

이산화탄소 해양지중저장 처리를 위한 공정 설계: I. 수치계산을 통한 열역학 상태방정식의 비교 분석

허 철 · 강성길[†]

한국해양연구원 해양시스템안전연구소

Process Design of Carbon Dioxide Storage in the Marine Geological Structure: I. Comparative Analysis of Thermodynamic Equations of State using Numerical Calculation

Cheol Huh and Seong-Gil Kang[†]

Korea Ocean Research & Development Institute/Maritime & Ocean Engineering Research Institute (KORDI/MOERI)
P.O.Box 23, Yuseong-gu, Daejeon 305-600, Korea

요 약

기후변화 및 교토의정서상의 온실가스 의무감축요구에 대응하기 위하여 발전소 및 제철소 등 대규모 발생원에서부터 포집한 CO₂를 파이프라인이나 선박 등을 통해 수송하고, 이를 해저 지질구조내 대규모로 수백-수천년 이상 장기간 저장 및 관리하는 CO₂ 해양지중저장기술이 국내외적으로 주목 받고 있다. CO₂ 해양지중저장 처리 시스템 설계를 수행하는데 있어 전산모사를 통한 공정 설계는 필수적이다. 즉, 수치 모델링을 통하여 CO₂ 해양지중저장 처리에 필요한 일련의 공정을 열역학 상태방정식 등을 이용하여 모사하는 것이다. 본 논문에서는 CO₂ 해양지중저장 처리를 위한 공정 설계에 사용되는 열역학 상태방정식들을 비교 분석하였다. 또한, 상태방정식 계산결과의 정확성을 평가하기 위하여 실험으로부터 구해진 데이터와 비교를 수행하였다. 이상기체 상태방정식과 SRK 식은 29.85 °C, 60 bar 이상에서 밀도를 전혀 예측하지 못하였으며, 고온 고압의 초임계 상태에서 100% 내외의 오차를 보였다. BWRS 식은 임계온도 근처인 29.85 °C, 임계압력 근처인 60~80 bar 사이의 영역에서 실험값을 전혀 예측하지 못하고 최대 100%의 차이를 보였다. CO₂ 해양지중저장 처리의 저장지 조건인 온도 31.1 °C 이상, 압력 73.9 bar 이상의 초임계 상태에서 PR 식과 PRBM 식은 실험값을 비교적 잘 예측하였다. 따라서 CO₂ 해양지중저장처리 공정 중 고온, 고압 영역에서는 상기 상태방정식을 이용한 공정 설계가 유용하다고 판단된다.

Abstract – To response climate change and Kyoto protocol and to reduce greenhouse gas emissions, marine geological storage of CO₂ is regarded as one of the most promising option. Marine geological storage of CO₂ is to capture CO₂ from major point sources(eg. power plant), to transport to the storage sites and to store CO₂ into the marine geological structure such as deep sea saline aquifer. To design a reliable CO₂ marine geological storage system, it is necessary to perform numerical process simulation using thermodynamic equation of state. The purpose of this paper is to compare and analyse the relevant equations of state including ideal, BWRS, PR, PRBM and SRK equation of state. To evaluate the predictive accuracy of the equation of the state, we compared numerical calculation results with reference experimental data. Ideal and SRK equation of state did not predict the density behavior above 29.85 °C, 60 bar. Especially, they showed maximum 100% error in supercritical state. BWRS equation of state did not predict the density behavior between 60~80 bar and near critical temperature. On the other hand, PR and PRBM equation of state showed good predictive capability in supercritical state. Since the thermodynamic conditions of CO₂ reservoir sites correspond to supercritical state(above 31.1 °C and 73.9 bar), we conclude that it is recommended to use PR and PRBM equation of state in designing of CO₂ marine geological storage process.

[†]Corresponding author: kangsg@moeri.re.kr

Keywords: Climate Change(기후변화), Carbon Dioxide(이산화탄소), Carbon dioxide Capture and Storage(CCS, 이산화탄소 포집 및 저장), CO₂ Storage in Marine Geological Structure(CO₂해양지중저장), Equation of State(상태방정식)

1. 서론

화석연료의 사용량이 급증하면서 대기 중으로 배출되는 온실가스가 지구 온난화를 유발하여 세계 각국은 CO₂와의 전면전을 벌이고 있으며, 특히 대기 중의 CO₂ 농도는 180-280 ppm에서 근래 들어 380 ppm로 급격히 증가하고 있다(IPCC[2005]). 이와 같은 온실가스 증가로 인한 지구 온난화를 완화하기 위하여 교토의정서(Kyoto Protocol)에서는 CO₂를 포함한 주요 온실가스 감축의무를 규정하고 있다. 우리나라의 경우 현재 온실가스 배출감축 의무를 부여받지 않았지만 최근 10년간 온실가스 배출량 증가속도가 OECD 국가 중 1위, 2003년 기준으로 배출총량(582 MtCO₂) 세계 9위, 에너지 소비 세계 10위(2002년)임을 감안할 때, 향후의 무감축 대상국으로 지정될 가능성이 매우 높다(과학기술부[2006]). CO₂로 인한 지구온난화 및 기후변화협약 대응기술은 신재생에너지와 같은 배출 억제 기술과 이산화탄소 포집 및 저장(Carbon dioxide Capture and Storage) 기술 등과 같은 저감 기술로 구분될 수 있다.

‘해저 지질구조내 CO₂를 격리시키는 저장기술’(이하 ‘CO₂ 해양지중저장기술’ 약칭)은 기후변화 및 교토의정서상의 온실가스 감축요구에 대응하기 위하여 발전소 및 제철소 등 대규모 발생원에서부터 포집한 CO₂를 파이프라인이나 선박 등을 통해 수송하고, 이를 해양의 퇴적층(유가스전, 심부 대염수층, 석탄층 등)에 대규모로 수백~수천년 이상 장기간 저장 및 관리하는 기술을 말한다(강성길과 허철[2008]). 대량의 CO₂를 저장할 수 있는 저장 후보지는 생산중이거나 고갈된 유가스전(Oil and gas reservoir), 심부 염대수층(Deep saline aquifer) 그리고 메탄을 함유한 석탄층(Coalbed methane) 등이다(IPCC[2005]). 우리나라의 경우 이와 같은 대규모 CO₂ 저장이 가능한 육상공간이 절대적으로 부족하므로 일본, 노르웨이 등과 마찬가지로 ‘해양퇴적층’을 대상으로 한 해양지중이 유일한 대안이 될 수 있을 것이다(강성길과 허철[2008]).

이산화탄소의 포집 및 저장 기술은 Fig. 1에 도시된 바와 같이 발생원에서 연소 후 탈탄소화(Post-combustion CO₂ capture process), 연소 전 탈탄소화(Pre-combustion CO₂ capture process) 및 순산소 연소기술(Oxy-fuel combustion CO₂ capture process) 등을 이용하여 CO₂를 회수하는 포집단계, 포집된 대량의 CO₂를 육상이나 해양의 저장지까지 이송하는 수송단계 그리고 수송된 CO₂를 해양 또는 육상의 퇴적층에 주입하는 저장단계로 이루어진다(IPCC[2005], 강성길과 허철[2008]).

