

삼중수소 저장을 위한 ZrCo 저장재에서의 수소 흡장에 대한 수치해석적 연구 (I)

유하늘¹ · 윤세훈² · 장민호² · 강현구² · 주현철^{1†}

¹인하대학교 기계공학과, ²국가핵융합연구소

A Numerical Investigation of Hydrogen Absorption Reaction Based on ZrCo for Tritium Storage (I)

HANEUL YOO¹, SEIHUN YUN², MINHO CHANG², HYUNGOO KANG², HYUNCHUL JU^{1†}

¹School of Mechanical Engineering, Inha University, 253 Yonghyun, Namgu, Incheon 402-751, Republic of Korea

²National Fusion Research Institute, Gwangangno 113, Yuseong-gu, Daejeon-city 305-806, Republic of Korea

Abstract >> In this paper, a three-dimensional hydrogen absorption model is applied to a thin double-layered annulus ZrCo hydride bed and validated against the temperature evolution data measured by Kang et al.¹⁾ The present model reasonably captures the bed temperature evolution behavior and the 99% hydrogen charging time. The equilibrium pressure expression for hydrogen absorption on ZrCo is derived as a function of temperature and the H/M atomic ratio based on the pressure-composition isotherm data given by Konishi et al.²⁾ In addition, this present model provides multi-dimensional contours such as temperature and H/M atomic ratio in the thin double-layered annulus metal hydride region. This numerical study provides fundamental understanding during hydrogen absorption process and indicates that efficient design of the metal hydride bed is critical to achieve rapid hydrogen charging performance. The present three-dimensional hydrogen absorption model is a useful tool for the optimization of bed design and operating conditions.

Key words : ZrCo metal hydride(지르코늄코발트 금속수소화물), Hydrogen absorption(수소흡장), Heat transfer (열전달), Hydrogen storage(수소저장), Numerical simulation(수치시뮬레이션)

Nomenclature

C : rate constant, s^{-1}

c_p : specific heat, $J \cdot (kg \cdot K)^{-1}$

E : activation energy, $J \cdot (mol)^{-1}$

H/M: hydrogen to metal atomic ratio

ΔH : reaction heat of formation, $J \cdot (kg)^{-1}$

ΔS : entropy change, $J \cdot (kg \cdot K)^{-1}$

h : heat transfer coefficient, $W \cdot (m^2 \cdot K)^{-1}$

K : permeability, m^2

k : thermal conductivity, $W \cdot (m \cdot K)^{-1}$

M : molecular weight, $kg \cdot mol^{-1}$

P : pressure, Pa

R : universal gas constant, $8.314 \cdot J \cdot (mol \cdot K)^{-1}$

t : time, s

T : temperature, K

\vec{u} : velocity vector, $m \cdot s^{-1}$

[†]Corresponding author : hcju@inha.ac.kr

[접수일 : 2012.9.28 수정일 : 2012.10.25 게재확정일 : 2012.10.26]

Copyright © 2012 KHNES

Greek letters

τ	: shear stress, N·m ⁻²
ε	: porosity
μ	: dynamic viscosity, kg·(m·s) ⁻¹
ρ	: density, kg·m ⁻³

Superscripts

g	: gas phase
s	: solid phase
eff	: effective value

Subscripts

a	: absorption
c	: cooling
emp	: empty
eq	: equilibrium
in	: inlet
m	: mass equation
sat	: saturation
ref	: reference value
T	: energy equation
u	: momentum equation
0	: initial

1. 서 론

삼중수소는 수소의 동위원소로 핵융합 발전의 연료로 사용되고 있다. 삼중수소는 수소에 중성자가 2개가 추가되어 이루어져 있기 때문에 상대적으로 불안정하여 방사선붕괴를 하는 특징을 갖고 있다. 이러한 삼중수소를 안전하게 저장하기 위해 ZrCo나 감손우라늄과 같은 금속수소화물을 이용한다. ZrCo는 감손우라늄에 비해 느린 흡·탈장 시간을 갖고 있지만 공기와 반응 시 발화 안정성 및 화학적 반응성이 적은 이유로 사용되고 있다. 삼중수소를 이용한 연구는 삼중수소의 사용량 및 공간적인 제약이 많이 따르기 때문에 대부분의 연구에서는 보다 효율적이고 빠른 흡장 및 탈장을 위하여 삼중수소를 대신하여 저장

특성이 비슷한 수소를 이용한다³⁻⁵⁾.

