

액체수소 저장 기술

강 병 하*, 김 서 영**

*국민대학교 기계-자동차공학부, **KIST 열-유동제어연구센터

1. 서론

화석연료의 과다한 사용으로 인하여 대기오염과 지구 온난화의 문제를 해결하기 위한 하나의 방안으로 최근 국내외에서는 탄화수소계가 아닌 연료를 사용하는 수송기계의 개발이 활발히 진행중이며, 그 중 가장 대표적인 것이 바로 수소연료를 이용하는 방법이다. 연료로서 수소는 연소생성물이 오직 물 뿐이라는 이점을 가지고 있으며, 1기압의 압력에서 액체수소는 단위질량당 연소엔탈피가 디젤연료에 비해 3배나 높은 것으로 알려져 있다. 이러한 이유로 근래에 들어서는 전기자동차나 태양열자동차와 함께 오염물질을 배출하지 않는 수소자동차를 미래의 운송수단으로 개발하고 있다.

연료로서의 수소 저장방법은 크게 세 가지로 구분할 수 있다. 첫번째 방법은 액체수소를 이용하는 방법이다. 대기압하의 수소는 약 20 K (-253°C)에서 액화되므로 극저온까지 냉각하여 액체로 만들어 단열용기에 저장할 수 있다. 둘째 방법으로는 금속수소화물(metal hydride)을 이용하는 방법이다. Ferrotitanium이나 LaNi₅등의 금속은 상온부

근에서 수소를 저장하고 회수하기 좋은 재료들로 알려져 있다. 세제 방법으로는 압축기체로 저장하는 방법이다. 기체를 고압으로 압축하여 마레이징강, 티타늄 혹은 glass, boron, carbon filament들의 복합재료 내압용기에 저장할 수 있다.

이 세 가지의 방법은 모두 각각의 장단점이 존재하나, 독일 자동차회사인 BMW사의 분석으로는 Fig. 1에 나타난 바와 같이 무게 또는 체적당 저장 에너지의 크기면에서 볼 때에 극저온 액체수소에 의한 저장방법이 가장 우수하다고 평가하고 있다. 그리고 다른 분석에서도 Table 1에 나타난 바와 같이 액체수소에 의한 저장방법만이 공간과 질량면에서 우수하다고 할 수 있다. 최근에 발표된 미국의 Los Alamos 국립연구소의 연구결과에서는 저장은 물론 생성과 공급등이 포함된 종합적인 에너지 효율면에서 액체수소의 저장방식이 현재 가장 유리하며 향후 약 20년간 동안에도 가장 효율적이라고 보고하였다.

액체수소를 수송기계의 추진용 연료로 사용하기 시작한 것은 이미 1950년대 부터였다. 미국과 러시아 간에 우주개발의 경쟁과 함께 수소의 대량액화, 저장 및 이송기술은 본격적인 개발이 시작되었다.

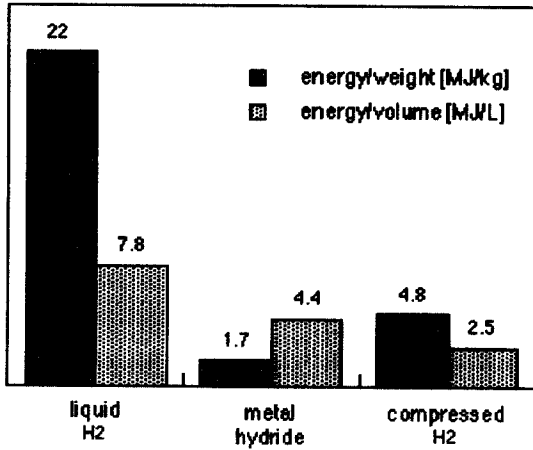


Fig. 1 Efficiency of hydrogen storage systems

Table 1 Comparison of fuel storage weight

storage system	fuel		tank	total
	vol (L)	wt (kg)	weight (kg)	weight (kg)
gasoline	30	22	5	27
compressed H2	670	8.2	755	763
liquid H2	115	8.2	65	73
metal hydride		8.2	764	772

1980년대 말에는 미국정부의 우주왕복선 (NASP: National AeroSpace Plane)사업의 일환으로 삼중점부근의 액체수소(slush liquid hydrogen)의 제반 기술에 관한 연구가 NASA Lewis Research Center를 비롯하여 University of Michigan, National Institute of Standard and Technology, Los Alamos National Laboratory, McDonnell Douglas Space Systems 등에서 수행되고 있다. 이들은 대부분 slush 액체수소를 우주선의 추진 연료로 사용하기 위하여 액화, 저장, 이송, 공급시스템의 개발을 목표로 하고 있다. 또한 자동차 연료용 액체수소에 관

한 연구는 수소자동차가 개발되기 시작한 1970년대에 시작되었고, 현재까지 독일 (Benz, BMW, Stuttgart University), 미국 (Los Alamos National Laboratory, UCLA) 및 일본(Musashi University)에서 활발히 진행중에 있다.

국내의 경우, 수소자동차용 내연기관에 관한 연구는 1980년대 말부터 성균관대학교 연구팀이 계속하여 수행하고 있고 최근에는 그 시제품을 선보이는 등 상당히 활발히 진행되고 있다. 특히 1993년부터 정부주도의 차세대 수송기계 사업(G7)의 일환으로 수소자동차의 개발이 진행되었다. 최근 KIST에서 극저온 기술을 이용한 수소액화 및 저장 시스템의 기본 설계기술 및 기술적 타당성을 검토하고 설계, 제작 및 성능평가 기술을 정립하여 수소액화 및 저장 시스템의 Prototype(0.5 l/hr급)을 설계, 제작하는 연구가 수행되었다. 이에 따라 수소액화를 위한 냉각장치, 수소액화장치의 요소기기(열교환기, ortho-para 변환장치, Joule-Thomson 밸브, 극저온 단열장치 등), 액체수소 저장용기, 액체수소 이송장치에 대한 성능실험을 수행하였고, 홍익대학교에서는 수소액화 시스템 시뮬레이션에 대한 연구를 수행하였다. 본 절에서는 액체수소를 얻기 위하여 수소를 액화시키는 기술, 액화된 수소를 저장하는 기술, 그리고 액체수소 저장용기의 기본설계 기술에 대하여 서술하고자 한다.

2. 수소액화 기술

수소를 액체상태로 저장하기 위해서는 수소를 먼저 액체상태로 변환시켜야 한다. 수소는 대기압 하에서 -253°C 이하가 되어야 액체상태로 존재하기 때문에 극저온냉동기를 이용한 수소액화기술이 필요하게된다. 수소를 액화하는 기술에는 (1) 수소의 온도를 액체온도인 약 20 K까지 냉각하는 기술 이외에 (2) ortho수소를 para수소로 변환하

는 기술과 (3) 수소를 정제하는 기술이 포함된다.

2.1 냉각기술

열역학적으로 볼 때, 두 개의 가역적인 과정으로 상온상압(1기압, 298 K)의 수소를 1기압의 액체 (20 K)로 액화할 수 있다. 이는 Fig. 2에 나타낸 바와 같이 등온압축과 단열팽창으로 이루어진다. 그러나 이러한 과정이 실제로 이루어지기 위해서는 압축압력이 수천내지 수십만기압에 이르므로 현실적으로는 불가능하다. 그러나 이러한 이상적인 액화과정은 액화에 필요한 최소한의 일 (minimum work-in)을 나타내고 실제 액화시스템의 성능을 비교하는 기준이 된다는 점에서 중요하다. 현재까지 개발되어온 여러 가지 용량의 수소액화시스템들의 원리를 간단히 정리하면 다음과 같다.