CO₂ 해양지중저장 처리를 위한 일련의 공정 설계를 수행하는데 있어 전산모사를 통한 공정 계산은 필수적이다. 즉, 전산모사를 통한 공정 계산은 실제 공정에 투입되는 CO₂의 운전조건을 이용하여 공정모사를 수행하게 되므로 실제 플랜트를 가동하지 않고도

공정 설계 결과를 얻을 수 있으므로 비용과 시간관리 등에서 매우 중요하다. 이러한 전산모사를 통한 CO₂ 해양지중저장 처리시스템을 설계하는데 있어 적절한 상태방정식(Equation of state)의 선정은 매우 중요하다. 공정 전산모사는 열역학 상태방정식을 이용하여 일련의 CO₂ 처리 공정을 수학적으로 모델화하고 이를 컴퓨터 하드웨어를 이용하여 계산함으로써 실제 CO₂ 해양지중저장 처리 공정에서 일어나는 상황을 묘사하여 설계를 진행한다. 따라서 신뢰성이 확보되지 않은 상태방정식의 이용이나 부정확한 활용은 CO₂ 해양지중저장 처리 시스템의 설계에 치명적인 오류를 가져올 수 있다. 본 논문에서는 수치계산을 이용하여 CO₂ 해양지중저장 공정 수치 모델링 상태방정식을 분석하고 실험 데이터와의 비교를 수행하였고, 이를 통해 CO₂ 해양지중저장 처리를 위한 공정 설계 시 유용한 열역학 상태방정식을 제안하였다.

2. CO₂ 해양지중저장 처리 공정 설계를 위한 열역학 상태방정식

화학공정 수치 모델링(Numerical modelling of chemical process)은 CO₂ 해양지중저장 처리공정과 같은 가스 처리 플랜트(Gas process plant) 또는 석유화학 처리 플랜트(Petrochemical process plant) 등에서 수행되는 일련의 화학공정을 열역학을 이용하여 수학적으로 모델화하고 이를 컴퓨터 하드웨어를 이용하여 실제 화학공정에서 일어나는 상황을 묘사한다. 이러한 화학공정 수치 모델링을 이용할 경우 실제 공정에 투입되는 CO₂의 상태량, 유량 및 운전조건을 적용하여 전산모사를 수행하게 되므로 실제로 CO₂ 해양지중저장 플랜트를 가동하지 않고도 실제와 유사한 공정 결과를 얻을 수 있어 공정설계에 매우 유용하다.

2.1 열역학적 물성 특성

CO₂ 해양지중저장 처리시스템의 가장 중요한 설계인자는 온도,

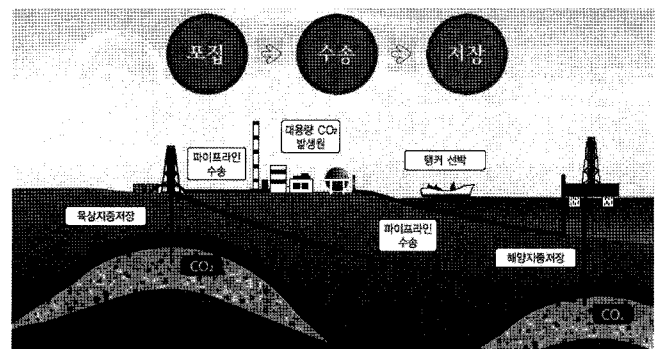


Fig. 1. Schematic diagram of Carbon dioxide Capture and Storage (CCS)(강성길과 허철[2008]).

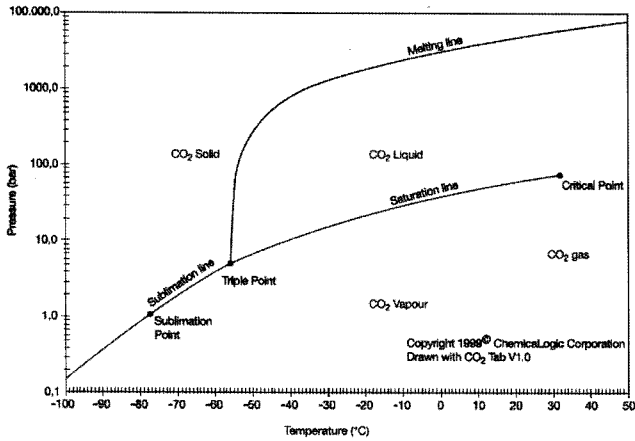


Fig. 2. Temperature-pressure phase diagram for CO₂ (IPCC[2005]).

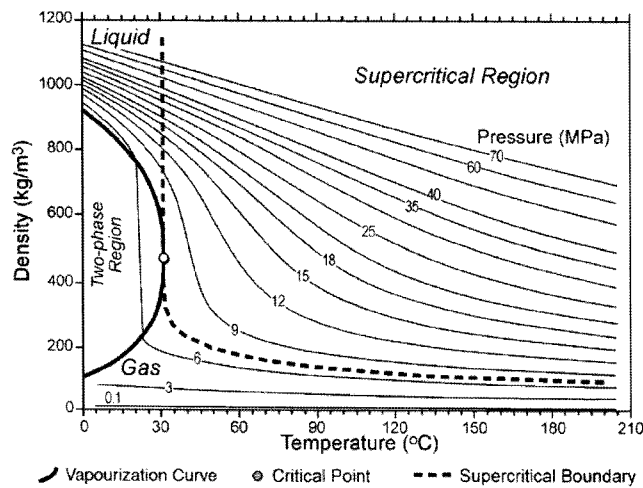


Fig. 3. Variation of CO₂ density as a function of temperature and pressure (Bachu[2003]).

압력, 유량 그리고 처리하고자 하는 CO₂에 포함되어 있는 불순물 (Impurities)의 조성(Composition) 등이다. 온도와 압력의 변화에 따라 Fig. 2에 도시한 바와 같이 기상(Vapor), 액상(Liquid), 초임계(Supercritical) 상태 등 CO₂의 열역학적 상태가 바뀔 수 있다. 또한, 동일한 상(Phase)에서도 온도와 압력의 변화에 따라 Fig. 3의 밀도(Density), Fig. 4의 점성계수(Viscosity) 그리고 Fig. 5의 비열(Specific heat) 등과 같은 상태량들(Properties)이 변화한다. 특히, 임계점(Critical point)(73.9bar, 31.1 °C) 근처에서 밀도는 매우 급격한 변화를 보인다. 따라서 CO₂ 해양지중저장 처리 공정 설계 수행 시 임계점 근처의 CO₂를 수치 모델링 하는데 있어 많은 주의가 기울여야함을 알 수 있다. 특히나 밀도는 CO₂ 해양지중저장 처리 시스템 내 CO₂의 열역학적 상태를 결정짓게 되는 압력강하(Pressure drop)와 열전달(Heat transfer) 계산 수행 시 매우 중요한 상태량이므로 적절한 온도와 압력의 선정 뿐 아니라 정확한 상태량의 계산이 매우 중요함을 유추할 수 있다.

