

3차 상태방정식을 이용한 수소 충전 온도 거동 모사

박병흥

한국교통대학교 화공신소재고분자공학부

Simulation of Temperature Behavior in Hydrogen Tank During Refueling Using Cubic Equations of State

BYUNG HEUNG PARK

School of Chemical and Material Engineering, Korea National University of Transportation, 50 Daehak-ro, Chungju 27469, Korea

†Corresponding author :
b.h.park@ut.ac.kr

Received 25 September, 2019

Revised 20 October, 2019

Accepted 31 October, 2019

Abstract >> The analysis of temperature behavior of a hydrogen tank during refueling is of significance to clarify the safety of the compressed hydrogen storage in vehicles since the temperature at a tank rises with inflow of hydrogen. A mass balance and an energy balance were combined to obtain analytical model for temperature change during the hydrogen refueling. The equation was coupled to Peng-Robinson-Gasem (PRG) equation of state (EOS) for hydrogen. The PRG EOS was adopted after comparison with other four different cubic EOSs. A parameter of the model was determined to fit data from experiments of various inlet flow rates and temperatures. The temperature and pressure change with refueling time were obtained by the developed model. The calculation results revealed that the extent of precooling was more effective than the flow rate control.

Key words : Hydrogen refueling simulation(수소 충전 모사), Equation of state(상태 방정식), SOC calculation (SOC 계산), Hydrogen tank temperature(수소 탱크 온도), Hydrogen tank pressure(수소 탱크 압력)

1. 서론

신에너지로 분류되는 수소에너지는 온실가스 배출이 없고 높은 변환 효율로 인하여 친환경 에너지로 주목받고 있다. 수소는 전기와 유사하게 1차 에너지원으로부터 얻어지는 2차 에너지원이지만 물, 유기물 등과 같이 지구상에 존재하는 다양한 화합물로부터 제조할 수 있어 지역적으로 편중되지 않은 자

원을 활용할 수 있는, 기술력을 바탕으로 생산되는 에너지원이다.

현재 글로벌 수소 생산량의 약 96%는 화석연료를 사용하는 열화학적 방법에 의한 것이지만 궁극적으로는 수소에너지 기술의 활용을 위하여 태양광, 풍력 등과 같은 재생에너지 전력을 기반으로 하는 수소의 생산^{1,2)}과 대용량 장기 에너지 저장기술의 활용이 모색되고 있다. 이에 따라 부존량의 한계에 있는 화석

연료를 대체할 수 있는 지속가능한 새로운 에너지원으로서의 가능성이 수소에너지 연구 개발과 상업화를 추진하는 동기가 되고 있다.

전 세계적으로 수소에너지 확대를 위한 노력이 활발히 진행되고 있으며³⁾ 최근 국내에서는 ‘수소차’와 ‘연료전지’를 두 축으로 수소경제를 선도하기 위한 정책 비전이 제시되었다. 정부가 제시한 ‘수소경제 활성화 로드맵’에 따르면 2040년까지 내수 290만대를 포함한 620만대의 수소차 생산을 목표로 하는 수소 모빌리티 분야가 수소경제 활성화에 핵심적인 역할을 담당하게 될 것이다.

저장 측면에서 수소에너지는 전기에너지와 비교하여 무게 당 저장된 에너지의 밀도가 높고 짧은 충전시간이 요구되기 때문에 수소차는 전기차와 비교하여 장점이 있다⁴⁾. ‘수소경제 활성화 로드맵’에 따르면 수소차로는 승용차, 버스, 택시 등 다양한 종류의 차종이 고려되고 있으나 계획된 생산량 대부분인 590만대는 승용차로 추진되고 있다. 이에 따라 승용차에 대한 연구 개발이 수소차 상용화를 선도할 것으로 예상된다.

현재 사용되고 있는 승용 내연기관 경량 차량(light-duty vehicle)의 주행거리는 약 275-600 mile 범위에 있으며 평균 주행거리는 약 400 mile 정도이다. 연료전지 수소차 역시 이 정도 주행거리를 제공해야 상업적으로 가치가 있을 것으로 예상되고 있다. 경량 차량의 경우 수소 1 kg으로 대략 60 mile 정도 운행이 가능하기 때문에 경쟁력을 지니기 위해서는 5-7 kg 정도의 수소가 차에 충전될 수 있어야 한다. 수소를 기체로 저장하는 경우 부피당 에너지 밀도가 낮은 특성으로 인하여 5-7 kg의 수소를 차량에 보관하기 위해서는 높은 압력이 요구되어 현재는 35 MPa 또는 70 MPa의 고압 조건으로 수소가 차량에 충전되고 있다⁵⁾.

고압의 기체 수소가 충전소로부터 수소차의 수소 저장 탱크 내로 도입되면 탱크 내 기체는 압축되고 온도가 상승하게 된다. 그러나 70 MPa의 수소 저장을 위하여 사용되는 Type IV의 저장 탱크의 라이너인 고밀도 폴리에틸렌(HDPE)의 성능 저하를 막기

위하여 과정 중 온도는 $-40\sim 85^{\circ}\text{C}$ 에서 안정적으로 유지되어야 한다^{6,7)}. 충전 과정에서 발생하는 온도 상승에 대비하여 탱크의 온도를 일정 범위 내에서 유지시키기 위하여 수소의 온도는 미리 낮추고 유량을 일정 수준 이하로 조절하게 된다^{8,9)}.

