

초단열 열파동의 전파현상을 활용하는 수소저장합금 열변환 시스템의 성능예측을 위한 수치해석적 연구

김규정* · 김관영** · 채재우*
(2000년 10월 4일 접수, 2001년 2월 23일 심사완료)

A Numerical Study on a Prediction of Performance of the Metal Hydride Thermal Conversion System through the Propagation Phenomena of Superadiabatic Thermal Waves

Kyu-jong Kim, Kwan-young Kim and Jae-ou Chae

Key Words: Metal-Hydride(수소저장합금), Heat Pump(열펌프), Porous Media(다공성 매개물), Thermal Wave(열파동), Superadiabatic Temperature(초단열 온도)

Abstract

A method of metal-hydride thermal conversion that is an alternative to the traditional method is proposed and investigated. The unit heat pump consists of reactors of two different metal-hydrides are distributed inside parallel channels filled with porous media. The channels are blown through with a heat-transfer agent. Thermal conversion develops as a set of successive heat waves. By a numerical-modeling method it is shown that the maximum thermal effect is attained in synchronous motion of the heat wave and the heat source (or sink) that accompanies the phase transition in the succession of unit metal-hydride pumps. The results are presented in a form convenient for prediction of the thermal and energy efficiency of the proposed thermal-conversion method in real devices.

기호설명

c : 비열 [J/(kg-deg)]
 COP : 성적계수
 Δh : 수소저장합금의 엔탈피변화 [J/mol]
 L : 관로길이 [m]
 M : 질량 [kg]
 Δm_{H_2} : 상변화에 기여하는 수소의 몰 수 [mol]
 N_{HP} : 열변환기 관로 내의 단위 열펌프 갯수
 P : 수소 평형압력 [atm]
 P_0 : 대기압 [atm]
 R : 일반기체상수 [J/(mol-deg)]
 ΔS : 수소저장합금의 엔트로피변화 [J/(mol-deg)]

T : 온도 [°C]
 v : 가스 유속 [m/sec]
 u : 자유 열 wave의 속도 [m/sec]
 w : 내부 열원 [W/m³]
 W : 채널 관로면적당 냉각출력 [W/m²]
 x : 수평방향으로의 좌표 [m]

그리스문자

α : 수화물과 다공성 물질 사이의 체적 열 전달 계수 [W/(m³-deg)]
 η : 수소저장합금의 수화도
 λ : 다공성 물질의 열전도도 [W/(m-deg)]
 ρ : 밀도 [kg/m³]
 τ : 시간 [sec]

하첨자

H : 고온
 L : 저온

* Luikov Heat & Mass Transfer Institute, Minsk, Blearus
 † 책임저자, 회원, 인하대학교 기계·항공·자동화공학부
 E-mail : fire@inha.ac.kr
 TEL : (032)860-7314 FAX : (032)865-6525
 ** 인하대학교 기계·항공·자동화공학부

- M : 상온
- h, hyd: 수소저장합금
- r : 반응관
- p : 다공성물질
- g : 가스
- CL : 채널길이

1. 서론

날로 대두되고 있는 지구 환경문제의 심각성은 국제적으로 각종 구체적인 규제 방안과 함께 각 분야에서의 환경 친화적인 연구기술 개발을 부추기고 있다. 특히 국지적이 아닌 전 지구적인 환경문제를 야기하고 있는 CFC(chlorofluorocarbon) 물질의 사용에 대한 규제와 함께 90% 이상의 냉매를 CFC에 의존하고 있는 공조 및 냉동 분야의 산업에 있어서 이를 대체하는 새로운 냉매의 개발이나 새로운 공조 및 냉동 시스템의 개발이 최현안 과제임은 더 이상 강조할 필요가 없다고 하겠다. 따라서, 19 세기 중반 Farady에 의해 처음 제안되었으나, 전기력에 의해 구동되는 기계 압축식 냉동장치의 출현으로 한동안 사용되지 않던 가스 및 열 구동형 수착(Sorption) 시스템으로의 관심이 최근에 다시 고조되고 있음은 자연스러운 현상이다.⁽¹⁾

본고에서 다루고자 하는 열펌프 시스템은 수소 가스로 작동하는 열구동형 열펌프로써, CFC 대체 효과는 물론, 자동차의 배기가스나 각종 산업 및 발전 설비에서 발생하는 폐열을 활용하여 작동함으로써 환경친화 및 에너지의 합리적인 활용을 동시에 도모하는 새로운 공조 및 냉동 장치의 가능성을 제시한다고 할 수 있다.

상온에서 수소와 빠른 속도로 가역반응하는 수소저장합금으로 잘 알려진 Metal Hydride Alloy는 1960년 대 후반에 처음으로 발견된 이래, 수소의 안정된 저장방안 및 고압 공급원으로써 뿐만 아니라, 열 에너지의 장기적 저장방안은 물론 장거리 수송방안에서부터 축전지의 전극과 열-유체 액추에이터에 이르기까지 세계적으로 광범위한 활용방안의 연구가 계속적으로 이루어지고 있다.⁽²⁾

수소 저장 합금의 수소 흡·탈장(absorption/desorption)시의 흡·발열량은 30에서 80여 kJ/mol로써 물(40kJ/mol)이나 프레온(6kJ/mol)의 수 배에

서 십여 배에 해당한다. 수소저장합금의 열펌프로의 활용과 그 열역학적 사이클은 1978년, 미국의 Argonne National Research Institute에 의해 처음으로 제안되어 현재까지 활용되고 있다. 수소저장합금 열펌프는 다른 흡수식 열펌프의 장점들을 공유하고 있으면서, 흡수식 열펌프의 문제점으로 지적되고 있는 장치의 복잡성, 노후처리 시대두되는 유독성(H₂O/NH₃의 경우), 냉매(물)와 흡수액(LiBr 혹은 NH₃)의 특성상 제한되는 작동 온도범위 등의 문제를 갖지 않으며, 장치의 개발과정에서 수소 에너지의 활용방안에 관한 보다 폭넓은 연구결과를 도출할 수 있는 전망을 제시하고 있다. 그러나, 수소저장합금 열펌프는 그 실용화에 있어서 큰 문제점을 가지고 있는데, 이는 합금이 급속히 수소와 반응하며 큰 반응열을 발생시키는 반면에 열전도도는 유리나 대리석과 비슷한 수준으로 매우 낮아 열매나 냉매와의 열전달 문제에 의해 전체 사이클 작동시간과 흡발열 에너지의 활용이 제어된다는데 있다.⁽³⁾

