

〈論 文〉

# 수소저장합금 반응용기에서 수소 흡·탈장과정에서의 열 및 물질전달 특성에 관한 실험적인 연구

박찬우\* · 강병하\* · 정시영\* · 이춘식\*

(1993년 12월 9일 접수)

## An Experimental Study of Heat and Mass Transfer during Absorption and Desorption Processes in a Hydride Material Bed

Chan Woo Park, Byung Ha Kang, Siyoung Jeong and Chun Sik Lee

**Key Words :** Hydride Materials(수소저장합금), Hydrogen Absorption or Desorption(수소흡장 및 탈장), Heat and mass Transfer(열 및 물질전달)

### Abstract

Heat and hydrogen transfer characteristics have been experimentally investigated for a hydride reaction bed, in which hydride material  $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$  is contained for hydrogen storage. This problem is of particular interest in the design of metal hydride devices such as metal-hydride refrigerators, heat pumps, or metal-hydride storage units. Transient behavior of hydrogen transfer through the hydride materials as well as heat transfer is studied during absorption and desorption processes in detail. The experimental results obtained indicate that the mass flow of the hydrogen is strongly affected by the governing parameters, such as the initial pressure of the reaction bed, absorption or desorption period, and cooling or heating temperature. These mass transfer results are along with the heat transfer rate between hydride materials and heat transfer medium in the reaction bed.

기 호 설 명

$A$	: 열전달면적[m <sup>2</sup> ]
$C$	: 비열[kJ/kgK]
$\Delta H$	: 수소저장합금의 반응열[kJ/molH <sub>2</sub> ]
$\Delta S$	: 수소저장합금의 반응엔트로피[J/molH <sub>2</sub> K]
$H/M$	: 수소와 수소저장합금의 원자비
$M$	: 수소저장합금 질량[kg]
$\dot{m}$	: 질량유속[kg/s]
$\dot{n}$	: 단위시간당 발생하는 수소몰수[ $\text{molH}_2/\text{s}$ ]
$n$	: 수소몰수[ $\text{molH}_2$ ]
$Pr$	: Prandtl 수

$\dot{Q}$	: 열전달률 [W]
$R$	: 일반기체상수
$T$	: 온도[K]
$t$	: 시간[sec]
$\tau$	: 주기[min]
$\bar{U}$	: 총괄 열전달계수[W/m <sup>2</sup> °C]

하첨자

$a, d$	: 흡장, 탈장
$m$	: 수소저장합금
$F$	: 핀
$T$	: 튜브
$loss$	: 손실

\*정회원, 한국과학기술연구원

eff : 유효  
 p : 등압  
 1, 2, 3, 4 : 위치첨자

## 1. 서 론

공조용 열펌프의 냉매로 사용되고 있는 프레온계 냉매에 의한 환경파괴에 대한 대책마련과 고갈되는 에너지의 합리적 이용에 대한 현실적인 대안이 필요한 시점에서 현재 수소를 대체에너지로 이용하기 위하여 수소저장합금이 연구되고 있고, 이를 이용한 에너지 변환기술<sup>(1~4)</sup>과 에너지 저장기술<sup>(5,6)</sup>이 많은 관심을 끌고 있다. 또한 에너지 변환기술의 한 응용분야로써 수소저장합금을 이용한 열펌프는 기존의 압축식 열펌프와 달리 저급열원으로도 구동할 수 있는 장점이 있다.

수소저장합금은 수소를 흡장하면서 열을 내는 발열반응과 수소를 탈장시키는 흡열반응을 하는 성질을 가지고 있다. 이러한 수소저장합금을 갖는 용기와 흡장 및 탈장시 방출 혹은 필요한 열을 전달할 수 있는 열교환기로 구성되어 있는 것이 수소저장합금 반응용기이다. 따라서 수소저장합금을 이용하는 에너지 변환 및 저장 시스템의 성능향상을 위해서는 열전달특성이 좋은 반응용기의 개발이 선행되어야 하기 때문에 수소저장합금 반응용기의 열전달 특성에 관한 연구가 활발히 전개되어 왔다. 이를 위하여 수소저장합금 반응용기의 유효 열전도도에 관한 연구<sup>(7,8)</sup>와 수소저장합금의 낮은 열전도성을 개선하기 위하여 높은 열전도성의 금속과 혼합하는 연구<sup>(9,10)</sup>와, 수소저장합금의 압축가공을 통하여 열전도성을 높이면서 수소저장합금의 미분화를 막는 연구<sup>(11,12)</sup>가 있었다. 그리고 수소의 흡·탈장에 영향을 주지 않고서 수소저장합금의 표면에 금속막을 입혀 열전도성을 높히는 마이크로 캡슐화(micro capsulization)의 연구<sup>(13~15)</sup>도 진행되어 왔다. 또한 수소저장합금 반응용기안에서의 열전달 특성을 수학적인 모델링을 통해서 반응용기안의 온도분포를 계산한 연구<sup>(16)</sup>도 진행되었으며, 수소저장합금과 수소의 반응을 모델링하여 계산하거나,<sup>(17)</sup> 수소 흡·탈장특성에 관한 압력, 온도 및 조성의 실험식을 사용하여 열전달 특성을 규명하고자 하는 노력도 있었다.<sup>(18,19)</sup>

지금까지 대부분의 실험적 연구는 수소의 흡장 및 탈장기간동안의 평균 수소출·입량 및 열전달특

정에 의한 결과이기 때문에 한주기내에서의 시간에 따른 수소출·입량의 변화 및 열전달량의 변화에 관한 상세한 논의는 찾아보기 어렵다. 수소저장합금이용 반응용기는 수소의 흡장 및 탈장과정을 거치는 주기적인 시간변화를 겪기 때문에 시간평균거동에 추가하여, 한 주기내의 시간적 거동에 관심을 가질 필요가 있다. 일부 이론적인 연구에서 수소의 흡·탈장 특성의 반응모델을 만들어서 시간적인 변화를 다루기도 했지만 이에 대한 실험결과들이 없어 검증이 어려웠다. 따라서 본 연구에서는 Lanthanum계열의  $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$  합금의 반응용기를 설계, 제작하여 반응용기안의 압력과, 가열 및 냉각주기, 가열 및 냉각온도에 따른 수소저장합금 반응용기의 열전달 특성과 수소의 흡·탈장에 관한 동적특성을 실험적으로 규명하였다.

