

극저온액체 저장용기에서 열전도 차폐단의 영향

김서영, 강병하, 최항집
KIST 열·유동제어 연구센터

Effect of Vapor-Cooled Heat Stations in a Cryogenic Vessel

S. Y. Kim, B. H. Kang and H. J. Choi
Thermal/Flow Control Research Center, KIST

Abstract

An experimental study on effect of vapor-cooled heat stations in a 5.5 liter cryogenic vessel has been performed. The cryogenic vessel is made of stainless steel of thickness of 1mm and insulated by the combined insulation of vacuum, MLI (multi-layer insulation) and vapor-cooled radiation shield. Vapor-cooled heat stations are also constructed based on the 1-dimensional thermal analysis to reduce the heat inleak through a filling tube. Thermal analysis indicates that the vapor-cooled heat stations can substantially enhance the performance of vessel for cryogenic fluids with high C_p/h_{fg} , where C_p the specific heat and h_{fg} the heat of vaporization, such as LH₂ and LHe. The experimental results for LN₂ shows that the total heat inleak into inner vessel consists of 14% radiation and 86% conduction through the filling tube. Therefore, it is expected that the conduction heat inleak of the vessel for high C_p/h_{fg} cryogenic fluids can be significantly reduced.

powders. The amount of copper coating was 20wt%. In order to examine corrosion behavior of the electrodes, the corrosion current and the current density, in 6M KOH aqueous solution after removal of oxygen in the solution, were measured by potentiodynamic and cyclic voltammetry methods.

The results showed that Co in the alloy increased corrosion resistance of the electrode whereas Ni decreased the stability of the electrode during the charge-discharge cycles. The electrode used Si sealant as a binder showed a lower corrosion current density than the electrode used PTFE and the electrode used Cu-coated alloy powders showed the best corrosion resistance.

초록

Ni/MH 2차전지의 음극용 금속간화합물전극의 부식특성에 미치는 합금원소와 결합제의 영향을 조사하였다. 전극의 재료는 (LM)Ni_{4.49}Co_{0.1}Mn_{0.205}Al_{0.205}와 (LM)Ni_{3.6}Co_{0.7}Mn_{0.3}Al_{0.4}의 AB₅ type 합금을 모재로 하였다. 여기에 Si sealant 또는 PTFE를 결합제로 첨가한 것과 원재료 분말에 구리를 20% 무전해도금한 것을 냉간 압착하여 전극을 제조하였다. 부식 특성을 조사하기 위해 탈공기된 6M의 KOH 용액에서 동전위법과 순환전위법을 이용하여 부식전류와 전류밀도를 측정하였다. 모재에 Co가 많이 함유되면 전극의 내식성을 향상시키고 Ni이 많이 함유되면 충전과 방전을 반복하는 동안에 전극의 안정성을 저하시켰다. 부식전류밀도는 Si sealant를 결합제로 사용한 전극의 경우가 PTFE를 사용한 전극의 경우보다 낮았고 Cu가 도금된 전극은 내식성에서 가장 우수하게 나타났다.

1. 서론

1970년대 초반의 석유파동 이후 미래의 대체에너지원으로써 수소를 이용하는 자동차의 개발이 선진국을 중심으로 활발히 진행되어 오고 있다. 수소연료의 사용에 있어 가장 중요한 기술중의 하나는 현재 사용되는 화석연료에 상응하는 에너지밀도를 갖는 충분한 양의 수소를 저장, 사용할 수 있는 연료탱크의 개발이라 할 수 있다. 현재 수소를 저장하는 몇 가지 방법 중에서는 액체수소(LH₂)의 형태로 보관하는 방법이 기존의 금속용기에 압축가스(GH₂) 형태로 보관하는 방법에 비해 매우 높은 저장밀도를 보이고 있다. 단적인 비교로, 같은 외경의 200기압 금속용기에 저장된 고압 수소가스

는 액체수소 저장용기에 비해 2.5배나 무겁고 63%이하의 수소밖에는 저장하지 못한다. 이러한 이유로 효율적인 액체수소 연료탱크의 개발이 미래형 무공해 자동차 산업과 밀접한 관계 하에서 주요 연구의 대상이 되고 있다⁽¹⁻⁴⁾. 또한 액체수소 외에도 액체질소, 액체산소, 액체헬륨 등의 극저온 액체는 정보통신, 반도체, 의료, 항공우주 산업에서 폭넓게 이용되고 있어 이러한 극저온 액체의 효율적인 저장과 이송을 위한 기술개발이 함께 진행 중에 있다.

