

LaNi₅ 와 LaNi_{4.5}Al_{0.5} 금속수소화물을 이용한 화학열펌프의 성능평가

오재완, 조진훈, 이윤성, 노정남, 양오봉, 조길원*, 이원국*, 김춘영, 남기석
전북대학교 화학공학부, 포항제철 기술연구소*

Estimation of performance of chemical heat pump using LaNi₅ and LaNi_{4.5}Al_{0.5} metal hydrides

Oh, J.W., Cho, J.H., Lee, Y.S., Nho, J.N., Yang, O.B., Cho, K.W., Lee, W.K.,
Kim, C.Y., Nahm, K.S.

School of Chemical Engineering, Chonbuk University
Technical Research Laboratories, POSCO*

서론

열펌프 시스템 (heat pump system)은 에너지 다소모 업체에서 에너지를 효율적으로 이용하기 위해 최근에 많이 연구개발하고 있다. 기존에 개발된 열펌프 시스템으로 흡수식 및 기계식 열펌프 시스템이 현재 널리 사용되고 있다. 금속수소화물이 수소를 흡·방출할 때 큰 반응열을 수반하는 원리를 이용하여 제작한 금속수소화물을 이용한 열펌프 시스템은 일종의 화학 열펌프 시스템으로, 에너지 손실, 장치의 경제성 및 작동의 용이성에서 기존의 열펌프 시스템에 비하여 우수한 장점을 갖고 있으며, 특히 제철소에서 다량 방출되고 있는 회수율이 낮은 300°C 이하의 중저온 폐열의 회수에 가장 적합한 열펌프 시스템으로 최근에 많은 관심을 끌고 있다. 금속수소화물을 이용한 열펌프 기술은 무공해 에너지 저장 기술이어서 에너지 절약뿐만 아니라 환경보존 차원에서도 선도적인 첨단 기술로, 이 목적에 적합한 금속수소화물의 개발 및 성능이 우수한 열펌프 시스템의 개발 연구가 절실히 요구되고 있다. 본 연구에서는 화학열펌프를 구성하기 위한 합금쌍을 선정하는 기준을 빠른 반응속도, 큰 수소저장능력과 plateau pressure의 기울기가 대체로 낮고, 공장 배가스의 활용 온도 조건을 고려하여 H₂-LaNi₅ 및 H₂-LaNi_{4.5}Al_{0.5} 계를 선택하였다. 이들 재료는 수소의 흡·탈착시 미분화에 의한 열전달과 물질전달이 극히 나빠진다는 문제점이 있는데, 이 문제를 해결하기 위해 금속수소화물 분말의 미세도금법을 사용하였다.

실험장치 및 방법

(1) 장치

Activation과 P-C-T curve를 측정하기 위하여 다음 Fig. 1과 같은 장치를 제작 사용하였다. 장치는 크게 반응부, 측정부, 수소공급측, 진공측으로 이루어져 있으며, 수소공급측에는 압력센서가 설치되어 있어 압력변화를 감지하고 측정부에 신호를 보내어 PC에 의해서 시간에 따라 처리되어 진다.

(2) Activation 및 P-C-T curve 측정

반응기에 시료 10 g을 채운 후, 수소가 유입되는 모든 라인을 진공상태로 유지 시키고 반응부의 밸브 V4를 잠근다. 상온에서 수소공급라인에 20 bar가 되도록 수소를 채우고, V4를 열어 주어 반응기내로 수소를 공급해 준다. 그 후 압력 변화가 일정[약 3분]하게 되고 난 후에도 20 분 정도 유지 시킨 후 V5를 열어 진공 펌프에 의해서 수소를 완전히 탈착 시킨다[약 30분]. 이 과정을 3~4 회 반복하면 압력 변화가 전과정과 거의 동일해 지게 되며, 본 실험에서는 20회에 걸쳐 활성화 처리를 수행 하였다. LaNi₅와 LaNi_{4.5}Al_{0.5} 모두 동일한 조건에서 수행하였다.

