

최 중
연구보고서

폐열을 구동력으로 하는 시설원예용
MHHP 난방시스템 개발에 관한 연구

A Study on the Development of MHHP
Heating System for Green House
by Using the Waste Heat

한국과학기술원

농림부

제 출 문

농림부 장관 귀하

본 보고서를 “ 폐열을 구동력으로 하는 시설원예용 MHP 난방시스템 개발에 관한 연구” 과제의 최종보고서로 제출합니다.

2001 년 10 월 11 일

주관연구기관명 : 한국과학기술원

총괄연구책임자 : 이 재 영

연 구 원 : 박 정 건

연 구 원 : 이 상 민

연 구 원 : 김 기 태

연 구 원 : 이 호

연 구 원 : 한 상 철

연 구 원 : 김 진 호

연 구 원 : 김 유 민

연 구 원 : 김 현 석

연 구 원 : 임 균 목

기 술 기 능 : 이 신 영

요 약 문

I. 제 목

폐열을 구동력으로 하는 시설원예용 MHHP 난방시스템 개발

II. 연구개발의 목적 및 중요성

최근 농가의 겨울철 소득 향상원중 시설원예가 유망하여 널리 보급되어 있다. 현재 시설원예에는 겨울철 난방을 위하여 경유를 연료로 하는 난방기를 주로 사용하고 있는데, 경유의 소비량이 매우 많아 시설원예 작물 생산비의 많은 부분이 난방비로 소모되고 있는 실정이다. 또한 최근의 환율인상에 따른 경유가격의 인상으로 인하여 시설원예의 체산성이 악화되고 있어 시설원예농가의 도산과 시설원예 농업의 도태가 우려되는 실정이다. 이를 해결하기 위한 방안으로 지중식 난방이나 태양열을 이용한 난방에 관한 연구가 진행되어 왔으나, 이들은 시설물을 새로이 설치하여야 하고 설치비 또한 매우 높아 (태양열하우스의 경우 호당 약 3,000만원 소요) 현재까지는 실용화되지 못하고 있는 실정이다. 그러므로 이와 같은 단점을 보완하면서 효율적으로 에너지를 이용할 수 있는 방법을 개발하는 것은 필수적이라 할 수 있다. 효율적인 에너지 이용에는 현재 사용하고 있는 설비를 개선하여 이용효율을 높여 에너지 사용비를 절약하는 소극적인 개념과 버려지는 폐에너지를 회수하여 재활용하는 방법 등의 같은 적극적인 개념이 있다. 폐에너지를 이용하는 기술 중 하나로 현재 버려지고 있는 각종 폐열을 열교환기를 통해 회수하거나, 열펌프를 이용해 회수하는 방안이 제기되고 있는데, 특히 열펌프를 이용하는 경우 열교환기만으로는 회수하기 어려운 저온폐열을 회수하여 폐열의 온도를 올릴 수 있으며, 직접 냉-난방에 활용할 수 있어 최근 활발한 연구가 진행되고 있다. 이중 수소저장합금을 이용한 화학적 열펌프(chemical heat pump)는 시스템을 작동시키는 구동력으로 폐열을, 승온을 위해서는 합금의 수소화반응열을 이용하여 냉-난방을 하기 때문에 기계적 열펌프(mechanical heat pump)와는 달리 열펌프를 작동시키는데 별도의 전기에너지가 필요하지 않으므로

로 에너지 효율을 높이는 측면에서 기계적 열펌프에 비해 매우 우수하다.

수소저장합금은 일정한 압력(평형수소압력)이상이 되면 합금내에 급격히 수소가 흡수되는 특성을 가진 금속 또는 금속간 화합물로 온도가 상승하면 평형수소압력이 상승하는 특징을 가지고 있어 온도 및 압력을 변화시킴에 따라 수소를 흡수 및 방출시키는 것이 가능하다. 수소저장합금을 이용한 열펌프(Metal Hydride Heat Pump : MHHP) 시스템은 평형수소압력이 서로 다른 두 합금을 각각의 반응관(고온부, 저온부)에 장입한 두 반응관과 반응관 사이를 연결하는 수소이동 통로로 구성된다. 처음에 평형수소압력이 낮은 합금(고온부)에 저장되어 있는 수소는 이 합금이 폐열을 이용하여 외부에서 공급해준 열에 의해 가열되면 평형수소압력이 증가하여 반대편 합금(저온부)쪽으로 수소가 이동하게 된다. 그후 열원을 제거하면 평형수소압력이 낮아져 수소가 고온부 합금 쪽으로 다시 이동하게 되고 1cycle이 완료된다. 이때 수소를 흡수하는 합금이 수소화반응에 의해 주위로 열을 방출하며 그 합금이 장입된 반응관의 열교환에 의해 반응관 주위를 가열하게 되고 반대로 수소를 방출하는 합금은 주위로부터 열을 흡수하여 반응관 주위를 냉각하게 된다. 특히 열을 방출하는 경우 효율의 척도가 되는 난방효율계수(방출된 열량/투입된 열량)가 1.7 이상으로 약 70% 정도의 열 증폭효과가 있어 버려지는 폐열을 활용한다는 측면 외에도 열원을 up-grade하여 사용할 수 있는 장점이 있다. 따라서 열을 방출할 때 송풍하면 난방기로 사용하는 것이 가능하며 또한 열을 흡수할 때 송풍하면 냉방기로도 활용할 수 있다. 이와 같이 MHHP 시스템은 저급의 에너지를 up-grade하는 시스템으로 발생하는 폐열의 온도조건에서 최적으로 작동되는 합금쌍을 선정하기만 하면 폐열의 종류에 상관없이 이용될 수 있으며 원하는 목적에 따라 난방기 또는 냉방기로 사용가능한 장점이 있다.

따라서 본 연구에서는 기존의 소각로, 발전소 및 농공단지 등에서 버려지는 각종 폐열을 이용하여 난방을 할 수 있는 난방시스템을 개발하고자 한다. 시설원에 농가 뿐만 아니라 공공장소인 도서관이나 마을회관 등에도 폐열원만 있으면 MHHP를 이용하여 냉-난방기로 활용할 수 있으며, 산업체에서도 자체에서 발생하는 각종 폐열을 이용하여 냉-난방 할 경우 냉-난방기의 연료 사용량을 감소 시키거나 또는 난방에

필요한 온도까지 승온 시켜 직접 활용할 수 있는 장치를 개발하여 보급하는 것은 큰 연료절감효과를 얻을 수 있어 사업체의 생산성 향상에도 기여를 할 수 있을 것으로 생각된다.

III. 연구개발 내용 및 범위

가. 1차 연도 사업목표

목 표	
수소저장합금을 이용하여 출력 6,000 kcal/h 급 prototype MHHP 난방 시스템 개발.	
주요 연구내용	
<ol style="list-style-type: none">1. MHHP 난방시스템용 수소저장합금의 개발<ul style="list-style-type: none">- 수소 저장용량이 1.5 wt% 이상- 수소화반응엔탈피 (6 kcal/mol H₂이상)- 고온부/저온부 합금의 온도-압력 관계 설정2. prototype 난방기의 반응관 및 시스템 설계<ul style="list-style-type: none">- 반응관의 출력 및 반응관의 크기 및 합금 장입량 설정- 내/외부 열전달 핀 및 수소이동통로 설치3. prototype MHHP난방시스템의 제작 및 성능 평가<ul style="list-style-type: none">- 고온부/저온부 1쌍의 반응관으로 구성된 난방시스템 제작- 난방용 시스템에서의 합금장입량, 반응관 크기에 따른 출력 조사	

나. 2차 연도 사업목표

목 표	
	<p>Scale-up된 MHP 난방 시스템 개발</p> <ul style="list-style-type: none"> - 출력 30,000 kcal/h 급
주요 연구 내용	
	<ol style="list-style-type: none"> 1. MHP 난방시스템용 수소저장합금 쌍의 개발 <ul style="list-style-type: none"> - 수소저장용량 : 1.6 wt% 이상 - 수소화반응열 : 7 kcal/mol H₂ 이상 - 적절한 평탄압력 - 온도 관계 - cycle life : 10,000회 수소흡방출 후 80% 유지 2. 1차년도 결과를 바탕으로 한 반응관 설계 <ul style="list-style-type: none"> - 크기, 두께, 재질 등에 따른 단위반응관의 특성평가 (폐열의 산화성 분위기 고려) - 열교환 및 수소이동특성 향상을 위한 설계 - 설계된 단위반응관의 배열방식 - 전체적인 반응관의 optimization 2. scale-up된 MHP 난방시스템 제작 3. 송풍장치의 개선 및 자동제어 시스템 제작 4. 제작된 난방시스템의 특성평가 <ul style="list-style-type: none"> - 최적 작동조건 및 출력특성 - Precooling 법 도입 - Preheating 법 도입

3. 3차 연도 사업목표

목 표	
	<p>실용화가 가능한 대형 MHP 난방시스템 개발</p> <ul style="list-style-type: none"> - 60,000 kcal/h 급
주요 연구 내용	
	<ol style="list-style-type: none"> 1. 난방기용 수소저장합금의 지속적인 성능개선 및 최종 합금 선정 <ul style="list-style-type: none"> - 수소저장용량 : 1.7 wt% 이상 - 수소화반응열 : 7 kcal/mol H₂ 이상 - cycle life : 20,000회 수소흡/방출 후 80% 유지 2. 수소저장합금의 대량용해조건 확립 (Arc 용해시 성능의 90%이상) 3. 2차년도 분석결과를 고려하여 최적의 반응관 설계 4. 대형 MHP 난방시스템 제작 5. 대형 난방시스템의 성능 평가 <ul style="list-style-type: none"> - 최적의 작동조건 확립 - 최대 출력 조사 - 작동조건 변화에 따른 난방온도 측정 6. 폐열이용 MHP 난방시스템의 실용화가능성 조사

IV. 연구개발 결과 및 활용에 대한 건의

본 과제외의 연구 수행 결과 60,000 kcal /h 의 출력을 갖는 MHHP 난방시스템을 개발할수 있었다. 이때 저온부반응관은 최대 182 kcal /kg-alloy · h의 출력을, 고온부반응관은 최대 853 kcal/kg-alloy · h의 출력을 가지고 있다.

1. 시스템의 저온부와 고온부에 사용된 수소저장합금은 Zr계 합금으로 대량 용해하여 사용하였다. 저온부 합금으로는 1차년도의 $Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{0.65}Fe_{1.35}$ alloy의 조성비를 변화시켜 개발한 5 - 7 기압사이의 평탄압력을 갖는 $Zr_{0.9}Ti_{0.15}Cr_{0.6}Fe_{1.45}$ ($AB_{1.95}$) alloy를 사용하였으며, 고온부 합금으로는 0.1-0.3기압 사이의 평탄압력을 갖는 $Zr_{0.9}Ti_{0.1}CrFe$ alloy를 사용하였다. 따라서 고온부와 저온부 반응관사이의 압력차가 5 - 7 기압이상인 합금쌍을 선정함으로써 수소이동의 구동력을 증가시켜 난방효율을 극대화 되도록 하였다.

2. 본 연구에서 개발된 Ti 계 합금($Ti_{0.75}Zr_{0.25}Mn_{0.8}Cr_{1.05}Cu_{0.05}V_{0.1}$)은 sloping과 hysteresis가 작아서 난방시스템에 우수한 특성을 보였으며, 저장용량도 1.9 wt%로 매우 높았으며, 가역수소저장용량도 1.2 wt%로 기존에 개발된 수소저장합금보다 우수하였다. 또한 평탄압력이 3-8기압 사이에 있어 MHHP의 저온부 합금으로 사용하기에 적합한 합금이다. 따라서 본 시스템의 고온부 합금인 $Zr_{0.9}Ti_{0.1}CrFe$ 합금과 함께 사용한다면 높은 시스템 출력을 얻을수 있을것으로 예상된다.

3. 합금의 대량 용해시 arc-melting을 통한 소량 용해 시의 95% 성능을 보유하는 대량 용해 조건을 확립하였다. 대량용해된 합금의 냉각 방법으로는 노냉방법을 택하였으며, 합금은 Fe, Cr, Zr, Ti 순으로 장입하였다.

합금의 수명특성을 살펴보기 위하여 반복적인 수소 흡/방출 실험을 수행하였다. 실험조건은 200 °C에서 3분간 가열하여 수소를 방출시키고 2분동안 상온으로 냉각하여 수소를 흡수시키도록 하였다. 고온부와 저온부의 수명특성 평가 결과 20,000 사이클

후에도 수소저장용량이 90% 이상 보유되는 매우 우수한 특성을 나타내었으며 또한 대량 용해된 합금의 수명은 20,000cycle 이상 유지될 수 있음을 알 수 있었다.

4. 1차 및 2차 연도의 연구에서 얻은 연구결과를 바탕으로 하여, 매우 가벼우면서도 열전도도의 특성이 크게 향상된 열교환기를 설계하였다. 즉, 내부핀과 외부핀을 Al의 재질로 제작을 하여 무게를 매우 크게 감소 시켰으며, 반응관은 Cu(구리)재질을 사용하여 열교환능력을 크게 하였다. 또한 단위반응관을 확대하여 외부핀과 구리반응관의 접촉이 극대화 되도록 하였다. 내부핀의 경우 0.1t의 두께를 가지는 알루미늄 sheet를 이용하여, 단위 반응관의 내벽과 밀착하도록 삽입함으로써, 열전도도를 크게 향상 시켰다.

5. MHHP 시스템은 고온부 및 저온부가 각각 2개의 반응관으로 이루어져 있으며 사용된 합금의 양은 고온부 가 각각 30 kg, 저온부가 각각 25 kg 씩 사용되었다. 또한 고온부 반응관 사이 및 저온부 반응관 사이는 각각 air를 이용한 댐퍼의 작동으로 공기의 방향을 바꿀 수 있도록 하여 연속적인 난방 사이클이 이루어지도록 하였다.

6. 3차년도 시스템은 preheating 과 precooling 방법을 도입하지 않았으며, 연속적인 난방이 가능하였다. 또한 고온부반응관의 반응열도 난방열로 사용할수 있었으며 다음과 같은 조건에서 최대 출력을 나타내었다.

- cycle time : heating time : 7 min
cooling time : 7 min
- heat source temperature : 180 °C 이상
- initial input H₂ pressure : 3.5 atm
- air flow rate : low temp side : 3 m/sec
high temp side : 7 m/sec

위의 최적의 작동조건에서 MHHP를 작동할 때 고온부에서 저온부로 수소이동량은 약 2500 liter 이었으며, 최대 출력은 합금 무게당 저온부의 경우 최대 183 Kcal/kg-alloy·h, 고온부의 경우 853 kcal/kg-alloy·h의 출력을 얻을 수 있었다. 따라서 시스템의 전체 최대 출력은 본 연구의 최종 목표인 60,000 kcal/h (60,330 kcal/h)를 달성 할 수 있었다.

각종 폐열을 이용한 MHHP 난방시스템의 개발이 성공적으로 수행될 경우, 시설원예농가의 생산비중 큰 부분을 차지하는 난방비용을 크게 감소시킬 수 있어 시설원예농가의 채산성을 향상시킬 수 있고, 따라서 농작물의 가격을 안정화시킬 수 있을 것으로 기대된다. 특히, metal hydride를 이용한 chemical type heat pump는 버려지는 폐열을 활용하며 냉방과 난방을 할 수 있기 때문에 여름이나 겨울철에 냉방, 난방을 위해 많은 에너지를 소비하는 현 국내의 실정을 감안할 때 에너지 절약이 절실히 요구되는 국내의 실정에 부합된다. 또한 합금내 수소의 이동을 이용하기 때문에 공해의 요인이 없는 환경 친화적인 시스템이다. 따라서 최근 일반인들의 환경오염과 에너지고갈에 따른 문제점에 대한 높은 시각을 충족시킬 수 있는 본 시스템의 생산에 필요한 제반요건이 갖추어진다면 기존의 난방기기를 대체하거나 난방기의 연료효율을 크게 높일 수 있을 것으로 기대되고 있다.

여 백

Summary

I. Subject

: The development of MHHP heating system for green house by using the waste heat of low temperature

II. Purpose and Significance

Recently, a green house have been widely used as the income source of the farm area in the winter season. Up to now, heating equipment using a light-oil as a fuel have been used. But, the cost of light-oil accounts for the large part in that of green house production. Moreover, the payability gradually decreased due to the increase of light-oil price recently. To solve this problem, many alternative methods were proposed such as the heating system using the heat of the earth, and the sun. However, the alternative systems require new equipments, and the cost of equipment production is so high (in case of the solar heating system, approximately 30,000,000 won is required to prepare in each green house).

Accordingly, it is essential to develop the system which can effectively use the energy. One of the most promising method is Heat transformation employing metal hydride as working materials. 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 the metal hydrides having different plateau pressure respectively 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 in 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 waste heat for green house. Such advantages of MHHP correspond to our energy save polices. In addition, MHHP does not use the cooling medium - freon gas so that no environmental problems is caused. The total energy consumption of MHHP is about 1/6 of that for mechanical type system because of using 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 study, we have studied on the development of the metal hydride heat pump system which can use the wasted heat. For Zr-Ti-Cr-Fe based alloy and Ti-Mn based alloy, we tried to investigate the change of hydriding propertied 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. Targets of development in the Project

A. 1st year

Target	
Development of prototype MHHP heating system Which has the total power 6,000 kcal/h using by metal hydride	
Details	
<ol style="list-style-type: none">1. Development of high performance Metal hydride<ul style="list-style-type: none">- hydrogen storage amount > 1.5 wt%- hydrogenation Enthalpy > 6 kcal/mol H₂- optimization of pressure and temperature between high/low temperature part2. Design of prototype MHHP heating system and its reactor<ul style="list-style-type: none">- calculation of reactor's output power and size and alloy amount- setting of heat transfer fin and hydrogen path way3. Design and Optimization of prototype MHHP heating system<ul style="list-style-type: none">- investigation of system power follow by metal hydride amounts and reactor size	

B. 2nd year

Target	
Development of MHHP heating system Which has the total power 30,000 kcal/h	
Details	
<ol style="list-style-type: none">1. Development of high performance Metal hydride<ul style="list-style-type: none">- hydrogen storage amount > 1.6 wt%- hydrogenation Enthalpy > 7 kcal/mol H_2- optimization of pleataue pressure and temperature- optimization of cycle life ($> 10,000$ cycle)2. Optimization of reactor<ul style="list-style-type: none">- Optimization of reactor array3. Design of scale-up MHHP heating system4. Development of air duct system and automatic control system<ul style="list-style-type: none">- test of durability and safety durig operation5. Optimization of prototype MHHP heating system<ul style="list-style-type: none">- Precooling methode- Preheating methode	

3. 3rd year

Target	
Development of MHP heating system Which has the total power 60,000 kcal/h : Find the usability on the green house	
Details	
<ol style="list-style-type: none">1. Development of high performance MH (H/M >1.8 wt%)<ul style="list-style-type: none">- hydrogen storage amount > 1.8 wt%- hydrogenation Enthalpy > 7 kcal/mol H₂- optimization of pleataue pressure and temperature- optimization of cycle life (> 20,000 cycle)2. Optimization of VIM conditions3. Development of high performance MHP heating system4. Test of MHP heating system and optimization5. Find the possibility of commercilization6. Overview on the MHP heating system using by useless gas	

IV.,. Results and Recommendations.

As the result of this study, we developed MHHP heating system with the power output of 60,000 kcal/h. The peak power output of the low temperature part was 182 kcal/kg -alloy · h, and that of the high temperature part was 853 kcal/kg-alloy · h.

1. Zr based alloy was chosen as hydrogen storage material in low, and high temperature part alloys. The low temperature part alloy was developed by changing the ratio between the element of $Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{0.65}Fe_{1.35}$ alloy which was developed last year. The final stoichiometry of alloy was $Zr_{0.9}Ti_{0.15}Cr_{0.6}Fe_{1.45}$. The plateau pressure of alloy was 5 - 7 atm.. The stoichiometry of high temperature part alloy was $Zr_{0.9}Ti_{0.1}CrFe$, and its plateau pressure existed between 0.1 and 0.3 atm.. The plateau pressure difference between low part alloy and high part alloy is high (about 5 - 7 atm.), This means that the driving force of this system is high, and the efficiency of system is also high.

2. For Ti-Mn based alloy, $Ti_{0.75}Zr_{0.25}Cr_{1.05}Mn_{0.8}V_{0.1}Cu_{0.05}$ alloy was developed and it has a very high storage capacity of 1.9wt.%. The plateau pressure existed between 3 and 8 atm. From this results, developed alloy was seems to be the most promising alloy for heat pump.

3. A large amount of alloy was melted by VIM method, and the properties of alloy melt by large scale were maintained about 95% of arc-melted alloy. The element of alloy was inserted to furnace in order of Fe, Cr, Zr, Ti. The melted alloy was cooled in furnace. To characterize the cyclic property, hydrogen

absorption/desorption was carried out. Hydrogen was desorbed for 3 minutes at 200 °C, and then adsorbed by cooling for 2 minutes at room temperature. After 20,000 cycles, the hydrogen storage property of alloy was retained about 90 % of that of 1st cycle.

4. The prototype MHHP reactor was made by developed alloy pairs. To decrease the weight of heat transducer, inner and outer fin was made by Al. To increase the efficiency of heat transducer, unit reactor was made by Cu. Inner fin holes are formed by stainless filter to provide the transfer path of hydrogen.

5. MHHP system was composed of 4 reactors. The amount of alloy inserted in the reactor of high temperature part was 30 kg, and that of low temperature part was 20 kg. By using the air controlled damper equipped between high T reactors, and low T reactors, total system can work continuously.

6. In the third year study, preheating and precooling methods were not applied. The optimum output condition is followed.

- cycle time ---- heating time : 7 min

cooling time : 7 min

- heat source temperature : higher than 180 °C

- initial input H₂ pressure : 3.5 atm.

- air flow rate ---- low Temp. side : 3 m/sec

high Temp. side : 7 m/sec

In optimum operating condition, the amount of hydrogen transferred from high T reactor to low T reactor is about 2,599 liter. The maximum output power is 183

kcal/kg-alloy · h in case of low T reactor, and 853 kcal/kg-alloy · h in case of high T reactor. The final system output power is 60,000 kcal/h, and fulfilled the initial propose.

CONTENTS

Chapter 1. Introduction	23
Chapter 2. Theory and literature survey	25
Section 1. Metal hydride alloy	25
1. P-C-T curve	25
2. Criteria for designing hydrogen storage alloy	29
3. The selection of alloy pair	35
Section 2. The principle of MHHP system operation	44
1. The principle of MHHP	44
2. Heating power of MHHP	46
3. Hydrogen transferring behavior in the system	52
Section 3. The state of the technology development of MHHP	62
Chapter 3. The development of hydrogen storage alloy	67
Section 1. The alloy design for MHHP system	67
1. The design for hydrogen storage alloy	67
2. Experimental methode	70
Section 2. Result and discussion	76
1. The design of Zr-base hydrogen storage alloy	76
2. The optimize of large scale melting condition for Zr-base alloy	86
3. The design of Ti-base hydrogen storage alloy	97

Chapter 4. The characterization of MHHP heating system	110
Section 1. The design and assembly of reactor	110
1. The simulation of inner / outer fin	110
2. The assembly of reactor	112
Section 2. Assembly of MHHP heating system	119
1. experimental methode	119
2. Experimental on operating condition	124
Section 3. The result on the operation of MHHP heating system	127
1. Effect of initial hydrogen amount input in system	133
2. Effect of heating temperature and air flow rate	137
3. effect of cycle time	137
 Chapter 5. Field test	 143
1. Experimental method	143
2. results	145
 Chapter 6. Conclusion	 149
 Chapter 7. Reference	 152

목 차

제 1 장 서 론	23
제 2 장 문헌조사 및 이론적 배경	25
제 1 절 수소저장합금	25
1. P-C-T 곡선	25
2. 수소저장 합금 설계기준	29
3. 합금쌍 선정 모델	35
제 2 절 MHHP 시스템의 작동원리	44
1. MHHP의 원리	44
2. MHHP의 난방출력	46
3. 시스템내의 수소이동 거동	52
제 3 절 국내외 기술개발 현황	62
제 3 장 수소저장합금의 개발	67
제 1 절 MHHP용 합금개발	67
1. 수소저장합금 설계	67
2. 실험방법	70
제 2 절 실험 결과 및 고찰	76
1. Zr계 수소저장합금 개발	76
2. Zr계 대량용해 조건확립	86
3. Ti계 수소저장합금 개발	97

제 4 장 MHHP 난방시스템의 특성평가	110
제 1 절 반응관 설계 및 제작	110
1. 시뮬레이션을 통한 내외부핀 설계	110
2. 반응관 제작	112
제 2 절 MHHP 난방시스템 제작	119
1. 실험방법	119
2. 작동실험	124
제 3 절 MHHP 난방시스템 작동실험 결과	127
1. 초기 수소장입량의 영향	133
2. 가열온도 및 송풍속도의 영향	137
3. Cycle time의 영향	137
제 5 장 MHHP 난방시스템의 실증실험	143
1. 실험방법	143
3. 실험결과	145
제 6 장 결 론	149
제 7 장 참고 문헌	152

제 1 장 서 론

우리나라 겨울철 온실 난방 열량의 평균치는 300 kal/h평으로, 3-5연동 하우스를 설치하였을 때 호당 평균 재배면적인, 500평 온실을 기준으로 하였을 경우 요구되는 난방열량은 150,000Kcal/hr 이고 겨울철 온실 재배기간을 150일로 할 경우 필요한 경유는 약 150드럼이 된다.(1일 1드럼 사용) 면세유의 경우 1드럼당 약 100,000원이므로 호당 연간 1,500만원이 난방비로 소요되고 있고 최근 들어서는 환율이 폭등하면서 경유 가격이 상승해 기존의 경유를 이용한 난방이 사실상 어려운 지경에 이르렀다. 온실난방 에너지 부담은 어느 한 농가의 문제가 아니라 전국 시설원에 재배농가의 어려움이므로 원유를 전량 수입해 오는 우리나라의 현실을 감안할 때 기존 경유난방기를 대체하거나 경유난방기의 연료 효율을 높일 수 있는 새로운 개념의 난방 시스템을 연구개발해야 할 필요성이 절실하다.

MHHP(Metal Hydride Heat Pump)시스템을 이용한 난방은 수소화반응열을 이용하여 폐열에서 얻는 열량을 약 70% 증폭할 수 있으므로[1], 수소화반응시 발생된 열을 직접 송풍하여 난방에 이용하는 것이 보다 효율적이다. 직접 난방의 경우 폐열은 두 합금사이에 수소가 이동할 수 있도록 구동력을 제공하는 역할만 하고 수소화반응에 의해 발생된 무공해 열을 난방에 이용하기 때문에 인체나 작물에 무해한 방법이다. 특히 MHHP 시스템을 이용한 난방은 버려지는 저급에너지를 사용하여 작동되므로 비싼 화석연료나 전기를 이용하여 가동되는 기존의 난방시스템에 비해 에너지 절약효과가 매우 크고 또한 MHHP시스템의 작동열원으로 기존의 경유난방기에서 버려지는 배기열을 이용할 경우 경유난방기의 이용효율을 향상시켜 큰 연료 절감효과를 얻을 수 있다. 또한 한번의 수소장입으로 수소를 가역적으로 반복하여 사용할 수가 있기 때문에 추가로 수소의 공급이 필요없어 일단 설치가 되고나면 기존 화석연료를 이용하는 경우와는 달리 추가 비용이 거의 들지 않을뿐만 아니라 기계적인 마모에 노출된 부품이 없기 때문에 장시간 사용에도 고장날 확률이 적은 장점이 있다[2]. 따라서 시설원에 농가뿐만 아니라 공공장소인 도서관이나 마을회관 등에도 폐열원만 있

으면 MHHP를 이용하여 냉-난방기로 활용할 수 있고 산업체에서도 자체에서 발생하는 폐열을 이용하여 냉-난방을 하게될 경우 큰 연료절감효과를 얻을 수 있어 제품의 단가를 낮추어 생산성 향상에도 기여를 할 수 있을 것으로 생각된다.

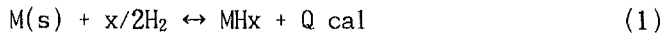
본 연구에서는 3년에 걸쳐 폐열을 구동력으로 하는 시설원예용 대형 난방시스템을 개발하고자 한다. 이러한 계획의 일환으로 1차년도에는 6,000 kcal/h급 prototype MHHP 난방 시스템을 개발하였으며, 2차년도에는 Scale-up된 30,000kcal/hr 급 MHHP 난방 시스템 개발을 개발하였다. 본 3차년도에는 1, 2차년도 연구결과를 바탕으로 난방기용 수소저장합금에 대한 개발 및 지속적인 성능개선을 통하여 수소저장용량이 1.7 wt% 이상이며 수소화반응열이 7 kcal/mol H₂이상, 합금의 cycle life가 20,000회 이상의 수소 흡/방출 후 성능이 80% 이상 유지할 수 있는 합금을 개발하고 VIM을 이용한 대량 용해시 소량용해시 성능의 90% 이상을 보유할수 있는 대량 용해조건을 확립하고자 한다. 또한 작동조건의 변화에 따른 시스템 출력 및 작동조건을 확립하여 실용화가 가능한 60,000 kcal/hr 급대형 MHHP 난방시스템 제작 및 개발을 최종 목표로 하고 있다.

제 2 장 문헌조사 및 이론적 배경

제 1 절. 수소저장합금(metal hydride)

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

수소저장합금 (metal hydride)이란 수소와 가역적으로 반응할 수 있는 화합물 (금속 또는 합금)을 의미하는 것으로, 수소 흡수/방출의 반응을 식 (1) 로 표현할 수 있다. 수소저장합금은 수소를 고상반응(solid state reaction)에 의해 수소를 흡수하기 때문에 안전하고 고용량의 수소를 저장할 수 있으며 [3-6] 수소를 흡수, 방출시에 많은 양의 열이 ($Q = 6\sim 9$ Kcal/mole H_2) 흡수, 방출되는 특성으로 인하여 제설기, 화학 열 펌프 (chemical heat pump) [7-9]등에도 적용시키고자 연구되고 있다.



