2001 추계학술발표회 논문집
한국원자력학회

Titanium 금속의 수소 저장특성

Characteristics of Titanium Metal for the Storage of Hydrogen

백승우, 안도희, 김광락, 이성호, 임성팔, 정흥석

한국원자력연구소
대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

삼중수소의 영구 저장재인 티타늄 의 수소 저장 특성을 관찰하였다. 활성화 과정에서는 티타늄 에 포함되어 있던 불순물들이 방출되었으며 금속 표면의 산화물 막이 제거 되었다. 티타늄 의 활성화에 필요한 최소 온도는 400℃ 이었으며, 500℃로 활성화 시킬 경우 활성화 시간의 영향은 없었다. 활성화 과정은 진공상태에서 가열하여 수행하였으며, 반응실험은 상온에서 수행하였다. 티타늄 과 수소의 반응은 급격한 온도상승과 함께 매우 빠르게 일어나며 약 10 분 이내에 포화상태에 이르게 된다. 약 2 시간 후 티타늄에 저장된 수소함량(H/U) 는 1.95 이었다. 초기 압력의 감소에 따라 hydriding 반응 속도는 감소 하였다.

Abstract

The characteristics for the hydrogen storage were investigated using titanium that is the long-term storage material. The impurities of the titanium were released and the oxide layer of metal surface was dissolved in the activation process. The minimum activation temperature required for hydriding of titanium was determined 400℃.When the activation temperature was 500℃, the effect of activation time was negligible. Activation process was conducted to heat the experimental vessel to higher temperature under vacuum and the reaction temperature was room temperature. The hydriding reaction between hydrogen and titanium was very fast with rapid increasing of temperature and reached to the saturated state within 10 minutes. The ratio of hydrogen to titanium was 1.95 after two hours of reaction. The hydriding rate was decreased with the decreasing of initial pressure.

1. 서 론

가압중수로형 원자력발전소에서는 원자로의 감속재 및 냉각재로 사용하는 중수(heavy water)로 인한 삼중수소(tritium)의 생성이 전체 방사선 준위 상승의 가장 중요한 원인이 되고 있다. 따라서, 삼중수소를 제거하기 위한 공정이 개발되고 있으며, 이러한 삼중수소 제거공정의 최종 생성물인 삼중수소 가스는 주로 금속 hydride 형태로 저장되고 있다[1]. 여러 가지 금속들이 수소와 반응하여 금속 hydride 를 형성하지만, 이들 금속들은 상온에서 매우 낮은 해리 압력, 삼중수소에 대한 저장용량, 제조의 용이성, 및 저장온도에서의 공기중과 수중에서의 안정성 등의 특징을 가져야 한다. zirconium, titanium, hafnium 및 yttrium 등이 삼중수소 저장을 위한 물질로써 유용한 것으로 알려져 있다[2]. titanium 과 zirconium 의 해리 압력은 25°C 에서 10^{-15} Pa 보다 작으며 500°C 에서는 5 kPa 보다 작으나, 1000°C 에서 이들의 hydride 는 완전히 해리된다. 반면에 yttrium 과 erbium 의 hydride 는 1000°C 에서도 100 Pa 이하의 해리 압력을 가질 정도로 매우 안정하다. titanium 과 zirconium 의 hydride 는 회수 가능한 저장용으로 적당한 반면에, erbium 과 yttrium 의 hydride 는 삼중수소의 회수가 불가능한 경우에 보다 더 적당하다. titanium 이 zirconium 에 비해 삼중수소를 더 낮은 온도에서 회수할 수 있으므로 titanium 이 삼중수소의 장기 저장재로 선정되어 활용되고 있다[3].

국내에서는 월성 원자력 발전소에 중수로 4 기가 가동됨에 따라 삼중수소 제거설비가 필요하게 되었으며, 현재 이러한 설비의 건설이 진행되고 있다. 이 설비의 최종 생성물로 기체상의 삼중수소가 생성되며 저장재인 titanium sponge 가 채워진 저장용기에 보관되게 된다. 따라서 본 연구에서는 국내 중수로 원전의 삼중수소 제거설비에서 생산되는 삼중수소 저장용기의 개발을 위하여 저장재로 사용되는 titanium sponge 의 수소 동위원소 저장 특성에 대하여 관찰하고자 한다.

