

## 가스의 저온분리기술

문 흥 만, 용 평 순, 민 승 환  
대성산업가스(주)

### 1. 서 론

산업용 가스 세계에 있어서 가스 순도는 가스의 가격을 결정한다. 그래서 가스 중의 불순물이 1/10로 줄어들 때마다 가스 가격이 2배로 증가하는 경우를 흔히 찾아볼 수 있다. 산업에서는 가스의 순도를 높이는 방법으로 증류, 흡착, 막분리의 세 가지 방법이 주로 사용된다. 그 중 가장 널리 사용되는 증류는 증류탑에서 가스의 비점 차이를 이용하여 분리하는 방식이다. 공기분리는 가장 대표적인 가스분리 방법으로 지금으로부터 약 100년 전에 개발되었다. 흡착분리는 가스를 다공성 흡착물질에 통과시켜 가스의 흡착량 차이, 혹은 흡착속도 차이에 의해 분리하는 방법이다. 이 기술은 1960년대에 개발되어 수소정제에 사용되다가 공기분리에 응용되어 현재는 대표적인 상온 가스분리기술로 발전되었다. 막분리 기술은 가장 최근에 개발된 방법으로 1970년대 들어서부터 본격적으로 가스분리에 사용된 방법이다. 이것은 유기성 고분자로 만들어진 막(membrane)에 가스를 통과시켜 통과속도 차이에 의해 분리하는 방식으로 가스분리 방법 중 가장 간단하다. 이 세 가지는 각기 장단점이 있어서 가스분리에 있어서는 상황에 따라 적당한 방식이 채택된다.

증류에 의한 가스분리는 흡착분리나 막분리에 비하여 장치가 복잡하여 초기 투자비용이 많이 들고 기술이 까다로운 단점이 있지만 대량생산과 고순도 분리를 위해서는 이를 대신할 만한 다른 기술이 없다. 한편 증류에 의한 가스분리에는 반드시 가스액화 공정이 수반되고 이에 따른 저온발생이나 저온단열, 저온유체의 이송, 보관 등 저온공학에서 해결해야 할 문제들이 많다.

### 2. 국내외 가스 산업 현황

표 1은 세계 주요 가스회사의 2004년도 상

반기 실적을 나타내고 있다.

표 1. 주요 가스회사 2004년 상반기 실적

회사명	기간	매출액 (백만\$)	신장률
Air Liquid(프)	04.1-04.6	6,260	+6.4
Linde(독)	04.1-04.6	6,210	+6.5
BOC(영)	03.10-04.3	4,380	+8.1
Air Products(미)	03.10-04.3	3,540	+17.0
Praxair(미)	04.1-04.6	3,130	+14.5

표에서 보듯이 현재 전세계 가스메이커는 동시 호황을 맞고 있다. 이는 전 세계적으로 산업기술의 중심축이 액체에서 가스로 바뀌면서 일어나는 자연스러운 현상이라고 생각된다. 이미 Air Liquid를 비롯한 몇몇 대형 가스회사는 화학분야에서도 세계 50대 화학회사로 랭크되어 있으며 해마다 그 순위는 올라가고 있다. 국내의 주요 가스회사의 경우도 비슷한 경향을 보이고 있다. 표 2는 산업용 가스를 생산하는 국내 대표적인 가스회사의 2003년도 실적을 나타낸 것이다.

표 2. 국내 가스회사 2003년도 실적

순위	회사명	매출액 (억원)	순이익 (억원)	매출 신장율
1	한국산업가스	1,831	297	+20.1
2	대성산업가스	1,457	179	+12.4
3	BOC Korea	1,002	27	+10.6
4	Praxair Korea	1,000	130	+7.3

2003년도 국내 가스회사의 매출신장률은 평균 13.6%로 타 분야에 비하여 월등하다. 이 기간 동안 국내 경제성장률은 3.1%로 가스 산업의 성장률은 경제성장률의 두 배 이상을 기

록한다는 속설을 뒷받침하고 있다. 특히 국내에서는 2003년부터 LCD를 중심으로 IT 산업의 대규모 투자가 이루어지기 시작하면서 가스회사는 대형 공기분리장치 및 각종 반도체 가스 생산시설 증설에 힘을 쏟고 있다.

