

[논문] 태양에너지
Solar Energy
Vol. 18, No. 3, 1998

수소저장합금을 사용한 열저장 및 이용시스템 연구

심규성, 한상도, 김종원, 명광식

한국에너지기술연구소

Heat Storage and Utilization System Using Metal Hydride

K. S. Sim, S. D. Han, J. W. Kim, K. S. Myung

Korea Institute of Energy Research

요 약

수소저장합금이 수소를 흡수 또는 방출하면서 발열반응과 흡열반응을 일으키는 특성을 이용하여 산업공단지역의 폐열로부터 수소저장합금의 수소를 방출시키고, 이 수소를 인근 도시지역에 파이프라인으로 수송한 후 필요시 또 다른 수소저장합금과 반응시켜 열을 얻을 수 있는 열저장 및 이용시스템에 대하여 고찰하였다. 이 시스템에서는 반응온도가 낮은 합금을 이용하여 냉열을 얻을 수도 있으며, 폐열의 저장수단으로, 또한 수소를 수송함으로써 열수송의 수단으로 활용할 수 있게 된다. 폐열 대신에 태양열을 이용할 경우의 태양열의 저장수단으로 수소저장합금을 이용할 수 있다.

Abstract

Metal hydrides can be used for the purpose of heat storage and transportation from the industrial complex which own recoverable waste heats to the neighboring cities by the medium of hydrogen. The properties of metal hydrides, some problems of heat transportation using metal hydrides, and the example of heat transportation system were discussed.

1. 서 론

산업단지에서 손실되는 막대한 폐열을 효율적으로 회수하여 이를 저장하고 활용하기 위하여는 이에 적합한 저장수단과 이를 필요로 하는 도시 지역에 수송하는 기술이 필요하다. 현재 온수나 증기에 의한 열수송은 배관을 통하여 열손실 및 마찰손실 등이 발생하므로 수송거리는 3내지 5 km가 한계이다. 그러나 대부분의 공단이 도시지역에서 10km 이상 떨어져 있으므로 이들 지역에서 발생되는 폐열을 적절히 활용하기 위하여는 새로운 열이용시스템이 개발되어야 한다.

수소저장합금은 수소를 흡수 또는 방출하면서 발열반응과 흡열반응을 일으키므로 공단지역의 폐열을 이용하여 수소저장합금으로부터 수소를 방출시키고 이를 도시지역에 파이프라인으로 수송한 후 필요시 수소저장합금과 반응시켜 열을 얻을 수 있다. 또한 반응온도가 낮은 합금을 이용하여 냉열을 얻을 수도 있다. 이와 같이 방법은 폐열의 저장수

단으로 또한 수소를 수송함으로써 열수송의 수단으로 활용할 수 있게 된다. 또한 폐열과 함께 태양열의 저장수단으로 수소저장합금을 이용할 수 있다.

수소저장합금을 이용한 열저장 및 이용시스템의 실용화는 이에 적합한 수소저장합금을 개발하고 적절한 이용시스템을 설계하는데 있다. 열이용시스템에 적합한 수소저장합금은 회수열의 온도 범위(80~150℃)에서 적당한 평탄압력을 갖고 있어야 하며, 큰 수소화 반응열, 긴 수명, 큰 수소저장용량, 작은 히스테리시스, 작은 슬로핑, 낮은 합금제조가격 등 우수한 수소화 반응특성과 경제성을 지니고 있어야 한다.

