

가스의 임계점과 안전

孫 武 龍 / 朴 斗 善

1. 머릿말

물리화학이나 열역학을 전공으로 공부하지 아니한 사람에게도 임계점에 대한 학문적인 정의를 물으면 쉽게 대답하지만, 가스의 임계점이 안전과 어떠한 관계가 있는지를 물으면 열역학을 전문으로 한 사람들도 선뜻 대답을 하지 못한다. 이것은 지극히 당연하다. 왜냐하면 가스의 임계점이 안전과 어떠한 관계가 있는가를 설명해 놓은 문헌이나 서적은 거의 찾아 볼 수 없기 때문이다.

많은 산업 현장에서 가스의 임계점이 안전과 어떤 관계가 있는가를 알지 못함으로써 발생하는 사고는 의외로 아주 많다. 따라서 본 글에서는 가스의 임계점에 대해 안전의 관점에서 이해토록하여 안전 의식을 높여주고, 실제 작업 현장에서 사고 요인을 만들지 않도록 함으로써 재해 없는 작업 환경을 조성하는데 도움을 주고자 한다.

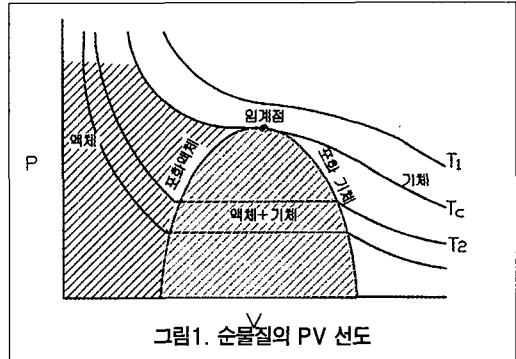
본 글의 주제가 안전에 관련된 것인 만큼, 여기서 다루고자 하는 물질은 상온 상압에서 기체인 것에 한정하기로 한다.

2. 가스의 임계점과 안전

2.1. 임계점에 대한 정의

순수한 물질의 상태를 나타내는 PVT관계는 물질의 종류에 따라 다르지만 氣-液의 상태를 PV선도로 나타내면 그림1과 같다.

그림1에서와 같이 어떤 물질의 온도를 서서히 내릴 때 그 물질은 어느 압력 이상이 되면 액화가 진행되어 氣相과 液相이 공존하다가 완전히 액상으로 된다. 물론 물질에 따라 기상에서 바로 固相으로 되는 것도 있다. 물질의 온도를 서서히 낮추어 갈 때 액화가 일어나



孫 武 龍

- 1936년생
- 경북대학교 (이학박사)
- 대성산소(주) 부사장 및 초저온 연구소장



朴 斗 善

- 1955년생
- 경북대학교 (공학박사)
- 대성산소(주) 초저온 연구소 책임연구원

는데, 액화가 일어나는 온도는 그 물질의 압력에 따라 다르다. 액화는 그 물질의 온도가 낮을수록, 압력이 높을수록 쉽게 일어나는데, 온도가 어느 정도 이하가 되지 않으면 압력이 아무리 높아도 액화가 일어나지 않는다. 즉 액화가 최초로 일어나는 최고의 온도 및 그 온도에서의 최저의 압력이 존재하게 되는데 이 점을 그 물질의 임계점(critical point)이라 부르고 1-4, 이 때의 온도 및 압력을 각각 임계 온도 및 임계 압력이라고 한다. 즉 그 물질은 임계점보다 낮은 온도(압력은 일정) 또는 높은 압력(온도는 일정)에서는 액상으로 존재(물질에 따라서는 고상으로 존재)하지만, 임계 온도 이상에서는 압력에 관계없이 액화되지 않는다.

2.2. 가스의 임계점과 안전의 관계

앞에서도 설명하였듯이 기체를 액화하기 위해서는 온도를 임계 온도 이하로, 압력을 임계 압력 이상으로 유지해야만 한다. 즉 임계 온도 이상에서는 아무리 압력을 가하여도 액화가 일어나지 않는다. 이 사실은 누구나 잘 인식하고 있다.

