

GOVP1200136404

99-J-CG-01-B-25

폐열 및 미활용 에너지 이용기술

미활용 저온 폐열 회수를 위한 MH 승온시스템 개발

The Development of MH Heat-Upgrade System
for Recycling Waste Heat of Low temperature

(주) 알텍스 기술연구소

과 학 기 술 부

제 출 문

과학기술부 장관 귀하

본 보고서를 “ 폐열 및 미활용 에너지 이용기술”과제 (세부과제 “미활용 저온 폐열 회수를 위한 MH 승온시스템 개발”) 의 보고서로 제출합니다.

2001 . 11 . 21.

주관연구기관명 : (주) 알텍스 기술연구소

주관연구책임자 : 김 영 근

연 구 원 : 임 상 수

“ : 정 창 식

“ : 임 광 섭

공동연구기관명 : 한국과학기술원

공동연구책임자 : 이 재 영

요 약 문

I. 제 목 : 미활용 저온 폐열 회수를 위한 MH 승온 시스템 개발

II. 연구개발의 목적 및 필요성

현재 세계적으로 석탄 및 석유등 화석 에너지 자원의 양은 한정되어 있는 반면 그 소비량은 증가함에 따라, 국제 유가는 지속적으로 상승하고 있다. 원유의 전량을 수입에 의존하는 국내의 현실에 비추어 볼 때, 산업체의 대외 경쟁력을 확보하기 위하여 효율적으로 에너지를 이용할 수 있는 방법을 개발하는 것은 필수적이라 할 수 있다. 효율적인 에너지 이용에는 현재 사용하고 있는 설비를 개선하여 이용효율을 높여 에너지 사용을 절약하는 소극적인 개념과, 버려지는 폐에너지를 회수하여 재활용하는 방법 등의 적극적인 개념이 있다. 폐열 회수는 공정상 필수적이지는 않지만, 버려지는 각종 폐열을 이용하여 기존난방기의 연료사용량을 감소시키거나 냉방을 하거나 또는 공정에 필요한 온도까지 up-grade시켜 직접 공정에 활용할 수 있다. 그러므로 폐열 회수 장치를 개발하여 보급하는 것은 산업체의 소득 향상 뿐만 아니라 국가적으로도 에너지 비용절감 측면에서 기대효과가 매우 크다.

폐열을 이용하는 기술중 하나로 현재 버려지고 있는 각종 폐열을 열교환기를 통해 회수하거나, 열펌프를 이용해 회수하는 방안이 제기되어 활용되고 있다. 이중에서 열펌프를 이용하는 경우 열교환기만으로는 회수하기 어려운 저온폐열을 온도를 올려 회수할 수 있으며, 직접 냉-난방에 활용할 수 있어 최근 활발한 연구가 진행되고 있다. 현재 상용화되어 있는 열펌프는 압축식(기계적 열펌프)이 주류를 이루고 있는데 이러한 압축식 열펌프는 열효율이 대단히 낮을 뿐 아니라 전력 등 고급 에너지가 필요하며 생산할 수 있는 최고 온도가 150 °C 정도로 한정되어 있는 단점이 있다. 따라서 압축식 열펌프를 대체할 수 있고, 전력을 사용하지 않으며, 성능과 열효율이 우수한 화학적 열펌프의 개발이 필요하다. 현재 상용화 되어 있는 열펌프는 흡수식 열펌프인데 흡수식 열펌프는 증발기와 흡수기가 0.01기압 이

하인 고진공을 유지해야 하고 150 °C이상의 승온과 냉동으로의 활용이 불가능하다는 단점이 있다. 흡수식 열펌프의 단점을 해결하면서 필요한 출력을 확보할 수 있는 방법으로는 크게 STELF와 수소저장합금을 이용하는 것이 있다. 이 두 열펌프는 모두 고 기 반응시 반응열을 이용하기 때문에 고진공이 필요없으며 온도 제한 조건이 적다. 특히 수소저장합금을 이용한 열펌프는 지구상에 존재하는 원소 중 가장 작은 수소를 가역적으로 흡수 및 방출하여 사용하기 때문에 반응속도가 수분 이내에 90%이상의 반응이 이루어질 정도로 매우 빨라 고출력화에 유리하다. 또한 수소저장합금은 반응열이 7 - 15 kcal/mol H₂로 매우 크고 수소저장합금에 저장되는 단위부피 당 수소저장용량이 현재 일반적으로 사용되고 있는 고압수소가스용기(200bar)에 저장하는 것에 비해 약 5 - 10배, 액체수소로 저장하는 방법에 비해서도 약 2배 이상으로 커서 앞에서 수소 흡/방출 특성을 이용하는 MHHP와 Ni/MH 2차 전지 등 여러 응용분야에 적용할 수 있다. 특히 고급 에너지인 전기에너지를 사용하지 않고 버려지는 폐열을 이용하여 직접 구동되므로 유지비가 들지 않고, 기계적으로 움직이는 부분이 없으므로 구조가 간단하고, 수명이 길고, 진동과 소음이 없으며, 합금이 주요 구성 재료이기 때문에 compact하고 시스템의 부피가 작은 장점이 있다. 또한 활용가능한 폐열의 온도범위가 매우 넓고, CFC계 냉매를 사용하지 않아 환경친화적이다.

수소저장합금을 이용한 열펌프 시스템은 발생하는 폐열의 온도조건에서 최적으로 작동되는 합금쌍을 선정하기만 하면 폐열원의 종류와 온도에 상관없이 이용될 수 있으며, 원하는 목적에 따라 승온기 또는 냉/난방기로도 사용이 가능한 장점이 있다.

그러나 현재까지 MHHP뿐만 아니라 대부분의 화학열펌프의 경우 모두가 100 °C이상의 고온 폐열원을 이용하는 분야에 연구가 치중되어 왔다. 이는 MHHP의 경우 주로 냉방용으로 사용하였기 때문에 폐열원의 온도를 낮출 필요성이 없었기 때문이고 그 외의 화학열펌프의 경우 화학반응을 유발시키기 위해서는 대부분 80 °C이상의 폐열원을 요구하기 때문이다. 하지만 이와달리 수소저장합금의 경우 20 °C이하에서도 반응속도가 매우 빠르므로 80 °C이하의 저온폐열도 회수가 가능하다.

따라서 본 과제에서는 일반적인 방법으로는 비용이 많이 들거나 회수하기

가 어려운 저온폐열을 회수하여 활용할 수 있는 승온기를 개발하려고 한다. 즉, MHHP의 원리를 이용하여 저온의 미활용 폐열을 이용하여 최소한 난방이 가능한 고온(80 ℃) 이상의 열원을 생산하는 승온시스템을 개발하는 것을 목표로 하고자 한다.

III. 연구개발의 내용 및 범위

본 연구과제의 최종목표는 현재 50~80 ℃의 미활용 저온수에서 발생하는 폐열을 회수하여 80~100 ℃ 이상의 온도를 필요로하는 산업체에 적용할 수 있는 5,000 kcal/hr 급 이상의 MH 승온 시스템(MH heat-upgrade system)을 개발하는 것이다.

가장 중요한 수소저장합금은 수소저장용량이 1.6 wt% 이상이며, 10,000회 수소 흡방출 후 90 %의 수명을 유지하는 우수한 특성의 수소저장합금을 개발하고자 하였다. 개발한 합금의 수소화 반응속도, 상온에서의 수소 흡수방출 평형압력, sloping 특성, hysteresis 특성 등을 조사하여 MHHP용에 적합한 물성 여부를 확인하였다. 개발한 합금을 대량으로 생산하기 위해서는 대량 용해 조건이 필수적이므로 대량 용해장비의 power, 합금장입순서, 장입량, 냉각속도 등을 연구하여 최적의 대량 용해 조건을 확립하였다.

MHHP의 특성은 수소저장합금 뿐만 아니라 열전달 및 수소이동을 고려한 반응관의 설계 역시 중요하다. 그러므로 열전달 및 수소이동을 고려한 단위반응관 크기 및 내/외부 열전달 fin, 수소이동통로 등을 고려한 반응관을 설계 제작하여 최적의 MHHP 특성을 확보하고자 하였다.

본 시스템은 연속적인 수소의 흡수/방출 cycle에 의해 반복적으로 작동되므로 자동제어시스템이 필수적으로 요구된다. 따라서 본 시스템에 적합한 자동제어 시스템을 제작하여 특성을 평가한 후 대형화되었을 때 발생할 수 있는 수소이동 특성과 열전달특성의 저하 등의 문제점과 시스템의 부피 등 고려해야 할 요인을 분석하여 scale-up 되었을 때 최적의 반응관을 설계할 수 있는 제반기술을 확보하고자 하였다.

IV. 연구개발결과

현재까지 세계적인 수소저장합금의 연구결과 본 연구의 목표인 50 ~ 80 °C의 저온 폐열원을 한꺼번에 80 ~ 100 °C로 상승시킬 수 있는 합금쌍이 개발되어 있지 않다. 따라서 본 연구에서는 효과적으로 폐수의 온도를 승온하기 위하여 double stage MH 승온시스템을 설계하였으며 이에 필요한 세 종류의 합금쌍을 개발하였다. 합금 설계 시 수소저장용량 및 제반특성 뿐만 아니라 각각의 합금 중 제반특성이 우수하게 나타나는 온도 및 압력범위를 분석하여 평탄압력을 최적화하기 위해서 수소저장합금에서 평탄압력에 영향을 미치는 요인으로 알려진 chemical effect와 hole size effect를 동시에 고려하여 합금설계 하였으며, 선정된 합금의 평탄압력 변화에 따른 제반특성의 변화를 관찰하고 제반특성의 저하를 야기하는 원인을 고찰하여 개선하였다.

본 연구에서는 수소저장용량이 AB₅계 합금에 비해 크고 수소화 반응속도가 빠른 Zr계 합금을 기본 합금으로 선정하였다. Zr계 합금중 천이원소의 치환에 따라 넓은 범위에서 평형압력을 자유로이 변경할 수 있으며, sloping과 hysteresis 작은 장점이 있는 Zr-Ti-Cr-Fe계 합금을 선택하여 조성변화를 통해 최적의 합금쌍을 선정하였다. 특히 sloping 정도가 매우 작은 well-defined plateau가 전체조성 범위(y)에 걸쳐서 형성되는 Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{1-y}Fe_{1+y} 합금들의 천이금속 조성을 변화시켜 승온부, 고압부, 저압부의 합금을 선정하였다. 각 합금들의 수소저장용량은 40 atm의 수소압력 조건에서 약 1.6 wt%이며 y가 0.3까지 증가할 때까지 거의 일정하였다.

Fe 치환량을 증가시킴에 따라 P-C-T curve의 형태에는 영향을 주지 않으며 hydride stability의 감소와 동시에 hysteresis의 크기를 약간 증가하였다. 측정된 수소흡수시의 평형수소압력은 y값이 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4로 증가함에 따라 각각 0.27, 0.5, 0.97, 1.9, 3.8 atm을 나타내 10 atm 이하의 안전성이 뛰어난 합금 특성을 보였다. 각 합금의 수소화 반응열은 van't Hoff plot으로부터 계산한 결과 모두 7 kcal/mol H₂로 우수한 특성을 나타내었다. y = 0.15 합금의 경우 cyclic property 측정결과 10,000 회의 수소 흡수/방출 cycle 후에도 P-C-T curve의 변화가 전혀 없어 충방전에 따른 퇴화가 거의 없는 우수한 특성을 보였으며, 이는 기존의 수소

저장합금들 보다 실용가능성이 매우 높은 재료임을 확인할 수 있었다. 승온부, 저압부 I, 저압부 II의 수소저장합금 조성은 각각 $Zr_{0.95}Ti_{0.05}Cr_{0.9}Fe_{1.1}$, $Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{0.8}Fe_{1.2}$, $Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{0.6}Fe_{1.4}$ 이었다. P-C-T curve의 결과 이론적인 승온 가능온도는 130 °C이었다.

또한 기본적인 수소저장용량이 크며 sloping 및 hysteresis 특성이 우수한 Ti계 합금을 설계하여 수소저장용량이 1.9 wt%로 크며, sloping 및 hysteresis의 제반특성이 우수하고, 수소화반응열이 7 kcal/mol H_2 인 $Ti_{0.75}Zr_{0.25}Cr_{1.05}Mn_{0.8}V_{0.05}Cu_{0.1}$ 합금을 개발하였다.

본 시스템의 실용화를 위해서 합금의 대량 용해 조건 확립하였다. 도가니를 pre-baking 한 후 전해철과 Zr을 우선 장입하여 용해한 후 Ti, Cr을 장입하여 완전히 용해하였다. Ti을 5 wt% 잉여로 장입하여 비산성에 의한 조성변화를 막았으며, Ar purging을 함으로써 조성변화를 최대한으로 감소시킴으로써 소량용해시 특성의 95 % 이상의 성능을 나타내는 합금을 제조하였다.

Mass transfer 및 heat transfer 특성을 최대화 하기 위하여 지름 1 inch의 Cu tube를 단위 반응관으로 선정하였다. 5,000 kcal/hr의 출력을 확보하고자 할 때 길이 90 cm의 단위반응관 19개로 반응관의 구성이 필요하고 이때 반응관의 직경은 14 cm로 치밀하고 작게 제작하였다. 단위반응관의 내부에는 stainless steel mesh로 제작한 7 mm의 수소이도통로를 확보하였고 radial 방향의 gasket type 내부 열전달 fin을 4mm 간격으로 장입하였다.

외부 열전달이 성능에 미치는 영향을 고찰하기 위하여 computer simulation 을 수행하여 가장 적합한 형태인 유체 열교환 방식을 적용함으로써 시스템의 출력을 증가시킬 수 있음을 알 수 있다.

제작한 승온 시스템은 precooling, preheating 법을 도입하였으며, quick basic 언어로 자동화 제어 program을 제작하였다. 제작된 승온시스템에 대해 시스템 출력, 합금당 출력, 최고 가열온도 및 최저 냉각 온도 등의 성능을 평가하였으며 최적의 작동조건을 확립하였다. 최적의 작동조건은 초기 수소 압력이 3 atm, 냉각 시간이 6분, input 온도가 70 °C, 물의 flow rate는 11 l/min 이었다. 이때 최대 승온 합금 출력은 118 kcal/kg-alloy.h 이었고, 최대 시스템의 출력은 5,300 kcal/h이었다. 폐열 회수 가능 온도는 70 °C 이었으며, 최대 승온 온도는 105 °C, 그리고 최적 조건에서의 승온

온도는 86 °C 이었다.

V. 연구개발결과의 활용계획

MH 승온시스템의 활용 분야는 각 사업장의 요구에 따라 해동, 공장난방, 온수공급, 건조, 병세척, 염색산업, 시설원예, 식품살균, 양모세척건조 등으로 매우 다양하다. 실제 사업화하여 20,000kcal/hr 급 승온시스템을 제작 한다면 1주일 가동 시 1드럼 (200 liter)의 난방유를 절약할 수 있는 수준이나 scale-up 기술이 확보되기 때문에 보다 큰 시스템을 실제 사업장에 설치할 경우 사업체의 생산성 향상에 큰 역할을 할 수 있을 것으로 예상된다. 또한 대단위 시설의 폐열을 이용해 지역난방에 활용, 대학도서관이나 일반 산업시설 등의 stationary 냉-난방설비, 그리고 자동차용 난방기로도 활용할 수 있다. 일조조건에 의하여 냉각수 등의 사용이 곤란한 사막 등의 지역에서는 태양열을 이용한 냉동냉장시스템으로도 활용이 가능하다. 대형 반응관 제작기술과 합금제조기술을 확보해 합금제조비용을 낮춘다면 시스템 뿐만 아니라 합금소재부문에서도 사업화가 가능하다. 상용화된 heat pump에 관한 추가기술개발로는 크게 합금 개발과 반응관 제조의 두 방향에서 고찰할 수 있는데, 계속되는 연구로 이들의 성능을 개선해서 경량화를 꾀하여 기술 및 가격경쟁력을 지속적으로 확보해 나가야 할 것이다.

Summary

I. Subject

: The development of MH heat-upgrade system for recycling waste heat of low temperature

II. Purpose and Significance

Heat transformation employing metal hydride as working materials is a very promising technique in the field of energy conversion. Upgrading of thermal energy to temperature below 100°C or above 200°C, which is difficult with ammonia-water or lithium bromide-water system, can be achieved.

MH heat upgrade system(MHHP) use the reaction heat between metal and hydrogen. MHHP is composed of the two or tree reactors in which these metal hydrides having each different plateau pressure are stored. Initially, the hydrogen is absorbed by the absorbing part hydride. As the temperature is increased on this reactor, the equilibrium pressure of the hydride is also increased. So, hydrogen moves toward to the heat upgrading part hydride and the heat upgrading part hydride desorbs the heat to the surroundings, now the surroundings temperature is increased. And as heat source is removed from the absorbing part of reactor, then hydrogen flows toward to the absorbing hydride. MHHP can save the extra energy to operate the conventional heat pump, because the MHHP can get high temperature heat from the waste heat such as, the factory waste heat, heat of the emission gas from the vehicle, etc. So this system can be used as heat up-grade system to recycle industrial waste heat for factories in close connection with energy save. Such advantages of MHHP correspond to our energy save polices. In addition, MHHP does not use the today cooling medium as freon gas so that no environmental problems is caused. The total energy consume of MHHP is 1/6 of that for mechanical type system because of using possibility of waste heat.

To utilize the MHHP practically, it is necessary to research on developing the new material which have a excellent hydriding characteristics and low cost, and increasing the power of MHHP per unit weight. Also to increase the power of the MHHP, absorbing calorie per a cycle should be increased and the cycle per unit time should be

increased through increasing the hydrogenation reaction rate. The hydrogenation reaction rate of them should be improved only by heat transfer of the reactor.

In this third year study, we have studied on the development of the metal hydride for heat pump system and the prediction of the dynamic properties of the metal hydride. For Zr-Ti-Cr-Fe based alloy and Ti-Mn based alloy, we tried to investigate the change of hydriding properties as adding the new alloying element. Based on above research, various alloy pairs developed for use waste heat of various temperature. In the so constituted prototype MHHP system, the change of power was investigated in view point of several operating conditions. So the effect of operating conditions on power should be certified.

III. Results and Recommendations.

1. To develop the alloy for heat upgrading system from the Zr-Ti-Cr-Fe based alloy chosen, the ratio between the element having the high hydrogen affinity such as Ti, Zr and the transition metals such as Cr, Fe is changed. As a Results, $Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{0.6}Fe_{1.4}$, $Zr_{0.95}Ti_{0.05}Cr_{0.85}Fe_{1.15}$ alloy pairs, $LaNi_{4.8}Al_{0.2}$, $Zr_{0.95}Ti_{0.05}Cr_{0.8}Fe_{1.2}$ alloy pairs and $Zr_{0.95}Ti_{0.05}Cr_{1.2}Fe_{0.8}$, $Zr_{0.95}Ti_{0.05}Cr_{0.85}Fe_{1.15}$, $Zr_{0.95}Ti_{0.05}Cr_{1.4}Fe_{0.6}$ alloy pairs are developed and have the high storage capacity of 1.6 wt.% and the extremely low sloping property.

2. For Ti-Mn based alloy, $Ti_{0.75}Zr_{0.25}Cr_{1.05}Mn_{0.8}V_{0.05}Cu_{0.1}$ alloy is developed and it has a very high storage capacity of 1.9wt.% and the hydrogen desorption pressure of 7 atm, so it seems to be the most promising alloy for heat pump. But it should be studied on its cycling properties and the improvement if sloping at the initial stage of plateau region.

3. The prototype MHHP was made using $Zr_{0.95}Ti_{0.05}Cr_{1.2}Fe_{0.8}$, $Zr_{0.95}Ti_{0.05}Cr_{0.85}Fe_{1.15}$, $Zr_{0.95}Ti_{0.05}Cr_{1.4}Fe_{0.6}$ alloy pairs. Al (Cu) -fin was installed to 3mm distance inside the reactor of the MHHP. In fin holes are formed for stainless filter to provide the transfer path of hydrogen and easy storing alloy. The weight of alloy inserted is 20 kg.

The optimum condition of the prototype MHHP was as followed ;

· the inserted amount of the hydrogen : 2.3~2.4 H/M

- the heat source temperature : > 80 °C
- cycling time : heating time ; 5 min, cooling time ; 5 min
- water flow rate : > 3 liter/min
- Cooling power output : 98 kcal/kg-alloy · h

4. In the third year study, upgraded system is being constructed and the dependences of heat upgrading power outputs on the operating parameters such as the hydrogen charged amount, cycle time, water flow rate and heat source temperature will be investigated. And the possibility to use in factory will be discussed.

The effects of each parameters on heat upgrading power are described as follows :

- The power output shows the maximum behavior as the initial amount of hydrogen charged is increased. Charging the system with the excess hydrogen cause the reduction amount of the hydrogen transferred and an increases of system pressure.
- The power shows the maximum behavior as the heating time is increased at constant condition. and the effect of cooling time is found to have the same tendency with respect to the heating time.
- The transferred amount of hydrogen and the power are increased with the heat source temperature. This increasing behavior becomes dull, as the increasing T_h continuously.
- As the water flow rate increases, the cooling power increase and this increasing behavior becomes dull, as the increasing water flow rate continuously because the heat transfer rate at the surface is increased, but the heat conductivity of hydride bed is not changed. And rate limiting step changes from the heat transfer rate at the surface to the heat conduction rate of hydride bed.

The optimum condition of the final MHHP was as followed ;

- the inserted amount of the hydrogen : 2.3~2.4 H/M
- the heat source temperature : > 86 °C
- cycling time : heating time ; 6 min, cooling time ; 6 min
- water flow rate : > 11 liter/min
- Cooling power output : 118 kcal/kg-alloy · h

· Maximum system power : 5,300 kcal/h

C O N T E N T S

1. Introduction	17
1.1 Object of the research	17
1.2 Research background	21
1.2.1 The hydrogen absorbing alloy	21
1.2.1.1 P-C-T (Pressure-Composition-Isothermal) curve	21
1.2.1.2 The design rule of Hydrogen absorbing alloys for MH heat-up system	22
1.2.1.3 The design of Hydrogen absorbing alloy	24
1.2.1.3.1 The type and number of interstitial sites	24
1.2.1.3.2 The size of interstitial sites	27
1.2.1.3.3 Chemical effects	27
1.2.1.3.4 Sloping characteristics	27
1.2.2 MH heat-up system	30
1.2.2.1 Principle of MH heat-up system	30
1.2.2.2 Mass transfer	38
1.2.2.3 Heat Transfer	42
1.2.2.4 Effect of operating parameters to hydrogen movement	43
1.2.2.5 Double-stage system	44
2. The state of art in the field of MH heat-up system	46
2.1 Domestic	46
2.2 International	47
2.3 Problem of the state of art	48
3. Result	50
3.1 Development of Hydrogen absorbing alloy pair for MH heat-up system	50
3.1.1 Hydrogen absorbing alloy selection	50
3.1.2 Experimental	54
3.1.2.1 Alloy production	54

3.1.2.2	Activation treatment	54
3.1.2.3	P-C-T curve	54
3.1.2.4	Thermal Desorption Test	58
3.1.2.5	Thermal cycling test	60
3.1.2.6	Design of AB ₅ type hydrogen absorbing alloy	60
3.1.2.7	Design of AB ₂ type Zr base hydrogen absorbing alloy	62
3.1.2.8	Design of AB ₂ type Ti base hydrogen absorbing alloy	83
3.2	Large scale melting of hydrogen absorbing alloy	96
3.3	Design and production of double-stage MH heat-up system	106
3.3.1	Design and production of reactor(water-circulation type)	106
3.3.1.1	Apparatus	107
3.3.1.2	Result	109
3.3.2	Design and production of MH heat-up system	118
3.3.3	Property test and analysis	122
3.3.3.1	Initial hydrogen storage amount	122
3.3.3.2	Effect of input temperature	125
3.3.3.3	Effect of cycle time	125
3.3.3.4	Effect of water flow rate and heat upgrade T	127
3.3.3.5	Temperature variation in optimum operating condition	127
4.	The degree of accomplishment of the research object and the degree of contribution to the society	130
4.1	The degree of accomplishment of the research object	130
4.2	Results of the research	132
5.	The application plans of the result	133
5.1	The anticipated effects	133
5.1.1	The technological aspect	133
5.1.2	The economical and industrial aspect	133
5.2	The application plans	136
6.	References	137

목차

제 1 장 서문	17
제 1 절. 연구개발의 목적 및 필요성	17
제 2 절. 이론적 배경	21
1. 수소저장합금	21
가. P-C-T (Pressure-Composition-Isothermal) 곡선	21
나. MH 승온시스템용 수소저장합금의 설계 기준	22
다. 수소저장합금의 설계	24
(1). 침입형 자리의 종류와 수	24
(2). 침입형 자리의 크기 (hole size effect) 및 간격	27
(3). 수소와의 친화력 (chemical effect)	27
(4). Sloping effect	27
2. MH 승온시스템	30
가. MH 승온시스템의 원리	30
나. Mass transfer	38
다. Heat Transfer	42
라. 작동변수에 따른 수소이동 거동	43
마. Double-stage system	44
제 2 장. 국내외 기술개발 현황	46
제 1 절. 국내의 기술개발 현황	46
제 2 절. 국외의 기술개발 현황	47
제 3 절. 현기술 상태의 취약성	48
제 3 장. 연구개발수행 내용 및 결과	50
제 1 절. MH 승온시스템 용 수소저장합금 쌍 개발	50
1. MH 승온시스템 용 수소저장합금계 선정	50
2. 실험방법	54

가. 합금제조	54
나. 환성화 처리	54
다. P-C-T 곡선의 측정	54
라. Thermal Desorption Test	58
마. Thermal cycling test	60
바. AB ₅ type MmNi ₅ 계 수소저장합금의 설계	60
사. AB ₂ type Zr계 수소저장합금의 설계	62
아. AB ₂ type Ti계 수소저장합금의 설계	83
제 2 절. 선정된 수소저장합금 쌍의 대량용해 및 대량용해조건 분석	96
제 3 절. double-stage MH 승온시스템의 설계 및 제작	106
1. 반응관의 설계 및 제작 (water-circulation type)	106
가. 실험장치	107
나. 실험결과	109
2. 승온시스템 설계 및 제작	118
3. 시스템 성능 평가 및 분석	122
가. 초기 수소장입량	122
나. Input 온도의 영향	125
다. Cycle time의 영향	125
라. Water flow rate와 heat upgrade temp.의 영향	127
마. 최적 작동조건에서의 온도 변화	127
제 4 장. 연구개발목표 달성도 및 대외기여도	130
제 1 절. 연구개발목표의 달성도	130
제 2 절. 연구성과	132
제 5 장. 연구개발결과의 활용계획	133
제 1 절. 기대효과	133
1. 기술적 측면	133
2. 경제·산업적 측면	133

제 2 절. 활용방안 136

제 6 장. 참고문헌 137

제 1 장. 서론

제 1 절. 연구개발의 목적 및 필요성

최근 국제 정세의 급격한 변화에 따라 석유 산유국과 소비국 간의 역학적 관계가 복잡해지고 유가 전망이 불투명해 지고 있다. 국내에서 소비되는 원유의 전량을 수입에 의존하는 국내의 현실에 비추어 볼 때 이러한 유가 변동은 산업체의 대외 경쟁력에 큰 영향을 주고 있다. 따라서 에너지를 효율적으로 이용할 수 있는 분야에 대한 연구가 필요하다. 또한 최근에 화석 자원의 사용에 따른 환경오염문제가 점점 심해짐에 따라 친환경적인 에너지 소비 방법이 요구되고 있다. 따라서 주어진 에너지를 효율적으로 소비하면서도 환경 친화적인 에너지 이용방법이 필요하다. 효율적인 에너지 이용에는 현재 사용하고 있는 설비를 개선하여 이용효율을 높여 에너지 사용비를 절약하는 소극적인 개념과 버려지는 폐에너지를 회수하여 재 활용하는 등과 같은 적극적인 개념이 있다. 폐열회수는 공정 상 필수적이지는 않지만, 버려지는 각종 폐열을 이용하여 기존난방기의 연료사용량을 감소시키거나 냉방을 하거나 또는 공정에 필요한 온도까지 up-grade시켜 직접 공정에 활용할 수 있는 장치를 개발하여 보급하는 것은 산업체의 소득향상뿐만 아니라 국가적으로도 에너지 비용절감 측면에서 기대효과가 매우 크다.

폐열을 이용하는 기술 중 하나로 현재 버려지고 있는 각종 폐열을 열교환기를 통해 회수하거나, 열펌프를 이용해 회수하는 방안이 제기되어 활용되고 있다. 이중에서 특히 열펌프를 이용하는 경우 열교환기만으로는 회수하기 어려운 저온폐열을 온도를 올려 회수할 수 있으며, 직접 냉-난방에 활용할 수 있어 최근 활발한 연구가 진행되고 있다. 현재 상용화되어 있는 열펌프는 압축식(기계적 열펌프)이 주류를 이루고 있는데 이러한 압축식 열펌프는 열효율이 대단히 낮을 뿐 아니라 전력 등 고값 에너지가 필요하며 생산할 수 있는 최고 온도가 150 °C 정도로 한정되어 있는 단점이 있다. 또한 초기 시설비와 투입되는 유지비를 고려할 경우 채산성을 확보하기 위해서는 일정량 이상의 에너지가 회수되어야 하고 이를 감안할 경우

결국 시스템의 크기 및 설치비가 증가해야만 하므로 일반 중소 산업체에서 도입이 어려운 현실이다. 실 예로 mechanical type 열펌프를 이용하여 30 - 40 °C 정도의 폐열을 이용해 100 °C의 수증기를 생산하는 경우, 0 °C 의 물 1 ton을 이용해 100 °C의 수증기를 생산하는데 대략 ton 당 약 4만원의 유틸비가 절약할 수 있다. 그러나 채산성을 확보하려면 최소한 시간당 2 ton의 수증기를 생산해야 하는데 이는 1,500,000 kcal/hr 급에 해당되므로 수역의 설치비가 소요되는 것으로 알려져 있다. 따라서 현재 가장 많이 적용된 분야는 대규모 소각장과 같은 공공 성격이 강한 사업장과 삼성의료원(설치비 14억 원), 삼성코닝 (설치예정 : 설치비 70억 원), 화학/정유회사와 같은 규모가 큰 기업이 대부분이고, 중소형 사업장의 경우 국가적 지원책이 있음에도 불구하고 설치를 꺼리고 있는 현실이다. 따라서 압축식 열펌프를 대체할 수 있고, 전력을 사용하지 않으며, 성능과 열효율이 우수한 화학적 열펌프의 개발이 필요하다. 기계적 열펌프를 대체하기 위하여 개발중이거나 상용화 단계에 와 있는 화학적 열펌프를 아래의 표에 나타내었다.

	STELF	수소저장합금	흡착식	흡수식
직용	승온, 냉/난방, 축열	승온, 냉/난방, 축열	승온, 냉/난방, 축열	승온, 냉/난방
축열 능력	400 ~ 700Wh/Kg	400 ~ 500Wh/Kg	수백 Wh/Kg	수십~수백 Wh/Kg
출력	수백~수천 W/Kg	수백 W/Kg	수백 W/Kg	수십~수천 W/Kg
작동 온도	-50~350°C	-50~400°C	-10~200°C	150°C 이하
작동 압력	0.1~20 bar	0.01~20 bar	0.15 bar 이하	0.15 bar 이하
단점	부피가 큼 저온폐열 회수 어려움	무게가 무거움	승온, 난방 효율 낮음 고진공 필요	고온 승온 불가능 고진공 필요
장점	무게 당 출력 높음	부피 당 출력 높음 저온폐열 회수 가능	-	-

이중 현재 상용화되어 있는 것은 흡수식 열펌프이나 증발기와 흡수기가 0.01기압 이하인 고진공을 유지해야 하고 150 °C이상의 승온과 냉동으로의 활용이 불가능하다는 단점이 있다. 이런 단점을 해결하면서 사용 가능한 출력을 확보하고 있는 것들로 STELF와 수소저장합금을 이용하는 것이 있는데 이 두 열펌프는 모두 고·기 반응시 반응열을 이용한다는 유사점이 있다. 이 중에서 수소저장합금은 지구상 원소 중 가장 작은 수소를 가역적으로 흡수 및 방출할 수 있기 때문에 반

응속도가 상온에서도 수분이내에 90 % 이상의 반응이 이루어질 정도로 매우 빨라 고출력화에 유리하다. 또한 수소화 반응열이 7 - 15 kcal/mol H₂로 매우 크고 수소 저장합금에 저장되는 단위부피 당 수소저장용량이 현재 일반적으로 사용되고 있는 고압수소가스용기(200bar)에 저장하는 것에 비해 약 5 - 10배, 액체수소로 저장하는 것에 비해서도 약 2배 이상으로 커서 앞에서 언급된 수소 흡/방출 특성을 이용하여 MHHP와 Ni/MH 2차 전지 등 여러 응용분야에 적용할 수 있다.

수소저장합금을 이용한 열펌프(Metal Hydride Heat Pump : MHHP)의 장점을 좀더 자세히 살펴보면

- 고급에너지인 전력을 사용하지 않고 버려지는 폐열을 이용하여 직접 구동되므로 유지비가 거의 들지 않는다.
- 기계적으로 움직이는 부분이 없으므로 구조가 간단하고 수명이 길고 진동과 소음이 없다.
- 합금이 주요 구성 재료이기 때문에 시스템의 부피가 작다.
- 활용가능한 폐열의 온도범위가 매우 넓다. (60 - 500 °C)
- CFC계 냉매를 사용하지 않아 환경 친화적이다.

MHHP 시스템은 발생하는 폐열의 온도조건에서 최적으로 작동되는 합금쌍을 선정하기만 하면 폐열의 종류(liquid, gas)에 상관없이, 폐열원의 온도에 상관없이 이용될 수 있으며 원하는 목적에 따라 승온기 또는 냉/난방기로도 사용이 가능한 장점이 있다. 그런데 현재까지 MHHP뿐만 아니라 대부분의 화학 열펌프의 경우 모두가 100°C이상의 고온 폐열원을 이용하는 분야에 치중되어 왔다. 이는 MHHP의 경우 주로 냉방용으로 사용하였기 때문에 폐열원의 온도를 낮출 필요성이 없었기 때문이고 그 외의 화학열펌프의 경우 화학반응을 유발시키기 위해서는 대부분 80°C이상의 폐열원을 요구하기 때문이다. 하지만 이와달리 수소저장합금의 경우 20°C이하에서도 반응속도가 매우 빠르므로 원리적으로 80°C이하의 저온폐열도 회수가 가능하다. 또한, MH 승온시스템의 경우 유지비가 거의 들지 않아 (폐열을 순환시키는 송풍기 또는 순환펌프 등의 전력만이 필요) 설치 후 회수되는 에너지는 바로 에너지비용 감소효과로 나타나게 되므로 작업장의 규모와 용도에

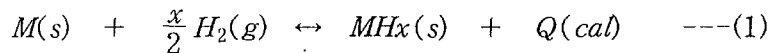
맞추어 소형의 시스템을 설치하는 것이 가능하다. 따라서 설치 후 기계식 열펌프에 비해 유지비가 거의 들지 않는 MH 승온시스템을 개발하는 것은 장래의 화석에너지 고갈에 대비한 대체에너지원의 활용 기술을 확보한다는 장기적인 관점은 접어 두고라도 우선 소규모 산업체에서도 큰 부담없이 활용할 수 있는 설비를 보급하여 일반화, 대중화한다는 점에서 그 의의가 크다고 하겠다.

제 2 절. 이론적 배경

1. 수소저장합금

가. P-C-T (Pressure-Composition-Isothermal) 곡선

수소저장합금 (metal hydride)이란 수소와 가역적으로 반응할수 있는 화합물 (금속 또는 합금)을 의미하는 것으로, 수소 흡수/방출의 반응을 식 (1) 로 표현할 수 있다



이러한 수소흡수-방출 거동은 일정한 온도에서 평형압력-조성 관계를 나타낸 P-C-T 곡선으로 나타낼 수 있다. Fig. 1(a)의 점선은 이상적인 P-C-T 곡선을 도식적으로 보여주고 있는데 일반적으로 세 부분으로 구성되어 있다. 수소농도가 낮은 조성에서 수소흡수량이 증가함에 따라 평형수소압력이 급격하게 증가하는 영역은 수소와 합금이 고용체를 형성한 영역으로 α 상이라 부르며, 이때 압력변화에 따른 합금내 수소 용해도는 Sievert's 법칙을 따른다. 수소압력이 일정한 값에 도달하면 수소농도가 높은 조성에서 새로운 상인 β 상이 나타나는데 이 압력에서는 α 와 β 상이 서로 평형을 이루어 두 상이 공존하게 되는 넓은 조성영역이 나타난다. 이때는 수소의 농도가 증가하더라도 수소압력은 변화가 없는데 이 압력을 평탄압력 (plateau pressure) 라고 한다. 그 후 수소압력을 계속 증가시키면 두상공존영역이 끝나고 평형수소압력이 다시 급격히 증가하게 되는데 이 영역에서는 수소와 합금이 β 고용체를 형성하는 영역이다.

