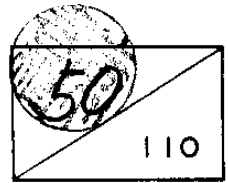


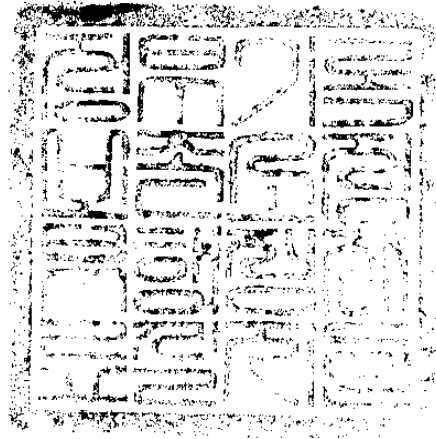
'89국책연구개발사업  
“수소저장, 수송 및 이용  
기술 개발”의 세부과제



# 초저온을 이용한 수소 저장 기술 개발

Development of the Hydrogen Storage System  
Using Cryogenic Technology

연구기관  
한국과학기술연구원



과 학 기 술 처

441  
490

## 제 출 문

과학기술처장관 귀하

본 보고서를 “수소 저장 수송 및 이용기술 개발” 이용한 세부  
과제인 “초저온을 이용한 수소 저장 기술 개발”과제의 1990년도 연  
차보고서로 제출합니다.

1990. 7. 4.

주관연구기관명 : 한국과학기술연구원

총괄연구책임자 : 이춘식 (KIST 책임연구원)

정종수 (KIST 선임연구원)

연구책임자 : 이춘식 (KIST 책임연구원)

정종수 (KIST 선임연구원)

연구원 : 신유환 (KIST 연구원)

박문수 (KIST 연구원)

홍기혁 (KIST 연구원)

신흥태 (KIST 연구원)

# 요 약 문

## I. 제 목

초저온을 이용한 수소 저장 기술 개발

## II. 연구개발의 목적 및 중요성

대체 에너지로서 수소가스를 각종 시스템에 편리하게 이용하기 위해서는 수송과 저장이 용이하도록 액화시켜야 하며 이때 수소액화기, 펌프, 수송관 및 저장용기가 필요하게 된다.

수소를 액화시키기 위해서는 초저온기술이 필요하며, 특히 이러한 초저온 기술은 로켓트 추진체, 입자가속기, MHD 발전, 냉동수술, 자기부상열차 및 초고속 컴퓨터등의 최첨단 산업에 필요한 중요한 기술이지만 국내의 사정은 선진외국과는 큰 기술적 격차를 보이고 있다.

그러나 수소에너지가 미래의 대체에너지로서 외국 및 국내에서 연구개발이 진행중이거나 시작되는 단계이고 다양한 활용화를 위해서는 수소액화기, 수송기기 및 저장용기의 설계 및 제작기술의 연구개발이 필요하다. 따라서 이러한 제반기술을 정립하는 것이 본 연구의 목적이다.

## III. 연구개발의 내용 및 범위

본 연구의 연구내용 및 결과를 요약하면 다음과 같다.

### 1. 초저온 재료 및 초저온 유체의 특성 파악

2. 초저온 하에서의 수소의 특성에 대한 고찰
3. 가스 액화 시스템의 열역학적 사이클 해석
4. 수소 액화 시스템 분석
5. 수소 액화 시스템의 주 구성요소에 대한 이론적 고찰 및 설계자료 정립
6. 질소 액화 시스템을 예냉시스템으로 하는 Claude 수소 액화 시스템에 대한 기본적 개념설계 수행

# SUMMARY

## I. Project Title

Development of the Hydrogen Storage System using cryogenic technology

## II. Project Objective and Justification

We should liquefy hydrogen gas to use it conveniently in many systems as a substitute energy, and then need a hydrogen liquefier, a pump, a transfer tube, and a storage tank to do this.

Cryogenic technology is needed to liquefy hydrogen. Especially, this technology is very important in many industrial fields such as the propulsion system of rockets, a particle accelerator, MHD system, cryosurgery, magnetic levitation train, and a high speed computer. But a technological gap between our country and advanced foreign countries is very large.

Nevertheless, the R & D on the hydrogen energy as a substitute energy is just beginning in our and foreign countries. For many applications, it is necessary for the R & D of design and manufacturing techniques on the hydrogen liquefiers, transfer devices, and storage tanks. Therefore, the objective of this project is to establish the related techniques.

### III. Project Contents and Scope

The research results of the first year can be summarized as follows :

1. Survey on the characteristics of the cryogenic materials and fluids
2. Consideration on the characteristics of hydrogen at cryogenic temperature
3. Thermodynamic cycle analysis on the gas liquefaction systems
4. Analysis on the hydrogen liquefaction system
5. Theoretical consideration and collection of design materials on the main components of the hydrogen liquefaction system
6. Achievement of the basic conceptual design on the Claude hydrogen liquefaction system with a nitrogen liquefaction system as a pre-cooling system.

# CONTENTS

Nomenclature .....	11
Chapter 1. Introduction .....	15
1-1 Project objectives .....	15
1-2 Project justification .....	15
1-3 Project contents and scope .....	16
Chapter 2. Cryogenic technology.....	18
2-1 Definition and history .....	18
2-2 Characteristics of materials at low tempwratures.....	20
2-3 Low temperature production method .....	43
2-4 Applications.....	50
Chapter 3. Characteristics of hydrogen .....	54
3-1 General characteristics.....	54
3-2 Ortho-hydrogen and para-hydrogen .....	54
Chapter 4. Hydrogen liquefaction system.....	60
4-1 Hydrogen storage .....	60
4-2 Thermidynamic cycle analysis .....	62

4-3	Hydrogen liquefaction system .....	72
Chapter 5.	Main components of hydrogen liquefaction system .....	84
5-1	Compressors.....	84
5-2	Expanders .....	97
5-3	Expansion valves .....	105
5-4	Heat exchangers .....	112
5-5	Regenerators .....	132
Chapter 6.	Preliminary design on the hydrogen liquefaction system.....	139
6-1	Total system .....	139
6-2	Hydrogen liquetaction system .....	142
6-3	Nitrogen liquetaction system .....	146
Chapter 7.	Conclusins .....	150
Reference	.....	150
Applendix	.....	155
1.	T-S diagram for para-hydrogen.....	155
2.	Comparision of liquefaction systems .....	157



# 목 차

기 호 설 명 .....	11
제 1 장 서 론.....	15
제1절 연구목적.....	15
제2절 연구 필요성.....	15
제3절 연구내용 및 범위.....	16
제 2 장 초저온 기술의 개요.....	18
제1절 정의 및 역사.....	18
제2절 초저온 재료의 특성.....	20
제3절 초저온 생성 방법.....	43
제4절 응용분야.....	50
제 3 장 수소의 특성.....	54
제1절 수소의 일반적 특성.....	54
제2절 Ortho-hydrogen과 Para-hydrogen.....	54
제 4 장 수소 액화 시스템.....	60
제1절 수소의 저장.....	60
제2절 열역학적 사이클 해석.....	62

제3절 수소 액화 시스템.....	72
제 5 장 수소 액화 시스템의 구성요소.....	84
제1절 압축기.....	84
제2절 팽창기.....	97
제3절 팽창밸브.....	105
제4절 열교환기.....	112
제5절 재생열교환기.....	132
제 6 장 수소 액화 시스템의 예비설계 분석.....	139
제1절 전체 시스템.....	139
제2절 수소 액화 시스템.....	142
제3절 질소 액화 시스템.....	146
제 7 장 결 론.....	150
참 고 문 헌.....	151
부 록.....	155
1. Para-hydrogen의 T-S 선도.....	155
2. 액화시스템의 성능 비교.....	157

## 기 호 설 명

A : area

c : Specific heat

D : diameter

e : charge of an electron

$g_c$  : conversion factor in Newton's Second law of motion

H : enthalpy

h : Plank's constant, enthalpy, convective heat transfer coefficient

K : Specific heat ratio

$K_L$  : loss coefficient

k : Boltzmann's constant

$k_t$  : thermal conductivity

L : length

$m_e$  : mass of an electron

$\dot{m}$  : mass flow rate

N : number of atoms

n : polytropic exponent

p : pressure

$\Delta p$  : pressure drop

$\dot{Q}$  : heat transfer rate

R : Specific gas constant

$S$  : entropy

$T$  : temperature

$U$  : overall heat transfer coefficient

$V$  : volume

$v$  : gas velocity through the valve

$v_a$  : speed of sound in the solid

$\bar{v}$  : average particle velocity

$\dot{W}$  : work rate(power)

$x$  : mole fraction

$y$  : liquid yield(the fraction of gas liquefied)

$z$  : the nitrogen boil-off rate per unit mass of hydrogen compressed

## Greek symbols

$\gamma$  : specific heat ratio

$\eta$  : efficiency

$\theta_D$  : Debye temperature

$\lambda$  : mean free path of particles

$\mu$  : viscosity

$\mu_{JT}$  : Joule-Thomson coefficient

$\mu_s$  : isentropic expansion coefficient

$\rho$  : density of material

## Subscript

c : Compressor, cold

e : expander, equivalent

f : fin

ff : free-flow (cross-sectional)

h : high

i : ideal, inlet

L : longitudinal

$N_u$  : Nusselt

O : overall, outside, outlet, outer surface

P : constant pressure

$P_r$  : Prandtl

R : refrigerating

$R_e$  : Reynolds

T : transverse

v : constant volume

## Other symbols

$H$  : magnetic field intensity

# 제 1 장 서 론

## 제1절 연구목적

본 연구는 초저온 기술을 이용하여 수소액화기를 개발하고, 액체수소의 수송 및 저장을 위한 시스템설계를 행함으로서 대체에너지로서 수소에너지 개발에 기여할 뿐 아니라 초저온 생성기술의 확립에 그 목적을 두고 있다.

## 제2절 연구 필요성

대체에너지로서 가스형태로 생성된 수소를 각종 이용 시스템에 사용하기 위해서는 부피를 축소시켜야 수송이 간편하고 저장도 용이하여 쉽게 사용할 수 있어 용도를 다양화 시킬 수 있다. 따라서 수소를 액화시키고 수송, 저장하여 이용하기 위해서는 가스를 액화시키는 수소액화기, 액화된 액체수소를 수송하는 펌프(Cryogenic pump), 수송관(transfer tube, pipeline), 수송차량(Tanker, truck) 및 저장용기(Storage Tank, Dewar)등이 필요하다.

외국에서는 저온공학(Cryogenic engineering)이 발달하여 수소액화기, 펌프, 수송차량 및 저장용기는 개발되어 상용화되어 있으며 현재는 소형화 및 고성능화에 대한 연구가 진행중이다.

특히 초저온 기술의 응용범위가 확대되어 감에 따라 초저온

을 이용한 NMR 진단장치, 냉동수술, 고진공 관련분야 및 에너지 관련분야의 MHD발전, 자기부상열차 등에 연구개발이 활발하게 진행되고 있다.

국내에서는 몇 개의 기업이 액체산소 및 질소제조 및 이용, LNG 도입에 의한 LNG 이용을 통해 액체수송 및 저장에 대한 취급기술은 보유하고 있으나 기기설계 및 생산기술은 취약하여 제품을 외국에서 수입하여 사용하고 있는 실정이다. 그러나 수소에너지가 미래의 대체에너지로서 외국 및 국내에서 연구개발이 진행중이거나 시작되는 단계이고 다양한 활용화를 위해서는 수소액화기 설계 및 제작기술, 액체수소 수송기기의 설계 제작기술, 액체수소 저장용기 설계 및 제작기술의 연구개발이 필요하다.

### 제3절 연구내용 및 범위

본 연구는 초저온을 이용한 수소 저장 기술개발에 관한 1차년도 연구로서 수소액화기의 열역학적 Cycle 분석 및 각 구성요소에 대한 기술분석을 내용으로 하고 있다.

제2장에서는 초저온 기술의 정의 및 역사, 초저온에서의 각종 재료의 특성, 초저온 생성방법 및 응용분야 등으로서 초저온 기술과 관련된 전반적인 내용을 조사, 정리하였다.

제3장에서는 수소 액화에 앞서 필수적으로 파악하여야 할 수소의 특성에 관하여 정리하였다.

제4장에서는 각종 액화 시스템의 열역학적 Cycle 및 수소 액화 시스템에 대하여 조사, 분석하였다.

제5장에서는 수소 액화 시스템의 중요한 구성요소들에 대한 작동원리, 특성, 종류 및 제작상의 문제점등에 대하여 조사, 정리하였다.

제6장에서는 질소를 예냉제(precoolant)로 한 Claude 액화시스템에 대한 기본예비설계를 수행하였다.



## 제 2 장 초저온 기술의 개요

### 제1절 정의 및 역사

#### 1.1 정 의

초저온 기술(Cryogenic technology)이란 초저온, 즉 절대온도  $123^{\circ}\text{K}(-150^{\circ}\text{C})$ 이하의 온도를 생성하기 위한 제반 기술을 말하며, 초저온의 범위를  $123^{\circ}\text{K}$ 이하로 설정한 이유는 헬륨, 수소, 네온, 질소, 산소 그리고 공기 등과 같은 소위 영구가스(permanent gas)의 1기압하에서의 비등점이 이 범위 아래에 있기 때문이다.

#### 1.2 역 사

1726년에 작가 Jonathan Swift는 그의 작품 「걸리버 여행기 (Gulliver's Travels)」에서 공기를 응축한다는 말을 사용함으로써 공기액화를 예견하게 되었다. 그로부터 약 150년이 지난 1877년말에 프랑스의 광산엔지니어인 Louis Paul Cailletet는 미리 냉각된 용기에 300atm의 산소가스를 가득채우고 밸브를 통하여 급팽창시켜 액체산소방울을 만듦으로써 최초로 영구가스의 액화에 성공했다. 또 이와 같은 시기에 스위스 물리학자 Raoul Pictet은 cascade process를 통하여 산소를 액화시키는데 성공했다.

최초의 수소액화는 1884년에 Wroblewski가 Cailletet의 팽창방법을 이용, 100atm에서 1atm으로 급팽창시켜 수소를 액화시킬수

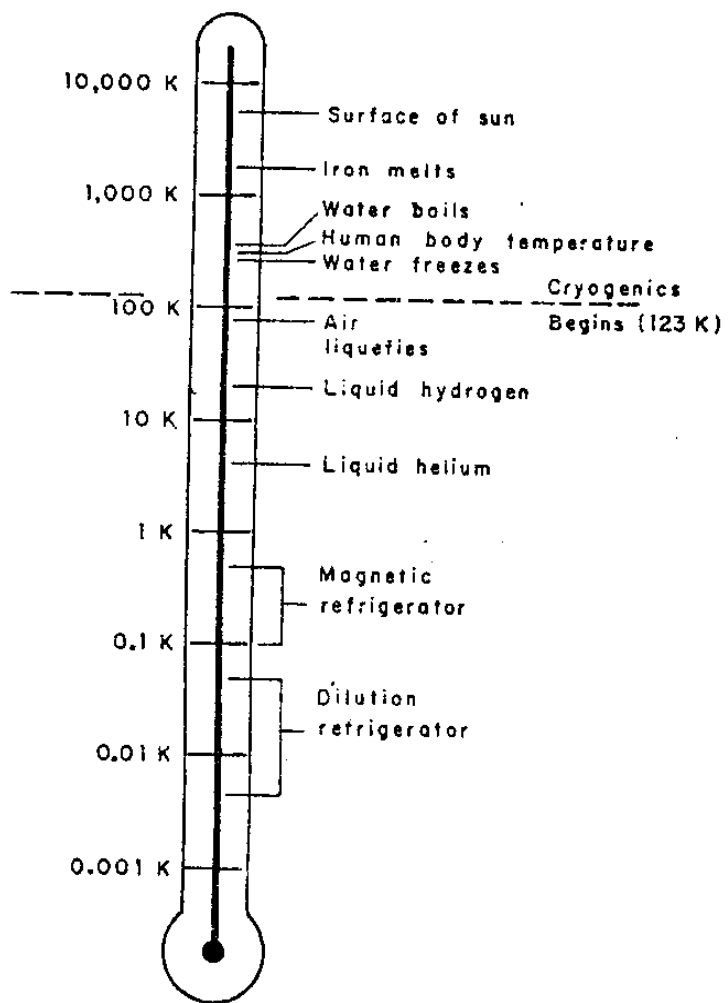


Fig. 2.1 The cryogenic temperature range

있었다. 그러나 이 것은 완전한 액화가 아니었다. 1898년에 런던의 Royal Institute의 화학교수로 있는 James Dewar에 의해  $20\text{cm}^3$ 의 완전한 액체수소를 만드는데 성공하였다. 이 것은 Dewar가 1892년에 초저온 유체의 저장을 위하여 진공자켓용기(vacuum-jacketed vessel)를 개발함으로써 큰 발전을 보게된 것이다. 이것은 초저온 기술이 발전함으로써 응용범위도 증가하기 시작하여 1926년에 Dr. Robert H. Goddard는 액체산소를 이용하여 추진력을 얻는 로케트의 시험비행에 성공하였고, 또한 미국에서는 1957년에 Atlas ICBM이 성공적으로 시험발사되었다.

1961년 10월 27일 Cape Kennedy 우주센터에서 최초의 우주선인 Saturn의 시험발사가 행해졌고, Saturn V는 액체 수소-산소를 추진연료로 하는 최초의 우주선이 되었다. 계속적인 발전을 거듭하여 1966년에는 Hall과 Neganov등에 의해  $\text{He}^3-\text{He}^4$ 회석식 냉동기를 사용하여  $0.1^\circ\text{K}$ 이하의 온도를 얻는데 성공하였다.

## 제2절 초저온 재료의 특성

### 2.1. 기계적 특성

#### 2.1.1. Ultimate 및 yield strength

많은 공학재료들은 합금으로 되어있고, 이러한 합금은 서로 다른 크기의 원자를 가진 재료를 섞음으로써 만들어진다. 이때 작은 크기의 원자는 큰 원자가 변위될 공간으로 침투해 들어가 변

Table 2.1 Chronology of cryogenic technology

Year	Event
1877	Cailletet and Pictet liquefied oxygen (Pictet 1892).
1879	Linde founded the Linde Eismaschinen AG.
1883	Wroblewski and Olszewski completely liquefied nitrogen and oxygen at the Cracow University Laboratory (Olszewski 1895).
1884	Wroblewski produced a mist of liquid hydrogen.
1892	Dewar developed a vacuum-insulated vessel for cryogenic-fluid storage (Dewar 1927).
1895	Onnes established the Leiden Laboratory. Linde was granted a basic patent on air liquefaction in Germany.
1898	Dewar produced liquid hydrogen in bulk at the Royal Institute of London.
1902	Claude established l'Air Liquide and developed an air-liquefaction system using an expansion engine.
1907	Linde installed the first air-liquefaction plant in America. Claude produced neon as a by-product of an air plant.
1908	Onnes liquefied helium (Onnes 1908).
1910	Linde developed the double-column air-separation system.
1911	Onnes discovered superconductivity (Onnes 1913).
1912	First American-made air-liquefaction plant completed.
1916	First commercial production of argon in the United States.
1917	First natural-gas liquefaction plant to produce helium.
1922	First commercial production of neon in the United States.
1926	Goddard test-fired the first cryogenically propelled rocket. Cooling by adiabatic demagnetization independently suggested by Giauque and Debye.
1933	Magnetic cooling used to attain temperatures below 1 K.
1934	Kapitza designed and built the first expansion engine for helium.
1937	Evacuated-powder insulation first used on a commercial scale in cryogenic-fluid storage vessels.
1939	First vacuum-insulated railway tank car built for transport of liquid oxygen.
1942	The V-2 weapon system was test-fired (Dornberger 1954).
1947	The Collins cryostat developed.
1948	First 140 ton/day oxygen system built in America.
1949	First 300 ton/day on-site oxygen plant for chemical industry completed.
1952	National Bureau of Standards Cryogenic Engineering Laboratory established (Brickwedde 1960).
1957	LOX-RP-1 propelled Atlas ICBM test-fired. Fundamental theory (BCS theory) of superconductivity presented.
1958	High-efficiency multilayer cryogenic insulation developed (Black 1960).
1959	Large NASA liquid-hydrogen plant at Torrance, California, completed.
1960	Large-scale liquid-hydrogen plant completed at West Palm Beach, Florida.
1961	Saturn launch vehicle test-fired.
1963	60 ton/day liquid-hydrogen plant completed by Linde Co. at Sacramento, California.
1964	Two liquid-methane tanker ships designed by Conch Methane Services, Ltd., entered service.
1966	Dilution refrigerator using He <sup>3</sup> -He <sup>4</sup> mixtures developed (Hall 1966; Neganov 1966).
1969	3250-hp dc superconducting motor constructed (Appleton 1971).
1970	Liquid oxygen plants with capacities between 60,000 m <sup>3</sup> /h and 70,000 m <sup>3</sup> /h developed.
1975	Record high superconducting transition temperature (23 K) achieved.

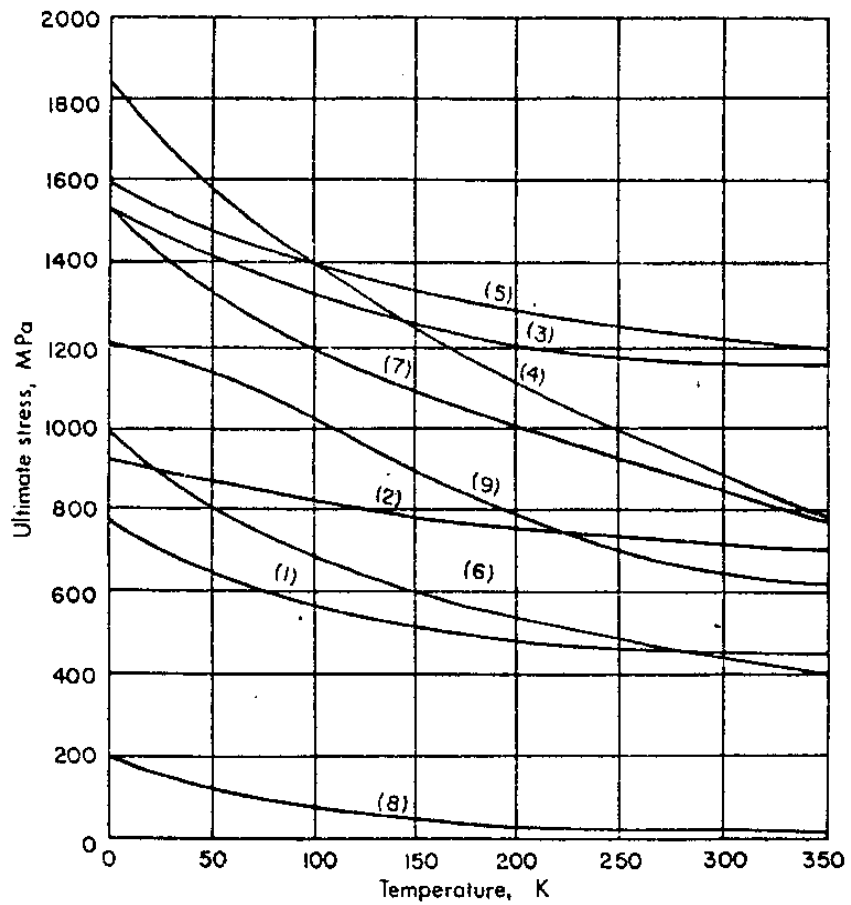


Fig. 2.2 Ultimate strength for several engineering materials: (1) 2024-T4 aluminum; (2) beryllium copper; (3) K Monel; (4) titanium; (5) 304 stainless steel; (6) C1020 carbon steel; (7) 9 percent Ni steel; (8) Teflon; (9) Invar-36 (Durham et al. 1962).

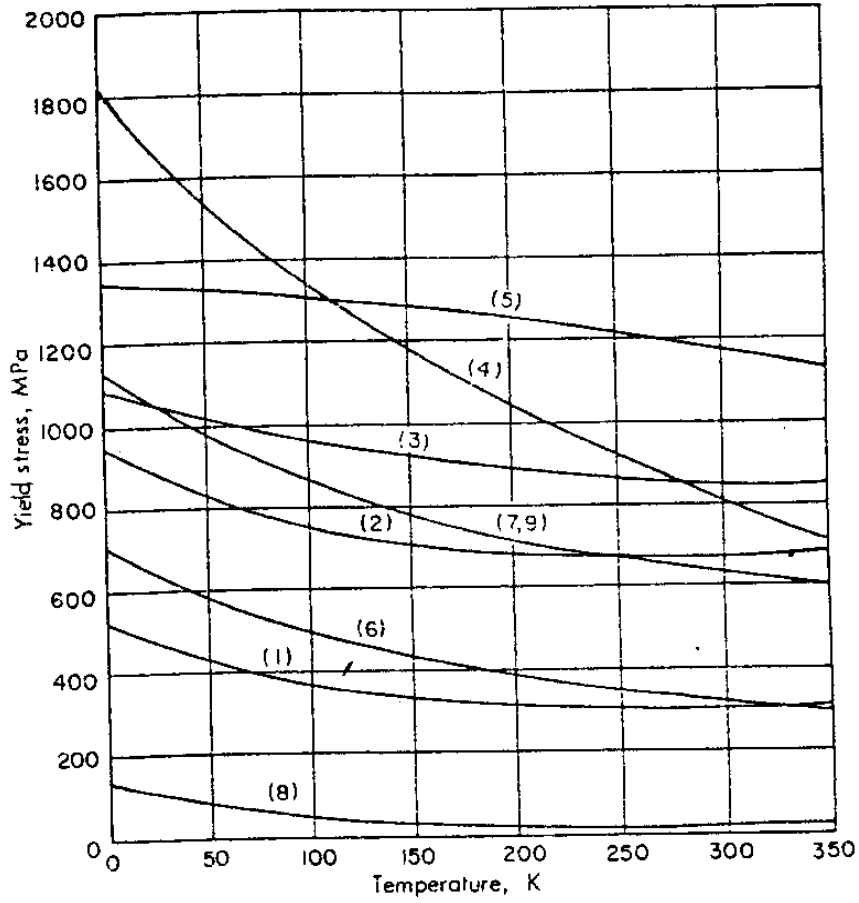


Fig. 2.3 Yield strength for several engineering materials: (1) 2024-T4 aluminum; (2) beryllium copper; (3) K Monel; (4) titanium; (5) 304 stainless steel; (6) C1020 carbon steel; (7) 9 percent Ni steel; (8) Teflon; (9) Invar-36 (Durham et al. 1962).

위를 어렵게 함으로써 강도를 증가시킨다.

온도가 낮아짐에 따라 재료의 원자들의 운동이 덜 활발해진다. 이 것은 원자의 열적흥분(thermal agitation)이 감소되기 때문에 합금원자들을 변위시킬려면 더 큰 힘이 필요하게 된다. 따라서 재료들은 온도가 낮아질수록 극한 및 항복강도(Ultimate 및 yield strength)는 증가하게 된다.

### 2.1.2 Fatigue strength

피로파괴(fatigue failure)는 일반적으로  $10^3$ 사이클 이상일 경우에 3단계로 발생한다. 미세균열(microcrack)의 개시부터 임계크랙까지의 느린 성장, 그리고 최종적으로 연성파괴(ductile rupture)와 분열(cleavage)에 의한 급격한 파괴가 이루어지게 된다. 미세균열의 개시는 통상 시편의 표면에서 발생하게 되며 이종의 전단변형(inhomogeneous shear deformation)이나 표면의 작은 흠에서 발생하게 된다.

재료의 온도가 낮아짐에 따라 균열(crack)의 성장에 필요한 응력은 더욱 커지게 된다. 따라서 온도가 낮아질수록 피로강도(fatigue strength)는 증가하게 된다. 그러나 알루미늄합금의 경우 온도가 낮아짐에 따라 극한강도에 대한 피로강도의 비가 일정하다.

### 2.1.3 Impact strength

충격강도 시험은 재료에 갑작스런 힘이 가해졌을때 얼마나 많은 에너지가 흡수되느냐를 나타내는 것이다. 금속에 충격을 가했

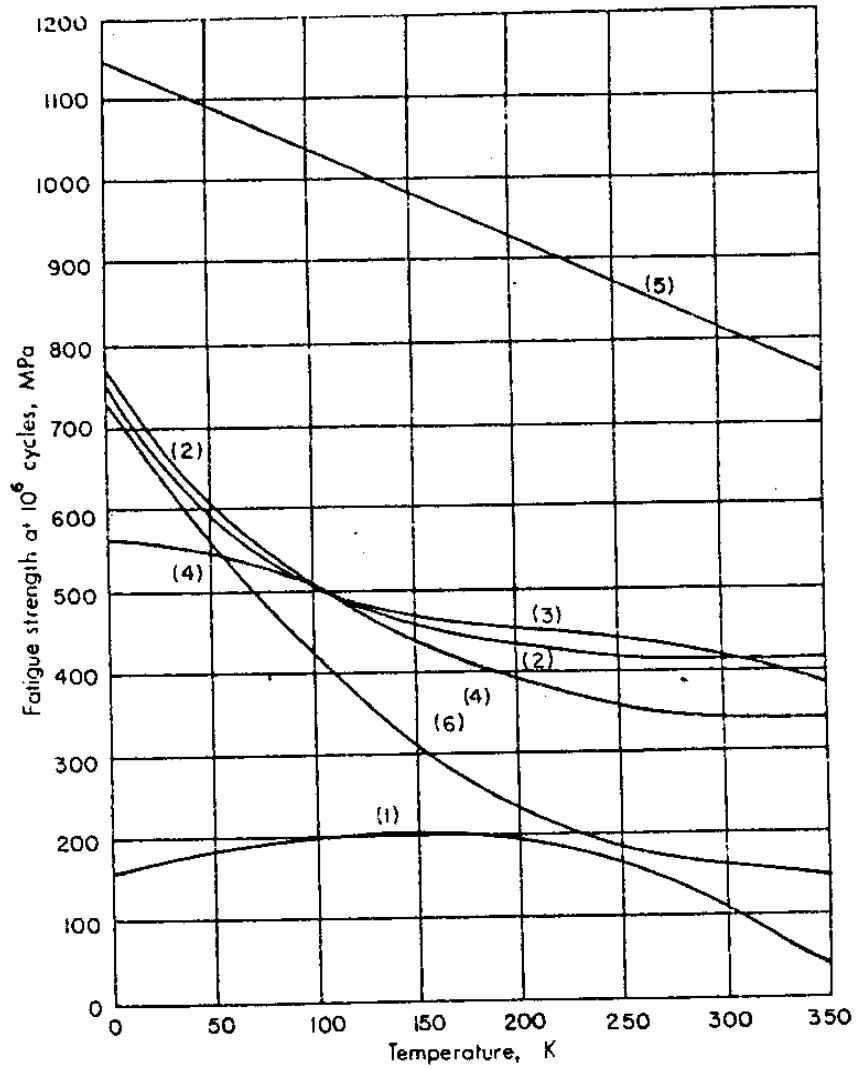


Fig. 2.4 Fatigue strength at  $10^6$  cycles: (1) 2024-T4 aluminum; (2) beryllium copper; (3) K Monel; (4) titanium; (5) 304 stainless steel; (6) C1020 carbon steel (Durham et al. 1962).



을때의 상태는 금속의 격자구조(lattice structure)에 따라 크게 좌우된다. 면심입방격자(FCC ; face-centered-cubic lattice)는 체심입방격자(BCC ; body-centered-cubic lattice)보다 더 많은 미끄럼면(slip plane)을 가지고 있다. 또한 FCC 혹은 육방격자(hexagonal lattice)는 BCC 보다 상대적으로 훨씬 많은 에너지를 흡수한다.

#### 2.1.4 경도(hardness)와 연성(ductility)

재료의 연성은 간단한 인장시험에서 시편의 단면적 축소율이나 연신율(延伸率 : elongation)로써 나타낸다. 보통 파괴직전의 연신율 5%를 기준으로 취성재료(brittle material)와 연성재료(ductile material)를 구분하며, 연신율이 5%이상이면 연성재료로 분류한다.

저온에서 연성-취성 천이영역(ductile-to-brittle transition)이 존재하지 않는 재료는 통상 온도가 낮아질수록 연성은 증가한다. 그러나 탄소강의 경우, 저온에서 천이영역을 가지는데 Fig(2.5).에서 보듯이 천이영역을 경계로 연신율이 25~30%에서 2~3% 떨어지므로 이런 재료는 재료의 연성이 상당히 중요한 곳에서의 사용은 피해야 한다.

일반적으로 경도(硬度)는 재료의 극한강도와 직접적으로 비례하므로 온도가 낮아질수록 재료의 경도는 증가하게 된다.

## 2.2 열적 특성

### 2.2.1 열전도도

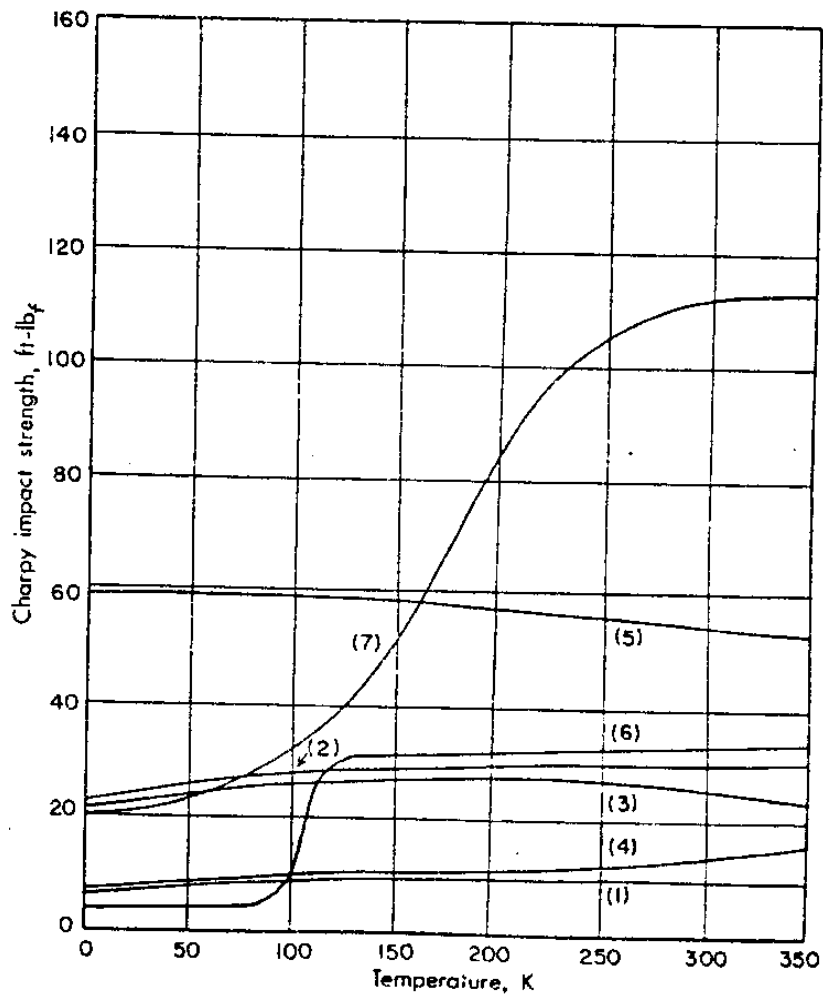


Fig. 2.5 Charpy impact strength at low temperatures: (1) 2024-T4 aluminum; (2) beryllium copper; (3) K Monel; (4) titanium; (5) 304 stainless steel; (6) C1020 carbon steel; (7) 9 percent Ni steel (Durham et al. 1962).

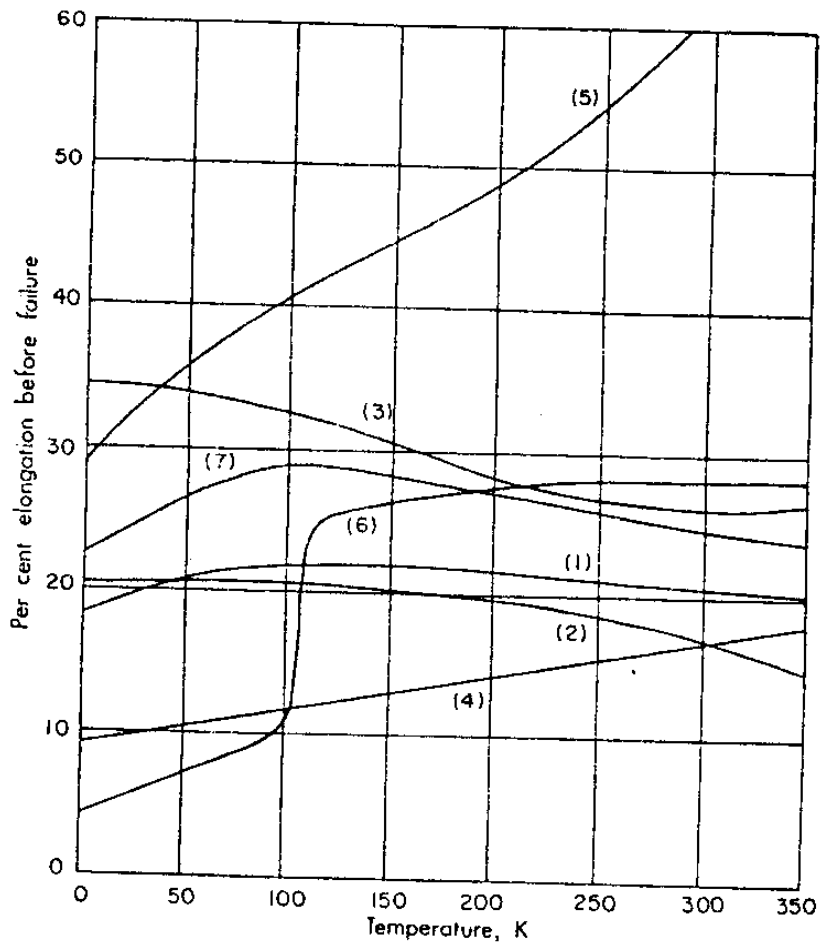


Fig. 2.6<sup>1</sup> Percent elongation for various materials: (1) 2024-T4 aluminum; (2) beryllium copper; (3) K Monel; (4) titanium; (5) 304 stainless steel; (6) C1020 carbon steel; (7) 9 percent Ni steel (Durham et al. 1962).

물질을 통한 열의 전도에는 3가지 메카니즘이 있다.

첫째는 금속 도체에서처럼 전자운동이며, 둘째는 고체에서의 음향양자 (phonon)운동과 같은 격자진동에 의한 에너지수송이며, 셋째는 분자 운동과 같은 것이다. 액체에서는 열전도의 주된 메카니즘은 분자의 진동에너지의 수송이며, 반면에 가스에서의 주된 열전도 메카니즘은 단원자 가스의 경우는 병진운동에너지의 전달이며, 이원자 가스의 경우는 병진운동과 회전운동에너지의 전달이다.

