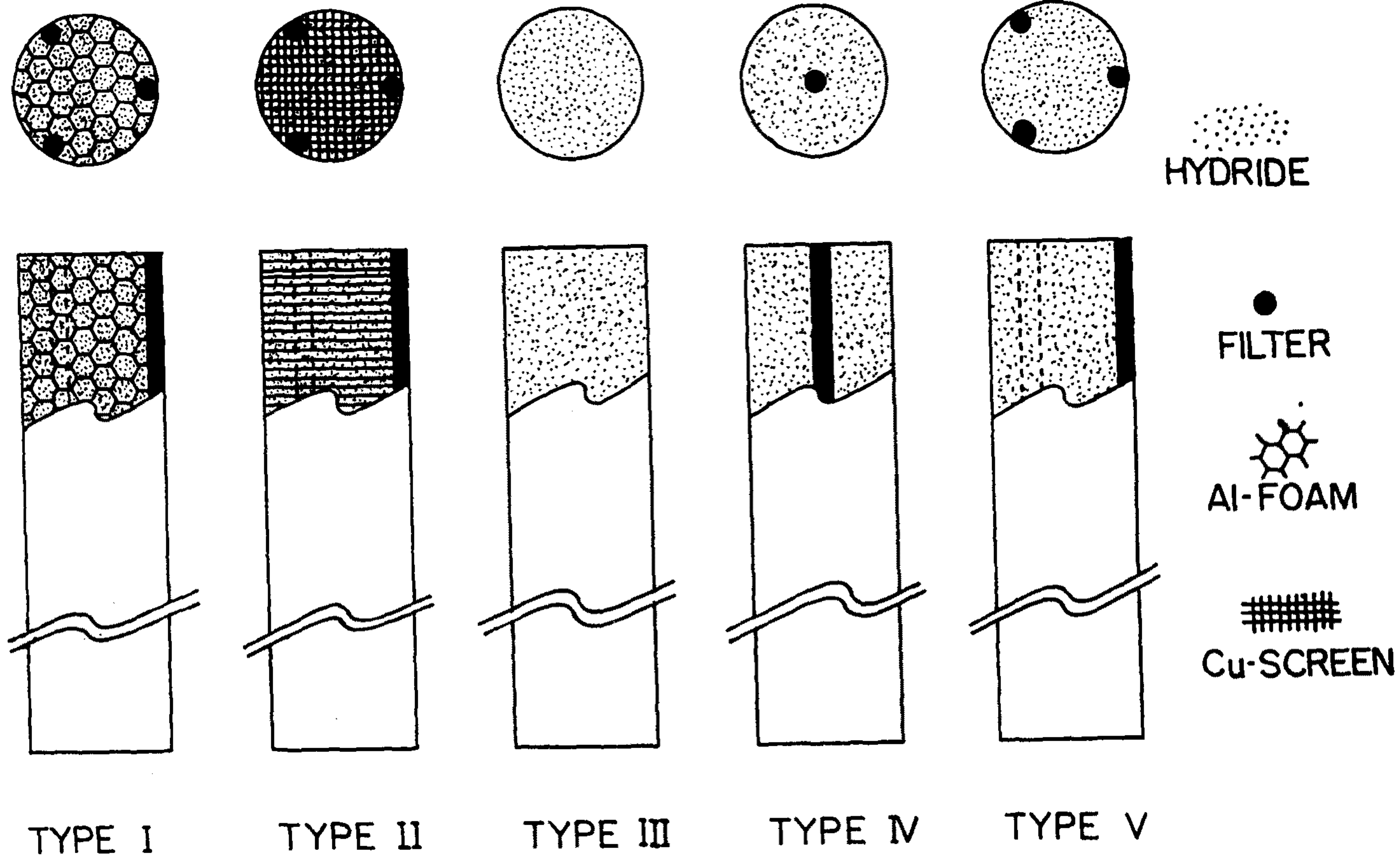


Fig.24 Schematic drawings of inner part of various reactor types.

온도의 열원을 사용하기 위해 전기저항열로 가열된 열풍을 사용했는데 고온부온도 (T_h), 중간온도 (T_m) 은 timer 와 Temperature Controller 를 사용하여 조절하였다. Pressure Transducer 와 열전쌍으로 부터 나오는 출력은 Hewlett Packard Recorder, Cole - Parmer recorder 그리고 Keithly Multimeter 등을 사용하여 전압의 형태로 연속적으로 기록하였다.

제 3절 실험방법

1. 시편장입

반응용기내에서 열 및 물질전달은 합금분말의 입도분포 [22] 와 Porosity [23] 에 따라 변화한다. 따라서 본실험에서는 시편을 공기중에서 분쇄하여 -40+200 mesh 사이의 분말시편을 초음파 vibrator 를 사용하여 입자들이 충분히 충전될 수 있도록 반응용기내에 장입하였다.

2. 활성화 처리

대기중에서 시편을 분쇄 , 장입하는 과정에서 수소저장합금 입자들은 표면이 얇은 산화피막으로 둘러싸여서 수소화 반응이 힘들어진다 [21]. 그래서 수소화 반응속도가 충분히 빨라지도록 해 주는 과정을 활성화처리라고 한다. 본 실험에 있어서 활성화처리는 $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$ 의 경우에는 상온에서 5시간 진공처리 한 다음 10기압의 수소를 가한후 3-4회 흡수 방출 cycle 을 행하였고 $\text{MmNi}_{4.15}\text{Fe}_{0.65}\text{Al}_{0.2}$ 의 경우에 있어서는 Activation 이 잘 되지 않아

150°C 에서 12시간동안 진공처리 한 다음 20 기압의 수소를 가하면 서서히 수소가 들어가고 3 - 4 회 흡수방출을 반복하면 매우빠른 수소화 반응속도를 갖는다.

3. 물질전달

수소의 전달이 반응속도에 미치는 영향과 수소전달저항의 원인을 조사하기 위하여 수소가 흡수 방출될때 반응용기의 길이 방향으로 온도와 압력변화를 관찰하였다. 반응용기 유형 I - 유형 III 에서 수소가 주입되거나 방출될때 반응용기 양끝에서 압력이나 온도가 갑자기 변화하기 시작하는 시간의 차이 (time delay) 로 부터 수소가 반응용기를 통해 전달되는 속도 (시간) 를 관찰하고, 온도 및 압력이 시간에 따라 변화하는 정도 (기울기) 로 부터 수소가 전달되고 반응하는 량을 알아보았다.

4. 열전달

지금까지 여러연구가들에 의하여 수행되어온 heat pump 용 반응관에서 열전달 특성연구는 반응용기 내부의 열전도도를 개선하는 방법 [4,5,15-17] 과 작동조건 (operating condition) 의 변화에 따른 출력의 변화를 관찰 [25,26] 하는 두분야에서 독립적으로 이루어 졌다. 그러나 본 연구에서는 반응관 내부뿐만 아니라 외부까지의 열전달 특성을 함께 관찰해 봄으로써 실제 Heat pump 에서 열전달에 대한 율속단계를 찾아내고 heat pump 효율을 증가시킬 수 있는 방법을 제시해 보고자 하였다.

제 4 장. 실험 결과

제 1 절. Heat Pump 용 소재의 열역학적 특성

제 3 차년도까지 연구를 통하여 Heat Pump 용 합금쌍으로서 $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$ 과 $\text{MmNi}_{4.15}\text{Fe}_{0.85}$ 를 선정하였다. 본 연구에서는 각 시편을 조성을 맞추어 VIM (vacuum induction melting) 방법으로 합금을 제조하였다. 각 시편에 대하여 P-C-Isotherm (Pressure-Composition-Isotherm) 을 구한 결과 $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$ 은 원하는 특성이 나타났으나 $\text{MmNi}_{4.15}\text{Fe}_{0.85}$ 는 plateau pressure 이 너무 높게 나타나 적당한 작동온도 범위를 가지는 heat pump 를 구성할 수 없어, 알루미늄을 철대신에 치환한 새로운 합금 ($\text{MmNi}_{4.15}\text{Fe}_{0.65}\text{Al}_{0.2}$) 을 VIM 으로 다시 용해하여 heat pump 용 합금을 제조하였다. 각 시편에 대하여 heat pump 용 합금쌍으로 적정한가를 알아보기 위해 여러 온도에서 P-C-Isotherm 을 조사하였다. (Fig.25, 26 참조) 두 시편 모두 온도가 증가함에 따라 plateau pressure 가 증가하는 것을 보여주고 있으며, 약간의 slopping 현상이 나타났으나 에너지 손실을 나타내는 hysteresis 는 매우 적었다. 수소저장용량의 경우, $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$ 은 15 기압, 20°C 에서 5.4 H/M, $\text{MmNi}_{4.15}\text{Fe}_{0.65}\text{Al}_{0.2}$ 은 40 기압, 40°C 에서 4.89 H/M 까지 각각 수소를 저장할 수 있는 것으로 나타났다. 수소저장합금과 수소와의 반응은 (26) 식과 같이 표현할 수 있으며 (27) 식은 (26) 식에 대한 van't Hoff equation 으로서 평형수소압력과 온도와의 관계를 나타내고 있으며 이 때 ΔH 및

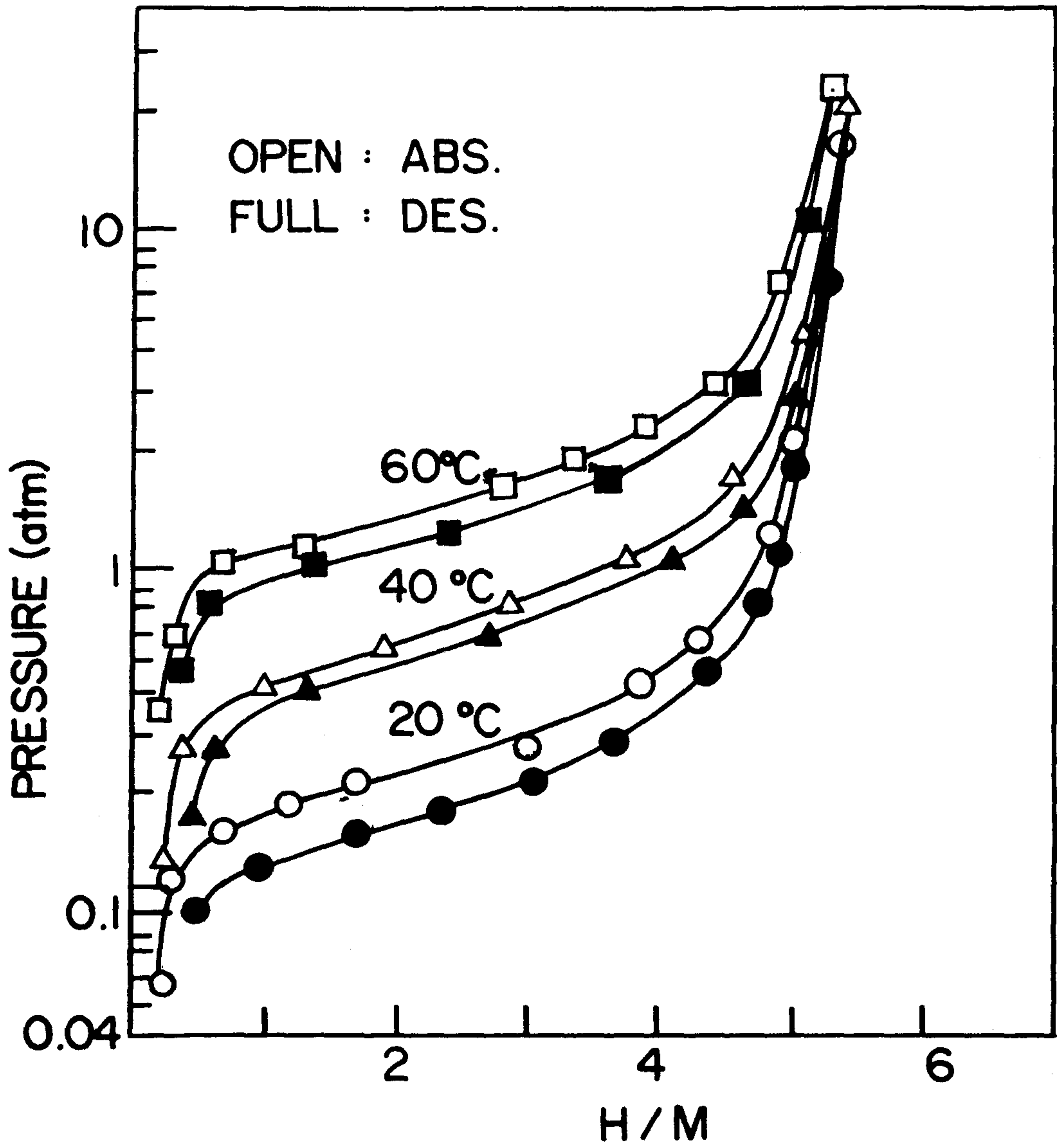


Fig. 25 P-C-Isotherm Curves of $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$ at various temperatures.

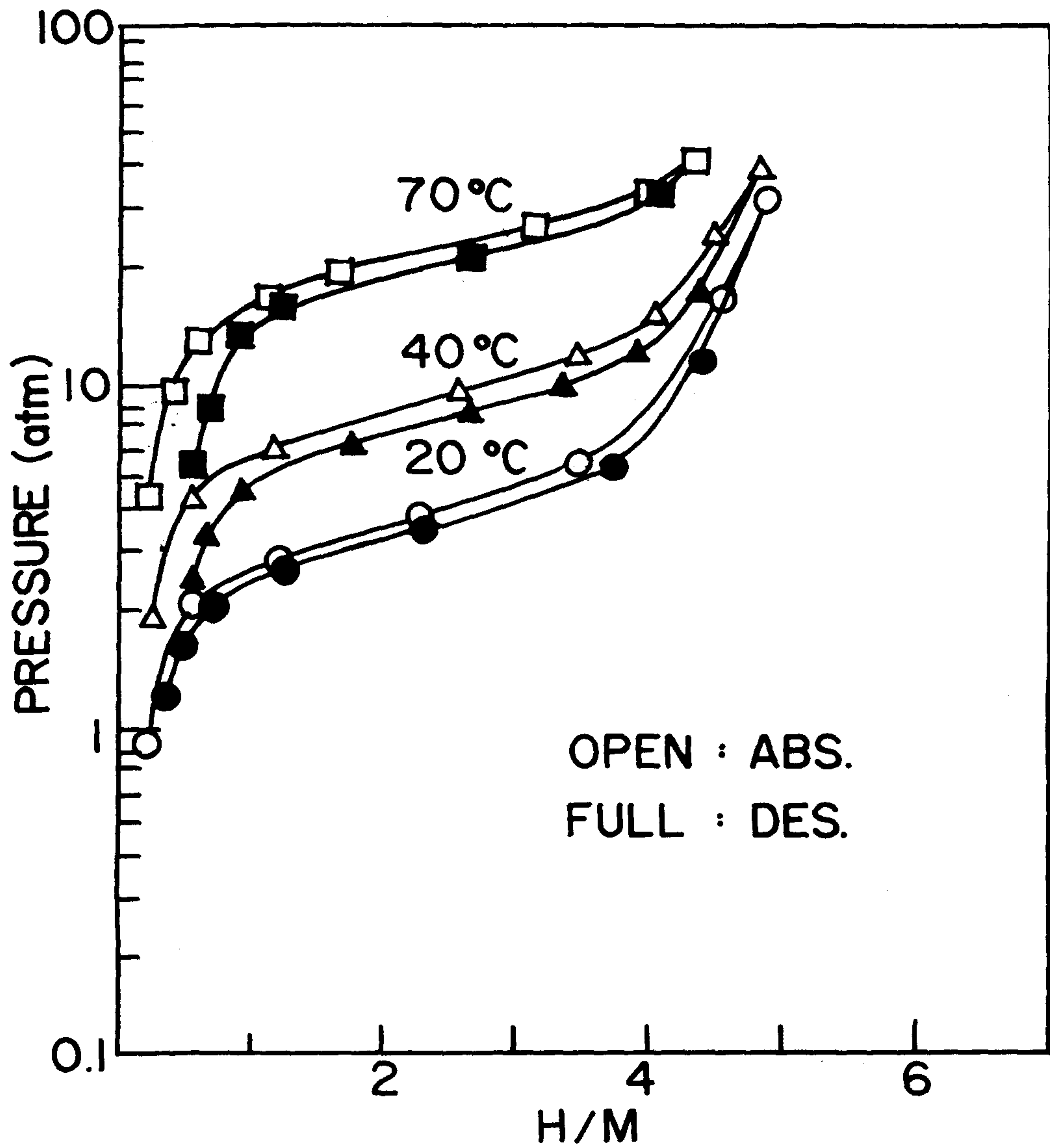


Fig.26 P-C-Isotherm curves of $\text{MmNi}_{4.15}\text{Fe}_{0.65}\text{Al}_{0.2}$ at various temperatures.

ΔS 는 (26) 반응에 대한 enthalpy 및 entropy 변화를 나타낸다.



$$\ln PH_2 = \Delta H/RT - \Delta S/R \quad (27)$$

(27) 식을 이용하여 여러 온도의 P-C-T curve 로 부터 수소농도에 따른 각 합금의 수소화 반응에 대한 엔탈피 및 엔트로피의 값을 구할 수 있으며 그 결과를 표 2 에 표시하였다.