활성화 처리가 끝난 시료에 대해서 반응기에 3~10g을 취한 후 반응기 라인을 진공 상태로 하고, 실험에 수행되는 각 온도[0 ~100 °C]를 설정한 후 항온하며, V4를 닫은 상태에서 일정압의 수소를 채워 흡장실험을 수행한다. V1을 잠그고 V4를 열어 수소를 서서히 흘려 준다. 이 때 V3, V2, 게이지 밸브는 개방된 상태이다. MH가 수소를 흡장하기 시작하여 일정한 압력에 도달하여 더 이상의 변화가 관찰되지 않을 때 [10분 일정] V4를 잠그고, V1을 개방하여 수소를 약 0.5~3 kgf/cm² 정도 추가하여 채우고 전 과정과 동일하게 반복 수행한다. 약 20kgf/cm²이 되면 흡장실험에서 탈착실험으로 전환 시킨다. 탈착 실험은 다음과 같은 방법으로 진행한다. V1, V4를 잠그고 V5를 개방하여 진공 펌프로 서서히 감압하여 약 0.5~3 kgf/cm² 정도 감압되면 V5를 폐쇄하고 V4를 개방하게 되면 압력이 서서히 증가하여 평형압력에 도달하게 되면 더 이상의 탈착이 진행되지 않는다. 동일한 과정을 수행하여 진공에 도달할 때까지 반복 수행한다.

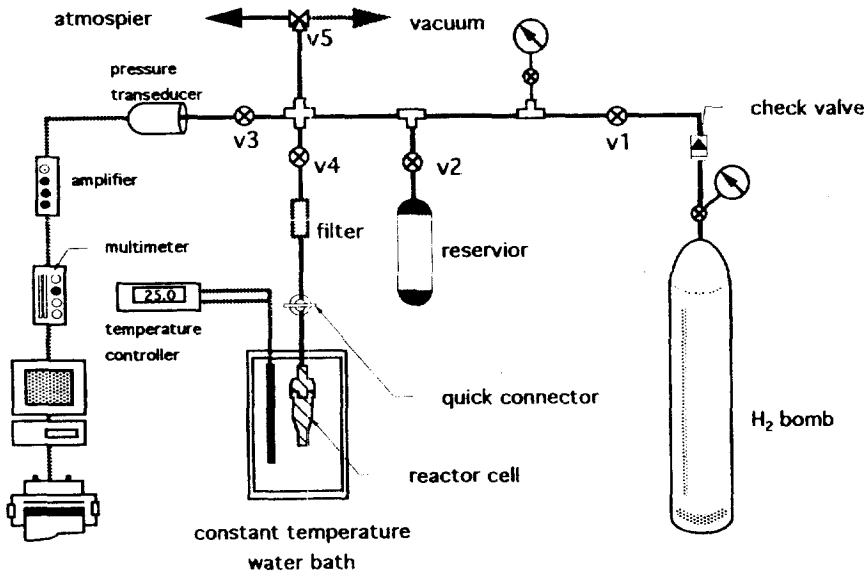


Fig. 1 Experimental apparatus for the activation and P-C-T curve of the MH-alloys

결과 및 토론

Fig. 2는 각각 일정한 온도에서의 LaNi_5 의 P-C-T 곡선을 나타내 보인 것이다. 온도가 증가함에 따라 평형해리압이 증가하고 있으며, plateau pressure 영역이 감소하고 있다. plateau pressure의 기울기가 매우 작아 이상적인 형태를 보임으로써 공정 조건, 특히 온도조건을 적절히 제어한다면 정량적으로 수소의 양을 제어하는데 유리하리라고 생각된다.

Fig. 3에서는 $\text{LaNi}_{4.5}\text{Al}_{0.5}$ 의 P-C-T 곡선을 수록하였는데 plateau pressure의 기울기가 약간 크게 나타나지만 축열용 소재로써 큰 영향은 없을 것이다. 그리고 LaNi_5 와 $\text{LaNi}_{4.5}\text{Al}_{0.5}$ 의 수소 저장능력이 몰비(H/M)로는 6이었으며, 중량비로는 약 1.4wt%를 흡장함으로써 수소 저장용 합금으로써 우수함을 알 수 있다. 그러나 미분화 정도가 크기 때문에 화학열펌프에 이용하기에는 열전달 및 물질전달 문제가 난점이 있을 것으로 생각되는 바, 도금에 의한 encapsulization하여 미분화 문제를 극복하고 있는 중이다.

Fig. 4는 Fig. 2와 3으로부터 얻은 각 온도에 대한 수소의 흡장 및 탈착 평형해리압에서의 van't Hoff plot을 도시한 것이다. 이 그림의 기울기와 절편으로부터 LaNi_5 의 엔탈피는 -7.2 kcal/mol, $\text{LaNi}_{4.5}\text{Al}_{0.5}$ 는 -8.8 kcal/mol 그리고 엔트로피는 LaNi_5 는 -25.5 cal/mol · K와 $\text{LaNi}_{4.5}\text{Al}_{0.5}$ 는 -26.4 cal/mol · K를 각각에 대하여 값을 구하였다. 한편 이 합금쌍에 대하여 냉방효율을 계산하기 위하여, Dantzer등이 제안한 식을 이용하여 COP_c를 계산한 결과 고온 200℃, 중온 35℃, 저온 5℃에 대하여 0.889 값을 나타내었다.

