

초저온액화가스 저장탱크 내에서의 액화질소의 거동

박병휘·이현철·박두선·손무룡
대성산소(주) 초저온연구소

Behavior of Liquid Nitrogen in the Cryogenic Storage Tank

Byung Whee Park·Hyun Chul Lee · Doo Seon Park and Moo Ryong Son
Daesung Cryogenic Research Institute, Daesung Sanso Co., Ltd.

1. 서론

초저온액화가스 저장탱크 내에 액화가스를 충전하여 밀폐하여 방치하면 외부로부터의 열침입에 의해 탱크내부의 압력은 점차로 상승하게 된다. 만일 어떤 이유에서든 안전밸브가 작동하지 않거나 가스를 외부로 방출하여 압력을 낮추어 주지 않으면 결국 탱크의 압력은 과도하게 상승하여 파열하게 된다. 그런데 여기서 탱크내부의 압력이 상승하게 되는 메카니즘이 대부분의 사람들이 생각하는 것처럼 그렇게 단순하지 않다. 아마 대부분 외부로부터의 열침입에 의해 탱크 내부에 충전되어 있는 액화가스가 기화됨으로써 압력이 상승하는 것으로 너무도 당연하게 믿고 있을 것이다. 그러나 그것은 탱크에 충전된 액화질소의 양에 따라 달라진다. 즉 탱크에 충전된 액화질소의 양이 어느 정도 이상이 되면 탱크내부의 온도가 상승함에도 불구하고 액체의 기화가 일어나는 것이 아니라 도리어 액화가 일어나기도 하고, 또는 기화가 일어나다가 어느 압력이상에 도달하면 다시 액화가 일어나기도 한다. 어떤 경우에는 액면의 높이가 증가함에도 불구하고 액체의 기화가 일어나는가 하면, 기화가 일어남에도 불구하고 액면의 높이가 일정하게 유지되기도 한다. 물론 탱크 내부의 압력은 액체의 충전량에 관계없이 외부로부터의 열침입에 의해 시간이 경과함에 따라 계속해서 상승한다. 이렇듯 탱크내부에 저장되어 있는 액화가스의 거동은 우리가 쉽게 생각하고 있는 모습으로 행동하지 않기 때문에 자칫 잘못하면 엉뚱한 방향으로 해석될 수도 있다.

본 논문에서는 초저온액화가스 저장탱크 내에서의 액화질소 거동에 대해서 정확하게 밝혀 가스를 취급하는 사람들이 제대로 이해토록 함으로써 안전사고를 사전에 방지하는데 그 목적이 있다. 여기서는 5ton 규모의 액화질소용 저장탱크에 대하여 예를 들어 설명하였다. 탱크에 액체가 충전된 정도에 따라 시간이 경과함에 따라 탱크내부의 압력 및 온도는 어떻게 변하며, 액체와 기체의 조성은 어떠한지, 즉 액체의 기화가 일어나는지 아니면 액화가 일어나는지 등을 상세하게 살펴보았다.

2. 이론

액화가스 저장탱크는 시간이 경과함에 따라 외부로부터의 열침입에 의해 Fig. 1과 같이 탱크 내부의 온도, 압력 및 액상부와 기상부의 가스의 양이 달라진다.