2. 실 험

열이용시스템에 필요한 수소저장합금을 선정하기 위하여 수소의 흡수와 방출장치를 구성하였으며, Fig. 1과 같은 수소저장탱크에 200 내지

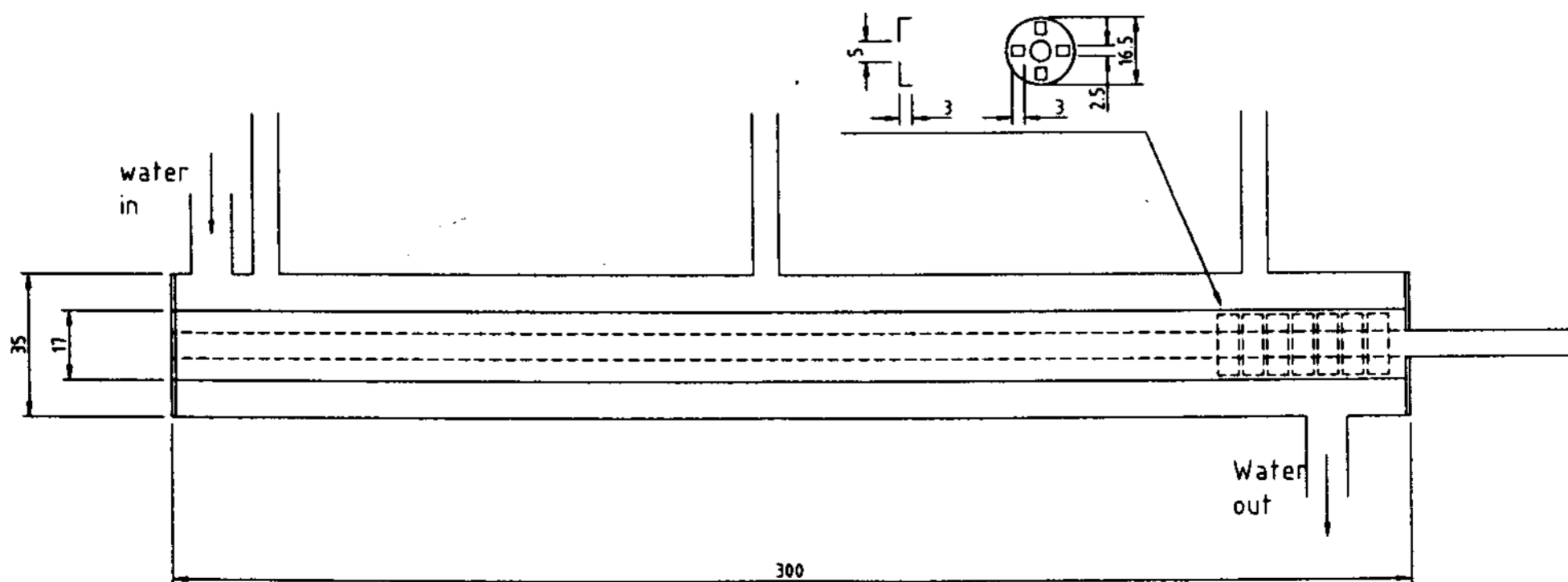


Fig. 1. Metal hydride storage tank

250gr의 수소저장합금을 이용하여 수소의 흡수와 방출실험을 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 실험결과

LaNi₅, MmNi_{4.5}Al_{0.5}Zr_{0.03}, MmNi_{4.7}Al_{0.1}Fe_{0.1}Vr_{0.1} 및 Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{0.6}Fe_{1.4} 합금을 이용하여 여러 가지 온도에서 수소의 흡수 및 방출에 대한 기초실험 결과는 Fig. 2부터 Fig. 9와 같다. 이들의 합금을 이용하여 당초 구상하고 있는 열이용시스템을 구성하는데 이들을 난방 및 냉방의 목적으로 사용할 수 있을 것으로 생각되고 있으며, 수소의 수송압력, 수소의 흡수와 방출속도, 폐열의 공급량 및 회수량, 수소저장합금의 재생과정 등은 시스템의 구성조건에 따라 적절히 조절할 수 있을 것으로 판단되고 있다.

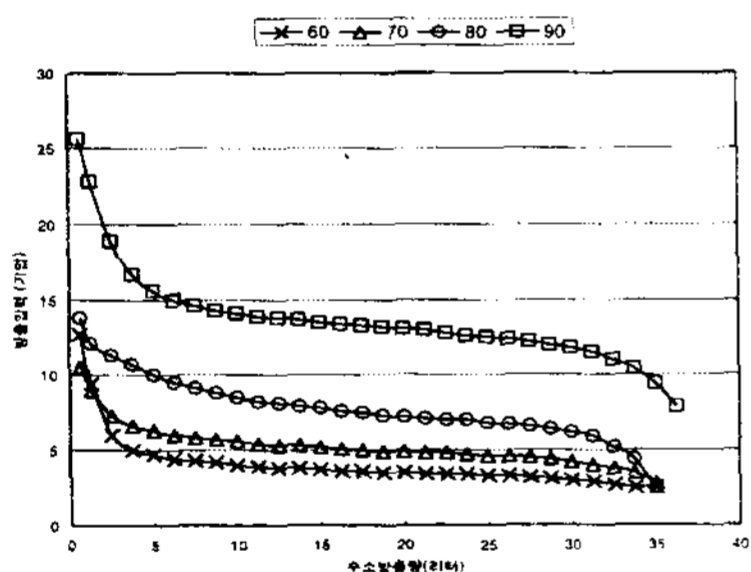


Fig. 2. LaNi₅의 온도에 따른 수소방출압력 변화 (234.3gr)

