

초저온 액화가스의 단열

이현철, 강형석, 최성호, 박병휘, 이관희, 손무룡
대성초저온연구소, 경기도 안산

Thermal Insulation for Cryogenic Liquids

H.C. Lee, H.S. Kang, S.H. Choi, B.H. Park, K.H. Lee, M.R. Son
Daesung Cryogenic Research Institute

1. 서론

초저온 상태의 액화가스는 물체를 냉각하거나, 많은 양의 가스를 저장 및 수송을 할 경우에 매우 유용하다. 초저온에서는 상온과는 달리 열에너지가 작아서 소재마다 다양하고도 독특한 물성을 나타내기 때문에 기초연구, 반도체, 우주항공, 초전도, 통신, 화학합성, 유전공학, 의학 등을 포함한 많은 첨단과학 분야에서 사용되고 있다. 특히, 수소, 헬륨 등의 가스를 반도체 산업에서 요구하는 초고순도 가스로 정제하는 장치에 초저온은 유용하게 사용되고 있다.

초저온 액화가스를 액체 상태로 장시간 유지하기 위해서는 상온으로 부터의 열침입을 최대한 차단해야 한다. 이러한 단열기술은 초저온 액화가스의 저장 및 수송 그리고 저온장비를 운전하는 모든 기반시설에서는 필수적인 기술로써, 단열효율은 곧 장비의 운전비용과 직결되어 있으며, 장비의 수명, 관리 등에도 커다란 영향을 미친다. 초저온 단열에는 사용재료와 방법에 따라 고진공단열, 분말(powder) 진공단열, 다층구조(multilayer structure) 진공단열 등으로 구분할 수 있다. 단열방법은 서술한 순서대로 발전되어 왔으며, 단열효율과 단열비용은 후자로 갈수록 높다. 따라서, 단열방법은 가스의 종류, 용도 그리고 단열비용을 고려하여 선택해야 한다.

2. 열전달

온도가 다른 물체들 사이에 열전달이 발생하는 경로는 전도, 대류, 복사가 있으며, 단열재 혹은 단열 공간을 통한 열전달은 복합적으로 이루어 진다. 거시적인 면에서 열전달은 실험적으로 측정하여 결정된다.

$$\dot{Q} = KA \frac{T_2 - T_1}{L} \quad (1)$$

여기에서 K = 열전도도, A = 열전도 단면적, \dot{Q} = 단위시간당 전달된 열량, L = 단열재의 두께, T_1, T_2 = 저온측과 고온측의 온도를 나타낸다.

2.1 기체 열전도

대류가 없다고 가정할때, 이상기체에 의한 열전도는

$$K = \frac{1}{3} m \lambda n \bar{v} C_v \quad (2)$$

m ; 분자량, λ ; 평균자유행로, n ; 단위체적(1cc)당 분자수
 \bar{v} ; 분자의 평균속도, C_v ; 정적비열

(2)식은 $\lambda \propto 1/n$ 이므로 $K \propto m \bar{v} C_v$ 로 나타낼 수 있다. 따라서, 평균자유행로가 단열 공간보다 작으면, K 는 압력과 독립적인 관계를 가짐을 보여준다. 압력이 낮아서 평균자유행로가 단열공간 보다 커지게 되거나 혹은 온도가 상온에 비하여 높거나, 낮으면 실험치에서 많이 벗어난다.

낮은 압력과 온도에서 적용할 수 있는 이론은 Knudsen[1]와 Corruccini[2]에 의하여 유도 및 정리되었다. 동심구, 동축실린더, 평행판에서 열전도양 \dot{Q} 는

$$\dot{Q} = \alpha \frac{\gamma+1}{\gamma-1} \sqrt{\frac{R}{8\pi MT}} P(T_2 - T_1) \quad (3)$$

$$\alpha = \frac{\alpha_1 \alpha_2}{\alpha_2 + \alpha_1(1 - \alpha_2)(A_1/A_2)} ,$$

α_2, α_1 ; 에너지 전달 계수(accomodation coefficient)