2. 실험

시료로 사용한 titanium 금속은 sponge 형태로 Aldrich 사의 99.5% 짜리 시약을 사용하였으며, 입자 크기는 2-12mm 이었다. 실험에 사용된 titanium sponge 의 양은 15g 이었다.

티타늄과 수소의 hydriding 반응실험을 위해 Fig.1 과 같은 실험장치를 제작하였다. 장치는 stainless steel 로 구성되어 있으며, 진공도는 $1x10^{-6}$ torr 을 유지할 수 있다. 진공은 rotary pump 와 TMP(turbo molecular pump)로 유지되며, 장치 배관에 연결된 밸브들은 모두 금속의 weleded bellows-sealed valve 를 부착하였다. 반응시의 압력측정은 Baratron gauge (0-2,1000 torr)값을 읽어 측정한다. 부피 보정을 위해 부착한 reference volume 은 510cc 이며, 수소가스의 저장용량을 크게 하기 위해 10liter 부피용기를 부착시켰다. 헬륨가스를 이용해 측정한 manifold 의 volume 은 267cc 이었다.

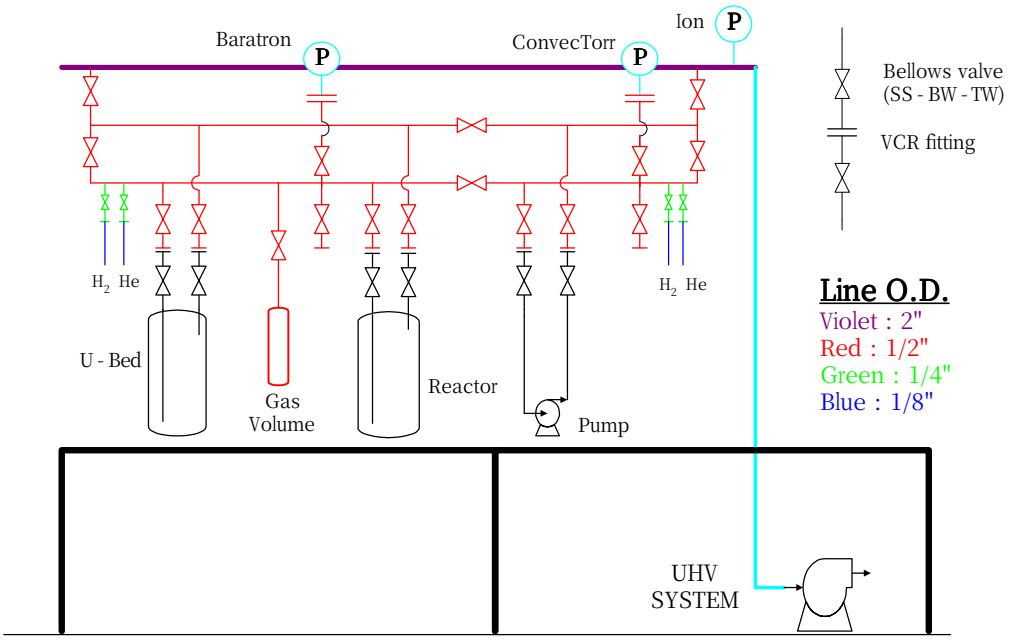

Fig. 1. Experimental apparatus for the metal-hydriding reaction

티타늄의 수소저장 특성실험을 위하여 Fig.2 와 같이 SUS 316 으로 제조된 반응용기를 제작하였다. 계속 사용을 위하여 flange 형으로 제작하였으며 저장용기의 내경은 2.1cm, 높이는 20cm 이었다. 추후 실험할 예정인 저장가스의 순환을 위해 1/4”tube 를 두 개 설치했으며, 티타늄분말의 유출을 방지하기 위해 tube 끝에 2μm SUS filter 를 부착하였다. 저장용기 내에 우라늄을 충진하고, 튜브의 상부의 VCR male nut 를 이용해 Fig.1 의 실험장치에 연결한다.

