

## 고압 수소 충전 시스템에 대한 실험 및 수치해석

이택홍\*, 김명진\*, 박종기\*\*†

\*호서대학교 화학공학과, \*\*한국에너지기술연구원

### Experimental and Numerical Study on the Hydrogen Refueling Process

TAECK HONG LEE\*, MYOUNG JIN KIM\*, JONG KEE PARK\*\*†

\*Department of Chemical Engineering, Hoseo University,  
Baebang-myeon Asan-si Chungnam 336-795, Korea

\*\*Korea Institute of Energy Research,  
71-2 Jang-dong Yuseong-gu Daejeon 305-343, Korea

#### ABSTRACT

The research on production and application of hydrogen as an alternative energy in the future is being carried out actively. It hydrogen storage is necessary in order that user use hydrogen economically without much difficulty. Among the ways of hydrogen storage the method which is compressed hydrogen gas by high pressure is easier for application than other methods.

In this study, we have been calculated gas with changing pressure and temperature variation of container wall through applied to mass and energy balance equation when compressing hydrogen by high pressure, and also to Beattie-Bridgeman equation of state for the kinetic of hydrogen. We will apply above date as a preliminary for design of hydrogen storage tank.

**KEY WORDS** : fuel cell vehicles(연료전지 자동차), storage tank(저장용기), hydrogen refueling(수소충전)

#### 1. 서 론

우리나라는 경제 성장으로 인하여 에너지 수입 의존도가 점점 높아지고 있다. 현재 에너지원으로 주로 화석연료를 이용하는데, 석유나 석탄과 같은 화석연료가 점진적으로 일정 부분까지 수소로 대

체될 것으로 예상된다. 따라서 화석연료의 수입 의존도를 줄이고 청정한 연료인 수소의 이용을 늘림으로써 환경의 개선도 기대된다.

연료전지, 수소엔진 등과 같은 수소 이용기술 수소의 생산, 그리고 수소 저장기술 등이 함께 개발되어야 한다. 이러한 것들이 함께 이루어져야만 수소를 에너지원으로써 이용할 수 있을 것이다.

하지만 아직까지는 수소자동차에 탑재하는 경

†Corresponding author : taecklee@empal.com

우 기존의 자동차가 갖는 1회 주입 후 주행 가능한 거리인 500 km를 주행할 수 있고, 탑승인원의 감소나 불편함이 없도록 승차공간도 유지시켜 주어야 한다는 점을 만족시키는 방법이 개발되지 못한 상태이다<sup>1)</sup>. 수소저장기술로는 고압 수소기체 저장, 액체 수소 저장, 수소저장합금 이용, 화학흡착물질 이용 등의 기술이 연구되고 있다.

액체 수소 저장방식은 -253°C의 극저온에서 액화시켜서 저장하는 방식이다. 이 방식을 이용하여 저장을 하면, 부피를 1/800배를 줄일 수 있어서 저장밀도도 높일 수 있다<sup>1)</sup>. 하지만 액화시키는 경우 많은 비용이 소모되고 용기를 거의 완벽하게 단열하여야 하는 문제점이 있다.

본 연구에서 고려한 충전시스템은 압력 및 온도가 일정한 무한 저장용기이며 디스펜서를 단순화하여 자동차에 탑재된 연료용기와의 압력 차이에 의하여 충전하는 것으로 하였다.

고압수소저장용기에 수소를 충전할 때 고압수소저장용 기내 가스의 온도, 벽면온도, 고압수소저장용기의 압력을 Quantum사에서 제작한 Type IV의 data와 비교하여 보다 정확한 물성치를 산출하여 수소고압용기 제작 시 설계의 기초 자료로 이용할 목적으로 수행하였다.

## 2. 이론적 배경

Fig. 1은 수소충전 시스템의 개념도를 나타내며, 압력 차이에 의하여 충전이 이루어지는 것을 나타낸다.

수소충전소의 수소저장용기는 압력과 온도가 일정하다고 가정을 하였고 수소공급장치인 디스펜서와 배관계를 오리피스로 가정하여 모델링하였다.

충전소 시스템의 실시간 해석을 위하여 다음과 같은 가정을 적용하였다.

- (1) 고압수소저장용기의 온도와 압력은 균일하다.
- (2) 충전 프로세스는 등엔탈피 과정이다.
- (3) 고압수소저장용기 내의 가스의 온도와 압력은 균일하다.