Table 2. Thermodynamic data of $MmNi_{4.15}Fe_{0.65}Al_{0.2}$ alloy and $LaNi_{4.7}Al_{0.3}$

합금 수소농도 열역학 data	$LaNi_{4.7}Al_{0.3}$		$MmNi_{4.15}Fe_{0.65}Al_{0.2}$	
	(H/M=1)	(H/M=4)	(H/M=1)	(H/M=4)
ΔH (Kcal/mol H ₂)	8.82	8.08	7.47	5.88
ΔS (Kcal/mol H ₂)	26.42	26.03	26.74	24.00

또한 표 2 의 결과들로 부터 온도에 따른 평형수소압력의 변화를 나타내는 van't Hoff plot 을 구할 수 있으며 그 결과를 Fig.27 에 나타내었다. Fig.25, 26 의 P-C-Isotherm 결과에서도 알 수 있듯이 시편들은 hysteresis 가 매우 적었으므로 slopping 의 영향만을 고려하였다. 즉, 수소흡수시 (H/M=4) 와 수소방출시 (H/M=1) 에 대한 Van't Hoff plot 을 이용하여 heat pump cycle 을 조사하였다. 냉각과정 (Fig.27 에서 2 과정) 중에는 고온부 합금은 수소가 방출

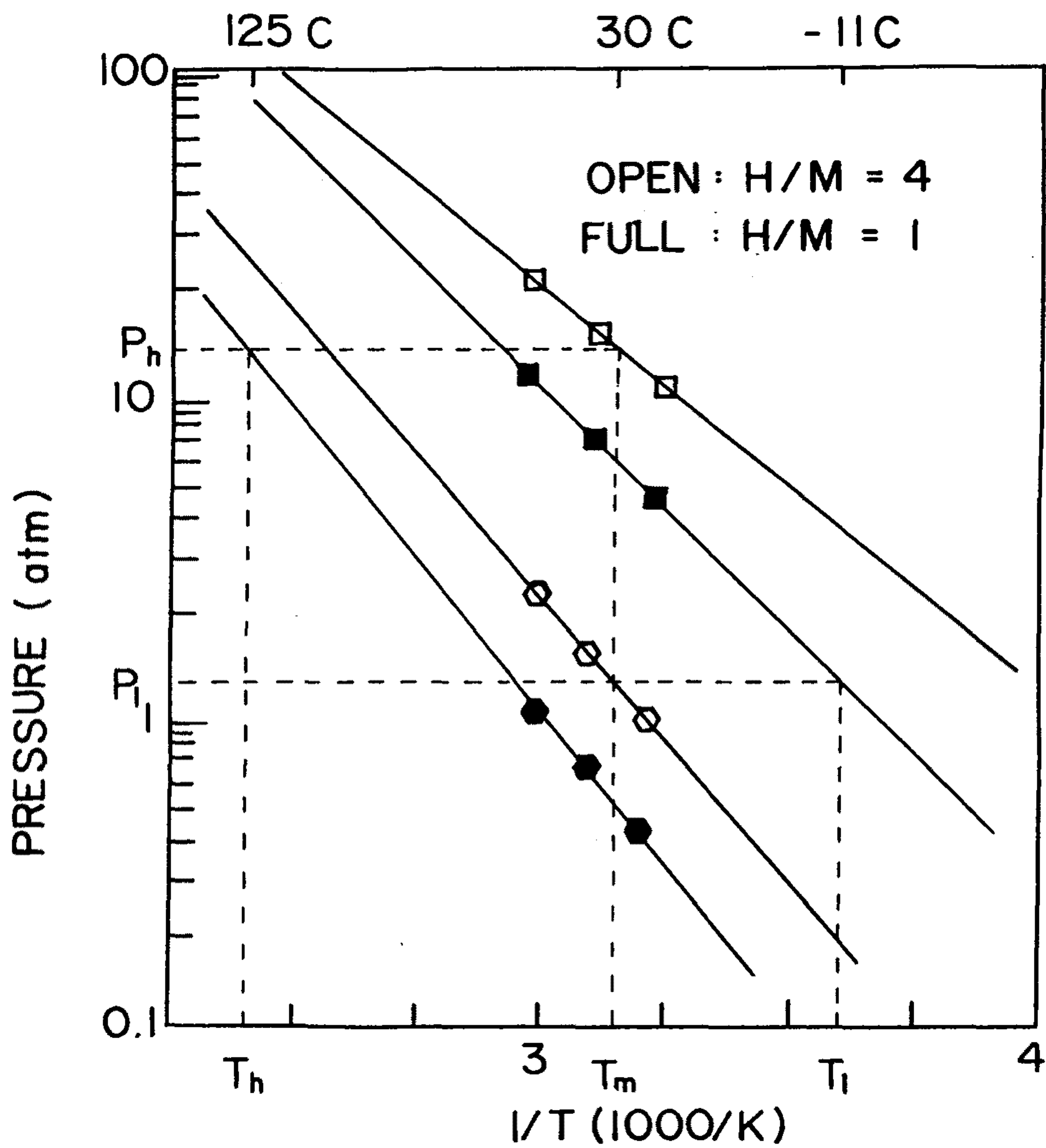


Fig.27 Van't Hoff plots for $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$ (\diamond) and $\text{MnNi}_{4.15}\text{Fe}_{0.65}\text{Al}_{0.2}$ (\square).

(H/M=1) 된 상태에서, 저온부 합금은 수소가 흡수된 상태 (H/M=4) 에서 온도의 강하가 일어나며 가열과정 (4 과정) 은 역의 상태로 일어난다. 또한 수소가 이동하는 과정 (1 과정) 동안에 수소의 흡수-방출의 열역학적인 이동 경로에 따라 heat pump 작동 조건이 다르게 나타난다. 본 연구에서는 수소의 흡수-방출은 등온에서 일어나는 반응이라고 가정하고 이론적인 heat pump 작동온도를 구하였다. 본 연구에서 제조한 합금을 사용하여 냉방을 목적으로 한 heat pump 를 구성할 경우 중간온도 (T_m) 는 여름철 대기의 온도일 것이므로 30°C 로 가정하였다. 이때 필요한 열원의 온도 및 최저가능 냉방온도를 Fig.27 의 Van't Hoff plot 으로 부터 구하였다. 그 결과, 본 연구에서 제조한 $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$ 를 고온부용 합금으로, $\text{MmNi}_{4.15}\text{Fe}_{0.65}\text{Al}_{0.2}$ 를 저온부용 합금으로 heat pump 를 구성할 경우 125°C 이상의 폐열원을 이용하면 최저 냉방온도가 -11°C 인 냉방기를 제조할 수 있다.

제 2 절. Reactor Design

본 연구에서는 heat pump 용 reactor 재질로서 열전도율이 모든 금속중에 가장 좋고, 기타 물리적 특성 또한 우수한 copper 를 사용하였다. 그리고 반응한 내부에서의 압력분포가 균일하게 나타날 수 있도록 cylinder 형태로 제작하였으며, reactor 주위에 구리로 제조된 열전달 면을 부착하여 metal hydride 의 수소화 반응에 의한 열의 출입이 보다 더 용이하게 될 수 있도록 하였다. 반응관의 양끝단에 수소의 흐름에 의해 particle 들이 reactor 외부로 유출되는 것을 막기 위하여 두께 1mm 정도의 sintered-Cu filter 를 부착하였다. Fig.24(a) - (e) 에 본 연구에서 사용한 reactor 의 개략도를 각각 나타내었다.

Fig.24(a) 는 reactor 내부에 Al foam 을 장입한 뒤 metal hydride particle 로 packing 시킨 형태의 reactor 이며, Fig.24(b) 는 Fig.24(a) 의 Al foam 대신 opening size 가 30 mesh 정도의 Cu - wire screen 을 사용하여 제작한 reactor type 이다. Fig.24(c) 와 Fig.24(d), (e) 는 reactor 내에 단순히 metal hydride 만으로써 packing 시킨 형태의 reactor 이며 단지 수소전달 통로 역할을 하는 filter는 400 mesh 의 opening size 를 갖는 stainless steel screen 을 reactor 의 길이 방향으로 둥글게 만 형태의 것이었다. 이러한 형태의 filter 는 종래의 sintered Cu - filter 에 비하여 비용이 적게 들고, 제작하기에 쉬우며, 전체 reactor system 의 무게를 줄일 수 있는 장점이외에도 filter 자체의 부피가 작기때문에 reactor 내에

장입 할 수 있는 유효 metal hydride 의 양이 많다는 장점을 가지고 있다.

Fig.24(a) 에 나타낸 Al foam 을 이용한 reactor 는 지금까지 가장 많이 연구된 reactor type 으로서 수소의 전달 및 열전달 특성이 가장 우수한 reactor 로 알려져 있다. 따라서 본 연구에서도 heat pump 용 reactor 로서 Al foam 을 사용하여 reactor 를 제작하였으며, 전술한 sus - filter 를 Fig.24(a) 에서 볼 수 있듯이 Copper tube 와 metal hydride bed 사이에 3개를 장입하였다. 본 연구에서 사용한 Al foam 은 미국 Energy Research and Generation, Inc. 에서 구입하였으며 공극율이 약 90 % 인 foam 을 택하여 reactor 를 제작하였다. 그러나 Al foam 은 그 가격이 매우 비싸고, 또한 적당한 형태 - 예를 들면 cylinder 형태 - 로 가공하기에 많은 어려움을 가지고 있다. 이와같은 단점을 보완하기 위하여 본 연구에서는 Fig.24(b) 에 나타낸바와 같이 Cu - wire screen 을 사용하여 reactor 를 제작하였다. Opening size 가 30 mesh 인 Cu screen reactor 의 inner diameter 와 같은 크기로 punching 하여 여러개의 원형 screen 을 준비하였다. 이와같이 준비된 screen 과 metal hydride particle 들을 reactor 내에 서로 교대로 층층히 쌓음으로써 각각의 screen 과 screen 사이에 metal hydride particle 들이 위치할 수 있도록 하였다. 이때 screen 과 screen 사이의 평균 거리는 약 1.8 mm 정도였다. 그리고 sus - filter 를 reactor 의 길이방향으로 3개 장입하였다.

Fig.24(c)-(e) 에 나타낸 reactor 는 위에서 서술한 sus - filter 의 수소전달 특성을 조사하기 위하여 제작된 reactor 들로서,

Fig.24(c) 는 filter 를 장입하지 않고 metal hydride 만으로 reactor 를 packing 시킨 reactor 를 나타내며 Fig.24(d) 와 (e) 는 Fig.24(c) reactor 에 sus - filter 를 reactor 의 길이 방향으로 2개 장입한 reactor 를 보여주고 있다.

본 연구에서 사용한 모든 reactor 는 수소전달 및 열전달 특성을 자세히 조사할 수 있도록 reactor 내부에 thermocouple 이 위치할 수 있도록 제작하였다. 즉 수소의 흡수과정 동안에 reactor 의 길이 방향으로의 온도 변화를 통하여 mass transport 특성을 조사할 수 있도록 reactor 의 center line 에 길이방향으로 3개의 thermocouple 을 설치하였으며, 수소화 반응에 의한 열의 전달 특성을 조사하기 위하여 reactor 의 중앙에서 반지름 방향으로 3개의 thermocouple 을 설치하였다.

제 3 절 Mass Transfer

앞절의 문헌조사에서 살펴보았듯이 reactor 내부를 통한 수소의 이동은 내부설계에 따라 변할수 있으며, 수소의 이동이 느리면 수소의 이동속도가 전체 수소의 흡수-방출 반응의 율속단계가 될 수 있다. Fig.28 은 유형 III의 반응용기를 사용한 경우로 수소주입시 반응관 양단에서의 압력변화를 나타낸 것이다. 활성화처리를 하기 전에는 수소를 주입하는 순간 반응용기 양 끝단에서 동시에 압력의 증가가 발생하는 것을 알 수 있다. 이러한 사실은 반응용기내에서의 수소의 전달이 쉽게 이루어지며, mass transfer 가 전혀 문제가 되지 않고 있음을 나타내고 있다. 그러나 활성화처리를 한 후에는 수소를 주입하는 반대편 (PT2) 에서는 약간의 시간이 경과한 후에 압력이 증가하기 시작하며, 수소압력의 증가속도 또한 매우 느린것을 알 수 있다. 이러한 현상들로 미루어볼때 수소이동에 대한 저항은 용기내에 충전된 metal hydride particle 들의 packing 에 의한 것이 아님을 알 수 있다.

Fig.29 는 유형 III의 반응용기에 대해 활성화처리후 수소를 주입할때 반응용기의 길이방향에 따른 수소의 흡수에 의한 온도변화를 보여주고 있다. 수소 주입구로부터 멀어질수록 온도가 상승하기 시작하는 시간이 오래 걸리며 상승속도 또한 작아지는 것을 알 수 있다. Fig.28 과 Fig.29 의 결과로부터 수소의 이동을 방해하는 요인은 hydride particle 들의 packing 에 의한것이 아니라는 것을 알 수 있다. 즉 재료 자체의 빠른 수소흡수 속도때문에 주입된 수소가

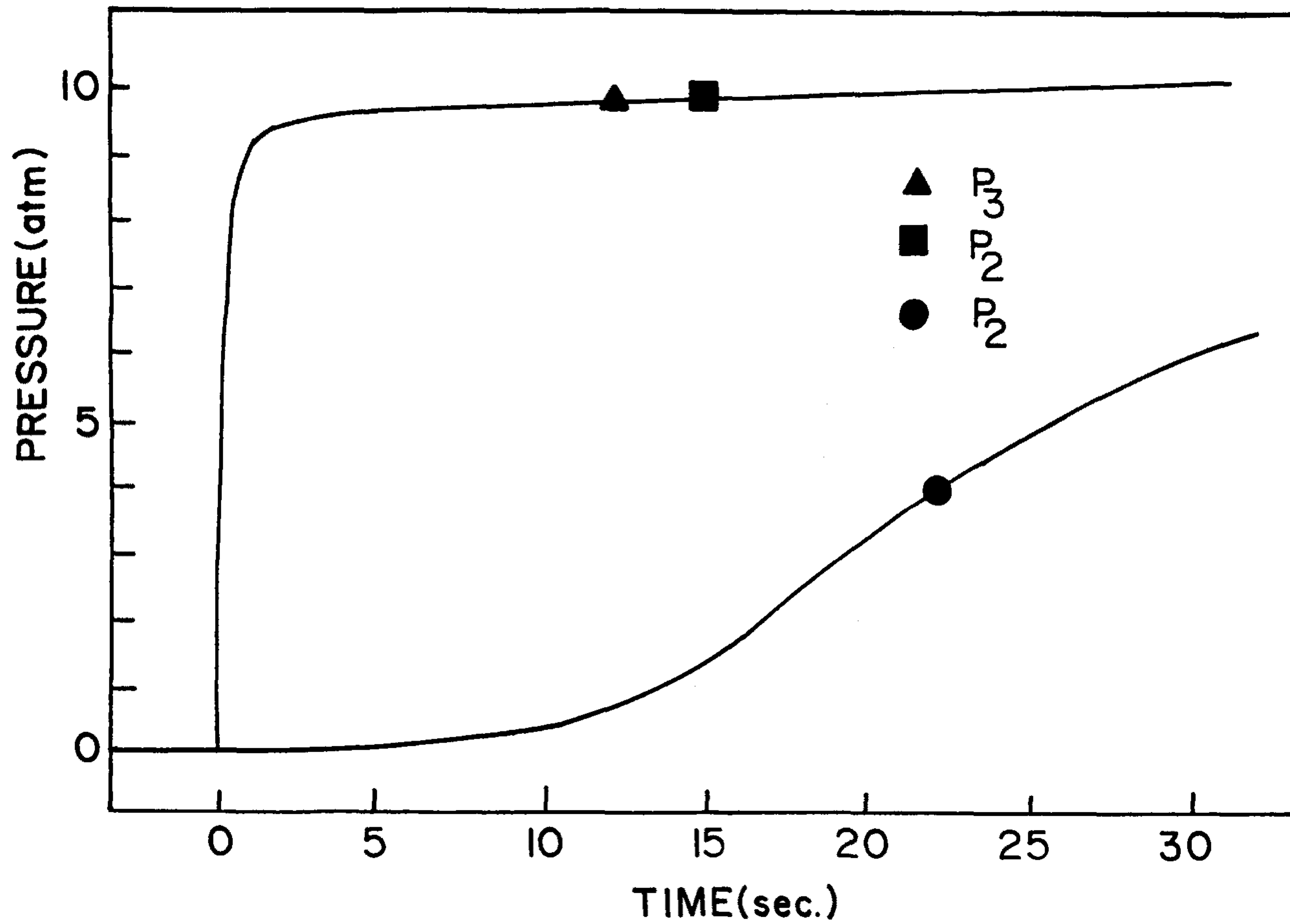


Fig.28 Pressure changes when Hydrogen was exerted from regulator-equipped H₂.