모든 가스의 열전도도는 온도가 떨어짐에 따라 낮아진다. 그것은 가스의 운동 이론으로부터 그 관계를 찾아 낼 수 있다.

$$k_t = \frac{1}{8} (9r-5)\rho c_v \lambda \bar{v} \dots\dots\dots(2.1)$$

식(2.3)에서 밀도( $\rho$ )와 가스입자의 평균운동거리( $\lambda$ )와의 곱은 실제로 일정하고 가스의 비열은 온도에 민감한 함수가 아니므로, 결국 가스의 열전도도는 입자의 평균운동속도의 함수로 축소시킬 수 있다. 그리고 입자의 평균운동속도는 다음 식(2.2)와 같다.

$$\bar{v} = \left( \frac{8 g_c R T}{\pi} \right)^{1/2} \dots\dots\dots(2.2)$$

결과적으로 온도가 낮아지면 입자의 평균 운동속도가 떨어지고 결국은 열전도도가 낮아진다.

수소와 헬륨을 제외한 모든 초저온 액체(Cryogenic liquid)들은 온도가 낮아질수록 열전도도는 증가한다. 그러나 액체수소와 헬륨은 초저온 영역에서 다른 액체와 반대의 특성을 보이고 있다.

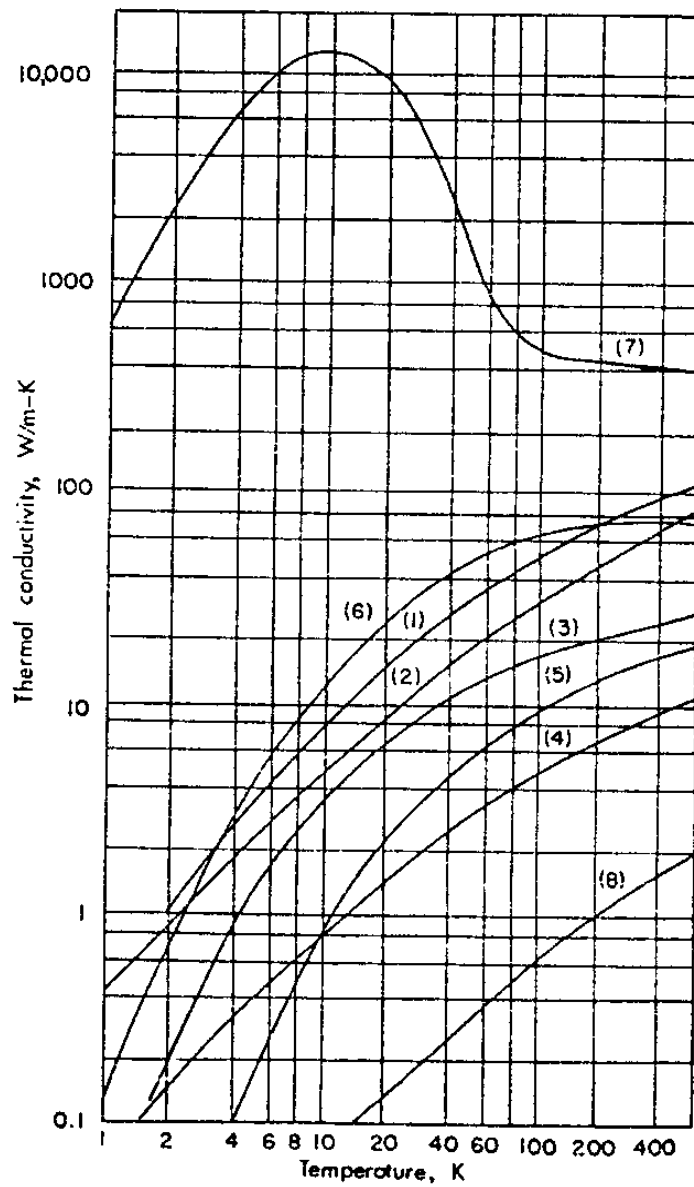


Fig. 2.7 Thermal conductivity of materials at low temperatures: (1) 2024-T4 aluminum; (2) beryllium copper; (3) K Monel; (4) titanium; (5) 304 stainless steel; (6) C1020 carbon steel; (7) pure copper; (8) Teflon (Stewart and Johnson 1961).

## 2.2.2 비 열

고체의 비열은 통계역학과 양자이론을 통한 수학적 모델에 의해 정확하게 알 수 있다. 고체에 대해서 Debye 모델은 온도에 대한 비열의 변화를 만족스럽게 표현해 주고 있다.

$$c_v = \frac{9RT^3}{\theta_D^3} \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^4 e^x dx}{(e^x - 1)^2} = 3R \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 D\left(\frac{T}{\theta_D}\right) \dots\dots\dots (2.3)$$

여기서  $D(T/\theta_D)$ 를 Debye function이라 한다. 식(2.3)에 의한 그림을 Fig. 2.8에 도시하였다. Debye temperature( $\theta_D$ )에 대한 이론적 인 식은 식(2.4)과 같다.

$$\theta_D = \frac{h\nu_a}{k} \left(\frac{3N}{4\pi V}\right)^{1/3} \dots\dots\dots (2.4)$$

일반적으로 초저온 액체의 비열( $c_v$ )은 고체와 마찬가지로 온도가 낮아짐에 따라 비슷한 형태로 낮아지게 되며, 낮은 압력에서의 비열( $c_p$ )도 온도가 낮아짐에 따라 감소하게 된다. 그러나 액체 헬륨의 비열은 다른 액체와는 달리 Lambda-point temperature라고 부르는 2.17°K 부근에서 예리한 정점을 이루는 특이한 양상을 나타낸다.

## 2.3 전·자기적 특성

### 2.3.1 전기전도도

물질의 전기전도도는 단위 단면적당 전류를 전류가 흐르는 방향의 전압 변화율로 나눈 값으로 정의한다. 전기 저항율(electri-

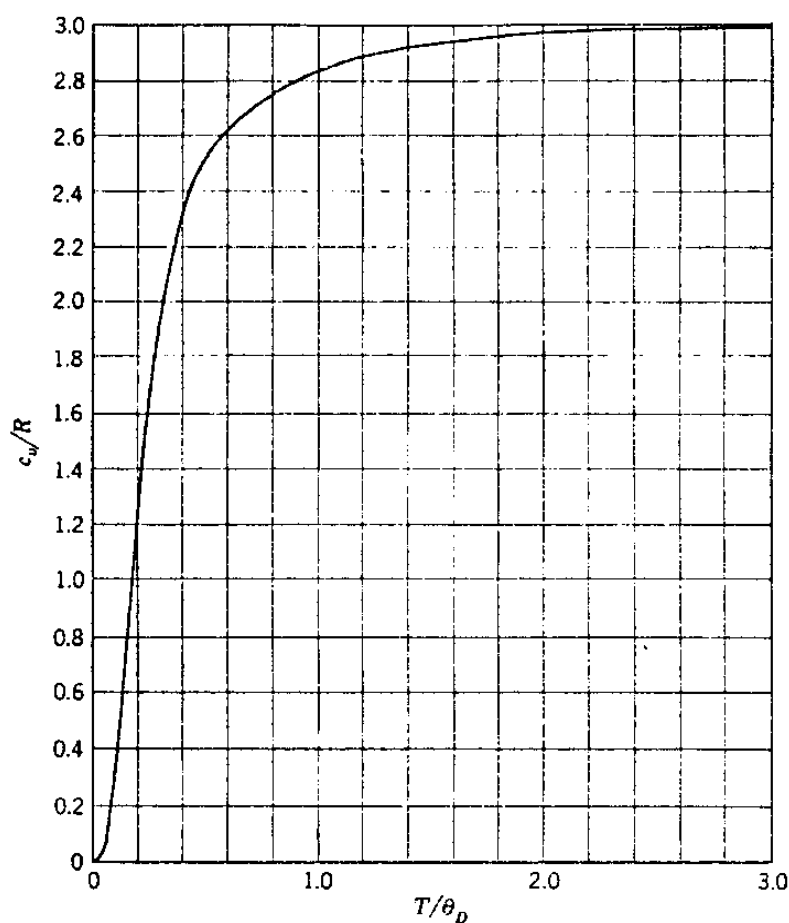


Fig. 2.8. The Debye specific heat function.

Table 2.2. Debye characteristic temperatures

Material	$\theta_D$		Material	$\theta_D$	
	K	$^{\circ}$ R		K	$^{\circ}$ R
Aluminum	390	702	Mercury	95	171
Argon	85	153	Molybdenum	375	675
Beryllium	980	1764	Neon	63	113
Calcium	230	414	Nickel	375	675
Chromium	440	792	Niobium	265	477
Copper	310	558	Platinum	225	405
Diamond	1850	3330	Silver	220	396
Gadolinium	160	288	Sodium	160	288
Germanium	290	522	Tantalum	245	441
Gold	180	324	White tin	165	297
Graphite	1500	2700	Gray tin	240	432
$\alpha$ -Iron	430	774	Titanium	350	630
$\gamma$ -Iron	320	576	Tungsten	315	567
Lead	86	155	Vanadium	280	504
Lithium	430	774	Zirconium	280	504

By permission from Scott (1959).

cal resistivity)은 전기전도도에 반비례한다.

식(2.5)는 전기전도도를 나타내는 식이다.

$$k_e = \frac{(N/V)e^2\lambda}{m_e \bar{v}} \dots\dots\dots(2.5)$$

여기서  $N/V$  = number of free electrons per unit volume

식(2.5)에서 전자의 평균속력( $\bar{v}$ )과 온도와의 관계는 전자의 평균 운동에너지와 온도와의 관계에서 나타난다.

$$\frac{1}{2} m_e \bar{v}^2 = \frac{3}{2} kT \dots\dots\dots(2.6)$$

따라서 전기전도도는 절대온도에 근사적으로 반비례 하게 된다.

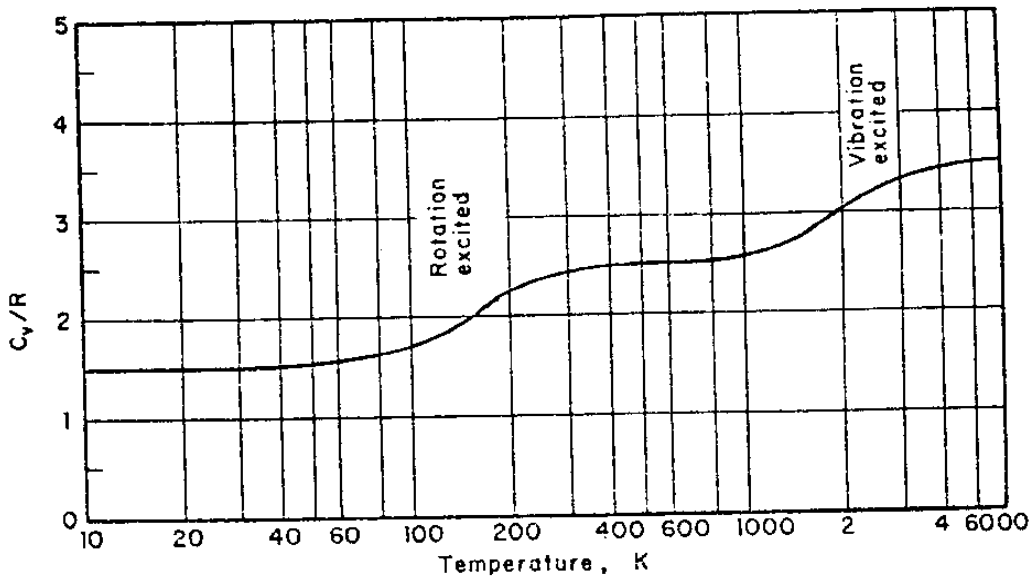


Fig 2.9 Variation of the specific heat  $c_v$  for hydrogen gas



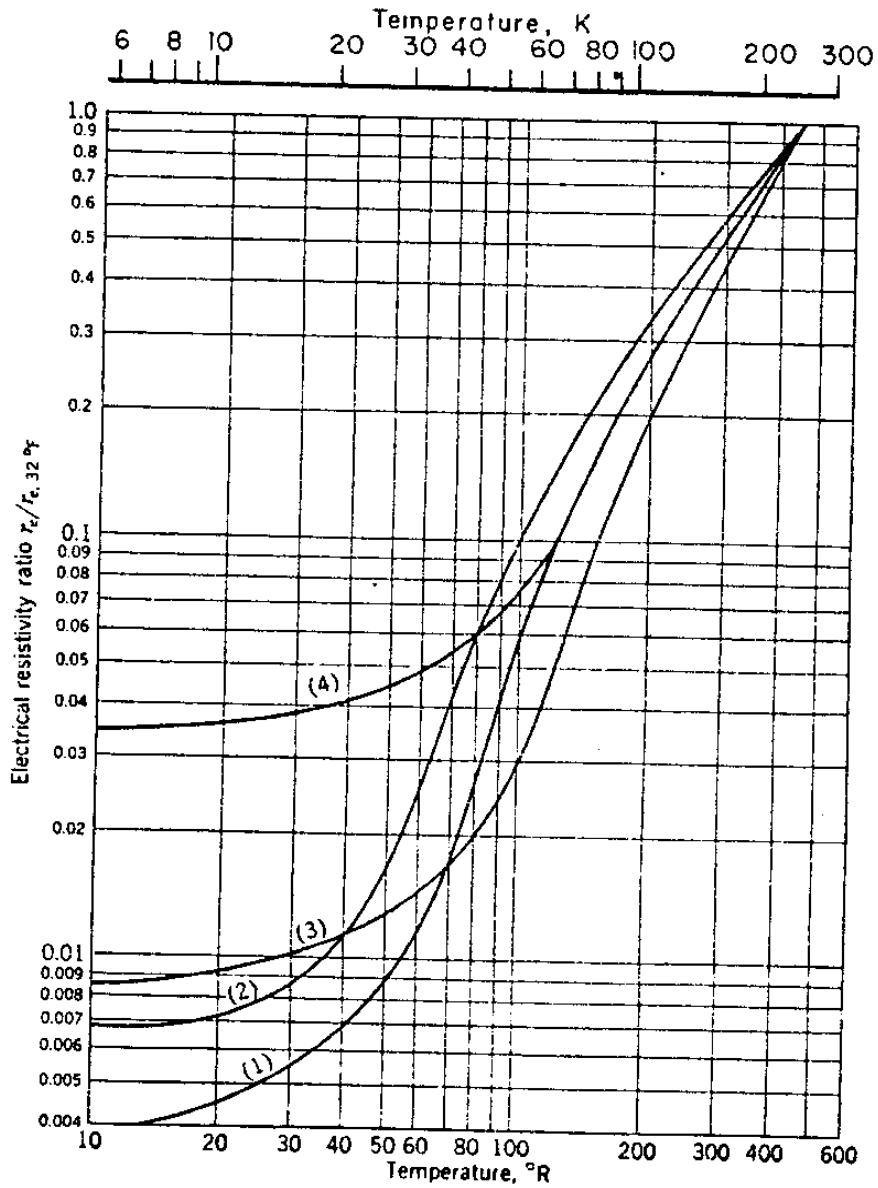


Fig. 2.10 Electrical resistivity ratio for several materials at low temperatures: (1) copper; (2) silver; (3) iron; (4) aluminum (Stewart and Johnson 1961).

### 2.3.2 초전도도(Superconductivity)

어떤 물질이 초저온 상태에 놓여 있을 때 나타나는 현상중에 하나가 초전도 현상이다. 자장을 완전히 제거한 상태에서 온도를 낮추면 어느 온도에서 초전도 현상이 일어나게 되는데 이때 이러한 특정 온도를 천이온도(transition temperature)라고 부르며 재료마다 그 값이 다르다. 또 초전도 현상이 일어나고 있는 상태에서 서서히 자장의 세기를 증가시키면 초전도 현상이 파괴되는데 이때의 자장의 세기를 critical field( $H_c$ )라고 부른다. Table(2.3)은 초전도체에 대한 천이온도와 critical field를 나타내고 있다.

초전도 현상에서 정상적인 현상으로 갑자기 천이되는, 즉 critical field값이 한개만 존재하는 초전도체를 Type I 초전도체라고 하며, 낮은 critical field( $H_{c1}$ )에서 천이가 시작되어 높은 critical field( $H_{c2}$ )에서 천이가 완료되는 초전도체를 Type II 초전도체라고 한다. 또한 합금을 만드는 순수재료가 초전도체가 아니라 할 지라도 그 합금은 초전도체가 되는 것도 있다.

## 2.4 초저온 유체의 특성

### 2.4.1 헬륨(Helium)

헬륨은  $He^3$ 와  $He^4$ 의 2개의 안정된 동위원소로 존재하며, 대부분이  $He^4$ 이며  $He^3$ 는 전체 헬륨의  $1.3 \times 10^{-4}\%$ 를 차지할 뿐이다. 그러므로 특별한 언급이 없을 때에는  $He^4$ 를 나타내는 것이다.

액체 헬륨의 비점은  $4.214^\circ K(7.58^\circ R)$ 이며, 이때의 밀도는

Table 2.3 Transition properties of superconductors

	Transition Temperature in Zero Field, $T_0$ (K)	Critical Field at Absolute Zero, $\mathcal{H}_0$ (tesla)
<b>Elements</b>		
Aluminum	1.19	0.0102
Cadmium	0.55	0.00288
Gallium	1.09	0.0055
Indium	3.4	0.0285
Lanthanum ( $\beta$ )	6.10	0.160
Lead	7.19	0.0803
Mercury ( $\alpha$ )	4.15	0.0415
Niobium	9.2	0.1390 ( $\mathcal{H}_{c1}$ ); 0.2680 ( $\mathcal{H}_{c2}$ )
Osmium	0.66	0.0065
Rhenium	1.70	0.0193
Ruthenium	0.49	0.0066
Tantalum	4.48	0.0805
Thallium	2.39	0.0170
Thorium	1.37	0.0150
Tin	3.72	0.0305
Titanium	0.39	0.0100
Uranium	0.68	
Vanadium	5.41	0.0430 ( $\mathcal{H}_{c1}$ ); 0.0820 ( $\mathcal{H}_{c2}$ )
Zinc	0.85	0.0053
Zirconium	0.55	0.0047
<b>Selected Alloys</b>		
Hg-Cd	4.1	0.041
Pb-In	7.3	0.359
Pb-Tl	7.3	0.448
Sn-Bi	3.8	0.0807
Sn-Cd	3.6	0.0381
Sn <sub>3</sub> Sb <sub>2</sub>	4.0	0.0673
Sn-Zn	3.7	0.0305
Tl <sub>2</sub> Bi <sub>3</sub>	6.4	0.0702
Tl-Mg	2.75	0.0220
<b>Selected Compounds</b>		
Au <sub>2</sub> Bi	1.7	0.0085
Cu-S	1.6	0.0104
Li-Bi	2.5	
KBi <sub>2</sub>	3.6	0.0234
Na-Bi	2.2	0.0198
Nb <sub>3</sub> Al	17.1	25.0 ( $\mathcal{H}_{c2}$ )
Nb <sub>3</sub> Au	11.5	
Ta <sub>3</sub> Sn	8.35	24.5 ( $\mathcal{H}_{c2}$ )
V <sub>3</sub> Sn	7.0	

124.8kg/cm<sup>3</sup>(7.79 lbm/ft<sup>3</sup>)이고, 이것은 물의 약 1/8정도이다. 또한 액체 헬륨은 절대영도로 내려가더라도 1기압하에서는 빙점이 존재하지 않으며, 절대영도에서 압력을 2529.8 KPa(24.97 atm)로 압축을 하여야만 빙점에 도달하게 된다. 액체 헬륨은 무색, 무취로서 비점에서의 잠열(heat of vaporization)은 20.90 KJ/kg(8.98 Btu/lbm)이고 이것은 물의 약 1/110이다.

Fig(2.11)에 He<sup>4</sup>에 대한 Phase diagram을 표시하였다. He<sup>4</sup>는 다른 물질과는 달리 자기자신의 증기압하에서는 얼지않기 때문에 삼중점(triple point)이 존재하지 않는다.

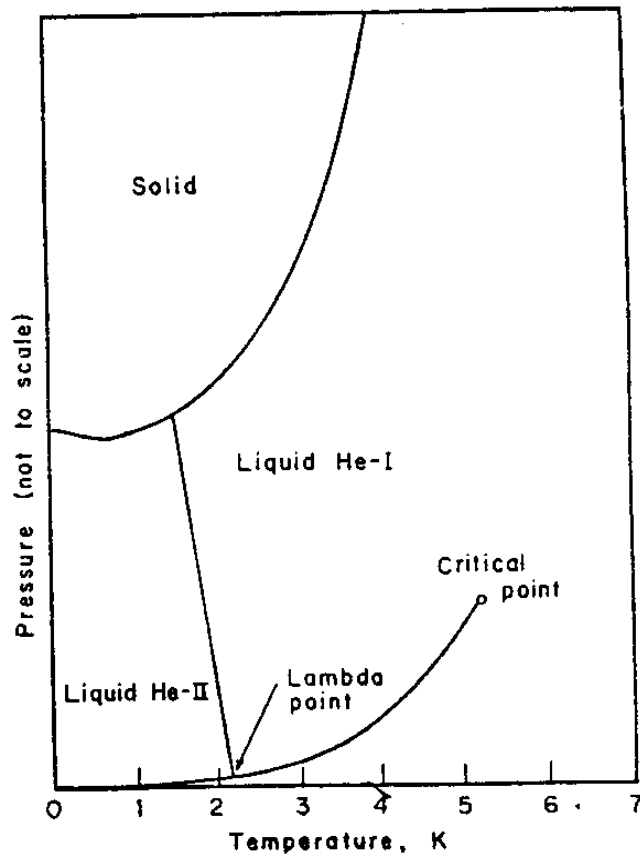


Fig 2.11 Phase diagram for helium 4

헬륨은 2개의 다른 액상이 있다. Lambda line을 경계선으로 하여 액체 헬륨 I (normal liquid) 과 액체 헬륨 II (Superfluid)로 나뉜다. 또 Lambda line이 증기압선과 만나는 점을 lambda point라 부르며 이 지점의 온도는  $2.171^{\circ}\text{K}$ ( $3.91^{\circ}\text{R}$ )이 되며, 압력은  $5.073\text{ KPa}$ ( $0.05\text{ atm}$ )정도이다. Lambda point라는 이름이 붙은 것은 액체 헬륨의 비열이 이 점에서 급격한 증가를 보이고 있으며 그 모양이 그리스 철자의  $\lambda$ 모양과 비슷하다고 해서 붙여진 이름이다.

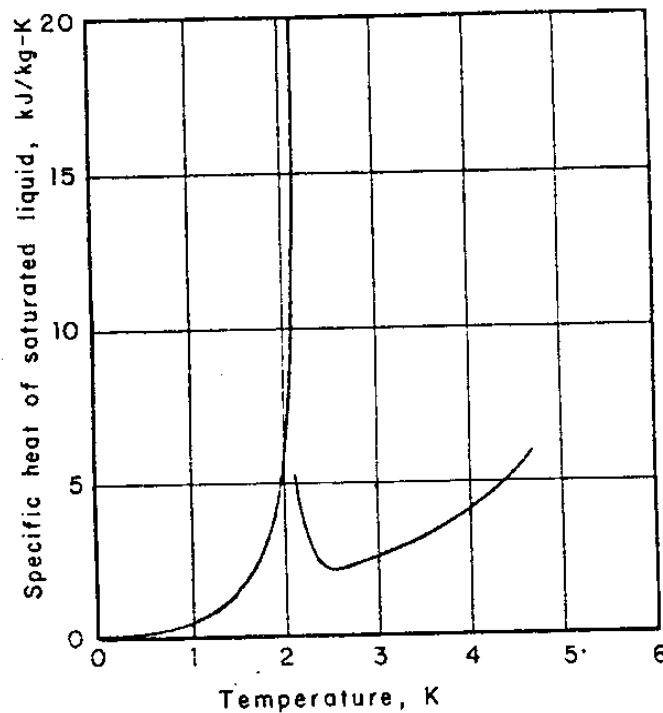


Fig 2.12 Specific heat of saturated liquid helium 4

헬륨 I은 온도가 감소함에 따라 열전도도는 감소하게 되며 이것은 가스의 양상과 유사하다. 액체 헬륨 I이 담긴 용기의 압력을 줄이면 액체가 증발하면서 온도가 강해진다. 이때 온도가 lambda point에 도달하게 되면 헬륨은 액체 헬륨 II가 되고 비등이 갑자기

기 중단된다. 이것은 헬륨 II의 열전도도가 너무 커서 유체 속에서 bubble이 생길 시간적 여유를 주지 않기 때문이다. 액체 헬륨 I의 3.3°K에서의 열전도도가 약 24 mW/m-K인데 반해 헬륨 II의 열전도도는 85 KW/m-K로서 상온에서의 순수구리의 열전도도에 약 220배 이상이 된다.

액체 헬륨 II의 또 다른 특성중에 하나는 superfluidity이다. 이것은 마치 점성이 없는 것과 같은 특성을 나타내고 있는 것이다. 따라서 마찰이 없기 때문에 빠르게 움직일 수 있다. 그러므로 헬륨 II의 높은 열전도도는 간단히 전도에 의해서라기 보다 빠른 대류 때문이란 것을 알 수 있다. 이러한 전달 메카니즘의 형태는 “fountain effect”로 설명된다.

#### 2.4.2 네온(Neon)

네온은 air-separation plant의 부산물로 얻을 수 있는 가스중의 하나이며, 액체 네온은 무색이며 맑다. 1기압에서 비점은 27.09°K(48.8°R)이며 빙점은 24.54°K(44.3°R)이다. 비점은 액체 수소보다 약간 높은 온도에 있지만 불활성 가스이며, 단위 체적당 잠열이 수소보다 더 크며, 밀도가 더 크다는 사실로 인해 수소에 비해 훨씬 더 매력적인 냉매이다.

네온은 질량번호 20, 21, 22의 3개인 안정된 동위원소를 가지고 있으며, 그 상대적인 비는 10,000 : 28 : 971이다.

### 2.4.3 질소(Nitrogen)

액체 질소는 무색에 맑으며 얼핏보기에 물과 흡사하다. 대기압에서 비점은  $77.36^{\circ}\text{K}(139.3^{\circ}\text{R})$ 이며, 빙점은  $63.2^{\circ}\text{K}(113.8^{\circ}\text{R})$ 이다. 포화액체질소의 1기압에서의 밀도는  $807\text{kg}/\text{m}^3(50.4\text{ lbm}/\text{ft}^3)$ 이며 액체 질소의 비점에서의 잠열은  $199.3\text{ KJ}/\text{kg}(85.7\text{ Btu}/\text{lbm})$ 이다.

원자번호 14인 질소는 질량번호 14와 15의 2개의 동위원소를 가지고 있으며, 그 비는 10,000 : 38이다.

질소는 공기의 주 구성원인(78.08%(체적비), 75.45%(무게비))이므로 액체 공기의 증류에 의해 상업적으로 생산되고 있다.

### 2.4.4 플루오르(Fluorine)

액체 플루오르는 비점이  $85.24^{\circ}\text{K}(153^{\circ}\text{R})$ 인 밝은 노란색 액체이다. 빙점은  $53.5^{\circ}\text{K}(96.4^{\circ}\text{R})$ 이며 이때 노란색의 고체로 동결된다. 그러나 온도를  $45.6^{\circ}\text{K}(82^{\circ}\text{R})$ 로 더 낮 면 노란색 고체는 흰색의 고체로 변한다. 액체 플루오르는 초저온 액체 중에 밀도가 가장 큰 액체로서 비점에서의 밀도는  $1,507\text{ kg}/\text{m}^3(94.1\text{ lbm}/\text{ft}^3)$ 이다.

플루오르는 화학적으로 급격한 반응을 일으키는 특징이 있다. 만약 플루오르가 탄화수소(hydrocarbon)와 접촉을 하게 되면 높은 반응열을 내게 되는데, 때때로 플루오르를 담은 금속용기가 탈 정도로 높은 열을 내게 된다. 플루오르시스템에 사용하는 저탄소 스테인레스강과 Monel과 같은 금속들은 플루오르가스와 접촉시 보호막이 생기는데, 이 보호막은 플루오르-금속간의 반응이 금속용기 안으로 전파되는 것을 방지한다.

Table 2.4 Selected properties of cryogenic liquids at the normal boiling point

Saturated-Liquid Property at 1 atm	Helium 3	Helium 4	Hydrogen	Neon	Nitrogen	Air	Flourine	Argon	Liquid Oxygen	Liquid Methane
Normal boiling point	3.19	4.214	20.27	27.09	77.36	78.8	85.24	87.28	90.18	111.7
Critical temperature	5.74	7.58	36.5	48.8	139.3	142	153.4	157.1	162.3	201.1
Critical pressure	3.32	5.20	33.2	44.4	126.1	133	144.0	150.7	154.6	190.7
Triple-point temperature	5.98	9.36	59.7	79.9	227.0	240	259.2	271.2	278.3	343.3
Triple-point pressure	0.117	0.229	1.315	2.65	3.39	3.92	5.57	4.89	5.08	4.64
Density	1.15	2.26	12.98	26.2	33.5	38.7	55.0	48.3	50.1	45.8
Latent heat	...	<sup>a</sup>	13.9	24.54	63.2	...	53.5	83.8	54.4	88.7
Specific heat	...	<sup>a</sup>	25.1	44.26	113.7	...	96.4	150.8	98.0	159.7
Viscosity	...	<sup>b</sup>	7.20	43.3	12.85	...	0.221	68.8	0.152	10.0
Thermal conductivity	...	<sup>b</sup>	0.0711	0.427	0.127	...	0.00218	0.679	0.0015	0.099
Dielectric constant	58.9	124.8	70.79	1206	807.3	874	1507	1394	1141	424.1
Speed of sound	3.68	7.79	4.42	75.3	50.4	54.6	94.1	87.0	71.2	26.5
	8.49	20.90	443	85.9	199.3	205	166.3	161.9	213	511.5
	3.65	8.98	190.5	36.9	85.7	88.1	71.5	69.6	91.6	219.9
	4.61	4.48	9.68	1.83	2.05	1.96	1.54	1.136	1.695	3.461
	1.10	1.07	2.31	0.437	0.490	0.468	0.367	0.271	0.405	0.827
	1.62	3.56	13.2	130	158	168	244	252	190	118
	0.0039	0.0086	0.0319	0.314	0.382	0.407	0.542	0.610	0.460	0.285
	17.1	27.2	118.5	113	139.6	141	148	123.2	151.4	193.1
	0.0099	0.0157	0.0685	0.653	0.0807	0.0815	0.0855	0.0712	0.0875	0.1116
	...	1.049	1.226	1.188	1.434	1.445	1.43	1.52	1.484	1.676
	115	181	1189	...	856	866	...	847	902	1411
	376	593	3900	...	2810	2840	...	2780	2960	4630

<sup>a</sup>Lambda-point temperature = 2.171 K = 3.91°R.

<sup>b</sup>Lambda-point pressure = 5.073 kPa = 0.050 atm.



플루오르 독성이 아주 강하다. 보통 동물에게 있어 200ppm의 플루오르에 1시간 가량 노출되면 치명적이 되며, 800ppm에는 15분, 50ppm에는 4시간 가량 노출되면 치명적이 된다. 인간에게 허용되는 최대치는 1ppm-hr(1ppm에서 1시간 노출)이다. 이러한 독성때문에 액체 플루오르는 큰 규모로는 보통 쓰이지 않는다.

#### 2.4.5 아르곤(Argon)

액체아르곤은 맑고 무색이며 액체 질소와 비슷한 특성을 보이고 있다. 불활성이며 독성이 없다. 1기압에서 액체 아르곤은 비점이 87.3°K(157.1°R)이고 빙점은 83.8°K(150.8°R)이다. 1기압에서 포화액체아르곤의 밀도는 139 kg/m<sup>3</sup> (87.0 lbm/ft<sup>3</sup>)이다. 아르곤은 공기중에 약 0.934%(체적비)와 1.25%(무게비)로 존재하며, 질량번호 36, 38 및 40의 3개의 안정된 동위원소를 가지고 있으며 그 비는 338 : 63 : 100,000이다.

#### 2.4.6 산소(Oxygen)

액체 산소의 비점은 90.18°K(162.3°R)이고 빙점은 54.4°K(98.0°R)이다. 포화액체산소의 밀도는 15°C의 물 보다 약간 무거운 1,141kg/m<sup>3</sup> (71.2 lbm/ft<sup>3</sup>)이다. 특히 산소는 다른 초저온유체와는 달리 약간의 자성을 띠고 있으므로 대자율(帶磁率 : magnetic susceptibility)을 측정함으로써 혼합기체에 산소의 양이 어느정도인지 감지할 수 있다.

산소는 화학적 반응 때문에 취급상 안전 문제가 중요하며, 산소와 탄화수소 윤활제들과의 결합은 심각한 폭발을 야기시킨다.

산소는 질량번호 16, 17 및 18의 3개의 안정된 동위원소를 가지고 있으며 그 비는 10,000 : 4 : 20이다. 산소는 공기 중에 20.95%(체적비), 23.2%(무게비)가 존재하므로 액체 공기를 증류해서 많은 양을 얻고 있다.

#### 2.4.7 메탄(Methane)

메탄은 천연가스의 주 구성원이며, 맑고, 무색이다. 액체 메탄은 1기압에서 비점이 117°K(201.1°R)이며, 빙점은 88.7°K(159.7°R)이다. 액체 메탄의 밀도는 질소의 약 반정도로서 424kg/m<sup>3</sup>(26.5 lbm/ft<sup>3</sup>)이다. 메탄은 체적상 5.5~13.3%의 범위에서 공기와 혼합하여 폭발성 혼합기체를 형성한다.

### 제3절 초저온 생성방법

#### 3.1 상변화(Phase change)방법

물질이 상변화를 일으킬 때 발생하는 잠열을 이용하여 냉각을 시키는 가장 간단한 방법이다. 이러한 방법을 이용한 제빙기가 1755년 Cullen에 의해 처음으로 만들어 졌다. 그러나 이 방법은 지금은 상업용 내지 가정용 냉동기에 주로 쓰이고 있으며, 일반적으로 초저온 생성을 위해서는 쓰이지 않는다.

#### 3.2 Joule-Thomson 효과

고압의 가스가 좁은 통로를 통과하여 갑자기 큰 공간으로

흐를때 온도 강하 현상이 일어나게 된다. 이러한 현상은 1853년 James Prescott Joule과 William Thomson(후에 Lord Kelvin이라 불리워짐)에 의해 처음 관찰되어 Joule-Thomson효과라고 한다. 이 효과의 발견은 공기를 액화 시킨다든지, 수소, 헬륨의 액화등 초저온 유체의 액화를 가능하게 했다. Fig(2.13)은 Joule-Thomson효과의 원리를 도시한 것이다.

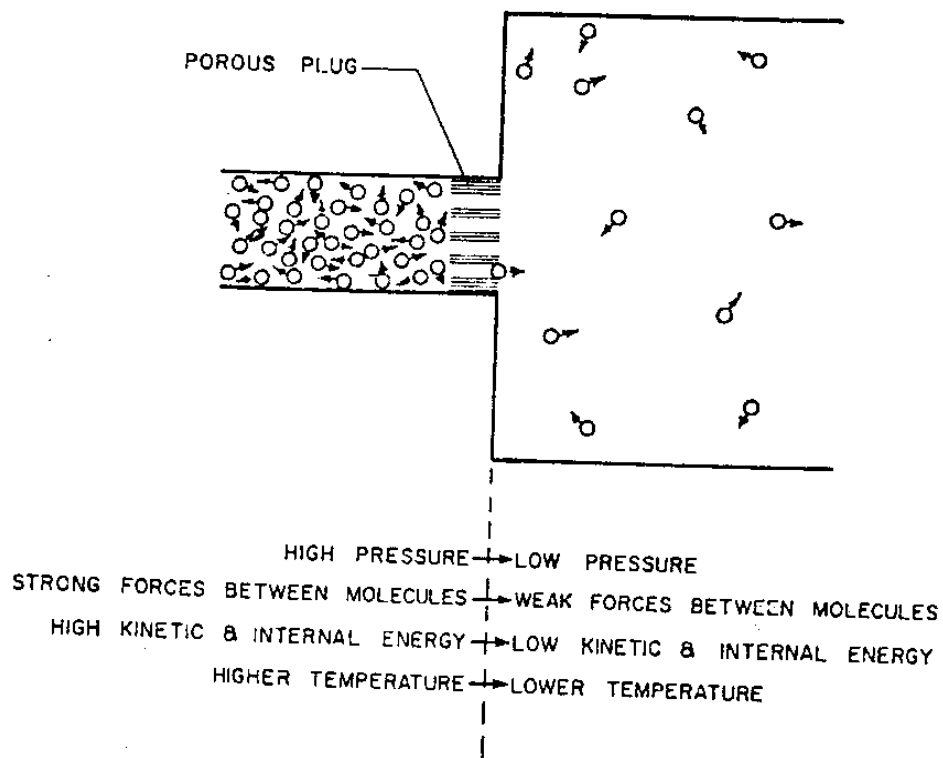


Fig 2.13 Principle of Joule-Thomson effect

Joule-Thomson 효과의 근본적인 원리는 가스가 팽창할 때 분자들이 서로 분리되면서 내부 일(internal work) 이 가스를 냉각시키는

데 사용되는 것이다. 분자들이 분리될 때 그들사이의 Van der Waals 결합력에 저항하며 움직이고, 이 운동에 필요한 에너지는 그들의 운동에너지(kinetic energy)로 부터 얻게된다. 이러한 운동에너지의 손실은 가스의 내부 에너지를 떨어뜨리게 되고 결과적으로 온도가 강하된다. 팽창밸브를 통과하는 정상유동(steady flow)에 대해 열역학 제1법칙을 적용하고, 외부에서의 열전달이 없고, 외부에 한 일도 없으며, 운동에너지와 위치에너지의 변화를 무시하면 팽창밸브를 전후로하여 엔탈피의 변화는 없다( $h_1=h_2$ ). 따라서 Joule-Thomson 효과는 등엔탈피(isenthalpic)과정이다.