티타늄 금속 상태에서는 수소와의 반응성이 약하므로 수소동위원소와의 반응 실험 이전에 500℃의 진공상태에서 활성화 과정을 수행하였다. 활성화과정 이후에 티타늄이 들어있는 저장용기는 상온으로 냉각되면서 충분히 진공처리 된다. 반응실험은 초기 수소압력 약 600 torr 정도를 10 liter 용기와 manifold 에 채운 후 티타늄이 들어있는 저장용기와 진공실험 장치가 연결된 부분의 밸브를 열어서 시작한다. 계통의 압력은 Baratron gauge 에 의해서, 저장용기의 온도는 digital thermometer 를 이용해서 측정하였으며, 측정된 실험자료는 Labview software 를 이용하여 on-line 으로 정량적인 자료를 얻었다.

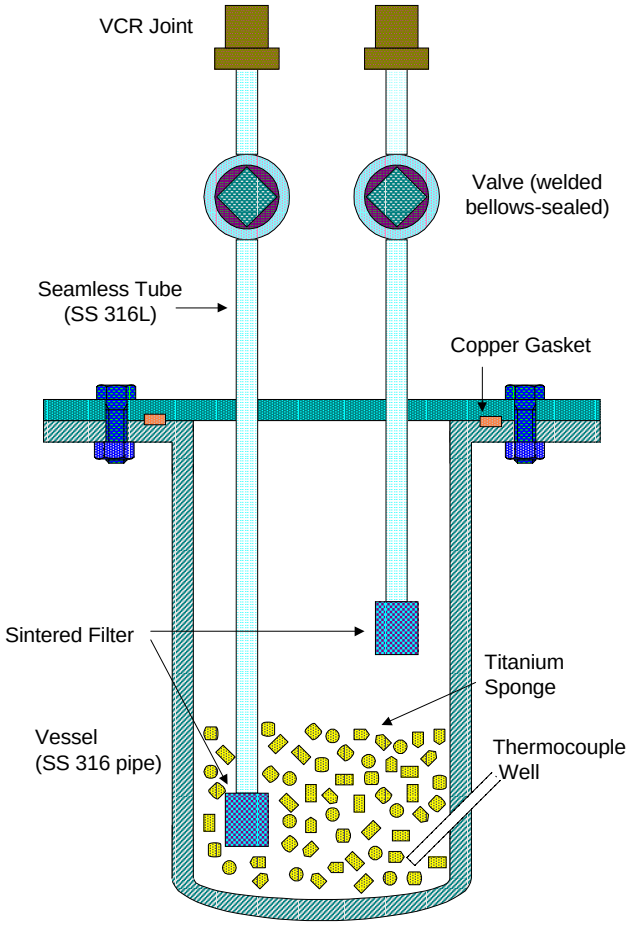

Fig.2. Reaction vessel for the metal-hydriding reaction

3. 결과 및 고찰

3-1 titanium sponge 의 활성화 과정

titanium sponge 는 그 표면이 산화물 층으로 덮여 있으므로 보통은 상온에서 수소와 반응하지 않는다. 따라서 hydriding 반응이전에 titanium sponge 는 진공상태에서 일정시간 동안 고온으로 처리하여 (vacuum annealing) 표면 산화물을 용해 시킨다. 이와 같은 활성화 과정은 저장 금속 표면의 산화물 층을 sponge 속으로 용해 시켜서 깨끗한 표면을 만들며 hydriding 반응을 가능하게 한다. 상온에서의 hydriding 을 위해 titanium sponge 를 활성화 시키는데 필요한 온도 및 처리 시간을 결정하기 위한 실험을 수행하였다. 이 실험은 활성화 온도 300 - 800°C, 처리 시간은 1- 5hr 범위에서 수행하였으며, 활성화 처리시의 진공은 $1x10^{-6}$ torr 이하를 기준으로 하였다.

Fig.3 에 활성화 과정에서 일어나는 반응기의 온도 및 압력 변화를 나타내었다. 활성화 온도는 500°C 이었으며, 처리 시간은 200°C/hr 및 2hr 이었다. Mechanical pump 와 함께 Turbo molecular pump 가 함께 작동함에도 불구하고 약 100°C 근방에서부터 상승한 압력이 약 300°C 근방에서 최대를 나타낸다. 이것은 활성화 과정 중에 금속 표면의 산화물 제거 뿐 아니라 titanium sponge 에 포함된 불순물도 함께 방출 됨을 나타낸다.

