

수소흡장식 열펌프

Metal Hydride Heat Pumps

강 병 하
B. H. Kang
한국과학기술연구원
공조·환경제어연구팀



- 1958년생
- 열전달을 전공하였으며 프레온계 냉매를 사용하지 않는 환경우호적인 냉동기술에 관심을 갖고 있다.

1. 서 론

최근 전기구동 열펌프의 냉매로 사용되고 있는 CFC 냉매에 의한 지구의 온실효과 및 오존층 파괴등의 환경문제의 심각성으로 인해 프레온(freon) 냉매에 대한 생산 및 사용에 대한 규제가 강화되고 있다. 따라서 열펌프용 대체 냉매에 관한 연구와 프레온계 냉매를 사용하지 않는 새로운 형태의 열펌프의 개발이 중요한 기술과제로 대두되고 있다. 이의 한 방편으로 수소흡장식 열펌프(metal hydride heat pump)는 수소를 작동매체로 하는 대체 열펌프 기술로서 주목을 받고 있다.¹⁻³⁾

수소흡장식 열펌프는 수소와 수소저장합금과의 가역반응에 의한 발열, 흡열 현상을 이용하여 열에너지를 유효 적절히 사용하는 특징이 있는 공조시스템으로, 반응열량이 크고 고온과 저온 발생이 동시에 가능하고, 작동온도 조건도 광범위하기 때문에 에너지 절약과 폐열 에너지의 유효이용에 적합하다. 일반적으로 수소 흡장식 열펌프는 열구동형과 압축형으로 구분되고 있는데, 지금까지 많이 개발되고 있는 수소흡장식 열펌프는 주로 열구동형이다.^{4,5)} 이러한 열구동방식을

채택하고 있기 때문에 구동열원으로서 도시가스가 외에도 태양열, 고온배기가스, 액체 연료 등 폭넓은 열원의 이용이 가능하며, 자동차 배기열을 이용한 자동차용 에어컨에는 적합한 응용이 된다.⁶⁾

또한 에너지절약 및 합리적인 이용의 측면에서 저급 열원으로 구동하여 높은 성적계수를 얻을 수 있는 수소흡장식 열펌프는 폭넓게 이용될 가능성을 가지고 있다. 따라서 본고에서는 수소저장합금의 열역학적 성질을 이용하여 열펌프를 구성하는 원리와 종류, 그리고 적용예를 소개하고자 한다.

2. 수소저장합금의 특성

2.1 재료적인 특성

수소저장합금은 분자, 원자, 이온형태로 수소와 계면접촉하여 수소를 흡장하는 비결정질 혹은 결정질의 금속상을 갖는 것으로 정의된다. 결정질의 수소저장합금은 이온결합, 공유결합, 금속결합의 형태로 되어 있는데, 천이금속 수소화물은 금속결합의 아류에 속한다. 즉, 수소저장합금은 결정질의 격자구조로 존재하고, 수소는 금속격

자의 틈새에 존재한다. 많은 종류의 철이수소저장합금은 수소와 직접적으로 그리고, 가역적으로 반응하여 수소저장합금을 만든다.

2.2 열역학적인 성질

수소저장합금의 압력-온도-조성의 관계는 그림1에 나타낸 것과 같은 P-C-T 곡선에 의해서 특징지어진다. 그림1의 특성 곡선은 금속안의 수소흡장량과 수소의 평형압력을 관계지워주는 등온선의 군으로 구성되는 일종의 상태도이다. 흡장초기에는 등온선의 경사가 가파르며, α상의 금속이 존재한다. 낮은 수소흡장영역에서 등온선은 다음의 시베르트의 법칙(Sivert law)을 만족한다.

$$H_s = k_s P_{H_2} \dots\dots\dots (1)$$

여기에서 H_s 는 금속내 수소의 농도이고, k_s 는 시베르트상수이다. 그리고 P_{H_2} 는 금속내의 평형 수소압력이다. 수소의 흡장량이 증가함에 따라 금속은 탄성응력에 의한 수소원자간의 인력반응에 의해서 등온선의 기울기가 작아진다. 점A로 표시된 부분은 α상으로 표시되는 수소저장합금의 수소흡장끝점이며, 동시에 β상의 수소저장합금의 수소흡장시작점이다.