처음으로 액체수소를 관찰한 것은 1884년, Wroblewski에 의해서라고 기록되어 있는데, 이는 Linde-Hampson액화의 원리에 의해서였다. Fig. 3은 단순 Linde-Hampson액화시스템을 나타내고 있다. 압축된 고압수소는 액체용기에서 배출되는 포화증기와 열교환으로 일단 냉각된 후 밸브에서의 JT 팽창에 의해 대기압의 포화영역에 도달한다. 포화상태의 수소중 포화액체부분은 추출되고 포화증기 부분은 고압수소와 열교환하며 고온으로 돌아간다.

단순 Linde-Hampson액화의 원리는 재생형 Joule-Thomson냉동의 원리와 유사하므로 수소와 같이 최대역전온도(maximum inversion temperature)가 상온보다 낮은 기체를 액화할 수 없다. 액화를 위해서는 반드시 역전온도이하로 예냉(precooling)을 해야 하는데 그 방법으로는 크게 두 가지로 나누어 볼 수 있다. 첫번째는 액체질소에 의한 예냉이 있다. Fig. 4와 같이 액체질소가 수소회로 열교환기의 고온부를 냉각하여 고압수소를 최대역전온도 이하까지 예냉한 후 포화증기와 열교환을 수행한다.

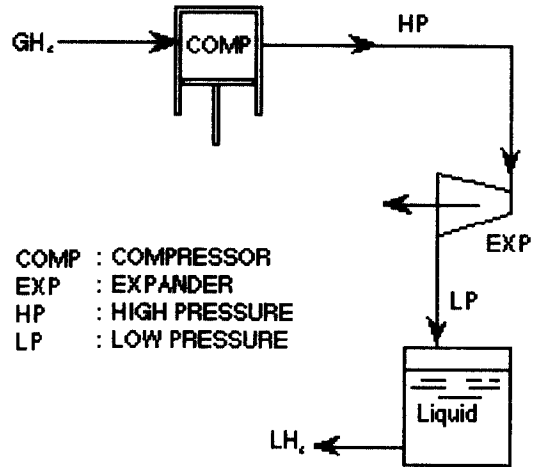


Fig. 2 Thermodynamically Ideal Hydrogen Liquefaction System

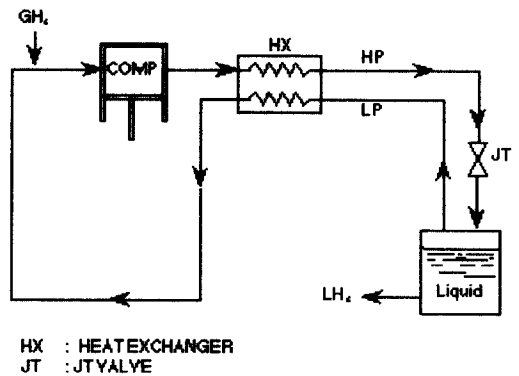


Fig. 3 Simple Linde-Hampson Liquefaction System

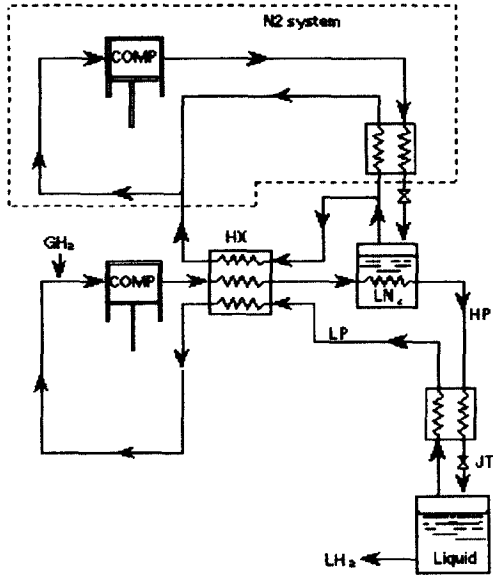


Fig. 4 Nitrogen Precooled Linde-Hampson Hydrogen Liquefaction System

두번째 예냉의 방법으로는 헬륨기체를 냉매로하는 재생형 냉동기를 이용하는 방법이 있다. 이러한 냉동기로는 GM(Gifford-McMahon), Stirling, 맥동관냉동기등이 가능한데, 현실적으로 GM냉동기가 실제로 가장 많이 쓰이고 있다. 대체로 소형 액화기로 적당한 이러한 시스템은 Fig. 5에 나타나 있다. 상용화된 헬륨냉동기는 보통 2단으로 구성되어 액체수소온도 또는 그 이하의 온도까지 냉동을 수행할 수 있다.

대량으로 수소를 액화하기 위해서는 반드시 팽창기(expander)를 이용한 Fig. 6과 같은 구성을 해야 하며, 이를 Claude시스템이라 부른다. 고압수소의 일부를 추출하여 단일팽창기로 대기압까지 팽창시키면 저온의 수소기체가 얻어지며 저압의 수소와 혼합되는 구성을 한다. 이러한 시스템에서 고압의 수소는 외부로 일을 하며 팽창하므로 예냉이 없이도 액체에 도달할 수 있으며 액화의 효율도 우수하다. 저온에서 작동하는

단일팽창기는 고도의 윤활기술, 밀봉기술이 포함되며 전통적으로 개발된 왕복동식(reciprocating)팽창기가 있는가 하면, 최근에는 압축공기베어링을 이용한 수십만 rpm의 터보팽창기(turboexpander)가 미국, 일본, 프랑스등에서 활발히 개발중에 있다. 최근에는 미국과 중국에서 자기냉동방식이나 흡착식냉동방식에 의한 수소액화기술도 연구되고 있다.

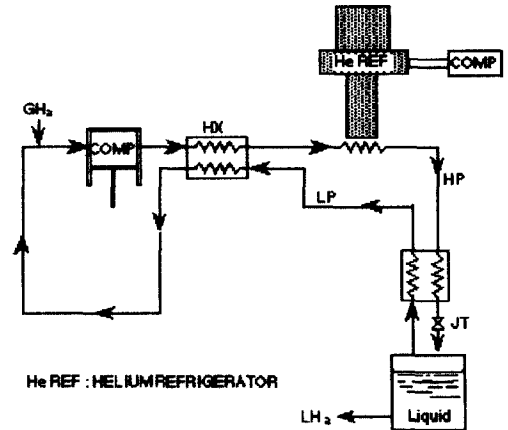


Fig. 5 Refrigerator Precooled Hydrogen Liquefaction System

수소액화에 이용될 수 있는 극저온용 액화사이클로는 액체질소 예냉식 Linde-Hampson 사이클(Fig. 4), GM-JT 사이클(Fig. 5), 액체질소 예냉식 Claude 사이클(Fig. 6)과 그밖에 액체질소와 저온의 기체헬륨을 동시에 사용하는 액체질소-기체헬륨 예냉식 수소액화사이클 등을 들 수 있다. 이 중 액체질소 예냉식 Claude 사이클은 주로 대형 수소액화시스템에 많이 이용되고 있으며, 그 예로 Claude 액화사이클을 이용한 액화능력 2,000Nm³/hr급 대형 액화플랜트도 운영되고 있다.

