Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society(2012. 2), Vol. 23, No. 1, pp. 49~55
http://dx.doi.org/10.7316/khnes.2012.23.1.049

수소동위원소 계량·공급기술

구대서[1] · 정흥석[1†] · 정동유[1] · 이정민[1] · 윤세훈[2] · 조승연[2] · 정기정[2]
[1]한국원자력연구원 핵주기공정개발부, [2]국가핵융합연구소 이터한국사업단

Hydrogen Isotopes Accountancy and Storage Technology

DAESEO KOO[1], HONGSUK CHUNG[1†], DONGYOU CHUNG[1], JUNGMIN LEE[1],
SEIHUN YUN[2], SEUNGYON CHO[2], KIJUNG JUNG[2]
[1]KAERI, 989-111 Daedeokdaero, Yuseong, Daejeon 305-353, Korea
[2]NFRI, 113 Gwahakro, Yuseong, Daejeon 305-806, Korea

Abstract >> Hydrogen isotopes accountancy and storage are important functions in a nuclear fusion fuel cycle. The hydrogen isotopes are safely stored in metal hydride beds. The tritium inventory of the bed is determined from the decay heat of tritium. The decay heat is measured by circulating helium through the metal hydride bed and measuring the resultant temperature increase of the helium flow. We are reporting our preliminary experimental results on the hydrogen isotopes accountancy and storage performance in a metal hydride bed.

Key words : Hydrogen isotope(수소동위원소), Hydriding(흡장), Dehydriding(탈장), Nuclear fusion(핵융합), Tritium inventory(삼중수소 재고)

1. 서 론

에너지 수요가 점차 증대함에 따라 수소를 이용한 에너지 개발 필요성이 요구된다. 수소를 에너지원으로 사용하기 위하여 수소 저장 기술이 필요하다[1-3]. 핵융합에너지를 획득하기 위해 핵융합에 사용하는 연료는 수소동위원소인 중수소와 삼중수소이며, 중수소와 삼중수소를 안전하게 저장하고 안전하게 공급하는 기술이 요구 된다[4-6]. 삼중수소는 방사성 핵종이므로 물질수지(material balance) 관리기술이 요구됨에 따라 재고량을 정확하게 계량하는 것이 필요하다. 이와 관련하여 삼중수소 붕괴열 측정시험을 수행하여, 삼중수소 재고량을 정확하게 계량하는 연구가 필요하다[7-10].

따라서 본 연구에서는 수소를 안전하게 저장하고 공급할 수 있는 용기를 제작 실험하여 수소동위원소 저장·공급기술을 확립하고, 용기 내 헬륨 루프를 통한 붕괴열 측정으로 삼중수소 재고량을 계측하는 실험을 수행하였다.

†Corresponding author : hschung1@kaeri.kr
[접수일 : 2012.1.26 수정일 : 2012.2.14 게재확정일 : 2012.2.24]
Copyright ⓒ 2012 KHNES

2. 수소동위원소 저장·공급기술

2.1 수소동위원소 저장·공급 장치

Fig. 1은 본 실험에 사용한 수소동위원소 저장·공급 및 삼중수소 계량관리 장치를 나타낸 것이다. 본 장치는 수소동위원소 저장·공급용기, 수소측정탱크, 매니폴드, 압력·온도디스플레이 패널 및 히터 컨트롤러 패널로 구성된다[11].

Fig. 1 Experimental apparatus

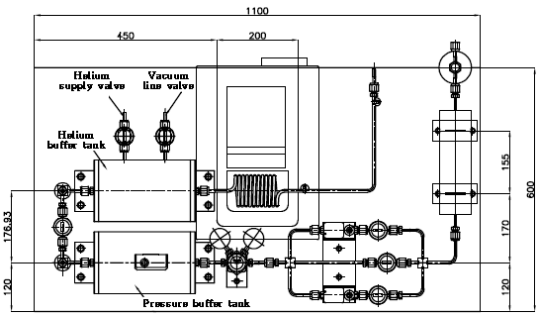

Fig. 2 Experimental schematic

이 수소동위원소 저장·공급 용기는 수소 저장재로 ZrCo 금속합금 메탈 0.5mm flakes 1242g을 사용한다. 열용량 3kW 6개(220V/18kW)의 히터로 용기를 가열하여 수소동위원소를 탈장하고, 탈장 후 용기를 진공 가열냉각 할 수 있도록 하였다. 수소가스 필터는 pore size 0.5㎛ 소결분말 금속 필터를 사용하였다.

