

## 금속수소화물을 이용한 냉열발생형 열펌프의 성능

朴 榮 教, 駒 崎 良 夫\*, 須 田 精 二 郎\*  
檀國大學校 工業化學科, \* 工學院大學校 化學工學科

### Operating Performance of Metal Hydride Heat Pump for Cooling

C.K.Park, Y.Komazaki\* and S.Suda\*

*Dept. of Industrial Chem., Dankook Univ.*

*\* Dept. of Chem. Eng., Kogakuin Univ.*

**Abstract** : The operational characteristics of a metal hydride heat pump system are strongly dependent on the amount of hydrogen gas transferred by hydriding and dehydriding reactions between the reactors under dynamic conditions. A new metal hydride heat pump combined with hydrogen compressor was constructed and the dependency of its operating conditions on such as cycle time, amount of hydrogen to be transferred between two reacting metal hydride reactors, operating temperature, and heat transmission characteristics of the reactors was investigated to find the optimum operating efficiency. These conditions were also evaluated in connection with the cooling output and hydrogen compressor connected to the system in order to enhance the total efficiency.

### 1. 서 론

최근 금속수소화물을 이용한 응용시스템에 대한 연구가 히트펌프를 중심으로 활발히 진행중이다. 금속수소화물을 이용하는 히트펌프는 금속수소화물의 생성, 분해반응에 수반하는 발열, 흡열현상을 이용하는 것으로서 이 반응은 가역성이 높고 반응성이 빠르다는 점이 특징이다.

금속수소화물 히트펌프는 2종류 이상의 금속수

소화물 간에 수소의 이동을 매개로 사이클을 구성하여 저온 또는 고온을 얻는 케이컬히트펌프의 일종이다. 특히 무공해 에너지원인 수소를 이용하는 금속수소화물 히트펌프는 가장 실용화가 주목되는 분야중의 하나로써 최근까지 꽤 많은 연구가 이루어져 왔으나<sup>1)-3)</sup> 아직까지 실용화되었다는 보고는 없다. 그러나 근래들어서 컴퓨터 시뮬레이션을 이용한 시스템의 적정화가 이루어지고 있고,<sup>4)</sup> 한편으로는 수소전달과정을 개선하기 위

해서 3종류의 금속수소화물을 이용한 다단사이클에 대한 연구도 보고되고 있다.<sup>3)</sup> 그러나 아직까지 수소압축기를 사용하여 수소의 흐름을 강제적으로 일으키게 하는 강제순환형에 대한 연구는 보고된 바가 없다. 본 연구에서 취급한 히트펌프는 냉열 발생형 펌프를 수소압축기와 조합시켜, 수소의 강제순환을 일으키게 하는 강제순환식 히트펌프(EMHHP)이다. 실험장치는 2쌍의 금속수화물 반응기를 이용하여 80°C의 열원으로 부터 -15°C의 냉열을 연속적으로 발생하도록 설계하였으며, 실제 조업에 필요한 자료를 얻기 위하여 파일럿플랜트 규모로 건설하여 금속수소화물의 특성 및 사이클시간 등 여러 조업조건이 히트펌프의 성능에 미치는 영향을 검토함으로써 연속조업의 실증 및 작동특성을 파악하고, 아울러 수소의 동적이동상태에서 열역학적 관수들의 미치는 영향도 검토하고자 하였다.

## 2. 작동원리

일반적으로 금속수소화물 히트펌프에서 수소의 이동은 수소화 및 탈수소화 반응에 따른 동압차에 의해 이루어진다. 본 연구에서는 2종류의 금속수소화물을 채운 2쌍의 같은 반응기, 즉 고압측 반응기쌍, 저압측 반응기쌍사이에 출력과정과 재생과정이 서로 교대로 반복되도록 결합시켜 연속출력이 가능하도록 하였다. 또한 이의 순환과정은 수소압축기의 조합과정에 따라 2가지 작동형태(출력과정 또는 재생과정 조합)로 가동하도록 구성하였다.

수소압축기를 재생과정에 조합시키는 경우 수소는 저압반응기에서 고압반응기로 강제적으로 이동되며, 다른 한쌍의 반응기는 동압차에 의해서 흐르도록 되어있다. 그림 1에 수소압축기를 재생과정에 부착시킨 경우에 냉열발생사이클의 열역학적 관계를 보여주고 있다. 온도조건은 고온열원온도  $T_h=358K$ , 대기방출온도  $T_m=308K$ , 냉열발생온도  $T_l=248K$ 이다. 작동원리는 1)  $T_l$ 에 있는