금속수소화물을 이용한 수소 흡장에서는 열전달이 설계에 중요한 요소이다. 따라서 효율적이고 빠른 수소의 저장이 가능한 수소 저장용기의 설계를 위해서는 수소 흡장 반응 시 나타나는 열 및 물질전달에 대한 이해가 동반되어야만 한다. 이러한 수소 흡·탈장 시 나타나는 현상에 대한 이해를 돋기 위하여 많은 이론적 연구가 진행되어 왔다. Nam 등⁶⁾은 LaNi₅ 기반 금속수소화물에서 수소 흡장 시 평형압력을 온도만의 함수로 정의하였을 때와 온도와 H/M 원자비 (atomic ratio)로 정의하였을 때를 비교하였고 육면체 형상에서 종횡비에 따른 흡장성능을 비교/분석하였다. 또한 Mellouli 등⁷⁾은 수소 흡장 시 효과적인 냉각을 위하여 나선형튜브를 사용한 4가지 타입의 열교환기를 제안하였고 각 열교환기 타입에 따른 수소 흡장 성능을 비교/분석하였다. Wang 등⁸⁾은 기존 형상들과는 다르게 원통형 형상을 사용하지 않고 고리형상(annulus type)의 저장용기를 이용하여 수소의 흡·탈장 성능을 예측하였다. 이와 같이 금속수소화물의 수소 흡·탈장 성능은 용기의 형상^{6,8)}, 열교환 방식⁷⁾과 같은 디자인에 의한 영향뿐만 아니라 입·출구 압력 및 온도와 같은 작동조건⁶⁾에 의한 영향도 받기 때문에 많은 이론적 연구가 선행되어 왔다. 하지만 이러한 이론적 연구의 대부분은 일반적인 수소저장을 목적으로 하는 LaNi₅나 Mg을 이용한 연구로 삼중수소를 저장하기 위한 ZrCo를 이용한 이론적 연구는 진행되지 않았다.

본 연구에서는 수소 흡장 시 나타나는 주요 열 및 물질전달 매커니즘을 고려하여 ZrCo 기반 금속수소화물에서의 수소 흡장 모델을 개발하였다. 개발된 모델을 Kang 등¹⁾에 의해 측정된 실험데이터와 비교/분석함으로써 모델의 정확성을 검증하였다. 본 연구는 수소 흡장 시 나타나는 주요 열 및 물질전달현상을 예측함으로써 수소 흡장반응에 대한 이해를 돋고 용기형상의 설계 및 최적의 작동조건 도출에 기여할 것으로 예상된다.

2. ZrCo 수소 흡장 모델

2.1 모델 가정

본 연구에서 개발된 3차원 금속수소화물 수소 흡장 모델은 수소 흡장반응으로 인한 열 및 물질전달 과정을 포함한다. 본 모델을 위한 가정들을 아래 나타내었다.

- (1) 수소는 이상기체로 가정함.
- (2) 용기 내의 금속수소화물은 동종 다공성 미디어로 가정함.
- (3) 금속수소화물과 기체 수소기체 사이에는 국부적 온도평형임.
- (4) 수소 흡장동안 금속수소화물의 부피팽창은 무시함.
- (5) 금속수소화물의 공극률, 기체투과도, 열전도도와 같은 물성치는 수소 흡장반응 동안 일정함.

2.2 지배방정식 및 생성항

본 연구에서 개발된 수소 흡장반응 모델은 질량(mass), 모멘텀(momentum), 에너지(thermal energy)_보존법칙에 의해 표현된다.