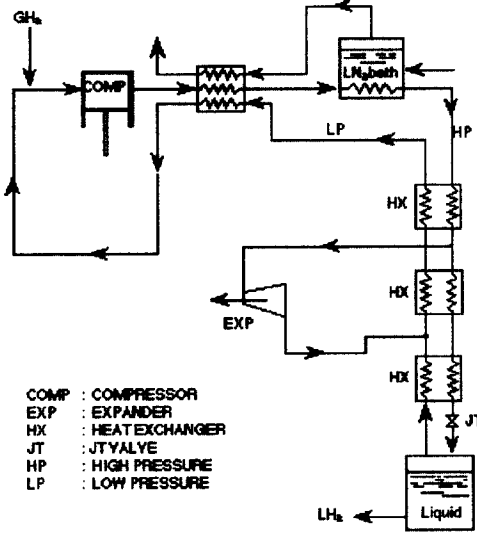


Fig. 6 Claude Hydrogen Liquefaction System

소형 액화시스템의 경우는 열재생형 극저온냉동기 중의 하나인 Gifford-McMahon 냉동기(이하 GM냉동기)를 예냉기로 사용하여 기체수소를 충분한 온도, 즉 역전온도 이하로 냉각한 후 Joule-Thomson 밸브(이하 JT밸브)를 통한 팽창과정으로부터 액체수소를 얻는 GM-JT 액화사이클 및 단일 GM냉동기를 기체수소에 직접 접촉시켜 냉각하여 액화시키는 직접냉각방식의 액화사이클 등이 고려된다. 이 중 GM-JT 액화사이클은 직접냉각방식보다 큰 용량의 수소액화를 기대할 수 있으나 수소압축기, 열교환기, JT 밸브 등 사이클 구성이 복잡하고 고가인 단점이 있다. 그러나 실제로 현재 널리 사용되고 있는 상용화된 GM냉동기는 보통 무부하에서 약 10K까지 도달가능하며 수소는 비등점이 20.3K 정도로 JT 밸브를 통한 액화방법 이외에도 GM냉동기의 자체 냉각성능만으로 소량의 수소액화가 가능하다고 판단된다. 실제로 냉동기 직접냉각방식을 이용한

네온(비등점 27.1K)의 액화연구는 최근 시도된 바가 있으며, 이는 액체네온을 이용하여 고온초전도체를 냉각하고자 GM냉동기를 사용하여 비교적 간단하게 구성된 액화시스템을 제작한 경우였다.

2.2 Ortho - Para 변환기술

수소를 여러 가지의 용도로 이용하기 위하여는 수소에 대한 열역학 상태량 및 열물리 상태량에 대한 연구가 선행되어야 한다. 이러한 연구는 극저온 기술이 발달하기 시작한 1940년대부터 유럽과 미국에서 수행되어 1960년대에 완성되었다고 할 수 있다

수소의 기본적인 상태량을 보면 임계온도가 33K이며 삼중점의 온도는 13K으로 상온상압의 수소를 냉각하게 되면 20K에서 액화가 되기 시작한다. 특히 수소의 액화는 다른 극저온 기체의 액화와 크게 다른 점이 한가지 있다. 수소는 2원자 분자로 두 분자들의 spin에 따라 두가지 형태인 ortho-수소 (ortho-hydrogen)와 para-수소 (para-hydrogen)가 존재한다. 즉, Fig. 7에서 보는 바와 같이 ortho-수소는 분자를 구성하는 두 원자의 spin이 서로 같은 방향을 갖고 있으며, para-수소는 서로 반대 방향을 갖고 있다. 이 두 가지의 수소는 상온에서는 체적비로 각각 75 : 25의 비(normal수소)로 평형을 이루고 있으나 액체수소 온도인 20 K에서는 약 0.2:99.8의 비로 평형을 이룬다.

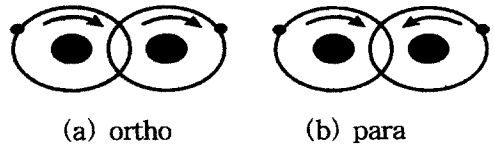


Fig. 7 Ortho-hydrogen and para-hydrogen

이때 임의의 온도에서 평형을 이루고 있는 상태를 e-수소(equilibrium hydrogen)라 한다. 이 평형의 비는 온도에 매우 민감한

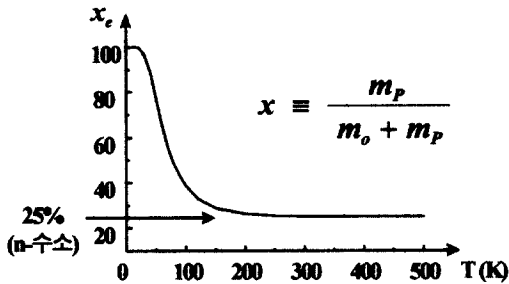


Fig. 8 Ortho-para concentration of hydrogen as a function of temperature

함수이며, e-수소의 조성을 온도의 함수로 나타내면 Fig. 8과 같다.

또한 수소는 ortho-수소에서 para-수소로 변환할 때 상당한 발열을 하게 된다. 그리고 이 변환열은 온도가 낮아짐에 따라 더욱 증가한다. 따라서 Normal수소의 구성을 그대로 가지고 수소가 액화되면 시간이 지남에 따라 점차 ortho수소가 para수소로 변화되고 이 변환에 따른 발열에 의해 액체가 증발하므로 액체에 의한 수소저장의 효과를 얻을 수 없다. 즉, 수소를 액화하는 과정에서 고압의 수소는 온도가 낮아지면서 충분한 량만큼씩 ortho-para의 변환이 동반되어야 한다. 자발적인 ortho-para의 변환은 매우 느리므로 반드시 촉매를 사용하여야 한다. 현재까지 알려져있는 촉매로는 (i) hydrous ferric oxide (ii) 크롬으로 산화된 알루미늄입자 (iii) charcoal이나 실리카겔 등의 흡착제 (iv) 니켈계통의 촉매등이 있다. 이 중에서도 hydrous ferric oxide가 가장 변환효과가 우수하다. 이들의 촉매기술은 1960내지 70년대에 거의 확립되었다고 할 수 있으나, 열전달 및 변화반응의 속도론에 근거하여 이를 앞서 기술한 액화시스템에 적절히 적용하는 기술이 필요하다고 하겠다.

2.3 수소정제(purification) 기술

수소를 액화하는데 관련된 세번째 기술로는 수소정제기술을 들 수 있다. 수소를 생성하는 방법에 따라 수소의 순도는 약 80%

에서 99.9999%까지 다양하며, 불순물로는 질소, 산소, 알콘, 메탄, 이산화탄소등이 포함되어 있을 수 있다. 이러한 불순물은 액화시스템에서 고압수소가 냉각될 때, 유로내에서 대부분 서리(frost)를 형성하게 되어 유로를 차단하는 (clogging-up) 결과를 나타낼 뿐아니라 ortho-para변환을 위한 촉매를 오염시키기도 한다. 특히 산소의 제거는 액체수소의 폭발을 방지하기 위해서도 매우 중요하다. 따라서 수소의 액화에 앞서 반드시 정제가 이루어져야 한다. 일반적으로 정제의 기술은 일반적인 기체의 정제기술과 같이 (i) Palladium 확산 (ii) 응축 (iii) 흡수 (iv) 흡착등의 방법들이 대표적이다. 미국, 영국, 프랑스, 일본등의 경우 상당한 경험으로 이러한 기술들을 모두 보유하고 있다고 판단된다. 따라서 수소의 액화기술의 일부로서의 정제기술은 수소의 생성방법과 경제성에 따라 구체적인 방법을 채택하는 엔지니어링문제만이 포함된다고 하겠다.

