

Metal Hydride Chemical Heat Pump의 최적 작동조건에 관한 연구

권기원 · 이재영
한국과학기술원 재료공학과

Optimum Operating Conditions of Metal Hydride Chemical Heat Pump

Kee-Won Kwon, Jai-Young Lee

Korea Advanced Institute of Science and Technology, Department of Materials Science and Engineering

Abstract Prototype metal hydride chemical heat pump was constructed using $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$ for high temperature hydride and $\text{MmNi}_{4.15}\text{Fe}_{0.65}\text{Al}_{0.2}$ for low temperature hydride, and the effects of operating conditions on the performance of heat pump were investigated to find out the optimum operating condition. Operating variables considered in this work were cycling time, temperature of hot air blown to the high temperature reactor, the amount of hydrogen gas with which the system was charged initially, and the flow rate of air at both reactors.

Power of heat pump increases monotonically as T_h increases, and shows maxima at 4.8H/M and 15-25 min in H_2 charged and cycling time respectively. Power of heat pump increases as air flow rate increases at low flow rate, but saturates to some value confined by heat flow rate through the hydride bed, These all phenomena can be explained by the modified power equation.

1. 서 론

새로운 대체에너지원인 수소를 효율적으로 저장하기 위한 매체로 개발된 metal hydride는 수소의 저장[1]뿐만아니라 heat pump등과 같은 에너지 전환시스템[2]이나 chemical compressor[3] 그리고 수소의 정화 및 분리[4]등에 널리 사용될 수 있는 재료이다. 특히 metal hydride를 이용한 chemical heat pump는 금속수소화합물이 수소화반응을 진행할 때 열을 흡수 또는 방출하는 원리를 이용하여 사장되고있는 막대한 양의 공장폐열이나 자동차배기가스 등의 저급에너지를 활용하여 냉방이나 난방을 할 수 있는 장치이다. 본 연구에서는 냉방 목적으로 사용될 heat pump를 제작하여 작동조건에 따르는 heat pump의 출력과 효율의 변화를 살펴보고자 한다.

Nagel[5,6]등은 이미 오래전에 heat pump의 작동조건에 따른 출력변화를 관찰한 적이 있는데, 이러한 현상들은 system마다 변화하기 때문에 국내에선 연구가 전무했던 hydride chemical heat pump를 실제로 제작하고 최적 작동조건을 찾아보는 일은 매우 중요한 일이라고 할 수 있다. 또한 Nagel 등의 연구에서 미흡했던 heat pump의 작동조건이 출력에 미치는 영향에 대한 system에 따라 변화하지 않는 일반적인 해석을 하기 위하여 본 연구에서는 modified power equation을 도입하여 토론했다.

2. 원리

2.1 냉방 cycle

Metal hydride chemical heat pump는 metal hydride가 수소화 반응할 때 발생하는 반응열을 이용

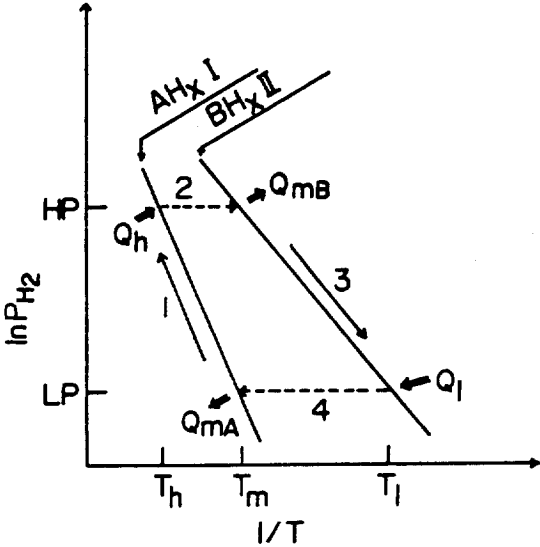


Fig. 1. Illustration for the principle of metal hydride chemical heat pump.

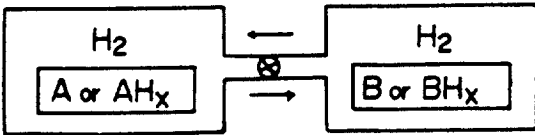


Fig. 2. Geometric consideration of hydride heat pump.