Joule-Thomson 효과시 발생하는 압력변화에 대한 온도변화율을 Joule-Thomson 계수( $\mu_{JT}$ )로써 나타내며 식(2.7)과 같다.

$$\mu_{JT} = \left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_h \dots\dots\dots(2.7)$$

이상기체의 경우에는  $\mu_{JT}$ 가 항상 영(Zero)이지만 실제기체에서는 영이 아니며  $\mu_{JT}$ 값이 (+)인 경우에만 냉각효과를 얻을 수 있고  $\mu_{JT}$ 값이 (-)인 경우에는 오히려 온도가 상승한다. 특별히  $\mu_{JT}$ 값이 영(Zero)인 점들을 역전곡선(inversion curve)이라 하며 Fig(2.14)에 도시 하였다. 네온, 수소 그리고 헬륨등의 가스는 실온에서의  $\mu_{JT}$ 값이 (-)가 되는데 이것은 이들 가스에 대한 최대역전온도(maximum inversion temperature)가 실온(room temperature) 보다 아래에 있기 때문이다. 그러므로 냉각효과를 얻으려면 가스의 밸브를 통과하기전의 상태를 Fig(2.14)에서 점선 안쪽 부분에 있도록 하여야 한다.

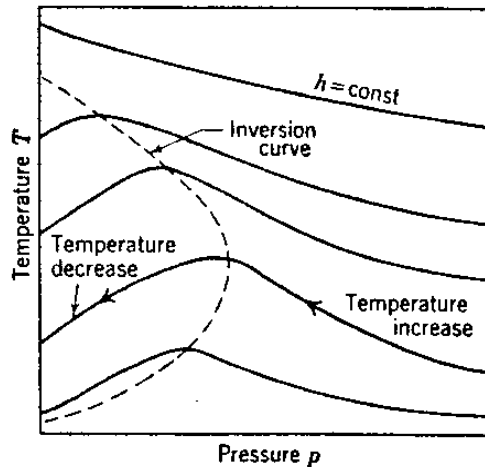


Fig 2.14 Inversion curve for isenthalpic expansion of a real gas

Table 2.5 Maximum inversion temperature

Gas	Maximum Inversion Temperature	
	K	<sup>o</sup> R
Helium-4	45	81
Hydrogen	205	369
Neon	250	450
Nitrogen	621	1118
Air	603	1085
Carbon monoxide	652	1174
Argon	794	1429
Oxygen	761	1370
Methane	939	1690
Carbon dioxide	1500	2700
Ammonia	1994	3590

### 3.3 단열 팽창 효과(Adiabatic expansion)

Joule-Thomson 효과가 외부에 일을 하지 않고 팽창밸브를 통해 간단히 온도를 강하시키는 반면에 단열팽창효과는 팽창엔진(expansion engine)을 사용하여 가스가 팽창할 때 외부에 일을 함으로써 가스의 온도가 낮아지게 되며 이때 일을 회수하기 때문에

효율이 높아진다. 단열팽창과정은 등엔트로피(isentropic) 과정으로써 압력변화에 대한 온도 변화율을 등엔트로피 팽창계수(isentropic expansion coefficient,  $\mu_s$ )라고 한다.

$$\mu_s = \left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_s \dots \dots \dots (2.8)$$

팽창엔진의 사용은 1902년 프랑스인 George Claude에 의해 처음 시도 되었다. Fig(2.15)는 팽창엔진을 사용한 초기 Claude액화기를 보여주고 있다.

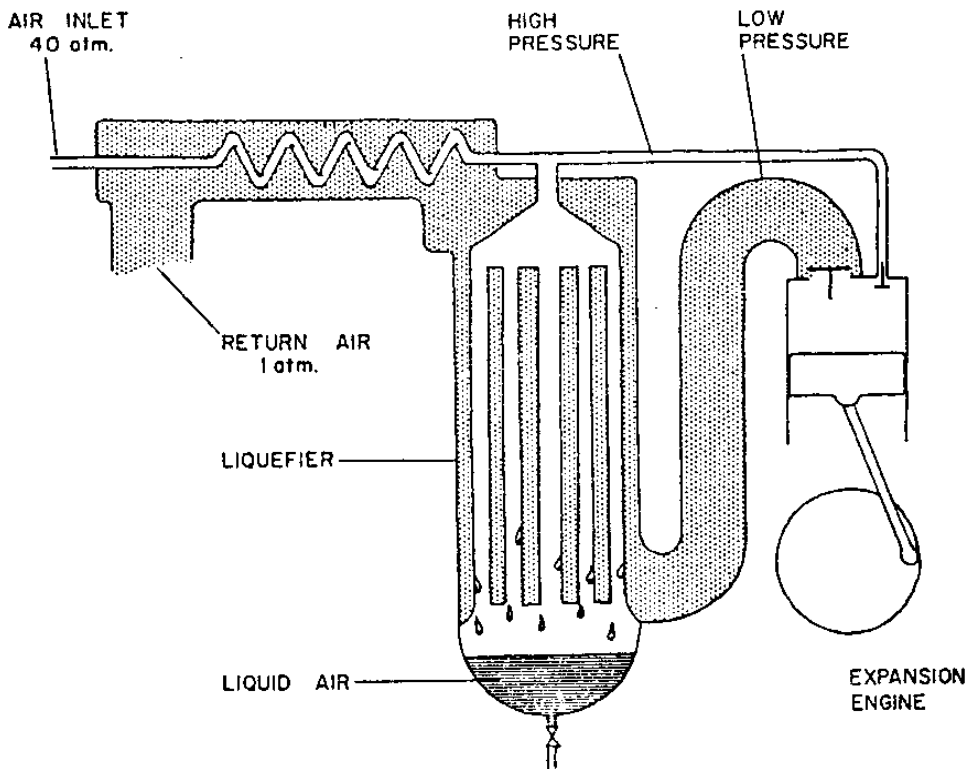


Fig 2.15 Early Claude liquefier employing expansion engine to make liquid air

단열 팽창에 의한 온도 강화효과는 Joule-Thomson효과 보다 항상 크며 어떠한 가스상태에서도 항상 온도 강화효과를 얻을 수 있다.

### 3.4 배기감압효과

가스를 냉각시키면 가스는 액화되어 액화된 가스가 주위의 열을 흡수하여 냉각효과를 가져온다. Table(2.4)에서 알 수 있듯이 초저온 한냉제(寒冷劑)로 사용되는 헬륨은 1기압에서 비등점이  $4.2^{\circ}\text{K}$ 이므로 가스를 액화시키면  $4.2^{\circ}\text{K}$ 까지 얻을 수 있고 밀폐공간안에서 액체의 압력을 강하시키면  $1^{\circ}\text{K}$ 의 온도 까지 얻을 수 있다. 즉 가스법칙에 의해 일정한 체적하에서 압력을 낮추면 온도도 낮아지는 원리를 이용하는 것이다. 이러한 배기감압효과도  $1^{\circ}\text{K}$ 이하의 온도에서는 액체의 증발능력이 배기펌프의 배기능력 보다 커서 증기의 압력을 강하시키기 어렵다.

### 3.5 자기 냉동(magnetic cooling)효과

$1^{\circ}\text{K}$ 이하의 온도를 얻기 위해서는 자기냉동(magnetic cooling)효과를 이용해야 한다. 단열소자(消磁)법 (adiabatic demagnetization)은 상자성(常磁性)염 (paramagnetic salts)인 iron alum, chrome alum iron ammonium alum, chromium potassium alum등이 작은 자성체와 같은 원자들로 구성되어 있다는 사실에 의거하여 Fig(2.16)과 같은 순서에 의해 작동시켜 초저온을 얻는 방법이다. 즉 정상상태에서는 상자성염의 원자들이 무질서하게 놓여 있지만 강자계(powerful magnetic field)에 놓이게 되면 자성체들은 정렬하게 되는데 이 과정에서 열을 방출하게 된다. 이렇게 방출된 열은 헬륨냉각시스템에 의해 제거되어 온도는 다시  $1^{\circ}\text{K}$ 로 내려오게 된다. 이때 자계를 제거시키면 자성체들은 다시 처음의 무질서한 상태로 돌아가게 된다.

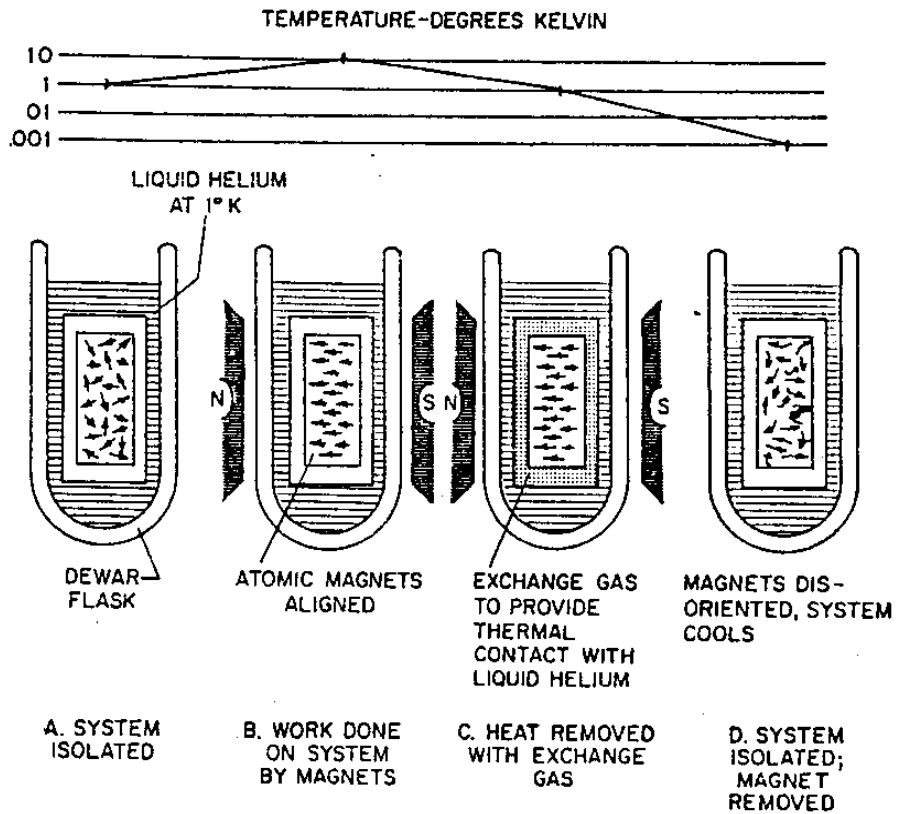


Fig 2.16 Magnetic cooling

이 과정에서 자화될 때 방출한 열량과 같은 에너지를 흡수하게 되어 결국 1°K 미만의 온도를 얻게 된다.

### 3.6 He<sup>3</sup>-He<sup>4</sup> 희석(dilution)효과

He<sup>4</sup>에 의해서 He<sup>3</sup>가 희석될 때 상의 분리(phase separation)에 의해서 가스가 외부에 일을 하지 않고 등온팽창하는 과정과 같은 과정을 거쳐 온도를 낮추는 방법이다. Fig(2.17)의 He<sup>3</sup>-He<sup>4</sup>의 혼합체의 phase diagram에서 He<sup>3</sup>의 mole fraction이 감소될 때 온도가 내려감을 알 수 있다. 현재 이 방법을 이용한 냉동기는 0.005°K에서 작동하는 제품이 쓰이고 있다.



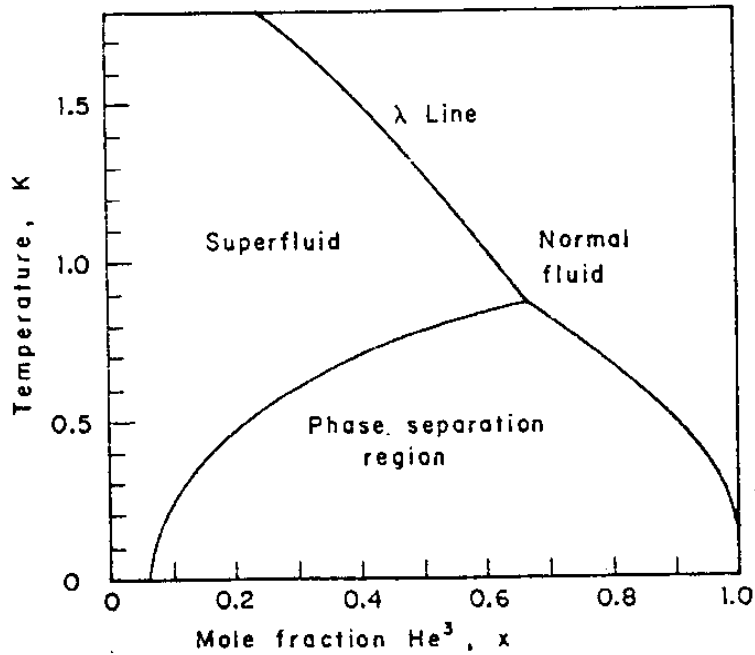


Fig 2.17 Phase diagram for He<sup>3</sup>-He<sup>4</sup> mixture

## 제4절 응용분야

오늘날 초저온 기술은 Table(2.6)에서 보듯이 초저온 발생기술, 초저온 응용기술 및 진단기술로 대별되며, 특히 응용분야중 많은 부분은 소위 최첨단이라고 일컫는 기술에 속한다. 따라서 초저온 기술은 최첨단 기술의 기초기술이라고 할 수 있겠다.

- 로켓 추진 시스템 : 현재 발사용로켓의 산화제로 액체산소가 사용되며, 스페이스셔틀(Space Shuttle)의 추진시스템은 초저온 액체인 액체 산소, 수소를 쓴다.
- 전자분야 : 소위 masers라고 부르는 microwave amplifiers는

액체질소 혹은 액체헬륨으로 냉각되며 이렇게 냉각시킴으로써 amplifier element의 원자의 열적진동이 microwave 에너지의 방사와 흡수를 방해하지 않는다. 초저온으로 냉각된 maser는 미사일 감지장치(missile detector)를 비롯하여 먼 은하계로부터의 신호를 듣기위한 전파천문학 등에 사용되고 있다. SQUID(Superconducting quantum interference device : 초전도 양자 간섭장치)는 극히 민감한 디지털 자력계(magnetometer)와 전압계(voltmeter)로써 사용되어 왔는데 이러한 장치는 조셉슨 효과(Josephson effect)라고 부르는 초전도현상에 기초를 두고 있다.

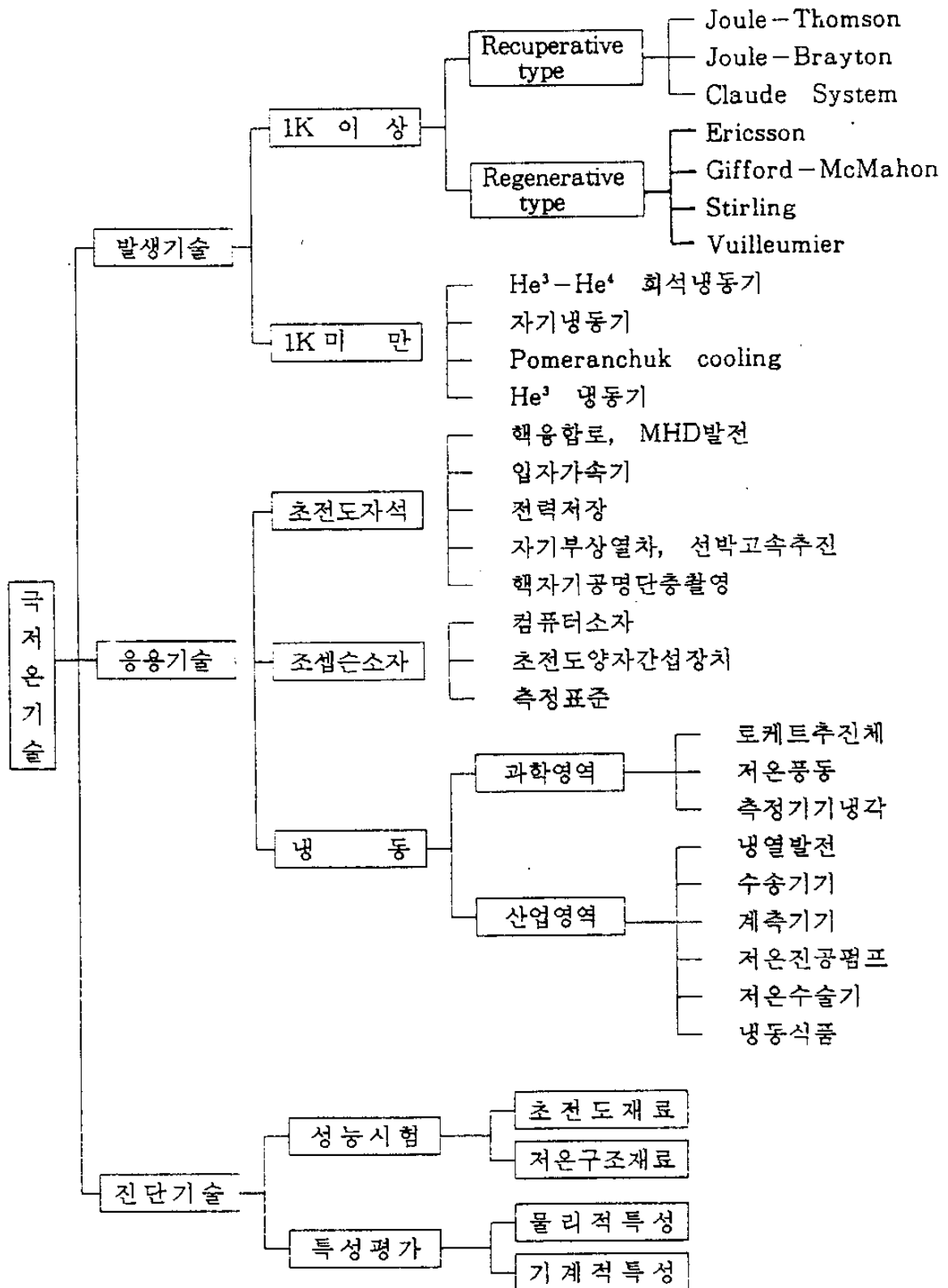
이외에도 초전도현상을 이용한 전자장치에는 초전도 증폭기(amplifier), 정류기(rectifier), 변압기(transformer) 및 자석(magnet)등이 있다. 특히 초전도 자석은 MHD(Magneto-hydrodynamic)System, 선형가속기(linear accelerator)와 tokamak 등에 필요한 강한 자장을 얻기 위해 사용되고 있다. 또한 속력을 약 500km/h까지 올릴 수 있는 자기부상 열차에도 이용된다.

- 기계설계 : 초전도현상과 관계있는 Meissner effect를 이용하여 오일이나 공기 대신에 자장을 사용하는 무마찰베어링(zero-friction bearing)이 있다. 전기적 손실을 없애기 위한 초전도 모터 및 편차를 극도로 줄이는 초전도 자이로스코프(gyroscope)등에 사용된다.
- Space simulation 및 초고진공기술 : 우주 추진 시스템(Space

propulsion system)등을 위한 우주환경모형 건설을 위해서는  
외계(outer space)와 같은 진공상태( $10^{-12} \sim 10^{-14}$  torr)로 만들  
어야 한다. 이러한 초고진공에 쓰이는 cryopump등이 있다.

- 생물학 및 의료분야 : 액체질소등을 이용하여 피, 골수 기타  
조직, 동물의 정액등을 장기간 보존하며, 파킨슨 병(Par-  
kinson's disease)의 치료등 의학 분야에도 중요한 역할을  
한다.
- 재료의 재생 : 재생하기 가장 어려운 것중의 하나가 자동차  
혹은 트럭타이어이다. 타이어를 액체질소에서 동결을 시키면  
고무는 잘 부스러져 작은 입자로 분쇄할 수 있다. 따라서  
고무와 타이어천, 금속성분을 분리하고, 고무는 다른 곳에  
다시 사용할 수 있게 된다.

Table 2.6. Technology tree of cryogenic field



## 제3장 수소의 특성

### 제1절 수소의 일반적 특성

액체수소는 무색, 무취로써 Table(2.4)에서 보듯이 비점이 20.3° K(36.5° R)이고, 비점에서의 밀도는 70.79kg/m<sup>3</sup> (4.42 lbm/ft<sup>3</sup>)으로서 물의 약 1/14정도로써 모든 액체 가운데 가장 가벼운 액체이다. 또한 수소 단독으로는 연소되지 않으며 산소 혹은 공기와의 결합에 의해 연소된다. 수소-공기 혼합체는 수소의 체적이 18~59% 범위에서 트인 공간일 경우 폭발성이 있다.

자연 수소는 동위원소 2개의 혼합체로 되어있으며 원자질량이 1인 보통수소(H)와 원자질량이 2인 중수소(D;deuterium)로 구성되어 있다. 수소가스는 이원자(diatomic)이며 H<sub>2</sub>와 HD(hydrogen deuteride)로 구성되어 있으며 그 비는 3,200 : 1이다. 수소는 불안정한 상태의 삼중수소(T;tritium)라고 불리우는 동위원소가 있는데 짧은 반감기(12.3년)를 가지는 방사능 물질이므로 자연에서는 아주 희귀하다.

### 제2절 Ortho-hydrogen(O-H<sub>2</sub>)과 Para-hydrogen(P-H<sub>2</sub>)

수소의 특성중에 하나는 ortho형과 para형의 2가지 분자형태로 존재한다는 것이다. 특히 실온(room temperature)에서 평형상태에 있는 수소를 normal-hydrogen(n-H<sub>2</sub>)이라고 하며, 이때 o-H<sub>2</sub>와 p-H<sub>2</sub>

의 혼합비율은 체적비로 각각 75%, 25%가 된다. 또한 어느 주어진 온도하에서 o-H<sub>2</sub>와 p-H<sub>2</sub>가 평형상태를 이룬 혼합물로 존재할 때를 특별히 equilibrium-hydrogen(e-H<sub>2</sub>)이라고 부른다.

수소는 한 개의 양자(proton)와 그 양자 주위를 도는 한 개의 전자(electron)으로 이루어진 가장 간단한 원자 구조를 가지고 있으며, 양자와 전자는 축을 중심으로 자전(spin)을 한다. 수소분자는 이러한 2개의 원자를 가지고 있으며, 이 때 2개의 양자(proton)의 spin방향이 같을 경우(paralled)와 반대일 경우(antiparallel)를 각각 ortho-hydrogen(o-H<sub>2</sub>), para-hydrogen(p-H<sub>2</sub>)으로 구분한다. 따라서 o-H<sub>2</sub>는 2개의 양자(proton)에 대한 각 운동량벡터(angular momentum vector)가 같은 방향이며, p-H<sub>2</sub>는 각 운동량벡터가 반대 방향이다.

E-H<sub>2</sub> 상태에서의 p-H<sub>2</sub>의 비는 온도의 함수로써 나타나며, 비점에서의 조성비는 o-H<sub>2</sub>가 0.2%이고, p-H<sub>2</sub>는 99.8%로서 실제로 모두 p-H<sub>2</sub>으로 볼 수 있다. Table(3.1)은 평형상태(e-H<sub>2</sub>)에서 온도 변화에 대한 p-H<sub>2</sub>의 비를 나타낸 것이다.

Table 3.1에서 보는 것처럼 온도가 낮아짐에 따라 o-H<sub>2</sub>에서 p-H<sub>2</sub>로 변환된다. 이러한 변환은 순간적으로 일어나지 않고 분자간의 상호자기작용(molecular magnetic interaction)에 의한 에너지변화를 통하여 변환되므로 어느 정도의 시간적 주기를 가지고 발생한다. 변환이 발생하는 동안 o-H<sub>2</sub>분자는 더 낮은 에너지 레벨로 떨어지며, 이 때 에너지를 방출하게 되는데 이 에너지를 변환열(heat of conversion)이라고 한다, 변환열은 spin 방향이 변할 때 수소핵의

HYDROGEN ATOMS

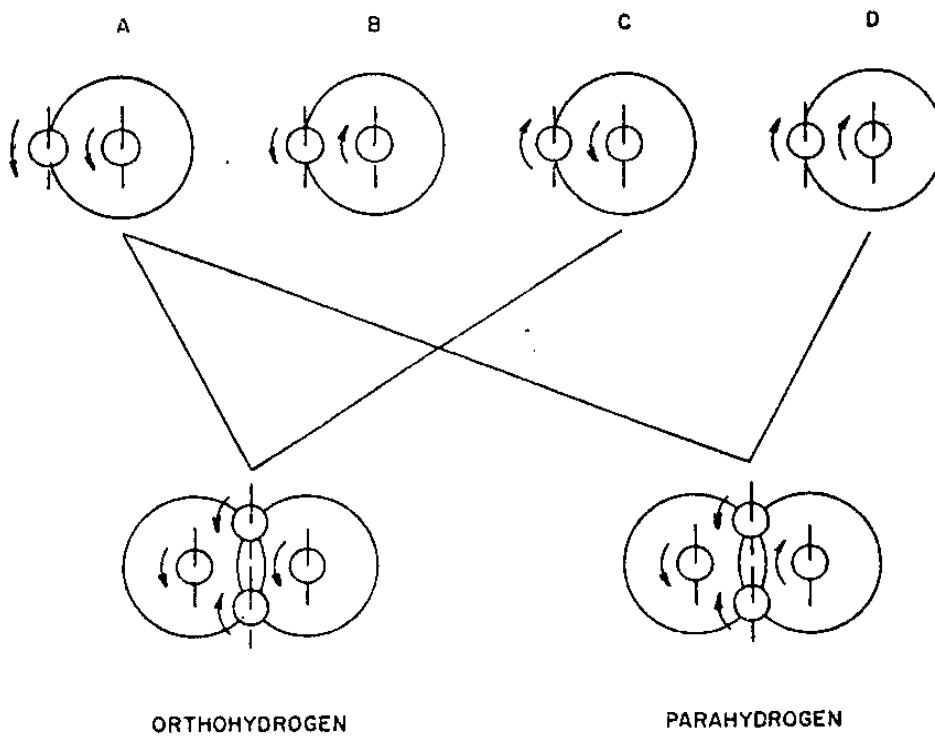


Fig. 3.1 Ortho and Para hydrogen

Table 3.1. Equilibrium concentration of P-H<sub>2</sub> in equilibrium-hydrogen

Temperature (K)	Mole fraction Para-Hydrogen
20.27	0.9980
30	0.9702
40	0.8873
50	0.7796
60	0.6681
70	0.5588
80	0.4988
90	0.4403
100	0.3947
120	0.3296
140	0.2980
160	0.2796
180	0.2676
200	0.2597
250	0.2526
300	0.2507

운동량 변화와 관계가 있다. 특히 변환열은 액체수소의 기화열(heat of vaporization)보다 크다. Table(2.4)와 Table(3.2)에서 알 수 있듯이 비점에서의 기화열은 443KJ/kg이며 변환열은 703.3KJ/kg이다.

Table 3.2 Several properties for gaseous hydrogen(normal-hydrogen)

Temp. (K)	$\rho$ (kg/m <sup>3</sup> )	$c_p$ (kJ/kg-K)	$\mu$ ( $\mu$ Pa-s)	$k$ (mW/m-K)	$N_{Pr}$
77.36	4.604	1.084	5.41	7.23	0.811
100	3.484	1.067	6.98	9.33	0.797
125	2.760	1.055	8.57	11.64	0.776
150	2.289	1.047	10.08	13.77	0.767
175	1.958	1.044	11.54	15.85	0.759
200	1.711	1.043	12.95	18.02	0.750
225	1.519	1.043	14.29	20.05	0.743
250	1.367	1.042	15.55	22.10	0.733
275	1.242	1.042	16.73	24.04	0.725
300	1.142	1.042	17.86	25.79	0.722

이러한 변환열은 수소를 액화시킬때 장애요인으로 작용하기 때문에 특히 주의하여야 한다. 만약 변환되지 않은 액체수소가 저장용기에 들어 있다면 변환열이 용기속에서 발생하게 되고, 이 열은 용기의 단열을 통해서 들어오는 열에 의해 기화되는 액체수소의 양보다 훨씬 크다. 보통 변환과정에서 방출되는 에너지는 저장된 액체수소를 시간당 약 1%정도 기화시키며 결국 많은 양의 액체수소를 기화시키게 될 것이다. 따라서 수소 액화과정에서 액체수소가 저장용기로 들어가기 전에 변환열을 제거하기 위해 촉매체를 사용하여 변환과정을 빠르게 촉진시킨다.

수소는 2가지의 에너지레벨 때문에 비열도 Fig(3.2)에서 나타



낸 것처럼 각각 다르다. 이러한 비열의 차이에 의해 열적특성이 서로 다르며  $p\text{-H}_2$ 의 열전도도는 비열이 높기 때문에  $o\text{-H}_2$ 보다 훨씬 크다.

중수소(deuterium)의 경우는 수소처럼 ortho, para의 2형태로 존재한다. 중수소원자의 핵은 한개의 양성자(proton)와 한 개의 중성자(neutron)로 구성되어 있으며 고온에서의 조성비(normal deuterium 조성비)는 ortho-deuterium( $o\text{-D}_2$ )이  $2/3$ 이며, para-deuterium( $p\text{-D}_2$ )이  $1/3$ 로 되어있다. 그러나 중수소는 수소와 달리 온도가 낮아짐에 따라  $p\text{-D}_2$ 에서  $o\text{-D}_2$ 로 변환되어 수소와 반대 현상을 보인다. Fig (3.3)은 평형상태의  $\text{H}_2$ ,  $\text{D}_2$  및  $\text{T}_2$ 의 온도변화에 대한 para의 비를 나타내고 있다.

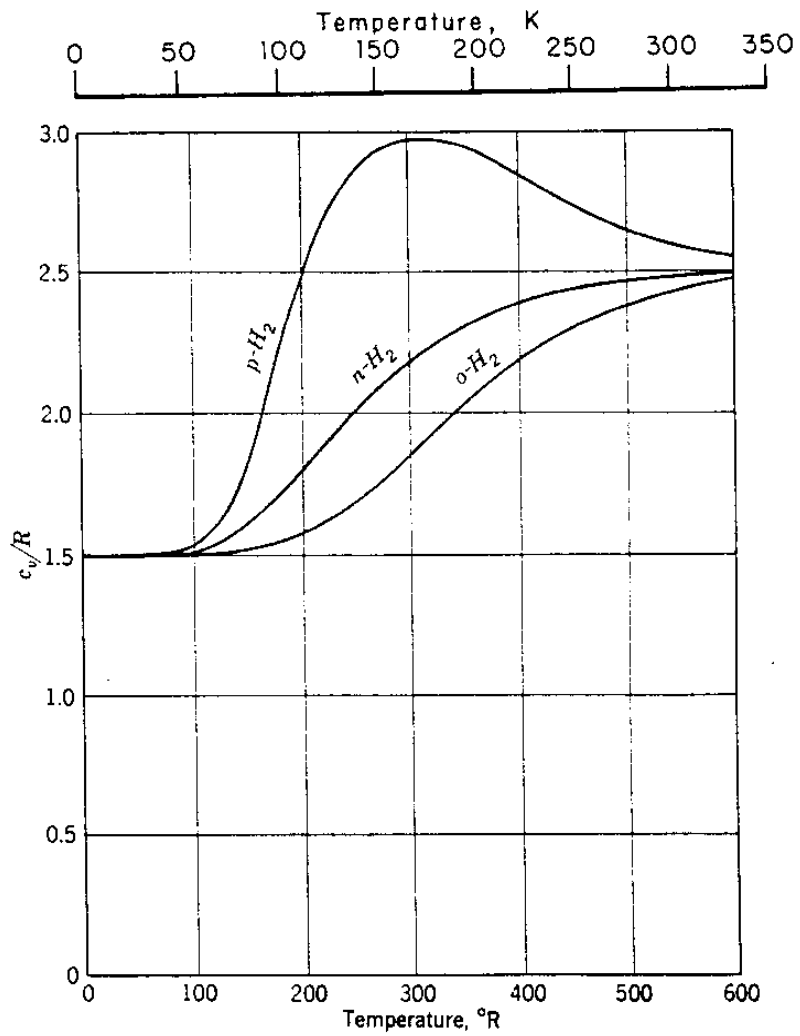


Fig. 3.2. Specific heat  $c$ , for  $p\text{-H}_2$ ,  $n\text{-H}_2$ , and  $o\text{-H}_2$  (by permission from Fowler and Guggenheim 1949).

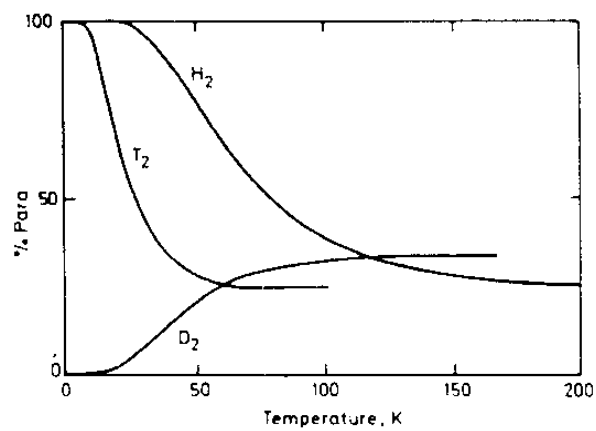


Fig. 3.3 Variation with temperature of the para content of equilibrium hydrogen, deuterium and tritium.

## 제 4 장 수소 액화 시스템

### 제1절 수소의 저장

수소를 어떤 용도에 이용하기 위해 저장을 하게 되는데 수소의 저장 방법에는 다음의 4가지 방법이 있다.

- 고압가스(high pressure gas)
- 수소가 풍부한 화합물(hydrogen rich chemicals)
- 금속수소화물(metallic hydrides)
- 초저온 액체(cryogenic liquid)

#### 1.1 고압가스(high pressure gas)

사람들은 오랫동안 가장 적은 노력으로 수소를 고압가스 형태로 사용해 왔으나 고압에 의해 실린더의 무게 및 제작경비가 많이 들어 통상 대부분의 분야에서는 크게 쓰이지 않는다. 마레이징강(maraging steel), 티타늄(titanium) 혹은 glass, boron, carbon filament들을 섞은 복합재료를 사용하여 강하면서 무게를 훨씬 감소시키는 재료가 사용된다. 그러나 아직도 재료의 무게와 재료의 제조비용등으로 인해 여전히 문제가 많다. 또한 고압이므로 압력용기의 부식에 의한 파괴 등에서 오는 위험이 있으므로 적당치 못하다.

## 1.2 수소가 풍부한 화합물(hydrogen rich chemicals)

암모니아( $\text{NH}_3$ ), hydrazine( $\text{N}_2\text{H}_4$ ), methanol( $\text{CH}_3\text{OH}$ ), gasoline( $\text{C}_8\text{H}_{18}$ ) 등은 수소를 풍부하게 함유하고 있으므로 저압, 실온에서도 저장이 용이하다. 이러한 화합물은 사용자의 의도에 따라 화합물 그 자체로 사용할 수도 있으며 수소를 분리시켜 이용할 수도 있는 장점이 있다. 특히 이러한 합성연료의 대부분은 체적문제라는 견지에서는 상당히 유리하다. 반면에 액체수소는 무게라는 견지에서 훨씬 유리하다. 미래에 화석연료(fossil fuel)가 고갈되면 수소로부터 이러한 합성연료를 생산하여야 할 것이며, 수소보다 훨씬 비싸질 것이다.

암모니아와 hydrazine은 그 독성때문에 심각한 문제를 안고 있으며 탄소를 함유한 연료는 현재 우리가 안고 있는 환경문제와 직접적인 관계를 가지고 있다.

## 1.3 금속 수소화물(metallic hydride)

수소를 저장하기 위한 metallic hydride 기술은 최근에 중요한 하나의 방법으로 부각하고 있으며, 특히 ferrotitanium과  $\text{LaNi}_5$ 는 상온 부근에서 수소를 저장하고 회수하기에 아주 좋은 재료로 밝혀졌다. Metallic hydride의 장점은 높은 저장밀도를 제공한다. 액체수소가 용기를 compact화 시킨 것보다 그 효과는 더 크다.

그러나 이 방법의 중요한 문제점은 수소를 저장하는 금속의 자중이 크다는데 있다. 대기압과 온도에서 가능한 금속와 수소의 최소 무게비가 거의 60정도이다<sup>[26]</sup>. 따라서 수송에 큰 문제가 발생한다.

#### 1.4 초저온 액체(cryogenic liquid)

수소를 여러형태로 이용하려면 저장, 수송등이 쉬워야 하기 때문에 무게 및 취급이 용이하여야 한다. 그러므로 고압가스나 metallic hydride등의 재료의 자중이 큰 것은 액체수소보다 불리하다. 액체수소는 초저온 상태로 저장되므로 액체수소자체의 이용 뿐만아니라 초저온 기술의 응용에 막대한 영향을 끼친다.

### 제2절 열역학적 사이클 해석

#### 2.1 열역학적 이상 사이클

여러 액화시스템을 비교하고 효율개선등을 위하여 열역학적 이상 액화시스템에 대한 해석이 필요하다.

열역학적 이상 사이클은 Carnot cycle이다. 액화과정은 근본적으로 개방사이클이므로 Carnot cycle에서의 처음 2과정(isothermal, isentropic)을 선택한다. Fig(4.1)에서 보듯이 가스는 1에서 고압인 2로 가역등온으로 압축되고 팽창기에 의한 가역등엔트로피 과정을 통해 f(포화액체)로 팽창된다. f는 초기 1과 같은 압력이다.

시스템해석을 위하여 운동에너지, 위치에너지는 엔탈피변화에 비해 무척 작다고 가정하면 에너지 항은 무시될 수 있고, 이 경우 정상유동에 대한 열역학 제1법칙을 적용하면 식(4.1)과 같다.

$$\dot{Q}_R - \dot{W}_i = \dot{m}(h_f - h_1) = -\dot{m}(h_1 - h_f) \dots \dots \dots (4.1)$$

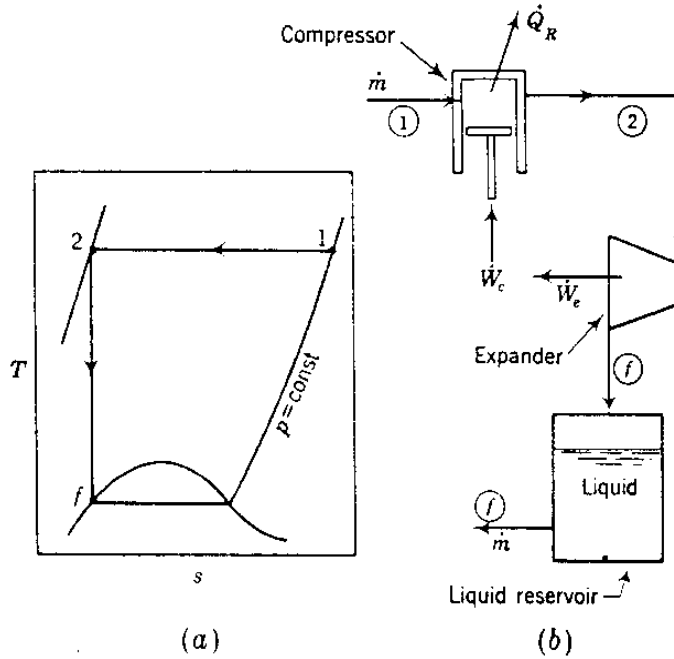


Fig. 4.1 The thermodynamically ideal liquefaction system.

