KIGAS Vol.2, No.3, October, 1998
(Journal of the Korean Institute of Gas)

초저온액화가스 저장탱크 내에서의 액화질소의 거동

박병휘·이현철·박두선·손무룡
대성산소(주) 초저온연구소
(1998년 11월 2일 접수, 1998년 11월 11일 채택)

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.
(Received 2 November 1998; Accepted 11 November 1998)

요 약

밀폐된 초저온액화가스 저장탱크에 액화질소의 충전량을 바꾸어 가면서 시간이 경과함에 따른 탱크 내부의 여러 가지 변화에 대해 조사하였다. 탱크 내부의 압력, 온도, 액체와 기체의 비율 등의 변화는 충전된 액체의 양에 의존한다. 탱크에 충전된 액체의 양에 따라 (1)액면이 높아지면서 액화를 동반하기도 하고, (2)액면이 높아짐에도 불구하고 초기에는 액체의 기화가 일어나다가 압력이 높아지면 다시 액화가 일어나기도 하며, (3)액면은 일정하게 유지되지만 액체의 기화가 일어나기도 하며, (4)액면이 낮아짐과 동시에 액체의 기화가 일어나는 등 다양한 변화를 나타내었다. 탱크에 액체를 가득채우면 압력이 급상승하여 매우 위험하므로 안전수칙에 따라 90% 이하 충전해야한다. 탱크가 완전히 밀폐되어 있을 경우, 탱크를 액체로 가득채우면 불과 5일만에 80bar의 압력상승을 가져오지만, 90% 충전하면 5일동안에 겨우 1.5bar의 압력상승이 일어난다. 그러나 어느 경우이건 액체를 충전한 채 탱크를 완전히 밀폐시킨 뒤 장기간 방치하는 것은 대단히 위험하다.

Abstract - A cryogenic liquid stored in the closed cryogenic tank has been studied at various liquid levels. The change of pressure, temperature, and liquid-vapor ratio in the tank depended on the liquid levels. The various phenomena were shown at different liquid levels as follows: (1) liquid level was increased with condensation of vapor; (2) liquid was vaporized in spite of liquid level going up for a certain initial period and then condensation of vapor occurred at higher pressure; (3) liquid was vaporized without liquid level change; (4) liquid was vaporized with liquid level decreasing. If the tank is full with cryogenic liquid, it is extremely dangerous because of soaring the pressure. Therefore the tank must be filled with 90% liquid according to the safety rules. If the tank was filled with 0% ullage, the pressure increment as high as 80bar during first 5 days. With 90% liquid level, however, the pressure was increased as low as 1.5bar in the same period. No matter what the liquid level is, it is very dangerous if the tank is locked-up with filled cryogenic liquid for a long time.

Key words : Cryogenic storage tank, Cryogenic liquid, Safety, Liquid level, Normal evaporation rate(NER)

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 수백 m에 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 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 탱크내부에 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 있고 따라서 사고가 발생하였을 경우 정확한 사고원인의 규명이 어려울 뿐 만 아니라 제2의 사고를 예방할 수 없을 것이다.

본 논문에서는 초저온액화가스 저장탱크 내에서의 액화질소 거동에 대해서 정확하게 밝혀 가스를 취급하는 사람들이 제대로 이해토록 함으로써 안전사고를 사전에 방지하는 데 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. 이론적 배경

2-1. 실제기체의 등온선

순수한 실제기체를 Fig. 1과 같이 여러 가지 온도에서 온도를 일정하게 유지하면서 압력에 따른 기체의 부피를 측정하면 Fig. 2와 같은 등온선을 얻는다.

이 때의 온도가 그 기체의 임계온도보다 낮을 때에는 Fig. 2의 T_1, T_2와 같이 어느 부피 이하가 되면 압력이 일정하게 되는 것을 볼 수 있다. 이 때 그 기체는 일부가 액화되기 시작하며 액화가 완전히 끝나면 미소한 부피의 변화에도 압력이 급격히 변한다. 이것은 액체의 경우 압축률이 매우 작으므로 아무리 압력을 가하여도 액체의 부피는 거의 변함이 없음을 나타낸다. 온도가 점차 올라갈수록 부피의 변화에 따라 압력이 일정하게 유지되는 구간이 점차 좁아지고 임계온도(Tc) 이상이 되면 부피의 변화에 따라 압력이 일정하게 유지되는 구간이 사라지게 된다. 높은 온도에서는 압력-부피의 등온선은 이상기체의 그것과 비슷해 진다. 즉 임계온도 이상에서는 액화가 일어나지 않음을 의미한다.

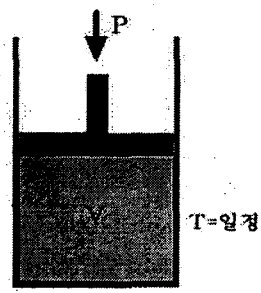

Fig 1. Pressurization of real gas.

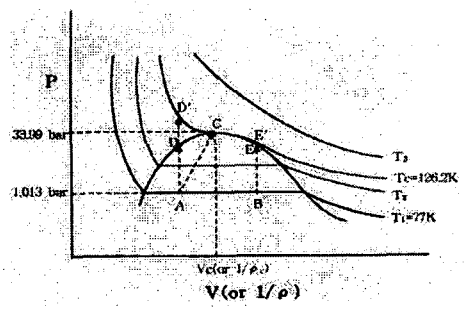

Fig 2. Isotherms of nitrogen gas.

2-2. 밀폐된 액화가스 저장탱크

단열이 되어있는 밀폐된 초저온액화가스 저장탱크에 액화가스를 충전한 경우를 생각해 보기로 하다. 저장탱크는 단열되어 있으나 약간의 열침입이 있다고 가정한다. Fig. 1에서는 외부온도를 일정하게 유지하면서 피스톤을 사용하여 압력을 가해 부피가 변한 경우이지만 이번에는 탱크의 부피는 일정하게 유지한 채 외부로부터 열침입에 의해 탱크의 압력이 서서히 증가하는 예이다.