액체수소, 액체질소와 같은 극저온액체 저장용기의 단열을 위해서 현재 진공단열(vacuum insulation), 다층단열재 (MLI; multi-layer insulation), 증기냉각 복사차폐(vapor-cooled radiation shield) 등 여러 가

지 방법이 복합적으로 사용되고 있으며⁽⁵⁻⁶⁾, 이러한 방법들을 통하여 공기에 의한 전도 및 대류, 복사 등을 상당히 효과적으로 차단할 수 있는 것으로 알려져 있다. 그러나 실제 극저온액체를 저장하여 사용하기 위해서 발생하는 또 다른 문제점으로는 극저온액체의 저장과 이송을 위해 내부용기에 설치되는 충전관 (filling tube), 배출관 (withdrawal tube) 및 지지대 (support) 등을 통한 전도 열유입이 매우 커서 극저온액체 저장용기의 성능을 크게 저하시키는 것이다. 따라서 본 연구에서는 충전관을 통한 전도 열유입을 효과적으로 차단하기 위한 목적으로 충전관의 외경에 증기냉각 열전도차폐단 (vapor-cooled heat station)을 설치하고 그 영향을 열해석을 통해 고찰하고, 이를 바탕으로 제작된 5.5 liter 용량의 극저온액체 저장용기의 성능실험을 수행하고자 한다.

2. 열전도 차폐단의 열해석

극저온액체 저장용기의 충전관을 통한 전도열유입을 억제하여 용기의 저장성능 향상을 위한 열전도 차폐단의 개략도를 Fig. 1에 나타내었다. 내부용기로부터 높이 ΔL 의 간격으로 증기냉각-열전도 차폐단 (vapor-cooled heat station)이 설치되어 있다. 상온에서 극저온액체 충전관을 통한 전도열의 유입에 의하여 내부용기내에서 기화된 가스는 충전관의 외경부에 설치된 가스 배출관을 통해 충전관 주위를 흐르면서 전도에 의한 열유입을 흡수하며 배출됨으로써 내부용기로의 열전도를 차단하게 된다. 열해석을 위하여 Fig. 1에 표기한 바와 같이 외부온도를 T_1 , 내부용기의 온도를 T_2 , 차폐단의 온도를 각각 T_a, T_b, T_c 로 하고 1차 원 정상상태로 가정한다. 열해석에서 전도열 전달 이외의 열전달 모드는 무시한다.

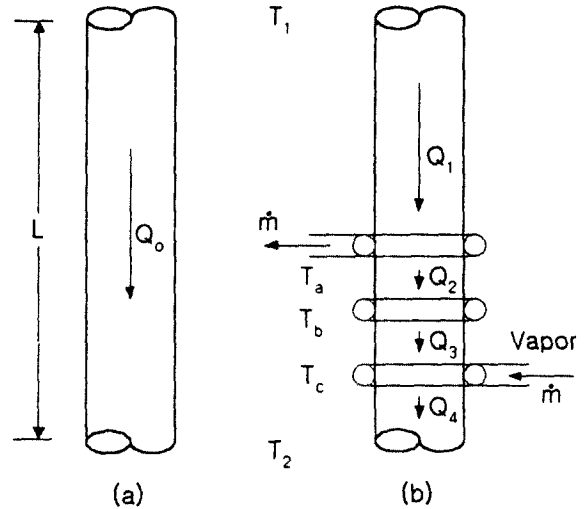


Fig. 1 Vapor-cooled heat station

Fig. 1에서 볼 수 있듯이 Q_1 은 충전관의 입구온도 T_1 (상온, 300K)에서 1차 차폐단 T_a 로 전달되는 열량을 나타낸다. Q_1 은 에너지평형에 의해 2차 차폐단으로 전도되는 열 Q_2 와 내부용기에서 기화된 가스가 2차 차폐단에서 1차 차폐단을 통과함에 따라 흡수되는 현열 (sensible heat) $\dot{m}C_p(T_a - T_b)$ 의 합으로 표현된다. \dot{m} 은 전도열 유입에 의해 내부용기에서 기화되어 배출관을 통과하는 가스량을 나타낸다.