열전달 과정이 Carnot cycle에서 가역등온이므로 열역학 제2법칙으로 부터 식(4.2)가 된다.

$$\dot{Q}_R = \dot{m}T_1(s_2-s_1) = -\dot{m}T_1(s_1-s_f) \dots\dots\dots(4.2)$$

식(4.1)과 식(4.2)에서  $\dot{Q}_R$ 을 소거하면 이상시스템(ideal system)의 액화에 필요한 이상일(ideal work)을 산출할 수 있다.

$$-\frac{\dot{W}_i}{\dot{m}} = T_1(s_1-s_f) - (h_1-h_f) = -\frac{\dot{W}_i}{\dot{m}_f} \dots\dots\dots(4.3)$$

이상 사이클일 경우  $\dot{m} = \dot{m}_f$ , 즉, 압축된 가스는 100% 액화가 된다. 식(4.3)은 가스액화에 필요한 최소의 일이며 이상요구일(ideal work requirement)은 1에서의 온도와 압력 및 가스의 종류에 따라 달라진다. Table(4.1)은 가스 종류별 ideal work을 나타낸 것이다.

Table 4.1 Ideal work requirement for liquefaction of gases beginning at 300°K(80F°) and 101.3 kpa(1.4.7 psia)

Gas	Normal Boiling Point		Ideal Work of Liquefaction, $-W_i/m_i$	
	K	°R	kJ/kg	Btu/lb <sub>m</sub>
Helium-3	3.19	5.74	8 178	3 516
Helium-4	4.21	7.58	6 819	2 931
Hydrogen, H <sub>2</sub>	20.27	36.5	12 019	5 167
Neon, Ne	27.09	48.8	1 335	574
Nitrogen, N <sub>2</sub>	77.36	139.2	768.1	330.2
Air	78.8	142	738.9	317.7
Carbon monoxide, CO	81.6	146.9	768.6	330.4
Argon, A	87.28	157.1	478.6	205.7
Oxygen, O <sub>2</sub>	90.18	162.3	635.6	273.3
Methane, CH <sub>4</sub>	111.7	201.1	1 091	469
Ethane, C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	184.5	332.1	353.1	151.8
Propane, C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	231.1	416.0	140.4	60.4
Ammonia, NH <sub>3</sub>	239.8	431.6	359.1	154.4

## 2.2 Carnot cycle

Carnot cycle은 열역학적 이상 사이클을 말하며 2개의 단열과정과 2개의 등온과정으로 이루어지며 전 과정이 가역과정이다. Fig (4.2)는 Carnot cycle을 도시하고 있으며 Carnot cycle의 성적계수 (coefficient of performance)는,

$$COP_i = \frac{T_c}{T_h - T_c} \dots\dots\dots(4.4)$$

로 표현되며 Carnot cycle의 COP<sub>i</sub>는 다른 액화 시스템의 기준이 되고 이때 다른 액화 시스템의 효율을 식(4.5)와 같이 나타낸다.

$$\eta_{ref} = \frac{COP_{(actual)}}{COP_{i(carnot)}} \dots\dots\dots(4.5)$$

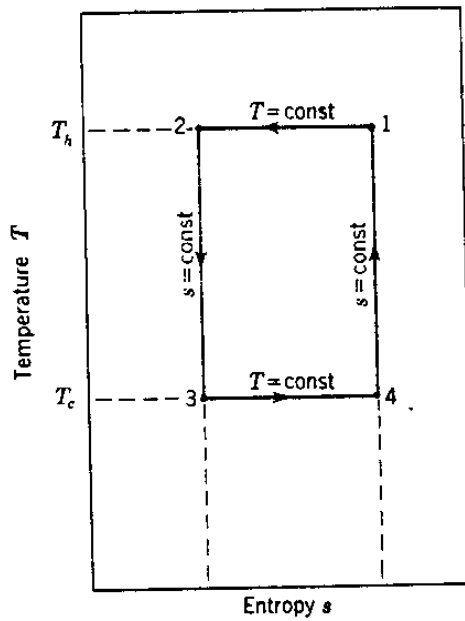


Fig 4.2 Carnot cycle

### 2.3 Stirling cycle

Stirling cycle로 작동되는 액화 시스템은 재생기(regenerator)를 사용하며 기계적인 압출일을 이용하는 Stirling system과 열적압축(thermal compression)과정이 수반되는 Vuilleumier system이 있는데, 둘 다 등온압축, 등온팽창과정과 등적 열교환 과정으로 구성된다. Stirling cycle의 P-V, T-S 선도는 fig(4.3)에 나타내었다. 이 사이클은 4개의 열전달 과정으로 구성되어 있다.

- 1-2 : 등온압축( $T_h$ ), 온도  $T_h$ 에서 작동매체에서 외부로 열전달( $Q_b$ )
- 2-3 : 등적과정, 작동매체로부터 재생기로의 열전달(재생기에 의한 냉각)
- 3-4 : 등온팽창( $T_c$ ), 외부냉각원( $T_c$ )로 부터 작동매체로의 열전달( $Q_c$ )
- 4-1 : 등적과정, 재생기로부터 작동매체로의 열전달(재생기에 의한 가열)



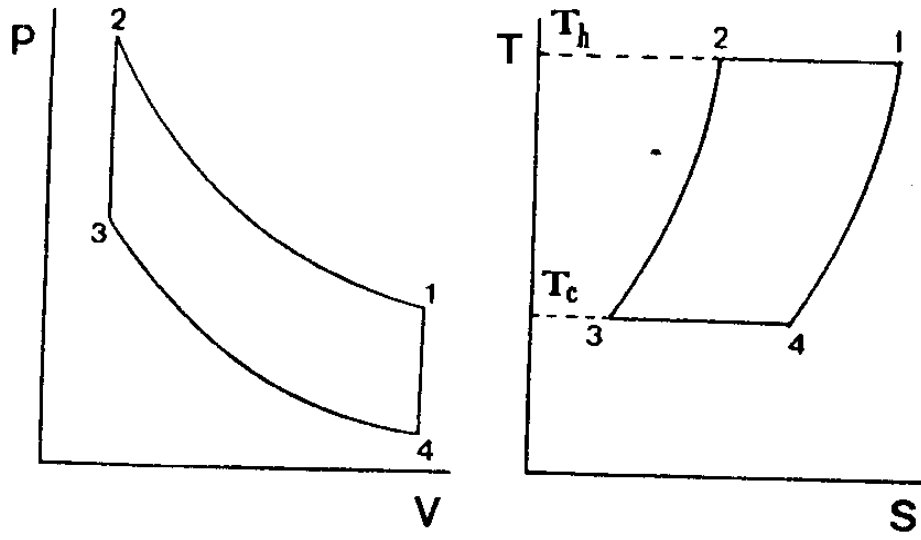


Fig 4.3 Stirling Cycle

여기서 재생기의 효율을 100%라고 보면 이 cycle의 외부와의 열교환과정을 순전히 온도  $T_c$ 와  $T_h$ 에서 이루어지므로 COP는 Carnot cycle과 같은 값을 가지게 된다.

$$COP_i = \frac{Q_c}{Q_h - Q_c} \dots\dots\dots(4.6)$$

$$\text{여기서 } Q_c = \int_3^4 T ds \dots\dots\dots(4.7)$$

$$= \int_3^4 PdV = RT_c \ln \frac{V_4}{V_2} \dots\dots\dots(4.8)$$

$$\text{또한 } Q_h = RT_h \ln \frac{V_1}{V_2} \dots\dots\dots(4.9)$$

$V_1 = V_4, V_2 = V_3$ 이므로

$$\begin{aligned} cop &= \frac{RT_c \ln \frac{V_1}{V_2}}{RT_h \ln \frac{V_1}{V_2} - RT_c \ln \frac{V_1}{V_2}} \\ &= \frac{T_c}{T_h - T_c} \dots\dots\dots(4.10) \end{aligned}$$

## 2.4 Ericsson cycle

Stirling cycle처럼 재생기를 사용하는 system의 다른 종류로서 Ericsson cycle은 Stirling cycle에서의 등적 열교환과정을 등압열교환 과정으로 대치한 것으로서 Solvay system, Gifford-McMahon system등이 이 사이클로 작동된다.

Ericsson cycle의 P-V 선도와 T-S선도는 Fig(4.4)와 같으며 작동매체의 흐름은 valve에 의해 조절이 된다. Ericsson cycle도

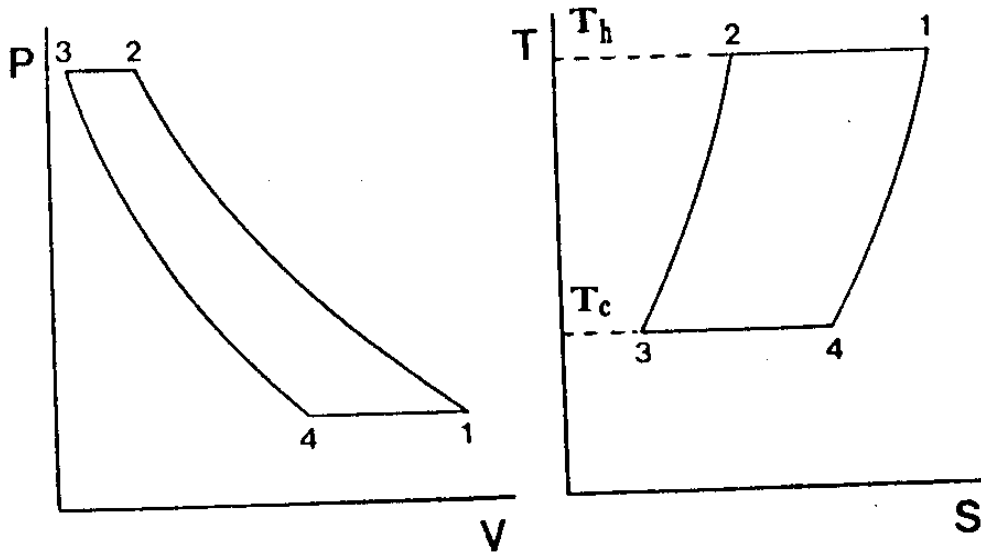


Fig 4.4 Ericsson cycle

Stirling cycle과 마찬가지로 재생기의 효율이 100%이면 COP는 Carnot cycle과 같다.

$$COP_i = \frac{T_c}{T_h - T_c} \dots\dots\dots(4.11)$$

## 2.5 Linde-Hampson cycle(Joule-Thomson cycle)

Linde-Hampson system은 역사적으로 cascade system에 이어 2

번째로 가스액화에 이용된 가장 간단한 액화 시스템이다. Linde-Hampson system은 recuperative형 열교환기를 사용하며 Joule-Thomson 팽창에 의해 액화를 시킨다. 이 사이클의 개략도와 T-S선도를 Fig (4.5), (4.6)에 각각 나타내었다.

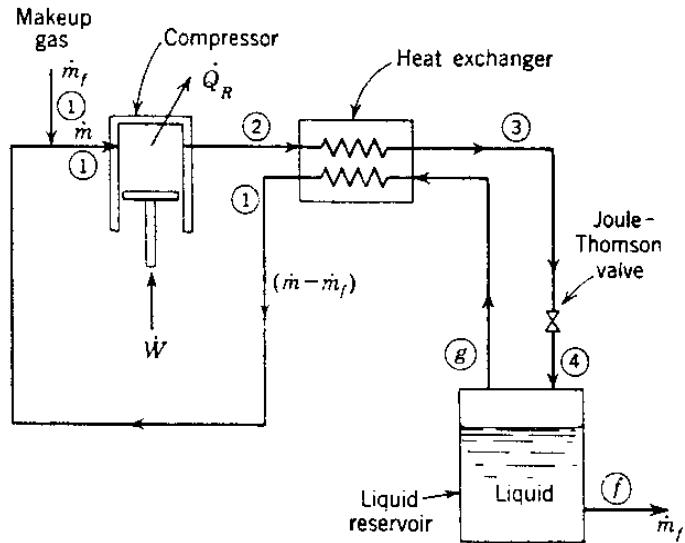


Fig.4.5 Linde-Hampson liquefaction system

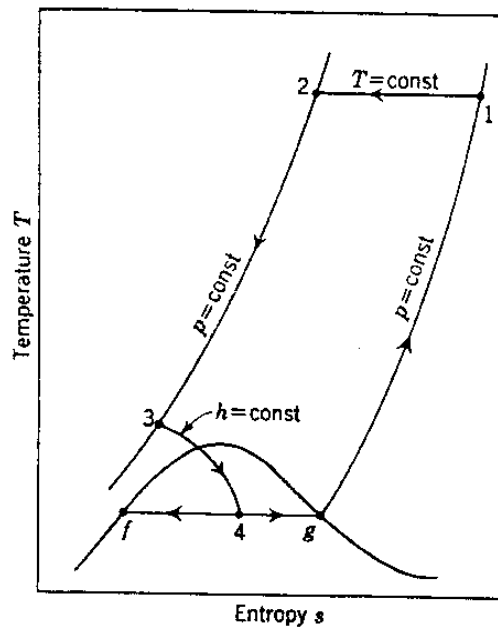


Fig 4.6 Linde-Hampson cycle

이러한 Linde-Hampson system의 성적계수를 구하기 위하여 정상유동에 대한 열역학 제1법칙을 열교환기, 팽창밸브 및 액체수용기(liquid receiver)에 적용하면 식(4.12)가 된다.

$$\dot{Q}_a = \dot{m} (h_1 - h_2) \dots\dots\dots(4.12)$$

한편, 압축기에 대하여 열역학 제1법칙을 적용하면

$$\dot{Q}_R - \dot{W} = \dot{m} (h_1 - h_2) \dots\dots\dots(4.13)$$

여기서

$$\dot{Q}_R = \dot{m} T_1 (s_2 - s_1) \text{이므로} \dots\dots\dots(4.14)$$

$$-\frac{\dot{W}}{\dot{m}} = T_1 (s_1 - s_2) - (h_1 - h_2) \dots\dots\dots(4.15)$$

압축기의 효율은,

$$\eta_{c,o} = \frac{\dot{W}}{\dot{W}_{real}} \dots\dots\dots(4.16)$$

로 정의되므로

$$-\frac{\dot{W}_{real}}{\dot{m}} = \frac{T_1 (s_1 - s_2) - (h_1 - h_2)}{\eta_{c,o}} \dots\dots\dots(4.17)$$

따라서

$$COP = \frac{-\dot{Q}_a/\dot{m}}{\dot{W}_{real}/\dot{m}} = \frac{\eta_{c,o} (h_1 - h_2)}{T_1 (s_1 - s_2) - (h_1 - h_2)} \dots\dots\dots(4.18)$$

이 된다.

## 2.6 Claude cycle

팽창밸브를 이용한 팽창은 비가역과정이므로 이러한 비가역성을 줄여 좀더 이상적 성능에 가깝게 접근할 수 있는 cycle이 Claude cycle이다. Claude cycle은 Linde-Hampson cycle과 달리 팽창밸브(혹은 Joule-Thomson밸브)를 사용하지 않고 팽창엔진(expansion engine) 혹은 팽창기(expander)를 사용한 것이다. 이 시스템의 개략도 와 Cycle을 Fig(4.7), (4.8)에 도시하였다.

claude cycle은 팽창기를 통한 등엔트로피 팽창을 하기 때문에 Linde-Hampson cycle이 등엔탈피팽창을 하여 얻어지는 온도보다 훨씬 낮은 온도를 얻을 수 있다.

Claude cycle의 성적계수를 구하기 위해 열교환기, 팽창기, 액체수용기에 대하여 열역학 제1법칙을 작용하면 식(4.19)가 된다.

$$\dot{Q}_a = \dot{m} (h_1 - h_2) + \dot{W}_e \dots\dots\dots(4.19)$$

$$\dot{W}_e = \dot{m}_e (h_3 - h_e) \dots\dots\dots(4.20)$$

그러므로,

$$\dot{Q}_a = \dot{m} (h_1 - h_2) + \dot{m}_e (h_3 - h_e) \dots\dots\dots(4.21)$$

이 된다.

압축기에 관하여는

$$\dot{Q}_R - \dot{W}_c = \dot{m}(h_2 - h_1) \dots\dots\dots(4.22)$$

열교환 등온에서 이루어지므로 식(4.14)를 적용하면

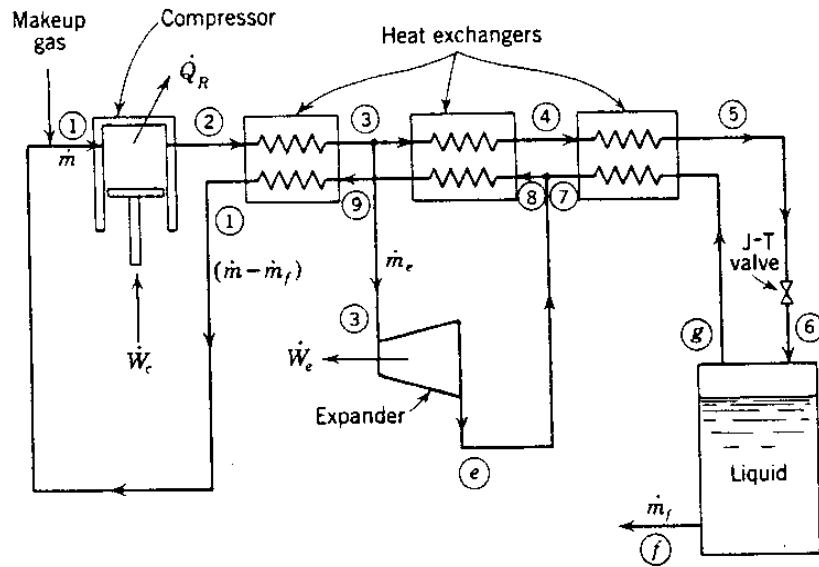


Fig. 4.7 Claude liquefaction system

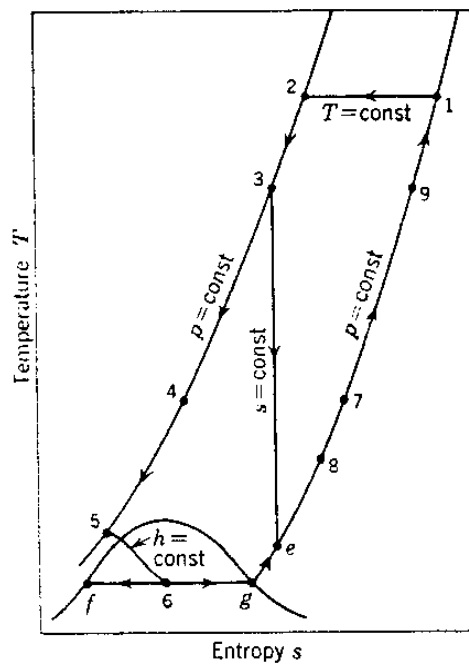


Fig. 4.8 Claude cycle

$$\dot{Q}_R = \dot{m}T_1(s_2-s_1) \dots\dots\dots(4.23)$$

압축기와 팽창기의 효율을 고려하면,

$$-\dot{W}_{net} = -\dot{W}_c/\eta_{c,o} - \dot{W}_e\eta_{e,m} \dots\dots\dots(4.24)$$

$$= \frac{\dot{m}[T_1(s_1-s_2) - (h_1-h_2)]}{\eta_{c,o}} - \eta_{e,m}\dot{m}(h_3-h_e) \dots\dots\dots(4.25)$$

그러므로,

$$COP = -\frac{Q_a}{W_{net}} \dots\dots\dots(4.26)$$

$$= \frac{(h_1-h_2) + x(h_3-h_e)}{\frac{[T_1(S_1-S_2) - (h_1-h_2)]}{\eta_{c,o}} - x\eta_{e,m}(h_3-h_e)}$$

$$\text{여기서 } x = \dot{m}_e/\dot{m} \dots\dots\dots(4.27)$$

이상으로 액화시스템에 응용되는 기본적인 열역학 사이클에 대해 고찰하여 보았으나 네온, 수소 및 헬륨등을 사용하는 경우에는 최대 역전온도(maximum inversion temperaturure)가 보통의 대기상태의 온도보다 낮아 예냉(precooling)이 요구되므로 precooled Linde-Hampson system을 사용하며 열역학적 효율을 높이기 위하여 dual-pressure 또는 cascade system을 구성하기도 한다.

### 제3절 수소 액화 시스템

#### 3.1 예냉식 Linde-Hampson system

Linde-Hampson system이 간단한 장점으로 인해 소규모의 액

화 시스템에 적당하지만 네온, 수소 및 헬륨에 대해서는 그 기체들의 maximum inversion temperature가 대기온도 이하(Table(2.5))에 있기 때문에 Joule-Thomson 효과를 (+) (온도강하)가 되도록 하려면 Joule-Thomson 팽창전에 가스의 온도를 maximum inversion temperature이하로 낮추어야 한다. 이러한 온도의 조기 강하를 위한 시스템이 예냉식(precooled) Linde-Hampson system이다.

이 시스템의 예냉제(precoolant)는 수소의 최대 역전온도 이하에 삼중점(triple-point temperature)을 지닌 매체를 사용하여야 한다. 예냉제로는 Table(2.5)에서 보듯이 플루오르, 산소, 공기, 메탄, 아르곤 및 질소등이 있다. Fig(4.9)는 액체질소를 예냉제로 한 예냉식 Linde-Hampson system의 개략도와 cycle을 각각 도시한 것이다.

앞에서 언급한 예냉제 가운데 플루오르, 산소, 공기 및 메탄은 폭발의 위험성 때문에 사용하지 않으며 아르곤은 액체질소에 비해 더 비싸기 때문에 예냉제로서 질소가 가장 많이 이용된다.

이 시스템의 작동순서는 다음과 같다.

- 1-2 : 1상태의 기체가 들어와 압축되는 과정이다. 해석을 위해서는 등온과정으로 가정하나 실제로는 polytropic 과정을 거친다.
- 2-4 : 질소가 독립된 사이클을 거치면서 수소가스를 예냉시킨다.
- 4-5 : 예냉·압축된 수소가스가 counterflow 열교환기를 거쳐 더 낮은 온도로 냉각된다.(recuperative cooling)
- 5-6 : 고압의 기체가 등엔탈피과정을 거치면서 저압으로 팽



창한다.(Joule-Thomson expansion)

- 6-f-g : 등엔탈피 팽창을 한 가스는 비점이하로 온도가 강하되면서 기체와 액체의 2상(two phase)이 되고 기체와 액체가 분리되며 액체는 수용기(reservoir)로 들어가며 기체는 다시 cycle로 복귀한다.
- g-7-1 : 포화중기 상태의 기체는 열교환기를 거쳐 압축기로 되돌아오면서 들어오는 기체를 냉각시킨다.(recuperative heating)

예냉식 Linde-Hampson system의 액화된 기체의 양은 식(4.28)과 같다.

$$\frac{\dot{m}_f}{\dot{m}} = \frac{h_7 - h_4}{h_7 - h_f} \dots\dots\dots(4.28)$$

이 시스템에서 중요한 변수는 액체질소의 액화량이다. 따라서 액체질소용기(liquid-nitrogen bath)와 액체수소용기, 팽창밸브 및 열교환기에 대한 정상유동의 열역학 제1법칙을 적용하면,

$$0 = \dot{m}_{N_2}h_c + (\dot{m} - \dot{m}_f)h_1 + \dot{m}_fh_f - \dot{m}_{N_2}h_a - \dot{m}h_2 \dots\dots\dots(4.29)$$

여기서  $Z = \dot{m}_{N_2}/\dot{m}$ 로 대치하면  $\dots\dots\dots(4.30)$

식(4.29)는 다음과 같다.

$$Z = \frac{h_2 - h_1}{h_c - h_a} + y \frac{h_1 - h_f}{h_c - h_a} \dots\dots\dots(4.31)$$

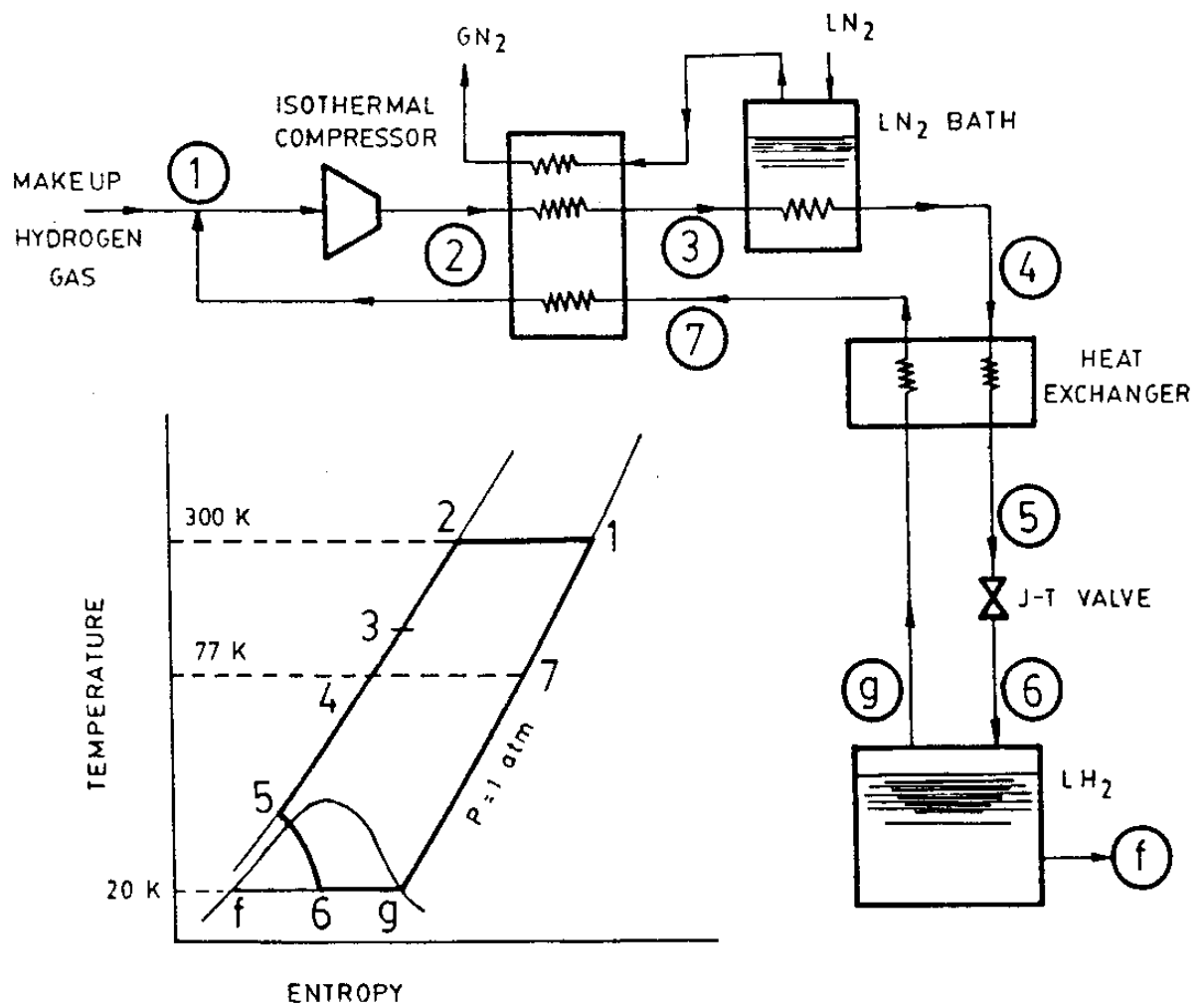


Fig. 4.9 Liquid-nitrogen-precooled Linde-Hampson system and cycle for hydrogen liquefaction

그리고 액체수소 단위질량 당 질소의 기화량은

$$\frac{\dot{m}_{N_2}}{\dot{m}_f} = \frac{\dot{m}_{N_2}/\dot{m}}{\dot{m}_f/\dot{m}} = \frac{Z}{y} \dots\dots\dots(4.32)$$

이 된다. Fig(4.10)은 액체질소도 예냉한 예냉식 Linde-Hampson system에 의해 액화된 수소의 단위 질량 당 질소가화량, 즉  $Z/y$ 를 액체질소용기의 온도 (bath temperature)의 함수로 나타낸 것이다.

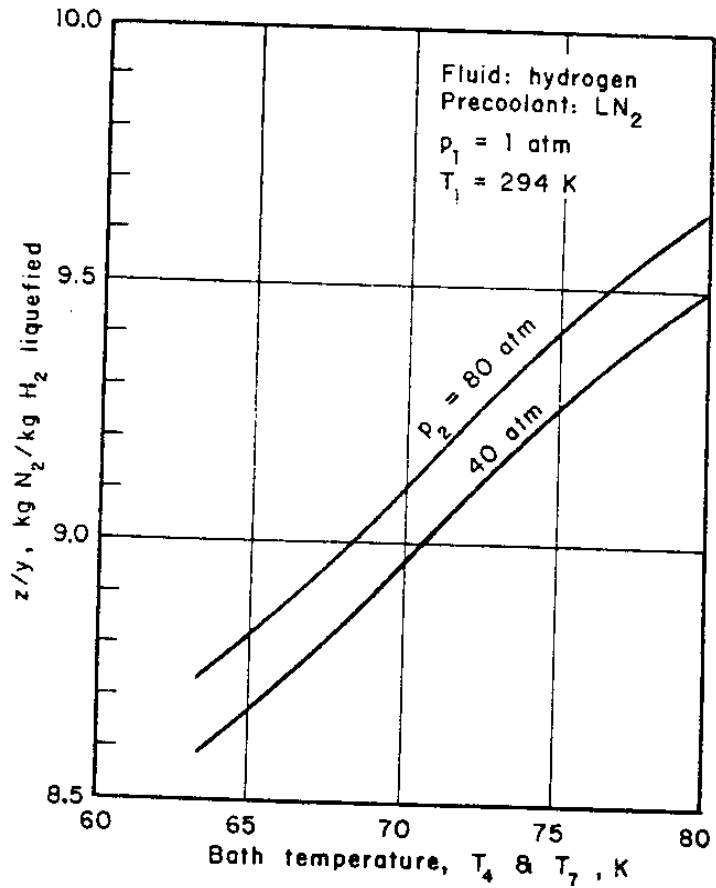


Fig. 4.10 Nitrogen boil-off per unit mass of hydrogen produced for the liquid-nitrogen-precooled Linde-Hampson system as a function of the liquid-nitrogen bath temperature

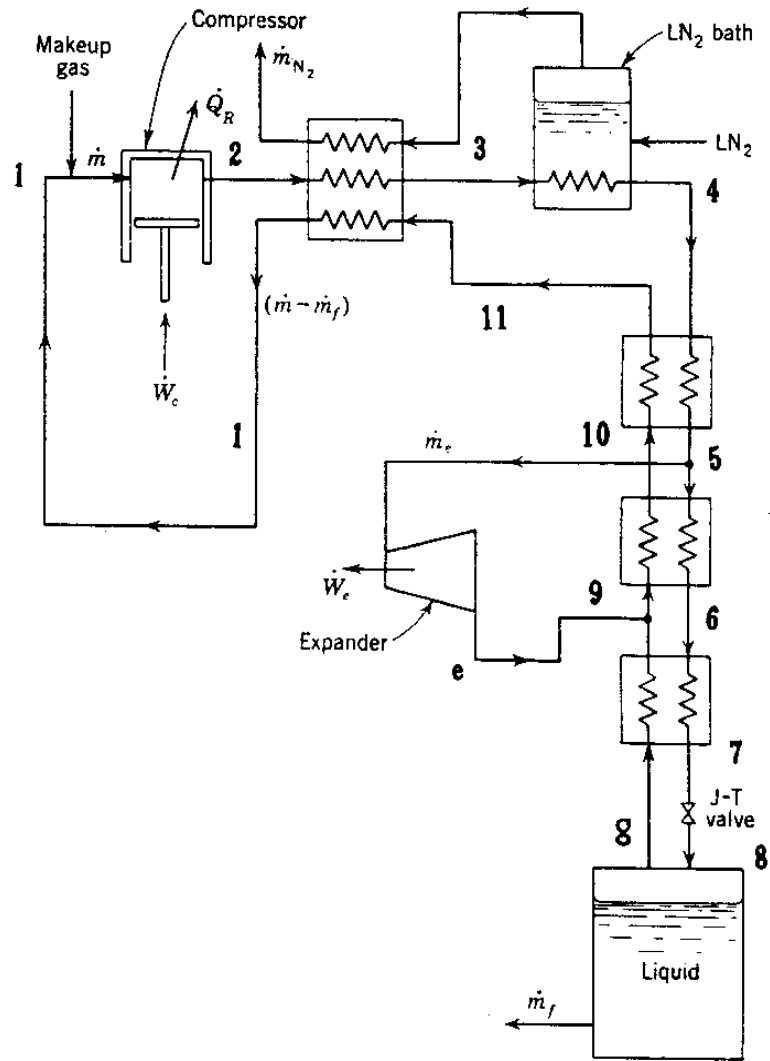


Fig 4.11 Liquid-nitrogen-precooled Claude system for hydrogen liquefaction

### 3.2 예냉식 Claude system

Claude system은 앞(2.6절)에서도 언급했듯이 팽창기를 통한 등엔트로피 팽창을 하기 때문에 등엔탈피 팽창 보다 더 낮은 온도를 생성할 수 있고 효율도 더 높일 수 있다. Claude system에서도 액체질소를 이용한 예냉식 Claude system을 사용하여 성능을 높인다. Fig(4.11), (4.12)는 액체질소를 사용한 예냉식 Claude system의 개략도 및 Cycle이다.

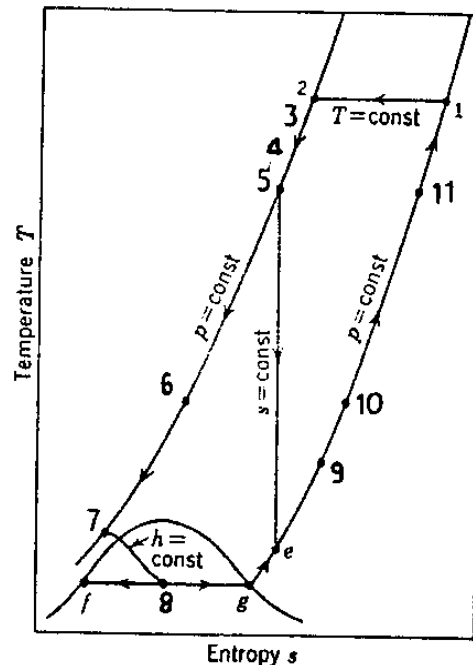


Fig 4.12 Precooled Claude liquefaction cycle

수소를 액화시킬때 액체질소를 이용한 예냉식 Claude cycle은 예냉식 Linde-Hampson system에 비해 FOM(figure of merit)이 약 50~75% 더 높다. (FOM은 system에서 이론적 최소요구일(theoretical minimum work requirement)을 실제 요구일(actual work requirement)로 나눈 값으로 정의)

### 3.3 Helium-refrigerated hydrogen-liquefaction system

수소액화를 위해 헬륨가스 냉동기를 장착한 helium-gas refrigerator가 사용되는데 압축기에 의해 압축된 수소가스는 헬륨 냉동기의 일요구량(work requirement)을 줄이기 위한 액체질소 용기에 의해 예냉된 후 최종적으로 냉각상태의 헬륨가스와의 열교환에 의해 액화된다.

이 system의 장점은 상대적으로 낮은 압력에서 작동이 가능하다는 것이다. 따라서 압축기의 크기를 줄일 수 있고, 판 두께를 줄일 수 있다. Fig(4.13)은 이 시스템의 개략도를 도시한 것이다.

이 시스템의 hydrogen loop의 압력은 300kpa(3atm)~800kpa(8atm) 정도가 적당하다. 헬륨가스의 압력은 1Mpa(10atm)이며, 실제 시스템에 있어서 일요구량(work requirement)은 액체 질소를 생산하기 위한 일요구량을 포함해서 약 11,000KJ/kg(26,000 Btu/lbm)이며, FOM은 0.11 정도이다.

### 3.4 Gifford-McMahon system

Gifford-McMahon system은 Fig(4.13)에 나타낸 것과 같이 압축기, 양 끝이 밀폐된 실린더, 실린더 안의 displacer 및 재생기로 구성되어 있다. Fig(4.14)는 G-M system의 시간에 따른 가스의 온도 변화를 나타내고 있다.

G-M system의 작동순서는 다음과 같다.

- 압력상승 : exhaust valve는 닫히고 intake valve가 열려 헬륨이 volume 1을 채우게 되며 압력이 상승한다.

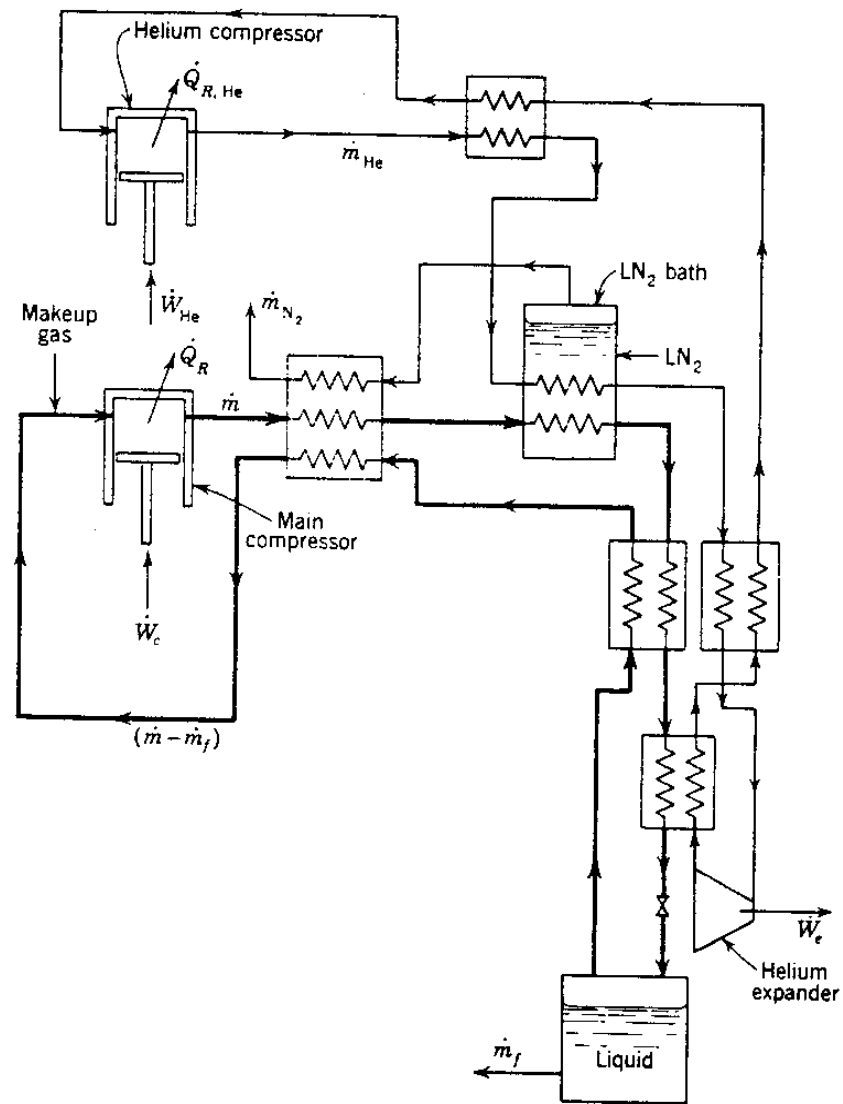


Fig. 4. 13 Helium-gas-refrigerated hydrogen-liquefaction system.