탱크에 액을 각각 20% 와 80% 충전하고 열적평형에 도달한 뒤 1기압 상태에서 밸브를 잠그어 탱크를 밀폐시키면 어떻게 될까? Fig. 2에서 x 축을 부피 대신 가스밀도의 역수($1/\rho$)로 바꾸어 표현할 수도 있다. 여기서 가스의 밀도는 다음과 같이 밀폐된 탱크내의 가스 전체의 양을 탱크의 부피로 나누어 얻어진 값이다.

$$W_G + W_L = W_t \qquad (1)$$
$$\rho = W_t/V$$

여기서

W_G = 기상부의 가스의 질량
W_L = 액상부의 가스의 질량
W_t = 탱크내부 가스전체의 질량
V = 탱크의 부피

이다.

탱크에 액이 20%와 80% 충전된 경우 Fig. 2의 T_1 상의 B와 A에 각각 해당한다. 외부로부터 열침입에 의해 탱크 내부의 가스(액체+기체)의 온도는 상승한다. 이때 A점(80% 충전)의 경우에는 D점을 향해 움직이고, B점(20% 충전)의 경우에는 E점을 향해 움직인다. 왜냐하면 탱크가 밀폐되어 있으므로 (1)식에서 탱크의 부피와 가스 전체의 질량은 항상 일정하고 따라서 밀도는 항상 일정하기 때문이다.

Fig. 2에서 가스의 온도상승에 의해 A에서 D로 이동할 때 탱크내부의 액체의 부피는 점차 증가하고 기체의 부피는 점차 감소하여 D점에 도달하면 기체는 모두 없어지고 액체만이 남게 됨을 알 수 있다. 여기서 액체의 부피 증가가 곧 기체의 액화를 의미하는 것은 아니다. 왜냐하면 온도상승에 의해 액체의 밀도가 감소하여 부피의 증가를 가져올수도 있기 때문이다. 그러나 D점에 이르면 궁극적으로 액체만이 존재하기 때문에 D점에 가까워지면 액화가 일어날 수 밖에 없다. 어쨌든 외부로부터의 열침입은 탱크내부의 온도를 상승시키고 온도상승에 의해 액체의 부피는 증가하며 결국에는 액화가 일어나게 되어 액체만이 존재하게 되는 과정을 거치게 된다. 만일 온도상승에 의해 기상부의 부피가 증가한다면 A에서 D로 이동하는 것이 아니라 A-D 연결라인보다 오른 쪽 방향의 어딘가(예를 들면 C점)를 향해서 움직이지 않으면 안된다. 그러나 이것은 밀폐된 탱크의 부피가 일정하고 따라서 가스 전체의 밀도가 일정하기 때문에 모순이 생긴다.

마찬가지 이유로 B점에서 E로 이동할 때, 탱크 내부의 액체는 점차 감소하게 되며 E점에 도달하면 기체만이 남게 되고 열침입에 의해 온도는 더욱 더 상승하여 초임계 상태(E')에 도달한다.

온도가 상승하여 액체의 부피가 증가한다면, 이것은 기상부 가스의 액화 또는 액체의 밀도감소에 의한 부피증가일 수도 있지만 온도상승에도 불구하고 액체의 부피가 감소한다면, 이것은 곧 액체의 기화를 의미한다.

Fig. 2에서도 알 수 있듯이 외부의 열침입에 의해 탱크 내부의 액체의 부피가 증가하여 결국 기상부의 가스가 액화될 것인지 또는 액체의 부피가 감소 즉 기화될 것인지는 탱크내의 가스 전체의 밀도가 임계밀도(ρ_c)보다 크냐 작으냐에 달려있다. 탱크 내부의 가스전체의 밀도는 탱크에 충전된 가스량에 좌우되며 탱크내에 액체로 충전된 양이 부피비로 약 38.5%(1기압에서) 이상이면 임계밀도보다 커지게 된다. 따라서 탱크내의 가스 전체의 밀도가 임계밀도[2](314.03 kg/㎥)보다 크면 외부 열침입에 의한 온도상승에 의해 액체의 부피가 증가하고 결국에는 기상부의 가스가 액화가 일어나며, 임계밀도보다 작으면 액상부의 가스가 기화가 일어난다. 여기서 다시 한 번 강조하고자 하는 것은 탱크에 충전된 가스 전체의 밀도가 임계밀도보다 크다고 해서 반드시 기상부의 가스가 처음부터 액화가 되는 것은 아니라는 점이다. 충전된 액체량에 따라 처음부터 액체의 부피증가와 액화가 동시에 일어날 수 도 있지만, 처음에는 온도상승에 의해 액체의 부피가 증가하고 점차 탱크 내부의 압력이 증가하면 궁극적으로 액화가 일어나기도 한다는 사실이다. 그러나 충전된 가스 전체의 밀도가 임계밀도보다 작으면 항상 액체의 부피감소와 액체의 기화가 동시에 일어난다.

2-3. 에너지수지 및 물질수지

액화가스 저장탱크는 시간이 경과함에 따라 외부로부터의 열침입에 의해 Fig. 3과 같이 탱크 내부의 온도, 압력 및 액상부와 기상부의 가스의 양이 달라진다.

Fig. 3에서 각 기호들은 다음을 의미한다. 첨자에서 1,2는 각각 State 1과 State 2를 나타낸다.

