

수소저장합금을 이용한 열수송시스템 구성

심규성 · 명광식 · 김종원 · 한상도

한국에너지기술연구소
대전시 유성구 장동 71-2, 305-343

Composition of the heat transportation system using metal hydride

K. S. Sim · K. S. Myoung · J. W. Kim · S. D. Han

Korea Institute of Energy Research
71-2, Jang-dong Yusong-ku, Taejon, 305-343, Korea

초록

산업단지에서 손실되는 막대한 폐열을 효율적으로 회수하고 이를 인근의 배후 도시에 활용하기 위해서는 이에 적합한 열수송기술이 필요하다. 현재 온수나 증기에 의한 열수송은 배관을 통하여 열손실 및 마찰손실 등이 발생하므로 수송거리는 3 내지 5km가 한계이다. 그러나 대부분의 공단이 도시지역에서 10km 이상 떨어져 있으므로 이들 지역에서 발생하는 폐열을 적절히 활용하기 위해서는 새로운 열수송시스템이 개발되어야 한다. 본 연구에서는 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 열수송시스템에 대하여 고찰하였다. 이 시스템에서는 난방의 목적 외에도 수소의 흡수·방출온도가 낮은 합금을 이용하여 냉열을 얻을 수도 있으며, 폐열의 저장수단으로, 또한 수소를 수송함으로써 열수송의 수단으로 활용할 수 있다. 이에 따라 수소저장합금을 이용한 열수송기술의 문제점과 열수송시스템의 구성기술에 대하여도 검토하였다.

Abstract

The heat transportation from a complex of industry to a rural area needs more efficient method because the distance between them is usually more than 10km. Conventional heat transportation using steam or hot water via pipe line has limits in transportation distance (about 3-5 km) because of the heat loss and frictional loss in the pipe line. Metal hydride can absorb or discharge hydrogen through exothermic and endothermic reaction. After releasing hydrogen from metal hydride with heatings by waste heat from industry we can transport this hydrogen to the rural area via pipe line. In the urban areas other metal hydride reacts with this hydrogen and produces heat for heating. Cool heat is also obtained if it is possible to use metal hydride with low reaction temperature. So metal hydride can be used as a media for transportation, storage of heat. Some problems of the heat transportation using metal hydrides, and the example of heat transportation system were discussed.

1. 서론

산업단지에서 이용되지 못하고 손실되는 막대한 폐열을 효율적으로 회수하고 이를 인근의 배후 도시에서 활용하기 위해서는 이에 적합한 열수송기술이 필요하다. 이는 기존의 열매체에 의한 열수송이 온도가 높을수록, 수송거리가 길어질수록 열손실이 증가하여 90°C의 온수의 경우에 열수송 거리가 2km 이상만 되어도 효율이 60% 정도로 떨어지게 된다. 현재 온수나 증기에 의한 열수송은 배관을 통하여 열손실 및 마찰손실 등이 발생하므로 수송거리는 3 내지 5km가 한계이다. 그러나 대부분의 공단이 도시지역에서 10km 이상 떨어져 있으므로 이들 지역에서 발생하는 폐열을 적절히 활용하기 위해서는 새로운 열수송시스템이 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 있으므로 이

를 난방 등에 이용할 수 있다.^(1, 3) 또한 수소의 흡수·방출온도가 낮은 합금을 이용하여 냉열을 얻어 이를 냉방에 이용할 수도 있다.^(4, 7) 이와 같이 방법을 이용하여 시스템을 구성하면 폐열의 저장수단으로 또한 수소를 수송함으로써 열수송의 수단으로 활용할 수 있게 된다.

수소저장합금을 이용한 열수송시스템의 실용화는 이에 적합한 수소저장합금을 개발하고 적절한 수송시스템을 설계하는데 있다. 열수송시스템에 적합한 수소저장합금은 회수열의 온도범위(80~150°C)에서 적당한 평탄압력을 갖고 있어야 하며, 수소화 반응열이 크고, 수명이 길어야 한다. 또한 수소저장용량이 크고, 히스테리시스와 슬로핑이 작으며, 합금 제조가격이 저렴한 등 우수한 수소화 반응특성과 경제성을 지니고 있어야 한다.

