

Zr-based 합금을 이용한 hydride heat pump의 작동 특성에 관한 연구

이수근, 이재영

한국과학기술원 재료공학과

A Study on the Characteristics of Hydride Heat Pump Using the Zr-based Laves Phase Alloys.

Soo-Geun Lee, Jai-Young Lee

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

Abstract: In order to improve the power of hydride heat pump, prototype heat pump was constructed using $Zr_{0.95}Ti_{0.05}Cr_{0.9}Fe_{1.1}$ - $Zr_{0.95}Ti_{0.05}Cr_{0.8}Fe_{1.4}$ which had very good hydrogenation properties. The power changed with operating parameter such as cycle time, air flow rate, and temperature of hot air was investigated. The power shows maximum value with cycle time. The power increased with air flow rate and temperature of hot air. The power of the heat pump was 65 - 72 Kcal/Kg-alloy·h under optimum operating condition, which was superior to that the system using $LaNi_{4.7}Al_{0.3}$ - $MmNi_{4.18}Al_{0.08}Fe_{0.2}$ alloy pairs.

1. 서론

현존의 냉방 system 은 mechanical type 장치로 freon gas 를 응축시켰다가 기화시킬때 주위로부터 열을 흡수하는 원리를 이용한 것이다. 그러나 최근 들어 freon gas 가 오존층을 파괴하는 물질로 알려져 freon gas 를 사용하지 않는 새로운 냉방장치에 대한 관심이 고조되고 있다. freon gas 를 사용하지 않는 heat pump 로는 흡수식·흡착식 heat pump 와 hydride chemical heat pump 가 있다. 그중 hydride chemical heat pump 는 freon gas 를 사용하지 않을뿐만 아니라, 폐열로서 가동할 수 있어 기존의 mechanical type 냉방기보다 잇점이 있으며, 장치가 간단하고 사용온도 영역이 넓어 다른 system 에 비해 유리하다. 이러한 장점에도 불구하고 지금까지 개발된 hydride chemical heat pump

는 단위무게당 출력이 낮고, 합금의 가격이 비싸 실용화되지 못하고 있다.

본 연구에서는 합금의 가격이 저렴하고, 수소화 반응특성이 우수한 합금을 선정하기 위하여, 최근에 박종만, 이재영등이 개발한 Zr-based 합금을 사용하여(Fig. 1,2참조) prototype heat pump 를 제작하고 냉방능력을 측정하여 기존의 $LaNi_5$ - $MmNi_5$ 계 합금쌍을 사용한 system과 비교하였다.

2. 실험방법

2.1 실험장치

본 실험에서는 고온용합금으로 $Zr_{0.95}Ti_{0.05}Cr_{0.9}Fe_{1.1}$ 과 저온용합금으로 $Zr_{0.95}Ti_{0.1}Cr_{0.6}Fe_{1.4}$ 를 사용하였다. 시편을 arc furnace 에서 제조하고 Sievert's type 장치로 시편의 수소화 반