T : 탱크 내부의 온도
P : 탱크 내부의 압력
W_L: 액상부 가스의 무게
W_G: 기상부 가스의 무게
h_L: 액상부 가스의 단위질량의 엔탈피
h_G: 기상부 가스의 단위질량의 엔탈피
ρ_L: 액상부 가스의 밀도
ρ_G: 기상부 가스의 밀도
V_L: 액상부 가스의 부피
V_G: 기상부 가스의 부피
$V=V_G+V_L$: 탱크 전체의 부피
Qin: 외부로부터의 열침입량

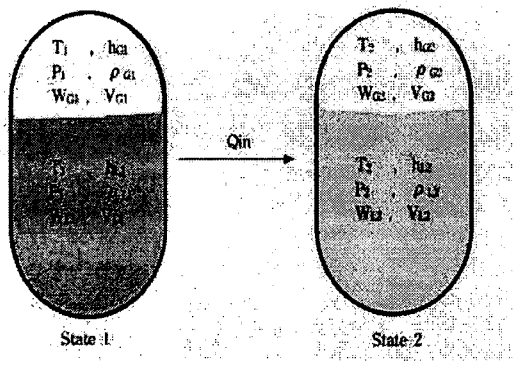

Fig 3. Change of the tank from State 1 to State 2

Fig. 3로부터 각 상태의 물질 및 에너지 수지식을 세우면 다음과 같다.

$$\rho_{L1}V_{L1}+\rho_{G1}V_{G1}=\rho_{L2}V_{L2}+\rho_{G2}V_{G2}=W_{L1}+W_{G1}=W_t \quad (2)$$

$$W_{L1}h_{L1}+W_{G1}h_{G1}+Qin=W_{L2}h_{L2}+W_{G2}h_{G2}-V(P_2-P_1) \quad (3)$$

밀폐된 탱크에 대해 식(3)과 같이 에너지 수지식을 세울 수 있는가를 확인하기 위해 전 과정을 아래에 풀이하였다.

열역학 정의식[3]으로부터

$$dE = đQ-đW \quad (4)$$

여기서
dE=탱크내부 전체가스(기체+액체)의 내부 에너지 변화량
đQ=외부로부터의 침입열량
đW=전체의 계(기체+액체)가 한 일의 변화량
이고, đW=0 이므로 đQ=dE 이다. 또한 탱크내부 전체가스의 내부에너지 변화는 기체와 액체의 내부에너지 변화량의 합이므로 $dE=dE_L+dE_G$ 이고, 열역학 정의식 $H\equiv E+PV$로부터 각각 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$dE_G=dH_G-P_GdV_G-V_GdP_G$$
$$dE_L=dH_L-P_LdV_L-V_LdP_L \quad (5)$$

여기서 T는 온도, P는 압력, H는 엔탈피 총량을 의미하며, 아래첨자 G와 L은 각각 기체와 액체를 의미한다.

식(4),(5)로부터

$$đQ=dE_L+dE_G$$
$$=dH_G-P_GdV_G-V_GdP_G+dH_L-P_LdV_L-V_LdP_L \quad (6)$$

가 되고, 이것을 정리하면 다음과 같다.

$$đQ=dE_L+dE_G$$
$$=dH_G+dH_L-P_G(dV_G+dV_L)-(V_G+V_L)dP_L \quad (7)$$

식(7)에서 기체와 액체의 압력은 같으므로 $P_G=P_L$이고, State 1에서 State 2가 될 때 역시 액체와 기체의 압력은 같으므로 $dP_L=dP_G$ 이며, 또 탱크 전체의 부피는 일정하므로 $dV=dV_G+dV_L=0$ 이다. 따라서 식(7)은 다음과 같이 간략화 된다.

$$đQ=dH_G+dH_L-VdP_L \quad (8)$$

식(8)을 적분하면 다음과 같이 된다.

$$Qin=\int đQ=\int_1^2 dH_G+\int_1^2 dH_L-V\int_1^2 dP$$

$$=H_{G2}-H_{G1}+H_{L2}-H_{L1}-V(P_2-P_1) \quad (9)$$

여기서 엔탈피 H는 기체 또는 액체의 엔탈피 총량이므로 단위 질량당 엔탈피로 표현하면 식(3)과 같이 된다.

시간이 경과함에 따라 탱크내부는 액체 및 기체의 구성비율이 변하여 결국에는 기체, 액체 또는 초임계 상태의 단일상으로 존재하게 된다. 이때에는 식(3)은 다음과 같이 표현된다.

$$W_th_1+Qin=W_th_2-V(P_2-P_1) \quad (10)$$

그런데 단일상의 경우에는 탱크내부의 유체의 부피가 일정하므로 Cv값을 사용하여 곧바로 계산할 수 있다.

$$Qin = \int dE = W_t \int_1^2 Cv dT \qquad (11)$$

식(11)에서 Cv는 온도에 대한 함수이므로 Fig. 4와 같이 각 온도의 미소구간에서의 Cv값을 구하여 Qi를 계산한 뒤 식(12)와 같이 Qi의 합(Σ Qi)이 외부열침입량(Qin)과 일치하는 온도(T_2)를 구한다. 이 때의 압력은 탱크내부의 밀도가 일정하므로 T_2와 유체의 밀도로부터 결정할 수 있다.

$$Qin = \int_1^2 dE = \sum_i W_t Cvi \Delta Ti \qquad (12)$$

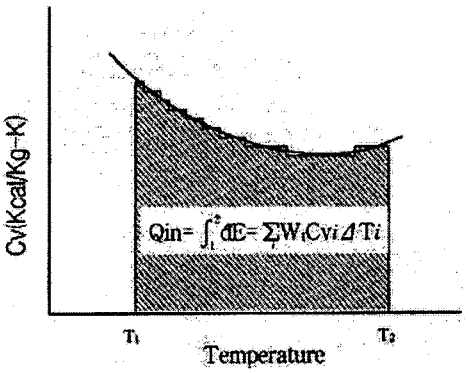

Fig 4. Integration of Qin using Cv

2-4. 단위시간당 열침입속도

1기압 상태에서의 탱크 외부로부터의 일정시간 동안의 열침입량, 즉 표준증발률[4](Normal Evaporation Rate, NER)은 탱크에 액체를 90% 충전하였을 때, 1일동안 그 액체의 0.7Wt%만큼의 액체가 증발하는데 필요한 열량으로 다음식과 같이 가정하였다.