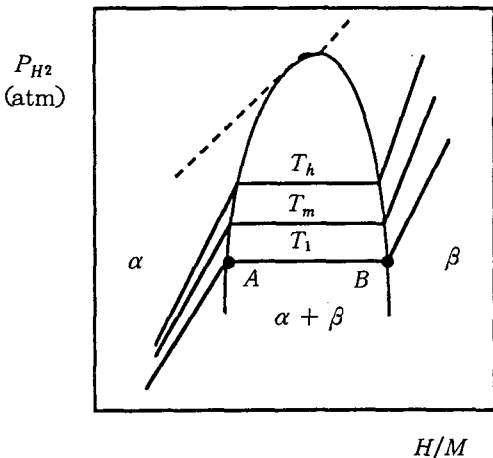


그림 1 수소저장합금의 해리평형압-농도-온도 선도(P-C-T 선도)

β상의 등장으로 수소의 농도가 증가하면서 수소평형압력이 일정하게 유지되는 플레토(plateau) 영역부분에 접어든다. 이 플레토(plateau) 영역은 α와 β상의 혼존으로 생기는 필연적인 결과이며, 이 부분의 길이는 금속이 흡장할 수 있는 수소의 저장능력에 해당한다. B점에서 α상이 사라짐으로 인해 금속의 자유도는 증가하며, 따라서 압력은 수소흡장농도에 따라 증가하게 된다. B점이후의 영역에서는 한계수소 흡장농도에 영향을 미치는 전기적인 영향이 주로 나타난다. 온도가 증가하면서 α, β상의 혼존구간인 플레토(plateau) 영역부분이 줄어들며 종국에는 임계온도에 도달하면서 사라진다.

대부분의 수소저장합금에서는 상변태과정에서 수소를 흡장할 때의 수소평형압력이 탈장할 때의 수소평형압력보다 낮게 나타나는 현상있는데, 이를 히스테리시스(hysteresis)현상이라고 한다. 히스테리시스 형상의 원인으로는 상변태시 격자의 팽창으로 인한 소성변형 에너지와 금속격자 내에 저장된 탄성에너지로 설명된다. 수소흡장식

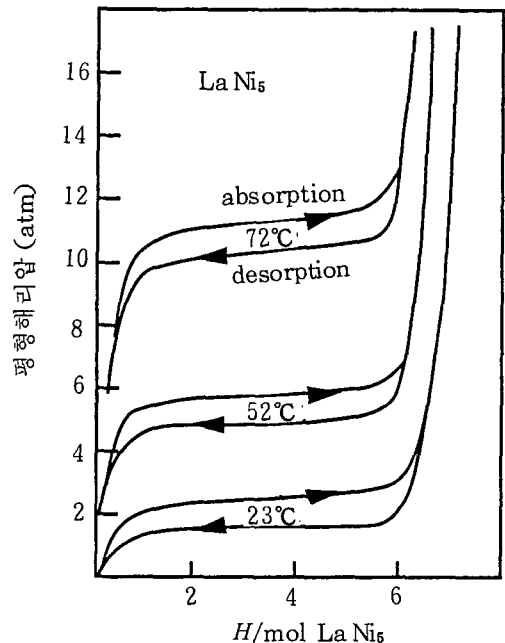
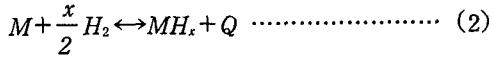


그림 2 LaNi5계 합금의 해리평형압-농도-온도 선도(P-C-T 선도)

열펌프에서 많이 사용된 수소저장합금인 LaNi₅ 합금에 대해서 히스테리시스 현상을 고려한 압력-농도-온도선도를 그림2에 표시하였다.

일반적으로 수소와 금속의 반응식은 다음과 같이 된다.



반응계의 열역학적인 성질은 반호프(Van't Hoff)방정식에 의해서 나타내어진다.

$$d \ln k / dT = \Delta H / (RT^2) \dots\dots\dots (3)$$

$$k = a_{MH_x} / (a_M P_{H_2}^{x/2}) \approx P_{H_2}^{-x/2} \dots\dots\dots (4)$$

여기서 *k*는 평형상수이고, ΔH 는 반응엔탈피이다. 따라서 (3)식은 다음과 같이 다시 쓸수 있다.

$$d \ln P_{H_2}^{-x/2} = \Delta H / (RT^2) \Delta T \dots\dots\dots (4)$$

여기에 적분을 하면

$$\ln P_{H_2} = 2/x(\Delta H/RT) + 2/x(\Delta S/R) \dots\dots\dots (5)$$

이고, 일반적으로 (5)식은 다음과 같은 형태로 나타낸다.

$$\ln P_{H_2} = A/T + B \dots\dots\dots (6)$$

여기서 *A*는 2/x($\Delta H/R$)이고, *B*는 2/x($\Delta S/R$)이다.

2.3 기타 특성

수소저장합금을 최초로 수소화반응시키는 것을 활성화(activation)시킨다고 하며, 일단 활성화된 수소저장합금은 활성화전보다 수소와 반응을 쉽게 한다. 초기 활성화반응은 수소저장합금을 가열해줌으로써 가능하다. 또한 수소저장합금은 수소탈흡장을 반복하면서 작은 알갱이로 쪼개지

며 그 표면적은 0.2~0.5m²/g정도(~수μm)의 크기를 갖는다.