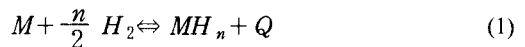
Luikov Heat and Mass Transfer Institute의 G. Fateev, O. Rabinovich⁽⁴⁾와 김규정^(5,6)은 이와 같은 수소저장합금 열펌프의 비가역적 열손실을 극복하는 방안으로써 다공성물질(porous media) 내에서 열매 및 냉매의 유동과 함께 전파되는 초단열 열파동(superadiabatic thermal wave)과의 열교환을 활용하는 새로운 열변환 시스템을 제안하였다.

본 연구에서는 제안된 열변환 시스템이 자동차 배기가스를 작동 유체로 하는 열구동형 냉방기로서 활용될 때의 적절한 수소저장합금 쌍(pair)의 선정과 시스템의 성능 및 최적화된 운전변수를 수치해석적으로 도출하여 시스템 실용화의 타당성을 규명하고자 한다.

2. 수치해석

2.1 수소저장합금의 열역학적 특성

수소와 수소저장합금과의 반응식은 다음과 같이 표현할 수 있다.



한편, 반응시의 수소 평형압력과 온도와의 관계는 다음과 같은 Van't Hoff 방정식에 의해 정의할 수 있다.

$$\ln \frac{P}{P_0} = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta h}{RT} \quad (2)$$

본 연구에서는 열펌프에의 적용을 검토하기 위해 문헌을 통해 잘 알려진 50개의 수소저장합금들의 평형특성을 조사하였고, Table 1에 수화물 생성시 엔탈피 및 엔트로피 변화치를 나타내었다. 또한, 식 (2)와 Table 1에 근거하여 수소평형 압력과 온도와의 관계를 $\ln P-1/T$ 의 그래프로 나타낸 Van't Hoff Plot을 Fig. 1에 나타내었다.

Fig. 1의 Van't Hoff Plot에서 볼 때, 각각의 수소저장합금이 수소와 반응할 때의 평형압력과 온도는 실선을 따라 변화하며, 실선을 기준으로 좌측 하단의 조건하에서는 합금의 상태(dehydrating status)로, 우측 상단의 조건하에서는 금속수화물의 상태(hydrating status)로 존재한다. 다양한 종류의 수소저장합금이 매우 폭 넓은 온도 범위에 걸쳐 분포하고 있음을 알 수 있다. 이 때, Plot 상의 우측에 위치한 합금은 좌측에 위치한 합금에 비해 식 (2)의 P를 T로 적분한 값이 상대적으로 크며, 보다 낮은 온도에서 수소와 반응한다.

Table 1에 나타낸 수소저장합금들의 순서와 번호는 식 (2)를 $-100^{\circ}\text{C} \sim 400^{\circ}\text{C}$ 의 온도범위에서의 적분치 순으로 배열한 것에 근거한다.

2.2 수소저장합금 열펌프

수소저장합금의 열역학적 평형특성을 활용하여 열펌프 사이클을 구성하기 위해서는 최소한 한 쌍(pair)의 서로 다른 수소저장합금이 선택되어야 한다. Fig. 2는 수소저장합금 열펌프의 원리를 Van't Hoff Plot 상에 표현한 것으로 한 쌍의 수소저장합금을 이용하는 1 단(single stage), 제 1종(Class-1) 열펌프 사이클을 나타낸 것이다. 이 밖에도 E. Orgaz와 P. Danzer는 3 개의 수소저장합금을 사용하는 Ternary(혹은 Multistage) Heat Pump를 제안한 바 있다.⁽⁷⁾ 한편, 열펌프의 작동을 위해서는 선택된 수소저장합금을 각각 밀폐된 용기(이하 반응관; reactor)내에 장입하고, 두 반응관 사이에는 수소가스가 자유로이 이동할 수 있는 관로를 설치하여 주어야 한다. 두 개의 수소저장합금 중 다른 한편보다 높은 온도에서 반응하는 수소저장합금을 고온합금(HT_{hyd}), 낮은 온도에서 반응하는 다른 한편을 저온합금(LT_{hyd})이라고 하자 한다. 초기에 열펌프가 T_M 의 상온에 있을 때, 수소가스는 모두 고온합금 측에 수화물의 형