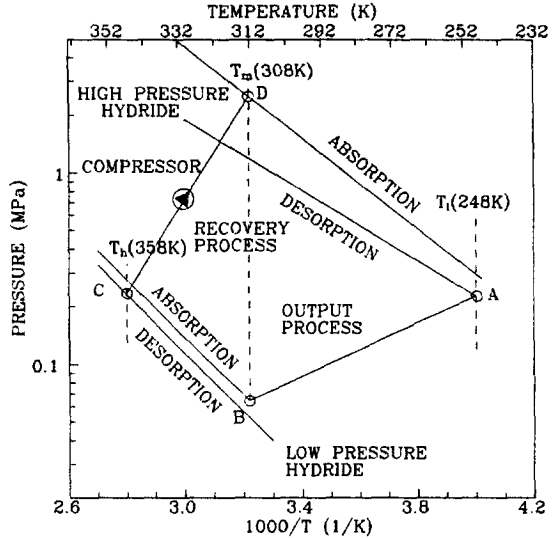


Fig. 1 Operating cycle of an EMHHP in the cooling mode ; hydrogen compression in the recovery process.

고압반응기(A)내의 수소가 방출되면서 주변(surrounding)으로부터 흡열반응에 의해 열을 흡수한다. 2) 수소는  $T_m$ 의 저압반응기(B)와의 동압차에 의해 반응기 B로 흐른다. 3) 반응기 B는 수소화 반응에 의해 주위에 열을 방출하며 이 과정을 출력과정이라 부른다. 4) 출력과정이 종료후 저압반응기 C에 고온열원  $T_h$ 에 있는 폐열을 공급한다. 5) 탈수소화반응에 의해 방출되는 수소는 수소압축기에 의해 중온열원  $T_m$ 에 있는 고압반응기 D로 강제적으로 이동됨으로써 이 과정을 재생과정이라 부르며, 출력과정과 재생과정을 거쳐 한 사이클이 종료된다. 수소압축에 의한 강제이동과정을 같은 방식으로 출력과정에도 적용할 수 있으며 기존의 히트펌프에 비해 많은 장점을 보인다. 기존의 금속수소화물을 이용한 히트펌프는 수소의 흡·탈착반응에 의한 수소의 이동량이 최대 양 반응기의 동압차에 비례하는 정도로 흐른다. 강제순환형에서는 수소를 저압에서 고압으로 강제적으로 순환

