

공기와 이산화탄소 가스에 수분공급을 위한 연구

이택홍^{1†} · 박태성¹ · 김태완¹ · 노재현¹ · 강영진^{2*} · 이승용³

¹호서대학교 화학공학과, ²호서대학교 안전공학과, ³GNS시스템

Water Vapor Supply Study for Air and Carbon dioxide

TAECK HONG LEE^{1†}, TAE SEONG PARK¹, TAE WAN KIM¹, JAE HYUN NOH¹,
YOUNG JIN KANG^{2*}, SEUNG YONG LEE³

¹Department of Chemical Engineering, Hoseo University, Chungcheongnam-do Asan-si, Baebang-up Hoseo-ro, 79-gil, 20

²Department of Safety Engineering, Hoseo University, Chungcheongnam-do Asan-si, Baebang-up Hoseo-ro, 79-gil, 20

³GNS system, Yongin-city, gyeonggi-do, Korea

Abstract >> The study has been designed to develop water vapor supply for semiconductor industry, industrial gas manufacturing, impurities analysis, and fuel cell. Water concentration in air reached 1019 $\mu\text{mol/mol}$ at dew temp (-20°C) and water concentration in CO_2 reached 127 $\mu\text{mol/mol}$ at dew temp (-40°C). Carbon dioxide needs more wet gas than air because interaction potential of carbon dioxide shows more strong attraction than air.

Key words : Dew point(노점), Humidity(습도), Lennard-Jones potential, Boltzmann constant, Water vapor supply system(수분공급장치)

Nomenclature

V_{LJ} : Lennard-Jones potential
 R : Gas constant
 N_A : Avogadro constant
 k : Boltzmann constant
 L : Length, mm
 \emptyset : Inner diameter
Slpm : standard liters per minute (L/min)

1. 서 론

물은 생활과 주위 물질이나 공기, 상업용과 공업 용으로도 사용되며 우리와 밀접하게 관계되어 공존하고 있다. 습도나 노점, 비점 등 온도가 변하거나 수분양이 변함에 따라 의미가 달라지고 사용하는 실험 재료와 장비에 영향을 줄 수 있다. 노점은 온도 변화가 발생했을 때 실제 수증기량은 변화가 없지만 기체가 포함할 수 있는 수증기량은 제한되어 있는데 이 때 결로 현상이 발생하고, 그 때 온도가 노점온도이다.

산업에서는 습도를 측정하기 위한 계측장치를 많이 사용하고 있지만 노점 또는 습도의 측정에 있어서 제한적인 범위에서만 사용이 가능하다. 반도체 CVD 장비, 가스분석장치, 연료전지, 소성로, 전기로, 도금

[†]Corresponding author : taeclee@hoseo.edu

[접수일 : 2014.2.7 수정일 : 2014.2.25 게재확정일 : 2014.2.28]

Copyright © 2014 KHNES

Table 1 Water concentration in each dew point

Dew point	Water concentration
-60°C	10.7 ppmv
-90°C	0.09 ppmv
-120°C	< 0.0001 ppmv

및 가스제조 분야의 있어 고정도의 노점을 가진 수분 공급장치가 필요하며 특히 온도/습도에 민감한 반도체 분야의 제조·가공 분야에 온·습도/노점 제어가 필수적이다.

수분의 농도와 노점의 조절에 따라 사용하는 장비의 사용이 달라지는데 수분은 보통 공정에서 ppm단위에 따른 노점을 확인 할 수 있다¹⁾.

KRISS의 저습도 표준으로 노점은 영하65~ 영상 20°C까지이며 중습 이상의 온도환경에서는 0~상온으로 유지되고 있다. 고순도 가스 사용업체에서 미량의 수분을 제거하여 수분으로 인한 손상을 방지하는 것이 중요하고 현재는 ppm단위가 아닌 ppb, ppt까지 표준을 요구하고 있다²⁾.

몇개의 노점에서의 수분의 양을 다음 Table 1에 나타내었다.

온도가 일정하더라도 상대습도가 달라지면 노점이 달라지게 되는데, 이것을 컨트롤하여 습도에 따른 노점을 제어할 수 있다.

현재 일본의 기술력으로는 영하10°C까지 사용이 가능하나 습도가 70%이다.