Table 1 Equilibrium properties of metal hydrides

No.	Nominal Composition	Δh (kJ/mol)	ΔS (kJ/mol·K)
1	TiCr1.8	20.2	0.111
2	CeNi5	22.2	0.111
3	MmNi5	21.1	0.097
4	NdNi5	27.8	0.116
5	MmNi4.15Fe0.85	25.3	0.105
6	PrNi5	27.6	0.113
7	MmNi3.5Cu1.5	23.4	0.097
8	Pr2Ni7	27.8	0.111
9	TiMn1.5	28.7	0.114
10	ZrFe1.5Cr0.5	25.61	0.0975
11	TiFe	28.1	0.106
12	Ca0.7Mm0.3Ni5	26.6	0.1
13	MmNi4.5Al0.5	28.0	0.105
14	TiV0.62Mn1.5	28.6	0.107
15	MmNi4.5Mn0.5	17.6	0.067
16	SmCo5	34.95	0.129
17	MmNi3Co2	32.7	0.120
18	TiFe0.9Mn0.1	29.5	0.107
19	LaNi5	30.8	0.108
20	V	40.1	0.1407
21	Zr0.8Ti0.2MnFe	29.6	0.101
22	LaNi4.9Al0.1	32.64	0.11046
23	LaNi4.8Sn0.2	32.8	0.105
24	CaNi5	31.9	0.101
25	LaNi4.75Al0.25	34.73	0.11046
26	LaNi4.7Al0.3	34.0	0.1068
27	(V0.9Ti0.1)0.95Fe0.5	43.20	0.1396
28	Zr(V0.2Mn0.2Ni0.6)2.4	39.9	0.1257
29	Pd0.9Rh0.1	34.2	0.102
30	LaNi4.6Al0.4	36.4	0.1092
31	MmNi4.2Co0.2Mn0.3Al0.3	36.5	0.1087
32	LaNi4.6Mn0.4	39.4	0.117
33	LaNi4.5Al0.5	38.49	0.11129
34	MmNi3.5Co0.7Al0.8	39.8	0.115
35	TiFe0.8Ni2	41.2	0.119
36	LaNi4.25Al0.75	44.1	0.117
37	Pd	41.0	0.0976
38	LaNi4Al	47.7	0.11883
39	TiCo	54	0.135
40	ZrCr2	45.2	0.103
41	ZrMn2	53.2	0.121
42	GdFe3	50.4	0.105
43	Pd0.7Ag0.3	50.0	0.101
44	Mg2Ni	64.5	0.122
45	Mg	74.5	0.135
46	ZrNi	76.85	0.136
47	Mg51Zn20	84.0	0.157
48	U	127	0.180
49	Ti	164	0.179
50	Zr	217	0.188

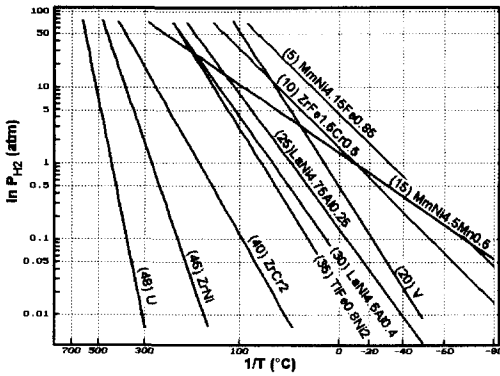


Fig. 1 Van't Hoff Plot for various metal hydrides

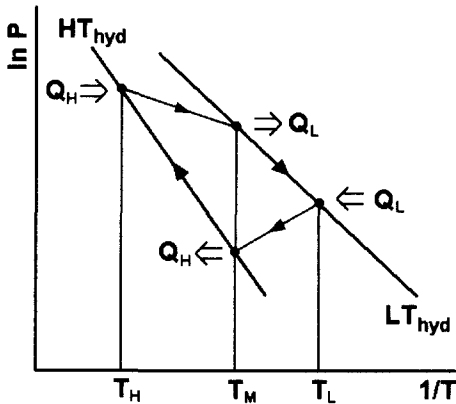


Fig. 2 Metal hydride heat pump cycle

태로 저장되어 있다. 고온합금 측의 용기가 고온 열원으로부터 Q_H 의 열을 얻어 온도 T_H 로 가열되면, 고온합금 측의 수소 평형압력이 저온합금 측보다 높아지게 되며, 수소는 고온합금 측에서 저온합금 측으로 이동된다. 이때, 저온합금 측에서는 Q_L 의 반응열이 발생한다. 다음 단계는 고온합금 측을 다시 상온 T_M 의 열전달 매체와의 접촉을 통해 Q_H 의 열을 취하므로써, 수소 평형압력을 저온합금 측에 비해 낮게 조정하여 주는 것이다. 이때, 저온합금 측에서는 온도 T_L 의 저온 열원으로부터 Q_L 의 열을 취하면서 수소가스가 탈장되어 고온합금 측으로 흡장되는 과정이 발생되고 사이클이 완료된다. 여기서, 열펌프가 온도 T_L 의 냉열을 얻기 위해서, 혹은 온도 T_M 를 가열해 주는 것을 목적으로 한다면, 제 1종 열펌프의 사이클을

수행하게 되며, Fig. 2에서 사이클이 반시계 방향으로 작동되도록 고온 T_H 와 저온 T_L 의 온도를 적당히 조절하여 운전한다면, 고온발생 승온형 (Temperature upgrading)인 제 2종(Class-2) 열펌프의 사이클을 수행하게 된다.

이때, 수소저장합금 열펌프의 이론적 성적계수 COP_{ideal} (Coefficient of performance)는 수소저장합금 쌍의 반응열만의 비로써 다음과 같이 정의할 수 있다.

$$COP_{ideal} = \frac{\Delta h_L}{\Delta h_H} \quad (3)$$

그러나, 실제 사이클의 수행에 있어서 흡·발생되는 열 Q_H 및 Q_L 은 수소저장합금의 반응열뿐만 아니라 합금이나 금속수화물 자체와 합금을 담고 있는 반응관의 내부에너지 변화에도 기여하게 되므로 다음의 식과 같이 나타낼 수 있다.

$$Q_L = m_{hL} c_{hL} (T_L - T_M) + m_{rL} c_{rL} (T_L - T_M) - \Delta m_{H_2} \Delta h_L \quad (4)$$

$$Q_H = m_{hH} c_{hH} (T_H - T_M) + m_{rH} c_{rH} (T_H - T_M) + \Delta m_{H_2} \Delta h_H \quad (5)$$

따라서, 실제의 성적계수 COP 는 다음의 식과 같이 정의할 수 있다.

$$COP = \frac{|Q_L|}{Q_H} \quad (6)$$

2.3 초단열 열파동을 응용하는 수소저장합금 열변환 시스템

수소저장합금 열펌프의 실제 응용에 있어서 가장 크게 대두되고 있는 문제는 첫째, 수소와 합금의 반응속도는 빠르는데 비하여 합금의 열전도도가 낮다는 것과, 둘째로, 식 (4)와 (5)의 우변 둘째항에 나타낸, 반응관 및 장치 등 부속요소의 내부에너지 변화에 기여하는 열의 크기가 큰 비중을 차지함에 따라 제기되는 비가역적 열손실을 피하기 어렵다는 데 있다.