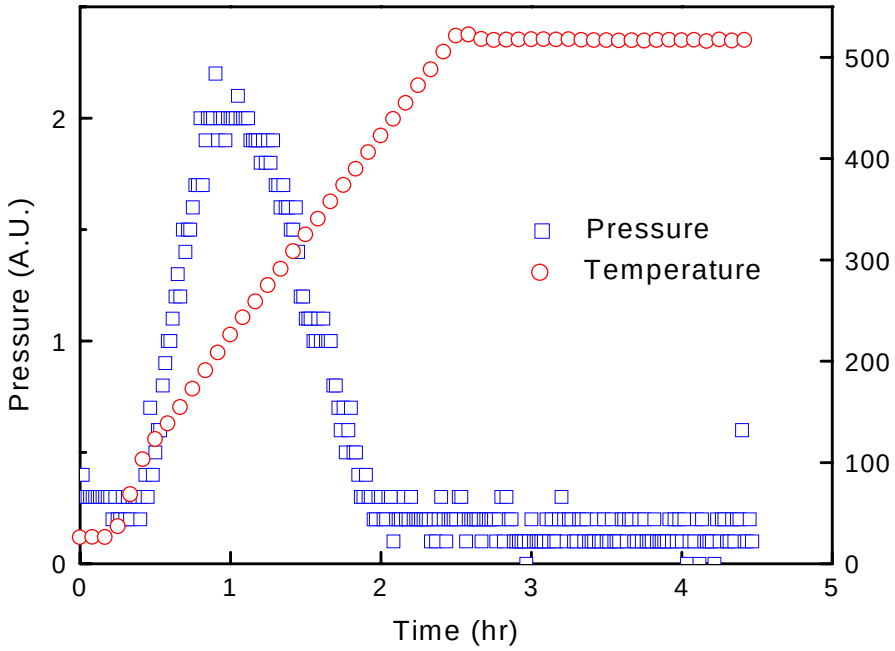

Fig.3. Activation process of titanium sponge

3-2 수소저장 반응

활성화된 titanium sponge 가 들어있는 저장용기에 대한 수소저장실험은 상온에서 수소를 공급함으로써 이루어진다. 수소저장 반응의 대표적인 예를 Fig.4 에 나타내었다. 초기압력 600torr 의 수소와 활성화된 titanium sponge 가 반응을 시작하면 압력의 급격한 감소가 일어나는 반면, 온도와 수소함량(H/Ti)은 급격히 증가하였다. 티타늄과 수소의 반응에 의하여 급격한 발열반응이 일어나므로, 약 500°C 까지 온도 상승이 일어난 후 온도 감소와 함께 반응속도는 느려지며 약 10 분 이내에 포화상태에 이르게 된다. 약 2 시간 정도 반응 한 후의 수소함량(H/U)은 1.95 이었다.