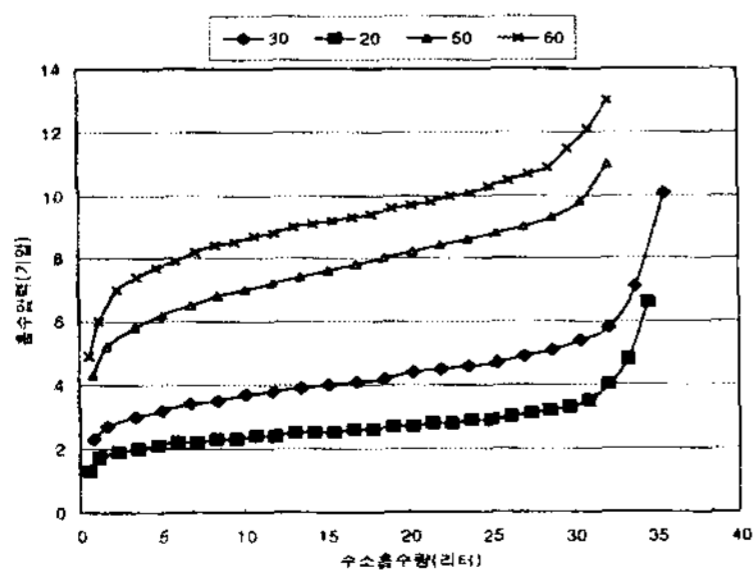


Fig. 3. LaNi₅의 온도에 따른 수소 흡수압력 변화 (234.3gr)

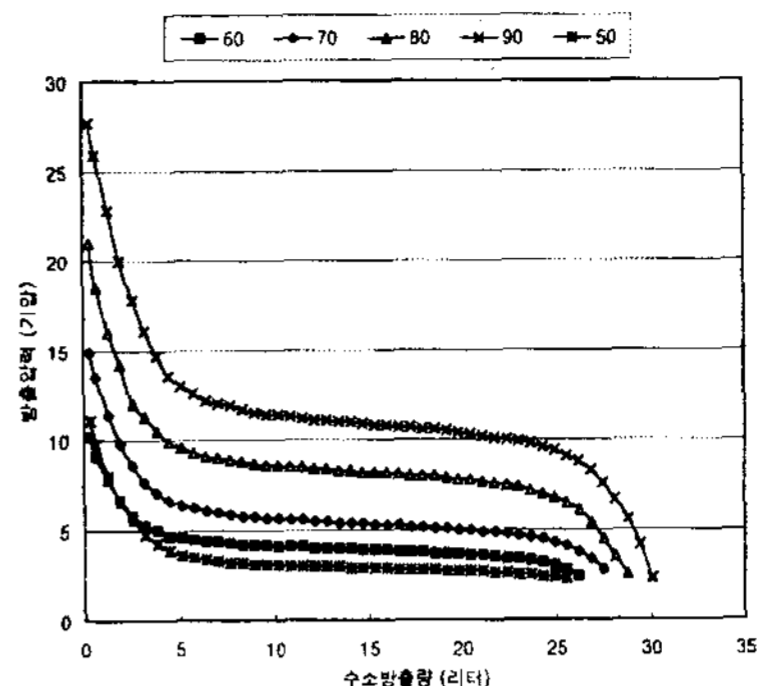


Fig. 4. MmNi_{4.5}Al_{0.5}Zr_{0.03}의 온도에 따른 수소 방출압력 변화(235.3gr)