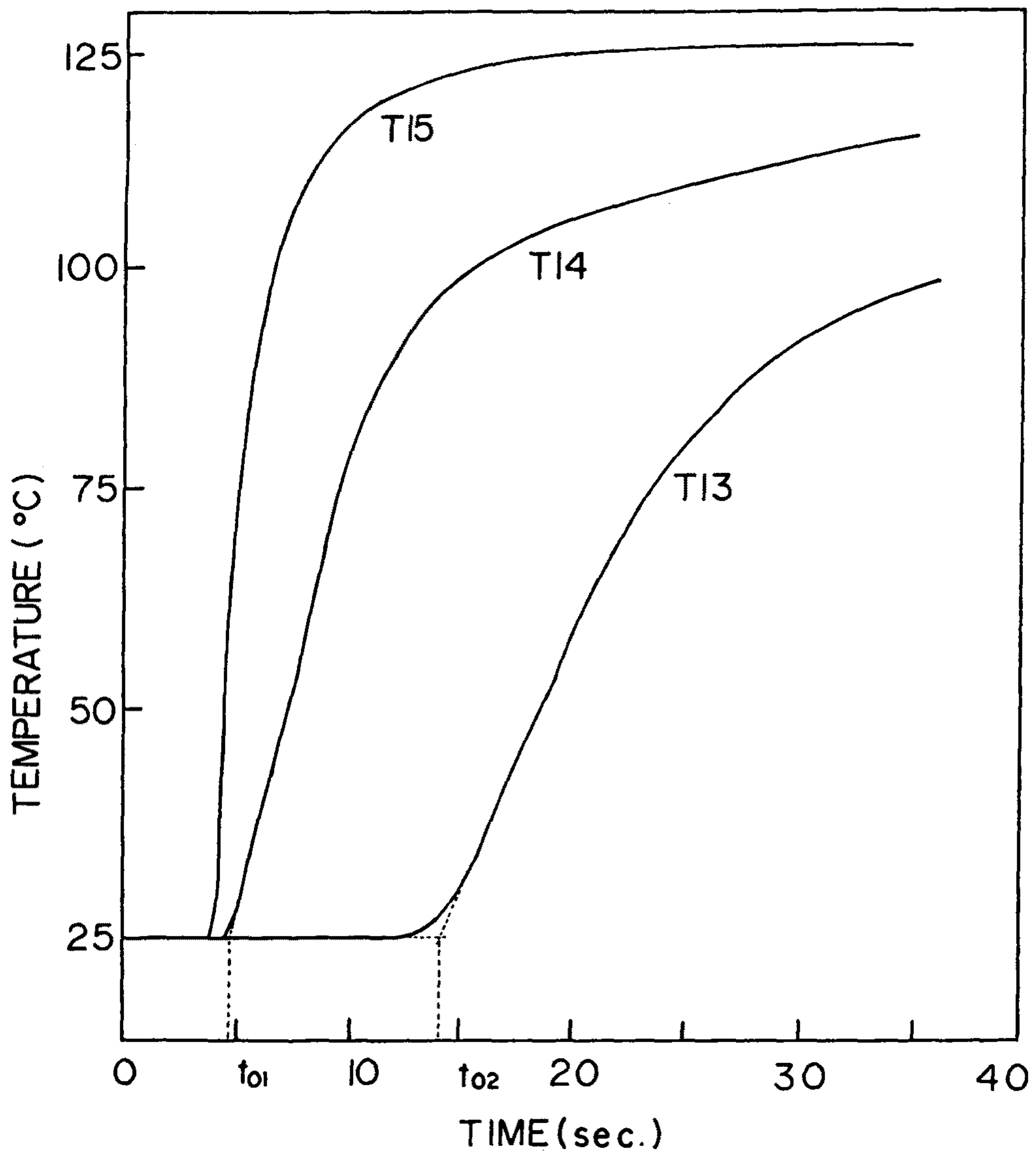
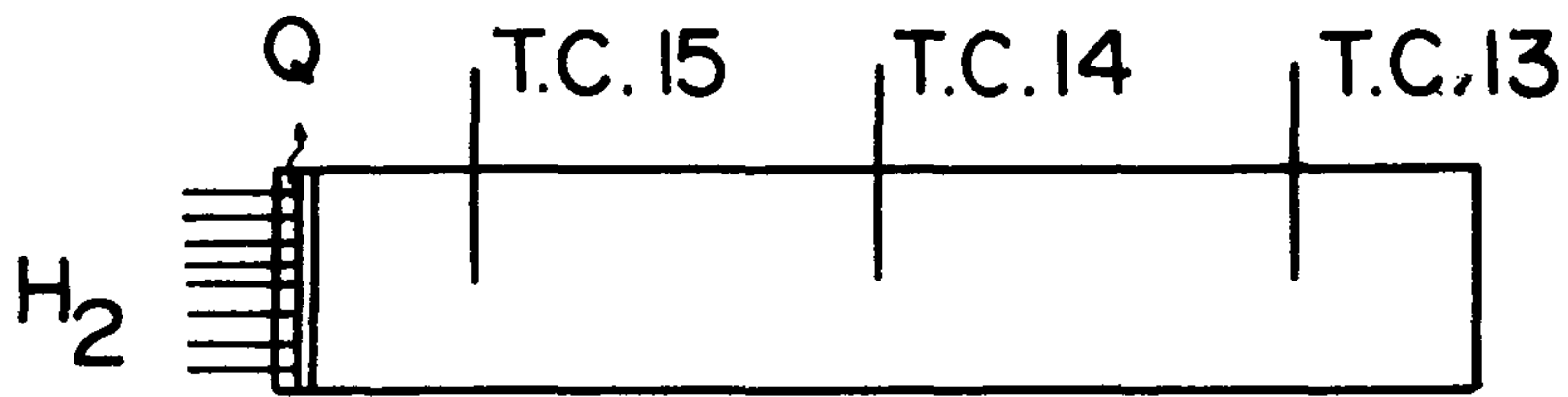


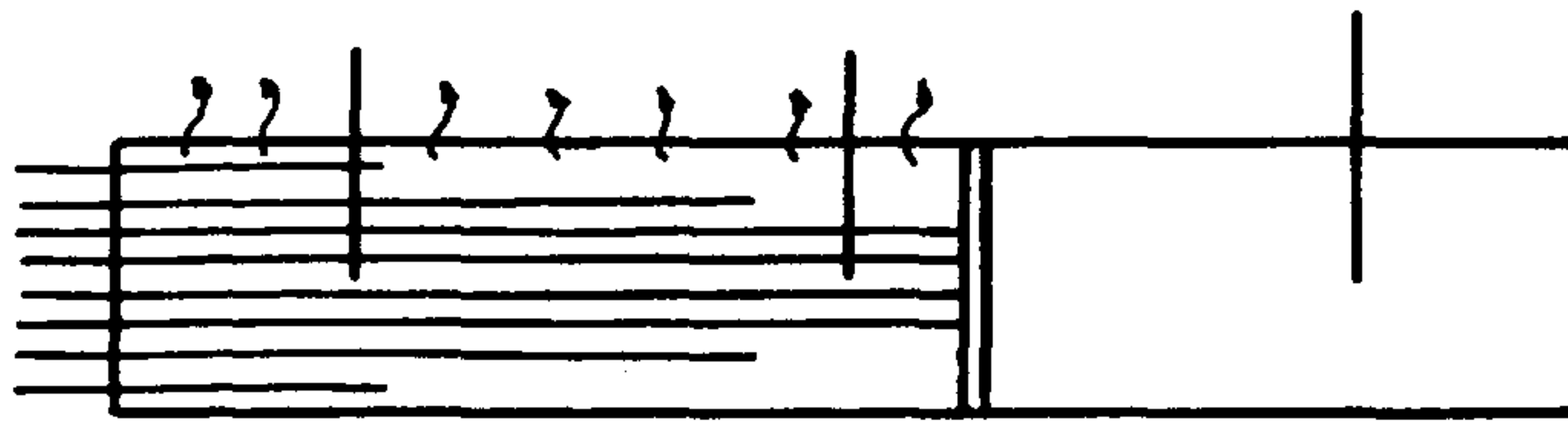
Fig.29 Temperature changes after activation, experimental conditions are same as Fig.28, T13,14,15 are defined in Fig.23.

반응용기의 앞부분에 존재하는 metal hydride 와 먼저 반응하고 그에 따라 그 부분에서는 충분한 반응이 일어나기 때문에 반응열에 의한 온도상승 효과가 나타나게 되어 수소와 반응한 부분에서의 열역학적 평형압력과 실제로 가해진 압력이 같아진 후에야 수소의 흐름이 계속 진행되는 것으로 생각된다. Fig.29 에서 보듯이 수소주입구로 부터 떨어진 부분에서 (TC2, TC3) 온도 상승속도가 늦어지는 것은 Fig.30 에 나타난 것처럼 반응초기에는 ($t=t_0$) 주입되는 수소가 모두 infinitesimal thickness 에서 반응하여 충분한 열을 발생하고 주위로 열전달이 되더라도 그 부분에 수소공급이 빨리 이루어져 $P_{eq} = P_{app1}$ 인 온도를 즉시 유지하게 된다. 그러나 반응이 어느정도 진행된 경우 ($t_0 < t < t_02$) 에는 먼저 수소화반응이 일어난 부분이 외부로 열을 빼앗기면서 온도가 내려가 $P_{eq} < P_{app1}$ 이되어 계속적으로 수소를 조금씩 흡수하기 때문에 반응용기 뒷부분이 받는 압력은 처음의 주입압력에 비해 작아진다. 따라서 $(P_{app1} - P_{eq})$ 에 비례하여 반응속도가 느려지고, 전달되는 수소의 양도 감소하게 될 것이다. 따라서 수소 주입구로부터 멀어질수록 합금에 가해지는 압력이 초기에 가한 압력에 비하여 점점 작아지게 되므로 Fig.29 와 같은 결과를 나타나게 된 것으로 생각한다.

Fig.31은 유형 III의 반응용기의 경우에 있어서 활성화처리 전, 후 수소의 방출반응시 압력의 변화를 나타내는데, 수소의 흡수반응시 나타났던 time delay 는 거의 보이지 않으며 압력이 감소하는 속도만 감소함을 보여준다. 이는 초기 반응용기내의 압력이 주어진 온도에서 평형수소압력보다 훨씬 높기 때문에 초기에 배출구를 통해 나가는 수소는 합금 입자들 사이의 공극에 존재하는 수소가 $(P_{app1} - P_{eq})$ 의



a) $t = +0$



b) $t_01 < t < t_02$



c) $t \gg t_02$

Fig.30 Schematic diagram for hydrogen transfer in type III, t_{10} , t_{20} are defined in Fig.29.

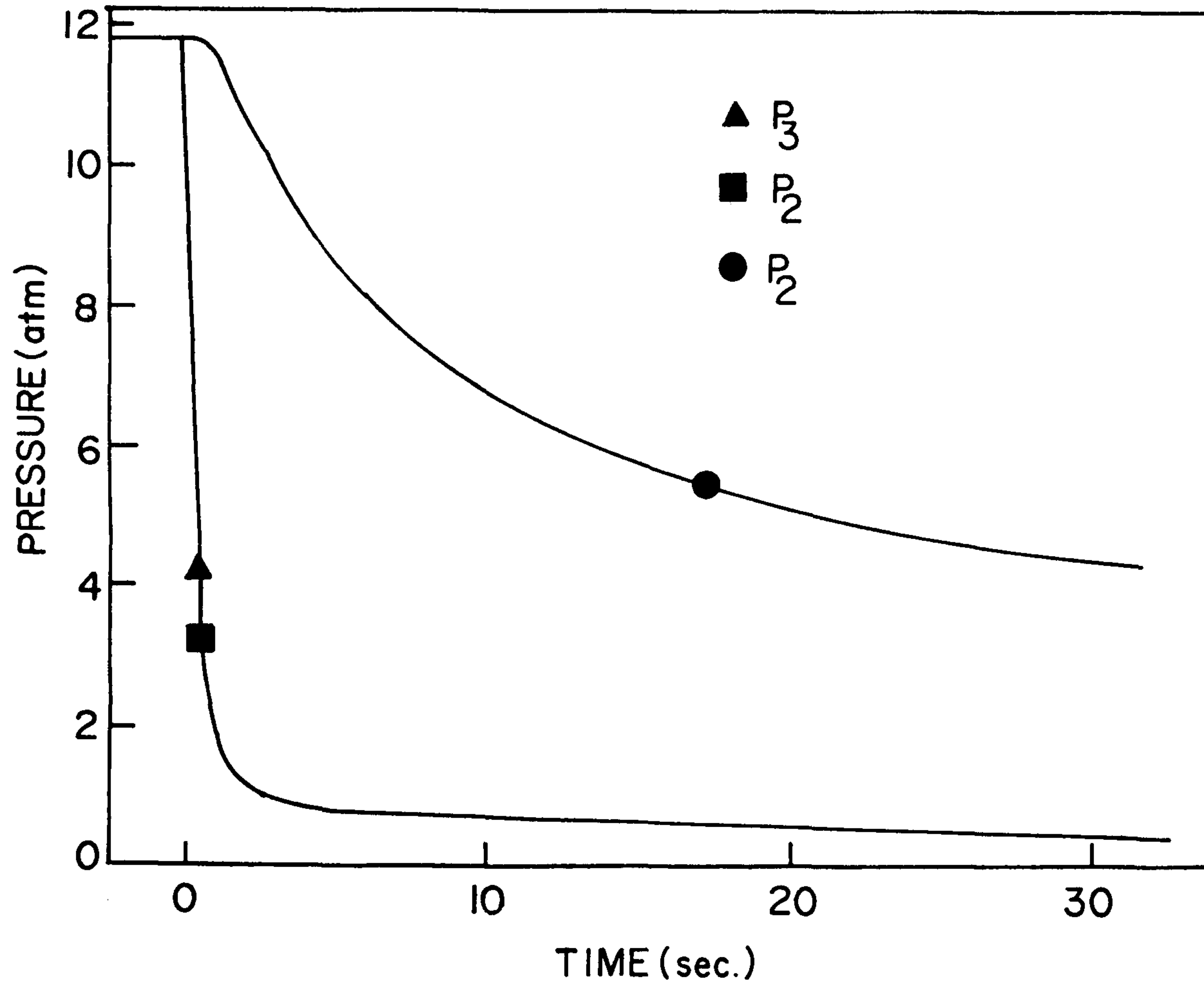


Fig.31 Pressure changes on desorption in reactor type III, notations are same as Fig.29.

구동력에 의해 공극을 통해 방출되므로 반응용기 양 끝단에서 느끼는 압력강하는 같이 나타나게 되지만, 공극내의 수소가 다 빠진 후 hydride particle로부터 수소가 방출될 때는 수소의 흡수반응과 마찬가지로 배출구의 가까운 쪽부터 수소의 방출반응이 일어나게 되어 Fig.31 과 같은 결과가 나타나며, 이것은 앞의 Fig.29 의 해석을 뒷바침 해줄수 있는 결과이다.

Fig.32, 33 은 유형 V의 경우에 있어 수소주입시 온도및 압력변화를 보여주고 있다. 그림에서 살펴보면 주입구로부터의 거리에 관계없이 같은 시간에 반응이 시작되고 있으며, 반응속도 또한 반응용기 전 구간내에서 모두 같음을 알 수 있다. 이러한 사실은 3개의 filter 를 통한 수소의 mass transfer 속도가 재료 자체의 수소화 반응속도보다 충분히 빨라서 유형 III의 경우에 나타난 각 부위별로 반응이 일어나는 시간및 반응속도의 차이등이 나타나지 않음을 알 수 있다.

Fig.34,35 는 유형 IV의 경우에 대한 것으로 유형 V의 경우와는 달리 filter 를 통한 수소의 mass transfer 속도가 수소화반응 속도보다 느려서 온도및 압력증가 속도가 각 부위별로 차이가 나타남을 보여주고 있다.

지금까지의 실험은 반응용기의 형태에 따른 수소의 mass transfer 문제를 알아보기 위하여 하나의 반응용기만을 가지고 실험을 하였다. 다음은 두개의 반응관- 고온용및 저온용- 을 사용한 경우에 대하여 실험한 결과를 나타낸다.

Fig.36 과 37 은 유형 IV과 V를 비교한 것으로, 수소는 Fig.23에 나타난 실험장치의 reactor 1로부터 reactor 2로 공급되는 경우를

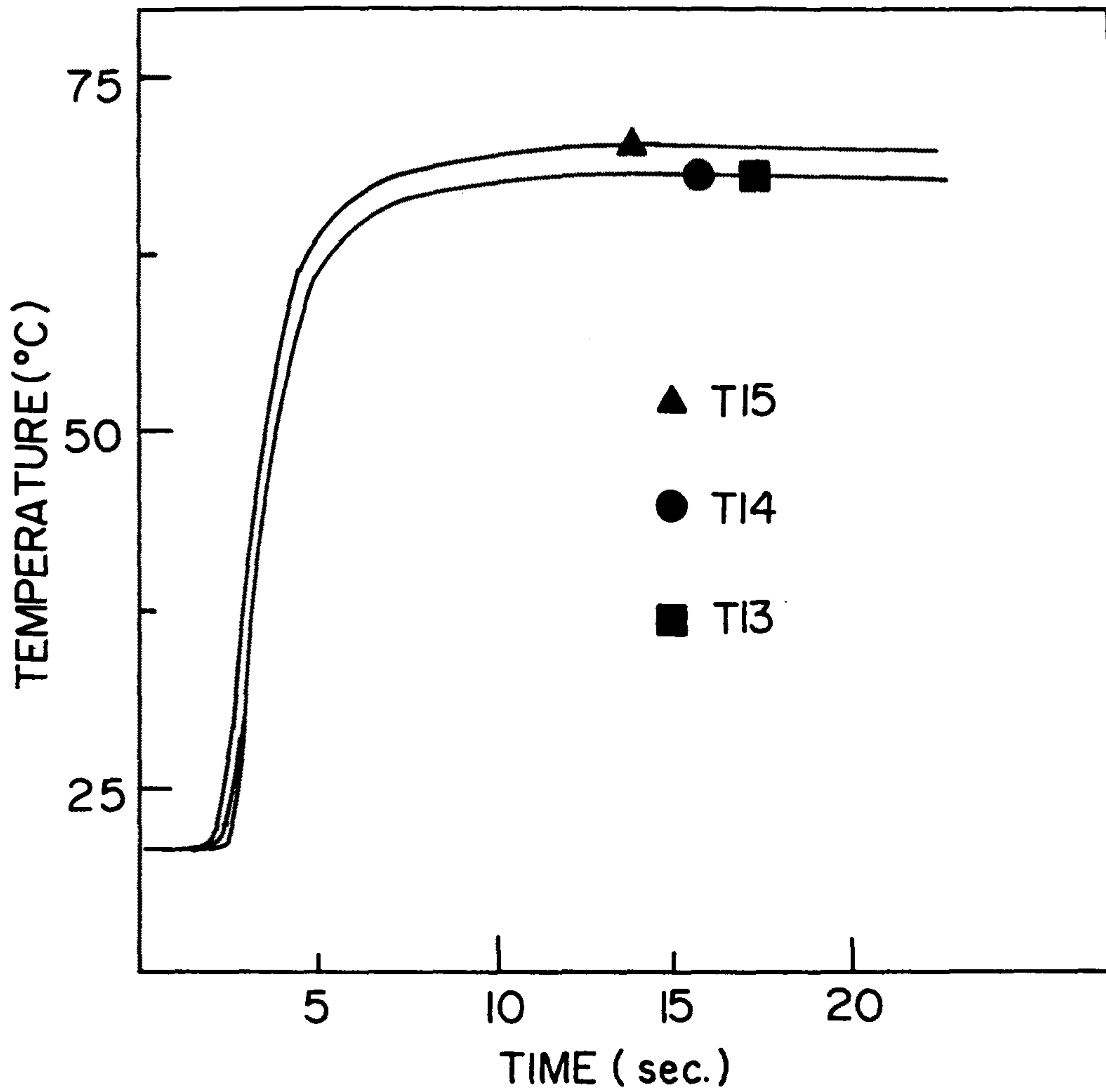


Fig.32 Temperature changes when hydrogen is exerted from regulator-equipped H₂ cylinder into reactor 2 of type V, after activation.