3. 액체수소 저장 기술

수소의 비등온도는 대기압 하에서 약 20.3K이므로 수소를 액체로 저장하거나 한 위치에서 다른 위치로 이송하기 위해서는 항상 극저온상태가 유지되어야 한다. 액체 수소를 저장하는 저장용기는 다른 극저온용기와 마찬가지로 매우 우수한 단열을 해야한다. 대표적인 단열방법으로 진공단열, 다층단열재(MLI: multi-layer insulation), 증기냉각 복사설퉴드(vapor cooled radiation shield)의 세 가지를 사용하고 있다. 열전도 및 열대류를 차단하기 위한 단열은 약 10^{-3} Torr정도의 진공도로 이루어지므로 많은 경우 기계식진공펌프로 생성이 가능하다. 열복사를 차단하기 위해서는 다층단열재와 복사설퉴드가 필요한데, 복사설퉴드는 방사도를 낮추는 표면처리를 필요로 하며, 보통 액체 질소나 기체헬륨등으로 냉각되거나 냉동기의 상단으로 직접 냉각되어야 한다. 다층단

열재(MLI)는 수십겹으로 구성되는 foil형태의 재료로 최근에 그 단열성능이 크게 증가하였다.

Fig. 9는 독일의 BMW사의 수소자동차 시제품에 탑재된 액체수소 저장용기(125 liter)의 대체적인 구성과 추산된 열손실의 크기를 보여주고 있다. 이 용기는 알루미늄 합금 5083을 이용하였고, 진공단열과 복사선풀드 이외에 다층단열재로 최근 개발된 60겹의 알루미늄 포일을 이용하였다. 열유입량이 1 W에 미치지 못하며 액체의 증발량도 2 %/day 이하라고 보고되고 있다.

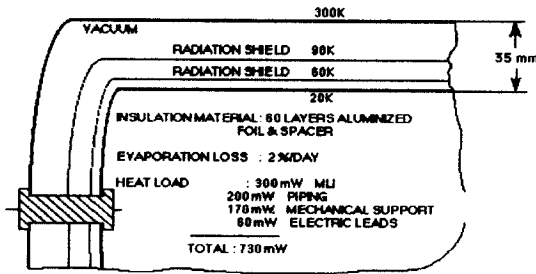


Fig. 9 Thermal Insulation Data of the Cryogenic Storage Vessel (BMW Car)

4. 액체수소 저장용기의 설계

액체수소 저장용기의 가장 중요한 요소는 다른 극저온 저장용기와 마찬가지로 매우 우수한 단열을 해야 한다는 것이다. 그러나 액체수소나 액체헬륨의 경우에는 액체질소, 액체산소의 저장보다도 좀더 우수한 단열이 이루어져야한다. 이는 복사에 의한 유입열이 $Q \propto T^4$ 이므로 내부용기의 온도가 낮을수록 흡수되는 복사열량 Q가 급격히 증가하기 때문이다. 현재 일반적으로 사용되고 있는 극저온 용기의 단열방법으로는 진공단열 (Vacuum Insulation), 분말단열 (Powder Insulation), 다층단열 (MLI: Multi-Layer

Insulation), 증기냉각선풀드 (Vapor-Cooled Shield) 등이 있다.

진공단열은 1892년에 Sir James Dewar 에 의해 개발된 Dewar vessel에 사용된 방법으로 이중 벽 사이를 고 진공 (High-vacuum) 상태로 유지하여 두 가지 열전달 모드 (전도와 대류)를 차단하는 것이다. 용기에 설치되는 지지대 (supports)와 배관 (pipe) 등을 통한 전도열 유입을 무시하면 열은 상온의 외부대기로부터 진공단열된 내부용기로 복사를 통해서만 전달된다. 분말단열은 고 진공을 유지하지 않은 상태에서도 사용이 가능하고 용기의 제작이 용이하기 때문에 대형 저장용기에 사용되고 있으나 단열 성능은 그리 좋지 못하다. 최근에 개발되어 많이 사용되고 있는 다층단열재 (MLI)는 얇은 Mylar필름에 Aluminium을 초박 코팅한 것을 spacer와 겹겹이 쌓아 제작된다. 특별한 spacer없이 필름을 구기거나 embossing하여 접촉점을 최소로 하면서 겹겹이 쌓기도 한다. 다층단열재는 고 진공 ($< 10^{-4}$ torr)하에서 매우 좋은 단열성능을 보인다. 증기냉각선풀드는 외부 열의 유입에 의해 기화되는 수소가스를 용기주위를 감싸면서 돌아 방출되도록 하여 유입되는 열을 차단하는 방법이다. 액체수소 상태에서 기화된 수소가스 역시 매우 낮은 온도이므로 이를 그대로 대기 중에 방출하지 않고 선풀드로 이용하므로 매우 효율적인 방법인 반면 제작이 용이하지 않다.

액체수소 저장용기의 설계는 크게 구조해석과 열해석으로 이루어진다. 구조해석은 허용 압력 등에 따른 내압설계를 위한 것이다. 액체수소 저장용기는 내부압력이 그리 높지 않고 허용압력 이상으로 압력이 높아지면 밸브를 통해 외부로 배출되게 만들어진다. 따라서 액체수소 저장용기의 설계는 열해석이 가장 중요한 설계의 요건이 된다. 본 연구에서는 여러 복합단열 방법들의 성능을 열해석을 통하여 면밀히 분석하여 이를 액체수소 저장용기의 설계에 적용하고자 한다.

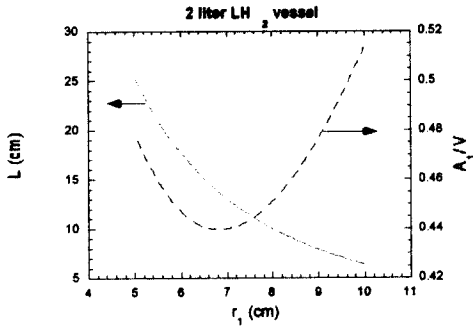


Fig. 10 Variation of surface area as the radius of inner vessel changes.

4.1 고 진공 하에서 다층단열재와 이중 증기냉각셴드를 사용하는 LH₂ 용기

먼저 내부용기는 원통형으로 제작된다. 내부용기의 설계시 단위체적당 내부용기표면적 (A_1/V)은 매우 중요한 설계변수가 된다. 용기의 표면적이 커지면 열 유입량이 증가하기 때문이다. 내부용기의 반경 r_1 에 따른 A_1/V 의 변화를 Fig. 10에 나타내었다. A_1/V 가 최소가 되는 $r_1=7\text{cm}$ 을 2 liter-내부용기의 반경으로 결정하였다. 10%의 여유공간 (ullage volume)을 고려하여 용기의 길이는 $L=15\text{cm}$ 로 하였다.

(1) 병렬형 이중 증기냉각셴드 (Parallel-type Double Vapor-Cooled Shield)

병렬형 이중 증기냉각셴드를 장착한 용기의 개략도를 Fig. 11에 나타내었다. 반경 r_2 와 r_3 의 위치에 이중으로 증기냉각셴드가 설치되어 있고 그사이에는 모두 다층단열재 (MLI)로 채워진 용기이다. 외부 열의 유입에 의하여 내부용기내에서 기화된 수소가스는 r_2 와 r_3 에 설치된 냉각셴드를 각각 독립적인 통로를 통해 내부용기 주위를 흐르면서 외부에서의 열유입을 차단한다. 단열 성능해석을 위하여 내부용기의 온도 T_1 는

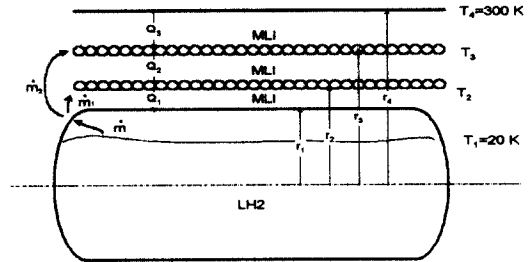


Fig. 11 Combined insulation of MLI and parallel-type DVCS.