그리고 수소저장합금이 수소 이외의 불순가스(CO, CO₂, O₂,...)에 의해 불활성화 상태가 되기 쉬운데, 이것은 불순가스에 의한 불활성화 영향이 크지 않은 상태에서는 순수수소와 반응시켜 활성을 복원시킬 수 있다.

여러가지 수소저장합금중에서 에너지저장매체 혹은 열펌프로 사용되기 위해서는 다음의 몇가지 조건을 만족해야 한다.

- 1) 쉽게 수소를 탈흡장할 수 있어야 한다. 매우 안정된 수소저장합금은 이에 부적당하고 상대적으로 낮은 온도(<300°C)에서 쉽게 탈흡장할 수 있어야 한다.
- 2) 수소탈흡장에 필요한 반응열은 열원조건의 특성(압력과 온도)과 열교환기의 수소저장합금의 열적특성이 조화를 이루어야 한다.
- 3) 제작가격, 시스템의 안전도, 적당한 반응속도, 시스템의 무게, 화학물리적인 안정성이 좋아야 한다.
- 4) 활성화가 쉽게 되어야 한다.
- 5) 수소 흡장량이 커야 한다.
- 6) 대기압수준의 플래토(plateau) 영역압력이 되어야 한다.
- 7) 열화에 강해야(degradation이 작어야) 한다.
- 8) 불순가스에 둔감해야 한다.

3. 수소흡장식 열펌프의 기본구성과 사이클

앞절에서 설명한 수소저장합금의 열역학적 성질을 이용하여 냉방 혹은 난방을 위한 열펌프를 구성할 수 있다. 그림3은 열구동형 열펌프로써 한쪽에 두개의 반응용기가 있고, 각각의 반응용기 안에는 종류가 다른 수소저장합금이 들어 있으며, 이러한 짝이 두개 있어서 서로 교대로 구동된다. 그림3에서와 같이 두개의 반응용기에는 M₁H의 수소저장합금이 들어있고, 나머지 두개에는 M₂H의 수소저장합금이 들어있다. 한개의 M₁H의 반응용기와 또하나의 M₂H 반응용기는 한쌍이

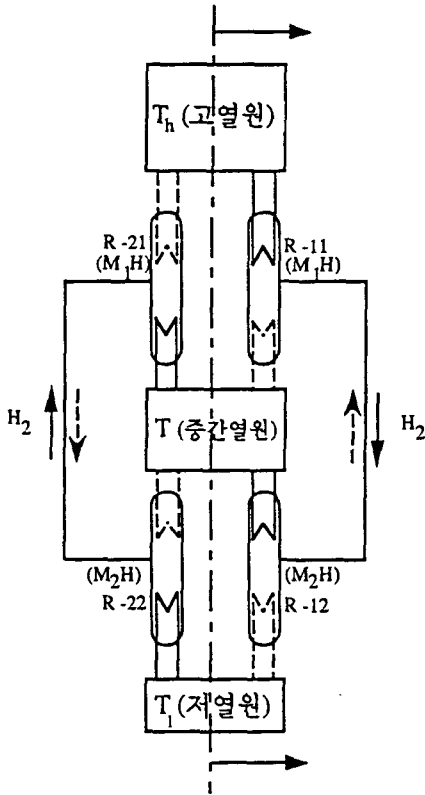


그림 3 열구동 수소흡장식 열펌프의 개념도

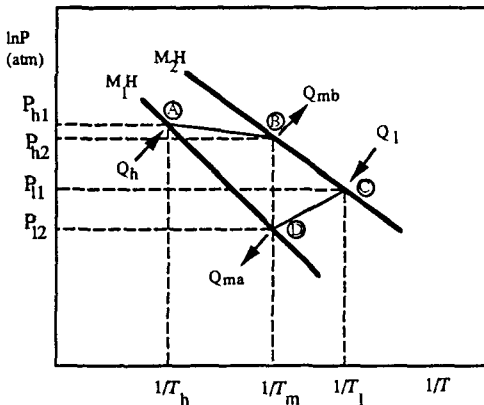


그림 4 수소흡장식 열펌프 사이클

되어 수소를 주고 받는다.

그림3에서 중심선의 우측편에 있는 한쪽의 반응용기에 대해서 운전특성을 설명하고자 한다.