$$Q_0 = \rho_0 * V * 0.9 * 0.007 * 47.459 \ (Kcal/day) \qquad (13)$$

여기서

Q_0 : 1일 표준증발률(NER)

ρ_0: 77K, 1기압에서 액화질소의 밀도

V : 탱크의 부피

이며, 액화질소의 증발잠열은 47.459 Kcal/Kg 이다.

온도 T에서 탱크내의 단위시간당 열침입량 즉 외부로부터의 열침입속도는 다음식과 같이 주어진다[5].

$$Qin = A\lambda \frac{T_0 - T}{\delta} \qquad (14)$$

여기서

A : 유효단면적(㎡) : 일정하다고 가정

λ : 단열층의 열전도율(W/m-K)

δ : 단열층의 두께(m)

To : 탱크의 외부온도(K): 25℃로 일정하다고 가정

T : 탱크 내부의 온도(K)

즉, 열침입속도 Qin은 탱크 내부와 외부의 온도차에 비례한다. 따라서 탱크 내부의 온도 변화에 따른 열침입속도 Qin은 다음식으로 표현된다.

$$Qin = Q_o \frac{T_o - T}{T_o - T_{77}} \qquad (17)$$

여기서

Qin : 탱크 내부온도가 T일때의 열침입속도

To: 탱크의 외부온도(25℃로 일정하다고 가정)

T : 탱크 내부의 온도

T_{77}: 1기압하에서의 액화질소 온도

식(15)로부터 탱크 내부로의 열침입속도는 탱크 내부의 온도가 올라갈수록 감소한다.

3. 계산 및 모델

3-1. 저장탱크의 모델

본 계산에 사용된 액화질소 저장탱크의 모델은 실제 크기인5 ton CE(cold evaporator)탱크이며, 상세한 사양 및 개략도는 각각 Table 1과 Fig. 5에 나타내었다.

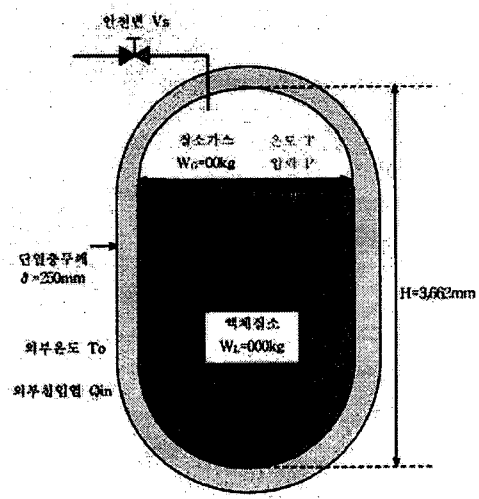

Fig 5. Schematic diagram of the tank model

계산을 위하여 다음과 같이 몇 가지 가정을 설정하였다.

가정 1] 탱크는 Fig. 5와 같이 상하부 경판을 갖는 원통형 이중탱크로 한다.
2] 탱크 내부의 온도 T는 전체적으로 균일하며 열평형 상태에 있다.
3] 탱크 외부의 온도 To는 25℃로 일정하다.
4] 탱크는 완전히 밀폐되어 있고 안전변이 잠겨있다.
5] 외부로부터의 단위시간당 열침입량 Qin는 액체의 충전량에는 관계없고 탱크 내부의 온도에만 관계가 있다.
6] 탱크는 120 bar 까지 견딜수 있다.
7] 탱크 내부의 초기 상태는 다음과 같다.
온도: T_i = 100 K
압력: P_i = 7.0 Kgf/㎠(gauge)
액화질소의 양: V_{Li} = 10%-100% 충전

여기서 탱크의 초기상태의 압력을 7kgf/㎠(g)로 한 것은 당사의 500여개소의 거래처에 충전하는 압력이 6-8kgf/㎠(g)로서 그의 평균값을 취하였다.

Table 1. Specifications of CE tank.

Maker	: 일본 T 사
내용기 재질	: SUS304
외용기 재질	: SS400
내용기 두께	: 동판 - 7t, 경판 - 7t
외용기 두께	: 동판 - 7t, 경판 - 7t
자연증발량(NER)	: 0.7%/day
단열 방법	: perlite 진공단열
내용적	: 4,900 liter
충적용적	: 4,410 liter (90% 검액변)
최고사용압력	: 10 kg/㎠
설계압력	: 11.033 kg/㎠
내압시험압력	: 16.6 kg/㎠
기밀시험압력	: 12.2 kg/㎠

3-2. 탱크 내부의 온도 및 압력변화의 계산

액화가스 저장탱크 내부의 온도, 압력 및 액상부와 기상부의 가스량의 변화를 계산하기 위하여 프로그램을 작성하였으며, 사용된 언어는 Fortran 77이었다. 각 계산과정에서 필요한 물성치는 NIST로부터 입수한 프로그램[6]을 버전하여 본 계산 프로그램의 서브루틴으로 사용하였다.

계산과정을 개략적으로 설명하면 다음과 같다.