수소의 전열계수 범위를 28~57 W/m<sup>2</sup>·°C로 정하고 공기의 전열계수 범위를 11~27 W/m<sup>2</sup>·°C로 정하였다. 프로그램에서 스토리지의 벽면 열용량은 각각의 무게 평균 열용량으로 구하였다.

## 2.1 충전시스템의 모델링

### 2.1.1 물질 및 에너지 보존

가스가 충전될 때 위치에너지의 변화와 운동에너지의 변화를 무시하면 다음과 같은 물질 및 에너지 수지식이 성립된다.

$$\frac{dm_f}{dt} = m_i \tag{1}$$

그리고

$$m_f \frac{dU_f}{dt} = \dot{m}_i (h_s(T_s, P_s) - U_f(T_f, P_f)) + \frac{dQ_f}{dt} \tag{2}$$

여기서 m, U, h, T, p, Q, 그리고 t는 각각 가스의 질량, 내부 에너지, 엔탈피, 온도, 압력, 가스탱크의 벽면을 통한 열전달량, 그리고 시간을 나타내고, 하첨자 f, i, 그리고 s는 각각 탱크 내의 가스, 충전되는 가스, 그리고 충전소 저장용기에 있는 가스를 나타낸다. 가스의 내부 에너지와 온도와의 관계는 다음의 식과 같다.

$$dU = C_v dT + (T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_v - P) dV \tag{3}$$

그러므로 시간의 경과에 따른 탱크 내의 내부 에너지 변화는 다음의 식과 같다.

$$\frac{dU_f}{dt} = C_v \frac{dT_f}{dt} + (T_f \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_{v_f} - P) \left( -\frac{V_f}{m_f} \frac{dm_f}{dt} \right) \tag{4}$$

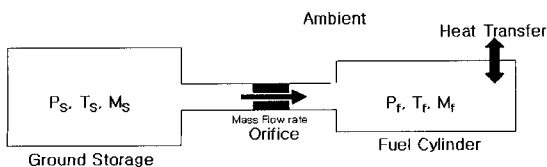


Fig. 1 Modelling of Hydrogen refueling system

여기서  $C_v$ 는 가스의 정적비열이고  $v_f$ 는 단위 몰 당 부피를 나타낸다. 한편, 탱크 벽면을 통하여 전열되는 열량을 계산하기 위하여 다음과 같은 일반적인 전열식을 이용하였다. 또한 탱크 벽면의 온도는 균일한 것으로 가정하였다.

$$\frac{dQ_f}{dT} = A_i C_i (T_w - T_f) \quad (5)$$

그리고

$$\frac{dQ_a}{dT} = A_o C_o (T_a - T_w) \quad (6)$$

여기서  $Q_a$ 는 탱크 벽에서 외기로 전달되는 열을 나타내고  $A_i, A_o, C_i, C_o, T_w$ , 그리고  $T_a$ 는 각각 탱크의 내부 전열면적, 외부의 전열면적, 탱크 내부의 전열계수, 탱크 외부의 전열계수, 탱크벽의 온도, 그리고 외기의 온도를 나타낸다. 탱크 내부의 가스에서 탱크 벽으로 전열되는 것과 탱크 벽에서 외기로 전열되는 것의 차이는 탱크 벽면에 열이 축적되는 것이므로 다음의 관계식이 성립한다.

$$M_w C_{p,w} \frac{dT_w}{dt} = \frac{dQ_a}{dt} - \frac{dQ_f}{dt} \quad (7)$$

가스 충전 유량은 충전 배관계를 하나의 밸브로 가정하여 하나의 유량계수를 이용한 관계식을 이용하였다<sup>2)</sup>.

$$Q_g = 3142.6 C_v \sqrt{\frac{P_s^2 - P_f^2}{S_g T_s}} \quad \text{when } \frac{P_s}{P_f} < 2.0 \quad (8)$$

$$Q_g = 2665.6 C_v \sqrt{\frac{P_s}{S_g T_s}} \quad \text{when } \frac{P_s}{P_f} > 2.0 \quad (9)$$