- 1) A-B : M_2H 의 금속(고온부)을 가진 반응용기 R-11은 고열원에 연결되어 있고, M_2H 의 금속(저온부)를 가진 반응용기 R-12는 중간열원에 연결되어 있다. 그림4에서와 같이 A점과 B의 수소평형압력차이에 의해서 R-11에서 발생한 수소는 R-12로 이동하여 흡장된다. 즉, 고열원으로부터 열을 받은 R-11에서 발생한 수소가 R-12로 이동되며 R-12에서는 수소흡장열이 중간열원온도로 발생된다.
- 2) A-D & B-C : 점선으로 표시되는 부분으로 각각의 반응용기는 열원을 교체한다.
- 3) C-D : 그림4의 C점과 D점의 수소평형압력의 차이에 의해서 R-12에서 발생한 수소는 R-11로 이동하여 흡장된다. 즉, 냉방공간의 열이 중간열원으로 이동하여 냉방효과가 나타나는 과정이다.
- 4) 다시 1), 2), 3)의 과정이 반복되어 진행되며, 또 다른 사이클을 이룬다.

이와 같은 사이클은 냉방과정이 단속적으로 3)의 C-D 과정에서만 이루어지므로 연속적인 냉방효과를 얻기 위해서 앞에서와 같이 운전되는 시스템을 하나 더 구동시켜 운전하면 연속적인 냉방효과를 얻을 수 있다.

4. 수소흡장식 열펌프의 종류

4.1 열 구동형 사이클

열구동형 열펌프는 그림5의 사이클로 작동되고, 목적에 따라 승온형의 고온 발생사이클(그림5(a))와 냉동형의 저온발생 사이클(그림5(b))로 다시 구분된다. 이 두 사이클에서는 수소의 이동방향이 서로 다르며, 2종류의 수소저장합금간을 수소가 왕래하면서, 승온형 사이클의 열출력 발생은 저압측 합금이 수소를 흡장할 때의 발열을 이용하고, 냉동형의 냉동발생은 고압측 합금의 수소방출시의 흡열현상을 이용한다. 이러한 변

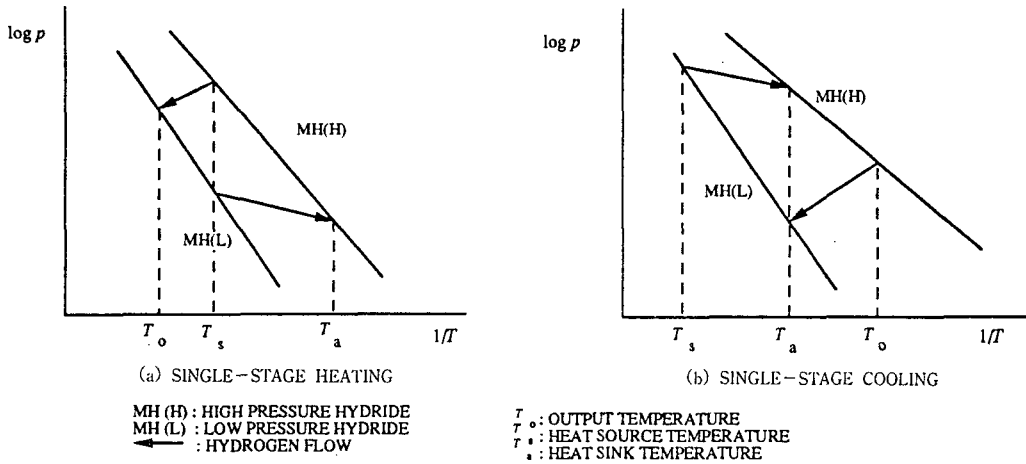


그림 5 수소흡장식 열펌프의 일중효용 사이클

응과정은 출력발생 과정이며, 출력발생 종료후에는 재생과정으로 이행해서, 수소는 모든 수소저장합금에 흡장된다.

수소저장합금의 가장 큰 특징은 광범위한 작동조건을 갖는 것으로, 적절한 수소저장합금을 조합함으로써, 통상 $-30\sim 40^{\circ}\text{C}$ 정도의 조건하에서 작동이 가능하다. 열구동형 열펌프는 기계적 작동 부분을 갖지 않기 때문에 운전비의 경감과 보수유지가 용이하다는 특징이 있다.

열구동 사이클에서 열펌프의 성능향상을 위해 그림6과 같이 2개의 사이클을 조합하면, 제1의 사이클에서 냉열을 얻으면서 방열측에서 발생하는 열을 열원으로 하는 제2의 사이클을 구동시키는 2중효용 사이클이 고안되고 있다. 2개의 사이클 간에 열교환이 행해지고 있기 때문에 열원의 유효이용에 의한 입출력에너지비를 향상시킬 수 있는데, 높은 열원의 온도가 구동에 요구된다. 그림7은 열구동 열펌프의 작동 조건의 유연성을 높이기 위한 목적으로 제안되고 있는 여러가지 다단식 열펌프사이클이다. 3종류의 수소저장합금을 이용하여, 수소의 이동경로를 변경함으로써, 입출력 에너지비의 증대와 열원 온도의 저하 또는 출력 발생 온도의 향상이 기대될 수 있다.