M : pure metal or intermetallic compound

이러한 수소저장합금의 수소흡수-방출 거동은 일정한 온도에서 평형압력-조성 관계를 나타낸 P-C-T 곡선으로 나타낼 수 있다. Fig. 1의 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 농도가 증가하더라도 수소압력은 변화가 없는데 이 압력을 평탄압력 (plateau pressure) 라고 한다. 이러한 평탄구간이 형성되는 원인은 깁스의 상률(Gibb's -

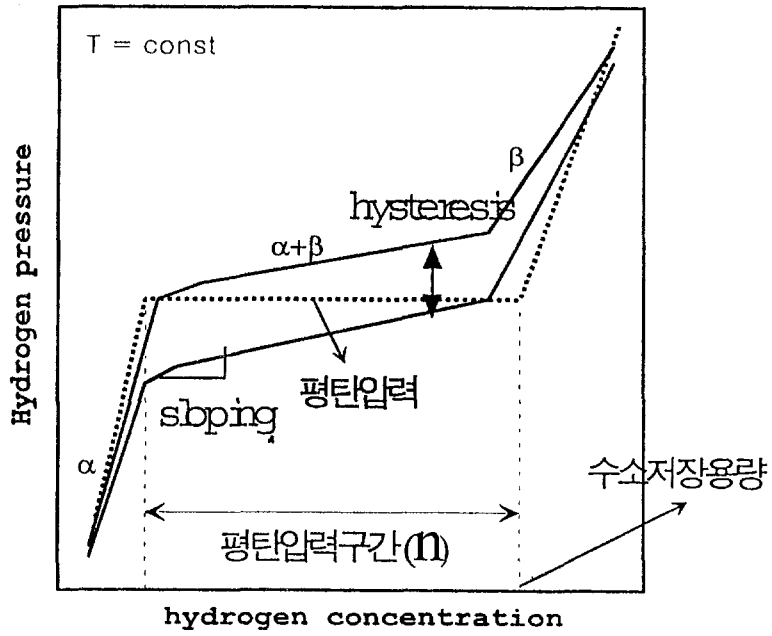


Fig. 1 Schematic P-C-T curve of metal hydride

Phase Rule)로 설명되어 질 수 있다. 즉 일정온도에서 자유도가 0 이므로 주어진 합금내에 수소농도의 변화에 관계없이 수소평형압력은 일정하게 유지되어야 한다는 것을 알 수 있다. 평탄압력 이상으로 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.

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

P_{H_2} : equilibrium hydrogen pressure

ΔH : hydride or dehydride formation enthalpy

ΔS : hydride or dehydride formation entropy

R : gas constant

T : absolute temperature

Fig. 2는 van't Hoff 식을 그림으로 표시한 것으로 그림의 실선을 기준으로 아래 쪽은 dehydriding 상태, 위쪽은 hydriding 상태를 나타낸다. 이로부터 수소저장합금은 실선 위의 조건 즉, 압력을 높이거나 온도를 낮추는 경우 수소를 합금내로 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 두상공존영역에서 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[10] 이를 최소화하여야 한다. 이와 같이 수소저장

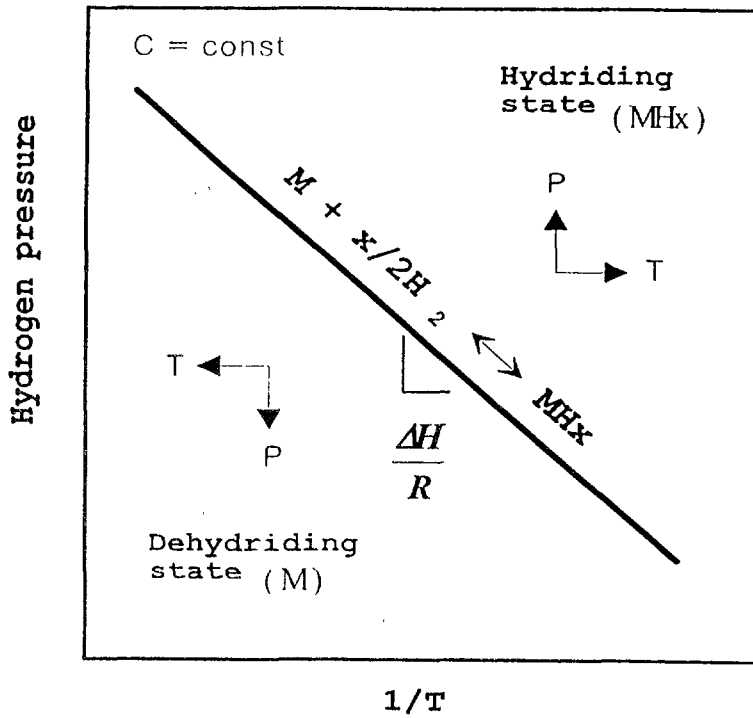


Fig. 2 Schematic van't Hoff plot of metal hydride

합금의 수소화반응특성은 MHHP의 성능과 밀접한 관계가 있기 때문에 시스템의 특성을 결정짓는 가장 중요한 요인이라 할 수 있으므로 시스템을 구성하기에 앞서 수소 저장합금의 특성을 조사하는 것이 고출력 난방시스템 개발을 위한 선결작업이라 할 수 있다.

2. 수소저장 합금의 설계 기준

수소저장합금에 수소가 흡수/방출될 때 수소는 합금의 침입형 자리로 흡수되고 방출되기 때문에 수소저장용량은 침입형 자리의 양에 비례하며 흡수/방출 평형압력은 이러한 침입형 자리와 수소와의 친화력에 반비례하는 것으로 알려져 있다. 즉 고용량 AB₂ type 수소저장합금의 설계하기 위해서는 수소저장용량과 평형압력에 미치는 침입형 자리의 종류와 수 및 크기 (hole size), 친화력 (chemical effect) 등을 반드시 고려해야 한다.

가. 침입형 자리의 종류와 수

수소가 위치할 수 있는 침입형 자리는 octahedron 과 tetrahedron 이지만 V, Nb 와 같은 순금속을 제외하고는 대부분 tetrahedron 인 것으로 알려져 있으며 [11-13] 최인접 구성원소의 종류에 따라 각각 A₂B₂, AB₃, B₄ 형태의 tetrahedral interstice가 있다. 그리고 hexagonal 구조에서는 face sheared tetrahedron과 hole size에 따라 더욱 세분화된다. 또한 결정구조와 무관하게 A₂B₂, AB₃, B₄ 위치의 종류와 수는 모두 같으며 AB₂ formula unit 당 17개의 total interstice가 존재한다(Table. 1 , Fig. 3). 그러나 일반적으로 B₄ 위치는 수소화반응의 엔탈피 변화가 양의 값으로 수소 친화력이 없기 때문에 수소는 A₂B₂, AB₃의 위치로 흡수되고 방출되는 것으로 알려져 있다[10, 11]. 따라서 금속이나 합금내로 수소가 위치할 수 있는 A₂B₂, AB₃ site의 수가 많을수록 수소저장용량이 클 수 있는 가능성이 높다.

나. 침입형 자리의 크기 (hole size effect) 및 간격

수소가 침입형 자리로 흡수-방출하기 위해서는 hole size 가 0.42Å 이상이고

Table 1 Tetrahedral interstices in AB₂ Friauf-Laves phase with C14 and C15 structure

	Site	Coordinates	Neighbours	Tetrahedron faces shared	No. per AB ₂
Hexagonal (C14)	4c	0, 0, z z = $\frac{1}{6}$	1 B 3 B	3(12 k ₁) 1(4 c)	1
	4f	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, z$ z = $\frac{5}{6}$	A 3 B	3(12 k ₂) 1(4 f)	1
	12 k ₁	x, 2x, z x = $\frac{1}{3}$ z = $\frac{1}{2}$	A 1 B 2 B	1(4 e) 1(6 h ₁) 2(24 l)	3
	6 h ₁	x, 2x, $\frac{1}{2}$ x = $\frac{1}{3}$	2 A 2 B	2(12 k ₁) 2(6 h ₂)	1.5
	6 h ₂	x = $\frac{1}{3}$	2 A 2 B	2(12 k ₂) 2(6 h ₁)	1.5
	12 k ₂	x = $\frac{1}{3}$ z = $\frac{1}{2}$	2 A 2 B	1(4 f), 1(6 h ₂) 2(24 l)	3
	24 l	x, y, z $\frac{1}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{6}$	1 A 1 A 1 B 1 B	1(12 k ₂) 1(12 k ₁) 1(24 l) 1(24 l)	6
	8 b	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	4 B	4(32 e)	1
	32 e	x, x, x x = $\frac{1}{2}$	1 A 3 B	1(8 b) 3(96 g)	4
	96 g	x, x, z x = $\frac{1}{2}$ z = $\frac{1}{2}$	2 A 2 B	1(32 e) 1(96 g) 2(96 g)	12

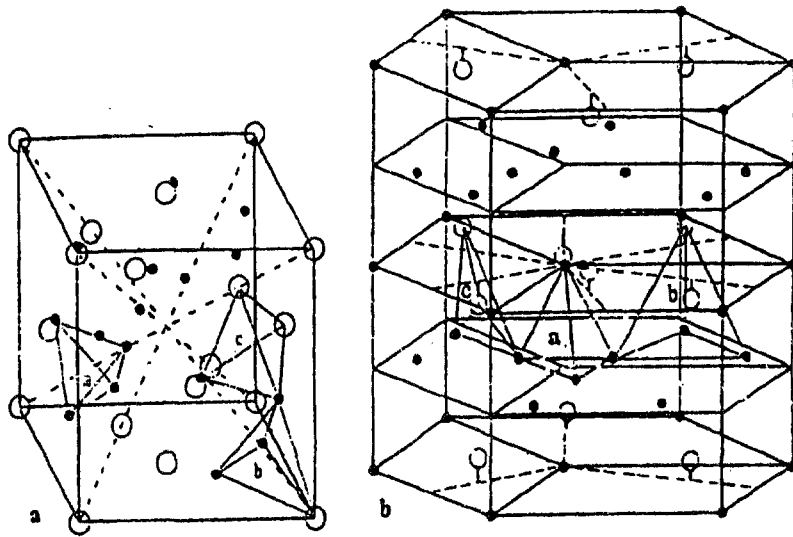


Fig. 3 Schematic drawing of (a) cubic(C15) and (b) hexagonal (C14) Laves phase structure : \circ , A atoms ; \bullet , B atoms. Three types of tetrahedral interstices are also shown : a, B₄; b, AB₃; c, A₂B₂ sites

hole 간의 간격이 2.4\AA 이상이어야만 한다고 알려져 있다 [13-14]. 그리고 unit cell volume 이 감소하면 수소가 위치하는 hole size 가 작아져서 평형압력이 증가하는 것으로 알려져 있으며 [15] Zr 합금에 20% 정도의 Ti 원소로 치환하면 Zr 보다 Ti 의 수소에 대한 친화력이 적은 효과도 있지만 주로 size effect 에 의해 평형압력이 200배 이상 증가된다고 보고되어지고 있다 [16]. 또한 Fig. 4(a) 에서와 같이 ZrB_2 에서의 천이원소인 B 원소를 VA족 원소에서 VIIA 족 원소로 변화함에 따라 cell volume 은 감소하여 평형압력은 증가하게 된다. 따라서 일반적으로 원자반경이 작은 원소를 첨가하면 cell volume 은 감소하고 hole size 가 감소하여 평형압력은 증가한다.

다. 수소와의 친화력 (chemical, electronic effect)

Fig. 4(b) 에서 각 원소에 따른 수소와의 친화력 정도를 알 수 있는 수소화반응 엔탈피 변화의 관계를 알 수 있다. 수소와의 친화력이 작은 원소가 치환될 수록 평형압력은 증가하게 된다 [17]. 그리고 수소가 위치할 수 있는 hole 주위의 전자 농도가 적은 합금일수록 많은 양의 수소를 흡수할 수 있다. Fig. 4 에서와 같이 VA 족에서 VIIIA 족으로 변함에 따라 Laves phase의 hydride stability는 감소하여 불안정한 hydride를 형성하므로 수소저장용량이 감소하고 평탄압력이 증가하게 된다.

라. Sloping effect

Sloping 현상은 일정한 평탄구간 없이 평형 수소압력이 수소조성에 따라 서로 달라지는 현상을 말한다. 이러한 현상은 FeTi, LaNi_5 , Mg_2Ni 등의 대표적인 합금들에 있어서는 그 영향이 매우 적으나 치환원소의 첨가에 의해서 sloping 현상이 나타나고 있으며 특히 Laves phase system에서는 매우 심각한 경향을 나타내고 있다. 이러한 sloping 현상의 근본적인 원인에 대해서는 아직도 명확하게 알려져 있지 않고 있으며, Laves phase 계에서 나타나는 sloping 현상에 대해서 몇몇 연구가들에 의해서 부분적으로 설명되어지고 있다.

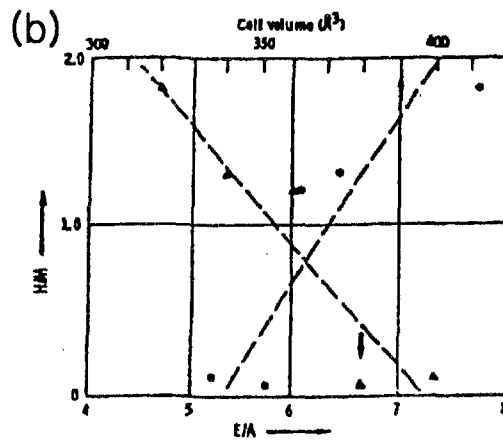
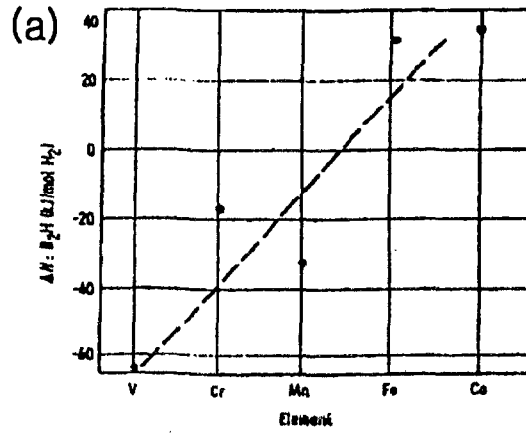


Fig. 4 (a) Plot of binary alloy stability for transition elements in 4th period: (b) plot of H capacity (H/M) vs. AB_2 cell volume and electron concentration

Osumi 등은 sloping의 원인이 시편내에 존재하는 국부적인 조성의 불균일성으로 인한 결과이라고 설명하였다[18]. 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 원인으로 작용할 수 있다는 가능성이 인정되고 있다. 그러나 여러 연구가들은 균질화 열처리를 실시하여 시편 내의 국부적인 조성의 불균일성을 완전히 제거시킨 후에도 sloping 현상이 나타나기 때문에 합금내 조성의 불균일성만으로는 근본적으로 sloping 현상을 설명할 수 없다고 하였다[19-21].

Northwood 등[22]은 $Zr(Fe_xCr_{1-x})_{2-H}$ system에서 나타나는 sloping 현상을 다음과 같이 설명하였는데 Laves phase에서의 hydrogen occupancy site 라고 알려져 있는 A_2B_2 type, AB_3 type site가 최인접 구성원소의 다양성으로 인하여 각각 A_2B_2 site는 Zr_2Cr_2 , Zr_2CrFe , Zr_2Fe_2 type의 site로 구분되고 AB_3 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 할 것이나 그렇지 못한 경우를 완전하게 설명하지는 못하고 있다. 즉, sloping effect는 interstitial site 주위의 구성원소에 따른 수소와의 chemical energy effect만에 의해서 지배되지 않고 있음을 알 수 있다.

박종만 [23] 등은 Zr-Ti-Cr-Fe계의 경우 sloping 거동은 chemical energy에 의해서도 영향을 받지만 strain energy의 효과를 배제할 수 없으며 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 모두 sloping 현상에 대하여 부분적으로만 설명되고 있다. 그러나 sloping에 관여하는 여러 가지 변수 중에서 가장 큰 요

소로 작용할 수 있는 분류는 다음과 같음을 알 수 있다.

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

3. 합금쌍 선정 모델

지금까지 개발된 수소저장합금은 AB₅계(LaNi₅, CaNi₅, LaCo₅, MmNi₅ 등), AB₂ 계(TiMn₂, Zr(Cr,Fe)₂), AB 계(TiFe 등), A₂B 계(Mg₂Ni) 등이 있으며 이들 합금들은 각각 서로다른 특유의 P-C-T curve 와 van't Hoff plot 을 가지고있다.

Dantzer 등[24]은 합금의 열역학적 특징으로부터 수소저장합금쌍을 선정하는 방법을 제안한 바 있다. 즉, 각 소재의 ΔH, ΔS 와 Fig. 5 의 geometrical consideration 으로부터 다음의 식을 얻을 수 있다.

$$\frac{\Delta H_A}{T_h} + \Delta S_A = \frac{\Delta H_B}{T_m} + \Delta S_B \quad \text{-----(4)}$$

$$\frac{\Delta H_A}{T_m} + \Delta S_A = \frac{\Delta H_B}{T_l} + \Delta S_B \quad \text{-----(5)}$$

여기서 η, ξ 의 parameter 를 다음과 같이 정의하고

$$\eta = \frac{(\Delta S_A - \Delta S_B)}{\Delta H_B} \quad \text{-----(6)}$$

$$\xi = \frac{\Delta H_A}{\Delta H_B} \quad \text{-----(7)}$$

(6)과 (7)식을 (4)와 (5) 식에 대입하면 다음과 같은 관계식이 나온다.

(Heat source)

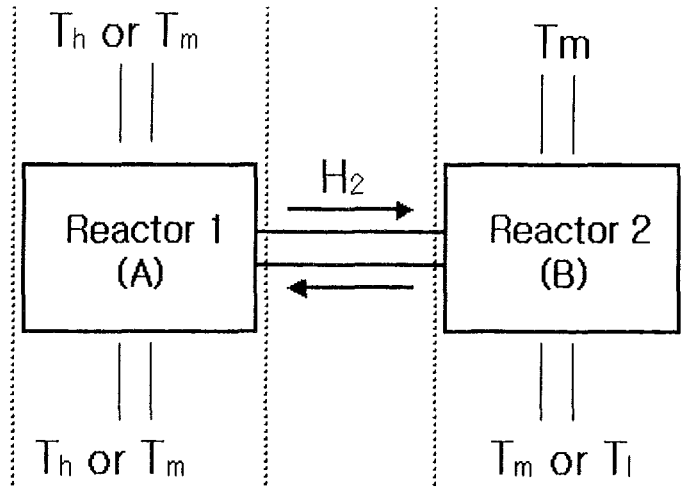


Fig. 5 Schematic representation of metal hydride heat pump

$$T_h = \frac{\xi T_m}{(1 - \eta T_m)} \text{-----}(8)$$

$$T_l = \frac{T_m}{(\xi + \eta T_m)} \text{-----}(9)$$

(8), (9) 식에서와 같이 두 소재와 T_m 이 결정되면 T_l 과 T_h 가 결정된다. 역으로 표현하면 MHHP 의 사용 온도를 임의의 T_h , T_m , T_l 로 하기 위한 하나의 합금쌍이 선정된다. 또 $T_h > T_m > T_l$ 의 조건으로부터 합금쌍이 고온부측과 저온부측의 합금으로 정확히 알 수 있는 경계조건을 유출할 수 있다.

$$\left(\frac{1 - \xi}{T_m}\right) < \eta < \frac{1}{T_m} \text{-----}(10)$$

또한 (7) 식으로부터 가장 이상적인 효율을 다음과 같이 구할 수 있다.

$$COA_c = 1 + \frac{1}{\xi} \text{-----}(11)$$

따라서 ξ 이 작은 합금쌍을 선정할 수록 system 의 효율은 증가하게 된다. 위의 합금쌍 선정에 대한 이론은 수소저장합금이 이상적인 거동을 한다고 가정한 것이며 실제의 수소저장합금은 hysteresis, sloping 등 MHHP 의 효율에 나쁜 영향을 미치는 성질이 존재한다. 또한 MHHP 용 합금은 반복적인 수소 흡수-방출 반응을 해야 하는데 이때 수소화 반응특성이 감소하여 퇴화되는 경향이 있다. 그 밖에 초기에는 수소의 흡수반응이 잘 진행되지 않아 이를 용이하게 하는 활성화 처리가 필요하며, 합금이 수소를 흡수할 때 분말화 및 수소흡수에 의한 격자부피변화에 따라 팽창하면서 반응관을 손상을 가져올 수 있으므로 주의하여야 한다.

MH 승온시스템은 합금 쌍간의 압력차에 의해 유발되는 수소이동구동력에 의해 작동되므로 원하는 온도로 승온하기 위해서는 작동온도범위에서 합금쌍 간의 평탄압력관계를 최적화하는 것이 필수적이다. MHHP 시스템은 합금쌍간의 평탄압력차이에 의한 구동력에 의해 작동되므로 Fig. 6에 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. 위에 설명한 조건 이외에도 실제의 수소저장합금은 hysteresis, sloping 등 MHHP의 성능에 나쁜 영향을 미치는 성질이 존재한다. 따라서 MHHP용 합금은 냉방 출력에 직접적인 영향을 미치는 성질인 수소흡수량, 수소화 반응열이 커야 할뿐만 아니라 다음의 여러 가지 요인이 만족시켜야 한다.

- ① 수소흡수량이 많아야 한다.
- ② 반응열이 커야한다.
- ③ Sloping이 작아야 한다.
- ④ Hysteresis가 작아야 한다.
- ⑤ 수소화 반응 속도가 빨라야 한다.
- ⑥ 수소 흡수/방출반응의 반복에 따른 특성저하가 적어야 한다.
- ⑦ 활성화처리가 쉬워야 한다.
- ⑧ 합금의 제조가 용이하고 제조비용이 저렴해야 한다.

지금까지 MHHP 의 소재로 사용된 합금은 주로 AB₅형(A: 희토류 금속, B: 천이 금속) 이었다. 그 중 LaNi₅ 는 MHHP 의 소재로서 처음 사용된 합금으로 수소흡수량이 약 1.3 wt%, 반응열(ΔH) = -7.5 kcal/mol 이고, sloping 이 적으며, 반응속도가 빠르다. 또한 초기 활성화가 용이하여 MHHP 의 소재로서 여러 가지 유리한 점을 가지고 있다. 그러나 LaNi₅ 는 수소흡수-방출반응이 반복됨에 따라 수소흡수량이 감소하고, sloping 이 커지는 등의 degradation 이 되는 단점이 있다[25]. LaNi₅의 Ni를 Al 로 치환한 LaNi_{5-x}Al_x 는 Gruen 등[26]에 의해 처음 개발된 합금으로 Al 의 치환량

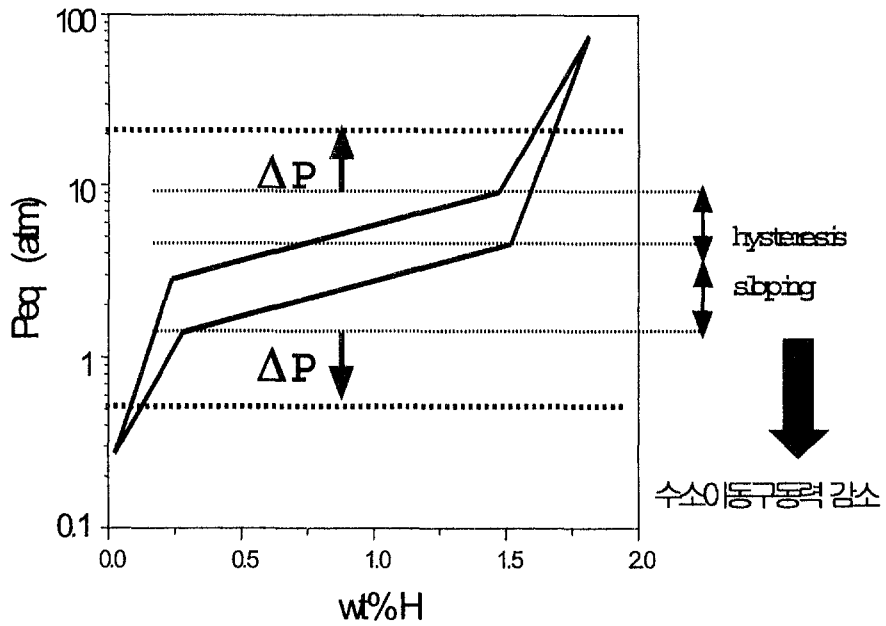


Fig. 6 Schematic diagram of hysteresis and sloping effect on MHHP system

에 따라 반응열과 평형수소압력을 쉽게 조절할 수 있어 MHHP의 작동압력 및 온도에 따라 조성을 변화시켜 MHHP의 소재로 사용되었다. AB₅형 합금중 La를 Mm으로 대체한 MmNi₅는 합금가격이 저렴하면서 LaNi₅와 유사한 특성을 갖는 것으로써, hydride의 실용화 가능성을 높인 합금이다[27]. MmNi₅는 sloping과 hysteresis가 크지만 Ni을 Fe로 약간 치환한 MmNi_{5-x}Fe_x는 sloping과 hysteresis가 적으며, 0 ~ 25 °C 범위에서 평형수소압력이 5 ~ 10 기압으로 높아 MHHP의 저온부 합금으로 주로 사용되었다. LaNi_{5-x}Al_x나 MmNi_{5-x}Fe_x 합금은 x에 따라 평형수소압력과 수소화 반응특성을 변화시킬 수 있어 MHHP의 소재로 많이 사용되었지만, 고온부 합금으로 주로 사용된 LaNi_{5-x}Al_x는 수소흡수-방출 반응에 따라 degradation이 심하게 일어나고, 저온부 합금으로 주로 사용된 MmNi_{5-x}Fe_x는 반응열 및 수소흡수량이 적어 MHHP의 효율과 출력을 증가시키는데 한계가 있다. 이에 따라 특성이 우수한 합금을 개발하기 위한 연구가 진행되었으며, 그중 Libowitz 등은 V-based bcc 고용체를 저온부 합금으로 제안한 바 있다[28]. 특히 V_{0.85}Ti_{0.1}Fe_{0.05}합금은 반응열(ΔH)이 약 10.3 kcal/molH₂로 커서 식(7)에 나타났듯이 MHHP의 효율과 출력을 증가시킬 수 있을 것으로 예상된다. 일반적으로 수소-금속 반응은 기체-고체 반응으로 반응의 entropy 변화량은 거의 모든 시스템에서 비슷한 값을 가져 반응열이 큰 합금은 van't Hoff plot에서 아래쪽을 차지하게 된다. 따라서 상온에서 평형수소 압력이 낮는데 V_{0.85}Ti_{0.1}Fe_{0.05}는 반응열이 크면서도 van't Hoff plot에서 위쪽에 위치하여 상온에서 plateau pressure가 약 5기압으로 상당히 높다 (Fig. 7). Libowitz 등은 고온부합금으로 LaNi_{4.7}Al_{0.3}과 쌍을 이루어 V_{0.85}Ti_{0.1}Fe_{0.05}를 저온부 합금으로 사용한 경우에 대해 COP를 계산한 결과 AB₅형 합금에 비해 높은 값을 나타내었다. 그러나 V-based bcc 고용체는 수소화 반응속도가 상대적으로 느리고, hysteresis가 크며, degradation이 심하여 MHHP의 소재로 실제 사용되지는 못했다. 앞으로 이러한 단점을 개선하는 연구가 필요하다.

Mg₂Ni계 합금은 수소흡수량이 다른 합금계에 비해 월등히 높아 Choi 등[29]에 의해 MHHP의 소재로 사용하기 위한 시도가 있었다. 그러나 Mg₂Ni는 수소화 반응속도가 느리고, 합금의 수명이 짧으며, 상온에서 평형수소압력이 낮아 MHHP의 소재로는

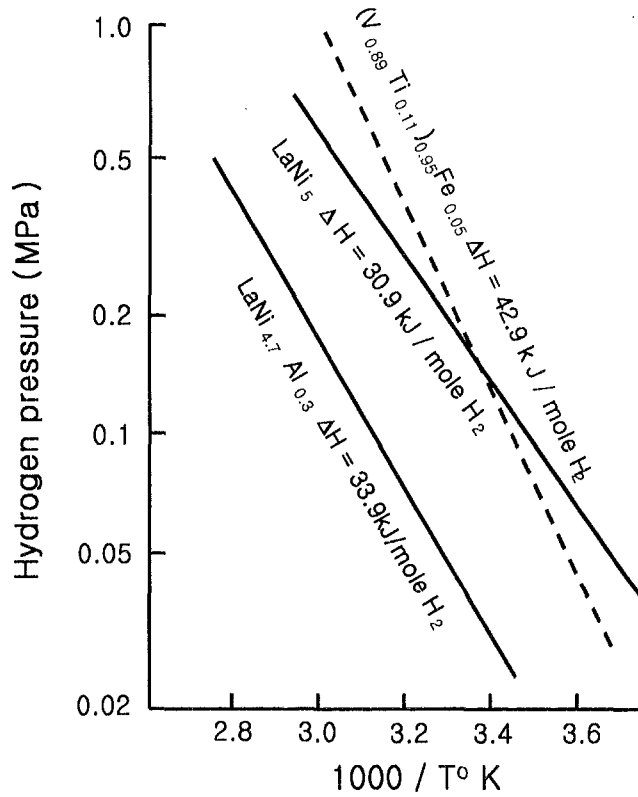


Fig.7 Van't hoff plot of V-Ti alloy-H₂ system and LaNi₅ - H₂ system

적당하지 못하다.

이상에서 알 수 있듯이 거의 모든 합금계가 MHHP의 소재로 사용되거나 제안되었지만 아직 실용화 하기에는 미흡한 수준에 있다. Suda 등[30]과 Ron 등[31]은 이론적인 계산으로부터 MHHP의 소재로 사용되기 위해서는 앞장에서 언급한 수소화 반응 특성이 우수하면서 반응열이 8 kcal/molH₂ 이상이고 유효수소흡수량이 1.4wt% 이상이 되어야 한다고 주장한 바 있다. Table 2에 여러가지 합금계의 수소화 반응특성을 개략적으로 비교했다. Table 2에서 알 수 있듯이 MHHP의 효율과 출력에 직접적인 영향을 미치는 반응열과 수소흡수량은 Ron 등이 주장한 요구 조건에 거의 도달해 있음에도 불구하고 실제 작동시 100 % 반응이 진행되지 못하여 충분한 성능을 얻지 못했다.