따라서, 수소저장합금 자체만으로는 -100°C 까지의 냉각효과를 얻을 수 있음에도 불구하고⁽⁶⁾, 실제의 응용에 있어서는 상온에서부터 고작 $10^\circ\text{C} \sim 30^\circ\text{C}$ 를 낮추는 정도의 냉각효과를 얻는데 그치고 있는 실정이다.

Fateev는 다공성물질 내에서의 저발열량 연소현상과 마찬가지로 수소저장합금 열펌프의 흡·발생

열 또한 열 재순환 기구(heat recirculation mechanism)에 의해 회복될 수 있다는데 착안하여, 수소저장합금 이외의 주변 장치의 가열 및 냉각에서 오는 열손실을 다공성물질 내부에서 전파되는 초단열 열파동^(9,10)과의 열교환을 통해 극복할 수 있는 방안을 제시하였다. Fig. 3에 제안된 장치의 개념도를 나타내었다. 장치는 다공성물질이 채워진 두 개의 채널 사이에 고·저온 수소저장합금이 장입된 반응관을 수소가 자유로이 이동할 수 있도록 관로를 설치한 여러 개의 단위 열펌프(unit heat pump)를 채널 내부의 가스 유동에 직렬로 배치한 형태로 구성된다. 고온합금이 장입된 반응관들이 놓여진 채널을 고온채널, 다른 쪽을 저온채널이라 하기로 한다. 고온채널에 고온의 가스와 상온의 가스를 주기적으로 유동시켜 운전

함으로써 저온채널에 냉각효과가 발생되도록 하였다. 각 채널에서는 가스의 유동과 함께 수소저장합금 단위 열펌프의 고·저온합금 반응관이 각각 열소와 열원으로 작용하여 Fig. 4, 5와 같은 초단열 열파동이 형성·전파된다. 이때, 저온채널에서 또한 균일한 온도가 아닌 냉열파(refrigeration wave)형태로서 냉각효과가 발생되므로 채널의 출력단에는 원하는 온도범위의 냉각된 가스를 선별·분리하는 장치를 준비할 필요가 있다.

2.4 열전달 모델

열적 활성화 상태에 있는 다공성물질 내에서의 초단열 열파동 전파에 관한 열전달 모델은 다음과 같은 방법으로 제시될 수 있다.

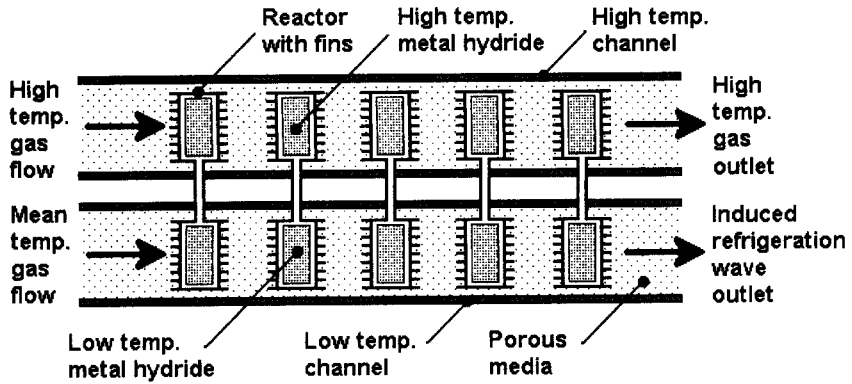


Fig. 3 Conceptual diagram of the heat conversion system

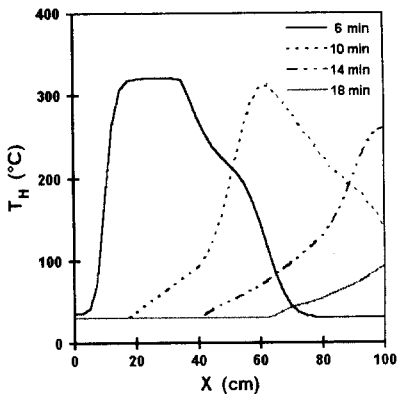


Fig. 4 Propagation of thermal wave in high temp. channel

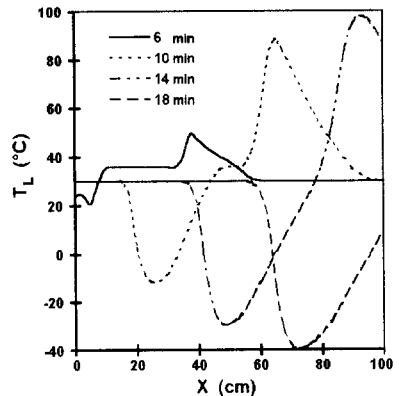


Fig. 5 Propagation of refrigeration wave in low temp. channel

$$(\rho c)_{pH} \frac{\partial T_H}{\partial \tau} \tag{7}$$

$$= \lambda_p \frac{\partial^2 T_H}{\partial x^2} - (v\rho c)_{gH} \frac{\partial T_H}{\partial x} + w_H$$

$$(\rho c)_{pL} \frac{\partial T_L}{\partial \tau} \tag{8}$$

$$= \lambda_p \frac{\partial^2 T_L}{\partial x^2} - (v\rho c)_{gL} \frac{\partial T_L}{\partial x} + w_L$$

이 때, 초기조건은 $T(x,0)=T_M$ 이며, 경계조건은

① 고온채널에서

$$-\lambda \frac{\partial T(0, \tau)}{\partial x} = (\rho v c)_g (T_H - T(0, \tau)),$$

저온채널에서

$$-\lambda \frac{\partial T(L, \tau)}{\partial x} = (\rho v c)_g (T_M - T(L, \tau)) \text{이고,}$$

② $-\lambda \frac{\partial T(L, \tau)}{\partial x} = 0$ 이다.

