

열전달 특성이 향상된 마그네슘 수소화물을 이용한 수소저장시스템의 전산모사

김상곤¹ · 심재혁² · 임연호^{1,3†}

¹전북대학교 반도체화학공학부, ²한국과학기술원 고온에너지재료연구센터, ³전북대학교 에너지 저장 및 변환 공학과

Numerical Simulation of Hydrogen Storage System using Magnesium Hydride Enhanced in its Heat Transfer

SANG GON KIM¹, JAE HYEOK SHIM², YEON HO IM^{1,3†}

¹Department of Energy Storage and Conversion Engineering, Chonbuk National University, Jeonju 54896, Korea

²High Temperature Energy Materials Research Center, Korea Institute of Science and Technology,
Seoul 02792, Korea

³School of Semiconductor and Chemical Engineering, Chonbuk National University, Jeonju 54896, Korea

Abstract >> The purpose of this work is to investigate main factors to design a solid-state hydrogen storage system with magnesium hydride with 10 wt% graphite using numerical simulation tools. The heat transfer characteristic of this material was measured in order to perform the highly reliable simulation for this system. Based on the measured effective thermal conductivity, a transient heat and mass transfer simulation revealed that the total performance of hydrogen storage system is prone to depend on heat and mass transfer behaviors of hydrogen storage medium instead of its inherent kinetic rate for hydrogen adsorption. Furthermore, we demonstrate that the thermodynamic aspect between equilibrium pressure and temperature is one of key factor to design the hydrogen storage system with high performance using magnesium hydride.

Key words : Heat and mass transfer(열 및 물질전달), Hydrogen storage system(수소저장 시스템), Magnesium hydride(마그네슘 수소화물), Expanded natural graphite(천연 그래파이트), Simulation(전산해석)

Nomenclature

ϵ : porosity of hydrogen medium

ρ : density, kg m⁻³

v : velocity, m s⁻¹

μ : viscosity, kgm⁻¹s⁻¹

C : heat capacity at constant pressure

D_k : self diffusivity, m²s⁻¹

F_D : permeability of hydrogen

g : gravity force

M : molecular weight of hydrogen

h : interfacial heat transfer coefficient,

k_e : effective thermal conductivity, W/mK

P : gas pressure, Nm⁻²

S_m : mass loss rate, Kg s⁻¹

[†]Corresponding author : yeonhoim@jbnu.ac.kr

Received : 2015.9.22 in revised form : 2015.10.16 Accepted : 2015.10.30

Copyright © 2015 KHNES

S_H : heat source, Wm^{-2}

T : temperature, K

1. 서 론

고체 수소저장기술은 연료전지 상용화의 핵심기술로 부각되고 있으나, 여러 기술적 난제를 극복하기 위한 많은 연구들이 진행되고 있다^{1,2)}. 현재 연구중인 수소저장기술은 물리적 수소저장기술과 고체상태 수소저장 방식으로 크게 분류될 수 있으며, 이 중 고체 수소 저장방식은 수소저장 부피나 중량밀도 면에서 가장 효율적인 것으로 평가되고 있다.

일반적으로 고체 수소저장방식들은 수소 저장과 방출시에 열역학적으로 흡열과 발열 특성을 갖고 있으며, 이들 열특성을 효율적으로 관리하기 위한 시스템이 요구된다³⁾. 이러한 고체 수소저장물질들 중에서 마그네슘 수소화물(Magnesium hydride, MgH_2)은 풍부한 매장량으로 인해 상대적으로 저가이며, 금속 수소화물 중에서 가장 높은 수소저장량(중량기준 7.6%)의 장점을 갖고 있다. 특히, 이들 물질로 제작된 수소저장용기의 작동온도는 250-370°C이며, 사고로 인한 수소 유출시 온도 강하가 발생하여 자동으로 멈출 수 있어 안정성을 확보할 수 있다⁴⁾.