질량 보존식 :

수소 :

$$\frac{\partial \varepsilon \rho^g}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho^g \vec{u}) = -S_m \quad (1)$$

금속 :

$$(1-\varepsilon) \frac{\partial \rho^g}{\partial t} = S_m \quad (2)$$

모멘텀 보존식 :

$$\frac{1}{\varepsilon} \left[\frac{\partial \rho^g \vec{u}}{\partial t} + \frac{1}{\varepsilon} \nabla \cdot (\rho^g \vec{u} \vec{u}) \right] = -\nabla P + \nabla \cdot \tau + S_u + \rho^g \vec{g} \quad (3)$$

Table 1 Source terms and effectiveness values in each conservation equations

mass	$S_m = C_a \exp(-\frac{E_a}{R^g T}) \ln(\frac{P^g}{P_{eq}})(\rho_{sat}^s - \rho^s)$	(5)
momentum	$S_u = -\left(\frac{\mu}{K}\right) \vec{u}$	(6)
thermal energy	$S_T = S_m [\Delta H - T(c_p^g - c_p^s)]$	(7)
	$\bar{\rho} \bar{c}_p = (1-\varepsilon) \rho^s c_p^s + \varepsilon \rho^g c_p^g$	(8)
	$k^{eff} = (1-\varepsilon) k^s + \varepsilon k^g$	(9)

에너지 보존식 :

$$\begin{aligned} \frac{\partial \bar{\rho} \bar{c}_p T}{\partial t} + \nabla \cdot (\bar{\rho} \bar{c}_p \vec{u} T) &= \nabla \cdot (k^{eff} \nabla T) + S_T \end{aligned} \quad (4)$$

각 보존식에 나타나있는 생성항 및 다른 항들을 Table 1에 정리하였다. 생성항 및 다른 항에 대한 자세한 설명은 선행연구⁹⁾에 나와 있으므로 본 논문에서는 생략한다.

2.3 초기 / 경계조건 및 모델 구현

초기 수소저장용기의 온도, 압력은 열역학적 평형을 이루고 있다고 가정하여 초기 조건을 결정하였다.

$$T = T_0, \quad P = P_0, \quad \rho^s = \rho_0^s \quad (10)$$

여기서 ρ_0^s 는 수소가 흡장되지 않은 상태의 금속수소화물 밀도를 말한다.

또한 용기 외부와 벽면에서의 냉각효과에 의한 경계조건은 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$-k^{eff} \frac{\partial T}{\partial n} = h(T - T_c) \quad (11)$$

지금까지 기술한 금속수소화물의 수소 흡장 모델은 상용 전산유체(computational fluid dynamics, CFD) 패키지(STAR-CD)를 이용하여 실행되었으며(version), 지배방정식과 이와 관련된 생성항들은 유저 서브루

Table 2 Thermal properties of the ZrCo and ZrCo hydride and initial/boundary conditions for hydrogen absorption

Description	Value	
Rate constant, C	0.03	s ⁻¹
Activation energy, E	13000	J·mol ⁻¹
Specific heat of hydrogen gas, C ^g _p	14.890	kJ(mol·K) ⁻¹
Specific heat of the metal, C ^s _p	0.508	kJ(mol·K) ⁻¹
Thermal conductivity of hydrogen gas, k ^g	0.167	W(m·K) ⁻¹
Thermal conductivity of the metal, k ^s	0.139	W(m·K) ⁻¹
Porosity of the metal, ε	0.629	
Permeability of the metal, K	10 ⁻⁸	m ²
Heat transfer coefficient, h	1652	W(m ² ·K) ⁻¹
Hydrogen-free metal density, ρ ^s _{emp}	7620	kg m ⁻³
Saturated metal density, ρ ^s _{sat}	7712.7	kg m ⁻³
Initial temperature	25	°C
Inlet/Outlet pressure	1	bar
Coolant temperature, T _c (absorption)	25	°C

턴(user subroutine)기능을 이용하여 코드화되었다.

3. 결과 및 논의

본 연구에서는 개발된 수소 흡장 모델을 ZrCo 기반의 수소저장용기에 적용하였고 수소 흡장 시 용기 내부의 열 및 물질전달 특성연구를 위하여 시뮬레이션을 수행하였다. ZrCo 수소 흡장 반응식을 식 (12)에 나타내었다.