현재 이슬점 측정방식은 Dew cup을 이용한 측정, 반도체 센서를 이용한 측정, 광학을 이용한 측정 등이 있는데 이 기기들은 가스가 Vent되는 부분에서 노점측정기에 가스와의 접촉을 통해 측정되어 연속 측정 시 초기화의 조건이 달라질 수 있고 이를 보완하기 위하여 연구 개발 중이다³⁾.

그중 저노점의 측정에는 열전식 자동노점습도계, 전기량 습도계, 또는 수증기 분압을 직접 측정하는 방법이 사용되고, 저노점 영역의 건조공기나 다른 기체의 발생을 위하여 이온도, 기체 혼합방식이 주로

사용된다⁴⁾. 여기서 노점은 보통의 습도의 범위를 벗어난 것을 의미하며 이는 현재 넓은 산업분야에서 중요한 의미를 가진다.

본 연구에서는 상온에서 CO₂ 및 Air가 -20°C~-5°C의 노점을 가지도록 정밀하게 수분의 공급량을 조절하여 산업분야에 사용 가능하도록 하고자 하였으며, 실험은 자체 제작한 수분 공급장치를 이용하여 Wet gas 와 Dry gas의 유량조절을 통해 노점온도를 조절하였다. 또한 Air와 CO₂가 동일 노점을 가질 때 필요한 Wet Gas의 유량을 비교하였다.

2. 실험

2.1 실험장치

본 실험에 사용한 수분 공급장치는 실험을 목적으로 자체 제작한 수분공급 장치로서 장치 구성품을 설치하기 위한 실험대와 여러 장치가 혼합되어 있다.

장치를 구성하는 구성부는 Dry Gas와 Wet Gas의 유량 조절을 위한 M.F.C (Line.TECH의 M3030V (0~30 slpm), M3300V (0~300slpm)) 2기와 Gas의 수분제거를 위한 흡착탑((6000*1200L), (1140*200L))2기, Gas에 수분을 공급하기 위한 버블러(1140*200L)1기, Wet Gas와 Dry Gas의 혼합을 위한 Mixing Chamber (1500*300L) 1기, 노점측정을 위한 노점측정 장치(세인교 정기기의 (FA400(Dew Temp -80°C~20°C)))로 구성 되어 있다.

장치의 배관은 Wet Gas와 Dry Gas가 각각 다르게 구성 되어 있으며 Wet Gas용 배관은 SUS-316재질의 3/8"규격이며 Dry Gas용 배관은 SUS-316재질의 1/2"규격으로 제작되었으며 각 배관은 Mixing Chamber로 연결된 후 SUS-316재질의 1/2"배관을 통해 배출관을 통해 가스가 배출 되도록 구성 되어 있다.

장치로 유입되는 가스의 수분을 제거하여 Dry Gas로 만들기 위한 흡착탑에 충전된 흡착제는 분자체 4A의 다공체를 사용하였으며 사용 후 흡착제의 수분

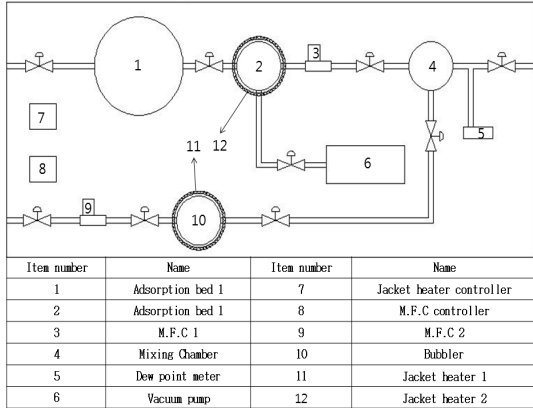


Fig. 1 Water vapor supply system

Table 2 Specifications of Water vapor supply System

Item	Specification
Table Size	2.3L*1W*2H (m)
M.F.C 1 Range (N2)	0~30slpm
M.F.C 2 Range (N2)	0~300slpm
Adsorption bed 1 material	Sus-316
Adsorption bed 1 Size	600Ø*1200H (mm)
Adsorption bed 2 material	Sus-316
Adsorption bed 2 Size	114Ø*200H (mm)
Bubbler material	Sus-316
Bubbler Size	114Ø*200H (mm)
Mixing Chamber material	Sus-316
Mixing Chamber Size	150Ø*300H (mm)
Jacket heater 1 Range	5~150°C
Jacket heater 2 Range	50~400°C
Dew point meter Range	dew Temp -80~20°C
Dry Side Tube	Sus-316 1/2"
Wet Side Tube	Sus-316 3/8"

제거와 재생의 목적으로 자켓 히터와 진공 펌프가 설치되어 있다. 또한 장치로 유입된 가스에 수분공급을 목적으로 설치된 버블러에도 물의 온도를 일정하게 유지하기 위하여 자켓 히터가 설치되어 있으며 증기압으로 인한 물의 역류를 방지하기 위하여 별도의 밸브를 설치하였다.