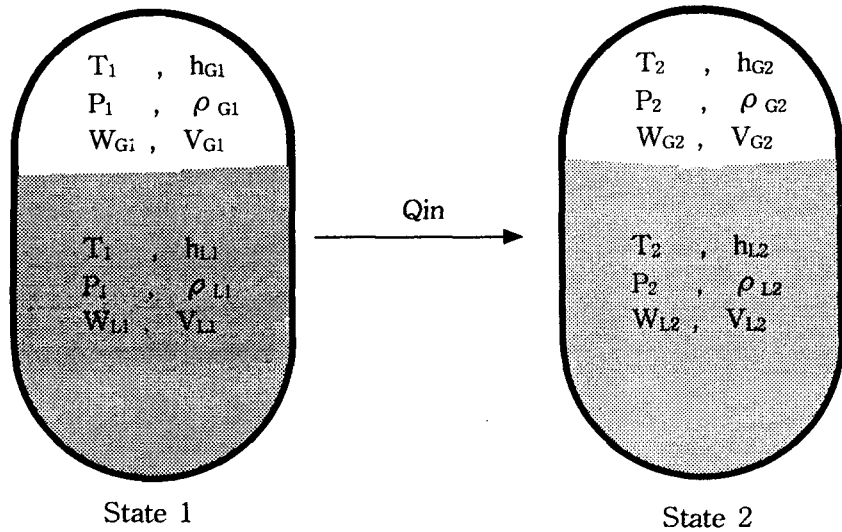


Fig. 1. Change of the tank from State 1 to State 2.

Fig. 1에서 각 기호들은 다음을 의미한다. 첨자에서 1,2는 각각 State 1과 State 2를 나타낸다.

- T : 탱크 내부의 온도
- P : 탱크 내부의 압력
- WL: 액상부 가스의 무게
- WG: 기상부 가스의 무게
- hL: 액상부 가스의 단위질량의 엔탈피
- hG: 기상부 가스의 단위질량의 엔탈피
- ρ_L : 액상부 가스의 밀도
- ρ_G : 기상부 가스의 밀도
- VL: 액상부 가스의 부피
- VG: 기상부 가스의 부피
- $V=V_G + V_L$: 탱크 전체의 부피
- Qin: 외부로부터의 열침입량

Fig. 1으로부터 각 상태의 물질 및 에너지 수지식을 세우면 다음과 같다.

$$\rho_{L1}V_{L1} + \rho_{G1}V_{G1} = \rho_{L2}V_{L2} + \rho_{G2}V_{G2} = W_{L1} + W_{G1} = W_t \quad (1)$$

$$W_{L1}h_{L1} + W_{G1}h_{G1} + Q_{in} = W_{L2}h_{L2} + W_{G2}h_{G2} - V(P_2 - P_1) \quad (2)$$

밀폐된 탱크에 대해 식(2)과 같이 에너지 수지식을 세울 수 있는가를 확인하기 위해 전 과정을 아래에 풀이하였다.