2. 실험방법

열수송시스템에 적합한 수소저장합금을 선정하기 위하여 여러 종류의 수소저장합금

에 대한 특성을 조사하여, 이들 중 90℃ 내외의 회수열로 10기압 정도의 수소를 방출할 수 있는 난방용 합금으로 LaNi_5 , $\text{MmNi}_{4.5}\text{Al}_{0.5}\text{Zr}_{0.03}$, $\text{Zr}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{1.4}$ 합금을 선정하고, 0℃ 정도에서 수소를 방출할 수 있는 냉방용 합금으로 $\text{MmNi}_{4.7}\text{Al}_{0.1}\text{Fe}_{0.1}\text{Vr}_{0.1}$ 합금을 선정하였다. 이들 합금은 Japan Metals & Chemicals Co.에 의뢰하여 제조하였으며, -16mesh의 것을 실험에 사용하였다. 실험에 앞서 수소저장합금들은 여러 차례 수소를 흡수하고 방출하는 조작을 반복하여 충분히 활성화시켰다. 수소저장탱크는 Fig.1과 같이 내경 17mm, 길이 300mm인 동관에 높이 3mm인 구리컵을 적층시켜 수소저장합금 200 내지 250g을 충전하였는데, 이는 합금과 외부와의 열전달을 좋게 하기 위한 구조이다. 합금이 충전된 동관의 외부에 일정 온도의 물을 순환시키면서 수소의 흡수와 방출에 따른 열의 출입을 측정할 수 있도록 하였다.

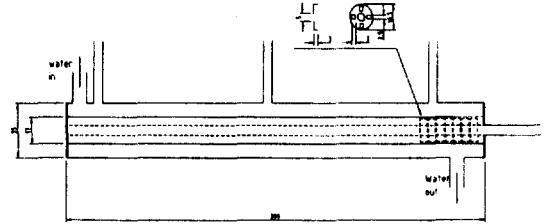
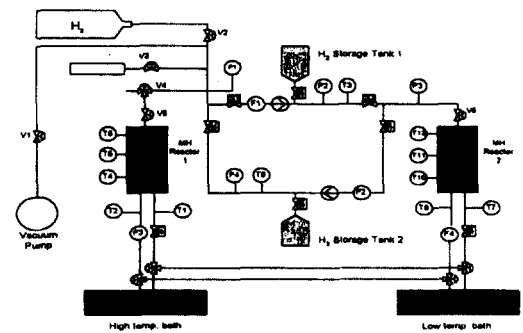


Fig.1 Metal hydride storage tank

Fig.2는 본 열수송시스템을 실험실적 규모로 만든 장치이며, 2개의 수소저장합금 반응기를 이용하여 고온과 저온에서 각각 수소의 흡수와 방출시험을 수행할 수 있도록 구성하였다.



T1 ~ T12 : Thermocouple
 S1 ~ S6 : Solenoid Valve
 F3 ~ F4 : Water Flow Controller
 V1 ~ V6 : Valve
 F1 ~ F2 : Hydrogen Mass Flow Controller
 P1 ~ P4 : Pressure Transducer

Fig.2 Experimental apparatus

3. 결과 및 고찰

3-1. 실험결과

열수송시스템에 선정된 LaNi_5 , $\text{MmNi}_{4.5}\text{Al}_{0.5}\text{Zr}_{0.03}$, $\text{MmNi}_{4.7}\text{Al}_{0.1}\text{Fe}_{0.1}\text{Vr}_{0.1}$ 및 $\text{Zr}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{1.4}$ 합금을 이용하여 여러 가지 온도에서 수소의 흡수 및 방출에 대한 기초실험 결과는 Fig.3부터 Fig.10과 같다. 이들 중 LaNi_5 에 의한 것을 보면, 수소방출 실험결과 수소방출속도 1.25 l/min.에서 방출량에 따른 수소의 방출압력 변화를 보인 것으로, 60℃에서는 5기압에서부터 방출을 시작하여 3.5기압까지 이어지고 있으며, 70,