한편 합금의 equilibrium pressure 는 온도에 따라 변하는데 일정한 조성에서 합금의 equilibrium pressure 와 온도와의 관계는 van't Hoff 식으로 나타낼 수 있다.

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

Fig. 1(b)는 van't Hoff 식을 Fig.으로 표시한 것으로 Fig.의 실선을 기준으로 아래쪽은 dehydriding 상태, 위쪽은 hydriding 상태를 나타낸다. 이로부터 수소 저장합금은 실선 위의 조건 즉, 압력을 높이거나 온도를 낮추는 경우 수소를 합금 내로 흡수시킬 수 있고 실선 아래의 조건 즉, 압력을 낮추거나 온도를 높이는 경우 합금으로부터 수소를 방출시킬 수 있다. 따라서 수소저장합금은 온도를 변화시키거나 압력을 변화시킴으로서 수소의 흡/방출을 자유로이 조절할 수 있음을 알 수 있다. 이때, 실제 metal hydride 의 P-C-T 곡선에서는 두 상 공존영역에서 수소의 농도가 증가하면 평형수소압력이 증가하는 sloping 현상이 있으며, 수소흡수시의 평형압력에 비해 수소방출시의 평형압력이 낮은 hysteresis 현상이 나타난다. 이러한 sloping 과 hysteresis 현상은 금속 수소 화합물을 실제의 system 에 응용할 때 효율이나 출력의 손실을 초래하게 하기 때문에[29] 이를 최소화하여야 한다. 이와 같이 수소저장합금의 수소화 반응특성은 MHHP의 성능과 밀접한 관계가 있기 때문에 시스템의 특성을 결정짓는 가장 중요한 요인이라 할 수 있으므로 시스템을 구성하기에 앞서 수소저장합금의 특성을 조사하는 것이 고출력 승온시스템 개발을 위해서 반드시 필요하다.

나. MH 승온시스템용 수소저장합금의 설계 기준

MH 승온시스템은 합금 쌍간의 압력차에 의해 유발되는 수소이동구동력에 의해 작동되므로 원하는 온도로 승온하기 위해서는 작동온도범위에서 합금 쌍 간의 평탄 압력 관계를 최적화 하는 것이 필수적이다. MHHP 시스템은 합금 쌍간의 평탄압력차이에 의한 구동력에 의해 작동되므로 Fig. 2에 나타난 것과 같이 합금에 sloping 또는 hysteresis가 형성되는 경우 수소이동구동력이 감소하게 되기 때문에 합금 설계 시 평탄압력을 최적화하는 것 이외에도 이러한 합금의 제반특성을 동시에 만족시키도록 하는 것이 매우 중요하다. 이 외에도 실제의 수소저장합금은 hysteresis, sloping 등 MHHP의 성능에 나쁜 영향을 미치는 성질이 존재한다.

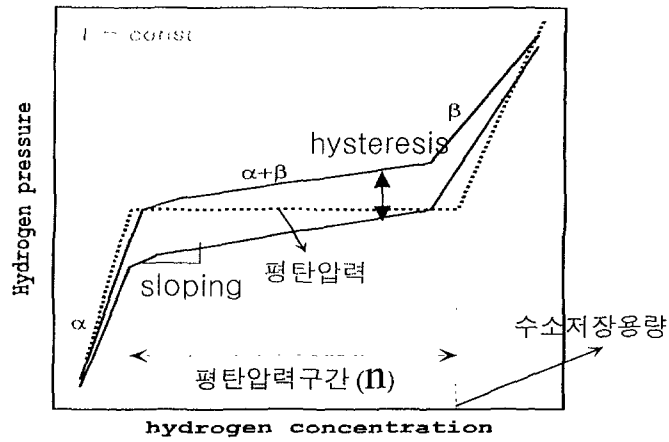


Fig. 1(a) Schematic P-C-T curve for metal hydride

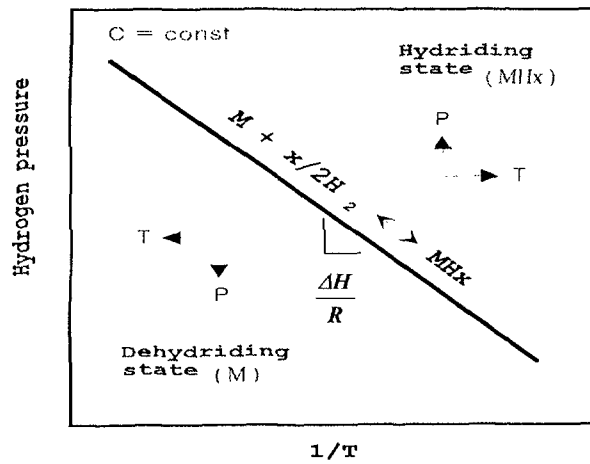


Fig. 1(b) Schematic van't Hoff plot of metal hydride

따라서 MHHP 용 합금은 냉방 출력에 직접적인 영향을 미치는 성질인 수소흡수량, 수소화 반응열이 커야 할뿐만 아니라 다음의 여러 가지 요인을 만족시켜야 한다.

- ① 수소흡수량이 많아야 한다.
- ② 반응열이 커야한다.
- ③ Sloping 이 작아야 한다.
- ④ Hysteresis가 작아야 한다.
- ⑤ 수소화 반응 속도가 빨라야 한다.
- ⑥ 수소 흡수/방출반응의 반복에 따른 특성저하가 적어야 한다.

다. 수소저장합금의 설계

수소저장합금에 수소가 흡수/방출될 때 수소는 합금의 침입형 자리로 흡수되고 방출되기 때문에 수소저장용량은 침입형 자리의 양에 비례하며 흡수/방출 평형압력은 이러한 침입형자리와 수소와의 친화력에 반비례하는 것으로 알려져 있다. 즉 고용량 AB_2 type 수소저장합금의 설계 시 수소저장용량과 평형압력에 미치는 침입형 자리의 종류와 수 및 크기 (hole size), 친화력 (chemical effect) 등을 고려해야 한다.

(1). 침입형 자리의 종류와 수

수소가 위치할 수 있는 침입형 자리는 octahedron 과 tetrahedron 이지만 V, Nb와 같은 순금속을 제외하고는 대부분 tetrahedron 인 것으로 알려져 있으며 [1-3], 최인접 구성원소의 종류에 따라 각각 A_2B_2 , AB_3 , B_4 형태의 tetrahedral interstice가 있다. 그리고 hexagonal 구조에서는 face sheared tetrahedron과 hole size에 따라 더욱 세분화된다. 또한 결정구조와 무관하게 A_2B_2 , AB_3 , B_4 위치의 종류와 수는 모두 같으며 AB_2 formula unit 당 17개의 total interstice가 존재한다 (Fig. 3). 그러나 일반적으로 B_4 위치는 수소화반응의 엔탈피 변화가 양의 값으로 수소 친화력이 없기 때문에 수소는 A_2B_2 , AB_3 의 위치로 흡수되고 방출되는 것으로 알려져 있다[1, 2]. 따라서 금속이나 합금내로 수소가 위치할 수 있는 A_2B_2 ,

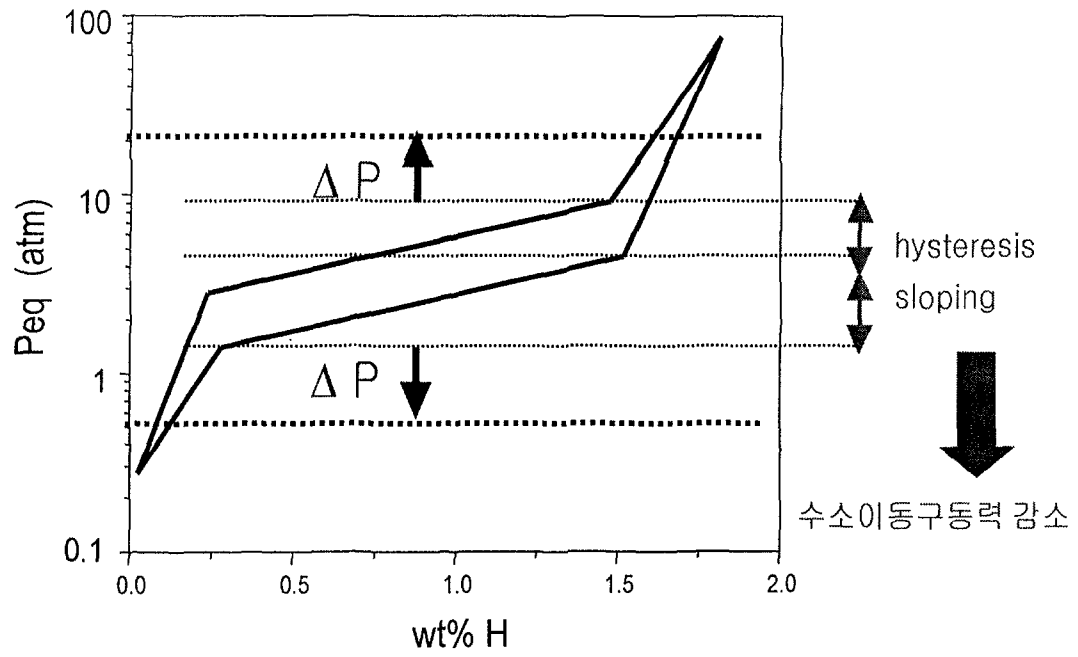


Fig. 2 Schematic diagram of hysteresis and sloping effect on MHHP system

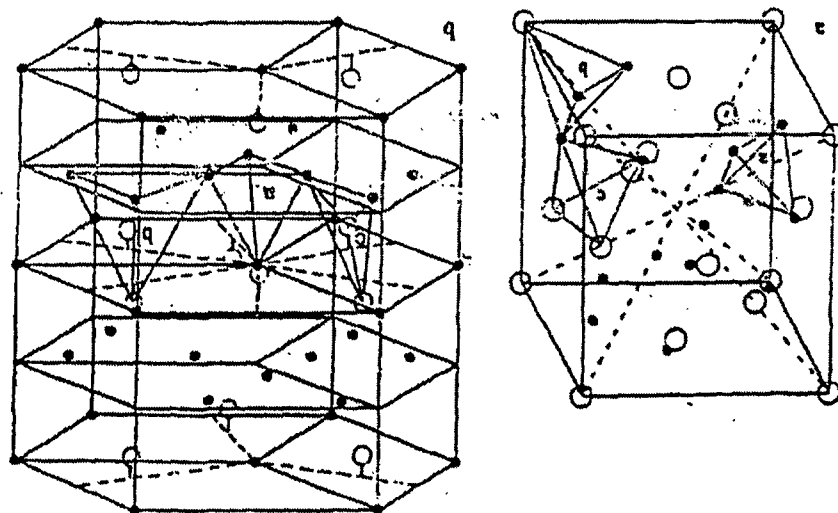


Fig. 3 Schematic drawing of (a) cubic (C15) and (b) hexagonal (C14) Laves phase structure : o. A atoms; \circ B atoms. Three types of tetrahedral interstices are also shown : a, B₄; b, AB₃; c, A₂B₂ sites

AB3 site의 수가 많을 수록 수소저장용량이 증가할 가능성이 높다.

(2). 침입형 자리의 크기 (Hole size effect) 및 간격

Unit cell volume이 감소하면 수소가 위치하는 interstitial site의 hole size가 작아져서 평탄압력이 감소하는 것으로 알려져 있으며 Zr에 20%의 Ti을 치환하면 Zr보다 Ti의 수소에 대한 친화력이 적은 효과도 있지만 주로 size effect에 의해 평탄압력을 200배 증가시킬 수 있다고 보고되고 있다.[4] 또한 ZrB2에서의 transition element인 B 원소를 VA족 원소에서 VIIIA족 원소로 변화함에 따라 cell volume은 감소하여 평탄압력은 감소한다.

(3). 수소와의 친화력 (Chemical effect)

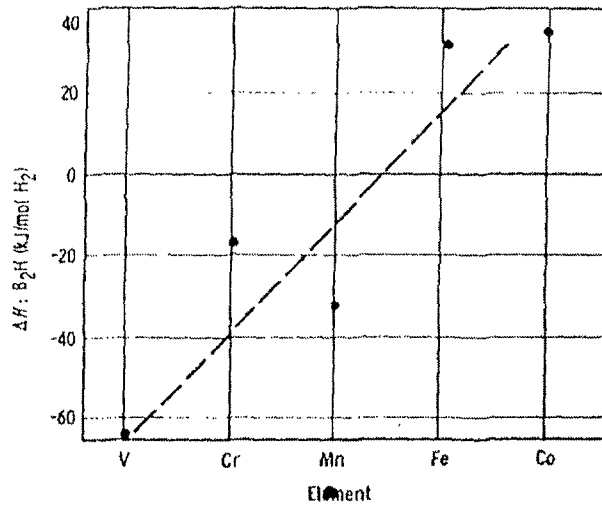
Fig. 4에 각 원소에 따른 수소와의 친화력 정도를 알 수 있는 hydride formation enthalpy의 변화를 보여주고 있다. VA족 (V)에서 VIIIA족 (Co, Ni)으로 구성원소의 변화에 따라 Laves phase의 hydride stability는 감소하여 unstable hydride를 형성하므로 수소저장용량이 감소하고 평탄압력이 증가하게 된다.

(4). Sloping effect

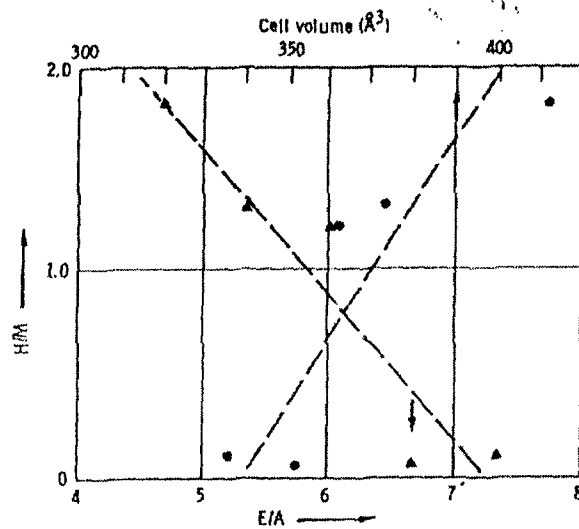
Sloping 현상은 일정한 평탄구간 없이 평형 수소압력이 수소조성에 따라 서로 달라지는 현상을 말한다. 이러한 현상은 FeTi, LaNi₅, Mg₂Ni 등의 대표적인 합금들에 있어서는 그 영향이 나타나지 않거나 매우 적지만, 치환원소를 첨가함에 따라 sloping 현상이 나타나고 있으며 특히 Laves phase system에서는 매우 심각한 경향을 나타내고 있다.

이러한 sloping 현상의 근본적인 원인에 대해서는 아직도 거의 알려져 있지 않고 있으며 Laves phase 계에서 나타나는 sloping 현상에 대해서 몇몇 연구가들에 의해서 부분적으로만 설명되어지고 있다.

Osumi 등[23]은 sloping의 원인이 시편내에 존재하는 국부적인 조성의 불균일성으로 인한 결과이라고 설명하였다. 실제로 용해된 시편을 균질화 열처리 시킨 것과 그렇지 않은 시편의 P-C-T curve 상에서의 sloping 정도의 차이는 여러 연구가들에 의해서 확인되었고 이러한 국부적인 조성의 불균일성이 sloping의 한 원인



(a)



(b)

Fig. 4. (a) Plot of binary alloy stability for transition elements in 4th period
 (b) Plot of H capacity (H/M) vs. AB_2 cell volume and electron concentration

으로서 작용할 수 있다는 가능성이 인정되고 있다. 그러나 여러 연구자들[34]은 균질화 열처리를 하여 시편 내의 국부적인 조성의 불균일성을 완전히 제거시킨 후에도 sloping 현상이 나타났기 때문에 국부적인 조성의 불균일성은 근본적인 sloping의 설명이 될 수 없다고 하였다.

Northwood 등[5]은 $Zr(Fe_xCr_{1-x})_2-H$ system에서 나타나는 sloping 현상을 다음과 같이 설명하였는데 Laves phase에서의 hydrogen occupancy site 라고 알려져 있는 A2B2 type, AB3 type site가 최인점 구성원소의 다양성으로 인하여 각각 A2B2 site는 Zr_2Cr_2 , Zr_2CrFe , Zr_2Fe_2 type의 site로 구분되고 AB3 type site도 $ZrCr_3$, $ZrCr_2Fe$, $ZrCrFe_2$, $ZrFe_3$ type의 site로 세분화 될 것이라 생각하였다. 이러한 경우에 세분화된 interstitial site 들은 각각의 수소에 대한 친화력의 크기가 틀려서 서로 다른 heat formation을 나타내고 결국 다른 hydriding pressure를 나타내어서 수소조성에 따라 평탄압력이 기울어지는 sloping 현상이 일어날 것이라고 설명하였다. 그러나 그들의 sloping에 대한 위와 같은 해석은 Laves phase를 구성하는 원소의 종류가 많을수록 sloping 정도가 심해야 하지만 실제로는 그렇지 못한 경우도 있어 sloping 현상을 완전하게 설명하지는 못하고 있다. 즉, sloping effect는 interstitial site 주위의 구성원소에 따른 수소와의 chemical energy effect만에 의해서 지배되지 않고 있음을 알 수 있다.

박종만 [25] 등은 Zr-Ti-Cr-Fe계의 경우 sloping 거동은 chemical energy에 의해서도 영향을 받지만 strain energy 효과도 영향을 미치며, 같은 합금계에서 strain energy가 가장 낮은 합금의 경우 sloping 특성이 가장 우수하게 나타났다고 보고하고 있다.

이상으로부터 Laves phase의 sloping 현상의 근본원인은 아직도 확실하게 밝혀져 있지 않고 있으며 지금까지 제안된 이론들은 부분적으로만 설명되고 있다. 그러나 sloping에 관하여는 여러 가지 변수 중에서 가장 큰 요소로 작용할 수 있는 분류는 다음과 같음을 알 수 있다.

- 1) interstitial site 주위의 최인점 구성원자에 기인한 chemical energy effect
- 2) interstitial site의 크기에 기인한 strain energy effect

2. MH 승온시스템

가. MH 승온시스템의 원리

금속수소화합물은 수소와 반응 시 큰 반응열을 수반하는데 MHHP는 이 반응열을 이용하여 승온을 할 수 있도록 고안된 장치이며, 수소저장합금의 특성으로부터 온도 및 압력을 변화시켜 수소를 흡/방출시키는 것이 가능하다.

MHHP는 기본적으로 수소와의 친화력이 다른 수소저장합금이 장입된 두 개의 반응관들로 구성된다. Fig. 5(a)는 동일한 합금을 장입한 2개의 반응관으로 구성된 MHHP의 개략도이다. 외부열원을 이용하여 반응관내 수소저장합금의 수소흡수 상태를 변화시켜 작동하게 된다. MHHP의 작동원리는 Fig. 5(b)의 두 합금에 대한 van't Hoff plot 으로 부터 알 수 있다. 직선은 선정된 수소화합물의 van't Hoff 곡선이다. T_h , T_m , T_l 은 각각 고온, 중간온도, 저온의 열원 온도를 의미한다. 처음에 합금 A(1) 는 $A(1)H_x$ 형태로, 합금 A(2) 는 A(2) 의 형태로 Fig. 5(a)과 같이 각각 용기 R-I 과 용기 R-II 에 들어있을때 MHHP 의 작동은 다음의 순서로 이루어진다.

제 1 단계: 두 용기 사이의 통로가 차단된 상태에서 외부열원을 이용하여 용기 R-II 의 압력을 P_h 로 유지하고 용기 R-I 의 압력을 P_l 로 유지하면 용기 R-I 과 용기 R-II 에 들어있는 각각의 수소화합물 사이에 평형수소압력의 구배가 발생된다.

제 2 단계: 통로를 개방하면 평형수소압력 차이 때문에 용기 R-I 에서는 AH_x 가 수소를 방출하면서 주위로부터 열을 흡수하게 되고, 용기 R-II 에서는 B 가 계속적으로 수소를 흡수하여 BH_x 가 되면서 주위에 열을 방출하게 되고 이 열을 이용하여 승온하게 된다.

제 3 단계: 제 2 단계 반응이 끝나면 통로를 차단하고 용기 R-I을 T_l 로 유지시킨다.

제 4 단계: 통로를 개방하면 평형압력 차이로 수소는 용기 R-II 에서 용기 R-I 으로 이동하고, 용기 R-I 에서는 A 가 AH_x 로 되면서, 주위로 열을 방출하고, 용기 R-II 에서는 BH_x 가 B 로 되면서 주위로부터 열을 흡수한다.

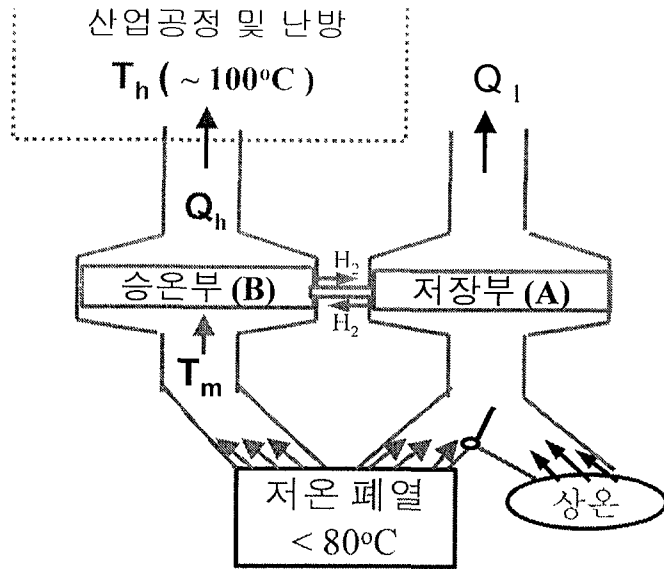


Fig. 5(a). Schematic diagram of MH heat upgrade system

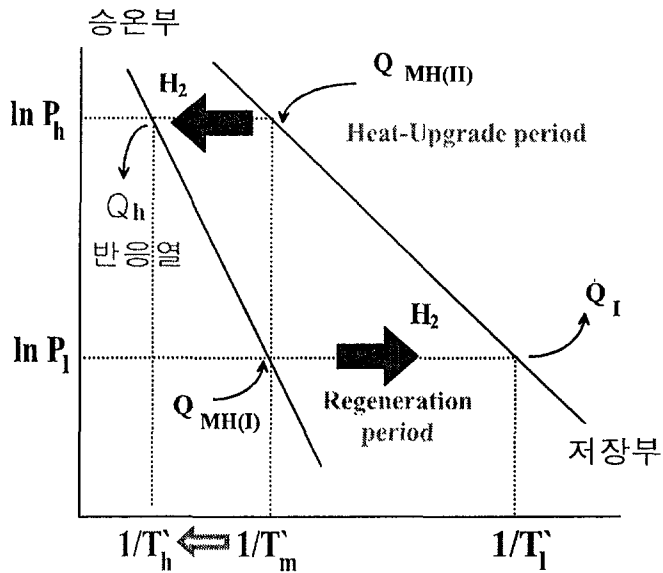


Fig. 5(b). Schematic van't Hoff plot of metal hydride for MH heat upgrade system

이상의 4 단계를 거쳐 1 cycle 이 완료되며 방출열과 흡수열을 선택적으로 활용함으로써 승온에 활용이 가능하다. 이때, MHHP 의 출력은 일반적으로 합금 단위부게당, 단위 시간당 흡수한 열량으로 나타내며, 냉방출력은 다음의 식으로 표시한다.

$$Q_{av} = \frac{(\Delta H \times n_t)}{\tau} \text{ -----(3)}$$

여기서 ΔH 와 τ 는 각각 합금의 반응열 및 cycle time 이며, n_t 는 반응에 참여하는 수소량이다. 이중 일부는 합금과 반응관의 온도 변화에 의한 열로 소모되며, 그 값(E_{loss}) 은 합금 및 반응관의 무게 및 온도변화에 의해 결정된다.

$$E_{loss} = (N_h C_h + N_r C_r)(T_m - T_l) \text{ ---(4)}$$

따라서 실제 냉방에 이용되는 열량은 1 cycle 당

$$[\Delta H n_t - (N_h C_h + N_r C_r)(T_m - T_l)] \text{ ----(5)}$$

이며 냉방 출력은 다음과 같이된다.

$$Q_{av} = \frac{[\Delta H n_t - (N_h C_h + N_r C_r)(T_m - T_l)]}{\tau} \text{ ---- (6)}$$

Ron 등[4]은 위 식을 이용하여 $(Q_{av})_{net}$ 를 계산하여 cycle time (τ) 에 따른 냉방출력을 도시하였다(Fig. 6(a)). 그들은 저온부합금을 $MmNi_{4.15}Fe_{0.85}$ 라 가정하였으며, 합금과 반응관의 무게비를 1 : 1 로 가정하였다. Fig. 6(a)에서 cycle time 이 짧아지면 냉방출력이 급격하게 증가하고 있다. 그러나 실제 MHHP 에서 수소

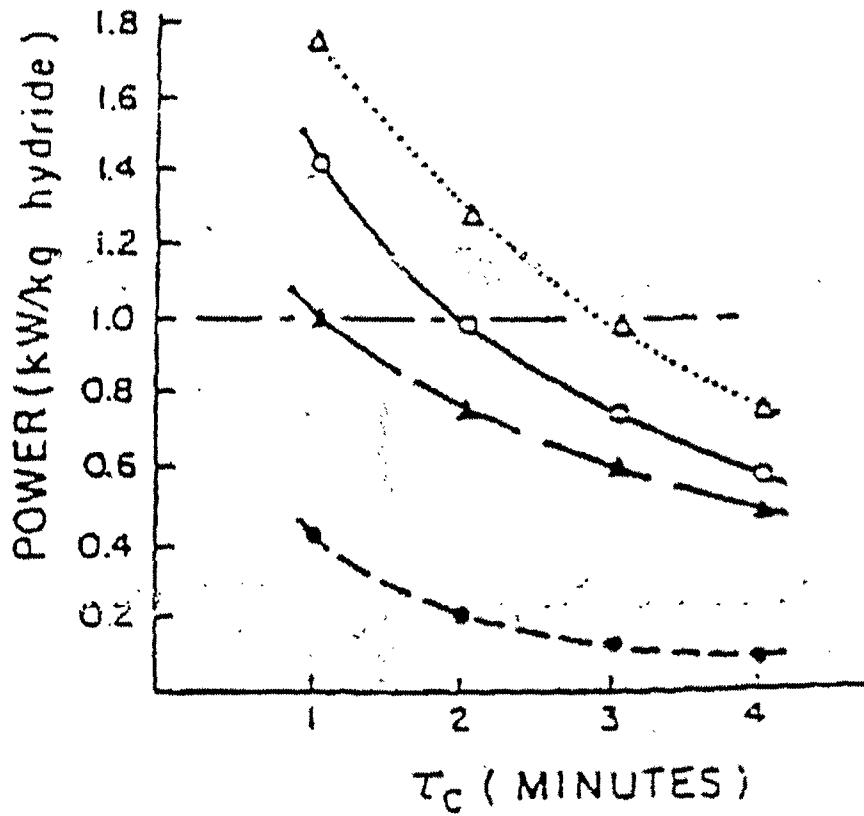


Fig. 6(a). Evaluation of ultimate average power output and losses vs cycle time

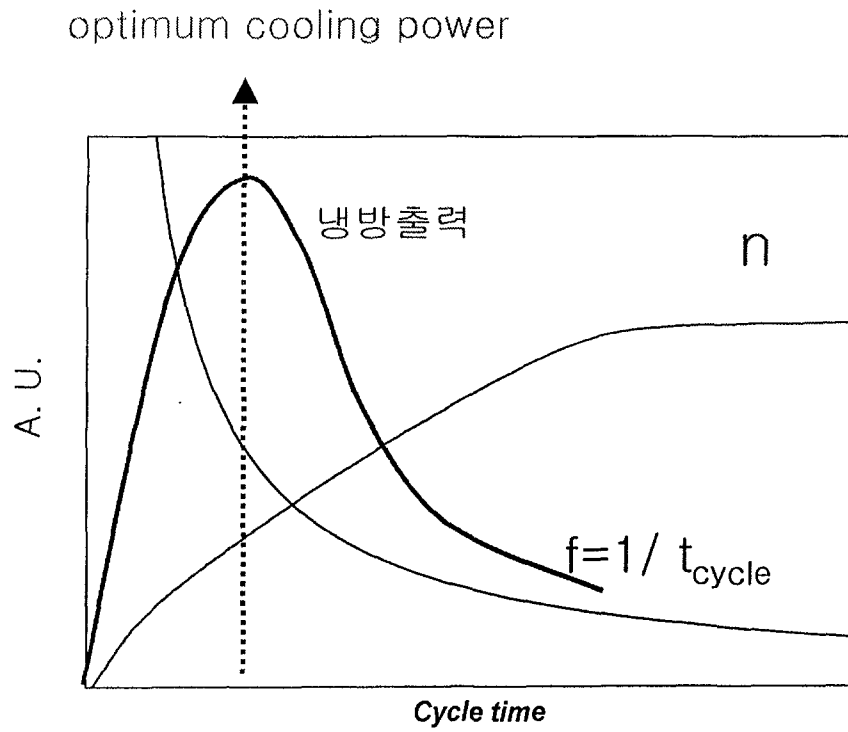


Fig. 6(b). Schematic representation of cycle frequency and the hydrogen transfer amount

이동량 n_i 는 Fig. 6(b) 에서와 같이 시간의 함수로 나타나며 Q_{av} 는 특정한 cycle time 에서 최대의 값을 가지게 된다. 이 최적의 cycle time 은 반응관내 합금의 수소화 반응속도에 의해 결정되며 반응속도가 빠를 수록 최적 cycle time 은 짧아지고, 최대출력은 증가하게 된다. 이때 시스템 내에서 수소화반응속도에 영향을 미치는 요인은 앞서 언급한 것과 같이 합금, 반응관, 작동변수 특성에 영향을 받게 됨으로 각각에 대한 수소이동거동을 분석하는 것이 중요하다. MHHP 시스템에서 발생하는 여러 반응의 단계를 구분해 보면 다음과 같다 (Fig. 7).

- 1) Mass transfer (직접적인 수소이동)
 - a. 합금 내부에서의 수소확산에 의한 수소이동
 - b. 반응관 내부에서 합금분말 사이에서의 수소이동
- 2) Heat transfer (수소이동에 영향을 미치는 간접적인 영향)
 - a. 반응관에서의 내/외부 열전달
 - b. 작동변수 (수소장입량, 송풍속도)

MHHP 시스템 측면에서 수소의 이동에 영향을 미치는 요인을 좀더 구체적으로 살펴보면 크게 직접적인 수소의 이동과 관련된 mass transfer 측면과 간접적으로 수소이동에 영향을 주는 heat transfer 측면으로 나눌 수 있다. 시스템에서 mass transfer가 일어나는 과정을 살펴보면 처음 수소는 온도변화에 따른 합금 쌍간의 압력차에 의해 합금 내부로부터 확산에 의해 방출되게 되고 두 번째로 반응관 내부에서 합금 분말사이로 이동을 하여 반응관 외부로 방출되게 되며 방출된 수소는 상대편 반응관으로 이송되게 된다. 이러한 과정은 모두 순차적으로 일어나는 반응이므로 시스템에서의 mass transfer는 각 단계 중 가장 느린 반응에 의해 제어된다. 또한 heat transfer의 관점에서 살펴보면 수소가 합금으로부터 방출되는 경우 흡열반응이 일어나게 되고 이로 인해 반응관 내부는 외부에 비해 온도가 낮아져 온도구배가 형성되며 이는 Fig. 8의 van't Hoff plot에 나타난 것과 같이 수소이동구동력을 감소시켜 수소이동을 억제하는 요인으로 작동하게 된다. 이러한 온도구배는 크게 반응관의 내/외부 열전달특성과 송풍속도와 수소장입량 같은 시스템 설계 후 임의적으로 조절이 가능한 작동조건에 의해 영향을 받게 된다. 이때 여러

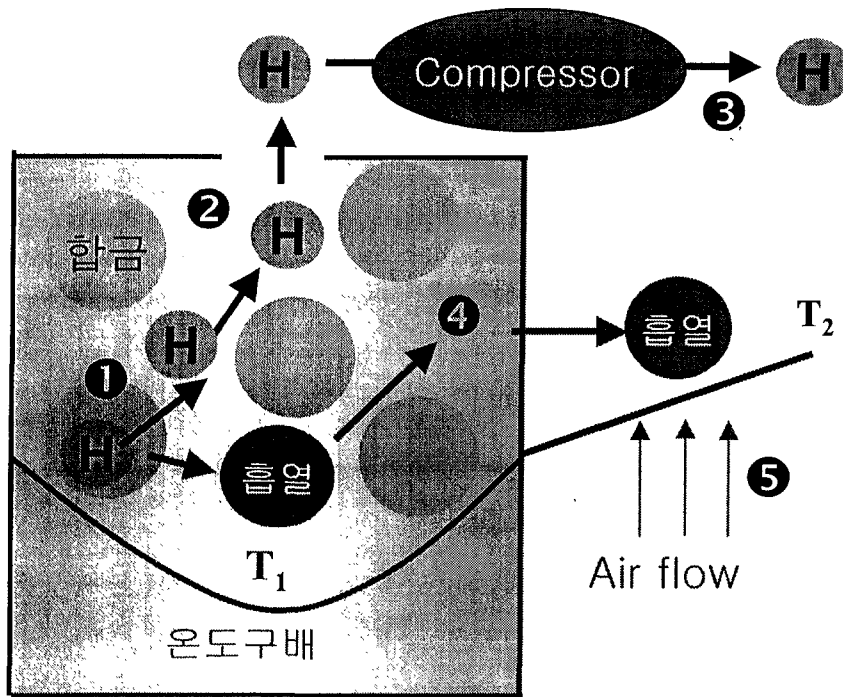


Fig. 7. Schematic diagram of hydrogen transfer in CDMHHP

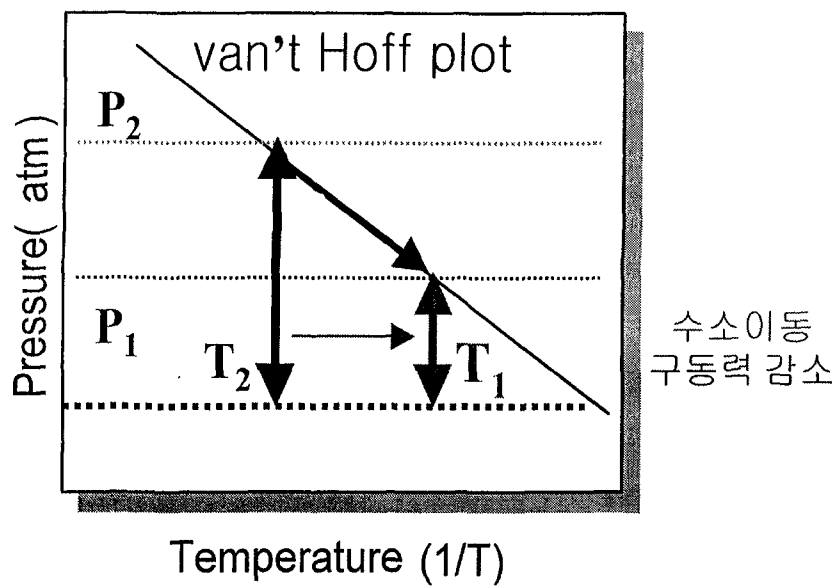


Fig. 8 Schematic diagram of driving force change for hydrogen transfer

반응이 순차적으로 일어나는 mass transfer와 간접적인 요인인 heat transfer는 독립적이지 않고 직접적으로 상대방에 영향을 미치게 되므로 MHHP 시스템에서 수소 이동속도를 증가시키기 위해서는 두 가지 측면을 모두 고려하여 시스템의 수소이동에 가장 큰 영향을 미치는 반응단계를 고찰하는 것이 중요하다는 것을 알 수 있다. 이러한 경우 합금 내부에서의 수소확산은 합금의 특성, 합금분말 사이에서의 수소 이동 및 내/외부 열전달은 반응관의 설계에 영향을 받는다.

따라서 승온시스템의 출력을 증가시키기 위해서는 각각의 수소이동 단계에서의 수소이동특성을 고찰함으로써 전체 시스템에서의 수소이동을 제한하는 수소반응단계를 결정하고 이로부터 수소이동을 증가시킬 수 있는 대안을 고찰하는 것이 필요하다.