열역학 정의식¹⁾으로부터

$$dE = dQ - dW \quad (3)$$

여기서

dE=탱크내부 전체가스(기체+액체)의 내부 에너지 변화량

dQ=외부로부터의 침입열량

dW=전체의 계(기체+액체)가 한 일의 변화량

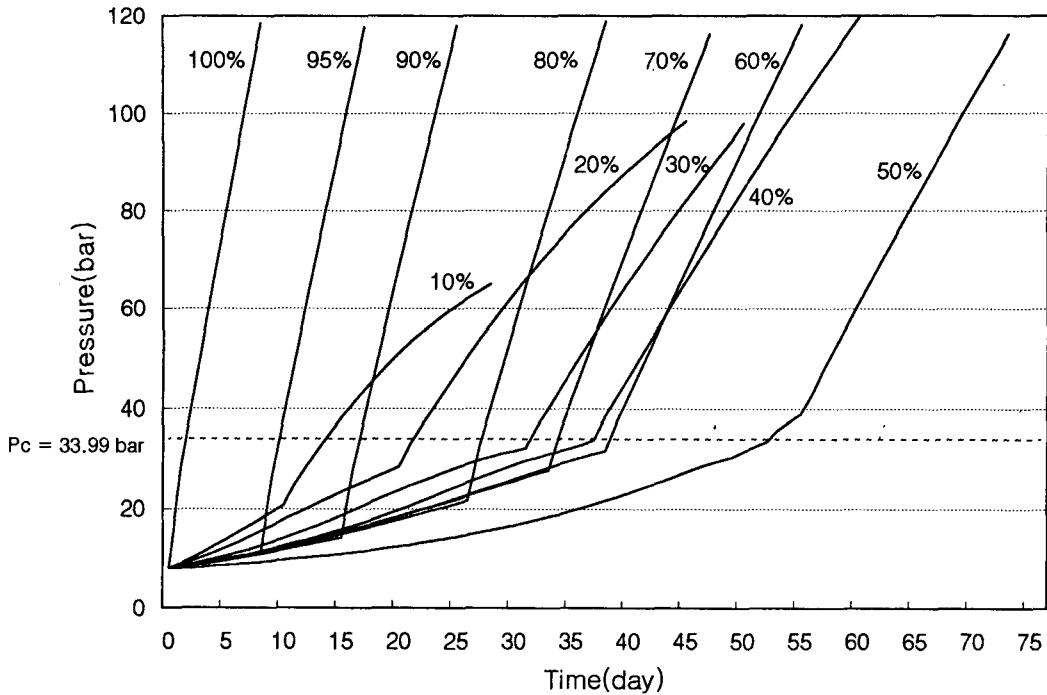


Fig. 2. Pressure profiles at different liquid levels.

기까지 걸리는 시간이 길어지고, 50-10% 사이에서는 충전량이 적을수록 그 시간이 짧아진다. 충전후 초기 압력상승률은 액체 충전량이 100-60% 사이에서는 별다른 차이를 나타내지 않지만 50-10% 사이에서는 액체의 충전량이 적을수록 압력상승률이 커지는 것으로 나타났다. 그러나 압력이 급상승하는 구간에서는 10-100%의 모든 경우에 액체의 충전량이 적을수록 압력상승률이 낮아지는 것으로 나타났다. 액체의 충전량이 30% 이하로 매우 적은 경우에는 압력이 급상승하는 구간에서의 압력상승률이 시간이 경과할수록 둔화되는 양상을 나타내었다.

3-2. 저장탱크 내부의 액체 및 기체의 비율

외부로부터의 열침입에 의해 저장탱크 내부의 압력 및 온도 변화와 함께 액체 및 기체의 비율이 변한다. 탱크 내부에 충전된 액체의 양에 대해 시간경과에 따른 액체의 비율을 부피로서 Fig. 3에 나타내었다.

Fig. 3에서 탱크에 충전된 액체의 부피가 50% 이상일 때에는 시간이 지남에 따라 액면의 높이(Liquid Level)가 높아진다. 충전된 액체의 비율이 약 43%가 되면 시간이 경과하여도 액체부피의 비율은 거의 일정하다. 즉 액면의 높이가 일정하게 유지됨을 의미한다. 물론 액체의 충전량이 30% 이하에서는 시간이 지남에 따라 액면이 낮아진다. 그런데 40%인 경우에는 한 참 동안 약간의 부피의 증가를 보이다가 다시 서서히 감소하며 임계점 부근에서 급격한 감소를 나타낸다.

3-3. 저장탱크 내부의 액체 및 기체의 거동

여러 가지 액체 충전률에 대한 시간 경과에 따른 탱크 내부의 압력, 온도, 액체 및 기체의 부피와 무게의 변화 등으로부터 탱크 내부에서 일어나는 현상들을 파악할 수 있다.