여기서  $Q_g$ 는 단위시간당 부피 유량( $m^3/hr$ )이고  $C_v$ 는 유량계수,  $S_g$ 는 가스의 공기에 대한 상대적인 비중을 나타낸다. Beattie-Bridgeman 상태방정식을 이용하여 수소의 표준부피를 계산하면 22.427 L/mol이며 수소의  $S_g$ 값은 0.07이므로 유량을 단위시간당 몰유량(mol/s)의 단위로 고치면 식

(8)과 식 (9)는 각각 다음과 같다.

$$\dot{m}_f = 147.12 C_v \sqrt{\frac{P_s^2 - P_f^2}{T_s}} \quad \text{when } \frac{P_s}{P_f} < 2.0 \quad (8)$$

$$\dot{m}_f = 124.79 C_v \sqrt{\frac{P_s}{T_s}} \quad \text{when } \frac{P_s}{P_f} > 2.0 \quad (9)$$

## 2.2 열역학적 물성

수소의 거동해석을 위하여 Beattie-Bridgeman 상태방정식을 이용하였다<sup>3)</sup>.

$$\frac{PV}{RT} = \left(1 + \frac{B_0}{V} \left(1 - \frac{b}{V}\right)\right) \left(1 - \frac{c}{VT^3}\right) - \frac{A_0}{RTV} \left(1 - \frac{a}{V}\right) \quad (10)$$

상기식은 다음과 같이 표현된다.

$$P = \frac{RT}{V} + \frac{\beta}{V^2} + \frac{\gamma}{V^3} + \frac{\delta}{V^4} \quad (11)$$

여기서

$$\beta = RTB_0 - A_0 - \frac{Rc}{T^2} \quad (12)$$

$$\gamma = -RTB_0b + A_0a - \frac{RB_0c}{T^2} \quad (13)$$

$$\delta = \frac{RB_0bc}{T^2} \quad (14)$$

충전에 따른 탱크 내의 온도 및 압력 그리고 탱크 벽면의 온도변화를 계산하기 위하여 계의 내부 에너지, 엔탈피, 그리고 등적비열을 알아야 한다. 상태방정식이 주어지면 이들의 값은 다음과 같은 관계식으로 계산된다.

$$U = \int_v^\infty (P - T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v) dv \quad (15)$$

$$h = U + PV \quad (16)$$

$$C_v(V, T) = C_v^id(T) + T \int_{v=\infty, T}^{v, T} \left(-\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_v dv \quad (17)$$

수소에 관한 이상상태의 등적비열은 다음의 식으로 주어진다<sup>4)</sup>.

$$\frac{C_v^d(T)}{R} = 3.047 + 2.677 \times 10^{-3} T - 5.18 \times 10^{-6} T^2 + 5.521 \times 10^{-9} T^3 - 1.812 \times 10^{-12} T^4 - 1 \quad (18)$$

내부 에너지, 엔탈피, 그리고 등적비열을 계산하기 위하여 부피가 일정한 조건하에서 온도에 따른 압력의 1차 미분식과 2차 미분식이 요구된다. 몰당 부피(v)가 일정한 조건하에서 식 (11)을 온도에 대하여 1차 및 2차 미분하면 다음과 같은 관계식이 얻어진다.

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v = \frac{R}{V} + \frac{1}{V^2} \frac{\partial \beta}{\partial T} + \frac{1}{V^3} \frac{\partial \gamma}{\partial T} + \frac{1}{V^4} \frac{\partial \delta}{\partial T} \quad (19)$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_v = \frac{1}{V^2} \frac{\partial^2 \beta}{\partial T^2} + \frac{1}{V^3} \frac{\partial^2 \gamma}{\partial T^2} + \frac{1}{V^4} \frac{\partial^2 \delta}{\partial T^2} \quad (20)$$

여기서

$$\frac{\partial \beta}{\partial T} = RB_0 + \frac{2Rc}{T^3} \quad (21)$$

$$\frac{\partial \gamma}{\partial T} = -RB_0 b + \frac{2RB_0 c}{T^3} \quad (22)$$

$$\frac{\partial \delta}{\partial T} = -\frac{2RB_0 bc}{T^3} \quad (23)$$

$$\frac{\partial^2 \beta}{\partial T^2} = -\frac{6Rc}{T^4} \quad (24)$$

$$\frac{\partial^2 \gamma}{\partial T^2} = -\frac{6RB_0 c}{T^4} \quad (25)$$

$$\frac{\partial^2 \delta}{\partial T^2} = \frac{6RB_0 bc}{T^4} \quad (26)$$

식 (11)의 상태방정식과 식 (19)에 나타낸 1차 미분식을 이용하면 내부 에너지와 엔탈피를 계산할 수 있다. 식 (15)의 적분 항에 관계된 식은 다음과 같다.

