

## 밀폐된 공간에서 초저온 액화가스의 거동

이현철, 강형석, 박두선, 손무룡  
 대성초저온연구소, 경기도 안산

### Behavior of cryogenic gases in a closed space

H.C. Lee, H.S. Kang, D.S. Park, and M.R. Son  
 Daesung Cryogenic Research Institute

hcllee@gastopia.co.kr

**Abstract** - The behavior of cryogenic liquid stored in a closed cryogenic tank has been studied at various liquid levels, as a function of pressure and temperature on time, assuming heat leak(NER) is 0.7%/day. The pressure depends, as expected, on the liquid-vapor ratio in a tank. The calculation shows that if liquid level is as high as 90%, much higher than the critical volume ratio, in a closed tank of designed pressure 11 bar, it takes 5.4 to 15 days for the entire volume of the tank to be filled with liquid and 11 to 22 days for the tank to be exploded. If a closed tank is full of liquid, it is extremely dangerous because of abrupt pressure increase so that the safety devices are necessary to vent out pressurized gas. These phenomena can be explained with the liquid heat capacity, latent heat and compressibility.

#### 1. 서 론

얼마 전 국내에서는 처음으로 일반고압가스인 액화질소 저장탱크가 과도한 압력상승에 의해 파열되는 사고가 발생하였다. 이른 새벽에 외떨어진 곳에서 사고가 발생하였기 때문에 다행히 인명피해는 없었으나 공장건물의 일부가 크게 파손되는 등 물적 피해가 있었다. 파열된 탱크의 파편이 수백m에 걸쳐 여기저기 비산된 것으로 미루어 그 위력이 엄청남을 실감케 한다. 이번 사고는 6-7년 전 일본의 북해도 어느 식품공장에서 발생한 사고[1]와 여러 가지 면에서 아주 비슷한 결과를 보여주고 있다. 지금까지 일반인들에게 안전하다고 여겨져 왔던 액화질소의 경우에도 그 특성을 제대로 이해하지 못하고 취급하면 크나큰 재해를 가져올 수 있음을 보여준 예라 하겠다.

초저온액화가스 저장탱크 내에 액화가스를 충전

하여 밀폐하여 방치하면 외부로부터의 열침입에 의해 탱크내부의 압력은 점차로 상승하게 된다. 만일 안전밸브가 작동하지 않거나 가스를 외부로 방출하여 압력을 낮추어 주지 않으면 결국 탱크의 압력은 과도하게 상승하여 파열하게 된다.

열역학적으로 탱크에 충전된 액화가스의 양이 임계밀도 보다 적으면 열침입에 의한 액화가스의 온도가 상승하게 되고 액체가 기화되면서 압력도 상승하게 된다. 그러나 임계밀도 보다 많은 양이 충전된 경우에는 압력상승에 의하여 기체의 밀도는 커지지만 액체는 반대로 온도상승에 의하여 밀도가 작아진다. 즉, 액체의 레벨이 상승하게 된다. 이러한 현상은 액체의 부피팽창과 더불어 열역학적인 평형을 이루기 위하여 기체가 액화되면서 발생한다. 따라서 임계밀도보다 많은 양을 충전할 경우 닫힌 탱크 내부의 압력은 열침입에 의하여 계속적으로 증가하게 되고 결국에는 탱크 내부 전체에 액체로 가득 차게 된다. 액체의 압축률이 작기 때문에 이 순간부터 압력은 급격하게 상승하게 되어 탱크가 파열할 수 있게 된다.

본 논문에서는 초저온액화가스 저장탱크 내에서의 액체질소의 거동을 열침입에 대한 온도상승과 압력상승에 대하여 수치대입법을 사용하여 계산 및 분석하였으며, 산업현장에서 저장탱크에 대한 이해를 돕고자 하는데 목적이 있다.