수소차의 충전시 발생하는 온도 상승을 포함하여 수소 기체의 이송과 압축 등의 물리적 변화에 따른 온도와 부피의 변화 거동은 기체의 상태방정식(equation of state, EOS)으로부터 구할 수 있다. 가장 간단한 상태방정식은 이상기체(ideal gas) 상태방정식으로 저압 고온 조건에서 기체의 거동을 비교적 잘 묘사하고 있다. 그러나 수소 충전과 같이 고압 공정의 경우 이상기체 상태방정식을 적용하는 것은 큰 오차를 유발시킬 수 있기 때문에 실제기체(real gas) 상태방정식을 사용해야 한다.

기체는 분자들 사이의 인력 특성에 따라 극성, 비극성 기체로 구분되며 고압 수소 기체는 대칭형 분자의 형상에 의하여 비극성 기체로 간주된다. 비극성 기체에 대하여 다양한 종류의 실제기체 상태방정식이 개발되었으며 공학적으로는 이상기체 상태방정식의 변형으로 만들어진 3차 상태방정식(cubic EOS)이 널리 사용되고 있다. 일반적으로 3차 상태방정식은 기체의 임계 물성으로부터 추산할 수 있는 두 개의 매개변수를 도입하여 이상기체 상태방정식에 수정을 가하며 비교적 단순한 형태를 보이고 있기 때문에 상용 공정모사기에 내장되어 물리적 공정과 화학적 공정 모사에 널리 사용되고 있다.

본 연구에서는 고압 조건에서 수소 충전 거동을 묘사하기 위하여 van der Waals 상태방정식을 포함하는 다양한 3차 상태방정식을 비교하여 실제 실험 데이터와 오차가 가장 적은 상태방정식을 선정하였다. 선정된 상태방정식을 이용하여 수소 탱크 충전시 도입 온도와 유량에 따른 수소 충전 상태(state of charge, SOC) 변화에 대한 실험 결과를 묘사하였다. 이를 바탕으로 탱크에서 외부로의 열전달 계수를 추산하였으며 수소 탱크의 온도 및 압력 변화를 계산하였다.

2. 수소 기체 상태방정식

2.1 3차 상태방정식(cubic EOS)

가장 대표적인 3차 상태방정식은 식 (1)로 표현되는 van der Waals 상태방정식(vdW EOS)이다. 이 상태방정식은 실제기체의 거동을 추산하기 위하여 분자들의 부피와 분자 사이에 상호작용하는 인력을 고려한 것으로 기체뿐만 아니라 액체에도 적용될 수 있다.

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \quad (1)$$

위 식에서 R은 기체상수이며 매개변수 a와 b는 유체의 임계 물성들인 임계압력(P_c), 임계온도(T_c)로부터 다음과 같이 계산된다.

$$a = \frac{27R^2T_c^2}{64P_c} \quad (2)$$

$$b = \frac{RT_c}{8P_c} \quad (3)$$

1949년 Redlich와 Kwong은 vdW EOS보다 순수 성분 유체의 증기압 추산과 밀도 계산에 개선된 상태방정식을 식 (4)와 같이 제시하였다.

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a/\sqrt{T}}{V(V+b)} \quad (4)$$

이 때 사용되는 a와 b는 각각 식 (5)와 식 (6)으로 계산되며 Redlich-Kwong 상태방정식(RK EOS)으로부터 계산된 액체의 밀도와 증기압은 vdW EOS에 계산된 결과와 비교하여 정확하다는 것이 알려져 있다.

$$a = 0.42748 \frac{R^2 T_c^{2.5}}{P_c} \quad (5)$$

$$b = 0.08664 \frac{RT_c}{P_c} \quad (6)$$

매개변수 a의 온도에 대한 적절한 의존성은 정확한 유체의 증기압 추산에 필수적인 부분이다. 순수성분의 증기압 추산을 개선하기 위하여 순수성분의 끓는점, 분자량, 극성 등의 특성을 포괄적으로 나타내 주는 인자로 이심인자(ω , acentric factor)가 제안되었다. 이후 매개변수 a의 온도 의존성에 이를 도입하여 RK EOS가 수정된 Soave-Redlich-Kwong 상태방정식(SRK EOS) 식 (7)이 개발되었다. SRK EOS에서 a는 식 (8)로 주어지며 b는 식 (6)을 사용하여 계산된다.

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V(V+b)} \quad (7)$$

$$a = 0.42748 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \times [1 + (0.480 + 1.574\omega - 0.176\omega^2) \times (1 - \sqrt{T/T_c})]^2 \quad (8)$$

RK EOS와 SRK EOS는 액체의 밀도를 정확하게 계산하지 못하는 단점이 있었으며 이를 보완하기 위해 Peng-Robinson 상태방정식(PR EOS)이 제안되었다. PR EOS에서 압력은 식 (9)를 이용하여 계산되며 이때 필요한 매개변수들인 a와 b는 각각 식 (10)과 (11)로 제시된다.