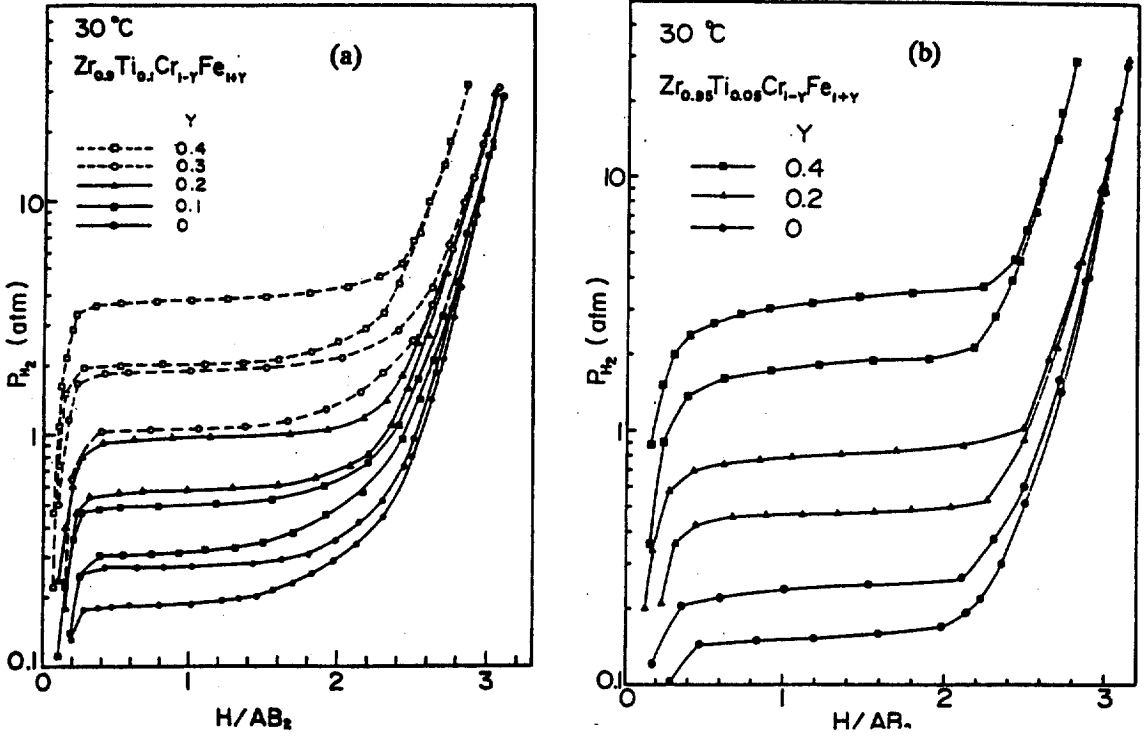


Fig. 1. P-C-T curves of the
 (a) $Zr_{0.95}Ti_{0.05}Cr_{1-y}Fe_{1+y}-H_2$ system
 and (b) $Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{1-y}Fe_{1+y}-H_2$ system
 at 30°C .

용특성을 조사하였다. 본 실험에서 제작한 prototype heat pump 의 개략적인 구조를 그림3 에 나타내었다. 고온부 합금과 저온부 합금을 각각 장입한 두 reactor 사이에 수소가 왕복할 수 있도록 tube 로 연결하였다. reactor 에 불어주는 공기는 약 2기압의 압축공기를 사용하였으며 유량계를 설치하여 공기의 흐르는 양을 측정하였다. 공기의 온도는 temperature controller 로 조절하고, 각 부분에 thermocouple 를 설치하여 온도를 측정하였다.

2.2 실험방법

Prototype heat pump 를 구동시키면서 작동조건에 따른 power 의 변화를 관찰하였다. 이때 작동 변수로는 고온부 공기의 온도, 고온부 공기의 유속, cycle time 을 변화시켰으며, 출력은 저온부 reactor

의 입구와 출구의 온도차이로 부터 구하였다. 본 연구에서는 다른 합금을 사용한 hydride heat pump system 과 비교하기 위해 권기원, 이재명등이 제작한 system(2)과 비슷한 조건에서 실험하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 시편의 열역학적 특성

시편의 P-C-T 곡선을 그려본 결과 $Zr_{0.95}Ti_{0.05}Cr_{0.9}Fe_{1.1}$, $Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{0.6}Fe_{1.4}$ 합금쌍을 이용하여 hydride heat pump 를 구성할때 106°C 의 열원으로 상온(27°C)을 최고 -10°C 까지 냉방할 수 있는 것으로 계산되었다. 각 시편의 열역학적 특성은 표 1에 나타내었다.