- 흡입행정 : intake valve는 열려있고 displacer는 실린더 밑에서 위로 움직인다. 이 때 volume 1의 고압가스는 재생기를 지나 냉각되면서 volume 2로 움직인다.
- 팽창과정 : displacer는 실린더의 꼭대기에 있고, intake valve가 닫히고 exhaust valve가 열린다. 가스가 빠져나가면서 압력이 강해진다. 압력강하는 가스의 온도를 떨어뜨린다.
- 배기행정 : exhaust valve는 열려있고, displacer가 실린더 위에서 아래로 움직이고, 이 때 volume 2에 있는 저온가스는 재생기를 거치며 온도가 상승하게 되고 이러한 cycle을 반복하게 된다.

이 외에도 Gifford-McMahon cycle과 Joule-Thomson valve를 같이 사용한 조합형 system이 있다. Fig(4.16)은 그 예를 도시한 것이다. 이 시스템에서는 3-stage G-M cycle을 이용하여 헬륨의 온도를 inversion temperature이하로 떨어뜨린 후 Joule-Thomson valve를 통해 등엔탈피 팽창을 시켜 액화시킨다. 이러한 조합형 시스템에서는 많은 열교환기를 사용하기 때문에 시스템이 복잡해진다.



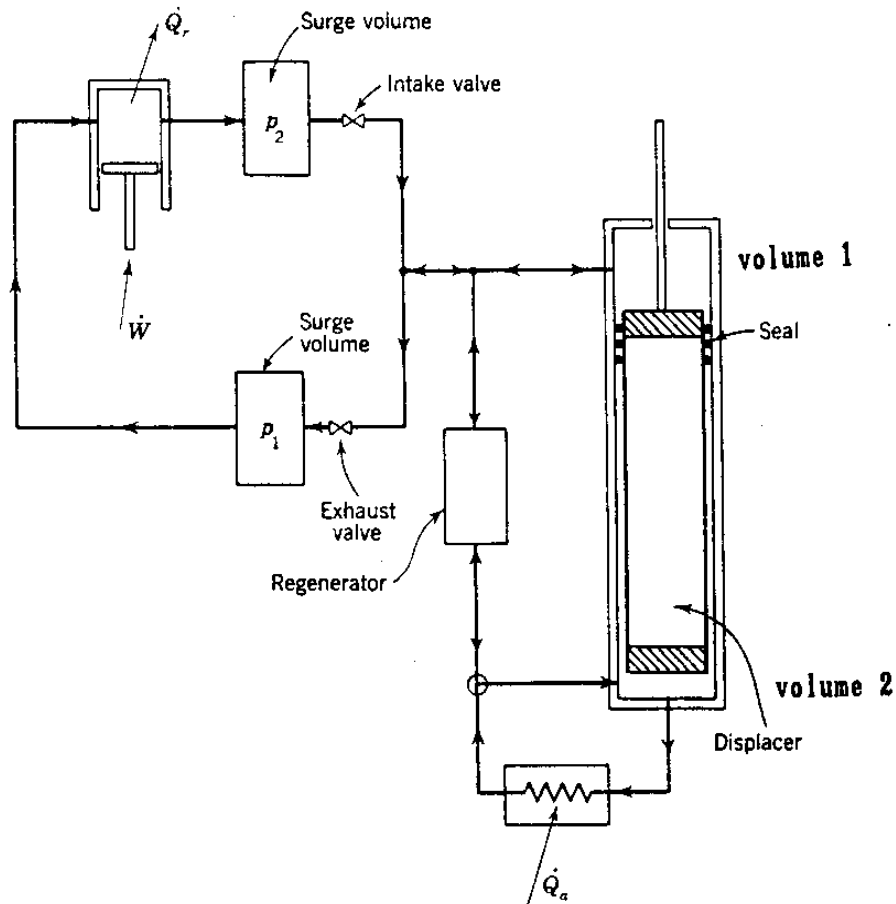


Fig. 4.14. Gifford-McMahon system

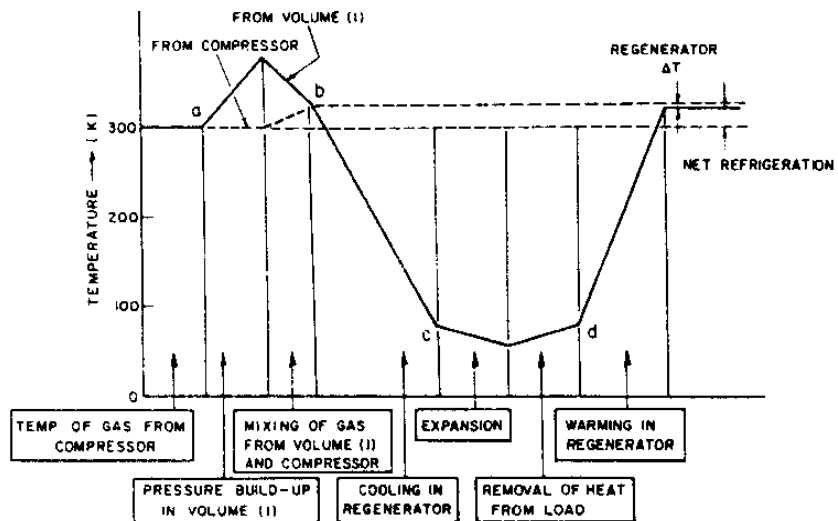


Fig. 4.15. Temperature/time history of gas in the Gifford-McMahon system.

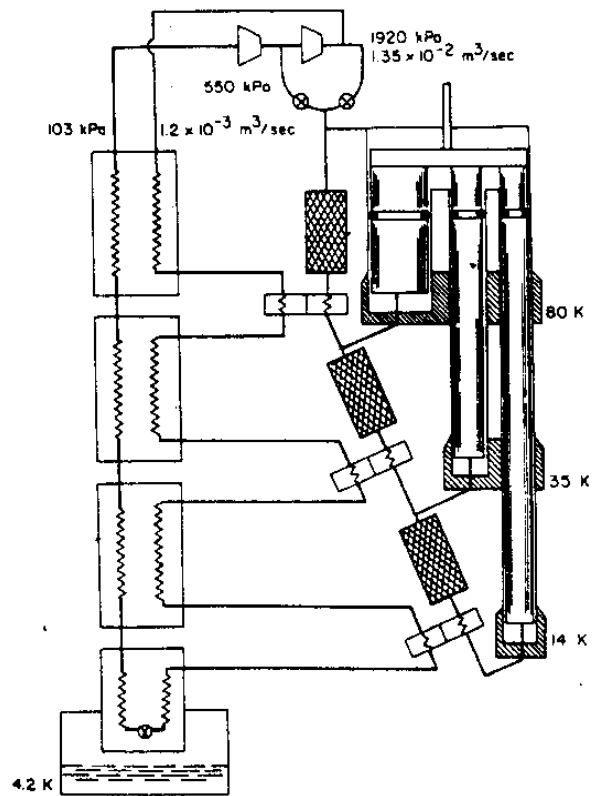


Fig 4.16 Multiple stage Gifford-McMahon system combined with a Joule-Thomson valve for helium liquefaction

## 제5장 수소 액화 시스템의 구성 요소

본 장에 대해서는 한국과학기술연구원의 연구보고서인 「극저온 용 냉동기 개발」[7]의 내용을 중심으로 기술하였다.

### 제1절 압축기

압축기는 액화시스템에 있어 에너지 입력의 대부분이 압축기 구동에 사용되므로 압축기의 성능 및 신뢰도는 전체 시스템의 성능 및 신뢰도에 큰 영향을 미친다. 따라서 용도와 운전 범위 등에 따라 적절한 압축기를 선정하여야 한다. 특히 작동유체, 운할방법 및 오일분리 방법의 적절한 적용으로 압축기의 성능 및 신뢰도를 높일수 있을 것이다.

가스 액화 시스템에 사용되는 압축기는 크게 왕복식 압축기(reciprocating compressor)와 rotary 압축기로 나눌 수 있고 운할방법, 배열, 구동방법 등에 따라 다양하게 세분화 할 수 있다.

#### 1.1 기 능[2]

압축기는 가스를 저압에서 고압으로 압축시키는 역할을 하며, 이상적인 왕복 압축기의 압축과정은 등온과정으로, 이상적인 rotary 압축기의 압축과정은 등엔트로피과정으로 가정하고 있다. 그러나 실제 왕복 압축기의 경우에는 등온압축을 하기위한 저속

운전 및 무한대의 열교환이 어렵기 때문에  $PV^n = C$  ( $1 \leq n < \gamma$ ,  $\gamma = C_p/C_v$ )의 polytropic 과정으로 압축되며 rotary 압축기의 경우는 고속회전으로 인하여 가스입자의 유동이 너무 빨라 냉각될 시간적 여유가 없으므로 등엔트로피 과정으로 압축되지 못하고  $PV^m = C$  ( $\gamma \leq m$ )의 polytropic 과정으로 압축된다.

## 1.2 종류

가스 액화 시스템에 쓰이는 압축기는 크게 왕복식 (reciprocating)과 rotary식으로 나눌 수 있다.[1]

### 1.2.1 왕복식 압축기

#### (1) 특징 및 용도

왕복식 압축기는 넓은 압력 범위에서 작동할 수 있는 높은 등엔트로피 효율 (isentropic efficiency)을 가진 대형이며, 일반적으로 고압 (4~20MPa, 600~3000psia)에서 사용된다. 또한 유량이 아주 적거나 sealing이 큰 문제가 되지않는 저압에서 사용된다.

왕복식 압축기는 갑작스런 부하변동에 민감하지 않으므로 설계 조건으로 부터 상당히 벗어난 조건의 운전시도 잘 작동하며 시동 및 조절이 용이한 장점이 있다. 반면에 대형이며 가격이 비싸고, 특히 액체, 고체 혹은 산화물질을 포함한 가스에 대해서는 유지비가 많이 든다.[6] 또한 moving part등 부품이 많으므로 신뢰도 및 수명이 짧다.

왕복식 압축기는 초저온용 시스템에 대한 상업적 요구가 극

히 제한되어 있으며, 대부분 초저온용 왕복식 압축기는 일반 냉동기에 사용되고 있는 압축기와 큰 차이가 없으므로 대다수 압축기는 단순한 공기 압축기를 압축시킬 가스에 적절하도록 변형시켜 사용하고 있다.[7]

(2) 종류

왕복식 압축기는 모양, 크기 및 배열에 따라 다양한 종류로 구분된다.[9]

Table 5.1 왕복식 압축기의 종류

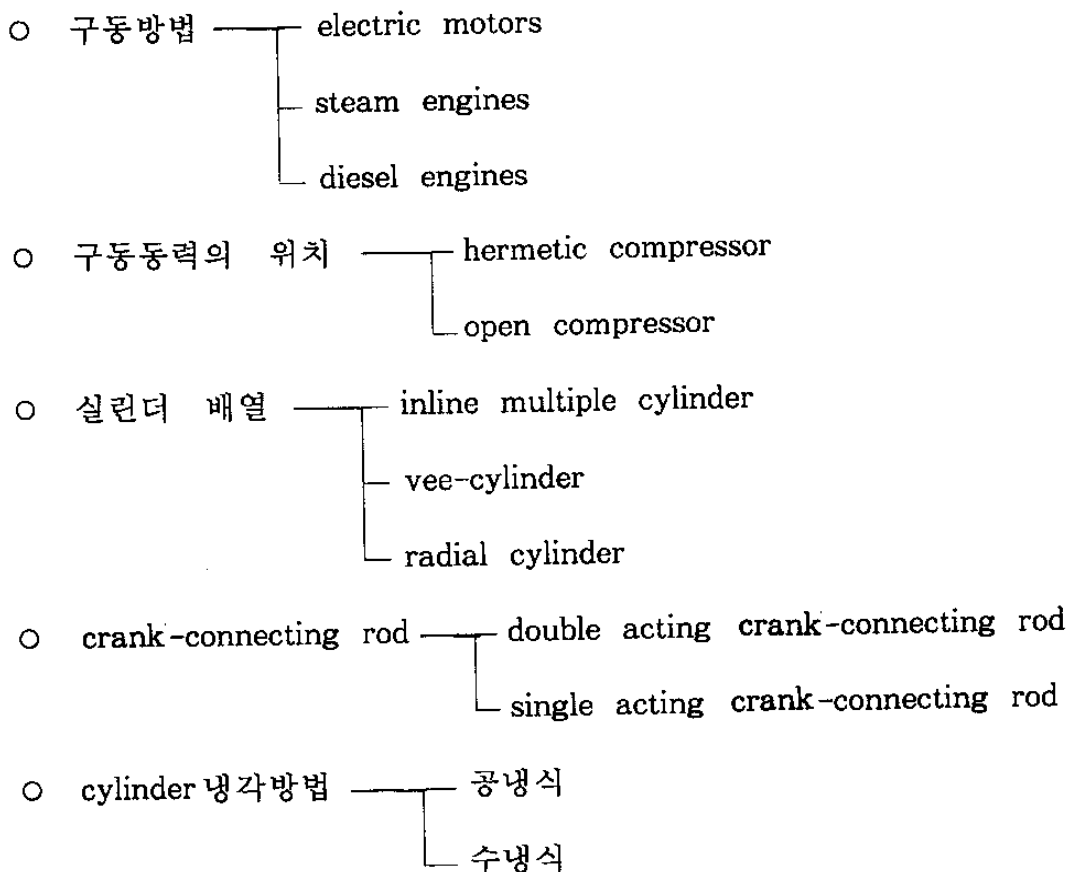


Table (5.1)의 구동동력의 위치에 따른 분류에서 Hermetic compressor는 같은 압력용기내에 압축기와 모터를 위치시킨 것이며,

open compressor는 압력용기에 압축기만 위치시키고 외부에서 엔진 또는 모터로 V-belt, chain 또는 기어를 이용해 구동시키는 압축기이다. 또한 piston을 구동시키는 crank-connecting rod에 의한 분류에서 대부분의 왕복식 압축기는 single acting crank-connecting rod로 piston을 구동시키고 있다.

Table (5.2)는 왕복식 압축기의 종류 및 특징을 나타내고 있다.

### (3) 윤활 방법 [3]

오일로 마찰면이나 베어링을 윤활할 경우는 압축가스의 오염 문제를 야기시켜 반드시 oil separation 장치가 필요하다. 따라서 낮은 마찰계수를 갖는 재질을 마찰면에 부착시켜 오일 윤활을 할 필요가 없도록하여 oil separation 장치의 필요성을 없애는 윤활방법이 개발되었다. 그러나 이 방법도 부착물질 및 링(ring)의 수명 제한으로 인해 새로운 방법인 hydrodynamic gas lubrication이 있다.

Oil에 의한 압축가스의 오염은 내연기관은 아무런 큰 문제가 없지만 초저온 시스템에 있어서는 압축가스 혹은 액화가스(liquefied gas)의 순도에 영향을 미치므로 큰 문제가 된다.

오염 문제를 없애기 위하여 oil을 사용하지 않고 dry piston ring을 실린더 벽에 설치하며 축의 베어링은 완전히 건조(dry)한 상태로 운전하는 dry-lubrication 방법을 사용해 왔다.[3] 이 방법은 carbon piston ring과 베어링을 사용한 공기 압축기에 오랫동안 사용되고 있다. 그러나 가스가 건조할 때에는 carbon은 부적당 하다. dry-rubbing에 이용할 수 있는 carbon의 사용 척도로는  $-30^{\circ}\text{C}$ 의

Table 5. 2 Classification of reciprocating compressor [7]

종 류	특 징
High pressure gas compressor	<ul style="list-style-type: none"> <li>· Small closed cycle Linde-Hampson cryocooler-용</li> <li>· Four stage pressure balanced opposed piston</li> <li>· Twin-tandem compressor, scotch-yoke drive mechanism</li> <li>· 100 : 1의 압축비 얻음.</li> </ul>
Free travel plunger G-M compressor	<ul style="list-style-type: none"> <li>· Free travel plunger 이용-Gas discharge process를 theoretically reversible adiabatic gas explosion process로 함</li> <li>· Dead space를 줄였기 때문에 rigidly connected plunger 보다 효율이 좋아짐.-ideal expansion engine에 접근</li> </ul>
Dry helium compressor	<ul style="list-style-type: none"> <li>· 8개의 reciprocating piston-swash plate drive mechanism</li> <li>· Rulon을 piston ring으로 사용</li> <li>· 압축비 1 : 15</li> <li>· oil condensation 문제없지만 piston ring의 수명제한</li> </ul>
Oil-free resonant-Piston compressor (RPC)	<ul style="list-style-type: none"> <li>· Linear motor driven, oil-free resonant-piston comp</li> <li>· Hydrostatic helium gas bearing 설치, clearance seal 설치</li> <li>· Spring mass system-linear motor의 진동에 의한 resonant로 구동</li> <li>· Rotary motion-linear motion 전환장치 필요없고 oil lubrication 필요없음.</li> </ul>
Saturated vapor compressor(SVC)	<ul style="list-style-type: none"> <li>· Wet expander와 cold compressor를 조합</li> <li>· Precooling의 열전달 면적 및 main compressor size 감소시킴.</li> </ul>
Double-yoke balanced compressor	<ul style="list-style-type: none"> <li>· Stirling cycle에 적합</li> <li>· Double-yoke compressor(piston and cylinder yoke) axially offset된 두개의 crankshaft journal로 구동</li> <li>· Total cylinder mass와 piston mass가 평형을 이루고 축방향의 힘이 제거되므로 piston cylinder의 linear direction의 힘은 평형 이룸.</li> </ul>

증기압을 사용하고 있는데  $-30^{\circ}\text{C}$  증기압보다 가스가 건조할 경우에는 carbon은 마멸 (abrasive) 및 마찰계수가 증가하게 되므로 사용의 제한을 받게 된다.

이러한 경우에는 carbon 대신 plastic polytetrafluoroethylene (PTFE, Teflon, Fluon)을 사용함으로써 건조한 경우에도 dry-lubrication을 할 수 있다. PTFE 물질의 피스톤링 또는 베어링이 금속 실린더 벽 또는 축에 마찰이 되면 처음에는 마찰저항 및 마모가 크지만 금속벽에 PTFE로 부터 떨어져나간 마모 부스러기의 극히 얇은 층이 생기게 되어 마찰 및 마모가 감소하게 되어 PTFE 피스톤링의 사용이 가능해진다. PTFE의 마모 특성을 개선하기 위하여 metal powders, brass, chopped glass 또는 carbon powder를 첨가한다. 특히 glass가 첨가된 PTFE는 Rulon-A로 알려져 있다.

Lubrication의 또 다른 방법으로 gas-lubrication을 들 수 있는데 이 방법은 널리 사용되지 못하고 있다. Gas-lubricated piston은 통상 free-piston stirling engines에 사용되고 있으며 Joule-Brayton rotary stroking engine에 포함된 압축기에도 사용하고 있다.

## 1.2.2 Rotary compressor

### (1) 특징 및 용도

Rotary compressor는 소형, 경량 및 고속회전 기계이며 낮은 isentropic efficiency를 갖고 있어 큰 유량의 제한된 압력비에서만 운전이 가능하다. 압축기의 가동 및 조절이 용이하지만 적정압력 (moderate pressure)에서만 운전할 수 있으므로 운전 한계가 존재하



며 부하의 급작스런 변화에 민감하기 때문에 설계조건으로 부터 벗어난 운전은 불가능하고 정상상태 연속운전에 적당하다. 그러나 베어링이 적고 마찰면이 없으므로 신뢰도 및 예상수명이 높고, 적은 유지비가 소요되며, 비교적 싸다.

Rotary compressor는 axial flow, centrifugal flow 및 rotary screw compressor로 나눌 수 있으며[10], 일반 냉동기에 사용하고 있는 rotary compressor는 주로 axial flow compressor를 칭하고 있다. 특히 rotary screw compressor는 초저온 시스템에의 이용이 점차로 증가하는 추세에 있다.

## (2) 종류

Axial flow rotary compressor에는 Fig. 5.1 및 Fig. 5.2에 나타낸 바와같이 rolling piston-type과 rotating vane-type으로 나눌 수 있다. Rolling piston type은 (Fig. 5.1) roller가 편심축에 설치되어 있고 blade가 회전하지 않는 실린더하우징에 설치되어 있어서 roller가 회전함에 따라 blade가 왕복운동을 하게 된다. 즉 저압가스가 흡입구를 통하여 흡입되어 roller가 회전함에 따라 압축되어 토출구를 통하여 압축된 가스가 토출된다. Rotating vane-type (Fig. 5.2)은 rotor의 중심이 축에 편심되어 있는 것은 rolling piston-type과 같지만 blade가 rotor에 위치하여서 편심된 축을 중심으로 하여 rotor가 회전한다. Axial flow rotary compressor는 reciprocating compressor처럼 압력비가 커짐에 따라 체적효율의 급격한 감소가 없으므로 효율이 좋다.

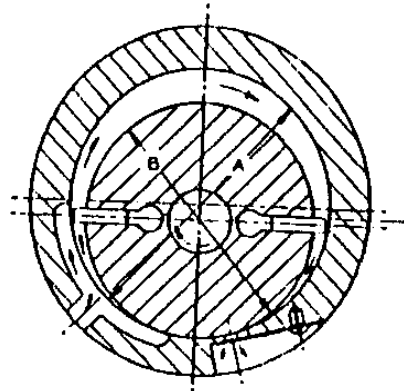


Fig 5.1 Rolling piston-type rotary compressor

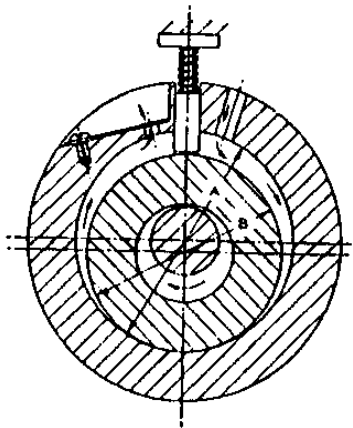


Fig 5.2 Rotating vane-type rotary compressor

Screw compressor는 single screw compressor 및 twin screw compressor로 나눌 수 있다. Fig. 5.3에 나타낸 바와 같이 single screw compressor는 실린더 형태의 하나의 rotor 및 한쌍의 star wheel (gate rotor)로 구성되어 있다. twin screw compressor는 Fig. 5.4처럼 2개의 나선형 홈이 파인 rotor로 구성되어 있으며 이 두 rotor를 male (lobe) 및 female (gullies)로 칭하고 있다.

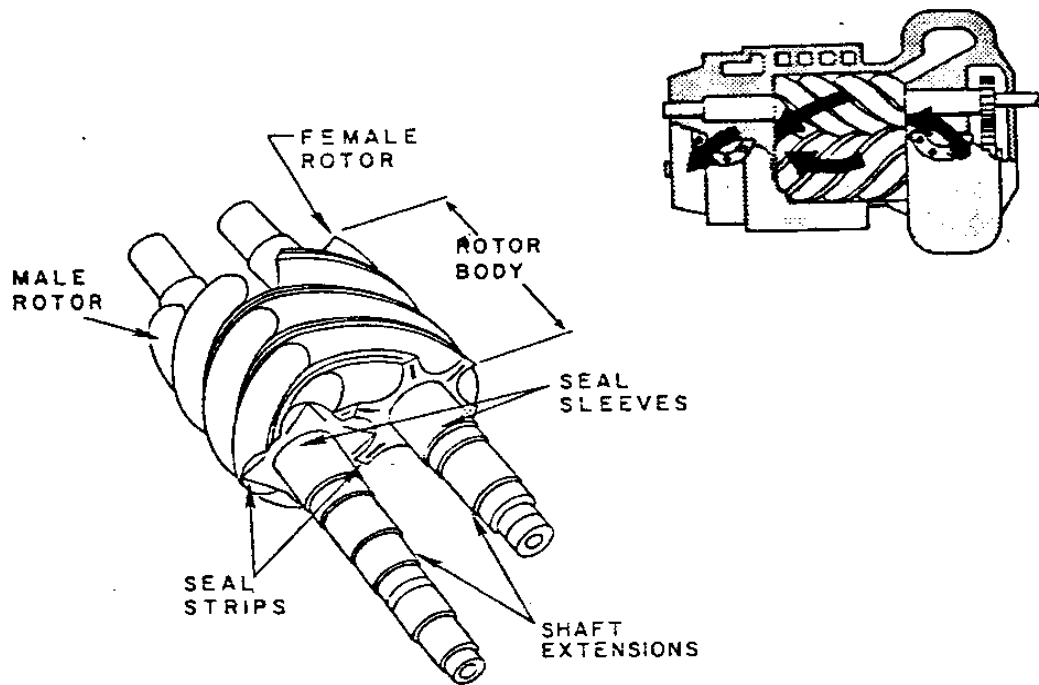


Fig.5.3 Single screw compressor

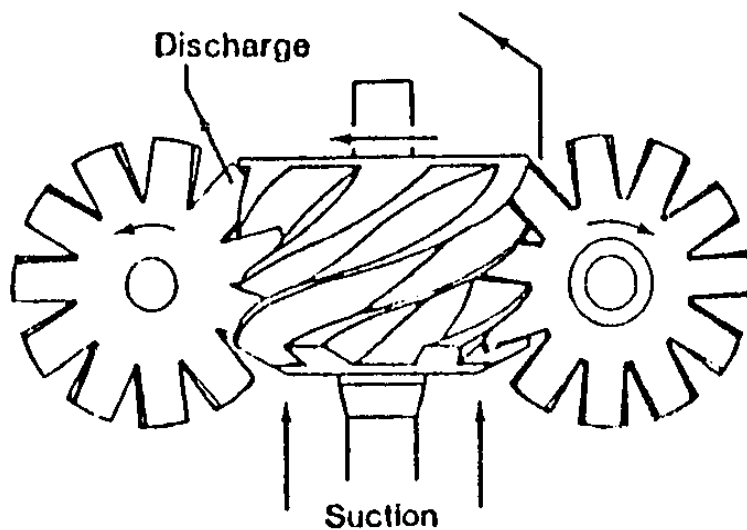


Fig 5.4 Twin screw compressor

## 1.3 효율

### 1.3.1 압축기의 효율 [1]

지금까지 압축과정은 등온 또는 등엔트로피 과정이라고 가정하였다. 그런데 압축기내에는 이러한 이상적인 가역과정을 불가능하게 하는 비가역성이 존재하므로 실제로 압축과정은 polytropic 과정으로 일어나게 된다.

Fig. 5.5는 P-V 및 T-S 평면에 여러 압축과정을 나타내었다. 이 과정들을 설명하면 다음과 같다.

- ① 1→2 과정 :  $PV = \text{const.}$ 의 등온압축과정
- ② 1→4 과정 :  $PV^{\gamma} = \text{const.}$ 의 등엔트로피과정,  $\gamma = C_p/C_v$
- ③ 1→3 과정 :  $PV^n = \text{const.}$  ( $1 \leq n < \gamma$ )의 polytropic과정
- ④ 1→5 과정 :  $PV^m = \text{const.}$  ( $m \geq \gamma$ )의 polytropic과정

Reciprocating 압축기의 이상적인 사이클은 등온압축과정으로 압축과정이 진행되는 사이클이며 rotary 압축기의 이상적인 사이클은 등엔트로피과정으로 압축되는 사이클이다. 그러나 실제로 reciprocating 압축기는 1→3 과정의 중간 polytropic 과정으로 가스를 압축하고 rotary 압축기는 1→5 과정의 polytropic 과정을 따라 가스를 압축한다.

이러한 실제사이클과 이상사이클과의 차이를 여러가지의 효율로써 나타낼 수 있다.

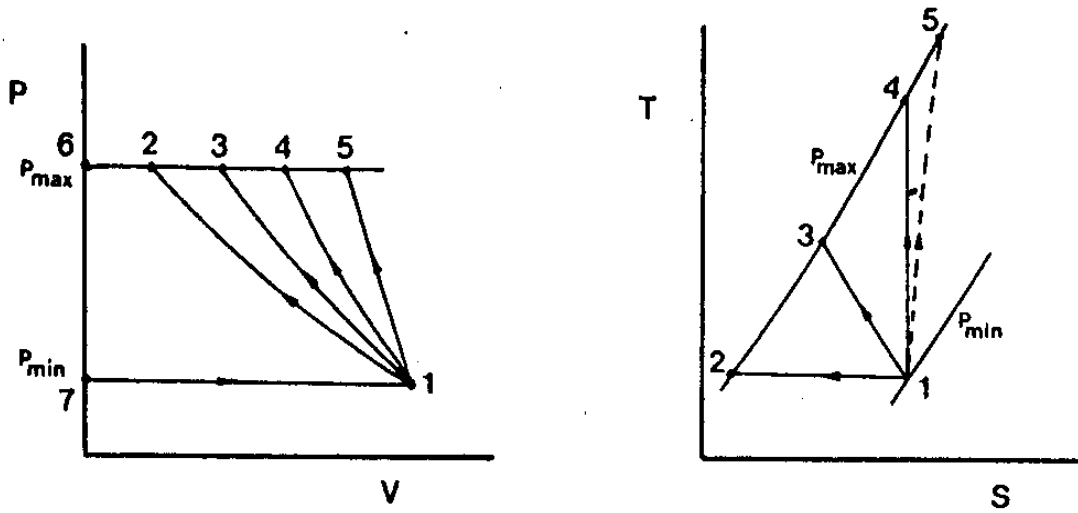


Fig 5.5 Compression process on the P-V and T-S plane

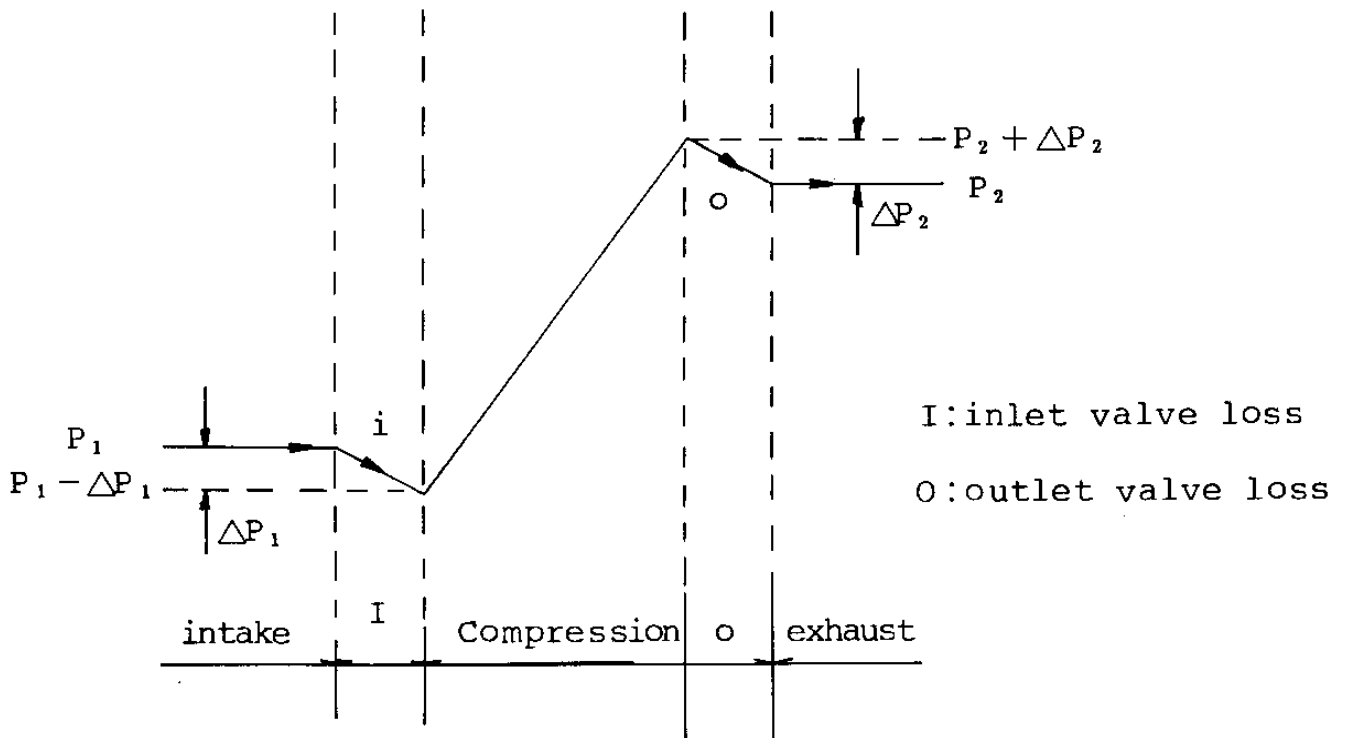


Fig 5.6 압축기 밸브에서의 압력손실

(1) 등온효율,  $\eta_{iso}$

$$\eta_{iso} = \frac{\text{isothermal compression work}}{\text{indicated work}} = \frac{\text{area 1-2-6-7}}{\text{area 1-3-6-7}} = \frac{H_2 - H_1}{H_3 - H_1} \dots\dots(5.1)$$

여기서 indicated work은 actual work에서 기계적 손실을 제한 일이다. 즉  $\dot{W}_{actual} = \dot{W}_{ind} + \dot{W}_{fr}$

(2) 등엔트로피 효율,  $\eta_{isen}$

$$\eta_{isen} = \frac{\text{adiabatic compression work}}{\text{indicated work}} = \frac{\text{area 1-2-6-7}}{\text{area 1-3-6-7}} = \frac{H_2 - H_1}{H_3 - H_1} \dots\dots(5.2)$$

(3) 기계적 효율,  $\eta_{mech}$

$$\eta_{mech} = \frac{\text{indicated work}}{\text{actual work}} = 1 - \frac{\dot{W}_{fr}}{\dot{W}_{actual}} \dots\dots\dots(5.3)$$

일반적으로 왕복식 압축기의 효율은 60~80% 정도이고 rotary compressor는 90% 정도로 나타나고 있다.

(4) 체적효율,  $\eta_{vol}$

$$\eta_{vol} = \frac{\text{volume of gas actually compressed}}{\text{displacement volume of compressor}} \dots\dots\dots(5.4)$$

### 1.3.2 압축의 효율저하 요인

(1) Reciprocating 압축기에서 손실 요인

㉠ Inlet-valve 및 outlet-valve 손실

압축기의 inlet-valve 및 outlet-valve에서 압력강하가 발생하기 때문에 압축기에서 압축하여야 할 가스의 압력범위보다 실제 압축

범위가 넓어진다. (Fig 5.6) 이러한 압력강하는 가스유량과 면적 및 입출구밸브의 형상에 따라 다르다. 압력강하는 다음과 같이 표현된다.

$$\frac{\Delta P_1}{P_1} = K_{L1} \frac{v_1^2}{2g_c RT_1} \dots\dots\dots(5.5)$$

$$\frac{\Delta P_2}{P_2} = K_{L2} \frac{v_2^2}{2g_c RT_2} \dots\dots\dots(5.6)$$

밸브 손실만 있는 isothermal compressor 경우의 요구일은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{-\dot{W}}{\dot{m}} = RT_1 \ln \left\{ \frac{P_2 (1 + \Delta P_2/P_2)}{P_1 (1 - \Delta P_1/P_1)} \right\} \dots\dots\dots(5.7)$$

㉞ 불완전한 팽창

불완전한 팽창은 밸브개폐시간의 조절로 방지 할 수 있다. (reciprocating의 경우) 밸브의 개폐는 피스톤의 상, 하시점 전후에서 생기므로 개폐시간을 적절히 조절하여서 불완전한 팽창을 방지 할 수 있다.

㉞ 피스톤 마찰

피스톤의 마찰은 피스톤과 실린더 사이의 틈새 및 재질에 의존하므로 예측하기 어렵다. 이러한 마찰은 작동유체를 가열시키는 결과를 낳는다.

(2) Rotary 압축기에서 손실요인

㉞ 입구 손실

입구 손실은 (5.5)식을 적용할 수 있다. Rotary의 경우는 토출밸브만 있거나 흡입 및 토출밸브가 없는 경우가 있기 때문에 각각의 경우에 고려하는 손실이 다르다.

㉟ 디스크 마찰

Rotor와 가스 사이의 마찰에너지 손실은 압축기의 소요일의 증가를 의미한다.

㊱ 임펠러 손실

임펠러 손실은 입출구 blade 각도, blade의 입, 출구에서 유체의 속도 및 유닛의 형태의 함수로 나타낼 수 있다.

㊲ Leaving loss

Leaving loss는 출구유동의 kinetic energy로 인한 에너지 손실이다. 즉

$$\Delta h_{\text{exit}} = v_2^2 / 2g_c \dots\dots\dots(5.8)$$

### 제 2 절 팽창기 (Expander)

팽창기 (Expander)는 Claude cycle system 또는 Joule-Brayton cycle 시스템에 사용되고 있으며 팽창과정은 등엔트로피과정으로 이루어진다. Expander는 piston expander와 turbo expander로 나눌 수 있으며 크기 및 팽창방법에 따라 많은 종류의 expander가 있다.



## 2.1 기 능

각각의 cycle에 따라 팽창기의 형태 및 역할이 다르고 종류도 다양하다. Claude cycle에서 팽창기를 사용하는 이유는 Joule-Thomson valve로 팽창시키려면 네온, 수소 및 헬륨의 온도를 역전 온도 (inversion temperature) 이하로 강하시켜야 하기 때문이다.

## 2.2 종 류

### 2.2.1 Turboexpander [4], [6], [11]

Turboexpander는 소형 cycle로서 효율 및 신뢰도가 높고 적은 초기 반응을 필요로 한다. 사용목적, 작동온도, 압력 및 용량에 따라 적절한 turboexpander의 형태 및 크기를 선택하여야 한다.