그런데 이것이 안전과 관계가 있음을 인식하고 있는 사람은 흔치 않다. 임계온도 이상에서는 아무리 압력을 가하여도 액화가 일어나지 않는다는 사실은, 거꾸로 말하면 밀폐된 용기에 액화 가스를 가득넣고 임계 온도 이상으로 방치하면, 그 가스는 액체 상태로 존재할 수 없기 때문에 기화하려고 한다. 그런데 기체는 액체에 비해 월등히 많은 부피를 차지한다. 그러나 밀폐된 용기에 담겨있으므로 부피가 늘어나지 못하는 대신 압력이 상승한다. 예를 들면 그림2와 같이 밀폐된 용기에 액화가스가 가득 들어있다고 할 때, 주위의 온도(T)가 그 가스의 임계 온도(Tc)보다 낮으면, 즉 $T < T_c$ 이면 이 용기의 압력은 임계 압력 이상으로 높아질 수 없지만, 주위의 온도가 임계 온도보다 높으면, 즉 $T > T_c$ 이면 이 용기의 압력은 수백

기압 이상 올라갈 수 있다. 이 때 상승하는 압력은 기체의 종류에 따라 다르지만 1천 기압 이상 올라갈 수도 있다. 물론 주위의 온도가 임계 온도보다 높아지는 순간부터 압력이 급격히 상승하는 것은 아니고 임계 온도 이상이 되면 압력 변화에 대한 기울기가 매우 가파르게 되므로 약간의 온도 차이에도 압력 변화는 매우 커짐에 유의해야 한다.

2.3. 임계 온도 이상에서의 액화 가스의 압력상승

그림2와 같이 액화 가스가 밀폐된 용기에 담겨져 있을 때 압력은 얼마나 올라갈 수 있을까? 용기 주위의 온도가 그 가스의 임계 온도 이하이거나 용기가 단열되어 있다면 모르겠지만, 임계 온도 이상이거나 용기가 단열되어 있는 상태가 아니라면 압력은 상승한다. 압력의 상승 정도는 그 액화 가스가 기화되었을 때의 부피(예를 들면 15°C, 1 bar에서의 환산부피)가 얼마인가에 달려있다. 몇 가지 주요 가스에 대한 임계점과 액화 가스가 기화되었을 때의 부피의 배수를 표1에 나타내었다. 표1에서도 알 수 있듯이 대부분의 액화 가스들이 기화했을 때의 부피가 수백배로 늘어나며 네온 같은 경우에는 1 천배 이상이나 된다. 만일 이상기체로 간주하면 기화될 때 늘어난 부피의 배수가 바로 압력의 상승 정도를 의미하겠지만, 실제 기체의 경우에는 압축계수가 1이 아니므로 기화했을 때의 늘어난 부피의 배수가 압력상승 정도와 정확하게 일치하지 않는다. 그러나 대부분 기체의 압축계수는 상온 상압에서 0.9~1.0 사이의

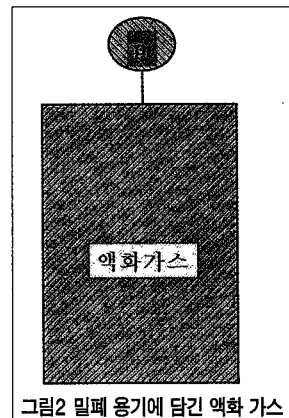


그림2 밀폐 용기에 담긴 액화 가스

표1. 주요 가스에 대한 임계점 및 기화될 때의 부피 가스의 종류

가스의 종류	임계 온도(°C)	임계 압력(bar)	액화가스가 기화했을때의 부피(ℓ) (1가15°C, 1 bar)
질소	-146.95	33.999	691
산소	-118.57	50.43	854
아르곤	-122.29	48.98	835
수소	-239.91	12.98	844
헬륨	-267.95	2.275	748
네온	-228.75	27.56	748
CO ₂	31.06	73.83	845*
메탄	-82.62	45.96	630
프로판	96.67	42.50	311
부탄	152.03	37.96	239