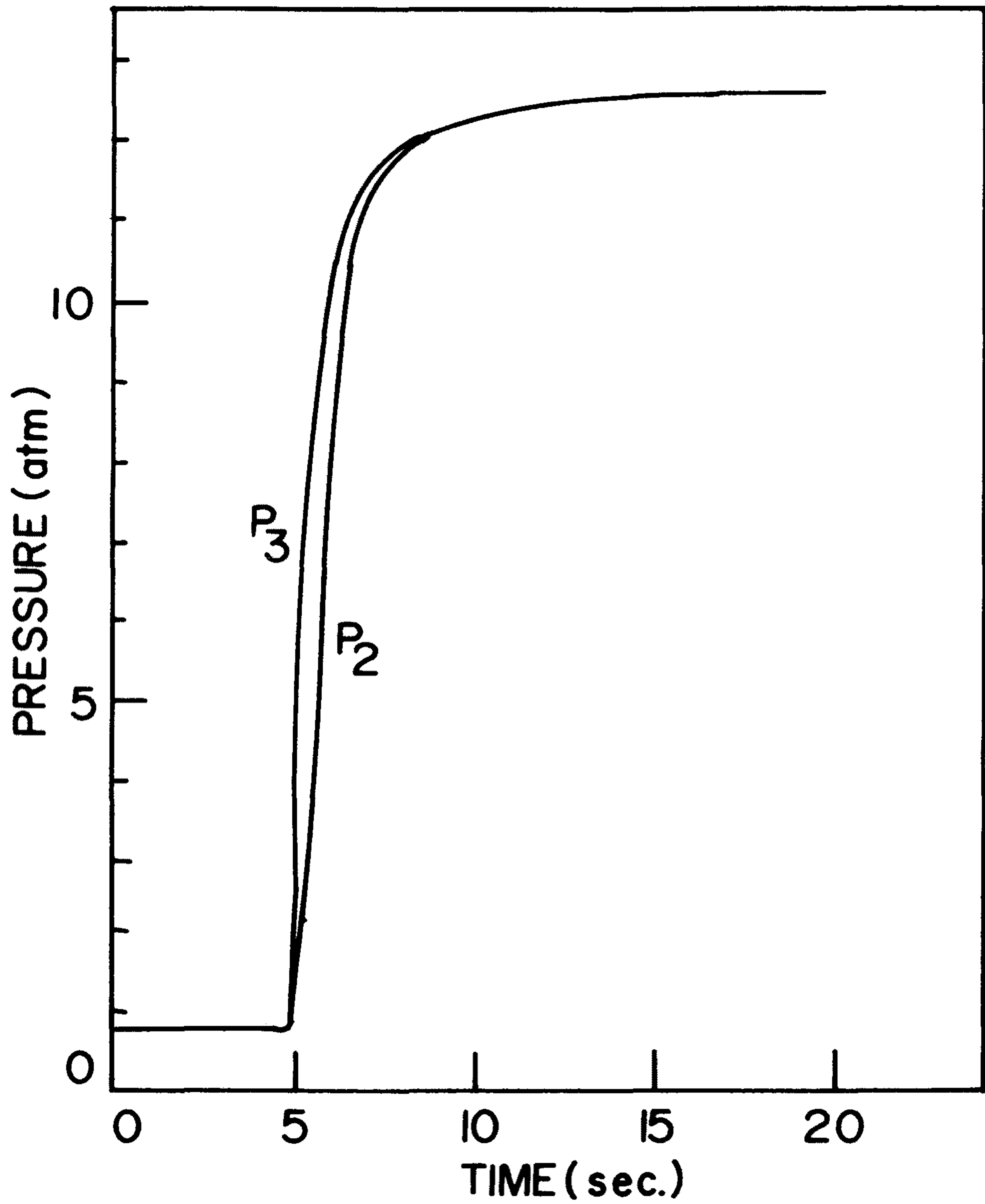


Fig.33 Pressure changes in the conditions as Fig.32.

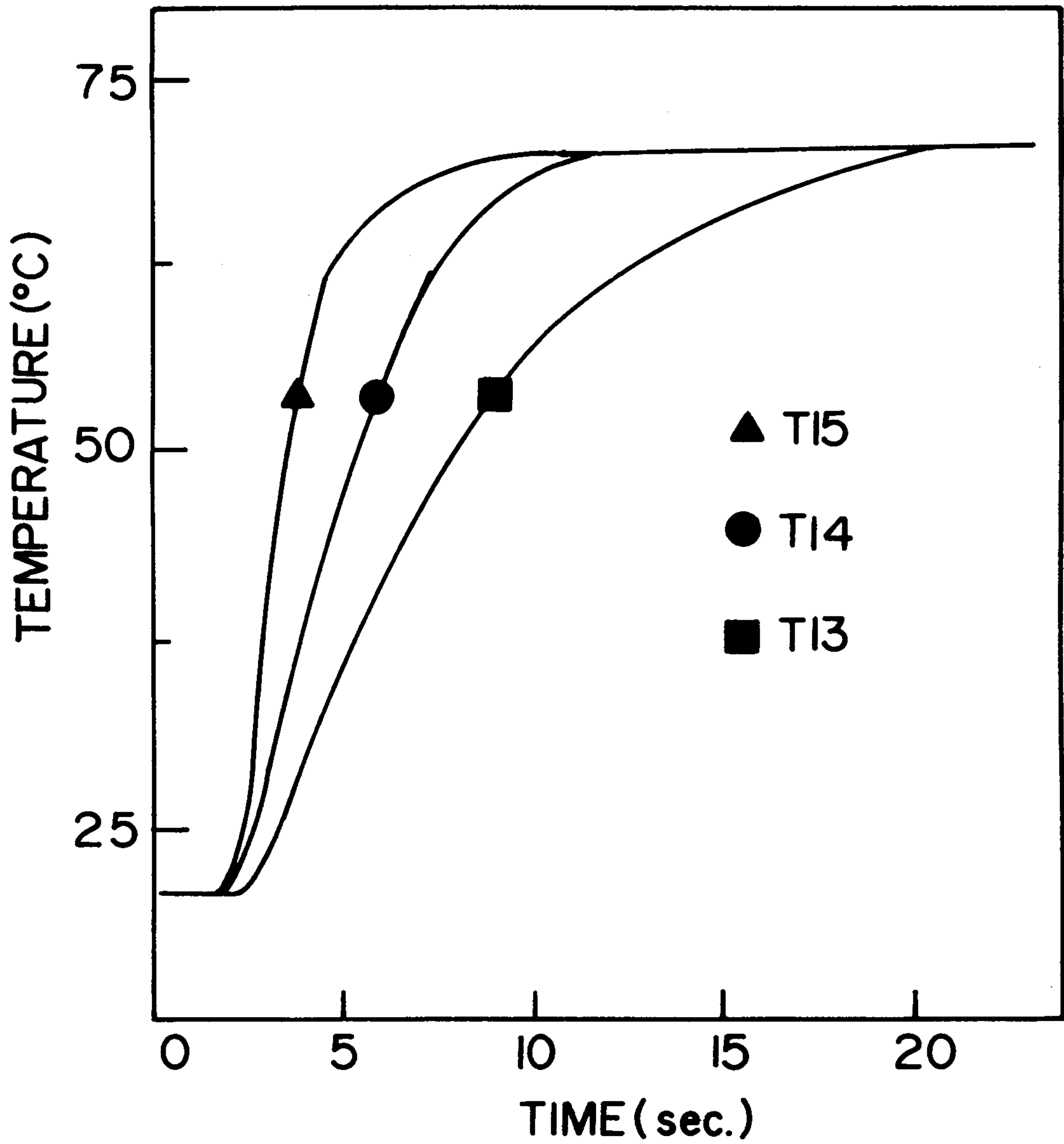


Fig.34 Temperature changes when hydrogen is exerted from regulator-equipped H₂ cylinder into reactor 2 of type IV after activation.

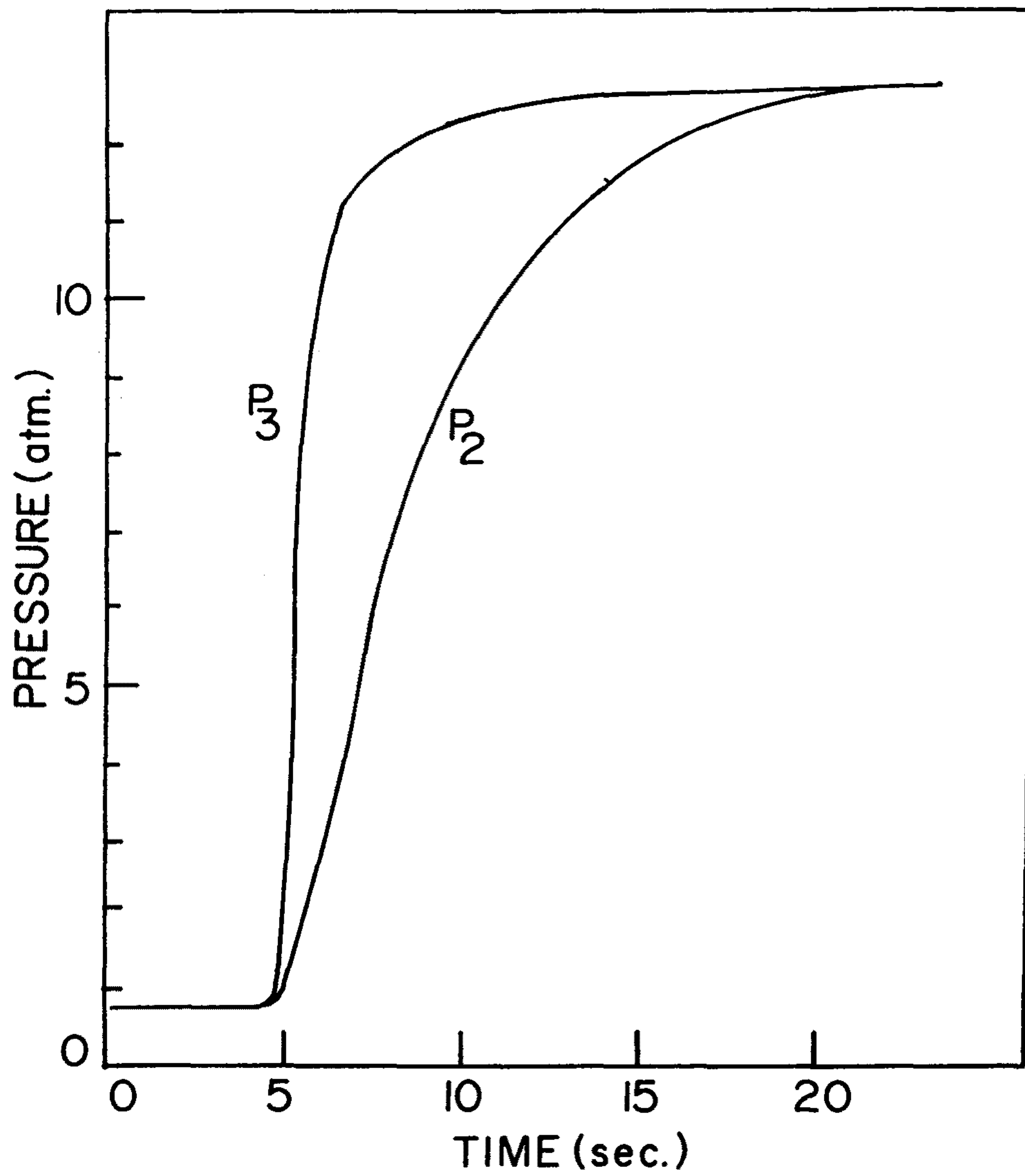


Fig.35 Pressure changes in the same conditions as Fig.34.

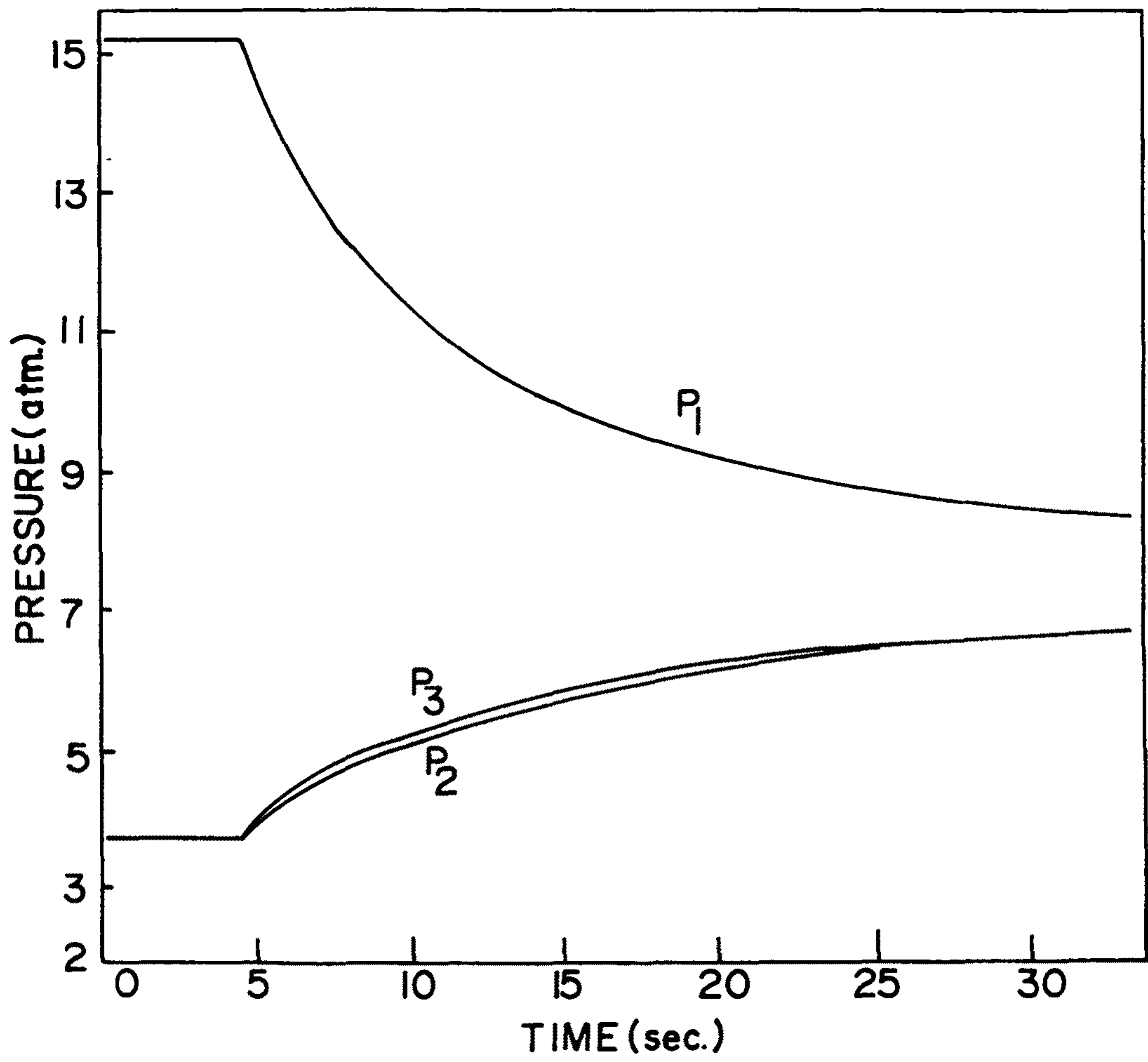


Fig.36 Pressure changes when hydrogen transfer from reactor 1 of type IV to reactor 2 of type IV.