3.2 Heat Pump 의 작동

Heat pump 의 작동에는 mode 1과 mode 2의 2

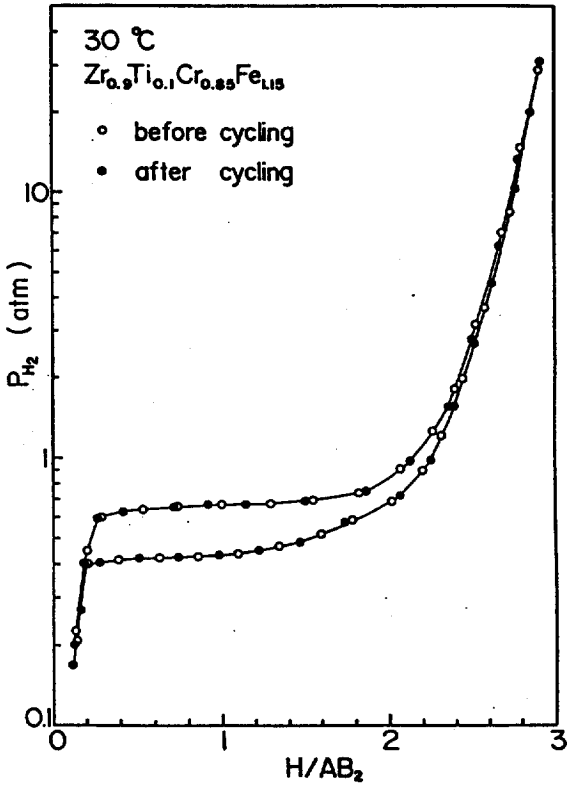


Fig. 2. The change of P-C-T curve of $Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{0.85}Fe_{1.15}$ during thermal cycling.

Table 1. The Thermodynamic data of $Zr_{0.95}Ti_{0.05}Cr_{0.9}Fe_{1.1}$ and $Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{0.6}Fe_{1.4}$

	$Zr_{0.95}Ti_{0.05}Cr_{0.9}Fe_{1.1}$	$Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{0.6}Fe_{1.4}$
ΔH abs. (des.) (kcal/mol- H_2)	7.44(7.66)	6.88(7.64)
ΔS abs. (des.) (cal/mol- H_2K)	22.97(23.53)	25.55(26.99)

가지 방법이 있다.

- mode 1: heating → high pressure transfer → cooling → low pressure transfer → heating
- mode 2: heating → cooling → heating

본 실험에서는 mode 2로 작동하였으며 고온부 reactor 에 열을 가해줄때 (heating time), 고온부 합금의 평형수소 압력이 증가하여 수소는 저온부로 이동하게 되고, 고온부 열원을 제거하면 (cooling time), 저온부로 이동했던 수소가 고온부로 이동한다. 이때 저온부합금이 수소를 방출하면서 주위로 부터 열을 흡수하게 된다.

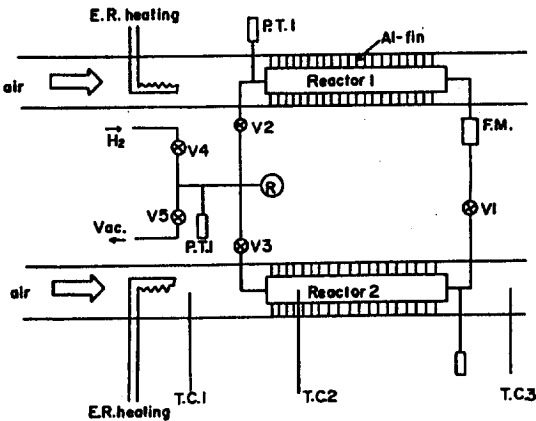


Fig. 3. Schematic diagram of prototype Heat Pump.

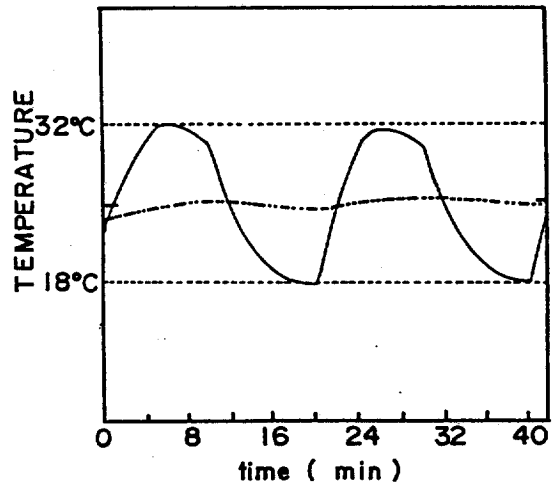


Fig. 4. Variation in the outlet temperature T^{out} for Heat pump operation (— : outlet, ---- : inlet^{out} Temp.)