## 2. 실험장치 및 실험방법

본 연구에서는 수소저장합금이용 열펌프 및 에너지 저장용기에 많이 사용되고 있는 Lanthanum계열의 수소저장합금의 일종인  $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$  합금이 반응용기내에서 수소가 흡·탈장할 때의 열 및 물질전달 특성을 규명하기 위하여 고압 반응용기를 설계, 제작하였다.  $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$  합금이 수소저장합금이용 열펌프에서 사용되는 온도영역에서는 수소가 흡·탈장되는 압력이 1~2 MPa정도이나 수소저장합금의 활성화과정에서 4 MPa의 고압이 필요하므로 이에 상응하는 고압용기로 설계하였다. 본 실험에 사용된 수소저장합금이용 반응용기가 Fig. 1에 나타나 있다. 이 반응용기는 이중관 형태로서 그 바깥부분은 스테인레스강관( $\phi 2'' \times 0.25$  m, sch 40)으로 되어 있고, 그 안은 핀이 달린 동관( $\phi 3/4'' \times 0.2$  m)으로 구성되어 있다. 양쪽 끝단에는 플랜지를 만들어 핀튜브와 스테인레스강관 사이에 환형의 공간을 구성하였다. 그리고 스테인레스강관의 한쪽에 수소가 이동할 수 있는 출입구를 만들었다. 수소와 반응중인 수소저장합금의 온도를 측정하기 위하여 핀튜브의 벽면( $T_4$ )와 핀사이 공간의 중앙위치( $T_3$ )에 열전대(T-type,  $\phi 0.1$  mm)를 삽입하였다. 또한 핀튜브 내부를 통과하는 열전달매체의 온도를 측정하기 위하여 반응용기의 입구( $T_1$ )와 출구( $T_2$ )에서 온도를 측정하기 위한 열전대(T-type,  $\phi 0.1$  mm)를 삽입하였다. 이 그림에서 g는 중력방향을 나타낸다.

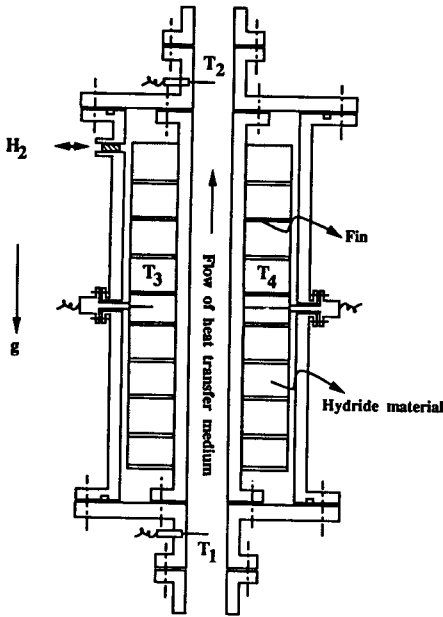


Fig. 1 Schematics of a hydride reaction bed  
T<sub>1</sub>, T<sub>2</sub>, T<sub>3</sub>, T<sub>4</sub> : temperature measurement positions

반응용기에는 16 mesh 크기의 LaNi<sub>4.7</sub>Al<sub>0.3</sub> 합금 726 g을 Fig. 1의 동관의 핀사이에 장입하였는데, 수소저장합금은 최초의 장입상태에서 가는 모래 정도의 크기(16 mesh)이나 수소와 반응을 계속하면서 점점 작은 알갱이(수 μm의 직경)로 쪼개지는 성질이 있다. 따라서 실험과정동안 처음의 수소저장합금의 장입상태가 유지되어 열전달에 저해가 되지 않도록 합금을 핀튜브의 핀사이에 채워넣고 1000 mesh의 스테인레스망으로 핀튜브 둘레를 싸

주었다. 또한 핀튜브의 핀 바깥부분과 스테인레스 강관의 내벽 사이에는 5 mm 정도의 간격이 있어서 수소는 수소저장합금을 싸고 있는 스테인레스망의 전 표면에 걸쳐 균일하게 접촉할 수 있게 하였다.

이번 실험에서 사용된 수소저장합금 LaNi<sub>4.7</sub>Al<sub>0.3</sub> 합금은 JMC사(Japan Metals & Chemicals Co.)에서 제작되었으며, 열역학적 성질은 다음의 반호프(Van't Hoff) 방정식을 따른다고 가정하였다.

$$\ln(P_{eq}) = \Delta H/RT - \Delta S/R \quad (1)$$

여기에서  $P_{eq}$ 는 수소저장합금의 평형해리압(atm),  $\Delta H$ 는 반응열( $= -34 \text{ kJ/molH}_2$ ),  $\Delta S$ 는 반응엔트로피( $= -107.1 \text{ J/molH}_2\text{K}$ )이고<sup>(20)</sup>  $T$ 는 수소저장합금의 온도(K),  $R$ 는 일반기체상수( $= 8.314 \text{ J/molK}$ )이다.

수소저장합금이용 반응용기의 특성실험장치는 Fig. 2와 같이 반응용기에 수소의 공급배관과 함께 열교환매체의 유동배관이 연결되어 있고, 수소저장합금 반응용기내의 압력을 측정하기 위하여 ①의 위치에 압력계를 설치하였다. 실제로 수소공급배관상에서의 압력손실은 무시할 정도로 작기 때문에 수소저장합금 반응용기의 압력은 수소공급배관에서 측정하였다. 수소공급배관은 수소가스의 압력용기와 진공펌프, 그리고 수소를 대기중으로 배출하기 위한 출구등으로 구성되어 있다.

