

영구저장재를 이용한 수소 흡장 특성

Characteristics of Hydrogen Absorption by Long Term Storage Material

이성호, 백승우, 김광락, 안도희, 정홍석

한국원자력연구소
대전광역시 유성구 덕진동 150번지

요 약

본 연구에서는 수소동위원소들의 영구저장재으로 알려진 sponge 및 strip, 및 rod 형태의 지르코늄(Zr) 및 티타늄(Ti)을 이용하여 반응온도, 저장재 형태, 활성화조건, 및 헬륨의 존재에 따른 수소 흡장 특성에 대해 연구하였다. Sponge 형태의 Zr 및 Ti는 25°C의 비교적 낮은 반응온도에서도 H/M(금속원자 1개에 수소화될 수 있는 수소의 원자수)의 값을 2.0을 나타냄으로서 수소흡수의 효과가 탁월하다는 것을 보여주었고, 반응온도에 따른 수소 흡수능의 영향은 거의 없었다. 그러나 strip 및 rod 형태의 저장재들은 상온에서 매우 낮은 수소흡수능을 나타내었다.

Abstract

In the present study, hydrogen absorption experiments using Zr(zirconium) and Ti(titanium) in the form of metal sponge, strip and rod were carried out to investigate the hydrogen absorption characteristics with reaction temperature, the type of metal, activation conditions, and the presence of helium in hydrogen. Zr and Ti sponges showed a high hydrogen absorption capacity in spite of a low reaction temperature. The H/M, which indicates the capacity of hydrogen absorption, was measured at 2.0 for the Zr/Ti sponge under experimental condition of 25°C. However, in the case of the Zr/Ti strip and rod, the hydrogen absorption capacity was very low at 25°C.

1. 서 론

수소를 기체, 액체, 및 고체상태로 저장하는 방법은 고압수소이용법, 액체수소저장법, 활성화탄소 흡착법 및 수소저장 금속 또는 합금을 이용하는 방법등이 있다. 이러한 방법 중 고압수소이용법은 수소를 기체상태로 저장하는 방법으로 저장 밀도를 높이기 위하여 고압상태로 실린더에 보관하여 저장하는 방법으로서 보관이 간단하고 특별한 부대장치가

필요로 하지 않으나 저장 밀도가 낮고 고압이므로 위험하다는 단점을 지니고 있다. 가스 형태의 수소를 온도를 낮추거나 압력을 높여 액화시킨 후 저온 액체 상태로 저장하는 액체수소 저장법은 단위 무게당 저장 밀도가 매우 높으나 수소 가스의 비등점은 20.4K로 매우 낮고 증발열은 3,847KJ/Kg으로 기체중에서 가장 높기 때문에 단위 무게당 액화시키는데 필요한 일이 16.037 KJ/Kg 어로서 가스중에서 가장 많은 에너지를 필요로 한다. 보관시에도 저온저장용기(-235℃)가 필요하며 많은 비용이 소요되며 액화수소가 기화하지 않게끔 단열성이 높은 용기를 사용하여야한다. 또한 온도가 낮고 분자가 작아서 누출되기가 쉽고 이화되기 쉬운 단점을 가지고 있다. 또한 저온에서 활성화 탄소의 표면에 수소를 흡착시켜 저장하는 활성화 탄소 흡착법이 있다. 그러나 이러한 방법은 단위 무게당 저장 밀도가 높으나 저온유지 장치가 필요하며 많은 비용이 소요될 것으로 예상된다. 수소와 가역적으로 반응하여 금속수소 화합물을 형성하는 방법을 이용하여 수소를 저장하는 수소저장금속 및 합금을 이용하는 방법으로서 수소와 반응하여 수소화물을 형성하는 금속이나 합금등을 수소저장재라고 하며 수소저장용 매체로서 여러가지 금속 및 합금에 대한 연구 및 수소저장재의 수소저장원리를 이용하여 수소동위원소들의 임시 및 영구저장에 대한 응용연구도 공업선진국을 중심으로 연구되고 있다[1-3].