최근 이들 물질들을 이용한 고체 수소저장연구들은 수소저장과 방출속도 개선을 위한 시스템 설계 연구들이 발표되고 있다^{3,4)}. 특히, 이들 물질들에 열전달을 촉진시킬 수 있는 물질을(ENG (Expanded natural graphite) 혼합하여 수소저장시스템의 수소저장 시간을 단축시키기 위한 연구들이 부각되고 있다^{4,5)}. 본 연구에서는 마그네슘 수소화물에 ENG를 첨가하여 열전달 개선효과를 파악하고, 이들 물질로 구성된 수소저장시스템의 효율적인 설계를 위한 선행연구로 운동량, 열 및 물질전달의 이론들을 적용한 전산해석을 수행하여 수소저장용기 내부에서 발생하는 다양한 현상들을 연구하고자 하였다.

2. 이론적 및 실험적 배경

2.1 유효열전도도 측정

본 연구에서는 평균 입경 200 μm 인 ENG를 10 wt% 함유한 마그네슘 수소화물 분말(98% 순도, Alpha Aesar, ~50 μm)의 열전달 특성을 조사하였다. 10 g의 마그네슘 수소화물은 Fritsch P5 planetary mil을 이용하여 350 rpm에서 30분동안 Ar 분위기에서 볼밀되었고, 10 wt%의 ENG 분말을 혼합 후 100 rpm로 1시간동안 Ar 분위기에서 볼밀하여 샘플을 준비하였다. 볼밀된 샘플들은 고정된 몰드에 삽입 후 100 MPa로 압축하였다. 본 연구에서는 마그네슘 수소화물 분말, ENG 분말과 혼합된 마그네슘 수소화물 분말, 100 MPa로 압축된 펠릿형태의 샘플들에 대해 각각 유효열전도도를 측정하여 열전달 향상을 비교 평가하였다. 이들 샘플들의 유효열전도도는 본 연구진에 의해 사전 개발한 소형 유효열전도도 측정시스템⁵⁾ 이용하여 측정되었다. 본 연구에서 사용된 측정 시스템 및 측정 방법은 논문에 보고된 방법을 동일하게 사용하였다.

2.2 수소저장시스템의 이론적 배경

본 연구에서 고려한 고체수소저장시스템은 Fig. 1과 같이 고체 수소저장물질들이 충전된 총 5개의 실린더와 주변의 열교환기로 구성되었다. 본 시스템의 외벽은 stainless-steel로 구성되고, 앞서 설명한 펠릿

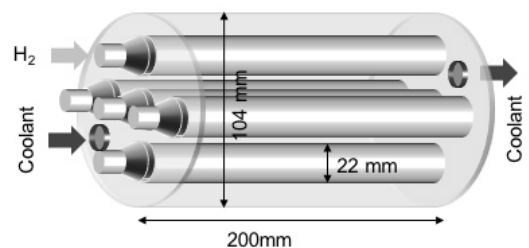


Fig. 1 Schematic diagram for numerical simulation of magnesium hydride tank

타입의 10 wt% ENG가 혼합된 마그네슘 수소화물들이 실린더에 충전된다. 그림에 나타낸 바와 같이 입구부분에서 수소와 함께 냉각수가 공급된다. 본 연구에서 고려된 냉각 유체는 고온 환경에 적합한 Methyl bis-(phenylmethyl) benzene을 사용하였다. 본 연구에서는 비정상상태의 지배방정식들을 전산모사하여 수소저장 동안에 발생하는 시스템 내부의 유동, 열 및 물질전달에 대한 현상들을 해석하였다.

2.3 질량보존 방정식

본 연구에서는 고체 수소저장물질의 충전층으로 고려하여 다음과 같은 수소에 대한 비정상상태 물질전달 관계식을 이용하였다.

$$\frac{\partial}{\partial t}(\epsilon\rho_g) + \nabla \cdot (\epsilon\rho_g\vec{v} - D_k\nabla\rho_i) = -S_m \quad (1)$$

여기서, ϵ 는 마그네슘 수화물 충전층의 공극율(0.31), ρ_g 는 수소 밀도(kgm^{-3}), \vec{v} 는 속도 벡터($m s^{-1}$)를 나타내며, S_m 은 수소저장으로 인한 질량손실량을 나타낸다. 수소의 확산계수, D_k 는 Enskog 관계식을 이용하여 수소의 자체 확산(Self-diffusion)을 고려하였다⁶⁾. 질량손실량은 기상으로부터 충전층으로 수소의 흡착량을 나타내며, 일반적으로 다음과 같이 표현될 수 있다⁴⁾.