Kang 등¹⁾은 7.5mol에 해당하는 수소를 저장하기 위하여 1.25kg의 ZrCo 금속을 준비하였다. 7.5mol의 수소가 준비한 ZrCo에 모두 저장되었을 때의 평균적인 H/M 원자비가 1.8이므로 본 연구에서도 식 (12)

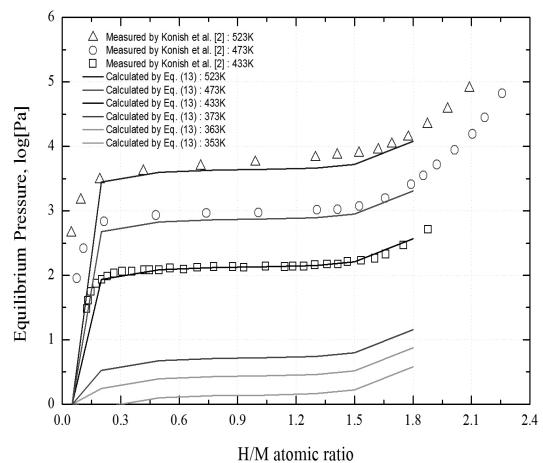


Fig. 1 Equilibrium pressure as a function of the H/M atomic ratio and temperature for hydrogen absorption on ZrCo: symbols measured by Konish et al.²⁾ and solid lines calculated by Eq. (13)

의 x를 1.8로 가정하였다. 수소 흡장 시뮬레이션을 위한 ZrCo와 ZrCo 수소화물의 물성치, 경계조건, 초기조건을 Table 2에 나타내었다.

낮은 H/M 원자비에서는 평형압력이 온도에 대한 영향보다 H/M 원자비에 대한 영향이 더욱 크기 때문에 보다 정확한 평형압력의 계산을 위해서 평형압력을 온도와 H/M 원자비의 함수로 정의해야 할 필요가 있다. 따라서 본 연구에서는 수소 흡장반응에 대한 평형압력을 H/M 원자비와 온도에 관한 함수로 정의하였고, Konish 등²⁾에 의해 측정된 평형압력을 9차 다항식으로 근사하여 나타내었다. 평형압력 계산에 사용한 계수들을 Table 3에 정리하였다.

$$P_{eq} = \exp\left(\frac{\Delta H}{R^g T} - \frac{\Delta S}{R^g}\right) \quad (13)$$

$$= \left(a_0 + \sum_{x=1}^n a_x \left(\frac{H}{M}\right)^x\right) \times \exp\left(\frac{\Delta H}{R^g} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}}\right)\right)$$

Table 3 Coefficients for calculating the equilibrium pressure at absorption process

Absorption									
a ₀	a ₁	a ₂	a ₃	a ₄	a ₅	a ₆	a ₇	a ₈	a ₉
-242.095	3728.572	-16673.0	41866.56	-65004.3	65867.29	-44522.4	19703.34	-5217.13	627.6235

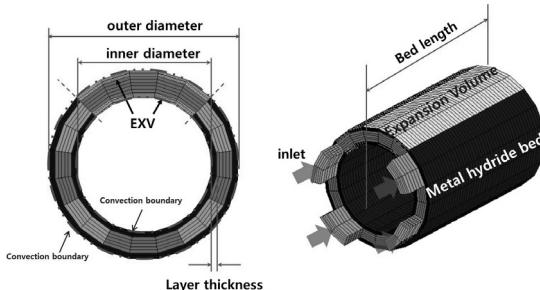


Fig. 2 Mesh configurations of the thin double-layer annulus hydrogen vessel

Fig. 1은 Konish 등²⁾에 의해 측정된 평형압력과 식(13)를 이용하여 계산한 결과를 비교한 그림이다. 앞서 말한 것과 같이 수소공급탱크의 수소가 모두 흡장하였을 때의 H/M 원자비가 1.8이므로 보다 정확한 평형압력의 계산을 위해서 근사구간을 0~1.8로 제한하였다.

Fig. 2는 수소 흡장 시뮬레이션을 위한 수소저장용기의 형상을 나타낸 그림이다. ZrCo가 얇은 이중층으로 이루어져 있는 환상(annulus type) 용기의 형상으로 형상에 대한 자세한 사항은 Kang 등¹⁾의 논문을 참조하기 바란다.