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V(V+b) + b(V-b)} \quad (9)$$

$$a = 0.45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} [1 + (0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2)(1 - \sqrt{T/T_c})]^2 \quad (10)$$

$$b = 0.07780 \frac{RT_c}{P_c} \quad (11)$$

최근에는 PR EOS의 매개변수 a의 온도 의존성을 변경하여 정확도를 높이기 위한 방법들이 개발되었다. 그중 하나로 제안된 Peng-Robinson-Gasem 상태

방정식은 PR EOS에서 a에 대한 온도 의존성을 식 (12)로 수정한 것으로 임계점 이상에서도 탄화수소 류의 거동을 잘 모사하는 것으로 알려져 있다.

$$a = 0.45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \exp \left[\left\{ 2.00 + 0.836 \frac{T}{T_c} \right\} \times \left\{ 1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^{0.134 + 0.508\omega - 0.0467\omega^2} \right\} \right] \quad (12)$$

2.2 수소 기체 거동 모사

수소차에 충전되는 수소의 허용 압력은 저장 압력의 125%로 70 MPa의 저장용기에는 87.5 MPa이 제한 압력이 된다. 이와 같이 높은 압력 조건에서는 이상기체 상태방정식은 적용될 수 없으며 수소 기체의 충전 과정에서 온도-압력-부피 거동 변화를 모사하기 위해서는 앞서 정리된 3차 상태방정식과 같이 복잡한 수식이 사용되어야 한다.

3차 상태방정식들을 활용하기 위해서는 a와 b의 두 매개변수들이 필요하며 이들 a와 b는 유체의 임계 조건에서의 온도와 압력 그리고 이심인자로부터 결정된다. 수소 분자의 임계 온도와 임계 압력은 노르말(normal)과 파라(para) 상태에 따라 다른 값을 나타내고 있다. 파라 수소의 경우 임계 온도는 32.976 K, 임계 압력은 1.2928 MPa로 알려져 있으며¹⁰⁻¹³⁾ 노르말 수소의 경우 이 값들은 각각 33.18 K과 1.315 MPa로 보고되어 있다¹⁴⁻¹⁶⁾. 본 연구에서는 비교적 최근 자료들이 수집 정리된 문헌¹⁷⁾의 값들인 임계 온도 33.25 K, 임계 압력 1.297 MPa, 이심인자 -0.216을 사용하여 3차 상태방정식들로부터 수소의 밀도를 계산하였다. 또한 상태방정식들로부터 계산된 수소 밀도를 수소 충전 조건 영역에서의 실험 데이터¹⁸⁾와 비교하여 상태방정식들의 정확도를 검토하였다.

3차 상태방정식들을 이용하여 압력 범위 0.1-100 MPa, 온도 범위 233-353 K에서 수소 기체의 밀도를 계산하여 실험값과 비교하였다. Fig. 1에서 보인 것과 같이 저압(< 5 MPa) 영역에서는 5개의 상태방정식 모두 1% 이내의 오차를 보이고 있으나 압력이 높아짐

에 따라 오차는 모두 증가하는 것으로 나타났다. 그러나 SRK와 PRG EOS의 정확도가 다른 상태방정식보다 우수한 것을 알 수 있으며 특히 고압(> 70 MPa) 영역에서는 PRG EOS가 가장 정확한 것으로 계산되었다. 전체 오차는 PRG가 1.271%로 SRK의 1.269%와 유사하였으나 수소 충전압 이상에서는 PRG의 오차(1.970% @ 70 MPa, 1.347% @ 100 MPa)가 SRK의 오차(2.391% @ 70 MPa, 3.953% @ 100 MPa)보다 낮은 것을 확인할 수 있었다. 이에 따라 본 연구에서는 PRG EOS를 사용하여 계산을 수행하였다.

PRG EOS와 문헌 데이터¹⁸⁾의 비교는 Fig. 2에 나타내었다. 넓은 압력 범위에서 실험 데이터를 잘 모사하고 있으며 앞서 언급된 오차 수준으로 질량 당 부피를 작게 계산하는 것으로 나타났다.

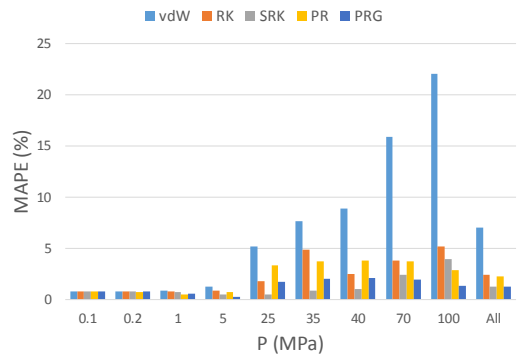


Fig. 1. Comparison of mean absolute percentage error (MAPE) from cubic EOSs for specific volume of hydrogen

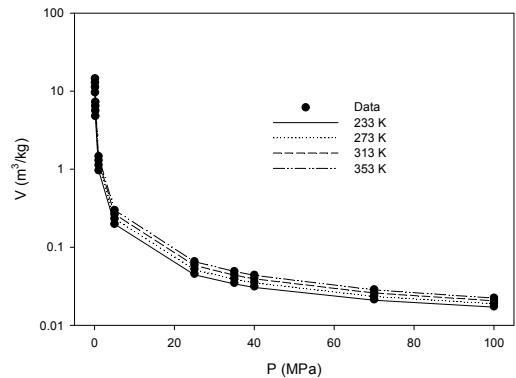


Fig. 2. Calculation results of PRG EOS for hydrogen specific volume

PRG EOS를 이용하여 계산된 이상기체로부터의 차이를 표시하는 압축인자(compressibility factor)는 Fig. 3에 도시하였다. 압력이 높아지고 온도가 낮아짐에 따라 이상기체에서부터 벗어나는 정도가 커지고 있으며 계산 범위에서 압축인자는 최대 1.77 (@ 233 K, 100 MPa)로 추산되어 이상기체 거동으로부터 상당히 벗어나 있음을 알 수 있다.