$$Q_1 = Q_2 + \dot{m}C_p(T_a - T_b) = k_s A \frac{(T_1 - T_a)}{(L - 3\Delta L)} \tag{1}$$

여기서, k_s 는 스테인리스 충전관의 열전도 계수를 나타내며 A 는 충전관의 단면적으로 $A = \pi t(D_o - t)$ 이며, D_o 는 스테인리스 충전관의 외경, t 는 충전관의 두께이다. C_p 는 기화가스의 비열이다.

Q_2 는 다시 에너지평형에 의해 3차 차폐단으로 전도되는 열 Q_3 과 기화된 가스가 3차 차폐단에서 2차 차폐단을 통과함에 따라

흡수되는 현열 (sensible heat) $\dot{m}C_p(T_b - T_c)$ 의 합으로 표현된다.

$$Q_2 = Q_3 + \dot{m}C_p(T_b - T_c) = k_s A \frac{(T_a - T_b)}{\Delta L} \quad (2)$$

마찬가지로 Q_3 은 에너지평형에 의해 내부용기로 전도 유입되는 열 Q_4 와 기화된 가스가 내부용기에서 3차 차폐단을 통과함에 따라 흡수되는 현열 (sensible heat) $\dot{m}C_p(T_c - T_2)$ 의 합으로 표현된다.

$$Q_3 = Q_4 + \dot{m}C_p(T_c - T_2) = k_s A \frac{(T_b - T_c)}{\Delta L} \quad (3)$$

그리고 내부용기로 전도 유입되는 열량 Q_4 는 극저온액체 \dot{m} 을 기화시킨다.

$$Q_4 = \dot{m}h_{fg} = k_s A \frac{(T_c - T_2)}{\Delta L} \quad (4)$$

h_{fg} 는 극저온액체의 증발열이다. (1)-(3)식을 (4)식으로 나누어 \dot{m} 을 소거하면 다음 식을 얻을 수 있으며, 이때 기화된 가스의 비열 C_p 는 온도 범위 내에서 크게 변하지 않으므로 같다고 가정한다.

$$\frac{Q_1}{Q_4} = 1 + \frac{C_p(T_a - T_2)}{h_{fg}} \quad (5)$$

$$\frac{Q_2}{Q_4} = 1 + \frac{C_p(T_b - T_2)}{h_{fg}} \quad (6)$$

$$\frac{Q_3}{Q_4} = 1 + \frac{C_p(T_c - T_2)}{h_{fg}} \quad (7)$$

열역학적 변수 C_p/h_{fg} 에 따른 열전도 차폐단에서의 온도 T_a, T_b, T_c 를 (5)-(7)식을 이용하여 구하고 Fig. 2에 나타내었다. 여기서 기하학적 변수 $L, \Delta L$ 는 각각 200mm와

20mm로 고정하였다. 세 가지의 극저온액체 (LN₂, LH₂, LHe)에 대한 열전도 차폐단의 영향을 살펴보면 액체헬륨 용기의 경우에 내부용기입구에서의 온도구배가 가장 완만함을 알 수 있다. 따라서 전도에 의한 열유입이 크게 감소하게 된다. 내부용기로 유입되는 전도열을 열전도 차폐단이 없는 경우와 비교하여 Fig. 3에 나타내었다. 증기냉각 열전도 차폐단은 액체질소의 경우에 약 20%의 전도열유입을 차단할 수 있으며, 열역학적 변수 C_p/h_{fg} 가 상대적으로 큰 액체수소나 액체헬륨 저장용기의 경우에는 각각 55%, 85%정도의 전도열유입을 차단하여 저장용기의 성능향상을 도모할 수 있음을 보이고 있다.