2.2 수소동위원소 흡장

수소동위원소는 금속 파우더와 화학적인 반응을 통해 메탈 하이드라이드(metal-hydride)를 형성하여 용기에 저장된다. 수소가 금속 파우더와 반응하여 메탈 하이드라이드를 형성하는 반응을 '수소 흡장'이라 하며, 수소 흡장 반응은 열을 발산하는 발열반응이다. 흡장 시 냉각은 이차용기에 채워진 헬륨 가스의 자연대류로 수행된다.

수소동위원소 흡장 절차는 저장재 ZrCo에 대한 수소몰수 및 온도에 따른 압력을 계산하여 수소탱크를 채움으로 시작한다. 수소유입밸브를 열고 흡장을 시작하여 수소탱크 내 수소가 저장재로 흡장되면, 저장재 ZrCo에 대한 수소흡장 특성 실험 자료를 data acquisition system으로 획득한다.

2.3 수소동위원소 탈장

용기를 가열하면 메탈 하이드라이드가 수소와 금속 파우더로 분리되는데 이를 '수소 탈장'이라 한다. 이 반응은 열을 흡수하는 흡열반응이다.

수소동위원소 탈장 절차는 히터를 가열하여 수행한다. 저장용기 수소유출 밸브를 열고 저장재 ZrCo에 흡장된 수소동위원소를 ZrCo 금속 분말과 수소동위원소로 분리하여 수소측정탱크에 저장한다. 저장재 ZrCo에 대한 수소탈장 특성 실험 자료를 data acquisition system으로 획득한다.

탈장은 실온에서 270℃까지 10분 예열하고 그 후 270℃에서 340℃까지 15분 가열하고 340℃에서 60분 동안 유지하여 탈장하고 종료한다. 따라서 수소를 흡장할 때에는 용기를 냉각해 주고, 수소를 탈장할 때에는 용기를 가열해 주어야 한다.

2.4 삼중수소 붕괴열 측정 장치

Fig. 2는 삼중수소 붕괴열 측정 장치를 나타낸 것

Table 1 Experimental conditions

$ZrCoH_x$	x=1.5	x=2.0	x=2.5
Flow rate (slm)	13	13	13
Heater power (W)	12.15	16.20	20.25
He pressure (kPa)	49		
He inlet temp. (K)	302		
He purity	99.999		
Secondary vessel pressure (Pa)	$<2.6 \times 10^{-4}$		
Primary vessel pressure (Pa)	2		
Metal bellows pump.	MBP-602		

이다. 본 장치는 헬륨유입·유출라인, metal bellows pump 602, 완충탱크, MFC(mass flow controller), 냉각기 및 항온 히터로 구성된다. Table 1은 삼중수소 붕괴열 측정 조건을 나타낸 것이다.

2.4.1 삼중수소 재고량 물질수지

물질수지평가(material balance evaluation : MBE)는 operator 및 inspector간의 측정시스템 불확실도, 측정시스템 bias 및 핵물질 전용여부를 파악하는데 중요한 지표이다[12-13].

물질수지 평가에는 stratification을 통한 미계량물질(material unaccounted for: MUF)평가, D(difference) statistics 및 MUF-D(inspector MUF)평가 등이 있다. IAEA는 핵물질의 partial defects 또는 bias defects를 감지하기 위하여 MUF의 양적검증을 실시하고 있다.

물질수지 평가를 위해서는 stratum별로 시설운영자 및 사찰관의 측정시스템 불확실도, 즉 우발오차(random error) 및 계층오차(systematic error)를 추정하여야 한다. IAEA가 측정시스템 불확실도를 추정하는 방법은 과거 계량자료부터 현재까지 시설운영자의 선언값과 사찰관의 측정결과를 통계적으로 비교하는 paired data comparison 방법이며, 이와 같은 방법으로 측정시스템 불확실도를 파악하는 것을 오차추정(error estimation)이라 한다. 시설운영자의 선언값과 사찰관의 측정결과 간의 차이가 많은 자료들은 오차추정에서 제외시키기 위하여 오차 추정시 각 paired data의 outlier를 검사한다.