3. 수소 충전 모사

3.1 수소 충전 모델

수소 충전을 모사하기 위한 모델은 물질수지와 에너지수지에 기반한다¹⁹⁾. 수소차 내에 수소를 저장하는 탱크를 대상으로 하였을 때 물질수지는 다음과 같이 주어진다.

$$\frac{dm}{dt} = \dot{m}_{in} - \dot{m}_{out} \quad (13)$$

위 식에서 m 은 탱크 내 수소의 질량을 의미하며 \dot{m}_{in} 과 \dot{m}_{out} 은 각각 유입 질량 유량과 유출 질량 유량을 나타낸다. 수소 탱크가 충전되는 상황에서 \dot{m}_{out}

은 0이 된다.

탱크에 유입되거나 유출되는 흐름의 운동에너지와 위치에너지를 무시할 때 에너지 수지는 다음 식으로 주어진다.

$$\frac{d(mu)}{dt} = \dot{m}_{in}h_{in} - \dot{m}_{out}h_{out} + q \quad (14)$$

u 와 h 는 각각 단위 질량당 내부에너지와 엔탈피를 나타내며 q 는 열출입 속도를 의미한다. 식 (14) 역시 물질수지와 마찬가지로 탱크가 충전되는 상황에서는 유출되는 흐름에 의한 에너지 변화는 고려할 필요가 없게 된다.

충전 과정에서 발생하는 열출입은 탱크 내부에서는 수소 유체의 강제 대류에 의한 열전달, 탱크 벽면에서는 전도에 의한 열전달, 탱크 외부로는 자연 대류에 의한 열전달의 세 단계로 진행된다. 일반적으로 이러한 상황에서는 각각을 나누어 고려하지 않고 전체 벽면을 가로지르는 온도차에 대하여 총괄 열전달 계수 U 를 사용하여 열전달 양을 수식으로 표현한다. 이때, 대류 열전달 계수와 탱크 열전도도가 온도에 의존하기 때문에 총괄 열전달 계수 역시 온도에 의존하게 된다. 그러나 일반적으로 온도 범위 내에서 평균 값(\bar{U})을 사용하면 탱크 벽면을 통한 열출입 양은 다음과 같이 표현된다.

$$q = \bar{U}A_s(T_{\infty} - T) \quad (15)$$

위 식에서 A_s 는 열전달 방향의 수직면의 면적을 의미하고 T_{∞} 는 탱크 밖 일정한 대기 온도를 나타낸다.

내부에너지와 엔탈피는 각각 $u = c_v T$ 와 $h = c_p T$ 로 표현되고 열용량의 비를 $\gamma = c_p/c_v$ 로 정의한다면 일정한 질량 유량 조건과 탱크 내부의 온도와 압력이 위치에 무관하게 동일하다는 가정 하에서 다음과 같이 물질수지와 에너지수지가 결합된 온도 관계식을 얻게 된다.

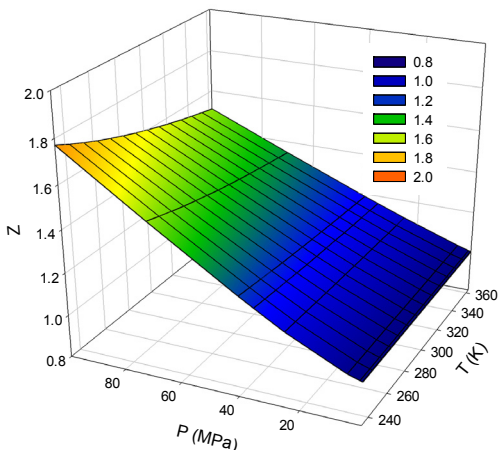


Fig. 3. Compressibility factor of hydrogen calculated by PRG EOS

$$\frac{T - \Gamma}{T_0 - \Gamma} = \left(\frac{\tau}{t + \tau} \right)^{1 + \alpha} \quad (16)$$

식 (16)에서 사용된 변수들은 다음과 같이 정의된다.

$$\Gamma = \frac{\gamma T_{in} + \alpha T_{\infty}}{1 + \alpha} \quad (17)$$

$$\tau = \frac{m_0}{\dot{m}} \quad (18)$$

$$\alpha = \frac{\bar{U} A_s}{c_v \dot{m}} \quad (19)$$

위 식들에서 하첨자 0은 초기 상태를 의미하며 T_0 와 m_0 는 각각 탱크 내 기체의 초기 온도와 초기 질량을 나타낸다.