Fig. 3은 ZrCo 기반 수소저장용기에서 수소 흡장 시 Kang 등¹⁾에 의해 측정된 용기 내부의 온도와 개발된 모델에 의해 계산된 용기 내부의 온도를 비교한 그림이다. Kang 등¹⁾의 실험에서 수소탱크의 수소가 ZrCo에 저장되면서 탱크의 압력이 시간에 따라 작아지는 것을 알 수 있는데 보다 정확한 모델적용을 위하여 수소탱크의 압력이 ZrCo에 수소가 흡장됨에 따라 감소하는 것을 8차 다항식으로 근사하여 나타내었다. 이를 식(14)에 나타내었고 관련된 계수를 Table 4에 정리하였다.

$$P_{vessel}(t) = \sum_{n=0}^8 (b_n \times t^n) \quad (14)$$

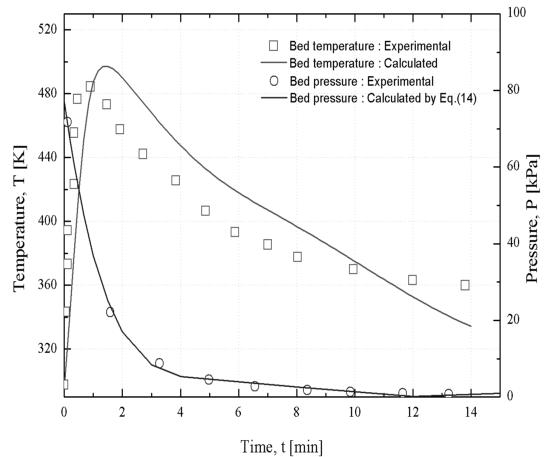


Fig. 3 Comparison of the bed temperature evolution curves measured by Kang et al.¹⁾ and calculated by the present model.

Fig. 3에서 보면 실험에 의해 측정된 온도와 계산된 온도가 매우 비슷한 결과를 나타내는 것을 알 수 있다. 수소 흡장반응은 발열반응(exothermic reaction)이므로 반응 초기 낮은 H/M 원자비와 낮은 용기온도로 인하여 활발한 반응이 유도되고 이 때문에 온도가 급격히 상승하게 되어 시뮬레이션 결과에서는 497K(224°C)까지 올라가게 된다. 실험에서는 계산결과와 비슷하게 약 484K(211.1°C)까지 올라간다. 하지만 시간이 지남에 따라 용기 외부에서의 냉각효과로 인하여 용기가 냉각되는 것을 알 수 있다. 11분 후에는 실험에서 측정한 온도가 계산결과보다 높은데 이는 냉각을 위한 유체의 온도가 상승해서 냉각속도가 감소하였기 때문이다.

Fig. 4는 시간에 따른 용기내의 평균 H/M 원자비를 나타낸 그림으로 곡선에서의 기울기는 반응속도를 나타낸다. 반응초기 활발한 반응으로 인하여 높은 H/M 원자비 증가율을 보인다. 하지만 시간이 지남에 따라 반응에 의한 온도 상승과 반응 면적의 감소로

Table 4 Coefficients for calculating the vessel pressure in equation (14)

b ₀	b ₁	b ₂	b ₃	b ₄	b ₅	b ₆	b ₇	b ₈
79889	-597.73	2.13482	-0.00414	4.655×10 ⁻⁶	-3.103×10 ⁻⁹	1.207×10 ⁻¹²	-2.523×10 ⁻¹⁶	2.184×10 ⁻²⁰

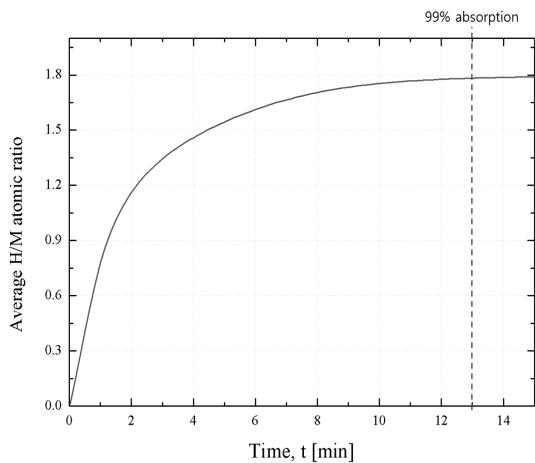


Fig. 4 Average H/M atomic ratio evolution profile during hydrogen absorption process in the thin double-layered annulus bed