$$S_m = \frac{\rho_s wt(1-\epsilon)}{M} \frac{d\alpha}{dt} \quad (2)$$

여기서는 ρ_s 고체상의 밀도($1800 kg/m^3$), M 는 수소의 분자량과 $d\alpha/dt$ 는 수소의 흡착속도를 나타낸다 ($mol kg^{-1} s^{-1}$)

2.4 운동량 방정식

비정상상태의 수소 기체의 운동량 방정식은 균일한 충전층에 대한 다음과 같은 관계식을 사용하였다.

$$\frac{\partial}{\partial t}(\epsilon\rho_g v_i) + \nabla \cdot (\epsilon\rho_g \vec{v} v_i - \epsilon\mu_g \nabla v_i) = -\epsilon\nabla P + F_D + \epsilon\rho_g g_i \quad (3)$$

여기서, P 는 기체의 압력, v_i 는 속도 성분, μ_g 는 수소 기체의 점도($8.9 \times 10^{-6} kg/m s$), g_i 는 중력가속도 벡터이고, F_D 는 충전층에서 마찰손실항을 나타낸다. 본 연구에서 F_D 는 Darcy's law를 적용하여 다음과 같은 관계식으로 표현되었다.

$$F_D = -\frac{\mu_g}{K} v_i \quad (4)$$

고체 수소저장시스템 내부의 냉각 유체에 대한 운동량 방정식은 다음과 같은 방정식을 적용하였다.

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho_c v_i) + \nabla \cdot (\rho_c \vec{v} v_i - \mu_c \nabla v_i) = -\nabla P + \rho_c g_i \quad (5)$$

여기서, P 는 냉각유체의 압력, ρ_c , μ_c 는 냉각 유체의 밀도($1022 kg/m^3$)와 점도를($3.72 \times 10^{-5} kg/m s$) 나타낸다. 냉각 유체의 점도는 다음과 같은 관계식을 적용하였다.

2.5 에너지 방정식

수소 기체 및 수소저장물질에 대한 에너지 수지식은 일반적으로 충전층에 대한 관계식들을 적용하였다. 수소 기체에 대한 비정상상태 에너지 수지식은 다음과 같다.

$$\frac{\partial}{\partial t}(\epsilon \rho_g C_g T_g) + \nabla \cdot (\epsilon \rho_g \vec{v} C_g T_g - \epsilon k_{eff} \nabla T_g) \quad (5)$$

$$= h_{gs}(T_s - T_g) - S_H$$

여기서, C_g 는 기체의 정압 열용량(14000 J/kg/K), T_g 와 T_s 는 기체와 고체의 온도, k_{eff} 는 유효열전도도, h_{gs} 는 기체와 고체의 접촉열전달계수이고, S_H 는 수소 흡착열로 인한 열생성향을 나타낸다. 고체수소저장물질에 대하여 에너지 방정식은 다음과 같다.

$$\frac{\partial}{\partial t}((1-\epsilon)\rho_s C_s T_s) - \nabla \cdot (\epsilon k_{eff} \nabla T_s) \quad (6)$$

$$= h_{gs}(T_g - T_s) + S_H$$

여기서, C_s 는 고체의 정압 열용량(14000 J/Kg K)을 나타내며, 열생성향은 다음과 같이 표현된다.

$$S_H = \Delta H \cdot S_m \quad (7)$$

여기서, S_H 는 수소 흡탈착시 수반되는 반응열에 의해 충전층 내부에서 발생하는 열생성향을 나타내며, ΔH 는 수소 흡착 엔탈피를 나타낸다. 기체와 고체의 접촉 열전달계수는 다음과 같은 Ranz 방정식을 적용하였다⁷⁾.

$$h_{gs} = 2 + 1.1 Pr^{1/2} (Re \epsilon)^{0.6} \quad (8)$$

여기서, Pr과 Re는 Prandtl과 Reynolds 수를 나타낸다. 냉각수의 경우는 다음과 같은 비정상 열전달 방정식을 적용하였다.

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho_c C_c T_c) + \nabla \cdot (\rho_c \vec{v} C_c T_c - k_c \nabla T_c) = 0 \quad (9)$$

여기서, C_c 는 냉각수의 정압 열용량(2554 J/KgK), k_c 는 냉각 유체의 열전도도를(0.11 W/mK) 나타낸다.