나. Mass transfer

Mass transfer 라 함은 수소저장합금이 장입되어 있는 반응용기 내에서 수소가 방출되는 경우 수소가 각각의 분말 표면에서 방출되어 장입된 합금분말의 공간들 사이로 이동하여 반응관 외부로 빠져나가는 상태까지를 의미한다. 따라서 수소의 흡수-방출 반응속도가 빠른 합금이라 할지라도 수소가 충분히 빠르게 각각의 합금분말에 도달하지 못하거나 수소방출 시 방출된 수소가 충분히 빠른 시간 내에 각각의 합금분말로부터 빠져 나오지 못한다면 수소의 mass transfer 속도가 전체 수소의 흡수-방출 반응속도를 제어할 수 있게되며, 이때 수소의 흡수-방출 반응속도는 합금 자체의 고유한 수소화 반응 속도보다 느리게 나타나게 된다. 이런 mass transfer의 문제를 개선하기 위해 반응용기 내에 수소와 반응하지 않으면서 수소에 이동통로를 제공하는 filter 를 설치하여 수소가 반응용기 내 모든 곳에 동시에 도달하도록 하는 방법이 제안되었다. [6-9] Fig. 9는 Al foam을 채운 반응 용기에 CaNi_5 분말을 채운 뒤 반응용기 내에 filter를 설치한 경우와 설치하지 않은 경우의 수소흡수속도의 변화를 비교해 놓은 것이다 [8]. Fig.에서 살펴보면, 반응 용기 내부에 filter를 장착한 경우가 filter를 장착하지 않은 경우보다 수소흡수속도가 3.6-4.2배 빠른 것을 알 수 있다. Fig. 10과 11은 각각 반응용기 내에 filter를 장입하지 않은 경우와 한 경우에 있어 반응용기 바깥면에서 수소의 흐름 방향에 따라

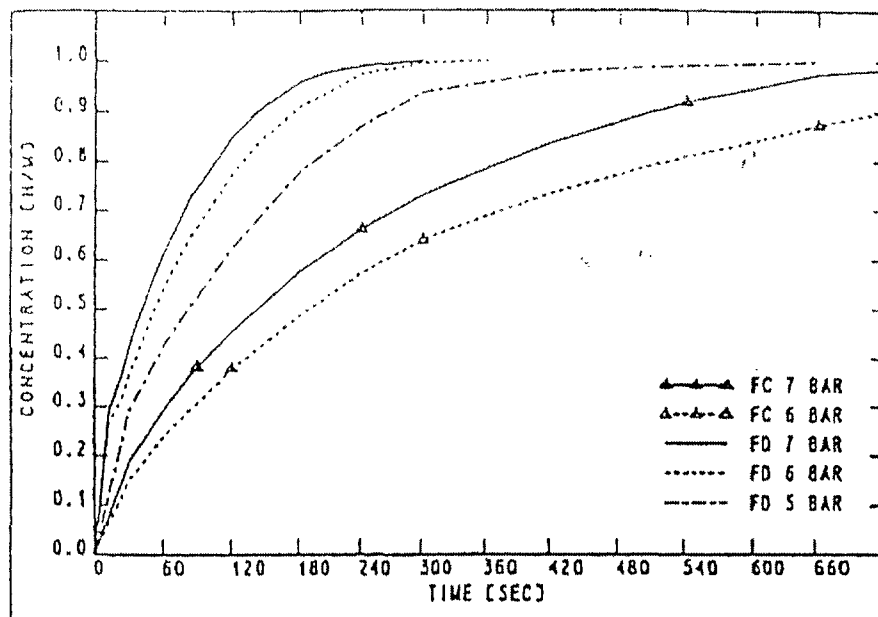


Fig. 9. Absorption reaction velocity of CaNi_5 powder in Al-foam

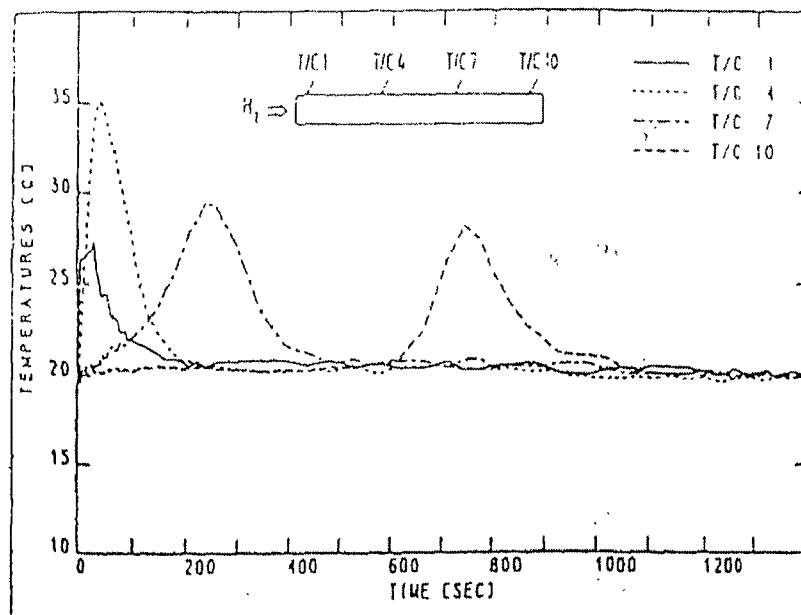


Fig. 10. Temperature distribution along reaction bed without hydrogen path

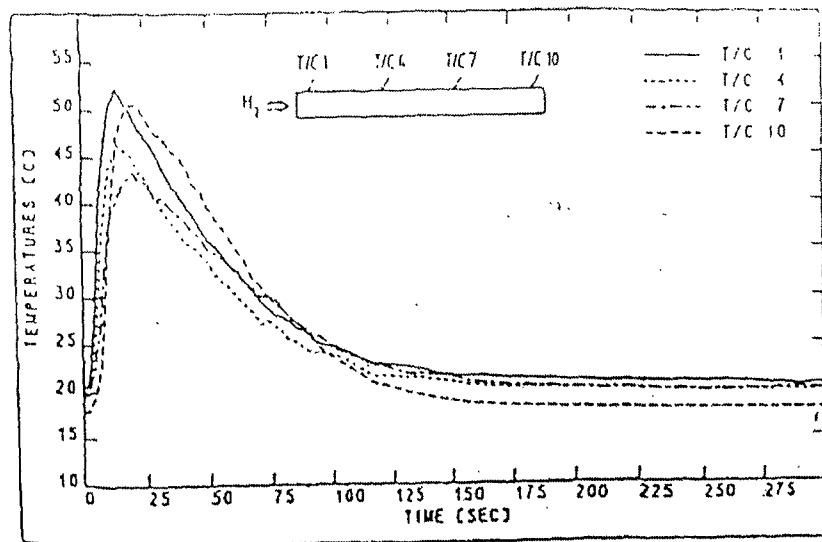


Fig. 11. Temperature distribution along reaction bed with hydrogen path

수소를 가했을 때의 온도변화를 보여주고 있다 [9]. 반응용기 내부에 filter를 장입하지 않은 경우(Fig. 10)에는 수소를 가했을 때의 수소의 흐름 방향으로 시간간격을 가지면서 온도가 증가되고 있음을 보여준다. 즉, 수소가 반응용기 내부에서 각 부위로 도달되는 속도에 의해 반응속도가 좌우된다는 것을 나타낸다. 반면에 반응용기 내부에 filter를 장입한 경우(Fig. 11) 수소를 가했을 때 반응용기 각 부분별로 온도가 증가하는 속도가 거의 비슷함을 보여준다. 즉 반응용기 내에서 수소의 mass transfer 문제는 filter를 사용한 경우 많이 제거되고 있음을 보여주고 있다. 따라서 MHHP 시스템에서 출력을 증가시키기 위해서는 기본적으로 수소화반응속도가 우수한 합금을 선정하는 것과 이와 더불어 선정된 합금의 수소화반응속도를 최대한 확보할 수 있도록 반응관을 설계하는 것이 중요함을 알 수 있다.

다. Heat Transfer

반응용기 내에서 수소의 mass transfer 와 함께 재료의 수소 흡수-방출반응 속도에 영향을 주는 문제가 heat transfer 문제이다. heat transfer는 재료 내에 수소가 흡수 또는 방출될 때 방출 또는 흡수되는 열이 반응용기 외부로 전달되는 속도가 느리기 때문에 발생하는 문제이다. MHHP의 경우 선정된 합금 쌍간에 작동 압력범위의 제한이 있기 때문에 반응관 내부에서 발생된 열이 외부로 신속히 제거되지 못하면 반응관 내부에 온도구배가 형성되게 되고 이러한 온도구배의 형성은 Fig. 8에 나타난 것과 같이 수소이동구동력의 감소현상을 나타내게 됨으로 결국 반응관에서의 수소이동이 제한 받게 된다.

한 예로 FeTi 의 경우 수소와 반응시 500 cal/mol H₂ 의 열량이 발생하며 수소방출반응 때는 7000 cal/mol H₂ 의 열량을 흡수한다. 이렇게 수소의 흡수-방출 시에 수반되는 반응열은 단열조건 하에서 시편의 온도를 200 - 300 °C 이상이나 변화시킬 수 있는 열량이다. 따라서 실용적인 목적으로 많은 양의 재료를 사용하는 경우에는 반응열을 제거하는 반응용기의 열전달 특성에 따라서 수소의 흡수-방출반응 속도가 결정된다.

실험적으로 소량의 시편을 반응시키는 경우에도 용기 내의 온도 변화가 크기 때문에 재료자체의 고유한 빠른 반응 속도를 얻기가 상당히 힘들다. 예를 들어

LaNi₅가 들어 있는 반응용기에 수소를 가했을 때 반응용기 내부의 온도변화를 측정해 보면 가해진 압력에 따라 다소차이는 있으나 25 °C를 유지하는 반응용기 내부의 온도가 수소를 가해줌에 따라 최고 60 °C까지 증가하고 있으며 증가된 온도가 감소하는데 상당한 시간이 소요됨을 알 수 있다. 따라서 heat transfer 문제를 해결하기 위하여 내/외부에 열전달 매체를 설치하는 방법이 많은 연구가들에 의해 연구되어 왔는데 최근 A. Isselhorst 등 [11]은 여러 type의 내부 열전달 매체(Fig. 10)를 설치하여 열전달 특성을 분석한 결과 gasket type의 경우 가장 우수한 특성을 나타내는 것으로 보고하였다. 즉, 반응관의 열전달은 열전달 매체의 구성에 영향을 받으며 따라서 MHHP 시스템의 출력을 확보하기 위해서는 열전달 매체의 구조를 최적화하는 것이 중요함을 알 수 있다.

라. 작동변수에 따른 수소이동 거동

Heat pump의 power에 영향을 미치는 인자를 정리해 보면 다음과 같다.

- a. 합금의 수소화반응특성
- b. 반응관의 수소이동특성
- c. 반응관의 열교환 특성
- d cycle time
- e. 공기의 송풍속도
- f. 초기 수소장입량

a, b, c는 MHHP를 제작할 때 고려해야 할 사항이고, d, e, f는 MHHP를 작동 시 고려해야 할 사항이다. 이상의 인자들은 독립적으로 작용하지 않고 상호 연관성을 갖는다.

수소화 반응의 각 단계는 작동변수인 cycle time, 공기의 송풍속도, 초기 수소장입량에 의해서도 영향을 받는다(Fig. 7). M. Nagel 등 [13-15]은 작동변수에 따른 수소이동특성 및 출력변화를 조사하여, 최적작동조건에서 최대의 출력을 얻을 수 있다고 보고하였다. 이러한 변수에 의해 영향을 받는 이유를 좀더 자세히 살펴보면 앞에서도 언급한 것과 같이 반응관 내부에서 온도구배가 발생될 경우 수소이동구동력 감소(Fig. 8)로 인해 수소이동속도에 영향을 미치게 되는데 수소장입량이

많은 경우 발생하는 열량이 많으므로 온도구배가 커지고 또한 송풍속도가 빠를 경우 외부로의 열전달이 향상되어 온도구배가 작아지기 때문이다. 이때 Fig. 6(b)에 나타난 것과 같이 출력은 수소이동량과 싸이클 수의 곱으로 표시되는데 시간에 따른 수소이동량이 정해질 경우 수소이동량은 시간에 따라 증가하다 수소저장량의 제한으로 인해 saturation 되고 싸이클 수의 경우 시간에 반비례하게 됨으로 최대의 출력을 나타내는 cycle time이 존재하게 된다. 그러나 최적작동조건은 시스템마다 다르게 나타나는 현상이며, 최대출력 또한 시스템의 설계 특성에 의해 결정되므로 먼저 합금 및 반응관 설계를 최적화하는 것이 필요하다.

마. double-stage system

현재까지 연구되어온 냉방시스템용 MHHP의 경우 폐열원의 온도가 대부분 150 °C 이상으로 높고(온도편차 > 120 °C) 실제 활용온도가 5 °C 내외(온도편차 = 약 25 °C)이므로 이러한 경우 single-stage system으로 가능하다. 그러나 폐열원의 온도편차에 비해 활용하고자 하는 온도편차가 상대적으로 큰 경우 single-stage system의 적용이 어렵고 이를 가능하게 하기 위한 방법으로 double-stage system 이 있다. 이는 Fig. 12에 나타난 것과 같이 3개의 서로 다른 수소저장합금을 사용함으로써 승온 수소압력을 보다 증가시킬 수 있어 같은 폐열원의 온도편차에서도 활용하고자 하는 승온온도의 편차를 증가시키는 것이 가능하다. 본 연구의 경우 80 °C 이하의 폐열원을 이용(온도편차 < 60 °C)하여 100 °C 내외로 승온(승온 온도 편차 > 20 °C)하고자 함으로 이러한 경우 기존 MHHP 시스템에 비해 폐열원의 온도편차가 1/2 가량으로 작아 double-stage system의 적용이 필요하다 할 수 있다.

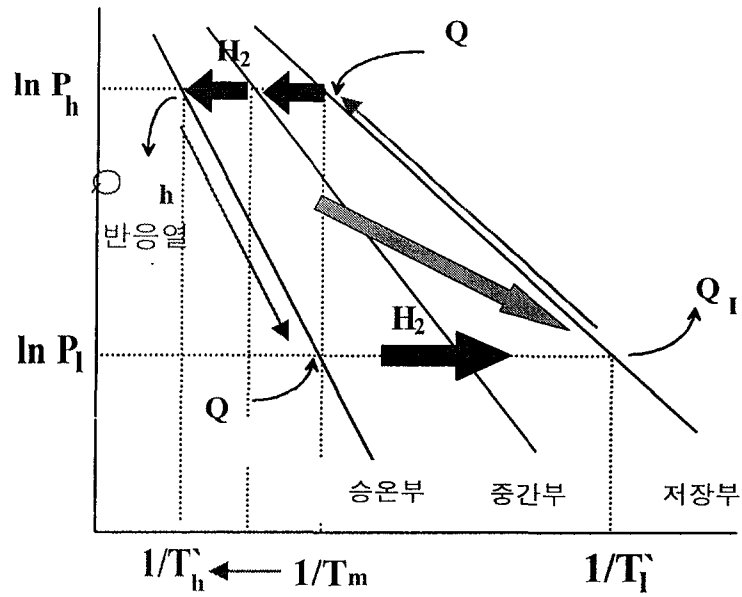


Fig. 12. Schematic diagram of double-stage MH heat upgrade system
in the $\ln P$ vs. $1/T$ graph

제 2 장. 국내외 기술개발 현황

제 1 절. 국내의 기술개발 현황

Metal hydride 시스템에 관한 연구는 한국과학기술원, 한국과학기술연구원과 에너지기술연구소에서 연구중이고 몇몇의 기업 (상전특장, 에이콘, (주)덕은산업 등)에서 상용화를 하기 위해 검토중이다. 현재까지 국내에서 승온용 MHHP 시스템에 대한 연구는 전무한 실정이므로 주로 연구가 많이 되어온 냉/난방기를 중심으로 나열하였다.

한국과학기술원은 70년대 후반부터 수소저장합금에 대한 연구를 지속적으로 수행해온 결과 기존에 개발된 LaNi_5 보다 가격이 싸고 (약 1/3), 수소화반응특성(단위무게당 수소흡수량, 반응열, 수명 등)이 우수한 Zr계 합금을 개발하여 국내 특허 및 미국특허를 취득하였다. 또한 반응관의 열전달과 수소이동특성을 개선하기 위해 반응관의 내부구조에 따른 열전달과 수소이동특성변화를 조사하여 열 및 수소이동속도가 전체 수소화반응속도를 지배한다는 것을 보고하였다. 반응관내의 수소이동을 개선하기 위해서는 filter 를 장입하는 것이 필요하며, 반응관에서의 열전달을 개선하기 위한 골격구조는 반응관의 반지름방향 열전달을 개선하는 구조가 우수하다는 것을 보고하였다. 1989년에는 그 동안의 연구결과를 바탕으로 LaNi_5 - MmNi_5 합금쌍을 이용하여 자동차 냉방기용 prototype heat pump 시스템을 제작하여 50 - 65 kcal/kg-alloy.h 의 출력을 얻었으며, 자체 개발한 Zr-based 합금쌍을 이용하여 prototype heat pump 를 제작하여 65 - 75 kcal/kg-alloy.h 의 출력을 얻었다. 1992년에는 반응관내에 Cu-screen 을 넣어 열전달을 개선한 prototype heat pump 를 제작하여 성능실험을 하였고 지적된 문제점을 개선하여 약 120 kcal/kg-alloy.h 의 출력을 얻은 바 있다. 이러한 성능개선은 그후에도 꾸준하게 이루어져 1995년에 147 kcal/kg-alloy.h, 1997년에 199 kcal/kg-alloy.h 얻었고 현재 반응관당 합금 5kg급 반응관(0.25m X 0.2m X 0.1m)을 제작해 성능평가를 준비하고 있다. 이는 미국, 일본 등의 개발수준을 상회하는 것이다. 기존의

mechanical type 자동차용냉방기의 출력은 120 kcal/kg-system.h으로 이를 MHHP 시스템의 출력으로 환산한 240 kcal/kg-alloy.h을 달성한다면 조만간 실용화가 가능할 것으로 기대되고 현재 실차실험을 준비하기 위하여 (주)두원공조와 협의 중이다. 이것이 실용화된다면 compressor를 구동시키는 전력이 필요하지 않게 되므로 자동차의 연비를 크게 향상시킬 것으로 기대된다.

KIST에서는 La계와 Mm계 합금을 한 쌍으로 한 MHHP시스템을 제작하여 성능테스트로 한 결과 냉방용으로 이용한 경우 30 °C의 냉각수가 10 °C까지 내려갔고 난방용으로 이용한 경우 15 °C의 냉수가 40 °C까지 상승한다고 보고하였다. 이때 합금은 반응관당 약 3.5 kg이 장입되었고 냉방출력은 약 750 kcal/hr 로 단위 합금무게당 출력은 107 kcal/kg-alloy.h 이었다.

제 2 절. 국외의 기술개발 현황

MHHP의 경우 앞에서 언급했던 많은 장점 때문에 70년대 이후 미국, 일본, 독일, 이스라엘 등에서 수소화반응특성이 우수하고 가격이 저렴한 새로운 합금을 개발하기 위한 연구와, 합금 단위무게당 출력이 높은 히트펌프를 개발하기 위한 연구를 진행해 왔다. 1985년 이스라엘에서 $\text{LaNi}_5\text{-MmNi}_5$ 계 합금쌍을 이용하여 대형의 MHHP를 제작하여 버스에어컨으로 사용하기 위한 시도를 하였다. 그들은 반응관내의 열 전달을 개선하기 위해 합금분말을 Al분말과 섞어 pellet으로 성형하여 알루미늄이 3차원적 구조로 연결되도록 하였다. 그 결과 반응관의 열전도도가 합금분말 자체의 열전도도(0.5 - 1W/m. k) 보다 7-10배 개선되었지만 충분한 출력을 얻지는 못했다.

일본, 미국 등에서는 반응관내에 Al-foam 을 진입하는 방법과, 구리판을 진입하는 방법으로 열 전달을 개선하기 위한 연구를 수행하고 있다. 1989년 미국에서 수소투과성이 좋고, 열 안정성이 높은 silicon rubber(polymer)를 개발하여 합금분말을 substrate 에 부착하는 기술에 대한 특허를 출원하였다. 이와 같은 방법으

로 열 전달을 개선한 결과 수소화반응이 3분 이내에 90 %이상 진행된다고 보고하여 MHHP의 실용화 가능성을 높였다. 특히 일본합금공업(주) 기술연구소에서 TiFe계/ZrV₂계 합금쌍을 이용하여 150,000 kcal/hr (38 kcal/kg-alloy.hr)급 대형 MHHP 시스템(총 합금량 4,000 kg)을 자사에 설치하고 자사에서 방출되는 폐열을 이용하여 구동시킨 결과 냉방에서는 32 °C의 외부온도에서 실내온도를 15 °C로 유지할 수 있었고, 난방의 경우 43 °C의 온수를 얻었으며 10 °C의 외부온도에서 실내온도를 25°C로 유지할 수 있었다고 보고하고 있다.

승온 시스템의 경우 일본의 중앙전기공업등의 3개사가 합작해 20냉동톤의 플랜트를 건설하여 운전한 결과 고온 열원으로 80 °C의 온수를 사용할 때 135 °C의 증기를 84,000 kcal/hr로 발생시키고 투입된 동력의 3배의 열회수가 가능하였다고 보고하였다. 또한 일본제철소는 난방시 열출력 150,000 kcal/hr 규모의 장치를 설치하여 열원으로 65 °C의 온천수를 이용해 75 °C의 열수와 8 °C의 냉수를 발생시켰다. 이때 유량을 조절하면 150 °C이상의 승온과 0 °C이하의 냉동도 가능하였다고 보고하였다. 하지만 이러한 시스템의 경우 아직까지는 합금 당 출력이 낮고 수명특성이 확보되지 않아 상용화 되지는 못하였다.

제 3 절. 현기술 상태의 취약성

앞에서 언급한 것으로부터 알 수 있듯이 국내에서 현재까지 MHHP 시스템에 대한 연구는 주로 자동차 냉방기에 국한되어 연구가 진행되어왔고 합금 개발 측면에서의 기술력은 이미 선진국을 앞서 있는 상황이다. 그런데 자동차 냉방기용 MHHP 시스템의 경우 이미 언급한 바와 같은 많은 장점에도 불구하고 아직 실용화가 지연되고있는 것은 자동차에 설치된다는 특성 때문에 기존의 compressor를 이용한 mechanical type 냉방기에 비해 단위 무게당 출력이 낮아 기존 냉방기의 출력을 얻기 위해서는 전체 시스템의 무게가 커지게 되고, 아직까지 국내 소재산업이 발달하지 않아 합금 단가가 높기 때문이다. 또한 MH 승온시스템이 아직까지 많은 연구가 되지 못한 이유는 개별 기업의 경우 수소에너지에 대한 인식이 부족

(특히 안정성 부분)하고 수익성 및 보급화에 대한 확신이 없기 때문이고, 연구실의 관점에서는 연구용으로 제작하여 실증평가를 하기에는 비교적 대형이기 때문이다. 하지만 승온 시스템의 경우 stationary type이기 때문에 시스템의 무게에 크게 제약을 받지 않으므로 자동차 냉방기와 달리 부피와 제조 비용을 줄이면서 출력이 확보되면 실용화 가능성이 매우 높다고 할 수 있다. 즉, MH 승온시스템은 출력이 확보되고 실증테스트를 통해 그 성능이 검증된다면 활용가능성이 매우 크다.

MH 승온시스템이 실용화되기 위해서는

1. 승온용 수소저장합금의 개발
2. 최적의 반응관을 설계 (scale-up 기술 확보)
3. 수소저장합금의 저가, 대량 생산

이 필요하다. 우수한 특성을 가지는 수소저장합금을 개발함으로써 전체시스템에서 큰 비중을 차지하는 합금의 양을 감소시킬 수 있고 따라서 제조비용을 절감할 수 있다. 또한 우수한 반응관을 개발함으로써 시스템의 효율을 극대화 시켜 승온용 시스템의 부피를 감소시킬 수 있다.

제 3 장. 연구개발수행 내용 및 결과

제 1 절. MH 승온시스템 용 수소저장합금 쌍 개발

1. MH 승온시스템 용 수소 저장 합금계 선정

지금까지 알려진 hydride 형성 금속은 Mg, Ti, Zr과 같은 순금속과 FeTi 등과 같은 금속간 화합물이 있다[1]. 일반적으로 MgH_2 같은 순금속계 hydride는 수소저장용량은 크나 분해반응의 평형압력이 매우 낮으며 수소의 흡수, 방출속도가 너무 느리므로 MHHP 용 합금으로는 적합하지 못한 단점이 있다. [2, 3] 그러나 금속간 화합물계 hydride는 수소저장용량 및 수소의 흡수/방출 속도가 매우 크고 분해 반응의 평탄압력이알맞을 뿐 아니라 화학적인 안정성이 좋아 이에 대한 연구가 활발하게 진행되었으며 그 결과 유망한 수소저장합금 가운데 대표적으로 $LaNi_5$ [4, 5], Mg_2Ni [6, 7], Laves phase [8-20] 합금들이 제시되었다. 이 가운데 Mg_2Ni 은 수소저장용량이 월등하게 크나 hydride 분해온도가 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 이상인 고온용이라는 단점이 있으며 특히 수소의 흡수 및 방출속도가 현저히 느린 단점이 있다. [6, 7] 또한 $LaNi_5$ 합금은 수소저장용량이 크고 수소의 흡수/방출 속도가 뛰어난 장점이 있다. [21, 22] 그러나 $LaNi_5$ 계 합금은 수소저장특성이 뛰어난에도 불구하고 La의 가격이 비싸서 그 제조비용이 비싸며, 반복적인 수소의 흡수/방출 cycle을 반복하면 그 성질이 크게 저하되므로 La 대신에 값이 싼 희토류계 원소들의 복합체인 Misch metal (Mm)로 치환하고 Ni 대신 소량의 Al, Fe, Mn 등을 치환하여 $LaNi_5$ 와 거의 비슷한 수소화반응을 나타내며 cyclic property와 경제성을 높이는 연구가 진행되었다. [23, 24] Mm계 합금은 sloping 및 hysteresis특성이 매우 우수한 장점이 있어 이러한 특성이 시스템특성에 큰 영향을 미치는 MHHP 시스템에 매우 유망하다. 그러나 Mm을 치환하는 과정에서 수소저장용량이 감소 (약 1.3 wt% H)되는 단점이 있다.

Laves phase계 합금은 AB_2 type의 결정형태를 가지는 intermetallic

compound로서 수소와의 친화력인 큰 A 원소 (Zr, Ti 등)와 친화력이 작은 B (Mn, Fe, Co, Cr 등) 원소의 형태로 구성되었을 경우 수소저장재료로 이용할 수 있다. 수소저장합금으로서 Laves phase의 장점은 크게 5가지로 요약될 수 있다.]

- 1) 수소저장용량이 크다. (1.5 - 2.0 wt% H)
- 2) 수소화 반응속도가 빠르다. (1분 이내 90% 이상 반응 완료)
- 3) Laves phase 구조를 유지할 수 있는 조성 균일 영역이 넓다.

이러한 장점으로 인해 여러 연구가들이 이를 MHHP에 사용하기 위한 연구를 수행하였는데 대표적인 것으로 Zr-Ti-Cr-Fe계 (Zr계) [25]와 Ti-Zr-Mn-Cr계 (Ti계) [26-28]합금이 있다. 이 중 Zr계 합금의 경우 Fig. 4에 나타난 것과 같이 넓은 조성범위에서 합금원소 치환방법으로 평형압력 조절이 매우 용이하다는 장점이 있다. 또한 Ti계 수소저장합금은 기본 수소저장용량이 1.9 - 2.0 wt%로 매우 큰 장점이 있다. 그러나, 현재까지 보고된 Ti계 수소저장합금의 경우 수소저장용량, sloping 및 hysteresis 등 제반특성이 우수한 특성을 나타내고 있으나 보고된 합금 모두 평탄압력이 상온에서 10기압에서 30기압 내외로 매우 높아 MHHP에 적용하기 어려운 단점이 있는데 이는 기본 합금계인 $TiMn_2$ 합금의 평탄압력이 매우 높기 때문이다. 따라서 수소저장용량이 큰 Ti계 수소저장합금을 MH 승온시스템에 적용하기 위해서는 평탄압력을 낮추는 것이 매우 중요하다. 따라서 본 연구에서는 MH 승온시스템용 수소저장합금계로 AB_5 type $MmNi_5$ 계, AB_2 type Zr 및 Ti계 합금을 선정하고자 하고 이러한 기본 합금계를 바탕으로 합금 설계를 수행하여 수소저장용량, sloping 및 hysteresis 특성 및 수명특성 등을 고찰하고자 한다.

승온용 수소저장합금이 난방 및 공업용수로 활용되기 위해서는 수소저장합금의 기본적인 제반특성이 만족되어야 하는 것 외에 선정된 합금 쌍간에서 수소가 작동온도범위에서 원활히 이동할 수 있도록 평탄압력관계를 최적설계하는 것이 필요하다. double-stage MH 승온시스템에 필요한 수소저장합금의 특성을 개략적으로 나타내면 Fig. 13과 같다. 시스템의 안전과 수소의 구동력을 고려하여 폐열의 온도가 60 - 80 °C 일 때 중간부 I의 수소저장합금의 평형압력이 10기압 내외이어야 하며 승온부 수소저장합금은 80 - 100 °C 까지 가열이 가능해야 하므로 목표

온도에서 평형압력이 폐열원 온도에서의 저장부 II 수소저장합금의 평형압력보다 낮아야 한다. 또한 저장부 I 수소저장합금에 장입되어 있던 수소가 저장부 II 수소저장합금으로 용이하게 이동하기 위해서는 폐열의 온도에서 저장부 I 수소저장합금의 평탄압력이 상온에서의 저장부 II 수소저장합금의 평탄압력보다 높아야 한다. 이때 모든 경우 수소저장합금은 hysteresis 현상을 나타내므로 수소가 방출되는 경우는 desorption plateau pressure를, 수소가 흡수되는 경우는 absorption plateau pressure를 적용하여야 한다. 즉, 기본적으로 승온시스템으로서 작동이 가능하기 위해서는 세 종류의 수소저장합금의 평탄압력관계가 위의 조건을 모두 만족시켜야만 한다.

따라서, 합금 설계 시 수소저장용량 및 제반특성 뿐만 아니라 각각의 합금 중 제반특성이 우수하게 나타나는 온도 및 압력범위를 분석하여 평탄압력을 최적화하기 위해서 수소저장합금에서 평탄압력에 영향을 미치는 요인으로 알려진 chemical effect와 hole size effect를 동시에 고려하여 합금설계를 수행하는 것이 필요하며 동시에 평탄압력 변화에 따른 제반특성의 변화를 관찰하고 제반특성의 저하를 야기하는 원인을 고찰하여 개선하는 것이 필요하다.

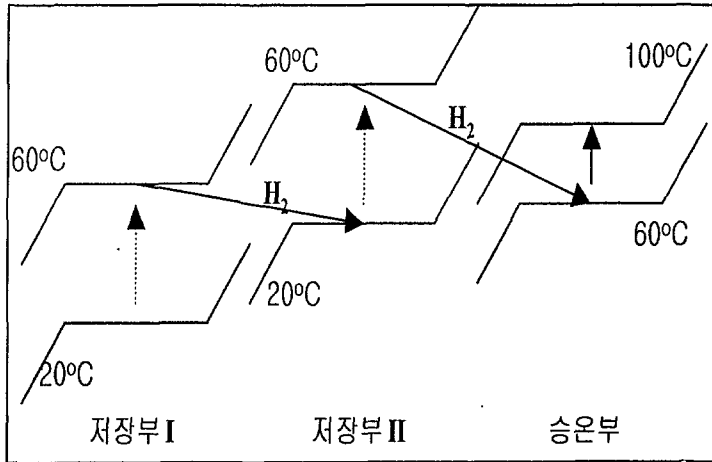


Fig. 13. Schematic diagram of P-C-T curves

2. 실험방법

가. 합금제조

합금의 기본적인 특성을 살펴보기 위한 합금제조는 arc-melting 방법을 통하여 수행하였다(Fig.14). Arc melting 장치 내부의 압력을 10^{-2} torr까지 낮춘 후 Ar 분위기에서 용해를 하였으며 Cu mold를 사용하였고 mold 바닥에 냉각수가 흐르도록 하여 급냉을 할 수 있도록 하였다.

나. 활성화 처리

수소저장합금의 활성화 특성은 합금의 종류에 따라 달라지고 시편제조 공정 또는 합금분쇄 분위기 등에 의해서도 크게 달라진다. 본 연구에서는 설계한 여러 종류의 합금에 대하여 충분한 수소압력에 노출시켜 쉽게 활성화되도록 하였다. 활성화 처리방법은 다음과 같다. 0.5~1g 정도의 시편을 반응관에 넣고 system의 leak여부를 확인한 후 시편 종류에 따라 진공열처리 등의 전 처리를 거친 후 30-40 atm의 수소흡수가 완전히 끝난 후 수소의 흡수/방출 사이클을 약 2-3회 정도 반복하여 분말입자들이 더 이상 분쇄되지 않는 입자크기가 되도록 한 다음 수소화 반응 특성을 측정하였다.

다. P-C-T 곡선의 측정

Sievert's type 장치에서 알고 있는 부피에 수소를 장입한 후 압력의 감소로부터 합금내로 흡수되는 수소량을 계산하면 P-C-T곡선을 측정할 수 있다. 이와 같은 P-C-T 곡선의 측정은 본 실험실에서 제작한 자동 측정장치 (Fig. 15 (a), (b))를 사용하여 측정하였다. System의 모든 부분은 고압에 견딜 수 있도록 1/4" stainless steel tube를 사용하였으며 수소의 유량을 조절하는 valve는 진공 및 고압에서 밀폐특성이 우수한 whitey사의 needle valve를 사용하였다. 수소흡수/방출

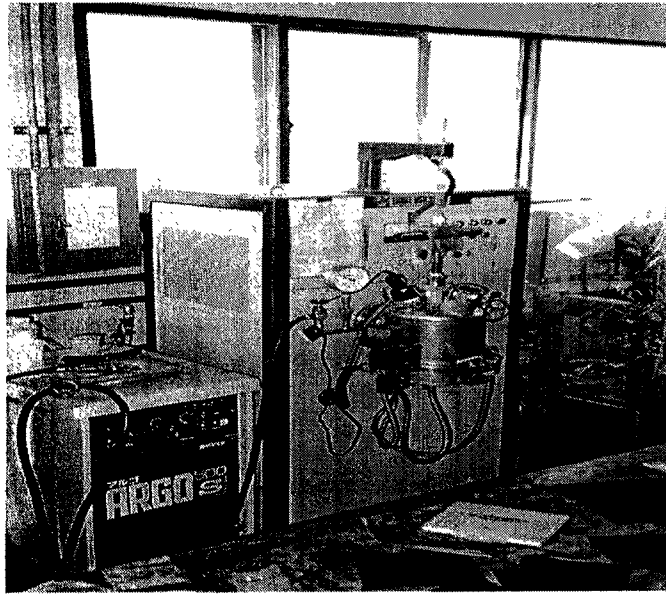


Fig. 14. A photo of arc-melting system

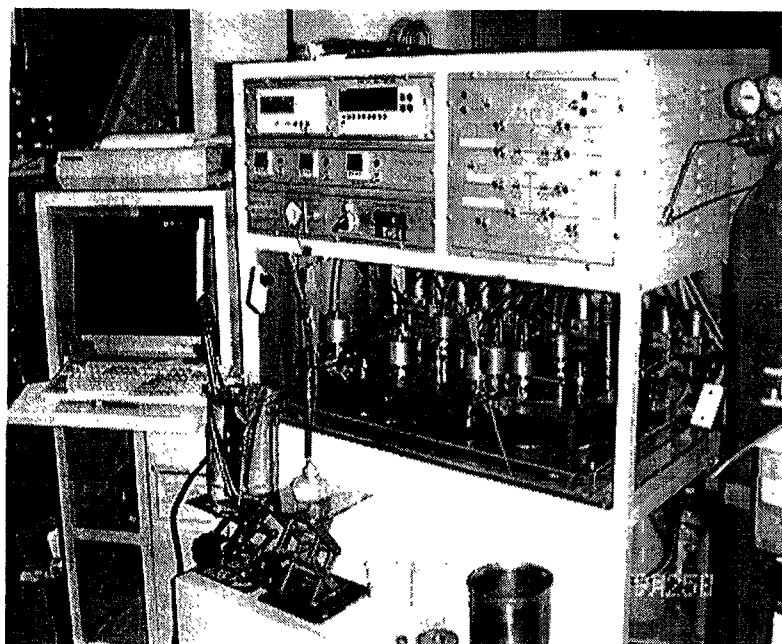


Fig. 15(a). A photo of automatic P-C-T measurement system

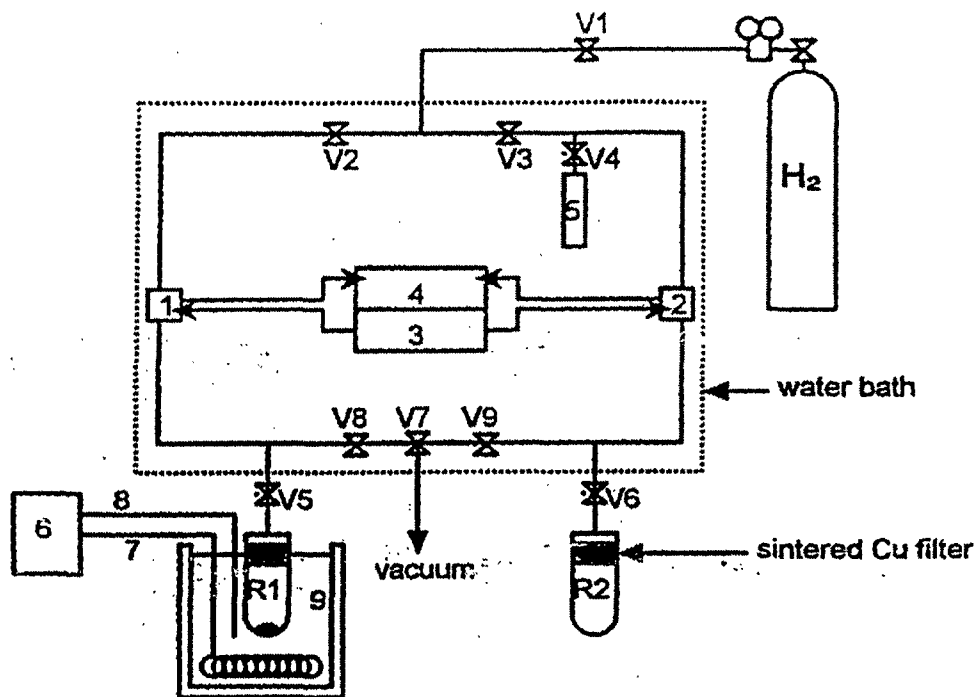


Fig. 15(b) Schematic diagram of Seivert's type apparatus

시에 발생할 수 있는 시편분말의 역류를 방지하기 위해서 반응관 입구에 700-800 °C 수소분위기하에서 구리분말을 소결하여 만든 Cu filter를 설치하였다. Sievert's 형 장치의 수소이동 통로는 water bath에 담가 온도를 일정하게 유지하였다. 실험에 사용한 수소는 99.9999% 고순도 수소를 사용하였다. 고압의 수소 펌프와 실험장치 사이에는 regulator를 설치하여 실험중 반응관의 압력을 strain gauge type 의 pressure transducer로 측정하였다. 또 실험 장치에 부착된 valve는 전기적 신호로 작동되는 solenoid valve를 통하여 작동이 되도록 하였다. solenoid valve의 control은 computer를 통하여 제어할 수 있도록 하였다.