### 3. 초저온 공기분리

#### 가. 공정의 개요

초저온 공기분리장치는 생산하고자 하는 가스의 종류와 유량, 순도, 기타 운전조건에 따라서 공정이 달라진다. 그림 1은 초저온 공기분리장치의 공정도 예를 나타내고 있다. 공정을 구별하면 상온에서 공기의 전처리를 수행하는 상온부와 저온에서 공기의 액화분리가 이루어지는 저온부로 나뉘어진다.

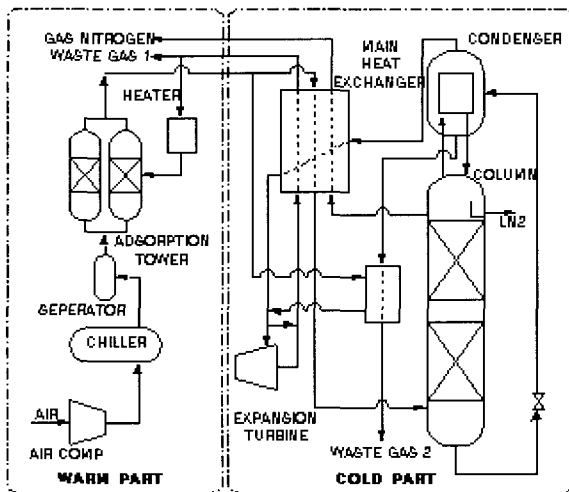


그림 1. 공기분리장치 공정도

대기 중의 공기는 필터를 통해 먼지가 제거되고 압축기를 통해 6bar 전후로 압축된 후 냉동기와 흡착탑을 거친다. 이 과정에서 공기 중의 수분과 이산화탄소가 제거된 건조공기가 만들어진다. 상온부에서 만들어진 건조공기는 저온부로 도입되면서 초저온 열교환기를 통해 냉각되고 비점보다 조금 높은 상태로 증류탑으로 도입된다. 증류탑에서는 탑 상부로부터 저비점의 가스가 액화되어 떨어지고 탑 하부로부터 고비점의 가스가 기화되어 상부로 올라가면서 증류탑 내에 장착된 트레이(tray) 위에서 비점 차이에 의한 분리가 일어난다. 이 과정을 거치면 탑 상부에서는 질소가 모이고, 탑 하부에서는 산소가 모이게 된다. 과거에는

증류탑에 트레이를 넣어 사용했으나 이 방식은 제작이 까다롭고 압축 손실이 많아 최근에는 공기분리를 비롯한 가스분리에서는 트레이 대신 그림 2와 같은 알루미늄 재질의 규칙충전물(structured packing)을 많이 사용한다.

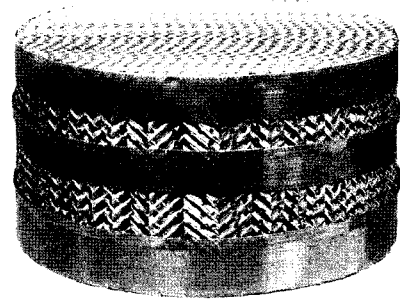


그림 2. 규칙충전물

#### 나. 공정의 특징

공기의 저온증류는 상온이나 고온증류에서 볼 수 없는 다음과 같은 특징이 있다.

첫째, 조성이 늘 일정하다. 공기는 산소, 질소, 아르곤의 비율이 항상 일정하고 반응도 없기 때문에 증류의 관점에서 보면 비교적 쉬운 증류에 속한다.

둘째, 증류탑에 재비기(reboiler)가 없다. 고온증류에서는 증류탑 하부의 액체를 기화시키기 위해 재비기가 설치되어 액체를 증기로 만든다. 그러나 공기분리와 같이 초저온 증류에서는 액화에너지 절약을 위하여 재비기를 설치하지 않고 원료가스가 직접 열량을 갖고 증류탑으로 들어간다.