수소 압력용기의 체적은 40 l 용기 두개와 20 l 용기 한개, 그리고 10 l 용기 두개로 총 120 l의 체적을 가지며 실험조건에 맞게 조정할 수 있다. 수소가스 압력용기와 수소저장합금 반응용기로 구성된 체적과 그 체적의 압력을 측정함으로써 수소저

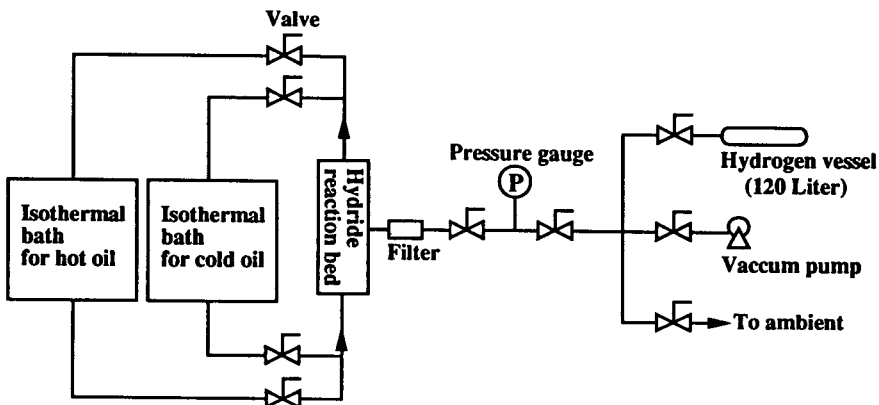


Fig. 2 Experimental arrangement

장합금내의 흡·탈장하는 수소량을 이상기체로 가정한 수소의 상태방정식으로부터 환산할 수 있다. 환산된 수소유량의 정확도를 확인하기 위하여 추후 수소유량계(MFC Model: UFC-9360)를 구입한후 반응용기와 압력계 사이에 설치하여 본실험조건에서의 흡장 및 탈장되는 수소량을 측정하였다. 측정된 수소량과 환산된 수소량의 차이는  $\pm 3\%$ 의 측정오차를 보였다. 진공펌프는 실험조건외 초기화를 위한 것으로 반응용기안의 수소저장합금을 가열하여 흡장되어 있는 수소를 대기로 강제로 방출시키기 위하여 사용되며, 활성화과정 중에는 수소저장합금을 가열하면서 합금에 흡착되어 있는 수소의 불순가스( $H_2O$ ,  $O_2$ )를 제거하기 위하여 사용된다.

또한 수소의 유동과 함께 수소저장합금의 분말이 반응용기밖으로 흘러 나오는 것에 대비하여 수소공급배관에는 필터( $0.5 \mu m$ )를 설치하였다. 그러나 실험종료후 수소공급배관상의 필터에는 용기 밖으로 흘러나온 합금의 분말은 없었으며, 이는 1000 mech의 스테인레스 스크린안에 합금분말이 최종까지 잘 쌓여 있었기 때문이었다. 반응용기는 두개의 항온조를 가진 열교환매체 유동배관에 연결되어 있는데 항온조는 고온과 저온의 열원을 제공하여 수소저장합금의 수소흡장시 발생하는 반응열은 저온 항온조로써 제거하고, 수소탈장시 필요한 반응열은 고온 항온조로부터 공급한다. 본 실험에서는 열교환매체 Oil(BP Transcal N)을 사용하였고, 그 물성치는 참고문헌<sup>(21)</sup>에 나타나 있다. 실험의 준비과정으로서 수소저장합금을 최초로 수소와 반응시키는 활성화과정이 필요하다. 4 MPa압력의 수소로 수소저장합금을 가압한 상태에서 쉽게 최초의 수소 흡장반응이 일어난다. 그런 다음 수소저장합금을  $150^\circ C$  정도까지 가열하면서 동시에 진공펌프를 가동하여 수소를 탈장시킨다. 수소흡·탈장반응이 진행되면서 수소저장합금안으로 흡장되는 수소의 흡장량은 점차 증가하다가 포화되는 특성을 보이는데, 10회 정도 수소흡·탈장반응을 반복하여 수소의 흡·탈장량이 포화상태에 도달한 것을 확인한 후 본격적인 실험에 착수하였다. 실험은 흡장주기 동안 수소를 흡장시킨 후에 그 다음 탈장주기 동안 탈장시키며 실험결과는 정상적인 주기상태를 확인한 시점부터 얻기 시작하였다. 정상적인 주기상태는 탈·흡장주기가 2~3회 정도 지난 후 나타났다. 또한 흡장 및 탈장주기 전환시마다 열교환매체 유

동배관의 밸브조작 및 항온조의 스위치 조작등의 시간소요로 1분 동안 열교환매체의 유동을 정지시켰다.

### 3. 실험결과 및 검토

먼저 여러가지 실험조건들을 변화시키기 위한 기준이 되는 실험조건을 찾기 위해 수 차례의 예비실험을 통해 기준 실험조건을 결정하였다. 본 실험에서 채택한 기준 실험조건으로는 흡장온도  $30^\circ C$ , 탈장온도  $160^\circ C$ , 초기 수소충전압력 1MPa, 열교환매체유량  $0.2 \text{ kg/s}$ , 흡장주기( $\tau_a$ ) 20분, 탈장주기( $\tau_d$ ) 10분이다. Figs. 3~6은 이 기준 실험조건에서 수소흡·탈장주기가 각각 2회 경과한 후 수소저장합금의 수소흡·탈장과정동안의 실험결과를 시간변화에 따라 표시한 것이다. 본 논문에 사용된 그림들은 수소흡·탈장주기가 각각 2회이상 경과한 후 정상주기상태의 결과들이나 편의상 초기시간을 0초부터 표기하였다.