80, 90℃에서는 각각 6기압에서 4기압까지, 8기압에서 6기압까지, 14기압에서 12기압까지의 압력대에서 수소를 방출하고 있다. 따라서 10기압으로 수소를 수송하기 위한 압력을 유지하기 위하여는 90℃에 가까운 온도에서 수소의 방출과정을 설정하여야 할 것으로 생각되고 있다. 수소흡수실험은 수소흡수속도 1.69 l/min.으로 50 및 60℃에서 수행하였는데, 50℃에서는 대략 7기압에서 시작하여 9기압 정도까지, 60℃에서는 8기압에서 시작하여 10기압 정도까지에서 수소흡

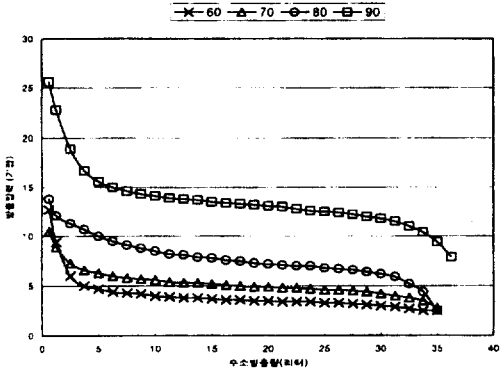


Fig.3 LaNi₅의 온도에 따른 수소 방출압력 변화(234.3g)

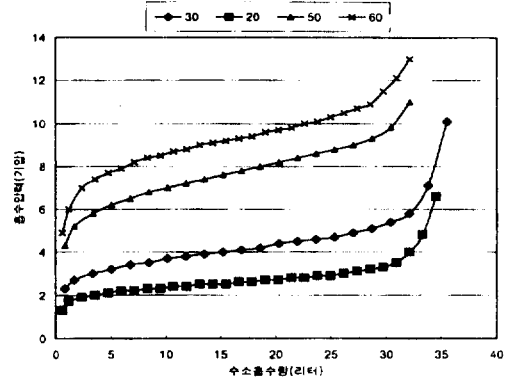


Fig.4 LaNi₅의 온도에 따른 수소 흡수압력 변화(234.3g)

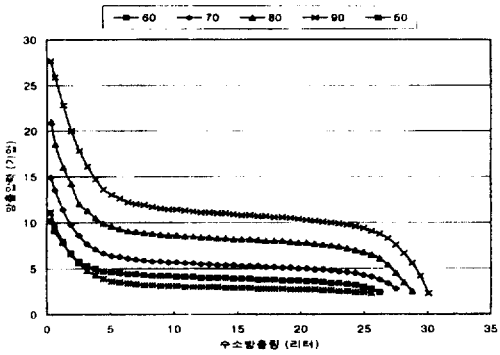


Fig.5 MmNi_{4.5}Al_{0.5}Zr_{0.03}의 온도에 따른 수소 흡수압력 변화(235.3g)

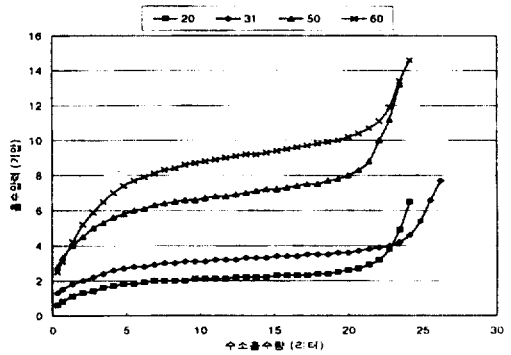


Fig.6 MmNi_{4.5}Al_{0.5}Zr_{0.03}의 온도에 따른 수소 흡수압력 변화(235.3g)