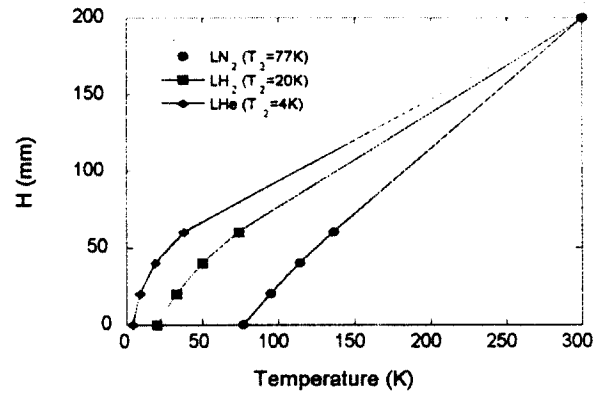


Fig. 2 Temperature profiles along the filling tube for various cryogenic fluids.

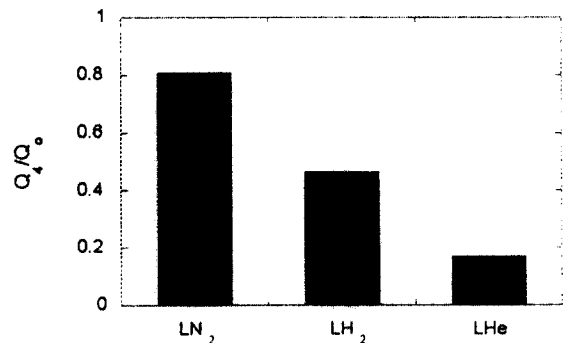


Fig. 3 Effect of vapor-cooled heat station.

3. 극저온액체 저장용기의 설계 및 제작

위에서 수행된 전도열해석 결과와 복사열 전달 해석결과⁽⁶⁾를 토대로 5.5 liter용량의 극저온액체 저장용기를 제작하였으며 그 개략도를 Fig. 4에 나타내었다. 내부용기는 전도를 통한 열유입을 감소시키기 위하여 용기 윗부분에서 내부용기에 연결된 외경 1/2"(12.70mm), 두께 1.24mm의 충전관(filling tube)에 의해서만 지지되며 그 이외의 지지대는 설치하지 않았다. 또한 전도열 유입의 효과적인 차단을 위한 증기냉각 열전도차폐단은 1/4" 동관을 이용하여 20mm 간격으로 3단을 설치하였고, 내부용기의 주위에는 복사를 차단하기 위한 1/4" 동관을 1mm 두께의 동판에 용접한 증기냉각 복사선택(vapor-cooled radiation shield)를 장착하였다. 내부용기는 6기압 내압용기로 설계하여 1mm 두께의 스테인리스강을 가공하여 높이 200mm, 직경 190mm로 제작되었다.

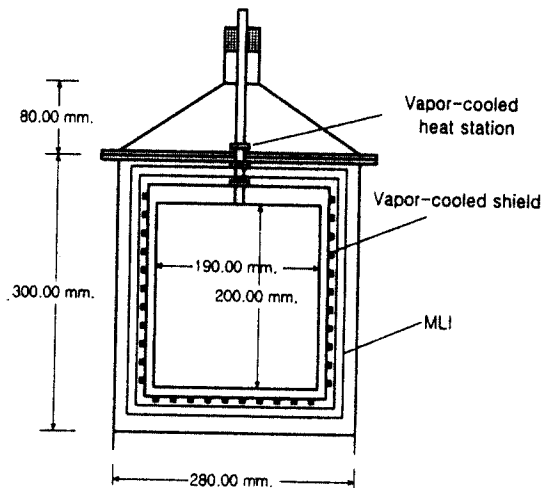


Fig. 4 Schematic configuration of 5.5-liter cryogenic vessel

4. 극저온액체 저장용기의 성능실험결과

제작된 극저온액체 저장용기의 성능시험은 안전성을 고려하여 액체질소(LN₂)를 사

용하여 수행되었다. 먼저 실험은 진공펌프를 이용하여 내부용기와 외부용기사이의 공간(진공챔버)을 진공으로 유지하였다. 이 때 기계식 진공펌프에 의한 진공도는 15×10^{-3} torr정도였으며 액체질소가 내부용기에 저장된 상태에서는 4.9×10^{-3} torr까지 감소하였다. 이것은 극저온 액체질소에 의해 진공챔버 내부의 잔류가스가 응축하여 발생하는 현상이다.