4.2 압축형 사이클

열펌프의 작동을 위한 두 수소저장합금 반응

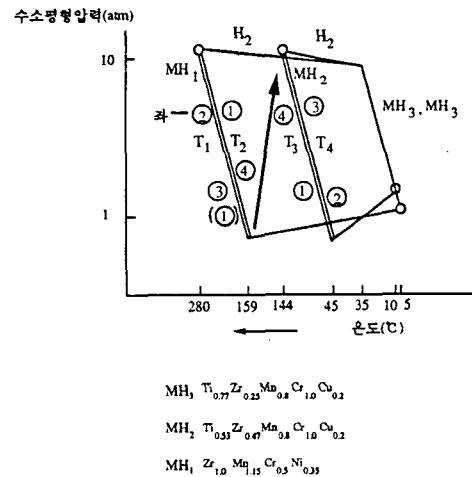
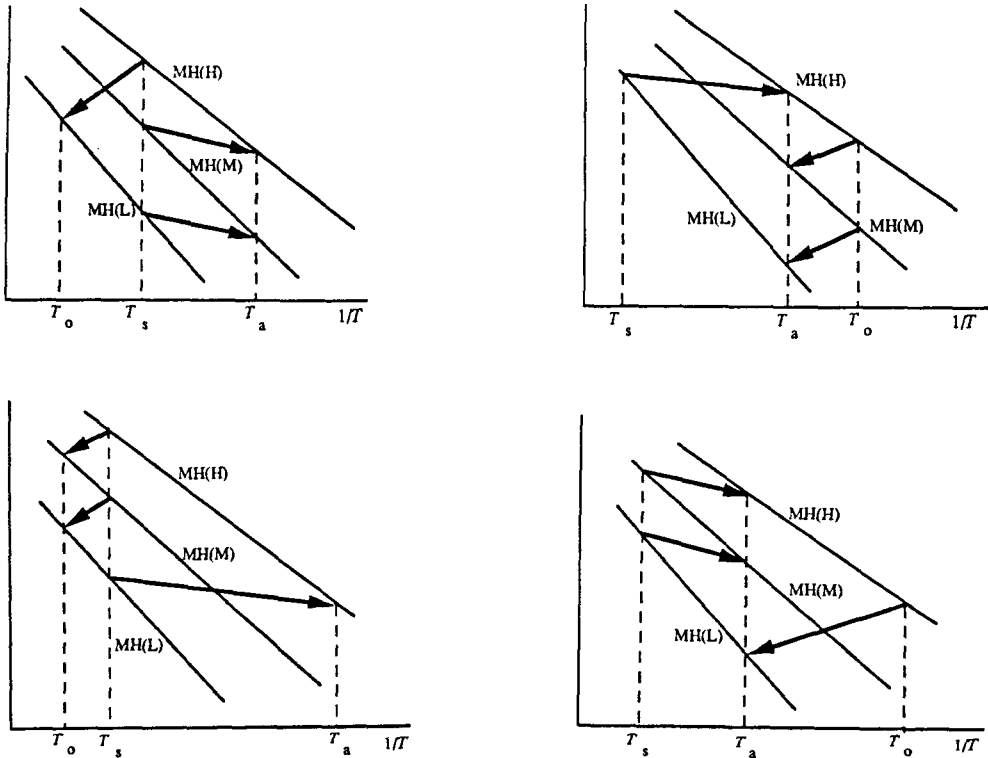


그림 6 수소흡장식 열펌프의 이중효용 사이클

용기의 압력차를 압축기로서 얻는 열펌프로서 그림8에 나타나 있는 것과 같이, 동일한 합금을 충전된 열교환 반응기를 2기 사용하여, 수소의 이동에 압축기를 이용한다. 이 열펌프의 특징은, 반응개시시에는 두 수소저장합금의 압력차를 이용하여 수소를 이동시키기 때문에 열구동형에서 처럼 무동력으로 작동하고, 반응의 진행에 따라 압력차가 줄어드는 것을 보완하기 위하여 압축기를 이용한다. 열구동형 열펌프에서는 출력 발생 과정과 재생과정을 바꿔가면서 반복운전되기 때문에, 동일한 수소저장합금의 조합이 2개조로 구성하여 각각의 조에 대해서 반응 과정이 반복하



DOUBLE-STAGE HEATING(HIGH EFFICIENCY)

DOUBLE-STAGE COOLING(LOW TEMPERATURE)