Fig. 3은 수소저장합금이 수소를 흡·탈장할 때 Fig. 1에서 나타낸 4개 측정위치에서 시간에 따른 온도의 변화를 보여주고 있다. 깊이 방향으로 수소저장합금층의 두 지점의 온도를 측정하였는데 수소흡장시는 열교환매체와 가까운 지점의 온도( $T_4$ )가 낮고, 반대로 수소탈장시는 온도( $T_4$ )가 높다. 또한 흡·탈장이 진행됨에 따라 두지점의 온도차가

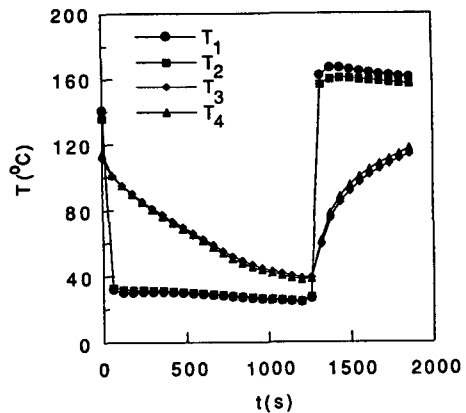


Fig. 3 Temporal variation of temperatures of the flow medium and the hydride bed at periodic steady state.

$T_1$ : inlet temperature of flow medium  
 $T_2$ : outlet temperature of flow medium  
 $T_3, T_4$ : temperature inside hydride bed

점점 커지는데, 이는 수소저장합금이 흡장할 때 방출하는 열과 탈장할 때 흡수하는 열이 핀튜브와 열전달되는데 이때 수소저장합금이 분말상태의 다공성물질 상태로 장입되어 있어 유효 열전도도가 낮기 때문이다.

Fig. 4는 수소저장합금내의 수소흡장량의 변화를 나타낸 것으로 수소의 흡·탈장속도는 반응초기에는 상당히 빠르나 점점 감소하는 경향을 보이고 있다. 흡장주기의 절반인  $0.5\tau_a$ 에서  $0.56 \text{ H/M}$ (여기에서  $\text{H/M}$ 은 수소와 수소저장합금의 원자비로 무차원수이다.)만큼의 수소를 흡장하고 탈장주기의 절반인  $0.5\tau_d$ 에서  $0.41 \text{ H/M}$ 만큼의 수소를 탈장하여, 절반주기동안 흡장량이 탈장량보다  $0.15 \text{ H/M}$ 만큼 크게 나타났다. 그러나 이것은 흡장주기가 탈장주기보다 2배가 길기 때문에 나타난 결과이며 오히려 동일시간 동안, 즉  $0.25\tau_a$ 와  $0.5\tau_d$ 에서 수소의 흡·탈장량을 비교해 볼때 수소탈장량( $0.41 \text{ H/M}$ )이 수소흡장량( $0.34 \text{ H/M}$ )보다 더 크다.  $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$  합금 반응용기에서 흡장주기를 증가시키면 수소흡장의 포화상태인  $0.95 \text{ H/M}$ 값에 근접하게 되나, 흡장주기당 평균흡장률은 흡장주기가 증가할수록 감소하게 되므로 실제 수소흡장식 열펌프의 설계에서는 적절한 흡장주기를 선정하여야 한다. 위의 결과로부터 수소의 탈장률은 흡장률보다 큰 값을 가지면서 탈장하며, 수소저장합금의 초기흡장상태에 도달하기 위한 탈장시간은 흡장시간의 반정도 밖에 걸리지 않음을 알 수 있다. 따라서 본 실험의 기준조건으로 수소의 흡장 및 탈장량의 균형을 맞

추기 위하여 흡장주기를 탈장주기보다 길게 하였다.

수소를 흡·탈장할 때 반응용기에 대한 에너지보존식은 다음과 같다.

$$\dot{Q} = \dot{m}C_p(T_1 - T_2) \tag{2}$$

$$= \dot{Q}_{eff} + \dot{Q}_{loss} \tag{3}$$

$$\dot{Q}_{eff} = \dot{n}\Delta H + MC_{pm} \frac{\Delta T_m}{(\tau_a \text{ or } \tau_d)} \tag{4}$$

여기서,  $\dot{m}$ 는 열교환매체유량,  $C_p$ 는 열교환매체의 비열,  $\dot{n}$ 은 단위시간당 흡장 혹은 탈장되는 수소물수,  $\Delta H$ 는 수소저장합금의 반응열이다. 또한  $M$ 과  $C_{pm}$ 은 각각 장입된 수소저장합금의 질량 및 비열, 그리고  $\Delta T_m$ 는 흡장 혹은 탈장기간동안 수소저장합금의 평균온도차이다. 따라서  $\dot{Q}$ 는 열교환매체를 통해서 반응용기안으로 단위시간당 공급된 열량이며,  $\dot{Q}_{eff}$ 는 단위시간당 수소흡·탈장에 사용된 유효한 열량이고,  $\dot{n}\Delta H$ 는 단위시간당 수소저장합금의 수소흡·탈장반응열이며,  $MC_{pm}\Delta T_m/(\tau_a \text{ or } \tau_d)$ 는 수소저장합금의 현열증가 혹은 감소분이다. 그리고  $\dot{Q}_{loss}$ 는 반응용기 자체와 대기로 빼앗긴 열손실량이다. 열손실량은 흡장과정에서는 공급열량의 20%, 탈장과정에서는 공급열량의 80% 정도로 크게 나타났는데, 이는 반응용기가 초기 활성화과정동안의 고압에 견딜수 있게 설계, 제작하였기에 반응용기자체의 열용량이 크게 되어 이로 인한 열손실이 크기 때문이었다. Fig. 5는 한주기 동안 유효 열전달률( $\dot{Q}_{eff}$ )의 변화를 나타낸 것으로, 수소

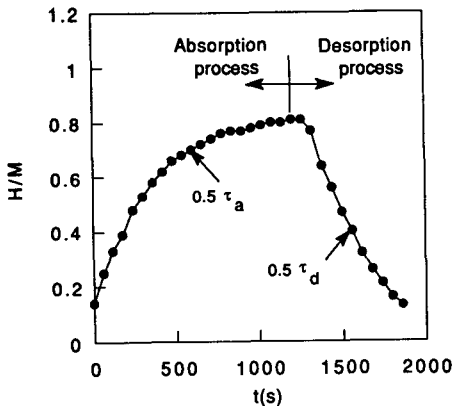


Fig. 4 Temporal variation of the hydrogen concentration ratio in the hydride bed during absorption and desorption processes