Table 2 Comparison of alloy system

	FeTi	Mg ₂ Ni ₅	LaNi ₅	MmNi ₅	V-based bcc solusion	Zr-base Laves phase
activation	poor	good	very good	very good	poor	excellent
storing capacity(wt%)	1.5	3	1.3	1.4	1.7	1.4
reacton rate	fast	slow	fast	fast	slow	very fast
cyclic durability	good	poor	good	good	poor	excellent
ΔH (kcal/molH ₂)	~7	~15	~7	~7	~10	~7

제 2절 MHHP시스템의 작동원리

1. MHHP 난방시스템의 원리

금속수소화합물은 수소와 반응시 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 반응관으로 구성된다. MHHP의 작동원리는 Fig. 8의 두 합금에 대한 van't Hoff plot으로부터 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. 5의 각각 용기 R-I 과 용기 R-II 에 각각 들어 있으며 MHHP의 작동은 다음의 순서로 이루어진다.

제 1 단계: 두 용기 사이의 통로가 차단된 상태에서 외부열원을 이용하여 용기 R-II의 압력을 P_h 로 유지하고 용기 R-I의 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-I에서는 AH_x 가 수소를 방출하면서 주위로부터 열을 흡수하게 되고, 용기 R-II에서는 B가 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-II에서 용기 R-I으로

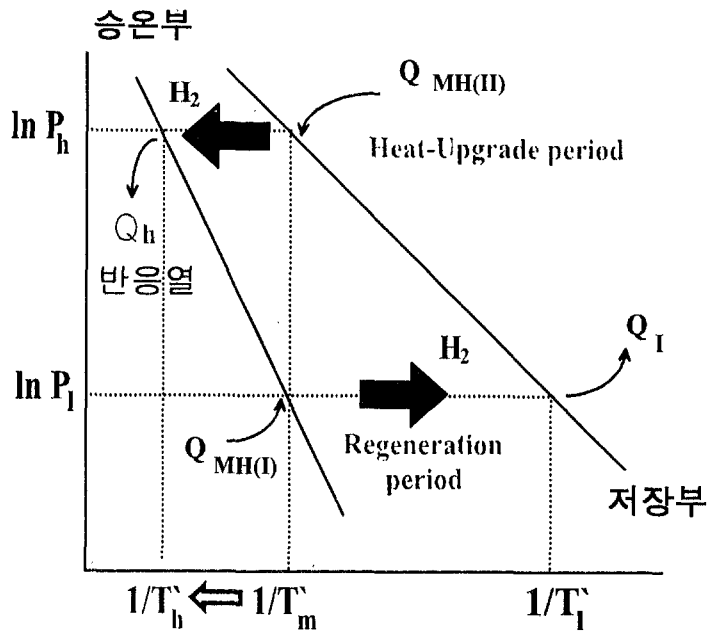


Fig. 8 Schematic van't Hoff plot of metal hydride for MH heating system

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.

이상의 4 단계를 거쳐 1 cycle 이 완료되며 방출열과 흡수열을 선택적으로 활용함으로써 난방에 활용이 가능하다. 이상의 4 단계를 거쳐 1 cycle 이 완료되며, 열의 이동 관점에서 살펴보면, 고온(T_h) 과 저온(T_l) 에서 열을 흡수하여 상온에서 열을 방출시키는 열증폭 효과를 얻는다. 이러한 MHHP는 우리가 필요로 하는 온도 범위에 따라 2가지 용도로 사용할 수 있다. 즉, 저온을 필요로 하는 난방 적용의 경우 T_m 은 대기온도, T_l 은 냉각하고자 하는 실내온도가 되며, 난방의 경우에는 T_m 이 실내온도, T_l 이 실외온도가 된다 (Fig. 9(a)). 또한 Fig. 9(b)와 같은 cycle에 의해 폐열의 온도를 증폭시키는 작동이 가능하다.

2. MHHP 난방출력

MHHP의 출력은 일반적으로 합금 단위무게 당, 단위 시간당 흡수한 열량으로 나타낸다. MHHP의 출력을 다음의 식으로 표시한다.

$$Q_{av} = \frac{(\Delta H \times n_t)}{\tau} \text{-----(12)}$$

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.

$$E_{loss} = (N_h C_h + N_r C_r)(T_m - T_l) \text{---(13)}$$

따라서 실제 난방에 이용되는 열량은 1 cycle 당

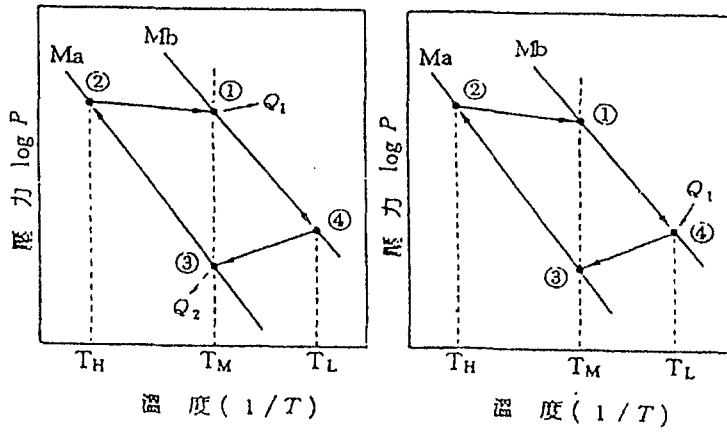
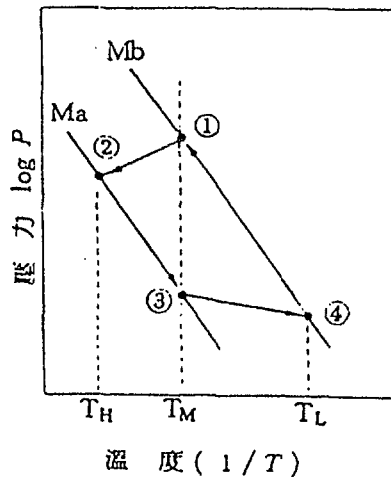


Fig. 9 (a) Refrigeration and thermal amplification cycle in the $\ln P$ vs $1/T$ diagram



(b) Heat pump cycle (temperature) in the $\ln P$ vs. $1/T$ diagram

$$[\Delta H n_t - (N_h C_h + N_r C_r)(T_m - T_l)] \quad \text{---(14)}$$

이며 난방 출력은 다음과 같이된다.

$$Q_{av} = \frac{[\Delta H n_t - (N_h C_h + N_r C_r)(T_m - T_l)]}{\tau} \quad \text{--- (15)}$$

Ron 등[31]은 위 식을 이용하여 $(Q_{av})_{net}$ 를 계산하여 cycle time (τ) 에 따른 난방출력을 도시하였다(Fig. 10). 그들은 저온부합금을 $MmNi_{4.15}Fe_{0.85}$ 라 가정하였으며, 합금과 반응관의 무게비를 1 : 1 로 가정하였다. Fig. 10에서 cycle time 이 짧아지면 난방출력이 급격하게 증가하고 있다. 그러나 Fig. 11에서 알 수 있듯이 실제 MHHP 에서 수소의동량 n_t 는 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 time은 짧아지고, 최대출력은 증가하게 된다. 따라서 출력이 높은 MHHP를 개발하기 위해서는 반응열이 크고 수소 흡수량이 많은 합금을 사용하여야 하며(화살표2의 방향), 고유반응속도가 빠른 합금을 사용해야 한다(화살표 1의 방향). 이때 시스템 내에서 수소화반응속도에 영향을 미치는 요인은 합금, 반응관, 작동변수 특성에 영향을 받게 됨으로 각각에 대한 수소이동거동을 분석하는 것이 중요하다.

MHHP 시스템에서 발생하는 여러 반응의 단계를 구분해 보면 다음과 같다(Fig. 12)

- 1) mass transfer (직접적인 수소이동)
 - a. 합금 내부에서의 수소확산에 의한 수소이동(1)
 - b. 반응관 내부에서 합금분말 사이에서의 수소이동(2)

- 2) heat transfer (수소이동에 영향을 미치는 간접적인 영향)
 - a. 반응관에서의 내/외부 열전달(3)
 - b. 작동변수 (수소장입량, 송풍속도)(4)

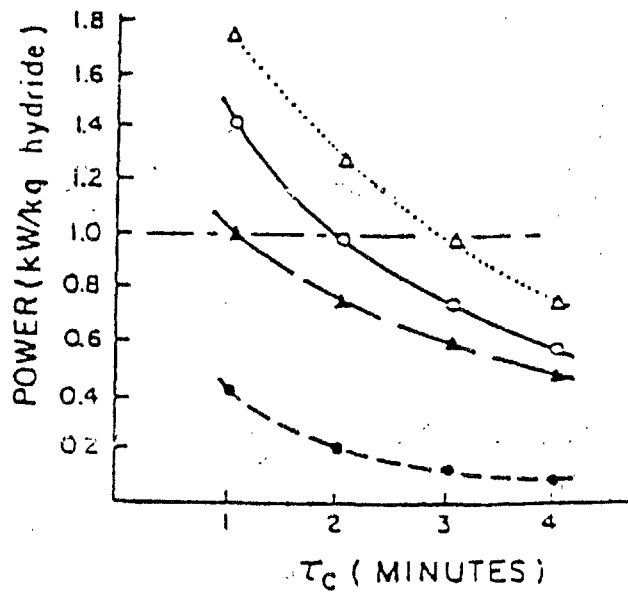


Fig. 10 Evaluation of ultimate average power output and losses vs cycle time

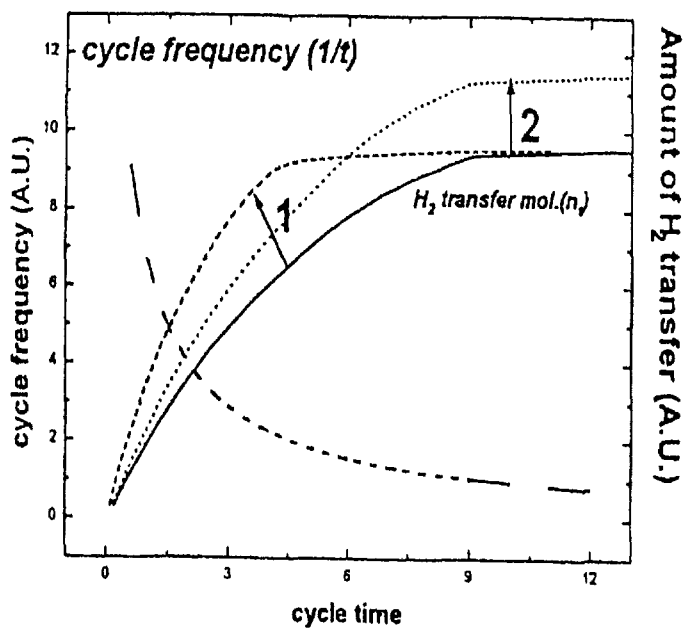


Fig. 11 Schematic diagram of the cycle frequency and the hydrogen transfer in MHHP

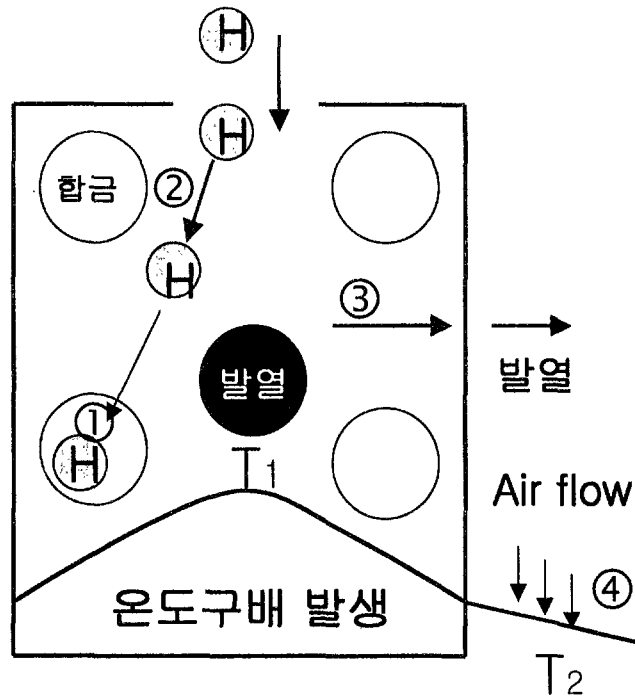


Fig. 12 Schematic diagram of hydrogen transfer in MHHP system

3. 시스템내의 수소의 이동 거동

MHHP 시스템측면에서 수소의 이동에 영향을 미치는 요인을 좀더 구체적으로 살펴보면 크게 직접적인 수소의 이동과 관련된 mass transfer 측면과 간접적으로 수소의 이동에 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 제어가 된다. 또한 heat transfer의 관점에서 살펴보면, 수소가 합금으로부터 방출되는 경우 흡열반응이 일어나게 되고, 이로 인해 반응관 내부는 외부에 비해 온도가 낮아져 온도구배가 형성되며, 이는 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 반응이 순차적으로 일어나는 mass transfer와 간접적인 요인인 heat transfer는 독립적이지 않고 직접적으로 상대방에 영향을 미치게 되므로 MHHP 시스템에서 수소이동속도를 증가시키기 위해서는 두 가지 측면을 모두 고려하여 시스템의 수소이동에 가장 큰 영향을 미치는 반응단계를 고찰하는 것이 중요하다는 것을 알 수 있다.

가. Mass transfer

수소화반응을 일으키는 근본적인 물질은 수소저장 합금이므로 시스템에서의 수소이동 특성은 수소저장합금의 수소화반응속도에 1차적으로 제한을 받게 된다. 실제로 Mg_2Ni 계 합금 또는 $V-Ti$ 계 합금의 경우 수소저장용량이 현재까지 보도된 합금들 중 가장 큼에도 불구하고 수소화반응속도가 매우 느려 시스템에 적용이 어렵다. 따라서 기본적으로 수소화반응속도가 빠른 수소저장합금을 선정하는 것이 중요하다. K.H.Kim 등[32]은 AB_5 type 합금의 경우 단지 몇 번의 반복적인 수소화반응에도 수

소저장합금내에 매우 많은 전위가 형성된다고 보고하였는데 (Fig. 13), 합금내에서의 수소의 확산은 이러한 전위를 통해 이루어지기 때문에 그 속도가 매우 빠르다고 보고하였다. 즉, AB₅ type 또는 AB₂ type 합금의 경우 수소이동은 합금내에 형성된 pipe diffusion을 통해 이루어지므로 수소화반응이 1분 이내 90%이상 이루어 질 정도로 매우 빠르기 때문에 시스템에서의 사이클 시간이 수분 이상 소용되는 MHHP 시스템을 고려하여 볼 때 합금에서의 수소이동속도는 전체 시스템에서의 수소이동특성을 좌우할 수 없다는 것을 알 수 있다. 또한 수소가 각각의 분말 표면에서 방출되어 장입된 합금분말의 공간들 사이로 이동하여 반응관 외부로 빠져나갈 경우 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 수소화반응속도보다 느리게 나타나게 된다. 이런 mass transfer 의 문제를 개선하기 위해 반응용기 내에 수소와 반응하지 않으면서 수소에 이동통로를 제공하는 filter 를 설치하여 수소가 반응용기 내 모든 곳에 동시에 도달하도록 하는 방법이 제안되었다[33-36]. Fig. 14는 Al foam을 채운 반응 용기에 CaNi₅ 분말을 채운 뒤 반응용기 내에 filter 를 설치한 경우와 설치하지 않은 경우의 수소흡수속도의 변화를 비교한 것이다. 그림에서 알 수 있듯이, 반응 용기 내부에 filter 를 장착한 경우가 (FD로 표시) filter를 장착하지 않은 경우보다 (FC로 표시) 수소 흡수속도가 3.6~4.2 배정도 빠른 것을 알 수 있다. Fig. 15와 Fig. 16은 각각 반응용기 내에 filter를 장입하지 않은 경우와 장입한 경우에 있어 반응용기 바깥면에서 수소의 흐름 방향에 따라 수소를 가했을 때의 온도변화를 보여주고 있다 [37]. 반응용기 내부에 filter를 장입하지 않은 경우(Fig. 15)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. 16), 수소를 가했을 때 반응용기 각 부분별로 온도가 증가하는 속도가 거의 비슷함을 보여준다. 즉, 반응용기



Fig. 13 Microstructure of LaNi₅ after 1 hydriding cycle

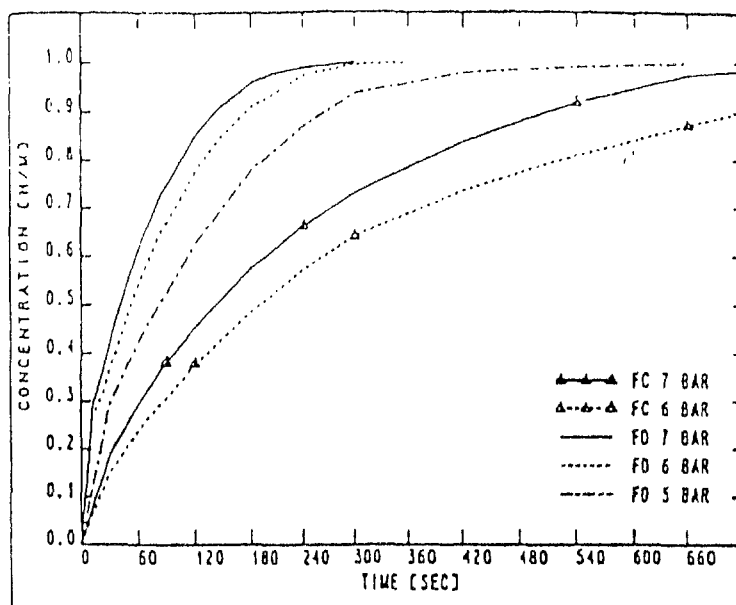


Fig. 14 Absorption reaction velocity of CaNi_5 powder in Al-foam reaction beds with (FD) and without (FC) filter at 333K ($P_{eq} = 5 \text{ bar}$)

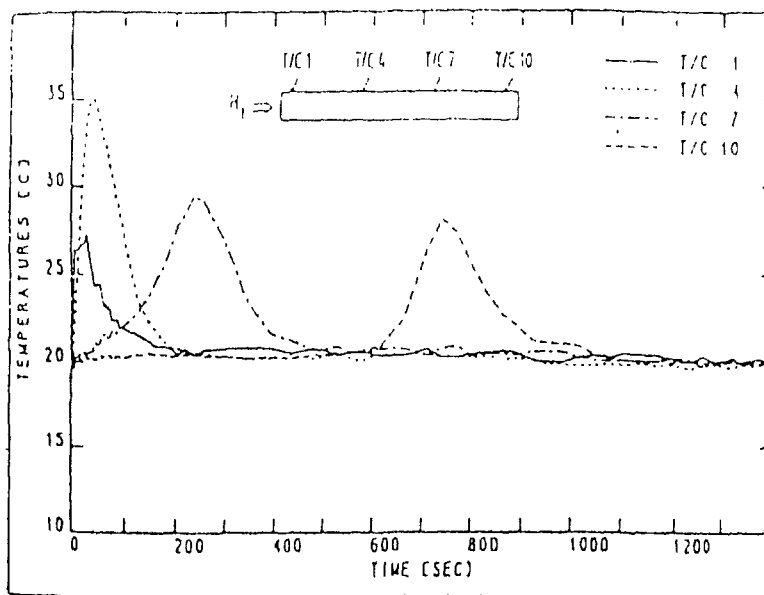


Fig. 15 Temperature distribution along reaction bed without hydrogen path

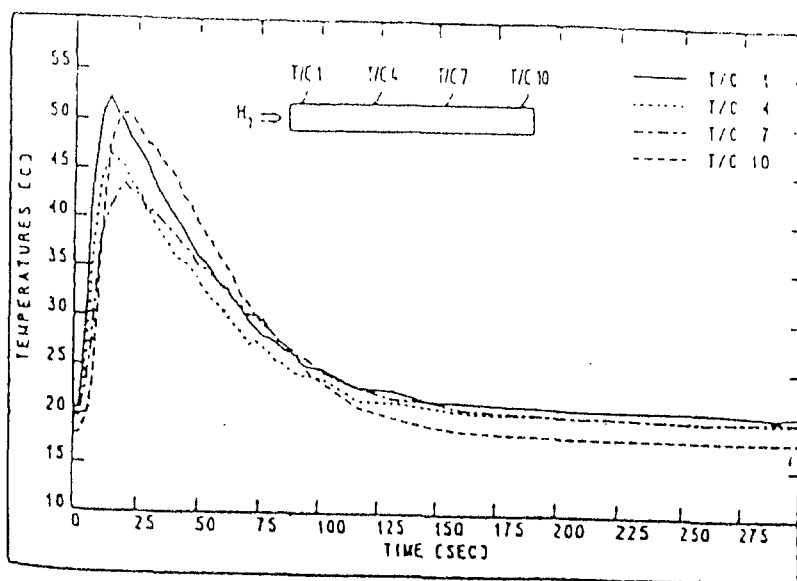


Fig. 16 Temperature distribution along reaction bed with hydrogen path

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.

나. Heat Transfer

반응용기 내에서 수소의 mass transfer와 함께 재료의 수소 흡수-방출반응속도에 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 작동압력범위의 제한이 있기 때문에 반응관 내부에서 발생된 열이 외부로 신속히 제거되지 못하면 반응관 내부에 온도구배가 형성되며, 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 ℃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 가해준 압력에 따라 다소차이는 있으나 25℃를 유지하는 반응용기 내부의 온도가 수소를 가해줌에 따라 최고 60℃까지 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 왔다. Da-Wen Sun[37] 등은 온도변화에

의한 수소화 반응시 반응관 벽부근에서 반응이 우선적으로 진행되어 반응이 진행되는 영역이 내부로 이동한다고 보고하였다. 그들은 Fig. 17과 같은 세가지 모델의 반응관으로부터 열전달 특성을 실험한 결과 (c)의 원통형 반응관에 내부핀을 부착한 반응관이 가장 우수한 특성을 나타낸다고 주장한바 있으나, 원통의 크기 및 내부핀 간격에 의한 영향을 측정하지 못하였으며, 실험으로 반응관의 특성을 확인하지는 못했다. 또한 A. Isselhorst 등 [38]은 여러 type의 내부 열전달 매체를 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.

다. 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. 이상의 수소화반응의 각 단계는 작동변수인 cycle time, 공기의 송풍속도, 초기 수소장입량에 의해서도 영향을 받는다. M. Nagel 등 [39-41]은 작동변수에 따른 수소이동특성 및 출력변화를 조사하여, 최적작동조건에서 최대의 출력을 얻을 수 있다고 보고하였다. 이러한 변수에 의해 영향을 받는 이유를 좀더 자세히 살펴보면 반응

관 내부에서 온도구배가 발생할 경우 수소이동구동력 감소로 인해 수소이동속도에 영향을 미치게 되는데 수소장입량이 많을 경우 발생하는 열량이 많으므로 온도구배가 커지고 또한 송풍속도가 빠를 경우 외부로의 열전달이 향상되어 온도구배가 작아지기 때문이다. 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.

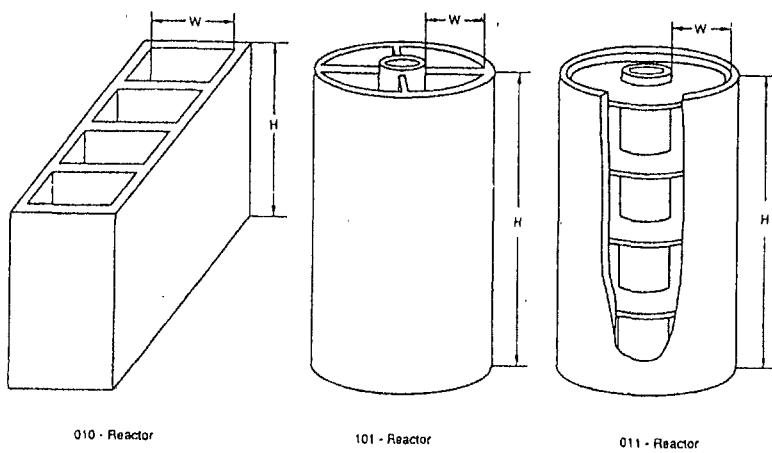


Fig. 17 The configuration of the reactor with fins

제 3절 국내외 기술개발 현황

1. 국외의 기술개발 현황

MHHP는 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. 그러나 지금까지 개발되었던 MHHP의 경우 냉방과 난방이 동시에 가능함에도 불구하고 대부분 냉방을 위한 시스템으로 연구가 진행되어 왔으며 또한 자동차용 냉방시스템에 국한되어 연구개발 되어 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 pellet 으로 성형하여 알루미늄이 3차원적 구조로 연결되도록 하였다. 그 결과 반응 관의 열전도도가 합금분말 자체의 열전도도($0.5 - 1\text{W/m}\cdot\text{k}$) 보다 7-10배 개선되었지만 충분한 출력을 얻지는 못했다. 일본, 미국 등에서는 반응관내에 Al-foam을 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 substrate에 부착하는 기술에 대한 특허를 출원하였다. 이와 같은 방법으로 열 전달을 개선한 결과 수소화반응이 3분 이내에 90%이상 진행된다고 보고[42]하여 MHHP의 실용화 가능성을 높였다. 특히 일본합금공업(주) 기술연구소에서 TiFe계/ZrV₂계 합금쌍을 이용하여 150,000 kcal/h ($38\text{ kcal/kg-alloy}\cdot\text{h}$)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 보고[43]하고 있다. 승온시스템의 경우 일본의 중앙전기공업등의 3개사가 합작해 20냉동톤의 플랜트를 건설하여 운전한 결과 고온 열원으로 80°C의 온수를 사용할 때 135 °C의 증기를 84,000 kcal/h로 발생시키고 투입된 동력의 3배의 열회수가 가능하였다고 보고하였다. 또한 일본제철소는 난방시 열출력

150,000 kcal/h 규모의 장치를 설치하여 열원으로 65 °C의 온천수를 이용해 75 °C의 열수와 8 °C의 냉수를 발생시켰다. 이때 유량을 조절하면 150 °C이상의 승온과 0 °C 이하의 냉동도 가능하였다고 보고하였다. 하지만 이러한 시스템의 경우 아직까지는 합금 당 출력이 낮고 수명특성이 확보되지 않아 상용화 되지는 못하였다.

2. 국내의 기술개발 현황

국내의 경우 metal hydride 시스템에 관한 연구는 한국과학기술원, 한국과학기술연구원과 에너지기술연구소에서 연구중이고 몇몇의 기업에서 상용화를 하기 위해 검토중이다. 한국과학기술원의 경우 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 국내특허 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 filter를 장입하는 것이 필요하며, 반응관에서의 열전달을 개선하기 위한 골격구조는 반응관의 반지름방향 열전달을 개선하는 구조가 우수하다는 것을 보고하였다. 1989년에는 그 동안의 연구결과를 바탕으로 $\text{LaNi}_5\text{-MmNi}_5$ 합금쌍을 이용하여 자동차 냉방기용 prototype heat pump 시스템을 제작하여 50 - 65kcal/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 꾸준히 이루어져 1995년에 147 kcal/kg-alloy · h, 1997년에 199 kcal/kg-alloy · h 얻었고 현재 반응관당 합금 5 kg 급 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 MHHP시스템의출력으로 환산한 240 kcal/kg-alloy · h을 달성한다면 조만간 실용화가 가능할 것으로 기대되고 현재 실차실험을 준비하기 위하여 (주)두원공조와 협의중이다. 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.

지금까지 개발된 대표적인 MHHP를 Table 3에 나타내었다.

3. 현기술 상태의 취약성

앞에서 언급한 것으로부터 알 수 있듯이 국내에서 현재까지 MHHP 시스템에 대한 연구는 주로 자동차 냉방기에 국한되어 연구가 진행되어왔고 합금개발측면에서의 기술력은 이미 선진국을 앞서 있는 상황이다. 그러나 자동차 냉방기용 MHHP 시스템의 경우 이미 언급한 바와 같은 많은 장점에도 불구하고 아직 실용화가 지연되고있는 것은 자동차에 설치된다는 특성에 비추어 기존의 compressor를 이용한 mechanical type 냉방기에 비해 아직까지는 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 통

해 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.

Table 3 Metal Hydride Heat Pump System

	합금 출력 (kcal/kg- alloy.h)	MHHP의 합금쌍	용도
Argonne National Laboratory(미국)		LaNi ₅ - CaNi ₅	열증폭
Solar Turbines International(미국)		LaNi _{4.5} Al _{0.5} - LaNi ₅	냉동
Diamler-Benz AG(서독)		Ti _{0.9} Zr _{0.1} CrMn - LaNi ₅	냉각
積水化學(일본)	100	LaNi계 - LaNiAl 계	냉각
日本重化學工業大學 (일본)	105	LaNi ₅ 계 - MmNi ₅ 계	냉열발생
松下電氣(일본)	90	Ti _{0.9} Zr _{0.1} Mn _{1.6} Cr _{0.2} V _{0.2} - LaNi ₅	냉동
Chiyoda 화학공업 (일본)		Ca _{0.8} Mm _{0.14} Ni _{5.5} Al _{0.11} - Ca _{0.32} Mm _{0.66} Ni _{4.76} Al _{0.45}	승온
Kogakuin 대학 (일본)	120	LaNi _{4.65} Al _{0.3} - MmNi _{4.0} Fe	냉방
Israel Institute of Technology (이스라엘)	110	LaNi _{4.7} Al _{0.3} - MmNi _{4.15} Fe _{0.85}	냉방
Kogakuin 대학 (일본)	114	MmNi _{4.6} Al _{0.15} Co _{0.25} - LaLmNi _{4.3} Mn _{0.25} Al _{0.5} Co _{0.3}	냉방
산요전기 (일본)	20	LmNi _{4.55} Al _{0.25} Mn _{0.2} - La _{0.6} Y _{0.4} Ni _{4.8} Mn _{0.2}	냉동
KAIST (한국)	184	Zr _{0.9} Ti _{0.1} Cr _{0.9} Fe _{1.1} - Zr _{0.93} Ti _{0.13} Cr _{0.6} Fe _{1.5} V _{0.1}	냉방

제 3 장 수소저장합금의 개발

제 1 절. MHHP 용 수소저장합금 개발

1. 수소저장합금 설계

본 연구에 이용되려는 수소저장합금은 난방용이므로 수소와 반응시 방출되는 공기의 온도를 섭씨 50-60℃까지 상승시킬 수 있어야 한다. MHHP 시스템에서 목표온도의 달성은 그에 적합한 수소저장합금 쌍을 개발함으로써 가능하고 이러한 수소저장합금의 특성은 P-C-T curve에 의해 잘 나타난다. 본 시스템에 필요한 수소저장합금의 특성을 개략적으로 나타내면 Fig 18과 같다. 시스템의 안전과 수소이동의 구동력을 고려하여 폐열의 온도가 대략 150-200 ℃일 때 고온부 수소저장합금 (MH1)의 평형압력이 10기압 내외이어야 하며 저온부 수소저장합금(MH2)은 50-60 ℃까지 가열이 가능해야 하므로 이 온도에서 평형압력이 MH1보다 낮아야 한다. 이러한 평형압력관계와 더불어 난방시스템에 사용되는 수소저장합금은 150-200 ℃까지 반복적으로 가열될 수 있어야 하기 때문에 합금의 수명특성이 확보되어야 하고 수소화반응속도가 빨라야 한다.