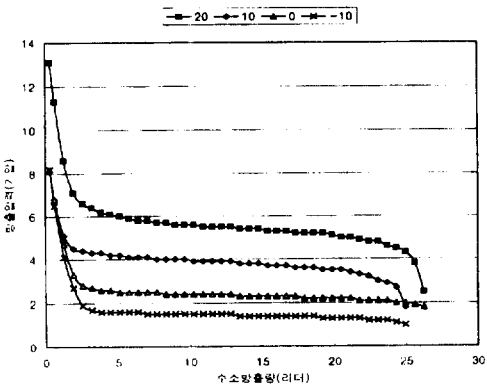


Fig.7 MmNi_{4.7}Al_{0.1}Fe_{0.1}V_{0.1}의 온도에 따른 수소 방출압력 변화(251g)

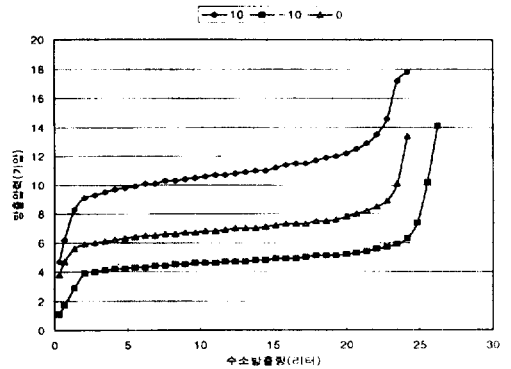


Fig.7 MmNi_{4.7}Al_{0.1}Fe_{0.1}V_{0.1}의 온도에 따른 수소 흡수압력 변화(251g)

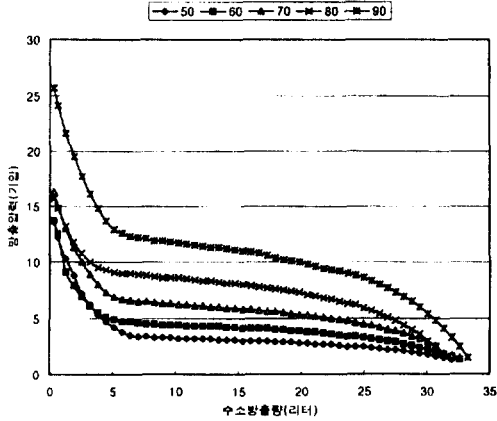


Fig.9 Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{0.6}Fe_{1.4}의 온도에 따른 수소 방출압력 변화(232g)

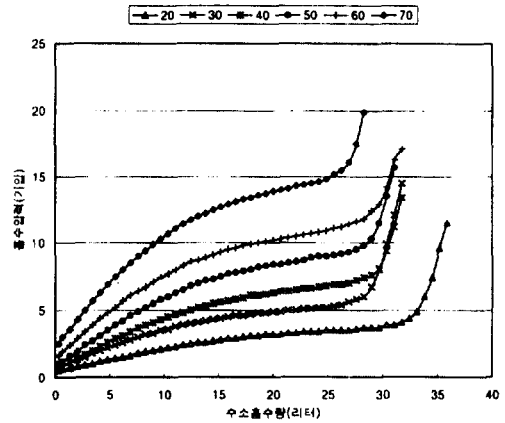


Fig.10 Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{0.6}Fe_{1.4}의 온도에 따른 수소 흡수압력 변화(232g)

수가 이루어지고 있다. 따라서 수소수송 압력이 10기압으로 이루어질 경우 50 내지 60°C 사이의 온도에서 열발생을 위한 수소흡수 과정이 설정되어야 할 것으로 생각된다. 실험결과 이들 합금을 이용하여 열수송시스템을 구성하여 이들을 난방 및 냉방의 목적으로 사용할 수 있을 것으로 판단되었으며, 수소의 수송압력, 수소의 흡수와 방출속도, 폐열의 공급량 및 회수량, 수소저장합금의 재생과정 등은 시스템의 구성조건에 따라 적절히 조절할 수 있을 것으로 판단되고 있다.

3-2 실험결과와 검토

① 수소의 수송압력

먼저 열수송을 위한 수송압력을 10기압 정도로 유지하기 위한 조건은 폐열회수처의 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 LaNi₅ 합금을 예로

보면 90°C에서 최저 방출압력이 12기압 정도로 이 온도에서 열회수에는 적당하지만, 20°C에서 최저 수소흡수 압력이 3.5기압 정도로 열사용처에서 재생되는 수소의 수소압력을 2기압으로 할 경우에는 폐열회수처의 수소흡수 재생과정에 이용할 수 없으므로 별도의 승압장치를 요하는 문제가 있다.

