

액화수소 벤트 배관의 질소 퍼지에 대한 적정성 연구

우명선¹ · 이창준^{2†}

A Study on the Properties of Nitrogen Purging in Liquefied Hydrogen Vent Pipes

Myoung Sun Wu¹ · Chang Jun Lee^{2†}

[†]Corresponding Author

Chang Jun Lee

Tel : +82-51-629-6465

E-mail : changjunlee@pknu.ac.kr

Received : November 29, 2023

Revised : January 9, 2024

Accepted : June 14, 2024

Copyright©2024 by The Korean Society of Safety All right reserved.

Abstract : Hydrogen is one of the most popular eco-friendly energy sources for reducing global warming. To use hydrogen as a conventional fuel, liquid hydrogen plants should introduce waste hydrogen treatment processes. A major safety issue of liquid hydrogen plants is choosing the most suitable purge gas to use in case of an accident. A purge gas prevents the formation of explosive mixed gases in the vent header. In general, nitrogen is the main purge gas used in chemical plants. Nitrogen has a freezing point of -210°C , which is higher than the boiling point of hydrogen. Helium, with a freezing point lower than hydrogen, is instead recommended as a purge gas of the vent header during hydrogen liquefaction. However, helium is roughly 100 times more expensive than nitrogen. To address this issue, this study uses simulations to investigate safe conditions for introducing nitrogen as the purge gas during hydrogen liquefaction. The temperature change from the safety valve to the vent header is evaluated when the external temperature of the safety valve discharge pipe is at 5°C , 10°C , and 20°C . Additionally, the most optimal length for a discharge pipe according to pipe diameter is investigated.

Key Words : liquefied hydrogen, hydrogen vent, liquefied hydrogen purge

1. 서론

지구 온난화와 내연기관 배기가스로 인한 환경오염 문제가 전 세계적으로 심각하게 대두되고 있다. 선진국을 비롯하여 우리나라에서는 친환경 에너지원으로서의 수소 사용을 위해 다양한 분야에서 활발하게 연구를 진행하고 있다^{1,2)}. SK E&S는 에스케이인천석유화학 공장에 부생수소를 활용하는 연 최대 3만톤 규모의 액화수소를 생산할 수 있는 플랜트를 건설 중이며, 하이창원은 두산중공업 창원공장 부지에 천연가스 개질 방식을 사용하여 하루 액화수소 5톤을 생산하는 액화수소 플랜트를 짓는 등 국내에서도 수소자원 활용을 위한 움직임이 시작되고 있다^{3,4)}.

수소의 물리 화학적 특성은 Table 1과 같다. 인화 범위가 4~76 vol% 정도인 위험한 물질이기 때문에 대기

방출을 위해서는 방출 시 확산되는 수소가 주변 설비의 영향을 받지 않는 높이까지 배출 위치를 상승시켜야 하며, 벤트 헤더(Vent Header)의 끝단에는 대기의 공기가 역류해서 들어와서 수소와 혼합되어 폭발 위험 분위기가 형성되지 않도록 퍼지(purge)를 주기적으로 해야 한다⁵⁻⁹⁾.

Table 1. The physical and chemical properties of hydrogen⁵⁾

Molecular weight	2
Melting point	-259°C
Boiling point	-253°C
Flammable range	4 ~ 76 vol%
Auto ignition temperature	535.5°C
Vapor pressure	760 mmHg (-253°C)
Specific gravity	0.07

¹부경대학교 안전공학과 박사과정 (Department of Safety Engineering, Pukyong National University)

²부경대학교 안전공학과 교수 (Department of Safety Engineering, Pukyong National University)

Table 2. Boiling Point and Freezing Point of Helium, Hydrogen and Nitrogen^{5,11-12)}

	Helium	Hydrogen	Nitrogen
Boiling point	-269°C	-253°C	-196°C
Freezing point	-272°C	-259°C	-210°C

질소는 스팀과 같이 일반적으로 화학 공장에서 가장 많이 사용되는 퍼지 가스이다^{8,10)}. 독성이 없어서 인체에 해가 없으며 인화성이 없어서 대기 중에 방출되어도 화재·폭발 등의 위험성이 없는 비활성 가스이지만 액화수소 벤트 설비에 퍼지 가스로 사용되기에는 어려움이 있다.