P-C-T곡선의 측정의 원리를 간략하게 설명하면 다음과 같다. Activation 처리 후에 reactor 부분을 실험하고자 하는 온도로 유지시킨 후에 V2를 잠그고 V8을 열어 system 내부를 진공으로 한다. V3, V4, V5, V8를 잠그고 V2를 열어 원하는 양의 수소를 주입한다. 그후에 V5를 열어 수소화반응을 시킨 후에 압력의 변화가 없으면 평형상태에 이른 것이므로 V5를 잠그고 V2를 열어 다시 수소를 주입하고 동일한 과정으로 반복 수행한다. 합금 내로 유입되는 수소의 조성은 수소의 원자수와 금속의 비로 (H/M) 나타내었다. 수소 흡수에 대한 실험이 종료 후, V8를 열어 수소를 조금씩 빼면서 같은 원리로 수소 방출 실험을 하였다. 이와 같은 실험으로부터 얻은 일정한 온도에서 평형수소압력과 수소흡수량과의 관계를 나타낸 것이 P-C-isotherm curve 이다. 이 곡선으로부터 각 온도에서 plateau pressure 와 수소흡수량을 얻을 수 있었다.

라. Thermal Desorption Test

Hydride 내에 수소가 위치한 site의 energetics를 조사하기 위하여 thermal desorption test를 하였다. 이때 사용된 장치의 개략도를 Fig. 16에 나타냈으며 구체적인 실험방법은 다음과 같다.

시편을 reactor에 넣고 상온에서 40 atm 수소압력으로 충분히 활성화시켜 수소의 흡수반응이 완료되도록 하였다. 그 다음에 3 K/min의 rate로 heating하면서 시스템 내의 압력이 43기압이 되면 진공으로 통하는 valve를 열어 시스템내의 압력이 다시 40 atm이 되도록 하였다. 이 과정을 되풀이하여 sample에 의한 수소의 방출

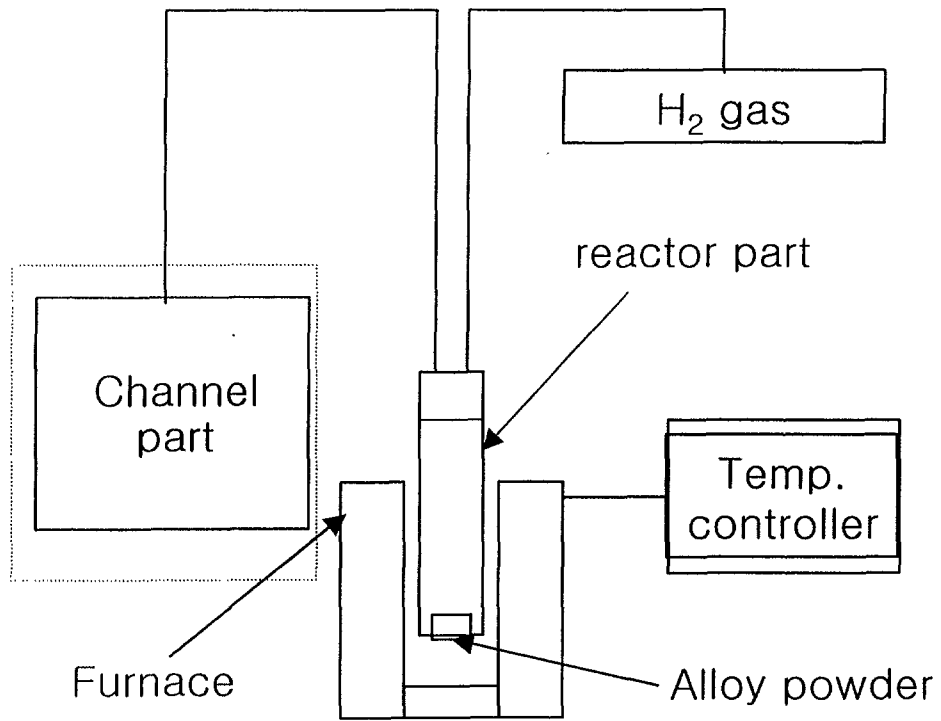


Fig. 16. Schematic diagram of Thermal Desorption Analysis apparatus

이 완료될 때까지 linear heating을 하였다. Evolution rate는 다음과 같이 정의하였다.

$$\text{Evolution rate} = (\text{40 기압에서 43 기압까지 시스템 내에 방출된 수소의 양}) / (\text{소요 시간})$$

마. Thermal cycling test

일정한 압력에서 thermal cycling을 위해 cylinder를 장착하여 system 체적을 크게하여 수소흡수시와 방출시의 system 압력변화가 약 0.5 atm이하가 되도록 하였다. 실험조건은 각 합금의 평탄압력 이상에서 각각 저온 30°C 에서는 수소흡수, 고온 100°C 에서는 수소방출을 하면서 cycle time은 6분의 조건으로 반복적인 수소흡수/방출 cycling을 하여 수 천 cycle 후의 P-C-T curve 변화를 고찰하였다.

바. AB₅ type MmNi₅계 수소저장합금의 설계

Mm은 생산지에 따라 조성이 다르므로 MmNi₅계 시스템에 대한 연구결과는 직접적으로 비교하기는 어렵다. 그러나 평탄압력이 상온에서 Mm의 조성에 따라 10-30 atm으로 다양한 값을 가지지만 일반적으로 여전히 LaNi₅계 합금에 비해 평탄압력이 높고 hysteresis가 큰 단점이 있다. 따라서 MmNi₅계 합금을 직접 승온 시스템에 적용하기는 어려우며 평탄압력을 10 atm 이하로 낮추는 것이 필요하다. 수소저장합금에서 평탄압력을 낮추기 위해서는 hole size effect에 따라 원자반경이 큰 원소를 치환하거나 수소친화력이 큰 원소를 치환하여야 한다. 이러한 원소들로 수소와 친화력이 큰 A part의 경우 Ce보다 La의 함량이 더 큰 La rich Mm(Lm)을 사용하는 방법이 있으며 B part의 경우 Ni보다 원자반경이 큰 Al, Mn, Fe, Co 등을 치환하는 방법이 있다. 이 중 원자반경이 가장 큰 원소는 Al로 Al을 치환 시 평탄압력 감소에 가장 큰 효과가 기대된다. Fig. 17은 Mn, Fe, Co 중 가장 원자반경이 큰 Mn을 치환하였을 때의 효과를 나타낸 것이다. 원소 치환에 따라 평탄압력이 감소하나 sloping 및 hysteresis 등과 같은 제반특성이 만족되는 범위에서는

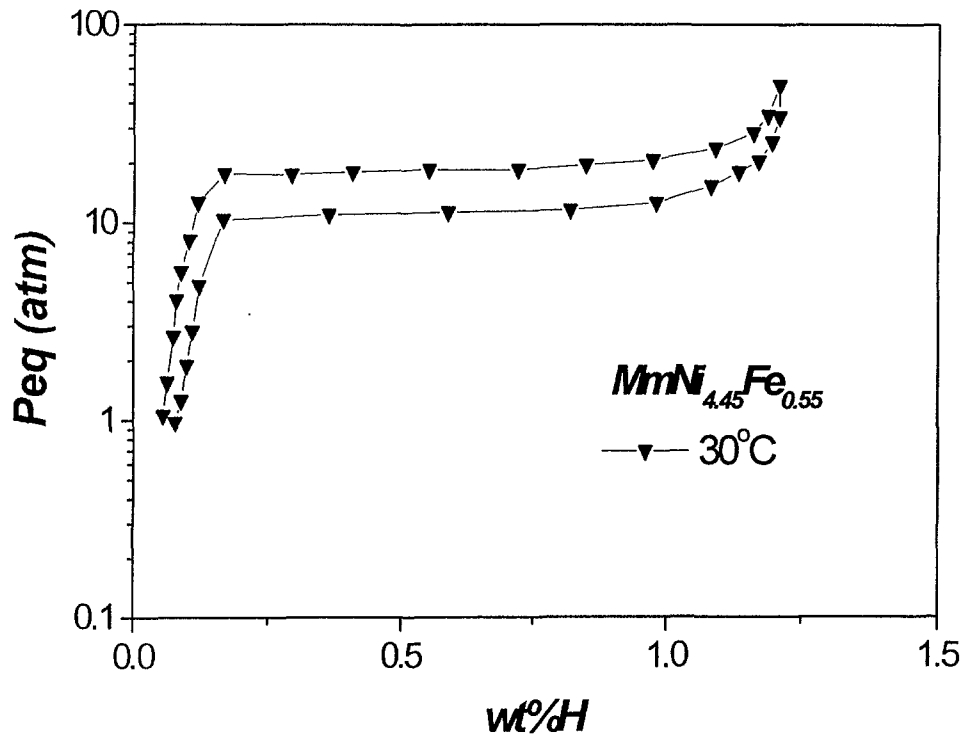


Fig. 17. P-C-T curves of $MmNi_{4.45}Fe_{0.55}$ at various temperature

상온에서 여전히 평탄압력이 10 atm 이상으로 커 승온시스템에 활용이 어려움을 알 수 있다. 이로부터 B part의 치환만으로는 평탄압력을 감소시키는데 한계가 있는 것을 알 수 있다. Fig. 18은 LmNi_5 계 합금에서 평탄압력을 낮추기 위해 Ni 대신 원자반경이 큰 Al을 치환하며 P-C-T 거동을 살펴본 것이다. 기본적으로 수소 저장합금이 시스템에 사용되기 위해서는 안정성의 측면에서 폐열원 온도에서 10 atm 내외 이하가 되어야만 한다. 따라서 70 °C의 고온에서 수소화반응특성을 고찰하였다. Al의 양이 증가할수록 평탄압력이 감소되고 hysteresis 특성이 향상되나 Al의 치환량이 0.3 이상인 경우 sloping특성이 나빠지는 경향을 보이고 있다. 따라서 LmNi_5 계의 경우 승온시스템에 사용되기 위해서는 Al 치환량이 0.2 이하이어야 한다는 것을 알 수 있다. Fig. 18의 결과로부터 상대적으로 sloping 특성이 우수한 Al이 0.1, 0.2 치환된 합금을 선정하여 온도별로 P-C-T거동을 살펴보았다(Fig. 19, Fig. 20). Fig. 20에 나타난 $\text{LmNi}_{4.8}\text{Al}_{0.2}$ 합금의 경우 Fig. 21에 나타난 것과 같이 수소화반응열이 8 kcal/mol H_2 로 크고 따라서 주어진 온도범위에서 압력차가 10^1 까지 확보될 수 있었으며 또한 상온과 고온에서의 압력범위가 1기압에서 10기압내외로 MH 승온시스템에 적용이 가능하다.

사. AB_2 type Zr계 수소저장합금의 설계

Zr계 합금은 일반적으로 수소저장용량이 AB_5 계 합금에 비해 크고 수소화 반응속도가 빠른 장점이 있다. Zr계 합금에는 크게 Zr-Ti-Mn-Fe계와 Zr-Ti-Cr-Fe계가 있다. 이중 Zr-Ti-Mn-Fe계 합금의 경우 평탄압력은 상온에서 10atm 이하로 우수하나 hysteresis가 커 승온용 수소저장합금으로 적합하지 못하다. 그러나 Zr-Ti-Cr-Fe계 합금의 경우 천이원소의 치환에 따라 넓은 범위에서 평탄압력을 자유로이 변경할 수 있다는 장점이 있으면서도 sloping 특성이 매우 우수하고 hysteresis 또한 우수한 특성을 나타내고 있다. Zr-Ti-Cr-Fe계 합금 중 $\text{Zr}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{Cr}_{1-y}\text{Fe}_{1+y}$ 합금에서 천이금속(Cr, Fe)의 조성 비 변화에 대한 P-C-T 거동을 살펴보면 Fig. 22과 같다. $\text{Zr}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{Cr}_{1-y}\text{Fe}_{1+y}$ 합금들에 있어서 sloping 정도가 매우 작은 well-defined plateau가 전체조성범위(y)에 걸쳐서 형성된다. 이 합금들의 수소저장용량은 40 atm의 수소압력 조건에서 약 1.6 wt%이며 y가 0.3까지 증

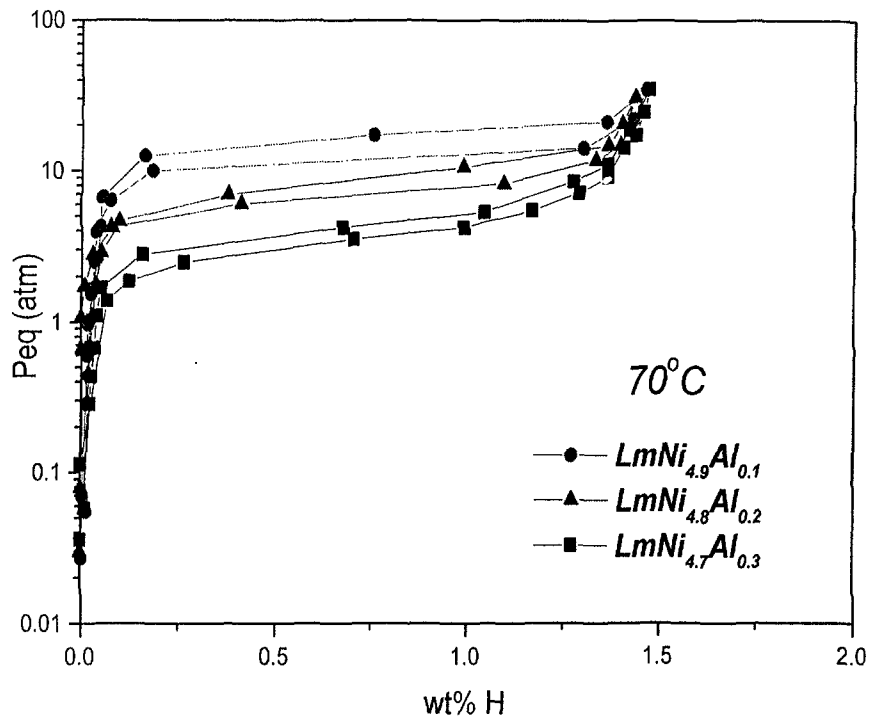


Fig. 18. P-C-T curves of $\text{LmNi}_{5-x}\text{Al}_x$ alloys

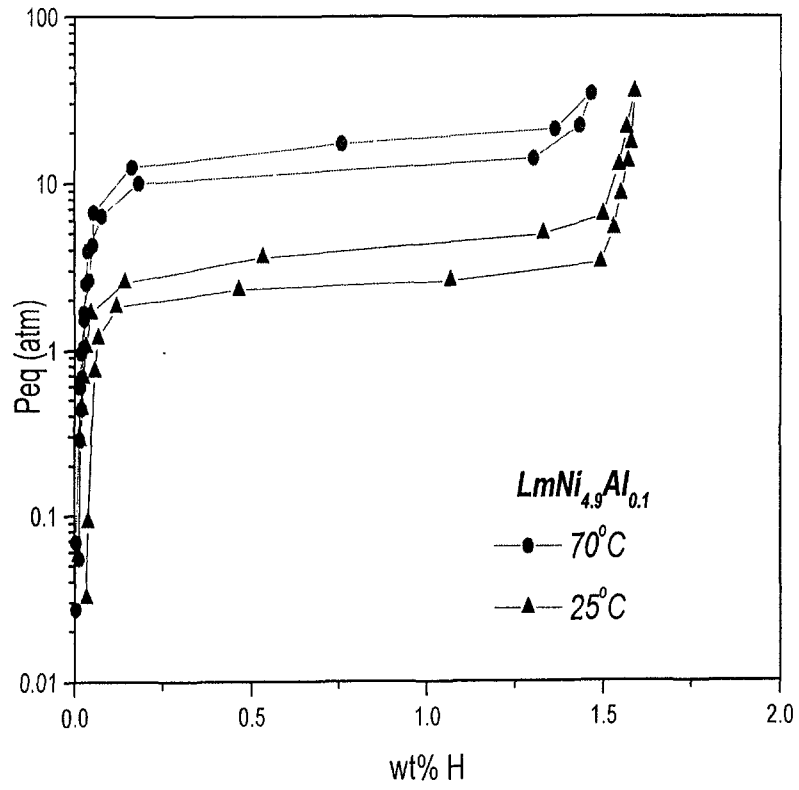


Fig. 19. P-C-T curves of $LmNi_{4.9}Al_{0.1}$ at various temperature

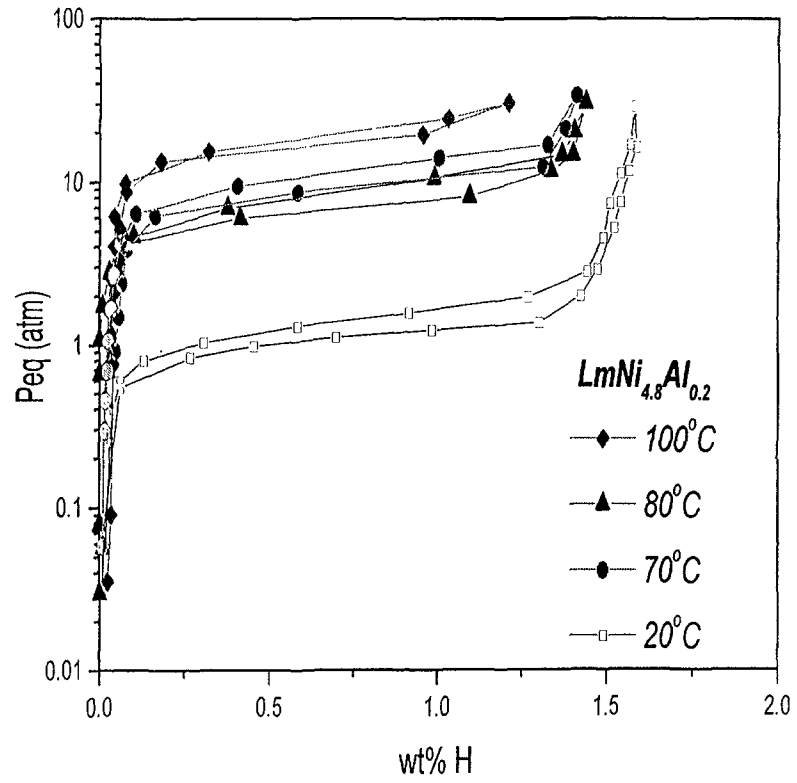


Fig. 20. P-C-T curves of $LmNi_{4.8}Al_{0.2}$ at various temperature

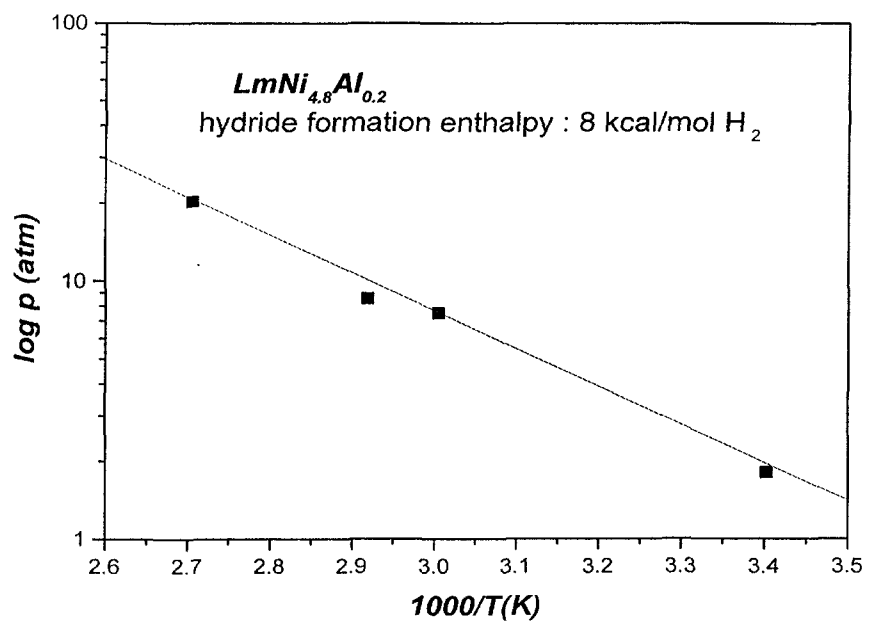


Fig. 21. Vant's Hoff equation of $LmNi_{4.8}Al_{0.2}$ alloy

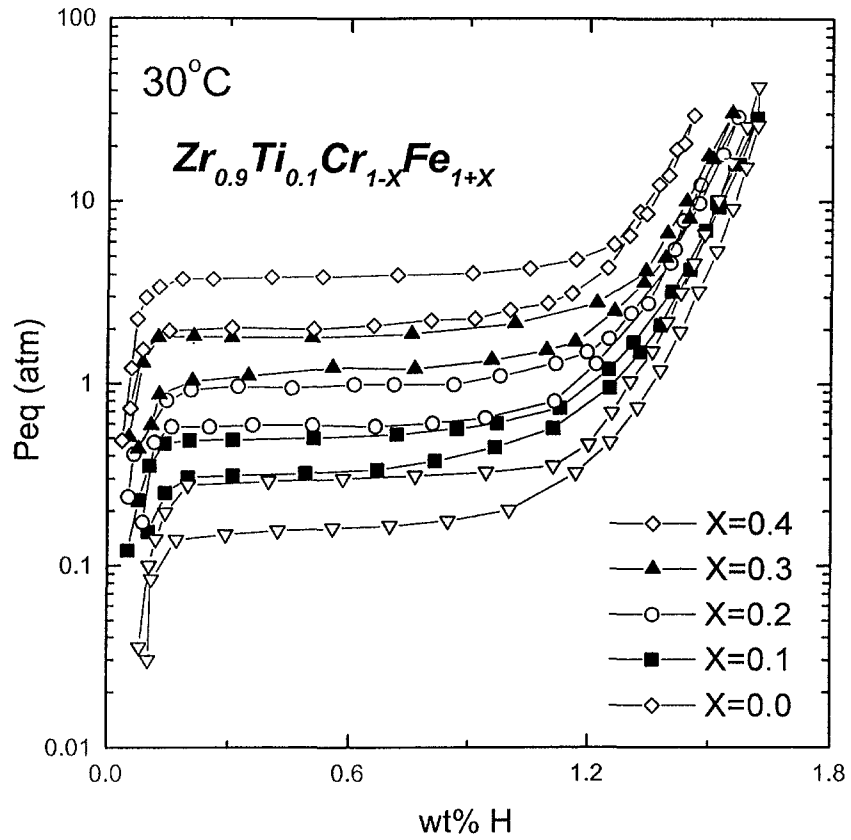


Fig. 22. P-C-T curves of $Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{1-x}Fe_{1+x}$

가할 때 까지 거의 일정함을 알 수 있다. Fe치환량의 증가는 P-C-T curve의 shape에 영향을 주지 않으며 hydride stability의 감소와 동시에 hysteresis의 크기를 약간 증가시킨다. 측정된 수소흡수시의 평형수소압력은 y값이 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4로 증가함에 따라 각각 0.27, 0.5, 0.97, 1.9, 3.8 atm으로서 y값을 적절히 변화시킴에 의해서 수소저장용량의 큰 감소없이 원하고자 하는 평탄압력을 갖는 well defined plateau의 수소저장합금재료를 제조할 수 있다는 것을 의미한다. 이로부터 승온용 시스템에 적합한 합금 쌍간의 평탄압력관계 설정이 매우 용이함을 알 수 있다. 따라서 Fig. 22의 결과를 바탕으로 하여 각각의 합금을 폐열의 온도로 예상되는 60 - 80 °C에서 온도를 변화시켜가며 P-C-T 거동을 살펴보았다 (Fig.23-Fig.26). Fe가 1.1인 경우 상온에서의 평탄압력이 1 atm 이하로 낮고 80 °C 이상의 온도에서도 평탄압력이 10 atm 이하로 유지가 되는 것으로부터 이 합금의 경우 승온부에 적합함을 알 수 있다. 또한 Fe가 1.2, 1.3, 1.4 로 증가함에 따라 80 °C에서의 평탄압력이 7, 10, 20 atm으로 증가하는 현상을 나타내고 있고 이러한 관계를 승온부 수소저장합금의 평탄압력과 비교하여 볼 때 상대적으로 압력이 높아 저장부 I 또는 저장부 II 수소저장합금에 적용이 가능함을 알 수 있다. 따라서 승온용 시스템에 적합한 수소저장합금을 선정하는 경우 먼저 승온부 수소저장합금을 선정하여 기준 평탄압력을 설정한 후 이에 따라 저장부 I과 저장부 II 수소저장합금을 선정하는 과정이 필요하다. 이때 각 합금의 van't Hoff plot으로부터 수소화 반응열은 모두 7 kcal/mol H₂로 우수한 특성을 나타냄을 알 수 있다. 또한 Fig. 27에 나타난 것과 같이 y = 0.15에 대한 합금에 대한 cyclic property 측정결과 10,000 회의 수소 흡수/방출 cycle 후에도 P-C-T curve의 변화가 전혀 없는 매우 우수한 특성을 보이며 이는 기존의 수소저장합금들 보다 실용가능성이 매우 높은 재료임을 알 수 있다. 그러나 Fig. 28에서와 같이 Ti의 치환량을 15-20%로 증가시키면 P-C-T curve가 크게 달라지는 것을 알 수 있다. 즉, Zr_{0.8}Ti_{0.2}Cr_{1-y}Fe_{1-y} 합금들은 plateau pressure의 기울기가 크게 증가하여 일정한 plateau 구간이 존재하지 않는 amorphous-like P-C-T 거동을 보인다. 또한 수소 저장용량도 Fig. 22에서의 합금계와 비교할 때 약간 감소하며 이러한 P-C-T 거동은 Fe 치환량이 변화할 때도 hysteresis 크기가 약간 증가하고 전체적인 hydride stability만 감소할 뿐 sloping 거동에는 전혀 영향을 주지 않는다. 따라서 이상의

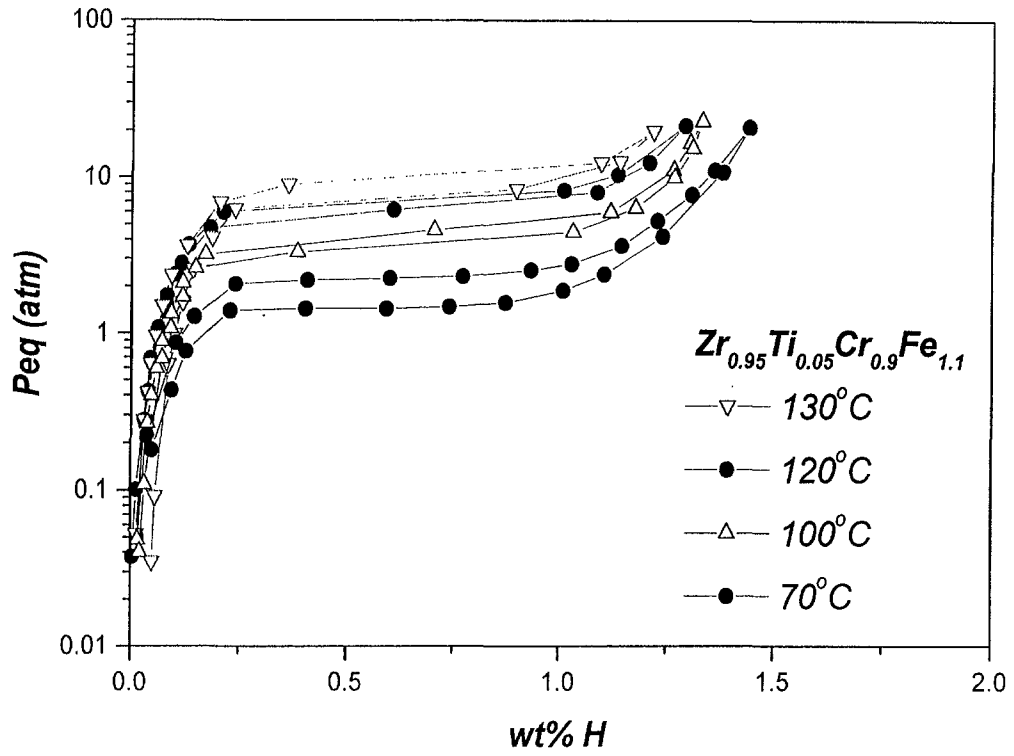


Fig. 23. P-C-T curves of $Zr_{0.95}Ti_{0.05}Cr_{0.9}Fe_{1.1}$

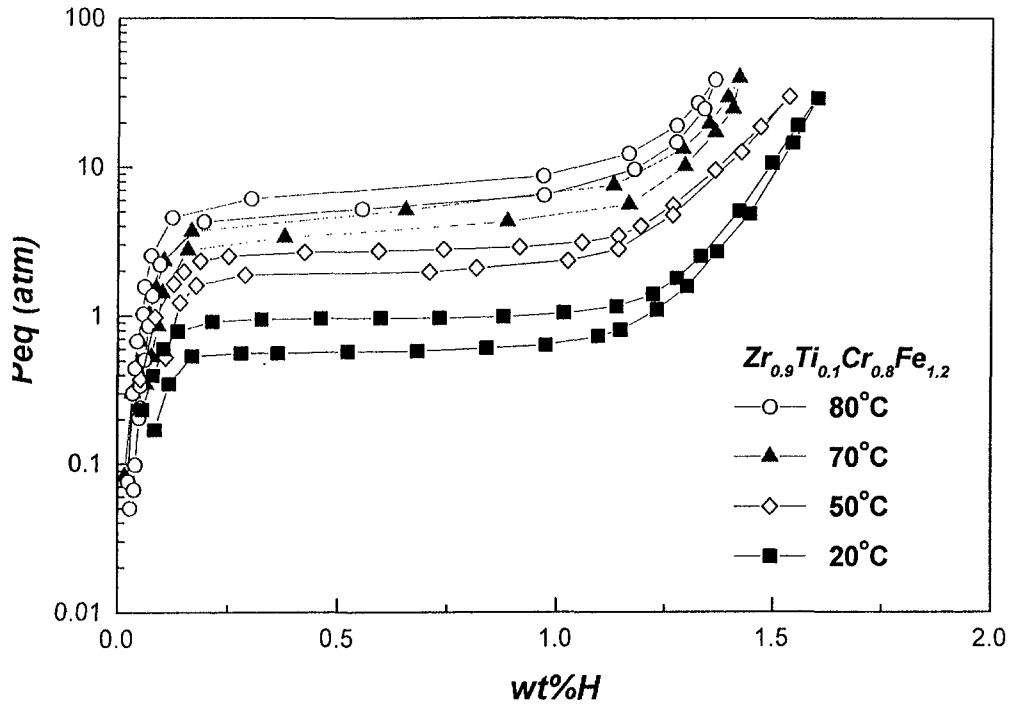


Fig. 24. P-C-T curves of $Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{0.8}Fe_{1.2}$

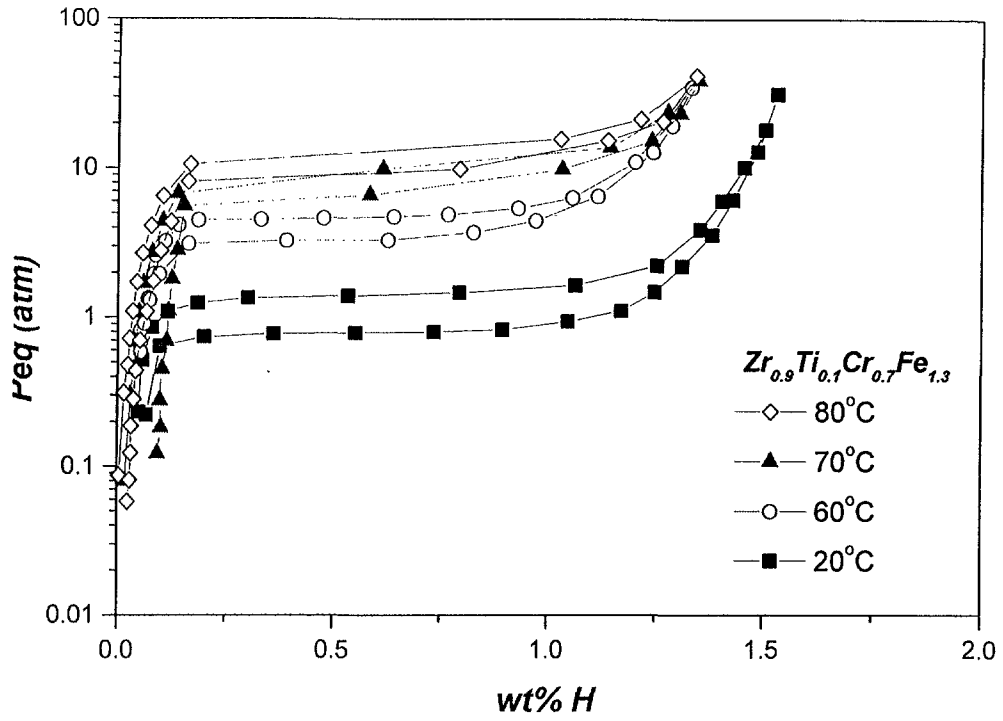


Fig. 25. P-C-T curves of $Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{0.7}Fe_{1.3}$