하는 장치이며, 일반적으로 heat pump의 냉방원리는 그림 1과 같은 van't Hoff plot을 이용하여 설명된다. 직선 I은 상대적으로 안정한 화합물(AHx, 고온용 합금)이고 직선 II는 덜 안정한 화합물(BHx, 저온용 합금)에 대한 온도에 대한 평형수소압력 관계를 나타낸다. Th, Tm, Tl은 각각 고온, 중간온도, 저온을 의미하여 고온은폐열등의 열원의 온도이고, Tm은 대기온고 그리고 Tl은 냉방목표온도이다. 처음에 합금 A는 AHx의 형태로 합금 B는 B의 형태로 그림 2와 같은 용기(열교환기) I과 II에 들어있다. 이때 heat pump가 냉방을 하는 cycle을 단계별로 나누어 생각해 보면 다음과 같다.

제1 단계 : 두 용기사이의 통로가 차단된 상태에서 폐열 등의 열원으로 그림 2의 용기 I의 온도를 Th보다 조금 높게 가열하고 그림 2의 용기 II는 Tm으로 유지하면 용기 I과 II에 들어있는 각각의 수소화합물 사이에 평형수소압력 구배가 걸

리게 된다.

제2 단계 : 통로를 개방하면 평형압력차이 때문에 용기 I에서는 AHx가 계속적으로 수소를 방출하여 A가 생성되면서 주위로 부터 열을 흡수하게 되고, 용기 II에서는 B가 계속적으로 수소를 흡수하여 BHx가 형성되면서 주위에 열을 방출하게 된다.

제3 단계 : 반응이 끝나면 통로를 다시 차단하고 용기 I, II를 Tm, Tl로 냉각시킨다.

제4 단계 : 통로를 다시 개방하면 평형압력차이 때문에 수소는 용기 II에서 용기 I로 이동하고 용기 I에서는 A가 AHx로 되면서 열을 주위로 방출하고 용기 II에서는 BHx가 B로 되면서 주위의 열을 흡수한다.

이러한 cycle을 열의 이동관점에서 살펴보면 고온(Th)과 저온(Tl)에서 Qh과 Qi의 열을 공급받아 중간온도(Tm)에서 QMA과 QMB의 열을 방출하는 heat pump의 효과를 얻을 수 있다.

2.2 냉방능력(Cooling Capacity)과 COP

Heat pump의 냉방능력은 시간당 냉방출력(cooling output)을 합금무게로 나눈값으로 단위로는 Kcal/h·Kg-alloy를 사용하였다. 이 값은 heat pump의 성능을 비교하는 지표가 되고, 효율은 고온부에서 흡수한 열량과 저온부에서 흡수한 열량의 비로 나타내었으며 합금과 용기의 열용량을 고려하면 아래와 같은 식으로 쓸 수있다.

$$COP = \frac{Q_i}{Q_h} = \frac{Q(BH_x, LP) - N_B C_V(BH_x)(T_m - T_l)}{Q(AH_x, HP) + N_A C_V(AH_x)(T_h - T_m)}$$

Q_i : Heat absorbed at T_l (1)

$Q(BH_x, HP)$: Enthalpy of hydrogenation of BH_x at high pressure

$Q(AH_x, LP)$: Enthalpy of hydrogenation of AH_x at low pressure

$Q_h(AH_x)$: Heat capacity of metal hydride AH_x

N_A : no. of moles of metal A

COP는 일반적으로 heat pump의 냉방효율의 척도로 사용된다.

3. 실험방법

3.1 장치

본 실험에서는 고온용 합금으로 $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$ 과 저온용 합금으로 $\text{MmNi}_{4.15}\text{Fe}_{0.65}\text{Al}_{0.2}$ 을 사용하여 prototype hydride chemical heat pump를 제작하였는데 사용한 시편은 조성에 맞도록 정량한 후 진공 유도로(Vacuum Induction Furnace)에서 melting하여 준비하였다.

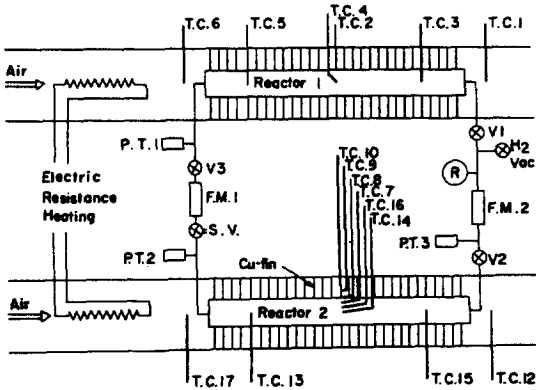


Fig. 3. Schematic diagram of prototype heat pump.