앞의 식(2),(3)에서 State 1의 모든 값과 열침입량 Qin은 알고 있는 값이지만 State 2의 값은 모두 미지의 상태이다. 다만 여기서 외부로부터의 열침입에 의해 탱크 내부의 온도와 압력이 증가한다는 사실은 분명하다. 따라서 온도 T_2의 값을 미소변화 시켜가면서 식(2),(3)을 만족하는 결과를 찾아야 한다. 그런데 W_{L2}과 W_{G2}도 미지의 값이므로 다음과 같은 순서로 풀어나간다.

1] $T_1 + \Delta T = T_2$ 를 설정한다.
2] 포화증기압 곡선상에서 T_2에 해당하는 P_2를 찾는다.
3] T_2,P_2에서의 ρ_{L2}과 ρ_{G2}로부터 $\rho_{L2}V_{L2}+\rho_{G2}V_{G2}=W_t$를 만족하는 V_{L2}과 V_{G2}를 결정한다.
4] T_2,P_2에서의 h_{L2}과 h_{G2}로부터 식(3)을 만족하는지의 여부를 결정한다.
5] 식(3)이 만족되지 않을 경우, 새로운 T_2로부터 1]~4]를 반복하여 식(3)이 만족되는 T_2 및 P_2를 찾는다.
6] 식(3)이 만족되는 T_2 및 P_2가 결정되면 식(15)로부터 새로운 Qin을 결정하여 사용한다.
7] $V_{L2} \leq 0$ 또는 $V_{G2} \leq 0$이면 식(12)를 만족하는 T_2를 결정하고, 탱크내의 유체의 밀도와 T_2로부터 P_2를 찾는다.
8] T_2에 의해 새로운 Qin을 결정하여 계산을 반복한다.

위의 계산과정에 대한 흐름도를 Fig. 6에 나타내었다.

4. 결과 및 고찰

4-1. 저장탱크 내부의 압력상승

외부로부터의 열침입에 의해 저장탱크 내부의 압력은 시간이 지남에 따라 점차 상승한다. 압력상승 속도는 탱크에 충전된 액체의 양에 따라 달라진다. 탱크 내부에 액체를 각각 10%-100% 충전하였을 때 시간경과에 따른 압력상승곡선을 Fig. 7에 나타내었다.

탱크에 액체를 가득 충전하였을 때에는 압력은 급격히 상승하게 되며, 1일 평균 12.8bar 정도씩 상승한다. 정상 충전량인 90%의 경우에는 처음 15일간은 1일 평균 0.43bar 정도씩 상승하다가 16일째부터는 급격한 압력상승을 나타낸다. 평균압력상승률은 10.05bar 이다. 액체의 충전량이 줄어들수록 압력이 급상승하는 구간까지 걸리는 시간이 길어지나 이때의 압력상승 정도