또한, 내부 열원 w_H 및 w_L 은 다음과 같이 정의할 수 있다.

$$w_H = -(\rho c)_{pH} \Delta T_{ad,H} \frac{d\eta_H}{d\tau} \tag{9}$$

$$= \alpha_H (T_{hH} - T_H)$$

$$w_L = -(\rho c)_{pL} \Delta T_{ad,L} \frac{d\eta_L}{d\tau} \tag{10}$$

$$= \alpha_L (T_{hL} - T_L)$$

고온채널과 저온채널의 다공성 물질이 같은 재료라 가정할 때, 단열온도 $\Delta T_{ad,H}$, $\Delta T_{ad,L}$ 사이에는 다음과 같은 관계가 성립한다.

$$\frac{\Delta T_{ad,L}}{\Delta T_{ad,H}} = \frac{\Delta h_L}{\Delta h_H} \tag{11}$$

각각의 단열온도 ΔT_{ad} 는 다음과 같이 정의할 수 있다.

$$\Delta T_{ad} = \frac{\Delta m_{H_2} \Delta h_h}{(m_h c_h + m_r c_r) + \frac{m_p c_p}{N_{HP}}} \tag{12}$$

식 (9), (10)에서 각 채널에 분포된 열펌프 내의 수소저장합금의 상태를 나타내는 수화도 (hydrogenation degree) η 는 저온합금을 기준으로 하여 고온합금의 경우 $1 - \eta_L$ 를 적용하였다. 이는, 단위 열펌프가 잘 밀폐되어 있고, 크기가 매우 작으며, 한 쪽 합금에서 탈장된 수소와 같은

질량의 수소가 곧바로 다른 쪽의 합금으로 흡장된다는 가정에 근거하였다. 이로써, η_L 은 합금의 수화도 뿐만 아니라, 수소저장합금 열펌프 사이클이 주기적(periodically) 열펌핑 과정이라는 점을 고려할 때, 각각의 단위 열펌프의 펌핑을 위한 준비정도를 표현하는 인자로 취급될 수 있음을 나타낸다.

각 채널에서의 다공성물질과 단위 열펌프 사이의 열전달과 수소저장합금의 반응열 사이에는 다음의 관계가 성립한다.

$$\frac{\alpha_L (T_{hL} - T_L)}{\alpha_H (T_{hH} - T_H)} = -\frac{\Delta h_L}{\Delta h_H} \tag{13}$$

또한, 수소저장합금의 평형온도 T_{hH} 및 T_{hL} 은 식 (2)의 Van't Hoff 방정식에 의해 다음과 같이 정의하였다.

$$T_{hH} = \frac{\Delta h_H}{\Delta S_H - R \ln P_H} \tag{14}$$

$$T_{hL} = \frac{\Delta h_L}{\Delta S_L - R \ln P_L} \tag{15}$$

이때, 매 순간 단위열펌프 내의 수소저장합금의 평형압력은 모두 같다($P=P_H=P_L$)고 가정하였다.

채널 내부에 전파되는 초단열 열파동의 전파속도는 자유 열파동 속도(free thermal wave velocity)라고도 하며 다음과 같이 정의된다.

$$u_H = \frac{(v\rho c)_{gH}}{(\rho c)_{pH}}, \quad u_L = \frac{(v\rho c)_{gL}}{(\rho c)_{pL}} \tag{16}$$

한편, 장치의 특성상 유도된 냉기는 일정한 온도가 아닌 냉열파(nonisothermal refrigeration wave) 형태로 출력되므로, 저온채널의 출력단에서 얻어지는 냉열 출력과 COP는 목적하는 온도에 맞추어 선별적으로 분리 계산되어야 한다. 따라서, 목적하는 냉열온도가 T_L 이고 $x=CL$ 인 채널 끝에서의 온도가 $T_x=CL$ 일때,

$$Q_{T_L} = \int_{\tau_1}^{\tau_2} (\rho v c)_g (T_{x=CL} - T_L) d\tau \tag{17}$$

이때, τ_1 은 저온채널의 가스온도가 T_L 보다 낮아지기 시작하는 순간의 시간이고, τ_2 는 온도가 다시 T_L 보다 높아지기 시작하는 순간의 시간이다. 따라서, 냉각출력 W_{T_L} 과 성적계수 COP_{T_L} 은 다음과 같이 정의할 수 있다.

$$W_{T_L} = \frac{Q_{T_L}}{\tau_2} \tag{18}$$

$$COP_{T_L} = \frac{Q_{T_L}}{(\rho v c)_g (T_H - T_M) \tau_H - \int_0^\infty (\rho v c)_g (T_{x=CL} - T_M) dt} \quad (19)$$

3. 수치해석 결과 및 고찰

3.1 수소저장합금 쌍의 선정

본 연구에서는 고온의 자동차 배기가스로 구동되며 냉각을 목적으로 하는 열변환 시스템의 실용화 타당성을 규명하고자 함으로, 상온을 20℃, 고온채널의 다공성물질을 열적 활성화 상태에서 운전하기 위한 가스의 온도를 320℃로, 저온채널에서 발생 가능한 냉각효과의 최대치를 상온에서 70℃ 낮은 -50℃로 가정하였다⁽⁴⁾⁽¹¹⁾. 따라서, 고온합금은 20℃~320℃에서, 저온합금은 -50℃~20℃에서 효과적으로 반응하며, 수소저장합금 열펌프의 원리(Fig. 2)에 따라, 고온합금의 320℃에서의 수소 평형압력은 저온합금의 20℃에서의 평형압력보다 높아야하고, 또한 저온합금의 -50℃에서의 수소 평형압력은 고온합금의 20℃에서의 평형압력보다 높아야한다는 조건을 만족시키는 합금의 쌍을 선정할 필요가 있다.