20K, 외부용기의 온도 T_4 는 300K로 하고 1 차원 정상상태 열해석을 한다. 초기에 내부용기에는 99.8%의 para-수소가 채워진 것으로 가정한다. 대기압하에서 포화액체수소 (para-수소)의 증발열은 $h_{fg} = 443 \text{ kJ/kg}$ 이다.

Fig. 11에서 볼 수 있듯이 Q_1 은 내부 증기냉각셴드 T_2 에서 내부용기 T_1 로 전달되는 열량을 나타낸다. 액체수소로 유입되는 열량 Q_1 은 액체수소량 \dot{m} 을 기화시킨다.

$$Q_1 = \dot{m}h_{fg} = \frac{2\pi k_t(T_2 - T_1)}{\ln(r_2/r_1)} \quad (1)$$

여기서 k_t 는 다층단열재를 통한 유효열전도도 (apparent thermal conductivity)이다. 고진공 (10^{-4} torr 이하)하에서 층밀도를 30 layer/cm 정도로 하여 다층단열재를 감았을 때 $k_t \approx 0.04 \text{ mW/mK}$ 이다. h_{fg} 는 대기압하에서 액체수소의 증발열이다.

Q_2 는 외부 증기냉각셴드 T_3 에서 내부 증기냉각셴드 T_2 까지 다층단열재를 통하여 전달되는 열량을 나타낸다. Q_2 는 에너지평형에 의해 내부용기로 유입되는 열 Q_1 과 내부용기에서 기화된 수소가스가 내부 증기냉

각셀드를 통과함에 따라 흡수되는 현열 (sensible heat) $\dot{m}_1 \Delta h_1$ 의 합으로 표현된다. \dot{m}_1 은 기화된 전체수소량 \dot{m} 중에서 내부 증기냉각셀드를 통과하는 기화량을 나타낸다.

$$Q_2 = Q_1 + \dot{m}_1 \Delta h_1 = \frac{2\pi k_f (T_3 - T_2)}{\ln(r_3/r_2)} \quad (2)$$

여기서 $\Delta h_1 = C_{p1}(T_2 - T_1)$ 이다.

Q_3 은 상온의 외부용기에서 외부 증기냉각셀드로 전달되는 열량을 나타낸다. 에너지 평형에 의해 Q_3 은 다시 내부 증기냉각셀드로 유입되는 열 Q_2 와 내부용기에서 기화된 수소가스가 외부 증기냉각셀드를 통과함에 따라 흡수되는 현열 (sensible heat) $\dot{m}_2 \Delta h_2$ 의 합으로 표현된다. \dot{m}_2 은 기화된 전체수소량 \dot{m} 중에서 외부 증기냉각셀드로 방출되는 기화량을 나타내며 $\dot{m} = \dot{m}_1 + \dot{m}_2$ 이다.

$$Q_3 = Q_2 + \dot{m}_2 \Delta h_2 = \frac{2\pi k_f (T_4 - T_3)}{\ln(r_4/r_3)} \quad (3)$$

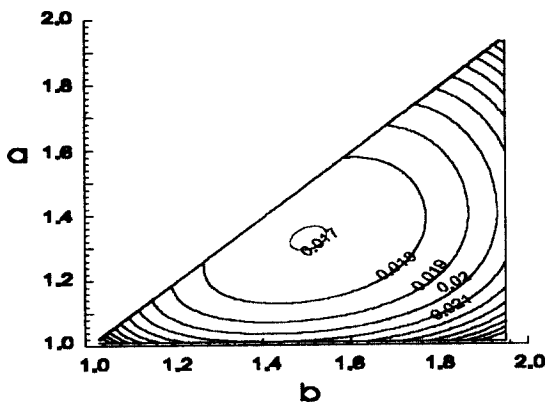


Fig. 12 Distribution of mass flow rate for a parallel DVCS (c=2.0).

여기서 $\Delta h_2 = C_{p2}(T_3 - T_1)$ 이다. (1)식을 (2)식으로 나누어 \dot{m} 을 소거하면 다음 식과 같다. 이때 기화된 para-수소의 비열 C_{p1}, C_{p2} 는 온도 범위 내에서 크게 변하지 않으므로 같다고 가정한다. ($C_{p1} = C_{p2} = C_p = 12.14 \text{ kJ/kgK}$) 또한 기화된 전체수소량중 내부 증기냉각셀드와 외부 증기냉각셀드를 통과하는 량은 같다고 가정한다. ($\dot{m}_1 = \dot{m}_2 = \dot{m}/2$)

$$\frac{\ln(r_3/r_2)}{\ln(r_2/r_1)} \cdot \frac{(T_2 - T_1)}{(T_3 - T_2)} = \frac{h_{fg}}{h_{fg} + \frac{C_p}{2}(T_2 - T_1)} \quad (4)$$

마찬가지로 (1)식을 (3)식으로 나누면

$$\frac{\ln(r_4/r_3)}{\ln(r_2/r_1)} \cdot \frac{(T_2 - T_1)}{(T_4 - T_3)} = \frac{h_{fg}}{h_{fg} + \frac{C_p}{2}(T_2 - T_1) + \frac{C_p}{2}(T_3 - T_1)} \quad (5)$$

기하학적 변수 r_2, r_3, r_4 에 따라 증기냉각셀드에서의 온도 T_2 와 T_3 를 (4)-(5)식을 이용하여 구하고 기화되는 수소량 \dot{m} 을 (1)식을 이용하여 추정할 수 있다.

반경비 $a = r_2/r_1$ 과 $b = r_3/r_1$ 에 대한 기화질량을 \dot{m} 의 변화분포도를 Fig. 12에 나타내고 있다. 주어진 외부용기의 크기 $c = 2.0$ 에 대하여 최소의 기화질량을 보이는 a, b 가 존재함을 알 수 있다. 여기서 얻어진 반경비 a, b 는 병렬형 이중 증기냉

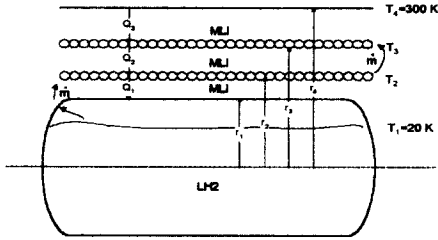


Fig. 13 Combined insulation of MLI and Serial-type Double VCS.

각셜드를 단열방법으로 액체수소 저장용기에 채용했을 경우 가장 중요한 설계변수가 된다. 병렬형의 경우에는 외부용기의 크기에 관계없이 약 35% 부근에 내부 증기냉각셜드 (a)를 장착하고 약 50% 부근에 외부 증기냉각셜드 (b)를 장착했을 때 최소의 기화질량을 얻을 수 있다.