2.2 열역학 상태방정식

CO₂ 해양지중저장 공정을 수행하는데 필요한 일련의 열과 일은

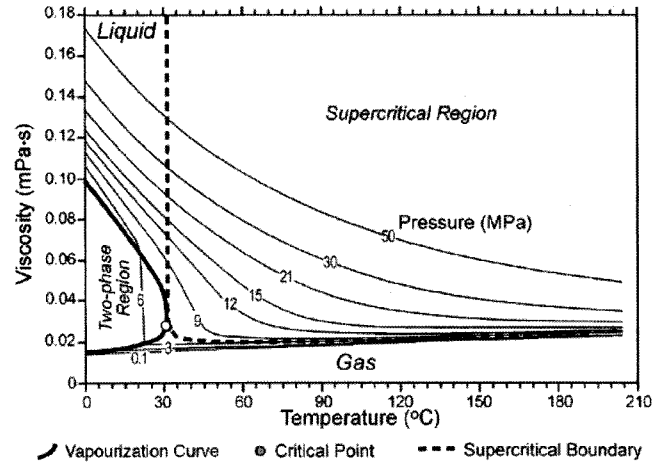


Fig. 4. Variation of CO₂ viscosity as a function of temperature and pressure (Bachu[2003]).

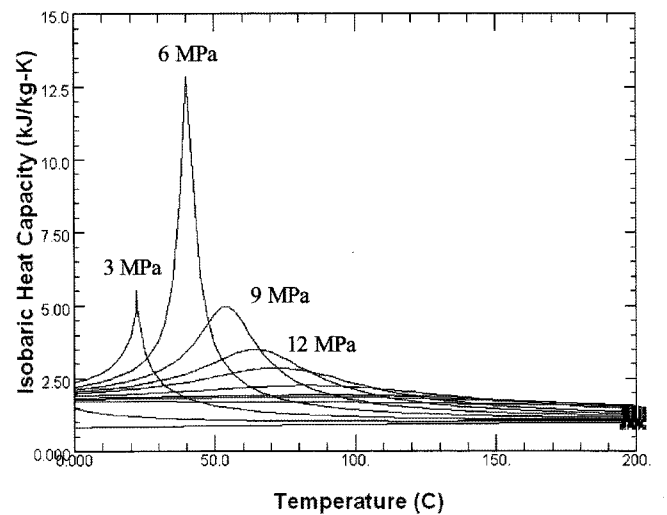


Fig. 5. Variation of CO₂ isobaric heat capacity as a function of temperature and pressure (calculated using NIST Reop 7).

내부에너지(Internal energy)나 엔탈피(Enthalpy)와 같은 열역학적 상태량을 이용하여 계산될 수 있다. CO₂와 같은 유체의 경우 이러한 상태량들은 몰(Mole)부피를 온도와 압력의 함수로 측정된 결과로부터 구해질 수 있으며 압력(P), 부피(V) 그리고 온도(T)의 상관관계가 얻어 된다(김화용 등[2005], Smith *et al.*[2005]). 이러한 관계식은 상태방정식과 같이 수학적으로 표현할 수 있으며 본 논문에서는 이의 계산을 위하여 Aspen plus ver. 2006을 이용하였다.

가장 간단한 형태의 상태방정식은 이상기체 상태방정식(Ideal gas equation of state)이며 Raoult의 법칙(Raoult's law)과 Henry의 법칙(Henry's law)을 이용하여 기상과 액상의 평형을 모델링한다(Smith *et al.*[2005]). 이상기체 상태방정식의 적용 가능 범위는 이상기체를 가정할 수 있는 저압영역에 해당되므로 고압에서 주로 운전되는 본 논문의 연구 대상인 CO₂ 해양지중저장 처리 공정에는 적절치 않으나, 타 상태방정식의 계산결과를 상호 비교 분석하는데 기준이 될 수 있어 비교 분석 대상으로 사용하였다. 일반

적으로 상태방정식은 비리얼 상태방정식(Virial equation of state)과 3차 상태방정식(Cubic equation of state)으로 분류할 수 있다. 본 논문에서는 비리얼 상태방정식 중 Benedict-Webb-Rubin-Starling 상태방정식(Benedict *et al.* [1940]), 3차의 상태방정식들 중 Peng-Robinson 상태방정식(Peng and Robinson[1976]), Peng-Robinson-Boston-Mathias 상태방정식(Boston and Mathias[1980]), Soave-Redlich-Kwong 상태방정식(Redlich and Kwong[1949], Soave [1972]) 등 이상기체 상태방정식을 포함하여 총 5개의 상태방정식을 선정하여 CO₂ 해양지중저장 공정설계를 위한 비교 분석을 수행하였다.

이상기체 상태방정식은 분자 간에 상호 작용하는 힘이 무시할 만한 이상적인 상황에 적용되며 기체의 운동이론(Kinetic theory)으로부터 다음의 식 (1)과 같이 유도된다.

$$P = \frac{RT}{V} \quad (1)$$

여기서 R은 보편기체상수(Universal gas constant)이다.

Benedict-Webb-Rubin-Starling 상태방정식(이하 'BWRS 식'으로 약칭) 비리얼 상태방정식의 하나로서 식 (2)와 같이 부피의 멱급수(Power series) 형태로 표현되며, H₂S, CO₂ 그리고 N₂ 등을 포함한 탄화수소(Hydrocarbon) 시스템에 적용 가능하다.

$$P = RT \left(\frac{1}{V} + \frac{B}{V^2} + \frac{C}{V^3} + \dots \right) \quad (2)$$

여기서 매개변수 B, C 등은 비리얼 계수이며 온도의 함수이다. 압력이 매우 낮아져 분자간의 상호작용을 무시할만한 수준이 되면 비리얼 계수는 0에 가까워지며 BWRS 식과 같은 비리얼 상태방정식은 이상기체 상태방정식의 형태를 나타낸다.

상태방정식이 기상과 액상 모두의 PVT 거동을 나타내려면 넓은 범위의 온도와 압력을 수용하여야 한다. 이를 위하여 환산온도(Reduced temperature), 환산압력(Reduced pressure) 그리고 이심인자(Acentric factor)를 이용하여 상태방정식을 표현한다(김화용 등[2005], Smith *et al.*[2005]).

$$T_r \equiv \frac{T}{T_c} \quad (3)$$

$$P_r \equiv \frac{P}{P_c} \quad (4)$$

$$\omega \equiv -1.0 - \log(P_r^{sat})_{T_r=0.7} \quad (5)$$

여기서 T_c는 임계온도(Critical temperature), P_c는 임계압력(Critical pressure)을 나타내며, 위첨자 sat는 포화상태(Saturated state)를 나타낸다. 물 부피에 대한 3차 상태방정식은 기상과 액상의 거동을 모두 설명할 수 있는 가장 간단한 방정식이다(김화용 등[2005]). 최초의 3차 상태방정식은 van der Waals 상태방정식이며 식 (6)과 같이 표현된다.

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \quad (6)$$

Redlich-Kwong 상태방정식 계열의 상태방정식은 van der Waals 상태방정식의 수정된 형태이다. 이 중 식 (7)과 같이 표현되는 Soave-Redlich-Kwong 상태방정식(이하 'SRK 식'으로 약칭)은 Redlich-Kwong 상태방정식의 수정된 형태이며, 탄화수소뿐 아니라 극성 물질(Polar components)에도 적용 가능하다(Aspen[2006]).