본 연구에서는 수소동위원소 제거 공정에서 마지막으로 처리해야하는 고정화기술을 개발하기 위하여 영구 수소저장재로 알려진 sponge 및 strip, 및 rod 형태의 지르코늄(Zr) 및 티타늄(Ti)을 이용하여 반응온도, 저장재 형태, 활성화조건, 및 헬륨의 존재에 따른 수소 흡장 특성에 대해 연구하였다.

2. 실험

수소흡수 실험을 위해 수소저장재로는 Aldrich 사의 sponge 및 rod 형태의 Zr 및 Ti을 사용하였다. Strip 형태의 Zr 및 Ti은 rod 형태의 Zr 및 Ti을 stripping 시켜 사용하였다. 수소저장을 위한 반응기는 직경 3/8inch 및 3/4inch, 길이 150mm의 S.S tube를 이용하였다. 금속수소화 특성에 대한 연구를 수행하기 위한 실험 장치는 그림 1에서와 같이 manifold, rotary vacuum pump, pressure gauge 및 solenoid valves 등으로 구성된 실험 장치를 사용하였다.수소저장 실험 방법은 수소저장 실험을 위해 개발된 GENIE program 을 이용하여 1) evacuation 단계, 2) 반응기 volume 측정 단계, 3) 활성화 단계 4) 수소 흡장 실험 단계로 총 4 단계로 단계적으로 자동으로 실험을 수행하였다[4].

3. 흡착량 계산

수소흡장 장치 및 반응관을 진공으로 한 후 manifold에 수소를 40atm의 압력으로 채운 후 반응관을 열면 수소가 금속에 흡장된다. 반응관과 manifold를 연결하는 부분이 양

끝의 온도가 매우 차이가 난다. 즉 반응관의 온도를 400℃로 할 경우 반응관 쪽의 온도는 400℃인데 비하여 다른 끝은 water bath의 온도 즉 약 18℃정도로 되어 연결부분을 통한 온도구배가 생긴다. 이를 고려한 수소의 흡착량은 다음 식에 의하여 구해질 수 있다.

$$\begin{aligned} \frac{P_i V_m}{T_m} &= \frac{P_e V_m}{T_m} + \int_0^L \frac{P_e dV}{T} + \frac{P_e V_r}{T_r} + n_{ads}R \\ &= \frac{P_e V_m}{T_m} + \int_0^L \frac{P_e A dx}{T(x)} + \frac{P_e V_r}{T_r} + n_{ads}R \\ &= \frac{P_e V_m}{T_m} + \frac{P_e V_c}{T_{LM}} + \frac{P_e V_r}{T_r} + n_{ads}R \end{aligned}$$

여기서 P = 압력(atm),
V = 부피(ml),
T = 절대온도(K),
n_{ads} = 흡착량(mole),
R = gas constant,
subscript i = 처음 상태,
e = 평형 상태,
m = Manifold
c = Solenoid valve로부터 반응관까지의 연결부분
r = 반응관을 나타내며,
T_{LM} = Logarithmic mean temperature을 각각 나타낸다.

4. 결과 및 고찰

1) 반응온도의 영향

그림 2 는 Zr sponge를 이용하여 반응 온도에 따른 수소흡수 특성을 나타내었다. 실험 결과에서와 같이 800℃에서 1 시간동안 활성화시킨 후 25℃, 200℃ 및 500℃의 반응온도에서 각각 금속 수소화반응을 시켰다. 실험 결과에서와 같이 H/M의 값이 각각 2로 나타나 Ti sponge의 경우 반응 온도에 따른 영향은 거의 없었고, 25℃의 낮은 반응온도에서도 높은 수소흡수능을 나타내었다. 그러나 Ti strip 및 Ti rod의 경우 그림 3 실험결과에서와 같이 반응온도에 따른 수소흡수능의 실험결과 반응온도가 증가할수록 수소흡수능이 증가하여 반응온도가 500℃일 때 H/M의 값이 1.72 및 1.13으로 각각 증가하였다.