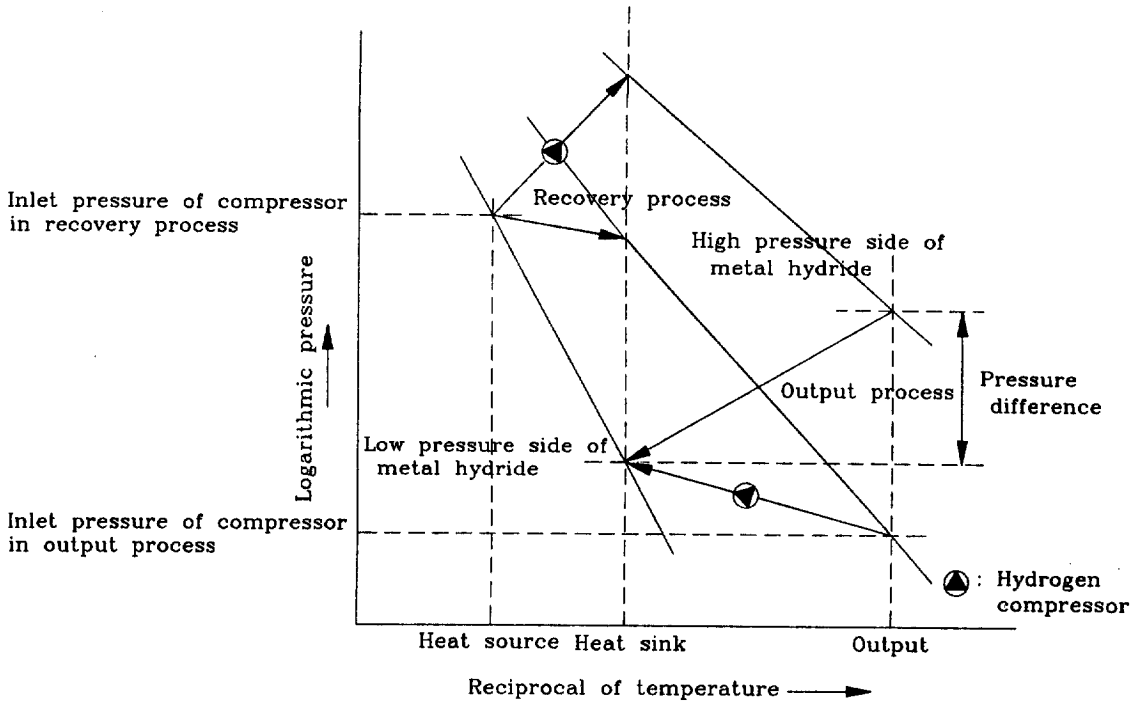


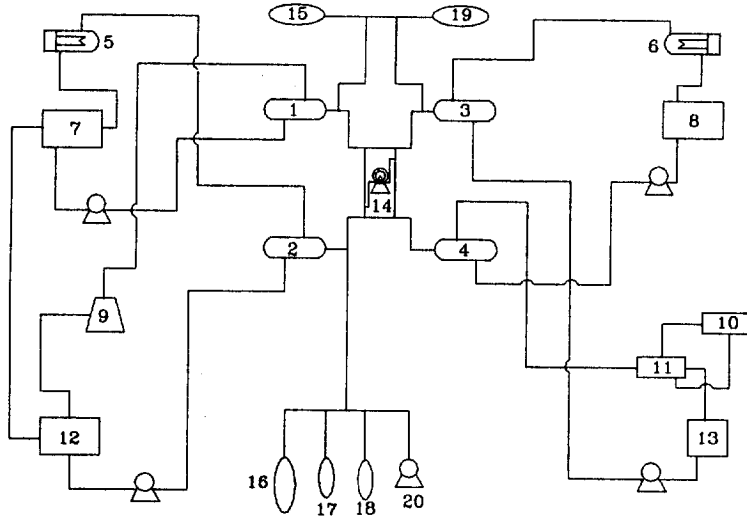
Fig. 2 Operating principle of an EMHHP.

시키므로 출력을 높일 수 있을뿐만 아니라 사이클시간을 조정할 수 있어 자동화에도 큰 장점이 될 수 있다. 그림 2는 보다 자세한 열역학적 P-T선도를 보여주고 있다. 그림에서 보는 바와 같이 수소압축기를 재생과정에 조합시킬 때 저압측의 열원온도  $T_h$ 는 강제 압력차로 인해 기존의 히트펌프에 비해 훨씬 낮은온도를 얻을 수 있다. 수소압축기를 반대로 출력과정에 조합시켰을 경우에도 고압측의 출력온도  $T_l$ 을 훨씬 낮출 수 있으므로 보다 낮은 온도에서 출력을 발생시킬 수 있다.

### 3. 실험장치 및 방법

#### 3.1. 실험장치

히트펌프의 개략도를 그림 3에 나타냈다. 실험장치는 저압측 R-1, 2, 고압측 R-3, 4의 4기의 반응기를 Unit A와 Unit B로 나누어 설치했으며, 그밖에 열저장탱크, 펌프, 히터, 온도조절기, 열전대 및 각종 압력계로 구성되어 있다. 수소압축기는 밸브의 절재로 출력 및 재생과정의 두과정에서 동시에 사용할 수 있도록 했다. 장치는 데이터 집적장치에 연결시켜 Hewlett-Packard HP 9816 컴퓨터와 HP 3497A Scanner를 이용하여 자료를 출력시켰다. 실험중에 각 반응기내의 압력 및 반응기 입·출구에서의 온도, 반응기 사이의 수소유량은 1시간동안 매 5초씩 기록하도록 하여 출력시켰다.



- |   |                           |
|---|---------------------------|
| 1,2. Metal hydride reactor of low pressure side (R-1, 2)  | 11,12. Cooling water tank |
| 3,4. Metal hydride reactor of high pressure side (R-3, 4) | 13. Cooling medium tank   |
| 5,6. Heater for heat source and output                    | 14. Hydrogen compressor   |
| 7. Water reservoir for heat source                        | 15,16. Hydrogen           |
| 8. Cooling reservoir for output                           | 17,18,19. Vent            |
| 9,10. Chiller   | 20. Vacuum pump           |

Fig. 3 Flow chart of an enforced metal hydride heat pump.

### 3.2. 반응기 모듈

그림 4에서 보는 바와 같이 반응기는 외경 30mm, 길이 992mm로 이루어진 7개의 반응모듈로써 구성하였다. 모듈내부는 금속수소화물층의 열전도도를 높이기 위해 알루미늄 Fin을 부착시켰고, 모듈 외부에는 Plastic spacer를 삽입시켜 공간내에 열매체의 체류시간을 감소시켜 승·강온에 따른 열손실의 최소화를 기했다. 열매유체는 반응기 모듈의 외벽을 따라 축방향으로 흐르도록 하는 외부열교환방식을 채택하였다.

### 3.3. 수소압축기

수소압축기는 Osaka Kaji Ironworks, Ltd.사가 제조한 것을 사용했으며 이의 특성을 Table 1에 요약하였다.