식 (16)은 일정 질량 유량에서 충전시간에 따른 온도변화를 표현하는 식으로 PRG EOS와 결합하면 시간에 따른 압력 변화를 계산할 수 있는 식을 얻게 된다.

3.2 충전상태(state of charge, SOC)

수소차의 수소 탱크에 저장되어 있는 수소의 양은 일반적으로 충전상태(state of charge, SOC)로 표현된다. SOC는 수소충전 절차와 관련된 분야에서 국제표준으로 인정받고 있는 SAE J2601에서 정의하고 있는 지표로 정상운전압력(normal working pressure, NWP)에서 15°C 수소 기체의 밀도에 대하여 수소 탱크 내의 압력, 온도 조건에서 수소 밀도의 비로, 다음 식으로 정의된다²⁰⁾.

$$SOC(\%) = \frac{\rho(P, T)}{\rho(NWP, 15^\circ\text{C})} \quad (20)$$

NWP가 35 MPa과 70 MPa에서 15°C 수소 기체의 밀도는 각각 24 g/L과 40.2 g/L로 알려져 있다.

Cebolla 등⁹⁾은 각각 40 L와 29 L 용량의 Type III

탱크와 Type IV 탱크를 사용하여 수소 기체의 입구 온도와 질량 유량에 따른 SOC를 측정하여 보고하였다. 두 탱크 모두 최종 충전 압력은 77-78 MPa로 조절하였으며 온도는 -40°C, -20°C, 0°C와 상온 조건으로, 질량 유량은 2 g/s부터 10 g/s까지 2 g/s 간격으로 변경하며 실험하였다. 실험 결과 자료는 온도 조건 유지의 어려움으로 인하여 정확히 설정된 온도 값들로 제시되지는 않았으며 조건에 따라 다소 차이가 발생하였다.

본 연구에서는 문헌⁹⁾의 자료를 이용하여 탱크의 초기 온도와 대기 온도 모두 295 K으로 하였으며 탱크 내 초기 압력은 2 MPa로 하였다. 초기 온도, 초기 압력과 탱크 부피를 이용하여 초기 질량을 결정하였다. 수소의 γ 값은 일정한 것으로 가정하여 1.4를 사용하였다. 따라서, 식 (19)로 정의되는 α 를 추산하면 제시된 모델로부터 시간에 따른 온도 변화 모사가 가능하게 된다.

식 (19)의 정의를 보게 되면 α 는 탱크 형상에 의해 결정되는 열전달 면적, 질량 유량과 평균 총괄 열전달 계수에 의존하게 된다. 엄밀하게는 평균 총괄 열전달 계수는 온도에 의존하기 때문에 유입 수소 기체의 온도에 따라 변하게 되지만 본 연구에서는 평균 총괄 열전달 계수는 일정한 것으로 하였다. 이에 따라 α 는 질량 유량과 탱크의 종류에 대해서만 의존하는 것으로 가정하였다. 따라서 실험 데이터가 제시하고 있는 SOC를 맞추도록 각 탱크에서 질량 유량별로 α 를 추산하여 각 조건에서 최적화된 값들을 결정하였다.

Fig. 4와 Fig. 5는 각각 Type III와 Type IV 탱크에서 수소 충전 유량을 변경하며 실험한 SOC 결과와 본 연구에서 제시된 모델을 사용하여 계산된 결과를 비교한 것이다. 실험 자료들은 도입되는 수소의 온도가 높아짐에 따라 SOC 수치가 낮아지는 경향을 보이고 있다. 이는 수소 충전에 따라 저장 탱크 내 온도가 상승하기 때문에 도입되는 수소 온도가 높아지면 한계온도까지의 온도 범위가 좁아지기 때문이다. 계산 결과는 경향성은 잘 따르고 있으나 -40°C의 경우는 실험 자료보다 높게, 상온의 경우는 실험 자료보

다 낮게 SOC를 계산하고 있다. 충전 조건에 따라 온도 범위는 변화하지만 동일한 질량 유량에 대해서는 초기 온도에 무관하게 동일한 평균 열전달 계수값 (\bar{U})을 사용하였기 때문이다. 온도 범위에 대해서 변화하는 평균 열전달 계수를 사용한다면 계산의 정확도는 향상시킬 수 있을 것으로 예상되나 이와 같은 경우 더 많은 매개변수들을 실험자료로부터 결정해야 한다. 각 조건에서 α 값들과 계산된 SOC와 실험 값들과의 오차는 Table 1에 정리되었다. α 값들은 탱크로 유입되는 수소의 유량이 증가하면 감소하였다. 그러나 식 (19)에서와 같이 유량에 단순히 반비례하여 감소하지는 않았다. 이러한 결과는 식 (19)에 포함된 평균 열전달 계수가 유량에 의존하는 것을 의

미하며 이는 유량의 변화에 탱크 내부 벽면에서 유체의 대류 열전달 계수가 의존하기 때문으로 해석된다.

3.3 온도 및 압력 변화

본 연구에서 제시된 모델과 실험 데이터로부터 추산된 매개변수 값을 이용하면 수소 충전 과정에서 시간에 따른 탱크 내 온도와 압력 변화를 모사할 수 있다. Fig. 6과 Fig. 7에서는 각각 Type III의 6 g/s 조건에서 유입 수소의 온도 조건에 따른 온도 및 압력 변화 거동 모사 결과를 보여주고 있다.