Table 2는 헬륨, 수소, 질소의 끓는점과 어는점을 비교하여 보여주고 있다. 액화수소의 끓는점은 대기압에서 -253°C이다⁵⁾. 하지만 질소의 어는점은 대기압에서 -210°C로 액화수소 저장탱크의 운전온도보다 높아서 액화수소를 방출하는 배관에 퍼지 가스로 질소가 사용된다면 질소가 얼어서 배관을 막아 공정에 영향을 끼칠 수 있다. 이런 이유로 액화수소 벤트 배관에는 수소보다 어는점이 낮은 헬륨을 퍼지 가스로 사용하도록 KOSHA Guide에서 권고하고 있다^{6,11)}.

하지만, 액체헬륨은 액체질소보다 100배 정도 비싸다. 질소는 공기의 78%를 차지하며 산소를 제조하면서 만들 수 있어서 저렴하지만, 헬륨은 존재하는 양이 적기 때문에 헬륨의 가격은 매우 비싸다^{13,14)}. 따라서 인화성 가스의 체류 방지를 위해 상시 퍼지 가스를 사용해야 하는 산업계에서는 퍼지 가스로 헬륨 사용에 대한 부담감이 높다.

수소의 상용화를 위해 수소의 위험성, 수소 공정개발 등 다양한 연구가 진행되고 있다. 조영도¹⁵⁾는 수소 가스 폭발의 물리·화학적 특성에 관해 연구하였고 성대현 등¹⁶⁾은 수소 충전소에 대한 정량적 안전성 평가에 관해 연구하였다. 이동열 등¹⁷⁾은 수소/공기/희석제 혼합기에 대한 화학반응 특성을 연구하였고 전대천¹⁸⁾은 수소 경제에 대한 안전관리 정책에 관해 연구하였다. 이처럼 수소의 폭발과 화재 위험성에 관한 다양한 선행 연구가 존재하지만, 벤트 가스 퍼지에 대한 안전성 및 경제성을 고려한 연구는 이루어지지 않고 있다. 공장을 설치·운영할 때는 생산력뿐만 아니라 공장에서 배출되는 폐가스 처리시설 운영을 함께 고려해야 하므로 수소산업이 활성화되어 많은 액화수소 공장이 운영되는 경우, 헬륨을 퍼지 가스로 사용한다면 운전 비용이 크게 증가하게 된다. 따라서 액화수소 공정에 질소를 사용할 수 있는 공정 조건을 탐색하는 것은 매우 시급한 주제이다.

본 연구에서는 화학플랜트 및 정유 공장을 수학적으로 모델링 하는데 사용되는 ASPEN HYSYS 8.8을 사용하여 액화수소 벤트 배관에 외부 열원을 제공함으로써 배관 내부를 지나는 수소의 온도 변화를 검토하여 퍼지 가스로 질소의 사용 가능성을 검토해 보았다.

2. 연구이론

압력용기에는 과압에 의한 파열로부터 용기를 보호하기 위한 안전밸브가 설치된다. 액화가스 저장탱크에 보관되는 액화가스가 안전밸브를 통해 대기로 방출될 때에는 안전밸브 후단의 배관 지나면서 대기의 열을 흡수하여 기화된 후 확산한다. 배관 외부에 열선이나 이중 관을 설치하여 열을 제공한다면 대류, 전도를 통해서 배관 내부로 열전달이 이루어진다.

2.1 열전달

Fig. 1은 배관에서 일어나는 열전달을 보여주고 있다. 배관 안과 밖에서는 대류를 통한 열전달이 이루어지며, 배관 내부에서는 전도를 통한 열전달이 이루어진다. 전도는 입자가 움직이지 않으며 진동으로 열이 전달되는 현상이며 Fourier의 법칙에 따른다. Fourier 법칙은 열이 전달되는 속도가 온도구배에 비례한다는 법칙으로 비례계수가 열전도도이며 식 (1) 및 식 (2)와 같이 나타낼 수 있다¹⁹⁾. 여기서 q 는 열 전달량 (W), q'' 는 heat Flux (W/m²), A 는 열전달이 일어나는 면적(m²), k 는 열전도율 (W/m·K), T 는 온도(K)를 의미한다.

$$q = -kA \frac{dT}{dx} \tag{1}$$

$$\frac{q}{A} = q'' = -k \frac{dT}{dx} \tag{2}$$

대류는 열을 가진 분자들이 직접 이동하여 열전달이 이루어지는 현상이다. 배관을 통해 유체가 흐를 때는 외부 공기, 배관, 내부 유체의 열전달이 이루어진다. 대기와 배관 내에서는 대류 열전달이 일어나며 배관 벽에서는 전도 열전달이 이루어진다.