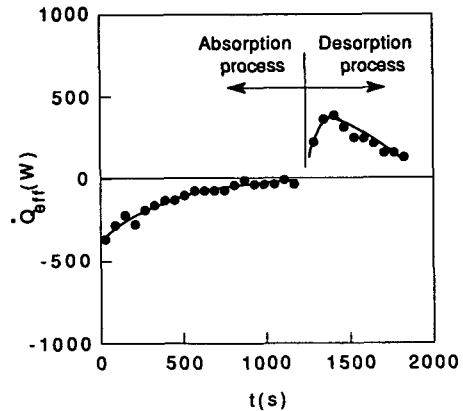


Fig. 5 Temporal variation of the effective heat transfer rate between the flow medium and the hydride material during absorption and desorption processes

를 흡장할 때 평균 유효 열전달률은 118 W이고, 수소를 탈장할 때 평균 유효 열전달률은 243 W으로 나타났다.

수소저장합금의 반응용기에서의 총괄 열전달계수는 다음과 같이 정의할 수 있다.

$$\bar{U} = \frac{\dot{Q}_{eff}}{A(T_m - T_f)} \quad (5)$$

여기에서  $\bar{U}$ 는 총괄 열전달계수이고,  $A$ 는 핀튜브의 핀이 달린부분의 열전달면적(본 실험에서는  $0.18 \text{ m}^2$ )이며  $T_m$ 과  $T_f$ 는 각각 수소저장합금의 평균온도와 열교환매체의 평균온도이다. Fig. 6은 시간에 따른 총괄 열전달계수( $\bar{U}$ )의 변화를 나타낸 것으로 최소자승법에 의한 Fitting을 실선으로 표시하였다.  $\bar{U}$ 는 주기전환후 초기에 최대값을 갖다가 점차 감소하는 경향을 갖는데 흡장주기(0~1200 sec)동안  $\bar{U}$ 의 시간평균값은  $18.4 \text{ W/m}^2\text{K}$ 이며, 탈장주기(1260~1860 sec)동안  $\bar{U}$ 의 시간평균값은  $21.0 \text{ W/m}^2\text{K}$ 로 나타났다.

실험조건의 변화에 따른 수소의 흡·탈장특성을 알아보기 위해 수소충전압력과 열교환매체의 온도와 흡·탈장주기등을 바꿔가면서 실험하였다. Fig. 7은 수소충전압력이 0.5, 1, 2, 4 MPa일 때 한주기동안 수소저장합금의 수소 흡·탈장량의 변화를 나타낸 것이다. Fig. 7(a)에서는 수소충전압력이 높으면(4 MPa의 경우) 수소저장합금내에 흡장되는 최대 수소흡장량은 증가하지만 탈장된 후 남는 잔존 수소량 또한 증가함을 알 수 있다. 이것은 수소의 충전압력과 수소저장합금의 평형해리압과의 압

력차가 커짐에 따라 수소가 보다 더 많이 흡장되지만, 수소의 충전압력이 높기 때문에 수소가 충분히 탈장되지 못하여 수소저장합금내에 잔존하는 수소량이 증가하기 때문이다. 수소충전압력이 0.5 MPa 일때에는 탈장후 합금내의 수소잔존량은 거의 없지만 수소충전압력과 수소저장합금의 평형해리압과의 압력차이가 작아 최대 흡장량이 줄게 되어 반응용기로의 수소출입량은 적게 된다. 따라서 반응용기로의 최대 수소출입량을 보이는 수소충전압력이 존재함을 알 수 있고, 본 실험조건에서는 Fig. 7(b)에서와 같이 수소의 잔존량과 최대흡장량의 차이인 반응용기로의 수소출입량은 1~2 MPa 사이의 수소충전압력에서 최대값을 보이고 있다.

Fig. 8와 Fig. 9는 수소가 흡·탈장을 하는 동안에 공급되는 열교환매체의 온도를 변화시켜 반응용

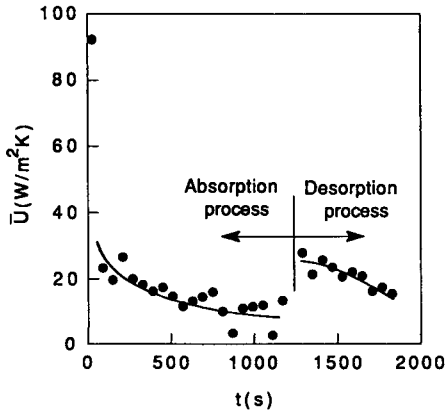


Fig. 6 Temporal variation of the overall heat transfer coefficient during absorption and desorption processes

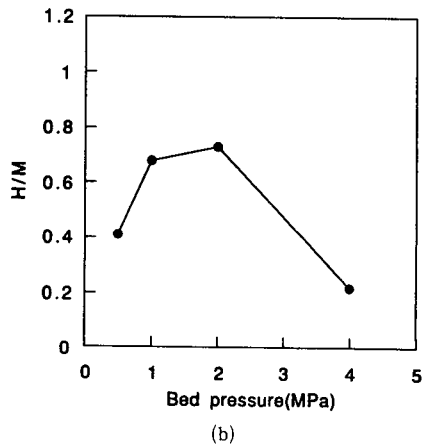
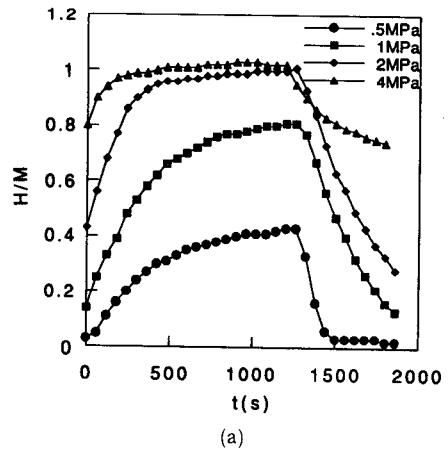