#### 2. 열역학적 이론

가스의 상변화는 열역학적인 에너지 밸런스에 의하여 결정된다. Fig.1은 질소가스의 등온곡선을 나타낸 것인데, 가스의 상은 용기 내부에 담겨있는 가스의 양에 의하여 결정된다. 용기내에 액체 혹은 기체의 단일 상을 가지지 않는 경우에는 Fig.1에서와 같이 2개의 상이 공존하게 되는데, 충전된 가스의 양이 전체 부피에 대한 밀도가 임계밀도 보다 작은 경우 즉, 액체의 양이 부피 비율로 약 38.5%(편의상 임계충전량) 보다 적게 충전된 경우에는 Fig.1에서 우측 영역의 B지점에 놓이게 된다. 외부로부터 열침입이 발생하면 압력

과 온도가 상승하게 되므로 초기의 B상태는 포화 곡선상의 E'과 만나게 된다. 즉, 액체가 기화하여 탱크 내부 전체가 기체로 차게 된다. 열침입이 계속되면 탱크 내부의 기체 압력은 계속적으로 상승하여 E'에서 E로 이동하게 된다. 이것은 탱크 내부의 모든 액체가 기화되어 단일 상이 됨을 의미한다. 반면에 가스의 밀도가 임계밀도보다 크면 Fig.1에서 좌측 영역의 A지점에 놓이게 되는데, 위에서 상술한 바와 같이 압력과 온도가 상승함에 D'의 포화곡선을 만나게 된다. 그러나, 이 경우에는 탱크 내부에 기체가 아닌 액체의 단일 상으로 가득 채워지게 된다. 다시 말하면, 열침입에 의하여 온도가 상승함에 따라 액체의 부피가 증가하게 되고 기체는 압력에 따른 밀도를 맞추기 위하여 어느 순간부터 액화되기 시작하고 결국에는 탱크 내부 전체가 액체로 차게 됨을 의미한다.

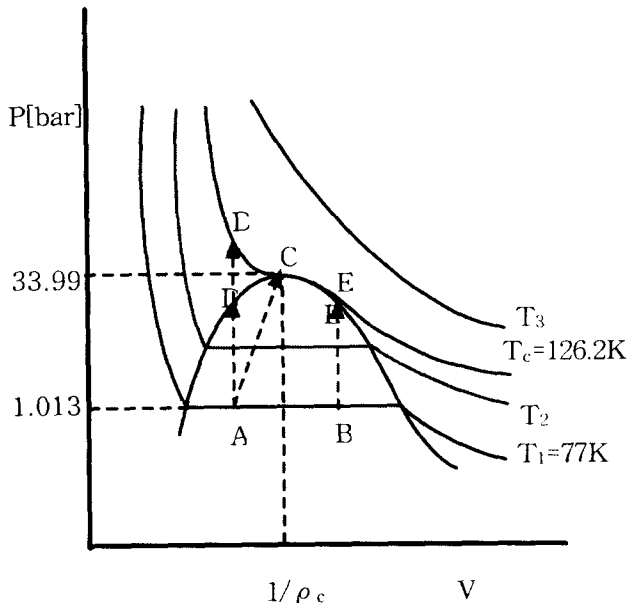


Fig. 1. Isotherm of nitrogen.

이러한 개념은 열역학적으로 아주 자명함에도 불구하고 산업현장에서는 항상 기체가 증발하여 압력이 상승하는 것으로 잘못 인식하는 경우가 많다. 예를 들면, 탱크 내부에 액체가 70% 정도 채워진 경우 장시간 방치하면 압력 상승과 더불어 액면이 상승하는 것을 레벨게이지를 통하여 쉽게 관측할 수 있는데, 이것을 게이지의 잘못으로 오인하는 경우가 있다.

Fig. 1의 열역학적인 경로는 밀폐된 공간에서 전체의 부피는 변하지 않으면서 지속적인 열침입에 의하여 액체가 탱크 내부에 100% 찰 수 있음을 의미한다. 또한, 액체의 압축률은 기체에 비하여 매우 작으므로 열침입에 의하여 압력이 급격히 상승하게 된다.