Fig. 6에서 보인 것과 같이 수소 충전에 따라 탱크 온도는 상승하며 조건에 따라 조금씩 차이는 발생하지만 전체적으로는 주어진 조건에서 1분 이내에 급격한 온도 변화가 발생하고 이후에는 탱크 외부로의 열전달에 의하여 온도 변화가 크지 않은 것으로 나타났다. 유입되는 수소의 온도가 높아지면 최종 온도 역시 증가하여 상온 조건($T_{in}=297\text{ K}$)에서 최종 온도는 377 K으로 계산되었다. 이 온도는 저장 탱크의 안전성을 저해할 수 있는 온도로 상온 조건 충전의 위험성을 파악할 수 있다. Fig. 7에서는 충전시간에 따른 저장 탱크 내 압력 상승 변화를 볼 수 있다. 곡선 형태의 압력 거동은 선형 증가에서 크게 벗어나지는 않는 것으로 나타났다. 유입 수소 기체의 온도가 낮

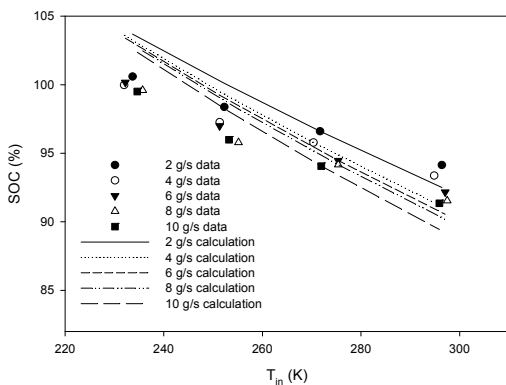


Fig. 4. Calculation results of SOC with inlet mass flow rate for Type III tank

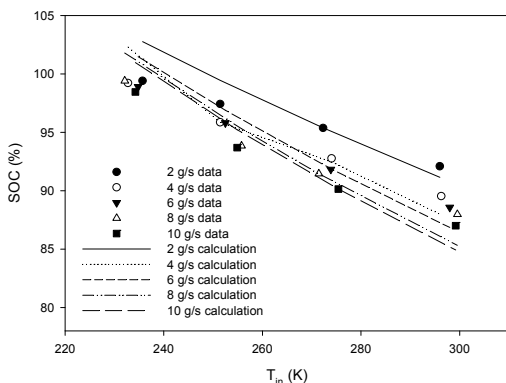


Fig. 5. Calculation results of SOC with inlet mass flow rate for Type IV tank

Table 1. Fitted values of α and calculation error on SOC

Tank type	Inflow (g/s)	α	Error (%)
Type III	2	0.659	1.645
	4	0.499	2.012
	6	0.450	1.820
	8	0.413	1.742
	10	0.322	1.779
Type IV	2	0.494	1.617
	4	0.200	1.307
	6	0.142	1.434
	8	0.056	1.744
	10	0.024	1.648

은 경우 최종 온도가 낮게 되고 이에 따라 더 많은 수소를 충전할 수 있기 때문에 충전시간은 더 오래 걸리며 결과적으로 Fig. 4에서 보인 것과 같이 더 높은 SOC를 얻을 수 있게 된다.

Fig. 8과 Fig. 9에는 시간에 따른 탱크의 온도 변화를 유입 수소 유량에 따라 Type III와 Type IV 탱크에서 각각 비교하였다. 유입 수소의 온도 조건은 -40°C ($\sim 233\text{ K}$)로 하였다. 실험 조건 중 가장 높은 유량을 보이는 10 g/s 유량 조건에서 Type III와 Type IV 수소 탱크의 최종 온도는 각각 약 320 K와 326 K으로 계산되어 모두 안정적으로 수소 충전이 가능한 것으로 나타났으며 두 탱크 모두 10 g/s 조건에서는 3분 이내 충전이 종료되었으며 유량의 증가로 최종 온도

역시 증가하였으나 상승되는 온도는 크지 않은 것으로 나타났다. Fig. 9에서 6 g/s와 8 g/s의 최종 온도를 비교하면 8 g/s가 더 낮게 계산된 원인은 실험 데이터의 온도 조건이 6 g/s의 경우 234.8 K인 반면 8 g/s의 경우 232.1 K으로 8 g/s 유량 실험에서 초기 온도가 더 낮았으며 이에 따라 최종 온도가 영향을 받아 6 g/s와 8 g/s 조건에서 각각 323.8 K와 322.4 K으로 계산된 결과이다.

Fig. 6과 Fig. 8을 비교해 보면 수소 저장 탱크로 유입되는 수소의 유량보다 유입 온도가 탱크 온도에 크게 영향을 미치는 것을 알 수 있다.