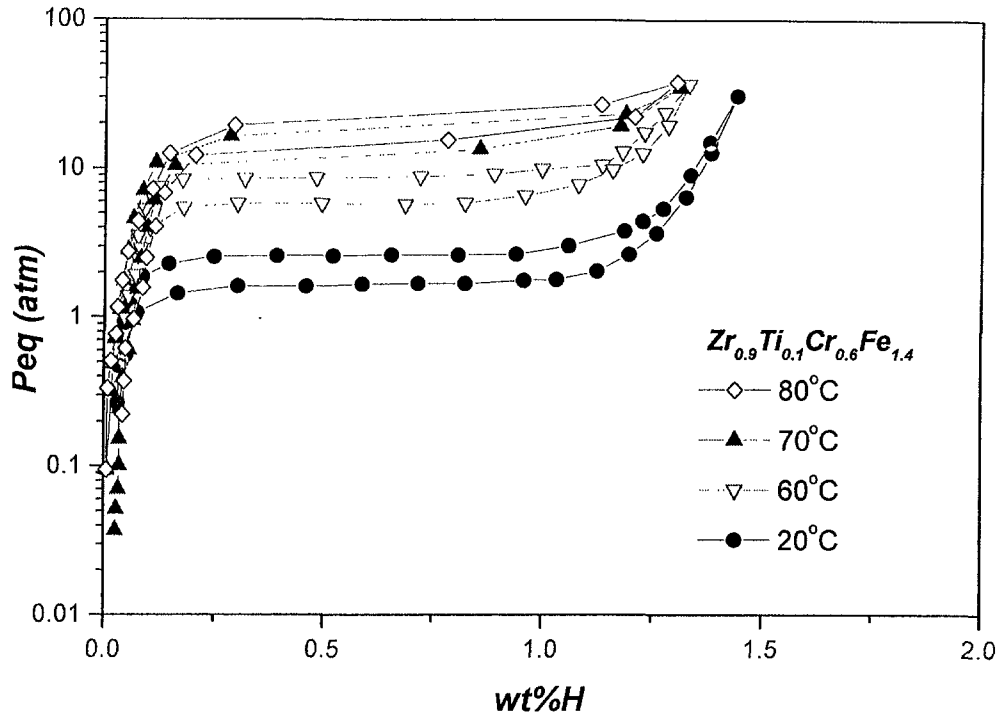


Fig. 26. P-C-T curves of $Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{0.6}Fe_{1.4}$

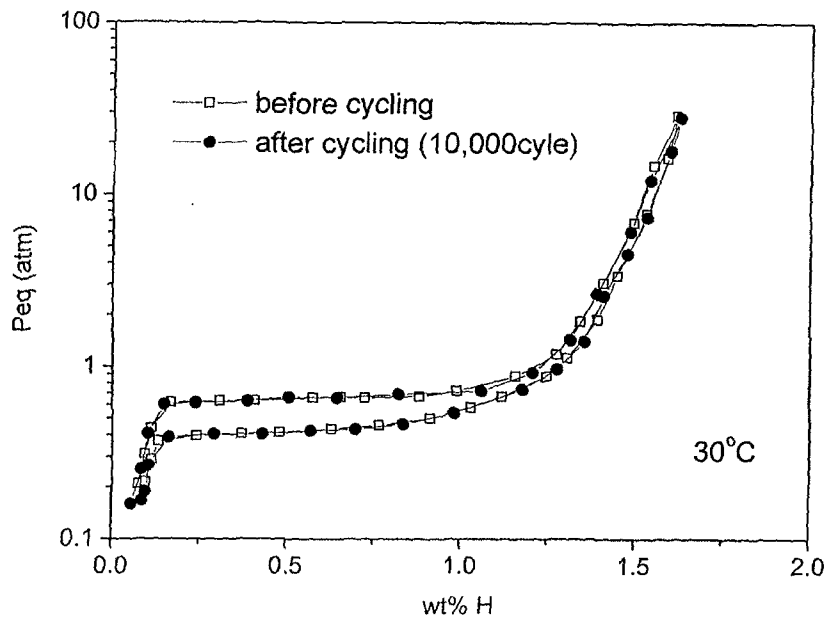


Fig. 27. The change of P-C-T curves of $Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{0.85}Fe_{1.15}$ during thermal cycling

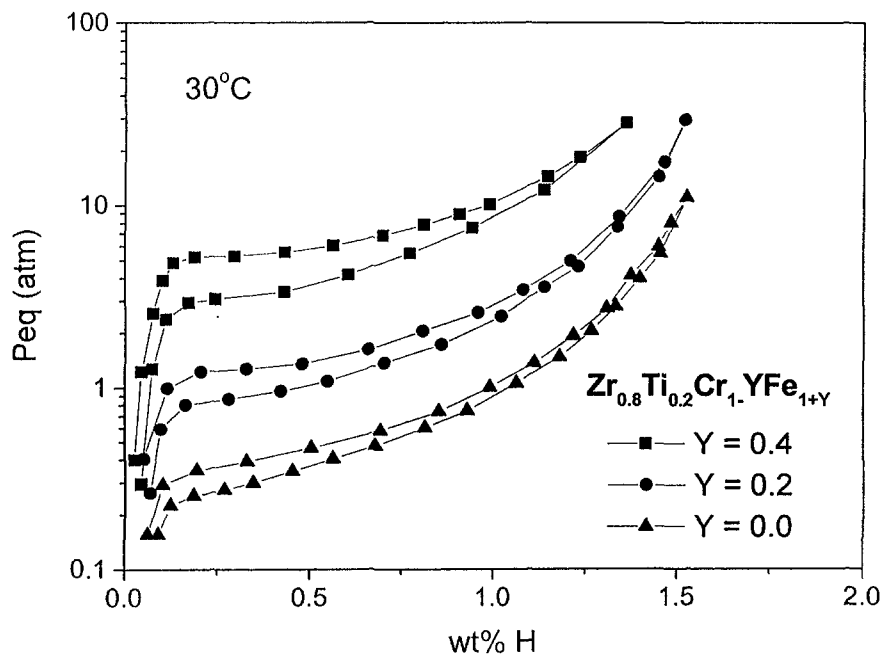


Fig. 28. P-C-T curves of $Zr_{0.8}Ti_{0.2}Cr_{1-Y}Fe_{1+Y}$ at 30°C

결과로부터 $Zr_{1-x}Ti_{1+x}Cr_{1-y}Fe_{1+y}$ 합금계 있어서 Zr 대신 Ti의 영향은 plateau 구간의 sloping 정도를 결정하며 Cr에 대한 Fe 치환효과는 hysteresis와 hydride stability에 영향을 미친다는 것을 알 수 있다.

$Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{1-y}Fe_{1+y}$ 합금들이 double-stage 승온시스템으로 사용되기 위해서는 Fig. 13에 나타난 것과 같은 조건을 만족시켜야만 하므로 각각의 상정된 폐열 원온도에서 이런 조건의 만족여부를 살펴보았다. (Fig.29-Fig.34) 승온용 수소저장합금으로 사용되기 위해서는 설정된 온도에서 수소이동의 구동력이 충분히 확보될 수 있도록 평형압력 차가 형성되어야 한다. 즉, 저장부 I 수소저장합금에서 저장부 II 수소저장합금으로의 온도변화에 의한 평형압력 구배, 저장부 II 수소저장합금에서 승온부 수소저장합금으로의 동일한 폐열원 온도에서의 평형압력 구배 및 승온부 수소저장합금에서 저장부 I 수소저장합금으로의 온도변화에 의한 평형압력 구배가 동시에 확보되어야 한다. 이러한 관점에서 여러 수소저장합금들의 온도변화에 대한 평형압력 변화를 검토한 결과 $Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{0.8}Fe_{1.2}$ 과 $Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{0.6}Fe_{1.4}$ 의 합금쌍이 저장부 I, 저장부 II 수소저장합금으로 가장 적합한 것을 알 수 있었고 이때 승온부 수소저장합금으로 $Zr_{0.95}Ti_{0.05}Cr_{0.9}Fe_{1.1}$ 을 선정할 경우 80도의 저온폐열을 최대 130도 까지 승온시킬 수 있음을 알 수 있다. 이러한 승온부, 저장부 I, 저장부 II 의 세 종류의 수소저장합금 쌍의 평형압력관계를 Fig. 35에 나타내었다. Fig.에 나타난 것과 같이 저장부 I($Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{0.8}Fe_{1.2}$)과 저장부 II($Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{0.6}Fe_{1.4}$) 수소저장합금에 의해 수소는 약 0.7 기압에서 20기압까지 압축이 가능하게 되고 이때의 수소이동 구동력으로 인해 수소는 저장부 II에서 평형압력이 3기압 내외인 승온부 ($Zr_{0.95}Ti_{0.05}Cr_{0.9}Fe_{1.1}$) 수소저장합금으로 이동하며 이론적으로 130도까지 승온이 가능하게 된다.

승온시스템의 이론적인 승온온도는 수소저장합금의 평탄압력관계에 의해 결정되게 되며 승온출력은 합금의 수소저장용량과 관계가 있다. 따라서 보다 낮은 온도의 열원을 구동력으로 하여 작동하기 위해서는 보다 우수한 평탄압력관계를 가지는 합금 쌍을 선정하는 것이 중요하며 승온출력을 증가시키기 위해서는 수소저장합금의 수소저장용량을 증가시키는 것이 필요하다. 보다 우수한 평탄압력관계를 가지기 위해서는 동일한 온도에서 합금 쌍 간에 평탄압력차가 확보되어야 하나 Zr계 수소저장합금의 경우 sloping 특성은 우수하나 hysteresis 특성이 다소 커 수소이동

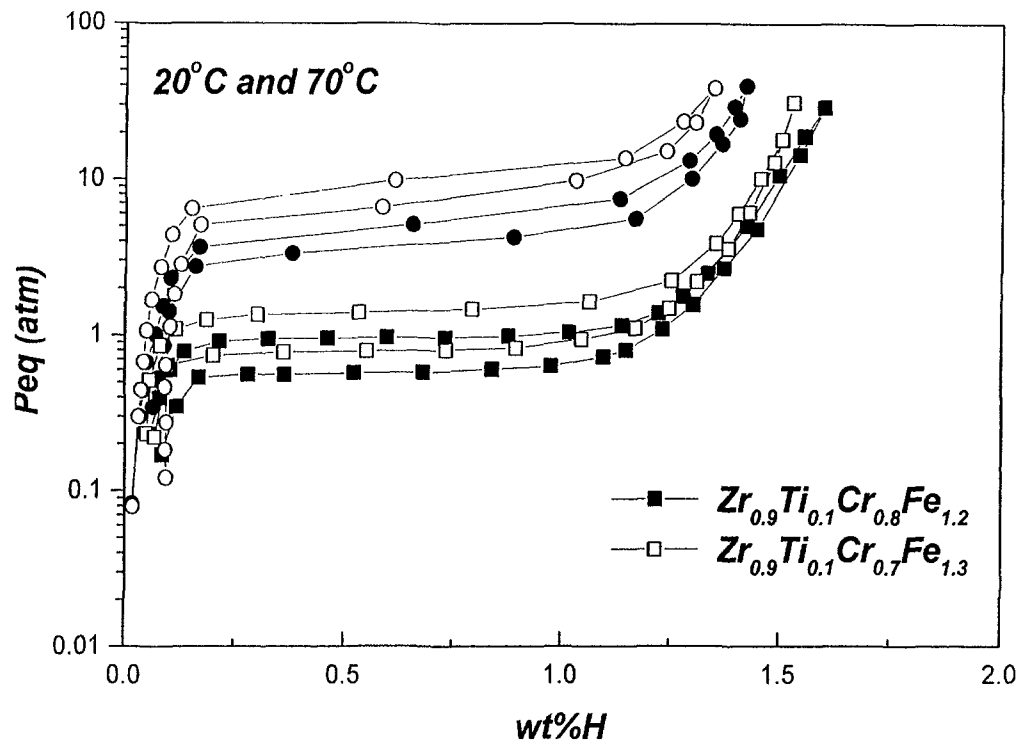


Fig. 29. The relation of plateau pressure between $Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{0.8}Fe_{1.2}$ and $Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{0.7}Fe_{1.3}$ at 20°C and 70°C

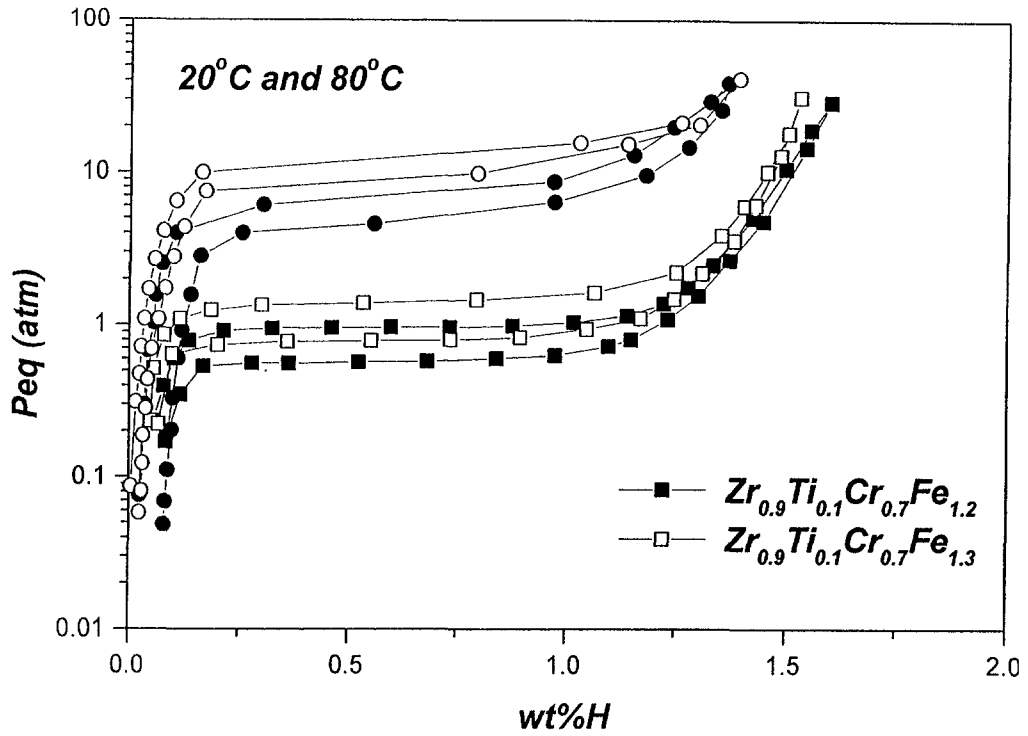


Fig. 30. The relation of plateau pressure between $Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{0.8}Fe_{1.2}$ and $Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{0.7}Fe_{1.3}$ at 20°C and 80°C

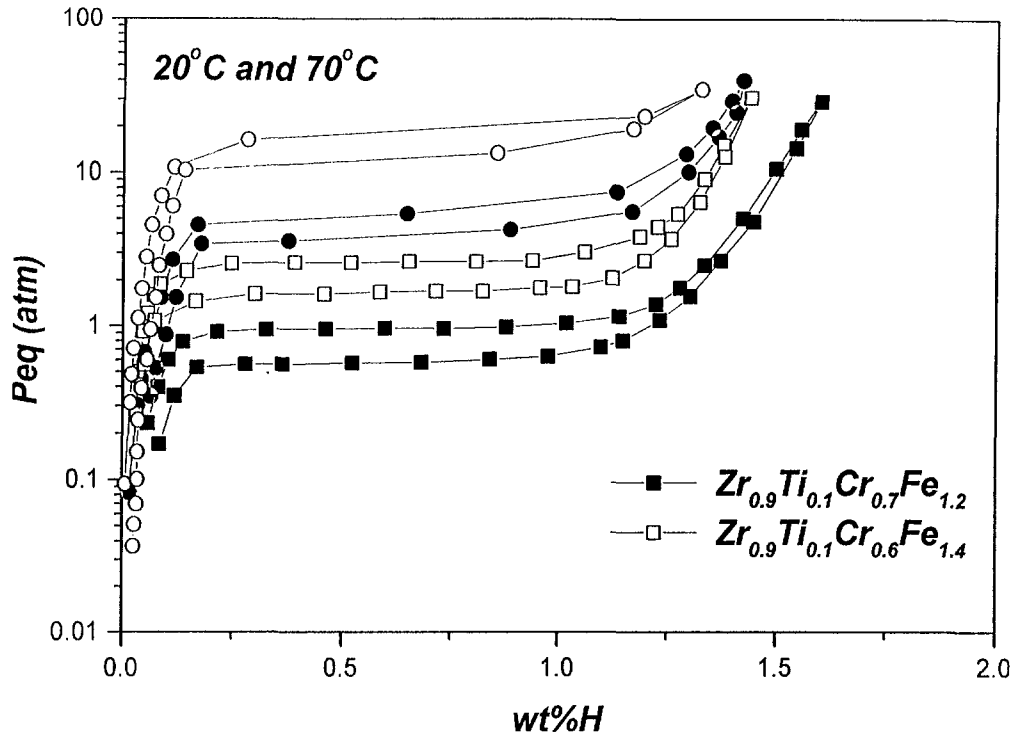


Fig. 31. The relation of plateau pressure between $Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{0.8}Fe_{1.2}$ and $Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{0.6}Fe_{1.4}$ at 20°C and 70°C

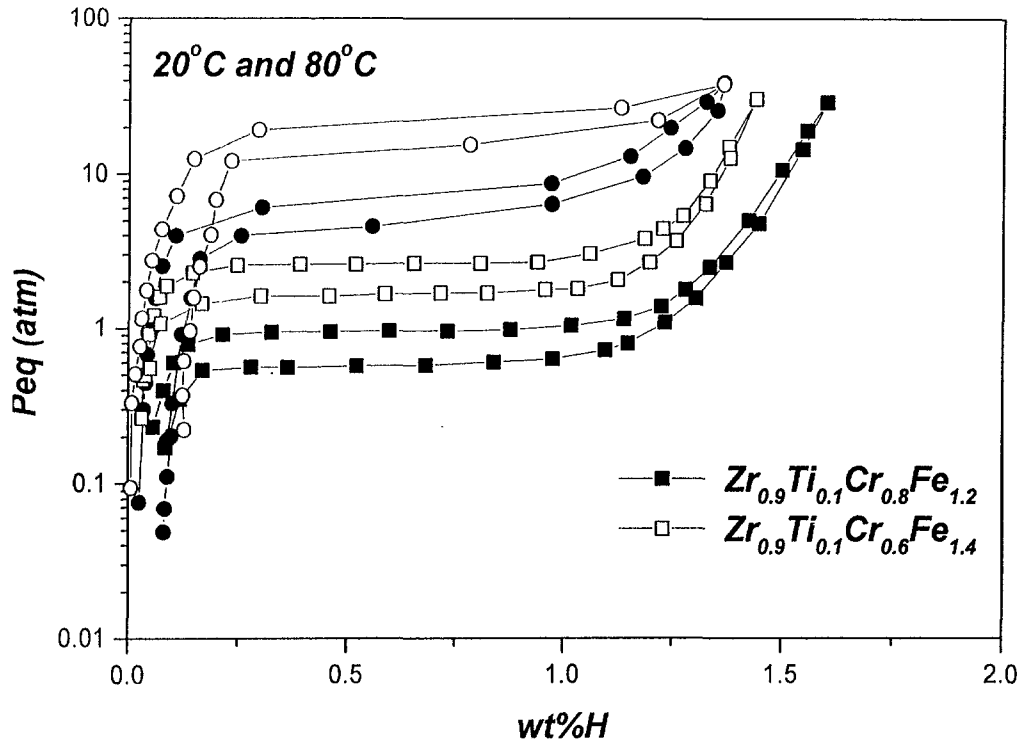


Fig. 32. The relation of plateau pressure between $Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{0.8}Fe_{1.2}$ and $Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{0.6}Fe_{1.4}$ at 20°C and 80°C

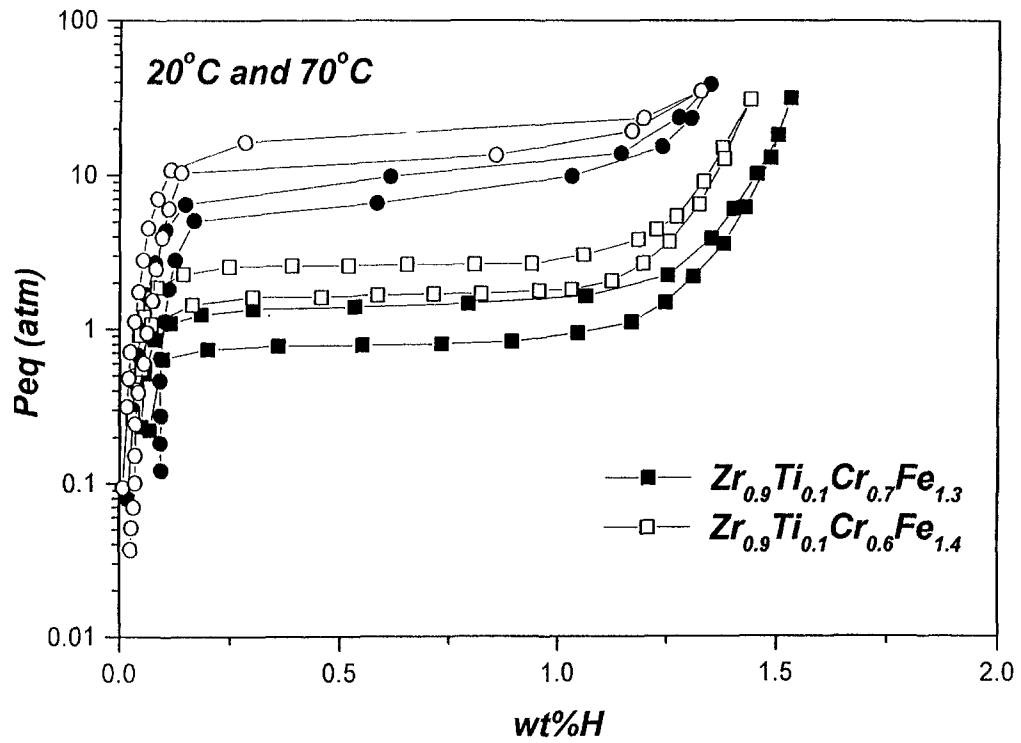


Fig. 33. The relation of plateau pressure between $Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{0.7}Fe_{1.3}$ and $Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{0.6}Fe_{1.4}$ at 20°C and 70°C

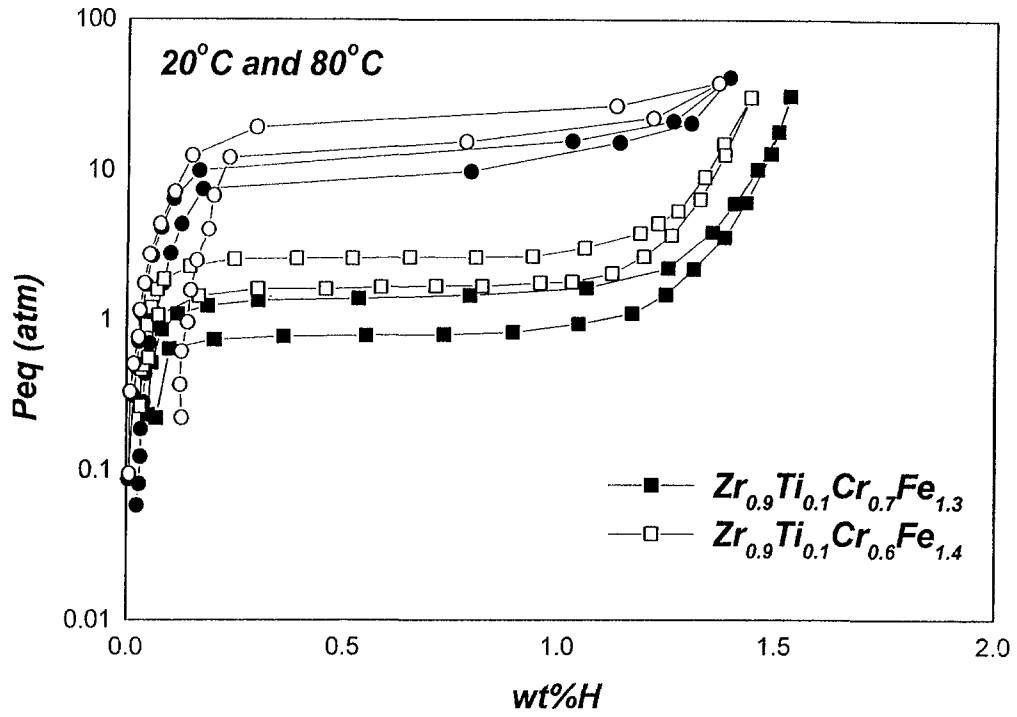


Fig. 34. The relation of plateau pressure between $Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{0.7}Fe_{1.3}$ and $Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{0.6}Fe_{1.4}$ at 20°C and 80°C

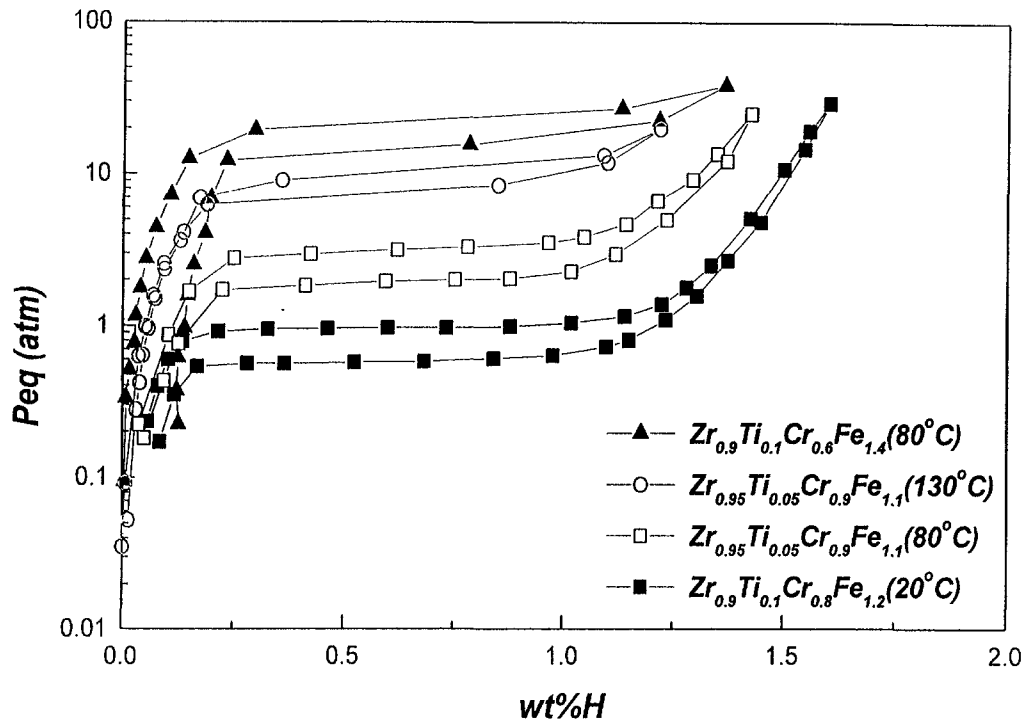


Fig. 35. The relation of plateau pressure among $Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{0.8}Fe_{1.2}$, $Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{0.6}Fe_{1.4}$ and $Zr_{0.95}Ti_{0.05}Cr_{0.9}Fe_{1.1}$

구동력이 감소하는 단점이 있다. 따라서 승온시스템의 성능을 향상시키기 위해서는 수소저장용량이 크면서도 hysteresis가 작은 수소저장합금의 개발이 요구되어 지며 이러한 특성을 만족시킬 수 있는 가능성이 있는 합금계로 Ti계 수소저장합금이 있다. 즉, 위에서 선정된 수소저장합금 쌍 중 일부를 수소저장용량이 크면서도 hysteresis가 작은 Ti계 수소저장합금으로 대체할 수 있다면 고성능의 승온시스템을 개발하는 것이 가능할 것으로 생각되어진다.

아. AB₂ type Ti계 수소저장합금의 설계

Ti계 수소저장합금 중 starting material로 Ti_{0.9}Zr_{0.1}Cr_{1.2}Mn_{0.8} 합금[27]을 선정하였다. 이 합금은 평탄압력은 30기압 내외로 높지만 기본적인 수소저장용량이 클 뿐 아니라 sloping 및 hysteresis 특성이 매우 우수한 장점을 가지고 있다. 따라서 제반특성을 감소시키지 않으면서 평탄압력을 낮출 수 있다면 MH 승온시스템용 수소저장합금으로서 매우 유망할 것으로 생각되어진다. 일반적으로 수소저장합금의 평탄압력은 hole size effect의 관점에서 수소의 침입 site의 크기를 증가시키거나 chemical effect 관점에서 수소와의 binding energy를 증가시킴으로서 낮출 수 있다고 알려져 있다. 이때 수소침입 site의 크기를 증가시키는 방법으로는 원자반경이 큰 원소를 치환하는 것이 있으며 침입 site에서 수소와의 binding 에너지를 증가시키는 방법으로는 수소와 친화력이 큰 원소를 치환하는 것이 있다. 이때 합금설계의 기본적인 접근방향은 평탄압력을 낮추면서도 ti계 합금의 수소저장용량을 최대한 확보하는 것이며 따라서 수소와의 binding energy를 증가시키는 chemical effect 관점에서 평탄압력을 낮추는 방법을 살펴보았다. 이러한 방법으로는 A part에서 Ti 대신 수소친화력이 큰 Zr을 치환하는 것과 B part에서 Cr, Mn 보다 원자반경이 큰 V과 같은 transition metal을 치환하는 방법이 있다.

Ti을 Zr으로 치환함에 따라 합금의 평탄압력이 크게 감소하는 현상(Fig. 36)을 나타내고 있는 것을 알 수 있는데, 이는 XRD 분석에서 Zr의 양이 증가함에 따라 a 및 c 축 lattice parameter가 모두 증가(Fig. 37)하는 것으로부터 Zr의 양 증가에 따른 cell volume의 증가와 Zr의 수소친화력이 큰 두 가지 요인이 동시에 작용하여 평탄압력이 크게 감소하였다고 볼 수 있다. 하지만 평탄압력의 감소 시

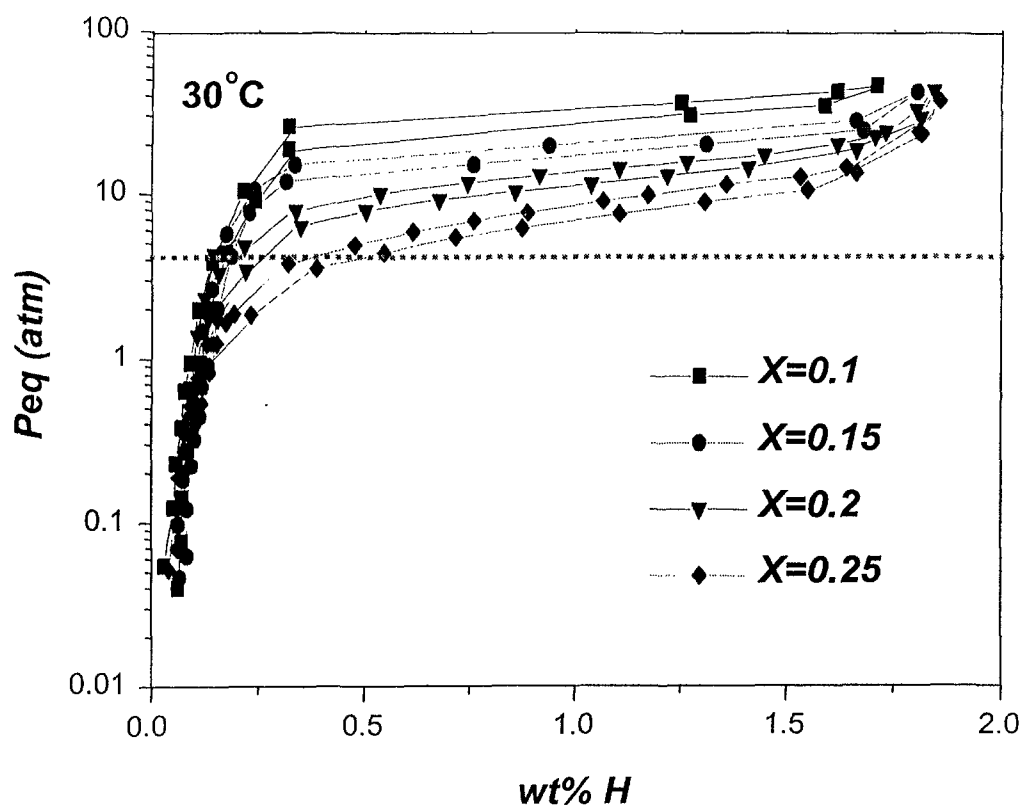


Fig. 36. PCT curves of $Ti_{1-x}Zr_xCr_{1.2}Mn_{0.8}$ ($X = 0.1-0.25$) alloys at 30°C

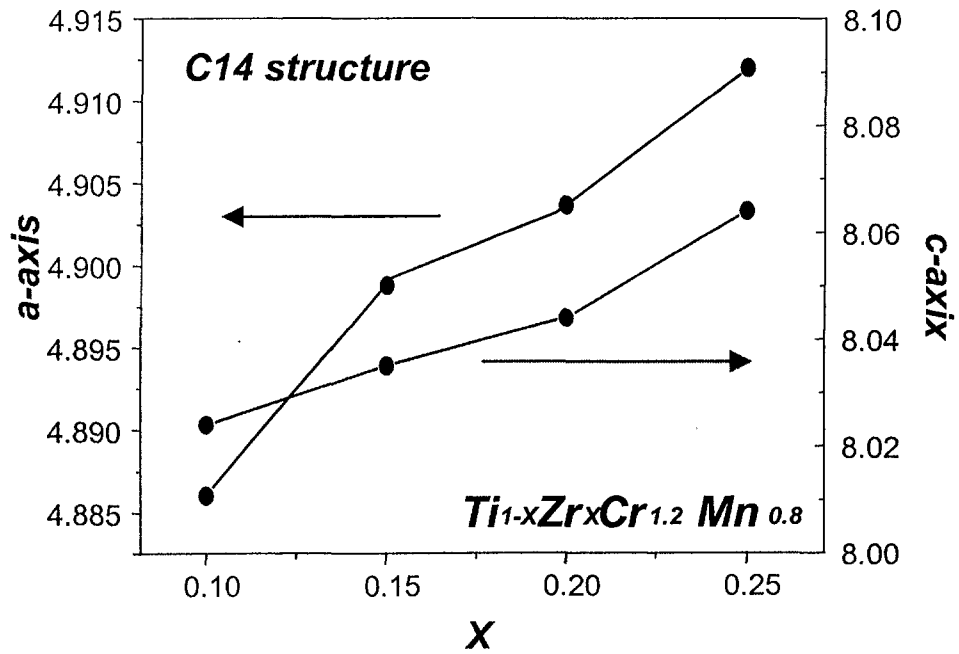


Fig. 37. The change of a- and c-axis calculated from the $Ti_{1-x}Zr_xCr_{1.2}Mn_{0.8}$ system

sloping 거동을 및 수소저장용량을 살펴보면 Zr의 양이 증가할수록 합금의 sloping 이 크게 증가하고 있는 것을 알 수 있으며 또한 가역적인 수소저장용량이 감소하는 현상을 관찰할 수 있다. 수소저장합금에서 sloping이 형성되는 경우 이는 MH 시스템에서의 성능저하현상을 유발하므로 이를 감소시키는 것이 필요하다. 일반적으로 수소저장합금에서의 sloping이 발생하는 원인은 에너지 level이 다른 다양한 수소침입 site가 형성되는 것에 기인한다고 알려져 있다. 이렇게 다양한 에너지레벨을 형성시키는 원인은 크게 거시적인 관점에서 합금 조성의 불균일성에 기인하는 것[23]과 미시적인 관점에서 chemical energy[35] 또는 strain energy effect[25]에 기인하는 것이 있는 것으로 알려져 있다. 이때 chemical energy effect는 수소가 침입하는 interstitial site의 최인접 구성원자의 다양성으로 인해 에너지 레벨이 세분화되는 현상을 말하며 strain energy effect는 interstitial site의 크기가 변화하여 에너지레벨이 세분화되는 현상을 말한다. 따라서 현재까지 설계된 합금의 sloping 발생원인을 고찰하기 위해서는 이 두 가지 측면에서 접근해야 한다. 이때 조성의 불균일성에 기인한 sloping의 경우 합금의 균질화 처리를 통하여 쉽게 개선할 수 있으므로 먼저 가장 sloping이 크게 나타나는 $Ti_{0.75}Zr_{0.25}Cr_{1.2}Mn_{0.8}$ 합금을 선정하여 균질화처리를 수행하였다. 이때 균질화 처리는 Ar분위기에서 1100 °C 온도에서 20 시간동안 수행하였다. 그러나 이러한 균질화처리 후 수소화반응특성 (P-C-T 곡선, Fig. 38)을 살펴본 결과 sloping 특성이 개선되지 않는 것으로 보아 Ti-Zr-Cr-Mn계 합금의 sloping은 chemical energy 또는 strain energy effect와 같은 microscopic한 인자에 영향 받는다는 것을 확인할 수 있다. 따라서 sloping 거동을 보다 정확히 관찰하기 위해서는 수소가 침입하는 site의 분포를 고찰하는 것이 필요하고 이를 관찰하기 위하여 열분석 (thermal desorption analysis)를 수행하였다. Fig. 39는 열분석시 나타날 수 있는 수소방출 거동을 schematic하게 표시한 것으로 이때 peak이 나타나는 온도는 binding energy의 크기를 비교할 수 있는 척도이고, peak의 넓이는 방출된 수소의 양을 비교할 수 있는 척도이다. 즉, 낮은 온도에서 발생하는 peak은 낮은 energy level의 site에서 수소가 방출되는 것을 의미하고, 높은 온도에서 발생하는 peak은 높은 energy level의 site에서 수소가 방출됨을 의미한다. 따라서 peak의 수가 증가하는 것과 peak의 면적이 넓다는 것의 물리적 의미는 수소와 결합할 수 있는 site의 수가 증가하거나 장입된 수소의 양이 많음을 의미한다. 따라서