가스의 밀도가 임계밀도보다 큰 경우 액화되는 기체의 질량을  $m$ , 하루 열침입량을  $Q_{ext}$  그리고 전체질량을  $M$ 이라 하면, 열침입 전과 후의 에너지 밸런스는 다음과 같다.

$$Q_{ext} + mL = C_{vl}(M_l + m)\Delta T + C_{vg}(M_g - m)\Delta T,$$

$$Q_{ext} = C_{vl}(M_l + m)\Delta T + C_{vg}(M - M_l - m)\Delta T - mL \quad (1)$$

여기에서  $M_l$ ,  $M_g$ 는 열침입전의 액체, 기체의 질량이고,  $C_{vl}$ ,  $C_{vg}$ ,  $L$ 은 열침입 후의 액체, 기체의 정적비열 및 잠열이며,  $\Delta T$ 는 열침입 전과 후의 온도차이다. 이러한 과정은 기-액의 포화곡선을 따라 진행되며, 포화점에 따라 밀도가 다르다. 즉 액화되는 기체의 질량은 포화곡선상의 기체의 밀도를 고려하여 계산할 수 있다.

$$(V_{gi} \times \rho_g(P_i) - m) / V_{gf} = \rho_g(P_f)$$

혹은

$$m \approx V_{gi}(\rho_g(P_f) - \rho_g(P_i)) \quad (2)$$

여기에서  $P_f$ ,  $P_i$ ,  $V_{gi}$ ,  $V_{gf}$ 는 각각 기체의 초기와 최종 압력 그리고 부피,  $\rho_g$ 는 기체의 밀도를 나타낸다. (1)과 (2)식은 산술적으로 계산하기 어려우므로 질소가스의 포화곡선을 이용하여 밀도와 압력을 대입하는 수치대입법을 사용할 수 있다. 여기에서 계산된  $P_f$ 와  $m$ 을 사용하여 증가된 액체의 부피  $V_l$ 는 다음과 같이 계산할 수 있다.

$$V_l = V_{li} \times \frac{M_l + m}{M_l} \times \frac{\rho_l(P_i)}{\rho_l(P_f)} \quad (3)$$

여기에서  $\rho_l$ 은 포화곡선상의 액체의 밀도이다.

일단 탱크 내부의 상태가 포화곡선의 외부에 놓이게 되어 단일 상이 되면, 탱크의 부피는 고정되어 있으므로 열침입에 의한 압력 상승은 온도 상승과 더불어 isochore 곡선을 따라 이동하게 된다. 즉, 열침입에 의한 온도 상승은

$$Q_{ext} = C_v M \Delta T, \text{ 혹은}$$

$$\Delta T = \frac{Q_{ext}}{C_v M} \quad (4)$$

와 같이 계산할 수 있으며, 압력은 isochore 곡선에 따라 결정된다( $C_v$ 는 액체 혹은 기체의 정적비열).

### 3. 초저온 액화가스의 거동

액체질소를 전체 부피의 90%로 정상적인 충전율을 하고 탱크의 안전변을 잠가서 가스를 밀폐시킨 경우 질소가스는 위에서 언급한 바와 같은 열역학적인 경로를 따르게 된다. 부피가  $4.9 \text{ m}^3$ 이고, 하루 증발량(NER, Normal Evaporation Rate)

이 0.7%/day인 탱크의 하루 열침입량을 계산하면

$$Q_o = 1,191.1 \text{ Kcal/day} \quad (5)$$

이 된다. 탱크의 초기 압력이 7.8 bar로 90% 충전되어 있는 경우에 수치대입을 사용하여 Fig. 2와 같은 결과를 얻었다. 탱크는 5일 9시간만에 액체로 가득 차게 되고, 그 후에는 압력이 급격하게 상승함을 알 수 있다. 압력 상승률은 기체와 액체가 공존하는 경우에는 약 1.23 bar/day에 불과하나 일단 액체로 가득 차게 되면 13.78 bar/day로 엄청나게 크다.