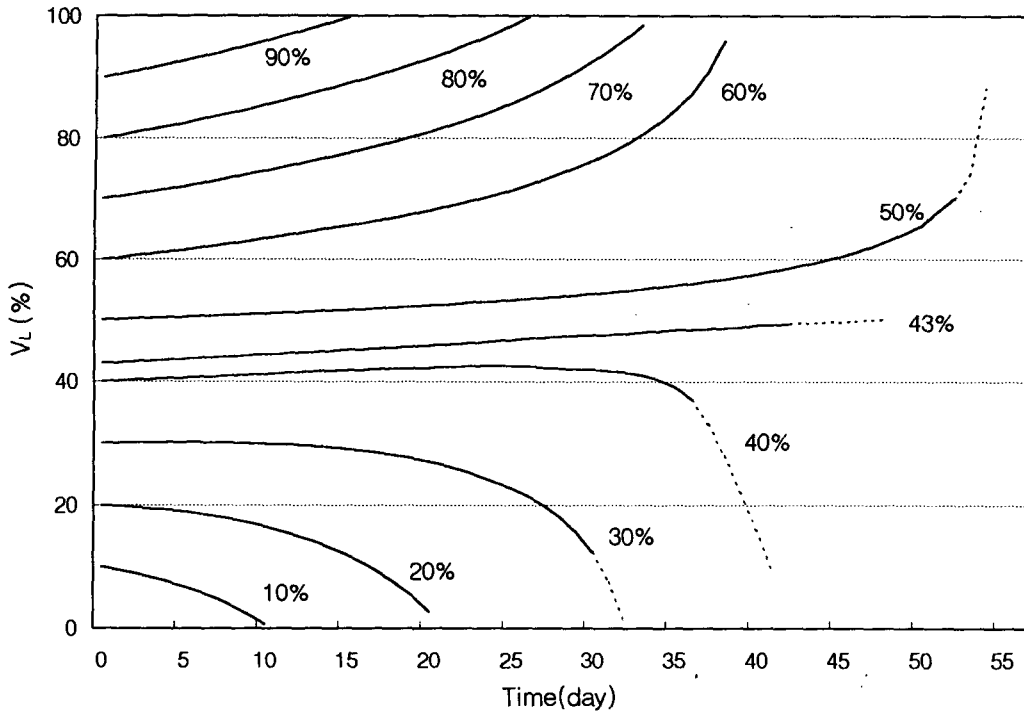


Fig. 3. Liquid volume profiles at different liquid levels.

먼저 시간에 따른 액면의 변화 그래프(Fig. 3)로부터 액충전량이 60% 이상인 경우, 시간이 경과함에 따라 액면은 계속 증가하여 탱크 내부가 액으로만 가득차게 된다. 탱크가 액으로 가득차면 압력은 급격히 증가한다. 액충전량이 많을수록 액체로 가득차게 되는데 걸리는 시간은 짧아지고 압력상승률 또한 커지게 되는데, 액충전량은 탱크가 액으로 가득차는데 걸리는 시간에는 크게 영향을 미치지 않지만 탱크가 액으로 가득찬 후의 압력상승률에는 그렇게 큰 영향을 미치지 않는다. 탱크 내부의 액체의 부피가 증가하여 탱크가 액으로 가득찬다고 하는 사실은 미국의 TAI (Technology Application Inc.)사의 자료²⁾에 의해서도 확인이 가능하다.

액충전량이 50%인 경우, 시간에 따라 액면이 서서히 증가하다가 탱크 내부의 온도 및 압력이 임계점 부근에 가까워지면 급격한 변화를 나타낸다. 탱크에 충전된 가스의 밀도(액체와 기체의 무게를 합하여 탱크의 부피로 나눈 값)가 임계밀도(314.03 kg/m^3)와 같아지는 양은 $7.0 \text{ kgf/cm}^2(\text{g})$ 에서 43% 충전되었을 때이며(1기압일때는 38.5%), 따라서 이론적으로 보면 43%보다 많이 충전된 경우에는 탱크의 액면이 서서히 증가하여 임계점 부근에서 탱크가 액으로 가득찬 뒤 초임계상태로 되며, 그 이하 충전된 경우에는 액면이 서서히 감소하여 모두 기체로 된 뒤 초임계상태로 된다. 그러면 여기서 43% 이상 충전된 경우에는 시간이 경과함에 따라 기상부의 가스가 액화하여 액면이 높아지게 되는가? 반드시 그런 것은 아니다. 액이 90% 충전되어 있는 경우에는 기상부의 가스가 계속해서 액화를 일으키지만, 70-80% 충전량에서는 초기에는 액상부의 액체가 약간씩 기화된 뒤 탱크내부의 압력이 높아지면 다시 기상부의 기체가 액화되는 현상을 나타낸다. 이론적으로 보면 43% 이상의 충전량에서는 결국 임계점까이에서 탱크가 액으로 가득차게 되므로 짧은 시간동안 만이라도 기상부의 기체가 액화된 뒤 초임계상태로 될것으로 보여진다. 그러나 실제로 43-60% 충전량 범위에서는 임계점부근까지는 거의 계속적으로 탱크내의 액체가 기화되는 현상을 나타낸