셋째, 별도의 냉매를 사용하지 않는다. 일반 증류공정에서는 증류탑 상부의 가스를 냉각시키기 위해 이보다 더 낮은 온도의 냉매를 사용한다. 그러나 공기분리의 경우 증류탑 상부에 모이는 질소가스를 액화시키기 위해 헬륨이나 수소, 네온을 사용할 수는 없다. 그래서 공기분리의 경우 공기 자체를 냉매로 이용하고 상부탑과 하부탑의 압력을 조절하여 온도 차이를 만든다. 그리고 이를 이용해 상부탑에 대해서는 액을 증발시키는 재비기, 하부탑에 대해서는 가스를 액화시키는 응축기(condenser) 역할을 하게 한다.

#### 다. Cold box의 단열

공기분리장치의 증류탑은 -190℃ 전후의 초저온에서 운전되기 때문에 단열을 위해

cold box라는 단열 상자 안에 저온부 장치를 설치하게 된다. 그림 3은 cold box의 내부를 위에서 본 모습이다.



그림 3. 상압단열법을 사용한 cold box 내부

Cold box의 단열에는 주로 두 가지 방법이 사용된다. 하나는 펄라이트(perlite) 진공단열법이고 다른 하나는 펄라이트 상압단열법이다. 전자는 저온의 내조와 상온의 외조 사이에 펄라이트를 충전하고  $10^{-2}$  torr 이하의 진공을 만들어 단열하는 방식이다. 이 방법은 적은 단열두께로 고효율의 단열효과를 거둘 수 있어서 소형 공기분리장치에 많이 사용되고 있다. 그러나 진공을 만들기 위한 작업이 까다로워 대형장치에서는 사용하지 않는다. 펄라이트 상압단열법은 내조와 외조 사이를 펄라이트로 채우고 대기보다 높은 압력으로 질소가스를 불어넣어 외부로부터 공기의 유입을 막는 방식이다. 이 방법은 진공단열에 비하여 단열두께가 커지는 단점이 있으나 제작과 유지보수가 쉬워 주로 대형 장치에 많이 사용한다. Cold box 단열방법은 초저온 액화가스의 저장과 이송에도 그대로 사용되어 액체질소나 액체산소 저장에도 펄라이트 진공단열이나 상압단열이 그대로 사용된다. 그림 4는 저온에서 많이 사용하는 단열방법과 진공도에 따른 열전도도를 나타내고 있다. 그림에서 알 수 있듯이 가장 좋은 단열방식은 다층진공단열이다. 이 방식은 단열하고자 하는 장치의 내외조 사이를  $10^{-4}$  torr 이하의 고진공으로 만들어 가스에 의한 대류열을 차단하고, 알루미늄 증착필름을 내조에 감아 복사열을

차단한다. 이 방식은 단열에 가장 효과적이지만 장치가 대형화 될 경우 고진공을 만들기가 쉽지 않을 뿐만 아니라 유지관리도 어려워 액화가스 이송배관이나 소형장치에서 주로 사용한다.