액체질소를 용기에 계속적으로 이송 저장하면서 냉각(cool-down)시켜 내부용기 및 증기냉각 복사선택의 온도가 일정해지는 정상상태가 되도록 하였다. 액체질소의 저장시 증기냉각 복사선택(vapor-cooled radiation shield)를 통해 외부로 연결된 밸브만 열고 모든 밸브를 잠금으로써 냉각시간을 감소시켰으며 약 10-20분내에 정상상태에 도달하였다. 예비 성능시험의 정상상태 초기조건은 90%충전상태인 액체질소의 높이(fill level)가 180mm(5 liters)이고 내부용기의 압력이 1 atm인 상태로 하였다. 내부용기의 온도측정에는 극저온 온도센서(LakeShore사)가 사용되었고 증기냉각 복사선택 표면의 온도는 T-type 열전대가 사용되었다. 내부용기의 압력은 디지털 압력계(pressure transducer)를 이용하여 측정되었다.

시험은 두 가지 방식으로 진행되었는데, 첫 번째로는 정상상태 초기조건을 맞추고 내부용기에 연결된 모든 밸브를 잠금으로써 시간에 따른 내부용기의 압력상승 및 온도변화를 측정하는 것이고, 두 번째 방식으로는 증기냉각 복사선택을 통한 밸브를 열고 내부용기의 압력을 일정하게 유지하면서 시간에 따른 액체질소의 높이를 측정하는 것이다. 첫 번째 시험방식은 밸브가 밀봉되어 있으므로 외부로부터의 열유입에 의해 기화된 가스가 내부용기의 압력을 상승시키며 액체질소의 포화온도 역시 상승하게 된다. 반면에 두 번째 시험방식은 증기냉각 복사선택

를 통한 밸브를 열어 기화된 가스가 연속적으로 증기냉각 복사열드를 통해 외부로 방출되어 내부용기의 압력은 1기압으로 유지되며 액체질소의 온도 역시 77K로 유지되었다.

먼저 첫 번째 시험방식의 결과를 Figs. 5-7에 나타내었다. Fig. 5에 보이는 바와 같이 초기에 1기압인 내부용기의 압력은 시간이 지남에 따라 2차함수의 형태로 증가하였다. 약 15시간(900분) 이 경과후 내부용기의 압력이 6기압이상으로 상승하여 안전상 설치한 안전배출밸브 (relief valve)를 통하여 외부로 가스가 방출되었다. Fig. 6은 시간에 대한 내부용기의 온도와 증기냉각 복사열드의 온도변화를 나타낸 것이다. 초기에 77K이었던 내부용기의 온도는 15시간 경과 후 압력상승으로 인해 97K로 상승하였으며, 증기냉각 복사열드 표면의 온도 (T_s) 또한 내부용기의 온도상승과 함께 선형적으로 증가하였다. Fig. 7에 보이는 바와 같이 열전도 차폐단의 1단과 3단의 온도 T_a , T_c 역시 내부온도의 상승과 함께 증가하는 경향을 보이고 있으며 온도차는 일정하게 유지되고 있어 성능실험 시간동안 내부용기로의 전도열유입은 비교적 일정함을 나타내고 있다.

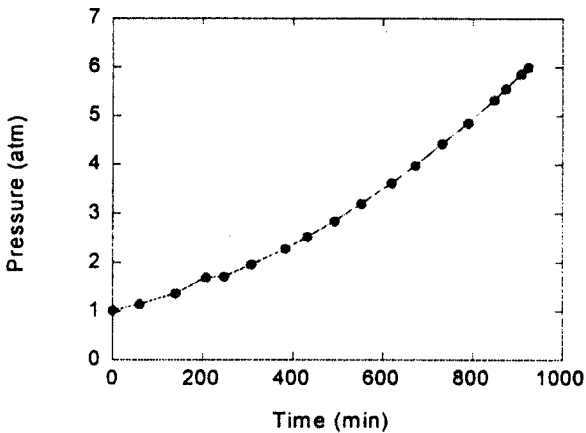


Fig. 5 Variation of pressure of inner vessel with time.