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V(V+b)} \quad (7)$$

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j (a_{ij})^{0.5} (1 - k_{ij}) \quad (8)$$

$$b = \sum_j x_j b_j \quad (9)$$

$$k_{ij} = k_{ji} \quad (10)$$

여기서 매개변수 a는 임계온도, 임계압력 그리고 Soave α함수로 표현되며, 매개변수 b는 임계온도와 임계압력의 함수이다. 이성분 매개변수(Binary parameter) k_{ij}는 서로 다른 분자간의 상호작용 정도를 나타낸다. Soave α함수는 식 (11)~(14)와 같이 임계온도, 임계압력, 환산온도 그리고 이심인자의 함수이다.

$$a_i = \alpha_i 0.42747 \frac{R^2 T_{ci}^2}{P_{ci}} \quad (11)$$

$$b_i = 0.08664 \frac{R T_{ci}}{P_{ci}} \quad (12)$$

$$\alpha_i(T) = (1 + m_i (1 - T_r^{0.5}))^2 \quad (13)$$

$$m_i = 0.48 + 1.57 \omega_i - 0.176 \omega_i^2 \quad (14)$$

Peng-Robinson 상태방정식(이하 'PR 식'으로 약칭)은 고압에서 기상-액상 시스템의 상거동(Phase behavior)을 예측하는데 적합한 것으로 알려져 있으며, 기상-액상 평형상태의 계(System)에 적용되는 PR 식은 아래 식 (15)와 같다.

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b) + b(V-b)} \quad (15)$$

여기서 매개변수 b는 임계온도와 임계압력의 함수이고, 매개변수 a는 이외에 추가로 온도와 이심인자의 함수로 표현된다. 단일 성분(Pure component) 시스템의 경우 PR 식의 매개변수는 식 (16), (17)과 같이 표현되며 함수 α는 경험식으로 식 (18)과 같이 이심인자와 환산온도의 함수로 표현된다.

$$a = \alpha \frac{0.45724 R^2 T_c^2}{P_c} \quad (16)$$

$$b = \alpha \frac{0.07780 R T_c}{P_c} \quad (17)$$

$$\alpha = (1 + (0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2))(1 - T_r^{0.5})^2 \quad (18)$$

Peng-Robinson-Boston-Mathias 상태방정식(이하 'PRBM 식'으로

로 약칭)은 임계온도이상에서 PR 식에 Boston-Mathias가 제안한 식 (19)와 같은 함수를 이용한다.

$$\alpha = (\exp[c(1-T_r^d)])^2 \quad (19)$$

$$d = 1 + \frac{0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2}{2} \quad (20)$$

$$c = 1 - \frac{1}{d} \quad (21)$$

3. 수치계산을 통한 열역학 상태방정식의 비교 분석

3.1 VLE(Vapor Liquid Equilibrium)거동

CO₂ 해양지중저장 처리시스템을 설계하는데 있어 적절한 상태방정식의 선정은 매우 중요하다. 적절한 상태방정식을 선정하고 이를 활용하여 압축 및 수송을 포함한 세부단계에 대한 수치계산은 보다 정확하고 신뢰할 수 있는 온실가스 대량 감축 시스템의 설계기반을 제공할 수 있다. 본 논문에서는 CO₂ 해양지중저장 처리시스템 설계에 사용가능한 열역학 상태방정식의 정확성을 평가하고 상호 비교분석을 수행하였다. 이를 위해 앞 장에서 설명한 5개의 상태방정식을 이용하여 CO₂의 열역학적 상태량을 계산하고 이를 실험 데이터와 비교하였다. 이를 위해 먼저 순수한 CO₂의 포화온도(Saturated temperature)와 포화압력(Saturated pressure) 간의 상관관계 즉, VLE(Vapor Liquid Equilibrium) 거동에 대한 비교 분석을 수행하였다. 계산범위는 10bar부터 임계압력인 73.9bar까지이며, 비교결과를 Fig. 6에 도시하였다. 정확성 평가를 위한 비교 실험 데이터는 Holste *et al.* [1987]의 결과를 이용하였다. 비교대상인 5개의 상태방정식 모두가 포화온도와 포화압력 간의 상관관계를 비교적 잘 예측함을 확인할 수 있었다.

3.2 온도, 압력의 변화에 따른 밀도 변화 수치계산

CO₂ 해양지중저장 처리를 위한 압축, 수송 및 주입 공정을 설

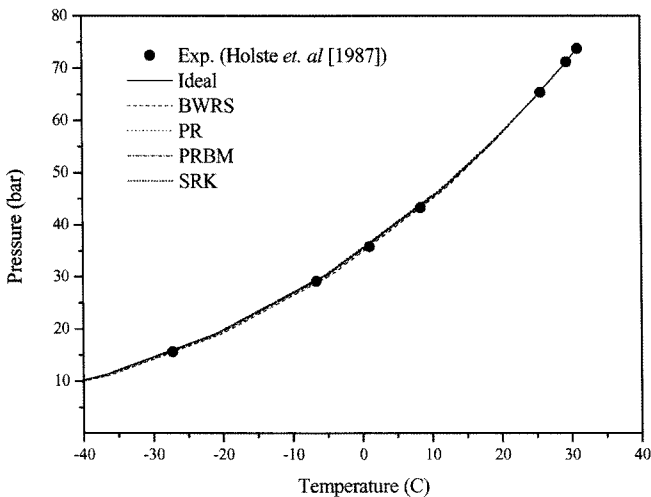


Fig. 6. Comparison of relationship between saturation pressure and saturation temperature of pure CO₂.

계하는데 있어 중요한 설계인자는 이송 및 저장하고자 하는 CO₂의 온도, 압력, 조성 그리고 이로부터 결정되는 밀도, 점성계수 등과 같은 열역학적 상태량이다. 특히 밀도는 Fig. 3에 도시된 바와 같이 동일한 열역학적 상태에서도 온도 및 압력의 변화에 따라 크게 변화하며, 대규모 CO₂ 수송시스템의 설계에 있어 매우 중요한 설계변수이다(허철과 강성길[2008]). 예를 들어, 기상에서는 밀도가 낮아 주어진 질량의 CO₂를 이송하기 위해서는 파이프라인이나 선박과 같은 수송시스템의 부피가 매우 커져야 하므로, 기술적 그리고 경제적 관점에서 이에 대한 세밀한 분석이 이루어져야 한다. 본 논문에서는 선정된 5개 상태방정식의 대표적 열역학적 상태량인 밀도에 대한 예측 능력을 비교분석 하였으며, 정확성 평가를 위하여 2개의 실험 데이터를 이용하였다.

먼저 압력은 90 bar까지, 온도는 -53.15 °C에서 66.85 °C까지의 범위에서 계산을 수행하였으며, 실험값과의 비교 결과를 Fig. 7에 도시하였다. 여기서 (a)는 이상기체 상태방정식, (b)는 BWRS 식, (c)는 PR 식, (d)는 PRBM 식 그리고 (e)는 SRK식으로 계산한 비교 결과이다. Fig. 7에 사용된 범례의 표식은 (a)부터 (e)까지 동일한 모양을 이용하여 나타내었으며, 기호는 실험값, 선은 상태방정식을 이용한 계산 값을 나타낸다. 정확성 평가를 위한 비교 실험값은 Duschek *et al.* [1990]의 데이터를 이용하였다. Duschek 등은 기상, 액상과 같은 단상(Single phase)영역을 대상으로 온도 -56.15~66.85 °C의 범위에서 CO₂의 밀도를 측정하였다(Duschek *et al.* [1990]). Duschek 등의 실험 불확실성(experimental uncertainty)은 압력은 30 Pa, 온도는 0.003 K 그리고 밀도는 0.0015 kg/m³이다. Fig. 7에 도시된 계산 결과 중 압력의 작은 변화에 밀도가 급격하게 변화하는 구간 즉, Fig. 7에서 수직의 직선으로 표현된 계산구간은 기상과 액상이 혼재되어 있는 이상(Two-phase)영역을 나타낸다.