인하여 반응속도가 감소하는 것을 알 수 있다. H/M 원자비 1.8을 기준으로 99%까지 흡장되는데 계산된 결과는 13분이 소요되는 것으로 나타나는데 이는 Kang 등¹⁾에 의해 측정된 14분과 거의 유사한 결과이다. 앞서 말한 것과 같이 냉각을 위한 유체의 가열효과를 고려한다면 더욱 정확한 예측이 가능할 것이다.

Fig. 5는 전체 형상 중 두 개의 얇은 ZrCo층에서의 3차원 온도 분포와 입구에서부터 각각 10%, 50%, 90% 위치에서 자른 단면의 온도를 나타낸 그림이다. 반응초기(1~10초)에서는 온도가 윤일하게 상승하는 것을 볼 수 있다. 이는 낮은 온도와 H/M 원자비로 인

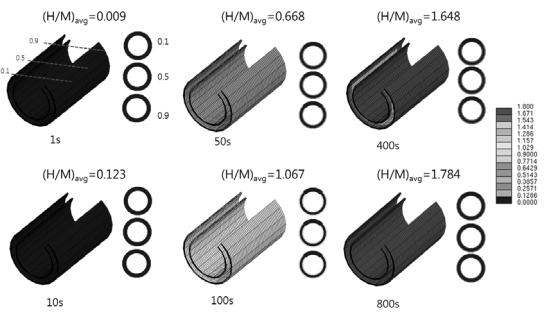


Fig. 6 3D H/M atomic ratio contours of the thin double-layered annulus bed and the cross-section views at three fractional distances (0.1, 0.5, and 0.9) from the hydrogen inlet at 1 s, 10 s, 50 s, 100 s, 400 s, and 800 s

하여 용기전체에 걸쳐 균일하게 반응이 일어났기 때문이다. 온도는 계속해서 상승하여 100초에는 최대 528K(255°C)까지 상승하게 된다. 하지만 시간이 지남에 따라 반응속도가 감소하게 되고 벽면외부에서의 냉각효과를 인하여 벽면 내부와 외부의 온도 불균일성이 커지게 된다. 이렇게 반지름방향으로는 온도 변화가 있는 반면 입구로부터 용기바닥면으로의 방향으로는 온도 변화가 거의 없는 것을 알 수 있다. 이는 ZrCo가 얇은 층으로 이루어져 있어 외부와 열교환이 잘 되기 때문이다.

Fig. 6은 ZrCo층에서의 3차원 H/M 원자비 분포를 나타낸 그림이다. 얕게 설계된 ZrCo 층 때문에 반응 종료 시까지 거의 균일한 H/M 원자비 분포를 보이게 된다.

4. 결 론

본 연구에서는 금속수소화물에서 수소 흡·탈장 반응 시 일어나는 열 및 물질전달 현상을 상세히 규명하기 위하여 3차원 수소 흡장 모델을 개발하였다. 개발된 모델은 ZrCo 금속수소화물에 적용되어 수소 흡장 시 Kang 등¹⁾에 의해 측정된 용기 내부의 온도와 비교, 분석을 통해 모델의 정확성을 검증하였다. 흡장반응에서의 평형압력은 H/M 원자비와 온도의 함수로 나타내어 9차 다항식으로 근사하였다. 또한, 흡장 반응 동안 용기내부의 H/M 원자비를 계산하여

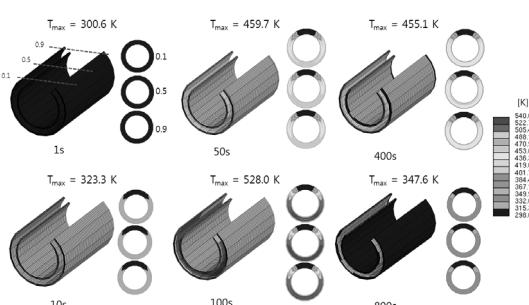


Fig. 5 3D bed temperature contours of the thin double-layered annulus bed and the cross-section views at three fractional distances (0.1, 0.5, and 0.9) from the hydrogen inlet at 1 s, 10 s, 50 s, 100 s, 400 s, and 800 s

실험 데이터와 흡장률 및 탈장률을 비교하여 모델의 정확성을 높였다. 수소 흡장 시뮬레이션을 통한 주요 현상을 아래에 정리하였다.