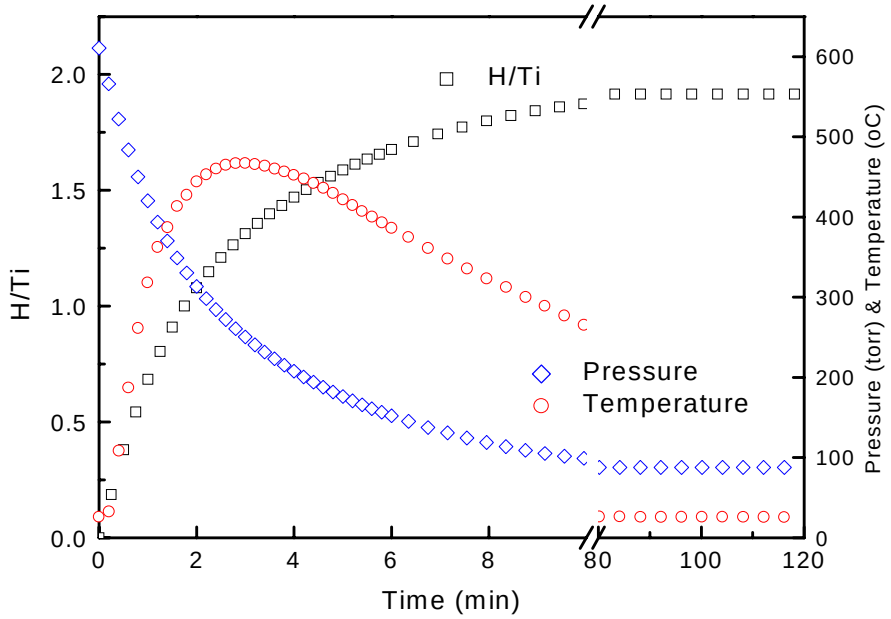

Fig.4. Loading hydrogen to titanium sponge bed

3-3 활성화 온도의 영향

활성화 온도에 따른 titanium sponge 의 수소저장 특성에 관한 실험을 수행하여 Fig.5 에 나타내었다. 각각의 온도에서 활성화 처리한 후 수소의 초기 압력 600torr 에서 hydriding 반응을 수행하였으며, 반응 시간에 따른 titanium sponge 의 수소 함량 (H/Ti) 을 나타내었다. 300°C 활성화 처리하면 거의 반응이 일어나지 않았으며, 350°C 로 처리하면, 반응초기에 반응 지연시간이 존재한 후에 느린 속도로 반응이 일어났다. 상온에서의 hydriding 반응이 일어나기 위한 최소 활성화 온도는 400°C 이었다. 이 온도는 titanium sponge 의 표면 산화물이 금속 내로 분해되기 위하여 요구되는 온도와 일치한다.[4]

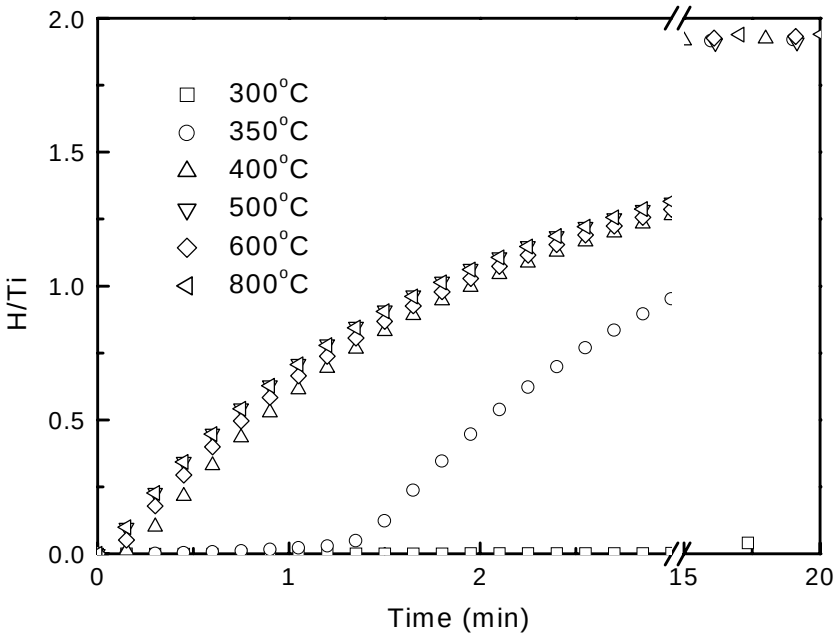

Fig.5. The effect of activation temperature

3-4 활성화 시간의 영향

titanium sponge 의 수소저장을 위한 활성화 과정을 결정하기 위한 변수로써 활성화 온도와 함께 활성화 시간도 결정하여야 한다. titanium sponge 의 hydriding 반응에 미치는 활성화 시간의 영향을 알아보기 위한 실험을 수행하였다. Fig.6 에 활성화를 위한 온도 상승률을 100°C/hr(5hr), 200°C/hr(2.5hr), 500°C/hr(1hr)로 변화시킨 후의 hydriding 실험 결과를 나타내었다. 활성화 온도는 500°C 이었다. 온도 상승률은 hydriding 특성에 거의 영향을 미치지 않음을 알 수 있다. 활성화 온도는 500°C, 온도 상승률은 200°C/hr 로 고정하고 활성화 처리 시간을 0.5-5hr 로 변화 시켰을 때의 hydriding 반응 특성을 Fig.7 에 나타내었다. 활성화 온도 상승률의 경우와 마찬가지로 처리 시간도 hydriding 반응 특성에 거의 영향을 미치지는 않았다.