그림 3은 제작한 prototype heat pump를 보여주고 있는데, high temperature reactor (reactor 1 in Fig. 3)에 고온과 중간온도의 공기를 번갈아 붙여 주면 low temperature reactor (reactor 2 in Fig. 3)에서 중간온도와 저온의 공기를 얻을 수 있는 장치이다. 이때 공기의 온도를 조절할 수 있도록 temperature controller를 설치하였으며 각 부위에서 온도 및 압력을 측정할 수 있도록 OMEGA thermocouple과 pressure transducer를 설치하였다. 또한 두 reactor 사이를 왕래하는 수소의 양을 측정하기 위하여 UNIT MEC (mass flow controller)를 설치하였다. 이때 사용된 reactor는 기계적성질과 열적특성이 우수한 길이 300mm, 외경 19mm, 두께 1.5mm의 구리관을 사용하였으며, 외부와의 열전달을 좋게하기 위하여 reactor의 외벽에 24개의 Cu-fin을 설치하였다. 한편 reactor 내부를 통한 열 및 수소이동을 개선시키기 위하여 내부를 공극을 90%의 Al-foam으로 채운 뒤 내벽에 120° 간격으로 400 mesh sus-screen을 맡아서 만든 filter를 reactor를 설치한 후 시편을 채워넣었다.

Data는 Hewlett-Packard recorder를 사용하여 thermocouple, pressure transducer, mass flow controller로 부터 나오는 기전력을 연속적으로 기록하여 이를 다시 환산하였으며 사용한 수소의 순도는 99.999% 이상이었다.

3.2 실험방법

용융한 합금 ingot은 -40+200 mesh 만을 취하여 reactor에 장입한 다음 heat pump를 구성화하고 시편을 활성화처리 [7] 한 후 heat pump를 구동시키면서 작동조건에 따른 효율과 출력의 변화를 관찰하였다. 이때 구동변수로는 cycling time, 고온부에 붙여준 뜨거운 공기의 온도, 초기에 장입한 수소의 양, 그리고 공기의 유속 등을 변화시켰으며 출력은 두 reactor 사이를 왕래하는 수소의 양(AHC : available hydrogen content)이나, 저온용 reactor 입구와 출구의 공기온도 차이로부터 구하였다. 그리고 이러한 결과를 heat pump의 출력을 예측한 model식과 비교하므로써 heat pump의 구동조건이 출력과 효율에 미치는 영향들에 대한 일반적인 해석을 하고자 하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1 Heat pump의 Power

용융한 시편의 P-C-T 곡선을 그려본 결과 $\text{LaNi}_{4.7}\text{Ni}_{0.3}\text{MmNi}_{4.15}\text{Fe}_{0.65}\text{Al}_{0.2}$ 합금쌍은 상온 (30°C)에서 구동할 경우 이론적으로 125°C 이상의 열원만 존재한다면 최고 -11°C까지 냉방할 수 있는 heat pump를 구성할 것으로 예상되었으며, 각 시편의 열역학적 특성은 표1의 값과 같았다.

표1. Thermodynamic properties of the samples.

Alloy	$\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$		$\text{MmNi}_{4.15}\text{Fe}_{0.65}\text{Al}_{0.2}$	
	H/M=1	H/M=4	H/M=1	H/M=4
H(Kcal/mol-H ₂)	8.82	8.08	7.47	5.58
S(cal/mol-H ₂ ·K)	26.42	26.03	26.74	24.00