A_1, A_2 ; 내, 외조의 면적

$\gamma = C_p/C_v$; 정압, 정적비열의 비

R ; 가스상수, M ; 가스의 분자량, P ; 압력

T ; P 를 측정하는 지점에서의 절대온도

이다. 그림1은 5 liter의 구형단열 tank에 액체산소를 넣어 실험한 결과를 나타낸 것으로, void의 경우를 살펴보면, 대기압에서는 대류에 의한 열전도가 지배적이므로 압력이 하강함에 따라 감소하며, 대류에 의한 열전도가 작아지게 되고 평균자유행로가 단열공간 보다 클 경우에는 (2)식에서와 같이 열전도는 압력의 변화에 무관한 열전도를 보인다. 평균자유행로가 키지는 저압에서는 (3)식에서와 같이 열전도가 급격히 감소한다. 보통 10^{-4} torr 이하이면, 열전도면에서 우수하며, 2×10^{-3} torr 까지는 양호한 편이고, 그보다 높을 경우에는 다시 진공작업을 해야한다.

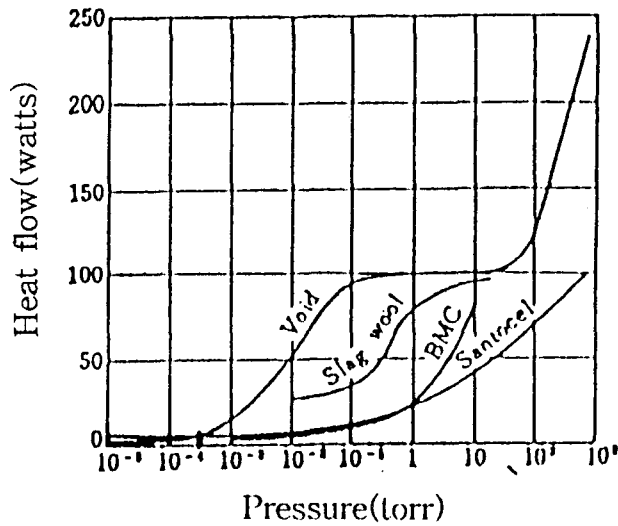


그림 1. 압력에 대한 열전달량의 단열방법에 따른 비교

2.2 복사전도

복사열이 다른 두 개의 판이 있을때, 고온측의 복사열은 저온측에 비하여 월등히 크므로, 복사열에 의한 열전도량은 근사적으로 다음과 같이 나타낼 수

있다.

$$\dot{Q} = A_1 \sigma F_A F_E (T_2^4 - T_1^4), \quad (4)$$

σ ; Stefan-Boltzman 상수 ($5.67 \times 10^{-8} \text{ W/m}^2\text{K}^4$)

여기에서 F_A 는 양면의 동심구조를 나타내는 계수로써, 동심일 경우에는 $F_A = 1$ 이다. 또한, F_E 는 양면의 복사율에 관련된 계수로써 다음과 같다.

$$F_E = \frac{1}{\frac{1}{e_1} + \frac{A_1}{A_2} \left(\frac{1}{e_2} - 1 \right)} \quad (5)$$

여기에서 e_1, e_2 은 저온측과 고온측의 복사율을 나타낸다. 복사율은 재료의 재질과 표면의 거칠기, 그리고 온도에 따라 다르다. 복사율이 작을수록 단열이 우수하므로, 저온용기의 단열에는 복사율이 작은 구리(Cu), 금(Au), 은(Ag), 알루미늄(Al)등을 많이 사용한다[4].

3 고진공단열

고진공단열은 이러한 3가지의 열전달 경로를 차단하기 위하여 1892년 James Dewar에 의하여 "Dewar Flask" 발명과 더불어 설계되었다. 내조와 외조의 2중벽으로 구성되어 있고, 내조와 외조의 접촉면적을 최소화하고, 내조의 외벽과 외조의 내벽을 거울같이 연마하여 고체와 복사에 의한 열전도를 줄이고, 내조와 외조사이를 고진공 상태로 유지하여 대류에 의한 열전도를 제거한다. 이러한 단열방법은 상온에서의 강한 복사열을 감당하기에는 부족한 면이 있으나 제작상의 간편함 때문에 액체질소용 소형 용기에 많이 이용되고 있다.