2.4.2 삼중수소붕괴열 측정기준

삼중수소 물질수지 평가는 붕괴열 측정으로 수행한다. 붕괴열 측정은 메탈 하이드라이드 베드 내를 순환하는 헬륨 가스 유량과 ΔT(평형상태에서의 입·출구 온도 차) 관계에서 구할 수 있다. 다음과 같은 삼중수소 붕괴 열량 측정기준을 고려 할 수 있다[9,10,14,].

첫째, 헬륨 가스 유량은 삼중수소 붕괴열을 정확하게 측정하여 삼중수소 재고량을 계량하는데 중요한 인자이다. 저 유량은 측정동안 높은 ΔT를 가져오므로, 큰 삼중수소 재고량 계량 경우 고 유량에서 측정하고 적은 재고량 계량 경우 저 유량에서 측정하는 것이 바람직하다.

Table 2 Experimental results

	Hydriding		Dehydriding	
	90%	99%	90%	99%
$ZrCoH_x$(x=0.5)	3.41	1.91	12.41	2.08
$ZrCoH_x$(x=1.0)	30.66	7.25	6.11	3.90
$ZrCoH_x$(x=1.5)	49.19	14.13	8.41	5.65
$ZrCoH_x$(x=1.8)	55.46	16.93	10.53	5.84
$ZrCoH_x$(x=2.0)	63.58	20.09	9.46	5.90
$ZrCoH_x$(x=2.5)	37.98	4.39	11.03	6.11

둘째, 평형상태 온도를 정확하게 측정하기 위하여 열량 손실을 줄여야 한다. 베드 삼중수소 량이 증가하면 복사 및 전도열에 의하여 열량이 손실됨으로, 베드 방열을 안정화하고 작은 배관 직경을 사용하도록 한다.

셋째, 평형상태 도달시간은 삼중수소 저장 후 측정시간을 길게 하면 재고량 계량 오차를 줄일 수 있다.

넷째, 환경에 따른 온도안정을 위해 온도교정이 필요하다. 즉 평균 실온과 헬륨 유입온도 차와 교정 전 온도변화 합을 계산하여 환경에 따른 온도안정을 수행하는 것이 필요하다.

다섯째, 2차 용기를 고진공으로 유지하는 것이 필요하다.

기타 유량계 및 온도센서 교정이 필요하다. 삼중수소 저장 공급에 따른 열량 제거 및 공급주기에 의해 구성품의 방열 변화가 나타날 수 있다. 일정시간 베드 사용 후 유량계 및 온도센서 교정이 요구된다.

3. 실험결과

3.1 수소동위원소 저장·공급 장치특성

Table 2는 $ZrCoH_x$(x=0.5~2.5)에 대한 수소 흡·탈장률 측정결과를 나타낸 것이다. 수소흡장 반응은 상온의 발열반응으로 진행되며 일단 저장재가 활성화 된

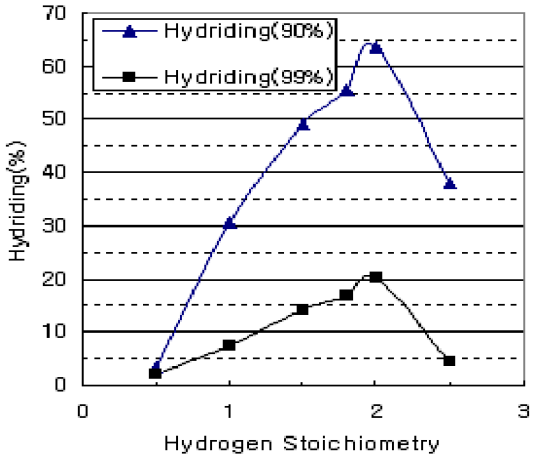

Fig. 3 Hydriding vs. hydrogen stoichiometry

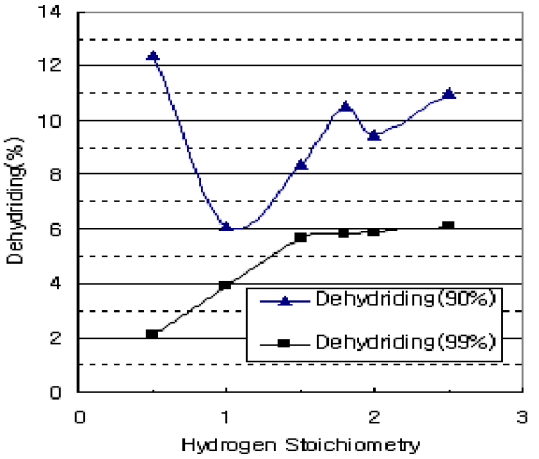

Fig. 4 Dehydriding vs. hydrogen stoichiometry

후에는 본 수소동위원소 저장·공급 장치의 경우, 수소는 10분 내에 90% 이상 흡장되는 것으로 나타났다.