Fig. 7 Effect of the bed pressures on the hydrogen concentration ratio in the hydride bed

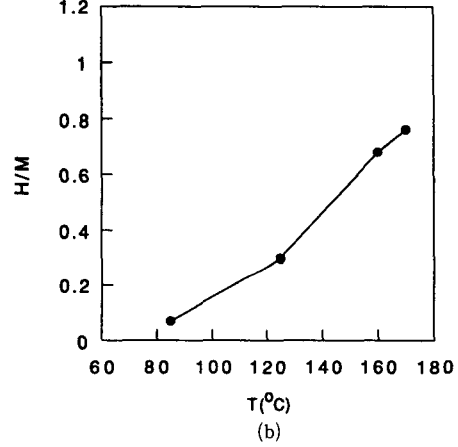
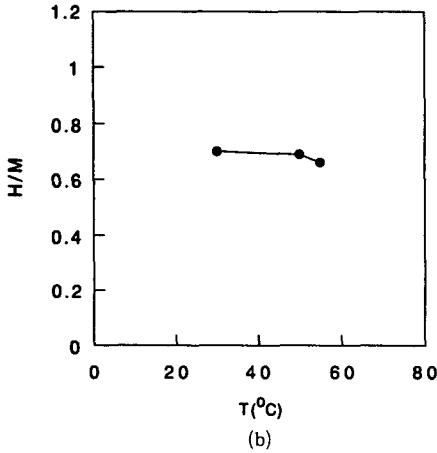
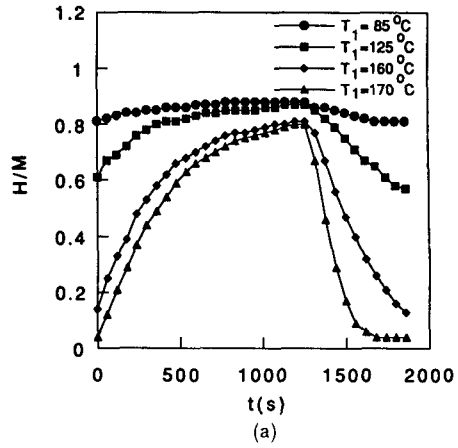
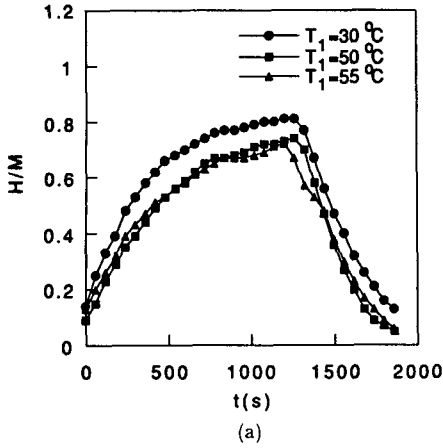


Fig. 8 Effect of the flow medium temperature during absorption process on the hydrogen concentration ratio in the hydride bed

Fig. 9 Effect of the flow medium temperature during desorption process on the hydrogen concentration ratio in the hydride bed

기내의 수소저장합금의 온도를 변화시키면서 이것이 수소의 흡·탈장량에 미치는 영향을 나타낸 것이다. Fig. 8에서는 흡장기간동안 열교환매체의 입구온도를 변화시켜 흡장에 미치는 영향을 나타낸 것이다. 열교환매체의 입구온도를 저하시키면 상대적으로 수소저장합금의 온도가 저하되어 수소흡장량이 증가함을 보였다. Fig. 9는 기준실험조건으로 흡장시킨뒤, 탈장기간동안 열교환매체의 입구온도를 변화시켜 탈장에 미치는 영향을 나타내었다. 탈장시 열교환매체의 온도를 증가시킬수록 반응용기내의 수소저장합금온도가 증가되며, 이에 따라 수소저장합금의 평형해리압이 증가하여 탈장량이 증가하였다. Fig. 8(b)와 Fig. 9(b)를 비교하면 탈장기간동안 열교환매체 온도변화가 탈장량에 미치는

영향이 흡장기간동안 이 온도가 흡장량에 미치는 영향보다 더 크게 나타나, 본 실험의 온도영역에서 탈장이 온도변화에 더 민감함을 알 수 있다. 이는 열교환매체의 흡·탈장시의 온도변화영역이 다른것에도 기인하기도 한다. 그러나 본 실험에서 사용한  $LaNi_{4.7}Al_{0.3}$ 합금의 성질에서 1MPa의 수소충전압력조건에서는 30~60°C의 낮은 온도영역에서 수소탈장이 전혀 일어나지 않고, 상호적용 온도가 다르게 이용되기 때문에 같은 온도에서의 흡·탈장량의 비교는 무의미하다. 또한 수소저장합금의 흡장온도를 낮게 할수록 수소흡장량이 증가하고 탈장온도를 높게 할수록 수소탈장량이 증가하였다.

Fig. 10에서는 흡장주기가 수소흡·탈장량 및 평균유효 열전달율에 미치는 영향을 나타낸 것이다.