2) 저장재의 형태에 따른 영향

Sponge, strip 및 rod 형태의 Ti을 저장재로 사용하여 동일한 반응 조건에서의 형태

에 따른 수소흡수 특성을 연구하였다. 먼저 모든 형태의 저장재를 각각 800°C에서 activation 시킨 후 25°C의 동일한 반응온도에서 수소흡수 반응을 시켜 저장재의 입자의 크기 및 형태에 다른 영향을 연구하였다. 그림 4의 실험 결과에서와 같이 strip 및 rod 형태의 Ti은 sponge 형태의 Ti에 비하여 비교적 낮은 수소 흡수능을 나타내었다. 이러한 결과들은 strip 및 rod 형태의 Ti에 비해 sponge 형태의 Ti 이 수소를 흡수할 수 있는 표면적이 높기 때문이다. 그림 5의 수소흡장 전/후의 저장재(Ti)의 분쇄화 특성에서와 같이 금속수소화 반응 후 strip 및 rod 형태의 Ti은 분쇄화 현상(pulverization phenomena) 현상이 일어났으나 sponge 형태의 Ti은 표면적이 높기 때문에 분쇄화 현상이 일어나지 않았다. 이와같은 수소저장재에 형태에 따른 분쇄화 특성은 Zr을 이용하였을때도 거의 동일한 특성을 나타내었다.

3) 활성화 특성

수소 저장금속들은 대기중에서 수소보다 친화력이 더 큰 산소와 반응하여 금속 표면에 oxide film을 형성하여 덮여 있고 이로 인하여 수소의 흡수 반응이 blocking 되어 수소화반응이 일어나지 못하게 한다. 이러한 상태의 수소저장금속에 수소가 이동하여 수소화 반응이 쉽게 일어나도록 하는 과정을 activation 처리라 하며 모든 수소저장 금속 및 합금에 대하여 수소 저장실험을 수행하기 전 반드시 전처리 과정이 필요하다. 일반적으로 수소저장금속의 활성화 처리는 높은 온도에서 열처리(annealing)에 의하여 oxide film을 제거시키거나, 고온/고압으로 수소를 가하여 oxide film을 수소화물로 형성시켜 oxide film을 파괴시키는 방법이 있다. 본 연구에서는 Zr strip 및 Ti strip을 이용하여 1000°C 및 800°C에서 각각 금속저장재를 고압(20atm)에서 수소를 가하여 oxide film을 수소화물로 형성시켜 1 시간 이상 진공에서 활성화시킨 후 수소 저장 특성 연구하였다. 그림 6의 실험 결과에서와 같이 1000°C에서 1 시간동안 활성화시켜 500°C에서 수소화반응을 시킨 Zr strip의 경우 활성화 횟수에 따라 수소흡수능이 증가하여 3회 활성화 시켰을 경우 H/M의 값이 2.0으로 높은 수소흡수능을 나타내었으나 1회 활성화시켰을 경우 H/M의 값이 1.25로 비교적 낮은 수소흡수능을 나타내었다. 또한 Ti strip의 경우 그림 7의 실험 결과에서와 같이 800°C에서 1 시간동안 활성화시켜 500°C에서 수소화반응을 시킨 Ti strip의 경우 H/M의 값이 1.6으로 높은 수소흡수능을 나타낸 반면 활성화시키지 않은 Ti strip은 H/M의 값이 0.58으로 비교적 낮은 수소흡수능을 나타내었다.

4) 헬륨 특성

수소동위원소중 수소 및 중수소에 비하여 트리튬의 화학적으로 큰 차이점은 트리튬의 경우 트리튬의 방사성 붕괴(decay)로 인하여 헬륨(He-3)이 존재하게 된다는 점이다. 일반적으로 트리튬에 존재하는 헬륨은 금속 수소화반응(metal hydriding reaction)을 저해하는 inhibitor 알려져 있다[2]. 금속성분에 의해 트리튬이 흡착될 동안 기상에서 헬륨은