### 3.4. 설계조건

설계조건은 Table 2와 같다. 금속수소화물합금은 JMC(Japan Metals & Chemicals Co. Ltd.)가 공급한 제품을 사용하였다. 또한 열매체로는 수도물 또는 수도물에 부동액을 첨가한 액체를 사용하도록 했다.

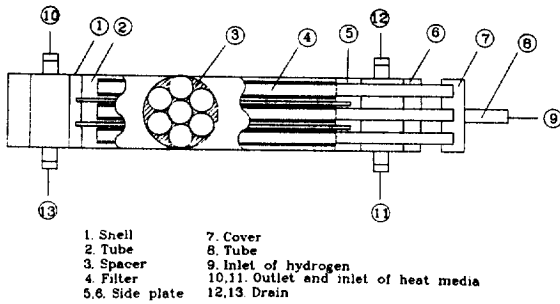


Fig. 4 Reactor in detail : 1, shell ; 2, module ; 3, filter ; 4, spacer ; 6 and 7, side plate ; 8, reactor cap ; 9, hydrogen line ; 10, gas-ket ; N-1, inlet of hydrogen : N-2 and 3, inlet and outlet of heat media ; N-4, drain of heat media ; N-5, gas plate.

Table 1. Characteristics of the hydrogen compressor.

	Specification
Type	Two stage reciprocating type with water cooling
Suction pressure, atm.	1.0
Discharging pressure, atm.	20
Suction gas temperature, °C	85
Discharging gas temperature, °C	Normal temperature
Discharging quantity, Nl/min.	300
Leaking quantity	Complete sealing by magnetic coupling
Required power, kw	0.73(adiabatic efficiency=70 %)
Motor power, kw	5.5
Interlock	Suction side : less than 0.9 atm. Injection side : more than 23 atm. Flow rate of cooling water : less than 2l/min.

Table 2. summary of the system design condition.

	compressor in output process	compressor in recovery process
Output( $Q_{out}$ ), kw	1.9	4
Temperature, K		
Heat source( $T_h$ )	363	253
Heat sink( $T_m$ )	293	303
Output( $T_1$ )	258	253
Cycle time, sec.		
Reaction time( $\tau_r$ )	300	300
Retention time( $\tau_i$ )	60	60
Output of alloy, W/kg-alloy	39	53
Total wt. of hydride, kg	47.8	75.6
Kind of hydride		
High pressure side	Mm* $Ni_{4.6}Al_{0.15}Co_{0.25}$	Mm* $Ni_{4.37}Mn_{0.8}Fe_{0.5}Al_{0.1}Co_{0.3}$
Low pressure side	LaLm** $Ni_{4.3}Mn_{0.25}Al_{0.5}Co_{0.30}$	Lm** $Ni_{4.25}Al_{0.05}Co_{0.01}$
Available hydrogen content( $\Delta C$ ), [H/M]		
High pressure side	0.56	0.85
Low pressure side	0.48	0.87

\* Mn : Mischmetal is a mixture of rare earth elements.

\*\*Lm : Lanthanum rich mischmetal which contains more than 45% Lanthanum.