IV-1. cycling time

그림 4a)는 Al-foam type reactor(type I)를 고온

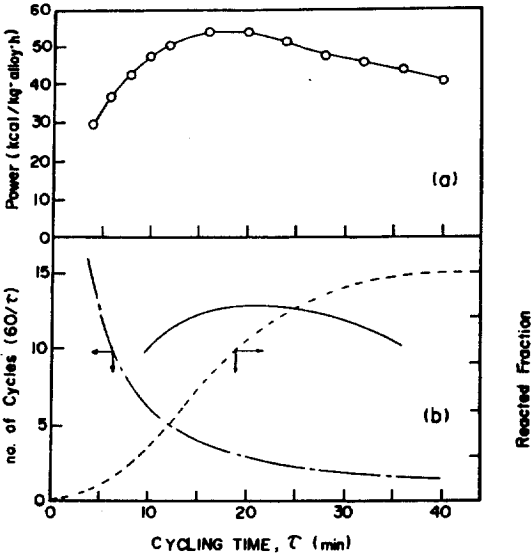


Fig. 4. The dependence of a) power of heat pump and b) cyclic frequency and reacted fraction on cycling time of heat pump.

부 온도 150°C 공기유속 10Nm³/hr. 장입된 수소의 량 4.7H/M의 조건으로 구동할 때 cycle time에 따른 측정된 heat pump의 출력을 보여주고 있다. Heat pump의 출력은 cycling time에 따라 증가하다가 최대값을 나타낸 후 다시 감소하는 경향을 보여주고 있다. 이러한 경향은 heat pump의 출력을 나타내는 식(2)로 설명할 수 있다.

$$\text{Power} = Q_1 \cdot n_t \cdot f \quad (2)$$

n_t : Available hydrogen content

f : no. of cycles per hour

Q_1 : 저온부에서 흡수한 열량

이때 Q_1 은 반응 enthalpy이므로 합금이 결정되면 정해지는 상수값이고 f 값은 system에 무관하게 항상 그림 4b의 일점쇄선으로 나타낸 것처럼 cycling time과 쌍곡선관계를 갖는다. (식 3)

$$f = 60/\tau \quad (3)$$

τ : cycling time

그러나 n_t 는 두 reactor사이를 왕복하는 수소의 양인데 reactor에서 반응이 진행된 정도와 같은 의미

이며, 본 연구에서 실제 heat pump에서 두 reactor 사이를 왕래한 수소의 양을 mass flowmeter를 사용하여 측정하고 시간에 따라 관찰해본 결과 그림 4b의 점선과 같은 sigmoidal 곡선으로 나타났다. 이는 Dantzer[8]나 Larsen[9]등이 전체적인 수소화 반응속도를 Johnson-Mehl-Avrami equation으로 표현한 것과 매우 잘 일치하고 있다. Heat pump의 출력은 이 두 term의 곱으로 나타내어 지는데 그림 19b의 실선은 두 term을 곱한 결과를 보여주고 있으며 이는 측정된 출력과 매우 유사한 경향을 나타낸다. 그리고 COP로 표현되는 heat pump의 효율은 식 (1)에서 보는 바와같이 cycling time에 영향을 받지 않는다.

실제 heat pump system에 있어서 Q_1 과 f 은 operating condition에 무관하므로 operating condition의 변화는 곧 n_t 의 변화를 의미한다. 따라서 본 고찰에서는 operating condition에 따른 heat pump 효율과 출력의 변화를 두 reactor 사이를 왕래하는 수소의 양 (n_t)의 변화의 관점에서 살펴보고자 한다.

Larsen의 열전달을 고려한 reactor에서의 전체 수소화 반응식은 식4, 식5와 같다. heat pump의 효율식을 식4와 조합하여 다시 써보면 식6 (modified power equation)과 같다.

$$F(t)_{P,T} = 1 - \exp[-\{t * k(T,P)\}^2] \quad (4)$$

$F(t)_{P,T}$: reacted fraction at const. Temp. and

Press.

k : reaction constant

$$k(T,P) = k_0 \exp(K/T) (P - P_T) \quad (5)$$

K : constant

P_T : equilibrium pressure at temperature T

$$\text{Power}^{\text{cal}} = 60 * Q_1 n_0 (1 - \exp(-k\tau^2))/\tau \quad (6)$$

τ : cycling time

4.2 고온부의 온도

그림 5(a)는 고온부의 온도(Th)가 변함에 따른 각각의 Power와 Power값을 보여주는 그림이다. 주어진 온도에서 Power가 최대값을 가질 때 Power를 P_{max} 라 하고 이때의 cycling time을 τ_{opt} 라 하면