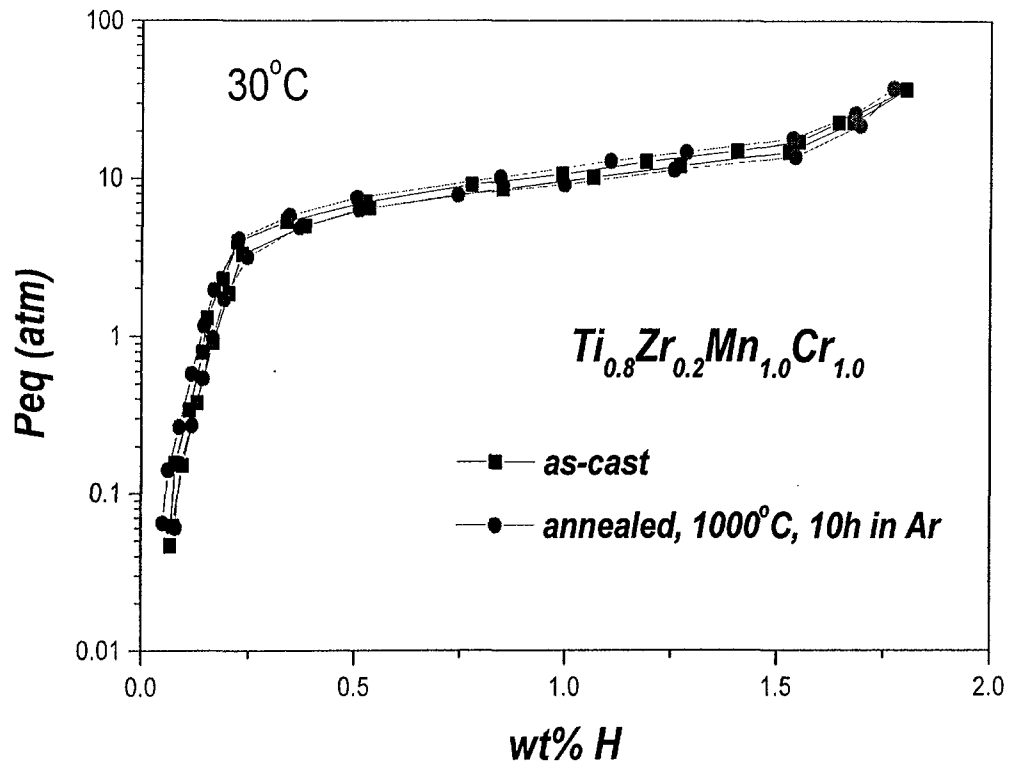


Fig. 38 PCT curves of $Ti_{0.75}Zr_{0.25}Cr_{1.2}Mn_{0.8}$ alloys before and after annealing treatment at 30 °C

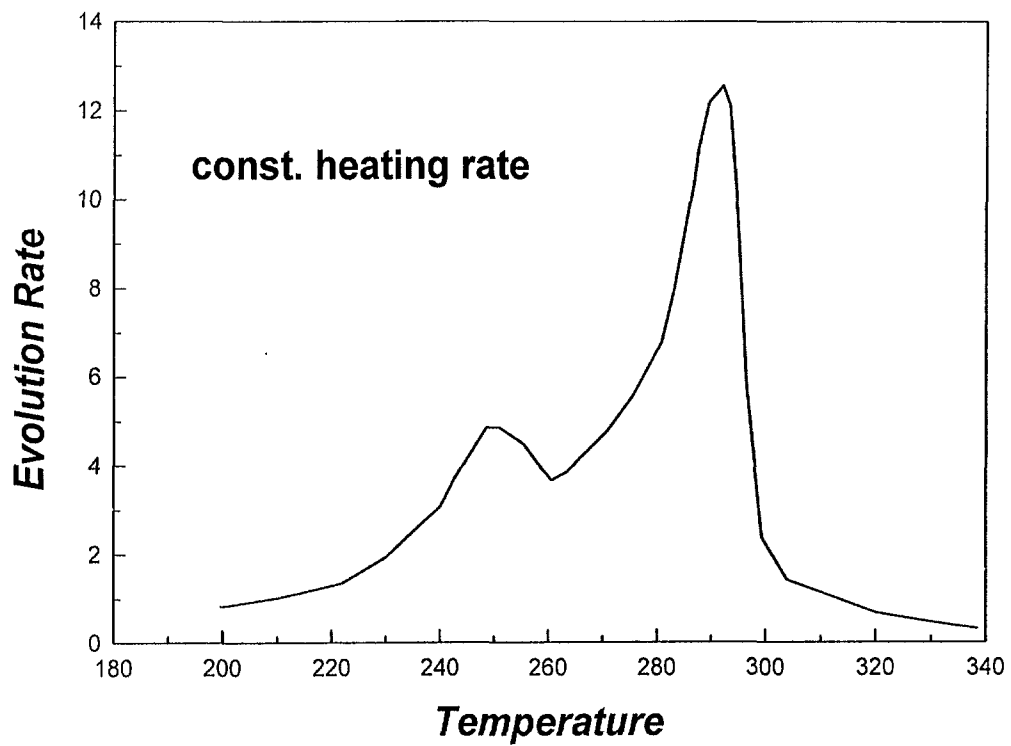


Fig. 39. Schematic diagram of the thermal desorption spectra

이러한 원리를 바탕으로 앞서 sloping 거동을 관찰한 Ti-Zr-Mn-Cr계 합금에서의 열분석을 수행하였다. 먼저 Zr의 양을 증가시키는 경우 수소방출거동을 살펴보았는데, 가장 sloping 특성이 우수한 $Ti_{0.85}Zr_{0.15}Mn_{0.8}Cr_{1.2}$ 의 경우 하나의 수소방출 peak이 관찰된 반면 Zr의 양이 증가할수록 여러 온도범위에서 수소방출 peak이 나타나는 것을 알 수 있다(Fig. 40). 이는 앞서 관찰한 Zr 양의 증가에 따른 sloping이 커지는 현상과 잘 일치하는 것을 알 수 있다. J. J. Didisheim 등[36]은 AB_2 type 합금에서 수소가 침입할 수 있는 site는 크게 A_2B_2 site와 AB_3 site가 있는데 실제 수소가 침입하는 site는 주로 A_2B_2 site라고 보고하였다. 이로부터 Zr 치환 시 peak의 수가 하나에서 세 개로 분리되는 것은 sloping 특성이 우수한 $Ti_{0.85}Zr_{0.15}Mn_{0.8}Cr_{1.2}$ 합금의 경우 Ti_2B_2 site에 수소가 침입하고 Ti보다 수소친화력이 큰 Zr이 치환된 $Ti_{0.75}Zr_{0.25}Mn_{0.8}Cr_{1.2}$ 합금의 경우 Ti_2B_2 site, $TiZrB_2$ site, Zr_2B_2 site로 수소 침입 site가 세분화됨으로 인한 것으로 생각할 수 있다. 그러나 이러한 수소침입 site의 세분화 현상은 strain energy effect에 의해서도 발생할 수 있으므로 Zr 치환에 따라 합금에 strain이 형성되는 지 여부를 관찰하기 위해서 XRD 분석을 수행하였다(Fig. 41). XRD 분석결과에 나타난 것과 같이 Zr의 양이 증가할수록 peak intensity가 작아지고 broadening해지는 현상을 나타내고 있다. Ti-Zr-Cr-Mn 합금계의 경우 Zr과 Ti의 원자반경차이에 의해 유발될 수 있다. 일반적으로 수소저장합금에서의 합금 내에 형성된 lattice strain은 XRD peak의 FWHM 값으로부터 측정이 가능하다고 알려져 있다[25]. 참고로 FWHM 값과 strain energy는 비례관계에 있다. 따라서 Ti을 Zr으로 치환한 경우에 대해 FWHM 값을 측정하고 이를 sloping 거동과 비교를 하였다(Fig. 42). 합금내부의 lattice strain 정도와 합금의 sloping 거동이 잘 일치하는 것을 알 수 있다. 즉, Ti-Zr-Cr-Mn계에서의 sloping 특성은 strain energy effect로 설명이 가능함을 알 수 있다. 따라서 Ti 계 합금의 sloping 특성을 향상시키기 위해서는 합금의 lattice strain을 감소시켜야 함을 알 수 있다. 박종만 등[25]은 strain energy effect가 sloping의 주요원인인 Zr-Ti-Cr-Fe계 합금에서 원자반경이 작은 Ti을 Zr대신 치환하는 경우 lattice strain을 최소화할 수 있었고 이때 plat한 평탄구간을 얻을 수 있었다고 보고하고 있다. 따라서 원자반경이 큰 Zr으로 치환함에 따라 형성된 lattice strain은 보다 원자반경이 작은 원소(Fe, Co, Ni, Cu)를 치환함으로써 감소시

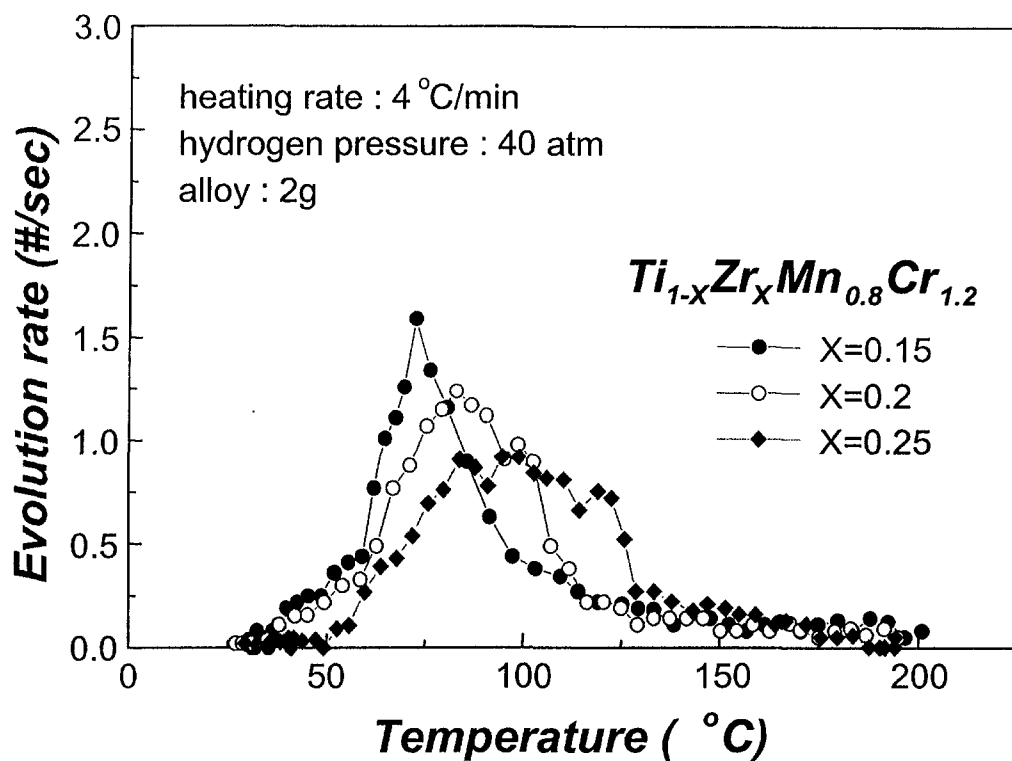


Fig. 40. Thermal desorption spectra of $Ti_{1-x}Zr_xCr_{1.2}Mn_{0.8}$ ($X = 0.1- 0.25$) alloys

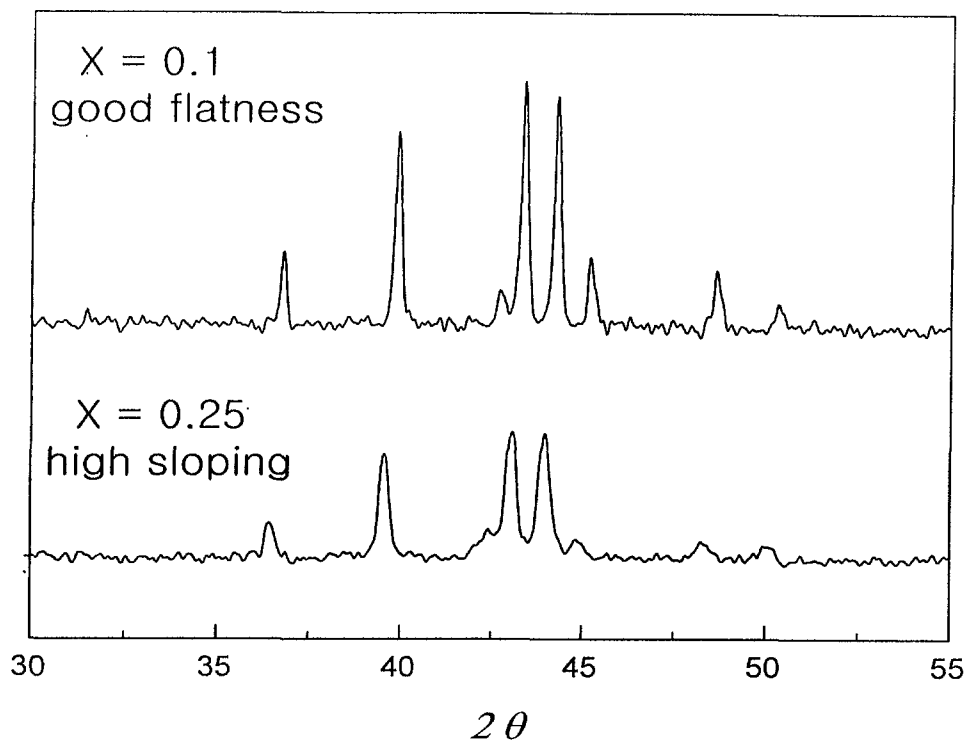


Fig. 41. The changes of X-ray diffraction patterns of $\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Cr}_{1.2}\text{Mn}_{0.8}$ ($X = 0.1, 0.25$) alloys

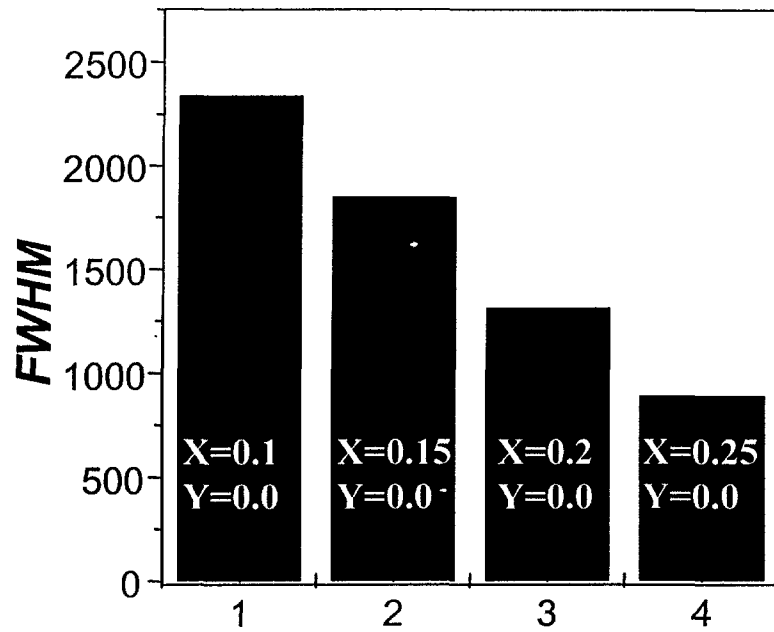


Fig. 42. The changes of FWHM of (112) diffraction peak

키는 것이 가능한 것으로 생각되어지며 각각에 대한 영향을 고찰한 결과 원자반경이 가장 작은 Cu의 치환 시 sloping 감소효과가 가장 우수하게 나타났다(Fig. 43). 그러나 원자반경이 작은 원소를 치환하는 경우 hole size effect에 의해 평탄압력이 증가되고 수소저장용량이 감소되는 현상을 나타내고 있다. 이러한 평탄압력 증가 및 용량감소는 transition metal 중 수소와 친화력이 있고 transition metal 중 원자반경이 가장 큰 V을 치환함으로써 해결할 수 있다. 이때 sloping 증가시키지 않으면서 수소저장용량을 증가시키기 위하여 V과 Cu의 비를 최적화하는 합금설계를 수행하였으며 이를 통해 최종적으로 $\text{Ti}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{Cr}_{1.05}\text{Mn}_{0.8}\text{V}_{0.05}\text{Cu}_{0.1}$ 합금을 개발하였다(Fig. 44). 이 합금은 수소저장용량이 1.9 wt %로 클 뿐 아니라 sloping 및 hysteresis와 같은 제반특성이 우수한 특성을 나타내고 있고 온도에 따른 vant' Hoff plot 으로부터 수소화 반응열이 7 kcal/mol H_2 임을 알 수 있었다.

이 합금은 평탄압력이 6 atm 내외이므로 중간부합금으로 적당하며 Zr계 합금인 $\text{Zr}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{1.4}$ 합금과 $\text{Zr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{Cr}_{0.85}\text{Fe}_{1.15}$ 합금을 저장부와 승온부합금으로 각각 사용할 경우 이론적으로 70 °C 이하의 폐열원을 회수할 수 있다.

또한 현재까지 개발한 합금계들을 조합할 경우 이외에도 다양한 폐열원을 회수할 수 있다. 예를 들어 저장부 $\text{LaNi}_{4.8}\text{Al}_{0.2}$ 과 승온부 $\text{Zr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{Cr}_{0.8}\text{Fe}_{1.2}$ 합금쌍의 경우 100 °C의 폐열원을 회수하여 130 °C의 승온온도를 얻을 수 있으며, 저장부 $\text{Zr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{Cr}_{1.2}\text{Fe}_{0.8}$, 저장부 $\text{Zr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{Cr}_{0.85}\text{Fe}_{1.15}$, 승온부 $\text{Zr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{Cr}_{1.4}\text{Fe}_{0.6}$ 합금쌍의 경우 130 °C의 폐열원을 회수하여 170 °C 이상의 승온온도를 얻을 수 있다.

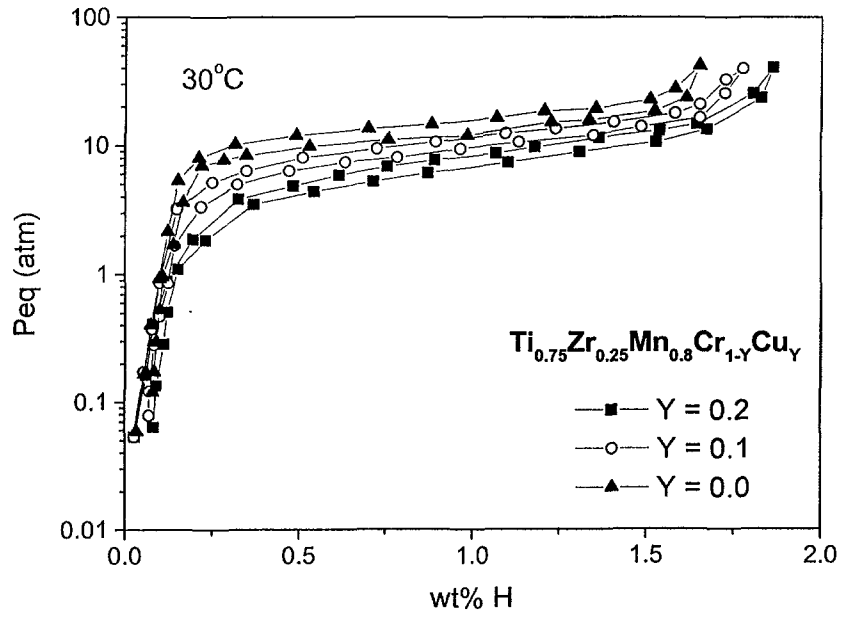


Fig. 43. PCT curves of $Ti_{0.75}Zr_{0.25}Mn_{0.8}Cr_{1.2-Y}Cu_Y$ ($Y = 0.0-0.2$) alloys at 30°C

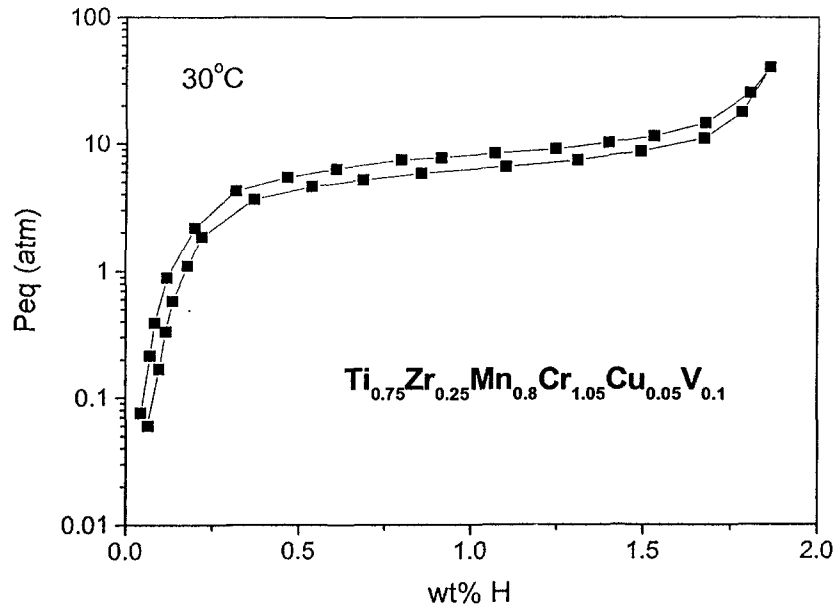


Fig. 44. PCT curves of $\text{Ti}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{Mn}_{0.8}\text{Cr}_{1.05}\text{Cu}_{0.05}\text{V}_{0.1}$ alloy at 30°C

제 2 절. 선정된 수소저장합금 쌍의 대량 용해 및 대량 용해 조건 분석

선정된 최적의 수소저장합금을 시스템에 적용하기 위해서는 각 합금 당 최소 20 kg의 양이 필요하다. 합금의 특성을 확인하기 위하여 사용한 arc-melting 방법은 한번에 용해할 수 있는 합금의 최대량이 수십 g 정도에 지나지 않아 수소저장합금을 실제 응용분야에 사용하기 위해서는 대량용해를 하여야만 한다. 예를 들어 3차년도의 경우 평균적으로 50 kg 씩 세 종류, 총 150 kg의 합금이 필요하고 용해 및 분쇄 시 합금손실을 고려하여 각 180 kg 가량의 용해가 요구된다. 참고로 50 kg 급의 VIM의 경우 이는 철을 기준으로 한 것이므로 실제 수소저장합금의 용해가능량은 30 kg이다. 따라서 각각 2회씩 6회의 대량용해가 요구되고 30 kg 급의 경우 각각 3회씩 9회의 대량용해가 요구된다. 그런데 수소저장합금은 산화분위기에 민감한 특성을 나타내기 때문에 일반적으로 용해 방법은 VIM(Vacuum Induction Melting) 방식을 이용한 대량용해가 주를 이루고 있다. VIM을 이용한 대량용해의 경우 그 용량이 수십 kg에서 수 ton으로 다양하고 제조된 합금은 ingot형태이므로 이를 분쇄하여 사용하게 된다. 이렇게 제조된 수소저장합금은 일반적으로 편석 및 제2상의 존재로 인하여 소량제조 된 수소저장합금에 비해 그 성능이 저하되는 특성이 있어 이를 해결하기 위하여 열처리를 수행하거나 근본적으로 다른 제조공정인 ball milling 방법 등을 통한 합금화에 의한 제조를 하기도 한다. 하지만 이러한 방법들은 여전히 최적화를 위한 연구 및 부가공정에 대한 부담으로 인해 유망한 방법으로 생각되지는 않는다. 따라서 합금의 생산성 및 채산성을 고려할 때 대량용해 시 용해조건을 최적화하는 것이 매우 중요하다고 할 수 있다.

대량용해에서 공정변수가 될 수 있는 것으로는 합금의 장입순서, 도가니의 종류 및 냉각속도 등을 들 수 있다. 이외에도 합금의 용해 중 evaporation을 고려하여 추가로 장입하는 방법도 있다. 이중 중요한 것은 도가니 종류와 냉각속도의 조절이라고 할 수 있다. 도가니의 종류로는 알루미늄 도가니, graphite 도가니, 마그네시아 도가니 등이 있다. 일반적으로 Ti, Mn계 합금이 주요원소인 경우 원소자체가 전기장에 의한 유도로 일으키지 못하므로 Al 도가니를 사용할 경우 용해에 어려움이 있어 이러한 경우 자체로 발열체의 역할을 하는 Graphite 도가니를 사용하게 된

다. 그 외에도 주요 원소의 용점이나 각 도가니와의 반응성을 고려하여 적당한 도가니를 선정하는 것이 중요하다.

합금을 용해한 이후에는 형성된 용탕(주물)을 응고시키기 위한 casting과정이 있다. casting과정은 그 방식에 따라 응고조직에 큰 영향을 주고 이는 바로 합금의 특성과 직결되므로 매우 중요한 과정이다. 일반적으로 서냉을 시킬 경우 미세조직이 조대화되고 제2상이 형성될 가능성이 크다. 반대로 급냉을 시킬 경우 합금개발 시 사용되는 소량용해 용 arc melting에 의한 합금의 조직과 유사해진다. 현재까지 많은 연구가들에 의해 합금용해 시 냉각속도가 합금의 내부조직에 미치는 영향 및 그러한 조직의 변화가 열역학적인 성질 및 전기화학적인 성질에 어떠한 영향을 미치는가에 대한 연구가 일부 보고된 바 있으나 이들은 대부분이 특정합금에서의 특성을 고찰하거나 개별적인 다른 조건에서의 연구결과이기 때문에 체계화되지 않은 문제점이 있어 이에 대한 연구가 절실히 요구되고 있다.

주로 사용되는 casting 방법으로는 다음과 같이 3가지가 있다.

- (1) 노냉 : 도가니 내에서 직접 응고시키는 방법으로 장시간이 소요되는 방법
- (2) Mold casting : 용탕을 주철로 만든 mold에 부어서 냉각시키는 방법
- (3) 급냉 : 용탕을 mold에 부어서 냉각시키는 방법은 같지만 mold에 냉각수를 흘려주어 급속히 냉각을 시키는 방법

본 연구의 경우 포항제철연구소 및 광양제철연구소의 VIM을 이용하여 용해를 수행하였다. 위 기관의 경우 모두 mold casting 방법을 사용한다. Fig. 45 (a), (b), (c)는 광양제철연구소의 VIM 장비와 도가니 및 mold의 사진을 나타낸 것이다. 일반적으로 Fig. 45 (b)에 나타난 것과 같이 처음 알루미늄 도가니를 장착한 경우 도가니 자체에 수분 및 표면에 불순물이 함유되어 있어 초기 용해 시 반응에 의해 합금특성이 저하되는 경향을 나타내었다. 따라서 이를 감안하여 먼저 baking 처리를 수행한 다음 전해철로 1회의 용해를 수행한 후 실직적인 용해를 수행하였다. Fig. 46, 47, 48은 2차년도에 선정된 저장부 I, 저장부 II와 승온부 수소저장합금의 소량용해와 대량용해 한 후 수소저장특성을 살펴 본 것이다. 저장부 I 합금의 경우 1차 용해된 수소저장합금은 수소를 약간 장입 하였을 경우 소량용해의 경우와 유사한 특성을 나타내나 수소의 장입량이 증가함에 따라 sloping 현상이 발생함을 알 수 있다. 이는 Fig. 49에 나타난 것과 같이 용해 시 slag가 형성된 것으로부터 합금의 조성

에 변화가 생겼기 때문인 것으로 생각할 수 있고 SEM 분석 결과 (Fig. 49)로부터 slag 형성에 인해 합금조성에 있어서의 stoichiometry가 맞지 않아 수소저장능력이 작은 제2상이 형성되어 수소저장 site가 증가함으로 인해 sloping이 형성되는 것으로 예측할 수 있다. 이러한 원인을 살펴보면 1차용해 시 모든 원소를 모두 장입하고 용해를 수행하여 용해시간이 길어지는 현상을 나타냈으며 이에 따라 slag 발생율이 증가한 것으로 예측된다. 따라서 slag를 감소시키기 위해서는 먼저 상대적으로 유도가 쉬운 전해철 및 Zr을 먼저 장입하여 용탕을 형성시킨 후 용융점이 높은 Cr 및 Ti을 첨가하여 용해하는 것이 필요하다는 것을 알 수 있었다. 이와 같은 과정에 의해 중간부 수소저장합금의 용해를 수행하였다. 그 결과 중간부 합금에 비해 합금의 특성이 크게 향상되었으나 여전히 수소저장용량이 감소하는 현상을 보이고 있었다. 이러한 원인은 Ti을 추가 첨가 시 비산되어 그을음이 형성되는 현상으로부터 합금 내 Ti 양이 감소하기 때문인 것을 알 수 있다. 따라서 Ti 추가 장입할 때 조성비보다 잉여량의 첨가가 요구되어지고 따라서 2차 용해 시 5%를 추가하여 용해하였다. 그 결과 2차 용해한 합금은 소량용해 할 때의 특성에 거의 일치하는 특성을 얻을 수 있었다. 마지막으로 승온부 수소저장합금의 경우 1차 용해된 합금의 특성이 매우 저조하게 나타난 것을 알 수 있는데 (Fig. 48) 이는 Fig. 50에 나타난 것과 같이 용해 후 오작동으로 인해 냉각조건이 맞지 않아 표면에 다량의 산화피막이 형성된 것에 기인한다. 이것으로부터 VIM 용해과정에서 용해과정의 도가니 선택, 합금 장입 순서, 용탕 온도 등의 용해조건 외에도 냉각속도 및 진공도와 같은 용해 후 용탕을 처리하는 과정 또한 중요한 요인임을 알 수 있다. 따라서 승온부 합금의 2차 용해에서는 진공도 유지 및 Ar purging 의 방법을 통하여 chamber 내부의 산화가능성을 최대한 감소시킴으로서 최종적으로 소량용해 시의 95% 이상의 성능을 나타내는 합금을 제조할 수 있었다.

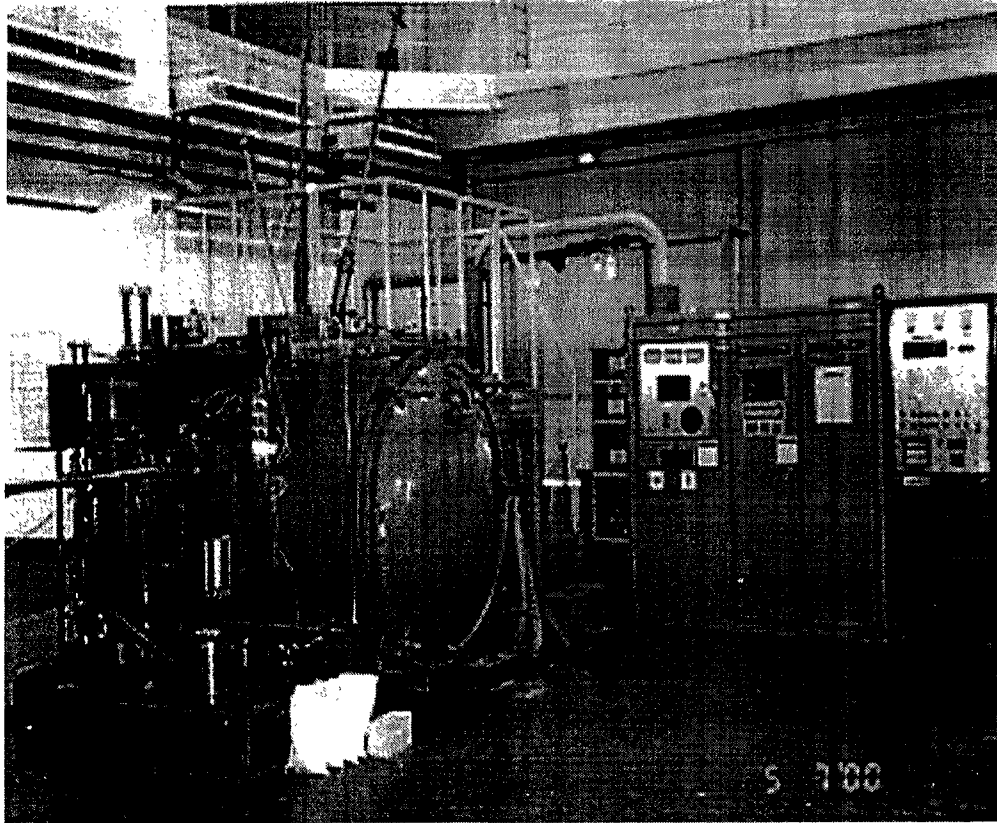


Fig. 45 (a) Photo of the used VIM

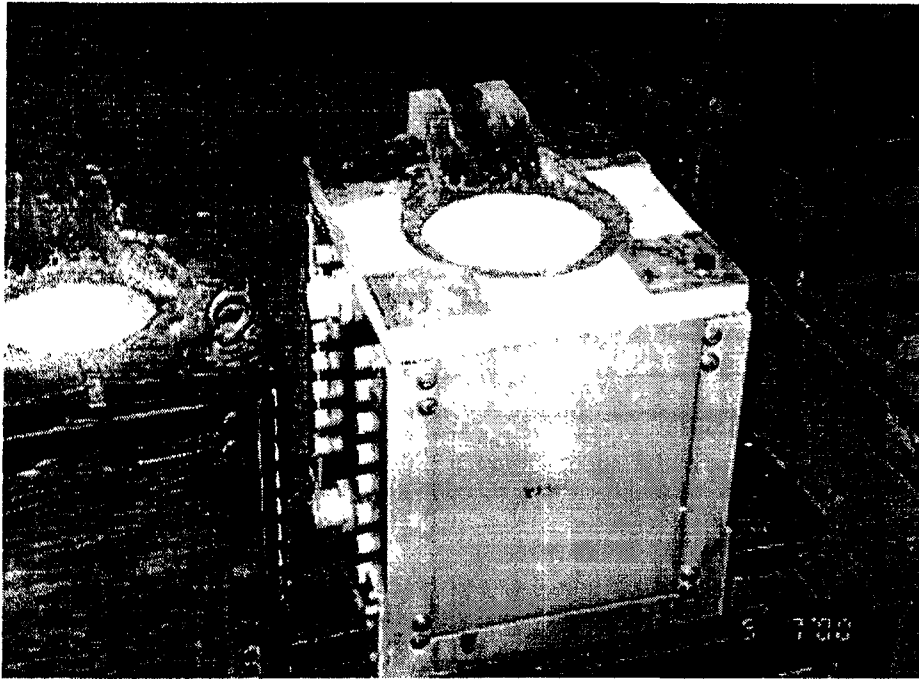


Fig. 45 (b) The furnace used in VIM

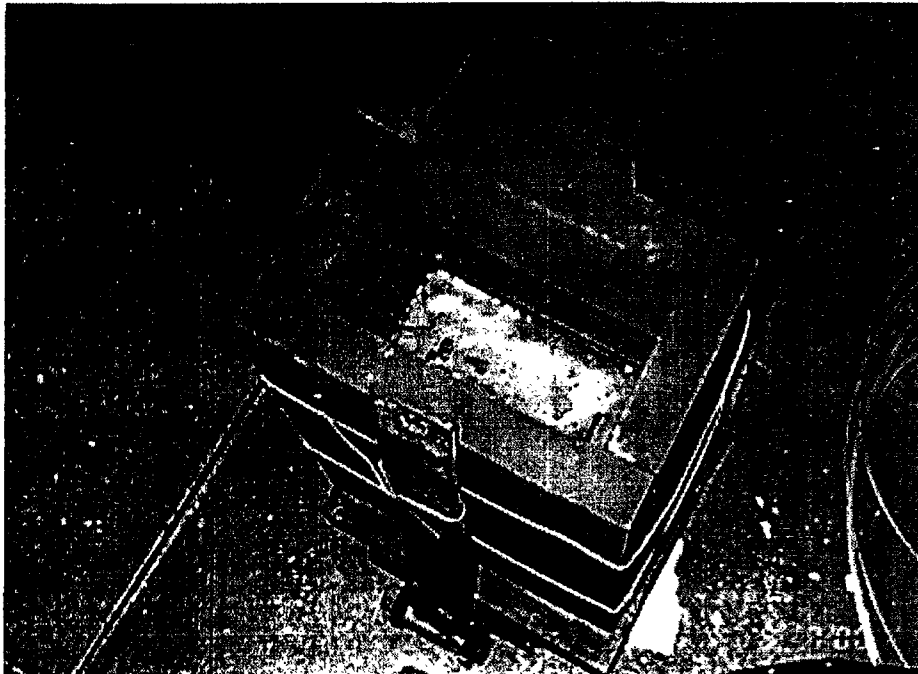


Fig. 45 (c) The metal hydride ingot purged in mold

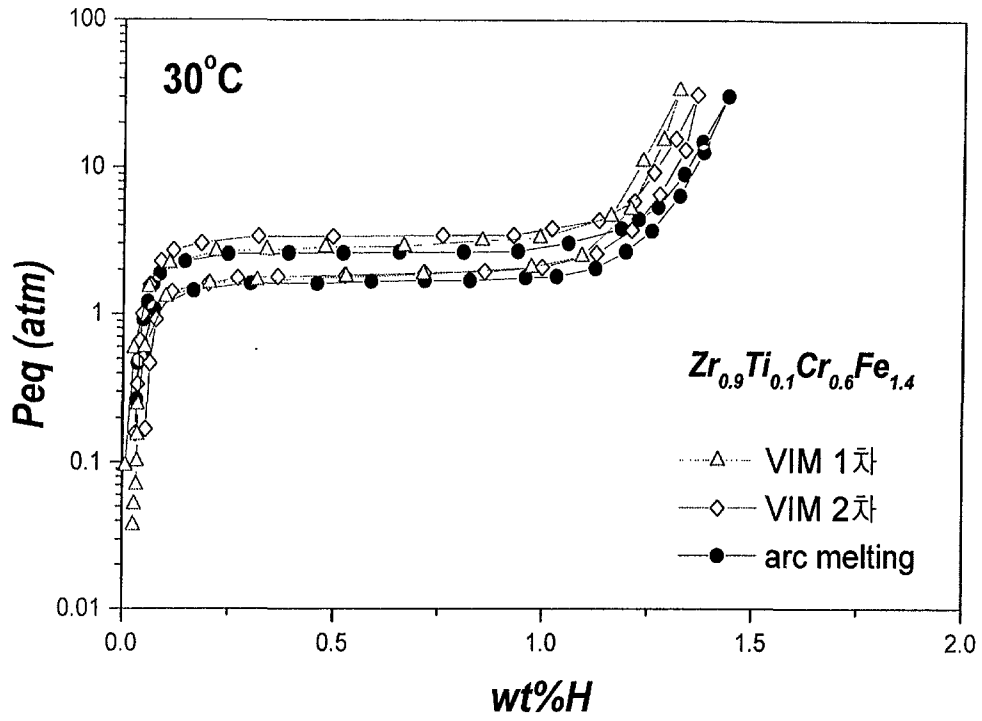


Fig. 46. P-C-T curves of $\text{Zr}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{1.4}$ after VIM .