- 1) 수소 흡장 시 반응초기에는 낮은 온도와 낮은 H/M 원자비로 인하여 활발한 반응이 일어나게 되어 온도가 급격히 상승한다. 하지만 시간이 지남에 따라 용기 외부에서의 냉각효과로 인하여 온도가 감소하게 된다. 수소가 99%까지 충전되는데 걸리는데 계산된 시간은 13분으로 실험에서 측정된 14분보다 다소 빠르게 계산되었다.
- 2) 금속수소화물이 얇은 두 개의 층으로 이루어져 있기 때문에 반지름방향으로는 온도 편차가 있는 반면 입구방향으로는 온도편차가 뚜렷하게 보이지 않는다. H/M 원자비의 경우 입구방향뿐만 아니라 반지름방향으로도 거의 편차를 보이지 않는 경향을 보인다. 이는 얇은 층으로 인해 외부와의 열전달이 잘 이루어져 용기전체에 걸쳐 균일하게 반응이 일어나기 때문이다.

본 논문에서 소개된 수소 흡장모델은 수소 흡장 반응 동안 용기내부에서 일어나는 열전달 및 물질전달의 이해도를 높이고 용기의 디자인 및 작동조건 최적화연구에 도움을 줄 것으로 기대된다.

후 기

본 연구는 교육과학기술부와 지식경제부의 국제 핵융합실험로 공동개발사업으로 수행됐습니다(2011-0000293).

참 고 문 헌

1. H. G. Kang, S. Cho, M. K. Lee, S. H. Yun, M. H. Chang, H. Chung, D. S. Koo, K. M. Song and D. Kim, "Fabrication and test of thin double-layered

annulus metal hydride bed", Fusion Engineering and Design, Vol. 86, 2011, pp. 2196-2199.

2. S. Konishi, T. Nagasaki and K. Okuno, "Reversible disproportionation of ZrCo under high temperature and hydrogen pressure", J. Nuclear Materials, Vol. 223, 1995, pp. 294-299.
3. 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.
4. D. Koo, D. Jung, D. Jeong, H. Chung, S. Cho, M. Chang, S. Yun, H. Kang, K. Song, "Fabrication & Inspection of a Rectangular Type-Bed for Tritium Storage", Applied Chemistry, Vol. 14, No. 1, 2010, pp. 89-92.
5. M. Shim, H. Chung, K. Kim, H. Yoshida, S. Cho, D. Kim and M. Ahn, "Heat analysis on the initial reference design of ZrCo hydride beds for ITER", Fusion Engineering and Design, Vol. 83, 2008, pp. 1433-1437.
6. J. Nam, J. Ko, H. Ju, "Three-dimensional modeling and simulation of the hydrogen absorption in metal hydride hydrogen storage vessels", Applied Energy, Vol. 89, No. 1, 2012, pp. 164-175.
7. S. Mellouli, F. Askri, H. Dhaou, A. Jemni and S. Ben Nasrallah, "Numerical simulation of heat and mass transfer in metal hydride hydrogen storage tanks for fuel cell vehicles", Vol. 35, 2010, pp. 1693-1705.
8. Y. Wang, F. Yang, X. Meng, Q. Gou, Z. Zhang, I. S. Park, S. Kim and K. J. Kim, "Simulation study on the reaction process based single stage metal hydride thermal compressor", Vol. 35, 2010, pp. 321-328.
9. J. Nam, K. Kang, H. Ju, "Numerical Study of Hydrogen Absorption in a Metal Hydride Hydrogen Storage Vessel", Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society, Vol. 21, No. 4, 2010, pp. 249-257.