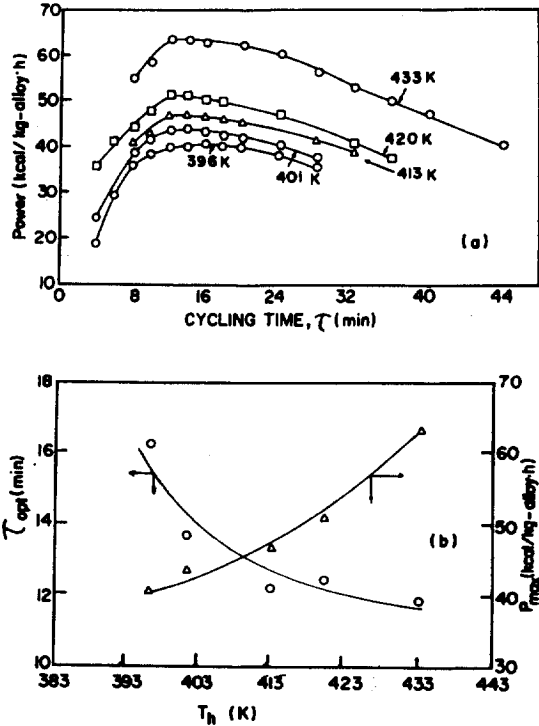


Fig. 5. a) The dependences of power of heat pump on the cycling time at various temperatures of hot air, b) The variation of the optimum cycling time and maximum power with the temperatures of hot air.

고온부의 온도에 따른 τ_{opt} 와 P_{max} 값은 그림 5 (b)와 같이 변화한다. 고온부의 온도가 증가할수록 최대출력은 증가하고 최적 cycling time은 감소한다. 이러한 현상은 고온부의 온도가 비교적 낮을 때는 합금 자체에 sloping이 존재하기 때문에 두 reactor 사이를 왕복할 수 있는 수소의 양 (n_w)이 고온부의 온도가 증가할수록 많아져서 식 6의 출력이 커지게 된다. 고온부의 온도가 비교적 높을 때에는 고온부의 온도가 증가하면서 수소를 받는 저온용 reactor 쪽에서는 반응의 구동력인 식 5의 $P-P_T$ 가 커지게 되고 고온용 reactor 쪽에서는 식 7로 표현되는 temperature induced dehydriding 시의 $T-T_0$ 값이 커지게 되어 heat pump의 출력은 계속 증가하게 된다.

$$\frac{dF}{dt} = \frac{1}{|n_i \cdot H_f|} \left\{ \frac{S}{d} Ke (T - T_0) + C \frac{dT}{dt} \right\} \quad (7)$$

- Hf : heat of hydride formation
- S : surface area of reactor
- d : radius of reactor
- Ke : effective thermal conductivity
- C : constant

그러나 reactor와 합금의 열용량을 포함한 heat pump의 효율은 식1에서 보는 바와 같이 고온부의 온도가 증가하면서 증가하다가 최대값을 보인 후 감소한다. 따라서 고온부의 온도가 너무 높아지게 되면 T와 P의 증가에 의한 효율의 증가 보다 $T-T_0$ 에 의한 열손실 ($Cv (T-T_0)$)의 증가가 더 크게 되어 결국에는 효율의 감소를 초래하게 되므로 heat pump의 출력과 효율을 최대화하기 위해서는 출력과 효율이 최대가 되는 T_h 에서 작동하여야 한다.

4.3 장입한 수소의 양

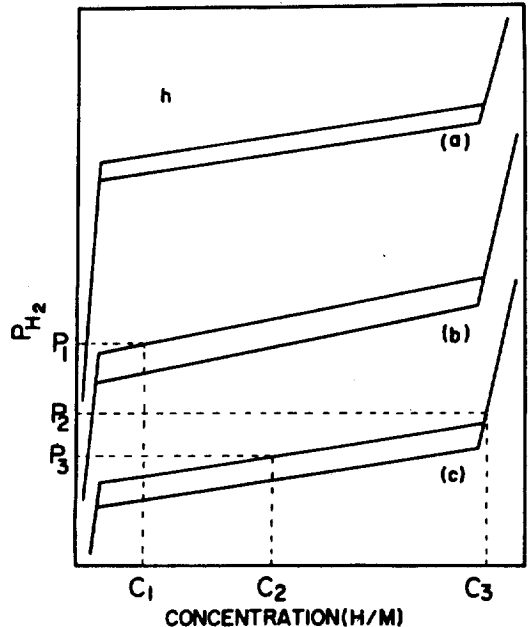


Fig. 6. Schematic P-C-isotherm curves to present the dependence of maximum available hydrogen content on the initial charging pressure of hydrogen a) high temperature hydride at T_h , b) low temperature hydride at T_m and c) high temperature hydride at T_m .