그림4는 본 연구에서 제작한 heat pump 를 이용하여 중간온도를 27°C로 하고 고온부온도를 (Th) 150°C 로, heating time 과 cooling time 을 모두 10 분으로 하여 작동했을때 저온부공기의 온도변화를 나타낸것이다. 27°C 의공기가 최고 18°C 까지 냉각됐음을 보여준다. 히트펌프의 power 는 공기의 온도변화와 reactor 에 불어주는 공기유속의 곱으로 계산하였다.

$$\text{power} = (\Delta T) \times C_{p, \text{air}} \times (\text{Air flow rate})$$

3.3 Heat Pump 의 최적 작동조건

1) Cycle time 의 영향

한번의 cycle 은 heating time 과 cooling time 으로 구성된다. 그림5(a), (b) 는 다른 변수를 일정하게 하고 heating time 과 cooling time 을 변화시켰을때 power 의 변화를 나타낸것인데 둘다 최대값을 나타내었지만 최대값이 나타나는 시간은 달랐다. Power 가 cycle time 에 따라 최대값을 갖는 거동을 보인것은 Suda [2] 등의 연구결과와 일치하였다. 그러나 그들은 heating time 과 cooling time 각각의 영향에 대해서는 고려하지 않고, heating time 과 cooling time 을 같게하여 작동할때의 cycle time 에 대한 power 의 변화만을 조사하였다.

2) 고온부온도의 영향

그림 6은 고온부온도에 따른 출력의변화를 나타낸 것으로, 고온부 온도가 증가함에 따라 출력이 증가하며 증가속도는 감소하는 것을 보여준다. 이러한 경향은 Suda[3], Nagel[4], 권기원등의 연구결과와 일치하였다. 그러나 Suda 와 Nagel 은 고온부 온도증가에 따라 power 가 증가하는 경향을 수소이동 속도 증가로 설명하였고, 권기원은 합금자체의 sloping 에 기인한 것이라고 하였다. 고온부온도가 증가함에 따라 출력이 증가하는 경향을 열역학적 요인과 kinetic 의 요인으로 나누어 살펴볼 수 있다.

· 열역학적 요인

- i) 합금자체의 sloping 에 기인하여 고온부온도가 증가함에 따라 이동할 수 있는 수소량이 증가한다.

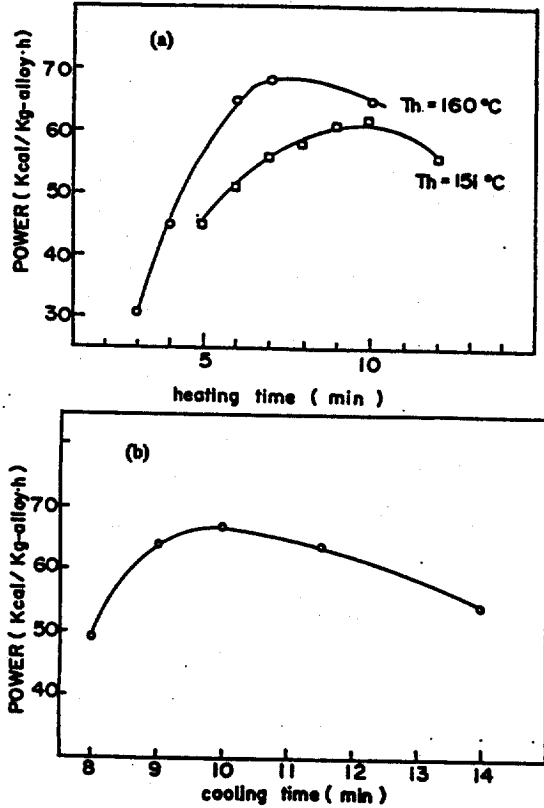


Fig. 5. The dependence of power of Heat Pump on (a) heating (b) cooling.