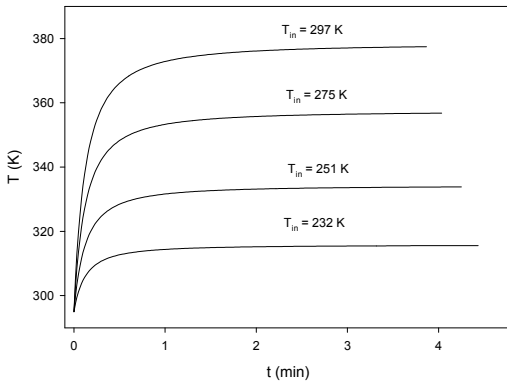


Fig. 6. Temperature change of Type III tank with inlet temperature during refueling at 6 g/s

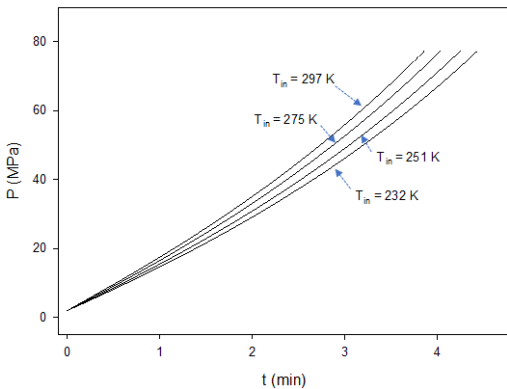


Fig. 7. Pressure change of Type III tank with inlet temperature during refueling at 6 g/s

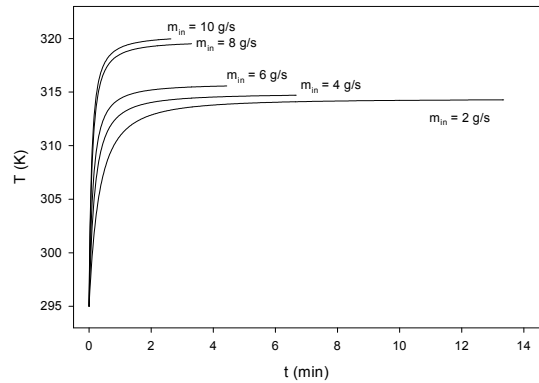


Fig. 8. Temperature change of Type III tank with inlet flow rate at $\sim 233\text{ K}$

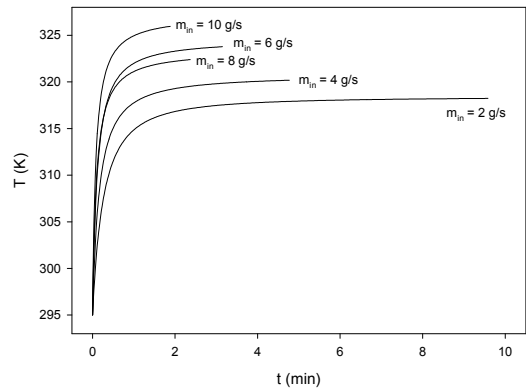


Fig. 9. Temperature change of Type IV tank with inlet flow rate at $\sim 233\text{ K}$

4. 결론

수소의 낮은 부피당 에너지 밀도를 고려하면 수소 차의 저장 탱크에서 수소의 압력은 70 MPa 정도의 고압으로 충전되어야 한다. 수소 차량의 수소 저장 탱크에 수소를 충전하는 과정에서 탱크 내 수소 기체는 압축되고 열이 발생하게 된다. 수소를 저장하는 탱크는 안전성을 위하여 충전 온도 범위를 제한하고 있다. 따라서 수소 충전 과정에서 발생하는 온도 변화를 추산하는 것은 수소 저장 탱크의 안전성을 확보하며 수소 충전 프로토콜 개발과 적용에 필수적이다.

본 연구에서는 수소 기체 거동 모사를 위하여 3차 상태방정식을 비교하여 고압 밀도 계산에서 가장 우수한 것으로 나타난 PRG 상태방정식을 사용하여 수소 충전 모델에 적용하였다.

수소 충전 모델은 물질수지와 에너지수지로부터 유도되었으며 문헌 데이터를 사용하여 열전달과 관련된 매개변수를 추산하였다.

문헌 데이터는 각각 40 L와 29 L의 Type III와 Type IV 탱크를 사용하여 수소 유량을 2 g/s에서 10 g/s까지 2 g/s 간격으로 실험한 것으로 유입 온도를 -40°C, -20°C, 0°C와 상온 조건으로 변경하여 SOC를 측정된 데이터로 본 연구에서 사용된 모델은 각 유량에서 2% 내외의 오차를 보였다.

개발된 모델을 사용하여 일정 유량 조건에서 유입 온도에 따른 탱크 온도 변화를 모사한 결과 유입 온도가 0°C와 상온 조건인 경우 탱크 온도는 안정성을 위한 범위를 넘어서는 것으로 나타났다. 유입되는 수소를 충분히 냉각시킨 -40°C 조건에서는 실험에서 설정된 유량 조건 모두 충전 후 탱크 온도는 50°C보다 낮은 것으로 계산되었다.

유입 온도와 유량을 도입되는 수소의 충전 조건으로 설정한다면 유입 온도가 유량보다 중요한 충전 조건이며 충분히 냉각되지 않은 수소의 도입은 탱크의 안정성을 저해시킬 수 있을 것으로 예측되었다.

후 기

본 연구는 산업통상자원부(MOTIE)와 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제이다(No. 20192910100170).