② 수소의 흡수와 방출속도

합금중 수소의 흡수와 방출속도에 따라 폐열회수 및 열이용처의 공급수 온도를 측정된 결과 온도상승 및 하강범위가 비례하였으므로 이 속도를 적절히 조정하므로 사용하고자 하는 열원의 온도를 조절할 수 있을 것으로 판단되었다.

③ 수소의 흡수와 방출량

지금까지 기초실험에 사용된 합금중 LaNi₅ 및 MmNi_{4.5}Al_{0.5}Zr_{0.03} 두가지 합금을 예로 보면, 수소의 흡수량과 방출량은 합금 200g당 대략 30 및 20리터로 LaNi₅ 합금이 더 큰 것으로 나타났다. 수소저장합금에 의한 열수송기술에서는 가능한 수소의 흡수량

과 방출량이 커야 하므로 이 두가지 합금에서 비교한다면 LaNi₅ 합금이 유리한 것으로 판단되고 있다.

④ 폐열의 공급량 및 회수량

수소의 흡수 및 방출속도의 조절로 열원의 온도를 조절할 수 있음은 앞서 기술하였으며, 아울러 폐열의 공급량이나 회수량은 열교환기에서의 열매체의 유량을 조절하므로 역시 열원의 온도를 조절할 수 있다. 표1은 LaNi₅ 합금에서 공급수가 69℃, 수소의 방출속도가 0.64 l/min., 공급수의 유량이 39.2ml/min 일 때와 MmNi_{4.5}Al_{0.5}Zr_{0.03} 합금에서 공급수가 50℃, 수소의 방출속도가 0.64 l/min, 공급수의 유량이 39.2ml/min 일 때의 방출수의 온도변화를 나타낸 것이며, 각각에서 총 수소의 방출량은 36.25 및 25.6 l로 나타났다.

이들의 온도변화를 이용하여 234.3g의 LaNi₅ 합금이 폐열로부터 회수한 열량을 계산하여 보면 9,722cal 이며, 235.3g의 MmNi_{4.5}Al_{0.5}Zr_{0.03} 합금이 회수한 열량은 6,860cal 이다. 이를 합금 g당 열량으로 계산하여 보면 LaNi₅ 및 MmNi_{4.5}Al_{0.5}Zr_{0.03} 합금 각각 41.5 및 29.2cal/g으로 LaNi₅가 g당 열량이 훨씬 높게 나타났다.

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 증온 또는 저온의 열원을 손쉽게 이용할 수 있어야 하는데, 특히 난방으로 이용한 후의 재생과정에서 증온의 폐열원을 얻을 수 있는 방법이 필요하다.

표.1 수소방출시 LaNi₅ 및 MmNi_{4.5}Al_{0.5}Zr_{0.03}의 공급수의 온도변화

방출 시간 (분)	LaNi ₅			MmNi _{4.5} Al _{0.5} Zr _{0.03}		
	수소량 (l)	공급수온 (℃)	방출수온 (℃)	수소량 (l)	공급수온 (℃)	방출수온 (℃)
0		69	65		50	48
1	1.25	69	64	0.64	50	48
2	2.5	69	63	1.28	50	47
3	3.75	69	62	1.92	50	46
4	5.0	69	61	2.56	50	46
5	6.25	69	60	3.2	50	45
6	7.5	69	59	3.84	50	45
7	8.75	69	59	4.48	50	45
8	10.0	69	58	5.12	50	44
9	11.25	69	58	5.76	50	44
10	12.5	69	58	6.4	50	44
11	13.75	69	57	7.04	50	44
12	15.0	69	57	7.68	50	44
13	16.25	69	57	8.32	50	44
14	17.5	69	57	8.96	50	44
15	18.75	69	56	9.6	50	44
16	20.0	69	56	10.24	50	44
17	21.25	69	56	10.88	50	44
18	22.5	69	56	11.52	50	44
19	23.75	69	56	12.16	50	44
20	25.0	69	56	12.8	50	44
21	26.25	69	56	13.44	50	44
22	27.5	69	56	14.08	50	44
23	28.75	69	56	14.72	50	44
24	30.0	69	56	15.36	50	44
25	31.25	69	56	16.0	50	44
26	32.5	69	56	16.64	50	44
27	33.75	69	56	17.28	50	44
28	35.0	69	56	17.92	50	44
29	36.25	69	57	18.56	50	44
30				19.2	50	43
31				19.84	50	43
32				20.48	50	43
33				21.12	50	43
34				21.76	50	43
35				22.4	50	43
36				23.04	50	43
37				23.68	50	43
38				24.32	50	43
39				24.96	50	43
40				25.6	50	43