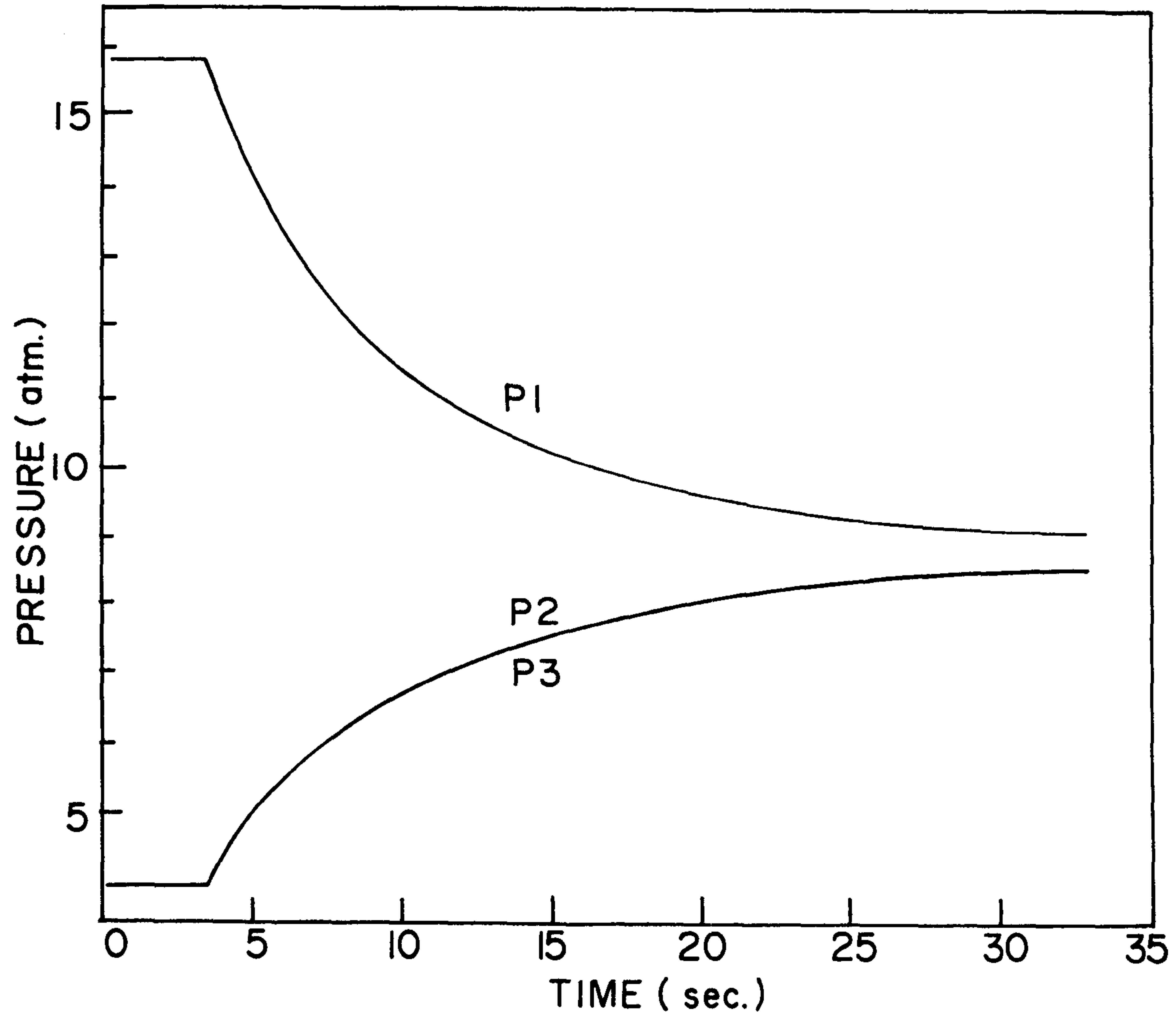


Fig.37 Pressure changes when hydrogen transfer from reactor 1 of type V to reactor 2 of type V.

나타내고 있다. 3개의 filter 를 사용한 유형 V의 경우가 1개만의 filter 를 사용한 유형 IV의 경우보다 훨씬 빠른 수소화반응 속도를 보여주고 있다. Fig.38 은 유형 V의 경우에 있어 수소가 Fig.23 의 reactor 2 로부터 reactor 1 로 공급될 때 reactor 1 에서의 반응용기 길이에 따른 온도의 변화를 나타낸다. 결과에서 보듯이 반응용기 각 부위에서 온도증가가 거의 동시에 이루어짐을 알 수 있다. 이러한 결과는 실제의 heat pump system 과 유사하게 2개의 반응용기를 연결한 경우에도 수소의 흐름, 즉 mass transfer 문제가 전혀 없음을 알 수 있다. 그리고 수소의 mass transfer 문제가 없는, heat pump system 에 가장 적합한 반응용기는 3개의 filter 를 사용한 유형 V의 경우임을 이상의 실험으로 부터 알 수 있었다.

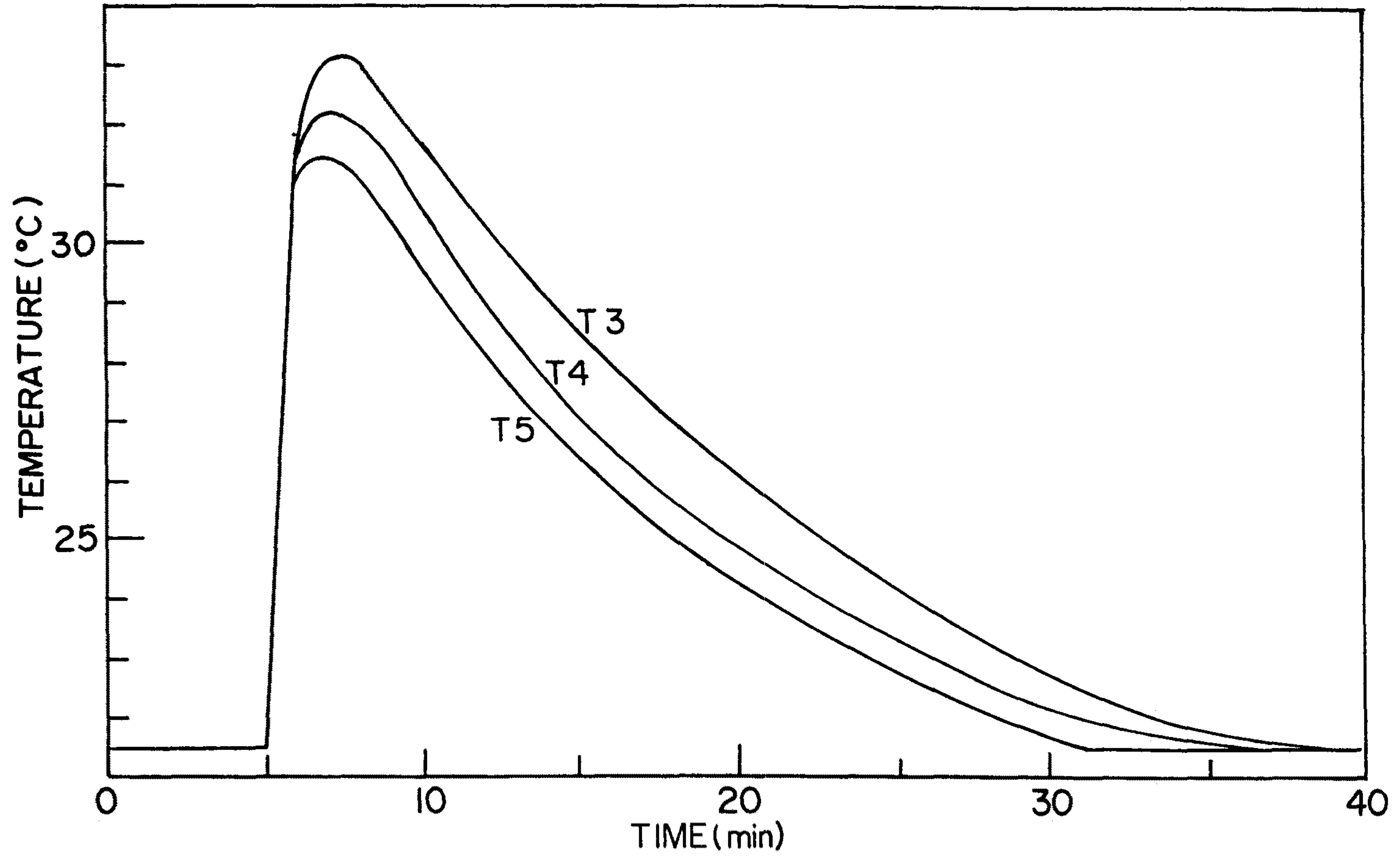


Fig.38 Temperature changes in the reactor 1 when hydrogen transfer from reactor 2 of type V to reactor 1 of type V.

제 4 절 Heat transfer

Hydride heat pump 는 수소저장합금이 가역적으로 수소화반응할 때 나타나는 반응열을 이용하여 냉,난방을 하는 장치이므로 수소의 흡수-방출시 발생하는 반응열을 효과적으로 외부로 이동시켜야 하며, 또한 heat pump 용 소재 (LaNi_5 , MmNi_5 type, CaNi_5) 의 실제 반응속도는 system 의 온도에 따라 크게 변하므로 [27,28] 빠른 반응속도를 얻기 위해서는 반응열을 빨리 제거시켜야 한다. 따라서 heat pump 의 효율을 높이기 위해서는 열전달 특성이 좋은 반응용기의 제작이 필요하며, 본 연구에서는 여러 형태의 반응용기를 제작하고 각각의 열전달 특성을 실험하였다.

실험은 cycle time 16분, 공기주입 유량속도 $10\text{--}14 \text{ Nm}^3/\text{hr}$, 고온부 온도 150°C , 저온부 온도 25°C , 처음 장입한 수소의 양 4.7 H/M 의 조건으로 heat pump 모의 실험을 하는동안 수소의 흡수-방출 반응열에 기인하여 나타나는 여러 유형의 reactor 내, 외부의 온도 분포를 측정하였으며 그 결과를 Fig.39 - Fig.47 에 나타내었다. Reactor 의 반지름 방향의 열전달 특성결과를 Fig.39-44 에 나타내었으며, reactor 표면과 공기의 열전달 특성을 실험하기 위하여 길이방향으로의 온도변화를 조사하여 Fig.45-47 에 나타내었다.

Fig.39-44 에서 각 reactor type 별로 공기의 유량을 각각 $10, 14 \text{ Nm}^3/\text{hr}$ 달리 하였을때도 온도 변화폭이 크게 변하지 않은 것으로부터 $10, 14 \text{ Nm}^3/\text{hr}$ 공기의 유속은 반응용기의 열전달에 영향을 크게 주지 않을 정도로 충분한 양이라고 생각한다.

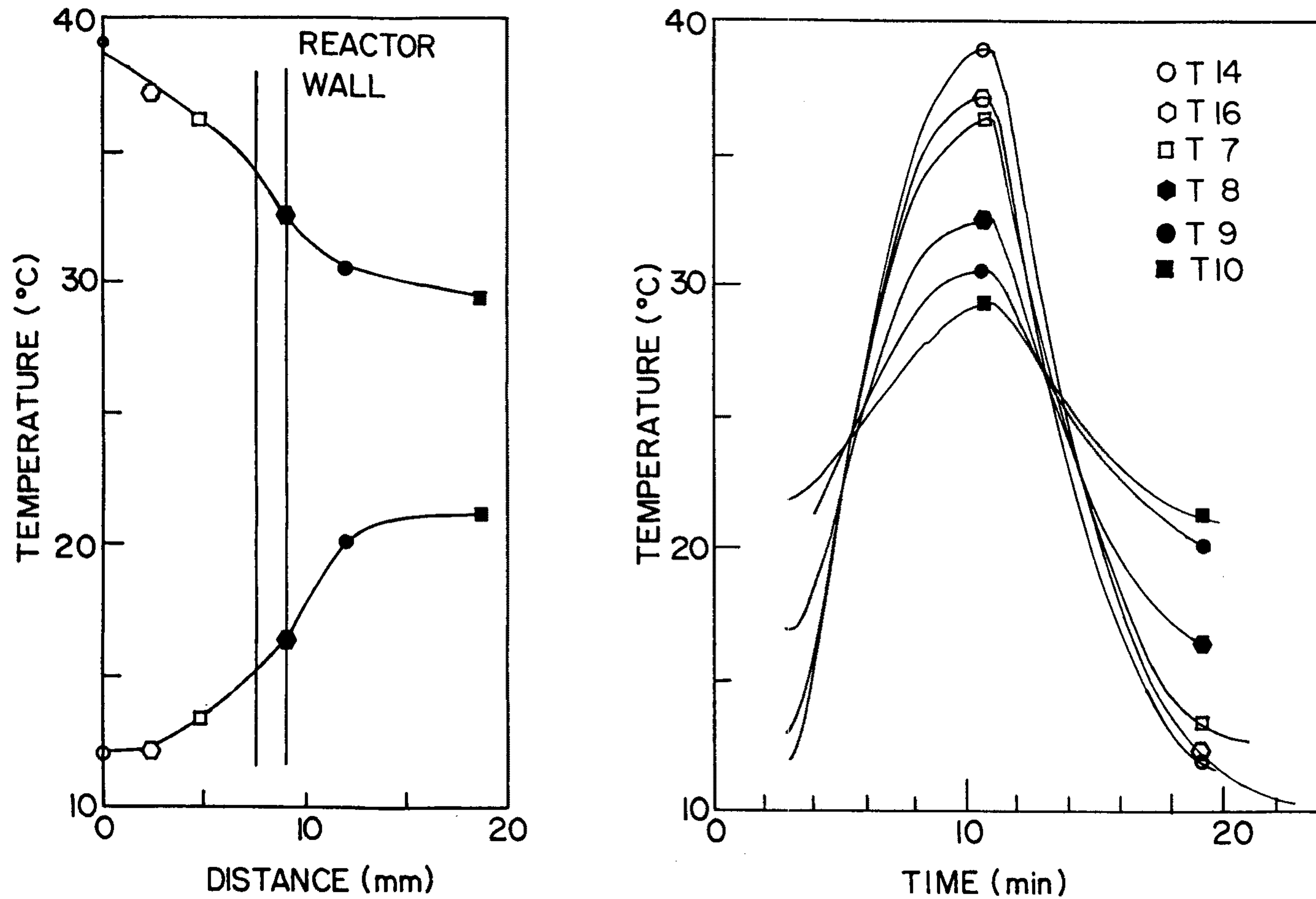


Fig.39 Temperature distributions along the radial distance from the center of reactor of type V_3 on heat pump demonstration with air flow rate $10 \text{ Nm}^3/\text{h}$.

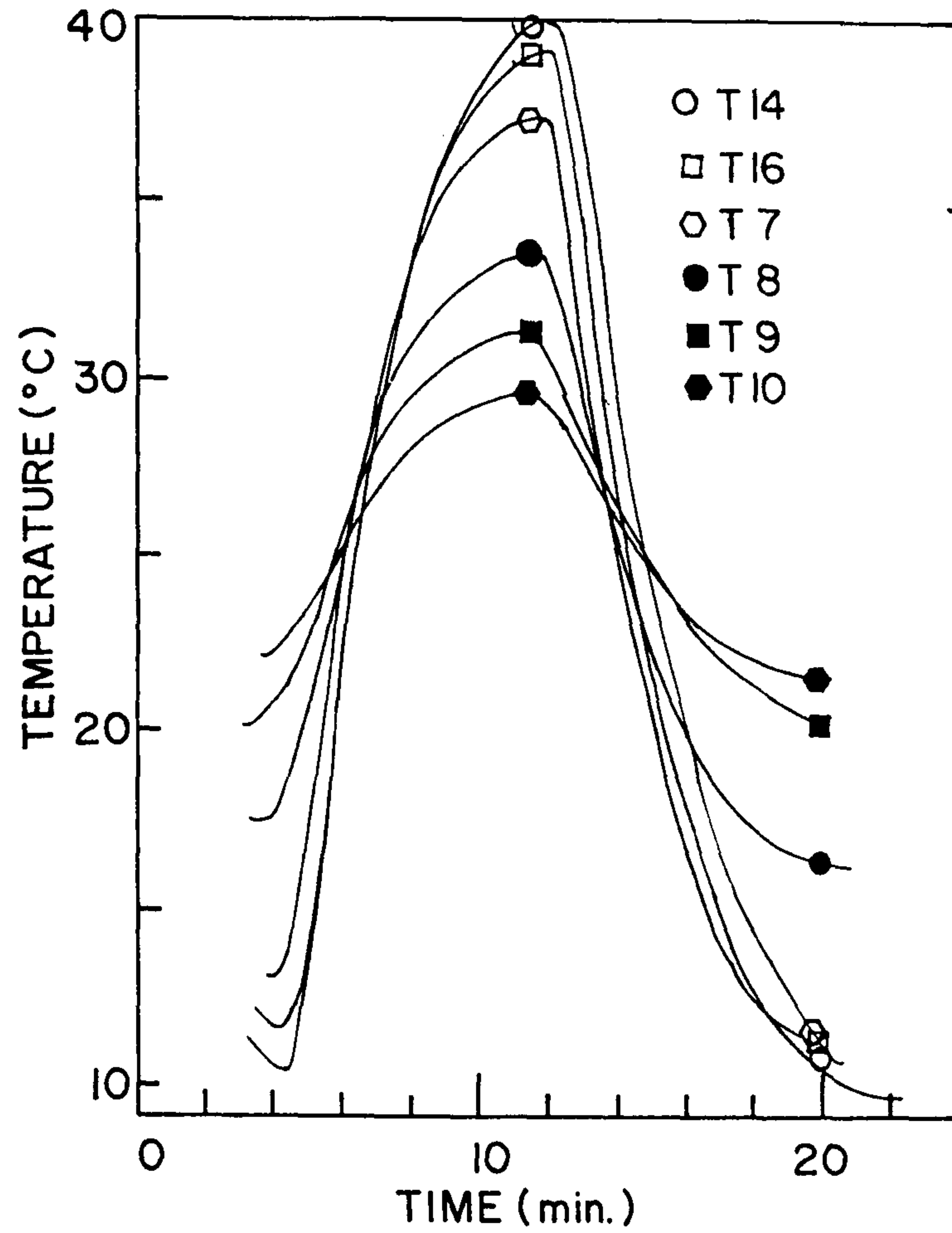
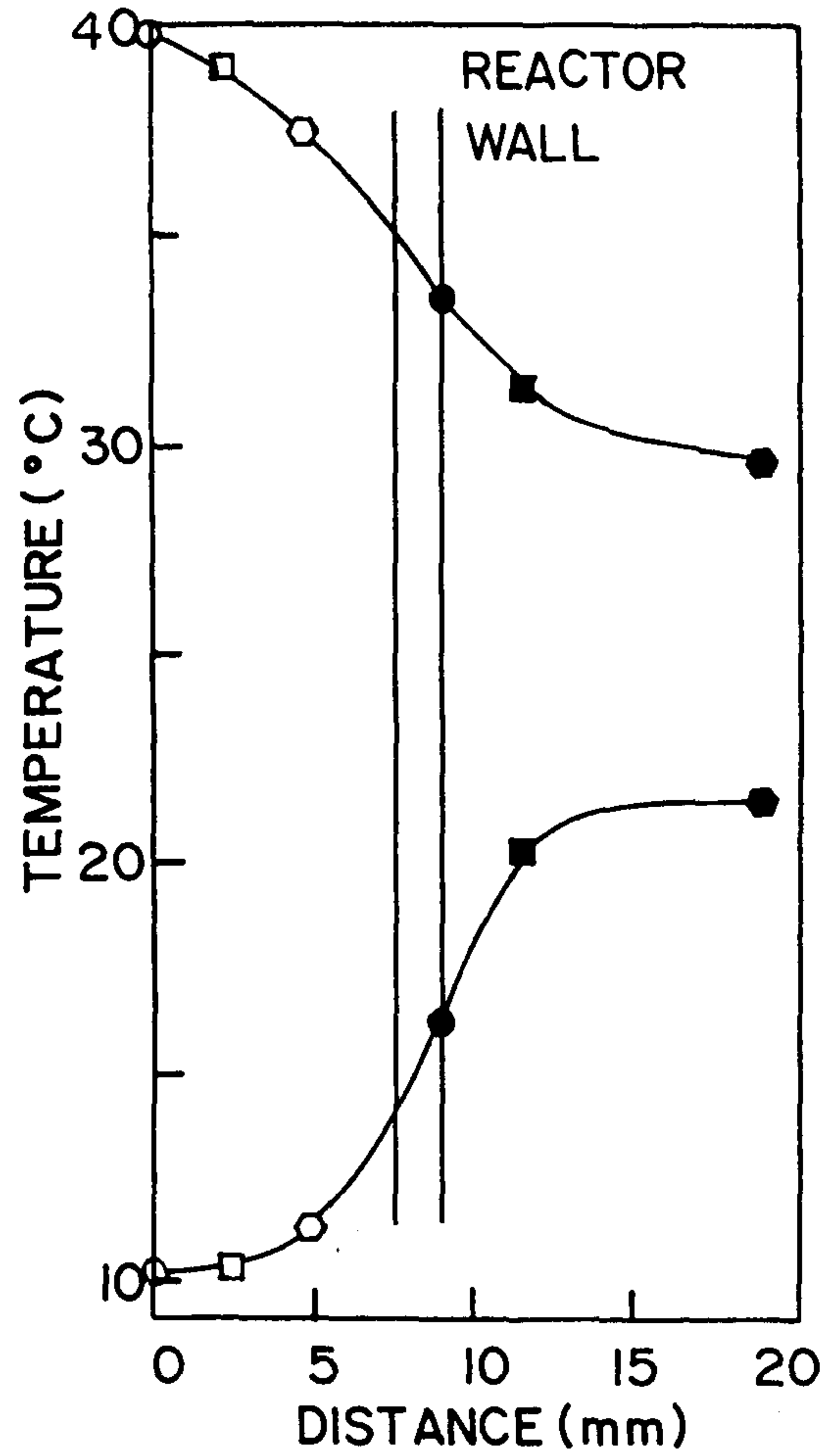