고진공단열에서 크게 고려되는 점은 상술한 바와 같이 분자의 운동과 복사열이다. 이 단열방법의 장점은 진공배기 시간이 짧으며, 고체에 의한 열전도를 고려할 필요가 없고, 제작이 비교적 간편하며, 유지관리가 용이하다. 단점은 복사열을 줄이기 위해서 내용기 외부와 외용기 내부를 연마하게 되는데, 저온의 액체를 저장시 단열공간에 있던 잔여 분자들이 내조표면에 붙어서, 복사율이 0.02~0.1이던 것을 0.8까지 높힘으로써 복사열이 커진다. 따라서, 잦은 진공배기가 필요하다. 상온의 외조에 의한 복사열을 줄이기 위하여 헬륨저장용기에서는 종종 액체질소를 사용하기도 한다.

4. 진공분말단열

기체운동론에 의한 분자의 평균자유행로 λ 는 단위체적당 분자수 n 에 반비례한다. 단열 공간을 배기시키면, 단위체적당 분자의 수가 감소하게 되므로 λ 는 커지게 된다. 예를들어, $P = 10^{-1}$ torr일 경우 분자의 수는 대기압일 경우와 비교하면 7600배 작으며, 따라서 λ 는 7600배 증가한다. 산소나 질소의 경우, 대기압에서 약 $\lambda = 1 \times 10^{-5}$ cm 이므로, 10^{-1} torr에서 0.076 cm가 된다.

분자의 운동을 제한하기 위한 단열재로는 fiber glass, rock wool, powdered cork, Santocel, perlite등을 주로 사용하고 있다. 이러한 단열재를 단열공간에 채워넣고, 진공배기 시키면, λ 는 쉽게 단열재간의 사이간격보다 커지게 되어 분자들 사이의 충돌 확률이 작아진다. 따라서, 그러므로, 진공단열보다도 훨씬 높은 압력에서는 좋은 단열효과를 볼 수 있다.

그림 3은 전형적인 powder에 의한 단열곡선이다. powder 단열재 자체의 열전도는 매우 작고, 상당량의 대류와 복사를 방지하기 때문에 대기압에서 10 torr까지의 압력에서는 진공단열의 경우와 큰 차이가 없다. 압력이 λ 가 단열재 사이의 간격에 도달할 정도로 낮아지면, 열전도는 급격히 감소하기 시작한다. 압력이 더 낮아지게 되면, 분자들에 의한 열전도는 거의 무시할 정도가 되고, 압력의 변화에는 무관한 열전도를 나타내게 되는데, 주로 고체에 의한 전도와 복사가 기여하게 된다. 고진공단열에서는 10^{-4} torr이하로 떨어져야 단열효과가 있지만, powder에 의한 단열은 10^{-2} torr만 되더라도 단열효과가 나타난다.

상온과 액체질소 온도에서 열전도에 큰 역할을 하는 복사는 powder에 의하여 상당량 차단되어서 단열재 자체의 열전도에 비하여 무시할 수 있을 정도로 작으므로, 전체 열전도는 단열재 자체에 의한 열전도만을 고려하면 된다. 단위시간당 열전도를 \dot{Q} 는

$$\dot{Q} = \frac{K(T_2 - T_1)}{t} A_w \quad (6)$$

으로 표현할 수 있으며, t 는 단열공간의 거리를 나타내며, A_w 는 단열재가 접촉하고 있는 저온부와 고온부의 평균 단열 면적으로써, 기하학적 구조에 따라 결정된다.

$$A_w = (A_2 - A_1) / \ln(A_2/A_1) ; \text{동심 실린더} \quad (7)$$

$$= \sqrt{A_1 A_2} \quad ; \text{ 동심 구형} \quad (8)$$

경관이 반구형(torispherical) 혹은 타원(ellipsoid)의 경우에도 (8)식을 사용한다. 예를들어, 반구형의 경우 D_{1o} , D_{2i} 를 각각 내조의 외부 직경과 외조의 내부 직경이라 할 때, 표면적은 $A = 0.264 \pi D^2$ 이므로, 평균 열전도 표면적은

$$A_{av} = 0.264 \pi D_{1o} D_{2i} \quad \text{반구형 (torispherical) 경관} \quad (9)$$