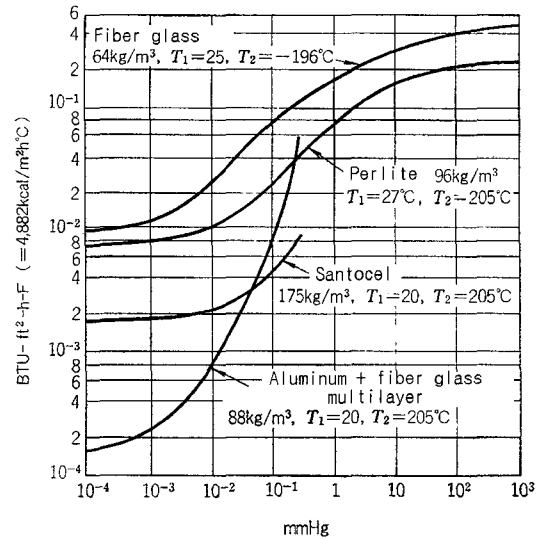


그림 4. 단열방식에 따른 진공도와 열전도도의 관계

#### 라. 국내 공기분리기술의 현황

자료에 의하면 국내 최초의 초저온 공기분리 장치는 1934년 일본과 프랑스 합작으로 설립된 동양산소공업의 30Nm<sup>3</sup>/h 기체산소장치라고 한다. 해방 후에는 일제시대에 기술을 익힌 몇몇 기술자에 의하여 기체산소장치가 제작되기도 하였으나 1970년대에 들어서면서 Air Products를 비롯한 세계적인 가스회사가 국내에 진출하면서 국내 기술은 완전히 자취를 감추고 말았다. 이 후 국내의 모든 공기분리장치는 외국에서 수입하여 설치되고 있다. 한편 대성산업가스 초저온연구소는 지난 2000년 독자기술에 의한 질소 1,500 Nm<sup>3</sup>/h급 cold box를 개발하였고, 2004년 12월 상용화에 성공하였다(그림 5). 이 장치는 현재 파주에 위치한 ASE Korea 공장 내에 설치되어 무인 운전되고 있다. 대성초저온연구소는 장치개발을 위해 가스의 물성계산과 공정설계, P&ID 설계, 장치제작, 시공, 운전에 이르는 전 과정을 자체기술로 소화하였고, 금번 상용화 성공으로 인해 저온플랜트 기술에 대한 토대를 마련하게 되었다.

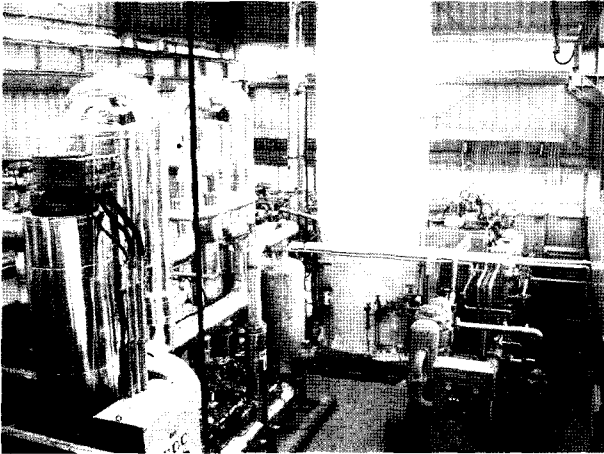


그림 5. 대성산업가스가 자체기술로 개발한 cold box 및 공기분리플랜트 내부

#### 4. 저온 가스분리

공기분리보다는 높은 온도이지만 0℃이하의 저온에서 증류에 의해 가스를 분리하는 경우는 많이 있다. 최근 반도체와 의료 분야에서 사용되는 가스 중 상당수가 저온증류를 통해 얻어지고 있다. 원리는 공기분리와 동일하여 가스를 압축하여 액화시키고 증류탑을 통해 비점차이에 의해 각각의 성분대로 가스를 분리한다. 그러나 분리하고자하는 가스마다 온도 영역이 다르고, 가스에 따라서는 인화성이나 독성을 내포하는 경우가 있기 때문에 이에 대한 대비해야 한다. 다음 표 3 은 저온증류를 이용하는 대표적인 가스를 나타내고 있다.

표 3. 저온증류를 이용하는 가스

가스명	비점(℃)	용도
SF <sub>6</sub>	-63.5(승화)	반도체 제조
NH <sub>3</sub>	-77.7	LED 제조
CO <sub>2</sub>	-78.5(승화)	의료, 반도체 세정
N <sub>2</sub> O	-88.57	의료, 반도체 제조
NF <sub>3</sub>	-129.06	반도체 세정
<sup>13</sup> CH <sub>4</sub>	-161.5	의료용 진단시약
<sup>13</sup> CO	-191.5	

SF<sub>6</sub>는 전기절연체로 널리 사용되는 물질로 고순도 SF<sub>6</sub>는 반도체 에칭에 이용되고 있다. 주된 불순물은 O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CF<sub>4</sub>, HF 등으로

이를 제거하기 위해 상온에서 가스흡착에 의한 전처리 과정을 거친 후 저온의 액화가스로 만들어 증류한다. 이 때 증류탑 상부에서 가스응축을 위해 액체질소나 액체 암모니아가 냉매로 사용된다. 그림 6은 대성산업가스가 독자적으로 개발한 고순도 SF<sub>6</sub> 증류장치다.