지금까지 MHHP의 소재로 사용된 합금은 주로 AB₅형(A: 희토류 금속, B: 천이금속)이었다. 그중 LaNi₅는 MHHP의 소재로서 처음 사용된 합금으로 수소 흡수량이 약 1.3 wt%, 반응열이 7.5 kcal/mol H₂ 이고 sloping이 적으며 반응속도가 빠르다. 또한 초기 활성화가 용이하여 MHHP의 소재로서 여러 가지 유리한 점을 가지고 있다. 그러나 LaNi₅는 수소 흡수/방출의 사이클이 반복됨에 따라 수소흡수량이 감소하고 sloping이 커가는 등의 degradation현상이 나타나고 가격이 비싸다는 단점이 있다. 따라서 이를 보완하기 위하여 La 대신 Mm을 사용한 MmNi₅ 계 합금이 개발되었으나 이 합금은 La대신 Ce이 다량 치환된 것으로 Ce 원소의 원자반경이 La보다 커 interstitial site의 크기가 감소하는 특성으로 인해 상온에서 평형압력이 10 atm 내외로 높아 본 시스템에는 적용하기 어렵다. 그 외에 V-based bcc 고용체 합금은 수소화 반응열이

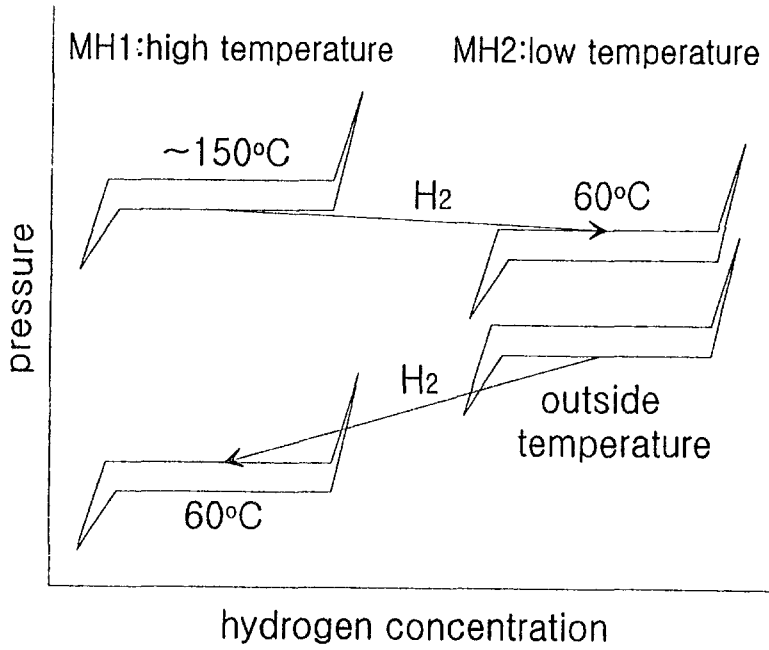


Fig. 18 Schematic diagram of P-C-T curves

약 10 kcal/mol H₂로 커서 MHHP의 효율과 출력을 증가시킬 수 있을 것으로 기대되나 현재 까지는 수소화 반응속도가 상대적으로 느리고 hysteresis가 큰 단점이 있어 널리 활용되고 있지는 못하고 있다.

Laves phase계 합금은 AB₂ 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 3가지로 요약될 수 있다.

- 1) 수소저장용량이 매우 크다. (1.5 - 2.0 wt% H)
- 2) 수소화반응속도가 매우 빠르다. (1분 이내 90% 이상 반응 완료)
- 3) Laves phase 구조를 유지할 수 있는 조성균일영역이 넓다.

이러한 장점으로 인해 여러 연구가들이 이를 MHHP에 사용하기 위한 연구를 수행하였는데 대표적인 것으로 Zr-Ti-Cr-Fe계 (Zr계) [43]와 Ti-Zr-Mn-Cr계 (Ti계) [44-45] 합금이 있다. 이중 Zr계 합금에는 크게 Zr-Ti-Mn-Fe계와 Zr-Ti-Cr-Fe계가 있다. Zr-Ti-Mn-Fe계 합금의 경우 평탄압력은 상온에서 10 atm 이하로 우수하나 hysteresis가 커 승온용 수소저장합금으로 적합하지 못하다. 그러나 Zr-Ti-Cr-Fe계 합금의 경우 천이원소의 치환에 따라 넓은 범위에서 평형압력을 자유로이 변경할 수 있다는 장점이 있으면서도 sloping 특성이 매우 우수하고 hysteresis 또한 우수한 특성을 나타내고 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 TiMn₂ 합금의 평탄압력이 매우 높기 때문이다. 따라서 수소저장용량이 큰 Ti계 수소저장합금을 MH 승온시스템에 적용하기 위해서는 평탄압력을 낮추는 것이 매우 중요하다.

따라서 본 연구에서는 AB₂ type Zr계 합금을 기본으로 MHHP난방시스템에 맞는 합

금 설계를 수행하여 수소저장용량, sloping 및 hysteresis 특성 및 수명특성 등을 고찰하고자 한다. 또한 Ti계 합금에 대하여 평탄압력에 영향을 미치는 요인으로 알려진 chemical effect와 hole size effect를 동시에 고려하여 합금설계를 수행하여 MHHP 난방시스템에 맞는 Ti계 합금을 개발하고자 한다.

2. 실험 방법

가. 합금제조

본 실험실에서는 MHHP용 수소저장합금을 선정하기 위하여 순도 99.5% 이상의 순금속을 조성에 맞도록 칭량하였다. 시편 1개당 총 질량이 10 - 20 g 이 되도록 하여 Ar분위기에서 Arc melting으로 시편을 제조하였다(Fig.19). 시편의 균질화를 위해 botton type 시편을 뒤집으면서 3-4회 재용해 하였다. Arc melting에 의하여 제조된 시편의 결정구조 및 제 2상의 존재여부를 확인하기 위하여 각각의 시편은 XRD 회절실험을 실시하였으며 합금의 morphology를 확인하기 위하여 SEM 분석을 실행하였다.

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 leak 여부를 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. 19, Fig. 20)를 사용하여 측정하였다. system의 모든 부분은 고압에 견딜 수 있도록 1/4" stain less steel tube를 사용하였으며 수소의 유량을 조절하는 valve는 진공 및 고압에서 밀폐특성이 우수한 whitey사의 needle valve를 사용하였다. 수소흡수/방출시에 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 99.999% 고순도 수소를 사용하였다. 고압의 수소 분배와 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(Fig. 20). Activation 처리 후에 reactor 부분을 실험하고자 하는 온도로 유지시킨 후에 V2를 잠그고 V8을 열어 system 내부를 진공으로 한다. V3, V4, V5, V8 를 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

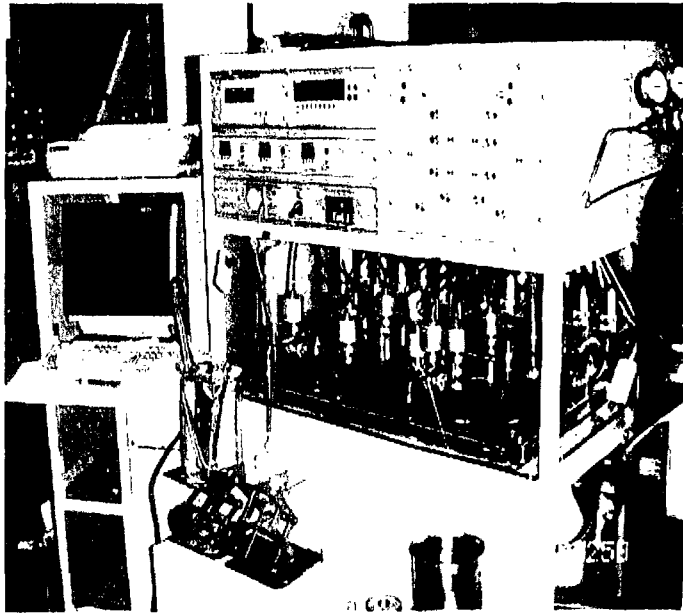


Fig. 19 Photo of automatic P-C-T measurement system

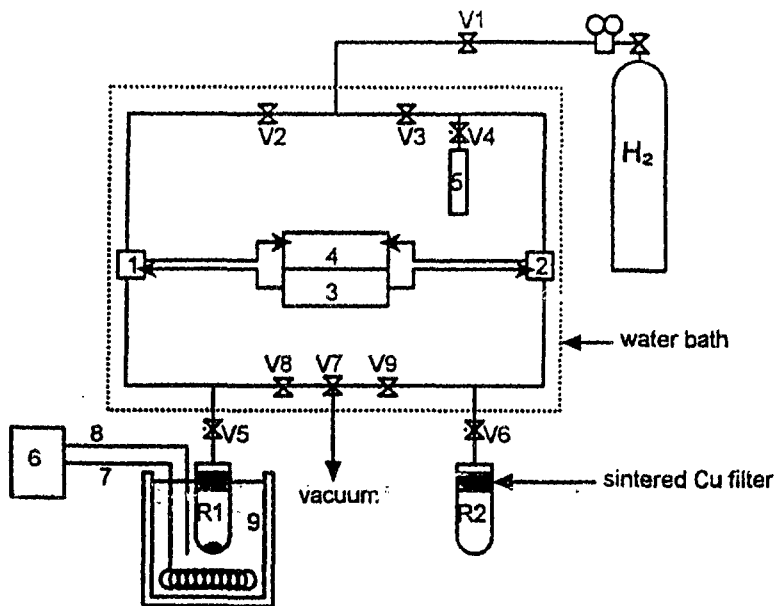


Fig. 20 Schematic diagram of Seivert's type apparatus

desorption test를 하였다. 이때 나타나는 peak spectra의 면적은 시편 내에 흡수된 수소의 양을 의미하며 peak temperature는 수소가 위치하고 있는 interstitial site의 energy level을 나타내며 peak 수는 그 site의 종류를 의미한다.

본 연구에 사용된 장치의 개략도를 Fig. 21에 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 43 atm이 되면 진공으로 통하는 valve를 열어 시스템내의 압력이 다시 40 atm이 되도록 하였다. 이 과정을 되풀이하여 sample에 의한 수소의 방출이 완료될 때까지 linear heating을 하였다. evolution rate는 다음과 같이 정의하였다.

$$\text{evolution rate} = \frac{\text{(40 기압에서 43 기압까지 시스템 내에 방출된 수소의 양)}}{\text{(그때까지 걸린 시간)}}$$

따. Thermal cycling test

일정한 압력에서 thermal cycling을 위해 cylinder를 장착하여 system 체적을 크게 하여 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 수소 흡수/방출 cycling을 하여 수 천 cycle 후의 P-C-T curve 변화를 고찰하였다.

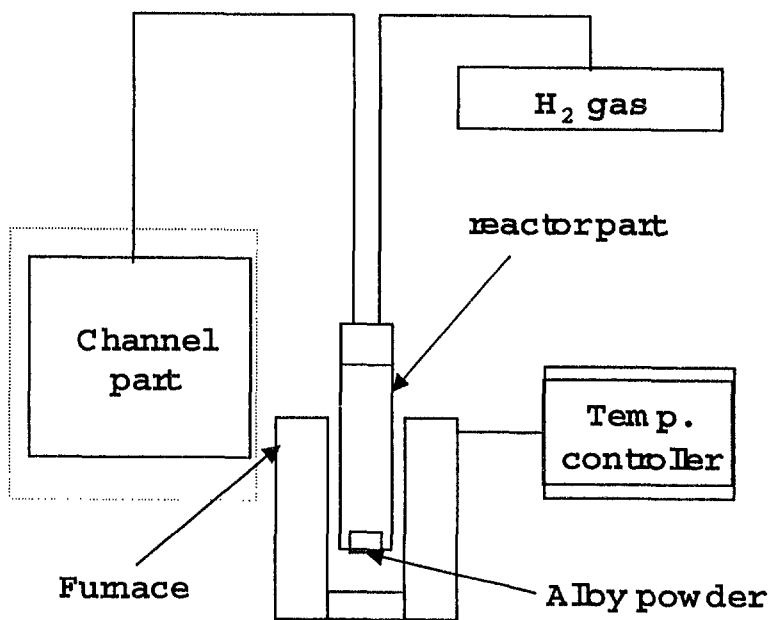


Fig. 21 Schematic diagram of Thermal Desorption Analysis apparatus

제 2 절 실험 결과 및 고찰

1. Zr 계 수소저장합금 개발

본 연구에서는 MHHP난방 시스템용 수소저장합금으로 Zr-Ti-Cr-Fe계 합금을 선정하였다. 이 합금은 본 실험실에서 MHHP 용으로 Zr-Ti -Cr-Fe AB₂계 합금을 개발하여 냉방용으로 활용한 결과 우수한 결과를 보고한 바 있다. 이 합금의 특징은 수소저장 용량이 약 1.6 wt%이상으로 기존의 AB₅계 합금에 비해 크고 sloping 특성이 우수하며 수소화 반응속도가 매우 빠른 특성을 나타내고 있다. 특히 합금퇴화에 대한 저항성이 매우 우수한 것으로 보고되고 있다. 다만, hysteresis 특성이 AB₅계 합금에 비해 다소 떨어져 개선의 여지가 있다. Fig. 22에 AB₅의 대표적인 합금인 La rich Mm 계와 본 실험실에서 개발한 AB₂ Zr계 합금의 P-C-T 곡선을 비교하였다.

현재 개발된 냉방용 합금은 난방용 시스템에 적용될 수 없으므로 합금원소를 치환 및 첨가하는 방법을 통하여 난방시스템에 맞는 평형 압력을 가지도록 특성을 조절하여야 한다. 합금의 평형 압력을 변화시키는 방법으로는 수소와 친화력이 큰 A의 조성을 변화시키는 방법과 수소와 친화력이 작은 B의 조성을 변화시키는 방법이 있다. 먼저 천이금속의 조성 비 변화에 대한 P-C-T 거동을 살펴보면 Fig. 23과 같다. 그림에서 알 수 있듯이 천이 금속의 화학량론비 x의 양을 0 - 0.4 까지 변화시킴에 따라 평형 압력(equilibrium plateau)을 0.3 - 4 기압까지 변화시킬 수 있으며 본 시스템에서 필요한 압력 범위내의 합금조성을 선정할 수 있었다. Fig. 23의 결과를 바탕으로 하여 본 연구의 1차 년도의 경우 고온부합금으로는 Zr_{0.9}Ti_{0.1}CrFe를 저온부 합금으로는 Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{0.65}Fe_{1.35}를 선정하였다. 각각 선정된 고온부 합금과 저온부 합금의 온도 별 P-C-T curves를 그림 Fig. 24와 Fig. 25에 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 폐열의 온도가 200 °C이면 고온부 합금의 평형 압력은 10 기압 이상이 되어 실온(30 °C)일 때의 고온부 합금 - 평형압력이 약 5기압-쪽으로 수소가 압력차에 의해 이동되며 이때 수소와 반응열에 의해 반응관 내부의 온도는 상승하게 되며, 이에 따라 평형 압력도 상승하게 된다 따라서 고온부 반응관을 외부의 공기를 이용하여 상온에 가깝게 식혀주면 수소는 다시 고온부에서 저온부

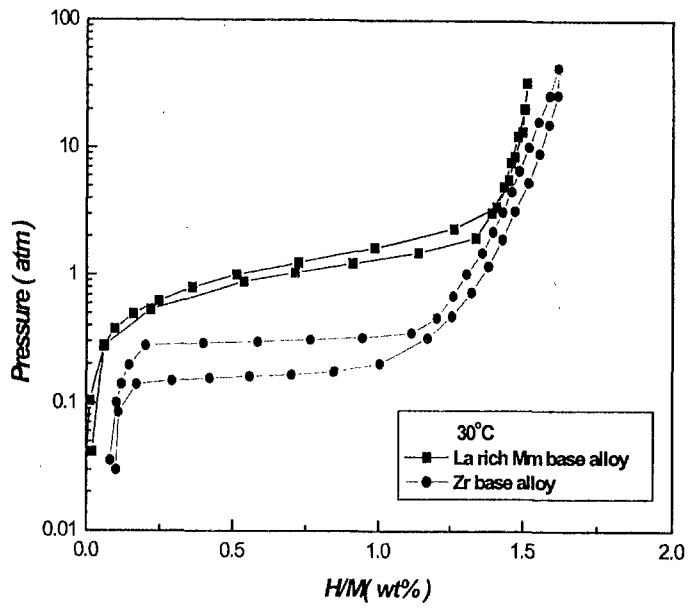


Fig. 22 P-C-T curves of La rich Mm base alloy and Zr base alloy at 30 °C

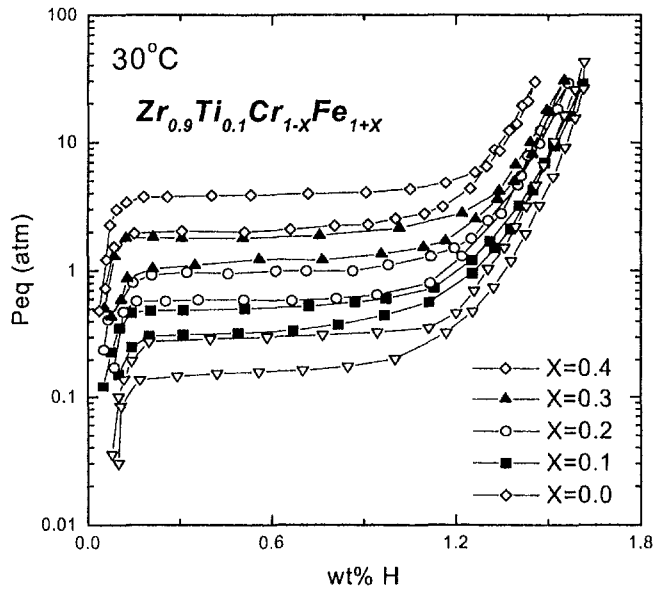


Fig. 23 P-C-T curves of $Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{1-x}Fe_{1+x}$ alloys at 30°C

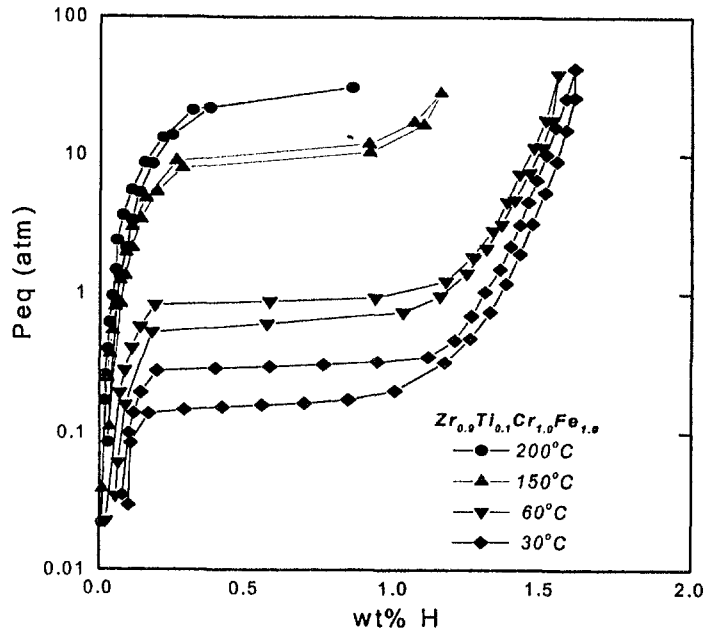


Fig. 24 P-C-T curves of $Zr_{0.9}Ti_{0.1}CrFe$ alloy at various temperature

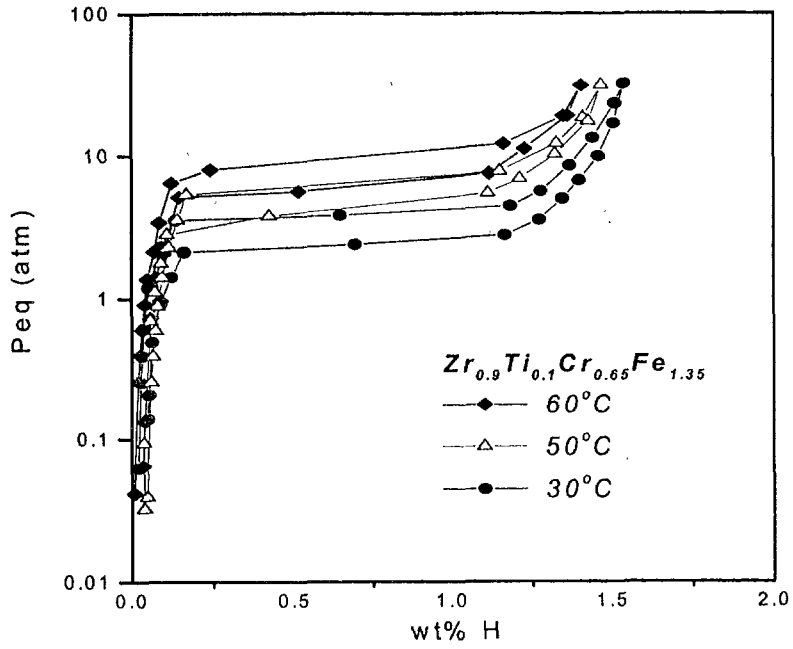


Fig. 25 P-C-T curves of $Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{0.65}Fe_{1.35}$ alloy at various temperature

쪽으로 이동하게 되어 열을 발생하게 되며 이 반응열은 난방열로 사용할 수 있게 된다. 이 합금은 수소저장용량이 약 1.5 wt% 이상이며 AB₅계 합금에 비해 크고 sloping 특성이 우수하며, 수소화 반응속도가 매우 빠른 특성을 나타내고 있다. 특히 합금퇴화에 대한 저항성이 매우 우수하였다. 하지만 1차년도의 실험결과 열교환기와 합금의 무게비가 높아 잠열이 크므로 열전달 특성에 문제가 발생하여 가열 후 냉각 시에 충분히 냉각되지 않아 실제 수소 이용효율이 50% 이하인 것을 알 수 있었다. (1차년도의 반응관은 반응관과 내/외부핀 모두 Cu로 제작하였으며, 반응관과 외부핀은 brazing 하여 밀착 시켰다). 이를 해결하기 위한 방법으로 열교환기 자체를 개선하는 방향과 수소저장합금 쌍 선정시 위의 문제를 고려하여 합금설계를 하는 방법이 있다. 따라서 본 연구에서는 이러한 두가지 방법을 모두 적용하여 이를 해결하고자 하였다.

수소저장합금의 측면에서는 고온부 열교환기의 냉각이 충분히 일어나지 않아 실제 냉각 시 40 °C 이상이 되는 현상이 나타나기 때문에 이러한 상황에서도 수소의 이동을 확보하기 위해서는 고온부 수소저장합금의 평형압력을 감소시키든지, 저온부 수소저장합금의 평형압력을 증가시키는 것이 필요하다. 이때 1차년도에 선정된 고온부 수소저장합금의 평형압력은 수소방출시 0.1 기압에 이르는데 이를 더욱 감소시킬 경우 수소이동구동력은 증가되나 진공에 가까운 상태이므로 실제 수소이동량의 감소에 대한 염려가 있으므로 본 연구에서는 저온부 수소저장합금의 평형압력을 높이는 방향으로 합금을 설계하였다. 이때 평형압력의 조절뿐 아니라 수소저장용량을 증가시키기 위해서 합금의 조성비를 변화시키는 연구를 동시에 수행하였다. Fig. 26에서 Fig. 29는 이렇게 합금설계된 수소저장합금의 P-C-T 곡선을 나타낸 것이다. Fig. 26은 Zr_{0.85}Ti_{0.1}Cr_{0.6}Fe_{1.4} 합금의 30 °C에서 측정한 곡선이다. Zr의 함량이 상대적으로 감소함에 따라 1차년도 저온부 합금인 Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{0.65}Fe_{1.35}에 비해 sloping은 크게 증가하고 수소저장용량은 감소하는 경향이 나타났다. 이러한 현상은 다른 조성에서도 나타나고 있는데 이로부터 stoichiometry를 증가시킴에 따라 평형수소압력은 증가시킬 수 있지만 sloping이 증가하고 수소저장용량은 감소하는 등의 다른 수소저장 특성이 저하하는 현상이 나타났다. 반면 조성비를 감소시킬 경우 평형 수소압력은

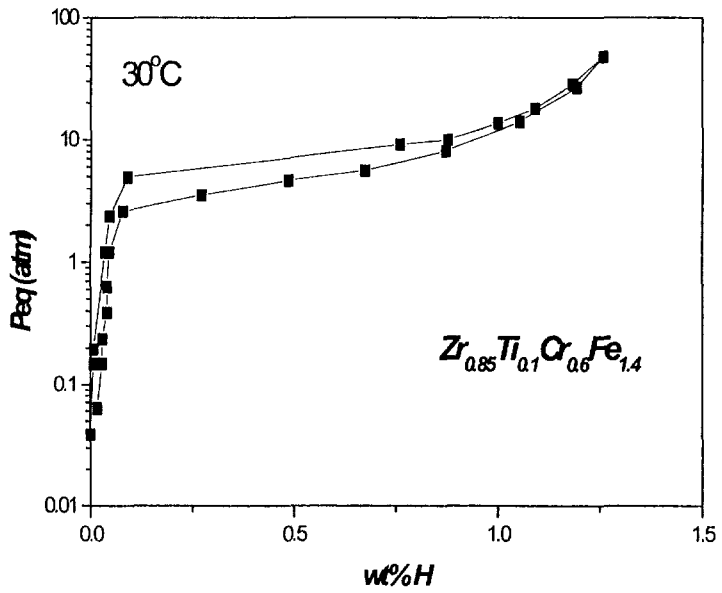


Fig. 26 P-C-T curves of $Zr_{0.85}Ti_{0.1}Cr_{0.6}Fe_{1.4}$ alloys at 30 °C

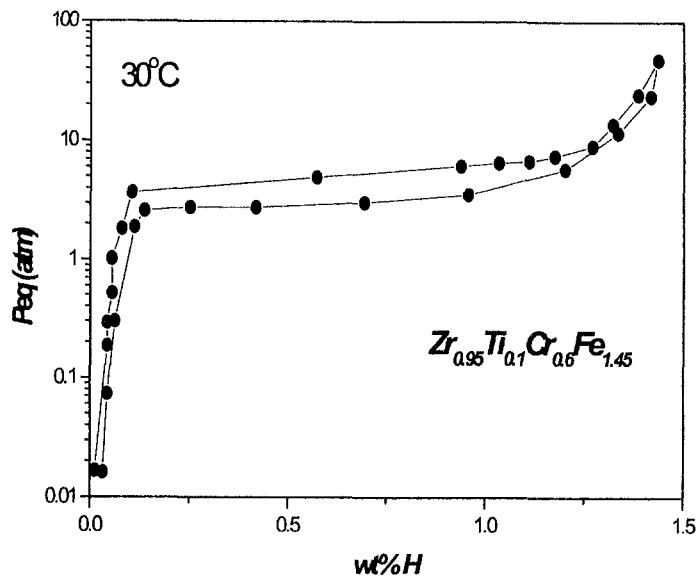


Fig. 27 P-C-T curves of $Zr_{0.95}Ti_{0.1}Cr_{0.6}Fe_{1.45}$ alloy at 30 °C

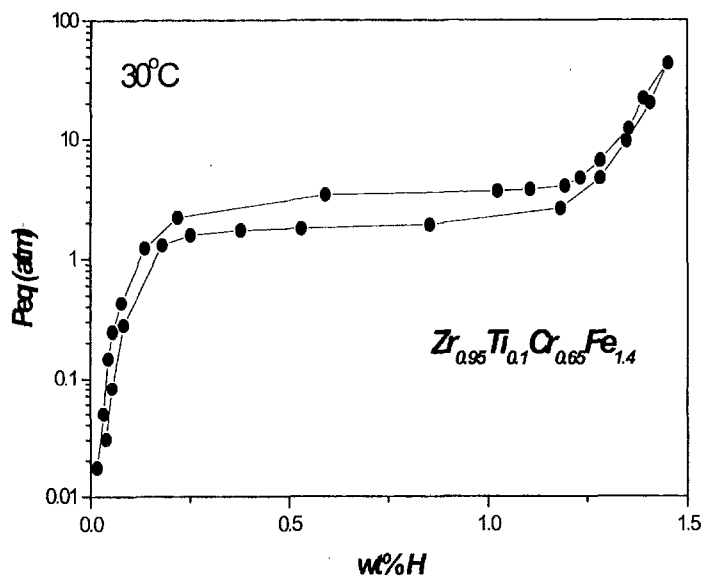


Fig. 28 P-C-T curves of $Zr_{0.95}Ti_{0.1}Cr_{0.65}Fe_{1.4}$ alloy at 30 °C

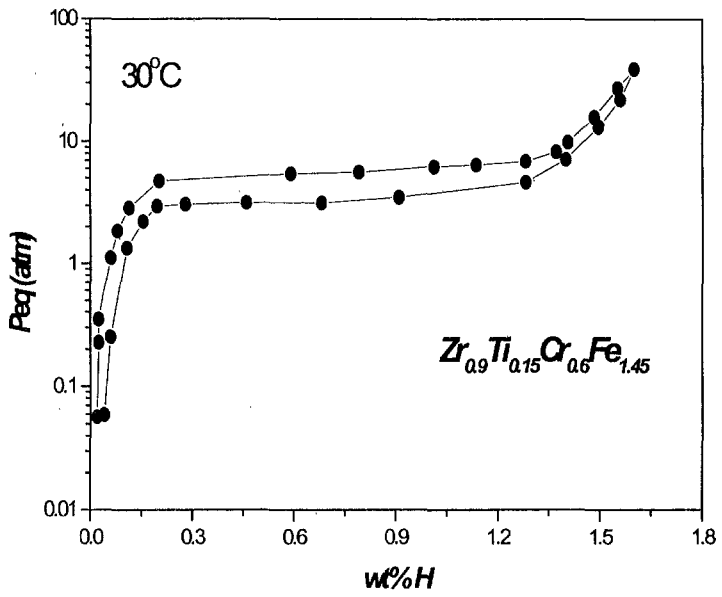


Fig. 29 P-C-T curves of $Zr_{0.9}Ti_{0.15}Cr_{0.6}Fe_{1.45}$ alloy at 30 °C

다소 감소하지만 sloping과 hysteresis 특성은 거의 변화가 없었다. Fig. 27은 $Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{0.6}Fe_{1.4}$ 합금에 대해 Zr과 Fe의 함량을 증가시킨 $Zr_{0.95}Ti_{0.1}Cr_{0.6}Fe_{1.45}$ 합금에 대한 P-C-T 곡선이다. $Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{0.6}Fe_{1.4}$ 합금에 대하여 Cr대신 Fe의 함량을 증가시키면 평형수소압력은 증가하지만 hysteresis가 크게 증가하는 현상이 발생하는데 비해 $Zr_{0.95}Ti_{0.1}Cr_{0.6}Fe_{1.45}$ 합금은 Fe를 소량 첨가함에 따라 평형압력이 3기압으로 증가하지만 sloping이나 hysteresis 특성은 거의 변화가 없음을 알 수 있었다. Fig. 28은 $Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{0.6}Fe_{1.4}$ 합금에 대해 Zr과 Cr의 양을 증가시킨 합금의 P-C-T 곡선이다. Cr과 Zr의 양을 증가시키므로써 평형압력은 다소 감소하지만 기타 수소화 반응 특성은 큰 변화가 없음을 알 수 있다. Fig. 29는 $Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{0.6}Fe_{1.4}$ 합금에 대해 Ti와 Fe 함량을 증가시킨 $Zr_{0.9}Ti_{0.15}Cr_{0.6}Fe_{1.45}$ ($AB_{1.95}$) 합금을 30 °C에서 측정된 P-C-T 곡선이다. 이 합금의 경우 sloping은 거의 없고 약 1.6 wt%의 높은 수소저장용량을 갖고 있으며 특히 가역적인 수소저장용량만 1.2 wt%의 높은 용량을 가지고 있어 난방용 heat pump의 저온부 수소저장합금에 매우 적합한 합금임을 알 수 있다.