트리튬 기체와 더불어 일정한 분압으로 유지된다. 헬륨이 금속 수소화반응에 미치는 영향을 조사하기 위해 Ti sponge를 이용하여 0.9v%, 1.85v%, 및 4.3v%의 헬륨-수소 혼합가스에 의한 수소 흡장 특성을 연구하였다. 수소화 반응전 800°C에서 1시간동안 진공에서 Ti sponge를 activation 시킨후 25°C의 상온에서 수소화반응을 각각 시켰다. 그림 8의 실험 결과들에서와 같이 순수 수소가스의 경우에는 H/M의 값이 2로 높은 수소흡수능을 나타내었다. 그러나 수소가스에 헬륨이 존재할 경우 수소저장능력이 감소됨을 알 수 있었고, 헬륨의 농도가 증가할수록 수소흡수능이 크게 감소하여 4.3v%의 헬륨이 포함된 헬륨-수소 혼합가스를 이용한 수소화반응에서는 H/M의 값이 0.22로 감소하였다. 이와 같은 실험 결과는 수소혼합가스에 헬륨이 존재함으로써 헬륨이 저장금속 표면에 blanket 됨으로 수소가 저장금속 표면에 접근(access) 하는 것을 방해하기 때문이라고 사려된다. 그러나 그림 9에서와 같이 동일한 조건에서 활성화시킨 후 400°C에서 수소화 반응을 시켰을 경우 헬륨의 농도 증가에 따른 수소흡수능의 감소가 둔화되어 헬륨의 영향이 감소하였다. 이러한 실험 결과들은 반응온도가 증가할수록 헬륨에 비하여 수소의 확산속도(diffusion rate)가 증가하여 헬륨이 저장금속 표면에 blanket 되기전에 많은 수소가스가 저장재 표면에 흡장되어지기 때문이라 사려된다. 또한 W.J. Holtslander등의 연구결과에 의하면 헬륨에 의한 이러한 blanketing 영향은 헬륨-수소혼합가스가 수소저장금속 표면에 순환(circulation) 되어질 수 있도록 함으로서 헬륨에 의한 수소흡수능의 영향을 감소시킬 수 있다[1].

4. 결 론

Sponge 형태의 Zr 및 Ti은 strip 및 rod 형태의 Zr 및 Ti에 비하여 높은 수소 흡수능을 나타내었고, 또한 반응이 5 분 이내에 완료될 정도로 수소 흡수에 대한 반응속도가 비교적 빠르게 일어났다. 반면 strip 및 rod 형태의 Zr 및 Ti은 상온에서 비교적 낮은 수소 흡수능을 나타내었다. Zr sponge 및 Ti sponge의 경우 25°C의 비교적 낮은 반응온도에서도 H/M의 값을 2.0을 나타냄으로서 수소흡수의 효과가 탁월하다는 것을 보여주었고, 반응온도에 따른 수소흡수능의 영향은 거의 없었다. 수소가스에 헬륨이 존재할 경우 수소 저장능력이 감소됨을 알 수 있었고, 헬륨의 농도가 증가할수록 수소흡수능이 크게 감소하였다. 또한 저장재의 활성화 특성을 연구한 결과 Zr strip 및 Ti strip을 1000°C 및 800°C에서 1시간 동안 활성화시켰을 경우 활성화 횟수에 따라 수소흡수능이 증가하였고 Zr strip의 경우 3회 활성화 시켰을 경우 H/M의 값이 2로 나타나 높은 수소흡수능을 나타내었고, Ti strip의 경우 H/M의 값이 1.6으로 비교적 높은 수소흡수능을 나타낸 반면 활성화시키지 않은 Ti strip은 H/M의 값이 0.58으로 비교적 낮은 수소흡수능을 나타냄으로서 효과적인 수소저장을 위하여 저장재 표면에 oxide film을 제거하는 활성화 공정이 반드시 선행되어야 함을 알 수 있었다.

*감 사: 본 연구는 과학기술부의 원자력 연구 개발 사업의 일환으로 수행 되었음.

참고문헌

- [1] W.J. Holtslander and J.M. Yaraskavitch, “Tritium Immobilization and Packing using Metal Hydrides” , AECL-7151, 1981.
- [2] W.J. Holtslander and J.M. Miller, “Immobilization and Packing of Recovered Tritium ” , AECL-7757, 1982.
- [3] J.J. Reilly and R.H. Wiswall, “Hydrogen Storage and Purification System III” , BNL-21322, 1976.
- [4] H.S. Lee et al., “Hydrogen Isotope Storage in Zircaloy Scrap” ,KAERI/RR-1928/98.