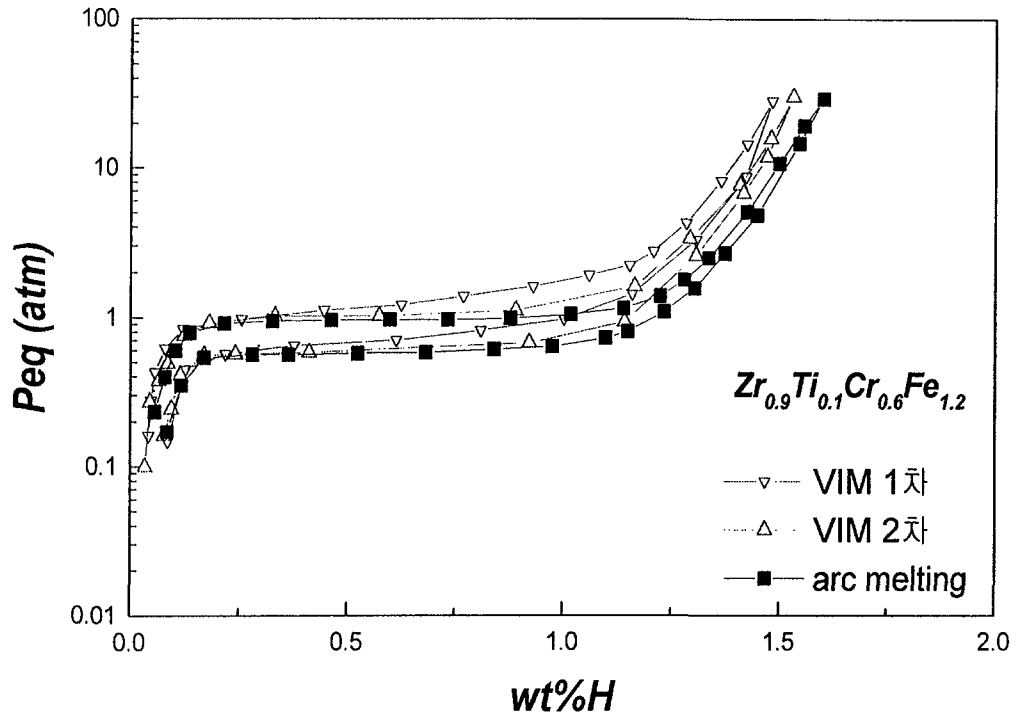


Fig. 47. P-C-T curves of $Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{0.8}Fe_{1.2}$ after VIM

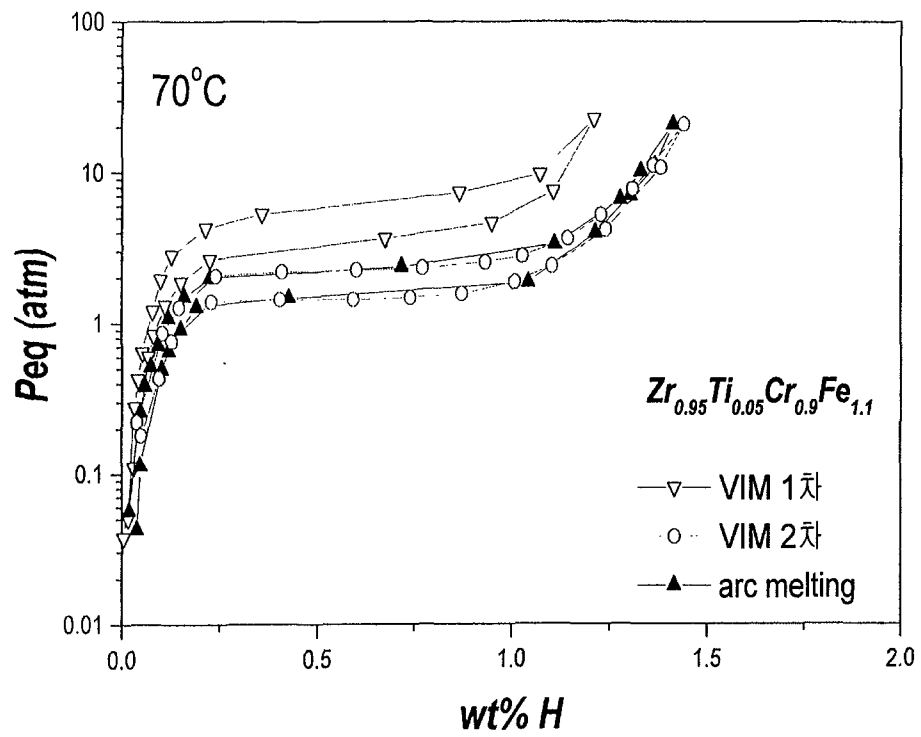


Fig. 48. P-C-T curves of $\text{Zr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{Cr}_{0.9}\text{Fe}_{1.1}$ after VIM

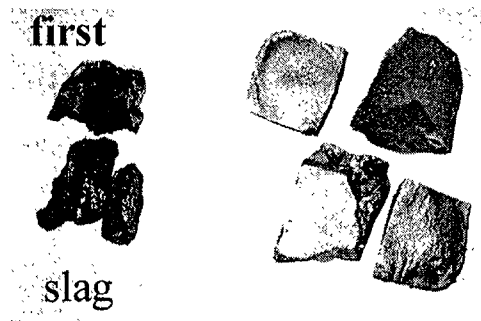
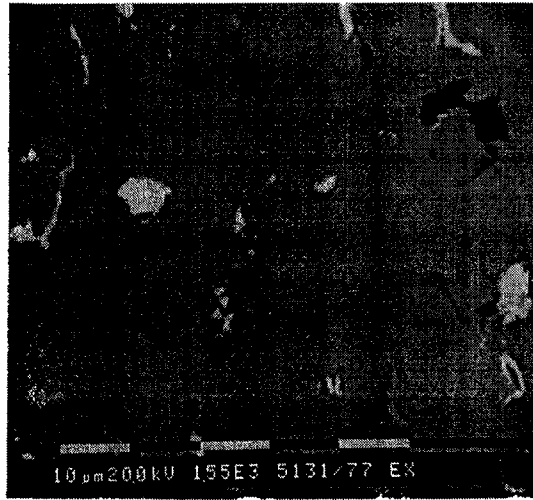
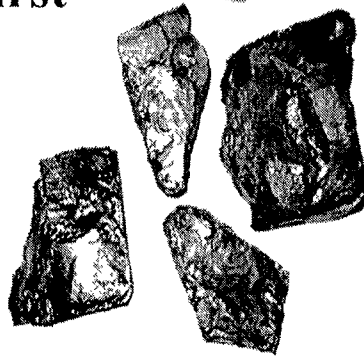


Fig. 49. Photo of ingot and SEM of $Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{0.6}Fe_{1.4}$ alloy

first



Oxidized

second



Fig.50. Photo of ingot and SEM of $Zr_{0.95}Ti_{0.05}Cr_{0.9}Fe_{1.1}$ alloy

제 3 절. Double-stage MH 승온시스템의 설계 및 제작

1. 반응관의 설계 및 제작 (Water-circulation type)

MH 승온시스템에서 수소저장합금의 설계에 못지 않게 중요한 요소가 반응관의 설계이다. 본 연구에서 개발된 합금들의 경우 수소화반응속도가 1분 이내에 90% 가량 완료될 정도로 매우 빠르기 때문에 수소화반시 많은 열을 동반하게 되고 따라서 이러한 열을 이용하여 승온에 활용이 가능하다. 그러나 발생된 열이 반응관 외부로 급속히 방출되지 못하면 반응관 내부의 온도가 증가하여 합금의 van't Hoff plot에 나타난 것과 같이 평탄압력의 변화를 유발하고 이는 곧 수소이동구동력을 감소시키는 효과를 나타낸다(Fig. 8). 이로 인해 수소저장합금 고유의 반응속도가 매우 빠름에도 불구하고 시스템에서의 수소이동속도가 저하되는 현상을 나타내게 된다. 즉, MH 시스템에서 반응관의 역할은 합금의 성능을 최대한 발휘할 수 있도록 하는 것이며 이를 위해서는 이론적 배경에서 언급되었던 것과 같이 mass transfer 및 heat transfer 특성이 확보되어야 한다.

· Mass transfer ·

mass transfer를 확보하기 위해서 반응관 내부에 수소이동통로를 설치해야 하는 것은 여러 연구가들에 의해 보고된 바 있으나 이러한 보고들은 모두 특별한 경우의 합금에 대한 결과이며 실제 수소저장합금이 장입되게 되는 단위반응관의 규격에 의해 영향을 받게 되며 본 연구와 같이 기존 연구에 비해 scale-up된 시스템을 설계하는 경우 다량의 합금이 장입되게 됨으로 이에 적합한 최적 설계를 도출하는 것이 필요하다. 수소의 mass transfer에 영향을 주는 요인으로는 크게 두 가지로 나눌 수 있다. 첫째 요인으로 미세한 합금분말 형태로 장입되는 것에 기인하여 합금분말 사이에서의 이동저항과 두 번째 요인으로 합금의 수소화반응속도가 매우 빨라 단위반응관에 수소가 주입되는 경우 일정시간동안 단위반응관의 말단까지 수소가 도달하지 못하는 현상이 있다. 이 중 어느 원인에 의해서는 반응초기에 수소는 단위반응

관의 끝까지 도달하지 못하고 어느정도 시간이 경과한 후에야 단위반응관의 말단에서까지 반응이 일어나게 됨으로 이로 인해 전체 반응속도는 느려지게 된다. 따라서 이를 해결하기 위해서는 먼저 단위반응관의 규격을 결정하고 정하여진 규격에서 수소이동저항을 완전히 제거할 수 있는 수소이동통로를 설계하는 것이 필요하다고 할 수 있다.

- Heat transfer -

반응관에서 열이 전달되는 과정을 살펴보면 먼저 합금의 수소화반응을 통해 반응열이 발생되고 이러한 반응열은 합금분말을 통해 전도되며 반응관의 벽면으로 전달되고 최종적으로 기체 또는 유체의 외부 매체로 전달되게 된다. 이로부터 반응관에서의 열전달 특성은 내부와 외부 열전달특성으로 나누어질 수 있음을 알 수 있다. 즉, 내부 열전달은 합금분말의 낮은 heat conduction에 의해 제한되게 되며 따라서 열전도도를 향상시킬 수 있도록 설계가 되어야 하며, 외부 열전달은 반응관 벽면과 외부 매체사이의 낮은 heat convection에 의해 제한된다. 이때 내부의 heat conduction은 외부 매체의 유속에 영향을 받지 않으나 외부의 heat convection은 외부 매체의 유속에 영향을 받으므로 이를 고려하여 각각의 설계를 최적화하는 것이 중요하다. 일반적으로 내부 열전달특성은 합금분말 사이의 접촉저항을 최소화하려는 방향으로 이루어져 보다 효과적인 열전달 fin의 형상을 설계하는 연구가 주를 이루었다. 그러나 외부열전달의 경우 외부 열전달 매체의 영향을 받기 때문에 고려해야 할 변수가 많아 많은 연구가 이루어지지 못하고 있는 현실이다. 따라서 본 연구에서는 선정된 규격의 단위반응관을 기준으로 내부 열전달 fin의 설계를 최적화하는 연구를 수행하고자 하며 실질적으로 실험이 어려운 외부열전달 특성의 경우 computer simulation 방법을 통하여 외부 열전달 특성을 파악하고자 한다.

가. 실험장치

반응관의 특성을 평가하기 위하여 Fig. 51과 같은 장치를 제작하였다. 수소라인에 needle valve와 metering valve를 설치하여 수소의 이동방향을 조절하였고 수소장입시 또는 수소방출시의 수소유속을 조절하기 위하여 MFC (Mass Flow Controller, unit co.)를 설치하였다. 고압의 수소가스 펌프와 장치사이에 pressure gauge를 설

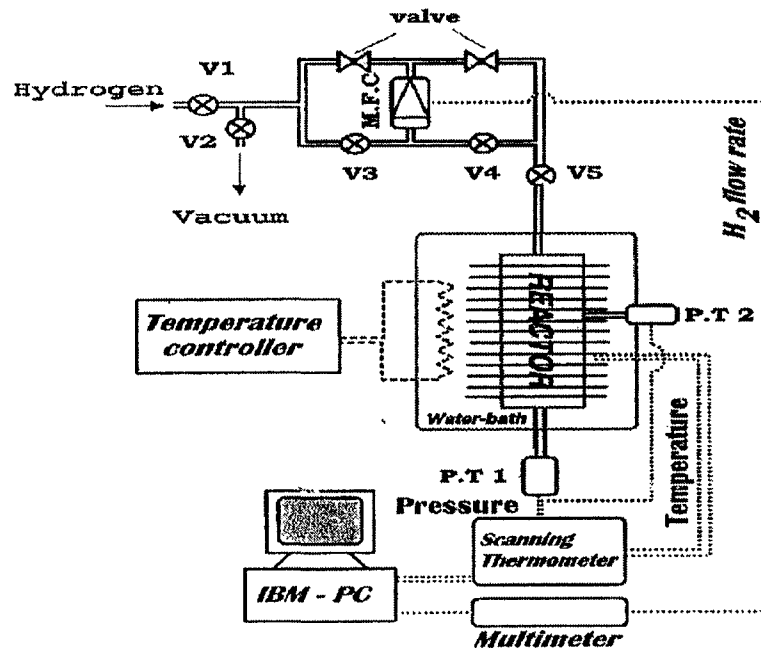


Fig. 51 Schematic diagram of test apparatus

치하여 일정한 압력으로 수소가 공급되도록 하였다. 수소 주입-방출 시 발생하는 반응열을 제거하기 위하여 반응관을 일정한 온도로 유지되는 수소에 유지하였으며, 수소의 온도는 온도조절기로 일정하게 조절하였다. 합금의 온도와 단위반응관 양단에 나타나는 수소압력을 측정하기 위하여 k-type thermocouple과 pressure transducer를 설치하였다.

나. 실험결과

본 연구에서 MH 승온시스템의 승온출력 5,000 kcal/hr를 달성하기 위해서는, 1차 년도의 실험결과 합금 무게 당 승온출력이 83 kcal/kg-alloy.hr 인 것을 고려하여 단위 합금무게 당 출력을 100 kcal/h로 설정하였을 경우, 50 kg의 수소저장합금이 장입될 수 있도록 설계되어야 한다. 이때 연속적인 출력을 위해서는 두 개의 승온부 반응관이 필요하고 따라서 하나의 승온부 반응관 당 25 kg의 수소저장합금이 장입될 수 있어야 한다. 이때 일반적으로 공냉식 열교환기에 사용되는 직경 9mm, 15mm Cu tube를 사용할 경우 반응관의 부피가 매우 커져 사용이 불가능하므로 유체열교환의 경우 공냉식에 비해 최소 10배이상 외부열전달 특성이 우수한 특성을 고려하여 본 연구에서는 지름 1 inch의 Cu tube를 선택하였다. 이러한 경우 2,000 kcal/hr의 출력을 확보하고자 할 때 길이 80 cm의 단위반응관 10개로 반응관의 구성이 가능하며(Fig. 52(a), (b)), 5,000 kcal/hr의 출력을 확보하고자 할 때 길이 90 cm의 단위반응관 19개로 반응관의 구성이 가능하고 이때 반응관의 직경은 14 cm로 compact하게 제작할 수 있다. 이때 선정된 단위반응관에서 mass transfer 및 heat transfer를 확보하기 위하여 단위반응관 테스트를 수행하였다.

Fig. 53은 단위반응관의 개략도를 나타낸 것이다. 내부에 하나의 수소이동통로가 장착되고 radial 방향의 gasket type 내부 열전달 fin이 장착된다. 먼저 수소이동통로의 설계를 최적화하기 위하여 stainless steel mesh로 제작된 수소 filter를 지름 3 mm, 5 mm, 7 mm 로 제작하여 반응관 양단에 걸리는 압력을 측정하였다. 반응관 내부에 수소이동저항이 형성되거나 반응관 내 장입된 합금의 양이 수소이동통로에 의해 전달되는 수소량에 비해 과다할 경우 반응관 양단의 압력이 다르게 나타나게 된다. Fig. 54에 나타난 것처럼 수소 filter의 지름이 7 mm인 경우 단위반응관 양단에 걸리는 압력이 동일하게 나타나는 것으로부터 수소 filter의 지름이 7

mm인 경우 mass transfer 문제가 완전히 해결될 수 있음을 알 수 있다.

Fig. 55는 내부 열전달 fin 간격에 따른 열전달 특성을 살펴본 것이다. 내부에서 발생된 열은 radial 방향의 gasket type 열전달 fin을 통하여 반응관 벽면으로 이동이 가능하므로 내부 열전달 fin의 간격이 작아질수록 즉, 내부 열전달 fin의 개수가 많아질수록 열전달 특성이 향상됨을 알 수 있다. 그러나 2차년도 연구결과 2 mm 간격으로 내부 열전달 fin을 장착할 경우 열전달 특성은 향상될 수 있으나 합금 장입량이 설계 값에 비해 작아지는 단점이 있는 것을 알 수 있었고 따라서 3차년도의 연구에서는 열전달 특성이 크게 감소하지 않는 범위인 내부 열전달 fin 간격이 4 mm가 되도록 설계하였다.

외부 열전달이 성능에 미치는 영향을 고찰하기 위하여 computer simulation 을 수행하였다. MH 승은시스템의 경우 일반적인 MHHP 시스템에서와 같이 단위 cycle당 유효하게 활용할 수 있는 수소의 양은 한정되어 있다. 따라서 시스템의 출력을 향상시키는 방법으로는 단위 cycle에서 한정된 수소를 최대한 이용하는 방법과 cycle time을 단축시키는 방법이 있다. 이러한 방법들은 모두 합금이 선정된 후 시스템 설계에 좌우되는 요인들이다. 즉, 내/외부 열교환 성능을 향상시킴으로서 단위반응관 내에서의 수소화 반응에 의한 온도변화를 최대한 억제하여 수소이동의 구동력을 유지하고 발생된 열을 외부 열전달 매체로 신속히 전달함으로써 원하는 목표온도까지 가열하는 것이다. 이러한 합금외적인 요인들은 그 변수가 매우 많아 모두 실험을 통하여 결과를 알아보는 것은 비용측면에서 뿐만 아니라 시간적인 측면에서도 매우 비효율적이다. 따라서 이러한 영향을 관찰하기 위하여 computer simulation 방법을 활용하는 것은 매우 중요하다고 할 수 있다.

Fig. 56 (a), (b)는 1차년도에 선정된 합금 및 열교환기 설계를 기준으로 하여 열교환기의 열전달을 변화율의 변화에 따른 출력의 변화를 simulation한 것이다. Fig. 56 (a)는 주어진 열교환기에서 승은부의 송풍량 변화에 따른 열교환기의 열전달 정도를 도시한 것이다. Fig.에 나타난 것처럼 열교환기의 열전달 정도는 열전달 매체로 장입된 내/외부 열전달 fin의 간격에 큰 영향을 받는 것을 알 수 있다. Fig. 56 (b)는 계산된 열전달 효과를 고려하여 시스템의 출력을 나타낸 것이다. 1차년도 시스템의 경우 공냉식이고 외부 열전달 fin 간격이 3mm이며 송풍량이 3 m³/min이므로 Fig. 56 (a)에서 Bi를 살펴보면 약 0.4 이고 이를 Fig. 56 (b)에서 출력으로 환

산하면 약 80 W/kg-alloy.h 로 실험치와 유사함을 알 수 있다. 따라서 이를 바탕으로 할 때 시스템의 출력을 향상시키려면 열전달 fin 간격을 2mm이하로 줄이고 송풍량을 증가시키는 설계를 하면 되는데 실제 열교환기를 설계하는 경우 공정상의 문제로 외부 fin 간격을 원하는 만큼 줄이는 것이 용이하지 않다. 즉, 출력을 향상시키기 위해서는 외부 요인을 변화시켜 Bi 값 즉, 외부 열전달특성을 증가시키는 것이 필요한데 이러한 방법의 하나로 유체 열교환 방식이 있다. 즉, computer simulation을 통하여 유체 열교환 방식을 적용함으로써 시스템의 출력을 증가시킬 수 있음을 알 수 있다.

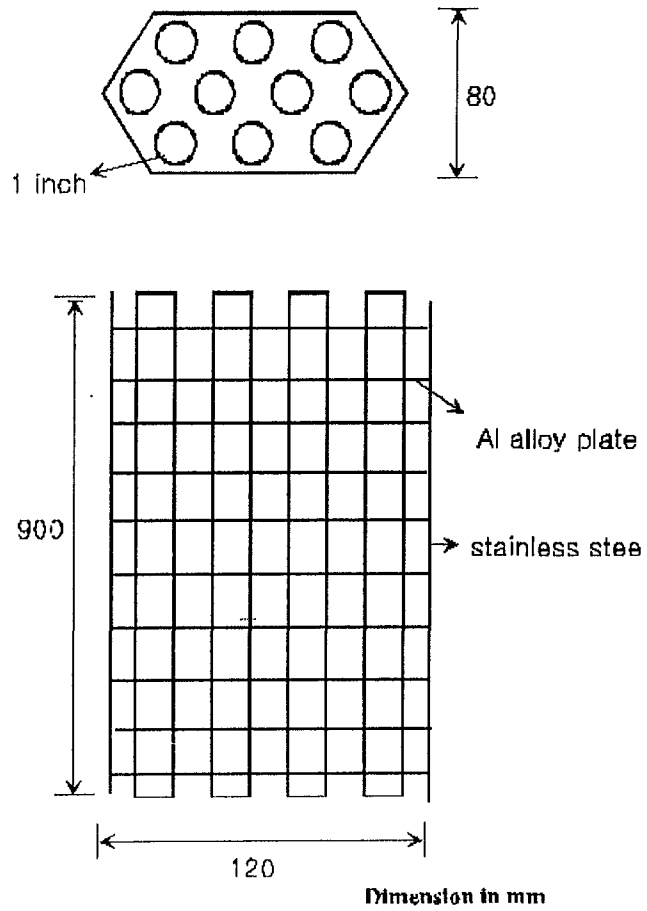


Fig. 52(a). Schematic diagram of reactor

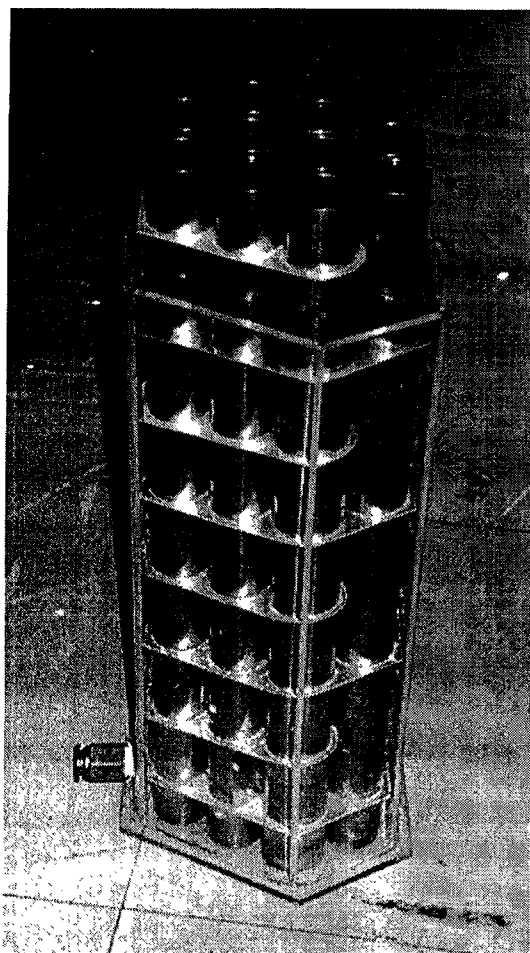


Fig. 52(b). Image of reactor

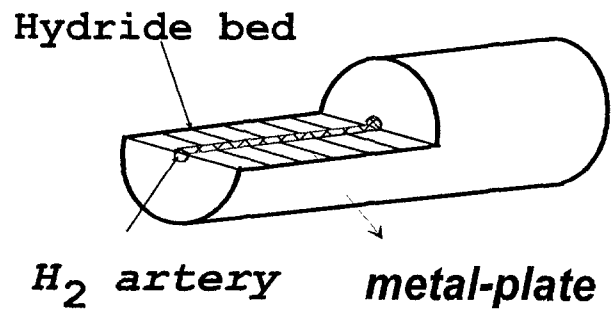


Fig. 53. Schematic diagram of unit reactor

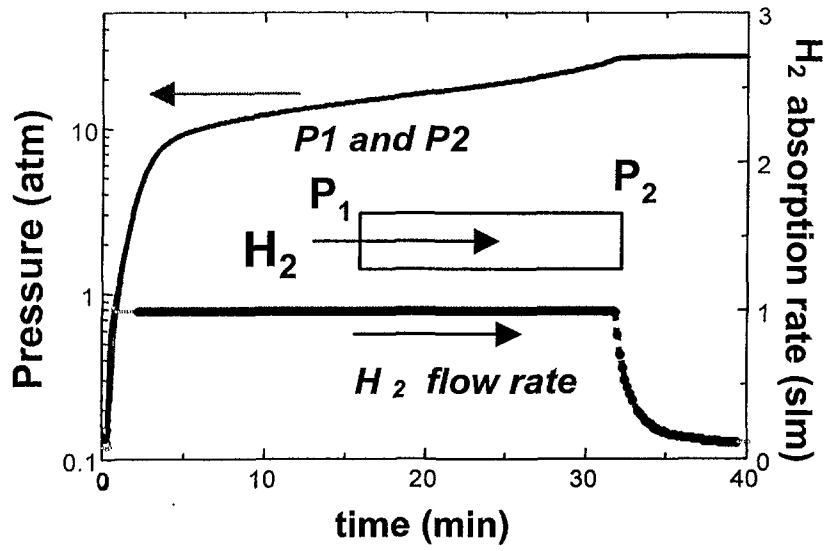


Fig. 54. Pressure change with time in the unit reactor

Fin 간격에 따른 내부 열전달 특성

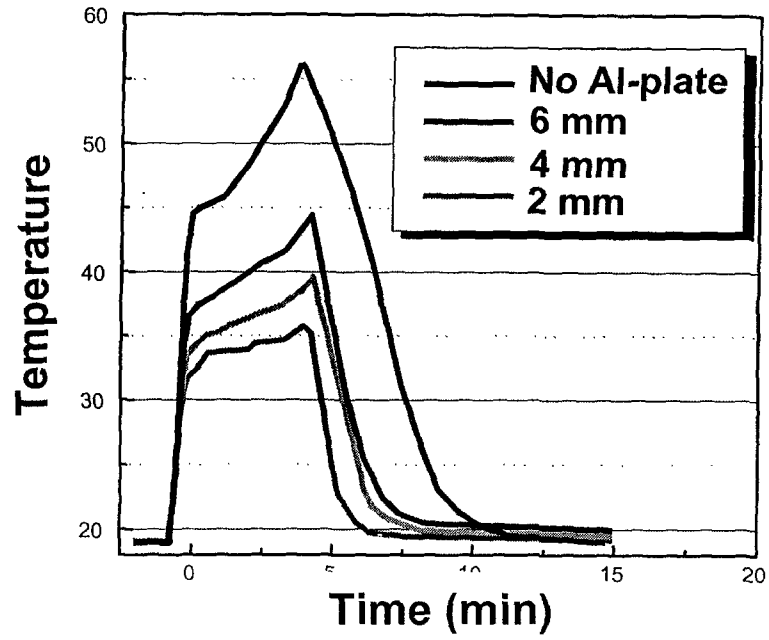


Fig. 55. Temperature profiles of the reactor

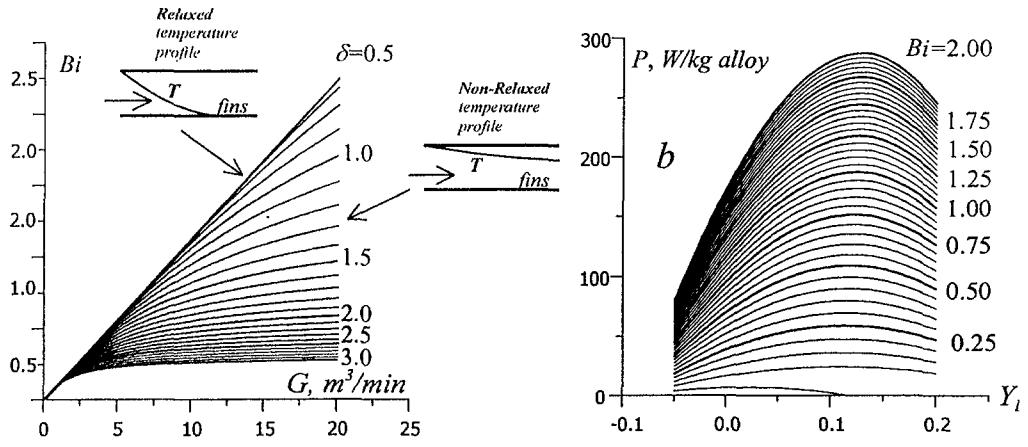


Fig. 56. The results of simulation of MH heat upgrade system

2. 승온시스템 설계 및 제작

Fig. 57, 58, 59는 2차년도 및 3차년도에 설계된 승온 system의 개략도 및 2차년도에 제작된 시스템과 3차년도에 제작한 시스템을 촬영한 사진이다. 저장부 I, 저장부 II 반응관 및 승온부 반응관과 수소이동통로, 연전달매체 이동 line의 모습이 잘 나타나 있다. 저장부 I, II 합금과 승온부 합금이 각각 장입된 세 반응관에 1/2 inch stainless steel 관을 연결하였고 2개의 반응관이 한 part를 구성하도록 연결되어 총 6개의 반응관으로 구성되어 있다. 시스템 내부의 작동 수소압력을 측정하기 위해 pressure transducer(Omega 사, USA)를 설치하였다. 각 부분에서의 온도측정은 K-type thermocouple를 이용하였으며 Scanning thermometer(Keithley社, USA, 9 channel 동시 측정가능), Multimeter(HP社, USA)와 GPIB interfacing card를 이용하여 측정된 data가 computer에 자동으로 저장되도록 하였다. 반응관의 열교환을 위해 최대 45 liter/min 용량의 water pump를 설치하였다. 각 반응관에 공급되는 유량은 flow meter를 이용하여 조절하였다. 반응관의 가열을 위해 전기히터를 장착한 water tank를 사용하였으며, 히터에서 발생하는 열원의 온도는 temperature controller로서 일정하게 유지했다. 냉수와 온수의 공급은 3 way air operating valve를 이용하여 주기적으로 저장부, 중간부 반응관에 공급되도록 하였다. 이러한 주기적인 3 way valve의 작동은 자체적으로 개발된 프로그램에 의해 자동으로 제어가 가능토록 하였다.