따라서 본 과제 의 최종 합금쌍으로 고온부는 $Zr_{0.9}Ti_{0.1}CrFe$ 를 저온부에는 $Zr_{0.9}Ti_{0.15}Cr_{0.6}Fe_{1.45}$ ($AB_{1.95}$)를 이용하게 되었으며 이렇게 선정된 수소저장합금을 1쌍으로 하여 시스템을 구성할 경우 냉각 사이클 시 이론적인 경우와 달리 충분히 냉각되지 않은 상태에서도 수소이동의 구동력이 확보되어 수소이동량을 증가시킬 수 있을 것으로 예측되며 이로 인하여 시스템의 출력은 증가할 것으로 생각되어진다.

2. Zr계 합금 대량용해조건 확립

선정된 합금을 이용하여 시스템에 사용하기 위해서는 대량의 합금이 필요로 한다. 1차년도에는 저온부와 고온부에 각각 10 kg, 2차년도에는 저온부와 고온부에 각각 35 kg, 40 kg이 필요로 했으며, 최종 목표인 실용화가 가능한 60,000kcal/h 급 대형 MHHP 난방시스템을 만들기 위해서는 저온부에 50 kg, 60 kg의 합금이 필요하다. 시스템에 필요로 하는 대량의 합금은 실험실에서 소량으로 용해하는 arc 용해방법(최대 30g/1회 가능)으로는 어려움이 있기 때문에 대량용해를 실시해야만 한다. 따라서 선정된 합금쌍을 MHHP 난방시스템에 사용할 수 있도록 각 합금원소를 칭량

한 후 진공유도용해로(VIM, 광양제철연구소)에서 대량 용해하였다(Fig .30). 일반적으로 수소저장합금의 대량용해시 합금의 특성은 소량 용해(arc melting)한 경우에 비하여 sloping 및 hysteresis 특성이 다소 나빠지고 용량이 감소하는 경향이 있다. 이는 합금내부에서의 부분적인 편석 및 제 2상의 형성에 기인한다. 이를 해결하기 위하여 열처리를 수행하거나 근본적으로 다른 제조공정인 ball milling 방법 등을 이용하여 합금화에 의한 제조를 하기도 한다. 하지만 이러한 방법들은 여전히 최적화를 위한 연구 및 부가공정에 대한 부담으로 인해 그리 유망한 방법으로 생각되지는 않는다. 따라서, 대량용해 시에는 이러한 합금성능을 저하시키는 인자들을 최대한 억제하기 위해서 용해조건에 대한 연구가 필요하다.

가. 용해방법

대량용해에서의 공정변수가 될 수 있는 것으로는 ① 합금의 장입순서 ② 도가니의 종류 ③ 냉각속도 등이 있다. VIM은 고전압의 전류를 흘려 이때 합금에 발생하는 유도전류로 합금을 용해하는 방법으로, 일반적으로 합금원소 중 Fe는 이러한 유도현상이 매우 우수하며 용해가 매우 용이한 것으로 알려져 있고, Cr의 경우 용점이 매우 높아 용해가 어려운 것으로 알려져 있다. 따라서 합금의 장입순서가 매우 중요하므로 먼저 Fe를 우선 용해시켜 pool을 형성한 후 Cr과 Zr을 순차적으로 장입하여 빠른 시간내에 용해를 시킴으로서 Zr 과 도가니와의 반응을 최대한 억제하였으며, 그 후 Ti을 순차적으로 장입하여 용해하였다. Ti의 경우 비산성이 크므로 최대한 빠른 시간내에 용해해야 하며, excess 양을 조절해주어야 한다.

Melting point : Zr (2125 K), Ti(1943 K), Cr (2130 K), Fe(1809 K)

도가니의 종류로는 알루미늄, graphite, 마그네시아 도가니등이 있다. 일반적으로 주요 원소의 용점이나 각 도가니와의 반응성을 고려하여 적당한 도가니를 선정하는 것이 중요하다. 본 연구에서는 높은 온도에서도 견고하고 수소저장합금의 element인 Zr과의 반응을 최대한 억제하기 위하여 알루미늄 도가니를 사용하였다. 냉각방법으

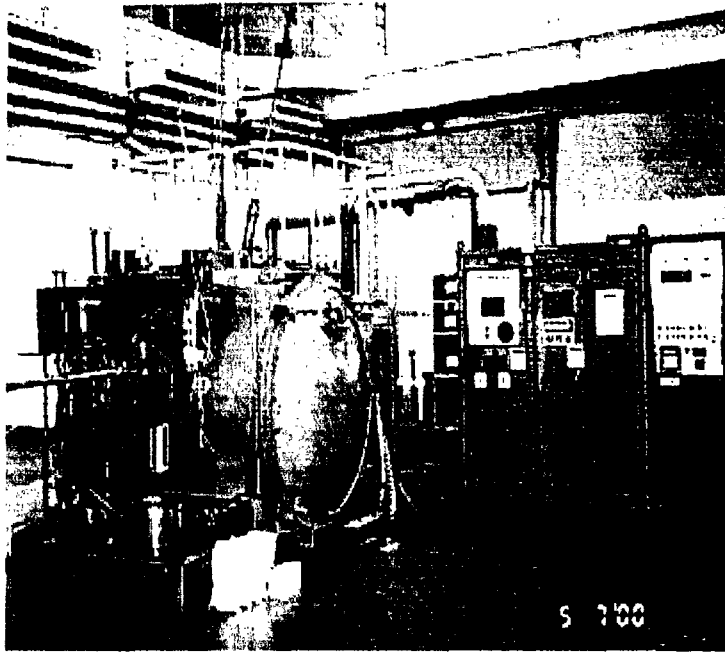


Fig. 30 photo of VIM(Vacuum Induction Melting furnace) apparatus

로는 광양제철소의 VIM장비의 특성을 고려하여 노냉을 실시하였다. Fig .31과 Fig. 32 에 VIM 에 사용된 도가니 및 mold의 사진을 나타낸 것이다. 용해 시 1회 당 30kg ingot 단위로 제조하였다. 이때 합금성능이 소량용해의 성능에 미치지 못할 경우를 대비하여 저온부와 고온부는 각각 3씩 총 6회의 대량용해를 수행하였다.

나. 실험 결과

1차 년도에 선정된 저온부 합금 ($Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{0.65}Fe_{1.35}$)에 대하여 대량용해를 실시한 후 합금에 대한 P-C-T 곡선을 Fig. 33에 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 대량 용해시 소량용해 한 경우에 비해 sloping 및 hysteresis 현상이 다소 나빠졌음을 알 수 있었다. 또한 수소저장 용량도 약 0.3 wt% 감소하였다. 이러한 원인을 살펴보기 위하여 먼저 XRD 분석을 수행하여 합금의 구조변화를 살펴 보았다. Fig 34는 소량용해와 대량용해의 경우 저온부합금의 XRD 분석결과이다. 구조상으로는 모두 C14 laves phase 구조를 나타내고 있으며, 격자상수는 5.011 Å과 5.021 Å로 소량용해된 합금과 대량용해된 합금의 구조에는 큰 차이가 없음을 알 수 있었다. 따라서 대량용해 한 후의 합금특성저하를 좀더 자세히 살펴보기 위하여 SEM 및 EDX 분석을 수행하였다. Fig. 35는 소량용해한 합금과 대량용해한 합금의 SEM image이다. 소량용해 한 합금의 경우 합금 전체에 걸쳐 균일한 상이 형성되어 있음을 알 수 있으나 대량용해 한 합금의 경우 부분적으로 제 2상이 형성되어 있음을 알 수 있었다. 제 2상의 조성을 살펴보기 위하여 EDX분석을 수행하였다(Fig. 36). 분석결과 제 2상은 대부분 Zr으로 이루어져 있음을 알 수 있었으며 이로 인해 main phase의 화학양론비가 변하여 합금의 특성에 저하가 발생하였음을 확인할 수 있었다. Fig .37은 1차 연도의 저온부 합금의 문제점을 해결하기 위하여 Ti과 Fe 함량을 증가시킨 $Zr_{0.9}Ti_{0.15}Cr_{0.6}Fe_{1.45}$ ($AB_{1.95}$) 합금을 대량용해한 후 30 °C에서 측정한 P-C-T 곡선이다. 이 합금의 경우 소량 용해한 합금과 비교하여 수소저장용량 및 hysteresis 특성이 거의 유사하게 나타났으며, 화학양론비를 변화시킴으로서 1차년도 합금의 문제점을 해결할 수 있었다.

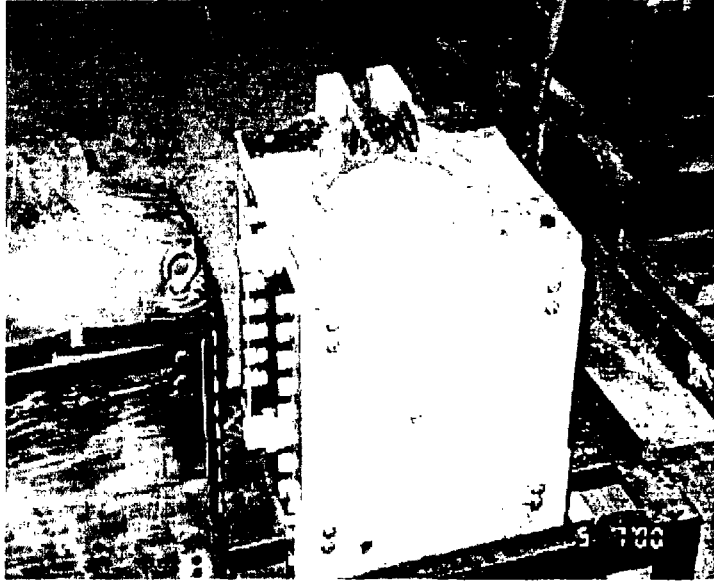


Fig. 31 Photo of Crucible for VIM (Maximum capacity : 50 kg)

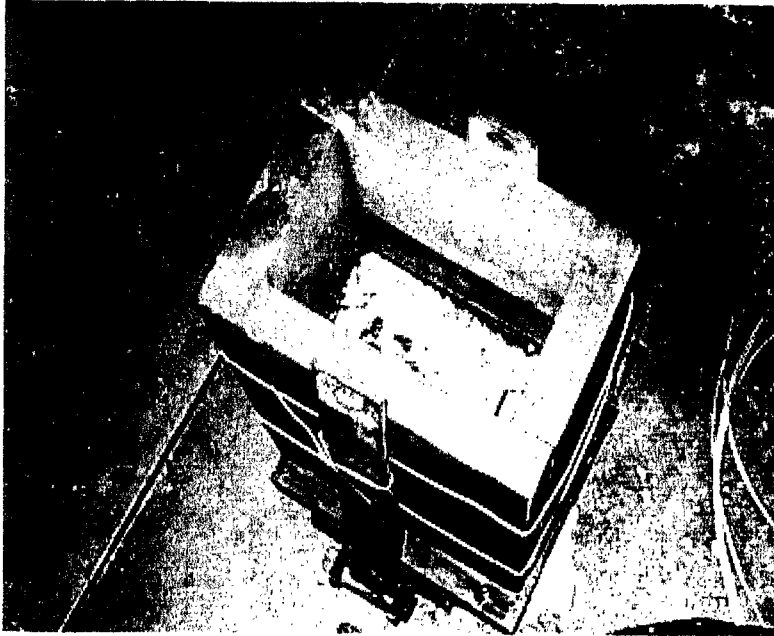


Fig. 32 Photo of Metal hydride alloy ingot

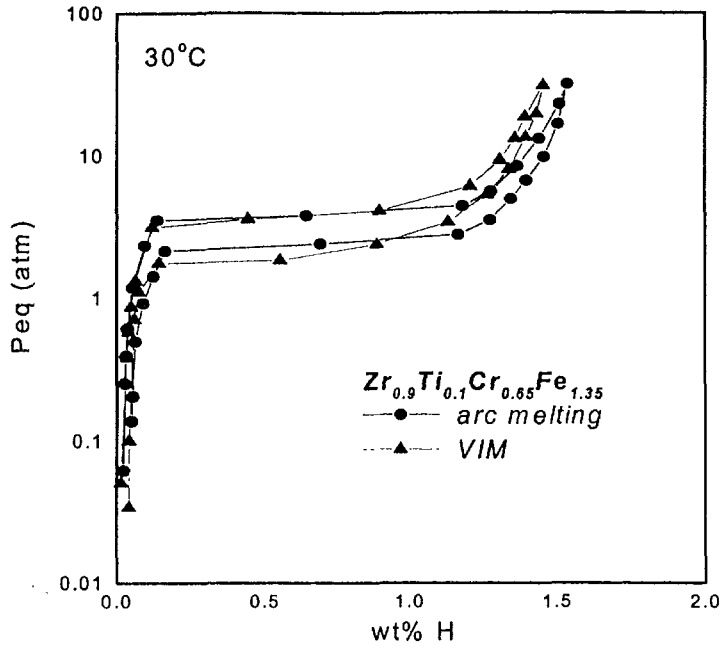


Fig. 33 P-C-T curves of $Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{0.65}Fe_{1.35}$ alloy used in low temp. part after VIM at 30 °C

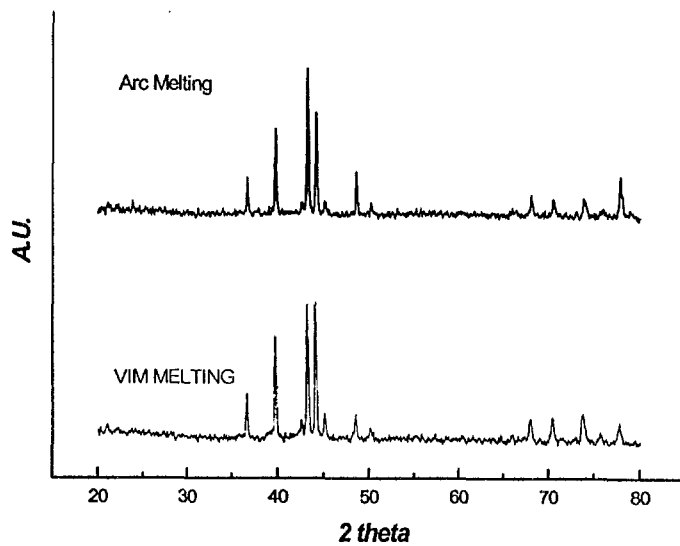
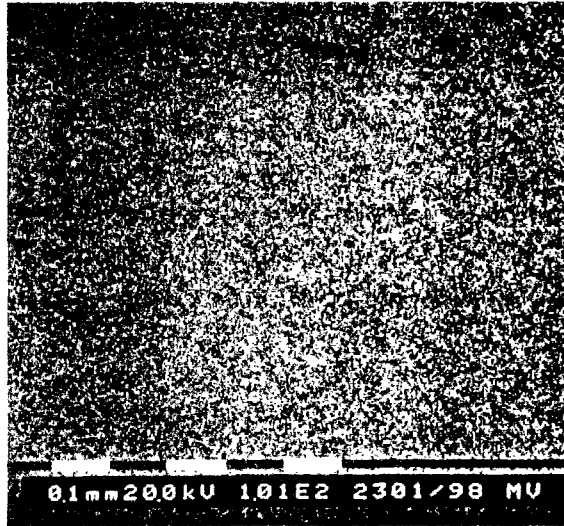


Fig. 34 XRD analysis of low temperature part alloy made by arc melting and VIM

(a)



(b)

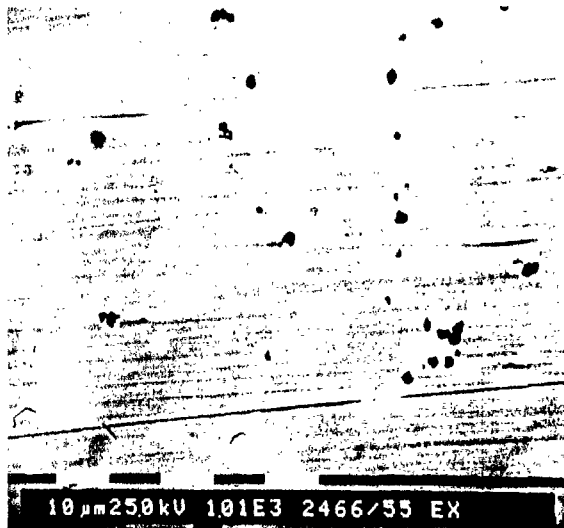


Fig. 35 SEM image of low temperature part alloy
(a) arc-melting (b) VIM

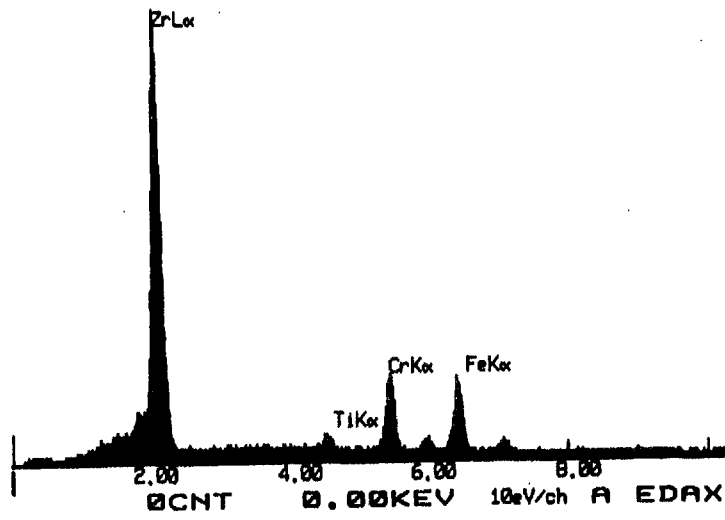


Fig. 36 EDX analysis of the second phase of low temperature part alloy made by VIM

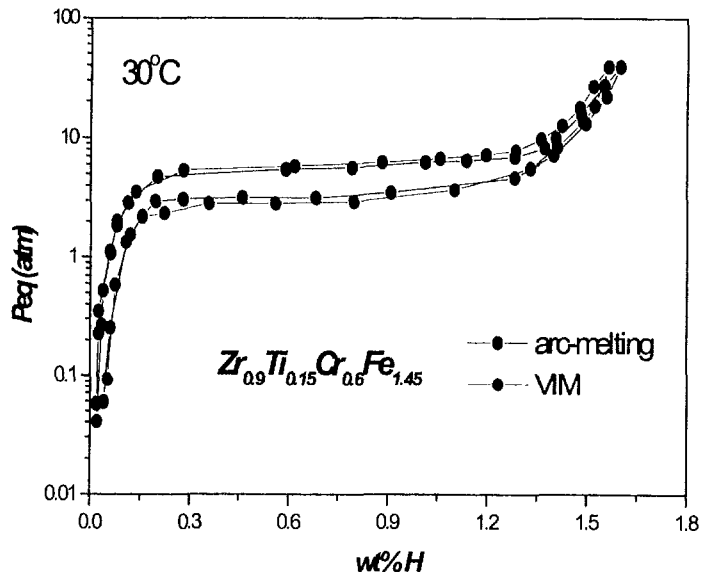


Fig. 37 P-C-T curves of $Zr_{0.9}Ti_{0.15}Cr_{0.6}Fe_{1.45}$ alloy after VIM at 30 °C

고온부합금의 경우에도 저온부 합금과 마찬가지로 첫 번째 대량 용해시 sloping 및 hysteresis 현상이 현저히 나타났음을 알 수 있었다(Fig. 38). 이는 고온부 수소저장합금의 구성원소 중 Fe에 비해 상대적으로 Cr의 양이 많기 때문에 용탕의 형성이 적고 용해시간이 길어져 상대적으로 도가니와 반응할 수 있는 시간이 길어지기 때문일 것으로 사료된다. 실제 고온부 수소저장합금의 용해 시 Fig 39에 나타난 것과 같이 slag가 형성된 것을 확인할 수 있었으며 SEM 분석 결과 이러한 slag 형성으로 인해 합금의 조성에 변화가 발생하여 제2상이 형성된 것을 확인할 수 있었다. 따라서 2차 용해의 경우 이를 해결하기 위하여 먼저 Fe를 용해하여 용탕을 형성시킨 후 Zr을 녹여 용탕양을 증가시킨 후 VIM 장비에 부착되어 있는 load lock 시스템을 이용하여 Cr의 양을 조절하여 소량씩 용해를 수행하였다. 이와 같은 방법으로 합금 용해를 수행한 결과 slag 형성을 방지할 수 있었으며, Fig. 38에 나타난 것과 같이 소량용해 시 성능의 95%를 보유하는 합금을 제조할 수 있었다.

마지막으로 합금의 수명특성을 살펴보기 위하여 반복적인 수소 흡/방출 실험을 수행하였다. 실험조건은 200 °C에서 3분간 가열하여 수소를 방출시키고 2분동안 상온으로 냉각하여 수소를 흡수시키도록 하였다. 이러한 조건의 경우 하루에 288사이클이 가능하며 70일간 총 20,000 사이클을 수행하였다. Fig. 40과 Fig. 41은 고온부와 저온부의 수명특성 평가 결과를 나타낸 것이다. 20,000 사이클 후에도 수소저장용량이 90% 이상 보유되는 매우 우수한 특성을 나타내고 있다.

3. Ti계 수소저장합금의 설계

Ti계 수소저장합금은 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.

따라서 본 연구에서는 starting material로 $Ti_{0.9}Zr_{0.1}Cr_{1.2}Mn_{0.8}$ 합금[46]을 선정하여 MHP 난방시스템에 맞는 평탄압력과 높은 수소저장용량을 갖는 합금을 개발하고자 한다. 일반적으로 수소저장합금의 평탄압력은 수소의 침입 site의 크기를 증가시

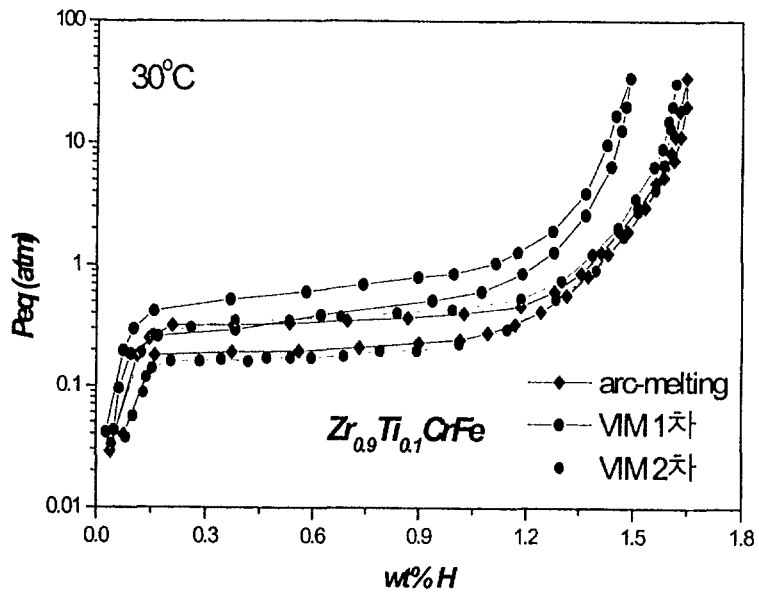


Fig. 38 P-C-T curves of $Zr_{0.9}Ti_{0.1}CrFe$ alloy used in high temp. part after VIM at 30 °C

first



slag

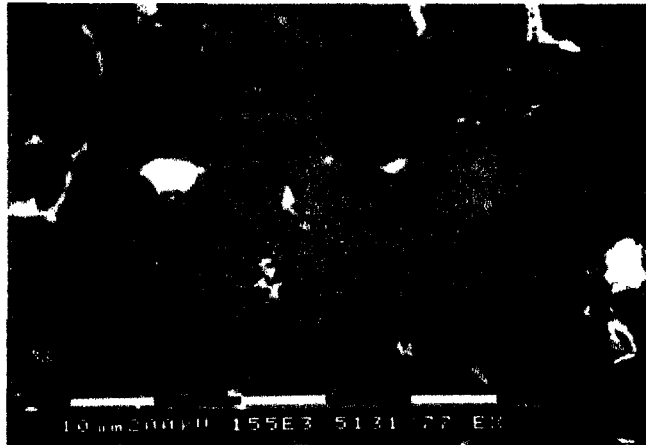


Fig. 39 Photo of $Zr_{0.9}Ti_{0.15}Cr_{0.6}Fe_{1.45}$ alloy after VIM

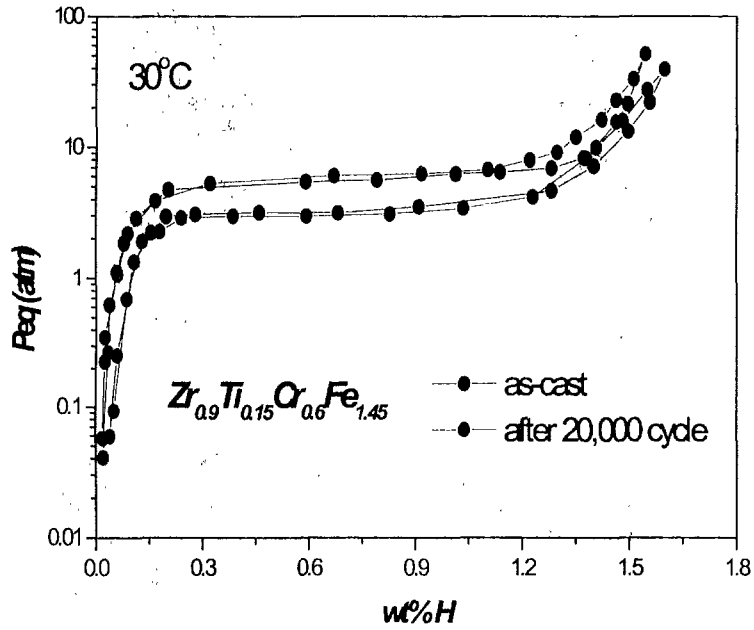


Fig. 40 P-C-T curves of $Zr_{0.9}Ti_{0.15}Cr_{0.6}Fe_{1.45}$ alloy
after 20,000 cycle at 30°C

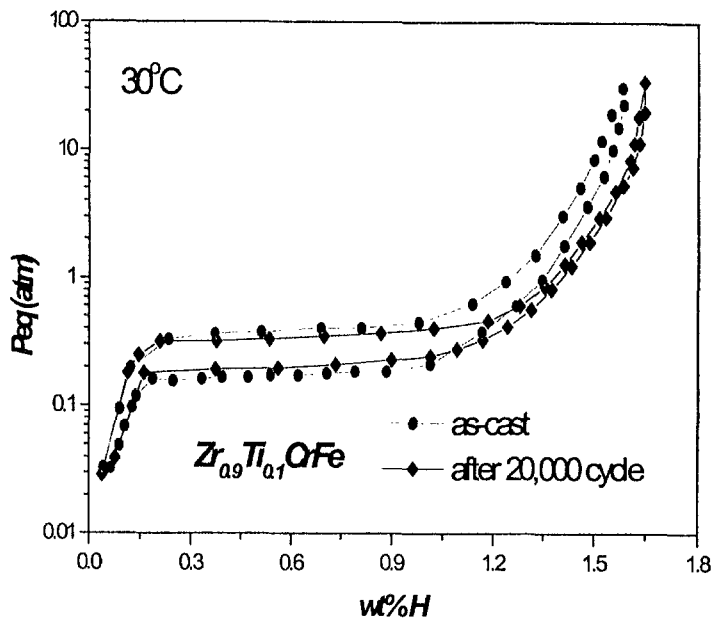


Fig. 41 P-C-T curves of $\text{Zr}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{CrFe}$ alloy after 20000 cycle at 30°C

키거나 수소와의 binding energy를 증가시킴으로서 낮출 수 있다고 알려져 있다. 이 때 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. 따라서 본 연구에서는 Ti 대신 수소 친화력이 큰 Zr을 치환하는 것과 Cr, Mn 보다 원자반경이 큰 V와 같은 transition metal을 치환하는 방법을 선택하였다.