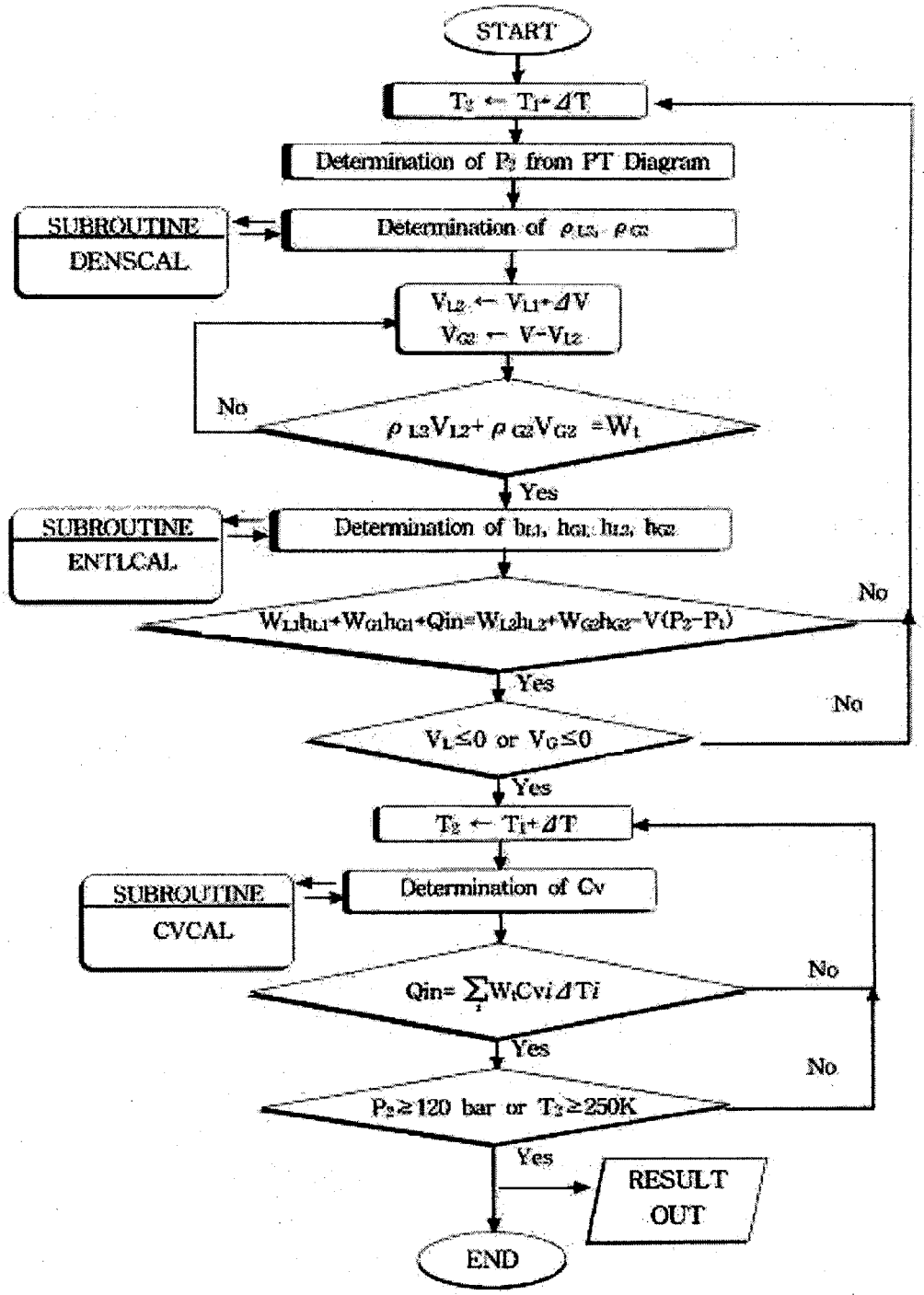

Fig 6. Flow chart of the calculation

는 90%충전의 경우와 별다른 차이를 나타내지 않지만 압력이 급상승하는 구간에서는 액체의 충전량이 적을수록 압력상승률이 약간 씩 감소한다. 이러한 현상은 액체의 충전이 50% 정도일 때까지는 거의 비슷한 양상을 나타낸다. 단지 50% 충전의 경우에는 압력이 급상승하기 전 까지의 구간에서의 압력상승률이 현저히 낮다. 예를 들면 충전후 초기 15일동안의 평균압력 상승률은 0.22bar 정도로 90% 충전의 상승률에 비해 반정도에 불과하였다. 한편 액체의 충전량이 40%이하가 되면 액체의 충전량이 적을수록 압력이 급상승하기 전까지 구간에서의 압력상승률은 커졌으며, 10% 충전의 경우 1.3bar/day로 90% 충전의 3배 가까운 압력상승률을 보여주었다. 또한 압력이 급상승하기 시작하는 시점까지 걸리는 시간도 액체의 충전량이 적을수록 적은 것으로 나타났다. 다시 말하면 액체의 충전량이 50%를 기준으로 50-100% 사이에서는 액체의 충전량이 적을수록 압력이 급상승하기까지 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.

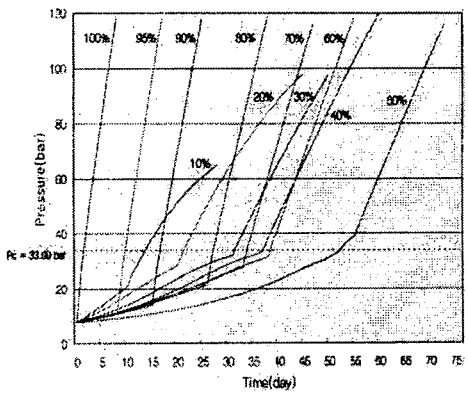

Fig 7. Pressure Profiles at different liquid levels

4-2. 저장탱크 내부의 온도변화

외부로부터의 열침입에 의해 저장탱크 내부의 압력의 상승과 함께 온도도 상승한다. 온도변화 역시 탱크에 충전된 액체의 양에 따라 달라진다. 탱크 내부에 액체를 각각 10%-100% 충전하였을 때 시간경과에 따른 온도의 변화를 Fig. 8에 나타내었다.

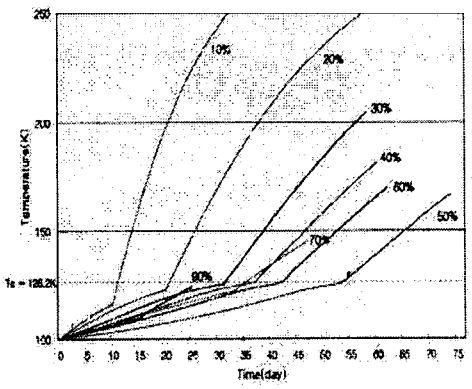

Fig 8. Temperature Profiles at different liquid levels

탱크내부의 온도변화는 압력변화와는 달리 액체의 충전량이 클 때에는 시간이 경과함에 따라 미미한 온도변화를 나타내었다. 그러나 압력변화와 마찬가지로 50% 충전을 기점으로 액체의 충전량이 적을수록 온도상승률이 크게 나타났다. 액충전량이 90%인 경우, 처음 20일 동안의 온도상승은 17K에 불과하였으나, 액충전량이 10%로 작을 때는 처음 20일동안의 온도상승은 94K에 이르는 것으로 나타났다.

압력의 경우와 마찬가지로 온도가 급상승하는 구간이 존재하며, 온도가 급상승하는 정도는 50% 이하의 액체 충전 경우에 더욱 심하였다. 압력의 변화에서는 50% 이상의 액체 충전시에 액체 충전량이 많을수록 압력이 급상승하는 구간에서의 압력상승률이 커지는데 비해, 온도의 상승은 액체의 충전량이 많을수록 온도의 상승률은 작아졌다. 또한 50% 이하 액체 충전시, 액체 충전량이 적을수록 압력이 급상승하는 구간에서의 압력상승률이 둔화되는 양상을 나타내었지만 온도의 경우에는 그와는 반대로 액체의 충전량이 적을수록 온도가 급상승하는 구간에서의 온도상승률이 커지는 양상을 나타내었다. 압력변화와 마찬가지로 액체 50% 충전시 시간이 경과함에 따른 온도 상승률이 가장 작고, 온도가 급상승하는 구간에 도달하는 시간이 가장 길게 걸리는 것으로 나타났다.

온도와 압력의 변화를 함께 생각하면 50% 이상의 액체가 충전되어 있을 경우, 액체의 충전량이 많을수록 온도의 변화보다는 압력의 상

승이 지배적이며, 50% 충전시 압력 및 온도는 같은 양상을 나타내었고, 50% 이하 충전시에는 액체의 충전량이 적을수록 충전후 초기의 온도 및 압력의 변화가 크게 됨을 알수 있었다.