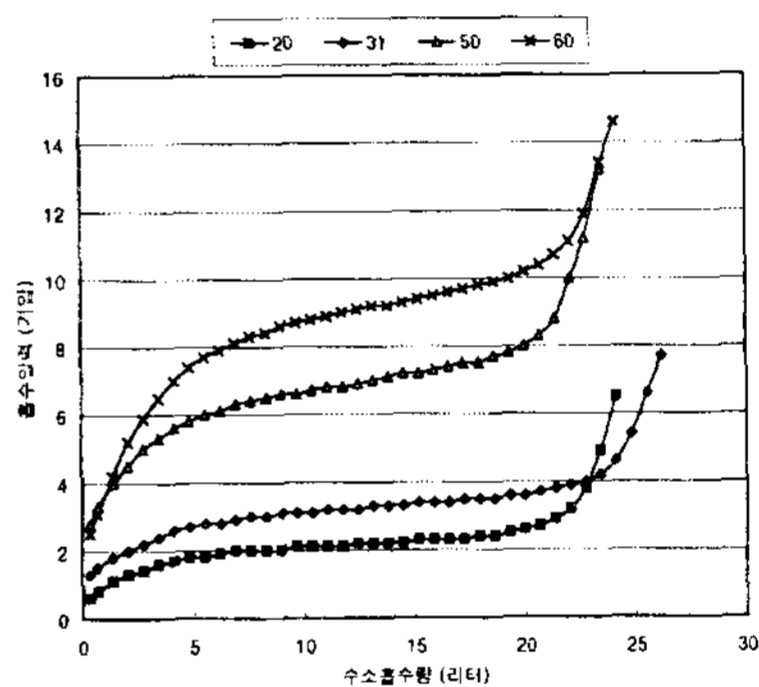


Fig. 5. MmNi_{4.5}Al_{0.5}Zr_{0.03}의 온도에 따른 수소 흡수압력 변화(235.3gr)

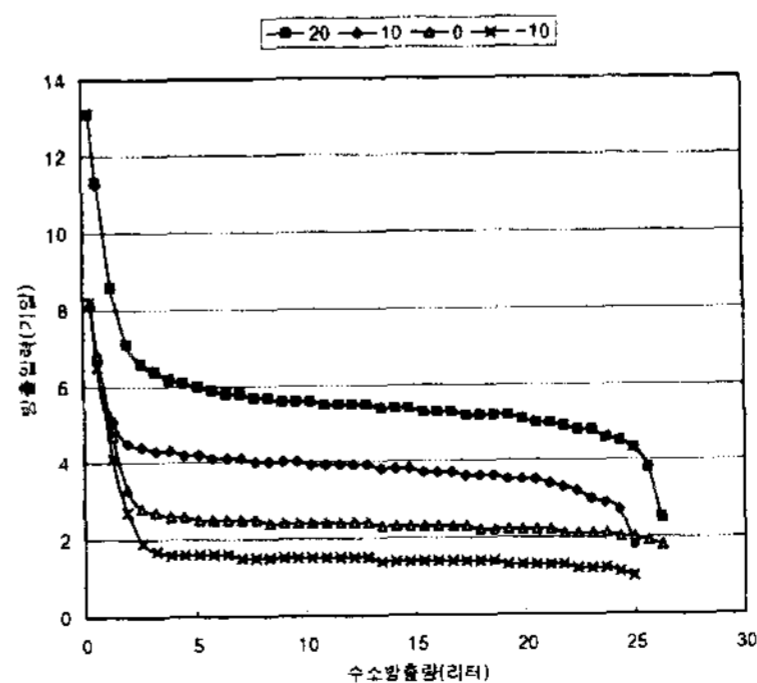


Fig. 6. MmNi_{4.7}Al_{0.1}Fe_{0.1}V_{0.1}의 온도에 따른 수소 방출압력 변화(251gr)

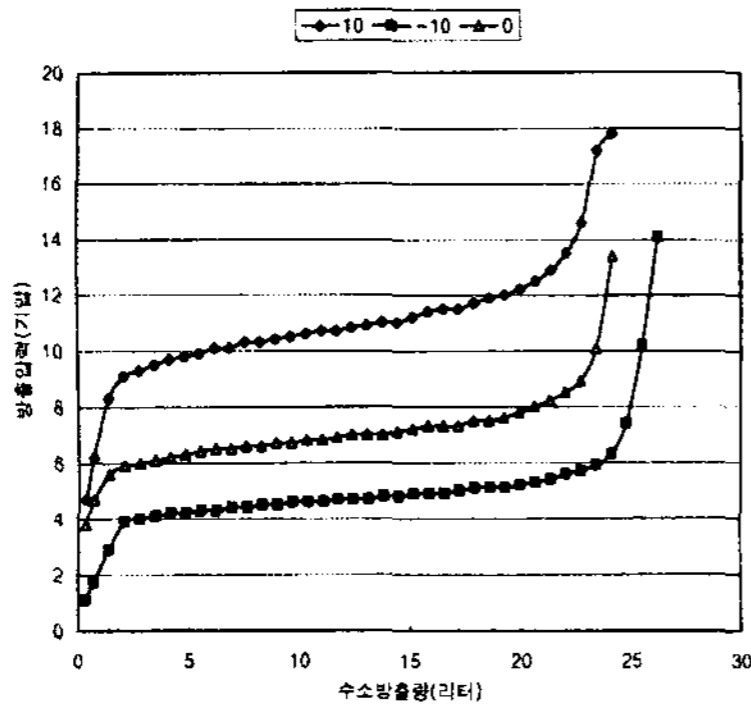


Fig. 7. $MmNi_{4.7}Al_{0.1}Fe_{0.1}V_{0.1}$ 의 온도에 따른 수소 흡수압력 변화(251gr)