장치의 모식도는 Fig. 1에 나타내었으며 장치의 자세한 사항은 Table 2에 나타내었다.

2.2 실험 방법

실험방법은 버블러에 연결된 자켓 히터의 온도를 설정한 후 목표온도에 도달하여 온도가 안정화되도록 한다. 이후 사용 가스를 장치에 연결하여 압력을 조절하여 주입한다. 흡착탑에 연결된 M.F.C (M3300V)를 통하여 Dry Gas의 유량을 조절하여 Mixing Chamber에 공급하며 이때 버블러에서 유입되는 가스의 배관을 차단하고 Mixing Chamber에서 배출되는 Gas를 노점측정 장치로 공급하여 노점을 측정 후 노점 온도가 안정화되 버블러에 연결된 M.F.C (M3300V)를 통하여 Wet Gas의 유량을 조절하여 Mixing Chamber에 공급하고 Mixing Chamber에서 배출되는 혼합된 Gas를 노점측정 장치로 1분 단위로 측정하여 노점 온도가 안정화되면 Wet Gas의 유량을 늘려가는 방식으로 노점 온도의 변화를 측정 하였다.

2.3 Air 실험

Air의 수분 공급 실험을 진행하기 위하여 먼저 수분흡착탑의 흡착제에 수분을 제거 하였으며, 이를 위하여 흡착탑에 연결된 밸브들을 차단하고 진공펌프를 작동시킨 상태에서 흡착탑의 자켓히터를 150°C에서 5시간 가열 후 흡착탑의 온도가 상온으로 냉각될 때까지 방치하여 흡착제의 수분이 제거되도록 하였다.

이 후 흡착탑의 수분제거를 시행한 장치의 버블러의 온도가 30°C로 유지될 수 있도록 버블러의 자켓 히터와 연결된 컨트롤 박스에 온도를 설정하고 버블러의 온도가 30°C로 유지되는지 확인하기 위하여 컨트롤 박스와 별개로 K-type 접촉식 온도계를 버블러 내부에 삽입하여 온도를 확인하였고 버블러의 온도가 안정화된 장치에 Air Gas를 연결하여 먼저 Dry Gas를 생성하도록 흡착탑에 연결된 밸브를 열고 흡착탑에 공급한 후 M.F.C를 통하여 1L/min으로 유량을 조절하였으며, 생성된 Dry Gas가 Mixing Chamber를

Table 3 Experimental condition for air

Air Experiment 1	
Air Temp	15°C
Dew point Temp	-3°C
System Temp	-12.7
Relative humidity	32%
Bubbler Temp.	30°C
Inlet pressure bar(abs)	2bar
Dry gas flow rate	1L/min
Wet gas flow rate	+50cc/5min
Air Experiment 2	
Air Temp	14°C
Dew point Temp	-3.2°C
System Temp	-12.7
Relative humidity	31.6%
Bubbler Temp.	30°C
Inlet pressure bar(abs)	2bar
Dry gas flow rate	1L/min
Wet gas flow rate	arbitrary control

통하여 외부로 배출 되도록 하였다. 이때 배출된 가스의 노점온도를 측정하여 노점온도가 안정화되었는지 확인한 후 버블러에 가스를 공급하여 Wet Gas를 생성 하도록 하였고 이를 Mixing chamber에 공급하여 Dry Gas와 Wet Gas가 혼합되어 배출 되도록 하였다.

실험진행시 노점온도를 조절은 Dry gas의 유량을 고정하고 Wet Gas의 유량을 M.F.C로 변화시켜 노점온도를 조절하였으며, 최초 실험에서는 Wet Gas의 유량과 노점온도와의 관계를 알아보기 위하여 5분에 50cc씩 Wet Gas의 유량을 증가 시키며 노점온도의 변화를 측정 하였으며, 이 후 실험에서는 목표온도를 (-20°C, -15°C, -10°C, -5°C) 설정하고 Wet Gas의 유량을 조절하여 노점 온도의 변화를 측정하였다. 실험 시 장치의 운전 조건은 Table 3에 나타내었다.