이상기체 상태방정식은 저온 저압의 기상과 액상구간에서 밀도를 비교적 잘 예측하나 압력이 증가하여 과냉액체(Subcooled liquid) 영역에 이르면 실험값보다 낮은 밀도를 보이고, 압력과 온도가 더욱 증가하여 초임계 상태(Supercritical state)에 이르면 실험값의 밀도를 전혀 예측하지 못함을 알 수 있다. 이러한 경향은 Fig. 7 (e)의 SRK 식의 계산결과에서도 유사하게 나타나며, SRK 식은 과냉액체 영역에서 이상기체 상태방정식보다 약간 개선된 결과를 보인다. PR 식은 온도 23.85~29.85 °C 범위의 과냉액체 영역에서 실험값보다 다소 낮은 밀도를 예측하나, 온도와 압력이 증가한 초임계 상태에서는 실험값을 잘 예측함을 보여준다. PRBM 식은 과냉액체 영역에서 PR 식에 비해 다소 개선된 결과를 예측한다. 즉, Fig. 7(d)의 23.85~29.85 °C 계산결과에서 압력의 증가에 따라 밀도가 증가하는 실험값의 경향을 추종함을 보였다. 그러나 29.85 °C 계산결과에서 보듯이 여전히 과냉액체 영역에서 다소 낮은 밀도를 예측하였다. BWRS 식은 과냉액체 영역과 초임계 상태에 전반적으로 실험 데이터와 유사하게 밀도를 비교적 잘 예측함을 보이나, 23.85~29.85 °C 범위에서 즉, 온도가 상온에서 임계온도 근처로 증가할수록 압력의 증가에 따른 포화액체의 밀도를 예측하지

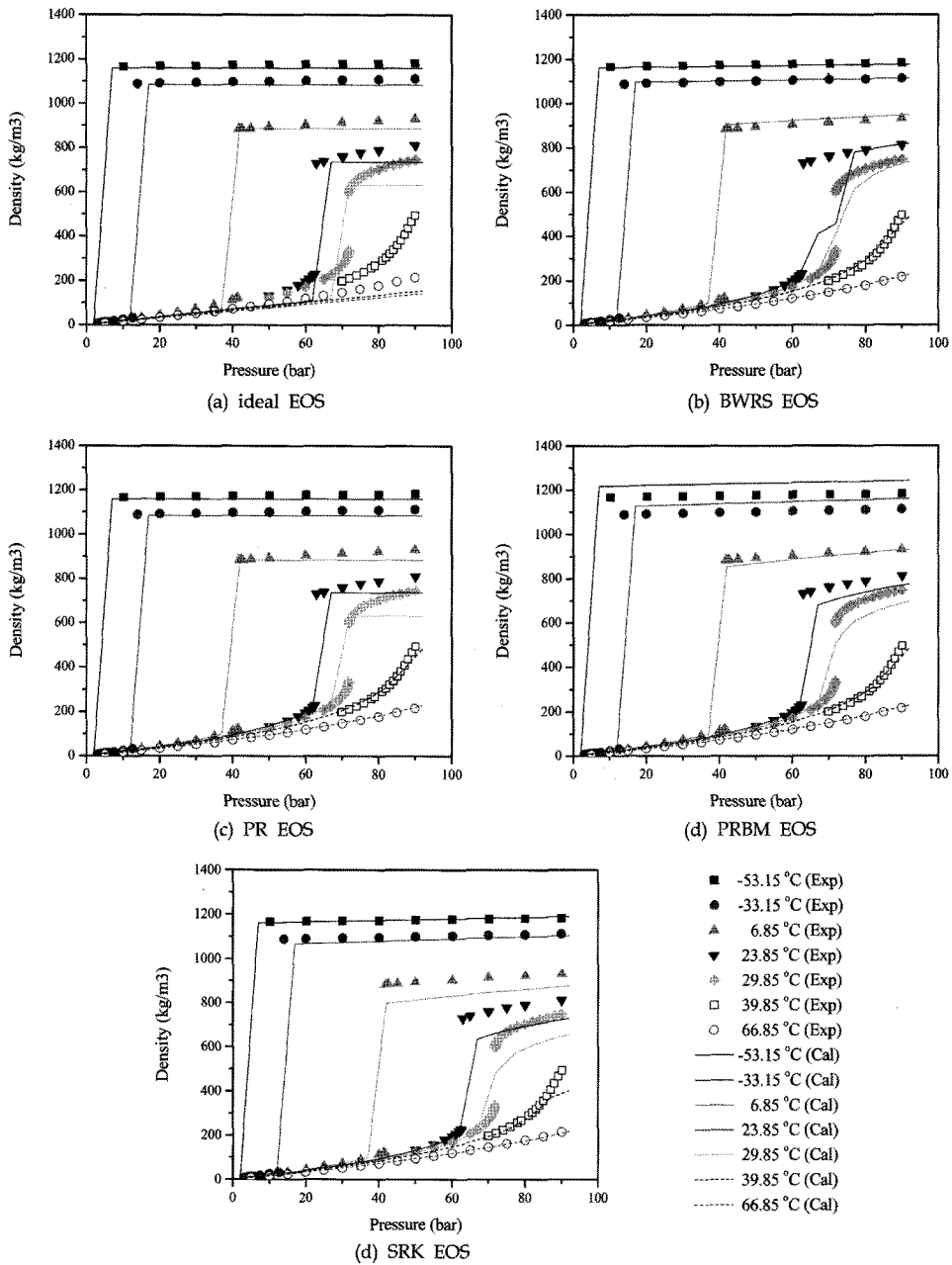


Fig. 7. Comparison of experimentally measured densities and calculated densities of pure CO₂: Measured densities from Duschek *et al.* [1990].

못함을 Fig. 7(b)로부터 알 수 있다. 이는 주어진 온도에서 CO₂가 포화액체에서 과냉액체 영역으로 천이하는 지점의 밀도를 예측하는데 어려움이 있음을 의미한다. 또한 상온 근처인 23.85 °C의 계산결과에서 기상과 액상의 혼합물인 이상구간에서 압력에 따른 밀도의 변화에 변곡점이 보이는 계산결과를 나타내었다. 각 상태방정식 예측 능력의 정확성을 정량화하기 위하여 Fig. 8(a)부터 (e)까지 계산된 밀도와 실험으로 측정된 밀도의 비를 도시하였다. 이 상기체 상태방정식과 BWRS 식은 최대 100% 정도 실험값과 차이를 보였다. 특히, BWRS 식의 경우 임계온도 근처인 29.85 °C 계산결과 중 임계 압력인 근처인 60~80 bar 사이의 영역에서 실

험값을 전혀 예측하지 못하고 최대 100%의 차이를 보였다.