Fig.40 Radial temperature distributions of the reactor type V, air flow rate 14 Nm³/h.

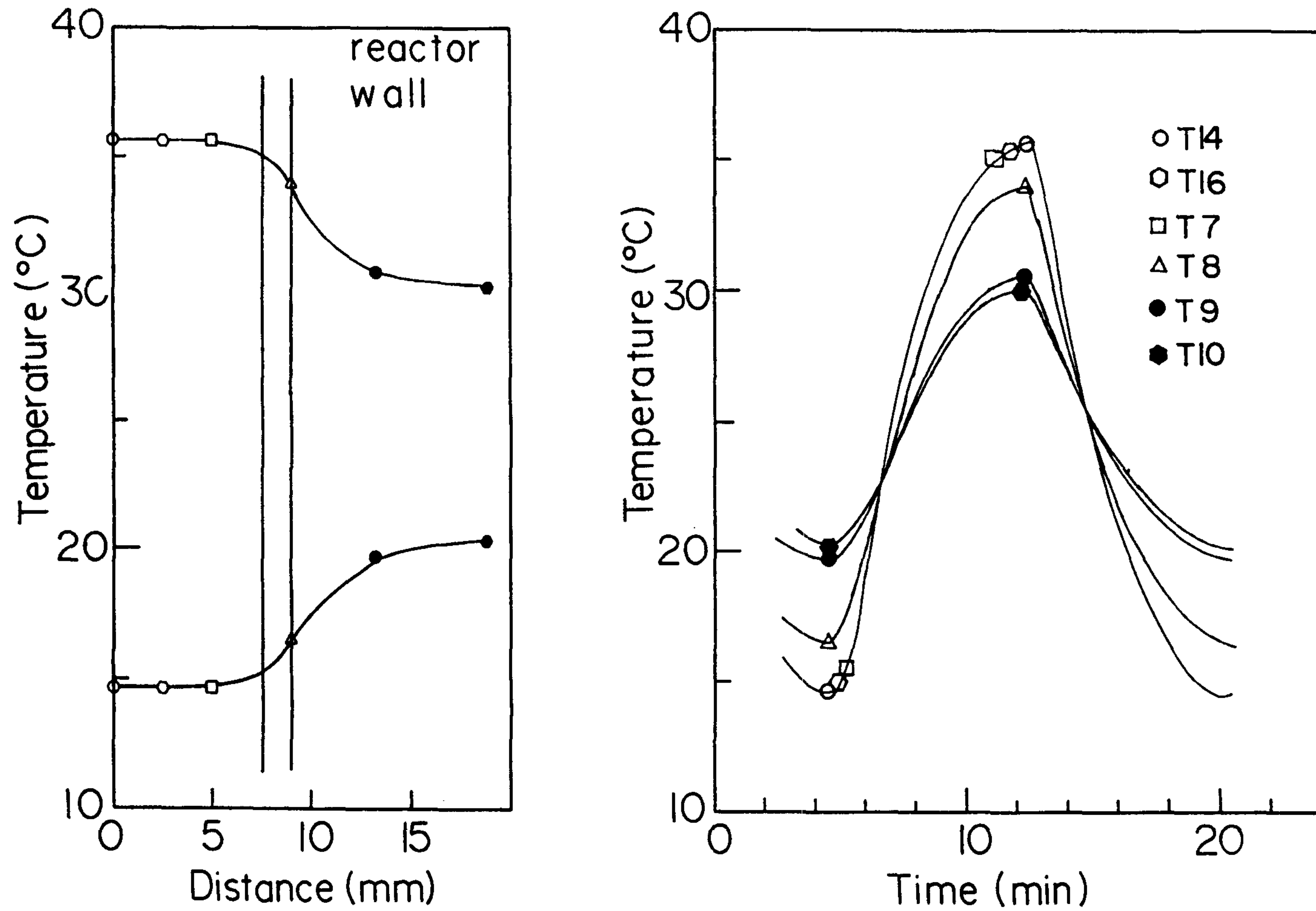


Fig.41 Radial temperature distributions of the reactor 2 of type I, air flow rate $10 \text{ Nm}^3/\text{h}$.

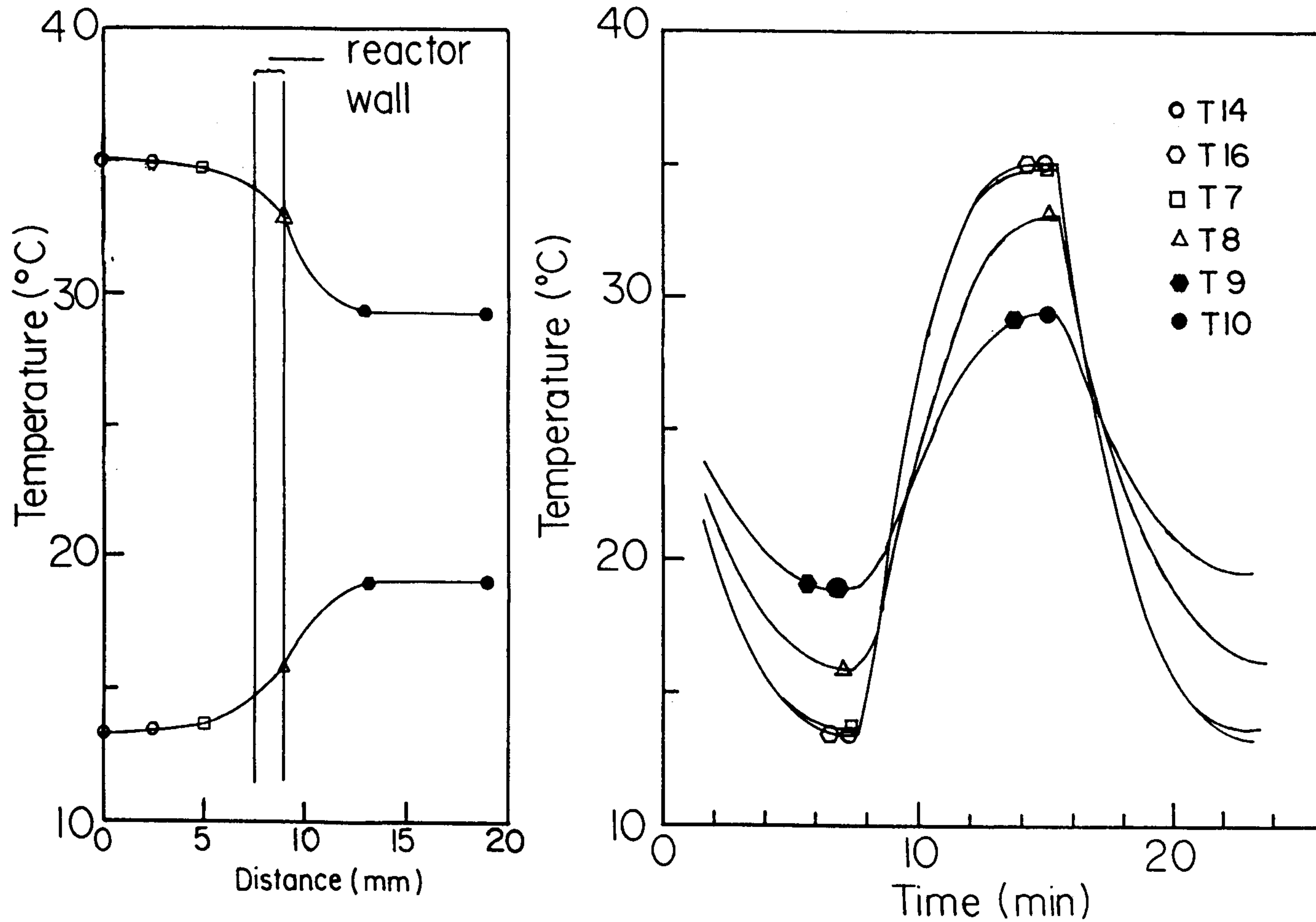


Fig.42 Radial temperature distributions of the reactor type I, air flow rate $14 \text{ Nm}^3/\text{h}$.

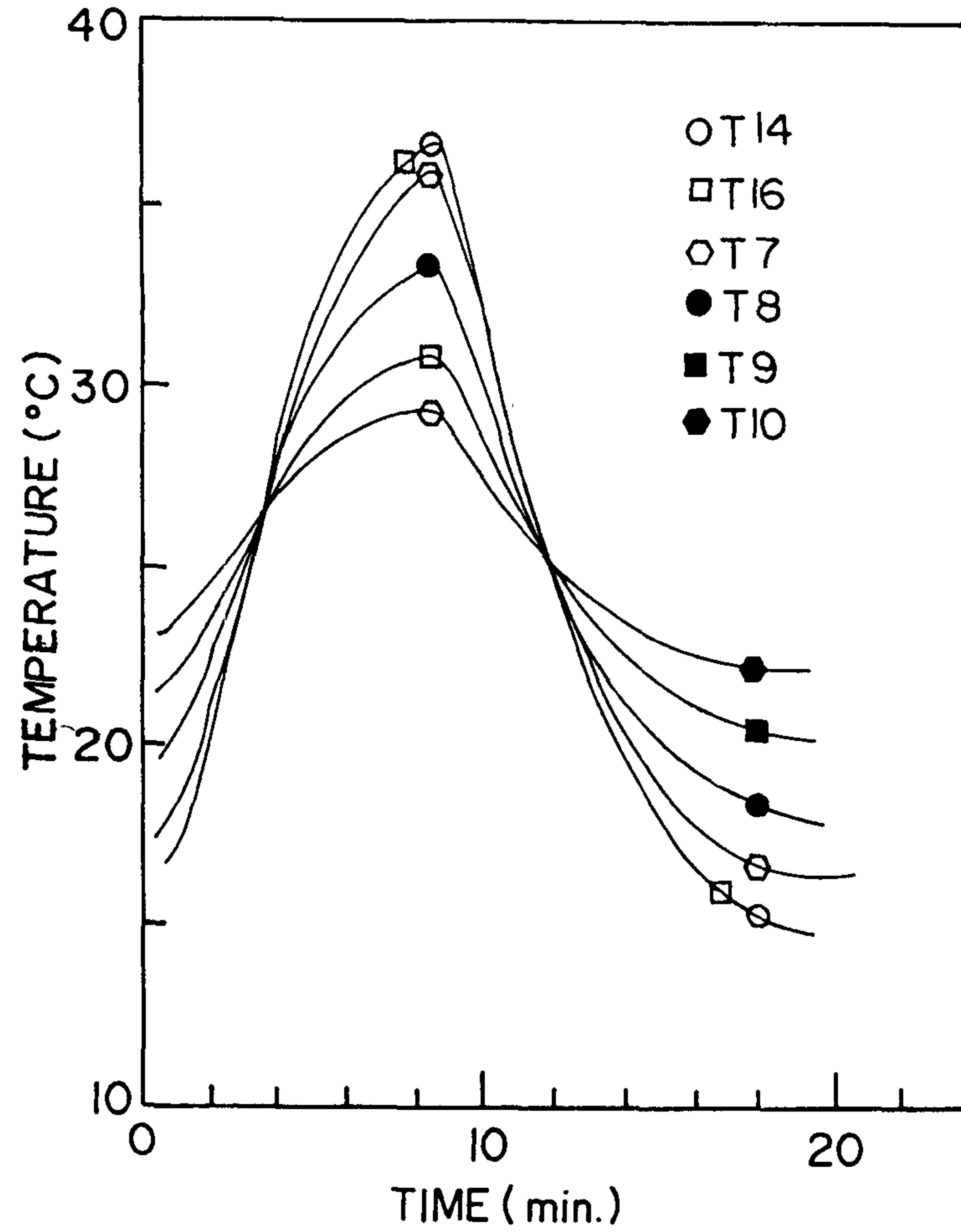
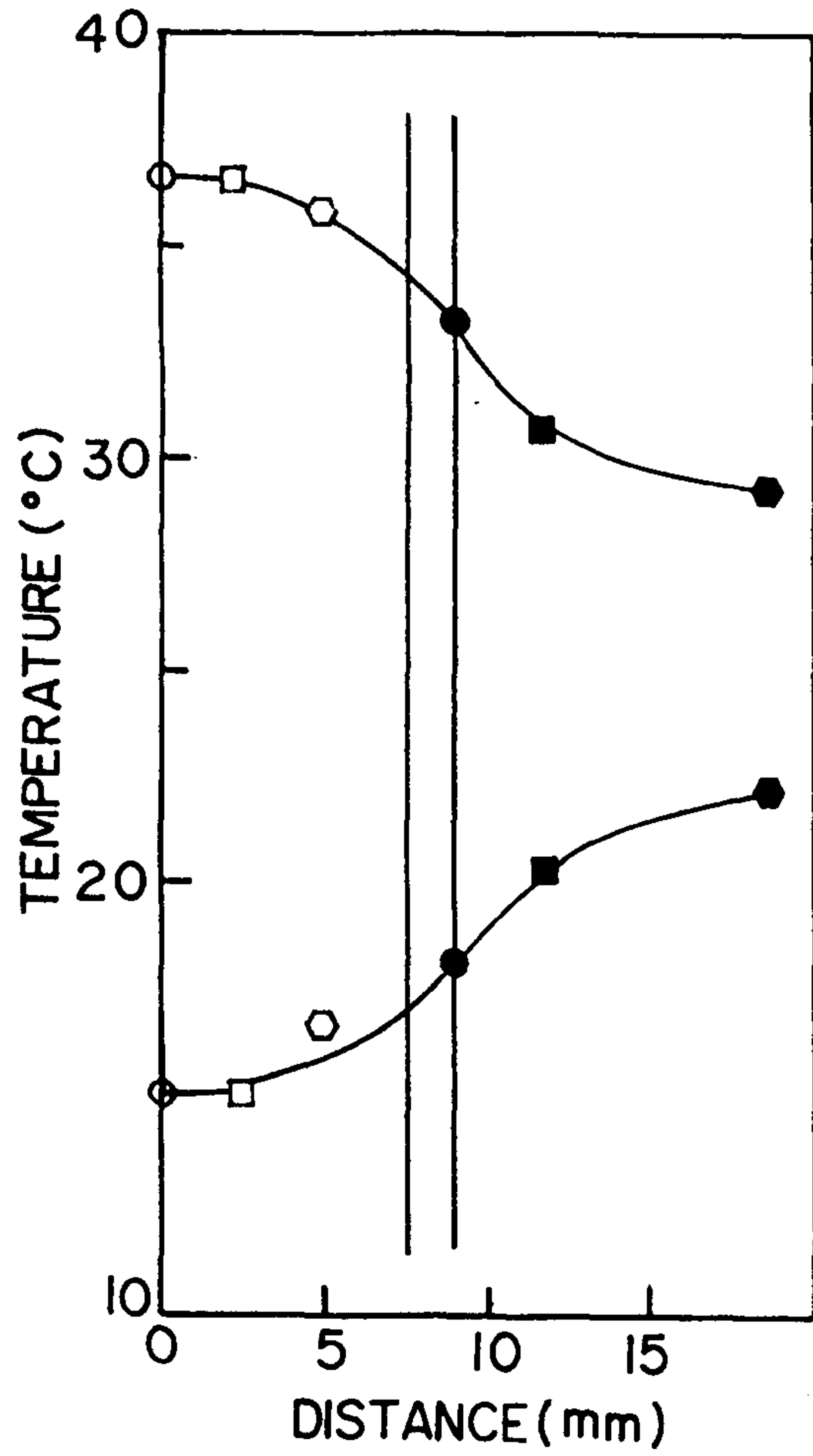


Fig.43 Radial temperatuer distributions of reactor 2 of type II, air flow rate $10 \text{ Nm}^3/\text{h}$.