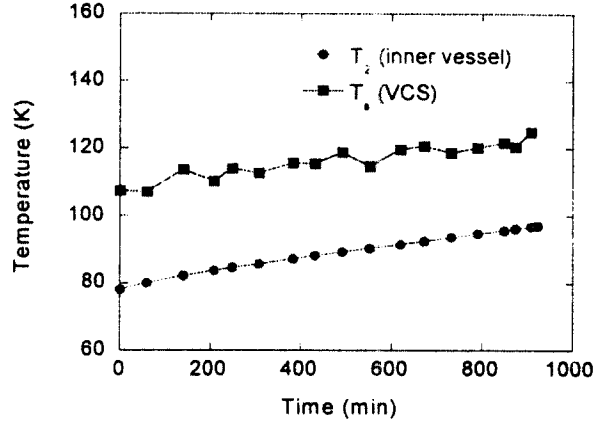


Fig. 6 Variation of temperature of inner vessel and of vapor-cooled radiation shield with time.

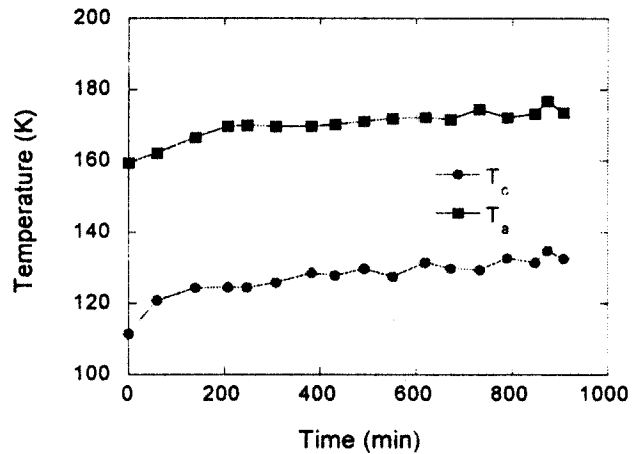


Fig. 7 Variation of temperature at the first and the third heat stations with time.

내부용기의 내부압력이 1기압으로 일정하게 유지되는 두 번째 시험방식의 결과는 Fig. 8에 도시하였다. 초기조건은 위의 시험방식과 같이 액체질소의 높이 $H=180\text{mm}$, 1 atm이었다. 증기냉각 복사열드가 열려있어 내부용기의 압력은 1기압, 77K로 유지된 상태에서 시간에 대한 액체질소의 높이를 측정하여 저장용기의 성능시험을 수행하였다. 액체질소의 높이는 얇은 아크릴 튜브에 새겨진 눈금자를 이용하여 측정하였다. 아크릴

의 낮은 열전도도로 인해 눈금은 1mm오차 범위 내에서 측정할 수 있었다. Fig. 8에 도시한 바와 같이 액체질소의 높이는 시간이 지남에 따라 선형적으로 감소하였으며, 액체질소는 하루에 1.3 liter정도 기화됨을 보이고 있다. 실험에서 측정된 온도로부터 저장용기로의 열유입량을 산정하여 보면 복사에 의해 유입되는 열량이 약 0.1 W이고 충전관을 통한 열전도로 유입되는 열량이 약 0.6 W가 된다. 이 때 복사에 의한 열유입량은 증기냉각 복사열드 표면과 내부용기의 표면에서 측정된 온도와 내부용기의 표면적을 이용하여 산정되었으며, 충전관을 통한 전도 열유입량은 증기냉각 열전도차폐단의 3단과 내부용기표면사이의 온도차와 충전관의 단면적으로부터 산정되었다. 즉 열전도에 의해 유입되는 열량이 전체 열유입량의 86%로 상당히 큼을 알 수 있다. 이는 액체질소의 저장시의 열전도차폐단의 영향이 Fig. 3에서 나타낸 바와 같이 그리 크지 않기 때문이다. 따라서 향후 열역학적 변수 C_p/h_{fg} 의 값이 상대적으로 큰 액체수소나 액체헬륨의 저장 성능을 측정하여 열전도 차폐단의 영향을 고찰하는 것이 필요하여 실험을 계획중이다.