$$P - T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v = \frac{1}{V^2} (\beta - T \frac{\partial \beta}{\partial T}) + \frac{1}{V^3} (\gamma - T \frac{\partial \gamma}{\partial T}) + \frac{1}{V^4} (\delta - T \frac{\partial \delta}{\partial T}) \quad (27)$$

따라서 Beattie-Bridgeman 상태방정식으로부터 유도된 내부 에너지는 다음과 같이 표현된다.

$$U = \frac{1}{V} (\beta - T \frac{\partial \beta}{\partial T}) + \frac{1}{2V^2} (\gamma - T \frac{\partial \gamma}{\partial T}) + \frac{1}{3V^3} (\delta - T \frac{\partial \delta}{\partial T}) \quad (28)$$

유사한 방법으로 등적비열의 관계식은 다음과 같이 표현된다.

$$C_v(V, T) = C_v^d(T) - R \left( \frac{1}{V} \frac{\partial^2 \beta}{\partial T^2} + \frac{1}{2V^2} \frac{\partial^2 \gamma}{\partial T^2} + \frac{1}{3V^3} \frac{\partial^2 \delta}{\partial T^2} \right) \quad (29)$$

### 2.1.3 수치해석 방법

탱크의 용적, 탱크 외벽과 내벽의 전열 면적 및 전열계수, 탱크 내의 초기 온도 및 압력, 그리고 충전소 저장조의 온도 및 압력이 주어지면 앞 절에 주어진 물질 및 에너지 수지식의 해를 구하면 시간에 따른 탱크 내의 압력, 온도, 그리고 탱크 벽면의 온도 등이 얻어진다. 식 (4)를 식 (2)에 대입하여 정리하면 다음과 같이 시간에 따른 탱크 내의 가스 온도의 변화에 대한 관계식이 얻어진다.

$$\frac{dT_f}{dt} = \frac{1}{m_f C_{v,f}} [m_i (h_i - U_f) + \frac{dQ_f}{dt} + (T_f \left(\frac{\partial P_f}{\partial T_f}\right)_{v,f} - P_f) (V_f m_i) \beta] \quad (30)$$

또한 시간에 따른 탱크 벽면의 온도를 나타내는 식 (7)을 정리하면 다음과 같다.

$$\frac{dT_w}{dt} = \frac{1}{MwC_{p,w}} \left( \frac{dQ_w}{dt} - \frac{dQ_f}{dt} \right) \quad (31)$$

식 (30)과 식 (31)을 적분하면 시간에 따른 탱크 내의 가스 온도 및 압력, 탱크 벽면의 온도 등을 알 수 있다.

### 3. 해석 결과 고찰

본 연구에서는 425 bar의 수소 스테이션의 수소 저장용기로부터 고압수소저장용기로 350 bar가 될 때까지의 충전과정에 대해 수치적 해석과 실험을 수행하였다. 외부온도는 20°C, 유량계수는 0.0035로 하였고 수소전열계수는 30 W/m<sup>2</sup>·°C, 공기전열계수는 15 W/m<sup>2</sup>·°C로 수치해석을 하였다 그리고 실험결과는 Quantum사에서 제작한 Type IV에 대한 실험결과를 이용하였다.