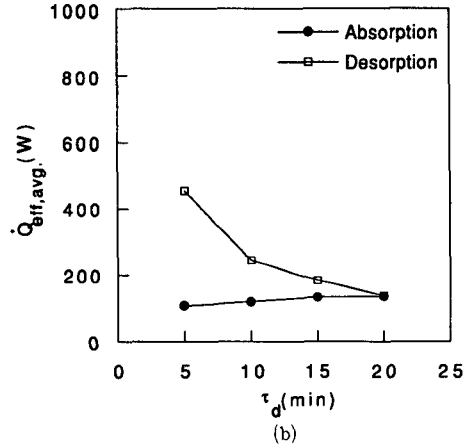
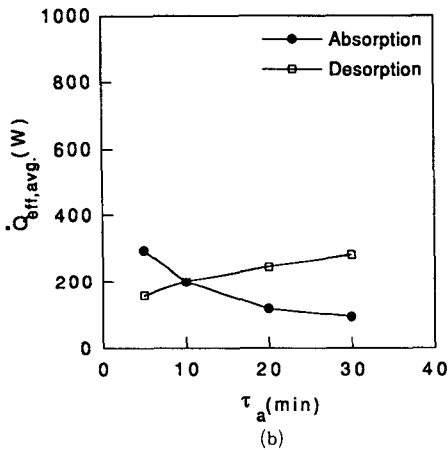
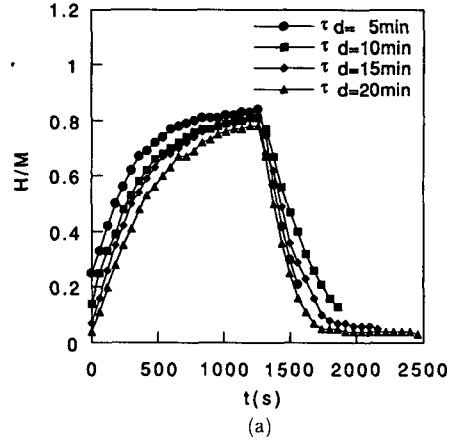
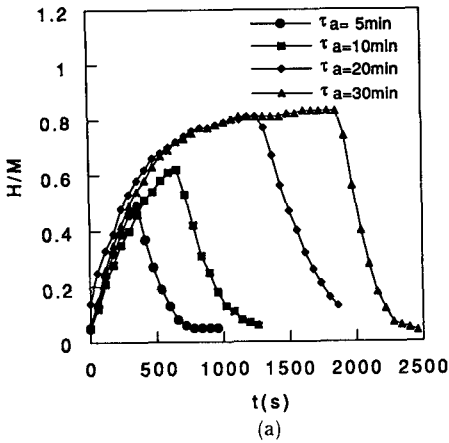


Fig. 10 Effect of the absorption period on the hydrogen concentration ratio and the average effective heat transfer rates

Fig. 11 Effect of the desorption period on the hydrogen concentration ratio and the average effective heat transfer rates

Fig. 10(a)에서 흡장주기를 길게 하면 냉각열량이 커지고 수소저장합금의 온도와 이에 상응하는 합금의 수소평형해리압이 낮아져 수소흡장량이 증가함을 볼 수 있다. 그러나 흡장주기가 20분이상되면 흡장주기동안 총 수소흡장량의 증가율이 둔화되었다. 그리고 Fig. 10(b)에는 흡장주기가 흡장기간동안 평균 유효 열전달률에 미치는 영향을 나타내었는데, 주어진 흡장주기가 지난 후 이어지는 탈장기간동안의 평균 유효 열전달률의 결과를 함께 표시하였다. 흡장주기가 증가할수록 흡장주기동안의 평균 유효 열전달률은 감소하며 그 다음에 이어지는 탈장주기 동안의 평균 유효 열전달률은 흡장주기동안 더욱 낮아진 온도영향으로 증가함을 알 수 있다.

탈장주기를 변화시키면서 수소흡·탈장량 및 평균 유효 열전달률에 미치는 영향을 Fig. 11에 나타내었다. Fig. 11(a)에는 기준실험조건으로 흡장하면서, 탈장주기만을 변화시켰을 때 정상 주기상태에서의 결과를 나타낸 것이다. 탈장주기가 증가할수록 수소저장합금의 온도와 이에 상응하는 합금의 수소평형해리압이 높아지고 수소탈장량도 약간 증가한다. 그러나 Fig. 10(a)와 비교하면 탈장주기의 변화에 따른 수소의 총 탈장량은 흡장주기의 변화에 따른 수소의 총 흡장량보다 훨씬 적음을 알 수 있다. 그리고 Fig. 11(b)에는 탈장주기가 탈장기간동안의 평균 유효 열전달률에 미치는 영향과 탈장 후 이어지는 흡장기간동안의 평균 유효 열전달률도 함께 표시하였다. 탈장주기가 증가할수록 탈장과정



의 평균 유효 열전달률은 크게 감소하며 그 다음에 이어지는 흡장과정의 평균 유효 열전달률은 약간 증가하였다. 따라서 수소저장합금 이용 열변환기기 및 저장기기를 설계할 때 필요한 수소 흡·탈장량을 만족하면서 평균 유효 열전달률이 낮지 않도록 적절한 흡·탈장주기를 설정하여야 한다.

수소저장합금 반응용기에서 수소 흡·탈장에 관한 본 실험결과를 기존의 실험 및 이론적인 연구결과와 비교하는 것이 바람직하지만, 대부분의 기존 연구는 열 및 수소전달량의 시간적 변화보다는 시스템특성의 거동에 관심을 가져 정량적인 비교는 어렵다. 본 실험에서 규명한 수소저장합금 반응용기에서 열 및 수소전달량의 시간적 거동현상에 대한 이해는 수소저장합금 반응용기의 설계뿐만 아니라 시스템 성능 향상을 위한 최적운전의 조건의 제시에도 도움이 된다.

#### 4. 결 론

수소저장합금  $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$ 을 장입한 열교환 반응용기에서 수소의 흡·탈장과정동안의 열 및 물질전달특성을 규명하기 위하여 반응용기의 수소충전압력, 열교환매체의 온도, 수소흡·탈장의 주기등을 변화시키면서 실험한 결과 다음의 결론을 얻었다.

(1) 수소의 흡·탈장률과 유효 열전달률은 흡장 및 탈장과정에서 시간이 증가할수록 점점 감소하는 경향을 가지며, 탈장과정에서 유효 열전달률 및 수소탈장률이 흡장과정에서의 값보다 높게 나타났다.