(2) 직렬형 이중 증기냉각셜드 (Serial-type Double Vapor-Cooled Shield)

직렬형 이중 증기냉각셜드를 장착한 용기의 개략도를 Fig. 13에 나타내고 있다. 반경 r2 와 r3의 위치에 이중으로 증기냉각셜드를 설치한 것은 위의 병렬형과 차이가 없다. 다만 내부용기에서 기화된 수소가스가 r2의 내부 증기냉각셜드를 통과한 후 다시 r3에 설치된 외부 증기냉각셜드를 통과하여 외부로 방출되는 점이 다르다. Q1은 (6)식과 같이 내부 증기냉각셜드 T2에서 내부용기 T1로 전달되는 열량을 나타낸다. 액체수소로 유입되는 열량 Q1은 액체수소량 \dot{m} 을 기화시킨다.

$$Q_1 = \dot{m}h_{fg} = \frac{2\pi k_f(T_2 - T_1)}{\ln(r_2/r_1)} \quad (6)$$

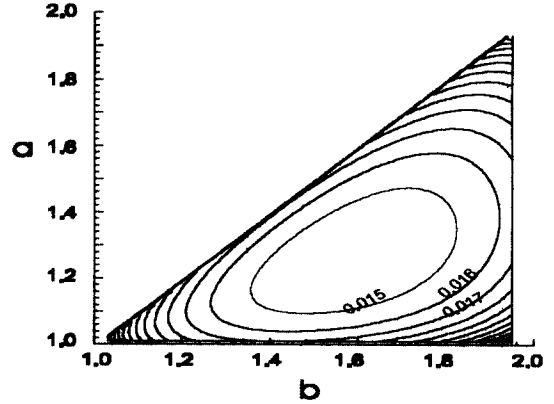


Fig. 14 Distribution of mass flow rate for serial DVCS (c=2.0).

이렇게 기화된 수소가스는 r2에 설치된 내부 증기냉각셜드를 통과하고 나서 다시 r3에 설치된 외부 증기냉각셜드를 통과하여 대기로 배출된다. 따라서 에너지평형에 의해 Q2와 Q3은 다음과 같다.

$$Q_2 = Q_1 + \dot{m}C_p(T_2 - T_1) = \frac{2\pi k_f(T_3 - T_2)}{\ln(r_3/r_2)} \quad (7)$$

$$Q_3 = Q_2 + \dot{m}C_p(T_3 - T_2) = \frac{2\pi k_f(T_4 - T_3)}{\ln(r_4/r_3)} \quad (8)$$

(6)-(8)식을 풀기 위해 (6)를 (7)로 나누어 \dot{m} 을 소거한다. 마찬가지로 (6)식을 (8)식으로 나누면 다음과 같은 식을 얻게된다.

$$\frac{\ln(r_3/r_2)}{\ln(r_2/r_1)} \cdot \frac{(T_2 - T_1)}{(T_3 - T_2)} = \frac{h_{fg}}{h_{fg} + C_p(T_2 - T_1)} \quad (9)$$

$$\frac{\ln(r_4/r_3)}{\ln(r_2/r_1)} \cdot \frac{(T_2 - T_1)}{(T_4 - T_3)} = \frac{h_{fg}}{h_{fg} + C_p(T_3 - T_1)} \quad (10)$$

병렬형 해석과 같은 방법으로 T2, T3에 대해 (9)와 (10)식을 풀고 다시 (6)식을 이용하여 기화질량을 \dot{m} 을 산출할 수 있다.

병렬형과 마찬가지로 기화질량을 \dot{m}_i

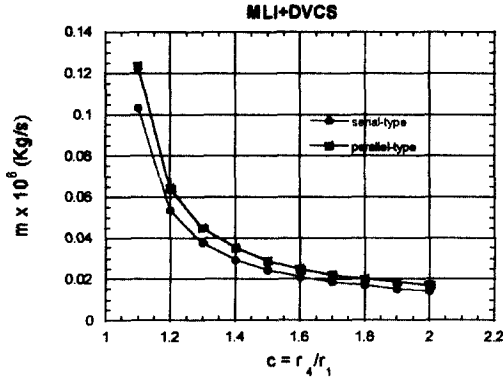


Fig. 15 Comparison of mass flow rate between serial- and parallel-type.

최소가 되는 반경비 $a = r_2/r_1$ 과 $b = r_3/r_1$ 가 존재한다(Fig. 14). 직렬형의 경우에는 r_1 과 r_4 사이의 약 30% 부근에 내부 증기냉각섀드 (a)를 장착하고 약 60% 부근에 외부 증기냉각섀드 (b)를 장착했을 때 최소의 기화손실율을 얻을 수 있다.

최적 조건의 a 와 b 에서 외부용기의 크기 변화에 대한 병렬형과 직렬형의 기화질량을 비교를 Fig. 15에 보이고 있다. 외부용기의 크기가 증가할수록 기화질량은 감소함을 알 수 있다. 직렬형이 병렬형에 비해 약 16% 정도 낮은 기화질량을 나타낸다. 따라서 이중증기냉각섀드를 액체수소 저장용기에 적용할 경우에는 직렬형의 장착이 바람직하다.

4.3 고 진공 하에서 다층단열재와 단일 증기냉각섀드를 사용하는 LH₂ 용기

Fig. 16에 보이는 것과 같이 반경 r_2 의 위치에 단일증기냉각섀드 (Vapor-Cooled Shield)를 설치하고 그 위에 다층단열재를 반경 r_3 의 높이까지 부분적으로 장착한 용기를 나타낸다. 증기냉각섀드 위에만 부분적으로 다층단열재를 감게되므로 용기의 제작이

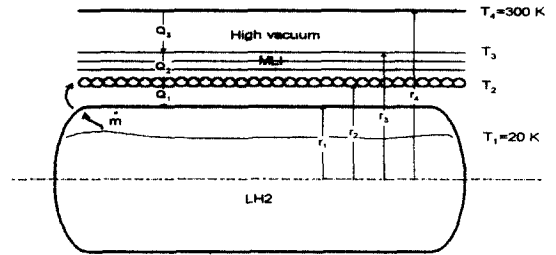


Fig. 16 Combined insulation of partial MLI and single VCS.

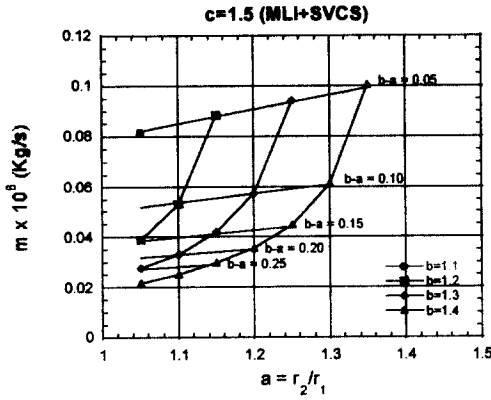
용이하다. Fig. 16에서 Q_1 은 증기냉각섀드 T_2 에서 내부용기 T_1 로 전달되는 복사열량을 나타낸다. 액체수소로 유입되는 복사열량 Q_1 은 액체수소량 \dot{m} 을 기화시킨다.

$$Q_1 = \dot{m}h_{fg} = F_{e1} \sigma A_1 (T_2^4 - T_1^4) \quad (11)$$

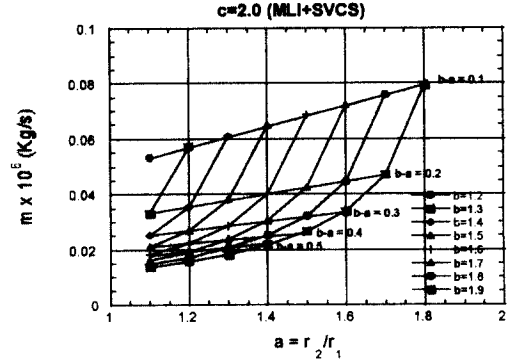
여기서 h_{fg} 는 증발열, F_{e1} 는 방사율계수 (Emissivity factor), σ 는 Stefan-Boltzmann 상수, $A_1 = 2\pi r_1$ 는 $r = r_1$ 에서의 표면적을 나타낸다. Q_2 는 다층단열재의 외부 면 r_3 에서 다층단열재를 통하여 증기냉각섀드 r_2 까지 전달되는 열량을 나타낸다. 에너지평형에 의해 Q_2 는 내부용기로 유입되는 열 Q_1 과 내부용기에서 기화된 수소가스가 증기냉각섀드를 통과함에 따라 흡수되는 현열 (sensible heat) $\dot{m}\Delta h$ 의 합으로 표현된다.

$$Q_2 = Q_1 + \dot{m}\Delta h = \frac{2\pi k_t}{\ln(r_3/r_2)} (T_3 - T_2) \quad (12)$$

여기서 $\Delta h = C_p(T_2 - T_1)$ 이고 k_t 는 다층단열재를 통한 유효열전도도 (apparent thermal conductivity)를 나타낸다. Q_3 은 외부용기에서 다층단열재의 외부표면으로 전



(a) c=1.5



(b) c=2.0

Fig. 17 Variation of mass flow rate as a and b changes.