* 1 kg의 dry ice 가 기화했을 때의 부피

값을 가지므로 대략적으로 부피의 배수는 바로 압력 상승 정도로 보아도 무방하다. 여기서 강조하고자 하는 것이 정확한 수치가 아니라 액화 가스가 임계 온도 이상에서 기화할 때 어느 정도 압력이 상승할 수 있는가에 대한 것이므로 그 점에 유념할 필요가 있다. 임계 온도 이하일 경우와 이상일 경우의 압력 상승 정도는 매우 차이가 크다. 예를 들면 헬륨의 경우, 임계온도 이하에서의 압력은 기껏해야 3 bar 이하(임계 압력 2.275 bar)이지만, 임계 온도 이상에서는 수백배로 부피가 팽창하므로 그 차이가 매우 크다. 가정용 및 등산용 연료로 자주 이용되는 프로판, 부탄 등은 임계온도가 상온보다 훨씬 높으므로 상온에서는 약간만 압력을 가하여도 액화 상태로 존재하기 때문에 휴대용 부탄 가스통이나 1회용 라이터의 용기는 수 기압에 견디는 정도에 불과하다.

2.4 일반인의 인식

가스의 임계점에 대한 막연한 생각이 얼마나 위험한가를 보여주는 좋은 예가 있다. 필자가 얼마전 고압 가스 관계자들의 안전 교육에서 다음과 같이 질문한 적이 있다.

그림2와 같이 밀폐된 용기에 각각 액체 질소와 액체 CO₂를 가득 채우고 40°C에 장기간 방치할 경우 어떻게 될까? 단, 용기는 300기압 이상이 되면 파열된다.

위의 물음에 대해 액체 질소에 대해서는 대부분 용기가 파열된다고 답한 반면, 액체 CO₂에 대해서는 용기가 파열되지 않는다고 답한 사람이 대부분이었다. 이들 모두 가스에 대한 상당한 유경험자들이었지만 대답은 의외로 막연한 생각을 바탕으로 하고 있다고 여겨진다. 즉 가스의 임계점에 대한 인식이 부족하여

그러한 결과가 나온 것으로 판단된다. 그들이 CO₂의 경우에는 용기가 파열되지 않는다고 생각했던 가장 큰 이유는 CO₂란 원래 압력만 좀 가해주면 액화되는 가스이니까라고 판단했던 것이다. 그들이 미처 인식하지 못했던 것은 CO₂의 임계 온도가 표1에서 보는 바와 같이 상온보다 불과 얼마 높지 않다는 점이다. 아니 임계 온도는 아예 생각조차 하지 않았던 것이 사실이었다. 평상의 조건에서 CO₂의 임계 온도 이상이 되기는 아주 쉽다. 물론 사고 방지를 위하여 안전 범위내에 들도록 충전하지만 과충전에 의해 무더운 여름철에 또는 햇볕에 방치된 CO₂ 용기의 폭발 사고는 종종 발생한다. CO₂ 충전에 관련된 내용은 다음 장에서 상세히 설명하기로 한다.

임계점에 대한 인식 부족으로 사고가 발생할 뻔 했던 실례를 하나 더 소개하고자 한다.

액화 가스를 공급하다 보면 가스 사용자 측에서 순도 문제로 액화 가스 제품의 순도를 분석해 달라는 요구가 종종 있다. 순도 분석을 현장에서 할 상황이 아닌 경우에는 시료를 채취하여 분석실로 가져와서 분석을 실시한다. 대부분의 액화 가스는 99.999% 이상의 초고순도 제품이므로 분석에 필요한 시료의 양이 아주 많아야 한다. 따라서 시료 채취용 용기가 아주 크거나, 용기가 작을 경우에는 고압으로 시료를 담아와야만 한다. 대부분 액화 가스는 액체 상태로 저장되므로 압력이 그리 높지 않다. 또한 시료 채취용 용기는 대부분 손에 들고 다닐 정도로 작으므로 많은 시료를 담기 위해서는 액체 상태로 채취하여야만 한