배관 외부 열원 공급층, 배관, 배관 내부에서 발생하는 대류 및 전도 열 전달은 아래 식 (3), (4), (5)으로 나타낸다¹⁹⁾. 배관 외부 열원으로 인한 온도상승을 고려하므로 대기 조건은 이번 연구에서는 고려하지 않았으며 열원 공급층과 배관의 열전달을 고려하였다. 여기서, h 는 열 전달 계수 (W/m²·K), Δx 는 배관의 두께 (m) 이다.

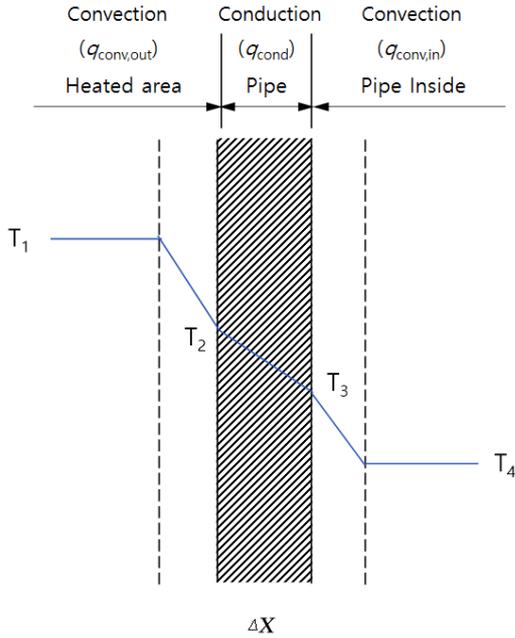


Fig. 1. The brief scheme of a heat transfer on a pipe²⁰⁾.

$$q_{conv.out} = h_{out}A(T_1 - T_2) = \frac{T_1 - T_2}{\frac{1}{h_{out}A}} \quad (3)$$

$$q_{cond} = \frac{kA}{\Delta x}(T_2 - T_3) = \frac{T_2 - T_3}{\frac{\Delta x}{kA}} \quad (4)$$

$$q_{conv.in} = h_{in}A(T_3 - T_4) = \frac{T_3 - T_4}{\frac{1}{h_{in}A}} \quad (5)$$

열전달량 q 는 식 (7)로 정리할 수 있다.

$$q = q_{conv.in} + q_{cond} + q_{conv.out} \quad (6)$$

$$q = \frac{T_1 - T_4}{\frac{1}{h_{in}A} + \frac{\Delta x}{kA} + \frac{1}{h_{out}A}} \quad (7)$$

h 와 k 는 물질 고유의 특성값이므로 배관 및 수소의 열전도도와 열전달률을 통해 배관 안팎에서 일어나는 열전달량을 계산할 수 있으며 배관 내부 수소의 온도 상승 정도를 알 수 있다.

3. 사례연구

Fig. 2는 액화수소 저장탱크와 저장탱크 보호를 위해 설치되는 안전밸브에 대한 개략도이다. 일반적으로 액화수소를 취급하는 저장탱크는 진공 단열을 통해 외기의 유입을 방지하고 열팽창을 방지한다²¹⁾. 하지만 안전밸브에서 배출된 수소는 후처리 설비를 거치지 않고 대기로 바로 방출되기 때문에 저온의 온도를 유지해 줄 필요가 없어서 단열하지 않는다. 하지만 본 연구에서는 배관 외부 온도 변화를 위해 대기 온도를 변경하여 열 공급을 고려한 시뮬레이션을 수행하였다. 실제 설비 사양을 기준으로 벤트 퍼지 가스에 대한 연구를 진행하였으며, Table 3은 본 사례연구의 기준이 되는 액화 수소탱크의 운전 및 크기(ID: 직경, H: 높이, L: 길이)와 같은 설계조건을 보여주고 있다. 액화 수소탱크에는 과압으로 인한 설비 파손을 방지하기 위한 안전밸브가 설치되며 세부 사양은 Table 4에 정리하였다.