4-3. 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 무게와 부피로서 각각 Fig. 9-10에 나타내었다.

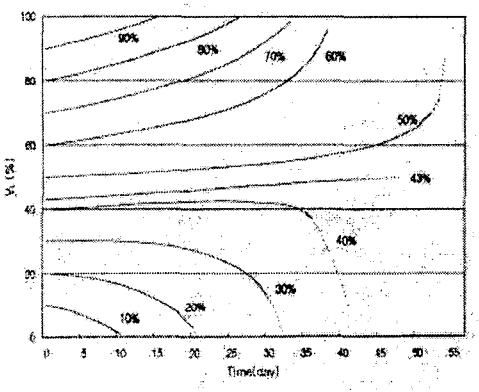

Fig 9. Liquid volume profiles at different liquid levels

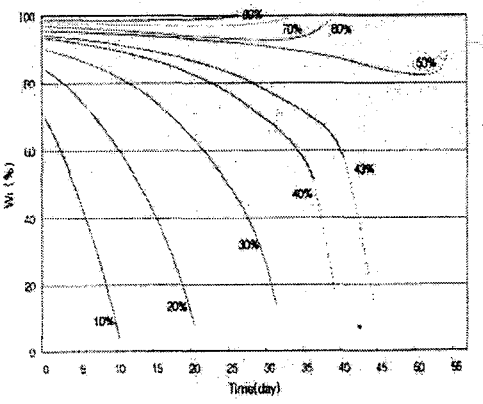

Fig 10. Liquid weight profiles at different liquid levels

Fig. 9에서 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.

시간이 경과함에 따른 무게의 변화는 부피의 변화와는 다른 양상을 나타낸다. 액체의 충전률이 90% 이상에서는 시간에 따라 액체의 무게가 계속적으로 증가하지만, 80%와 70%에서는 약간 감소하다가 증가하여 전체가 액체로 된다. 그러나 60% 및 50%에서는 임계점 근처까지 계속적으로 무게의 감소를 나타내다가 임계점 가까이에서 급격히 증가하는 양상을 나타낸다. 그러나 이영역에서는 정확한 계산이 어렵기 때문에 그 변화가 어떤식으로 진행하는지를 정확히 파악하기 힘들다. 액면의 높이에 변화를 나타내지 않았던 43% 충전률에서는 무게가 계속적으로 감소함을 보여주었다. 물론 액충전률이 그이하인 경우에는 시간이 지남에 따라 액체의 무게가 급격히 감소하는 양상을 나타내었다.

4-4. 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.

먼저 시간에 따른 액면의 변화 그래프(Fig. 9)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 미치지만 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 자료[7]에 의해서도 확인이 가능하다. 자료에서는 1,000 gallon(3.78㎥)의 탱크에 액체산소를 70%충전한 경우에 1일 증발률(boil-off rate)을 1.0%로 가정하여 계산한 경우이다. 그 결과는 Fig. 11과 같다. 시간경과에 따른 압력상승의 양태는 본 논문에서 나타낸 것과 비슷함을 보여주었다. 이 경우 탱크에 액체로 가득차는데 걸리는 시간은 620시간(25.8일)이 소요되었으며, 탱크가 가득차기전의 압력상승률은 0.58bar/day, 액체가 가득찬 후의 압력상승률은 33.6bar/day이었다. 이 결과가 본 논문에서 계산한 경우보다 액체가 가

득찬 후의 압력상승률이 큰 것은 액체산소의 비열(Cv)이 액화질소의 비열보다 작고 1일 열침입량을 크게 가정한 것 때문으로 생각된다.

액충전량이 50%인 경우, 시간에 따라 액면이 서서히 증가하다가 탱크 내부의 온도 및 압력이 임계점 부근에 가까워 지면 급격한 변화를 나타낸다. 탱크에 충전된 가스의 밀도(액체와 기체의 무게를 합하여 탱크의 부피로 나눈 값)가 임계밀도(314.03 kg/㎥)와 같아지는 양은 7.0kgf/㎠(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. Fig. 9를 보면 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 임계점가까이에서 탱크가 액으로 가득차게 되므로 짧은 시간동안 만이라도 기상부의 기체가 액화된 뒤 초임계상태로 될 것으로 보여진다. 그러나 실제로 43-60% 충전량 범위에서는 임계점부근까지는 거의 계속적으로 탱크내의 액체가 기화되는 현상을 나타낸다. 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. 이것은 Fig. 2를 보면 쉽게 이해가 갈 것이다. 계산결과에서도 Fig. 9,10으로부터 43% 가까이 충전된 경우 단일상을 갖는 시점, 즉 그래프의 꺾인 부분이 임계압력 및 임계온도에 근접해 있음을 알수 있다.