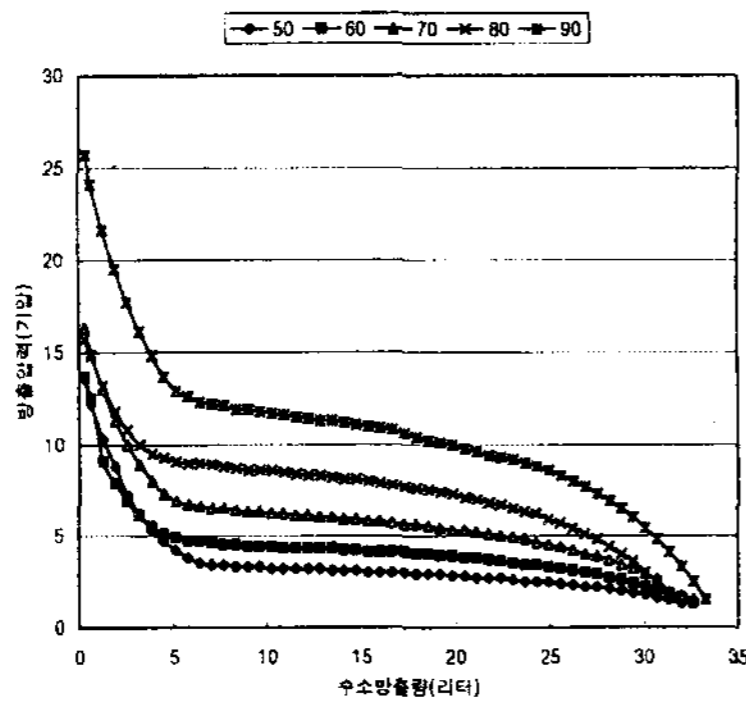


Fig. 8. $Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{0.6}Fe_{1.4}$ 의 온도에 따른 수소 방출압력 변화(232gr)

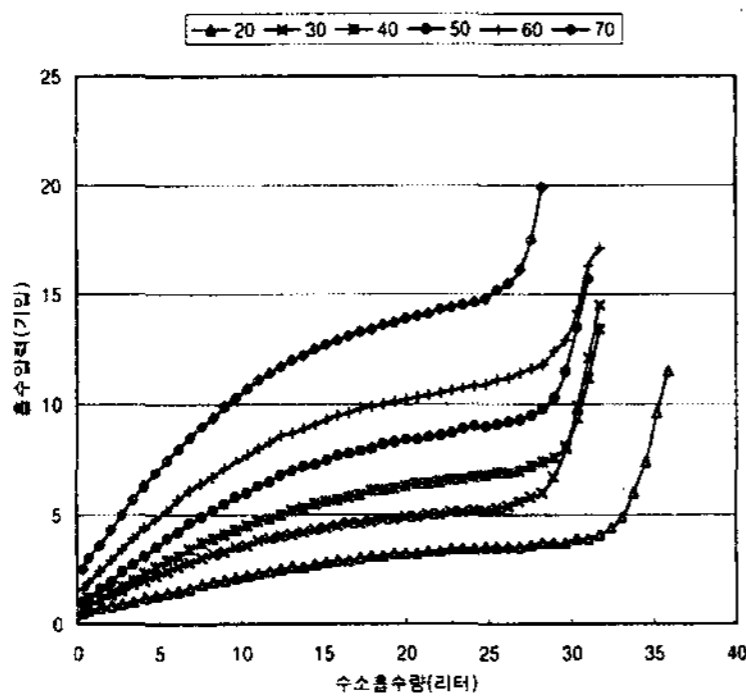


Fig. 9. $Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{0.6}Fe_{1.4}$ 의 온도에 따른 수소 흡수압력 변화(232gr)

3.2 실험결과와 검토

3.2.1. 수소의 수송압력

먼저 열수송을 위한 수송압력을 10기압 정도로 유지하기 위한 조건은 폐열회수측의 수소방출 압력이 10기압 이상이면 가능하므로 큰 문제는 없으며, 재생된 수소의 수소압력은 수소방출온도를 가능한 낮게 하는 것이 유리하므로 2기압 정도로 유지하면 재생되는 수소의 수송에는 문제가 없을 것으로 생각되고 있다. 그러나 $LaNi_5$ 합금을 예로 보면 90°C에서 최저 방출압력이 12기압 정도로 이 온도에서 열회수에는 적당하지만, 20°C에서 최저 수소흡수 압력이 3.5기압 정도로 재생된 수소의 수소압력을 2기압으로 할 경우에는 수소 흡수 재생과정에 이용할 수 없으므로 별도의 승압장치를 요하는 문제가 있다.