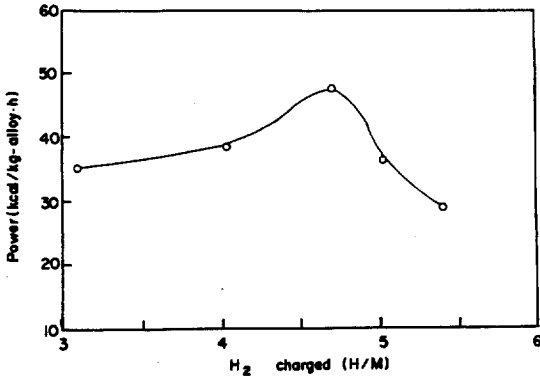


Fig. 7. The dependence of maximum power of heat pump on the amount of hydrogen charged initially.

sloping과 hysteresis를 고려한 $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$ 과 $\text{MmNi}_{4.15}\text{Fe}_{0.65}\text{Al}_{0.2}$ 의 상온에서의 P-C-isotherm 곡선이 그림 6과 같다고 가정해보면 초기에 장입한 수소의양에 따라 두 reactor 사이를 왕래할 수 있는 수소의 양이 변화함을 알 수 있다. 처음에 P3의 압력으로 수소를 장입한 경우에 있어서는 두 reactor에 장입되는 수소의 양은 C2로 하나의 합금을 충분히 수소화 반응시키지 못하는 양이기 때문에 $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$ 이 고온으로 가열되더라도 $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$ 용기에서 $\text{MmNi}_{4.15}\text{Fe}_{0.65}\text{Al}_{0.2}$ 용기로 흐를 수 있는 수소의 양은 C2 밖에 되지 않는다. 그러나 P2로 charging한 경우에는 $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$ 을 고온으로 올릴 경우 가장 많은 양의 수소가 $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$ 용기에서 $\text{MmNi}_{4.15}\text{Fe}_{0.65}\text{Al}_{0.2}$ 용기로 이동할 수 있다. P1으로 charging할 경우에 있어서는 하나의 reactor를 충분히 hydriding 시키고 나머지 hydride의 일부까지 수소화 반응시킨 상태이므로 $\text{MmNi}_{4.15}\text{Fe}_{0.65}\text{Al}_{0.2}$ 가 공급받을 수 있는 수소의 양은 C3-C1이다. 따라서 처음 charging한 압력이 합금의 plateau사이의 압력으로 charging 한 heat pump가 효율이 가장 높을 것이다. 그림7는 초기에 장입한 수소의 양이 다른 상태에서 Al-foam type reactor를 사용하여 공기유속 10Nm³/hr 고온 부의 온도 150℃로 heat pump를 작동시켰을 때 장입한 수소의 양에 따른 최대출력을 plot 한 것인데 앞에서 예측했던 현상과 같은 경향을 보이고 있다. $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$ 과 $\text{MmNi}_{4.15}\text{Fe}_{0.65}\text{Al}_{0.2}$ 의 최대 수소저장 용량이 각각 H/M으로 5.6, 4.8 이므로 maximum P_{max}를

나타내는 장입수소량은 4.8H/M이다.

4.4 공기의 유속

Metal hydride를 실제 여러분야에 사용할 경우 열의 이동속도가 반응속도를 지배하고 반응속도는 heat pump의 출력과 효율을 좌우한다 [10,11]. Hydride bed 내에서 부터 외부까지의 열의 흐름은 hydride bed를 통한 열전달과 reactor wall에서의 열전달의 연속적 과정(serial process)이므로 어느 한 율속과정(rate controlling step)에 의해 전체 열이동이 지배되게 된다. 냉매인 공기의 흐름이 아주 느린 경우에 있어서는 열전달이 개선된 reactor를 통해 충분히 열이 제거되더라도 reactor 표면에서 열전달이 늦어져서 전체 반응속도가 늦어질 수 밖에 없고 이때의 율속은 표면에서의 열전달이다. 그러나 공기의 유속이 점차 증가함에 따라 reactor 표면에서의 열전달은 점점 빨라지고 reactor 내부에서의 열전달속도는 일정하므로 열전달의 율속단계가 reactor 표면에서의 reactor 내부로 천이하게 된다. 따라서 공기의 유량이 충분히 커지면 reactor 내부를 통한 열전달에 지배를 받는 효율이 일정하게 유지될 것이다. 그림8는 공기유속에 따른 최대출력과 최적 cycling time을 보여주고 있는데 최대출력은 증가하다가 어떤값으로 포화되는 경향을 보여주고 있으며 최적시간은 감소하고 있음을 보여주고 있다. 이는 위에서 제시한 율속단계의 천이현상에 잘 맞는 결과이다.