Turbo expander는 부하이송용량 (load carrying capacity)이 적기 때문에 적절한 용량을 얻기 위해서는 축이 고회전을 하여야하므로 적절한 베어링시스템이 필요하게 된다. 베어링시스템으로는 소형 및 중형의 헬륨사이클에서는 주로 가스베어링 (gas bearing)시스템을 사용하고 있다. 가스베어링을 사용하면 오일오염의 문제가 없어진다. Expander의 효율은 전체 시스템에 큰 영향을 미친다. 즉 expander의 효율이 5% 증가하면 냉동용량 (refrigeration capacity)는 10%가 증가하게 된다. 일반적인 turbo expander의 효율은 60~70% 정도이다.

### 2.2.2 Piston expander [2]

Piston expander는 입구압력이 높고 (200atm) 적은 유량으로 큰 팽창비를 얻고자 하는 시스템에 사용하고 있다. Piston expander로는 collins expansion engine (1958), Doll-Eder valveless expansion engine, Matsubara (1968), Claudet and Verdier (1972), Dobrov and Orlov (1974) 등 여러형태의 expansion engine이 있다. 각각의 종류에 따라 구조 및 형태가 다르며 엔진의 조절방법이 다르다.

엔진의 조절은 variable inlet cut off, variable speed transmission, oil pump 및 inlet throttling 등의 방법으로 행할 수 있다.

Fig. 5.8은 Doll-Eder valveless expansion engine의 개략도로서 piston expander의 한 예를 나타내고 있다. 피스톤(4)이 하사점에 있을 때 입구를 통하여 가스가 bore(5)를 채운후 피스톤이 상승함에 따라 흡입구가 막혀서 팽창이 되며, 피스톤이 상사점에 왔을때 팽창된 가스가 토출되고 압력이 떨어지게 되어 피스톤이 하강하여 토출구가 닫히고 흡입구가 열려 사이클을 반복하게 된다.

### 2.3 효 율 [12]

이상적인 사이클에서 팽창과정은 등온 (isothermal)과정과 등엔트로피과정 (isentropic process)으로 가정할 수 있다. 그러나 무한대의 열전달 (infinite rates of heat transfer)이 불가능하므로 piston expander가 등온과정으로 팽창하는 것이 불가능하여 turbo expander도 등엔트로피과정으로 팽창하기 위하여는 완전단열이 이루어져야

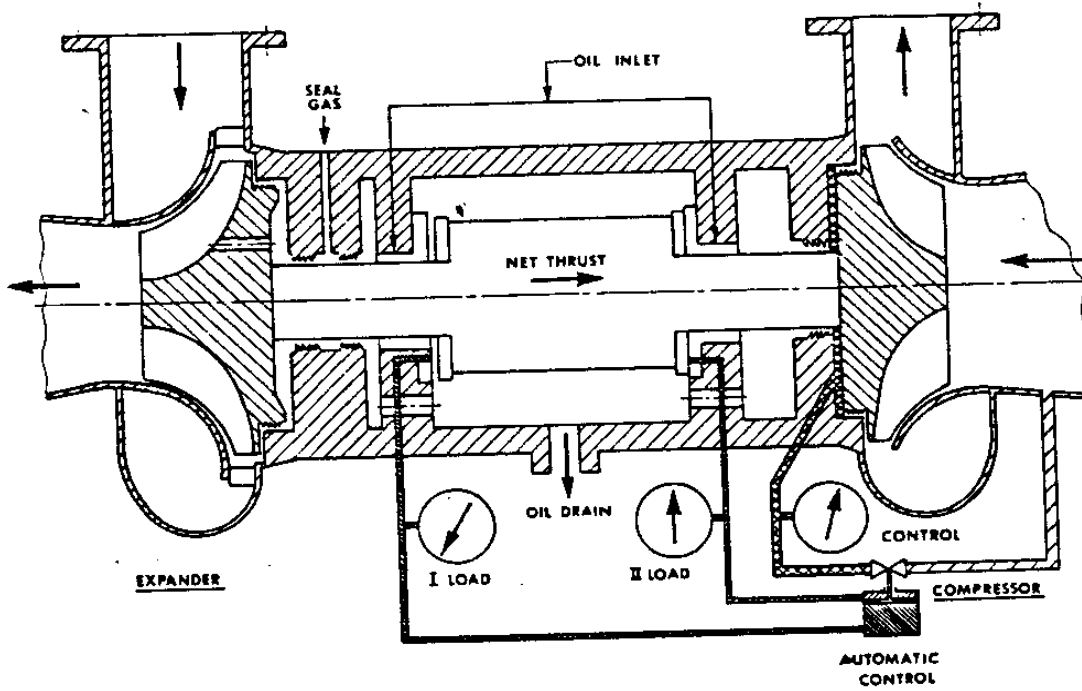


Fig.5.7 Turboexpander

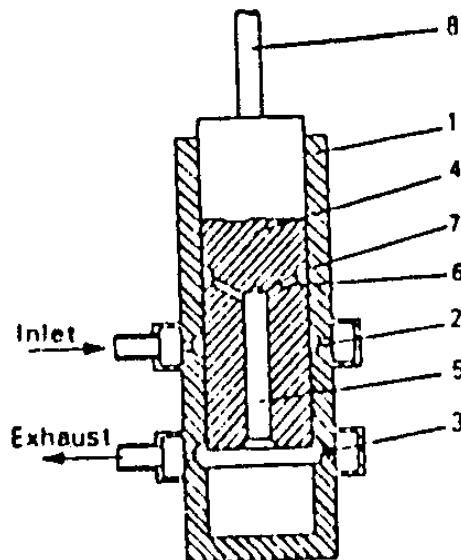


Fig 5.8 Simplified cross section of Doll-Eder valveless gas lubricated piston expansion engine.

하므로 등엔트로피과정으로 팽창이 불가능하다. 그러므로 실제 팽창 과정은 Fig. 5.9에 나타낸 것처럼 1→2' 과정 (polytropic 과정)으로 팽창한다.

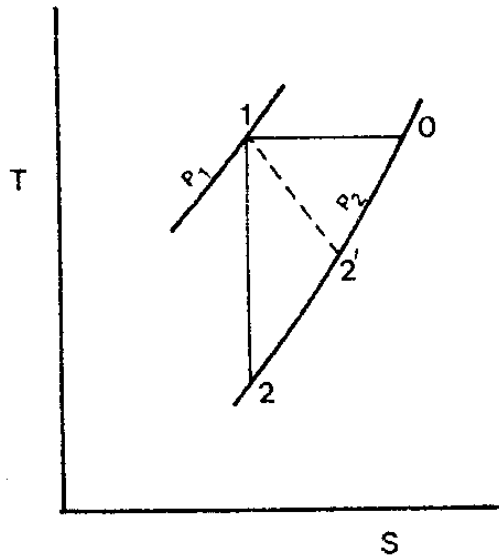


Fig 5.9 Expansion process on T-S plane

### 2.3.1 등엔트로피 효율 (isentropic efficiency)

등엔트로피 효율 (isentropic efficiency)은 실제 엔탈피 감소와 최대 엔탈피 차의 비로 나타낼 수 있다. (Fig. 5.9)

$$\eta_{isen} = \frac{h_1 - h_{2'}}{h_1 - h_2} \dots\dots\dots(5.9)$$

### 2.3.2 온도 효율 (temperature efficiency)

이상기체에 대한 등엔트로피 효율은  $C_p$ 가 일정하므로 온도의 함수로 나타낼 수 있다. 즉

$$\eta_{isen} = \frac{1 - T_2'/T_1}{1 - T_2/T_1}$$

이식에 이상기체의 상태방정식을 적용하여 temperature efficiency를 다음과 같이 정의한다.

$$\eta_T = \frac{1 - T_2'/T_1}{1 - (P_2/P_1)^{(K-1)/K}} \dots\dots\dots(5.10)$$

### 2.3.3 Polytropic efficiency

실제 팽창 과정은 polytropic 과정이므로 (5.10)식은 다음과 같다.

$$\eta = \frac{1 - (P_2/P_1)^{(n-1)/n}}{1 - (P_2/P_1)^{(K-1)/K}} = \frac{W_{\text{actual}}}{W_{\text{reversible}}} \dots\dots\dots(5.11)$$

팽창비의 함수인 (5.11)식을  $P_2/P_1$ 을 1로 접근시키고 L'Hospital 정리를 적용하여 polytropic efficiency를 정의한다.

$$\eta_{\text{poly}} = \frac{K}{K-1} \frac{\ln(T_2'/T_1)}{\ln(P_2/P_1)} \dots\dots\dots(5.12)$$

### 2.3.4 Thermodynamic efficiency

(1) Kapitza 정의

$$\begin{aligned} \eta_{\text{th}} &= \frac{\text{reversible work needed to produce the cold}}{\text{actual work needed in producing the cold}} \\ &= \frac{T_0(s_0 - s_2') - (h_0 - h_2')}{T_0(s_0 - s_2)_2 / \eta_{\text{comp}} - (h_1 - h_2)\eta_{\text{isen}}} \dots\dots\dots(5.13) \end{aligned}$$

식 (5.13)의 분모에서 첫번째 항은 등온압축일을, 두번째 항

은 expansion recovery work를 나타낸다.

(2) R. Hilsch 정의

$$\eta_{th} = \frac{\text{obtained refrigeration}}{\text{reversible isothermal compression work-work recovered by expansion engine}}$$

이상기체의 경우  $\eta_{th}$ 는 다음과 같다.

$$\eta_{th} = \frac{(T_0 - T_2')}{T_0 \ln(T_0/T_2') - (T_0 - T_2')} \dots\dots\dots(5.14)$$

(4.14)식은  $T_0/T_2'$ 의 함수로서  $\eta_{th}$ 는 성적계수(COP)를 나타낸다.

### 2.3.5 Refrigeration efficiency

Refrigeration efficiency는 expansion machine 자체만의 효율을 완전히 표현하고 bypass 및 누설손실을 고려하여 효율을 표현하였다.

Refrigeration efficiency는 다음과 같이 정의된다.

$$\eta_r = \frac{W_r}{W_{act} + W_f + W_s} \dots\dots\dots(5.15)$$

여기서  $W_r$ 은 특정한 온도에서 냉동효과를 산출하는데 필요한 가역일이며  $W_{act}$ 는 냉동효과를 생산하기 위한 실제일을 나타내고 있다. 그리고  $W_f$ 은 작동유체의 누설로 인한 부가일을 나타내며  $W_s$ 는 작동유체의 소비로 인한 부가일을 나타내고 있다.

## 2.4 Gas bearing [4]

Turboexpander의 축은 고속회전을 하기 때문에 적절한 베어링 시스템을 필요로 한다. 일반적으로 소형 및 중형의 turboexpander에서는 oil의 오염을 없애기 위하여 gas bearing을 사용하고 있다. Gas bearing은 회전축을 지지하기 위하여 한쌍의 journal bearing과 하나의 thrust bearing으로 구성되어 있어서 journal bearing은 하중을 전달하는 역할을 하게 된다.

베어링은 self acting과 externally pressurized형태로 분류할 수 있다. Externally pressurized bearing은 부하이송용량(load carrying capacity)이 축속도에 무관하고 베어링에 공급되는 가스의 압력에 의존하고 있기 때문에 시동 또는 정지시에 장점이 있다.

고속운전용 gas journal bearing의 제일 큰 문제점은 shaft whirl이다. 안정된 상태에서 축속도가 증가함에 따라 축중심은 원궤도(circular path)를 따라 회전하게 되고 축속도가 임계속도를 넘어서면 축중심은 나선궤도(spiral path)를 따라 회전하게 된다.(Fig 5.10)

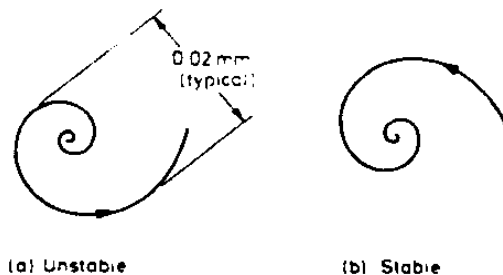


Fig 5.10 (a) Unstable and (b) stable whirl in a gas bearing

이때 journal 표면과 베어링표면이 마찰을 하게되어 급속하게 마모되어 베어링이 파손된다. 이러한 문제를 방지하기 위해서는 Whirl이 시작되는 임계속도를 최대운전속도보다 크게 설계하여야 한다. 그리고 journal bearing이 반경방향 복원력(radial restoring force) 및 anti-whirl stabilizing force를 갖도록 하면 평형상태로부터 축을 이동시키려는 관성력(inertial force)에 저항할 수 있고 damping force를 갖게 되어 고속회전이 가능해진다. Fig. 5.11는 damping force 및 radial restoring force를 갖도록 설계한 gas bearing의 한예를 나타내고 있다.

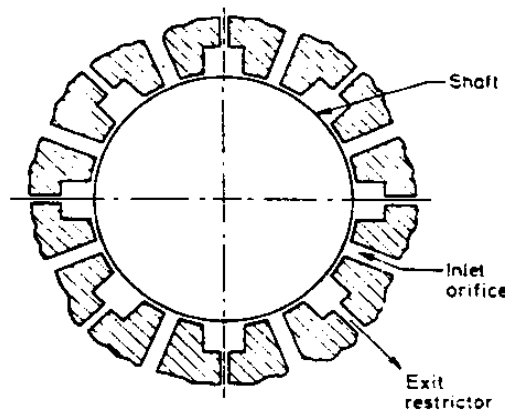


Fig 5.11 Arrangement of one type of externally pressurised gas bearing

### 제 3 절 팽창밸브

Joule-Thomson valve에서는 기체가 고압에서 등엔탈피과정을 거치면서 저압으로 떨어지게 되고, 그 과정에서 온도 강하가 이루어



어져 냉각효과가 이루어지게 된다. 이러한 팽창과정을 throttled 또는 Joule-Thomson expansion이라 하며, Joule-Thomson expansion valve는 오늘날 기체의 액화나 냉동 시스템에 널리 사용되고 있다.

특히 대부분의 기체는 maximum inversion temperature가 상온보다 높지만, 헬륨, 수소 및 네온의 경우 (Table 2.5)는 상온보다 낮기 때문에 필히 Joule-Thomson valve전에 팽창기등을 이용한 예냉이 필요하다.

### 3.1 특 성

#### 3.1.1 Fixed orifice type

50년대에는 팽창밸브가 거의 대부분 고정된 orifice type이었다. 따라서 유량조절이 안되어서 초기운전시의 유량을 정상운전상태에서도 유지해야 하기 때문에, 과도한 압축기체의 손실이 불가피했었다. 초기 운전시 유량을 줄이기 위해 orifice 크기를 줄이게 되면 cool down 시간이 오래 걸리게 되고, 불순물에 의해서 orifice가 막히게 되는 문제가 발생하게 된다. 따라서 사용하는 기체의 순도에 따라서 operational reliability가 좌우된다.

#### 3.1.2 Demand flow type

60년대 들어서 유량을 조절할 수 있는 demand flow 혹은 throttling cryostat이 등장하게 되었다. 유량조절의 방법은 orifice flow area를 needle valve를 사용하여 조절할 수 있게 하였는데 크

게 두가지가 있다. 첫째는 열팽창계수가 서로 다른 재질을 사용하여, 온도의 변화에 따라 orifice의 면적을 조절할 수 있게 하였고, 둘째는 벨로우즈를 사용하여 온도의 변화에 따른 벨로우즈의 수축과 팽창을 이용한 것이다. Demand flow type의 단점으로는 다음과 같다.

- Fixed orifice type보다 구조가 복잡해진다.
- 작동이 on-off mode를 갖는 경우가 생겨 온도의 안정성을 이루기가 힘들며 특히 bellows를 사용한 경우 이 현상이 심하게 나타난다.
- 온도 변화에 민감하게 작동할 수 있는 구조를 갖기가 힘들다.
- Needle valve와 orifice가 잘 맞지 않는 경우가 생길 수 있다.
- Fixed orifice type보다는 막힘의 염려가 없지만, 막힘의 가능성은 있기 때문에 역시 고순도의 기체를 사용해야 한다. 특히 bellows를 사용한 경우의 단점으로는 다음과 같은 점들이 있다.
- 미세한 구멍에 의해서 기체의 누출이 있을 수 있다.
- Bellows가 있는 expansion chamber내의 압력변화에 따라서 fluctuation을 일으킬 수 있다.
- 유량을 미세하게 조절하기 힘들다.
- Bellows를 제작하기 힘들며 구조가 복잡해진다.
- 유체를 바꾸게 되면 bellows 내의 기체를 교환해야 하기

때문에 다시 분해, 조립해야 한다.

- Bellows를 작동시키는 sensor bulb가 여러가지 요인으로 인하여 잘못 감지를 하여 bellows를 잘못 작동시킬 수 있다.

## 3.2 종류

### 3.2.1 열팽창 이용 cryostat

#### (1) Graham Walker [13] (Fig 5.12)

이 제품은 유동이 작은 구경의 원을 통과하면서 팽창하는 것이 아니라, valve member (62)와 valve seat (64)로 형성되는 고리 모양의 통로를 통해 팽창하게 된다. 따라서 막힘 현상을 상당히 방지할 수 있다. 팽창밸브 주변의 작동원리는, valve member (62)와 그것에 연결되는 main section (42), extension (44)은 열팽창계수가 낮은 재질을 사용하고, valve seat (64)와 tubular sheath (50)는 열팽창계수가 높은 재질을 사용하였다. 따라서 cryostat이 작동하기 시작하여 온도가 떨어지면, valve seat가 더 수축하면서 왼쪽으로 이동하게 되고, 유체유동의 통로인 고리면적이 줄어들어 결과적으로 유량을 줄이게 된다.

#### (2) R. L. Berry [14] (Fig 5.13)

이 제품은 temperature sensing element (30)가, 왼쪽은 열교환기와 접촉함으로써 냉각지역에 있게 되고 오른쪽은 threaded portion (32)으로 외부로 나와 있다. 따라서 냉각지역 온도변화뿐만 아니라 외부지역 온도 변화에도 반응을 하게 된다. 이 temperature

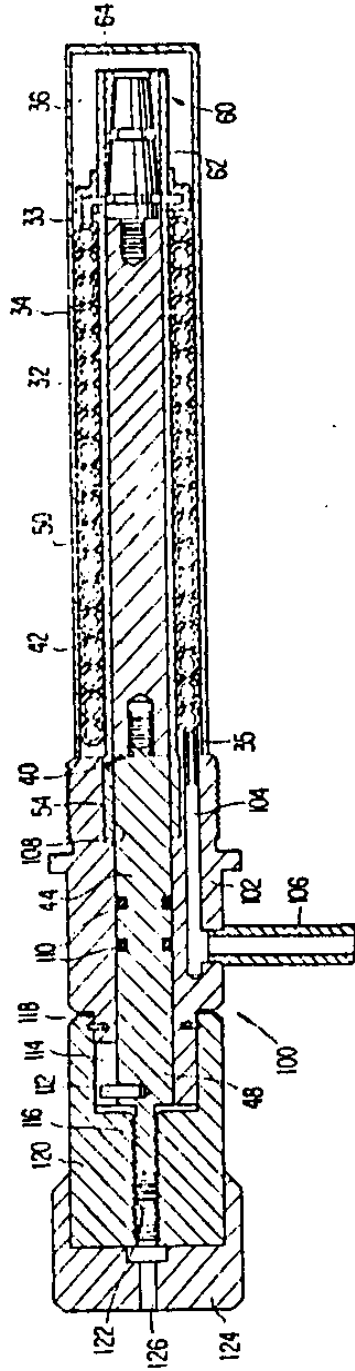


Fig 5.12 Joule-Thomson apparatus with temperature sensitive annular expansion passageway by Graham Walker

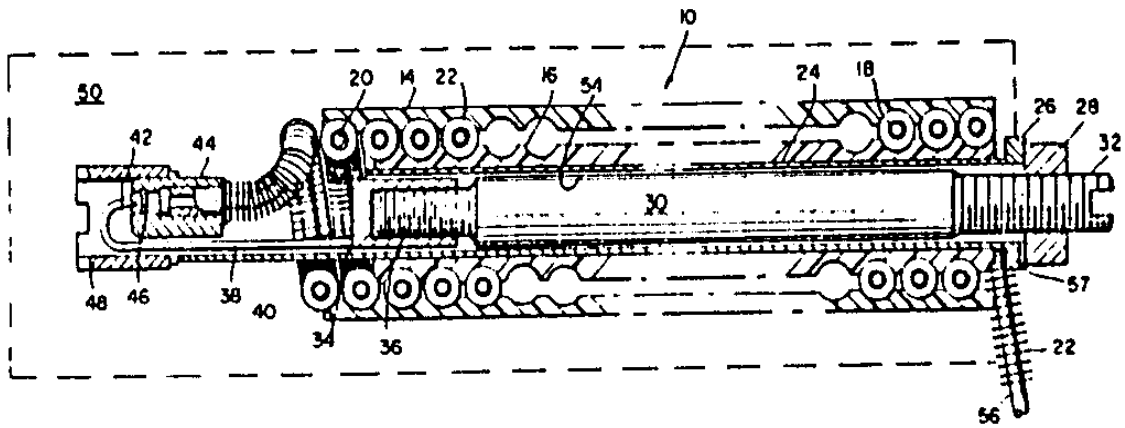


Fig 5.13. Throttling valve employing the Joule-Thomson effect by R.L. Berry

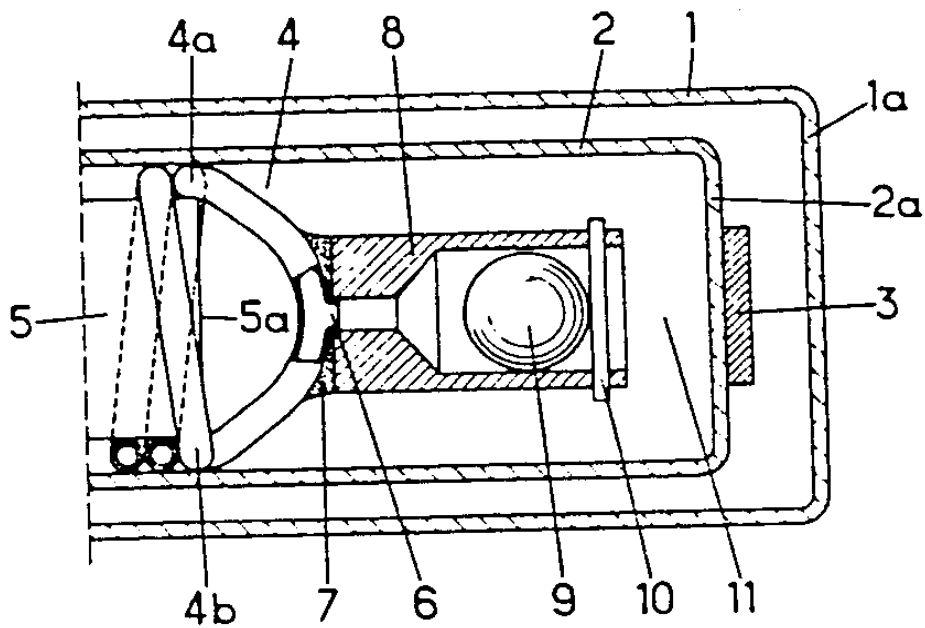


Fig 5.14. Device for regulating Joule-Thomson refrigerator by Rene D.M. Albagnac

sensing element가 collar (36)를 통해 needle valve (38)에 연결되어 있고, 이 needle valve가 orifice를 막게 된다. 원리는 temperature sensing element가 온도의 변화에 따라 수축 팽창하면서 orifice를 막거나 열게 된다.

(3) Rene D. M. Albagnac [15] (Fig 5.14)

이 제품은 일반적인 needle valve와 orifice를 사용한 것이 아니라, expansion nozzle (8)과 choking component (9)를 사용하였다. 따라서 choking component와 nozzle 벽과의 틈을 통하여 기체가 팽창하게 되며, choking component의 수축 팽창에 따라 유량이 조절되게 된다. 고리모양의 틈을 통과하기 때문에 막힘의 문제가 덜 심각하다고 볼 수 있다.

3.2.2 Bellows 이용 cryostat

(1) D. N. Campbell [16] (Fig 5.15)

Fig. 5.15 (a)는 cross bar (148)에 orifice (150)가 있고 bellows (140)와 needle valve (147)가 연결되어 있다. Sensor (152)는 (151)을 통하여 bellows외부와 연결되어 있다. 액체 수위가 높아져서 sensor에 닿게 되면, sensor내에 있던 기체가 응축되면서 압력이 떨어져, bellows 외부압력이 떨어지게 된다. 따라서 bellows가 수직 위로 팽창하게 되고, bellows에 연결된 needle valve가 위로 상승하면서, orifice를 막아 유량을 줄이게 된다. Fig. 5.15 (b)는 Fig. 5.15 (a)와 원리는 동일하지만, (160) 중앙에 orifice가 있고 needle valve 대신 valve block (163)을 이용하였다. 따라서 상당히 안정된 구조를

갖고 있기 때문에, 진동문제가 있는 장소에 설치해야 할 경우에 적합하다. Fig. 5.15 (c)는 expansion nozzle(170)을 약간 왼쪽으로 설치하여, sensor(172)를 관벽에서부터 충분히 떼도록 하였다. 이는 sensor와 관벽이 너무 가깝게 되면, 그 사이에 팽창된 액체들이 끼게 되어, 충분한 액체가 없는 데도 불구하고 온도가 떨어져 유량을 줄일 우려가 있기 때문이다.

#### (2) E. W. Peterson [17] (Fig 5.16)

이 제품은 bellows와 spring을 이용한 것으로서, bellows내 온도가 올라가 팽창하게 되면, spring 힘을 받고 있는 valve seat member(10)를 위로 이동시키면서, valve seat의 면적이 증가돼 유량이 증가하게 된다. 반대로 온도가 떨어져 수축하면 valve seat member가 밑으로 움직이면서, poppet valve(12)가 valve seat 면적을 감소시키게 된다.

## 제 4 절 열교환기

열교환기는 액화시스템에서 매우 중요한 구성요소 중의 하나이다. 그 기능은 저온, 저압의 리턴가스(return gas)로 압축기에서 나오는 고온의 압축가스를 냉각시키는 일이다.

### 4.1 종류 [1, 3]

열교환기는 그 type, 모양, 크기, 배열방법에 따라 그 종류가 매우 다양하지만, 크게 recuperative type과 regenerative type으로 분

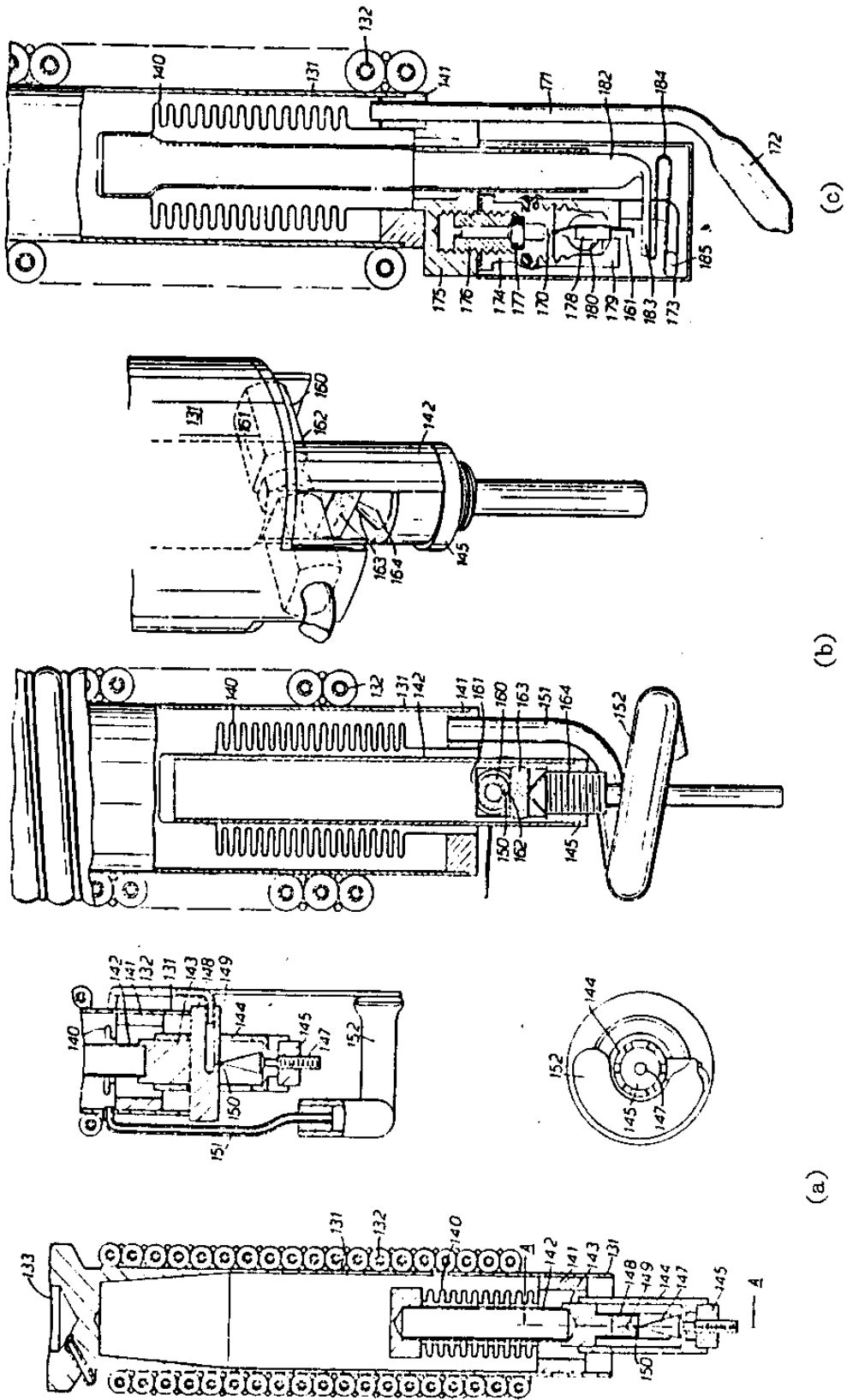


Fig. 5.15. Cooling apparatus employing the Joule-Thomson effect by D.N.Campbell



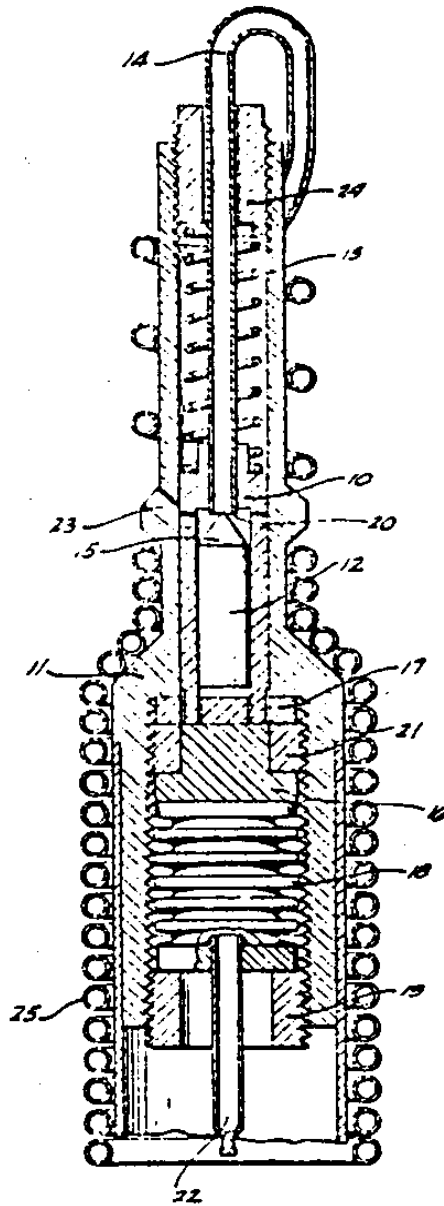


Fig 5.16. Temperature sensitive valve arrangement  
by E.W. Peterson

류될 수 있다.

Recuperative type은 고온의 유체와 저온의 유체가 각각 독립된 통로를 통과하면서 열교환이 이루어지며, 대부분 고온 유체의 흐름의 방향과 저온유체 흐름의 방향이 반대인 counterflow type이 많다. 그 종류로도 tubular 열교환기, plate and fin 열교환기, perforated plate 열교환기 등이 있다.

Regenerative type은 유체의 통로가 단 하나로서, 고온의 유체와 저온의 유체가 교대로 흐르면서 열교환을 이루게 된다. 이 type의 자세한 설명은 제5절 재생열교환기에서 다루기로 하겠다.

#### 4.1.1 Tubular 열교환기

Tubular 열교환기는 금속관을 이용한 것으로서, 강도, 중량면에서 유리하고 비교적 단순한 기술로 복잡한 형상을 제작할 수 있는 장점을 가지고 있다.

Fig 5.17은 작은 규모의 시스템에 이용되는 tubular 열교환기이다. (a)는 동심이중원과 열교환기로서 가장 단순한 형태로 고압의 고온 유체가 안쪽 관으로 흐르고 그 주위를 저압의 저온가스가 흐르게 된다. 특히 동심이중원관 열교환기에 wire spacer를 사용한 열교환기(c)도 있다. wire spacer는 관내 유동의 turbulent를 증가시켜 열교환을 증가시키며 안쪽관의 열전달 면적을 증가시키는 역할을 한다. Multitube (b) type은 여러개의 관을 안쪽에 배치한 형태이며, bundle type (d) 열교환기는 여러개의 관을 dip-brazing 기술을 이용하여 bundle 형태로 만든 것이다.

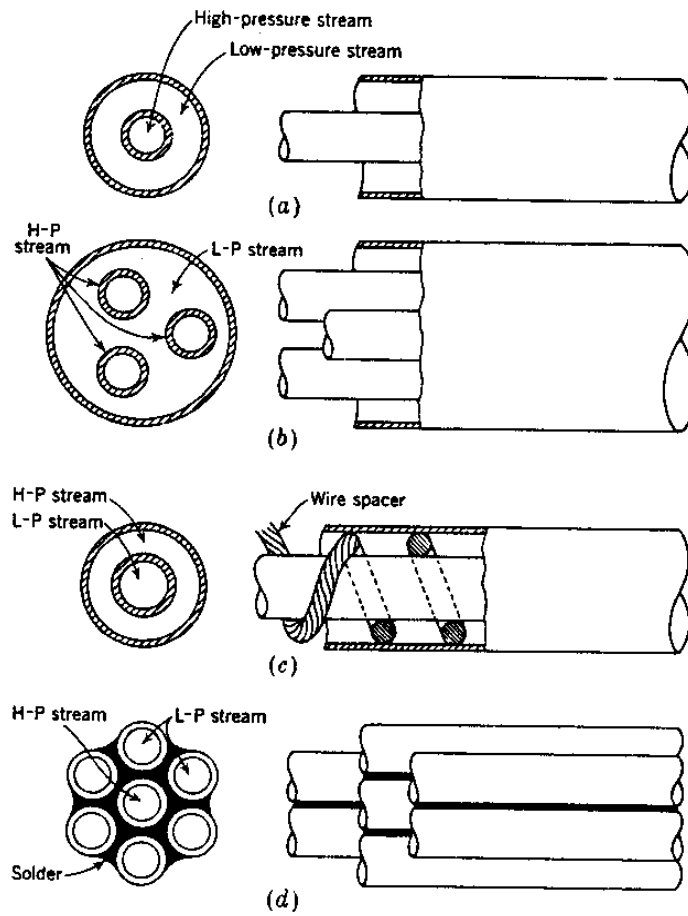


Fig 5.17. Tubular heat exchanger ; (a) double pipe h.e. (b) multitube h.e (c) double pipe h.e. with wire spacer (d) bundle h.e.

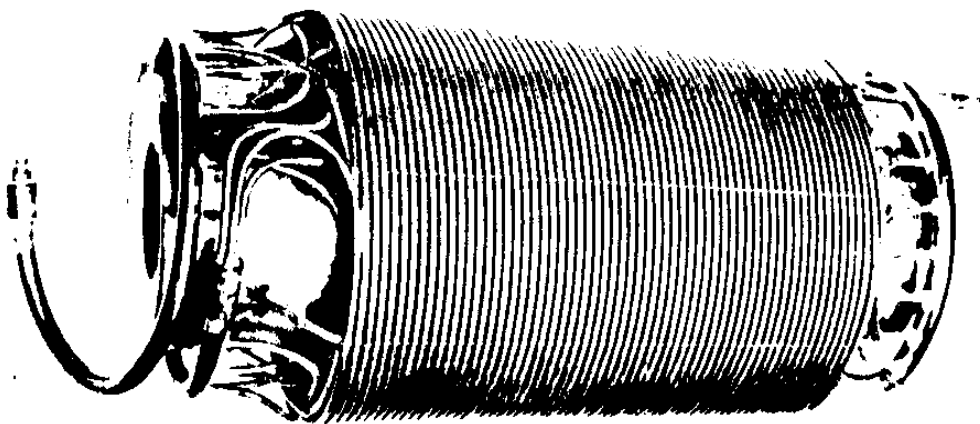


Fig.5.18 Giaque-Hampson heat exchanger

Fig 5.18은 큰 규모의 액화 시스템에 이용되는 Giauque-Hampson 열교환기이다. 이것은 고압의 가스가 흐르는 작은 관이 큰 실린더 주위를 나선형으로 감겨있다. 이 작은 관 주위를 저압·저온의 가스가 흐르는 형태이다.

이 밖에도 collins 열교환기(Fig 5.19)와 shell and Tube type 열교환기 등이 있다.

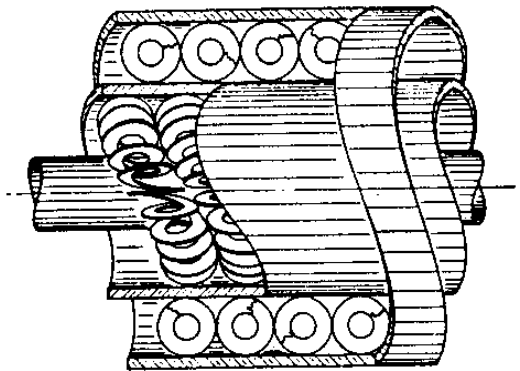


Fig 5.19 Collins heat exchanger element

#### 4.1.2 Plate-Fin 열교환기

Plate-fin 열교환기는 Fig. 5.20에 보인 것처럼 두 평판과 그 사이의 주름진 핀으로 구성되어 있다. 이것을 한 단위로 여러 층으로 쌓은 다음 header를 붙이면 Fig. 5.21과 같은 열교환기를 얻을 수 있다. Fig. 5.22는 다양한 핀의 형상을 보여주고 있다. 이 열교환기의 장점은 무게가 가벼워지고 차지하는 면적이 적어지며 단위 체적당 열전달 면적을 나타내는 area density가  $600\text{ft}^2/\text{ft}^3$ 으로 매우 높다는 것이다. 단점으로 지적되는 것은 유체흐름이 막힐 가능성이있고 허용 힘과 모멘트가 낮다는 점이다.