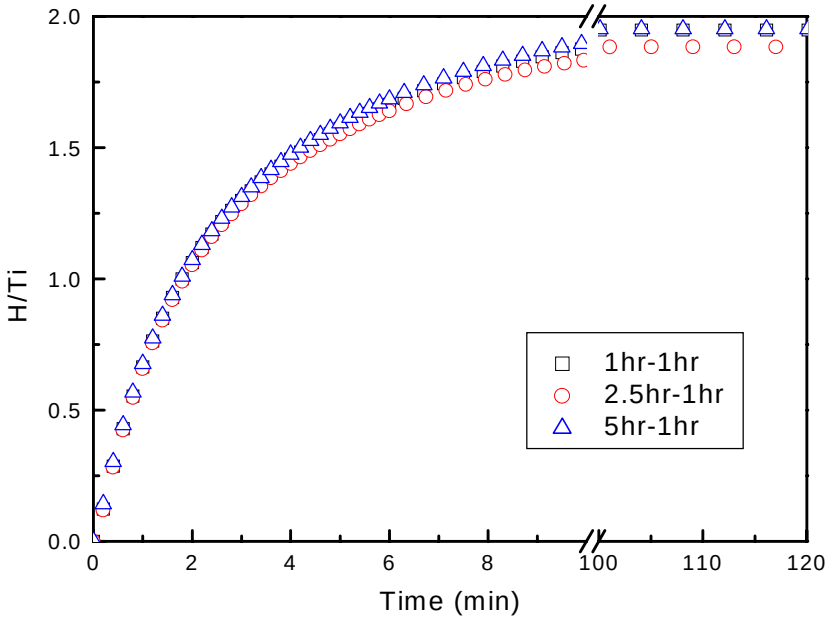

Fig. 6. The effect of temperature increasing rate on the hydriding reaction

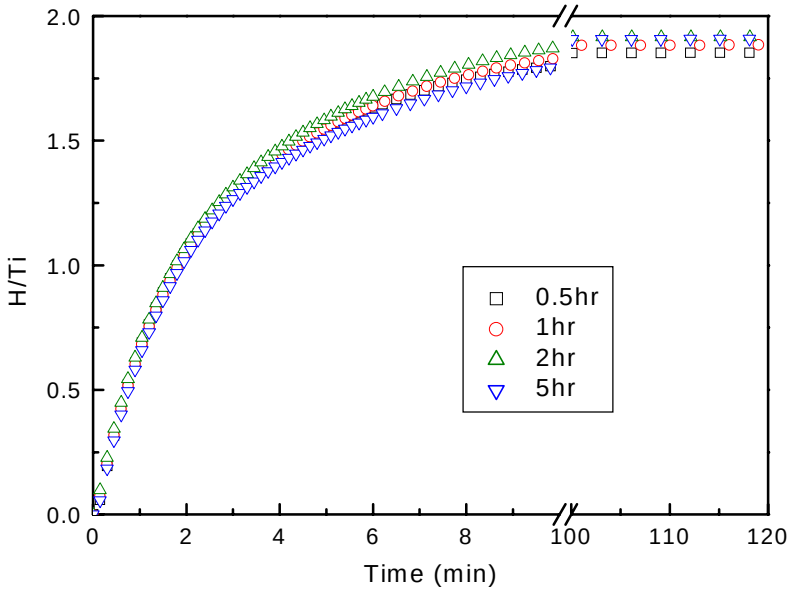

Fig. 7. The effect of activation time on the hydriding reaction

3-5 초기 압력의 영향

초기 압력 변화에 따른 hydriding 속도의 변화를 Fig.8 에 나타내었다. 수소의 volume 탱크와 manifold 에 채워진 전체 압력을 200 –800torr 로 변화 시켰다. 초기 압력이 감소함에 따라 hydriding 속도가 감소함을 볼 수 있다. Fig.9 에 hydriding 반응시의 온도변화를 나타내었다. 800torr 의 경우 500℃ 이상까지 온도가 급격히 상승하지만 200torr 의 경우 온도가 100℃까지 서서히 상승한다. 즉 hydriding 반응이 매우 느리게 진행됨을 보여준다.