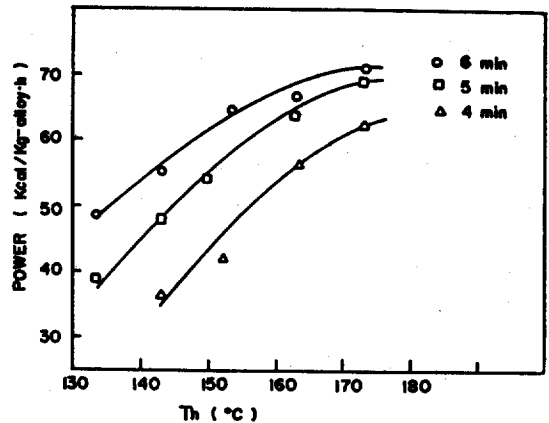


Fig. 6. The variation of power with the temperature of hot air (Th).

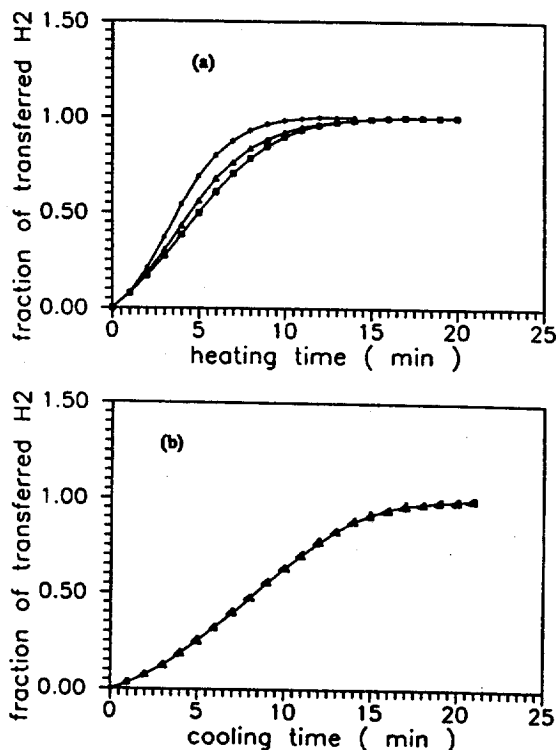


Fig. 7. The dependence of H₂ flow rate on hot air temperature during (a) heating and (b) cooling (*: 166°C, :159°C, :146°C).

· Kinetic 의 요인

ii) 고온부온도의 증가로 고온부합금의 평형 수소 압력이 증가하여, 반응의 driving force 인 고온부합금과 저온부합금의 평형 수소 압력차가 커져서 열전달 속도가 증가하여 반응속도가 빨라진다.

i)의 영향을 조사해 보기 위해 고온부온도를 변화시키면서 (140°C, 159°C, 165°C) heating time 때의 수소가동양을 측정하여 그림7(a)에 나타내었는데 수소가동 속도에는 변화가 있었지만 시간을 충분히 주었을때의 전체이동량에는 변화가 없음을 알 수 있다. 그후 고온부 열원을 제거하여 저온부로 이동했던 수소를 고온부로 이동하게 할때 (cooling time) 수소가동속도는 그림7(b)에 나타난 바와같이 heating time 때의 고온부온도에 관계없이 거의 일정하였다.

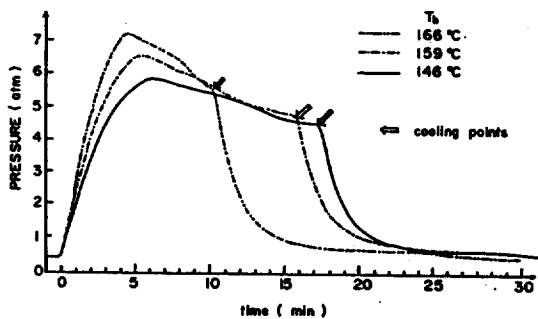


Fig. 8. The variation of reactor pressure under enough heating and cooling time at several temperatures.

그러므로 고온부온도가 증가함에 따라 출력이 증가하는 것은 합금자체의 sloping 존재로 이동할 수 있는 수소량의 증가에 기인한 것이 아니라 반응속도의 증가에 기인한 것으로 생각할 수 있다.