와 같이 된다. 타원의 경우 표면적은

$$A = \frac{1}{4} \pi D^2 \left(1 + \frac{1-\varepsilon^2}{2\varepsilon} \ln \frac{1+\varepsilon}{1-\varepsilon} \right) \quad (10)$$

이며, 여기에서 D 는 타원의 장축, $\varepsilon = [1 - (D'/D)^2]^{1/2}$ 는 이심률 그리고 D' 은 단축의 길이를 나타낸다. 일반적으로 많이 사용되는 2:1 반타원형 경관의 경우, 즉 $D'/D = 0.5$, $\varepsilon = 0.865$ 이므로 표면적은 $A = 0.345 \pi D^2$ 이고, (8)식에서

$$A_{av} = 0.345 \pi D_{1o} D_{2i} \quad (11)$$

와 같이되고, 여기에서 D_{1o} , D_{2i} 는 각각 내조의 장축 길이와 외조의 장축 길이를 나타낸다. 상온에서는 복사에 의한 열전달이 고체(단열재)에 의한 열전달보다 훨씬크다. 반면에 액체질소온도와 액체수소 혹은 액체헬륨온도 사이에서는 복사열은 상대적으로 작다. 그러므로, 상온에서 액체질소온도까지의 단열에는 단열재를 사용하는 것이 진공단열 자체 보다도 훨씬 효과적이다. 그러나, 액체질소온도보다 낮은 영역에서는 고체의 열전도가 상대적으로 크므로 진공만을 사용한 단열이 효과적이다.

powder에 의한 단열의 대표적인 예로 CE (Cold Evaporator) tank를 들 수 있다. 주로 액체질소, 산소, 알곤 등을 장시간 저장하여 사용할 때 이용되며, 용적의 크기는 3 m³에서부터 수천 m³에 이르기 까지 다양하다. 단열재는 주로 perlite를 사용하고 있으며, 소형 CE의 경우 자연증발량은 1.1%/day(LN2)이며, 대형의 경우 0.5%/day (LN2)이다. LO2나 LAr의 경우에는 잠열이 크기때문에 이보다 작게 나타난다. 대형 CE의 경우 단열공간의 체적이 크기 때문에 고진공상태를 유지하기가 어려워서 단열성능이 점차 떨어지지만, powder 단열을

사용하면, 낮은 진공상태를 유지한다 하더라도 충분한 단열효과를 얻을 수 있기 때문에 많이 사용된다.

이 방법은 비교적 높은 압력에서도 좋은 단열성능을 유지하며, 단열 비용이 저렴하고, 많은 유지관리가 필요하지 않은 장점 때문에 대형의 CE tank 제작에 많이 사용되고 있다. 그러나, 최초 진공배기 작업시 분말과 분말사이에 존재하는 가스들을 배기시키는데 비교적 많은 시간이 소요된다.

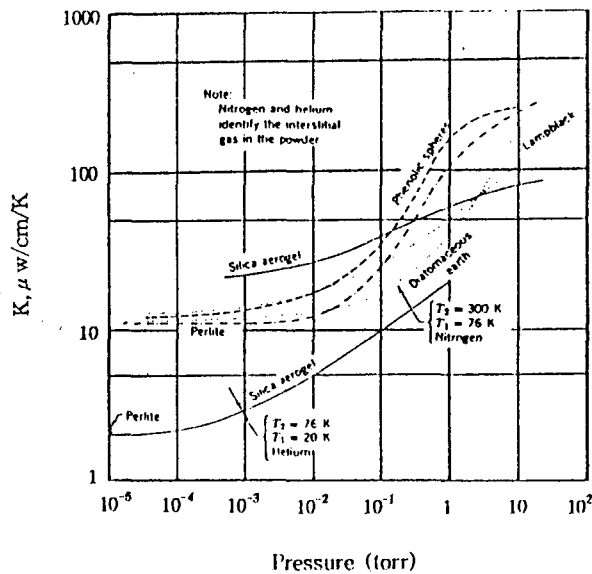


그림 2. powder의 종류에 따른 열전도

4. multilayer 단열

superinsulation이라 불리기도 하는 이 방법은 P. Peterson[3]에 의하여 처음으로 고안된 당시(1991)에는 perlite를 이용한 단열이 많이 사용되고 있었기 때문에 그다지 호응을 얻지 못했다. 우주항공산업과 저온기술의 발전과 더불어 액체헬륨과 액체수소를 많이 사용하게 됨에 따라 이러한 액체의 저장기술을 요구하게 되었고, Linde(USA)와 A.D.L사에 의하여 multilayer 단열에 의한 저장용기가 상품화되기 시작하였다.