(2) 본 실험에서 채택한 흡장온도  $30^\circ\text{C}$ , 탈장온도  $160^\circ\text{C}$ 에서 수소 충전압력이 증가할수록 최대 수소흡장량은 증가하였지만, 탈장후 합금내의 잔존량도 함께 증가하였다. 따라서 본 실험 압력범위에서는  $1\sim 2\text{MPa}$ 의 수소충전압력에서 반응용기로의 수소출입량이 최대가 되었다.

(3) 본 실험의 기준조건에서 수소저장합금의 탈장온도를 올리는 것이 흡장온도를 낮추는 것보다 수소 흡·탈장량을 증가시키는데 효과적이다.

(4) 수소저장합금의 탈장주기와 흡장주기를 증가시키면 각각의 수소흡·탈장량은 증가하지만 평균 유효 열전달률은 감소한다. 또한 탈장온도가 흡장온도보다 높기 때문에 수소의 탈장속도가 흡장속도보다 빠르므로 탈장주기는 흡장주기보다 짧게 하여야 흡·탈장량의 균형을 맞출 수 있다.

#### 참고문헌

- (1) Suda, S., 1985, "Recent Development of Hydride Energy Systems in Japan," *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 10, pp. 757~765.
- (2) Sheft, I., Gruen, D. M. and Lamich, G. J., 1980, "Current Status and Performance of the Argonne Hycsos Chemical Heat Pump System," *Journal of the Less-Common Metals*, Vol. 74, pp. 401~409.
- (3) Ron, M., 1984, "A Hydride Heat Pump as a Bus Air Conditioner," *Journal of the Less-Common Metals*, Vol. 104, pp. 259~278.
- (4) Nonnenmacher, A., amd Groll, M., 1981, "Chemical Heat Pump/Heat Transformer Based on Metal Hydrogen Reactoins," *International Symposium on Metal-Hydrogen Systems*, Miami, pp. 657~665.
- (5) Imamura, H., Takahashi, T., Galleguillos, I. R. and Tsuchiya, S., 1983, "Hydrogen Absorption in Modified Intermetallic Compound Systems," *Journal of the Less-Common Metals*, Vol. 89. pp. 251~256.
- (6) McCUE, J. C., 1980, "The Commercial Development of the H<sub>2</sub>YCELL-a Rare Earth Metal Hydride Storage Device," *Journal of the Less-Common Metals*, Vol. 74. pp. 333~339.
- (7) Suda, S., Kobayashi, N., Iishido, Y., Yoshida, K. and Ono, S., 1980, "Experimental Measurements of Thermal Conductivity," *Journal of the Less-Common Metals*, Vol. 74, pp. 127~136.
- (8) Suissa, E., Jacob I. and Hardari, 1984, "Experimental Mesurements and General Conclusions on the Effective Thermal Conductivity of Powdered Metal Hydrides," *Journal of the Less-Common Metals*, Vol. 104, pp. 287~295.
- (9) Suda, S., Komazayaki, Y. and Kobayashi N., 1983, "Effective Thermal Conductivity Metal Hydride Beds," *Journal of the Less-Common Metals*, Vol.89, pp. 317~324.
- (10) Nagel, M., Komazaki, Y. and Suda, S., 1980, "Effective Thermal Conductivity of a Metal Hydrides Bed Augumented With a Copper Wire

- Matrix," *Journal of the Less-Common Metals*, Vol. 120, pp. 35~43.
- (11) Bershadsky, E., Josephy, Y. and Ron, M., 1989, "Permeability and Thermal Conductivity of Porous Metallic Matrix Hydride Compacts," *Journal of the Less-Common Metals*, Vol. 153, pp. 65~78.
- (12) Ron, M., Gruen, D., Mendelsohn, M. and Sheft, I., 1980, "Preparation and Properties of Porous Metal Hydride Compacts," *Journal of the Less-Common Metals*, Vol. 74, pp. 445~448.
- (13) Ishikawa, H., Oguro, K., Kato, A., Suzuki, H., and Ishii, E., 1985, "Preparation and Properties of Hydrogen Storage Alloy-Copper Microcapsules," *Journal of the Less-Common Metals*, Vol. 107, pp. 105~110.
- (14) Ishikawa, H., Oguro, K., Kato, A., Suzuki, H. and Ishii, E., 1986, "Preparation and Properties of Hydrogen Storage alloys Microcapsulated by Copper," *Journal of the Less-Common Metals*, Vol. 120, pp. 123~133.
- (15) Ishikawa, H., Oguro, K., Kato, A., Suzuki, H., Ishii, E., Okada, T. and Sakamoto, S., 1989, "Microcapsulation and Compaction of Hydrogen Storage Alloy," *Zeitschrift fur physikalische Chemie Neue Folge*, Bd. 164, pp. 1409~1414.
- (16) Suda, S., Kobayashi, N., Morishita, E. and Takemoto, N., 1983, "Heat Transmission Analysis of Hydride Beds," *Journal of the Less-Common Metals*, Vol. 89, pp. 325~332.
- (17) Choi, H. and Mills, A. F., 1990, "Heat and Mass Transfer in Metal Hydride Beds for Heat Pump Applications," *Int. J. Heat Mass Transfer*, Vol. 33, No. 6, pp. 1281~1288.
- (18) Bjurstrom H., Suda S. and Lewis D., 1987, "A Numerical Expression for the P-C-T Properties of Metal Hydrides," *Journal of the Less-Common Metals*, Vol. 130, pp. 365~370.
- (19) Nishizaki T., Miyamoto K. and Yoshida K., 1983, "Coefficients of Performance of Hydride Heat Pumps," *Journal of the Less-Common Metals*, Vol. 89, pp. 559~566.
- (20) Huston, E. L. and Sandrock G. D., 1980, "Engineering Properties of Metal Hydrides," *Journal of the Less-Common Metals*, Vol. 74, pp. 435~443.
- (21) 이춘식, 정시영, 강병하 외, 1992, "주기적으로 작동하는 소형흡수식 열펌프 모듈 개발," KIST보고서, UCN866-4564-2.