Ti 을 Zr으로 치환

Ti을 Zr으로 치환함에 따라 합금의 평탄압력이 크게 감소하는 거동(Fig. 42)을 보임을 알 수 있다. 하지만 평탄압력의 감소시 sloping 거동과 수소저장용량을 살펴보면, Zr의 양이 증가할수록 합금의 sloping이 크게 증가하며, 가역적인 수소저장용량은 감소함을 관찰할 수 있다. 수소저장합금에서 sloping이 형성되는 경우 이는 MH 시스템에서의 성능저하현상을 유발하므로 이를 감소시키는 것이 필요하다. 일반적으로 수소저장합금에서의 sloping이 발생하는 원인은 에너지 준위가 다른 다양한 수소 침입 site가 형성되는 것에 기인한다고 알려져 있다. 이렇게 다양한 에너지준위를 형성시키는 원인은 크게 거시적인 관점에서 합금 조성의 불균일성에 기인하는 것 [48]과 미시적인 관점에서 chemical energy[49] 또는 strain energy effect[34]에 기인하는 것으로 알려져 있다. 이때 chemical energy effect는 수소가 침입하는 interstitial site의 최인접 구성원자의 다양성으로 인하여 에너지 준위가 세분화되는 현상을 말하며 strain energy effect는 interstitial site의 크기가 변하여 에너지레벨이 세분화되는 현상을 말한다. 따라서 현재까지 설계된 합금의 sloping 발생 원인을 고찰하기 위해서는 이 두 가지 측면에서 접근해야 한다. 이때 조성의 불균일성에 기인한 sloping의 경우 합금의 균질화처리를 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. 균질화 열처리는 외부의 공기와 시편의 접촉을 차단하기 위하여 tube furnace를 이용, 아르분위기에서 1100 °C 온도로 20 시간동안 실시하였다. 그러나 이러한 균질화열처리 후 시편의 수소화반응특성을 살펴본 결과(fig. 43) sloping

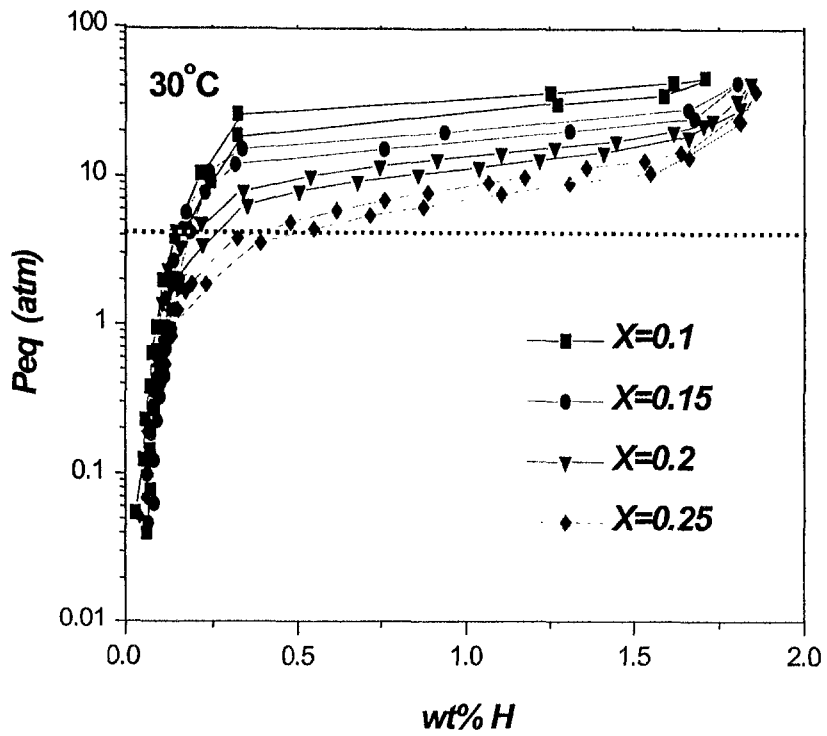


Fig. 42 PCT curves of $Ti_{1-x}Zr_xCr_{1.2}Mn_{0.8}$ ($X = 0.1- 0.25$) alloys at 30°C

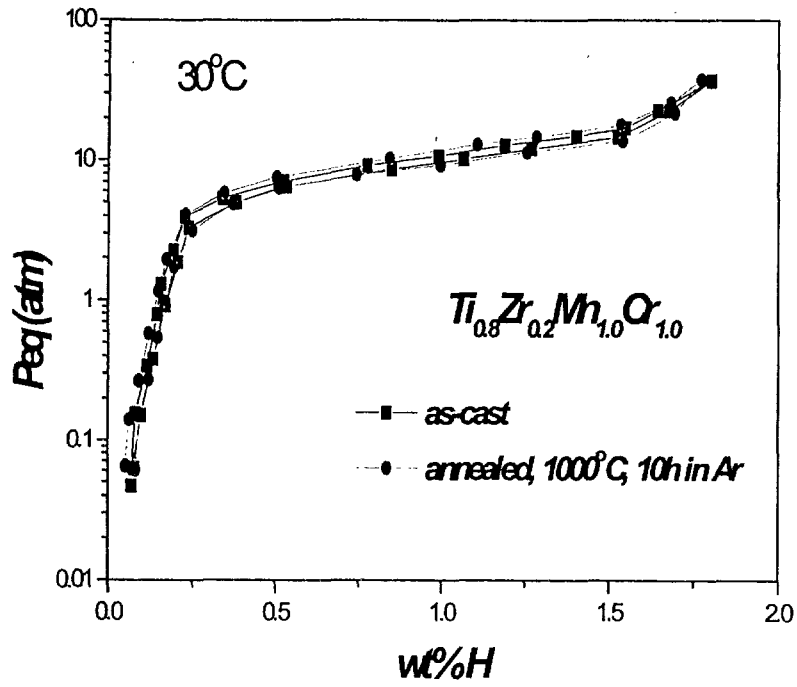


Fig. 43 PCT curves of $\text{Ti}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{Cr}_{1.2}\text{Mn}_{0.8}$ alloys before and after annealing treatment at 30°C

특성이 개선되지 않는 것으로 보아 Ti-Zr-Cr-Mn계 합금의 sloping은 chemical energy 또는 strain energy effect와 같은 microscopic한 인자에 영향을 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)을 수행하였다. 열분석시 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 증가하거나 peak의 면적이 넓다는 것은 다양한 site에서 수소가 방출된다는 것을 의미하고 이는 sloping이 큰 합금에서의 수소방출 거동이라는 것을 알 수 있다[25]. 따라서 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. 44).

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 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.

Transition metal 의 치환

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 sloping이 작은 평탄구간을 얻을 수 있었다고 보고하고 있다.

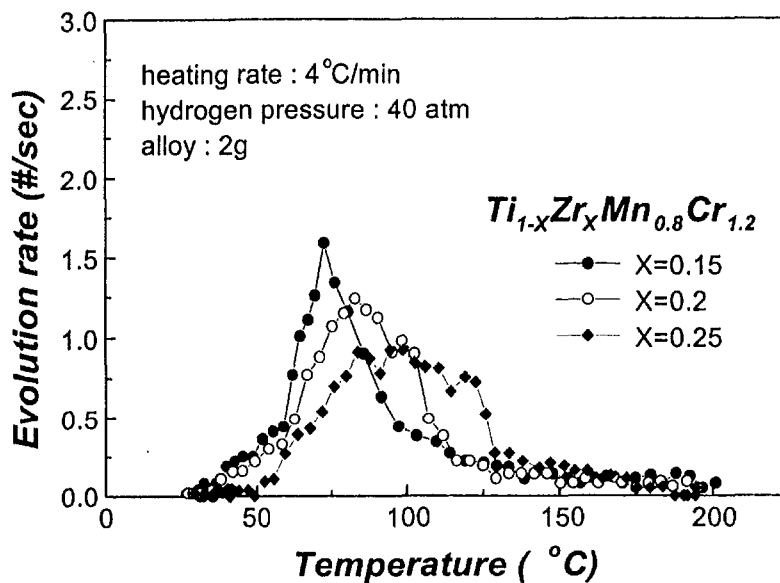


Fig. 44 Thermal desorption spectra of $Ti_{1-x}Zr_xCr_{1.2}Mn_{0.8}$ ($X = 0.1- 0.25$) alloys

따라서 반경이 큰 Zr으로 치환함에 따라 형성된 lattice strain은 보다 원자반경이 작은 원소(Fe, Co, Ni, Cu)를 치환함으로써 감소시키는 것이 가능할 것으로 사료되며, 각각에 대한 영향을 고찰한 결과 원자반경이 가장 작은 Cu의 치환 시 sloping 감소효과가 가장 우수하게 나타났다(Fig. 45). 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. 46). 이 합금은 수소저장용량이 1.9 wt%로 클 뿐 아니라 sloping 및 hysteresis와 같은 제반특성이 우수한 특성을 나타내며 온도에 따른 van't Hoff plot 으로부터 수소화반응열이 7 kcal/mol H_2 임을 알 수 있었다.

이 합금은 평탄압력이 6 atm 내외이므로 저온부합금으로 적당하며 Zr계 합금인 $\text{Zr}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{Cr}_{1.0}\text{Fe}_{1.0}$ 합금을 고온부로 각각 사용할 경우 이론적으로 최고 65 °C 정도의 난방열을 회수할 수 있을 것으로 예상된다.

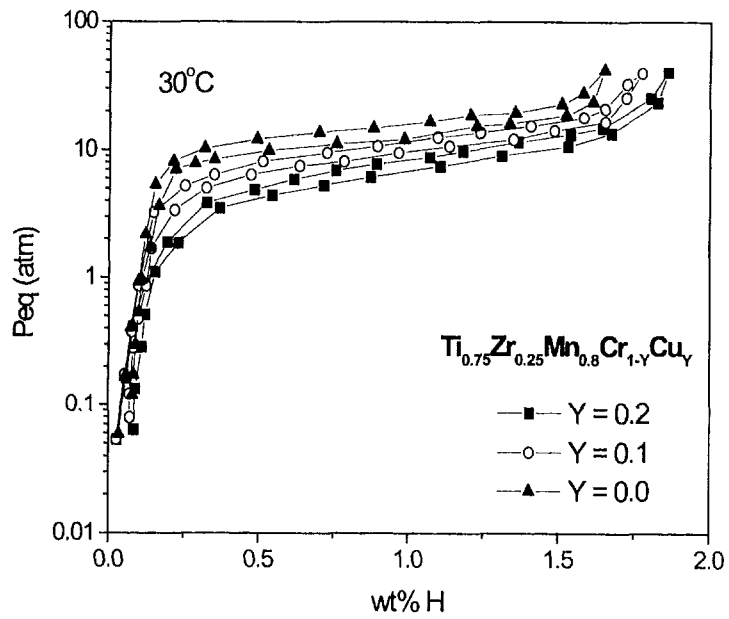


Fig. 45 PCT curves of $Ti_{0.75}Zr_{0.25}Mn_{0.8}Cr_{1.2-Y}Cu_Y$ ($Y = 0.0-0.2$) alloys at 30°C

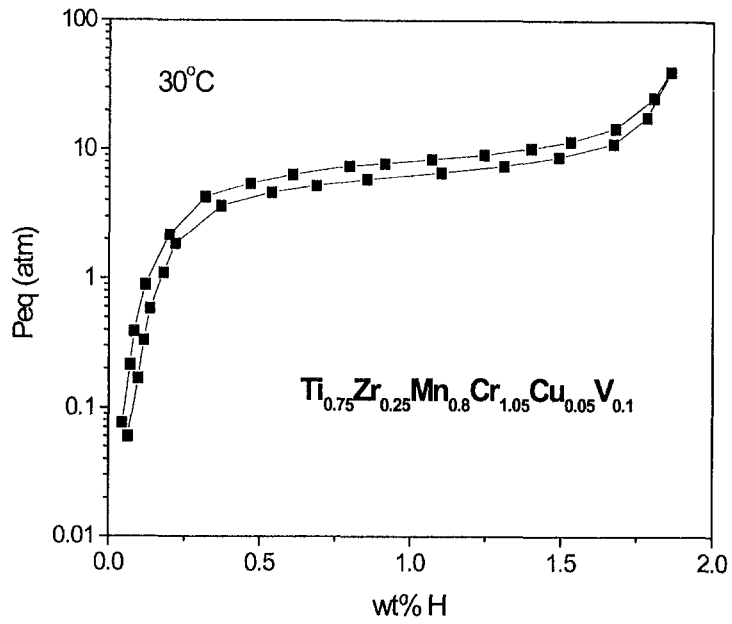


Fig. 46 PCT curves of $Ti_{0.75}Zr_{0.25}Mn_{0.8}Cr_{1.05}Cu_{0.05}V_{0.1}$ alloy at 30°C

제 4장 MHHP 난방시스템의 특성평가

제 1 절 반응관 설계 및 제작

MHHP 시스템에서 합금의 선정과 더불어 중요한 과제 중의 하나가 우수한 열교환기를 제작하는 것이다. 합금의 선정은 P-C-T curve의 관계로부터 이루어지고 이로부터 시스템이 이상적으로 작동될 때의 출력이나 난방가능 온도를 제시하여 줄 수 있으나 실제 시스템에서 난방능력은 합금이 장입된 반응관이 얼마나 합금 고유의 특성에 가까운 성능을 나타낼 수 있는가에 달려있다. 이는 수소저장합금 고유의 수소화 반응속도가 1분 이내 90%이상 반응이 완료되는데 반해 반응관의 cycle time이 15분 내외인 것으로부터 알 수 있다. 따라서 선정된 수소저장합금의 성능을 충분히 활용하기 위해서는 장입된 합금이 균일하게 수소와 반응(mass transfer)을 할 수 있고 발생된 열을 신속히 외부로 방출(heat transfer)할 수 있는 우수한 열교환기(반응관)를 개발하는 것이 필요하다.

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.

1. 시뮬레이션을 통한 내/외부핀 설계

열교환기 설계에 있어 열교환성능은 외부 열교환 핀의 간격에 큰 영향을 받게 된다. 이는 단위 길이당 삽입되는 핀의 간격이 2배가 되면 열교환면적이 4배가 되기 때문이다. 하지만 핀 간격을 작게 하는 경우 제작에 어려움이 있으며 송풍에 저항이 커져 악영향을 미치므로 이를 고려하여 설계해야 한다. 이를 직접 실험하는 것은 비용이나 시간 측면에서 매우 소모적이므로 본 과제의 2차년도에서는 computer simulation 방법을 통해 이를 최적화하는 연구를 수행하였다. Fig 47 은 외부 열전

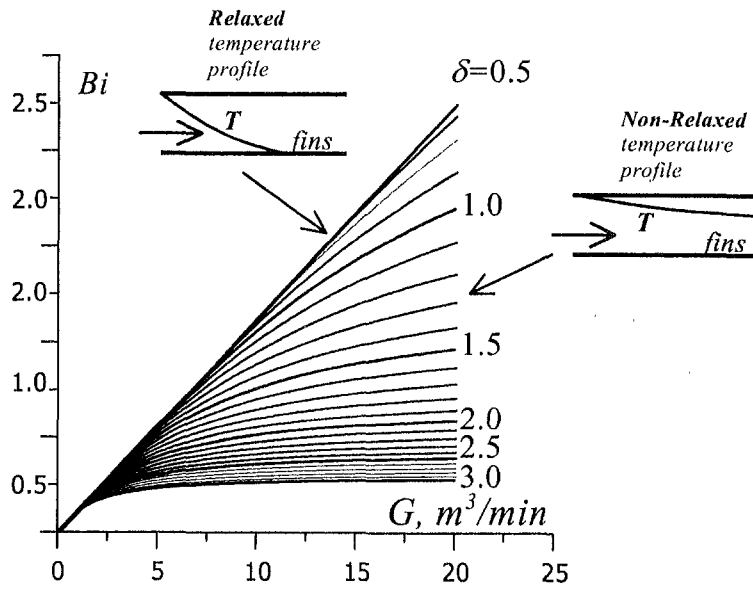


Fig. 47 The effect of heat transfer parameter in reaction bed with various fin distance

핀 간격에 따른 풍량과 열전달계수(heat transfer number, Bi)와의 관계를 나타낸 것이다. 핀 간격이 너무 넓으면 풍량에 관계없이 열전달이 잘 일어나지 않으며 핀 간격이 너무 좁으면 열 전달은 잘 이루어지나 핀에 걸리는 저항에 의해 바람의 흐름이 나빠지게 된다. Fig. 48은 열전달계수와 합금 출력과의 관계를 나타낸 것이다. 그림에 나타난 것과 같이 핀 간격이 넓을 때는 풍속이 증가하여도 출력에 큰 영향을 미치지 못하나 핀 간격이 2mm 이하인 경우 시스템 출력을 크게 증가시킬 수 있음을 알 수 있다. 따라서 본 2차년도 연구에서는 제작성 및 공기흐름에 대한 저항 정도를 고려하여 외부 열교환 핀을 2mm 간격으로 설계하였다. 또한 내부 열교환 핀의 간격 역시 열교환기의 성능에 큰 영향을 미친다. Fig. 49는 단위반응관 내부의 inner fin 장입간격에 따른 온도분포를 도시한 것이다. Fin 간격이 작아질수록 열전달매체의 면적이 증가하여 합금이 수소와 반응시 발생하는 수소화반응열이 외부로 신속히 방출됨에 따라 반응관 내부의 온도증가가 감소하게 된다. 난방기의 경우 출력을 향상시키기 위해서는 단위시간 당 수소의 반응량을 증가시켜야 한다. 따라서 반응관 내부의 온도가 상승하게 되면 합금의 평형수소압력이 증가하게 하여 수소의 구동력이 감소되며, 이로 인하여 수소의 이동속도가 감소하므로 반응관 내부의 열전달을 향상시키는 것이 매우 중요하다. 따라서 본 연구에서는 내부 열교환 핀의 간격 또한 2mm 간격으로 설계 및 제작하였다.

2. 반응관 제작

MHHP의 반응관은 기본적으로 수소저장합금을 밀폐·저장하고 흡수 방출되는 수소를 대기와 격리하는 역할을 한다. 따라서 외부충격 또는 내부수소압력에 의한 반응용기의 파손이 일어나지 않아야 한다. 또한, 수소저장합금이 수소와 반응 시 발생하는 열을 외부와 빠르게 교환할 수 있는 열교환기의 기능을 갖추어야 하며, 자체 열용량이 낮아 수소화반응열의 손실이 적어야 한다. 이러한 여러 가지 조건에 부합되는 MHHP용 반응관을 설계하기 위하여 반응관의 재질은 기계적 성질, 용접성, 열전도도가 우수한 Cu 재질의 tube를 사용하였다. 또한 합금내에 수소가 흡수 또는 방출될 때 방출 또는 흡수되는 열이 반응관 외부로 전달되는 속도가 느리기 때문에 발생

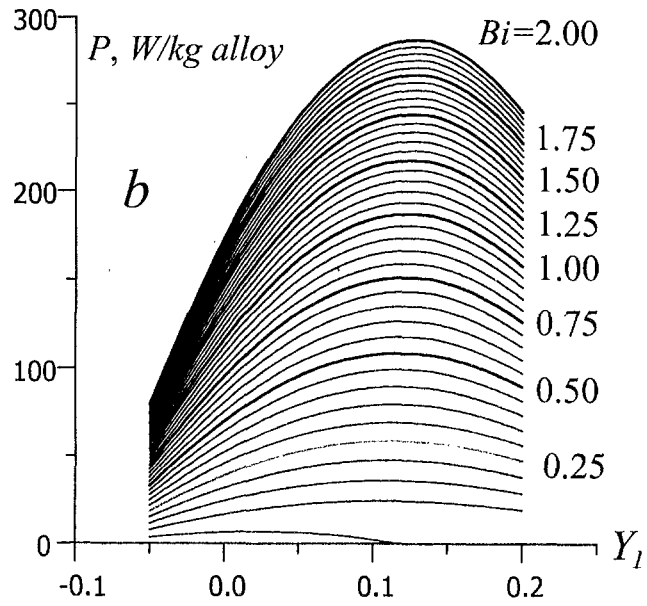


Fig. 48 The results of simulation of MH heat upgrade system

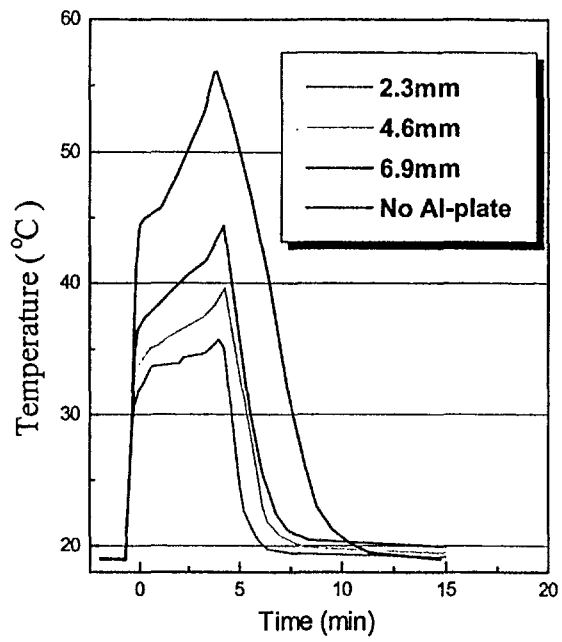


Fig. 49 The temperature distribution of reactor with inner fin distance

되는 mass transfer의 문제를 개선하기 위해 반응용기 내에 수소가 반응용기 내의 모든 곳에 동시에 도달하도록 Al foam이나 filter를 장착하게 된다. 실제로 수소저장합금이 수소와 반응할 때 단열상태인 경우 합금자체의 온도가 200 ℃이상까지 상승하게 되므로 평형압력이 증가하여 저온부와 고온부 합금 사이에 구동력이 감소하여 더 이상 수소가 이동할 수 없게 된다. 따라서 반응관 내부에서의 열전달을 향상시키기 위해 Cu나 Al 등의 분말을 섞어주거나 합금과 금속분말을 compacting하여 pellet 형태로 만들어 주는 등의 연구가 진행된 바 있다. 본 연구에서는 반응관 내부에서 합금분말 사이로 수소의 이동이 용이하게 이루어질 수 있고 내/외부에서의 열전달을 향상시키기 위해 Fig. 50과 같이 단위반응관을 설계 제작하였다. 단위 반응관의 외부는 직경이 5/8 인치 Cu 관을 사용하였으며, 반응관 내부에서의 균일한 수소의 이동을 위해 stainless steel(sus) spring을 수소이동 filter로 반응관 중앙에 장착하였으며 내부에서의 열전달을 향상시키기 위해 원형 plate(brass)를 3mm 간격으로 장착하였다. 합금은 내부 열전달 plate 사이에 장입하였다.

1차년도의 반응관은 fin-tube type으로 다수의 단위반응관과 외부 열전달 fin(brass) 그리고 외부 수소이동통로로 구성되어 있다. 반응관은 Tube 와 내/외부 열전달 fin의 열전달을 향상시키기 위하여 brazing처리를 하였다(두발가스(주), 인천). Prototype MHHP용 반응관은 지름이 19.1mm, 길이는 고온부 330 mm, 저온부 300 mm 였고, 두께는 1 mm (Brass)인 관을 사용하여 한 반응관 당 21 개의 단위 반응관으로 구성되었으며 인천을 소재지로 하는 열교환기 전문생산업체인 "(주)두발가스엔지니어링"에 제작을 의뢰하였다. 반응관 내부의 열교환 향상을 위하여 Cu 반응관 내부에 Cu plate를 내부 열전달 매체로 3mm 간격으로 장입하였다. 이러한 반응관의 effective thermal conductivity (ETC)를 Suda [30]등의 방법으로 계산하면 약 11~11.5 W/mk (Cu) 이다. 또 반응관 내부의 수소이동을 용이하게 하기 위해서 단위 반응관 중심부에 200 mesh 의 stainless steel망을 말아서 만든 수소이동통로를 설치하였다. 반응관 내부의 수소저장합금 bed의 밀도는 약 4 g/cm³으로 수소저장합금의 밀도가 약 7.5 g/cm³임에 비추어 충전율이 약 0.51 정도임을 알 수 있다. 한편, 반응관 외부의 열교환을 용이하게 하기 위하여 외부 Cu-fin을 약 3 mm 간격으로 부착

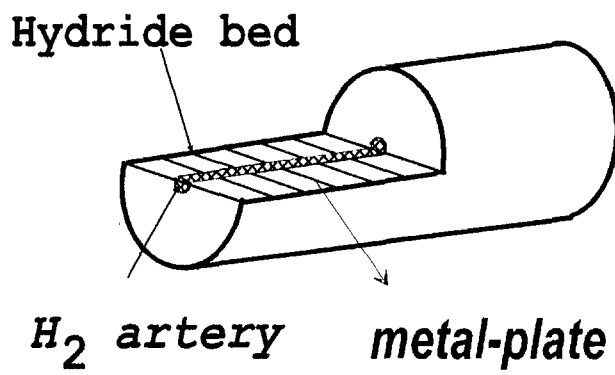


Fig. 50 Schematic diagram of unit reactor

하였다. 또 이 외부 fin 에는 흠을 뚫어 송풍된 공기가 반응관 주위에 지체하면서 열교환이 효율적으로 일어나도록 유도하였다. 그러나 반응관의 열전달 특성을 향상시키기 위해서 단위반응관과 열전달 핀 사이의 접촉저항을 제거하고자 brazing을 실시(Fig. 51 (a))한 1차 연도의 반응관은 열전달 특성은 향상되었으나 반응관/합금의 무게비가 증가해 반응관의 잠열로 인해 가열/냉각시 오히려 싸이클 시간이 증가하는 현상을 나타냈다. 따라서 본 과제의 2, 3차년도에서는 열전달 특성은 유지하면서도 반응관의 무게를 감소시키기 위하여 Al alloy를 재질로 하여 내/외부 열전달 핀을 설계/제작하였다. 이때 외부 핀의 열전달 특성을 향상시키기 위하여 지그재그 형식으로 핀을 설계하였으며 단위반응관과 핀의 접촉저항을 최소화하기 위하여 단위반응관을 확관하여 외부 핀과 밀착시키는 방식을 적용하였다. 전체 열교환기의 사양을 살펴보면 2차년도의 난방시스템용 반응관은 지름 15 mm, 길이 330 mm, 두께 0.8 mm (Brass)인 관을 사용하였으며 고온부 반응관의 경우 132, 저온부 반응관의 경우 120 개의 단위 반응관으로 구성 (Fig. 51 (b)) 되어 있으며, 인천을 소재지로 하는 열교환기 전문생산업체인 “(주)동화정밀”에 제작을 의뢰하였다. 반응관의 무게는 고온부 37 kg, 저온부 33 kg, 장입된 합금의 양은 각각 44, 40 kg 이었다. 3차년 최종 단계에서 대량의 합금이 필요하므로 지름 5/8 인치, 길이 430 mm, 두께 0.8 mm (Brass)인 관을 사용하였으며 고온부 반응관의 경우 64개의 단위반응관으로, 저온부 반응관의 경우 48개의 단위반응관으로 이루어져 있으며 저온부 및 고온부는 각각 한 쌍씩 총 4개의 반응관으로 이루어져 있다. 위의 반응관은 인천을 소재지로 하는 열교환기 전문생산업체인 “(주)동화정밀”에 제작을 의뢰하였다. 반응관에 장입된 합금의 양은 고온부가 각각 30 kg씩, 저온부가 각각 25 kg씩 장입되었으며 수소이동 문제는 1차년도와 같은 방법인 sus망을 이용하여 해결하였다.

(a)



(b)

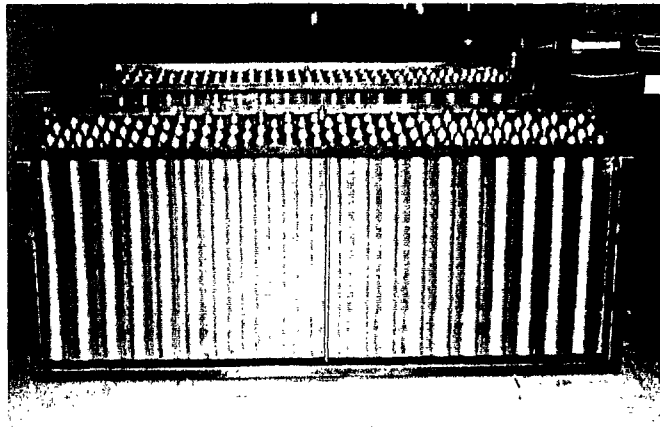


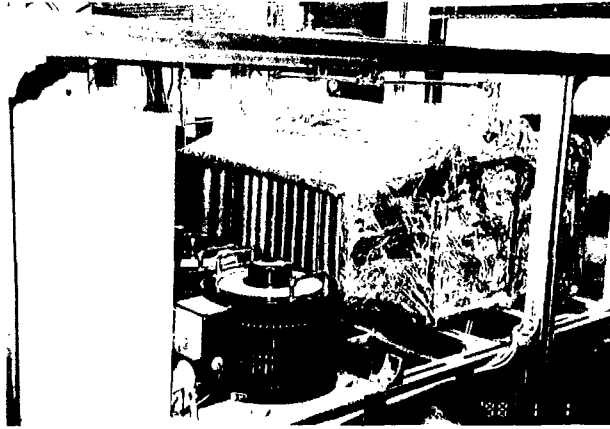
Fig. 51 Photo of reactor used in MHHP system.