대규모 CO₂ 해양지중저장 처리를 위한 저장지는 일반적으로 깊이 800 m 이상의 해저 지중이므로 온도 구배(Geothermal gradient)로 인한 지온의 상승과 수두압(Hydrostatic pressure)에 의한 압력 증가로 인하여 고온 고압의 환경 조건이다. 따라서 주입된 CO₂는 저장지에서 고온(31.1 °C 이상)과 고압(73.9 bar 이상)의 초임계 상태에 이른다. 이와 같은 조건에서 상태방정식의 신뢰성을 평가하기 위하여 압력은 300 bar 이상까지, 온도는 -33.15 °C에서 156.85 °C까지의 범위에서 계산을 수행하였으며, 이를 Fig. 9에 도시하였다. Fig. 9에 도시된 계산결과와 실험값의 범례 표식은 Fig. 7과 동일

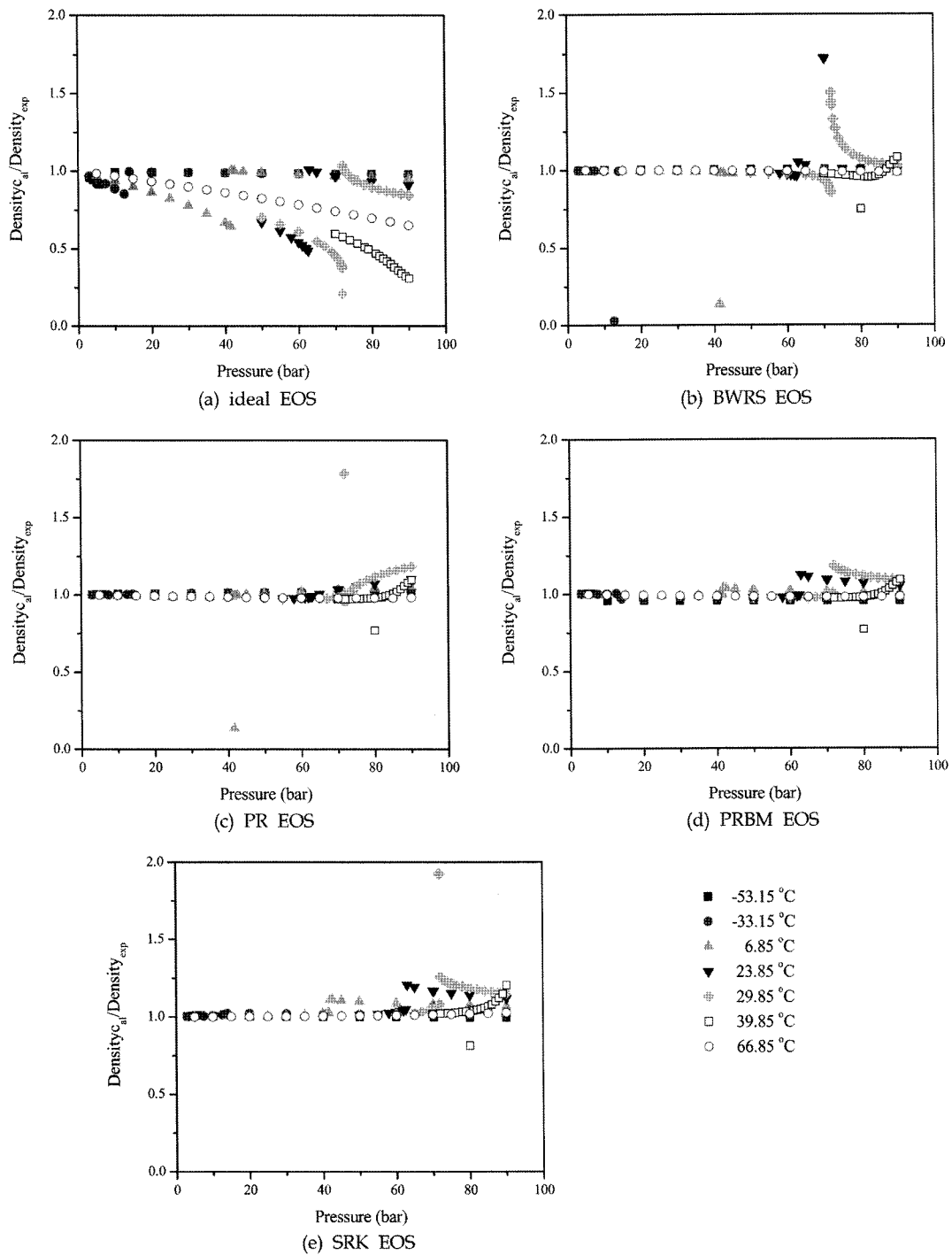


Fig. 8. Deviation of calculated densities of pure CO₂: Measured densities from Duschek *et al.* [1990].

하계 기호는 실험값, 선은 상태방정식을 이용한 계산 값을 나타내었다. 정확성 평가를 위한 비교 실험 데이터는 Duschek *et al.* [1990]보다 높은 온도와 높은 압력에서 실험이 수행된 Klimeck *et al.* [2001]의 결과를 이용하였다. Klimeck 등은 300 bar까지의 압력 및 240 K~520 K의 온도 범위에서 CO₂의 밀도를 측정하였다(Klimeck *et al.* [2001]). Klimeck 등의 실험 불확실성은 압력은 50Pa, 온도는 0.010 K 그리고 밀도는 $|1.2 \times 10^{-4} \cdot p + 1.5 \times 10^{-3} \text{ kg/m}^3|$ 미만이다.

이상기체 상태방정식은 Fig. 7의 결과와 마찬가지로 초임계 상태에서 밀도를 전혀 예측하지 못하였으며, 실험값보다 매우 낮은 즉, 기상의 밀도를 외삽(Extrapolation)한 값에 가까운 결과를 예측함을 보였다. 또한, SRK 식의 계산결과(Fig. 9(e))도 이상기체 상태방정식보다는 개선되었으나 39.85 °C 이상의 초임계 상태에서 실험값보다 매우 낮고 기상보다 약간 높은 밀도를 예측함을 보였다. PR 식, PRBM 식 그리고 BWRs 식은 CO₂ 해양지중저장지의