multilayer 단열은 고진공단열과 진공분말단열의 장점을 취한 방법으로써,

지금까지 알려진 방법 중에서 가장 성능이 좋다. 저온의 내용기 외부에 여러층의 반사판과 spacer를 감고, 내부 압력을 5×10^{-5} torr 이하로 유지시켜서 복사와 잔류분자들에 의한 열전도를 최소화한다. 반사판으로써는 알루미늄 박막과 구리 박막이 주로 사용되고 있으며, 복사율 ϵ 는 각각 0.02 ~ 0.05, 0.015 ~ 0.05이며, 복사율을 최소화 하기 위해서는 electro-polish를 해야 한다. 표면이 크게 산화된 경우에는 각각 0.31과 0.6으로 반사판으로써의 역할을 할 수 없다. 박막의 두께가 약 $0.2 \mu\text{m}$ 이면, 광선의 투과가 거의 생기지 않기 때문에, 단일 반사판으로 사용이 가능하다. 많이 사용되는 알루미늄과 구리 박막의 두께는 0.01 ~ 0.1 mm 정도이다. spacer는 fiber-glass net, 다공성 종이, glass fabric, nylon net, Mylar 등이 사용되며, 다공성 종이 (Dexter paper, Aspater paper)는 0.1 ~ 1 mm, 그리고 알루미늄과 구리를 박막하는 Mylar의 두께는 0.005 ~ 1 mm 정도이며, 주로 0.03 mm를 사용한다. glass paper는 열전도율이 작아서 유용하지만 가격이 비싸다. superinsulation과 더불어 glass wool도 함께 사용되는 경우있는데 섬유 두께가 보통 1 ~ 100 μm 정도이며, 10 μm 가 많이 사용되고 있다.

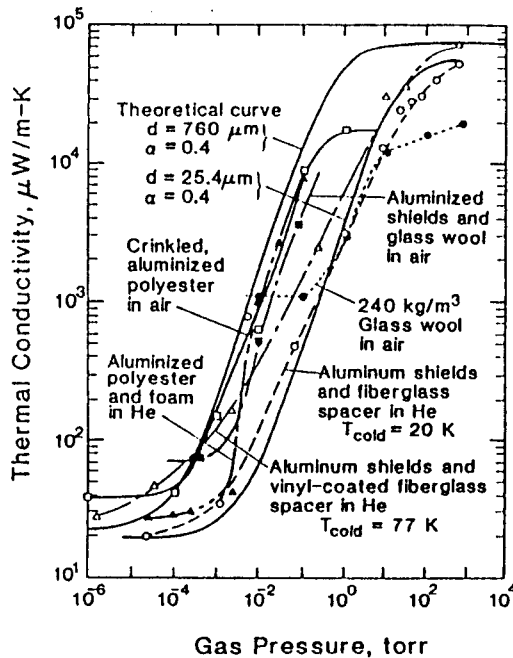


그림 3. 반사판과 spacer에 종류에 따른 multilayer 단일 효과

multilayer 단열 시스템에서의 열전달은 잔류분자 Q_g , 단열재자체 Q_s 그리고 복사 Q_r 에 의하여 발생한다. 진공도가 충분히 낮아서 Q_g 를 무시할 수 있는 경우에 열전도는 spacer와 복사에 의한 열전도만 고려하면 된다. (4)과 (5)식에서 근사적으로 $F_A = 1$, $e_1 = e_2 = e$, $F_e = e/2 - e$ 를 대입하고, 반사판과 spacer를 1매로 하여 점화관계식을 이용하면,

$$K = \frac{1}{N/\Delta x} \left\{ h_c + \frac{\sigma e T_2^3}{2-e} \left[1 + \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^2 \right] \left(1 + \frac{T_1}{T_2} \right) \right\} \quad (12)$$