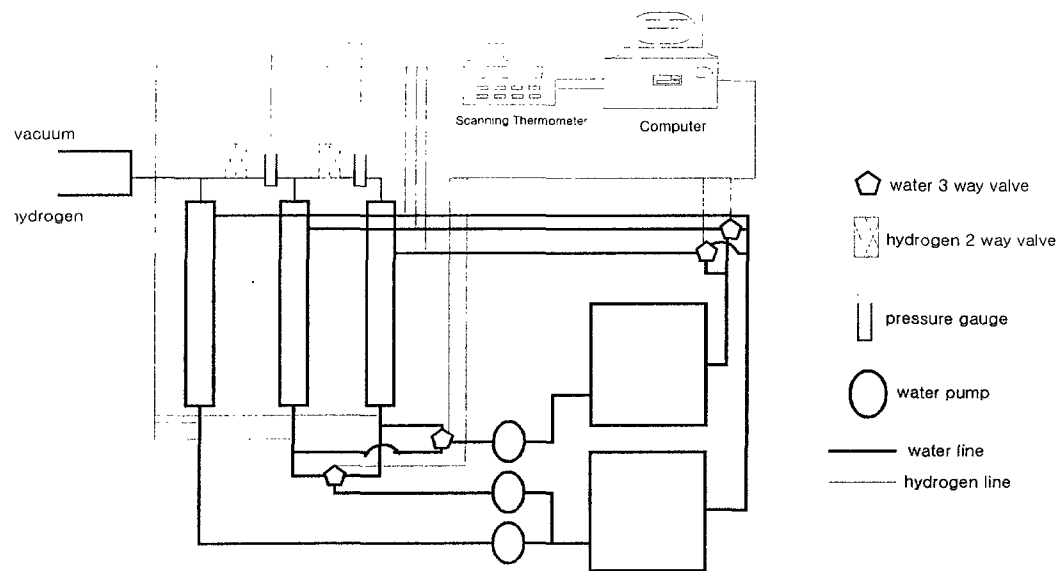


Fig. 57 Schematic diagram of MH heat upgrade system

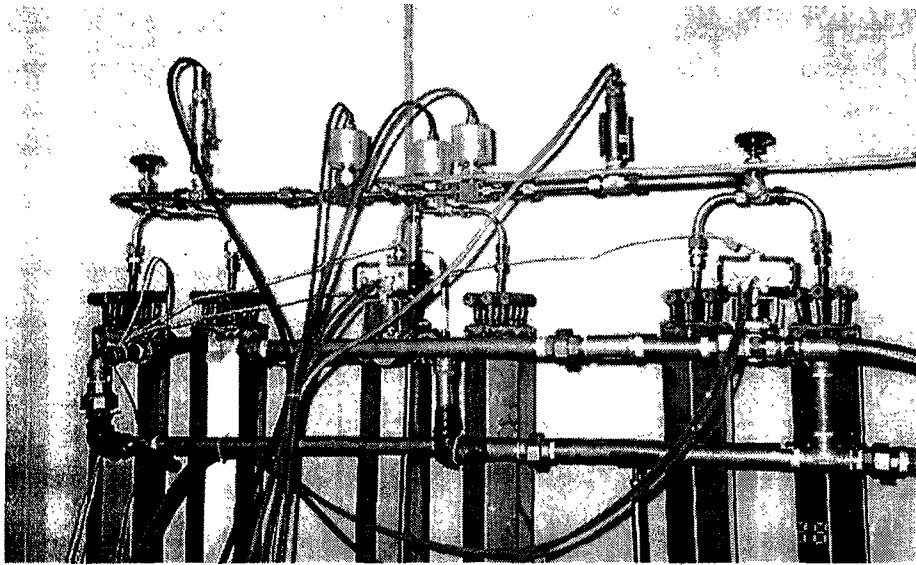


Fig. 58 The photo of hydrogen transfer line in MH heat upgrade system

(2000)

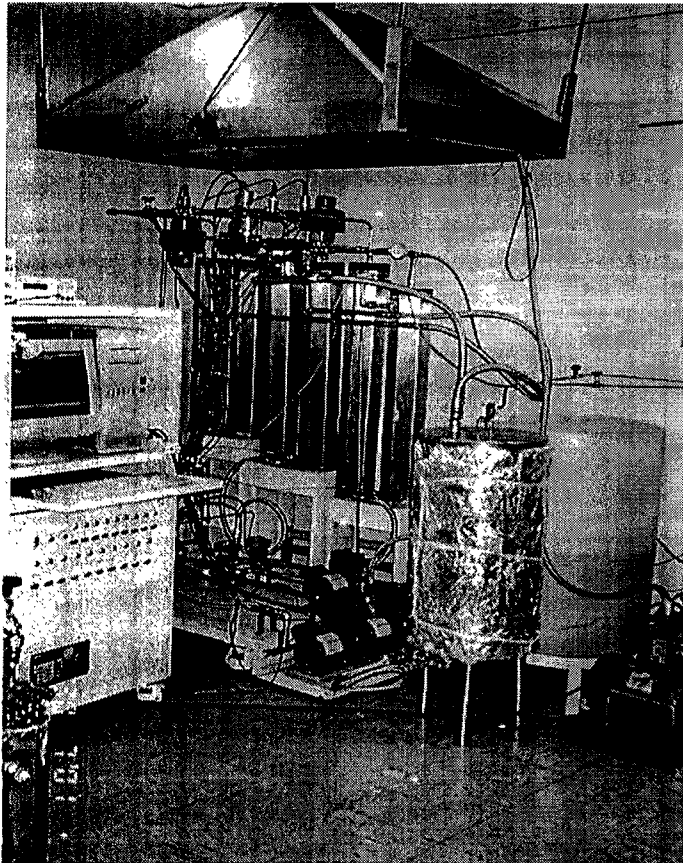


Fig. 59 The photo of hydrogen transfer line in MH heat upgrade system
(2001)

3. 시스템 성능 평가 및 분석

시스템의 특성을 평가할 때 고려해야하는 작동변수로서 초기 수소장입량, 송풍량, cycle time (heating time + cooling time), 가열 온도 등이 있다. Fig. 60은 전형적인 작동조건에서의 각 부분의 온도분포를 나타낸 것이다. 이 때 저장부 반응관을 가열할 때에는 70 - 80°C 유체를 15 liter/min으로, 냉각할 때는 상온의 냉각수를 각각 15 liter/min 의 속도로 순환시켰다. 또한 승온부 반응관의 경우 유량을 2, 3, 4, 5, 6 liter/min으로 변화시켜가며 온도변화를 살펴보았다. Fig. 60의 결과에서 승온부 반응관을 통과한 75 °C의 유체가 heat upgrade period 에는 약 95 °C 까지 가열되었다.

가. 초기 수소장입량

MHHP 시스템은 서로 다른 합금 쌍의 평형압력관계의 차이를 이용하는 것이므로 승온부합금과 저장부 I, II 합금에 장입되는 수소의 양에 따라 시스템 작동 시 가역적으로 이동되는 수소의 양에 영향을 미치게 된다. 시스템의 출력을 향상시키기 위해서는 단위시간당 이동되는 수소의 양을 최대화 시켜야 하는데 초기 수소가 승온부합금과 저장부합금에 모두 장입되어 있거나 저장부합금의 일부에만 장입되어 있으면 수소의 이동이 작을 수밖에 없다. 따라서 초기의 수소장입량은 저장부합금에는 최대로 장입되나 승온부합금에는 수소가 저장되어 있지 않는 압력을 P-C-T 곡선으로부터 산출하여 장입하여야 한다. 실험의 일관성을 유지하기 위하여 Fig. 5, 6, 8에 나타난 P-C-T 곡선을 바탕으로 하여 저장부 I의 수소저장합금에는 상온에서 0.5, 1, 2, 3, 4, 5 atm 으로 압력을 변화시켜가며 수소를 장입하였고 저장부 II 수소저장합금과 승온부 수소저장합금의 경우 상온에서 수소압력이 평형압력 이하인 0.5 atm으로 고정하여 수소를 장입하였다. Fig. 61은 선정된 수소장 압력의 변화에 따른 출력 변화를 나타낸 것이다. 초기 수소 압력이 0.5 atm에서 3 atm으로 증가함에 따라 출력은 증가하였다. 그러나 3 atm 이상 증가하면 출력이 감소하여 3 atm에서 최대 출력을 보였으며 이때 출력은 118 kcal/kg--alloy·h 이었다.

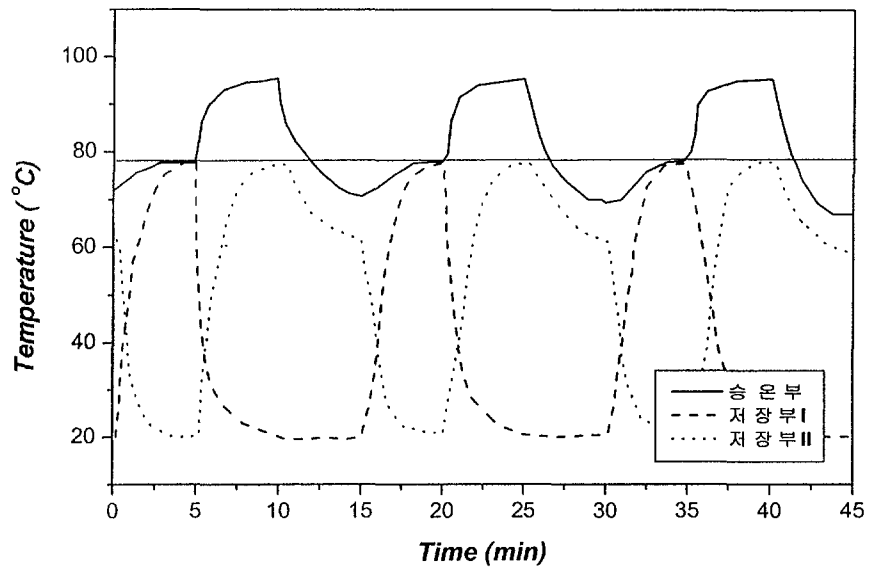


Fig. 60 The temperature profiles at various positions

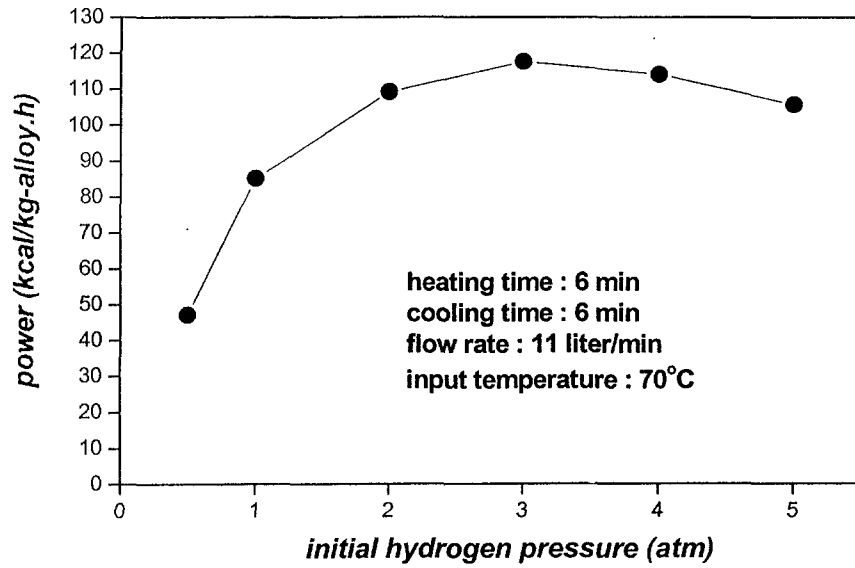


Fig. 61 The change of the power of the heat upgrade system at various initial hydrogen pressure

나. Input 온도의 영향

Input 온도의 시스템의 출력에 미치는 영향을 살펴보기 위하여 65 - 85 °C 까지 온도를 변화시키며 이에 따른 출력을 살펴보았다 (Fig. 62). Input 온도를 증가시키기에 따라 출력이 향상되는 경향을 보이다 70°C를 기준으로 다시 출력이 감소하는 현상을 나타내는 것을 알 수 있었다. 이는 상대적으로 저온에서는 저장부 수소저장합금의 평형압력이 승온 온도에서의 승온부 수소저장 합금의 평형압력보다 낮아 수소를 충분히 이동시키지 못해 유효 수소 이동량이 작아지기 때문이고 상대적으로 고온에서는 저장부합금의 압력범위는 넓어지나 승온부합금의 평형압력 또한 증가하기 때문에 마찬가지로 유효수소이동량이 감소하기 때문이다. 이는 합금 설계 시 최적의 조건으로 설계된 수소저장합금의 특성과 일치하는 현상이다.

다. Cycle time의 영향

총 cycle time(τ)는 승온부로의 수소이동을 차단하고 저장부 I 반응관을 가열하고 저장부 II 반응관을 냉각하여 저장부 I에서 저장부 II로 수소가 이동하는 기간인 heating period I (τ_{h1})과, 저장부 I으로의 수소이동을 차단하고 저장부 II와 승온부 반응관을 동시에 가열하여 저장부 II에서 승온부로 수소가 이동하여 출력을 나타내는 기간인 heat upgrade period (τ_{hu}), 그리고 저장부 II로의 수소이동을 차단하고 승온부 반응관은 가열하고 저장부 I 반응관을 냉각하여 승온부에서 저장부 I으로 수소가 이동하는 기간인 regeneration period(τ_r)로 구성된다. 시스템의 성능은 단위시간 당 출력으로 나타내는데 출력은 수소이동량이 많을수록 증가하게 된다. 그런데 MHHP 시스템에서는 cycle 당 최대 수소이동량이 일정하므로 총 cycle time을 길게 하면 단위시간 당 출력이 감소하게 되고 반대로 총 cycle time을 짧게 하면 주어진 이용 가능한 수소를 충분히 활용하지 못하게 되므로 단위시간 당 출력이 감소하게 되는 cycle time에 대한 최적조건이 존재하게 된다. Fig. 63은 이러한 세 단계의 cycle time을 변화시켜가며 그때 나타난 출력을 나타낸 것이다. τ_{h1} 과 τ_r 을 4, 5, 6, 7, 8 min으로 동일하게 설정하였고 τ_{hu} 를 4, 5, 6, 7, 8 min으로 변화시키며 출력거동을 살펴보았다. 본 시스템에서 τ_{h1} 과 τ_r 은 각각 6분이었다. 6분일 때 최적의 상태를 보였으며 그때 시스템 출력은 118 kcal/kg alloy.h 이었다.

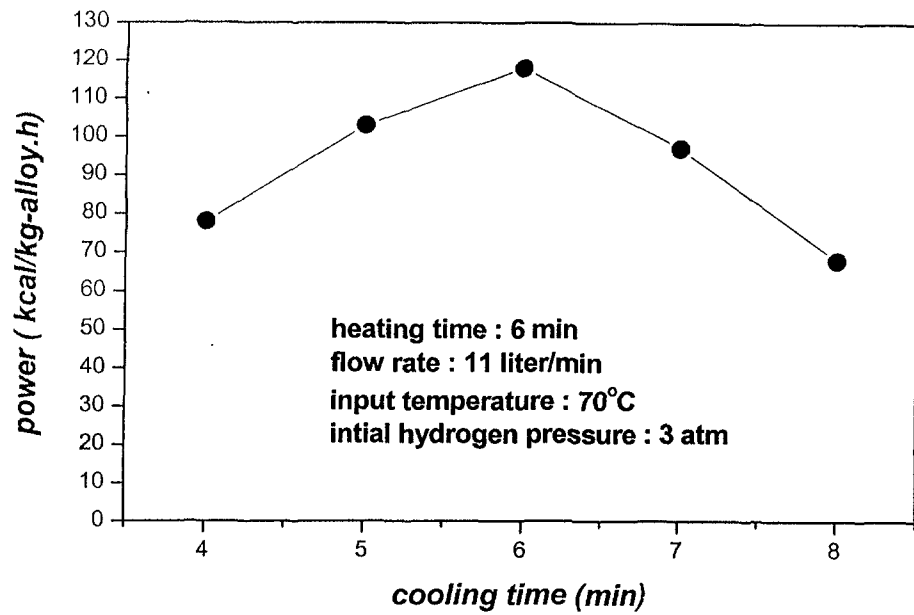


Fig. 63 The change of the power of the heat upgrade system at various heating time and regenerating time

라. Water flow rate와 heat upgrade temp.의 영향

초기 수소 압력, input 온도, 그리고 냉각 시간 이외에 시스템의 출력에 영향을 주는 water flow rate는 반응관에서 열이 이동 매체인 물을 통해 빠져 나갈 때, 물의 흐름에 따라 어떠한 영향을 받는지에 대한 관계를 보여준다. 일반적으로 이동 매체의 유속이 빠르면 빠를수록 열 확산속도가 증가하기 때문에 시스템의 출력은 증가하다가 임계 온도 기울기가 생성될 때 steady state에 도달하는 것으로 알려져 있다. Fig. 64는 water flow rate가 시스템의 출력이 heat upgrade 온도에 미치는 영향을 보여주고 있다. 본 실험에서는 water flow rate를 7 l/min에서 14.5 l/min 까지 증가시켰을 때 11 l/min에서 최적의 값을 나타내었다. 시스템의 출력과는 반대로 heat-upgrade 온도는 flow rate가 증가할수록 지속적으로 감소하는 거동을 보였다.

마. 최적 작동조건에서의 온도 변화

지금까지 초기 수소 압력, input 온도, cooling 시간의 변화에 따른 시스템의 출력변화를 살펴보았다. 시스템의 출력은 위의 변수 모두에 영향을 받기 때문에 변수들을 최적화 하여 최종적으로 최적 작동조건을 확립하였다. 본 시스템에서 최적의 작동 조건은 초기 수소 압력이 3 atm, input 온도가 70 °C, 그리고 water flow rate가 11 l/min 이었다. 최적의 작동조건에서 최대 승온 합금 출력은 118 kcal/kg-alloy.h 이었고 시스템의 최대 출력은 5,300 kcal/h이었다. 이 출력값은 본 과제의 최종 목표인 5,000 kcal/h를 6 % 초과 달성한 값이다. 또한 최적 조건에서 폐열의 회수 가능 온도는 70 °C이었으며 최대 승온 온도는 105 °C이었다. 그리고 최적 조건에서의 승온 온도는 86 °C이었다. 최적 조건에서의 시스템의 온도 변화를 Fig. 65에 나타내었다.

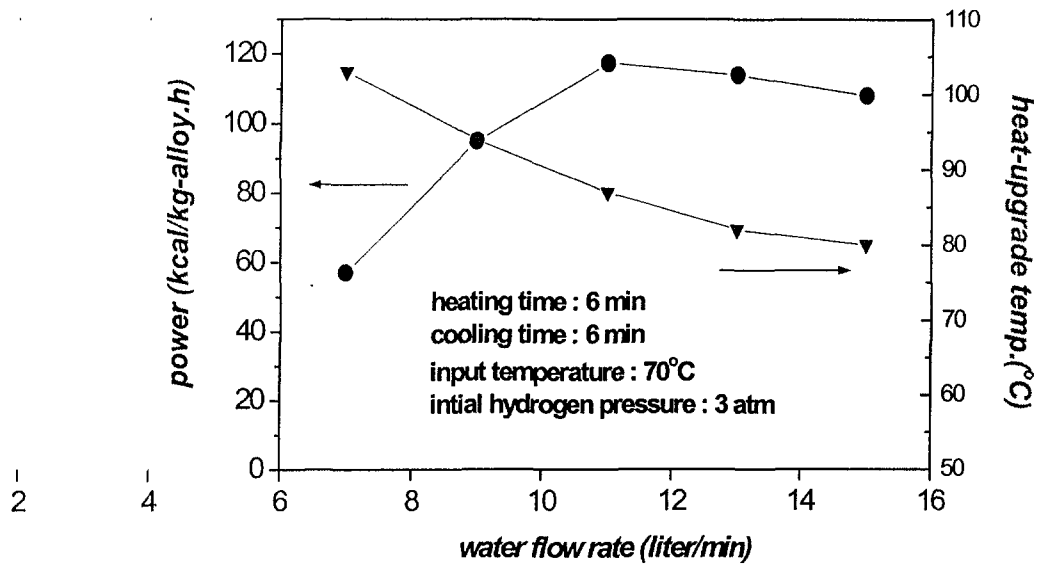


Fig. 64 The effect of the water flow rate to system power and heat-upgrade temperature.

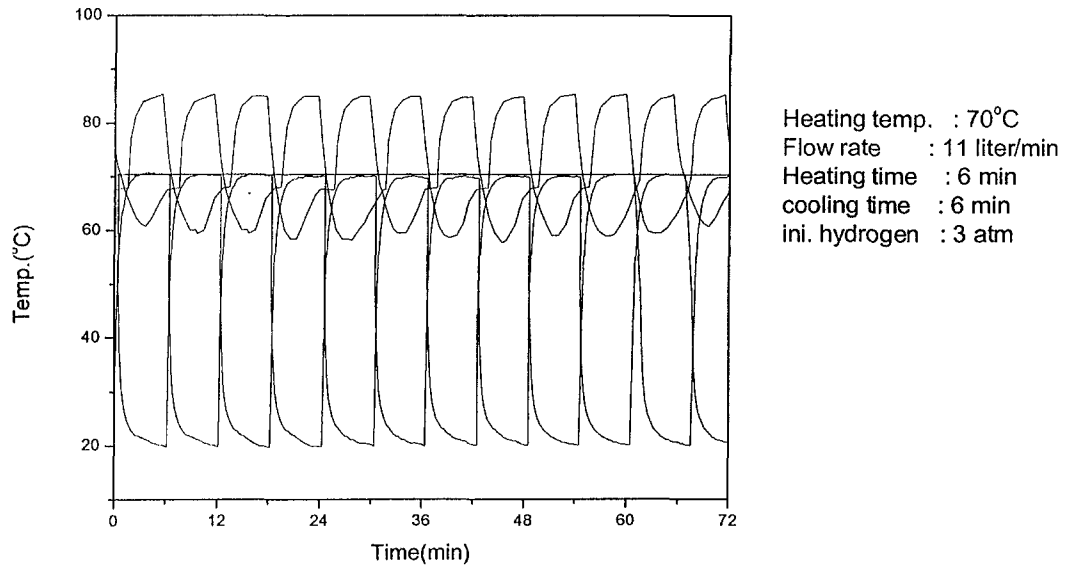


Fig. 65 The temperature profile at optimum condition

4 장. 연구개발목표 달성도 및 대외기여도

제 1 절. 연구개발목표의 달성도

목 표	달 성 도 (%)	내 용
승온용 MHHP 재료로서 가능한 수소저장합금계 개발	100	<ul style="list-style-type: none"> - 수소저장용량 : 1.6wt% 이상 - 수소화반응엔탈피 : 7 kcal/mol H₂ 이상 - 수명특성 : 5,000 수소흡방출 후 80% 이상 보유 - 고온부합금과 저온부합금의 평형압력 관계 정립
대량용해 조건에 따른 합금의 특성 평가	100	<ul style="list-style-type: none"> - 용해장비의 power, 합금장입순서, 장입량, 냉각속도 등 보유기관 별 용해조건 등의 data 수집 - 용해조건에 따른 합금의 저장용량, 수명 특성 등의 영향 분석
승온시스템용 반응관 설계 및 제작	100	<ul style="list-style-type: none"> - 열전달 및 수소이동을 고려한 단위반응관 size 및 재질 선정 - 내/외부 열전달 fin, 수소이동통로 설치 - 유체 순환방식을 도입한 반응관 설계 (고온수 제조)
MH 승온시스템의 제작 및 성능 평가	100	<ul style="list-style-type: none"> - precooling 법 도입 - preheating 법 도입 - 출력, 합금당 출력, 최고 가열온도 및 최저 냉각온도 등 승온시스템의 성능 평가 - 최적의 작동조건 정립

평가의 착안점	자 체 평 가
<ul style="list-style-type: none"> ○ 수소저장용량 : 1.6wt% 이상 ○ 수소화반응열 : 7kcal/mol H₂ 이상 ○ 수명특성 : 5,000회 이상에서 80% 이상 보유 	<p>본 연구에서는 보다 낮은 저온폐열원을 활용할 수 있도록 하기 위하여 시스템 측면에서 double-stage 시스템을 도입하였다. 이는 곧 이러한 시스템에 적합한 수소저장합금을 선정해야 함을 의미한다. 따라서 여러 합금계를 비교, 분석 및 합금설계를 수행한 결과 수소저장용량 및 수명특성이 우수하면서도 80도 이하의 열원을 회수할 수 있는 수소저장합금을 합금쌍을 개발하였고 향후 보다 저온의 폐열을 회수할 수 있는 합금설계의 기반을 마련하였다.</p>

<ul style="list-style-type: none"> ○ 대량용해조건과 합금 성능관계 정립 	<p>대량용해 시 채산성 향상을 위해 필수적인 합금 회수율 및 효율을 극대화하기 위한 용해조건을 최적화 하기 위해서는 여러 용해조건에서 대량용해를 수행한 후 제조된 합금의 미세구조를 분석하는 과정이 반드시 필요하다. 본 2차년도 연구는 이러한 점에 중점을 두었으나 대량용해 장비를 보유하고 있는 기관 내부 사정으로 인해 다양한 조건에서의 용해를 수행하지 못하였으며 기계연구원과 광양제철연구소 두 기관에서 용해를 수행하였다. 하지만 이 또한 직접적인 장비 사용이 불가능하여 심도있는 구조분석이 어려웠으며 실제 시스템에 장입하기 위해 수행한 3합금 당 2회 씩 6회의 용해된 합금에 대한 자료를 분석하였다. 따라서 보다 체계적인 대량용해 조건의 확립에 대한 연구를 수행하기 위해서는 자체적으로 용해를 수행할 수 있도록 대량용해 장비를 갖추는 것이 중요할 것으로 생각됨.</p>
<ul style="list-style-type: none"> ○ Double-stage MH 승온 시스템 구성 : 출력 5,000 kcal/hr 	<p>선정된 수소저장합금 쌍들을 이용하여 승온시스템을 구성하였다. 열교환기는 water-circulation type으로 설계하였다으며 보다 낮은 열원을 회수하기 위하여 double-stage 시스템을 도입하였다. 그결과 합금 단위무게 당 출력 118 kcal/h를 얻었으며 승온부 합금 장입량이 20 kg 이므로 시스템 출력은 5,300 kcal/h를 얻어 최종 목표를 달성할 수 있었다.</p>

제 2 절. 연구성과

연구성과		내용			
		논문제목	저널·학회명	발표일	비고
발표 논문		1. The Operating Characteristics of Compressor-Driven MHHP System	Hydrogen Energy Progress XIII, Beijing, China	June 12-15, 2000	
		2. Hydrogen Storage Properties of TiMn ₂ -Based Alloys for Metal Hydride Heat Pump	5th International Conference on STRUCTURAL & FUNCTIONAL INTERMETALLICS, Vancouver, British Columbia, Canada	July 16-20, 2000	
논문 게재 논문		1. Techniques for Metal Hydride Thermal Energy Conversion and Their Optimization	J. of Alloys and Compounds		
		2. Simulation of the Metal Hydride Heat Pump System with the Single and Double Reactors	Int. J. of Hydrogen Energy, 26 (2001) 237-241		
		3. The Operating Characteristics of Compressor-Driven MHHP System	International Association for Hydrogen Energy vol 2, p 922-925		
		4. The thermodynamic properties of Ti-Zr-Cr-Mn Laves phase alloys	Journal of Alloys and Compounds, vol. 325 (2001) p. 293-299		

제 5 장. 연구개발결과의 활용계획

제 1 절. 기대효과

1. 기술적 측면

MHHP는 산업단지, 발전소, 소각로 등에서 버려지는 폐열과 같은 저급에너지를 활용하여 냉방과 난방 및 승온이 가능한 시스템이기 때문에 기존의 mechanical type heat pump 시스템에 비하여 에너지 소비면에서 경제적이며, 환경오염물질을 사용하지 않아 충분한 출력이 보장된다면 현재 사용중인 화석에너지 및 전기를 사용하는 냉/난방시스템 및 승온 시스템의 대체가 가능할 것으로 전망된다. 이를 이용하여 산업현장에서 버려지는 폐열을 회수하면 제품의 단가를 낮출 수 있어 각종 제품의 원가를 낮추게 되어 수출경쟁력이 강화될 수 있다. 또한 도시의 각종 폐열을 이용한다면 대학도서관이나 일반산업시설 등의 stationary 냉-난방 설비로 활용할 수 있고 일조조건에 의하여 냉각수 등의 사용이 곤란한 사막 등의 지역에서 태양열을 이용한 냉동냉장시스템으로도 활용될 수 있다.

그 외에도 수소저장합금 등의 연구를 통하여 국내의 신소재 산업의 발전에 기여하고 소재생산산업에 활력을 불어넣을 수 있을 것으로 기대되며 수소를 활용하는 시스템이므로 유망한 대체에너지인 수소에너지 발전에도 기여할 것이다. Metal hydride chemical heat pump system에 대한 연구는 실용적일 뿐만 아니라 열전달, 물질전달 및 합금제조방법 등의 개발로 재료공학 등의 학술적인 분야의 발전에도 많은 기여가 있을 것이다.

2. 경제·산업적 측면

MH 승온시스템은 기존의 화석에너지를 사용한 난방기나 전기를 이용하여 compressor를 구동하는 냉방기에 비해 에너지소비면에서 훨씬 경제적이기 때문에

출력만 보장된다면 환경친화적인 상품의 하나로 최근 일반인들의 환경오염과 에너지고간에 따른 문제점에 대한 높은 시각을 충족시킬 수 있는 시스템으로 기존 시스템을 대체할수 있는 시장성은 확보된다고 볼 수 있다. 본 연구가 성공적으로 수행될 경우 별도의 유지비 없이 80°C이상의 열원을 얻을 수 있어 사업장의 목적에 따라 공장난방, 보일러 순환수의 예비가열, 해동, 염색산업 등에 활용할 경우 에너지 절감효과로 인해 생산성이 크게 향상될 것으로 기대된다. 실제 본 과제의 최종 목표는 산업체의 입장에서 보면 아직까지 소형이지만 과제의 최종단계에서는 시스템의 scale-up 기술이 확보될 것이기 때문에 원하는 규모를 제작하는 것에는 기술적인 측면에서 큰 문제가 없을 것으로 생각된다. 현재 개발기술의 보급에 대한 제도적인 장애물은 없으나 MH 승온시스템의 경우 기존에 주로 연구되어온 MHHP 냉방기에 비해 대형이고 합금제조산업부문의 취약점이 있으며 새로운 기술에 관심을 가지는 관련기업들의 수가 적은 애로점이 있다. 그러나 앞으로의 연구로 우수한 성능의 MH 승온시스템을 개발한다면 이러한 점은 충분히 극복될 수 있다고 생각된다. 특히 우리기업들도 선진국인 미국, 일본, 독일 등지에서 앞으로의 시장성을 고려하여 막대한 연구비를 투자해 시제품을 제작하고 상품화를 시도하고 있는점을 고려한다면 앞으로 엄청난 규모의 시장성을 갖게될 MHHP에 대한 연구에 참여하는데 주저하지 않을 것이다. 또한 MHHP에 필수적인 metal hydride는 일본등에서 개발되어 현재 상용화되어있는 Ni/MH 2차전지의 핵심 재료로서 한국에서도 많은 연구가 이루어진 바가 있으나 현재까지는 국내수요가 손익분기점을 넘지 못하여 생산하지 못하고 전량 수입에 의존하고 있는 현실이다. 따라서 본 연구가 성공적으로 수행되어 상용화 될 경우 대량의 metal hydride 소재 시장이 형성되고 이는 Ni/MH 2차전지의 상업화 및 다른 용도의 MHHP 상업화에도 큰 영향을 미칠 것으로 생각되어진다.

* 에너지 절감효과 :

MH 승온시스템 (20,000 Kcal/hr 급)

(에너지 절감효과는 20,000 Kcal/hr에 해당하는 에너지를 기름 보일러를 이용하여 생산할 경우의 유류 비용을 비교하면 산출이 가능하다.)

1일 가동시간을 10시간으로 한다면

[20,000 Kcal/hr X 425원/liter / (8,600 Kcal/liter X 0.88 (이용 효율))]

X 10h X 30 일 X 12 개월

= 4,000,000 원/1년

cf. 난방유 1드럼 (200 liter) = 85,000원

난방유 1liter당 열생산량 = 8,600 Kcal

* 대량생산시 예상 제작비 : 1,700만원 (합금 : 1,200만원, 반응관 본체 : 500만원)

제 2 절. 활용방안

MH 승온시스템은 앞서서도 언급된 바와 같이 각 사업장의 요구에 따라 해동, 공장난방, 온수공급, 건조, 병세척, 염색산업, 시설원예, 식품살균, 양모세척건조 등 활용될 수 있는 분야는 매우 다양하다. 실제 상용화를 위해서 예상되는 20,000 kcal/hr급 성능의 승온시스템은 1주일 가동시 1드럼 (200 liter)의 난방유를 절약할 수 있는 수준이나 scale-up 기술이 확보되기 때문에 보다 큰 시스템을 실제 사업장에 설치할 경우 사업체의 생산성 향상에 큰 역할을 할 수 있을것으로 예상된다. 또한 대단위 시설의 폐열을 이용해 지역난방에 활용하는 것도 가능하다. MHHP는 승온시스템 뿐만 아니라 대학도서관이나 일반 산업시설 등의 stationary 냉-난방설비 그리고 자동차용 냉방기로도 활용할 수 있다. 일조조건에 의하여 냉각수 등의 사용이 곤란한 사막등의 지역에서 태양열을 이용한 냉동냉장시스템으로도 활용될 수 있다. 기존의 mechanical heat pump 시스템의 유지비를 감소시키는 효과를 나타내는 관계로 합금제조비용만 낮춘다면 상업화에 큰 장애물은 없다. 따라서 대형 반응관 제작기술과 합금제조기술을 확보해 합금제조비용을 낮춘다면 시스템 뿐만 아니라 합금소재부문에서도 사업화가 가능하다. 또한, 상용화된 heat pump에 관한 추가기술개발은 크게 두 방향에서 고찰할 수 있는데 (합금, 반응관 제조), 계속되는 연구로 이들의 성능을 개선해서 경량화를 피하여 기술 및 가격경쟁력을 지속적으로 확보해 나가야 할 것이다.

제 6 장. 참고문헌

- [1] D. Shaltiel, J. Less-Common Metals, (1978) Vol. 62, p 407
- [2] D. P. Shoemaker, C. B. Shoemaker, J. Less-Common Metals, (1979) Vol. 68, p 43
- [3] D. G. Westlake, J. Less-Common Metals, (1983) Vol. 91, p 1
- [4] H. Oesterreicher and H. Bittner, Mat. Res. Bull., (1978), Vol. 13, p 83
- [5] Y. Osumi, H. Suzuki, A. Kato, M. Nakane, and Y. Miyake, Nippon Kakaku Kaishi (1971) 45
- [6] D. G. Ivey and D. O. Northwood, Hyd. Energy Progress V, 1984 P1395
- [7] J. M. Park and J. Y. Lee, J. Less-Common Metals, 167 (1991) 245
- [8] M. Ron, J. Less-Common Met, 104 (1984) 259
- [9] M. Groll, W. Supper, U. Mayer and A. Nonnenmacher, Proceeding of the 5th World Hydrogen Energy Conference, Canada, 15-20, (1984), 1359
- [10] H. Bjurstrom, Y. Komazaki and S. Suda, J. Less-Common Metals, 131 (1987) 225
- [11] M. Groll, W. Supper, U. Mayer and O. Brost, Int J. Hydrogen Energy, 12 (1987) 89
- [12] U. Mayer, M. Groll and W. Supper, J. Less-Common Metals, 131 (1987) 235
- [13] A. Isselhorst, M. Groll, JALCOM 231 (1995) 888-894
- [14] M. Nagel, Y. Komazaki and S. Suda, J. Less-Common Metals. 120 (1986) 45
- [15] M. Nagel, Y. Komazaki, Y. Matsubara and S. Suda, J. Less-Common Metals. 123 (1986) 47
- [16] S. Suda, Y. Komazaki and N. Kobayashi, J. Less-Common Metals. 89 (1985) 1305
- [17] D. L. Douglass, Hydrides for Energy Storage, ed. by A. F. Andresen and A. J. Maeland, Pergamon, N. Y. 1978
- [18] B. Vigeholm, J. Kjoller, and H. Larsen, J. Less-Common Metals, 74 (1980) 341
- [19] J. H. N. van Vucht, F. A. Kuijpers, and H. C. A. M. Bruning, Philips Res. Reports, 25 (1970) 133
- [20] H. Zijlstra and F. F. Westendrop, Sol. Stat Comm., 7 (1961) 857
- [21] K. Nomura, E. Akiba, and S. Ono, Int. J. Hyd. Energy, Vol. 3, (1981) 295
- [22] J. J. Rcilly ad R. H. Wiswall Jr., Inorg. Chem., 7 (1978) 2254
- [23] A. Pebler and E. A. Gulbransen, Trans. Met. society of AIME, 239 (1967) 1593
- [24] I. Jacob, D. Shaltiel and I. Miloslavski, Solid State Comm. 23 (1977) 669
- [25] D. Shaltiel, I. Jacob and D. Davidov, J. Less-Common Metals, 53 (1977) 113

- [26] H. Oesterreicher and H. Bittner, *Mat. Res. Bull.*, 13 (1978) 83
- [27] I. Jacob and D. Shaltiel. *Solid State Comm.*, 27 (1978) 175
- [28] R. M. van Essen and K. H. J. Buschow, *Mat. Res. Bull.*, 15 (1980) 1149
- [29] H. Oesterreicher, *J. Phys. Chem.*, 85 (1981) 2319
- [30] H. A. Kierstead, *J. Less-Common Metals*, 70 (1980) 285
- [31] F. Pourarian, H. Fujii, W. E. Wallace and H. K. Smith, *J. Phys. Chem.*, 85 (1981) 3107
- [32] M. H. Mendelsohn and D. M. Gruen, *J. Less-Common Metals*, 78 (1981) 273
- [33] V. K. Sinha, F. Pourarian and W. E. Wallace, *J. Phys. Chem.*, 86 (1982) 4952
- [34] A. Suzuki, N. Nishimiya and S. Ono, *J. Less-Common Metals*, 89 (1983) 263
- [35] Y. Komazaki, M. Uchida, S. Suda, A. Suzuki, S. Ono and N. Nishimiya, *J. Less-Common Metals*, 83 (1983) 269
- [36] F. Pourarian and W. E. Wallace, *J. Solid State 초드.*, 55 (1984) 181
- [37] G. D. Sandrock, *Proc, 2nd WHEC, Zurich, August, 1978, Pergamon, Oxford*, 1625
- [38] T. Iwakura, Y. Moriwaki, T. Gamo, *J. Less-Common Metals*, 172-174 (1991) 1028
- [39] T. Gamo, Y. Moriwaki, . Yanagihara and T. Iwaki, *Int. J. Hydrogen Energy*, 10 (1985) 39
- [40] B. H. Liu, D. M. Kim, K. Y Lee and J. Y. Lee, *JALCOM*, 240 (1996) 214-218