MH (H) : HIGH PRESSURE HYDRIDE
 MH (M) : INTERMEDIATE PRESSURE HYDRIDE
 MH (L) : LOW PRESSURE HYDRIDE
 ← : HYDROGEN FLOW

T_o : OUTPUT TEMPERATURE
 T_s : HEAT SOURCE TEMPERATURE
 T_a : HEAT SINK TEMPERATURE

그림 7 수소흡장식 열펌프의 여러가지 다단 사이클

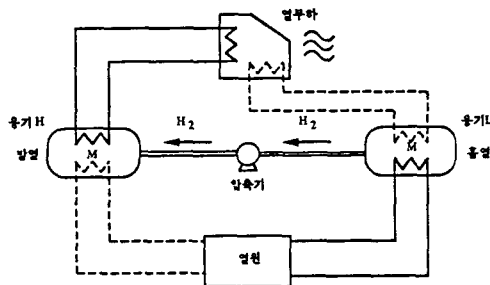


그림 8 압축형 수소흡장식 열펌프의 개념도

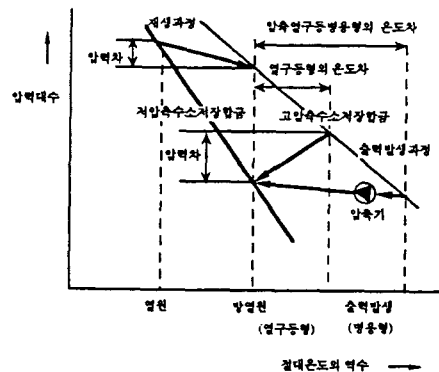


그림 9 압축-열구동 병용형 사이클

면서 연속운전을 시키는 반면, 압축식에는 2기의 반응용기 양쪽 모두 항상 출력이 발생되기 때문에 2기의 반응용기만으로서 연속운전이 가능하고, 시스템의 구성이 간단한 이점이 있다. 또한 열 구동과 압축을 병용한 열펌프 사이클의 구성이 가능하다. 그림9에는 이 병용한 사이클을 보여 주고 있는데, 저온열원의 유효이용과 압축기 동력의 경감이 가능하여 성능향상이 기대된다.

5. 수소흡장식 열펌프의 적용예

5.1 수소흡장식열펌프의 공장 공조에의 적용

日本冶金工業(주) 기술연구소에서 TiFe계/ZrV

2계 수소저장합금을 조합하여, 폐열이용 공조 열 펌프의 실증기를 자사에 설치하여 작업공간을 공조하고 있다. 냉방능력 18.9kW, 난방능력 51.9 kW급으로 시스템의 구성도가 그림10에 나타나 있고, 실증기의 공조성능 결과가 표 1에 나타나 있다. 냉방에서는 편도 반응 시간이 600초로서 15°C의 냉열을 얻는다. 수소 압력은 0.33~0.76 MPa 사이를 변동하면서, 냉방출력은 31.5W/kgMH, COP는 0.3이었다. 이 냉방운전으로 외기 온도 32°C, 습도 63%인 경우, 실내는 25°C 및 55%를 유지할 수 있었다. 난방의 경우는 반응 시간 360초로서 43°C의 온수를 얻었으며, 수소 압력은 0.32~0.76MPa 사이를 변화한다. 난방출