5. 결론

열전도 차폐단의 영향에 대한 열해석을 하여 5.5 liter 용량의 극저온액체 저장용기를 제작하였으며 액체질소를 저장한 경우의 성능실험을 수행하였다. 열해석 결과, 열역학적 변수 C_p/h_{fg} 가 상대적으로 큰 극저온액체의 저장시에 열전도 차폐단의 영향이 매우 큼을 확인하였다. 따라서 액체수소 또는 액체헬륨 등의 저장용기의 제작 시에 이러한 열전도 차폐단을 설치하면 저장성능을 크게 향상시킬 것으로 기대된다.

액체질소를 이용한 저장용기의 성능실험의 결과를 살펴보면, 저장용기를 밀봉한 상태에서 내부용기의 압력은 시간에 대해 2차함수의 형태로 상승하여 15시간 경과후 허용 한계압력인 6기압을 초과하였다. 액체질소의 포화온도 역시 압력상승으로 인해 상승하였으며, 이러한 내부용기의 온도변화는 증기냉각 복사열드와 열전도 차폐단에서의 온도 역시 상승하게 하였다. 외부로부터 내부용기로 진공챔버를 통한 복사에 의해 유입되는 열량이 약 0.1 W이었고 충전관을 통한 열전도로 유입되는 열량이 약 0.6 W로써, 열전도에 의해 유입되는 열량이 전체 열유입량의 86%로 상당히 큼을 알 수 있다. 이는 열역학적 변수 C_p/h_{fg} 의 값이 상대적으로 작은 액체질소의 저장시에는 열전도 차폐단의 영향이 그리 크지 않기 때문이다.

후 기

본 연구는 산업자원부 대체에너지 개발 사업의 일환으로 수행된 결과이며, 상기 기관의 사업비 지원에 감사드립니다.

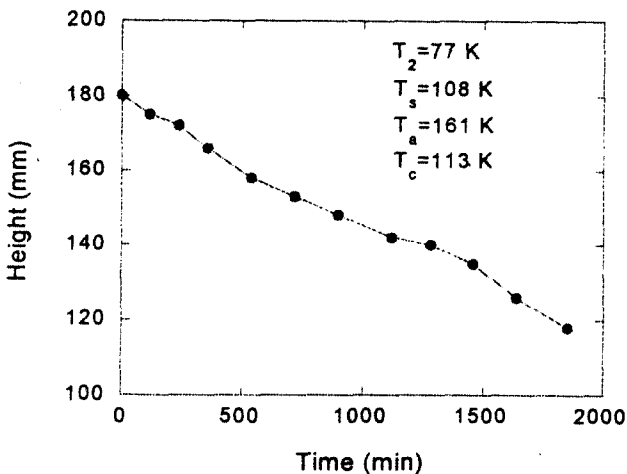


Fig. 8 Variation of height of LN₂ with time.

참고문헌

- 1) F. Michel, H. Fieseler, G. Meyer and F. Theiben, On-board equipment for liquid hydrogen vehicles, Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 23, No. 3, pp. 191-199, 1998.
- 2) M. M. Hasan, C. S. Lin and N. T. Van Dresar, Self-pressurization of a flightweight liquid hydrogen storage tank subjected to low heat flux, ASME HTD-Vol. 167, Cryogenic Heat Transfer, pp. 37-42, 1991.
- 3) H. Rudiger, Design characteristics and performance of a liquid hydrogen tank system for motor cars, Cryogenics Vol. 32, No. 3, pp.327-329, 1992.
- 4) W. Peschka, Hydrogen cryofuel in internal combustion engines, Adv. Cryogenic Engineering, Vol. 39, pp.35-44, 1994.
- 5) 김서영, 강병하, 액체수소 저장용기의 열 해석, 한국수소에너지학회지, Vol. 8, No. 2, pp. 57-65, 1997.
- 6) K. D. Timmerhaus and T. M. Flynn, Cryogenic Process Engineering, Plenum Press, 1989.