다. 이 사건이 있었던 때는 약 5~6년 전으로 기억된다. 당시 제품인 액화 아르곤을 사용하는 거래처에서 일시적으로 제품이 부족하여 타 업체에서 아르곤을 구입하였는데, 사용 전에 순도 확인이 필요하다고 협조 요청이 왔다. 시료 채취를 위하여 분석 요원을 현장으로 보내어 시료를 담아 오도록 하였다. 솔직히 필자 자신도 그 당시엔 별로 신경을 쓰지 않고 별도의 주의를 시키지 않았다. 그냥 알아서 하겠지 하는 정도였다. 그러나 시료 채취를 마치고 돌아온 분석 요원이 들고온 시료 채취 용기를 본 필자는 기겁을 하지 않을 수 없었다. 시료 채취에 사용된 용기는 스테인레스 제품으로 액체 아르곤 온도에는 아무런 문제가 없었으나 압력이 문제였다.

시료 채취 용기의 허용압력은 1,000 psi로 구입 당시 필자는 허용 압력이 100 기압도 채 안되는 것을 알고 있었기 때문이었다. 그걸 모르는 분석 요원이 액체 시료를 가득 담았다면 결과가 뻔한 것이니까. 놀라서 얼른 시료 용기의 밸브를 열어 압력을 낮추었지만 그건 사실상 때늦은 행동이었다. 다행히도 액체 시료는 용기에 가득 담겨어 있지 않았던 모양이다. 용기를 자세히 보니 몸통 부분이 약간 볼록해 지긴했어도 파열되진 않았던 것이다. 그 때야야 시료를 채취했던 분석 요원에게 가스의 임계점이 무엇이고, 왜 많이 담으면 안 되는지에 대해 자세하게 설명해 주었다. 필자에게 너무나 귀중한 교훈이었다. 그 이후부터 분석 요원이 채취해 오는 가스의 압력은 점차 줄어들어 허용 압력의 70% 정도 밖에 안되는 것이었다.

아마 가스의 임계점에 대해서 확실하게 인식한 모양이었다.

3. 액화 CO₂ 충전과 안전

3.1 맥주 압송용 CO₂ 용기의 파열 사고

2-3년 전 유난히 무더웠던 때에 발생했던

사고로 호프집에서 맥주 압송용 CO₂ 용기의 폭발이 2건 발생했다. 사고가 난 용기의 사진을 보니 실린더형 용기가 마치 바나나 껍질 벗겨 놓은 모습과 흡사하였다. 이 사고로 압력 용기 제조업체와 CO₂ 공급 업체간에 분쟁이 발생한 모양이었다. 필자에게 원인 검토를 의뢰한 쪽은 용기 제조업체이었고, 자신들의 잘못이 아님을 증명하기 위한 것으로 생각된다. 필자는 이때에 다시 한번 이것은 임계점에 관련된 문제이구나 하고 느꼈던 것이다.

3.2 CO₂의 안전 충전 범위

무더운 여름날 또는 햇볕에서 CO₂ 용기가 임계 온도(31.06°C)보다 높은 조건에 놓여 지기는 흔한 일이다. 안전을 위해서는 충전 작업시에 안전 범위내에서 충전하는 것이 무엇보다 중요하다. 액체 CO₂는 충전할 때 무게에 의해 충전 작업을 하게 되는데 과충전하면 매우 위험한 결과를 초래한다. 지금은 과충전 방지를 위해 특별히 고안된 장치를 사용하고 있는 곳도 있지만 작업자의 안전에 대한 인식이 가장 중요하다. 먼저 CO₂ 충전 작업시 안전 충전 범위를 실례를 들어 계산해 보기로 한다.

[예] 12.2의 용기에 CO₂를 충전하고자 한다. 얼마 이상 충전하면 안되는가? 단, 용기의 충전 허용 압력은 150 kg/cm²(g)이다.

[풀이]

(1) 충전 허용 압력을 bar로 환산하면

표 2. CO₂의 40°C에서의 압력에 대한 밀도

압력(bar)	밀도(kg/m ³)
1.0	1.697
5.0	8.638
10.0	17.678
50.0	113.019
100.0	622.640
200.0	840.193
300.0	910.500
400.0	956.729
500.0	992.028

150 kg/cm²(g)이다.

$$\begin{aligned} (g) &= 150 + 1.0332 = 151.0332 \text{ kg/cm}^2(\text{abs}) \\ &= 151.0332 \times 0.9807 \\ &= 148.1 \text{ bar}(\text{abs}) \end{aligned}$$

(2) 주위의 온도는 CO₂ 임계 온도보다 높은 40로 가정하고 이 온도에서 CO₂의 압력과 밀도의 관계는 자료5로부터 표2와 같다.