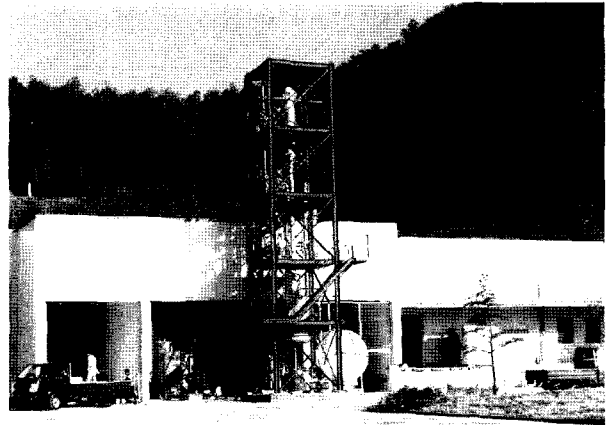


그림 6. SF<sub>6</sub> 증류장치

SF<sub>6</sub>의 증류에도 공기분리에서와 마찬가지로 규칙충전물이 사용되었고, 장치의 안정적 운전을 위하여 장치의 단열이 이루어졌다. 그리고 저온에서의 장치수축을 감안하여 모든 배관설계 및 장치설계가 이루어졌으며 급격한 압력상승을 감안한 안전장치가 마련되었다.

암모니아는 냉동창고에서 냉동기 냉매로 많이 사용되는 물질이지만 최근에는 암모니아가 청색 LED 제조에 필수적인 물질로 알려지면서 고순도 암모니아의 수요가 크게 늘고 있다. 암모니아는 질소와 수소의 반응으로 합성되는 물질로 석유화학공장에서 제조된다. 암모니아는 수분이나 산소와의 결합력이 강해서 순수한 증류만으로는 고순도를 만들 수 없다. 따라서 고순도 암모니아 제조 공정에서는 상온 흡착공정과 저온 증류공정, 그리고 고온 촉매반응공정이 동시에 이루어진다. 암모니아는 유독성 물질로 대기로 누출 시 매우 위험하므로 반드시 방재시설을 설치해야 한다.

CO<sub>2</sub>는 초임계 추출에 의한 의약품 제조나 반도체 세정용으로, N<sub>2</sub>O는 병원의 마취용이나 반도체의 balance 가스로 고순도가 사용된다. 가스분리를 위해 흡착이나 막분리가 사용되기도 하나 고순도 분리에는 항상 저온 액화

증류가 이용된다.  $NF_3$ 는 반도체 세정에 사용되는 대표적 물질로 국내에서는 소디프신소재(구 대백신소재)와 울산화학에서 증류공정을 통해 생산하고 있다. 이 세 가지 가스의 증류 장치의 구조나 기본원리는  $SF_6$ 와 유사하나 비점이  $SF_6$  보다 낮기 때문에 냉매의 선택과 단열구조가 달라진다.

안정동위원소인  $^{13}C$ 은 위궤양 진단시약이나 DNA 연구 등에 사용되는 매우 고가의 물질이다. 자연계에 존재하는 탄소는 98.892%가 질량수 12인  $^{12}C$ 로 이루어져 있으나 1.108%의 탄소는 중성자가 하나 더 많은  $^{13}C$ 로 되어 있다.  $^{13}C$ 는 다량의 LNG나 CO를 원료로 하여 초저온 증류를 통해  $^{13}CH_4$ 나  $^{13}CO$  형태로 얻는다. 이 때 필요한 증류 단수는 수백에서 천단이 넘어 플랜트 건설에도 막대한 비용이 소요된다. 더욱이 필요로 하는 동위원소 가스가 워낙 소량으로 존재하는 까닭에 이런 플랜트에서 얻어지는 연간 생산량은 보통 수십 kg 정도에 불과하다. 따라서 이들 동위원소의 가격도 매우 비싸서 매단계 동위원소의 경우 가격이 mg당 수 천만원에 달한다. 이런 안정동위원소 가스는 전 세계적으로 의료분야를 중심으로 사용량이 매년 증가하고 있다.