달되는 복사열량을 나타낸다. 에너지평형에 의해 Q_3 은 Q_2 와 같다.

$$Q_3 = F_{e3} \sigma A_3 (T_4^4 - T_3^4) = Q_2 \quad (13)$$

여기서 F_{e3} 는 방사율계수 (Emissivity factor), $A_3 = 2\pi r_3$ 는 $r = r_3$ 에서의 표면적을 나타낸다. (11), (13)식에서 사용되는 방사율계수 F_{e1}, F_{e3} 는 다음과 같이 정의된다. 증기냉각셀드와 내부 및 외부용기의 emissivity는 각각 0.08, 다층단열재의 emissivity는 0.04로 한다.

$$F_{e1} = \frac{e_1 e_2}{e_2 + \frac{r_1}{r_2} (e_1 - e_1 e_2)} \quad (14)$$

$$F_{e3} = \frac{e_3 e_4}{e_4 + \frac{r_3}{r_4} (e_3 - e_3 e_4)} \quad (15)$$

(13)식의 에너지 평형관계로부터

$$\frac{2\pi k_i (T_3 - T_2)}{\ln(r_3/r_2)} = F_{e3} \sigma A_3 (T_4^4 - T_3^4) \quad (16)$$

(11)식을 (12)식으로 나누어 \dot{m} 을 소거하면 다음 식을 얻는다.

$$\frac{F_{e1} \sigma A_1 (T_2^4 - T_1^4)}{2\pi k_i (T_3 - T_2) / \ln(r_3/r_2)} = \frac{h_{fg}}{h_{fg} + C_p (T_2 - T_1)} \quad (17)$$

따라서 반경 r_2, r_3, r_4 에 따른 T_2 와 T_3 를 (14)-(17)식을 이용하여 구할 수 있고 기화되는 수소량 \dot{m} 을 (11)식을 이용하여 알 수 있다. 반복적인 계산을 통하여 최소의 \dot{m} 를 얻는 r_2, r_3, r_4 를 정하게 된다.

반경비 $a = r_2/r_1$ 과 $b = r_3/r_1$ 에 대한 기화질량을 \dot{m} 의 변화를 Fig. 17에 나타내고 있다. 위에서 언급한 이중증기냉각셀드의 결과와는 달리 최소의 기화질량을 보이는 a, b 는 존재하지 않음을 알 수 있다. 다층단열재 외부 면의 위치 b 를 고정하고 증기냉각셀드의 위치 a 가 증가하면 기화질량 \dot{m} 은 급격히 상승한다. 용기내에 같은 두께

의 다층단열재 ($b-a=const.$)을 장착할 경우에 증기냉각설드의 위치 a 가 내부용기에 가까울수록 기화질량을 \dot{m} 은 완만하게 감소함을 알 수 있다. 또한 같은 증기냉각설드의 위치 a 에 대해 다층단열재의 두께가 증가할수록 \dot{m} 은 감소함을 알 수 있다.

Fig. 18는 외부용기의 반경비 $c=r_4/r_1$ 에 대한 기화질량을 \dot{m} 의 변화를 보이고 있다. 외부용기의 크기 c 는 내부 증기냉각설드와 다층단열재의 두께가 결정되면 전체적인 기화질량에 큰 영향을 주지 않음을 알 수 있다. 따라서 단일 증기냉각설드와 부분적 다층단열재를 채용했을 경우에 외부용기의 크기는 수소의 기화율에 큰 영향이 없으므로 다층단열재의 두께를 결정한 후 이에 맞추어 되도록 작게 하는 것이 좋다. 증기냉각설드의 위치 a 는 내부용기에 가깝게 설치하는 것이 좋고 다층단열재 (MLI)의 두께 ($b-a$)는 두꺼울수록 좋다고 할 수 있다. 그러나 다층단열재를 많이 감게 되면 시스템의 열 용량 (heat capacity)이 증가하여 그 만큼 저장초기에 용기의 cool-down 시간은 늘어나게 된다. cool-down 시간이 늘면 저장 초기에 액체수소가 계속적으로 기화하여 손실이 되므로 적절한 다층단열재의 두께 선택이 요구된다.

4.4 액체수소저장용기의 성능평가

2 liter의 액체수소의 질량은 밀도가 70.79 kg/m^3 이므로 0.14158 kg 이다. 따라서 위의 단열해석에서 구한 기화질량을 $\dot{m}(\text{kg/s})$ 을 기준으로 하루 당 기화손실율 (evaporation loss)을 산출할 수 있다.

Table 2은 본 연구에서 고려한 복합 단열방식들에 대한 기화손실율의 변화를 나타낸다. 참고로 고 진공단열 방법만 적용된 액체수소 저장용기의 기화손실율을 나타내었다. 고전적인 Dewar vessel의 진공단열법

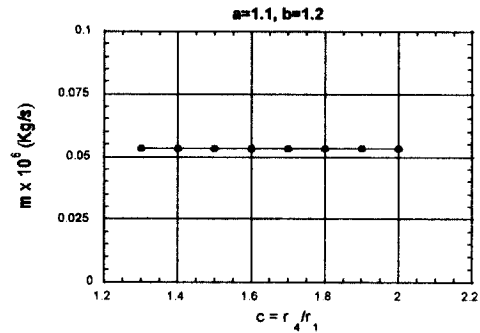


Fig. 18 Variation of mass flow rate for the change of radius of outer vessel.

만이 액체수소 저장용기에 적용된 경우 약 42분만에 2 liter의 액체수소가 모두 기화해 버림을 알 수 있다. 증기냉각설드와 다층단열재를 복합적으로 적용한 경우에는 적절한 장착위치를 선정하면 약 1% / day이하의 성능을 갖는 액체수소 저장용기를 설계할 수 있다.

5. 결론

액체수소를 얻기 위한 수소액화 기술과 액체수소의 저장관련 기술의 내용 및 현황에 대하여 개괄적으로 기술하였다. 수소액화에 필요한 20K이하의 온도를 구현할 수 있는 냉각기술, 수소액화 중에 요구되는 Ortho-para 변환기술, 수소의 정제기술 등에 대한 현황과 액체수소 저장에 요구되는 여러 가지 단열기술에 대하여 간단히 정리하였다. 그리고 실제 액체수소 저장용기에 대한 기본설계 방법을 제시하고 액체수소 저장용기의 설계를 위한 열해석을 수행하였다.