수소탱크 높이는 4.9 m이며 지지대 높이와 탱크 상부로 설치될 파이프 헤더의 높이를 고려해서 15 m 수직

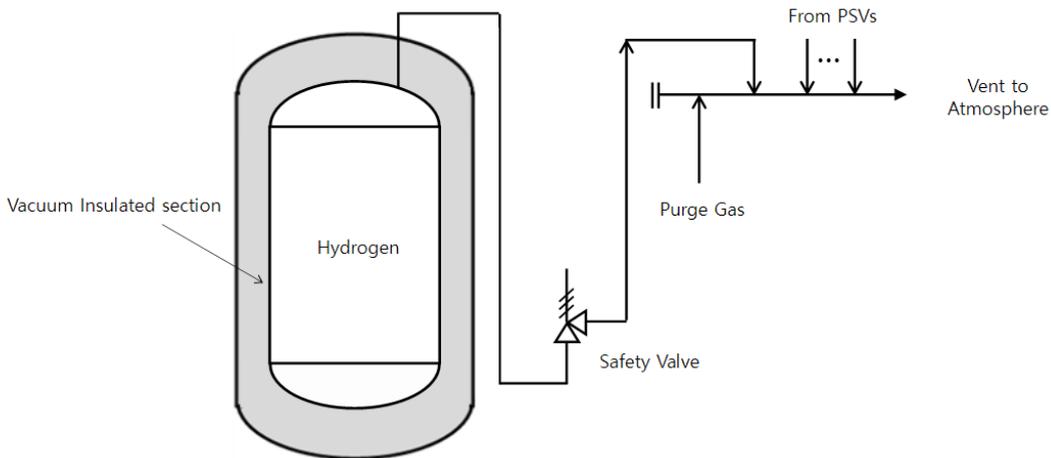


Fig. 2. The Schematic Diagram for a liquefied hydrogen tank including pressure safety valve(PSV) and vent system.

Table 3. Specifications of a liquefied hydrogen tank

Item	Hydrogen tank
Size (ID×H×L)	INNER : 2.9 m×1.9 m×4.3 m OUTER : 3.5 m×2.5 m×4.9 m
Operating temperature	-253℃
Operating pressure	3 kg/cm ² G
Design pressure	10 kg/cm ² G

Table 4. Specifications of a pressure safety valve

Item	Pressure safety valve
Governing case	Block outlet
Safety valve type	Conventional
Set pressure	10 kg/cm ² G
Max. back pressure	1 kg/cm ² G
Rated capacity	55 kg/h
Disposal system	Vent to atmosphere

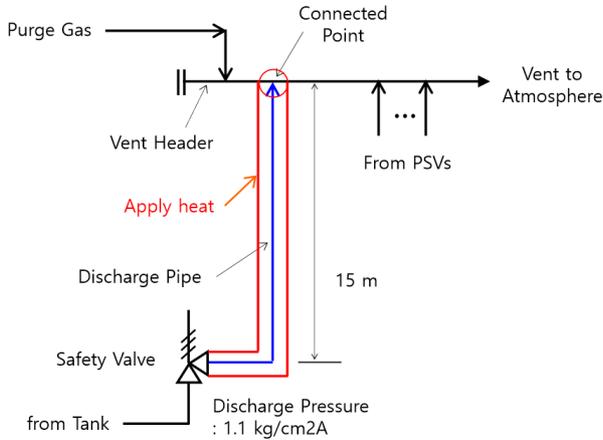


Fig. 3. The scheme of pressure safety valve discharge and vent header.

배관을 가정하였다. Fig. 3은 본 연구에서 검토하고자 하는 배관 구간을 보여주고 있으며, 수소 저장 탱크에서 벤트 헤더로 연결되는 과정을 보여주고 있다. 수소 저장 탱크에서 과압이 형성되는 경우, 과압이 안전밸브 설정압력에 도달하면 밸브가 열리면서 수소가 방출된다. 방출되는 수소는 벤트 헤더에 도달하게 되며, 퍼지가스와 혼합되어 외부로 방출된다. 본 연구에서는 1, 1½, 2 inch로 배출 배관의 직경을 변화시키면서 안전밸브 배출 배관과 벤트 헤더가 만나는 지점 온도가 질소의 어는점인 -210℃ 이상으로 도달하는지 확인하였다.