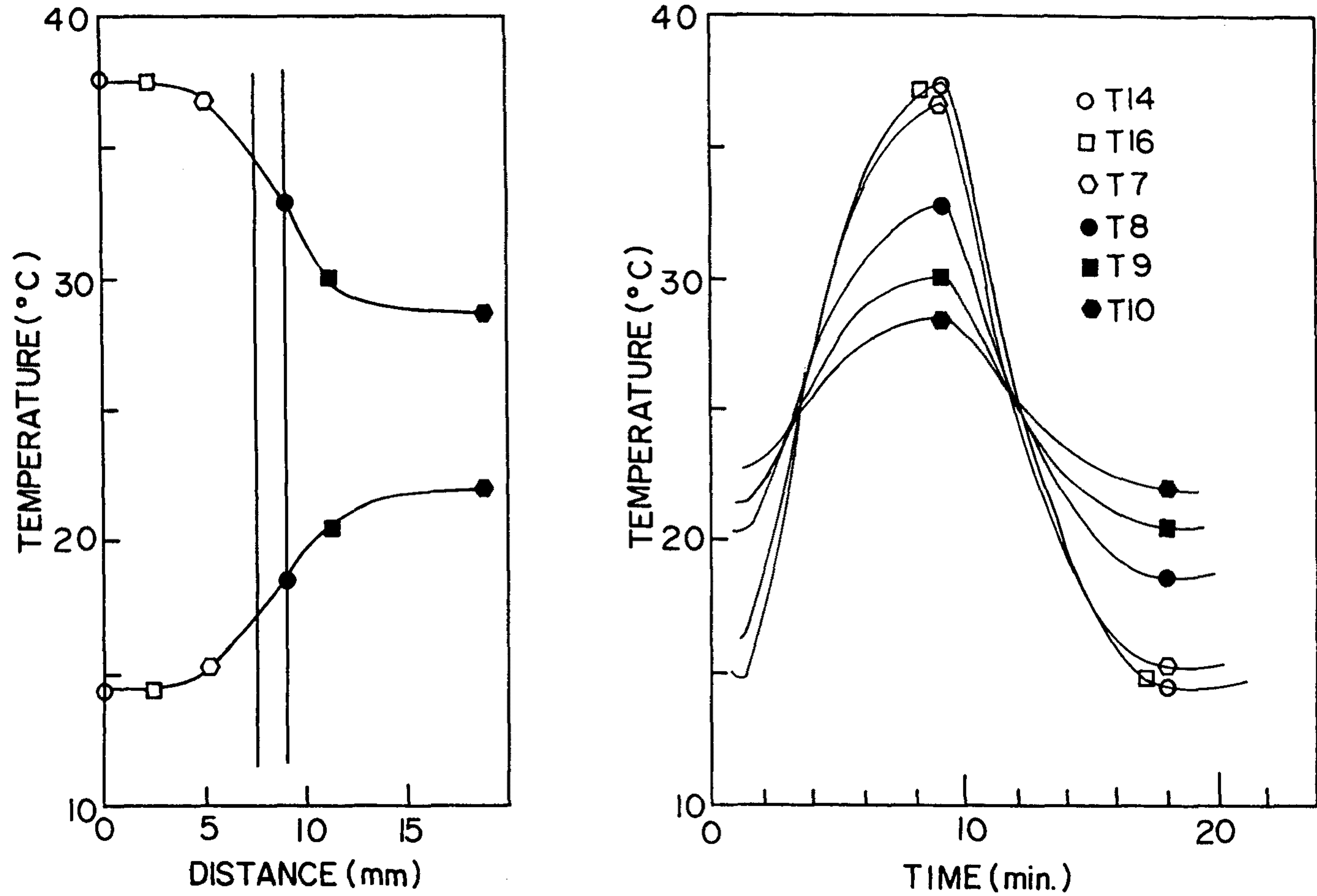


Fig.44 Radial temperature distributions of reactor type II, air flow rate $14 \text{ Nm}^3/\text{h}$.

Fig.45-47 까지의 결과로부터 reactor를 완전히 거쳐 지나간 출구에서의 공기의 온도 (T7)와 반응관의 표면온도는 큰 차이를 보여주고 있는데 이는 reactor 표면에서 공기로의 열전달이 충분치 못함에 기인한다고 생각되어 진다.

또한 Fig.39-44 의 결과에서 공통적으로 reactor wall 을 중심으로 온도구배가 크게 나타나고 있는데 이는 반응용기의 열전달 편이나 용기내부의 열전달 매체 (Al foam, Cu screen) 등과 reactor wall 과의 접촉이 좋지 않다는 것을 의미한다. 따라서 이 부분의 열전달 특성을 개선하기 위해서는 반응용기 표면에 더 많은 열전달 편을 달아주거나, 반응용기와 열전달 편 혹은 내부의 열전달 매체 사이를 soldering 이나 brazing 방법을 통하여 더욱 밀착시킬 필요가 있을 것으로 생각된다.

여러 종류 reactor의 열전달 특성을 이해하기 위하여 열전달에 대한 일반적인 관계식을 다음에 표시하였다. Reactor 내에서의 열전달은 반응관과 합금의 열용량 (heat capacity) 을 무시하면 식 (28) 로 나타낼 수 있다.

$$\frac{dT}{dt} = \alpha_e \left(\frac{d^2T}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dT}{dr} \right) - \frac{\alpha_e}{K_e} P_c r_h \Delta H_f \quad (28)$$

T : temperature (°C)

t : time (sec)

α_e : thermal diffusivity (m²/sec)

r : radius (m)

K_e : effective thermal conductivity (J/mol H₂)

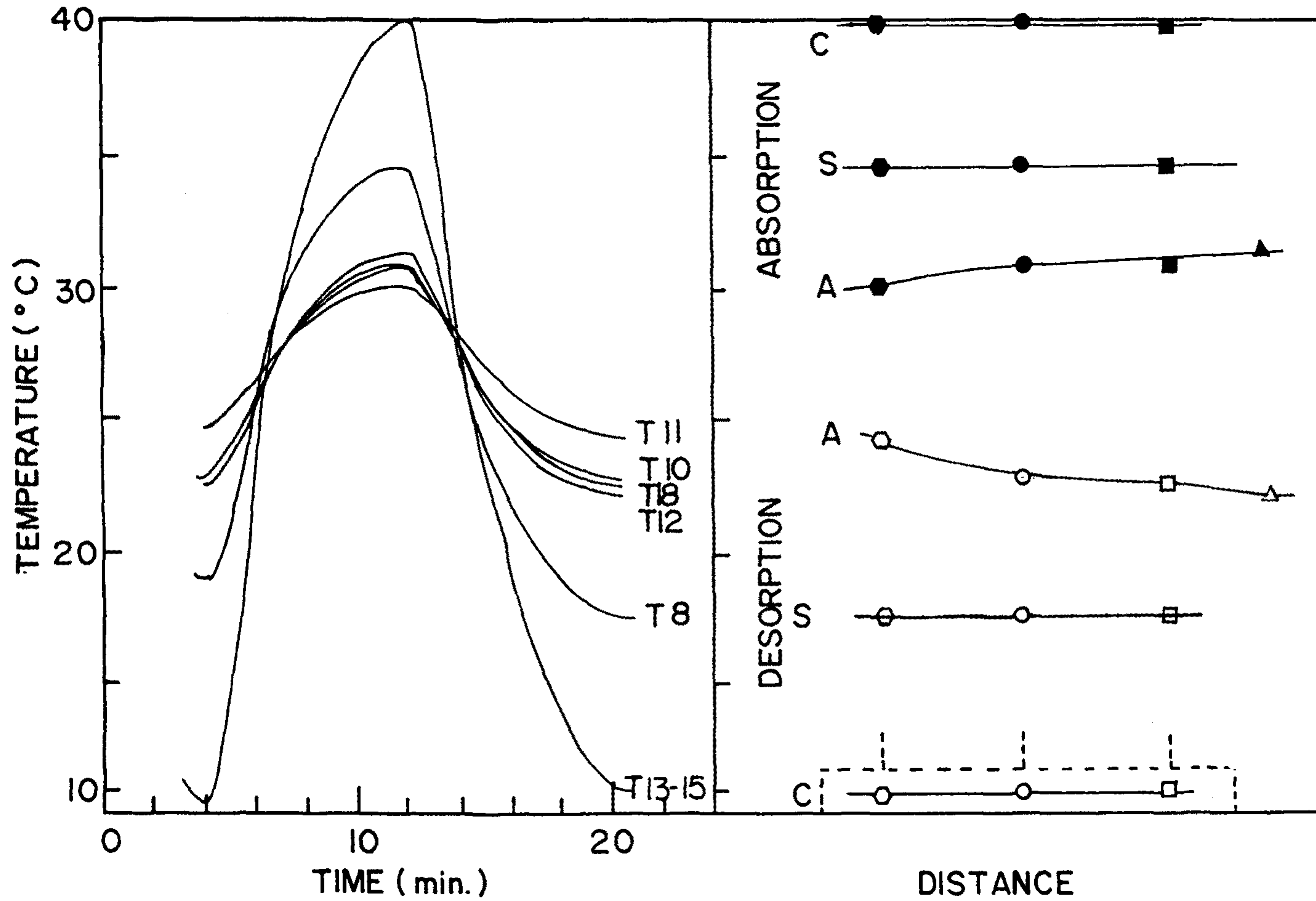


Fig.45 Longitudinal temperature distributions along the center of the reactor of type V (C), on the surface of the reactor (S) and along the air channel (A).

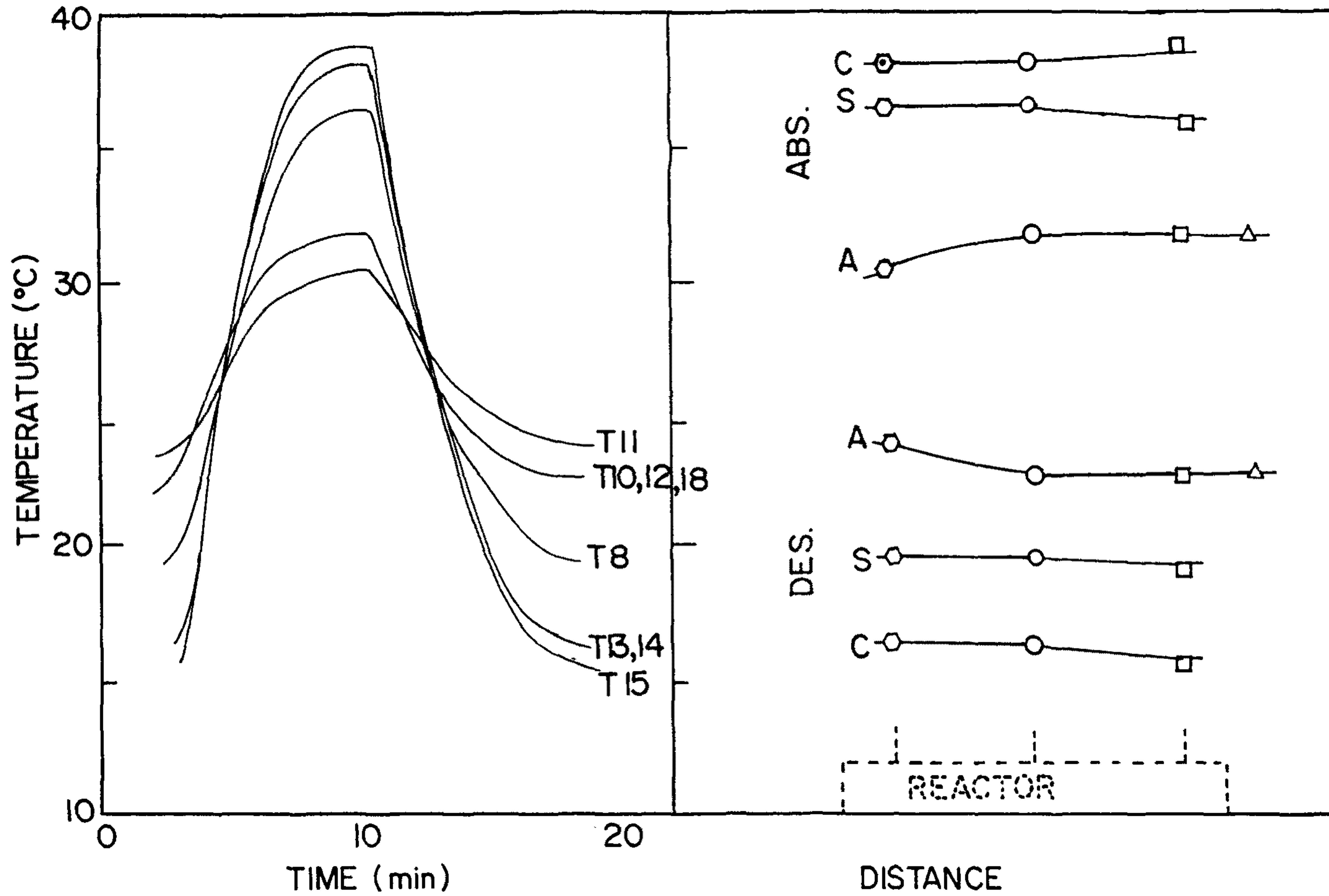


Fig.46 Longitudinal temperature distributions in the reactor type I.

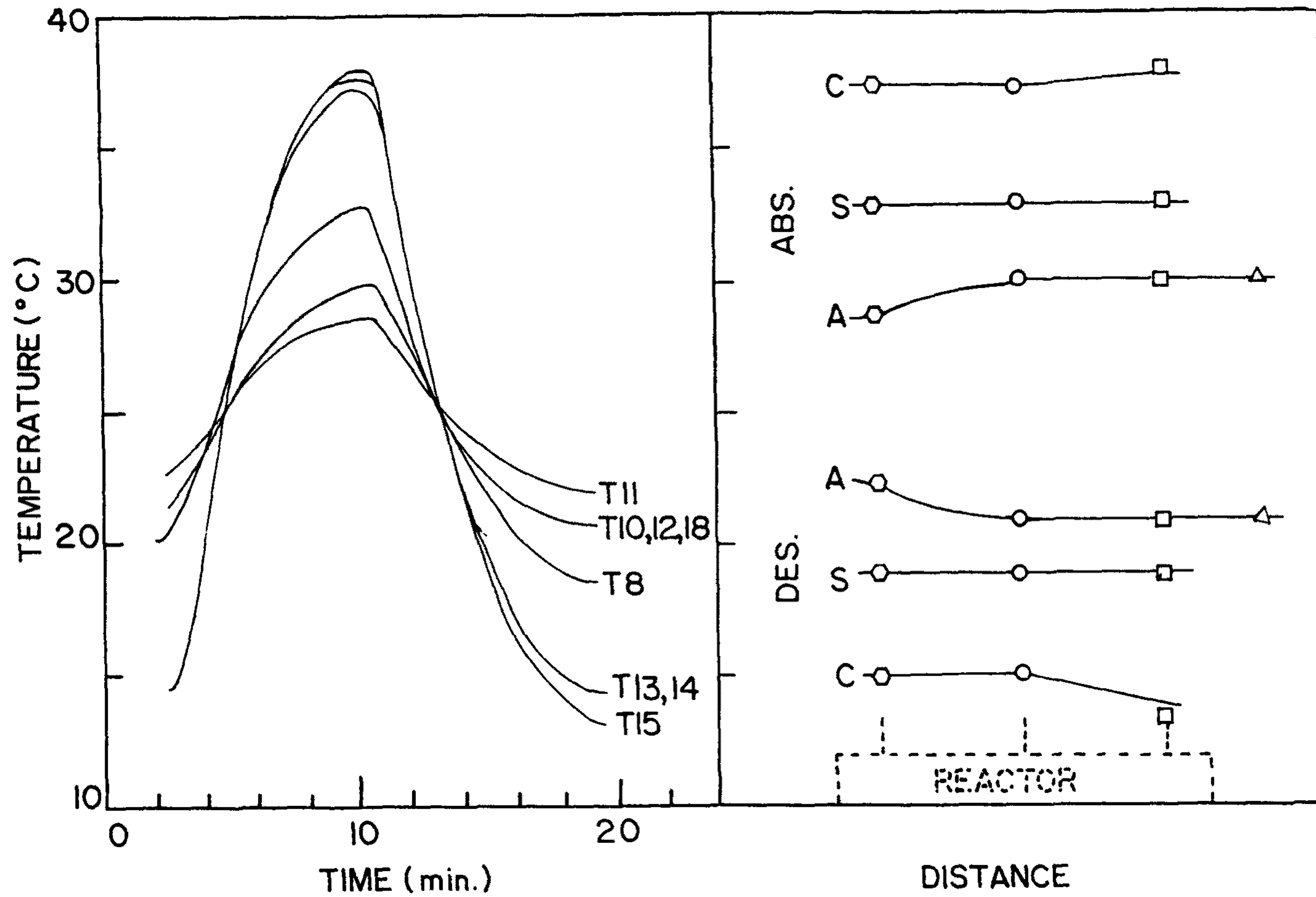


Fig.47 Longitudinal temperature distributions in the reactor type II.