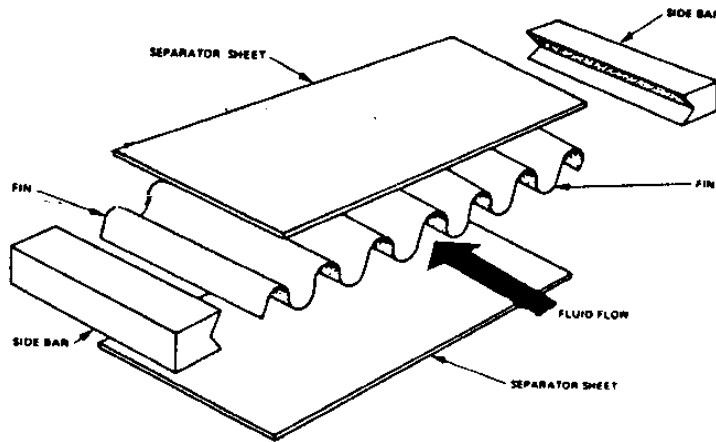


Fig 5.20 Construction details of a single element of a plated fin heat exchanger.

## 4.2 기초이론

### 4.2.1 Heat transfer coefficient와 friction factor

#### (1) 열전달과 관련한 무차원 계수

열전달과 관련하여 다음과 같은 무차원 계수가 있다.

- Prandtl number ;  $N_{Pr} = \mu C_p / k_t$  .....(5.16)

- Colburn J-factor ;  $j_H = (h_c / GC_p) N_{Pr}^{2/3}$  .....(5.17)

여기서

$$G = m / A_{ff}$$

$m$  ; mass flow rate

$A_{ff}$  ; free-flow (cross-sectional) area

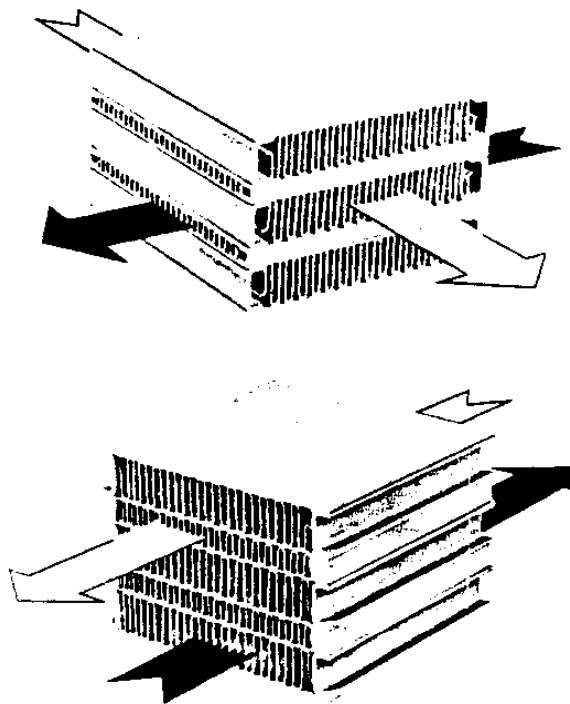


Fig 5.21. Crossflow and counter-flow arrangement of plate fin heat exchanger

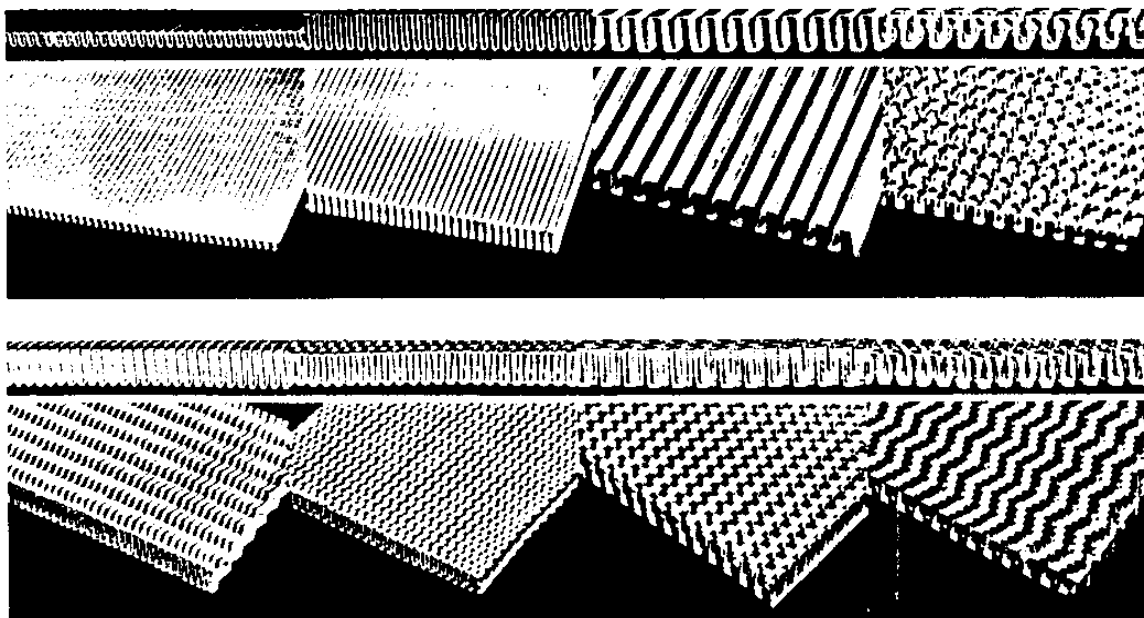


Fig 5.22. Fin configuration used in plate fin heat exchanger

- Nusselt number ;  $N_{Nu} = h_c D_e / k_t \dots\dots\dots(5.18)$

- Reynolds number ;  $N_{Re} = D_e G / \mu \dots\dots\dots(5.19)$

- Friction factor ;  $f = (\Delta P / L) (G^2 / 2g_c P D_e) \dots\dots\dots(5.20)$

(2) 계수들의 상관관계

㉞ Inside flow

a. Circular tubes

- laminar flow ( $N_{Re} < 2300$ )

$$N_{Nu} = 3.658 + \frac{0.0668 (D_e/L) N_{Re} N_{Pr}}{1 + 0.04 [(D_e/L) N_{Re} N_{Pr}]^{2/3}} \dots\dots\dots(5.21)$$

$$f = 64 / N_{Re} \dots\dots\dots(5.22)$$

- turbulent flow ( $N_{Re} > 3000$ )

$$j_H = 0.023 N_{Re}^{-0.2} [1 + 3.5 (D_e/D_h)] \dots\dots\dots(5.23)$$

$$f = 0.316 N_{Re}^{-0.25} (3000 < N_{Re} < 50000) \dots\dots\dots(5.24)$$

$$f = 0.184 N_{Re}^{-0.2} (N_{Re} > 50000) \dots\dots\dots(5.25)$$

b. Noncircular tubes

Tube의 형태가 noncircular의 경우에는 circular tube의 관계식에서  $D_e$ 값만 변경하면 된다.

- Heat-transfer correlations

$$D_e = 4A_{ffL} / A \dots\dots\dots(5.26)$$

여기서  $A$  ; 열전달 면적

$L$  ; tube의 길이

$A_{ff}$  ; tube의 free-flow (cross-sectional) area.

- Friction-factor correlations

$$D_e = 4A_{ff}L/A_w \dots\dots\dots(5.27)$$

여기서  $A_w$  ; the wall surface area that is wetted  
by the fluid.

㉞ Outside flow (across flow)

a. Staggered tubes

- J-factor

$$j_H = 0.33N_{Re}^{-0.4} \dots\dots\dots(5.28)$$

여기서  $N_{Re} = D_o G_{max} / \mu$  ( $G_{max} = \dot{m} / A_{ffm}$ ,  $A_{ffm}$ 은 minimum  
free-flow area이다)

- friction-factor

Outside flow에 대한 friction factor는 식 (5.29)과 같  
이 정의 된다.

$$f' = \frac{\Delta P / N}{G_{max}^2 / 2g_c \rho} \dots\dots\dots(5.29)$$

여기서,  $N$  ; total number of tubes in line across which  
the fluid flows

$$f' = [1 + 0.47 (X_T - 1)^{-1.08}] N_{Re}^{-0.16} \dots\dots\dots(5.30)$$



여기서  $X_T = \text{transverse pitch} / \text{tube outside diameter}$

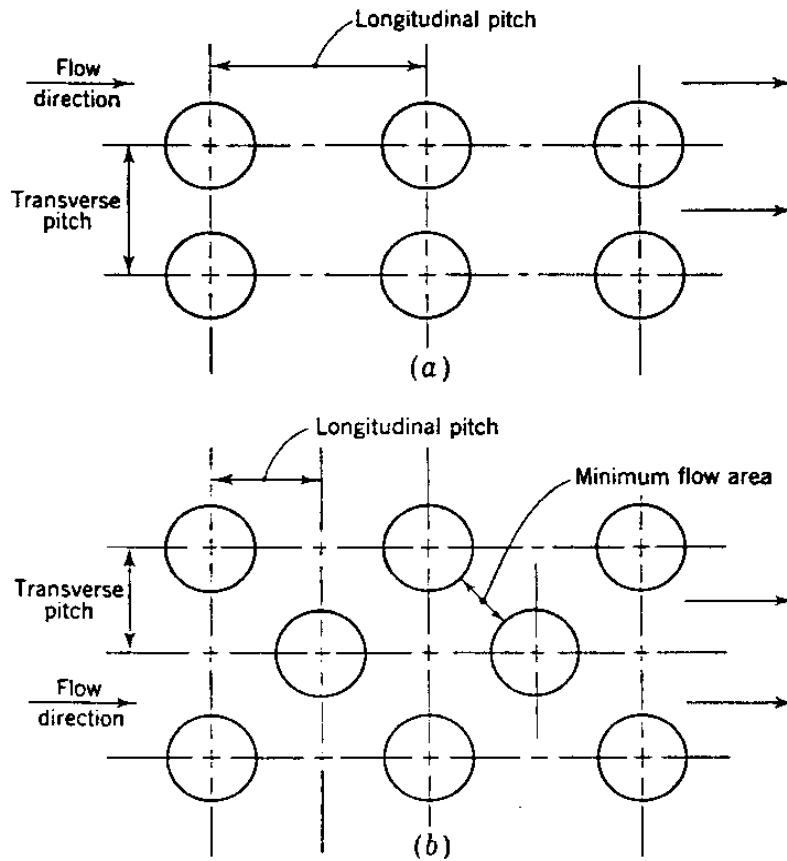


Fig 5.23 Definition of longitudinal and transverse pitch for  
(a) tubes in line and (b) staggered-tube arrangement

b. tubes in line

- J-factor

$$j_H = 0.26 N_{Re}^{-0.4} \dots\dots\dots(5.31)$$

- friction-factor

$$f' = [0.176 + 0.32 X_L (X_L - 1)^{-n}] N_{Re}^{-0.15} \dots\dots\dots(5.32)$$

여기서,  $X_L = \text{longitudinal pitch / tube outside diameter}$

$$n = 0.43 + (1.13 / X_L)$$

#### 4.2.2 열교환기 해석

열교환기의 해석에 기초가 되는 방법에는  $\epsilon$ -NTU방법과 LMTD (log-mean-temperature-difference)가 있으며, 주어진 열교환기에 서 입구 조건을 알고 출구 조건을 얻고자 할때는  $\epsilon$ -NTU방법을 사용하고, 모든 온도와 유량을 알고 열교환기의 크기를 결정해야 할때는 LMTD 방법을 사용한다.

##### (1) Effectiveness-NTU (Number of Transfer Units)

열교환기의 대표적인 온도변화를 Fig. 5.24에 나타내었다. Fig. 5.24(c)에서 미소면적  $dA$ 에 대한 미소 열전달률  $dq$ 는 다음과 같 이 쓸 수 있다.

$$dq = -C_h dT_h = -C_c dT_c = U dA (T_h - T_c) \dots\dots\dots(5.33)$$

$$d(T_h - T_c) = -\left(\frac{1}{C_h} - \frac{1}{C_c}\right) dQ \dots\dots\dots(5.34)$$

$$\frac{d(T_h - T_c)}{T_h - T_c} = -\left(\frac{1}{C_h} - \frac{1}{C_c}\right) U dA \dots\dots\dots(5.35)$$

이를 열교환기 전체 길이에 대해 적분하면 다음과 같은 식 을 구할 수 있다.

$$\frac{T_{h2} - T_{c1}}{T_{h1} - T_{c2}} = \exp \left[ -UA \left( \frac{1}{C_h} - \frac{1}{C_c} \right) \right] \dots\dots\dots(5.36)$$

$C_h$ 를  $C_{min}$ ,  $C_c$ 를  $C_{max}$ 로 가정하면

$$\frac{T_{h2} - T_{c1}}{T_{h1} - T_{c2}} = \exp \left[ - \frac{UA}{C_{min}} \left( 1 - \frac{C_{min}}{C_{max}} \right) \right] \dots\dots\dots(5.37)$$

식 (5.37) 우변에는 중요한 무차원 변수가 둘 나타나게 된다. 즉  $UA/C_{min}$ 은 NTU (Number of Transfer Unit)로서 열교환기의 크기를 나타내는 수치가 되고,  $C_{min}/C_{max}$ 는  $C_R$  (Capacity rate ratio)이 된다.

Effectiveness  $\epsilon$ 을 다음과 같이 정의하면

$$\epsilon = \frac{\text{actual energy transfer}}{\text{max.possible energy transfer}} = \frac{C_h (T_{h1} - T_{h2})}{C_{min} (T_{h1} - T_{c1})} = \frac{C_c (T_{c2} - T_{c1})}{C_{min} (T_{h1} - T_{c1})} \dots\dots\dots(5.38)$$

이다. 식 (5.37)와 식 (5.38)를 연관시키면

$$\epsilon = \frac{1 - \exp \left[ -NTU (1 - C_R) \right]}{1 - C_R \exp \left[ -NTU (1 - C_R) \right]} \dots\dots\dots(5.39)$$

이 된다.

(2) LMTD (Log-Mean-Temperatue-Difference)

식 (5.36)에서

$$\ln \frac{T_{h2} - T_c}{T_{h1} - T_{c2}} = -UA \left( \frac{1}{C_h} - \frac{1}{C_c} \right) \dots\dots\dots(5.40)$$

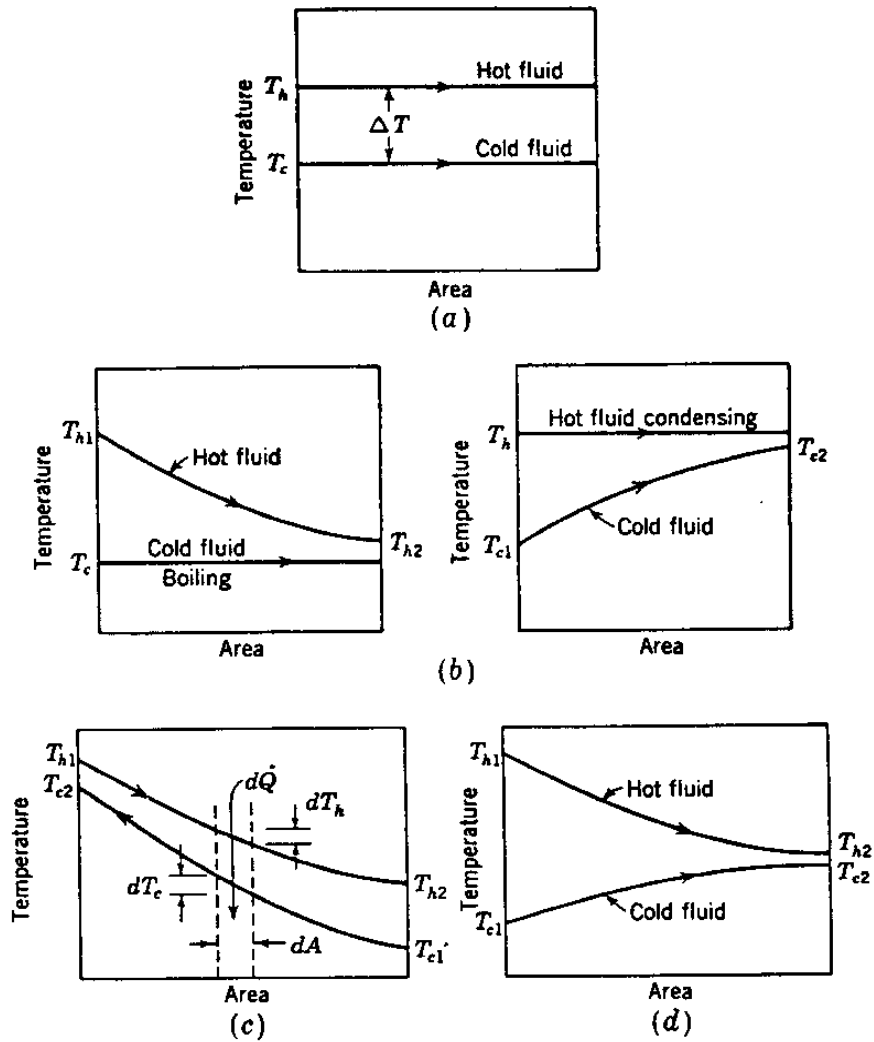


Fig. 5.24 Typical temperature variations in heat exchangers: (1) Condenser-reboiler; (b) condenser; (c) counterflow; (d) parallel flow.

그런데

$$q = C_h(T_{h1} - T_{h2}) = C_c(T_{c2} - T_{c1}) \dots\dots\dots(5.41)$$

이므로 식 (5.40)과 식 (5.41)에서

$$q = UA \frac{(T_{h2} - T_{c1}) - (T_{h1} - T_{c2})}{\ln \left( \frac{T_{h2} - T_{c1}}{T_{h1} - T_{c2}} \right)} \dots\dots\dots(5.42)$$

여기서 우변의 온도차를 Log Mean Temperature Difference ( $\Delta T_m$ )라 한다.

#### 4.2.3 Fin effectiveness

열전달 면적을 증가시키기 위해 사용되는 fin들은, 핀의 길이에 대한 온도가 변화함으로 인해 100% 유효한 열전달 면적을 갖지는 못한다. 여러 책들에 인용되는 fin effectiveness는

$$\eta_f = \frac{\tanh(ML_f)}{ML_f} \dots\dots\dots(5.43)$$

$$M = (h_c/k_f\delta)^{1/2}, \quad \delta = V_f/A_f$$

$k_f$  = fin 재료의 열전도도,  $V_f$  = fin의 체적,  $A_f$  = fin의 표면적,  $L_f$  = fin의 길이로 정의된다.

#### 4.2.4 Surface effectiveness

전체 열전달 표면적을  $A_0$ 라 하고 fin이 부착되지 않은 면적

을  $A_p$ 라 하면 surface effectiveness  $\eta_o$ 는 다음과 같이 정의할 수 있다.

$$\eta_o A_o = 1 \cdot A_p + \eta_f A_f \dots \dots \dots (5.44)$$

$$\eta_o = 1 - \frac{A_f}{A_o} (1 - \eta_f) \dots \dots \dots (5.45)$$

#### 4.2.5 Overall heat transfer coefficient

열교환기에서 열전달율은 다음과 같이 표현된다.

$$q = UA \Delta T_m \dots \dots \dots (5.46)$$

여기서  $U$ 는 이중원관일 경우 아래와 같다.

$$U_i = \left[ \frac{1}{h_i} + A_i \frac{\ln(r_o/r_i)}{2\pi kL} + \frac{1}{h_o} \frac{A_i}{A_o} \right]^{-1} \dots \dots \dots (5.47)$$

#### 4.3 Effectiveness에 영향을 미치는 요소

일반 열교환기는 약 0.8정도의 effectiveness로도 아무 문제가 없을 수도 있지만, 극저온용 열교환기는 0.95 때로는 그 이상의 effectiveness가 요구된다. 일례로 Barron (1966)은 Linde-Hampson system의 수치모델링을 통하여, 5%의 effectiveness 감소가 33%의 figure of merit의 감소를 가져옴을 보여주고 있다. 열교환기 effectiveness에 영향을 미치는 요소들을 여기서 설명하도록 하겠다.

### 4.3.1 Maldistribution

#### (1) 현 상

flow passage가 여럿일 때는 이상적으로는 각 passage에 흐르는 유량이 동일해야 하지만, 실제적으로는 유체는 마찰저항이 적은 곳으로 많이 흐르게 되는 비균일성이 나타나게 되는데, 이를 maldistribution이라 한다. 이 현상은 effectiveness가 낮을 경우는 큰 문제가 되지 않지만, 극저온용 냉동기와 같은 높은 effectiveness의 열교환기에서는 큰 문제로 대두된다.

#### (2) 원 인

이 현상의 원인은, 열교환기 제작시 각 표면마다 가공여유가 있기 때문에 각 passage가 모아지는 manifold에서의 압력강하가 위치마다 다르기 때문에 각 passage로의 유량이 달라지게 된다. 또한 열교환기 표면에 침전되는 불순물에 의한 원인도 있다 하겠다.

#### (3) 영 향

이 현상은 극소 열전달율을 변화시켜, Fig 5.25에서 보듯이 온도분포가 중간부분에서 이상적일 때와는 많이 이동이 된 결과를 보여 준다. Cowans [18]는 maldistribution되는 면적을 1/2로 보았을 때 설계값  $NTU = 50$ ,  $\epsilon = 0.98$ 에서 실제로는  $NTU = 17$ ,  $\epsilon = 0.944$ 로 떨어짐을 보여주고 있다. 즉 유효 열전달면적이 34%나 떨어진다는 것을 의미한다.

#### (4) 해결 방법

Fig. 5.26에서 처럼 열교환기 중심부에서의 온도변화가, 고온유체 유동에 직접적인 영향을 미치도록 설계를 한다. 즉 온도가 올

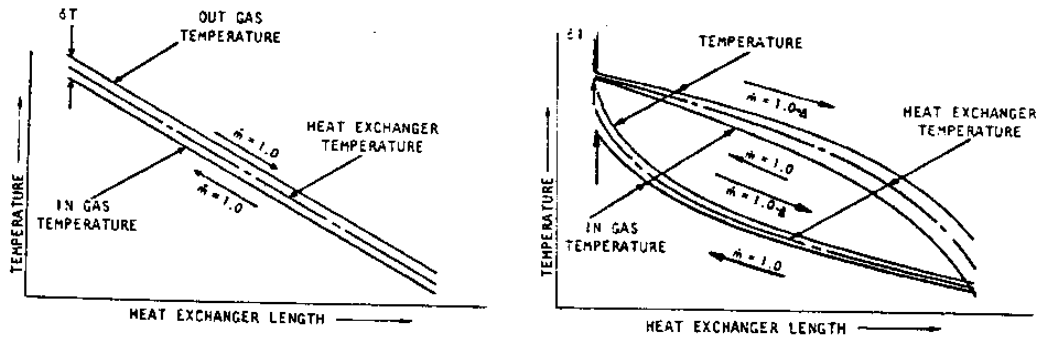


Fig. 5.25 Effect of maldistribution of the flow in the local temperature distribution in a heat exchanger with multiple flow conduits coupled in parallel (after Cowans, 1974).

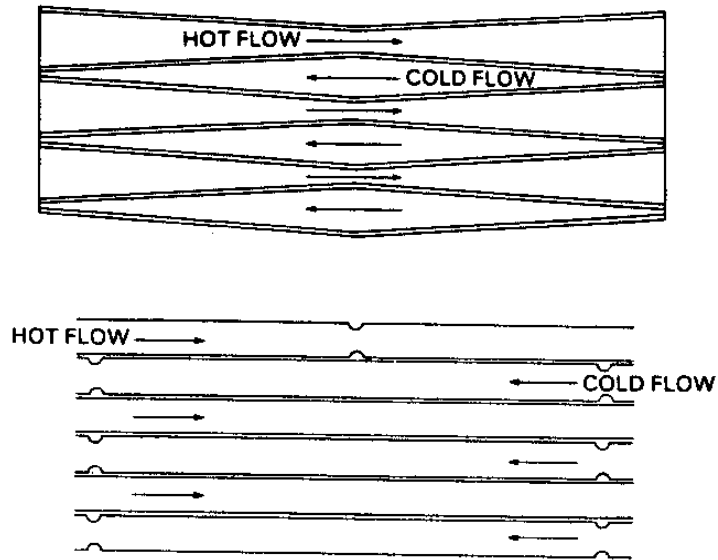


Fig. 5.26 Heat exchanger geometry to counter maladjustment of flow (after Cowans, 1974).



라하게 되면 고온유체유동에 대한 저항이 증가하여, 고온유체유량이 감소하게 되는 feedback효과를 일으키게 된다. 실제로 Cowans [18]  $NTU = 20$ ,  $\epsilon = 0.95$ 인 열교환기를 정밀가공에 의해서는  $NTU = 33$ ,  $\epsilon = 0.97$ 로 증가하고 그림과 같은 feedback 형상을 할 경우  $NTU = 167$ ,  $\epsilon = 0.994$ 까지 증가함을 보여주고 있다.

#### 4.3.2 Axial heat conduction

##### (1) 영향

대부분의 이상적인 열교환기 이론들은, 유동방향으로서 고체 벽과 유체에서의 열전도는 무시하고 있다. Liquid metal을 제외한 대부분 유체의 열전도도는 낮기 때문에 유체에서의 열전도는 미미한 양이지만, 비교적 높은 열전도도를 갖는 열교환기 벽에서의 열전도량을 무시할 수 없는 양이고,  $\epsilon > 0.9$ 이상인 열교환기에서는 effectiveness를 감소시키는 큰 요인이 된다.

##### (2) 해결 방법

축방향 열전도 효과를 줄이기 위해서는, 고체벽 재료를 열전도도가 낮은 물질을 택해야겠지만, 이는 관내를 흐르는 유체간의 열전달을 방해하는 요인으로 작용해서 한계가 있다.

Kroeger [19]는 Fig. 5.27과 같은 방법을 고안해 냈는데, 이는 유체가 흐르는 관은 얇은벽의 낮은 열전도도의 물질을 사용해 축방향 열전도를 감소시키고, 이웃하는 관을 높은 열전도의 물질로 간격을 두고 연결시킴으로써 유체간 열전달이 잘 이루어지도록 하였다.

### 4.3.3 Core Pressure drop

관을 통과하면서 압력이 떨어지게 되면, 팽창할 때의 압력이 낮아지므로 그만큼 냉동용량이 줄어드는 효과를 가져온다. 이 압력강하는 입·출구에서의 영향은 그리 크지 않고 마찰에 의한 영향이 크다. 또한 속도, 면적, 표면의 상태 등에 의존하고 있으므로 열전달을 증가시키고자 하면 불가피하게 마찰에 의한 압력강하는 커지는 효과를 가져오게 된다. 특히 액체간의 열교환기에서는 이 요인이 중요하지 않지만, 기체와 같은 낮은 밀도의 유체일 경우는 마찰 특성이 열전달 특성 만큼이나 중요하다 할 수 있겠다.

대략적인 압력강하를 구할 수 있는 식은 다음과 같다.

$$\frac{\Delta p}{p_1} = \frac{G^2 v_1}{2g_c p_1} \left[ (K_c + 1 - \sigma^2) + 2 \left( \frac{v_2}{v_1} - 1 \right) + \left( f \frac{A}{A_c} \frac{v_m}{v_1} \right) - (1 - \sigma^2 - K_e) \left( \frac{v_2}{v_1} \right) \right]$$

entrance	flow	core	exit
effect	acceleration	friction	effect
			.....(5.48)

$K_c, K_e$  : entrance and exit loss coefficient

$\sigma$  : ratio of free flow to frontal area

대부분 입, 출구 영향은 그리 크지 않고 core friction항이 가장 큰 영향을 미친다.

### 4.3.4 외부로부터의 열전달 영향

외부로부터의 열전달이 열교환기 성능에 미치는 영향은 Bar-ron [20]에 의해서 연구되었다. 그는 외부 열전달 양을 나타내주는

thermal conductance ratio  $R$ 을 정의하여  $R$ 의 변화에 따른 열교환기의 성능을 비교 검토하였다.

$$R = \frac{U_o A_o}{UA} \dots\dots\dots(5.49)$$

하첨자  $o$ 는 외부와 열교환이 있는 경우의 값

Fig. 5.28은  $R$ 의 변화에 따른 온도분포를 보여주고 있는데,  $R = 0$ 인 경우보다 고온, 저온 유체온도가 모두 증가하게 되며, 심지어  $R = 10$ 일 경우에는 고온유체가 입구보다 더 가열되는 현상까지도 생김을 알 수 있다. Fig. 5.29은 effectiveness가  $R = 0$ 일 때는 0.9에서  $R = 0.1$ 일 경우 0.68까지 떨어짐을 보여주고 있다. 따라서 외부로부터의 열전달을 차단하는 철저한 단열이 필요하다고 하겠다.

## 제 5 절 재생열교환기 (Regenerative heat exchanger, regenerator)

재생열교환기에 대해서는 한국과학기술연구원의 연구보고서인 「열유체 응용기기에 관한 기초 연구」[8]에 상세히 기록되어 있으므로 본 절에서는 요약해서 수록하였다.

### 5.1 정 의

재생열교환기란 하나의 통로를 통하여 고온의 유체와 저온의

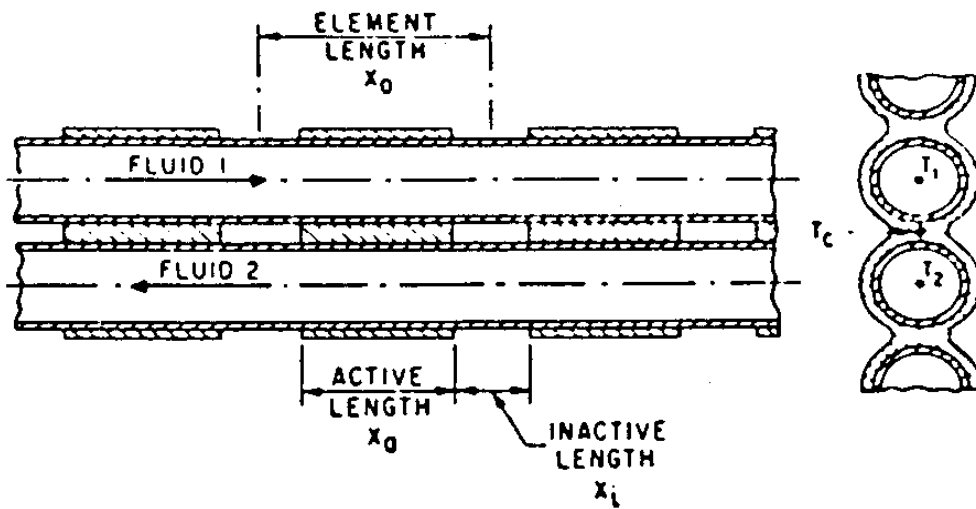


Fig. 5.27 Heat exchanger geometry to counter axial heat conduction

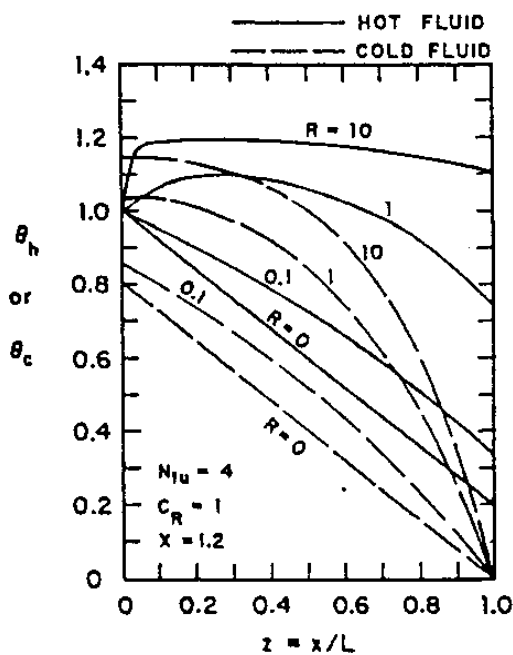


Fig. 5.28 Temperature distribution for heat transfer from ambient to hot fluid

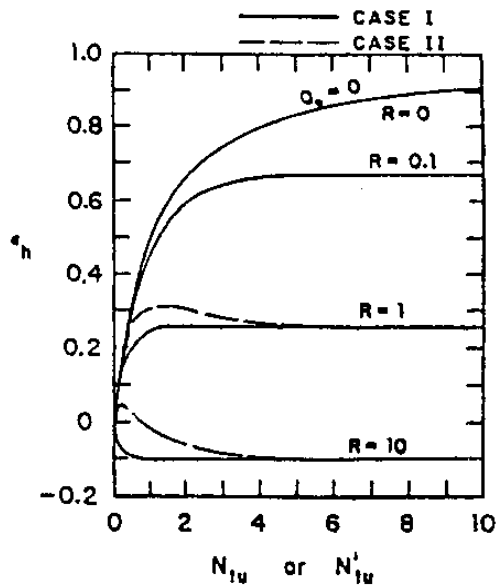


Fig. 5.29 Effect of heat transfer from ambient on the effectiveness of heat exchanger

유체가 교대로 흐르는 열교환기의 한 형태로서 일반적인 열교환기인 recuperator와 구별되는 열교환기이다.

Recuperative type 열교환기는 고온유체와 저온유체가 각각 다른 통로를 통하여 동시에 유동하면서 열을 전달하는 일반적인 열교환기를 의미한다.

재생기는 recuperative type과 비교해서 다음과 같은 장점을 갖고 있다.

- 값싸고 매우 작게 세분된 재료를 사용함으로써 매우 큰 열전달 면적을 쉽게 얻을 수 있다.
- 제작과 조립이 비교적 간단하고 같은 용량의 일반적인 열교환기인 recuperative type의 열교환기보다는 경제적이다.
- 주기적으로 유동의 방향이 바뀌므로 자정(self-cleaning)효과가 있다.

단점은 다음과 같다.

- 유동이 흐름의 변화와 누설에 의해서 고온유체와 저온유체의 혼합이 불가피하다.
- 동적재생기(dynamic type exchangers)의 경우에는 밀봉에서의 누설이 많고, 특히 고온과 저온유체간의 압력차가 클 경우에는 누설이 특히 심각하다.

## 5.2 재생기의 종류 및 작동원리

재생기(regenerator)는 일반적으로 동적 재생기(Dynamic regenerator)와 정적재생기(static regenerator)로 대별된다.[21]

### 5.2.1 동적 재생열교환기 (Dynamic regenerative Exchangers)

일반적으로 동적재생기는 고온유체와 저온유체가 서로 이웃하여 반대방향으로 주기적으로 덕트내에서 흘러가며 그 중간에 porous matrix가 축에 부착되어 비교적 저속으로 회전하면서 열교환을 하도록 되어 있다. (Fig. 5.30)

고온유체와 저온유체가 주기적으로 흐르기 때문에 재생기내의 Porous matrix가 고온유체에 의해서는 가열되어 축열을 하며 저온유체가 흐를때에는 냉각되어 방열을 하므로 결과적으로는 고온유체에서 저온유체로 열이동이 생기는 것으로 해석할 수 있다.

동적재생기는 구동부분이 있으므로 밀봉(seal)장치의 설계에 많은 주위가 필요하다. 특히 고온 및 저온유체간의 압력차가 매우 클 경우에는 밀봉장치를 통한 유체의 누설이 매우 중요하다. 즉 한 유체에서 다른 유체로 유체가 유동할 때 porous matrix 부분에 있던 유체는 주된 유체의 흐름으로 유동하므로 특히 유체간의 압력차가 크고 고속으로 회전할 때 이월손실(carryover loss)이 매우 커져서 성능에 많은 영향을 미친다. 따라서 Claude System 또는 Joule-Thomson system 같은 극저온시스템에서는 압력차가 크므로 동적 재생기는 사용되고 있지 않다.

### 5.2.2 정적재생열교환기 (Static Regenerative Exchangers)

Fig. 5.30 [22]에서 처럼 두개의 같은 matrices를 설치하여 주기적으로 고온유체와 저온유체가 흐르므로 matrices에 열을 축열하였다가 방열하는 열교환기로서 움직이는 부분이 없다는 장점이 있다.

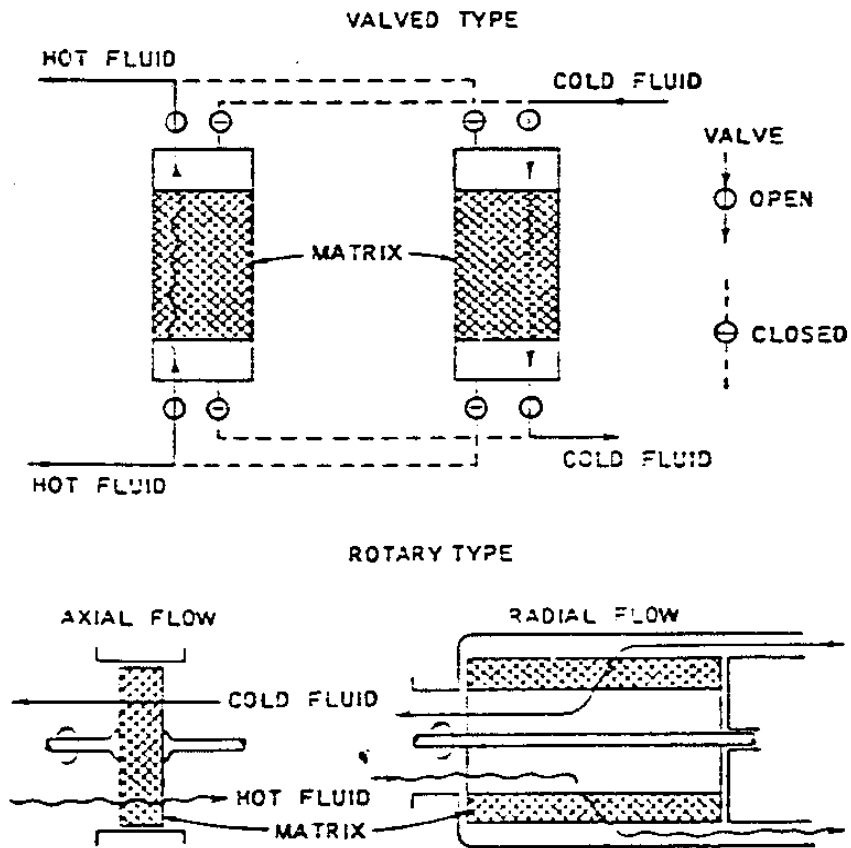


Fig 5.30 The static (valved) and dynamic (rotary) types of regenerator

### 5.3 재생기의 구조와 형상

재생기는 재생열교환기 외통 (shell), 충전재료 (matrix)와 충전가스로 구성되어 있다. 충전재료의 구조와 형태에 따라 Table 5.3 과 같이 나누어 진다.