4. 계산 결과 및 고찰

4.1 배관 외부 온도 변화에 따른 결과

안전밸브에서 배출되는 배관의 외부 온도를 5℃,

Table 5. Temperatures at a connection point of vent header

Size of discharge pipe	Temperature of applied heat around discharge pipe			
	5℃	10℃	20℃	110℃
1 inch	-229.2℃	-228.3℃	-226.4℃	-210.5℃
1 ½ inch	-213.1℃	-212.0℃	-209.8℃	-
2 inch	-202.2℃	-200.9℃	-198.4℃	-

10℃, 20℃로 변화시키면서 안전밸브 배출 배관을 지나는 수소의 온도 변화를 Fig. 4, 5, 6과 같이 확인하였다. 배관 외부 온도 변화에 따라 안전밸브 배출 배관과 벤트 헤더가 만나는 지점 온도는 Table 5와 같이 확인되었다.

1 inch 배관에서는 배관 외부 온도가 5℃일 때 벤트 헤더와 만나는 위치에서 수소 온도가 -229.2℃, 10℃인 경우는 -228.2℃, 20℃일 때는 -226.4℃로 세 가지 조건에서 모두 질소의 어는점 이상으로 상승하지 않았다. 1 inch 배관에서는 안전밸브 배출 배관 외부 열원 온도를 110℃ 이상으로 유지했을 때 질소의 어는점에 도달하는 것을 확인하였다.

1½ inch 배관에서는 배관 외부 온도가 20℃로 유지될 때 벤트 헤더와 만나는 위치에서 수소 온도가 -209.8℃로 질소의 어는점 이상으로 상승했고, 2 inch 배관에서는 배관 외부 온도가 5℃일 때 벤트 헤더와 만나는 위치에서 수소 온도가 -202.2℃로 질소의 어는점 이상으로 상승함을 확인하였다. 2 inch 배관을 통해 수소가 배출될 때는 벤트 헤더에 도달하기 전인 13.2 m를 지나는 지점에서 질소의 어는점 이상으로 상승함을 확인하였다.

4.2 배관 외부 온도를 15℃로 고정하는 경우

안전밸브 배출배관 외부 온도가 15℃로 유지되는 경우 벤트 헤더와 만나는 지점의 수소 온도가 -210℃ 이상으로 상승하기 위한 안전밸브 배출 배관의 길이는 Table 6과 같다. Fig. 7은 안전밸브로부터 배관 거리에 따라 수소의 온도상승 정도를 나타내고 있다.

안전밸브 배출 배관의 크기가 1 inch일 때는 안전밸브로부터 19 m 이상을 지나며 열 흡수가 일어나는 경우 벤트 헤더와 만나는 지점에서 수소 온도가 -210℃

Table 6. Minimum pipe lengths to meet a nitrogen freezing temperature at connection point of vent header

Size of discharge Pipe	Length of discharge pipe
1 inch	19 m
1 ½ inch	16 m
2 inch	13 m

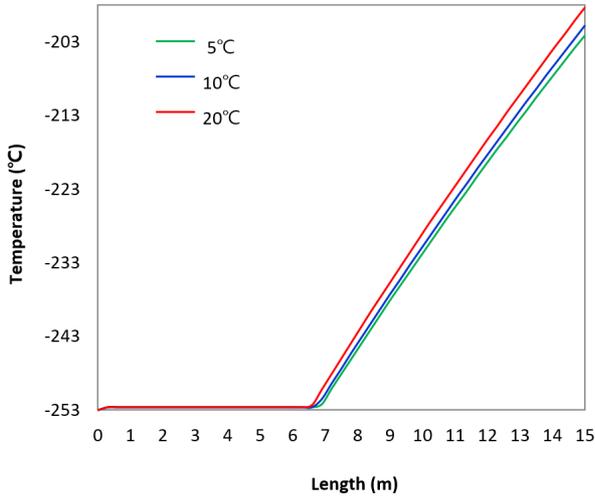


Fig. 4. Temperature changes in case of 2 inch discharge pipe.

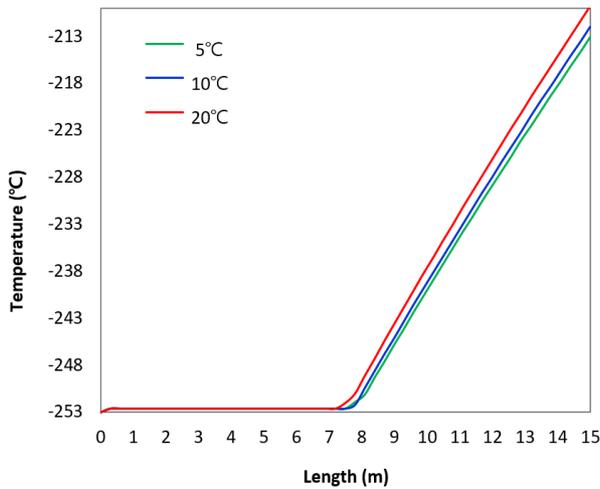


Fig. 5. Temperature changes in case of 1½ inch discharge pipe.