3.2.2. 수소의 흡수와 방출속도

합금중 수소의 흡수와 방출속도에 따라 열회수 및 열이용측의 공급수 온도를 측정된 결과 온도 상승 및 하강범위가 비례하였으므로 이 속도를 적절히 조정함으로써 사용하고자 하는 열원의 온도를 조절할 수 있을 것으로 판단되었다.

3.2.3. 수소의 흡수와 방출량

지금까지 기초실험에 사용된 합금중 $LaNi_5$ 및 $MmNi_{4.5}Al_{0.5}Zr_{0.03}$ 두가지 합금을 예로 보면 수소의 흡수량과 방출량은 합금 200gr당 대략 30 및 20리터로 $LaNi_5$ 합금이 더 큰 것으로 나타났다. 금속수소화물에 의한 열수송기술에서는 가능한 수소의 흡수량과 방출량이 커야 하므로 이 두가지 합금에서 비교한다면 $LaNi_5$ 합금이 유리한 것으로 판단되고 있다.

3.2.4. 폐열의 공급량 및 회수량

수소의 흡수 및 방출속도의 조절로 열원의 온도를 조절할 수 있음은 앞서 기술하였으며, 아울러 폐열의 공급량이나 회수량은 열교환기에서의

열매체의 유량을 조절함으로써 역시 열원의 온도를 조절할 수 있다. LaNi_5 합금에서 공급수가 69°C , 수소의 방출속도가 0.64 l/min. , 공급수의 유량이 39.2 ml/min. 일 때와 $\text{MmNi}_{4.5}\text{Al}_{0.5}\text{Zr}_{0.03}$ 합금에서 공급수가 50°C , 수소의 방출속도가 0.64 l/min. , 공급수의 유량이 39.2 ml/min. 일 때의 방출수의 온도변화를 수소의 방출이 종료된 후 초기의 온도로 복귀할 때까지 측정하였는데, 각각에서 총수소의 방출량은 36.25 및 25.6 l 로 나타났다.

이들의 온도변화를 이용하여 234.3 gr 의 LaNi_5 합금이 폐열로부터 회수한 열량을 계산하여 보면 $9,722 \text{ cal}$ 이며, 235.3 gr 의 $\text{MmNi}_{4.5}\text{Al}_{0.5}\text{Zr}_{0.03}$ 합금이 회수한 열량은 $6,860 \text{ cal}$ 이다. 이를 합금 gr 당 열량으로 계산하여 보면 LaNi_5 및 $\text{MmNi}_{4.5}\text{Al}_{0.5}\text{Zr}_{0.03}$ 합금 각각 41.5 및 29.2 cal/gr 으로 LaNi_5 가 gr 당 열량이 훨씬 높게 나타났다.

3.2.5. 수소저장합금 재생과정

열수송을 위하여 폐열로 수소를 방출하고 이를 열원으로 이용한 후에는 수소의 방출을 위한 재생과정이 필요하며, 다시 폐열회수를 위한 수소흡수 재생과정이 있어야 한다. 이들의 과정에는 열의 출입이 있으므로 고온 또는 저온의 폐열원을 손쉽게 이용할 수 있어야 하는데, 특히 고온의 폐열원을 얻을 수 있는 방법이 필요하다.

3.3. 시스템 구성에 따른 문제점

LaNi_5 , $\text{MmNi}_{4.5}\text{Al}_{0.5}\text{Zr}_{0.03}$, $\text{MmNi}_{4.7}\text{Al}_{0.1}\text{Fe}_{0.1}\text{Vr}_{0.1}$, $\text{Zr}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{1.4}$ 등의 합금을 이용한 기초실험을 통하여 당초에 생각하였던 열이용시스템의 구성에 몇 가지 점을 보완하여야 할 것으로 검토되고 있다.

첫째는 금속수소화물의 수소저장 용량과 실제로 열이용시스템에서 이용될 수 있는 수소의 양은 크게 차이가 있다는 것이다. 지금까지의 기초

실험 결과 대략 실제 수소흡수량의 2분의 1내지 3분의 2정도까지를 이용할 수 있을 것으로 판단하고 있다. LaNi_5 합금의 경우 수소저장량은 1.4 wt\% 로 이론적으로 계산하면 234.3 gr 의 합금에서는 표준상태의 수소 36.7 리터 를 저장할 수 있으며, 실제 실험결과 비슷한 수치를 얻을 수 있었다. 그러나 수소수송 압력에 맞추어 수소를 흡수 또는 방출하기 위하여는 Plateau 압력 이내에 해당하는 수소저장량만 이용이 가능하며, 이는 전체 흡수량의 대략 3분의 2정도로 계산되고 있다.