Table 5.3 Type of regenerators

구 조	형 상
Packed bed type (Conventional type)	sphere bed type tube type wool type cylindrical bar type stacked screen type disk type
Annulus type (Gap type)	straw type foil type plate type

#### 5.4 재생기의 재질

재생기의 충전재료가 구비해야 할 조건으로는 아래와 같다.

- (표면적/체적)비가 클것
- 열용량이 클것
- 작동매체가스의 유동방향으로 열전도도가 작을 것
- 가공이 용이하고 취급이 간편할 것

상기 사항을 만족하는 재질의 종류는 아래와 같다.

##### ○ 금속 matrix

- stainless steel : 상온에서 40K까지 사용
- bronze : 상온에서 40K까지 사용
- copper
- lead : 저온, 15K 정도까지 사용



- mild steel
- super conductor : NbTi, Nb<sub>3</sub>Sn, V<sub>3</sub>Ga, Nb<sub>3</sub>Al, Nb<sub>3</sub>Ge

Nb<sub>3</sub>(AlGe), PbMo<sub>5</sub>S<sub>6</sub>, 15K이하에서 사용

○ 비금속 matrix

G-10 fiber glass-epoxy : 열전도가 작고 가공이 용이

Kao wool

glass fiber

silica wool

drinking straw

sponge

Europium surfide

### 5.5 재생기의 효율

재생기의 성능을 향상시키기 위해서는 재생기의 구조와 형상이 사용범위에서 최적이 되도록 설계 및 제작을 해야 한다. 최적 상태를 알기 위해서는 재생기의 내부에서의 유동해석이 선행되어야 하며 이에 따른 열전달계수 등을 구해야 한다.

효율에 영향을 주는 변수는 재질 및 작동매체에 의해 형상 즉 유동의 단면적, 충전재료의 길이, 수력반경, porosity이다.

그밖에 재생기내의 간극체적 등도 재생기의 효율에 영향을 미치는 변수이다.

상세한 것은 참고문헌[8]을 참조하기 바란다.

## 제 6 장 수소 액화 시스템의 예비 설계 분석

가스 상태로 생성된 수소는 수송과 저장이 용이하도록 액화를 시키게 된다. 현재 액체 질소를 이용한 예냉 방식이 상업적으로 이용되고 있고, 질소는 공기의 분리 (air separation)에 의해 얻어진다.

수소액화 플랜트의 용량은 약 15~250t/day (TPD) 범위이며, 약 10~15TPD보다 용량이 적은 플랜트는 경제성이 없고, 250TPD보다 큰 플랜트는 multiple modules이 사용된다.[23]

특히 O-H<sub>2</sub>에서 P-H<sub>2</sub>로의 변환시 발생하는 변환열은 수소의 저장 손실을 유발하게 되며, 이러한 변환열은 reservoir속의 액체 수소를 1일 경과시 18%, 일주일 경과시 50% 정도 증발시킨다. [24] 또한 이러한 변환은 매우 느리게 발생하며, 변환이 완전히 이루어지는데 수 주일이 소요된다.[25] 따라서 변환 반응을 촉진시키며, 생성된 액체수소를 95% 이상의 P-H<sub>2</sub>로 변환시키기 위해 촉매 공정을 거치게 된다.

### 제 1 절 전체 시스템

Fig 6.1은 수소 액화기 전체 시스템의 flow diagram이다.[24] 수소 액화 시스템은 크게 2개의 시스템으로 나누어지며, 하나는 수소가스를 등엔탈피 팽창시키기 전에 maximum inversion tempera-

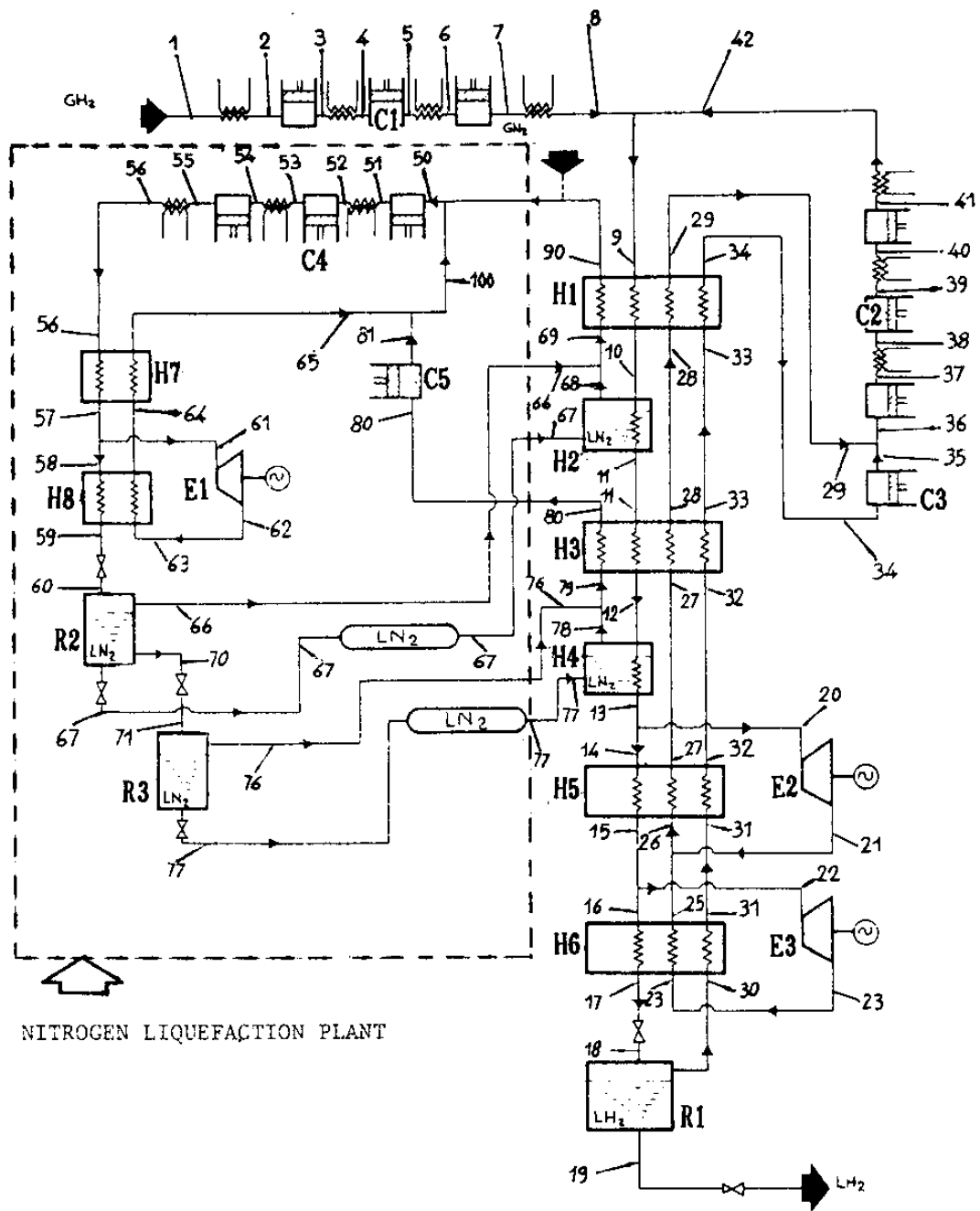


Fig 6.1 Flow diagram of hydrogen liquefaction system.

ture 아래로 예냉시키기 위해 질소를 액화시키는 질소 액화 시스템이며, 또 하나는 팽창기를 통한 온도 강하 및 expansion valve를 통하여 최종적으로 액체 수소를 생성시키는 Claude system으로 구성되어 있다.

실제 수소 액화 플랜트에는 수소 가스를 예냉하고 난 후의 고온의 질소 가스는 질소 냉동기(nitrogen refrigerator)로 되돌아가는 사이클(recycled)을 이루며, 질소의 손실을 보충하기 위해 air separation plant가 마련되어 있다.

압축기는 수소액화기에서 오일이 오염 문제를 해결하기 위해 gas lubricated bearing을 장착한 원심압축기(centrifugal compressor)가 개발되어 유지가 간편해졌다. 압축기는 고압을 생성키 위해 여러대를 직렬로 연결하고, 그 사이사이에 cooling 시스템을 장착하게 된다.

팽창기에서의 수소 가스 팽창은 매우 낮은 온도에서 발생하므로 체적 유량이 적고, 따라서 단면(cross section)이 작다. 임펠러를 떠나는 가스의 속도는 엔탈피 감소와 관계가 있으며, 효율을 좋게하기 위해서는 impeller의 원주 속도가 커야하므로 크기는 작되 rpm이 커야 한다. 정상 작동시 베어링 시스템은 고온 가스와 저온 가스의 혼합을 방지하기 위해 가스의 유입을 막아야하며, 저온에서 마찰 감소와 온도의 영향을 적게 받는 gas bearing과 magnetic bearing등이 사용된다.

Brazed aluminium heat exchanger는 고효율(열교환을 하는 두 유체사이의 매우 작은 온도차)이며 작은 압력 강하를 보인다.

## 제 2 절 수소 액화 시스템

### 2.1 개 요

300°K, 1atm (101.33Kpa) 상태의 수소가스는 1~8을 거치면서 압축, 냉각을 반복하게 되는데, 냉각은 압축으로 인해 상승된 수소가스의 온도를 강하시키기 위해서이다. 8번을 통과하는 수소가스는 압력이 4,053.2Kpa이며 온도는 190°K이다. 여기서 다시 회수되는 수소가스(42)와 만나게 되고, 이렇게 만난 수소가스는 H1에서 질소가스(GN<sub>2</sub>)와 차가운 수소가스(GH<sub>2</sub>)에 의해 냉각, 다시 H2에서 액체 질소(LN<sub>2</sub>) bath에서 냉각되는 예냉과정을 H4까지 거치며 69°K로 온도가 강해진다. 여기서 20.5% (M')는 팽창기(E2)로 가서 등엔트로피 팽창과정을 거치면서 압력은 253.3Kpa, 온도는 26°K 강하되어서 H5에서 나머지 79.5%의 수소가스를 42°K로 냉각시킨다. 또 다시 49.5% (M'')의 GH<sub>2</sub>가 팽창기(E3)에서 등엔트로피 팽창을 하여 압력은 253.3Kpa, 온도는 20°K로 강하되어 H6에서 최종적인 냉각을 시켜 나머지 30%의 GH<sub>2</sub>를 27°K로 강하시키고, 이렇게 강해진 GH<sub>2</sub>는 J-T valve를 거치면서 등엔탈피 팽창을 하여 압력 101.33Kpa 온도 20°K가 되며 이때 생성된 24%의 액체수소(LH<sub>2</sub>)는 19를 거쳐 storage tank로 가게되며 나머지 6%의 GH<sub>2</sub>는 다시 H6, H5, H3 및 H1을 거치면서 유입되는 GH<sub>2</sub>를 냉각시키고 압축되면서(35) 압력 253.3Kpa, 온도 196°K로 된다. 이 상태에서 팽창기 E2와 E3를 통과하고 return되는 70% (M' + M'')의 GH<sub>2</sub>와 만나 압력 4,053.2Kpa, 온도 190°K로 되어 8과 동일한 상태가

되어 완전한 cycle을 이루게 된다. Table 6.1 [24]은 액화계수 (liquefaction coefficient)가  $a = 0.24$ 일때의 각 지점에서의 상태를 나타낸 것이다.

## 2.2 수소 압축 소요일 (hydrogen compression work requirement)

Claude system에서 액체 수소를 얻기 위한 압축일은 Fig 6.1에서 보듯이 C1, C2 및 C3에서 얻게 되고, 또한 팽창기 E2, E3에서 필요 동력의 일부를 얻게 된다. 압축과정은 polytropic 과정이며 과정중의 온도와 압력의 관계는

$$\frac{T_2}{T_1} = \left( \frac{P_2}{P_1} \right)^{(n-1)/n} \dots\dots\dots(6.1)$$

이며, 엔탈피 변화 ( $\Delta H$ )는

$$\Delta H = GC_p(T_2 - T_1) \dots\dots\dots(6.2)$$

된다. 따라서 식(6.1)의 관계를 이용하여 식(6.2)를 변형시키면

$$\Delta H = GC_p T_1 \left[ \left( \frac{P_2}{P_1} \right)^{(n-1)/n} - 1 \right] \dots\dots\dots(6.3)$$

이 된다.

압축기의 효율은 0.79이며 polytropic 지수  $n$ 은 1.383이다.

### ① C1에서의 work requirement

C1은 3단계 (three stage)로 이루어져 있으며 최종적으로 101.

Table 6.1 Conditions for each point of Claude system  
in Fig 6.1

STATION	FLUID	WEIGHT N	PRESSURE kPa	TEMPERATURE K	ENTHALPY kJ/N
1	GH <sub>2</sub>	0.24	101.33	300	432.7
2	"	"	"	180	261.7
3	"	"	390.1	262	377.2
4	"	"	"	190	275.6
5	"	"	1 256.5	263	379.1
6	"	"	"	190	275.4
7	"	"	4 053.2	263	379.5
8	"	"	"	190	276.7
9	"	1	"	"	274.5
10	"	1	"	120	180.6
11	"	1	"	88	140.6
12	"	1	"	78	127.5
13	"	1	"	69	115.3
14	"	0.795	"	"	"
15	"	"	"	42	77.3
16	"	0.3	"	"	"
17	"	"	"	27	36.6
18	"	"	101.33	20	"
19	"	0.24	"	"	27.5
20	"	0.205	4 053.2	69	115.3
21	"	"	253.3	26	79.4
22	"	0.495	4 053.2	42	77.3
23	"	"	253.3	20	55.5
25	"	"	"	29	79.4
26	"	0.7	"	26	"
27	"	"	"	64	122.3
28	"	"	"	78	138.3
29	"	"	"	152	228.8
30	"	0.06	101.33	20	75.0
31	"	"	"	26	81.3
32	"	"	"	64	123.2
33	"	"	"	78	138.9
34	"	"	"	152	228.8
35	"	"	253.3	196	289.2
36	"	0.76	"	155	233.8
37	"	"	1 033.6	224	330.8
38	"	"	"	190	288.4
39	"	"	2 046.9	230	338.6
40	"	"	"	190	288.4
41	"	"	4 053.2	230	346.5
42	"	"	"	190	280.9

33Kpa에서 4,053Kpa로 압축된다. 초기 온도는 180° K이다. 3단계로 이루어져 있으므로 단계별 평균 압축비 (partial compression ratio)를 구하면

$$\rho = \sqrt[3]{(4053/101.33)} = 3.42$$

따라서 압축일  $W_{C1}$ 은

$$\begin{aligned} W_{C1} &= (0.24) (1.411) (180) (3) [(3.42)^{0.383/1.383} - 1] / (0.79) \\ &= 93.9 \text{ (KJ)} \end{aligned}$$

② C2에서의 work requirement

C2를 지나면서 253.3Kpa에서 4,053Kpa로 압축되며 여기도 3 단계로 이루어졌다. 초기온도는 155° K이며 평균압축비는 2.52이다.

$$W_{C2} = 179.74 \text{ KJ}$$

③ C3에서의 work requirement

C3를 지나면서 압력은 101.33Kpa에서 253.3Kpa로 상승한다. 초기온도는 150° K이고 평균 압력비는 2.5이다.

$$W_{C3} = 4.47 \text{ KJ}$$

④ E2에서의 회수 일

팽창기 E2를 지나면서 압력은 4,053Kpa에서 253.3Kpa로 강하하고, 온도는 69° K에서 26° K로 강하한다. 팽창기 효율은 0.84이다.



$$W_{E2} = GC_p T_1 \left[ 1 - \left( \frac{P_2}{P_1} \right)^{(n-1/n)} \right] \eta_e$$

$$= 6.82 \text{KJ} \quad \dots\dots\dots(6.4)$$

⑤ E3에서의 회수 일

팽창기 E3를 지나면서 압력은 4,053Kpa에서 253.3Kpa로 강하하고, 온도는 42°K에서 20°K로 강하한다. 팽창기 효율은 0.72이다.

$$W_{E3} = 8.76 \text{KJ}$$

따라서 액화계수가 0.24인 Claude system에서 액체수소 1N을 생산하기 위해 필요한 압축일은,

$$(W_{C1} + W_{C2} + W_{C3} - W_{E2} - W_{E3}) / 0.24 = 1.094 \text{MJ} / \text{N} - \text{LH}_2$$

이다.

### 제3절 질소 액화 시스템

#### 3.1 개 요

질소 액화 시스템 (nitrogen liquefaction system)은 101.33Kpa, 180°K 상태에서 압축·냉각을 거치며 4,053.3Kpa, 190°K가 되고 H7을 거치면서 143°K로 냉각된다. 여기서 75%는 팽창기(E1)를 통하여 등엔트로피 팽창을 하여 101.33Kpa, 77°K 상태가 되어 나머지 25%의 GN<sub>2</sub>를 H8에서 97°K로 냉각을 시킨다. 이렇게 냉각된 GN<sub>2</sub>는 J-T valve를 통하여 101.33Kpa, 77°K로 냉각이 되며,

reservoir R2, R3를 통과한 LN<sub>2</sub>는 GH<sub>2</sub>의 예냉에 사용되고 이 과정에서 증발된 GN<sub>2</sub>는 다시 cycle을 반복하게 된다. 이러한 과정중에 누설된 GN<sub>2</sub>는 air separation plant를 통하여 생산된 GN<sub>2</sub>를 보충하게 된다. Table 6.2[24]는 Fig 6.1에 있는 질소 액화 시스템의 각 지점에서의 상태를 나타낸 것이다.

### 3.2 질소 압축 소요일 (nitrogen compression work requirement)

질소 액화 시스템에서도 Claude system과 같이 액체 질소를 얻기 위한 압축일은 C4와 C5에서 얻게 되고, 팽창기 E1에서 필요 동력의 일부를 얻게 된다.

#### ① C4에서의 work requirement

C4는 3단계로 이루어졌으며 최동적으로 101.33Kpa에서 4,053Kpa로 압력이 상승하고 초기온도는 180°K이다. 압축기 효율은 0.79, 폴리트로픽 지수  $n = 1.43$ 이다.

단계별 평균 압력비는

$$\rho = \sqrt[3]{(4053)/(101.33)} = 3.42$$

$$W_{c4} = 31.19 \text{ KJ/N - GN}_2$$

여기서, 수소 가스의 예냉에 필요한 액체 질소의 양은 전체의 20.5%이고 여기에 소요되는 동력이 수소가스를 액화 시키는데 사용되므로 액화 질소(LN<sub>2</sub>)로 바꾸면,

$$W'_{c4} = 31.19/0.205 = 152.15 \text{ KJ/N - LN}_2 \text{ 이 된다.}$$

Table 6.2 Conditions for each point of nitrogen  
 liquetaction system in Fig 6.1

STATION	FLUID	WEIGHT N	PRESSURE kPa	TEMPERATURE K	ENTHALPY kJ/N
50	GN <sub>2</sub>	11.687	101.33	180	45.1
51	"	"	385.00	270	128.3
52	"	"	"	190	108.2
53	"	"	1 256.5	270	127.4
54	"	"	"	190	107.0
55	"	"	4 053.3	270	126.5
56	"	"	"	190	44.0
57	"	"	"	143	37.3
58	"	2.922	"	"	"
59	"	"	"	97	36.1
60	"	"	101.33	77	17.3
61	"	8.765	4 053.2	143	37.3
62	"	"	101.33	77	29.5
63	"	"	"	"	"
64	"	"	"	97	36.1
65	"	"	"	180	44.1
66	"	0.486	"	77	77.6
67	LN <sub>2</sub>	1.946	"	"	12.8
68	GN <sub>2</sub>	"	"	"	33.1
69	"	2.432	"	"	"
70	LN <sub>2</sub>	0.489	"	"	12.8
71	"	"	12.65	63	28.1
76	GN <sub>2</sub>	0.035	"	"	76.7
77	LN <sub>2</sub>	0.454	"	"	23.0
78	GN <sub>2</sub>	"	"	"	32.7
79	"	0.489	"	"	"
80	"	"	"	"	35.3
81	"	"	101.33	180	44.1
90	"	2.432	"	"	"
100	"	9.255	"	"	"

② C5 및 E1에서의 일

C5는 압력이 12.65Kpa에서 101.33Kpa로 상승하게 되고 이때의 소요일  $W_{C5}$ 는 36.54 KJ/N-LN<sub>2</sub>이다. E1에서의 회수일  $W_{E1}$ 은, 압력이 4053.2Kpa에서 101.33Kpa로 변하므로, 36.55 KJ/N-LN<sub>2</sub>이다.

③ LH<sub>2</sub>와 LN<sub>2</sub>와의 관계

1N의 LH<sub>2</sub>를 생산하기 위한 GH<sub>2</sub>의 예냉에 필요한 LN<sub>2</sub>는 Fig 6.1 및 Table 6.1, 6.2에서 그 관계를 구할 수 있다. LH<sub>2</sub> 0.24를 생산하기 위해 소비되는 LN<sub>2</sub>의 양은 H2에서 1.946N이고, H4에서 0.454N이다.

따라서, LH<sub>2</sub>와 LN<sub>2</sub>의 관계는,

$$(1.946 + 0.454) / 0.24 = 10 \text{ N-LN}_2 / \text{N-LH}_2$$

가 된다.

그러므로  $W_{C4}$ ,  $W_{C5}$  및  $W_{E1}$ 을 LH<sub>2</sub>로 변환하면 LH<sub>2</sub> 1N을 생산하기 위한 질소액화 시스템의 소요일은 1.521 MJ/N-LH<sub>2</sub>이다.

전체 시스템에서 소요되는 일은 Claude system에서의 소비일 1.094 MJ/N-LH<sub>2</sub>와 질소 액화 시스템에서의 소비일 1.521 MJ/N-LH<sub>2</sub>의 합이 되며, 이외에 질소와 수소가스의 예냉에 필요한 R-22가 소비한 일 및 ortho-para 변환에 필요한 다른 질소의 압축에 소요되는 일 [24] 은 181 KJ/N-LH<sub>2</sub>이다. 그러므로 전체 시스템의 소비일은 2.796 MJ/N-LH<sub>2</sub>가 된다.

## 제7장 결 론

초저온을 이용한 수소 저장 기술 개발을 위한 제 1차년도 연구 결과를 요약하면 다음과 같다.

1. 수소 액화 기술의 기본이 되는 초저온 기술의 전반적인 내용을 조사·정리하여 이 기술에 대한 기초 자료를 마련하였다.
2. 수소의 독특한 특성인  $O-H_2$ 와  $P-H_2$ 의 성질을 파악하여 설계 기초자료를 제공하였다.
3. 수소 액화 시스템의 종류별 사이클 해석 및 작동 원리를 분석하여 수소액화기 개발에 기본 자료를 제시하였다.
4. 수소 액화기의 주 구성요소들에 관한 특성 파악을 통해 수소 액화기 설계·제작시 필요한 기술적 자료를 제공하였다.
5. 질소 액화 시스템을 예냉시스템으로 하는 Claude 수소 액화 시스템에 대한 예비적 시스템 분석을 통하여 기본적 개념 설계를 시도하였다.
6. Para-hydrogen의 T-S diagram과 공기를 작동유체로 한 액화시스템의 종류별 성능 비교를 부록에 실었다.

## 참 고 문 헌

- [ 1 ] Randall F. Barron, Cryogenic Systems, Oxford University Press, 1985.
- [ 2 ] Graham Walker, Cryocooler Part 1 : Fundamentals, Plenum Press, 1983.
- [ 3 ] Graham Walker, Cryocooler Part 2 : Applications, Plenum Press, 1983.
- [ 4 ] B. A. Hands, Cryogenic Engineering, Academic Press, 1986.
- [ 5 ] Marshall Sittig, Cryogenics, D. Van Nostrand Company, Inc., 1963.
- [ 6 ] Heinz P. Bloch, Joseph A. Cameron, et al., Compressors and Expanders, Marcel Dekker Inc., 1982
- [ 7 ] 극저온용 냉동기 개발, 한국과학기술연구원 연구보고서, N552-3609-2, 1989.
- [ 8 ] 열유체응용기기에 관한 기초연구, 한국과학기술원 연구보고서, BS2E808 (1-41-3260-2), 1988.4, PP61-149.
- [ 9 ] ASHRAE Handbook 1983 Equipment, Ch.12.
- [10] W. B. Gosney, Principle of Refrigeration, PP50-86, 1982.
- [11] H. Sixsmith, A pair of miniature Helium expansion turbines, Adv. in Cryo. Eng., Vol 27, PP649-655, 1981.
- [12] L. C. Kun, Efficiency of low-temperature expansion machines,

- Adv. in Cryo. Eng., Vol 10, PP433–440, 1964.
- [13] Graham Walker, Joule–Thomson apparatus with temperature sensitive annular Expansion passageway, United States Patent, No. 4,631,928, 1986.
- [14] Robert L. Berry, Throttling valve employing the Joule–Thomson effect, United States Patent, No. 3,457,730, 1969.
- [15] Rene D. M. Albagnac, Device for regulating a Joule–Thomson effect refrigerator, United States Patent, No. 4,419,867, 1983.
- [16] David Neil Campbell, Cooling apparatus employing the Joule–Thomson effect, United States Patent, No. 3,517,525, 1970.
- [17] Eugene W. Peterson, Temperature sensitive valve arrangement, United State Patent, No. 381,770, 1970.
- [18] K. W. Cowans, A countercurrent heat exchanger that compensates automatically for maldistribution of flow in parallel channels, Adv. in Cryo. Eng., Vol 19, PP437–444, 1973.
- [19] P. G. Kroeger, Plated-tube heat exchanger : Analytical investigation of a new surface concept, Adv. in Cryo.Eng., Vol 12, PP340–351, 1966.
- [20] Randall F. Barron, Effect of heat transfer from ambient on cryogenic heat exchanger performance, Adv. in Cryo. Eng., Vol 29, PP265–272, 1983.
- [21] Helmuth Hausen, Heat Transfer in Counterflow, Parallel Flow and Cross Flow, McGraw Hill, 1983.

- [22] W. M. Kays and A. L. London, Compact Heat Exchangers, 3rd Edition, McGraw-Hill, 1984.
- [23] Edited by K. D. Williamson, Jr., Frederick J. Edeskety, Recent Developments in Hydrogen Technology, CRC Press, Vol II, PP11~13, 1986.
- [24] D. Dini and L. Martorano, Design of Optimized Large and Small size Hydrogen Liquefaction Plants, Hydrogen Energy Progress, Pergamon Press, Vol 4, PP2393-2421, 1981.
- [25] G. G. Haselden, Cryogenic Fundamentals, Academic Press, PP59-72, 1971.
- [26] Sunil Sarangi, Cryogenic Storage of Hydrogen, Progress in Hydrogen Energy, D. Reidal Publishing Company PP123-132, 1987.
- [27] R. F. Barron, Liquefaction Cycles for Cryogens, Adv. in Cryo. Eng., Vol 17, PP20-36, 1970.



# 부 록

## 1. Para-hydrogen의 T-S 선도

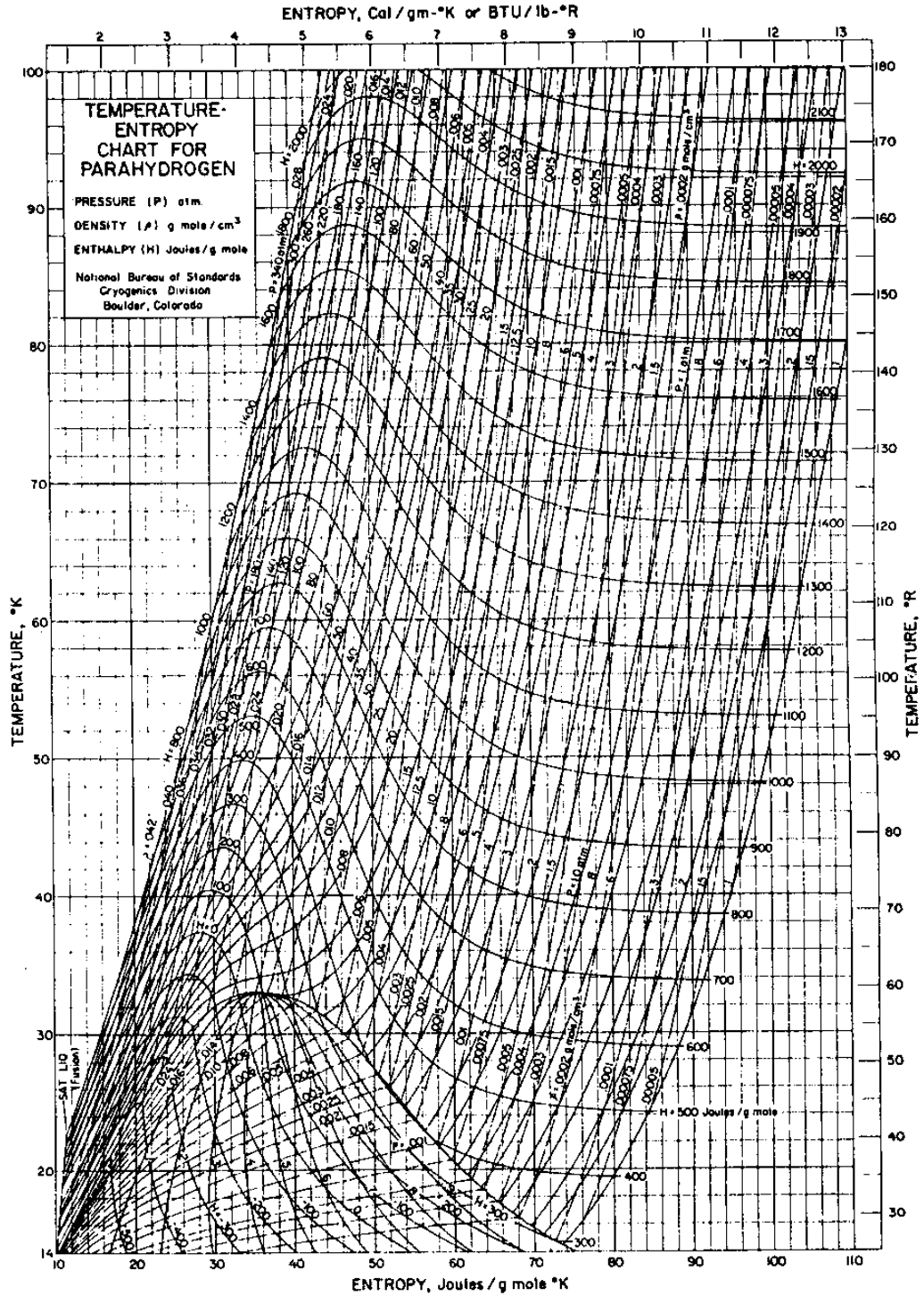


Fig. A.1. Temperature-Entropy diagram for parahydrogen

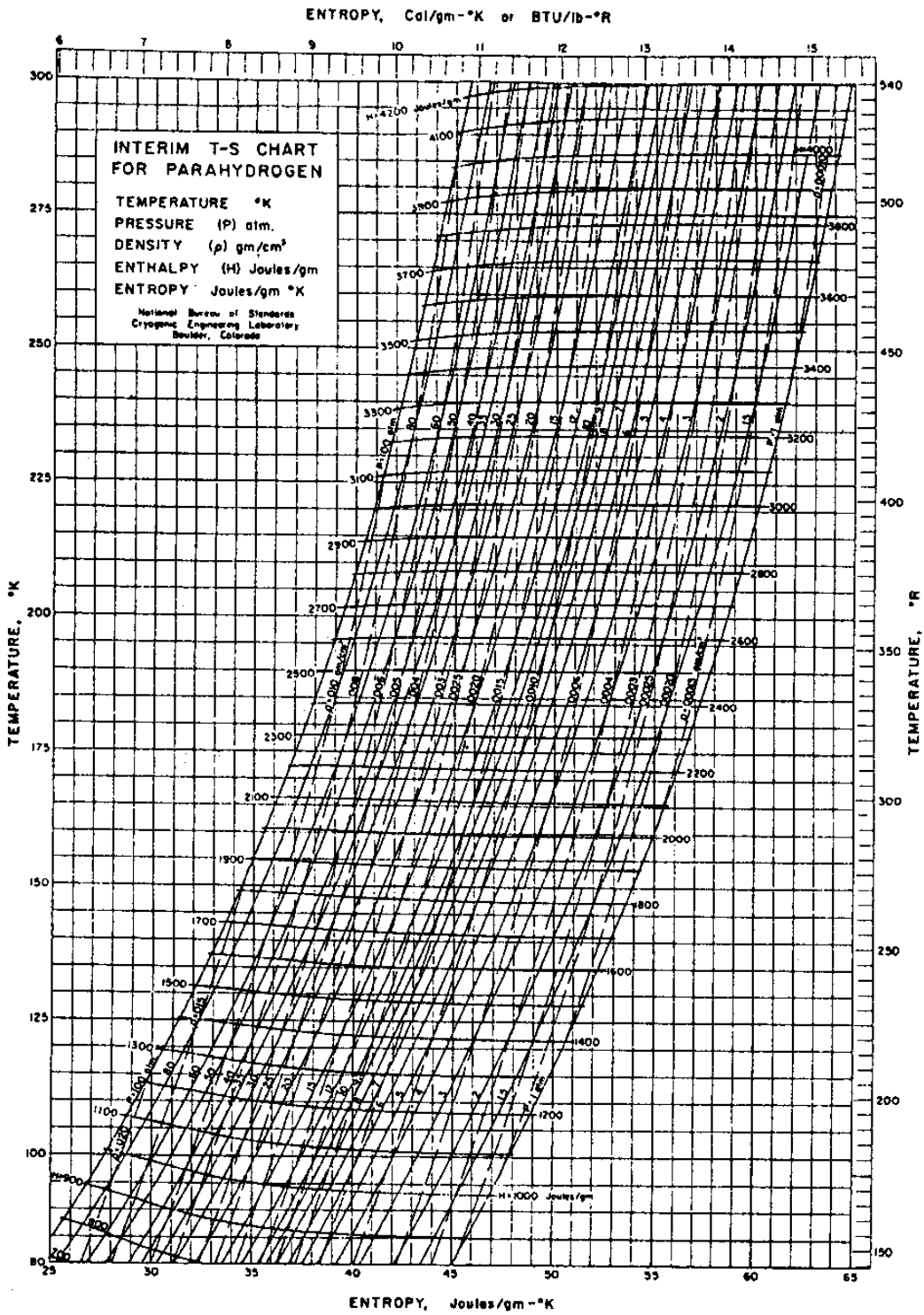


Fig A.1. Temperature-Entropy diagram for para-hydrogen(continued)

## 2. 액화시스템의 성능 비교

Table A.1. Comparison of liquefaction systems using air as the working fluid with  $T_1 = 300 \text{ K}$  ( $80^\circ\text{F}$ ) and  $p_1 = 101.3 \text{ kPa}$  (1 atm or 14.7 psia)

Air liquefaction system	Liquid yield $y = \dot{m}_f/\dot{m}$	Work per unit mass liquefied, $-W/\dot{m}_f$		Figure of merit
		kJ/kg	Btu/lb <sub>m</sub>	
1. Ideal reversible system	1.000	738.9	317.7	1.000
2. Linde-Hampson system, $p_2 = 20.27 \text{ MPa}$ (200 atm), $\eta_c = 100\%$ , $\epsilon = 1.0$	0.079	5739	2467	0.129
3. Linde-Hampson system, $p_2 = 20.27 \text{ MPa}$ (200 atm), $\eta_c = 70\%$ , $\epsilon = 0.965$	0.062	10 573	4544	0.070
4. Linde-Hampson system, observed (Ruhemann 1949)	...	10 327	4440	0.070
5. Precooled Linde-Hampson system, $p_2 = 20.27 \text{ MPa}$ (200 atm), $T_3 = -35^\circ\text{C}$ ( $-31^\circ\text{F}$ ), $\eta_c = 100\%$ , $\epsilon = 1.0$	0.158	2928	1259	0.251
6. Precooled Linde-Hampson system, $p_2 = 20.27 \text{ MPa}$ (200 atm), $T_3 = -35^\circ\text{C}$ ( $-31^\circ\text{F}$ ), $\eta_c = 70\%$ , $\epsilon = 0.965$	0.143	4691	2017	0.158
7. Precooled Linde-Hampson system, observed (Ruhemann 1949)	...	5582	2400	0.129
8. Linde dual-pressure system, $p_2 = 6.08 \text{ MPa}$ (60 atm), $p_3 = 20.27 \text{ MPa}$ (200 atm), $i = 0.80$ , $\eta_c = 100\%$ , $\epsilon = 1.00$	0.057	3056	1314	0.242
9. Linde dual-pressure system, $p_2 = 6.08 \text{ MPa}$ (60 atm), $p_3 = 20.27 \text{ MPa}$ (200 atm), $i = 0.80$ , $\eta_c = 70\%$ , $\epsilon = 0.965$	0.039	6535	2809	0.113
10. Linde dual-pressure system, observed (Ruhemann 1949)	...	6350	2730	0.113
11. Linde dual-pressure system, precooled to $-45^\circ\text{C}$ ( $-50^\circ\text{F}$ ), observed (Ruhemann 1949)	...	3582	1540	0.201
12. Claude system, $p_2 = 4.05 \text{ MPa}$ (40 atm), $x = \dot{m}_d/\dot{m} = 0.70$ , $\eta_c = \eta_e = 100\%$ , $\epsilon = 1.00$	0.262	815	350	0.907
13. Claude system, $p_2 = 4.05 \text{ MPa}$ (40 atm), $x = \dot{m}_d/\dot{m} = 0.70$ , $\eta_c = 70\%$ , $\eta_{ad} = 80\%$ , $\eta_{e,m} = 90\%$ , $\epsilon = 0.965$	0.198	1906	819	0.388
14. Claude system, observed (Ruhemann 1949)	...	3582	1540	0.201
15. Heylandt system, $p_2 = 20.27 \text{ MPa}$ (200 atm), $x = 0.60$ , $\eta_c = \eta_e = 100\%$ , $\epsilon = 1.00$	0.377	873	275	0.846
16. Heylandt system, $p_2 = 20.27 \text{ MPa}$ (200 atm), $x = 0.60$ , $\eta_c = 70\%$ , $\eta_{ad} = 80\%$ , $\eta_{e,m} = 90\%$ , $\epsilon = 0.965$	0.305	1839	791	0.402
17. Heylandt system, observed (Ruhemann 1949)	...	3326	1430	0.216
18. Cascade system, observed (Ball 1954)	...	3256	1400	0.221

## 주 의

1. 이 보고서는 과학기술처에서 시행한 특정연구개발사업의 연구보고서이다.
2. 이 연구개발내용을 대외적으로 발표할 때에는 반드시 과학기술처에서 시행한 특정연구개발사업의 연구결과임을 밝혀야 한다.