그림 8은 고온부온도에 따른 reactor 내의 수소압력변화를 나타낸 것인데, 고온부온도가 증가함에 따라 수소압력이 증가했으며 최고의 압력에 도달하는 시간도 짧아졌다. 그러나 반응이 진행됨에 따라 reactor 내부의 압력은 온도에 관계없이 거의 일정하게 되며 그때의 압력은 저온부합금의 평형수소압력과 일치하였다. 그림9(a),(b) reactor 의 온도증가도 압력의 변화와 같은 경향을 나타내었다. 즉, 고온부 온도가 증가하면 저온부 reactor 중심부의 온도가 빨리 증가했으며, 최고 온도도 높았다. 고온부합금과 저온부합금의 평형수소 압력차이는 고온부온도가 증가하면 약간 증가했지만 합금의 intrinsic kinetic 이 매우 빠르므로 두번째 요인인 driving force 증가에 의한 반응속도 증가로는 power 의 변화거동을 설명할 수 없다.

Da-Wen-Sun[5] 등의 설명에 의하면 reactor 에서의 수소흡수-방출반응은 reactor 전영역에 걸쳐 진행되지만, 대부분의 반응은 매우 좁은 구역에서 진행되며, reactor 중심부분은 반응열에 의하여 처음의 온도보다 높거나(수소흡수 반응시), 낮아진다(방출반응시)고 하였다. 즉, 수소화반응이 주로 일어나는 영역은 reactor 표면에서 reactor 내부로 이동하며, 반응열이 제거되는 속도에 의해서 전체 반응 속도가 결정된다고 하였다. 또한 반응이 진행

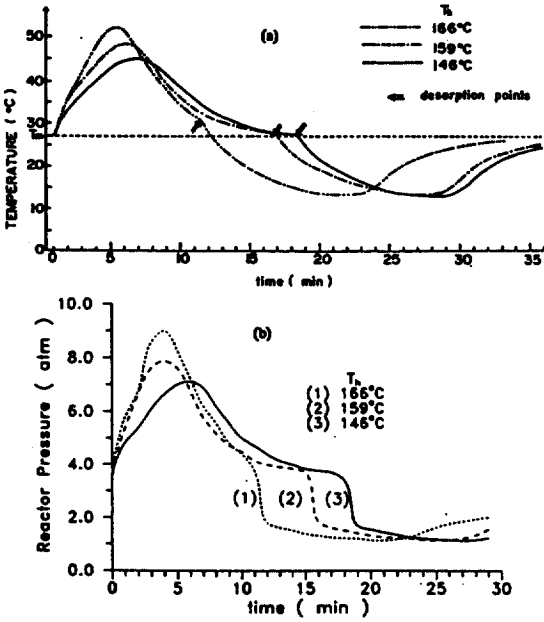


Fig. 9. The variation of (a) temperature at the center of low temperature side reactor and (b) equilibrium pressure of low temperature side alloy calculated from (a).

된 구역에서의 열전달 속도는 합금자체의 열전달과 수소압력등 reactor 의 물리적 성질에 의해 결정되지만 그러한 물리적 성질이 일정할때에는 온도기울기에 비례한다. 즉 reactor 내부와 외부의 온도차가 커지면 열전달 속도가 상대적으로 빨라진다. 그리고 Suda[6]등은 reactor 내부의 압력이 증가하면 reactor bed 의 thermal conductivity 가 증가한다고 보고하였다. 그림8에서 고온부 온도증가에 따라 압력이 증가하는 것을 볼 수 있다. 이러한 요인에 의해서도 열전달 속도가 빨라진다.

이상의 결과로부터 고온부 온도증가에 따른 power 증가기구를 보면 다음과 같다. 고온부공기의 온도가 증가하면 고온부 reactor 의 온도구배가 커져 열전달 속도가 빨라진다. 그로 인하여 고온부합금의 수소방출속도가 증가하여 저온부합금의 수소흡수가 빨라진다. 이때 수소흡수시의 반응열로 저온부 reactor 내부의 온도가 증가하고 온도기울기

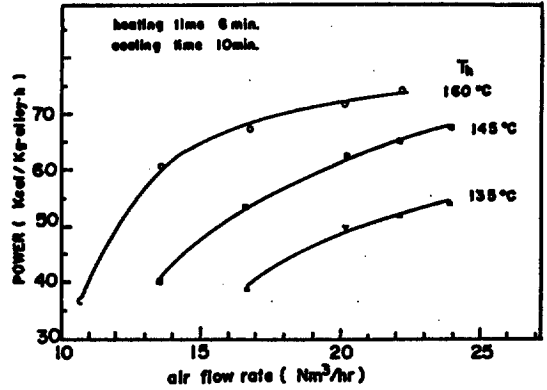


Fig. 10. The variation of power with the air flow rate of high temperature side.