Table 1에 나타낸 합금들을 중심으로 식 (2)에 의한 계산을 수행한 결과, 고온합금으로 사용 가능한 수소저장합금은 평형압력을 고려했을 때, No. 37, 38, 40, 41, 42 합금 등이었다. 또한, 고온합금과 짝을 이루어 열펌프 사이클을 수행할 수

있는 저온합금으로는 No. 37의 경우 No. 3~25, No. 38의 경우 No. 2~26, No. 40과 No. 41의 경우 No. 3~28, No. 42의 경우 No. 7~28의 수소저장합금임을 Van't Hoff Plot의 기하학적 검토(geometrical consideration)를 통해 알 수 있었다. 이는 모두 117개의 쌍이 앞서 선정된 온도범위 내에서 이론적 열펌프 사이클을 구현할 수 있음을 의미한다. 이 중, 최고 -50℃까지의 냉열을 효과적으로 생산하며, COP_{T_L} 이 가장 높은 합금쌍을 선정하기 위해, Table 2와 같이 선행된 연구⁽⁵⁾에서 LaNi_{4.5}Al_{0.5}와 MmNi_{4.15}Fe_{0.85} 합금쌍의 경우를 통해 얻은 설계 및 운전변수에 근거하여, 각 각의 고온합금에 대한 저온합금의 짝을 변화시키며 계산을 수행하여 Fig. 6~10과 같은 결과를 얻었다.

또한 결과를 토대로 최적의 고온합금과 저온합금의 쌍은 No.37과 No.18, No.38과 No.14, No.40과 No.21, No.41과 No.22, No.42와 No.23 임을 알 수 있었고, 선정된 쌍의 각 냉열온도 T_L 에서의 성적계수 COP_{T_L} 를 Fig. 11에 나타내었다. 그런데, 시스템의 작동원리에 따라, 냉열출력은 등온이 아닌 냉열과동 형태의 출력이므로 목적하는 온도 T_L 에 냉열과동의 온도가 도달하지 못한 경우의 COP는 0으로 계산된다. 특히, 15번 합금이 저온합금으로 설정된 대부분의 경우에서 냉각성

Table 2 Design and operation parameters

Parameter	Value	Unit
Length of Channel	50	cm
Initial Temp. of The Porous Media	20	℃
Heat Carrier Temp. of HT Channel	320	℃
Operating Duration of High Temp. Heat Carrier	7.5	min
Mean Thermal Wave Velocity at HT Channel	5	cm/min
Initial Thermal Wave Velocity at HT Channel	5	cm/min
Initial Thermal Wave Velocity at LT Channel	-15	cm/min
Free Thermal Wave Velocity at HT Channel	5	cm/min
Free Thermal Wave Velocity at LT Channel	3	cm/min
The Adiabatic Temp. of The HT Channel	40	℃
The Thermal Conductivity of The Porous Medium	1	W/m·℃
The Density of The Porous Medium	1500	kg/m ³
The Specific Heat of The Porous Medium	1000	W/m ³ ·℃

능이 저조한 경향을 보이는데, 이는 해당 합금의 (dP_{H_2}/dT) 값이 다른 합금에 비해 현저히 적으므로 사이클을 구성할 수 있는 저온측의 온도범위가 매우 제한되어지기 때문이다.

No.38과 No.14의 쌍이 대부분의 냉열온도에서 높은 COP를 나타내었고, No.42와 No.23의 쌍은 -60°C 까지의 냉열을 생산해 내었다.

3.2 열변환 시스템의 설계 및 운전에 대한 변수

본 연구에서는 앞서 선정된 합금쌍 중, 가장 높은 성적계수를 보이는 No.38과 No.14의 쌍 (LaNi_4Al 과 $\text{TiV}_{0.62}\text{Mn}_{1.5}$)에 대하여 채널길이와 채널을 유동하는 가스속도가 성능에 미치는 영향을 알아보려고 한다.

식 (16)에서 보인 바와 같이 채널 내 가스의 유속에 선형적으로 비례하는 자유 열파동 속도를 $10\text{cm}/\text{min}$ 으로 설정하고, 초단열 열파동이 관로를 빠져나가는데 걸리는 시간의 60%로 고온가스 작동시간을 설정했으며, 대기온도는 30°C 로 하고, 채널관로의 길이를 변화시켜가며 COP와 관로 단위면적 당의 냉각출력을 계산하여 Fig. 12, 13과 같은 결과를 얻었다. 저온채널에는 Fig. 5에서와 같은 경향의 초단열 열파동이 발생하는데, 쿨하고자 하는 냉열파(이하 후속 저온파)의 앞에는 저온합금이 수소를 흡장할 때의 반응열에 의한 높은 온도의 초단열 파동(이하 선도 고온파)이 앞서서 전파되고 있음을 알 수 있다. 따라서, 앞서서 전파되는 고온의 열파동과 뒤따르는 저온의 열파동의 거리를 적절히 유지해 주도록 시스템을 설계하는 것이 중요하다. 예컨대, 채널길이가 짧을 경우, 선도 고온파에 곧바로 뒤이어 후속 저온파가 연결·전파되어 채널 내에서의 상호작용으로 인해 채널의 출력단에서는 초단열파의 진폭이 크게 감소하는 열변환의 저감효과를 가져온다. 반대로 채널길이가 지나치게 길 경우, COP와 출력의 증가에 어떤 영향도 미치지 못하면서 전체 사이클 기간만 늘어나게되어 전체 출력의 저감을 불러일으키게 된다. 계산 수행결과 채널길이가 $0.9\sim 1\text{m}$ 일 때 -40°C 까지의 냉열을 얻는데 성공적이었음을 알 수 있었다.

Fig. 14, 15는 고온채널의 자유 열파동 속도에 대한 저온채널의 자유 열파동 속도의 비를 변화시켰을 때의 COP와 냉각출력의 계산 결과를 도