둘째는 수소의 수송압력을 수소의 방출과 흡수를 이용하는 폐열흡수측과 열이용측 사이에 일정하게 유지함으로써 컴프레샤의 이용이 필요없을 것으로 생각하였으나 같은 온도에서 수소저장합금의 수소흡수 및 방출압력이 3기압 이상의 차이를 보임으로서 같은 종류의 수소저장합금을 폐열회수측과 열이용측에 사용하였을 때는 재생사이클의 운전이 문제가 발생하게 된다. 즉 LaNi_5 합금을 이용하였을 경우 폐열회수온도는 90°C , 폐열 이용측의 온도는 60°C 가 적당하며, 폐열회수측 합금의 재생온도는 20°C 의 냉각수를 사용하면 회수되는 수소의 압력이 3기압 이상이 되어야 재생이 완료되므로 당초 2기압으로 구성할 경우는 폐열회수측에 승압컴프레샤가 필요하게 되며, 컴프레샤를 사용하지 않으려면 회수되는 수소압력을 3기압 이상으로 올려주어야 한다. 한편 LaNi_5 합금의 60°C 에서 수소방출 압력은 3.5기압이며, 50°C 에서 2.5기압, 40°C 에서 1.6기압이 최저치이므로 50°C 정도의 온도에서 수소방출 재생과정이 필요하게 된다.

셋째는 열이용측에서 수소방출 재생과정에 필요한 열원을 어떻게 얻느냐 하는 문제이다. 열공급측의 수소흡수 재생과정은 냉각수를 이용하여 수소흡수시 발생하는 생성열을 제거하면 되므로 특별한 조건이 필요하지 않으나, LaNi_5 합금을 이용하였을 경우 수소방출 재생과정에는 50°C 이

상의 폐열원이 있어야 할 것으로 나타났다. 따라서 난방을 목적으로 하는 열수송시스템에서는 열이용측의 저장합금을 수소방출 재생온도가 20 내지 30°C에서 방출압력 2기압 이상이 가능한 합금으로 선정하여야 할 것으로 생각되고 있다. 냉방을 목적으로 하는 경우는 수소를 흡수하는 반응이 재생과정이 되며, 수소를 방출하는 과정이 냉열을 이용하는 것이므로 재생과정의 열원은 큰 문제가 되지 않는다.

3.4. 열이용시스템 구성

금속수소화물을 이용한 열이용 방법으로 열수송시스템을 구성하기 위하여는 폐열원과 이용열원에 적합한 수소저장합금을 선정하여야 하며, 폐열원을 쉽게 얻을 수 있는 도시외곽의 배후공단에서 10km 내외인 도심에서 이 열원을 이용할 수 있도록 시스템을 구성하였다.

금속수소화물을 분해하여 수소를 얻을 수 있는 폐열원은 90°C 이상의 것이면 사용할 수 있으며, 도시의 열수요처에서는 이를 난방의 열원으로 이용하거나 냉방의 목적으로 이용할 수 있을 것이다. Fig. 10은 도시의 열수요처에서 이를 난방의 목적으로 65°C의 온수를 얻는 것으로 가정하여 시스템을 구성하였다.

4. 결 론

- ① 수소저장합금을 이용한 열저장 및 회수와 열이용시스템 구성은 가능한 기술로 판단된다.
- ② $LaNi_5$, $MmNi_{4.5}Al_{0.5}Zr_{0.03}$, $MmNi_{4.7}Al_{0.1}Fe_{0.1}Vr_{0.1}$, $Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{0.6}Fe_{1.4}$ 등의 합금을 이용한 기초실험을 통하여 $LaNi_5$, $MmNi_{4.5}Al_{0.5}Zr_{0.03}$, $Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{0.6}Fe_{1.4}$ 합금을 열회수 및 난방을 위한 열이용 용도로, $MmNi_{4.7}Al_{0.1}Fe_{0.1}Vr_{0.1}$ 합금을 냉방을 위한 열이용 용도로 사용할 수 있음을 확인하였다.
- ③ 수소의 흡수량 및 방출량, 열회수량 및 이용열량을 조절하는 실험을 통하여 저장열원 및 이용열원의 온도조정이 가능하였다.