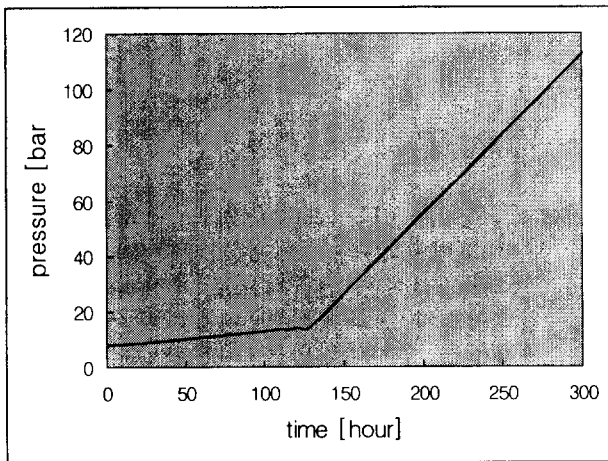


Fig. 2. Pressure increase on time

10 bar의 설계 압력과 SUS304의 재질로 설계 및 제작된 탱크는 ultimate stress를 사용하여 계산하면 약 93 bar 정도의 파열 압력을 가진다. 실제로는 탱크의 재질과 경판과 동판의 두께가 완전히 균일하다고 볼 수 없기 때문에 파열압력은 이보다 작다고 추정된다[4]. 즉, 7.8bar로 90% 충전된 탱크는 약 11.0일이 경과하면 파열 및 폭발하게 된다. 이 결과는 안전을 최대한 고려하여 고정된 열침입량을 사용하여 계산한 것으로 실제로는 열침입량이 탱크 내부의 온도에 비례하므로 더 많은 시간이 걸릴 것으로 추정된다.

탱크가 파열하기까지 걸리는 시간은 충전량과 초기 충전압력에 따라 다르다. 실제 산업현장에서는 탱크 충전압력이 약 4 ~ 8 bar 정도이므로 초기 압력을 실제와 비슷한 6.86 bar로 가정하고, 탱크의 열침입량도 탱크 내부와 외부와의 온도차에 의하여 결정되므로 (5)식 대신에 탱크 내부의 온도 T를 변수로 설정하여

$$Q_{ext} = Q_o \frac{298 - T}{298 - 77} \quad (6)$$

를 사용하여 계산하였다. 이 경우에는 열침입량이 줄어들어서 압력상승률이 고정값을 사용한 경우보다 작고, 초기 압력도 작아서 탱크에 액체가 꽂차는데 더 많은 시간이 걸린다. Fig. 3과 Fig. 4

는 초기의 액체질소 충전량에 따른 압력과 온도의 변화를 나타낸 것이다. 액체질소가 탱크에 가득 채워진 경우에는 12.8 bar/day로 압력이 상승하는데, 압력이 상승함에 따라 탱크내의 액체질소의 온도가 상승하기 때문에 열침입량이 비례적으로 작아져서 Fig. 2 보다는 완만한 압력 상승률을 보여준다. 이러한 현상은 정상충전인 90%에서도 나타나는데, 처음 15일간은 0.43 bar/day이고, 액체가 가득 채워진 이 후부터는 10.05 bar/day로 매우 완만한 곡선을 그린다. 이 경우에도 파열압력을 93 bar로 하면 파열하는데 까지 걸리는 시간은 약 22일 정도 걸린다.

Fig. 2에서 액체 충전량이 임계 충전량 보다도 많이 충전된 경우에는 그렇지 않은 경우와 비교하여 서로 다른 양상을 보인다. 단일상이 되기 전까지는 전자의 압력상승률이 후자에 비하여 완만한 반면에 일단 단일 상이 된 후에는 전자가 후자보다 급격한 압력상승을 한다. 단일상이 되기 전까지의 현상은 전자의 경우 열침입이 액체질소의 온도 상승에 기여하여 부피를 증가시키고, 기체가 액화 (액체가 기화되는 것이 아니고) 됨으로서 압력이 상승하는 반면에 후자의 경우 액체질소의 온도상승과 더불어 액체를 기화시켜 압력이 상승하게 되기 때문이다. 그러나 단일상이 된 후에는 단일상의 압축률에 따라 압력 상승률이 결정되기 때문에 충전량이 많으면 많을수록 압력상승률이 크다. 특히, 액체로 가득 찬 경우에는 급격한 압력상승이 생기게 된다.