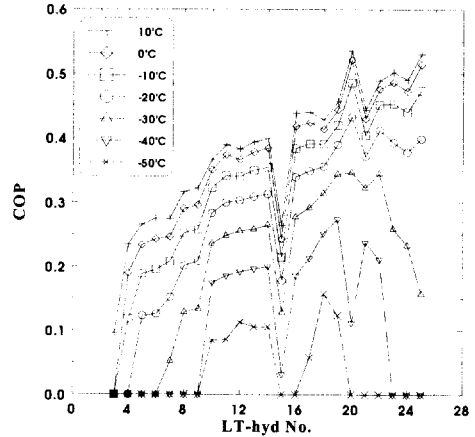


Fig. 6 $\text{HT}_{\text{hyd}} = \text{No.37}$

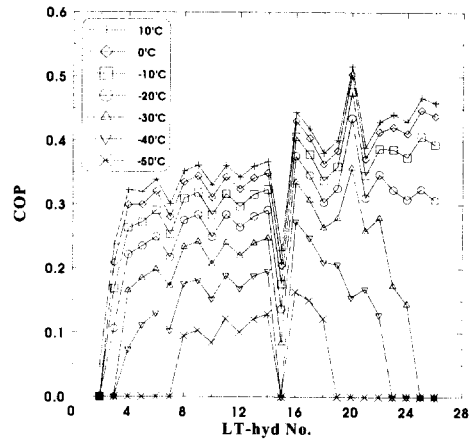


Fig. 7 $\text{HT}_{\text{hyd}} = \text{No.38}$

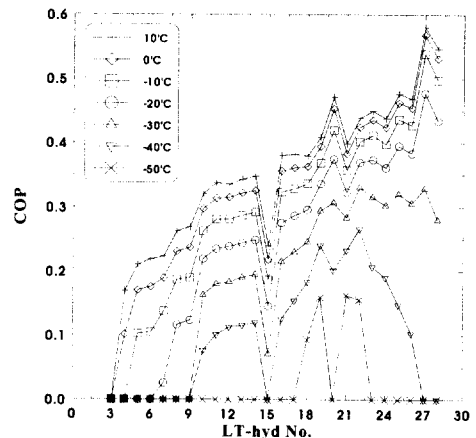


Fig. 8 $\text{HT}_{\text{hyd}} = \text{No.40}$

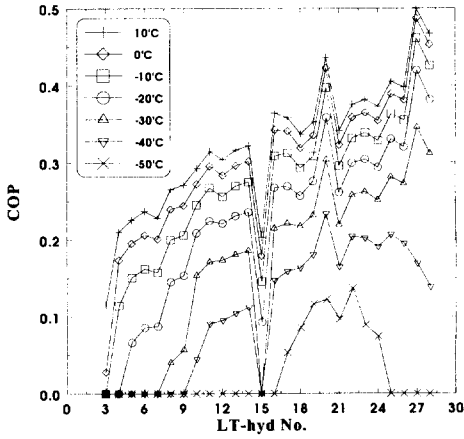


Fig. 9 $HT_{hyd} = \text{No.41}$

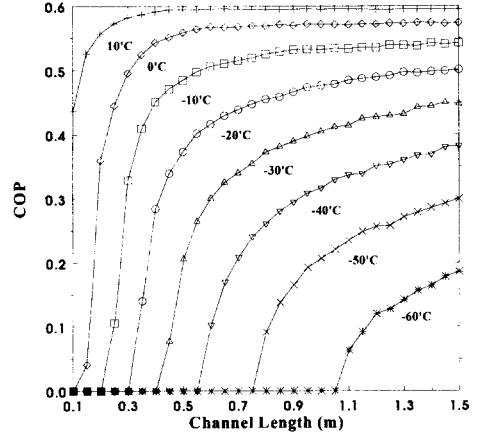


Fig. 12 COP at various channel length

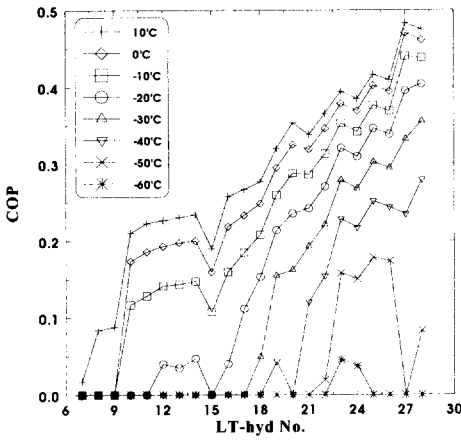


Fig. 10 $HT_{hyd} = \text{No.42}$

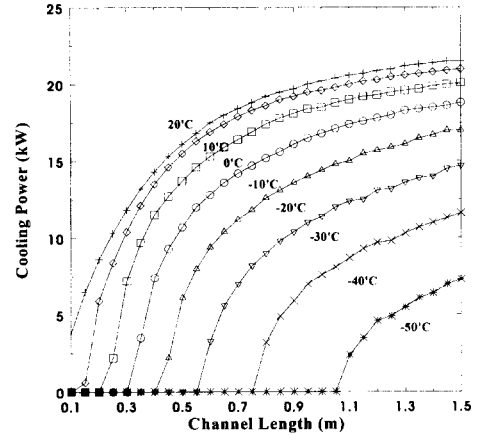


Fig. 13 Cooling power at various channel length

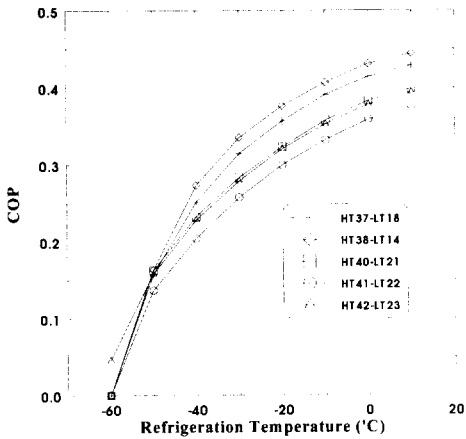


Fig. 11 Metal hydride pair variation

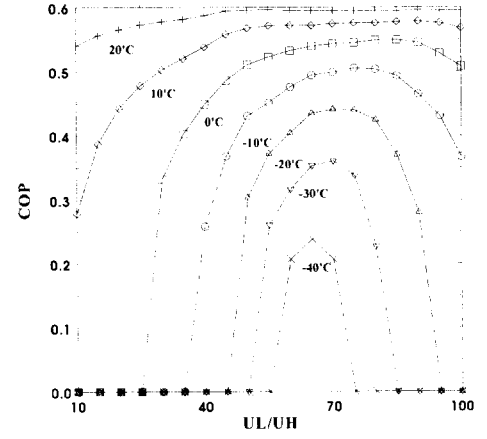


Fig. 14 COP at different ratios between free thermal wave velocities

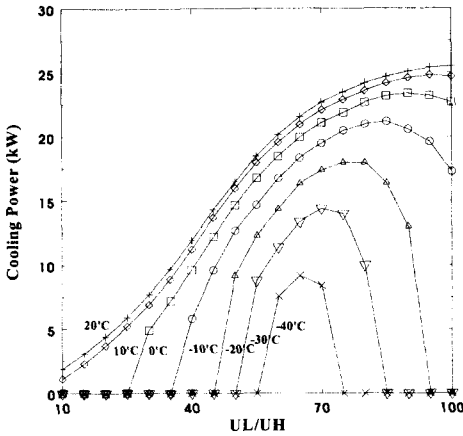


Fig. 15 Cooling power at various ratios between free thermal wave velocities

시한 것이다. 저온채널의 속도가 고온채널의 속도의 65%일 경우, 대부분의 냉열온도 범위에서 높은 COP와 냉각출력 성능을 나타내었다.

채널길이와 가스유속의 운전조건을 검토해 본 결과 변수값의 넓은 범위에서 T_L-T_M 의 냉각효과가 -10°C 와 -20°C 였을 경우, COP_{T_L} 이 $COP_{ideal}(=\Delta h_L/\Delta h_H)$ 인 0.6에 가까웠음을 주목할 수 있는데, 이는 기존의 수소저장합금 열펌프의 COP가 대체로 0.2 정도인데⁽¹³⁾ 비해 현저히 높은 값이며, 그동안 문제가 되어오던 비가역적 열손실을 극복하였음을 의미한다.

4. 결론

본 연구는 다공성 물질 내부에서 전파되는 초단열 열파동 현상을 활용하여 수소저장합금 열펌프와의 열교환을 통해 부속장치의 내부에너지 변화에 기인하는 비가역적 열손실을 피함으로써 열변환의 성능을 향상시키고자 고안된 새로운 방식의 열변환 시스템을 자동차 배기가스 등을 활용하는 열구동형 냉방장치로 적용했을 경우의 성능을 예측하고자 연구를 수행하였으며 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 수치 계산 결과 상온 30°C 에서 320°C 의 고온기체유동을 동력으로 하여 냉열을 생산하기 위한 사이클을 수행하는데 가장 효과적인 수소저장합금의 쌍은 고온합금; LaNi_4Al ,⁽⁷⁾ 저온합금; $\text{TiV}_{0.62}\text{Mn}_{1.5}$ ⁽¹²⁾의 경우였다.

(2) 선정된 합금쌍과 열변환 시스템 채널길이 1m, 자유 열파동 속도가 고온채널의 경우 10cm/min, 저온채널의 경우 6.5cm/min를 적용하여 계산을 수행한 결과 -20°C 의 온도에서 16.4kW/m^2 , -40°C 의 온도에서 9.2kW/m^2 의 냉각출력을 나타내었다. 이는 채널 관로 단면적이 $0.04\text{m}^2(20\times 20\text{cm})$ 일 경우 각각 656W, 368W에 해당하며, 실제적 응용에 충분한 가능성이 있음을 시사한다.

(3) 상온 30°C 로부터 -10°C , -20°C 온도저감의 냉열을 출력할 경우, 장치의 COP는 이론적 COP 값 0.6에 가까이 접근한 0.59, 0.57로 나타났다. 이는 다공성 물질 내에서 전파하는 초단열 열파동과 수소저장합금 단위열펌프 간의 열교환이 열변환 시스템의 성능 향상에 크게 기여하고 있음을 의미한다.

참고문헌