References

1. J. Turner, G. Sverdrup, M. K. Mann, P.-C. Maness, B. Kroposki, M. Ghirardi, R. J. Evans, and D. Blake, "Renewable hydrogen production", *Int. J. Energy Res.*, Vol. 32, 2007, pp. 379-407, doi: <https://doi.org/10.1002/er.1372>.
2. S. E. Hosseini and M. A. Wahid, "Hydrogen production from renewable and sustainable energy resources: Promising green energy carrier for clean development", *Renew. Sust. Energ. Rev.*, Vol. 57, 2016, pp. 850-866, doi: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.112>.
3. B. D. Solomon and A. Barrierjee, "A global survey of hydrogen energy research, development and policy", *Energy Policy*, Vol. 34, 2006, pp. 781-792, doi: <https://doi.org/10.1016/j.enpol.2004.08.007>.
4. G. Cipriani, V. Di Dio, F. Genduso, D. La Cascia, R. Liga, R. Miceli, and G. R. Galluzzo, "Perspective on hydrogen energy carrier and its automotive applications", *Int. J. Hydrog. Energy*, Vol. 39, 2014, pp. 8482-8494, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.03.174>.
5. J. Zheng, X. Liu, P. Xu, P. Liu, Y. Zhao, and J. Yang, "Development of high pressure gaseous hydrogen storage technologies", *Int. J. Hydrog. Energy*, Vol. 37, 2012, pp. 1048-1057, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.02.125>.
6. Society of Automotive Engineers (SAE), "Fueling protocols for light duty gaseous hydrogen surface vehicles (Standard J2601_201407)", SAE International, 2014, doi: https://doi.org/10.4271/j2601_201407.
7. Society of Automotive Engineers (SAE), "Fueling protocols for light duty gaseous hydrogen surface vehicles (Standard J2601_201612)", SAE International, 2016, doi: https://doi.org/10.4271/j2601_201612.
8. M. Monde, P. Woodfield, T. Takano, M. Kosaka, "Estimation of temperature change in practical hydrogen pressure tanks being filled at high pressure of 35 and 70 MPa", *Int. J. Hydrog. Energy*, Vol. 37, 2012, pp. 5723-5734, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.12.136>.
9. R. Ortiz Cebolla, B. Acosta, N. de Miguel, and P. Moretto, "Effect of precooled inlet gas temperature and mass flow rate on final state of charge during hydrogen vehicle refueling", *Int. J. Hydrog. Energy*, Vol. 40, 2015, pp. 4698-4706,

- doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.02.035>.
10. H. M. Roder, D. E. Diller, L. A. Weber, and R. D. Goodwin, "The orthobaric densities of parahydrogen, derived heats of vaporization, and critical constants", *Cryogenics* 3, 1963, pp. 16-22, doi: [https://doi.org/10.1016/0011-2275\(63\)90065-1](https://doi.org/10.1016/0011-2275(63)90065-1).
 11. H. M. Roder, L. A. Weber, and R. D. Goodwin, "Thermodynamic and related properties of parahydrogen from the triple point to 100 K at pressures to 340 atmospheres", NBS Monograph 94, 1965, doi: <https://doi.org/10.6028/nbs.mono.94>.
 12. R. D. McCarty and L. A. Weber, "Thermophysical properties of parahydrogen from the freezing liquid line to 5000 R for pressures to 10000 psia", NBS Technical Note 617, 1972, doi: <https://doi.org/10.6028/nbs.tn.617>.
 13. H. M. Roder, R. D. McCarty, and W. J. Hall, "Computer programs for thermodynamic and transport properties of hydrogen (tabcode-II)", NBS Technical Note 625, 1972, doi: <https://doi.org/10.6028/nbs.tn.625>.
 14. R. D. McCarty, "Hydrogen technology survey: thermophysical properties", NASA-SP-3089, 1975. Retrieved from <https://www.osti.gov/biblio/7339659>.
 15. R. D. McCarty, J. Hord, and H. M. Roder, "Selected properties of hydrogen (engineering design data). Final report", NBS Monograph 168, 1981. Retrieved from <https://www.osti.gov/biblio/5861835>.
 16. O. Kunz, R. Klimeck, W. Wagner, and M. Jaeschke, "The GERG-2004 wide-range equation of state for natural gases and other mixtures", GERG Technical Monograph 15, 2007. Retrieved from <https://www.osti.gov/etdeweb/biblio/20924249>.
 17. B. E. Poling, J. M. Prausnitz, and J. P. O'Connell, "The properties of gases and liquids", 5th Ed., McGraw-Hill, 2001, doi: <https://doi.org/10.1021/ja0048634>.
 18. H. Chen, J. Zheng, P. Xu, L. Li, Y. Liu, and H. Bie, "Study on real-gas equations of high pressure hydrogen", *Int. J. Hydrog. Energy*, Vol. 35, 2010, pp. 3100-3104, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.08.029>.
 19. J. Xiao, S. Ma, X. Wang, S. Deng, T. Yang, and P. Bénard, "Effect of hydrogen refueling parameters on final state of charge", *Energies*, Vol. 12, 2019, p. 645, doi: <https://doi.org/10.3390/en12040645>.
 20. The International Organization for Standardization (ISO), "ISO/TS 19880-1:2016(en), Gaseous hydrogen Fuelling stations, Part 1: General requirements". Retrieved from <https://www.iso.org/obp/ui/#iso:std:iso:ts:19880:-1:ed-1:v1:en>, 2016.