탱크내의 액체는 충전량이 임계충전량보다 적으면 적을수록 열침입에 대한 열용량이 작기 때문에 급격히 기화하게 된다. 일단 기체로 단일 상이 된 경우에는 기-액의 포화상태 보다 압축공간은 커졌으나 열용량은 더 작아져서 온도가 급격히 상승하기 때문에 압력도 급격히 상승하게 된다. 그러나, 온도가 상승함에 따라 비례적으로 열침입량이 줄어들기 때문에 Fig. 3과 같이 일직선인 아닌 곡선을 이루며 압력이 상승하게 된다. 반면에 충전량이 많으면 많을수록 열용량이 커서 온도상승률이 작고, 압력은 압축률에 의존하여 일직선을 그리며 급격히 상승하게 된다.

Fig. 4는 탱크 내부의 온도변화를 나타낸 것인데 액체 충전량이 적으면 적을수록 급격한 온도상승률을 가지는 것을 보여주고 있다. 단일상이 되기 전과 후에서 온도상승률은 액체의 충전량이 임계 충전량보다 적은 경우 커다란 차이가 있으나 액체 충전량이 많은 경우에는 거의 차이가 없다. 이러한 현상은 위에서 설명한 바와 같이 열용량과 온도상승에 따른 열침입량 감소에서 기인한 것이다.

Fig. 3과 Fig. 4에서 압력과 온도는 상호간의 상관관계가 있음을 보여주고 있는데, 임계충전량보다 적은 경우에는 압력과 온도는 비례적인 관계가 있으나 임계충전량보다 많은 경우에는 압력은 온도와 반비례적인 관계를 보여준다. 이러한 현상은 위에서 언급한 바와 같이 온도와 압력은 열용량과 압축률에 따라 결정되기 때문이다. 기대한

바와 같이 단일상이 되는 온도와 압력은 임계 충전량(38.5%)에 가까울수록 임계 온도와 임계 압력에

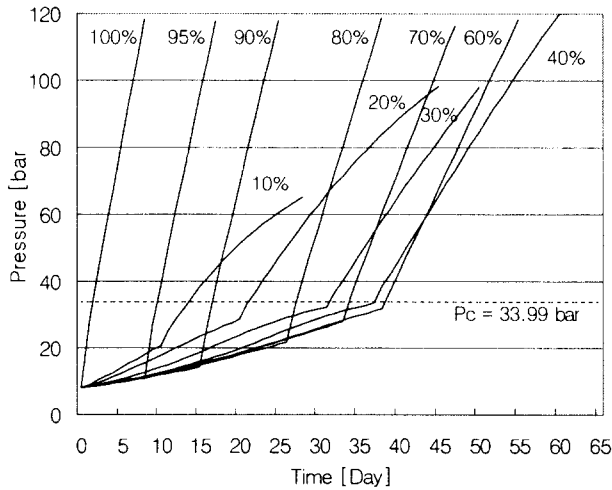


Fig. 3. Pressure increase on time in a closed cryogenic tank

근접하지만 어떠한 경우에도 그 보다는 크지 않다.

밀폐된 용기 내부에 초저온 액화가스가 충전된 경우 압력상승은 매우 급격하게 이루어짐을 알 수 있다. 특히, 액체를 정상적인 충전을 하였다 하더라도 압력상승을 방지하는 안전밸브의 고장은 곧바로 탱크 내부의 압력상승을 야기 시키므로 각별한 주의가 필요하다. 여기에서 계산한 결과는 이론적인 값으로 탱크의 재질에 하자가 없다고 가정하였다. 그러나, 실제로는 탱크 재질의 균질성, 용접성, 성형에 의한 재료의 결함, 피로도 등 여러 가지 요건에 있어서 완벽하다고 볼 수 없기 때문에 이론적인 결과 보다 낮은 압력에서 파열 및 폭발할 가능성이 높다.