2.6 수소 흡착 모델

마그네슘 수소화물에 대한 열역학 및 반응속도에 대한 연구들은 그 동안 많이 보고되어졌으며, 본 연구에서는 Chaise et al의 비교적 최근 연구결과들을 사용하였다⁴⁾. 마그네슘 수소화물의 수소 흡착에 대한 열역학 평형 관계식은 다음과 같은 Van't Hoff 방정식을 이용하였다.

$$\frac{P_{eq}}{P_0} = e^{(\Delta H^0/RT) - (\Delta S^0/R)} \quad (10)$$

여기서 요구되는 열역학 데이터들은 280부터 350°C까지 PCT 선도로부터 구하여졌으며, $\Delta H^0 = -75000 \text{ J/mol}$ 과 $\Delta S^0 = -135.6 \text{ J/molK}$ 값이 사용되었다.

수소 흡착 및 탈착에 대한 반응속도식은 다음과 같은 방정식을 이용하였다⁴⁾. 본 연구에서 $E_a = 130 \text{ kJ/mol}$ 값과 $k_0 = 10^{10} \text{ s}^{-1}$ 값이 사용되었다.

$$P > 2P_{eq}, \frac{d\alpha}{dt} = k_0 \frac{(\alpha-1)}{2 \ln(1-\alpha)} \left(\frac{P}{P_{eq}} - 1 \right) e^{-E_a/RT} \quad (11)$$

$$P_{eq} < P < 2P_{eq}, \frac{d\alpha}{dt} = k_0 (1-\alpha) \left(\frac{P}{P_{eq}} - 1 \right) e^{-E_a/RT} \quad (12)$$

$$P < P_{eq}, \frac{d\alpha}{dt} = 2k_0 \frac{\alpha}{(-\ln\alpha)^{1/2}} \left(\frac{P_{eq}}{P} \right) e^{-E_a/RT} \quad (13)$$

2.7 초기 및 경계 조건

본 연구에서는 상기 방정식 (2)의 전산수치해는 상업용 소프트웨어인 CFD-ACE를⁸⁾ 이용하여 구하였다. 시스템의 초기 상태는 1기압의 25°C 상태이며, 수소 저장시에는 실린더 입구로 10 bar의 수소가 공급

된다. 냉각 유체는 300°C 온도에서 14L/min의 유속으로 공급된다고 가정하였다. 고체 수소저장시스템의 최외각 외부는 1기압 25°C로 일정하게 유지된다고 가정하였다.

3. 결 과

3.1 마그네슘 수소화물의 유효열전도도

본 연구에서는 수소저장시스템 설계에 주요인자인 마그네슘 수소화물의 열전달 특성을 조사하였다. Fig. 2는 분말형태와 100 Mpa로 압축된 마그네슘 수소화물에 대한 유효열전도도를 나타내며, 수소압력이 증가함에 따라서 전형적인 Knudsen 효과를 보임을 알 수 있다. 그림에 나타난 바와 같이 압축에 의해서 유효열전도도 특성이 향상되며, 특히 10 wt % ENG를 추가한 경우 최고 7 W/mK까지 유효열전도도가 증가함을 알 수 있다. 이러한 결과는 ENG 자체의 고유 높은 열전달 특성과 함께 압축에 따라서 유효열전도도가 증가함을 나타낸다. 본 연구에서는 ENG 함량 증가에 따른 수소저장량 감소를 고려하여, 10 wt% ENG 함유된 마그네슘 수소화물에 대한 Fig. 2의 결과를 이용하여 수소저장시스템에 대한 전산모사를 진행하였다.