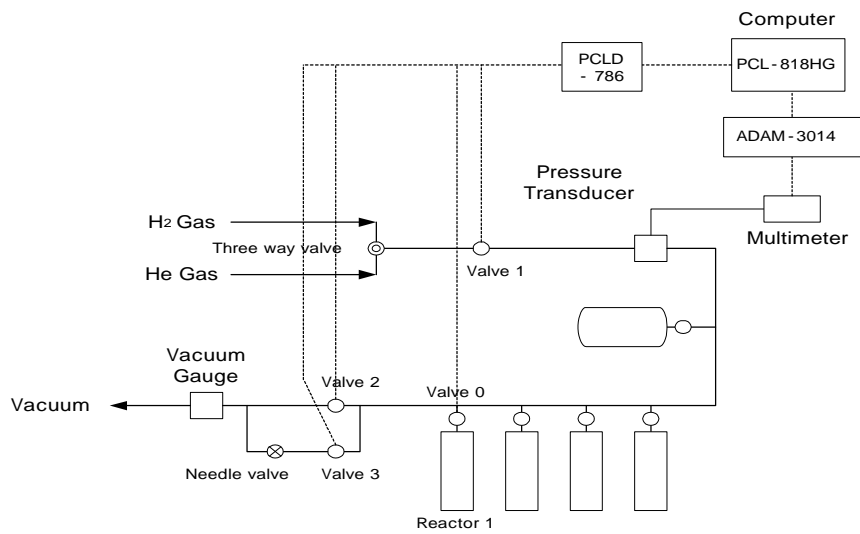


그림 1. 수소흡장 실험 장치

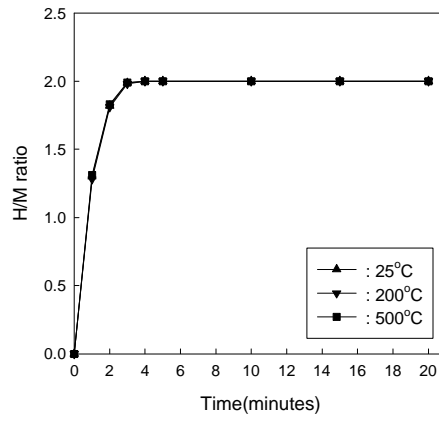


그림 2. Zr sponge에 의한 금속수소화 반응에 대한 온도의 영향.

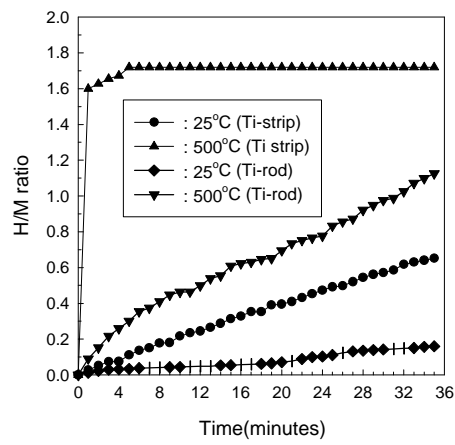


그림 3. Ti strip 및 Ti rod에 의한 금속수소화 반응에 대한 온도의 영향.

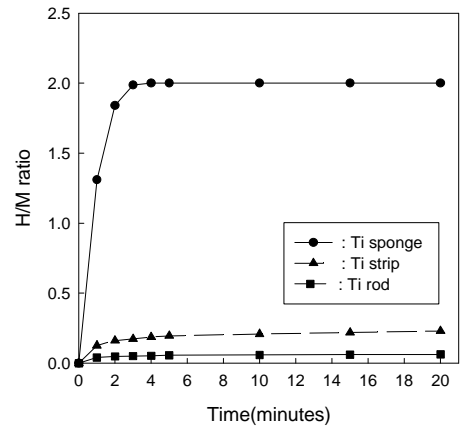


그림 4. Ti에 의한 금속수소화 반응에 대한 저장재 형태에 대한 영향.