표2에서 curve fitting 방식의 하나인 회귀 분석법(regression analysis)에 의해 압력에 대한 밀도의 관계식 및 밀도에 대한 압력의 관계식을 구할 수 있고 각각 그 결과는 다음과 같다.

단, 온도 $t = 40^\circ\text{C}$

$$P = 9.4771 \times 10^{-6} p^3 - 1.9165 \times 10^{-2} p^2 + 13.1752 p - 2.9596 \times 10^3$$

(1)

$$p = 1.1360 \times 10^{-5} P^3 - 1.2999 \times 10^{-2} P^2 + 5.2016 P + 2.2269 \times 10^2$$

(2)

여기서 P는 압력, p는 밀도를 각각 의미한다. 식(2)에 의해 148.1 bar에서 CO₂의 밀도는 $P = 1.1360 \times 10^{-5} \times (148.1)^3 - 1.2999 \times 10^{-2} \times (148.1)^2 + 5.2016 \times 148.1 + 2.2269 \times 10^2$

$$= 744.833 \text{ kg/m}^3$$

(3) 충전 무게 = 밀도 × 용기의 부피
= 744.833 × 0.0122 = 9.1 kg

따라서 최대 충전량은 9.1 kg이다.

(4) 그런데 액화 가스 충전시 실제 충전량은 최대 충전량의 90 %이므로

$$\text{충전량} = 9.1 \times 0.9 = 8.2 \text{ kg이 된다.}$$

위에서 계산된 안전 범위내의 충전량 8.2 kg을 액체상태인 -50 °C, 7 bar로 환산해보면 이 온도 및 압력에서 CO₂의 밀도⁵는

$$1,155.755 \text{ kg/m}^3 \text{이므로 } x = 8.2 \times 1,000 / 1,155.755 = 7.01,$$

즉 7.0 l 정도이다. 용기의 부피가 12.2 l 이므로 액으로 충전할 때에는 안전 범위

내도록 충전하기 위해서는 액이 용기내에 불과 57.4 % 정도 차도록 충전해야만 하는 것이다.

위에서 계산하였듯이 12.2 l 의 용기에 적정 충전 무게가 8.2 kg이라고 하였을 때, 충전 작업시 작업자의 부주의로 실제 충전된 양이 12 kg이었다면 이 용기가 어떻게 되겠는가? 같은 방법으로 계산하면

$$\begin{aligned} p &= 12.0 \times 1,000 / 12.2 \\ &= 983.606 \text{ kg/m}^3 \end{aligned}$$

식(1)에 의해 압력을 구하면

$$P = 483.17 \text{ bar}$$

$$= 491.65 \text{ kg/cm}^2(\text{g}) \text{ 이 된다.}$$

실제 12.0 kg의 액체 CO₂는 -50 °C, 7 bar에서 용기 부피의 85 %정도밖에 충전되지 않은 상태이다. 용기가 만일 300 기압 이상에서 파열된다고 하면 결과는 자명하다.

3.3 CO₂ 용기 폭발 사고 요인에 대한 검토

용기 제작 업체는 제작된 용기가 분명 고압 가스 안전 관리법에 의거한 합격품이고, 내압 시험 검사에서도 300 kg/cm²(g) 까지 충분히 견디었다고 이야기하였다. 필자는 여기서 실제로 사고가 난 용기가 과충전되었는지 아니면 용기 자체가 결함이 있었는지에 대한 판단은 해 주지 않았다. 아니 이미 파열되고난 용기에 대해 실제로 판단할 근거도 없었다. 단지 제시해 준 근거는 그 용기에 얼마만한 양의 CO₂를 충전하면 압력이 얼마까지 상승할 수 있고, 또한 안전 범위에 들기 위해서는 얼마 이상 충전하면 안된다고 하는 기준만을 제시해 주었다. 다만 들은 이야기로는 충전된 CO₂ 용기의 무게를 달아보니 상당수가 필자가 제시한 기준을 초과했었다는 것이었다. 만일 CO₂ 충전 작업 과정에서 충전 장비가 자동으로 과충전 방지된 것이 아니라면 작업자의 부주의로 과충전될 가능성이 아주 많다.