P_e : Packed density of hydride (Kg/mol)

r_h : reaction rate (mol H₂/kg hydride,sec)

ΔH_f : Heat of hydrode formation (J/mol H₂)

그런데 Da-Wen Sun 등 [29] 에 의하면 수소의 thermal desorption - absorption 시에는 냉매에 가장 가까운 곳에서부터 수소의 흡수-방출 반응이 일어나기 때문에 얼마간의 시간이 흐른후 반응관 벽에 가까운 영역에서의 합금에서는 더이상 수소화반응이 일어나지 않는 것을 알 수 있다. 따라서 식 (28) 은 식 (29) 로 다시 쓸수있고 순간적인 steady state 를 가정하면 다시 식 (30) 으로 쓸수있다.

$$\frac{dT}{dt} = \alpha_e \left(\frac{d^2T}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dT}{dr} \right) \quad (29)$$

$$Q_1 = \frac{d\theta}{dt} = K_e \frac{dT}{d \ln r} \quad (30)$$

그리고 벽에서의 열전달은 역시 식 (30) 을 따르고 K_e 값은 K_{cu} (구리의 열전도도) 로 대신할 수 있다. 반응관 외벽과 공기사이의 열전달은 식 (31) 을 따른다.

$$Q_2 = \frac{d\theta}{dt} = Ah (T_{surface} - T_{air}) \quad (31)$$

A = contact area

h = heat transfer coefficient

Reactor 내부로부터 방출되는 열량 Q_1 이 반응관 벽을 통하여 공기로 방출되는 열량 Q_2 와 같으므로 hydride bed 내의 열전도도는 다음

(32) 식으로 나타낼수 있다.

$$K_e = \frac{Ah(T_{\text{surface}} - T_{\text{air}})}{dT / d\ln r} \quad (32)$$

반응용기의 종류별로 즉 유형 I, II, V 에 대하여 (32) 식을 이용하여 K_e 값을 구한 결과를 표 3에 나타내었다.

Table 3. Effective thermal conductivity of the various reactor

유형	I	II	V
$\frac{T_{\text{surface}} - T_{\text{air}}}{(dT/d\ln r)}$	1.565	1.417	0.563
K_e	4.0 *	3.620	1.438

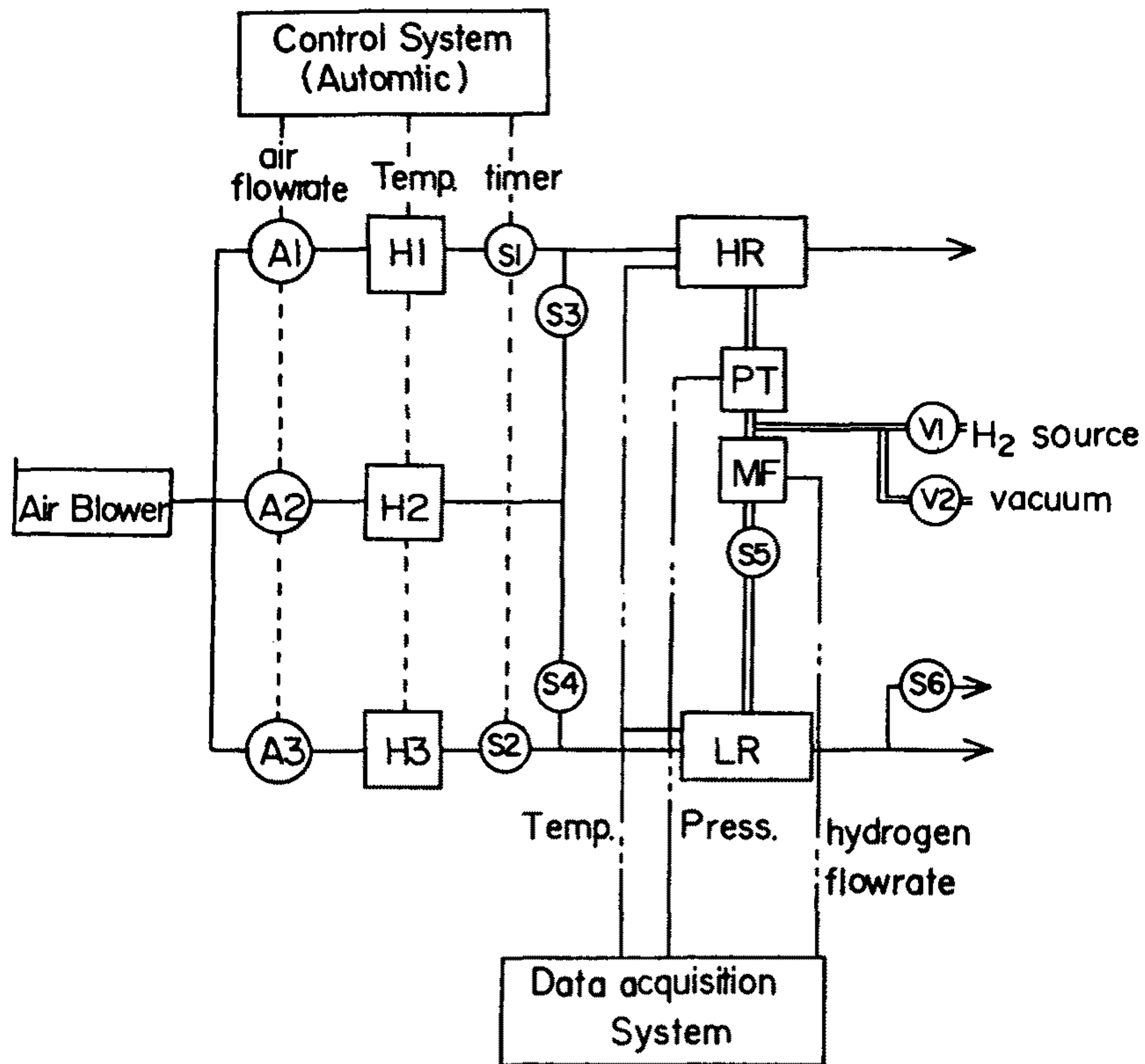
* ref. 15

유형 I이 가장 높은 값을 나타내었으며, 유형 II인 경우도 비슷한 값을 나타내었다. 유형 V의 반응용기는 유형 I이나 II에 비하여 K_e 가 매우 적은 값을 나타내었다.

따라서 hydride heat pump 용 반응용기로는 열전달 특성만을 고려하면 유형 I이 가장 좋은 것으로 생각되며, 열전달 특성이 약간 떨어지나 제조가격면을 포함하여 고려하면 유형 II가 가장 적합할 것으로 생각된다.

제 5 절 Metal Hydride Heat Pump System 의 설계

본 절에서는 앞의 실험결과에서 얻은 mass 그리고 heat transfer 가 개선된 반응용기로 prototype heat pump 의 설계를 하고자 한다. 실험변수 (싸이클시간, heat pump 에 채워지는 수소의 양, 열전달 매체의 유량, heat pump 의 작동 온도등) 의 변화에 따른 hydride heat pump 의 COP, 및 Power 를 조사하여 heat pump 작동시 적정조건 (optimum condition) 을 찾을 수 있는 prototype hydride heat pump 를 설계하였다 (Fig.48 참조). 특히 연속적인 냉방이 가능하도록 하기 위해서는 reactor 를 2쌍씩 설치할 필요가 있다. 반응용기는 금년도 실험결과에서 알수 있듯이 stainless steel sieue filter 와 Al foam 또는 copper screen 를 사용할 경우 반응용기 내부의 열전달이나 수소의 mass flow 가 큰문제가 되지 않으므로 반응용기의 길이와 직경을 크게하여 충분한 냉방능력이 되도록 설계하고자 한다. 반응용기 제작은 반응용기 내부에 Al foam or copper screen 을 넣은 후 수소저장합금 분말로 충전시키려고 하며 외부에는 반응용기 내부에서 반응시 나타나는 열을 빨리 밖으로 전달하기위해 Al 이나 Cu 로 핀을 달려고 한다. 반응시 반응용기 내부에서 발생한 열을 밖으로 전달하기위해 열전달 매체로 공기를 사용하려고 하며, 이때 불어주는 공기의 유량은 air-flowmeter 로 (A1 - A3) 조절하도록 한다. Temperature controller 와 열선을 이용하며 불어주는 공기의 온도를 조절하도록 하였다. 또한 solenoid 밸브 (S1 - S5) 를 timer가 부착된 조절장치에 연결시켜 heat pump cycle 를 자동으로 행하게



- | | | |
|---------|---|---------------------------------|
| ————— | : | AIR LINE |
| ===== | : | HYDROGEN GAS LINE |
| A1 — A3 | : | AIR FLOWMETER & CONTROLLER |
| S1 — S6 | : | SOLENOID VALVE |
| H1 — H3 | : | HEATER |
| HR | : | HIGH TEMPERATYRE REACTOR |
| LR | : | LOW TEMPERATURE REACTOR |
| PT | : | PRESSURTE TRANSDUCER |
| MF | : | HYDROGEN FLOWMETER & CONTROLLER |
| V1 — V3 | : | MANUAL VALVE |
| ----- | : | CONTROL SYSTEM |
| — . . — | : | DATA ACQUISITION |

Fig.48 Schematic diagram of the prototype hydride heat pump.

하려고 하며, 또한 cycle time 을 조절할 수 있도록 설계하였다. S1 - S4 valve 를 이용하여 반응용기에 일정시간, 일정온도의 공기를 불어주도록 했으며 S5 밸브를 이용하여 반응용기 사이의 수소의 이동이 가능하도록 설계하였다.

각종 실험변수를 측정하기 위하여 컴퓨터와 data acquisition system 을 사용한다. 온도의 측정은 K-type 열전쌍을 반응용기 입구와 내부 및 출구에 설치하려고 하고 이를 이용하여 COP, 및 Power 를 구하려고 한다. 수소의 압력은 반응용기들 사이의 수소 봉로에 설치된 pressure trans ducer (PT1) 를 사용하여 측정할 수 있도록 하였다. Hydride heat pump cycle 시 수소의 이동량의 변화는 mass-flowmeter 를 이용하여 조사할 수 있도록 설계하였다.

제 5 장. 결 론

1. Hydride heat pump를 구성할 수 있는 수소저장합금쌍을 VIM (Vacuum Induction Melting) 방법으로 제조하였다. 각 시편에 대하여 여러온도에서 P-C-Isotherm곡선을 조사하여 van't Hoff plot를 그렸다. 그 결과 본 연구에서 제조한 $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$ 을 고온부용 합금으로 $\text{MmNi}_{4.15}\text{Fe}_{0.65}\text{Al}_{0.2}$ 를 저온부용 합금으로 hydride heat pump를 구성할 경우 125°C 이상의 폐열원을 이용하면 이론적으로 최저 냉방온도가 -7°C 인 냉방기를 제조할 수 있다.
2. 서로 다른 5가지 유형의 hydride heat pump용 반응용기를 제작하였다. 이때 수소저장합금 분말의 역류를 막기 위하여 반응용기 입구에 sintered Cu filter를 설치하였으며 수소전달 통로로서 Cu filter보다 가볍고 제조가격이 저렴한 stainless steel screen을 둥글게 만 filter를 사용하였으며 반응용기 본체는 구리관으로 제작하였으며 반응용기 외부에는 구리로 된 열전달 핀을 부착시켰다. 본 연구에서 제작한 5가지 유형의 반응용기에 대하여 열전달 및 수소전달특성을 조사하였다.

(i) Type I

반응용기 내부에 열전달 통로로서 Al foam을 장입하였으며 수소전달통로로서 stainless steel filter를 3개 설치하였다.

(ii) Type II

반응용기 내부에 열전달 통로로서 30mesh 정도의 Cu screen을 층층히 쌓았으며 그 사이에 metal hydride를 채웠다. stainless steel filter를 3개 장입하였다.

(iii) Type III

metal hydride만으로 반응용기를 채웠다.

(iv) Type IV

Type III 반응용기에 stainless steel filter를 반응용기 중심부에 1개 장입하였다.

(v) Type V

Type III 반응용기에 stainless steel filter를 반응용기 가장자리에 3개 설치하였다.

Metal hydride 만으로 반응용기를 채우고, 수소전달 통로인 stainless steel screen filter의 갯수를 변화시킨 Type III, IV, V 반응용기에 대한 실험결과 stainless steel filter 가 3개인 경우에는 mass transfer가 문제가 되지않음을 알 수 있었다. Stainless steel filter를 3개씩 장입하여 mass transfer 영향이 배제된 Type I, II, V 반응용기에 대하여 열전달실험을 한 결과 Type I, II 가 가장 좋은 결과를 나타내었으며 그 중 Type I이 약간 좋은 결과를 나타내었다. 열전달통로를 설치하지 않은 Type V 반응용기는 열전달특성이 매우 나쁜 것으로 나타났다. 따라서 열전달특성이 우수한 Type I 반응용기 가 Hydride heat pump용 반응용기로 가장 우수하나 열전달특성은 약간 차이를 보이지만

제조가격이 저렴한 Type II 반응용기도 Heat pump용 반응용기로 사용할 경우 좋은 결과가 기대된다.

3. 1, 2의 결과를 바탕으로하여 hydride heat pump성능을 좌우하는 C.O.P. 및 Power를 측정할 수 있는 고효율의 prototype hydride heat pump를 개념적으로 설계하였다.

여 백

참 고 문 헌

- [1] T. N. Neziroglu, Int. J. Hydrogen Energy, 12 (1987) 99
- [2] M. Groll, W. Supper, U. Mayer and A. Nonnenmacher, Proceedins of the 5th World Hydrogen Energy Conference, Canada, 15-20, July, 1984, pp. 1359
- [3] H. Bjurstrom, Y. Komazaki and S. Suda, J. Less-Comm. Met, 131 (1987) PP 225 - 234
- [4] M. Groll, W. Supper, U. Mayer and O. Brost, Int. J. Hydrogen Energy, 12 (1987) 89
- [5] U. Mayer, M. Groll and W. Supper, J. Less-Comm. Met. 131 (1987) 235
- [6] P. S. Rudman, J. Less-Comm. Met 89 (1983) 93
- [7] P. D. Goodell, J. Less-Comm. Met. 74 (1980) 175
- [8] A. J. Goudy, D. G. Stokes and J. A. Gazzillo, J. Less-Comm. Met. 91 (1983) 149
- [9] W. Supper, M. Groll and U. Mayer, J. Less-Comm. Met. 104 (1984) 279
- [10] S. Suda, N. Kobayashi, E. Morishita and N. Takemoto, J. Less-Comm. Met. 89 (1983) 325
- [11] W. S. Yu, E. Sunberg and C. Wade, Proc. THEME Conf., Miami, FL, March 1974, Univ. of Miami, Coral Gables, FL, 1974, S4-22
- [12] D. L. Cummings and G. J. Powers, Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev., 13 (1974) 182
- [13] M. Ron, Proc. 11th Intersociety Energy Conversion Engineering Conf., State Line, NV, September 12-17, 1976, AICE, New York, 1976, p.681
- [14] T. Nishizaki, M. Minoru, M. Amagasaki, K. Yamaji and Y. Nakata, U.S. patent, 4,457,136, July, 1984.

- [15] S. Suda, Y. Komazaki and N. Kobayashi, *J. Less-Comm. Met.*, 89 (1983) 317
- [16] M. Ron, *J. Less-Comm. Met.*, 104 (1984) 259
- [17] H. Ishidawa, K. Oguro, A. Kato, H. Suzuki and E. Ishii, *J. Less-Comm. Met.*, 107 (1985) 105
- [18] Y. Josephy, Y. Eisenberg, S. Perex, A.B. David and M. Ron, *J. Less-Comm. Met.*, 104 (1984) 297
- [19] M. Ron, D. Gruen, M. Mendelsohn and I. Sheft, *J. Less-Comm. Met.*, 74 (1980) 445
- [20] M. Ron, D.M. Gruen, M.H. Mendelsohn and I. Sheft, U.S. patent 4,292,265 (1981)
- [21] H. Ishikawa, K. Oguro, A. Kato, H. Suzuki and E. Ishii, *J. Less-Comm. Met.*, 120 (1986) 123
- [22] S. S. Suda, K. Kobayashi, and K. Yoshida, *Int. J. Hydrogen Energy* 6 (1981) 521
- [23] S. Yogi, D. Kunii *A. I. Ch. E. Journal* 3 (1957) 373
- [24] M. Nagel, Y. Komajaki and S. Suda, *J. Less-Comm. Met.*, 120 (1986) 35
- [25] M. Nagel, Y. Komajaki, M. Uchida S. Suda, and Y. Matsubara, *J. Less-Comm. Met.*, 104 (1984) 307
- [26] M. Nagel, Y. Komazaki. and S. Suda, *J. Less-Comm. Met.*, 120 (1986) 45
- [27] A. J. Goudy, D. G. Stokes and J. A. Gazzillo, *J. Less-Comm. Met.*, 91 (1983) 149
- [28] P. Dantzer and E. Orgaz, *J. Less-Comm. Met.*, 147 (1989) 27
- [29] Da - Wen Sun and Song-Jiu Deng, *J. Less-Comm. Met.*, 131 (1988) 37