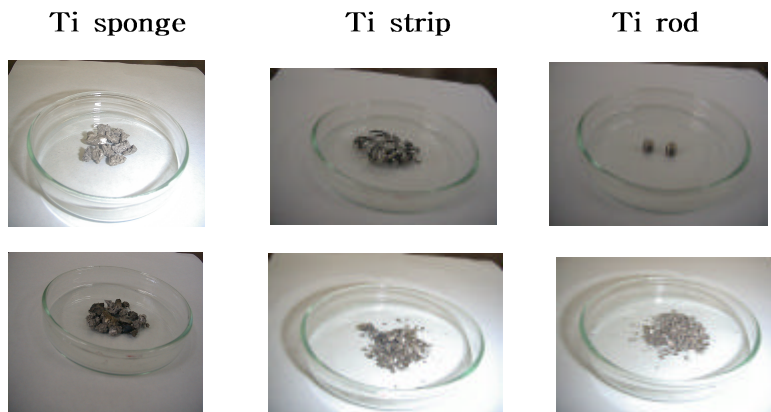


그림 5. 수소흡장 전/후의 저장재(Ti)의 분쇄화 특성 (위: 반응전, 아래: 반응후).

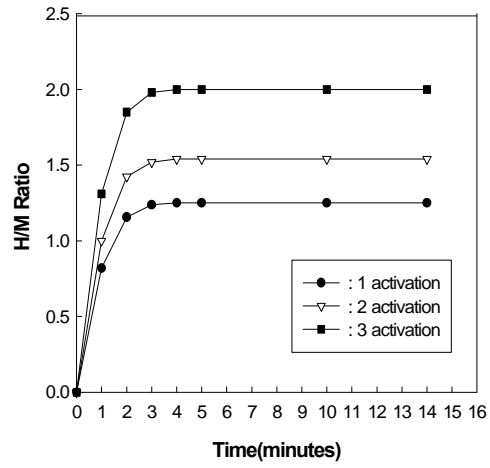


그림 6. Zr strip에 의한 금속수소화 반응시 활성화 특성 (반응온도: 500°C).

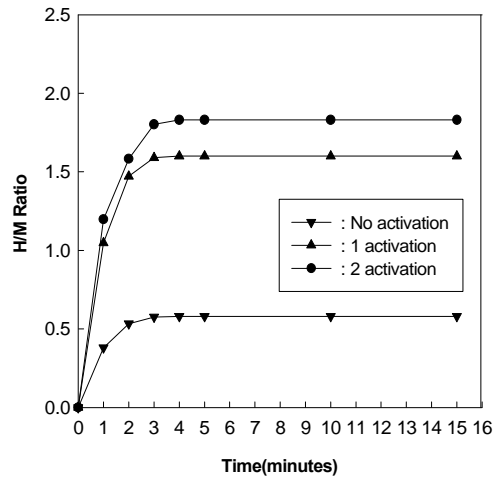


그림 7. Ti strip에 의한 금속수소화 반응시 활성화 특성 (반응온도: 500°C).

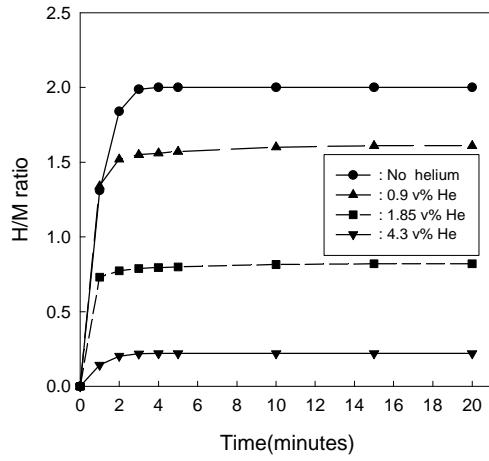


그림 8. Ti sponge에 의한 금속수소화 반응시 헬륨 특성 (반응온도: 25°C).

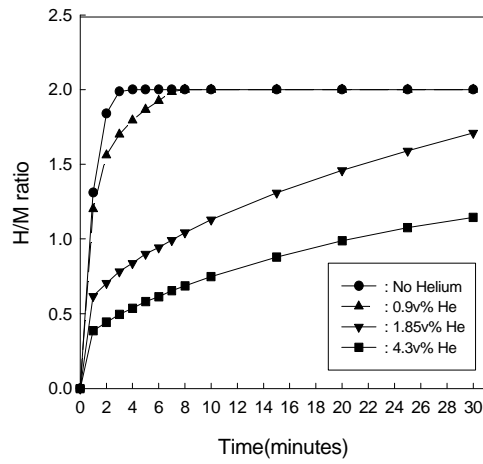


그림 9. Ti sponge에 의한 금속수소화 반응시 헬륨 특성 (반응온도: 400°C).