이러한 과충전은 사고로 이어질 가능성을

항상 내포하고 있다. 위의 호프집 CO₂ 용기 폭발 사고의 원인은 이 글을 읽는 사람들의 판단에 맡기고자 한다.

수년 전 대구에서 CO₂ 용기를 실은 차의 운전자가 햇볕에 차를 주차해 놓고 점심 식사를 하는 도중 CO₂ 용기가 폭발하여 날아갔다는 기사를 읽은 적이 있다. 그 때에는 그저 단순한 가스 사고려니 했는데, 그 사고 역시 가스의 임계점에 대한 인식 부족으로 인한 과충전 때문에 발생한 것이 아닌가 생각한다.

4. 액화 가스에 대한 사고 방지 대책

지금까지 살펴본 바와 같이 액화 가스는 밀폐된 용기에 담을 경우 매우 위험한 요소를 내포하고 있음을 알 수 있다. 액화 가스는 다음과 같은 사항에 유의하면 사고 방지를 할 수 있다.

- (1) 액화 가스가 담긴 용기는 임계 온도 이상 올라가지 않도록 한다. 용기를 단열하거나 직사광선 및 온도 상승이 우려되는 곳을 피한다.
- (2) 용기는 규정된 것만을 사용하고 안전변을 부착하여 압력 과다 상승시 가스를 방출할 수 있도록 한다.
- (3) CO₂와 같은 가스를 충전시 반드시 규정량을 충전토록 하고, 충전 설비는 과충전 방지 장치가 된 것을 사용한다.
- (4) 액화 가스는 대부분 저온이므로 관련 설비 및 용기는 내저온성 재질인 것을 사용하여야만 한다.
- (5) 액화 가스 취급자는 단순한 안전 교육이 아닌, 왜 그렇게 하지 않으면 안되는가를 교육함으로써 본인 스스로가 안전 규정을 지킬 수 있도록 안전 의식을 높여준다.

5. 맺음 말

질소, 산소, 아르곤, CO₂ 등 일반 고압가스의 액화 가스는 불연성 및 비폭발성가스이므로 임계 온도 이상의 조건하에만 방치하지 않으면 매우 안전하다. 그러나 이들 가스를 밀폐된 공간에 저장하여 임계 온도 이상으로 두면 압력 과다 상승에 의한 사고를 유발할 수 있다. 특히 임계 온도가 상온 부근인 액체 CO₂에 대해서는 부주의 하기 쉽고, 또한 막연하게 액화되기 쉬운 가스로 치부해 버리기 때문에 사고의 개연성을 항상 내포하고 있다.

가스의 안전은 무엇보다 취급자의 안전 의식이 가장 중요하고 철저한 안전 의식은 가스 안전에 대한 올바른 이해에서 비롯된다. 그 다음이 안전한 설비, 안전한 작업 환경 등이 뒤따라 주어야만 한다.

가스 사고는 다른 사고와는 달리 대형사고로 이어질 가능성이 매우 크고 경제적 손실이 엄청나기 때문에 안전 교육에 대한 투자는 바로 생산성 향상과 경비 절감의 첨경임을 강조하며, 가스의 임계점에 대한 학문적인 이해가 아닌 안전 측면에 대한 이해가 안전 의식 고취에 도움이 되었으면 한다. ㉠

참고 문헌

- 1) 林鎮男, 化工熱力學, 普成文化社, 1988.
- 2) I. N. Levine, Physical Chemistry, 4th ed., McGraw-Hill Inc., New York 1995.
- 3) 高壓가스保安協會, 高壓가스工業技術, 共立出版株式會社, 東京, 1972.
- 4) 一般化學教材編纂會, 一般化學, 螢雪出版社, 1989.
- 5) L' Air Liquide, Gas Encyclopedia, Elsevier, New York, 1976