다. 이처럼 탱크내의 액면이 높아짐에도 불구하고 액체가 기화되는 현상은 아이러니한 것처럼 보이지만 실제로 액면이 높아지는 이유가 기상부 가스의 액화에서 기인하는 것이 아니라, 탱크 내부의 온도가 높아짐에 따라 액체의 부피가 증가(밀도가 감소)하기 때문이다. 결국 임계밀도와 같은 43% 충전의 경우, 온도증가에 의한 액체의 부피증가 만큼의 액체는 기화되어 일정한 액면을 유지하다가 임계점에 도달하면 기상과 액상을 구분할수 없는 초임계상태로 된다. 이때에는 온도가 임계온도에 도달하면 압력 역시 임계압력에 도달한다. 그러나 43% 보다 많이 충전되어 있는 경우에는 압력이 임계압력에 도달하여도 온도는 임계온도보다 낮은 상태에 있게되고, 충전량이 많을수록 임계압력 도달시점에서의 온도는 임계온도보다 낮아지게 된다. 반대로 43% 이하 충전시에는 온도가 임계온도에 도달하여도 압력은 임계압력보다 낮으며, 충전량이 적을수록 임계온도 도달시점에서의 압력은 임계압력보다 낮아진다

4. 결론

밀폐된 초저온 액화가스 저장탱크에 액체의 충전량에 따른 탱크 내부에서의 여러 가지 변화에 대해 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1] 탱크에 충전된 가스의 밀도가 임계밀도(314.03 kg/m³)보다 클 때, 시간이 경과함에 따라 액체의 부피는 계속 증가하여 탱크 내부는 액으로만 가득찬 후 초임계상태에 도달하는 과정을 거치며, 임계밀도보다 작을 때는 액체의 부피가 계속 감소하여 탱크 내부가 기체로만 가득찬 후 초임계상태에 도달하는 과정을 거친다. 임계밀도와 같은 경우, 액면의 높이가 일정하게 유지된 채 온도, 압력이 증가하여 초임계상태에 도달된다.

2] 탱크 내부가 액체로 가득차게 되는 과정은 좀더 복잡한 양상을 나타내는데 액충전량에 따라 다음과 같은 현상을 나타내었다.

- 90% 이상일 때: 탱크 내부의 온도상승으로 액체의 부피증가와 함께 기상부 가스의 액화가 일어난다.
- 60-80%일 때: 탱크 내부의 온도상승으로 액체의 부피증가함에도 불구하고 충전 초기에는 액체가 기화되는 현상을 나타내다가 탱크 내부의 압력이 높아지게 되면 기상부 가스가 다시 액화된다.
- 50% 부근일 때: 초기에는 거의 일정한 액면을 유지함에도 불구하고 액체는 기화되며, 시간이 지남에 따라 액체의 부피가 서서히 증가하여도 액체는 계속 기화된다. 압력과 온도가 임계점에 가까워 지면 급격한 액면 증가를 가져오고, 곧 초임계상태에 이르게 된다.

3] 탱크 내부에 충전된 가스의 밀도가 임계밀도와 같으면 액면은 일정하게 유지되지만 액체는 계속해서 기화되어 액체의 무게가 감소한다. 따라서 액면이 일정하게 유지되는 것은 온도상승에 의한 액체부피의 증가에 기인한다.

4] 탱크 내부에 충전된 가스의 밀도가 임계밀도보다 작으면 액면의 감소가 일어나며 이것은 액체의 기화에 의한 것이다.

5] 액체의 기화는 액충전량이 적을수록 빠르게 진행된다.

참고문헌

- 1] R. F. Barron, "Cryogenic Systems", 2nd Ed., Oxford Univ. Press, New York, 1985.
- 2] Technology Application Inc., "Storage Tank Self Pressurization", Cryogenic Engineering Summer Session Short Course, July 14-17, 1997.