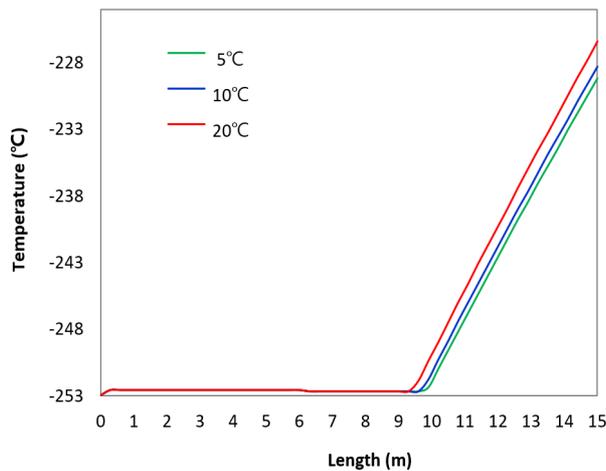


Fig. 6. Temperature changes in case of 1 inch discharge pipe.

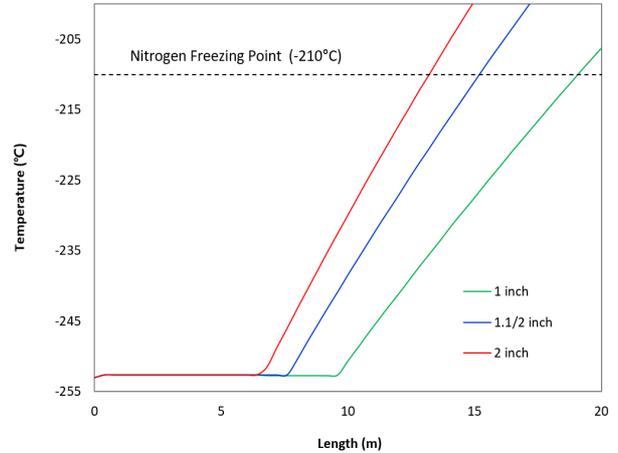


Fig. 7. Temperature changes from safety valve to vent according to different pipe sizes.

까지 상승하였으며, 1½ inch인 경우는 16 m, 2 inch인 경우에는 13 m가 필요함을 확인하였다.

5. 결론

수소는 인화성 가스이므로 다양한 안전밸브로부터 배출되는 가스가 모여서 흐르는 벤트 헤더의 끝단에는 퍼지 가스가 공급되어 배관에 폭발 위험 분위기가 형성되는 것을 방지해야 한다. 액화수소는 상압에서 -253°C 이상, 압력은 $2\sim 4\text{ kg/cm}^2\text{G}$ 로 운전하므로 최저의 온도로 보관하는 경우 안전밸브에서 -253°C 액화수소가 배출된다. 하지만 어는점이 -210°C 인 질소를 퍼지 가스로 사용한다면 액화수소의 운전압력에서 질소가 얼 수 있으므로 안전밸브 배출 배관에 열원을 공급하여 질소가 얼지 않을 수 있는 조건을 시뮬레이션을 통해서 검증하였다.

배관 외부 온도를 5°C , 10°C , 20°C 로 변화시키면서 안전밸브 배출 배관을 지나는 수소의 온도 변화를 확인한 결과 2 inch 배관을 통해 수소가 배출될 때는 외부에서 가해지는 열의 크기와 관계없이 벤트 헤더에 도달하기 전에 질소의 어는점 이상으로 상승하기 때문에 질소를 이용한 퍼지가 안전함을 확인하였다. 1½ inch 배관을 지나는 경우는 외부 온도가 20°C 로 유지될 때, 1 inch 배관을 지나는 경우는 외부 온도가 110°C 로 유지될 때 벤트 헤더와 만나는 지점의 수소 온도가 질소의 어는점 이상으로 상승하여 질소를 이용한 퍼지가 안전하지만, 5°C , 10°C 의 경우는 안전하지 않음을 확인하였다.