제 2절 MHHP 난방 시스템 제작

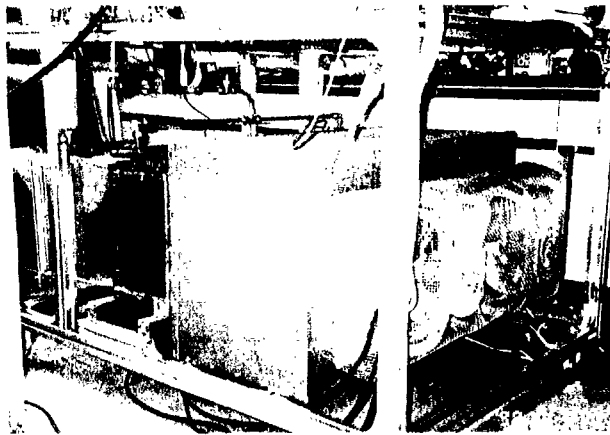
본 연구의 1차년도와 2차년도의 경우에는 저온부와 고온부의 반응관이 각각 1개 씩으로 이루어져 전체적인 시스템이 구성되었다. Fig. 52에 2차년도의 시스템 사진을 나타내었다. 1,2차 연도의 연구 결과 시스템의 출력이 커질수록 사용되는 합금의 양도 증가하였다. 시스템이 고온부와 저온부 1쌍으로 이루어진 경우에는 수소가 저온부 반응관으로 이동하여 합금과 수소가 반응할 때, 고온부반응관쪽의 히터를 끈후 고온부 반응관을 외부의 공기를 이용하여 다시 식혀 주어 저온부의 수소를 고온부쪽으로 이동시키는 시스템이므로 난방열로 사용할 수 있는 열교환이 단속적이었다. 즉, 수소의 이동에 의해 저온부의 반응관이 첫 사이클에서는 발열반응을, 둘째 사이클에서는 흡열반응이 일어나며 이때 흡열 반응이 일어나는 저온부는 사용할수 없게 되는 단속적인 시스템이었다. 따라서 본 연구의 3차년도의 경우 시스템은 1,2차 연도와 달리 2개의 저온부 반응관과 2개의 고온부 반응관으로 구성되어 있다. Fig. 53과 Fig. 54에 본 연구의 마지막 단계인 3차년도 시스템의 개략도와 사진을 나타내었다.

1. 실험장치

Fig. 55 에 본 실험에 사용된 시스템의 전체적인 개략도를 나타내었다. 고온부의 수소를 이동시킬수 있는 구동력으로 사용되는 폐열은 전기 heater를 사용하여 가상의 폐열을 공급할 수 있도록 하였고, 고온부와 저온부 반응관 사이에서 이동되는 수소의 이동속도를 측정하기 위하여 mass flow controller(UNIT社, USA)를, 반응관 내부에 가해지는 압력을 측정하기 위하여 Pressure gauge(Omega社, USA)를 설치하였다. MHHP 난방시스템은 두 반응관 사이에서 수소의 이동이 연속적이면서 반복적으로 이루어지게 되므로 computer programming에 의해 모든 작업이 자동으로 수행되도록 하였고 각 부분에서 측정된 여러 온도 및 압력, flow rate는 Scanning thermometer(Keithley社, USA, 9 channel 동시 측정가능), Multimeter(HP社, USA)와 GPIB interfacing card를 이용하여 computer에 저장되도록 하였다.



(a) low temperature side



(b) high temperature side

Fig. 52 Schematic of 2nd year MHP system

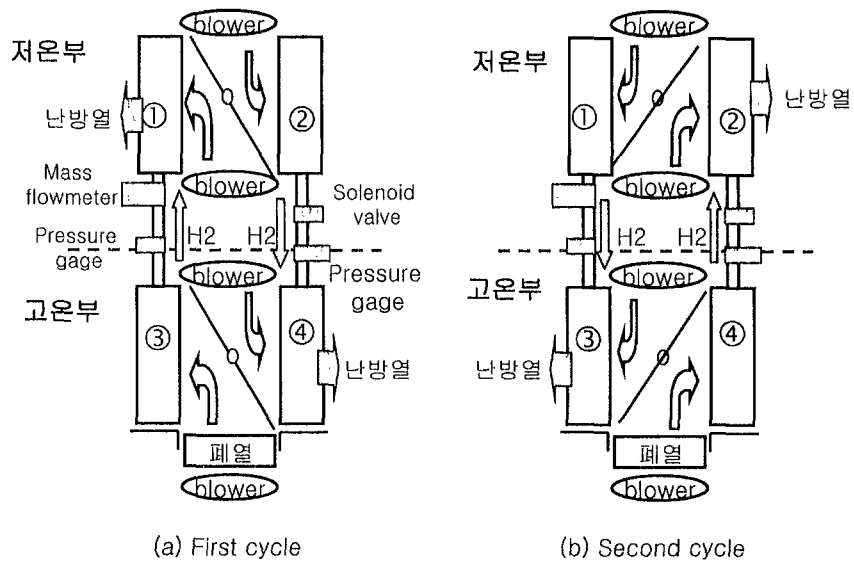
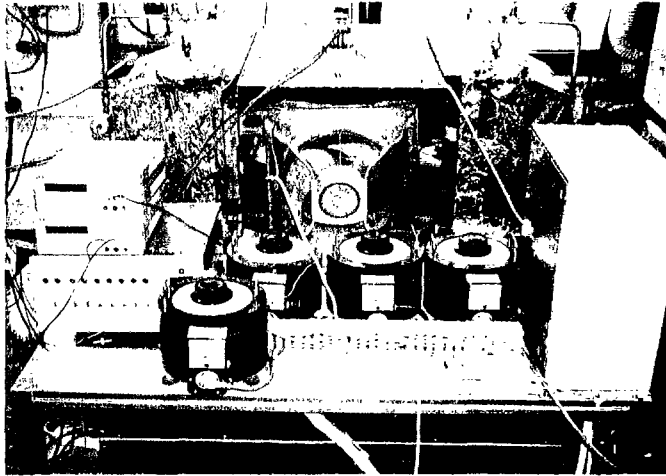
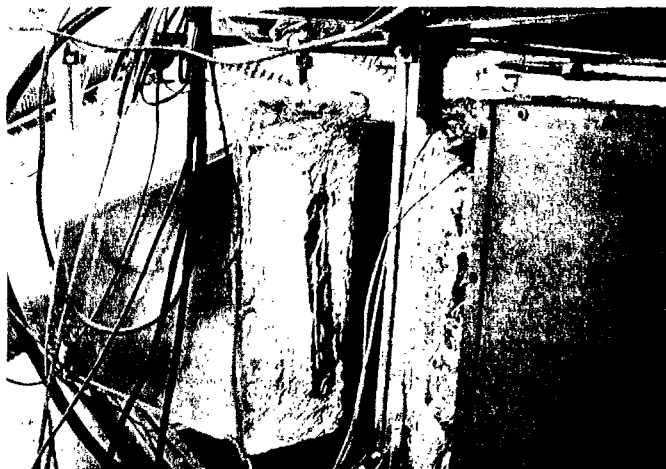


Fig .53 Schematic diagram of 3rd year system

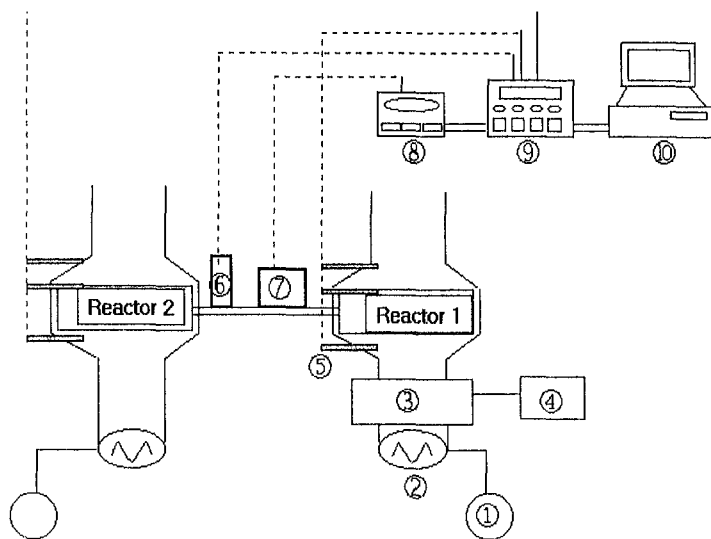


(a) Low temperature side



(b) High temperature side

Fig. 54 Photo of 3rd MHHP heating system



- ① power controller ② blower ③ electric heater
- ④ power controller ⑤ thermo couple ⑥ pressure transducer
- ⑦ M.F.C ⑧ multimeter ⑨ scanning thermometer
- ⑩ computer

Fig. 55 Schematic diagram of MHP system

2. 작동실험

본 시스템의 구동순서를 살펴보면 상온에서 일정량의 수소($[H/M]_i$)를 장입하였을 때, 고온부 합금은 수소흡수 상태로 하고, 저온부 합금은 수소를 흡수하지 않은 상태가 된다. 열원의 고온공기(T_h)를 고온부 반응관에 송풍하면 고온부합금의 평형 수소압력이 저온부합금보다 높아져 수소이동의 구동력이 발생하여 고온부 반응관에서 저온부 반응관으로 수소가 이동하게 된다. 일정시간 동안(heating period) 고온부 반응관을 가열한 후 고온의 열원에서 공급되는 열풍을 차단하고, 실온의 공기를 이용하여 고온부 반응관을 냉각하면, 고온부 합금의 평형수소압력이 낮아지므로 저온부 반응관에 저장되어 있던 수소가 고온부 반응관으로 이동하게 된다. 다시 일정한 시간(cooling period) 냉각한 후 고온부 반응관을 가열하여 위의 과정을 반복한다. 이상의 순서로 폐열을 주기적 공급하여 MHHP 시스템을 작동하였다. 이때 시스템의 출력은 일정한 시간내에 이동시킬 수 있는 수소의 양과 관련되어 있다. 같은 수소의 양을 이동시키더라도 보다 빠른 시간내에 수소를 이동시킬 경우 더 높은 난방온도가 가능하고, 기대할 수 있고 또한 싸이클 시간의 단축으로 출력을 향상시킬 수 있다.

2차년도에 경우 이러한 두가지 효과를 동시에 만족시키고자 preheating 방법을 도입하였다. 이는 고온부 열교환기를 가열하는 경우 일정 시간동안 수소이동이 일어나지 않도록 이동통로의 밸브를 차단하여 수소이동구동력을 높인 다음 밸브를 열어 주면 급격히 수소를 이동시킬 수 있는 장점이 있었다. 그러나 본 연구의 마지막 단계인 3차년도의 경우 저온부와 고온부의 반응관을 각각 2개씩 만들어 한쌍의 페어로서 시스템을 구성하였기 때문에 precooling 과정이 필요하지 않으며, 고온부와 저온부 반응관사이에 있는 뎀퍼의 움직임만으로 폐열의 방향을 제어하여 각 반응관을 승온 및 냉각 하였기 때문에 시스템의 작동방법이 매우 간단하다는 장점을 가지고 있다. 실험도중 각 부분의 온도는 K-type 열전대를 이용하여 측정하였으며, scanning thermometer (Keithley model 740)를 통하여 personal computer에 일정간격으로 기록하였다.

MHHP 시스템을 작동할 때 중요한 작동변수 중 하나가 반응관에 장입된 초기 수소장

입량이다. Fig. 56에서 초기에 장입한 수소량이 C3일 이하일 때, 내부압력은 P2로 고온부측 합금의 수소흡수량은 완전히 포화된 상태이며, 저온부측 합금에는 전혀 수소를 흡수하지 않은 상태가 된다. 이때 고온부측 반응관을 가열, 냉각을 반복하면 두 반응관 사이에 수소이동을 최대로 할 수 있다. 초기 수소장입량이 C3보다 많은 경우 C1+C3 (내부압력 : P3)가 되어 저온부측 합금이 이미 상당량의 수소를 흡수하게 되므로 수소를 흡수할 수 있는 구동력이 감소하며, 반대로 초기 수소장입량이 C3보다 적은 경우 (C2, 내부압력 : P1) 합금의 수소흡수량에 비해 수소량 자체가 적어 수소이동량은 감소하게 된다. 따라서 시스템의 특성을 평가할 때 초기 수소장입량에 따른 출력의 변화를 조사하여 최적화한 후 송풍량, 가열 온도 등을 변화시키면서 시스템 출력을 최적화해야한다.

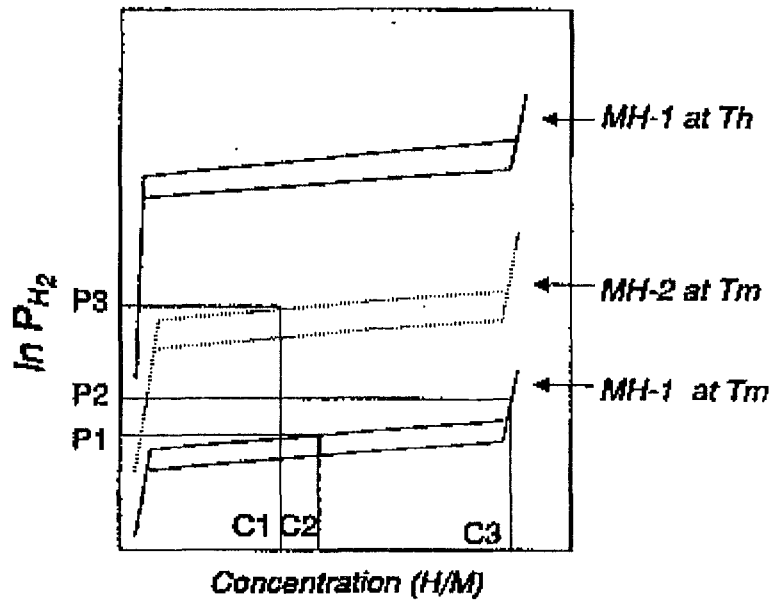


Fig. 56 Schematic of P-C-T curves to represent the dependence of the maximum available hydrogen content on the initial charging state of hydrogen

제 3절 MHHP 난방시스템의 작동실험 결과

MHHP가 반복 작동되는 동안 heating time과 cooling time에서 다음의 조건을 만족해야 최대 난방 출력을 얻을 수 있다.

- 1) heating time 때의 수소이동량 = cooling time 때의 수소이동량
- 2) 단위시간당 수소이동량이 최대로 되는 heating time과 cooling time 선정

본 연구에서는 위의 조건을 실험적으로 확립하기 위해 가열온도, 풍속, cycle time 및 초기 수소 장입량 등을 변화시키며 MHHP를 작동한 후 최적의 난방출력 구하는 연구를 수행하였다.

Fig. 57에 본 연구의 2차년도에 얻은 고온부 및 저온부 반응관의 온도분포를 나타내었다 2차년도의 최적 작동조건은 다음과 같다. 고온부 반응관을 가열할 때에는 히터의 온도조절기를 이용하여 200 °C로 설정하였으며, 외부의 공기를 12 m³/min (1 m/sec)로 송풍하여 고온부반응관을 가열하였다. 이때 고온부 반응관을 통과한 열원의 최고 온도는 180°C 이었다. 냉각시에는 실온의 공기를 46 m³/min (4 m/sec)의 속도로 송풍하였으며 저온부 반응관의 경우 23 m³/min (2 m/sec)으로 송풍하였다. 2차년도에는 저온부 반응관을 통과한 약 27 °C의 공기는 heating period 에는 약 60°C 까지 가열되었으며, cooling period 에는 약 10°C 까지 냉각되었다. 2차년도에서는 고온부 반응관과 저온부 반응관이 각각 1개로 시스템이 구성되어 있기 때문에 Preheating과 Precooling 방법을 도입하여 수소의 구동력을 크게 하였다.

Preheating 과 Precooling 방법을 도입한 2 차년도의 시스템에서는 heating time 과 cooling time이 7분으로 동일할 때 저온부와 고온부 반응관의 최대출력값 173, 503 kcal/kg-alloy.h을 각각 나타냈으며 이때 반응관에 장입한 초기 수소압력은 2 atm 이었다. 폐열원을 대신하여 사용한 전기 heater의 용량은 27 KW이고 2차년도에 개발된 난방시스템의 COA는 1.2 였다. 시스템출력은 29,000 kcal/h을 얻어 2차 년도의 목표를 달성하였다.

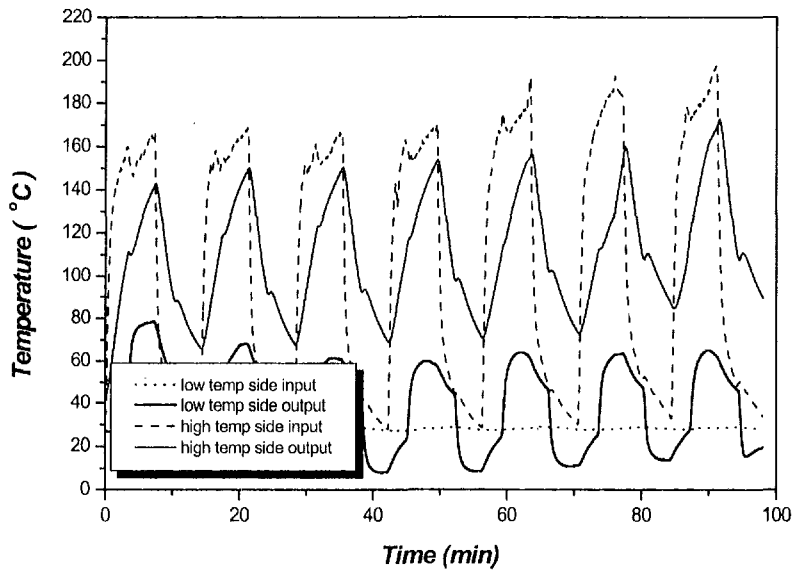


Fig. 57 The temperature profiles during operating condition

1차년도에 비해 저온부열교환기의 난방출력을 크게 증가시킬 수 있었는데 이는 열교환기 제작에 있어 열교환기/합금의 무게비를 현저히 감소시킴으로서 열전달이 크게 증가하였기 때문이다. 하지만 여전히 고온부와 저온부의 출력에 차이가 있고 장기적인 시스템 출력 및 안정성 측면에 대한 연구가 부족하며 출력/투입에너지 비인 COA가 1.2 정도로 이론적으로 가능하다고 알려진 1.8에 여전히 못미치고 있다.

Fig. 58과 Fig. 59는 본 과제의 최종 단계인 3차년도 시스템의 고온부와 저온부 부분의 온도분포를 나타낸 것이다. 3차년도에서는 4개의 반응관을 이용하여 1, 2차년도와는 달리 연속적으로 난방이 가능한 온도 분포를 얻을 수 있었다. 이때 고온부 반응관을 가열할 때는 폐열공급장치인 히터의 온도를 180 °C로 설정하고 외부의 공기를 25 m³/min(2.5 m/sec)로 송풍하여 고온부 반응관을 가열했으며, 냉각시에는 실온의 공기를 50 m³/min (7 m/sec)의 속도로 송풍하여 가열된 고온부의 반응관을 냉각시켰다. 저온부 반응관의 경우에는 고온부 반응관에서 저온부 반응관으로 수소가 이동할 때 저온부 반응관에서 발생한 반열반응을 이용하여 난방용으로 사용하였으며, 난방시 외부의 공기를 21.6 m³/min(3m/sec)로 송풍하였으며, 수소를 저온부에서 고온부로 이동시키는 source로 사용될 때에는 36 m³/min(5 m/sec)로 송풍하였다. 저온부 반응관을 통과한 약 30 °C의 외부 공기는 heating period에는 최고 57 °C까지 가열되었으며, cooling period에는 최저 24 °C까지 냉각되었다. 3차년도의 저온부 반응관은 2차년도의 저온부 반응관에 비해 cooling period 시 높은 온도를 유지할 수 있는 이유는 수소의 이동을 빠르게 하기 위하여 외부의 공기를 강하게 불어 주었기 때문으로 사료된다. 또한 3차년도의 시스템은 4개의 반응관을 이용하여 연속적인 구동이 가능하므로 고온부 반응관을 식힐 때, 즉 저온부에서 고온부 반응관쪽으로 수소가 이동될 때의 cycle time 동안 난방 기관으로 할 수 있다. 즉 160 °C 가까이 가열된 cooling period 시의 고온부 반응관은 저온부에서 고온부로의 수소이동을 위하여 급속히 식혀 주어야 하며 수소의 이동에 의하여 고온부 반응관에서는 수소화 반응열을 방출하게 된다. 이때 발생하는 열은 순수하게 반응관이 식으면서 발생하는 열과 수소화 반응열 이므로 난방시스템에 이용할 수 있다(Fig. 60). 이와 같은 시스템의 구성은 적은 양의 합금으로도 많은 난방 출력을 발생 시킬 수 있는

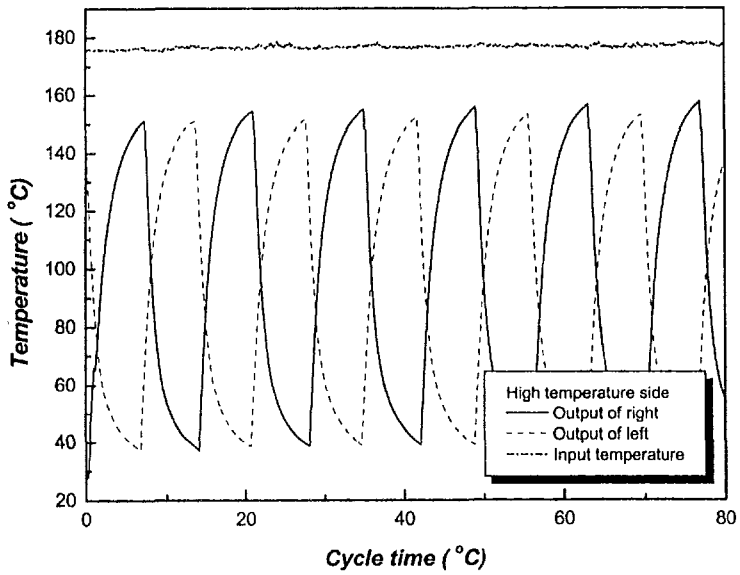


Fig. 58 The temperature profiles in high temp. side during operating condition

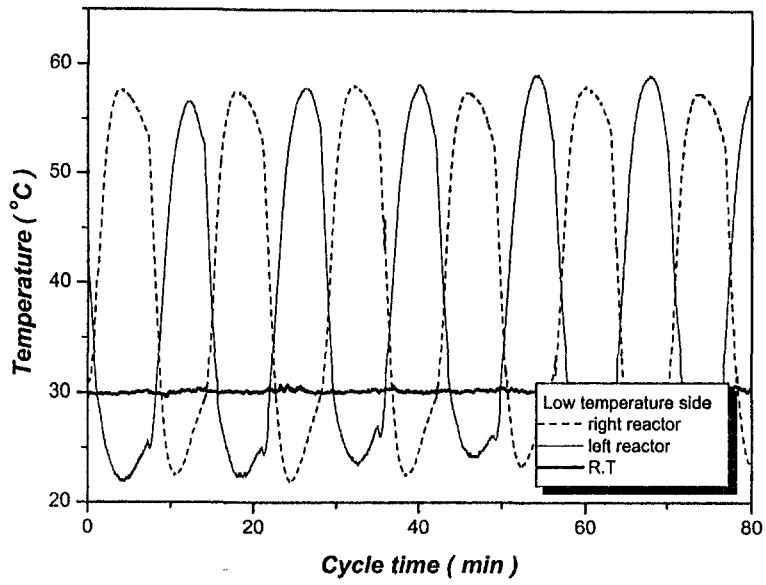


Fig. 59 The temperature profiles in low temp. side during operating condition.

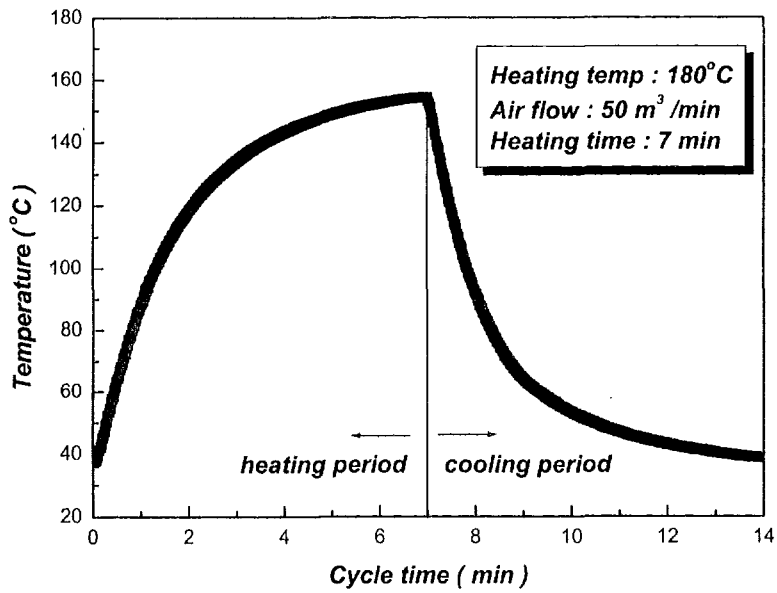


Fig. 60 The temperature profiles in high temp. side during 1 cycle

장점을 가지고 있다. 이때 측정된 고온부의 경우 출력이 853 kcal/kg-alloy · hr로 1, 2차년도의 출력에 비해 매우 높은 출력을 나타내었다.

위와 같은 조건으로 실험했을 때의 반응관 내부 압력의 변화를 Fig. 61 에 나타내었다. 고온부와 저온부 반응관 사이의 수소통로를 모두 개방하고 초기 수소압력을 3.5 atm으로 채운 후 측정한 결과이다. 반응관내부의 수소압력은 좌우 반응관이 거의 비슷하였으며, heating period에는 최고 11 atm, cooling period 에는 약 1.8 atm 의 범위에서 작동하였다. Cooling period시 초기 수소압력보다 낮은 기압이 형성되는 이유는 저온부 반응관에 있는 수소가 고온부 반응관으로 전부 이동하지 못하고 저온부 반응관내의 수소저장합금과 결합되어 있기 때문으로 사료된다. Fig. 62 에 고온부 반응관의 가열 온도에 따른 내부 압력 변화를 나타내었다. 내부의 압력은 가열온도가 높을수록 증가하였으며 본 실험에 사용된 수소저장합금의 평형 압력이 저온부반응관의 경우 6-7 기압 사이이므로 합금내에 수소가 완전히 장입되기 위해서는 적어도 10 기압 이상의 압력이 필요하다. 이와 같이 두 반응관 사이를 흐르는 수소의 이동량은 시스템 출력을 결정하는 중요한 요인이 된다. 시스템이 최대의 출력을 나타내기 위해서는 heating time 때의 수소이동량과 cooling time 때의 수소이동량이 같아야 하며 또한 최대의 양이 흘러야 한다. 본 실험에서는 고온부 반응관을 저온부 반응관보다 크게 하여 고온부에서 저온부반응관쪽으로 충분한 양의 수소가 흐르도록 제작하였으며 cycle 변화시 시스템이 작동하는 동안 수소의 이동에 영향을 미치는 저온부 및 고온부 반응관에서의 풍속 및 폐열의 온도의 일정하게 하였다.

1. 초기 수소장입량의 영향

Fig. 63 은 고온부 반응관의 heating time 및 cooling time을 7분으로 하고, 폐열의 온도를 온도조절기를 이용하여 180 °C로 설정한 후, 송풍량을 30 m³/min(2.5 m/sec)로 송풍했을 때 초기 수소장입량의 변화에 따른 고온부 반응관에서 저온부 반응관으로 흐르는 유효수소이동량을 나타내었다. 수소장입량은 일반적으로 H/M 또는 wt%로 표시하지만 본 시스템에 사용된 전체 수소량을 보다 정확하게 표기를 위하여 수소장입압력으로 나타내었다. 수소장입압력이 3.5 atm일 때 유효수소이동량이

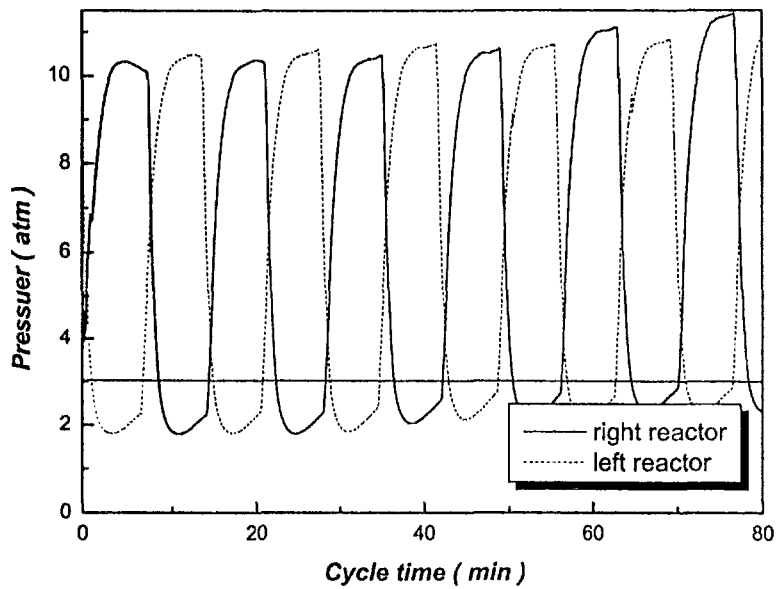


Fig. 61 The pressure variation in reactor during operating condition

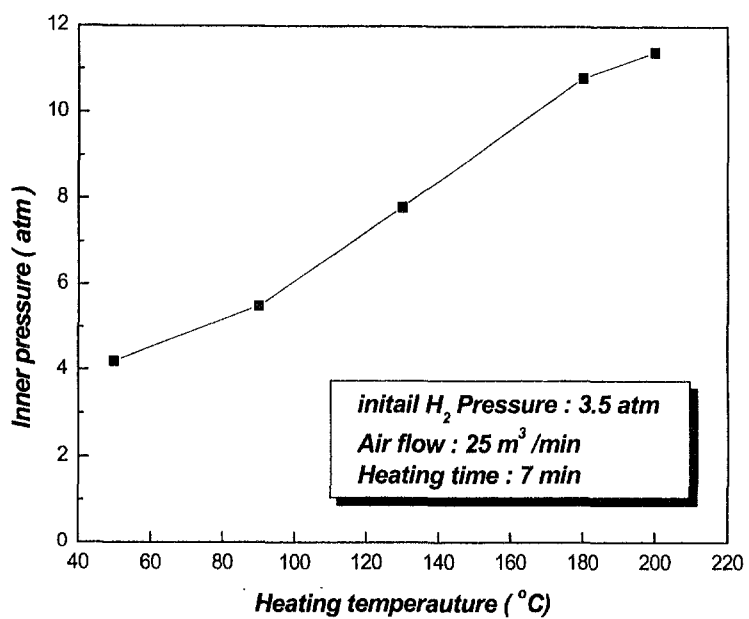


Fig. 62 The inner pressure vs. various heating temperature

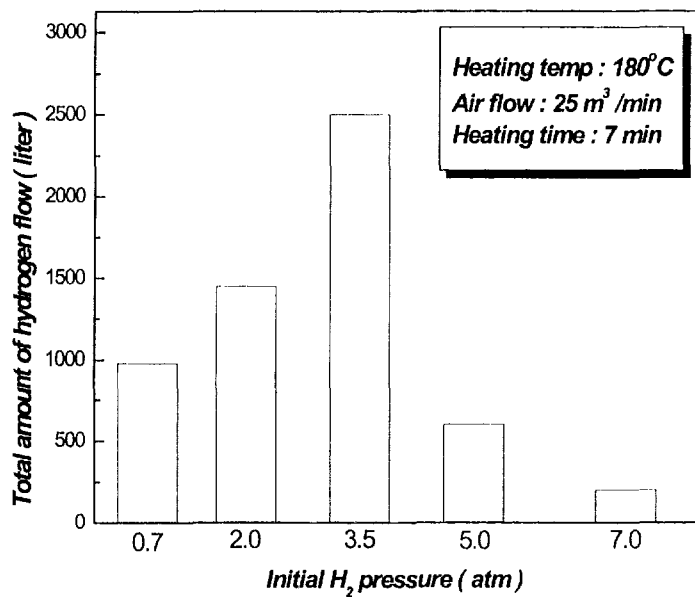


Fig. 63 The hydrogen flow amount with heating time at various initial hydrogen pressure.