2.4 CO₂ 실험

CO₂의 노점 온도조절 실험은 Air와 같은 방법으

Table 4 Experimental condition for CO₂

CO ₂ Experiment 1	
Air Temp	13°C
Dew point Temp	-4.1°C
System Temp	10
Relative humidity	30.6%
Bubbler Temp.	30°C
Inlet pressure bar(abs)	2bar
Dry gas flow rate	1L/min
Wet gas flow rate	+50cc/5min
CO ₂ Experiment 2	
Air Temp	12°C
Dew point Temp	-4°C
System Temp	10.5
Relative humidity	34.2%
Bubbler Temp.	30°C
Inlet pressure bar(abs)	2bar
Dry gas flow rate	1L/min
Wet gas flow rate	arbitrary control

로 흡착제 재생을 진행한 후 장치 내부에 존재하는 Air를 제거하기 위하여 버블러를 제외한 모든 장치의 배관을 진공펌프에 연결하여 1시간 동안 가스를 배출 시켰으며 이 후 CO₂ 가스를 공급하여 배관내부에 남아있는 Air를 제거 하였다. 이후 버블러의 온도 설정 및 온도 안정화를 시켜주었으며 이는 Air의 노점 온도조절 실험과 같은 방법으로 진행 하였다. CO₂의 노점 온도조절 실험도 Air의 노점 온도조절 실험과 같이 Wet Gas의 유량과 노점온도와 의 관계를 알아보기 위하여 5분에 50cc씩 Wet Gas의 유량을 증가 시키며 노점온도의 변화를 측정 하였으며, 이 후 실험에서는 목표온도를(-40°C, -35°C, -30°C, -25°C, -20°C, -15°C, -10°C, -5°C) 설정하고 Wet Gas의 유량을 조절하여 노점 온도의 변화를 측정하였다. 실험 시 장치의 운전 조건은 Table 4에 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 Air와 CO₂의 노점 온도조절 실험을 하면