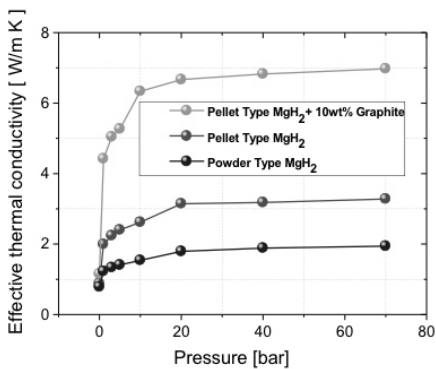


Fig. 2 The measured k_e of magnesium hydride with powder, compressed magnesium hydride (pellet type), compressed magnesium hydride with 10 wt% ENG (pellet type) as a function of hydrogen pressure

3.2 고체 수소저장시스템의 3차원 전산모사

본 연구에서는 Fig. 1에 나타난 고체 수소저장시스템을 고려하였으며, 실린더 내부에는 100 MPa로 압축된 10 wt% 마그네슘 수소화물을 고려하였다. 냉각 유체는 300°C에서 작동될 수 있는 Methyl bis-(phenylmethyl) benzene을 고려하였다. 문헌에 따르면 유사시스템의 경우 수소저장시스템 내부에서 초기 몇 분내에 급격한 변화가 수반되는 것으로 보고되었다⁴⁾. 본 연구의 목적은 고체 수소저장시스템의 초기에 발생할 수 있는 급격한 불안정 문제에 대해 전산모사하고, 적절한 실제 시스템 설계 고려사항들을 도출하기 위함이다.

전산모사에서 요구되는 핵심인자인 고체수소저장물질의 유효열전도도는 수소압력에 따른 Fig. 2의 실험결과를 이용하였다. Fig. 3(a)은 냉각 유체가 14 L/min의 속도로 공급되어질 경우 고체 수소저장시스템 내부의 유동 현상을 나타낸다. 최대 4.37 ms^{-1} 의 속도를 갖고 입구에서 출구쪽으로 이동함을 알 수 있고, 고체수소저장시스템 전체에 균일한 속도 분포를 갖게 하기 위해서는 적절하게 배플(baffle)이 설치되어야 함을 알 수 있다.

Fig. 3(b)은 수소를 10 bar로 10 초간 충전했을 경우에 대한 고체 수소저장시스템 내부의 온도분포를

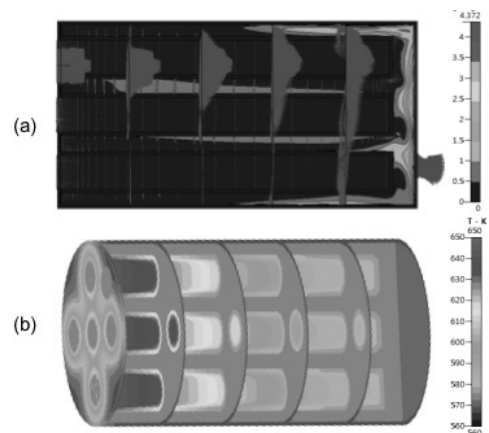


Fig. 3 (a) Typical velocity profile of coolant fluid inside hydrogen storage system. (b) Typical temperature profiles of coolant and hydrogen storage medium inside hydrogen storage system

나타낸다. 냉각 유체는 빠른 속도로 인하여 고체 수소저장실린더 벽 주변을 제외하고는 전영역에 대해서 입구온도인 300°C를 유지하고 있으나, 고체수소 저장실린더 내부는 수소 흡착이 시작하는 입구 부분에서 377°C까지 증가함을 알 수 있다. Fig. 4(a)는 초 30초간의 고체 수소저장 실린더 내부에 압력변화를 나타낸다. 100 MPa의 압력으로 압축된 펠릿형태의 고체 수소저장물질 내부로 서서히 수소기체가 흡착과 동시에 팽창해 들어감을 알 수 있다. 본 연구에서는 수소저장 초기 시스템의 열적 불안정성을 파악하기 위한 연구로 전체 시간에 대한 결과를 나타내지 않았지만, 수소 저장 30분까지 고체 수소저장물질 내부의 압력이 지속적으로 증가하였다.