3-3. 시스템 구성에 따른 문제점

LaNi₅, 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} 및 MmNi_{4.7}Al_{0.1}Fe_{0.1}Vr_{0.1} 합금을 이용한 기초실험을 통하여 당초에 생각하였던 열수송시스템의 구성에 몇가지 점을 보완하여야 할 것으로 검토되고 있다.

첫째는 수소저장합금의 수소저장 용량과 실제로 열수송시스템에서 수송될 수 있는 수소의 양은 크게 차이가 있다는 것이다. 지금까지의 기초실험 결과 대략 실제 수소흡수량의 2분의 1 내지 3분의 2 정도까지를 이용할 수 있을 것으로 판단하고 있다. LaNi₅ 합금의 경우 수소저장량은 1.4wt%로 이론적으로 계산하면 234.3g의 합금에서는 표준상태의 수소 36.7리터를 저장할 수 있으며, 실제 실험결과 비슷한 수치를 얻을 수 있었다. 그러나 수소수송 압력에 맞추어 수소를 흡수 또는 방출하기 위해서는 Plateau 압력 이내에 해당하는 수소저장량만 이용이 가능하며, 이는 전체 흡수량의 대략 3분의 2 정도로 계산되고 있다.

둘째는 수소의 수송압력을 수소의 방출과 흡수를 이용하는 폐열흡수측과 열이용측 사이에 일정하게 유지함으로써 압축기의 이용이 필요 없을 것으로 생각하였으나 같은 온도에서 수소저장합금의 수소흡수 및 방출압력이 3기압 이상의 차이를 보임으로 같은 종류의 수소저장합금을 폐열회수측과 열이용측에 사용하였을 때는 재생사이클의 운전에 문제가 발생하게 된다. 즉 LaNi₅ 합금을 이용하였을 경우 폐열회수 온도는 90℃, 폐열 이용측의 온도는 60℃가 적당하며, 폐열회수측 합금의 재생온도는 20℃의 냉각수를 사용하면 회수되는 수소의 압력이 3기압 이상이 되어야 재생이 완료되므로 당초 2기압으로 구성할 경우는 폐열회수측에 승압 압축기가 필요하게 되며, 압축기를 사용하지 않으려면 회수되는 수소압력을 3기압 이상으로 올려주어야 한다. 한편 LaNi₅ 합금의 60℃에서 수소방출 압력은 3.5기압이며, 5

0℃에 2.5기압, 40℃에 1.6기압이 최저치가 되므로 50℃ 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, LaNi₅ 합금을 이용하였을 경우 수소방출 재생과정에는 50℃ 이상의 폐열원이 있어야 할 것으로 나타났다. 따라서 난방을 목적으로 하는 열수송시스템에서는 열이용측의 저장합금을 수소방출 재생온도가 20 내지 30℃에서 방출압력 2기압 이상이 가능한 합금으로 선정하여야 할 것으로 생각되고 있다. 난방을 목적으로 하는 경우는 수소를 흡수하는 반응이 재생과정이 되며, 수소를 방출하는 과정이 냉열을 이용하는 것이므로 재생과정의 열원은 큰 문제가 되지 않는다.

3-4. 열수송시스템 구성

수소저장합금을 이용한 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.