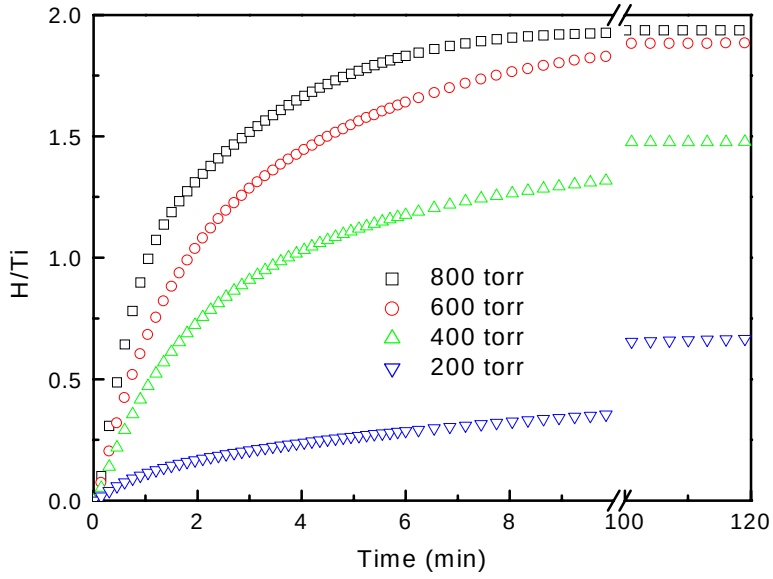

Fig. 8. Hydriding rate dependence on initial pressure

4. 결론

삼중수소 제거시설에서 발생하는 삼중수소의 영구 저장 물질로 사용되는 titanium sponge 의 수소 저장특성에 관한 실험을 고 진공이 유지되는 실험장치를 이용하여 상온에서 수행하였다. 활성화 과정에서 요구되는 최소온도는 400℃ 이었으며, 500℃ 로 활성화 처리할 경우 반응시간의 영향은 없었다. 이 반응은 반응속도가 매우 빠른 반응이며, 급격한 온도상승을 일으키는 발열반응 이었다. 또한 초기 압력이 감소하면 반응속도가 매우 느려짐을 확인하였다.

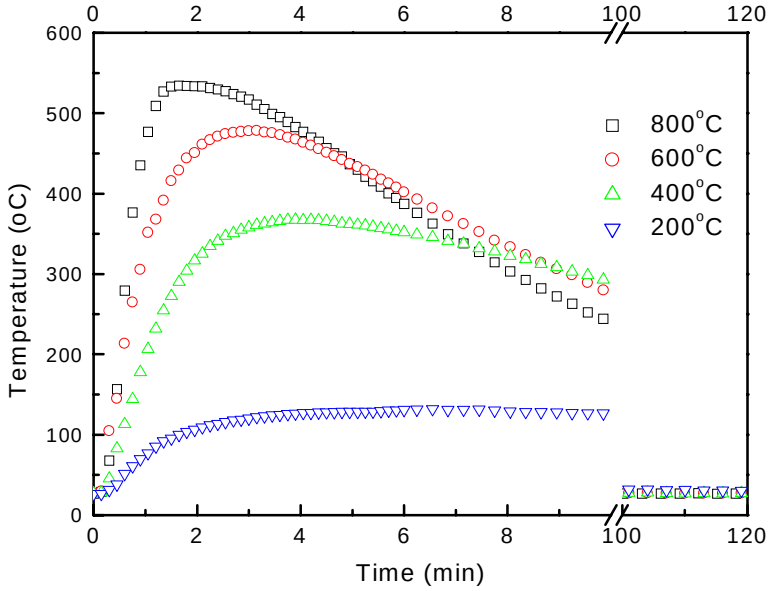

Fig.9. Temperature rising by hydriding reaction

* 감 사 : 본 연구는 과학기술부의 원자력연구 개발사업의 일환으로 수행되었음.

참고문헌

[1] W.J. Holtslander, AECL-8847 (1985).

[2] J.M Yaraskavitch and W.J. Holtslander, Miami International Symposium on Metal-Hydrogen Systems, p.619-632 (1981).

[3] W.J. Holtslander and J.M Yaraskavitch, AECL-7151 (1981).

[4] S. Duchman, “Vacuum Technique”, John Wiley and Sons, Inc., New York (1949).