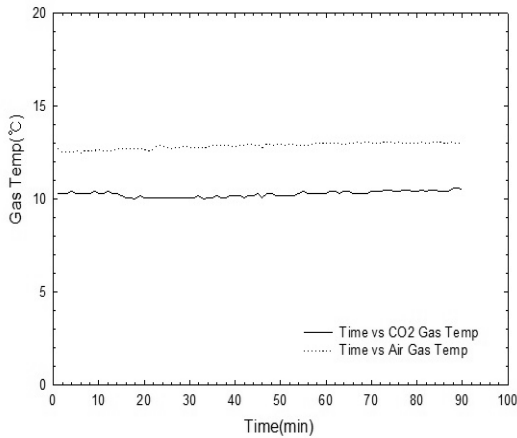


Fig. 2 Measured exhausted gas temperature change

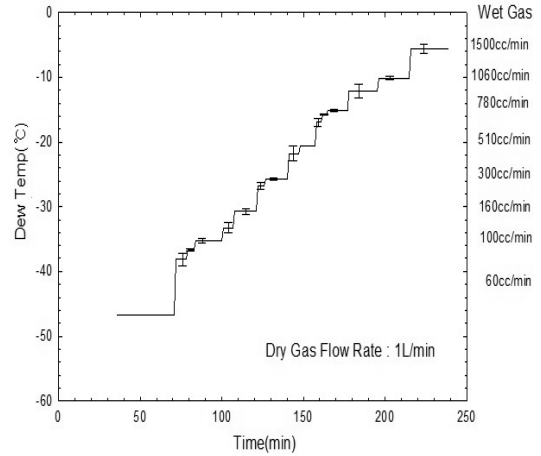


Fig. 4 Measured dew point for CO₂

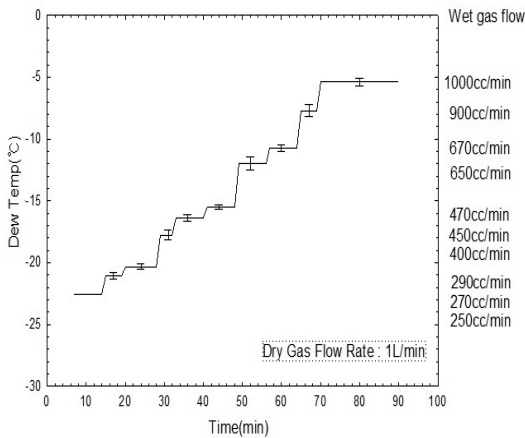


Fig. 3 Measured dew point for air

서 배출 가스의 온도를 1분단위로 측정하여 얻어진 데이터로 수분공급 장치의 온도가 안정하게 유지되는 것을 보여준다. 이때 배출 가스의 온도는 CO₂보다 Air의 온도가 더 높은 값을 보여주는데 이는 Table 3와 Table 4에 보이는 것처럼 실험을 진행하기 이전의 장치 온도가 CO₂보다 Air의 온도가 더 높기 때문이다.

Fig. 3은 Air의 노점 온도조절 실험을 진행하여 얻은 데이터로 Wet Gas의 유량과 시간에 따른 노점 온도의 변화를 표준편차로 계산하여 나타내었다. 이때 노점 온도는 -20°C~5°C까지 측정 하였으며 노점은

도에 따른 Wet Gas의 유량은 -20°C일 때 290cc/min, -15°C일 때 470cc/min, -10°C일 때 670cc/min, -5°C일 때 1000cc/min으로 나타났으며, 초기 Air의 노점 온도조절 실험을 바탕으로 예상한 노점온도에 따른 Wet Gas의 유량보다 30~50cc/min 많은 값을 나타내었는데 이는 초기 실험에서 5분당 50cc씩 유량을 추가 할 때 노점온도가 안정되지 않은 상태에서 추가적으로 Wet 가스가 공급되었기 때문인 것으로 보인다.

Fig. 4는 CO₂의 노점 온도조절 실험을 진행하여 Wet Gas의 유량과 시간에 따른 노점 온도의 변화를 표준편차로 계산하여 얻은 데이터로 나타내었다. CO₂의 노점 온도조절 실험도 Air의 노점 온도조절실험과 마찬가지로 5분당 50cc/min씩Wet gas의 유량을 추가하여 측정한 실험보다 목표온도에 따라 Wet Gas의 유량을 조절한 실험이 Wet Gas의 유량이 더 많은 것으로 나타났으며 Air의 경우와 같은 원인 때문인 것으로 보인다.

Table 4에 나타난 실험의 결과를 보면 Air와 CO₂가 같은 노점을 가질 때 CO₂는 Air의 Wet Gas 요구량 보다 더 많은 양의 Wet Gas가 필요하다는 것을 보여준다.

이는 기체용해도로 설명이 가능한데 CO₂의 용해

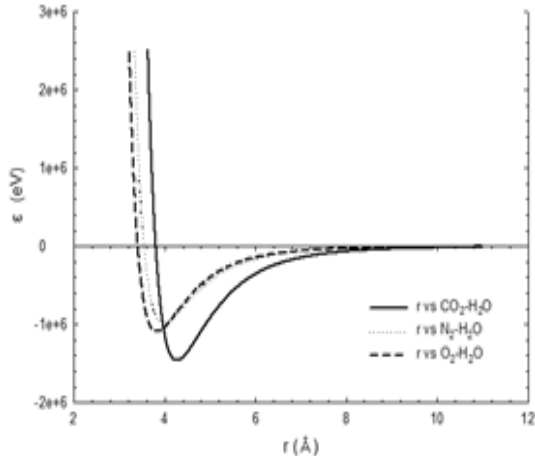


Fig. 5 Lennard-Jones potential graph for this study⁵⁾⁶⁾⁷⁾⁸⁾⁹⁾

Table 5 Wet Gas flow rate for CO₂ and Air

Dew point Temp.	Air Wet Gas Flow rate	CO ₂ Wet Gas Flow rate
-20°C	290cc	510cc
-15°C	470cc	780cc
-10°C	670cc	1060cc
-5°C	1000cc	1500cc

도가 Air의 주 성분인 O₂, N₂에 비하여 더 높기 때문에 버블러를 통과하면서 다량의 CO₂가 용해되어 Mixing chamber로 공급되는 Wet Gas의 유량이 Air보다 CO₂가 더 적었기 때문이라 생각되며 CO₂ 실험 종료 후 버블러의 물을 배출하는 과정에서 다량의 이산화탄소가 물에 용해되어 있는 것을 보았다.