## 4. 결과 및 고찰

### 4.1. 결과

#### 4.1.1. 수소유량

그림 5는 수소압축기를 재생과정에 조합시켰을 때 1시간동안의 정상운전결과를 보여준다. 여기

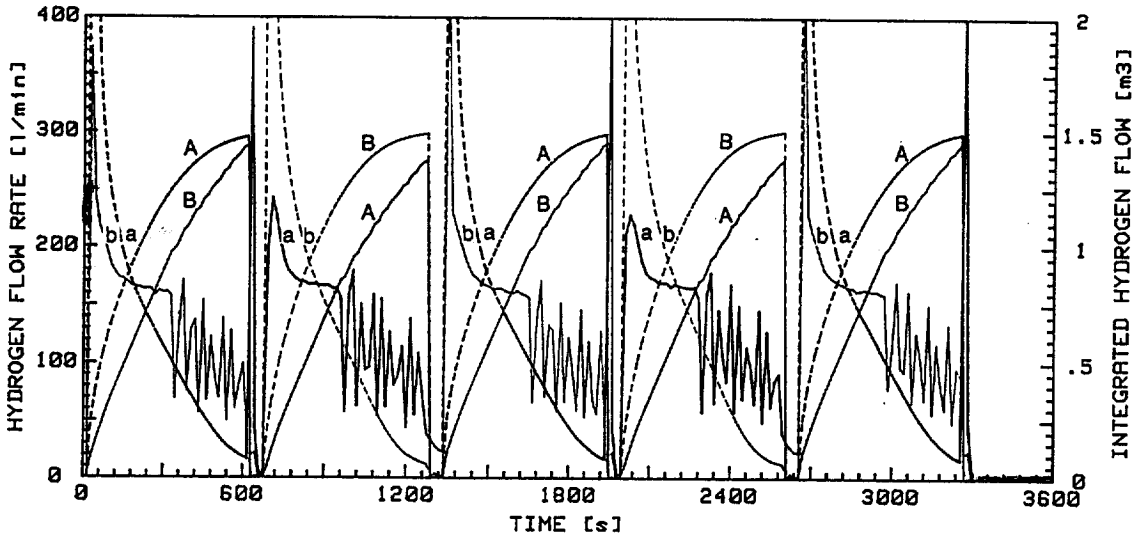


Fig. 5 Hydrogen gas flow patterns in an EMHHP :  
 compression in the recovery process :  
 curve A and B, integrated flow rate of the unit  
 A and B; curve a and b, flow rate of the  
 unit A and B.

에서 실선은 고압측 반응기로부터 저압측 반응기로 수소압축기를 이용하여 이동시킨 경우의 수소 이동속도 및 적산값을 표시하며, 점선은 저압측으로부터 고압측으로 이동시킨 경우를 표시한다. 각 반응기에서 반응속도는 안정한 상태하에서 일정한 속도로 진행함을 알 수 있다. 이 때 각 반응기에서 전달된 수소량은 약  $1.5\text{Nm}^3$ 으로써 반응기에 채운 전체 수소량의 약 70%에 해당한다.

그림 6은 재생과정에서 전달된 수소유량과 적산량, 그림 7은 출력과정에서 이동량의 경시변화를 보여준다. 그림 8은 Unit A와 Unit B사이에 이동된 수소량을 비교하기 위한 수소유량의 경시변화를 보여주고 있다. 출력과정에서 반응속도가 재생과정에 비해 1.5배정도 빠르다. 이는 재생과정이 제어 가능한, 즉 여분의 에너지가 남아 있음을 뜻한다.

또한 반응개시후의 수소이동속도는 대단히 빠름을 알 수 있으며 이는 승·강온과정에 있어서 충분히 열을 공급 또는 회수하여 반응의 추진력이 확보됐기 때문이라 생각된다. 또한 저압측으로부터 고압측의 수소이동속도가 부드럽지 못한 것은 수소압축기에 급격한 부하가 걸리지 않도록 수소의 공급을 수동제어했기 때문에 일어나는 현상이다.

#### 4.1.2. 열매체온도

반응기의 열전달특성은 반응기내의 금속수소화물층과 모듈을 떠나는 열매체의 온도차를 비교함으로써 평가할 수 있다.

그림 9는 반응기의 열매체 입·출구에서 열공급 (a·a'와 b·b'), 방열(B·B'), 출력발생온도(A·A')의 경시변화를 보여준다. 승·강온과정에 들어

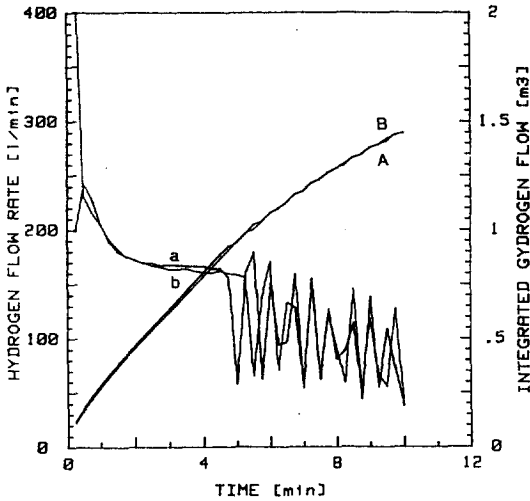


Fig. 6 Hydrogen flow rate of the unit A and B in the recovery process : hydrogen compression in the recovery process ; curve A and B, integrated flow rate of the unit A and B : curve a and b, flow rate of the unit A and B.

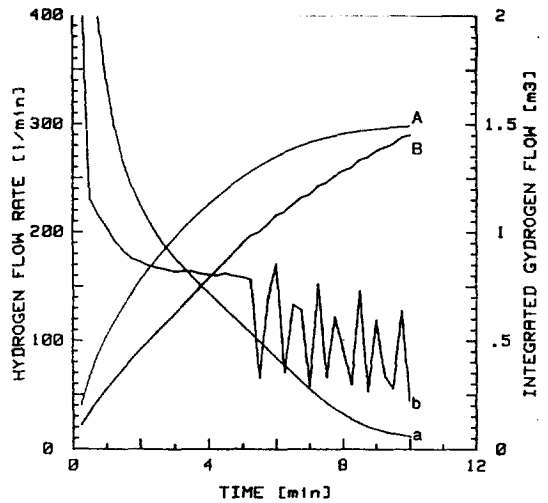


Fig. 8 Hydrogen flow rate in the four reactor during a cyclic process : hydrogen compression in the recovery process ; curve A and a, output process : curve B and b, recovery process.