90% 수소 흡장률 및 탈장률이 99% 수소 흡장률 및 탈장률보다 컸다. 수소 흡장률 최대값은 약 60Pa·m^3/s였으며 최소값은 약 2Pa·m^3/s였다. 반면에 수소 탈장률 최대값은 약 12Pa·m^3/s였으며 최소값은 약 2Pa·m^3/s였다. 탈장 후 수소동위원소 저장·공급 용기 진공 가열(500℃)로 ZrCo를 재생(reproportionation)하고 용기를 다시 상온으로 자연 냉각하는데, 약 10시간 이상이 소요된다.

3.2 수소동위원소 흡장특성

Fig. 3에서 $ZrCoH_x$(x=0.5~2.5)에 대한 90% 수소 흡장은 수소화학량 H_x(x=2.0)까지 증가하다가 그 이상 값에서 감소하였다. 99% 수소흡장도 같은 경향을 나타내었다. 수소흡장 반응은 발열반응으로, 제작한 판형 저장용기 경우, ZrCo 금속합금의 수소 흡장률(90, 99%)은 $ZrCoH_{2.0}$에서 최대였으며, 수소화학량 $H_{2.0}$ 이상에서 수소 흡장률은 감소하는 특성을 나타내었다. 이는 수소화학량이 어느 정도 이상 증가되면, 발열량 자체가 흡장속도를 저하 시키는데 기인한 것으로 판단된다.

3.3 수소동위원소 탈장특성

Fig. 4에서 $ZrCoH_x$(x=0.5~2.5)에 대한 90% 수소탈장은 H_x(x=0.5)에서 최대값을 나타내었다. 수소화학량 H_x(x=1.0)에서 최소값을 보였으며 이 값 이상에서 증가하는 경향을 나타내었다. 99% 수소탈장은 H_x(x=0.5)부터 증가하는 경향을 나타내었다. 수소탈장 반응은 흡열반응이므로, 히터 가열온도, 예열시간, 히팅 시간 및 수소화학량에 따른 수소 탈장률 변화가 나타날 수 있다. 99% 수소탈장의 경우 높은 수소화학량에서 탈장률이 큰 경향을 보인 것은 자연스러운 결과로 생각된다. 그러나 90% 수소탈장의 경우 불규칙성이 관찰 되었으므로, 차후에 더 많은 시험 조건으로 수소탈장 특성을 조사하는 것이 필요하다고 생각된다.

3.4 삼중수소 붕괴열 측정

삼중수소의 붕괴열 모사를 위해 모사 히터를 가동하였다. 헬륨루프를 가동해 용기를 냉각 시켰다. Fig. 5는 수소화학량 H_x(x=2.0) 흡장한 ZrCoHx(x=2.0)의 평형상태 도달 소요시간을 나타낸 것이다. 평형상태 도달 소요시간은 약 70시간 이고, 순환 하는 헬륨가스 압력은 67kPa 정도였다. Fig. 6은 수소화학량