관의 필요길이를 검토한 결과 배관 외부 온도가 $1\sim 5^{\circ}\text{C}$ 로 일정하게 유지되는 경우, 1 inch 배관의 경우는

19 m, 1½ inch 배관의 경우는 16 m, 2 inch 배관의 경우는 13 m 이상이 되어야 벤트 헤더와 안전밸브 배출 배관이 만나는 지점에서 수소 온도는 질소의 어는점 이상이 되는 것을 확인하였다.

시뮬레이션을 통해 안전밸브 배출 배관 외부가 일정한 온도로 유지될 때 안전밸브 배출 배관 끝단 온도가 질소의 어는점 이상으로 상승 가능성을 확인하였다. 수소를 생산하는 공장에서 배관의 길이를 변화시키거나 열 흡수량을 증가시킴으로써 적절한 열을 외부에서 공급하여 설비에서 배출되는 수소 온도를 상승시킨다면 공장 운영비용의 절감효과를 나타내어 수소 생산처 및 사용처에 경제적인 도움을 제공할 수 있을 것이다.

Acknowledgement : This work was supported by a Research Grant of Pukyong National University (2023-06690001).

References

- 1) Y. D. Jo and J. J. Kim, "A Study on Safety of Hydrogen", Safety World, Vol. 8, No. 1, pp. 37-41, 2012.
- 2) J. H. Back and H. M. Jang, "A Study on Liquefied Hydrogen from NASA and DOE", Superconductivity and Cryogenics, Vol. 7, No. 1, pp. 28-33, 2005.
- 3) <http://www.newstomato.com/ReadNews.aspx?no=1028325> (2023.04.15.)
- 4) <https://m.yna.co.kr/view/AKR20210728062400052> (2023.04.15.)
- 5) Linde Korea, "MSDS : Hydrogen", Linde, 2011.
- 6) KOSHA, "KOSHA Guide D-42 Technical Guidelines for Process Design of Hydrogen Stacks and Vent Piping", KOSHA, 2012.
- 7) NASA Publication Standard, "NSS 1740.16 Safety Standard for Hydrogen and Hydrogen Systems", NASA, 1997.
- 8) KOSHA, "KOSHA Guide D-59 Technical Guidelines for Design, Installation and Operation of Flare System", KOSHA, 2021.
- 9) <https://www.gasnews.com/news/articleView.html?idxno=104831> (2023.03.05.)
- 10) KOSHA, "KOSHA Guide P-80 Technical Guidelines for Inert gas Substitution", KOSHA, 2011.
- 11) Linde Korea, "MSDS : Nitrogen", Linde, 2010.
- 12) Linde Korea, "MSDS : Helium", Linde, 2010.
- 13) <https://namu.wiki/w/%EC%95%A1%EC%B2%B4%ED%97%AC%EB%A5%A8>(2023.04.20.)
- 14) <https://en.wikipedia.org/wiki/Nitrogen>(2023.04.22.)
- 15) Y. D. Jo, "A Study on Physicochemical Characteristics of Hydrogen Gas Explosion", KIGAS, Vol. 16, No. 1, pp. 8-14, 2012.
- 16) D. H. Seong, K. W. Rhie, T. H. Kim, D. S. Oh, Y. D. Oh, D. H. Seo, Y. H. Kim and E. J. Kim, "Quantitative Safety Assessment for Hydrogen Station", J. Korean Soc. Saf., Vol. 27, No. 3, pp. 111-116, 2012.
- 17) D. Y. Lee and E. J. Lee, "Characteristics of Chemical Reaction and Ignition Delay in Hydrogen/Air/Diluent Mixtures", J. Korean Soc. Saf., Vol. 36, No. 3, pp. 1-6, 2021.
- 18) D. C. Jun, "A Study on Safety Policies for a Transition to a Hydrogen Economy", Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society, Vol. 25, No. 2, pp. 161-172, 2014.
- 19) Warren L. McCabe, Julian C. Smith and Peater Harriott, "Unit Operations of Chemical Engineering 5th ed.", McGraw-Hill, pp. 292-295, 2005.
- 20) Hans Dieter Baehr and Karl Stephan, "Heat and Mass-transfer 2nd ed.", Springer, p. 31, 2006.
- 21) J. H. Baik and S. Y. Kim, "Hydrogen Liquefaction and Cryogenic Storage Technology", Journal of the KSME, Vol. 53. No. 4, pp. 38-43, 2013.