#### 4. 결론

밀폐된 초저온 액화가스 저장용기에서 액체의 충전량에 따라 압력과 온도의 상승에 대하여 이론적인 계산을 한 결과 임계 충전량에 따라 탱크내의 압력과 온도가 크게 좌우된다는 결론을 얻었다. 정상적으로 90%를 충전한 경우에도 안전밸브의 고장으로 액화가스가 탱크내부에 고립되면 급격한 압력상승으로 최소 11일서 최대 22일 사이에 파열 및 폭발될 우려가 있으므로 안전밸브의 관리에 각별한 주의가 요망된다.

밀폐된 용기내의 액화가스의 상태는 임계밀도 혹은 임계부피에 따라 좌우되게 된다. 충전량이 임계부피(38.5%)보다 적은 경우에는 열침입에 의하여 액체가 기화하게 되며, 충전량이 더 많은 경우에는 오히려 기체가 액화되는 현상이 발생한다. 즉, 전자의 경우에는 액면이 낮아지고, 후자의 경우에는 액면이 상승하면서 단일상이 됨을 의미한다. 단일상이 되기 전까지는 전자의 경우가 후자의 경우보다 압력상승이 빠르지만 일단 단일상이

되면 후자의 경우가 월등히 빠르다. 이러한 현상은 액체의 열용량 및 잠열이 기체의 열용량에 비하여 크고, 압축률도 액체가 훨씬 크기 때문으로

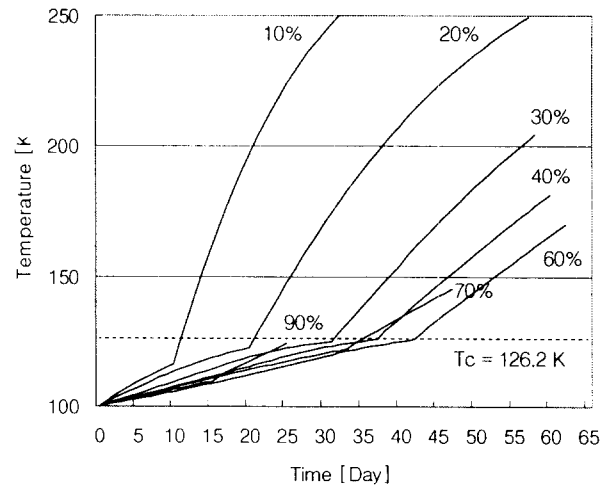


Fig. 4. Temperature increase on time in a closed cryogenic tank

분석된다.

여기에서는 가장 보편적인 액화가스인 액체질소에 대하여 계산하였는데, 액체산소, 액체알곤, 액화천연가스 등에도 똑 같이 적용할 수 있다. 다만, 액체산소와 액화천연가스는 액체질소와 비교하여 잠열이 크고, 밀도가 작아서 압력상승이 작을 것으로 기대되나 액체알곤은 잠열도 작고 밀도도 커서 압력상승이 더 클 것이 예상된다.

#### [참고 문헌]

- [1] Air Liquide Japan Co., "北海島 鈴木綜合食品 石狩工場 CE Tank 破裂事故報告書", 平成 4年.
- [2] Air Liquide, "Gas Encyclopedia", Elsevier, New York(1976).
- [3] R. F. Barron, "Cryogenic Systems", 2nd Ed., Oxford Univ. Press, New York (1985).
- [4] 高壓가스保安協會, "高壓가스工業技術", 共立出版(株), 東京(1972).
- [5] T. M. Flynn, "Cryogenic Engineering", Marcel Dekker Inc., New York(1997).
- [6] R. D. McCarty, "NIST Thermophysical Properties of Pure Fluid Database, Ver. 3.1", NIST(1992).
- [7] Technology Application Inc., "Storage Tank Self Pressurization", Cryogenic Engineering Summer Session Short Course, July 14-17(1997).
- [8] 한국가스안전공사 "가스관계법령집", 고압가스안전관리법 시행규칙 제8조2호, 한국가스안전공사노동조합, 서울(1996).