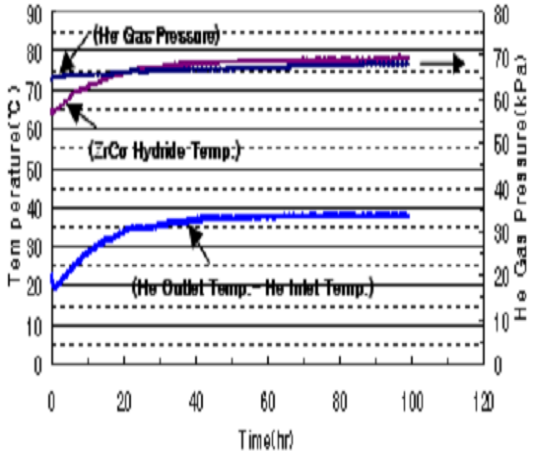

Fig. 5 Steady state for $ZrCoH_{2.0}$

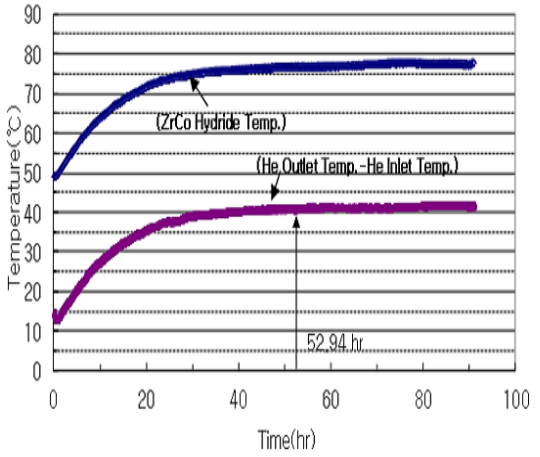

Fig. 6 Steady state for $ZrCoH_{2.5}$

H_x(x=2.5) 흡장한 ZrCoHx(x=2.5)의 평형상태 도달 소요시간을 나타낸 것이다. 평형상태 도달 소요시간은 약 50시간이었다.

Table 3은 △T(헬륨유출온도-헬륨유입온도) 결과를 나타낸 것이다. 측정한 △T 가 계산한 △T 보다 작았다. 이것은 수소동위원소 저장·공급용기 열량측정시스템 열량손실에 기인한 것이다.

Fig. 7은 계산한 △T 및 측정한 △T 그래프를 나타낸 것이다. 계산한 △T 그래프는 수소동위원소 저장·공급용기 열량측정시스템 열량손실이 없는 경우이다. 반면에 측정한 △T 그래프는 열량 손실이 있는 경우이다. $ZrCoH_x$(x=1.5~2.5)에 따른 열량손실은 약 45% 정도였다. 열량손실 주요인은, 제작한 저장용기는 1, 2차용기로 구성되며 1차용기 히터 열은 전도, 복사 및 대류 통하여 전달되는데, 히터 브레이징, 용접성 및 제작성 관련하여 스테인리스 스틸 튜브를 통한 전도 열손실이 주요한 열손실원으로 판단된다. 2차용기의 경우 터보분자 펌프의 고진공을 유지하므로 대류 열손실은 무시할 정도이다. 현재 사용하는 연마한 스테인리스 스틸 열 차폐체에 성능이 양호한 단열재를 함께 사용하는 방안도 강구하는 것도 필요하다고 생각된다. 열 손실 감소를 위한 후속 연구가 진행되고 있다[15,16].

Table 3 △T results

$ZrCoH_x$	x=1.5	x=2.0	x=2.5
Calculated △T (℃)	60.2	80.3	100.4
Experimental △T (℃)	28.1	37.9	41.1

4. 결 론

수소동위원소 흡장·탈장 실험 및 삼중수소 모의 열량측정 시험을 통하여 수소동위원소 저장·공급기술 및 삼중수소 붕괴열 측정을 수행하였다.

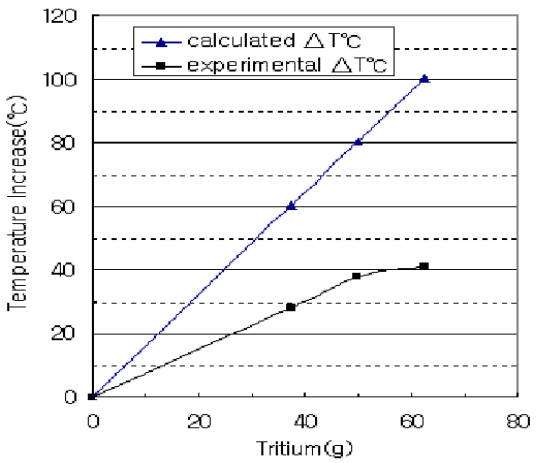

Fig. 7 △T versus tritium

1) ZrCoHx(x=0.5～2.5) 흡장률은 1.9～63.6Pa·m^3/s 이고, ZrCoHx(x=0.5～2.5) 탈장률은 2.1～12.4Pa·m^3/s 였다.
2) ZrCoHx(x=1.5～2.5)의 헬륨유량에 따른 △T(헬륨 유출구 및 헬륨 유입구 온도차) 평형상태 도달 시간은 약 50～70시간 정도였다. 향후 후속연구를 통해[15,16], 평형상태 도달시간을 획기적으로 줄이고자 계속 연구중이다.
3) 일단 저장재가 활성화 된 후에는 본 수소동위원소 저장·공급 장치의 경우, 수소는 10분 내에 90% 이상 흡장되는 것으로 나타났다.
4) 본 기초 연구를 바탕으로 저자 등은 고속 흡탈장과 급속냉각이 가능한 수소동위원소 흡탈장 저장용기를 개발 중이며[15,16], 이러한 일련의 노력은 핵융합연료주기 기술 개발에 기여할 것이다.