또한 Lennard-Jones potential을 이용하여 물과 이산화탄소, 물과 산소, 물과 질소간의 결합력을 계산하여 확인하였다.

Fig. 5의 그래프는 물과 이산화탄소, 물과 산소, 물과 질소간의 결합력을 Lennard-Jones potential식을 이용하여 계산한 값을 가지고 Lennard-Jones potential 그래프로 나타내었다. Fig. 5에 나타 난 것처럼 물과 이산화탄소의 결합력이 물과 산소, 물과 질소의 결합보다 더 강한 결합이라는 것을 보여준다.

4. 결 론

본 연구는 상온에서 CO₂ 및 Air가 산업분야에 사용 가능하도록 -20°C~-5°C의 노점을 가지도록 하며 이를 정밀하게 조절하고자 하였다.

Dry Gas의 유량을 고정하고 Wet Gas의 유량만을 조절하여 노점온도를 확인한 실험에서 Air는 -20°C~-5°C (노점온도) 범위에서 정밀한 노점온도가 조절이 가능함을 확인하였고, CO₂는 -40°C~-5°C (노점온도) 범위에서 확인 하였다. 또한 실험에서 Air와 CO₂가 동일 노점을 가질 때 사용 가스에 따라 Wet Gas의 필요 유량을 비교 한 결과 CO₂의 Wet Gas필요 유량이 더 큰 것으로 나타났다. 이는 물과 이산화탄소, 물과 산소, 물과 질소간의 결합력을 Lennard-Jones potential로 나타낸 Fig. 5와 O₂, N₂, CO₂의 기체 용해도를 비교하여 나타낸 Table 5에서 나타 난 것처럼 CO₂의 기체 용해도가 Air의 주성분인 O₂와 N₂에 비하여 더 큰 기체 용해도를 가지며 O₂, N₂와 물의 결합력보다 CO₂와 물의 결합력이 더 크기 때문이다.

본 논문의 연구결과 자체 제작한 장치 사용하여 Wet Gas의 유량을 조절한 결과 정밀하게 노점을 조절할 수 있었으며 Air 와 CO₂는 동일노점을 가질 때 CO₂가 더 많은 Wet Gas를 필요로 한다는 것을 확인 하였고 Wet Gas의 유량 차이는 사용 가스의 기체 용해도와 물과 가스간의 결합력을 분석한 결과와 부합한다는 것을 확인 하였다. 따라서 동일노점을 가질때 기체 용해도와 가스와 물간의 결합력이 클수록 더 많은 Wet Gas의 유량이 필요한 것을 확인 하였다.

References

1. I. S. Yang, S. B. Woo, B. I. Choi, and J. C. Kim, "Statistical Analysis on the Temperature Dependence and Long-Term Change of Relative Humidity Sensors", Journal of Sensor science and Tenchnology. Vol. 21, No. 6(2012), pp. 420-424.

2. C. S. Kim, "Establishment of National Measurement Standar", Korea Research Institute of Standards and Science, KRISS/IR-2001-001.
3. K. J. Oh, D. W. Kim, C. S. Lim, and S. W. Jung. "Development of On-line Measurement system of Dew Point", RIST 1998. · KINX 1998015677.
4. C. B. Park, S. T. Kim, S. B. Woo, and D. S. Ji, "Development of Low-frost Point Humidity Generation Technique", 科學技術處. KRISS-92-021-IR.
5. Robert A. Alberty, "物理化學" Seven edition.
6. P. W. Atkins, "Physical Chemistry", Fourth edition.
7. P. Hilendarski, "Measuring Boltzmann's constant with carbon dioxide", Faculty of Physics, Plovdiv University, 24 Tsar Asen Strasse, 4000 Plovdiv, Bulgaria.
8. F. Cuadros, I. Cachadiña, and W. Ahumada, "Determination of Lennard-Jones Interaction Parameters Using a new procedure", molecular Engineering 1996, Vol. 6, Issue. 3, pp. 319-325.
9. B. Fellmuth, Ch. Gaiser, and J. Fischer, "Determination of the Boltzmann constant—status and prospects" Measurement Science and Technology, Vol. 17, No. 10.