가 되며, 여기에서 $N/\Delta x$ 는 단위 길이당 단열재 (반사판과 spacer) 수, h_c 는 spacer에 의한 고체 열전도율을 나타낸다. 이 식에서 보듯이 열전달량은 단열재를 감은 밀도를 높여서 어느 한도까지 줄일 수 있으나, 이 한도점을 넘어서 더 감으면 단열재가 팽팽하게 감김으로써 spacer의 고체에 의한 열전도가 $N/\Delta x$ 보다 빨리 증가함에 따라 열전달량이 커지게 된다. 그림6은 전형적인 multilayer 단열성능을 단열재 밀도에 따라 나타낸 것이다. 실제 상황에 이론적으로 유도된 (11)을 적용할 경우 어느정도 차이가 날 수 있다. 예를 들면, (1) spacer의 온도는 층층마다 온도가 다르기 때문에 재질에 따라 열전도율이 달라질 수 있으며, (2) spacer와 반사판간의 접촉정도가 같지 않고, (3) 잔여가스의 종류, (4) 저온액체의 충전에 따른 cryopumping 효과에 의한 압력의 변화 등에 의하여 계산에 사용되는 파라미터들의 값을 정확하게 산정하기가 어렵다.

multilayer 단열 시스템을 고진공 상태로 진공 배기를 할 때에 가스들이 단열재에 갇혀서 빠져나오기가 어려운 경우가 많다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 보통 단열재에 작은 구멍들을 뚫어서 진공배기가 용이하게 한다. 또한, 저온에서 흡착 능력이 뛰어난 흡착제를 설치함으로써 시스템의 표면에서 방출되는 가스들을 흡착하여 오랜 시간에 걸쳐 사용하더라도 고진공 상태를 유지시킬 수 있다.

multilayer 단열은 단열성능이 뛰어나고, powder 진공단열에 비하여 매우 가볍고, 내부압력이 안정한 장점이 있어서 CE tank나 액체수소, 액체네온, 액체헬륨 등의 저장용기에 많이 사용되고 있다. 그러나, 같은 단열 성능을 나타내는 다른 단열방법과 비교하여 비용이 높고, 복잡한 구조물에 사용하기가 어려우며, 단열공간의 진공도에 훨씬 민감하다.

6. 결론

초저온 액화가스의 수요가 증가함에 따라 초저온 단열 기술에 관하여 관심이 높아지고 있다. 초저온 액화가스의 저장, 수송을 위한 저장용기, 탱크로리, 파이프라인 등의 단열에 많이 사용되고 있는 여러 가지 단열방법에 대하여 이해를 함으로써 초저온 가스 분야의 산업적 발전을 도모할 수 있을 것이다.

초저온 단열은 상온과 초저온 사이에서 분자의 운동, 고체에 의한 전도 및 복사 등에 의한 열전달 경로를 차단하여 열침입을 최소화하는 것을 말한다. 열전달 경로를 차단하기 위한 방법으로 고진공단열, 진공분말단열, multilayer단열 등이 있으며, 사용 용도와 비용에 따라 어떤 방법을 선택하여 사용할 것인지를 결정해야 한다. superinsulation이라 불리는 multilayer단열은 단열성능이 우수하고, 무게가 가벼워서 가장 우수한 단열방법으로 여겨지고 있으나 단열을 위한 비용이 비교적 높은 편이다.

진공단열기술은 미국의 우주항공산업의 연구개발과 더불어 많은 발전을 해왔다고 생각한다. 저온공학기술을 발전시키기 위하여 노력하고 현재와 같은 단열기술에 이바지한 많은 과학자들에게 경의를 표시하고 싶다.

참고문헌

1. M. Knudsen : "Radiometer Pressure and Coefficient of Accomodation", A.F. Hast and Son, Copenhagen, Denmark (1930)
2. R.J. Corruccini : Chem. Engr. Prog., 53, 262 & 342 (1957)
3. P. Peterson : Swedish technical research council report, no. 706, 151 (1958)
4. T.M. Flynn : "Cryogenic Engineering", Marcel Dekker, Inc. (1997)
5. Randall Barron : "Cryogenic Systems", McGraw-Hill, Inc (1966)