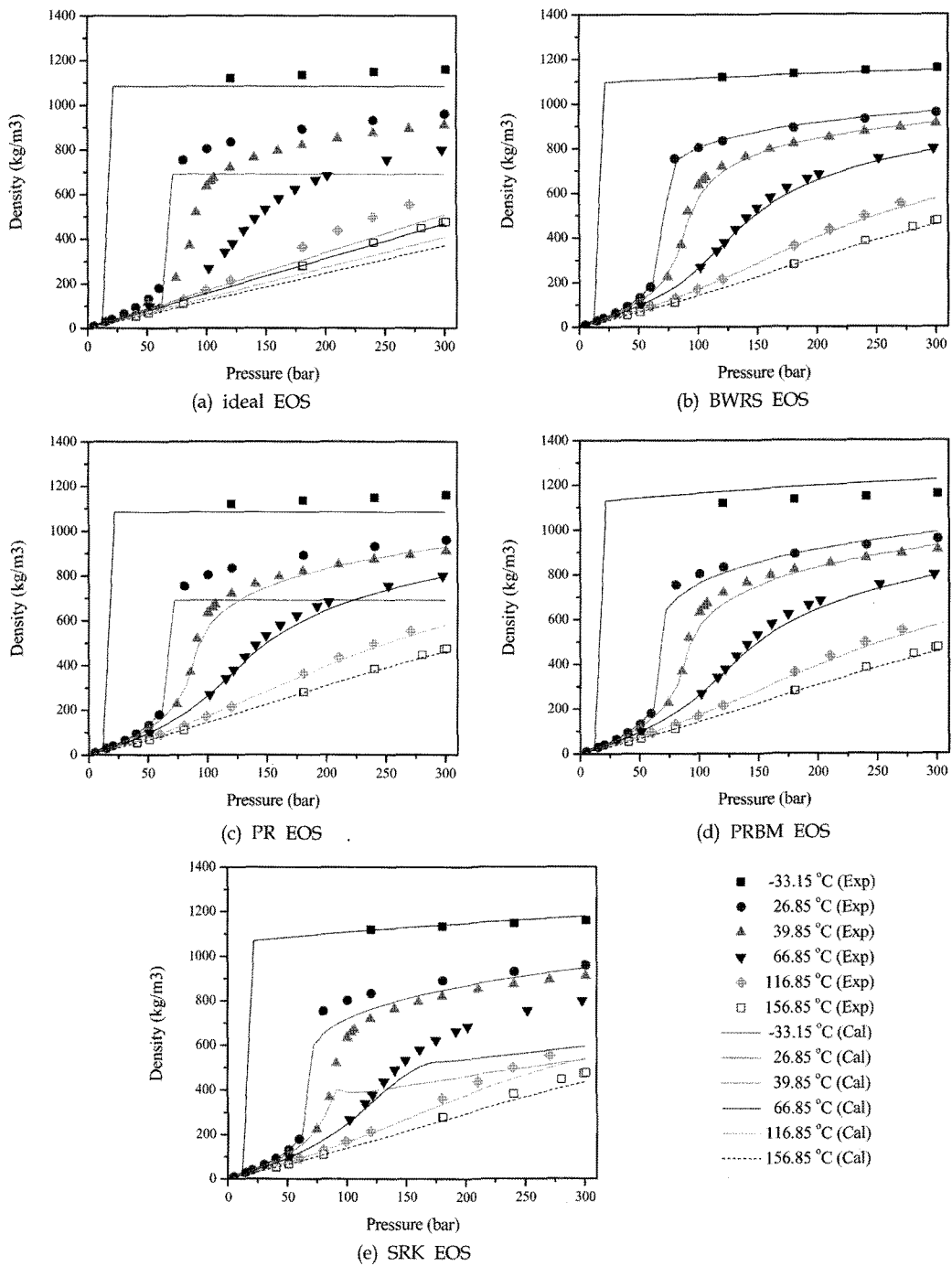


Fig. 9. Comparison of experimentally measured densities and calculated densities of pure CO₂: Measured densities from Klimeck *et al.* [2001].

환경인 온도 31.1 °C 이상의 고온, 압력 73.9 bar 이상의 고압 초임계 상태에서 실험으로 측정된 CO₂의 밀도를 비교적 잘 예측하였다. 압력 73.9bar 이상, 온도 26.85~31.1 °C 범위의 과냉액체 영역에서는 PRBM 식과 BWRS 식이 실험의 밀도를 비교적 잘 예측하였다. 각 상태방정식 예측 능력의 정확성을 정량화하기 위하여 Fig. 10(a)부터 (e)까지 계산된 밀도와 실험으로 측정된 밀도의 비를 도시하였다. 이상기체 상태방정식과 SRK 식은 최대 100% 정도 실험값보다 낮게 예측함을 보였다.

대규모 온실가스 감축을 위한 CO₂ 포집 및 저장 공정의 주요 대상자인 제철소, 발전소 등에서 포집된 CO₂는 산소(Oxygen), 질소(Nitrogen), 아르곤(Argon) 등의 비응축가스(Non-condensable gases) 그리고 수분(Water vapor) 등과 같은 불순물을 함유하고 있다. 이와 같은 불순물들은 포집 후 CO₂ 해양지중저장 처리의 압축, 수송 및 저장 공정의 설계에 많은 영향을 미칠 것으로 예상된다. 따라서 이와 같은 불순물을 포함한 CO₂ 혼합물을 대상으로 한 상태방정식의 비교분석 및 평가가 수행되어야 한다. 이에 대한 상태

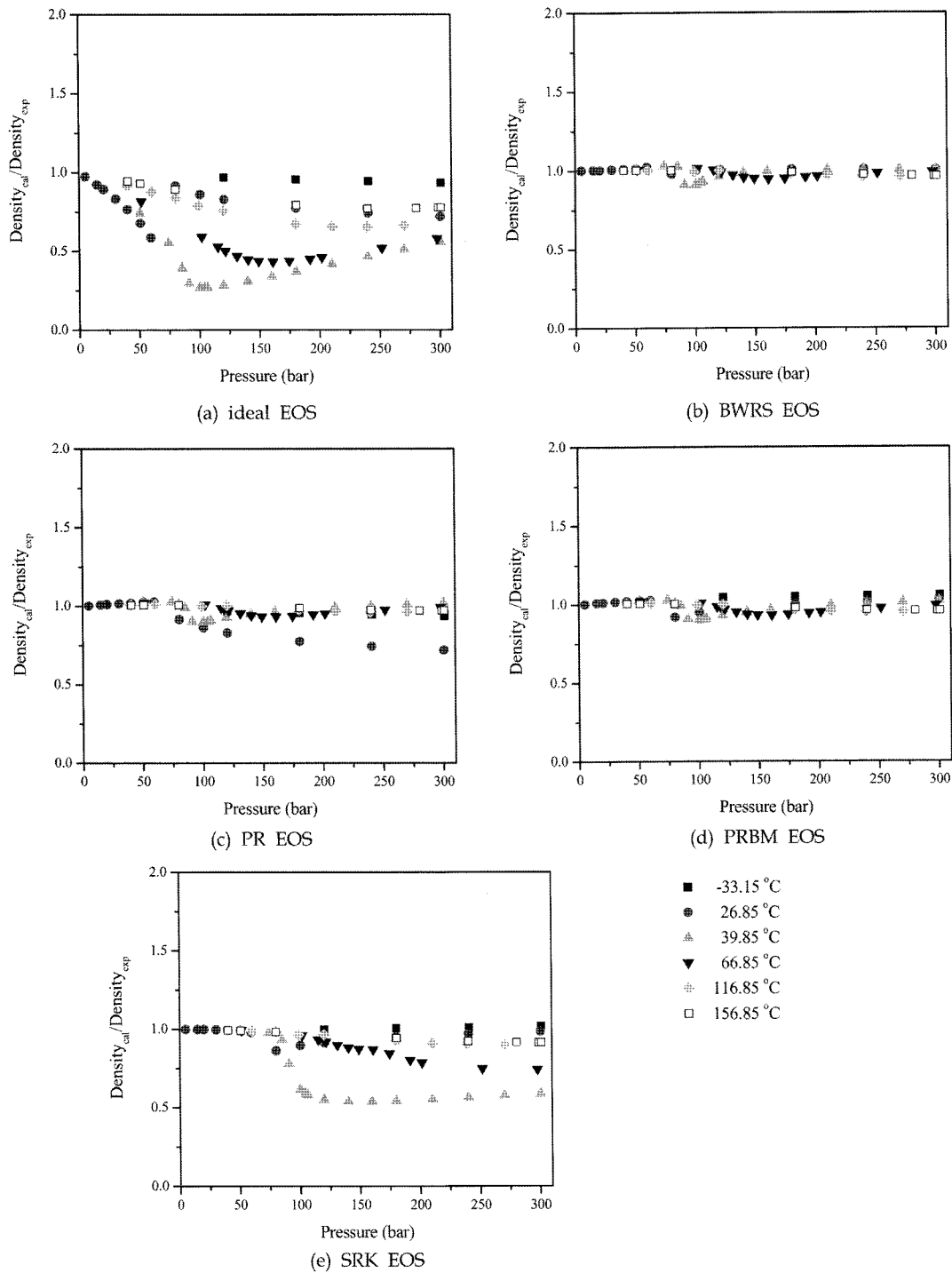


Fig. 10. Deviation of calculated densities of pure CO₂: Measured densities from Klimeck *et al.* [2001].