가 커진다. 열전달속도의 증가로 반응속도가 증가한다. 그러므로 고온부 공기의 온도증가로 power 가 증가한 것은 열전달속도 증가에 의한 반응속도 증가에 기인한 것으로 생각된다.

3) 고온부 공기유속의 영향

그림 10은 공기유속에 따른 출력의 변화를 나타낸 것인데 출력이 급격히 증가하다가 어느점에서 완만해 지는 경향을 보여주고 있다. 즉, 고온부 공기유속이 16-18Nm³/h 부근에서, 열전달의 율속단계[2]가 reactor 내부의 열전달로 바뀐다고 생각된다.

4) 최적 작동 조건

앞의 실험결과로부터 본 실험에서 제작한 heat pump 의 최적 작동조건을 구하였다.

- 고온부공기온도(Th) : 160-170°C
- 고온부 공기유속 : 16-18Nm³/h
- 저온부 공기유속 : 14Nm³/h
- Cycle Time

Heating Time : 6-8min

Cooling Time : 10-12min

이때의 출력이 65-72Kcal /Kg-alloy-h 로 나타났다.

3.4 다른 system과 비교

본 연구에서 새로 선정된 합금쌍의 성능을 기존의 system 에서 사용한 합금쌍의 성능과 비교하기

Table 2. The comparison of maximum power with other systems

	합금쌍	Reactor Type (지름, 길이:mm)	최대 출력 Kcal /Kg-ally.h
Nagel et al.	LaNi _{4.5} Al _{0.3} -MmNi _{4.0} Fe _{1.0}	Cu tube(25,360) Al-foam 장입	55
Ron et al.	LaNi _{4.7} Al _{0.3} -MmNi _{4.05} Fe _{0.85}	PHM	80~90
권기원 등	LaNi _{4.7} Al _{0.3} -MmNi _{4.15} Fe _{0.65} Al ²	Cu tube(19,300) Al-foam 장입	45~60
본 System	Zr _{0.9} Ti _{0.5} Cr _{0.9} Fe _{1.1} Zr _{0.9} Ti _{1.1} Cr _{0.6} Fe _{1.4}	Cu tube(13,250) Al-foam 장입	65~70

Table 3. The comparison of system I and system II

	본 System (System I)	권기원 System (System II)
합금제조방법	Arc Melting	VIM(Vacuum Induction Melting)
고온부 유속 (Nm ³ /h)	16~18	15
고온부 온도 (°C)	150~170	150~160
Cycle Time (min)	15~17	12~16
Power(Kcal / Kg:h)	65~72	45~60

위해 표2에 지금까지 제작되었던 대표적인 heat pump system 의 최대출력과 비교하였다.

PMH 를 사용한 Ron[7]의 system 이 가장 높은 출력을 나타내었고, Al-foam 을 장입한 reactor 를 사용한 system 에서는 본 연구에서 제작한 system 에서 가장 높은값을 나타내었다. 그러나 히트펌프의 출력은 합금쌍의 열역학적 특성뿐만 아니라 reactor 의 특성에 의해서도 영향을 받으므로 최대출력 만으로 합금쌍의 성능을 비교하기는 어렵다. 비슷한 합금쌍을 사용했을때 Al-foam 을 장입한 권기원, Nagel 의 system 보다 PMH 를 사용한 Ron 의 system 에서 출력이 높게 나타난것은 reactor 와 합금 bed 의 접촉이 좋기 때문인 것으로 알려져 있으며 Al-foam 을 장입한 reactor 의 경우 reactor bed 와 reactor wall 접촉을 개선함으로써 power 를 향상할 수 있을것으로 예상된다. PMH 는 제조공정이 복잡하고 비용이 많이 들기 때문에 실용화되기 위해서는 간단한 제조공정의 개발이 필요하다.