Fig. 5는 300°C의 냉각 유체를 이용하여 1 MPa의 수소압력으로 총 30s까지 저장물질 내부의 수소 저장 과정을 나타낸 그림이다. 수소 저장은 실린더 최외각에서부터 중심부로 발생하며, 축방향에 대해서는 수소 주입부분부터 수소저장이 일어남을 알 수 있다. 이러한 결과는 저장물질의 고유 수소흡착속도 특성보다는 열 및 물질전달에 의해 강하게 지배받을 것을 의미한다. 먼저, 열전달 관점에서는 최외각 냉각 유체에 의해 공급된 열이 실린더 반경방향의 중심부로 전달되는 속도에 의해 수소저장이 강하게 영향을 받을 수 있다. 한편 물질전달 관점에서는 Fig. 4에 나타낸 바와 같이 수소 주입부분부터 확산에 의

해 저장물질 내부로 발생하는 물질전달 속도에 의해 Fig. 5에 나타낸 축방향의 저장 특성이 발생함을 알 수 있다. 이러한 관점에서 수소저장 특성을 개선하기 위해서는 반경방향의 유효열전도도를 높임과 동시에 저장물질 축방향으로 수소의 물질전달 속도가 개선되어야 함을 의미한다.

Fig. 6은 초기 수소저장동안의 수소저장시스템 내부의 전체 온도분포를 나타낸다. 시스템 내부 온도는 최대 377°C까지 증가하나 시간이 경과됨에 따라서 그 이상의 온도증가가 발생하지 않음을 알 수 있다. 이러한 이유는 방정식 10을 도시한 Fig. 7에 나타낸 바와 같이 수소 주입압력인 1 MPa에서 발열반응으로 인하여 저장물질 온도가 377°C (650K)로 상승할 경우, 흡열 반응인 수소 탈착반응이 동시에 발생하여 시스템 내부의 온도를 일정하게 유지시킴을 알 수 있다. 한편, 냉각 유체의 온도는 상대적으로 입구부 온도인 300°C를 전체 영역에 대해 유지하고 있음을

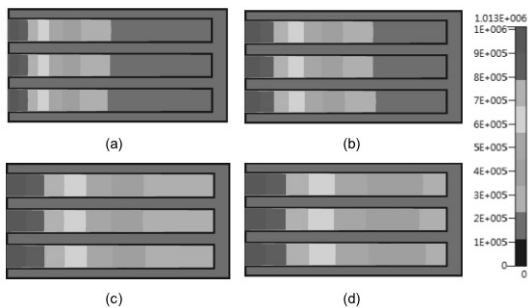


Fig. 4 Pressure gradient inside hydrogen storage cylinder as function of time (a) 5 s, (b) 10 s, (c) 20s, and (d) 30s. The inlet pressure of hydrogen gas is 1.0 MPa in this simulation

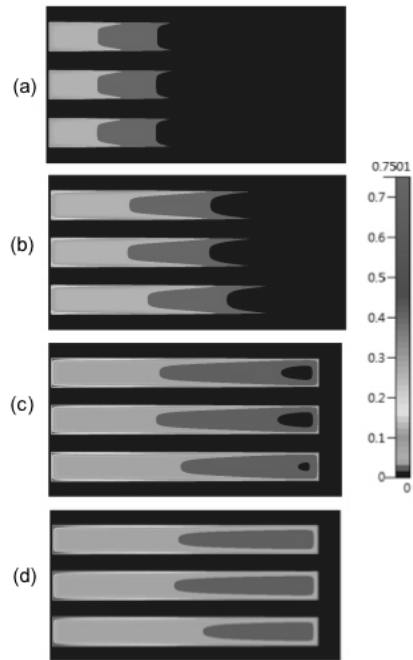


Fig. 5 Weight percent of hydrogenation inside the hydrogen storage cylinder after (a) 5, (b) 10, (c) 20, and (d) 30s at the inlet hydrogen pressure of 1 MPa and coolant fluid temperature of 300°C

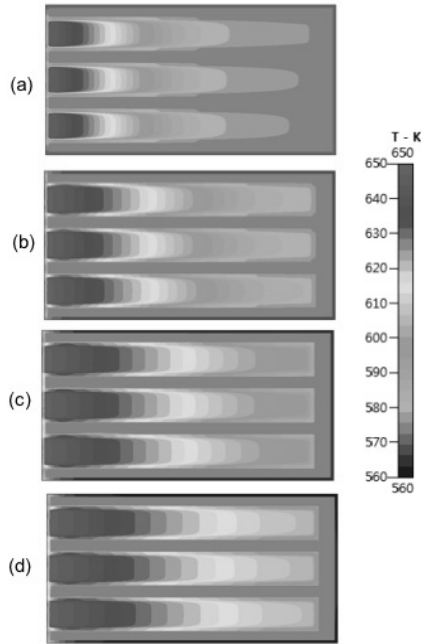


Fig. 6 Temperature profile of hydrogen storage system after hydrogenation of (a) 5, (b) 10, (c) 20, and (d) 30s at the inlet hydrogen pressure of 1 MPa and coolant fluid temperature of 300°C