- (1) 양윤섭, 1993, "고체-수축 열펌프 시스템에 관한 개발동향," 공기조화 냉동공학 제22권 제2호, p. 116.
- (2) Lynch E. Frank, 1991, "Metal Hydride Practical Applications," *Journal of the Less-Common Metals*, Vol. 172~174, pp. 945~958.
- (3) "Heat Pumps in Japan," 1988, Heat Pump Technology Center of Japan, pp.168~174, Tokyo.
- (4) Fateev G.A., Rabinovich O.S., 1997, "Metal Hydride Heat Conversion on the Basis of Superadiabatic Combustion Waves in Porous Media," *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 22, pp. 915~924.
- (5) Kim K.J., 1998, "Propagation of Waves of Metal-Hydride Thermal Conversion in Blown-Through Porous Media," *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*, Vol. 71, No. 1, Consultants Bureau, New York.
- (6) Fateev G.A., Silenkov M.A., Kim K.J., 2000, "Experimental Study of Propagation of Waves of Energy Conversion in Blown-Through Porous Media," *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*, Vol. 73, No. 5, Consultants Bureau, New York.
- (7) Orgaz E., Danzer P., 1987, "Thermodynamics of the Hydride Chemical Heat Pump: III

- Consideration for Multistage Operation," *Journal of the Less-Common Metals*, Vol. 131, pp. 385~398.
- (8) Domschke M., Nietsch T., Schutt E., 1991, "The Temperature-Dependence of Hydrogen Sorption in Metal Hydride," *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 16, pp. 255~265.
- (9) Babkin V.S., Korzhavin A.A., Bunev V.A., 1991, "Propagation of Premixed Gaseous Explosion Flames in Porous Media," *Combustion and Flame*, Vol. 87, pp. 182~190.
- (10) Kiselev O.V., Matros Y.S., Chumakova N.A., 1988, "Phenomenon of Thermal Front Propagation in a Catalytic Layer," *Propagation of Thermal Waves in Heterogeneous Media*, Nauka, Novosibirsk, pp. 145~203. (in Russian)
- (11) Ron M., "A Hydrogen Heat Pump as a Bus Air Conditioner," 1984, *Journal of the Less-Common Metals*, Vol. 104, pp. 259~278.
- (12) Bernauer O., Ziegler K., 1994, U.S. Patent 4, 507, 891, July 3.
- (13) Kang B.H., Park C.W., Lee C.S., 1996 "Dynamic Behavior of Heat and Hydrogen Transfer in a Metal Hydride Cooling System," *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 21, No. 9, pp. 769~774.