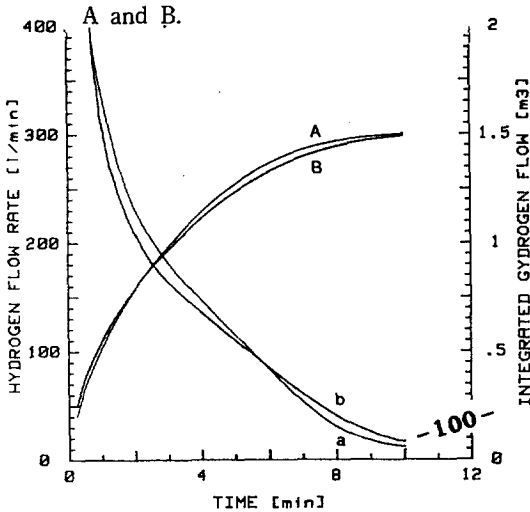


Fig. 7 Hydrogen flow rate of the unit A and B in the output process : hydrogen compression in the recovery process ; curve A and B, integrated flow rate of the unit A and B ; curve a and b, flow rate of the unit A and B.

갈 때 저압측 반응기온도는 급격히 변화하며, 반응과정의 개시에는 출력측의 온도가 급격히 변화하고 설정치 보다 약 5 [K] 낮은 정도로 변화함을 알 수 있다. 또한 출력측 온도에서 열매체는 20°C에서 들어간 후 2분내에 약 2°C로 냉각됨을 알 수 있다. 이는 열교환기를 겸하고 있는 반응기의 전열특성이 양호함을 나타내 주고 있다.

#### 4.1.3. 열교환량

그림 10은 반응기의 입·출구의 온도차로부터 열교환량의 변화를 구한 것이다. 정방향이 발열반응이고 부방향이 흡열반응을 표시한다. 모드-1에서는 C가 냉열출력, B가 열공급, A, D가 발열을 표시한다. 즉 모드-1에서는 B와 C의 비, 모드-2에서는 A와 D가 입·출력에너지비를 나타낸다. 출력과정의 흡열량과 재생과정의 발열량이 정상적으로 얻어지기 때문에 출력발생을 연속해서 시킬 수가 있다. 반응기사이에 열교환량의 차이(B,

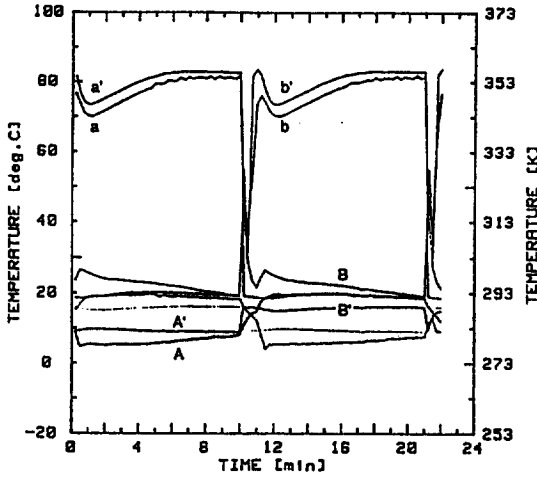


Fig. 9 Temperature profile of the inlet and outlet in reactor : hydrogen compression in the recovery process ; curve a and a', inlet and outlet of the reactor 1 ; curve b and b', inlet and outlet of the reactor 2 ; curve A and A', outlet and inlet of the reactor 3 ; curve B and B', inlet and outlet of the reactor 4.

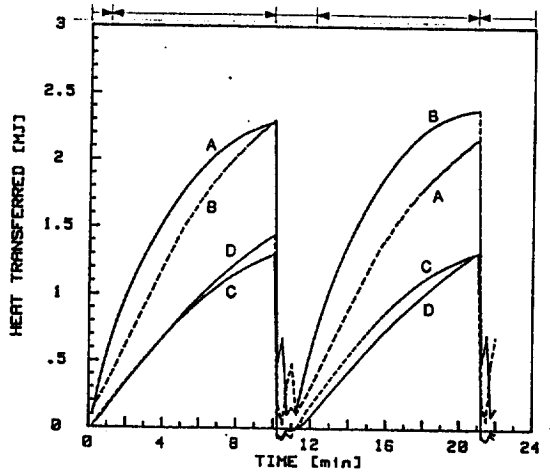


Fig. 10 Amount of heat transferred in reactor : hydrogen compression in the recovery process ; curve a, reactor 1 ; curve b, reactor 2 ; curve c, reactor 3 ; curve d, reactor 4.