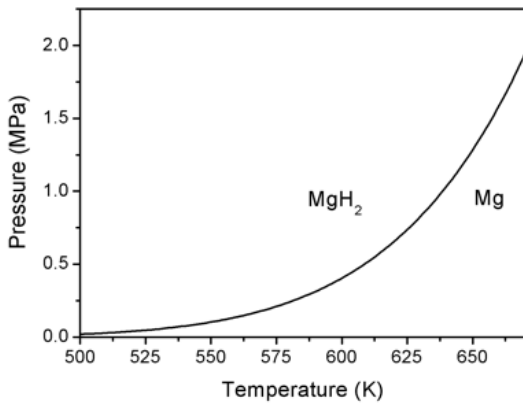


Fig. 7 Equilibrium pressure to represent the separated regime of Mg and MgH₂ in a pressure-temperature diagram

알 수 있다. 이러한 결과는 열교환기의 성능에 관계 없이 마그네슘 수소화물의 열역학적인 고유특성으로 기인함을 의미하며, 수소저장시스템의 설계에서 고려되어야 할 핵심 사항을 의미한다.

4. 결 론

본 연구에서는 마그네슘 수소화물을 이용한 고체 수소저장시스템의 3차원 전산모사를 수행하여 설계 초기에 고려되어야 할 사항들에 조사하였다. 특히, 관련 전산모사의 신뢰도에 영향을 미치는 핵심변수인 저장물질의 유효열전도도는 실험을 통하여 얻어졌다. 본 연구를 통하여 얻어진 결론은 다음과 같다.

- 1) 마그네슘 수소화물의 열전달 특성을 나타내는 유효열전도도는 ENG와 혼합된 시료를 압축하여 최대 7.0 W/m²K를 달성할 수 있었다.
- 2) 수소저장시스템의 3차원 전산모사 결과는 마그네슘 수소화물의 저장특성은 물질의 고유 수소흡착 속도보다는 시스템의 열 및 물질전달에 의해 결정된다.
- 3) 수소저장시스템 내부의 온도는 냉각 시스템에 상관없이 저장물질의 열역학적 거동에 의해 안정적으로 유지될 수 있었고, 냉각 시스템은 수소저장 속도에 영향을 미치는 핵심적인 설계인자임을 알 수 있었다.

References

1. A. Züttel, "Materials for hydrogen storage," *Materials Today* Vol. 9, 2003, pp. 24-33.
2. L. Schlapbach and A. Zuttel, "Hydrogen-storage materials for mobile applications," *Nature* Vol. 6861, 2001, pp. 353-358.
3. J. S. Zhang, T. S. Fisher, P. V. Ramachandran, J. P. Gore, and I. Mudawar, "A review of heat transfer issues in hydrogen storage technologies," *J. Heat. Trans-T Asme* Vol. 12, 2005, pp. 1391-1399.
4. A. Chaise, P. de Rango, Ph Marty, and D. Fruchart, "Experimental and numerical study of a magnesium hydride tank," *Int. J. Hydrogen Energ.* Vol. 12, 2010, pp. 6311-6322.

5. J. H. Shim, M. Park, Y. H. Lee, S. Kim, Y. H. Im, J. Y. Suh, and Y. W. Cho, "Effective thermal conductivity of MgH_2 compacts containing expanded natural graphite under a hydrogen atmosphere," *Int. J. Hydrogen Energ.* Vol. 39, 2014, pp. 349-355.
6. R. B. Bird, W. E. Stewart, and E. N. Lightfoot, *Transport phenomena*. (J. Wiley, New York, 2002), 2nd, Wiley international ed.
7. M. Lamari, A. Aoufi, and P. Malbrunot, "Thermal effects in dynamic storage of hydrogen by adsorption," *AIChE J.* Vol. 3, 2000, pp. 632-646.
8. ESI CFD Inc, CFD-ACE+, Huntsville, 2013.