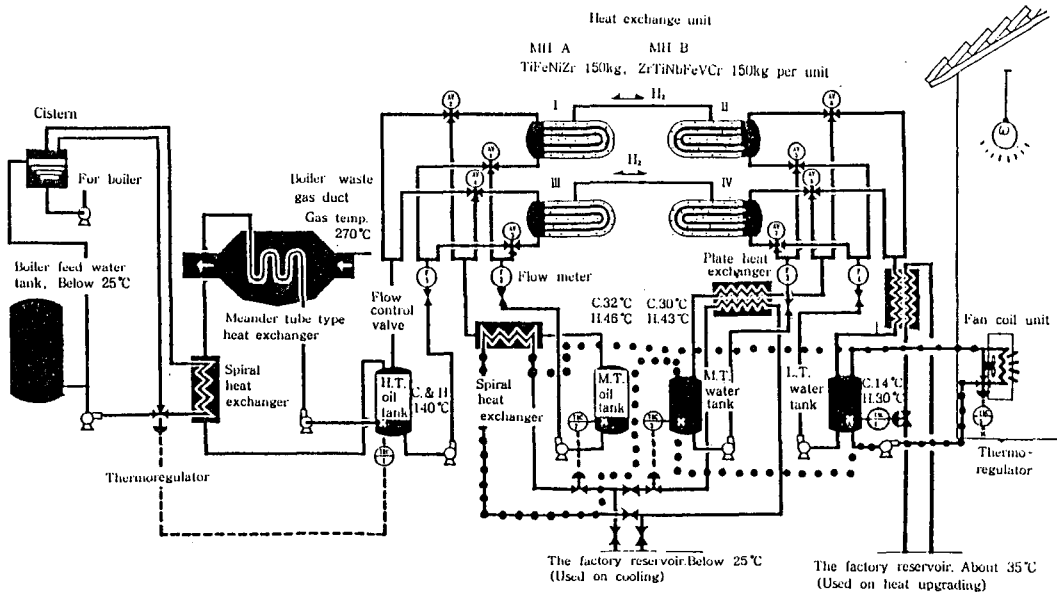


그림 10 공장 공조에 적용한 수소흡장식열펌프 시스템의 구성도

표 1 수소흡장식 냉동시스템의 사양

냉각온도	-10°C
냉동능력	50kcal/hr
냉동고내용적	200ℓ
외형	냉동기 900×550×150 (W×L×H) 냉동고 900×550×1000(W×L×H) (냉동기포함)
수소저장합금	재생용 희토류-Ni계 (2.2kg 2기) 냉동용 희토류-Ni계 (2.2kg 2기)

력은 86.4W/kgMH, COP는 1.07이다. 외기온도 10°C, 습도 45%인 경우 실내 25°C, 43%가 유지되었다.

5.2 수소저장합금이용 냉동시스템

일본 Sanyo전기에서 150~160°C의 열원과 20°C의 냉각수를 사용하여 200리터의 냉동고를 영하 10°C로 유지할 수 있는 수소저장합금 이용 냉동시스템의 시작기를 제작하였다. 표 2에는 시작기의 사양이 나타나 있는데, 냉각온도 -10°C에서 50kcal/hr의 냉동능력을 가지고 있다. 합금은 재생용과 냉동용으로 혼합비가 다른 희토류-Ni합금을 총 8.8kg(2.2kg×4기)를 사용하고 있다. 이 시스템은 열구동 냉동기에서 곤란했던 -10°C의 냉열을 얻기 위한 것으로 150~160°C의 열에너지를 구동원으로 사용할 수 있기 때문에 폐열, 태양열 등 열에너지의 유효 이용이 가능하다.

5.3 수소압축식 열펌프

수소압축식 열펌프는 열구동 방식보다 다량의 고온열원 및 냉각수를 필요로 하지 않기 때문에 일반건물의 냉난방 이용에 적당하다. 그러나 수소압축식 열펌프의 성능에 관한 연구결과는 많지

않다. 日本製鋼所(주)와 北海道電力(주)가 공동으로 연구하여 北海道電力(주)에 실용규모의 장치를 설치하여 시험한 것으로서 그림11에 시스템의 구성도가 나타나 있고, 표 3에는 그 사양이 나타나 있다. 온천수를 열원으로 한 이 열펌프를 사용하여 종래 보일러로써 담당한 실내 난방의 대부분을 공급하고, 온천수의 유효이용과 보일러의 부하를 저감시켰다. 앞절의 원리에서 설명한 바와 같이 수소가스의 이동을 보조하는 역할로서 압축기를 작동시키는 것이 장치의 특징이다. 이 압축기를 사용함으로써 수소가스를 2개의 용기 사이를 왕복운동하는 시간을 빠르게 할 수 있어, 단위시간당 취득열량을 높이고 동시에 그 사이의 압축기 작동을 1사이클당 전운전하지 않고 부분 운전하여 성적계수를 높이는 등 최적운전 방법의 검토를 행하여, 출력 150,000kcal/hr, COP 6의 양호한 결과를 얻었다.

5.4 수소저장합금이용 버스 냉방시스템

차량에서 배출하는 엔진의 고온(380~400°C) 배기가스는 냉방사이클의 고열원으로 이용될 수 있다. 따라서 버려지는 배기가스의 폐열을 회수하여 고온열원으로 이용하면 기존의 에어컨장치를 구동하기 위한 별도의 에너지가 필요하지 않아