최대값을 나타내었다. 실험 초기에 고온부 반응관 내부에 수소를 3.5 atm 이상으로 장입한 경우에는 유효수소이동량이 오히려 감소하며 반응관 내부압력이 급격히 증가하였다. 이러한 이유는 초기 수소장입량이 많을 경우 고온부뿐만 아니라 저온부 반응관의 합금과도 수소가 결합되어 가열시 고온부 합금에서 빠져나온 수소가 저온부 합금으로 모두 흡수되지 못하고 열교환기 내부에 적체되기 때문이다. 이러한 결과는 본 연구에 사용된 합금의 P-C-T 곡선의 결과와 잘 일치하는 것을 알 수 있다.

2. 고온부 온도와 공기 송풍 속도의 영향

다른 조건은 일정하게 유지한 후 고온부 온도를 달리하여 시스템을 작동하였을 때의 결과를 Fig. 64에 나타내었다. 고온부 온도가 높을수록 출력은 증가하며 고온부 온도가 190 °C 이상이 될 때 증가경향이 둔화된다. 수소이동량도 난방출력과 같은 거동을 보이며 190 °C까지 증가율이 크다가 190 °C 보다 높은 온도에서는 증가율이 감소하였다. MHHP 시스템은 온도구배에 의한 수소압력차에 의해 이동하게 되는데 일정 이상 온도가 되면 수소이동의 구동력이 확보가 되어 그 이상의 온도로 가열하는 것은 불필요함을 알 수 있다. Fig. 65는 heating source의 온도를 변화시켰을 때 고온부 반응관의 출력을 나타낸 것이다. 온도가 증가할수록 출력도 증가하는 경향을 볼 수 있다. 고온부 반응관의 출력은 크게 반응관의 가열온도에 의존하며, 수소화반응 열은 반응관이 식는 속도를 유지시키는 역할을 하는 것으로 사료된다. Fig. 66은 각각의 고온부 온도에서 heating time 동안 이동한 수소량을 도시한 것으로 180 °C까지는 이동하는 수소량 및 이동속도가 증가하며 그 이상의 온도에서는 이동속도는 증가하는 반면 최대 이동량은 거의 일정하였다. 유효수소이동량이 최대로 되는 200 °C로 고온부 반응관을 가열할 때 합금 무게당 저온부의 경우 최대 183 kcal /kg-alloy · h, 고온부의 경우 853 kcal/kg-alloy · hr의 출력을 얻을 수 있었다.

3. Cycle time의 영향

총 cycle time(τ)는 고온부 반응관을 가열하는 시간인 heating period(τ_h)와

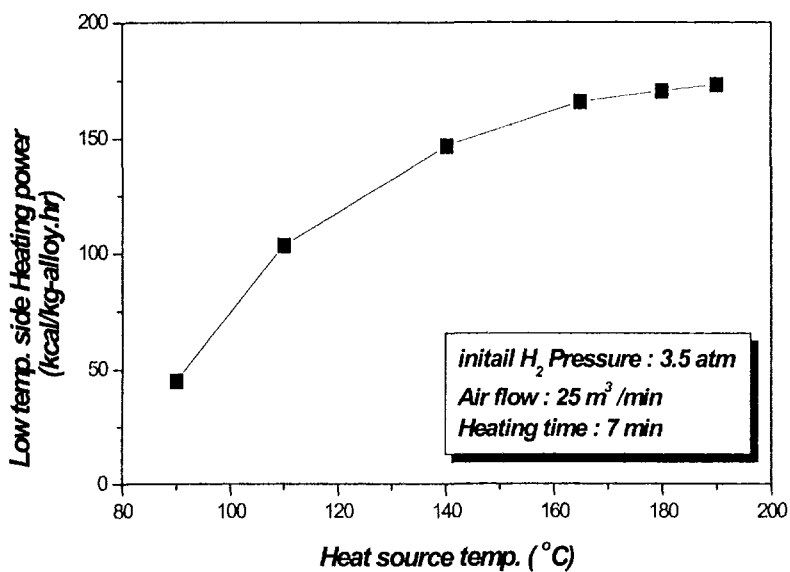


Fig. 64 The effect of temperature at high temp. side on the heating power

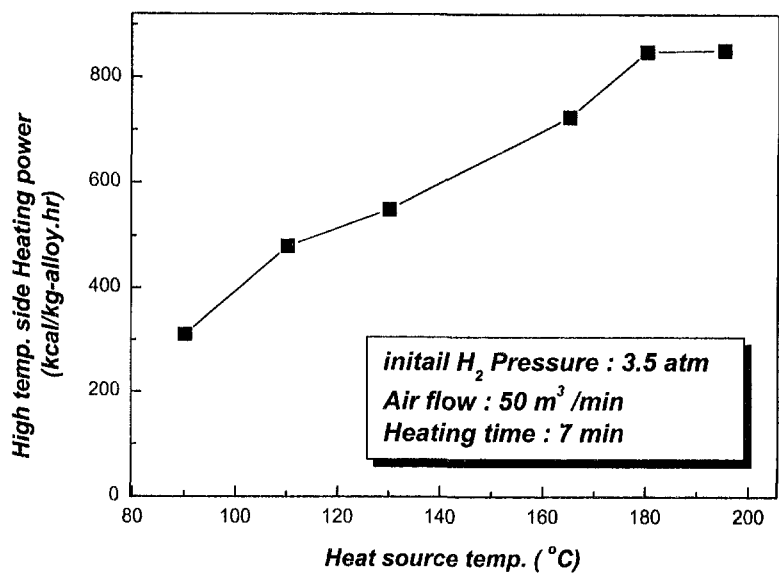


Fig. 65 The effect of heat source temperature on the heating power at high temp. side

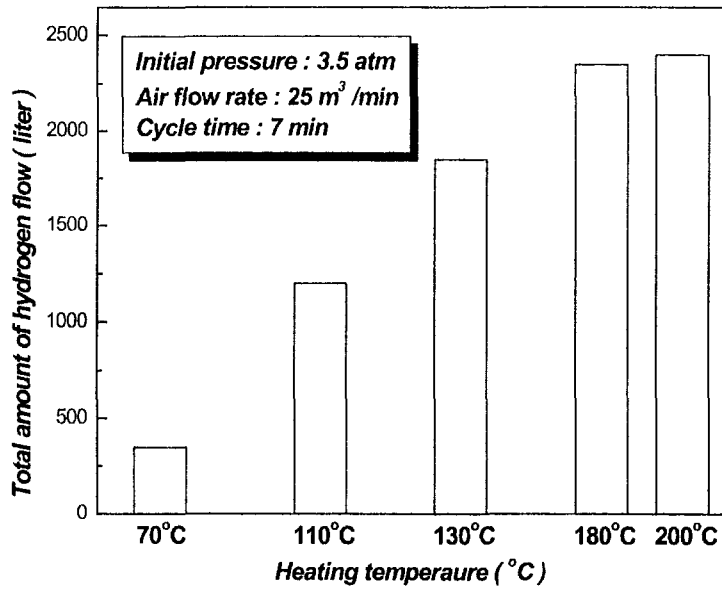


Fig. 66 The hydrogen flow amount at various heat source temperature in high temp. side

고온부 반응관을 냉각하는 시간인 cooling period(τ_c)로 구성된다. 이때 heating 시와 cooling 시 반응관의 온도 및 압력상태가 다르므로 수소반응 kinetics는 다르게 나타난다. 또한 cyclic 조건에서는 heating time이 끝날 때와 cooling time이 시작할 때 온도, 압력상태는 일치하게 된다.

Fig. 67 은 다른 조건을 고정한 후 heating time과 cooling time을 동시에 변화하면서 MHP를 작동하였을 때, 각각의 cycle time에서의 난방출력을 나타낸 것이다.

Cycle time에 따른 난방 출력은 heating time과 cooling time 모두 최대화 거동을 보이고 있다. 이는 초기에 cycle time이 증가하면 수소화반응시간이 증가하여 반응이 충분히 일어나므로 증가하지만, 일정시간 이상에서는 단위 시간당 cycle수가 감소하기 때문이다. 본 연구의 최종 단계인 3차년도 시스템에서는 heating time과 cooling time이 7분으로 동일할 때 저온부반응관의 최대출력값 182, kcal/kg-alloy.h을 나타낸 후 감소하는 경향을 보인다. 종합하면 3차년도 난방시스템의 최적작동조건은 가열 및 냉각시간이 각 7min, 초기 수소장입압력이 3.5 atm, heating 온도 180 °C, 풍속이 저온부 3 m/s, 고온부 7 m/s 이었다.

최적 조건에서 cycle이 진행됨에 따른 출력거동을 나타낸 것이다. 이때 폐열원을 대신하여 사용한 전기 heater의 용량은 50 KW이고 난방시스템의 COA는 1.4 이다.

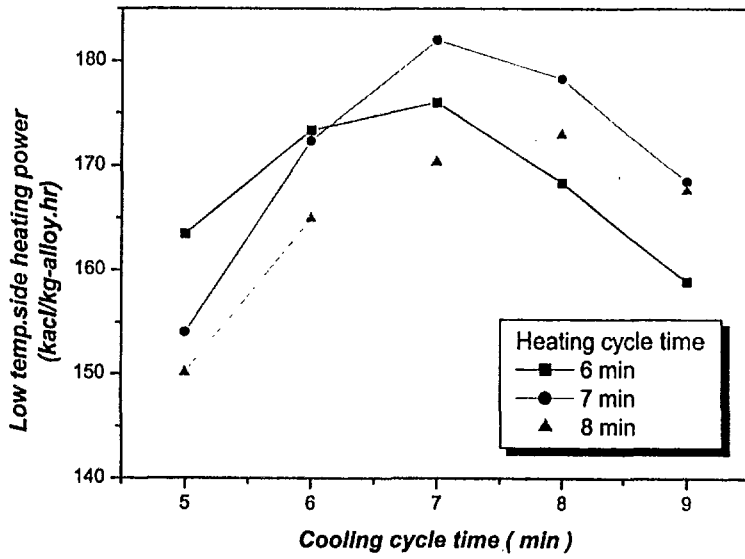


Fig. 67 The effect of cycle time on the heating power of MHHP

제 5장 MHHP 난방시스템의 현장평가

1. 실험 방법

본 과제 의 마지막 최종 목표는 60,000 kcal / h의 출력을 갖는 MHHP 난방 시스템을 제작하여 시설원예용으로서 실용화가 가능한지를 평가하고 조사하는데 있다.

3 차년도 의 시스템 제작완료시기가 7월 중순경으로 대형 보일러를 이용한 온실내에서 의 실증테스트는 어려움이 있기 때문에 본 과제 의 협력기업인 (주) 에이콘의 협조를 얻어 산업현장에 MHHP 난방시스템을 설치하여 시스템 성능을 test 하였다.

열원으로서 는 (주)에이콘의 현장에서 시스템에서 필요로 하는 180℃ 폐열보다 낮은 130℃의 폐열을 지속적으로 공급받았다. Fig. 68에 현장에 설치된 시스템의 개략도를 나타내었다. 폐열 및 외부 공기의 이동통로인 duct 의 외부는 유리섬유로 보온하여 열이 외부로 빠져나가지 않도록 하였으며, duct내에 설치되어 있는 뎀퍼의 작동은 solenoid valve를 이용하여 공기의 흐름을 변화시켰으며 이때 사용된 gas는 argon을 이용하였다. 시스템의 모든 동작은 컴퓨터를 이용하여 제어하였다.

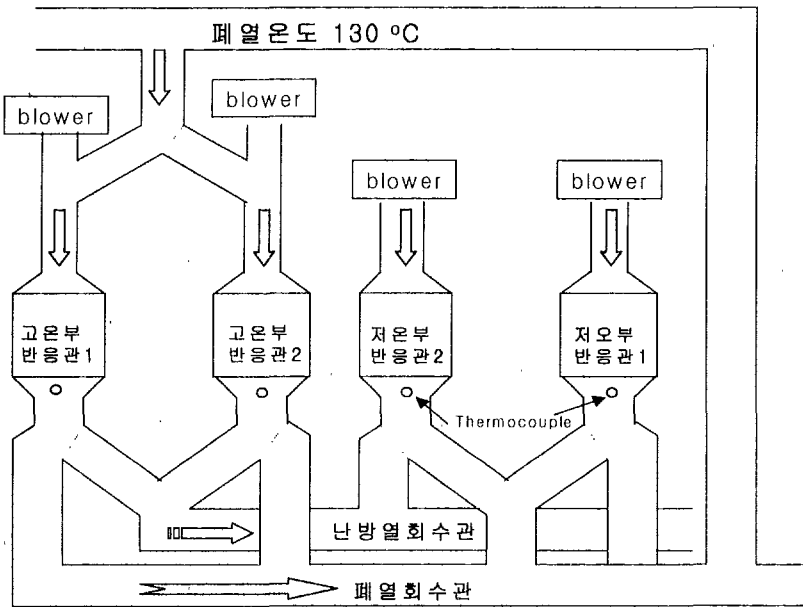


Fig. 68 Schematic diagram of NHP heating system

2. 실험결과

현장평가에서 나타난 MHHP 난방시스템의 최적 작동 조건은 다음과 같다.

Heat source temperature : 130 °C

Initial input H₂ pressure : 3.5 atm

Air flow rate - High temp. side : 4m / sec

Low temp. side : 7 m / sec

Cycle time - heating time : 7 min

cooling time : 7 min

수소가 이동할 수 있는 구동력으로 작동되는 폐열원의 온도가 130 °C이기 때문에 고온부 및 저온부에서 발생하는 수소화반응열은 4장의 결과와 비교할 때 크게 감소하였다. Fig. 69에 고온부반응관에서 발생하는 온도분포 곡선을 나타내었다. 고온부 반응관은 폐열에 의해 최대 128 °C 까지 가열되었으며, 냉각시 36 °C까지 냉각되었다.

저온부 반응관의 경우 수소의 이동에 의해 최고 46 °C까지 상승하였으며 coling period시 약 27 °C까지 냉각되었다(Fig. 70). 이때 계산된 저온부 반응관 및 고온부 반응관의 출력은 136 kcal/ kg-alloy · h, 732 kcal/kg-alloy · h이었다.

최적의 작동조건으로 시스템을 구동시켰을 때 고온부 및 저온부 반응관에 걸리는 압력은 최대 8.5 기압으로 반응관내의 수소저장합금이 완전 반응할수 있는 10 atm 이상의 압력에는 미치지 못하였다(Fig. 71). 이러한 이유는 4장에서 설명한 바와 같이 폐열의 온도가 130 °C로 낮기 때문이며, 낮은 폐열의 온도는 시스템 출력에 직접적인 영향을 미치는 것을 알 수 있다.

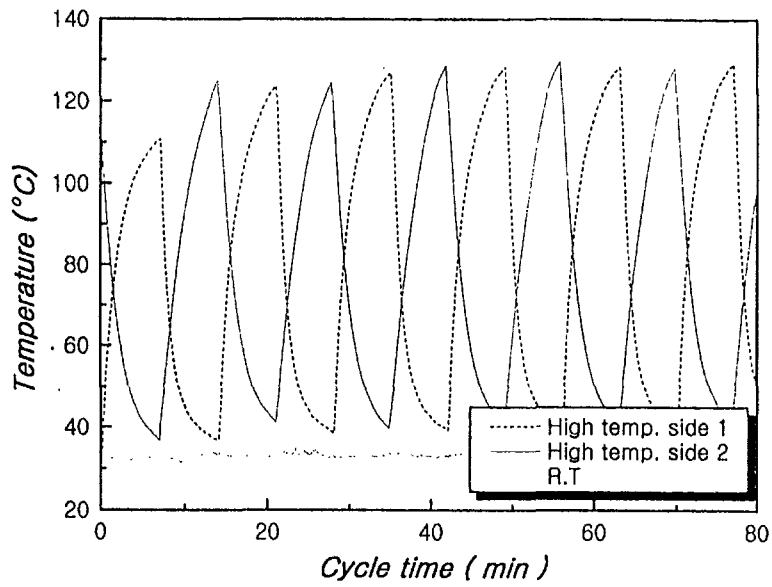


Fig. 69 The temperature profiles in high temp. side during operation condition

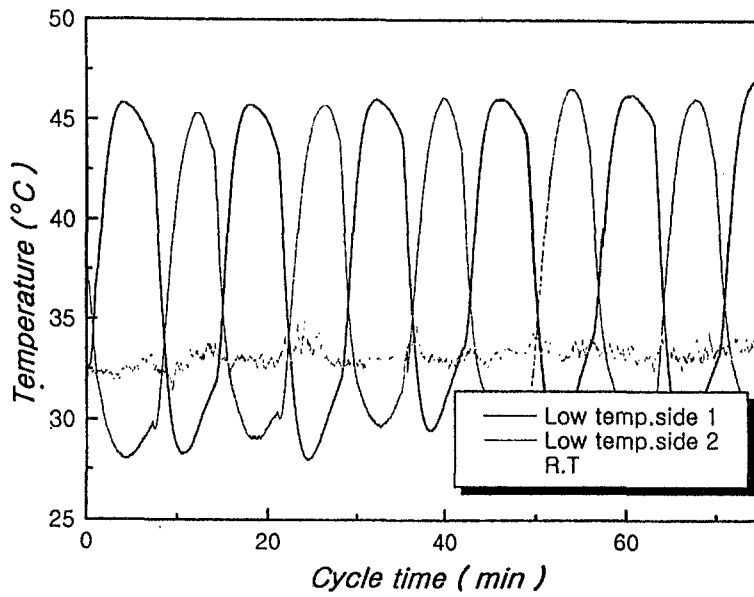


Fig. 70 The temperature profiles in Low temp. side during operation condition

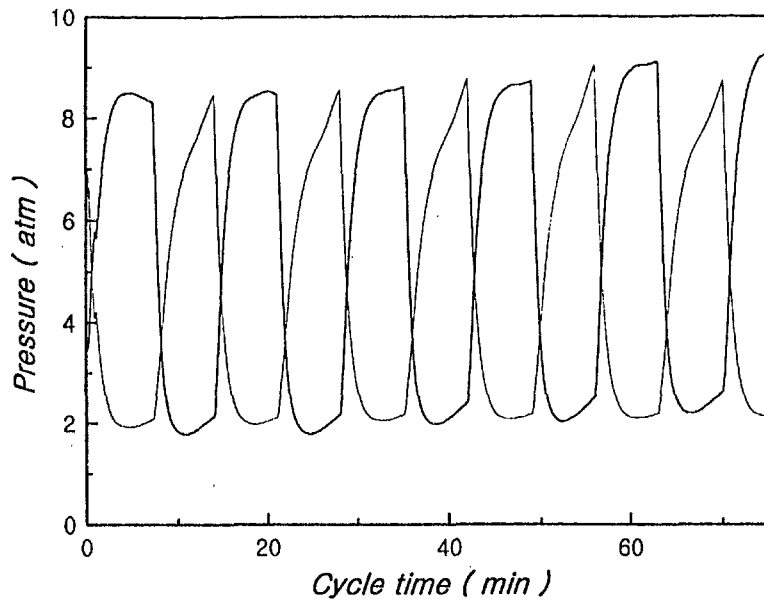


Fig. 71 The pressure profile during operation condition

제 6 장 결 론

본 과제외 연구 수행 결과 60,000 kcal /h 의 출력을 갖는 MHHP 난방시스템을 개발 할수 있었다. 이때 저온부반응관은 최대 182 kcal /kg-alloy · h의 출력을, 고온부반응관은 최대 853 kcal/kg-alloy · h의 출력을 가지고 있다.

1. 시스템의 저온부와 고온부에 사용된 수소저장합금은 Zr계 합금으로 대량 용해하여 사용하였다. 저온부 합금으로는 1차년도의 $Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{0.65}Fe_{1.35}$ alloy의 조성비를 변화시켜 개발한 5 - 7 기압사이의 평탄압력을 갖는 $Zr_{0.9}Ti_{0.15}Cr_{0.6}Fe_{1.45}$ ($AB_{1.95}$) alloy를 사용하였으며, 고온부 합금으로는 0.1-0.3기압 사이의 평탄압력을 갖는 $Zr_{0.9}Ti_{0.1}CrFe$ alloy를 사용하였다. 따라서 고온부와 저온부 반응관사이의 압력차가 5 - 7 기압이상인 합금쌍을 선정함으로써 수소이동의 구동력을 증가시켜 난방효율을 극대화 되도록 하였다.

2. 본 연구에서 개발된 Ti계 합금($Ti_{0.75}Zr_{0.25}Mn_{0.8}Cr_{1.05}Cu_{0.05}V_{0.1}$)은 sloping과 hysteresis가 작아서 난방시스템에 우수한 특성을 보였으며, 저장용량도 1.9 wt%로 매우 높았으며, 가역수소저장용량도 1.2 wt%로 기존에 개발된 수소저장합금보다 우수하였다. 또한 평탄압력이 3-8기압 사이에 있어 MHHP의 저온부 합금으로 사용하기에 적합한 합금이다. 따라서 본 시스템의 고온부 합금인 $Zr_{0.9}Ti_{0.1}CrFe$ 합금과 함께 사용한다면 높은 시스템 출력을 얻을수 있을것으로 예상된다.

3. 합금의 대량 용해시 arc-melting을 통한 소량 용해 시의 95% 성능을 보유하는 대량 용해 조건을 확립하였다. 대량용해된 합금의 냉각 방법으로는 노냉방법을 택하였으며, 합금은 Fe, Cr, Zr, Ti 순으로 장입하였다.

합금의 수명특성을 살펴보기 위하여 반복적인 수소 흡/방출 실험을 수행하였다. 실험조건은 200 °C에서 3분간 가열하여 수소를 방출시키고 2분동안 상온으로 냉각하여 수소를 흡수시키도록 하였다. 고온부와 저온부의 수명특성 평가 결과 20,000 사이클

위의 최적의 작동조건에서 MHP를 작동할 때 고온부에서 저온부로 수소이동량은 약 2500 liter 이었으며, 최대 출력은 합금 무게당 저온부의 경우 최대 183 Kcal/kg-alloy·h, 고온부의 경우 853 kcal/kg-alloy·h의 출력을 얻을 수 있었다. 따라서 시스템의 전체 최대 출력은 본 연구의 최종 목표인 60,000 kcal/h (60,330 kcal/h)를 달성 할 수 있었다.

참고 문헌

1. D. M. Gruen, I. Sheft, J. Less-Common Metals, 74 (1980) 401
2. M. Kawanura, S. Ono, S. Higano and K. Kamino, J. Less-Common Metals. 89 (1983) 359
3. Y. Fukai and K. Watanabe, J. Less-Common Metals, 88 (1982) 27
4. K. Watanabe, Y. Saito and Y. Fukai, J. Less-Common Metals, 88 (1982) 43
5. M. Miyamoto, K. Yamaji and Y. Nakata, J. Less-Common Metals, 89 (1983) 111
6. P. D. Goodell J. Less-Common Metals, 89 (1983) 117
7. A. Nonnen Macher and M. Groll, Proc. Int. Sym. on Metal-Hydrogen Systems.
8. T. Nishizaki, K. Miyamoto and K. Yoshida, J. Less-Common Met., Vol. 89 (1983) 559
9. A. N. Podgorny and V. VSolovei, Proc., 5th world Hydrogen Conf. Toronto, Canada, Vol. 3 (1984) 1317
10. S. Suda, N. Kobayashi and K. Yoshida, J. Less-Common Met. 73 (1980) 119
11. D. Shaltiel, J. Less-Common Metals, (1978) Vol. 64, p407
12. D. P. Shoemaker, C. B. Shoemaker, J. Less-Common Metals, (1979) Vol. 68, p 43
13. D. G. Westlake, J. Less-Common Metals, (1983) Vol. 91, p 1
14. C. B. Magee, J. Less-Common Metals 72 (1980) 273
15. C. E. Lundin, F. E. Lynch and C. B. Magee, J. Less-Common Metals, 56 (1977) 19
16. D. G. Westlake, J. Less-Common Metals, 73 (1983) 1
17. S. G. Lee, M. S. Thesis at KAIST (1991)
18. Y. Osumi, H. Suzuki, A. Kato, M. Nakane and Y. Miyake, Nippon Kakaku Kaishi, J. Less-Common Metals, 45 (1971) 18
19. T. Nishizaki, K. Miyamoto and K. Yoshita, J. Less-Common Metals. 89 (1983)

20. 산업연구원 기술정보시리즈 17호 “수소저장합금의 특성과 응용” (1988)
21. E. L. Huston and G. D. Sandrock, *J. Less-Common Metals* 74 (1980) 435
22. D. G. Ivey and D. O. Northwood, *Hyd. Energy Progress V*, 1984 p 1935
23. J. M. Park and J. Y. Lee, *J. Less-Common Metals*, 167 (1991) 245
24. P. Dantzer and E. Orgaz, *Int. J. Hyd. Energy* 11, 12(1986) 797
25. H. J. Ahn and J. Y. Lee, *Int. J. Hyd. Energy* 16 (1991) 93
26. M. H. Mendelsohn, D. M. Gruen and A. E. Dwight, *Adv. Chem. Ser.*, 173 (1979) 279
27. E. L. Huston and G. D. Sandrock, *J. Less-Common Met.* 74 (1980) 435
28. G. G. Libowitz and J. J. Maeland, *J. Less-Common Met.* 131 (1987) 275
29. H. Choi and A. F. Mills, *J. Thermophysics* 5(2) (1992) 135
30. S. Suda, *J. Less-Common Met.* 104 (1984) 211
31. M. ron, *J. Less-Common Met.* 104(1984) 259
32. k. H. Kim and J. Y. Lee, *Acta metallurgica et materialia* Vol. 42, No. 9, pp. 3157-3161 (1994)
33. M. Groll, W. Supper, U. Mayer and A. Nonnenmacher, *Proceeding of the 5th World Hydrogen Energy Conference, Canade, 15-20, (1984), 1359*
34. H. H. Bjutstrom, Y. Komazaki and S. Sude, *J. Less-Common Metals*, 131 (1987) 225
35. M. Groll, W. Supper, U. Mayer and O. Brost, *Int J. Hydrogen Energy*, 12 (1987) 89
36. U. Mayer, M. Groll, W. Supper, *J. Less-Common Metals*, 131 (1987) 235
37. Da-Wen Sun, S. J. Deng, *J. Less-Common Metals*, 141 (1988) 37
38. A. Isselhorst, M. Groll, *JALCOM* 231 (1995) 888-894
39. M. Nagel, Y. Komazaki and S. Suda, *J. Less-Common Metals*, 120 (1986) 45
40. M. Nagel, Y. Komazaki and Y. Matsubara and S. Suda, *J. Less-Common Metals*,

123 (1986) 47

41. S. Suda, Y. Komazaki and N. Kobayashi, *J. Less-Common Metals*, 89 (1985) 1305
42. 熱傳達, 이승봉, 오상헌, 원성필 共著, 신성출판사 (1990) p. 178
43. 熱傳達, 이승봉, 오상헌, 원성필 共著, 신성출판사 (1990) p. 152
44. P. S. Rudman, *J. Appl. Phys.* 50(11) (1979) 7195
45. X. L. Wang and S. Suda, *JALCOM* 184 (1992) 109
46. M. Gambini, *Int. J. Hydrogen Energy* 19 (1994) 67
47. M. Gambini, *Int. J. Hydrogen Energy* 19 (1994) 81
47. A. Jemini and S. B. Nasrallah, *Int. J. Hydrogen Energy*, 20 (1995) 43
49. C. N. Park and J. Y. Lee, *J. Less-common Metals* 83 (1982) 39
50. M. A. El-Dsairy, I. A. El-Dsery and M. A. Hassan *Int. J. Heat Mass transfer*. 36 (1993) 17