후 기

본 연구는 교육과학기술부와 지식경제부의 국제핵융합실험로 공동개발사업으로 수행되었음(NRF 2012-0000276).

참 고 문 헌

1. J. Hwang, S. Lee, K. Sim, J. Kim, “Hydrogen Adsorption Properties of Multi-walled Carbon Nanotubes”, Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society, Vol. 12, No.1, 2001, p. 66.
2. M. Kim, “Hydrogen Production Through Photo-biological Water Splitting and CO2 Fixation”, Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society, Vol. 12, No.1, 2001, p. 1.
3. T. Lee, “Photocatalytic Water Splitting for Hydrogen Production”, Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society, Vol. 12, No.1, 2001, p. 21.
4. H. Chung, D. Chung, D. Koo, J. Lee, M. Shim, S. Cho, K. Jung, S. Yun, “Storage and Delivery of Hydrogen Isotopes”, Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society, Vol. 22, No.3, 2011, pp. 372-379.
5. 정홍석 등, “ITER 삼중수소저장?공급계통 성능측정 및 검증”, KAERI/RR-2879/2007, 2008.
6. 정홍석 등, ITER 삼중수소 저장?공급용기 개발 및 시험, KAERI/CR-324/2008, 2009.
7. M. Shim, et al., “Hydriding/dehydriding characteristics on fast heat transfer response ZrCo bed for ITER”, Fusion Engineering and Design, Vol. 84, 2009, p. 1763.
8. T. Nagasaki, et al., “A Zirconium-Cobalt Compound as the Material for a Reversible Tritium Getter”, Fusion Technology, Vol. 9, 1986, p. 506.
9. T. Hayashi et al., “Tritium Accounting Characteristics of In-bed Gas Flowing Calorimetry”, Fusion Technology, Vol. 28, 1995, p. 1015.
10. T. Hayashi et al., Tritium Accounting Stability of a ZrCo Bed with “In-Bed” Gas Flowing Calorimetry, Fusion Science & Technology, Vol. 48, 2005, p. 317.
11. D. Chung, D. Jeong, D. Koo, H. Yoshida, K. Song, M. Chang, H. Kang, S. Yun, S. Cho, K. Jung, and H. Chung, “Fusion fuel gas recovery and delivery characteristics on a tray-type ZrCo bed”, Fusion Engineering and Design, Vol. 86, 2011, p. 2233.
12. B. Lee, D. So, “Development of Material Balance Evaluation Technique(I)”, KAERI, TR-1554, 2000, p. 1.
13. B. Lee, “Development of Material Balance Evaluation Technique(II)”, KAERI, TR-1600, 2000, pp. 1-3, p. 29.
14. E. Lee, S. Cho, M. Ahn, D. Kim, M. Chang, H. Chung, M. Shim, K. Song, S. Sohn, D. Kim, H. Yoshida, “Accuracy assessment of the in-bed calorimetry employed in ITER SDS”, Fusion Engineering and Design, Vol. 83, 2008, p. 1424.
15. 구대서, 이지성, 정홍석, 조승연, 안도희, 정기정, 이한수, 강현구, 정동유, 장민호, 윤세훈, 김창석, “열전달 촉진형 이중 원통형 수소 동위원소 저장용기”, 한국특허출원 10-2011-0072529, KAERI,

KBSI, 2011.
16. H. Chung, D. Chung, J. Lee, D. Koo, J. Lee, C. Lee, K. Seo, J. Yoon, E. Lee, D. Lee, H. Kang, M. Chang, S. Cho, S. Yun, C. Kim, K. Jung, P. Camp, S. Willms, D. Ahn, H. Lee, "Tritium Research Facilities in KAERI", Fusion Engineering and Design, doi:10.1016/ j.fusengdes. 2011.12.002, 2012.