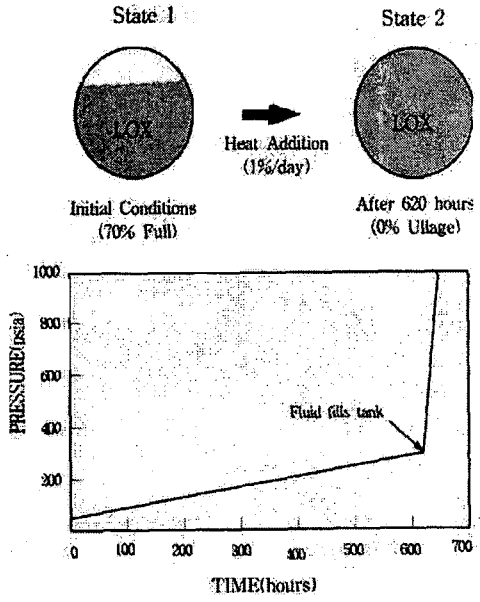

Fig 11. Pressure profile of liquid oxygen tank

일반적으로 탱크에 액으로 채워지지 않은 빈 공간, 즉 기상부분이 많을수록 탱크에 압력상승이 더디다고 생각하는 것은 큰 오산이다. 액충전량이 10%, 20% 등과 같이 낮을 경우, 초기의 압력상승률은 충전량이 60-90%인 경우보다 오히려 큰 것은 충전된 액체의 양이 적으므로 외부로부터의 열침입에 의해 액체는 급격하게 기화하고, 탱크 내부의 온도 또한 빠르게 올라가기 때문이다. 따라서 액체가 적당량(90%-50%) 충전된 탱크보다 소량(10-20%) 충전된 경우 안전밸브가 훨씬 단기간에 작동하게 된다. 본 논문에서는 저장탱크의 액체 충전량에 관계 없이 탱크의 열침입 유효면적이 일정한 것으로 가정하였지만 실제로는 약간의 차이가 있다.

저장탱크의 하부에는 여러 가지 배관이 연결되어 있어 상부보다 외부로부터의 열유입 통로가 많은 셈이다. 그러므로 액체가 소량 충전되어 있는 경우 상대적으로 외부로부터의 열침입에 의한 영향이 커지게 되어 실제로는 계산 결과보다 훨씬 높은 온도 및 압력상승률을 나타낼 것으로 보인다.

액체 충전량이 소량일 때 액체가 모두 기화하여 단일상을 갖게되면 온도 및 압력상승률은 점

차 둔화되는 경향을 나타내는데, 이것은 액체 충전량이 많은 경우에 비해 탱크 내부의 온도 상승률이 매우 크므로 시간이 지남에 따라 탱크 내부와 외부의 온도차가 줄어든다. 따라서 외부로부터의 열침입속도가 감소하게되고(식 (13) 참조) 압력상승률이 둔화된다. 이러한 경향은 액충전량이 적을수록 심해진다.

4-5. 밀폐된 저장탱크의 위험성

고압가스 안전관리 기준[8]에 의하면 액화가스 저장탱크에 액체를 충전할 때, 탱크 용량의 90% 이하로 하도록 되어 있다. 이것은 안전측면에서 매우 중요하다. 물론 안전밸브가 제대로 작동되도록 유지시키는 일이 더욱 중요하다. 특히 안전밸브 전단에 위치한 밸브가 잠기게 되면 과다한 압력상승에 의한 탱크파열은 필연의 결과이다. 만일 이 밸브가 잠기어 탱크가 완전히 밀폐되어 있을 때, 탱크가 파열하는데 걸리는 시간은 액충전량과 직접적인 관련이 있다. 만일 과충전에 의해 탱크가 액으로 가득 채워져 있다면 Fig. 7에서 알수 있듯이 단 며칠내에 탱크의 압력은 엄청나게 상승하여 파열에 이르게 된다. 단 10%의 차이인 것 같지만 안전수칙을 준수하여 90%를 충전하였다면 탱크가 액으로 가득차서 압력이 급상승하기까지 걸리는 시간은 상당한 여유가 생긴다. 물론 어떠한 경우라도 탱크가 밀폐된 채 방치되면 시간문제일 뿐 위험하기는 마찬가지이다. 또한 액체를 정상적으 충전하여 사용자가 계속해서 가스를 사용한다면 안전성은 더욱 높아진다. 그 만큼 탱크내부의 여유공간이 많아지기 때문이다. 그러나 탱크에 소량 남아있는 채 오랫동안 방치되면 역시 위험성은 증가한다.

당사에서는 이러한 위험성을 제거하기 위해 안전밸브 전단의 밸브를 잠그지 못하도록 Stopper를 설치하고, 경고안내문을 부착하여 놓았다. 또한 주기적으로 안전요원이 안전밸브의 정상작동유무와 전단밸브의 열려있음을 확인 점검하고 있다. 그럼에도 불구하고 일부 사용자들은 가스에 대한 지식이 전혀 없이 안전밸브가 작동할 때 발생하는 소리가 시끄럽고, 방출되는 가스가 아깝다는 생각에 전달밸브를 잠그는 사례가 종종있다.

5. 결 론

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/㎥)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.

6] 탱크 내부가 단일상(액체 또는 기체)으로 차기전인 초기상태에서의 압력상승률은 액충전률이 50% 이하에서는 액충전량이 적을수록 크고, 50%에서 가장 낮았으며, 그 이상의 충전량에서는 큰 차이는 없었으나 역시 액충전량이 적을수록 큰 것으로 나타났다.

7] 처음부터 탱크에 액을 가득 충전(충전량 100%)하였을 경우에 압력은 급상승하여 불과 5일 만에 80bar를 초과하는 것으로 나타났으나 90% 충전의 경우 처음 5일간

의 압력 상승은 1.5bar에 불과한 것으로 나타났다.

8] 탱크 내부가 단일상의 가스로 가득찬 후의 압력상승률은 액충전량이 많을수록 컸으며, 액체로 가득차게되었을 때가 기체의 경우보다 월등히 큰 것으로 나타났다.

9] 탱크 내부의 온도상승은 압력상승과 마찬가지로 50% 액체가 충전되었을 때 가장 더딘 것으로 나타났고, 50% 이하에서는 액충전량이 적을수록 온도상승률이 높았으며, 액충전량이 많을때(80%이상)는 시간경과에 따른 온도상승이 아주 미미하였다.

10] 탱크 내부의 온도 변화는 액충전량이 10%로 아주 적을 때에는 처음 20일 동안 94K나 상승하였으나, 90%일 때 같은 기간의 온도 상승은 17K에 불과하였다.

참고문헌

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. 高壓ガス保安協會, "高壓ガス工業技術", 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).