방정식의 분석 및 실험 데이터와의 비교 평가는 추후 별도의 논문을 통하여 발표될 것이다.

4. 결 론

기후변화에 대응하고 대규모 온실가스 감축을 위한 CO₂ 해양지중저장 처리 공정 설계에 있어 열역학 상태방정식을 이용한 공

정 모사는 매우 중요하다. 공정 모사 시 수치 모델링을 사용하여 실제 해양지중저장 처리 공정에 투입되는 CO₂의 상태량, 유량 및 운전조건 등을 적용하여 수치 계산을 수행하게 되므로, 실제로 CO₂ 해양지중저장 플랜트를 가동하지 않고도 실제와 유사한 공정 결과를 얻을 수 있어 공정설계에 매우 유용하기 때문이다. 본 논문에서는 CO₂ 해양지중저장 처리 공정 수치 모델링을 위한 열역학 상태방정식을 비교 분석하고 실험 데이터와의 비교를 통하여

신뢰할만한 열역학 상태방정식을 선정하고자 하였다. 이를 위해 비리얼 상태방정식 중 BWRS 식을, 3차의 상태방정식들 중 PR 식, PRBM 식, SRK 식 등 이상기체 상태방정식을 포함하여 총 5개의 상태방정식을 대상으로 CO₂ 해양지중저장 공정설계를 위한 비교 분석을 수행하였으며 다음과 같은 결론을 얻을 수 있다.

(1) 이상기체 상태방정식은 29.85 °C 이하의 과냉액체 영역에서는 낮은 밀도를 예측하고, 31.1 °C 이상의 초임계 상태에서는 실험 데이터의 밀도를 전혀 예측하지 못하였다. 특히, 고온(39.85 °C) 과 고압(90 bar 내외)의 초임계 상태에서 100% 내외의 오차를 보였다.

(2) SRK 식은 과냉액체 영역에서 약간 개선된 결과를 보였으나, 전반적으로 이상기체 상태방정식과 유사한 문제점을 보였다.

(3) PR 식은 과냉액체 영역에서 실험 데이터보다 다소 낮은 밀도를 예측하나, 39.85 °C 이상의 초임계 상태에서는 실험 데이터를 잘 예측하였다.

(4) PRBM 식은 초임계 상태에서는 PR 식과 마찬가지로 실험 데이터를 잘 예측하였으며, 26.85 °C 내외의 과냉액체 영역에서 PR 식에 비해 다소 개선된 결과를 예측하였다.

(5) BWRS 식은 과냉액체 영역과 초임계 상태에서 전반적으로 실험 데이터와 유사하게 밀도를 비교적 잘 예측함을 보이나, 상온 근처인 23.85 °C와 29.85 °C에서 CO₂가 포화액체에서 과냉액체 영역으로 천이하는 지점에서의 열역학 상태를 예측하지 못하였다. 또한, 임계점 근처에서 최대 100%의 오차를 보였다.

(6) CO₂ 해양지중저장 처리의 저장지 조건인 고온(31.1 °C 이상)과 고압(73.9 bar 이상)의 초임계 상태에서 PR 식과 PRBM 식이 열역학 상태량을 비교적 잘 예측하므로, 초임계 조건의 공정 설계 시 이들 상태방정식 사용은 적절하다.

후 기

본 연구는 국토해양부의 지원으로 수행되고 있는 “CO₂ 해양처리기술개발”사업의 연구결과 중 일부임을 밝히며, 연구비 지원에 감사드립니다.

참고문헌

- [1] 강성길, 허 철, 2008, “해저 지질구조내 CO₂ 저장기술의 연구개발 동향 및 향후 국내 실용화 방안”, 한국해양환경공학회지, 제11권, pp. 24-34.
- [2] 과학기술부, 2006, “기후변화협약 대응 연구개발 종합대책”.
- [3] 김화용, 여영구, 임경희, 2005, 화학공학열역학, McGraw-Hill Korea.
- [4] 허 철, 강성길, 2008, “이산화탄소 해양지중저장 처리를 위한 공정 설계: II. 열역학 상태방정식이 압축 및 수송 공정에 미치는 영향 평가”, 한국해양환경공학회지 (submitted).
- [5] Aspen Plus 2006, Aspen Technology Inc., Cambridge, MA, USA.
- [6] Bachu, S., 2003. “Screening and ranking sedimentary basins for sequestration of CO₂ in geological media in response to climate change”, Environmental Geology, Vol. 44, 277-289.
- [7] Benedict, M., Webb and G.B. and Rubin, L.C., 1940, “An empirical equation for thermodynamic properties of light hydrocarbons and their mixtures”, J. Chem. Phys., Vol. 8, 334.
- [8] Boston, J.F. and Mathias, P.M., 1980, “Phase equilibria in a third generation process simulator”, Proc. 2nd International Conference on Phase Equilibrium and Fluid Properties in the Chemical Process Industries, West Berlin, 823-849.
- [9] Duschek, W., Kleinrahm, R. and Wagner, W., 1990, “Measurement and correlation of the (pressure, density, temperature) relation of carbon dioxide: I. The homogeneous gas and liquid regions in the temperature range from 217 K to 340 K at pressure up to 9MPa”, J. Chem. Thermodynamics, Vol. 22, 827-840.
- [10] Holste, J.C., Hall, K.R., Eubank, P.T., Esper, G., Watson, M.Q., Warowny, W., Bailey, D.M., Young, J.G. and Bellomy, M.T., 1987, “Experimental (p, Vm, T) for pure CO₂ between 220 and 450K”, J. Chem. Thermodynamics, Vol. 19, 1233-1250.
- [11] Klimeck, J., Kleinrahm, R., and Wagner, W., 2001, “Measurement of the (p, ρ, T) relation of methane and carbon dioxide in the temperature range 240 K to 520 K at pressure up to 30 MPa using a new accurate single-sinker densimeter”, J. Chem. Thermodynamics, Vol. 33, 251-267.
- [12] Mathias, P.M., 1983, “A versatile phase equilibrium equation of state”, Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., Vol. 22, 385-391.
- [13] NIST Reppro ver. 7.
- [14] Peng, D.Y. and Robinson, D.B., 1976, “A new two-constant equation of state”, Ind. Eng. Chem. Fund., Vol. 15, 59-64.
- [15] Redlich, O. and Kwong, J.N.S., 1949, “On the thermodynamics of solutions”, Chem. Rev., Vol. 44, 233-244.
- [16] Smith, J.M., Van Ness, H.C. and Abbott, M.M., 2005, Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics, 7th Ed., McGraw-Hill.
- [17] Soave, G., 1972, “Equilibrium constants for modified Redlich-Kwong equation of state”, Chem. Eng. Sci., Vol. 27, 1196-1203.

2008년 10월 14일 원고접수

2008년 10월 29일 수정본 채택