본 연구에서는 Al-foam 을 장입한 Cu tube 를 reactor 로 사용하였으며 reactor 특성이 비슷한 권기원의 system 과 비교함으로써 합금의 성능이 비교하고자 한다. (표 3).

system II 에서는 사용한 합금쌍을 VIM 을 이용하여 제작하였고, 사용한 reactor 의 크기가 system II에서 사용한 reactor 보다 컸다. 그러므로 system

Table 4. The comparison of the capacity and enthalpy

	Zr _{0.9} Ti _{0.01} Cr _{0.6} Fe _{1.4}	MmNi _{4.15} Fe _{0.65} Al _{0.2}
Capacity mol-H ₂ /Kg-alloy	6.1	5.53
H Kcal /mol-H ₂	7.44	7.27

II 의 출력이 system I 보다 낮게 나타난것은 두가지 요인으로 볼 수 있다.

- i) 합금의 성능이 차이가 나는 경우
- ii) reactor 크기의 차이에 의한 열전달속도의 차이인 경우

그러나 system II에서 최적 작동조건에서의 cycle time 12-16분으로 system I 의 16분과 거의 비슷했으며, 다른 작동조건인 고온부 공기온도와 냉매 공기유속도 비슷한 조건이었다. 출력의 차이는 reactor 차이에 기인하기보다는 합금의 차이에 기인하는 것으로 생각된다. 합금의 수소화 반응속도는 열전달에 의하여 결정되므로 power 에 영향을 줄 수 있는 것은 수소흡수량과 반응열이다. 표 4에 system I 과 system II 에 사용된 합금의 수소흡수량과 반응열을 비교하였다.

이상의 비교로 부터, 본연구에서 제작한 heat pump 의 power 가 권기원의 system 보다 높게 나타난 것은 수소흡수량과 반응열이 높기 때문인것을 알 수 있다. 그러나 heat pump 의 power 는 합금의 특성보다 reactor 의 열전달 특성에 의해 더 큰영향을 받는다.

4. 결 론

- 1) 새로운 합금쌍인 $Zr_{0.95}Ti_{0.05}Cr_{0.9}Fe_{1.4} - Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{0.6}Fe_{1.4}$ prototype heat pump 를 제작하였다.
- 2) 작동조건이 power 에 미치는 영향을 조사하였다.
 - cycle time 에 따라 power 의 최대값이 나타난다.
 - power 가 최대값이 나타나는 heating time 과 cooling time 은 다르게 나타났다.
 - 고온부 온도증가 : 열전달 속도증가로 반응 속도가 빨라져 power 가 증가한다.
 - 고온부 공기유속 증가 : reactor 외부 공기와 의 열교환 속도가 빨라져 power 가 증가한다.
- 3) 작동변수에 따른 power 의 변화로 부터 최적작동조건을 구하였다.
 - 고온부 온도 : 160-170°C
 - 고온부 공기유속 : 16-18Nm³/h
 - cycle time : 15-17min

최적작동 조건에서의 power 는 65-72Kcal /Kg-Alloy-h 였고 27°C 의 공기를 최고 18°C 까지 냉각시켰다.

- 4) $LaNi_{4.7}Al_{0.3} - MmNi_{4.15}Al_{0.65}Fe_{0.2}$ 합금쌍 보다 본 연구에서 사용한 합금쌍의 성능이 15-30% 우수하였다. 그러나 power 가 높은 heat pump 를 제작하기 위해서는 reactor 내에서의 열전달을 개선하는 것이 더 시급한 과제이다.

참 고 문 헌

1. J.M. Park P.D. Thesis KAIST (1990).
2. K.W. Kwon, J.Y. Lee, J. Kor. Hyd. Energy Soc. Vell. No. 1 (1989) 24.
3. S. Suda, J. Less-comm. Met., 104 (1984) 211.
4. M. Nagel, Y. Komazaki, M. Uchida and S. Suda, J. Less-Comm. Met. 104 (1984) 307.
5. D.W. Sun, S.J. Deng, J. Less-Comm. Met., 141 (1988) 37.
6. S. Suda, N. Kobayashi, J. Less-Comm. Met., 74 (1980) 127.
7. M. Ron, J. Less-Comm. Met., 104 (1984) 259-278.