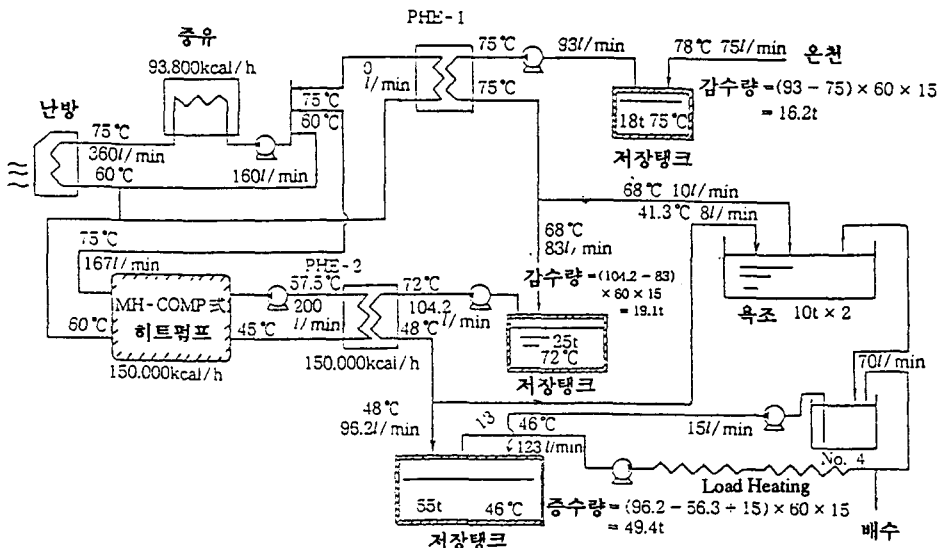


그림 11 압축형 수소흡장식 열펌프의 적용예

표 3 압축형 수소흡장식 열펌프의 사양

				제 원
형			식	압축식 MH 히트펌프
본	체	치	수	4,000×4,800×3,000mm
총	량(히 트 펌 프 본 체)			약 11,000kg
사	용	합	금	약 4,000kg
열	교	환	형	Shell and U tube, 합금외장
제	어	방	식	시퀀스 프로그램, 사이클타임 18분
구	동	열	원	65°C (냉각수 30°C)
작	동 수 소 압			1.15~6.4kg/cm ² abs
취	득	열	원	150,000kcal/h (75,000kcal/h)
이	용 수 온			75°C (8°C)
압	축 기 제			왕복동식 2단 실린더 90°C V자형배열, Oilless 전동기 구동, V벨트전동 전동기 출력45kW

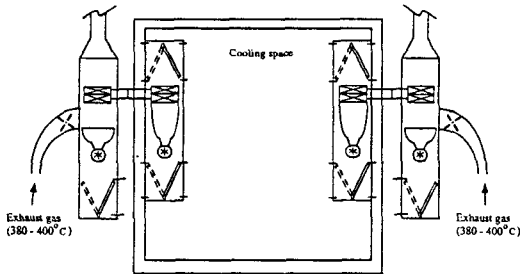


그림 12 차량공조용 수소흡장식 열펌프

차량의 연료소비를 30%정도 절약할 수 있다. 그림12는 RON[®]이 제작한 수소흡장식 차량용 에어컨장치로, 두개의 짝으로 구성되어 있고 각각은 고온부와 저온부로 되어 있다. 저온부는 냉방공간안에 위치해 있고, 고온부는 버스엔진의 배기가스 배출구와 연결되어 있다.

6. 결 론

지금까지 수소흡장식 열펌프의 구성원리와 종류, 그리고 적용예를 소개하였다. 현재로서는 선진각국에서 상용품이 아닌 시작품의 개발과 이의 성능분석 등 연구개발에 머물고 있지만, 상용화 보급을 위해선 기술적인 문제의 해결과 동시에

경제성 보완이 함께 이루어져야 할 것이다. 따라서 수소저장합금의 특성이 좋아지고, 수소흡장 반응용기의 전열특성이 향상되어 반응 사이클의 단축과 사용합금량을 경감시켜 양산화 및 가격의 저렴화를 실현시켜야 한다. 또한 시스템의 안정성 제고를 위해 시스템의 동적거동의 정확한 파악에 근거하여 연속화 제어기술등이 함께 개발되어야 한다. 이러한 기술들이 해결되고 경제성 보완이 된다면, 에너지의 저장 및 수송 등 특수 분야에서만 응용이 되고 있는 수소저장합금이 냉난방 시스템에서의 이용이 앞당겨 질 것이다.

참 고 문 헌

1. Nagel, M., Komazaki, Y., Uchida, M., and Suda, S. 1984, "Operating characteristics of a metalhydride heat pump for generating cooled air," J. Less-Common Metals, Vol. 104, pp.307-318.
2. Choi, H. J. and Mills, A., 1991, "Metalhydride Heat Pumps for Upgrading Spacecraft Waste Heat," J. Thermophysics, Vol. 5, pp.135-141.
3. 柏木孝夫외, 1991, 高性能 Chemical Heat Pump 應用事例集, Science Forum, Tokyo, Japan.

4. Suda, S., Komazaki, Y., Narasaki, H., and Uchida, M., 1991, "Development of a double-stage heat pump : experimental and analytical," J. Less-Common Metals, pp.1092-1110.
5. 강병하외, 1993, 수소흡장식 냉온수기 시스템 개발, KIST보고서, BSI1445-4775-2.
6. Ron, M., 1984, "A Hydride Heat Pump as a Bus Air Conditioner," J. Less-Common Metals, Vol. 104 pp.259-278.