### 5. 기타 가스분리

이 외에 초저온을 사용하는 기술로는 초저온 가스정제기가 있다. 초저온 가스정제기는 헬륨이나 수소를 불순물 함유량 1 ppb 이하인 초고순도 가스로 만드는 장치다. 헬륨이나 수소에 포함된 질소는 촉매반응으로도 제거하기 어렵기 때문에 이 장치를 사용한다. 활성탄이 충전된 흡착탑을 만들고 흡착탑 주위를 액체질소로 냉각시킨 후 헬륨이나 수소가스를 통과시키면 헬륨이나 수소보다 비점이 낮은 모든 가스가 표면적이 큰 활성탄에 흡착된다. 그리고 활성탄이 불순물 가스에 의해 포화되면 흡착탑을 가열해 활성탄에 흡착된 가스를 탈착시키면서 탑을 재생한다. 초저온 가스정제기도 다른 저온장치와 마찬가지로 진공, 단열, 저온설계기술이 사용된다.

이 외의 분리분야에서도 저온기술은 사용된다. 최근 지구온난화로 인하여 이산화탄소를 비롯한 온실가스 배출 문제가 심각하게 대두되고 있다. 특히 반도체 제조에 사용되는 대부분의 가스는 온난화 계수가 매우 높기 때



그림 7. 초저온 가스정제기

문에 기업마다 대책마련에 부심하고 있다. 현재 이에 대한 가장 이상적인 방법은 반도체 공정에서 발생하는 모든 폐가스를 회수하여 재활용 하는 것이다. 즉 반도체 회사에서 배출되는 각종 폐가스를 포집하여 흡착과 막분리로 1차 정제를 한 후 저온증류를 통하여 고순도로 분리한 다음 이를 다시 반도체 공정으로 돌려보내는 방법이다. 물론 이 경우 저온 가스분리기술이 사용된다.

### 6. 결 론

저온산업에 있어서 공기분리기술은 그 입문에 해당된다. 산업에서 대량의 초저온을 가장 저렴하게 얻을 수 있는 방법은 액체질소를 이용하는 방법이기 때문이다. 또한 공기분리장치는 저온 냉동시스템의 기본원리가 충실히 구현되어 있을 뿐만 아니라, 산업화에 필수인 대형화, 자동화, 안전에 이르는 모든 요소가 오랜 경험과 함께 체계적으로 잘 정립되어 있다. 선진국의 경우에는 초저온 공기분리장치를 통해 얻어진 기술을 토대로 다양한 영역에서 저온기술을 응용 발전시키고 있다. 우리도 때늦은 감이 있으나 공기분리를 비롯한 저온 가스분리기술을 발전시켜 국내 저온공학이 발전할 수 있는 기반을 만들어야 할 것이다.

저자이력



**문흥만(文興萬)**

1960년 9월 9일생, 1983년 홍익대학교 화학공학과 졸업, 1987년, Nihon Univ. 물질응용화학과(공학석사), 1990년 Nihon Univ. 물질응용화학과(공학박사), 1990-현재 대성산업가스(주) 초저온연구소 책임연구원



**용평순(龍平淳)**

1967년 11월 1일생, 1993년 강원대학교 화학공학과 졸업, 1995년 동 대학원 화학공학과 졸업(공학석사), 2003년 한양대학교 화학공학과(공학박사), 1995-현재 대성산업가스(주) 초저온연구소 선임연구원



**민승환(閔勝煥)**

1973년 2월 25일생, 1995년 고려대학교 제어계측공학과 졸업, 1997년 광주과학기술원 기전공학과 졸업(공학석사), 2004년~현재 한양대학교 제어계측공학과 박사과정 재학중, 1997년~현재 대성산업가스(주) 초저온연구소 주임연구원