C와 A, D)가 발생하는 것은 열매체의 온도차 및 금속수소화물의 반응열이 크기 때문에 기인한다.

## 4.2. 고찰

### 4.2.1. 열원온도

재생과정에 수소압축기를 조합시켰을 때 유효수소이동량에 대한 열원온도( $T_h$ )의 영향을 그림 11에 나타냈다.  $70^\circ\text{C}$ 이하에서는 유효수소이동량( $\Delta C$ ) 및 출력( $Q_{out}$ )이 급격히 감소하며,  $70^\circ\text{C}$ 이상에서는 유효수소이동량은 약간의 증가를 보이거나 출력은 별 영향이 없음을 보이고 있다. 이는 온도( $T_h$ )를 상승시키에 따라 온도  $T_h$ 인 저압반응기내의 수소의 탈착반응속도는 온도  $T_m$ 에 있는 고압반응기내의 흡착반응속도보다 크다. 그러므로 수

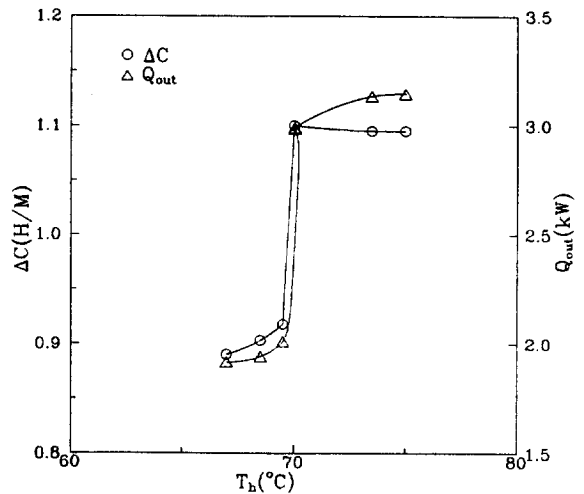


Fig. 11 Influence of the  $T_h$  on the  $Q_{out}$  and  $\Delta C$  : hydrogen compression in the recovery process ;  $\tau_r=360$  sec.,  $T_m=30\sim 32^\circ\text{C}$ ,  $T_1=5\sim 9^\circ\text{C}$



소압축기의 출구압력이 급격히 증가함으로써 인터록킹이 걸려 수소이동량은 감소하기 때문에 수소이동량에서 한계를 보인다. 그러므로  $T_h$ 를 보다 크게 올려도 유효수소이동량에 있어서 큰 증가는 기대되지 않는다. 마찬가지로 출력과정에 수소압축기를 조합시켰을 때도 비슷한 경향을 보였다.

#### 4.2.2. 출력온도

유효수소이동수소량은 출력온도를 낮춤에 따라 감소를 보였다. 특히 수소압축기를 출력과정에 적용시켰을 때는 4~5°C에서 급격한 감소를 보였으며, 이는 수소이동량이 감소함에 따라 수소압축기의 인터록킹으로 인한 작동시간 감축에 기인한다. 한편 수소압축기를 재생과정에 조합시켰을 때는 출력과정의 경우보다 낮은 2~3°C에서 수소이동량의 감소를 보이는 바 이는 수소가 단순한 동압차에 의해서 이동하기 때문에 단속적인 이동이 아니고 연속적으로 흐르기 때문인 듯하다.

#### 4.2.3. 사이클시간

출력과정에 수소압축기를 조합시켰을 때 사이클시간에 따른 유효수소이동량과 출력간의 관계를 그림 12에 도시했다. 사이클시간이 유효수소이동량과 출력에 크게 영향을 미친다는 것을 알 수 있으며, 양 관계에서 적절한 사이클시간이 존재함을 알 수 있다. 본 실험에서는 사이클당 시간이 7~8분이 적당함을 보여주고 있다.

#### 4.2.4. 수소압축기

그림 13, 14는 한 사이클동안 수소압축기를 각각 재생과정과 출력과정에 조합시켰을 때 유효수송이동속도 및 적산량의 경시변화를 보인다. 양 경우를 비교해보면 유효수소이동량은 수소압축기를 재생과정에 조합시킨 경우가 다른쪽에 비해 항상 크다는 것을 알 수 있다. 출력온도를 낮추기 위한 실험에서도 재생과정에 수소압축기를 조합시킨 경우가 같은 출력온도 설정치에서 2~3°C 낮은 온도를 달성할 수 있었다.