수소저장합금을 분해하여 수소를 얻을 수 있는 폐열원은 90℃ 이상의 것이면 사용할 수 있으며, 도시의 열수요처에서는 이를 난방의 열원으로 이용하거나 난방의 목적으로 이용할 수 있을 것이다. Fig.11은 도시의 열수요처에서 이를 난방의 목적으로 65℃의 온수를 얻는 것으로 가정하여 시스템을 구성한 것이다. 열회수처와 열사용처 사이에는 10기압 내외의 수소를 보내는 라인과 2기압 내외의 수소를 회수하는 라인의 2개 파이프 라인으로 연결되며, 계속적인 시스템의 운전을 위하여는 각 라인에 압력을 조정하는 수소저장탱크가 필요하다. 열회수처 및 열사용처에서 수소저장합금탱크는 각각 2기압

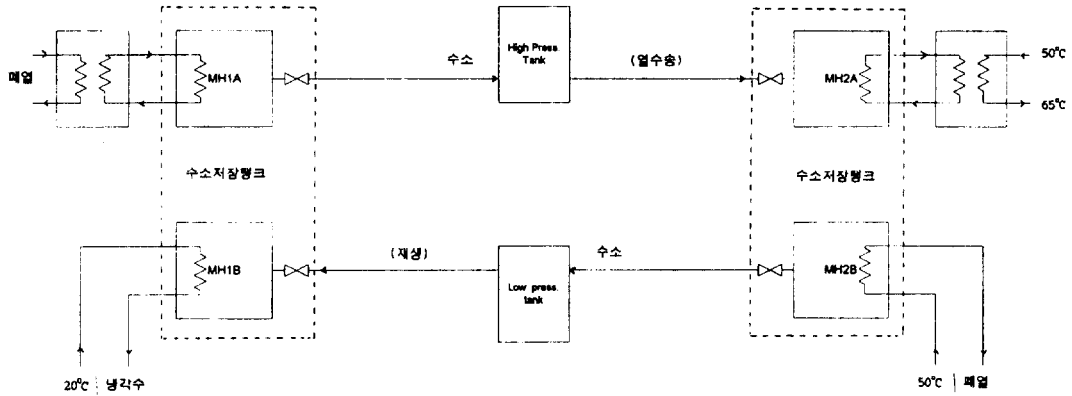


Fig.11 Block diagram of heat transportation system

설치하여, 한쪽 탱크가 열회수나 열이용을 하는 동안 다른쪽 탱크는 재생과정이 진행되어 교대로 수소의 흡수와 방출이 지속될 수 있다.

4. 결론

① 열수송시스템 기술분석 및 기초실험을 통하여 수소저장합금을 이용한 폐열회수와 수소의 수송에 의한 열수송은 가능한 기술로 판단된다.

② 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 LaNi_5 , $\text{MmNi}_{4.5}\text{Al}_{0.5}\text{Zr}_{0.03}$, $\text{Zr}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{1.4}$ 합금을 난방을 위한 열수송용으로, $\text{MmNi}_{4.7}\text{Al}_{0.1}\text{Fe}_{0.1}\text{Vr}_{0.1}$ 합금을 냉방을 위한 열수송용으로 사용할 수 있음을 확인하였다.

③ 수소의 흡수량 및 방출량, 폐열의 회수량 및 이용열량을 조절하는 실험을 통하여 폐열원 및 이용열원의 온도조정이 가능한 것으로 나타났다.

5. 인용문헌

1. F.E. Lynch : J. of the Less-Common Metals, 172-174 (1991) 943
2. 太田時男, 金吉煥譯 : 수소에너지, 21세기문화사 (1988)
3. 太田時男監修 : 수소에너지—最先端技術, (株)NTS (1995)
4. S. Fujitani, H. Nakamura, A. Furukawa, T. Yonesaki, K. Nasako, T. Saito and I. Yonezu : J. of Alloys and Compounds, 192 (1993) 170
5. I. Yonezu, et al. : J. Less-Common Met., 168 (1991) 201
6. 藤谷伸 외 : 제107회 일본금속학회 강연개요 (1990) 206.
7. I. Yonezu, S. Fujitani, A. Furukawa, K. Nakaso and T. Yonesaki : Sanyo Technical Review, 20 (1988) No.3.