Fig. 2는 수소 충전에서 시간에 따른 압력변화를 수치적으로 해석한 그래프이다. 350 bar가 될

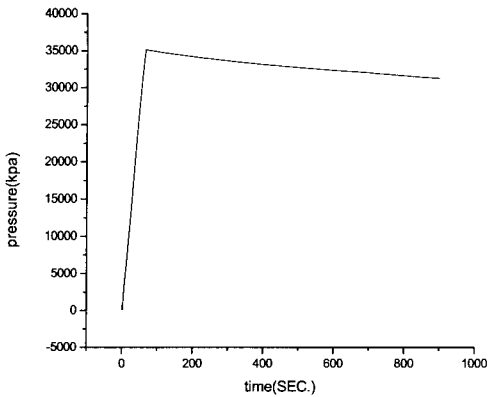


Fig. 2 Gas pressure variation according to the time

때까지 시간은 66sec가 소모되었다. 그 이후 압력은 감소를 나타내고 있다. 그 이유는 Fig. 3에서 보듯이 용기 안의 가스온도가 급격한 증가로 압력도 급격히 증가를 하였고 그 이후 충전이 완료되면서 Fig. 4에서 보듯이 외부와의 열전달로 인하여 온도가 떨어진 것을 확인할 수 있다. 그로 인해 가스온도의 감소로 압력도 감소하기 시작하였다. 그리고 충전에 걸리는 시간은 71sec 차이를 보였다. 그 이유는 온도센서의 응답속도로 인한 차이로 판단했다.

실험결과와 수치해석결과 저장용기 내부의 가

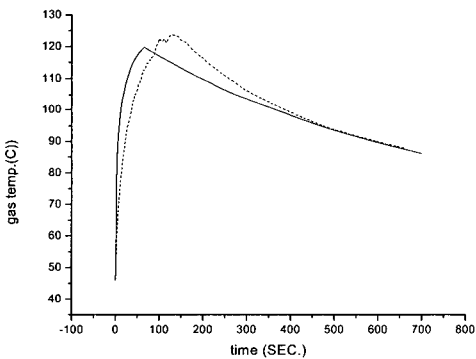


Fig. 3 Temperature variation according to the time(solid line : numerical, dotted line: experiment result)

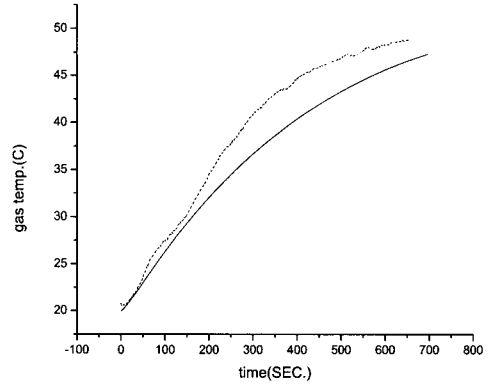


Fig. 4 An outer wall variation according to the time(solid line: numerical, dotted line: experiment result)

스온도 차이는 10°C 이내, 외벽의 온도차이는 5°C 이내의 차이를 보였다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 수소 충전시스템에서 Quantum사에서 제작한 Type IV에 대하여 가스온도변화, 고압수소저장용기 외벽의 온도변화, 압력변화에 대하여 열역학적 모델링을 수행하였고, Type IV의 실험결과와 비교를 하였다. 초기에는 온도의 급격한 상승으로 인하여 압력이 급격히 증가하였고, 충전이 끝난 이후 온도의 감소로 인하여 압력의 감소를 나타내었다. 그리고 고압수소저장용기의 외벽의 온도는 열전달로 인하여 상승함을 나타내었다.

충전이 급격히 이루어지면 급격한 온도상승으로 인하여 충전압력의 변화로 충전량에 많은 영향을 미치기 때문에, 최대유량을 기준으로 적정하게 충전기에 대한 사이징이 요구되며, 충전속도를 일정하게 제어함으로써 온도상승조건과 충전시간을 만족시키는 설계가 필요할 것이다

그래서 향후 수소시대를 맞이하면 수소충전시스템에서 수소저장용기 설계에 있어서 경제적으로 수소충전시스템을 수행할 수 있는 톨로 사용할 수 있을 것으로 사료된다.

### 참 고 문 헌

- 1) Hydrogen Information, 제 7호, 2005, 2, 차량용 수소저장기술(I).
- 2) 양관석, 오시덕, 서석호, “수소고압 가스 충전에 대한 수치적 연구”, 한국수소 및 신에너지학회 2004 추계학술대회 논문집.
- 3) Gordon, J. Van Vylene and Richard E. Sonntag. Fundamentals of lassical Thermodynamics, English/SI version, 3rd ed.(New York: John Wiley & SOns), 1986, p. 46, Table 3.3.
- 4) Kenneth Wark, Thermodynamics, 4th ed., McGraw-Hill, 1986, original source NASA SP-273 Government Printing office, Washington, DC, 1971.