이중증기냉각설드의 경우 병렬형과 직렬형 두 가지를 고려하였다. 단일증기냉각설드

Table 2 Comparison of evaporation loss for various insulations (c=2.0)

단열방법	$a=r_2/r_1$	$b=r_3/r_1$	기화손실율
High vacuum only			100% / 42min
High vacuum + full MLI + DVCS (Parallel)	1.33	1.51	1.04 % / day (optimum)
High vacuum + full MLI + DVCS (Serial)	1.26	1.59	0.86 % / day (optimum)
High vacuum + partial MLI + SVCS	1.10	1.80	0.89 % / day

를 사용한 경우에는 다층단열재를 증기냉각 쉘드의 외부에 부분적으로 감아 장착한 용기의 열해석을 수행하였다.

단일증기냉각쉘드와 부분적으로 감긴 다층 단열재의 복합단열 방법은 제작상의 편의를 위하여 고려되었고 성능은 직렬형의 이중 증기냉각쉘드와 유사하게 나타났다. 이중 증기 냉각쉘드를 장착한 용기는 병렬형과 직렬형 모두 최소의 기화질량율을 보이는 최적의 쉘드위치가 존재하였다. 병렬형의 경우 내부 용기와 외부용기사이의 약 35% 부근에 내부 쉘드를 약 50 % 부근에 외부쉘드를 설치하면 최적의 조건을 얻을 수 있고 직렬형의 경우에는 약 30% 부근에 내부쉘드를 약 60% 부근에 외부쉘드를 설치하면 최적의 조건이 된다. 반면에 단일증기냉각쉘드와 부분적으로 감긴 다층단열재를 장착한 용기는 최소의 기화질량율을 보이는 쉘드위치는 존재하지 않았고 증기냉각쉘드를 내부용기에 가깝게 설치하고 다층단열재를 많이 감을수록 기화손실은 감소함을 보인다. 결론적으로 제작상의 편의와 Cool-down시간의 감소의 관점에서 단일증기냉각쉘드와 부분적 다층 단열재의 선정이 유리할 것으로 보인다.

참고문헌

1. 강병하 공저, 수소액화 및 저장시스템 개발 최종보고서, 1996N-HY02-P-01, 산업자원부, 1999.
2. 김서영, 강병하, 액체수소 저장용기의 열 해석, 한국수소에너지학회지, Vol. 8, No. 2, pp. 57-65, 1997.
3. 김서영, 강병하, 최항집, 극저온액체 저장 용기에서 열전도 차폐단의 영향, 한국수소에너지학회지 Vol. 9 No. 4, pp. 169-176, 1998.
4. 김승현, 장호명, 강병하, “극저온냉동기 예냉 수소액화기의 기초설계,” 공기조화 냉동공학 논문집, 제9권, 제3호, pp. 389-400, 1997.
5. 백중훈, 강병하, 장호명, “수소액화용 직접냉각장치의 설계 및 성능시험”, 한국수소학회지, 제7권, 제2호, pp.121-128, 1996.
6. 백중훈, 강병하, 장호명, “직접냉각에 의한 수소액화장치의 성능실험,” 공기조화 냉동공학 논문집, 제9권, 제3호, pp. 284-291, 1997.

7. 이종태, "수소엔진 및 수소자동차의 개발 현황," 한국수소에너지 학회지, 1992.
8. Allspach, Danes, Peifer and Stanek, Fermi National Accelerator Laboratory, USA, "Design and performance of liquid hydrogen target systems for the fermilab fixed target program," *Advances in Cryogenics Engineering*, Vol.37, 1992.
9. Barron, F.B., *Cryogenic Systems*, 2nd ed., Oxford University Press, 1985.
10. Bracha, M., Loren, G., Wanner, M., "Large scale hydrogen liquefaction in Germany," *Proceedings of the 9th World Hydrogen Energy Conference*, Paris, Vol. 2, pp.1001-1010., 1992.
11. Clausen J., Hofmann A. and Wanner M., "Novel Method for Measurement of The Para-Content of A hydrogen-Stream," *Advances in Cryogenic Engineering*, Vol. 41, pp. 1777-1782, 1996
12. Dancy, D.E., Edeskuty, F.J., Daugherty, M.A., Prenger, F.C., and Hill, D.D., "Hydrogen Vehicle Fueling Station," *Cryogenic Engineering Conference and International Cryogenic Materials Conference*, Conference Abstract, pp.103, 1995.
13. Denton, W.H. and Nicholls, C.M., *Technology and Uses of Liquid Hydrogen*, Pergamon Press, London, pp. 79-105, 1964.
14. Ewald. R. and Kesten, M, "Cryogenic Equipment of Liquid Hydrogen Powered Automobiles," *Advances in Cryogenic Engineering*, Vol. 35, Part B, pp.1777-1781, 1990.
15. Flynn, T. M., *Cryogenic Engineering*, Marcel Dekker, Inc., New York, 1997.
16. Friend, D. G., *NIST Thermophysical Properties of Pure Fluids Version 3.0*, NIST Standard Reference Database 12, U. S. Dep. of Commerce, NIST., 1992.
17. Furuhamada and Fukuma, Musashi Institute of Technology, Japan, "Liquid hydrogen fueled diesel automobile with liquid hydrogen pump," *Advances in Cryogenics Engineering*, Vol. 31, 1986.
18. Giacomazzi and Gretz, Commission of the European Communities, Italy, "Euro-Quebec Hydro-Hydrogen project(EQHHP) : challenge to cryogenic technology," *Cryogenics*, Vol. 33, 1993.
19. Gruszczynski, Gagliani, Thorp, Heim and Swanson, General Dynamics Space Systems Division, USA, "Development and test of a liquid hydrogen propellant tank foam insulation," *Advances in Cryogenics Engineering*, Vol. 37, 1992.
20. Gürsu S. Lordgooei M., Sherifs A. and Veziroglu T. N., "An Optimization Study of Liquid Hydrogen Boil-off Losses," *Hydrogen Energy Process VIII*, Vol. 2, pp. 903-924, 1990.
21. Jurns, Jacobs Saiyed, NASA Lewis Research Center Group, USA, National Aeronautics and Space Administration, USA, "Description of liquid nitrogen experimental test facility," *Cryogenics*, Vol. 32, 1992.
22. Kim, S. Y. and Kang, B. H., Thermal Design Analysis of a Liquid Hydrogen Vessel, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 25, pp. 133-141, 2000.
23. Meier, R. N., Marple, J. R., Lee, C. J., "A Miniature Heat Exchanger for Simultaneous Para-Ortho hydrogen Conversion and Heat Transfer," *Adv. Cryog. Eng.* V. 14, pp. 185-193, 1968.
24. Messer Griesheim GmbH, Wide Neck Liquid Hydrogen Dewar : Technical

- Report, Germany., 1996.
25. Peschka, W., Adv. Cryogenic Engineering, Vol. 39, pp.35-44, 1994.
 26. Ruediger, H., "Design characteristics and performance of liquid hydrogen tank system for motor cars," Cryogenics, Vol. 32, No. 3, pp.327-329, 1992.
 27. Scott, R. B., Cryogenic Engineering, Met-Chem Research Inc., 1963.
 28. Timmerhaus, K. D. and Flynn, T. M., Cryogenic Process Engineering, Plenum Press, 1989.
 29. Walker, G., Weiss, M. and Reader, G., "Small-Scale Liquefaction of Hydrogen", Advances in Hydrogen Energy Progress VIII, Vol. 2, pp.891-902.
 30. Wanner, M., Gross, R., Otto, W., and Patzelt, A., "Concept and Operation of a 4.4 ton/day Liquid Hydrogen Facility," Advances in Cryogenic Engineering, Vol. 39, Part B, pp.1217-1222, 1994.