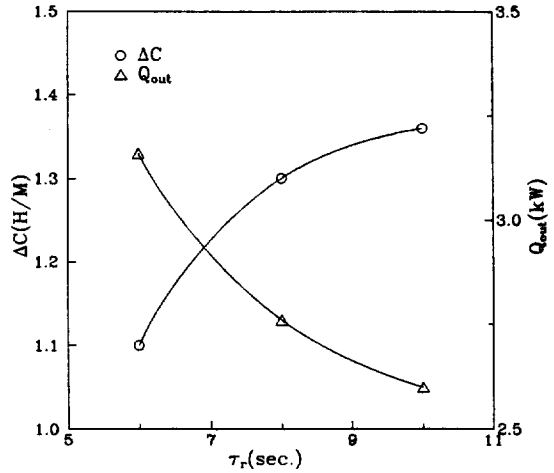


Fig. 12 Influence of the  $\tau_r$  on the  $\Delta C$  and  $Q_{out}$  : hydrogen compression in the recovery process ;  $T_1=7\sim 10^\circ\text{C}$ ,  $T_m=30\sim 32^\circ\text{C}$ ,  $T_h=7\sim 10^\circ\text{C}$

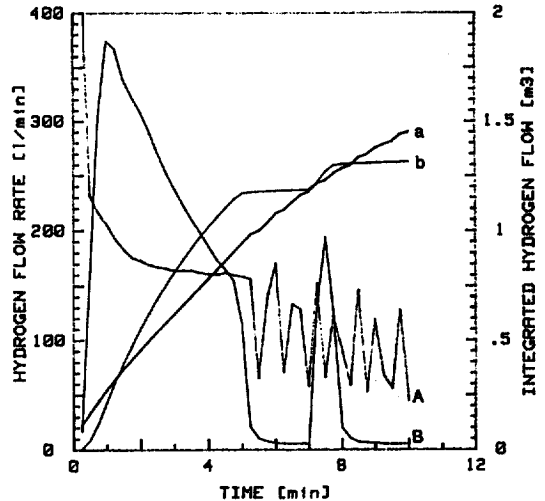


Fig. 13 Comparison of the amount of hydrogen transferred in the enforced flow of hydrogen : curve a and A, hydrogen compression in the recovery process ; curve b and B, hydrogen compression in the output process.

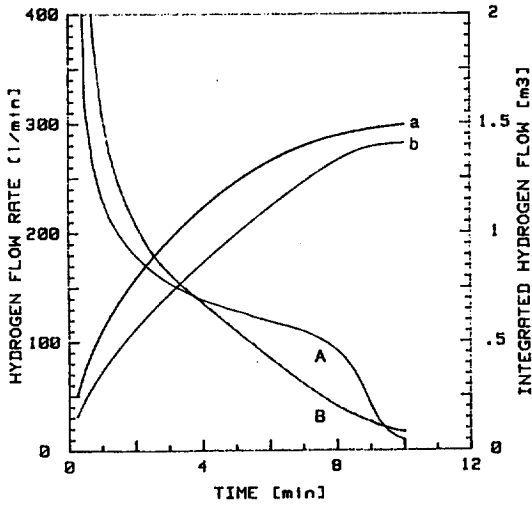


Fig. 14 Comparison of the amount of hydrogen transferred in the ordinary flow of hydrogen : curve a and A, hydrogen compression in the recovery process ; curve b and B, hydrogen compression in the output process.

## 5. 결 론

수소압축기를 조합한 강제순환형 금속수소화물 열펌프를 설계하여 최고 2.7Kw의 출력을 달성하

였다. 또한 유효수소이동량, 열원온도, 출력온도, 사이클시간 및 수소압축기의 조합위치에 따른 적정조업조건을 결정할 수가 있었다. 실험결과 출력은 설계값의 약 70%인 1,500kcal/hr 정도였으며, 보다 일반적인 결론을 도출하기 위해서는 시스템의 적정화 및 열역학적인 해석이 필요하다.

## 추 기

본 연구는 1990년도 일본 통산성의 연구비지원으로 工學院大學 에너지연구소에서 수행하였으며 이에 감사드립니다.

## Reference

1. M.Ron, J. Less-Common Metals, 104, 259(1984)
2. H.Bjurstrom and S.Suda, Int. J. Hydrogen Energy, 14, 19(1989)
3. S.G.Lee and J.Y.Lee, J.Korean Hydrogen Energy Soc., 2, 1(1990)
4. A. Yanoma, M.Yoneta, T.Nitta and S.Okuda, Proc. ASME-JSME Therm. Eng. Joint. Conf.(U.S.A), 5, 431(1987)
5. S.Suda, Y.Komazaki, H.Narazaki and M.Uchida, Int. Sym. Meta-Hydrogen Syst. Banff, Sept. 2-7 (1990)