따라서 실제 heat pump에서는 P_{max}가 포화되는 최소유속, 즉 열전달이 reactor 내부에 의해 지배되는 최소유속이 가장 적절할 것으로 생각된다.

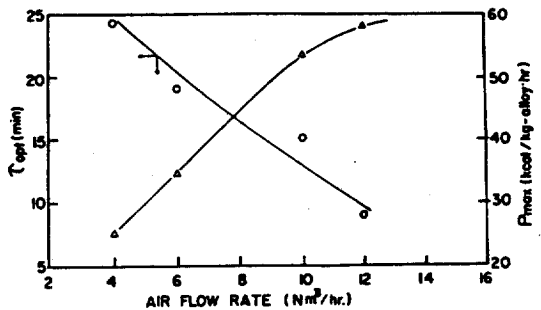


Fig. 8. The variations of maximum power of heat pump and optimum cycling time with the flow rate of coolant air.

5. 결 론

고온용 합금으로 $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$ 과 저온용 합금으로 $\text{MmNi}_{4.15}\text{Fe}_{0.85}\text{Al}_{0.2}$ 을 사용하여 prototype hydride chemical heat pump를 제작하여 heat pump의 operating condition에 따른 효율과 출력의 변화를 살펴본 결과 출력은 45-65 Kcal/h·Kg-alloy 값을 나타내었는데 이 값은 다른 연구가 [5,6]을 보다 높은 값이다. COP 값은 다른 연구자들과 비슷한 0.3-0.4 사이의 값을 나타내었다.

Heat pump의 출력은 cycling time이 증가함에 따라 증가하다가 감소하는 최대값현상을 나타냈으며 고온부의 온도가 증가함에 따라 단조증가하였다. 그러나 고온부의 온도가 증가하면서 효율은 증가하다가 다시 감소하였다. 초기에 장입한 수소의 양에 따라서 heat pump의 출력은 4.8 H/M에서 최대값을 나타냈으며, 공기유속이 증가함에 따라 heat pump의 출력은 증가하다가 reactor 내부의 열전달 속도에 지배를 받는 어떤값에 포화되었다.

이러한 현상들은 모두 modified power equation으로 설명이 가능하였다.

참 고 문 헌

1. J.J. Reilly K.C. Hoffman, G.Strickland and R.H. Wiswall, Proc. 26th Power Source Symp., Red Bank, NJ, (1974) 11
2. H. Wenzl, Int. Metals Reviews, 27 (1982) 140
3. K. Nomura, E. Akiba and S. Ono, J. Less-Comm. Met., 147 (1989) 227
4. H. Wenzl and K.H. Klaff, Proc. Int. Symp. on Hydrides for Energy Storage, Geilo, Norway, (1977) 323
5. M. Nagel, Y.Komazaki and S. Suda, J. Less-Comm. Met. 120 (1986) 45
6. M. Nagel, Y. Komazaki, Y. Matsubara and S. Suda J. Less-Comm, Met. 123 (1986) 47
7. J.H. Sanders and B.J. Tatarchuk J. Less-Comm. Met., 147 (1989) 277
8. P. Dantzer and E. Orgaz, J. Less-Comm. Met., 147 (1989) 27
9. J.W. Larsen and B.R. Livesay, J. Less-Comm. Met., 73 (1980) 79
10. H.-S. Chung and J.-Y. Lee, J. Less-Comm. Met., 123 (1986) 209
11. C. Bayane, M.El Hammioui, E. Sciora and N. Gerard, Int. J. Hydrogen Energy, 10 (1985) 531