참 고 문 헌

1. F.E. Lynch, 1991, J. of the Less-Common Metals, 172-174, pp.943-958.
2. 太田時男, 金吉煥譯, 1988, 수소에너지, 21세기문화사.
3. 太田時男監修, 1995, 수소에너지—最先端技術, (株)NTS.

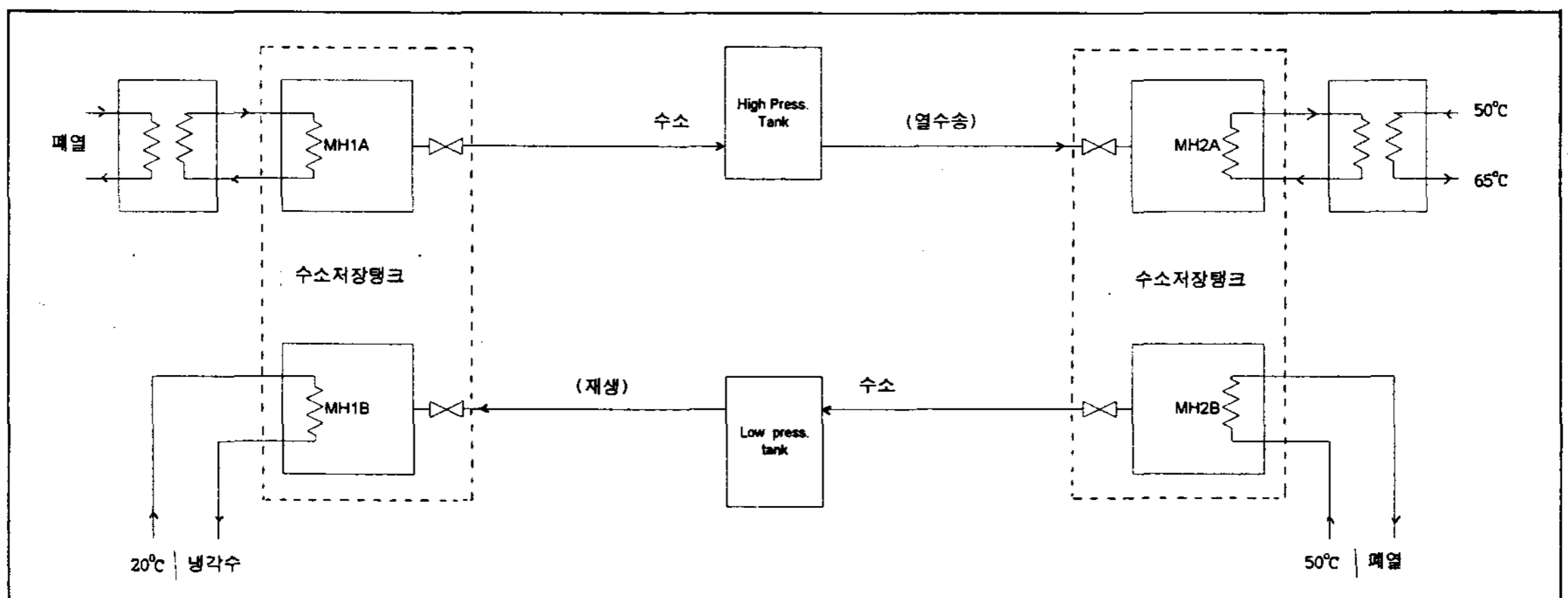


Fig. 10. Block diagram of heat transportation system

4. S. Fujitani, H. Nakamura, A. Furukawa, T. Yonesaki, K. Nasako, T. Saito and I. Yonezu, 1993, J. of Alloys and Compounds, 192, pp.170~172.
5. I. Yonezu, et al., 1991, J. Less-Common Met., 168, 201.
6. 藤谷伸 외, 1990, 제107회 일본금속학회 강연 개요, 206p.
7. I. Yonezu, S. Fujitani, A. Furukawa, K. Nakaso and T. Yonesaki, 1988, Sanyo Technical Review, Vol.20, No.3.

Heat Storage and Utilization System Using Metal Hydride

K. S. Sim, S. D. Han, J. W. Kim, K. S. Myung

Korea Institute of Energy Research

Abstract

Metal hydrides can be used for the purpose of heat storage and transportation from the industrial complex which own recoverable waste heats to the neighboring cities by the medium of hydrogen. The properties of metal hydrides, some problems of heat transportation using metal hydrides, and the example of heat transportation system were discussed.