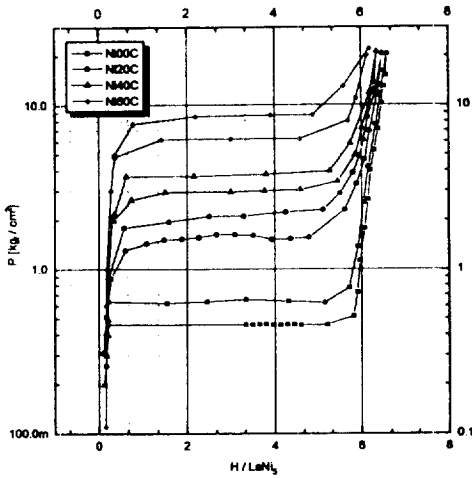


Fig. 2 P-C-T curves of LaNi_5

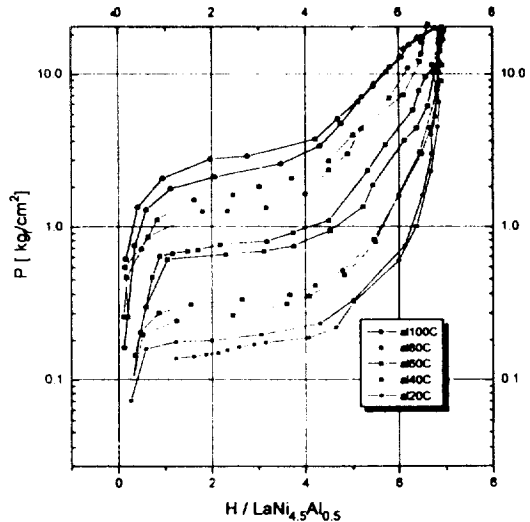


Fig. 3 P-C-T curves of $\text{LaNi}_{4.5}\text{Al}_{0.5}$

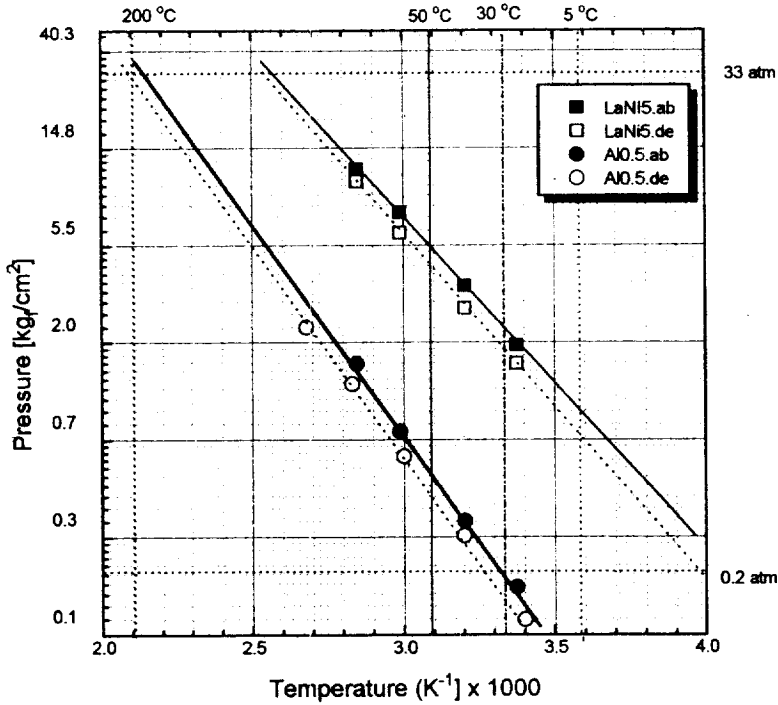


Fig.4 van't Hoff plot of LaNi₅ and LaNi_{4.5}Al_{0.5}

참고문헌

1. Yasuaki Osumi, Chemical Economy & Engineering Review, 16, 5 (1984) 12-22
2. Seong Sik Moon, Kee Suk Nahm, Journal of Alloys and Compounds, 224 (1995) 140-147
3. D.A. Reay and D.B.A. Macmichael, "Heat Pumps Design and application", Pergamon Press, (1979) 3-42
4. 백일현 · 김영일 · 최익수 · 최승훈 · 이세일: "금속염화물-암모니아계 화학 열펌프를 이용한 냉동·냉각·승온 기술", 화학공업과 기술, 14, 1 (1996) 29-39