한국해양환경공학회지
Journal of the Korean Society
for Marine Environmental Engineering
Vol. 11, No. 4. pp. 191-198, November 2008

이산화탄소 해양지중저장 처리를 위한 공정 설계: II. 열역학 상태방정식이 압축 및 수송 공정에 미치는 영향 평가

허 철 · 강성길†
한국해양연구원 해양시스템안전연구소

Process Design of Carbon Dioxide Storage in the Marine Geological Structure: II. Effect of Thermodynamic Equations of State on Compression and Transport Process

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

CO_2 해양지중저장 처리 시스템 설계를 수행하는데 있어 전산모사를 통한 공정 설계는 필수적이다. 즉, 수치 모델링을 이용하여 CO_2 해양지중저장 처리 공정 중 발전소 및 제철소 등 대규모 발생원에서부터 CO_2를 포집하는 포집공정, 포집한 CO_2를 파이프라인이나 선박 등을 통해 이송하는 수송공정, 이를 깊이 800m 이상의 해저 지질구조내 대규모로 수백-수천년 이상 장기간 저장하는 저장공정 등 일련의 공정을 열역학 상태방정식 등을 이용하여 모사하는 것이다. 본 논문에서는 CO_2 해양지중저장 처리를 위한 공정 설계에 사용되는 열역학 상태방정식들을 비교 분석하고 이들이 압축 및 수송공정에 미치는 영향 등을 평가하였다. 이와 같은 연구결과에 근거하여 CO_2 해양지중저장 처리를 위한 압축 및 수송 공정 설계 시 유용한 열역학 상태방정식을 제안하였다. 상태방정식 계산결과 간의 비교 및 영향 평가를 위하여 순수 단일성분 CO_2와 순산소 연소 석탄 화력발전소에서 포집된 CO_2 혼합물의 압축 및 수송거동을 분석하였다. 순수 단일성분 CO_2의 압축 및 수송공정 계산결과에는 이상기체 상태방정식을 제외한 상태방정식 간에 큰 차이가 존재하지 않으나, NO, Ar 그리고 O_2 등이 포함된 순산소 연소 석탄 화력발전소에서 포집된 CO_2 혼합물의 압축 및 수송공정에는 PR 계열의 상태방정식과 BWRS 상태방정식에서 커다란 차이가 나타났다. 즉, 8bar 이상의 압력, 30 °C 내외의 온도 영역에서 CO_2 혼합물을 서로 다른 상태로 예측하였다. 이러한 불순물의 영향으로 인하여 CO_2 혼합물의 압축 및 수송공정 설계에 PR계열의 PRBM 상태방정식의 적용이 BWRS 식 적용보다 유용하다고 판단된다.

Abstract – To design a reliable CO_2 marine geological storage system, it is necessary to perform numerical process simulation using thermodynamic equation of state. CO_2 capture process from the major point sources such as power plants, transport process from the capture sites to storage sites and storage process to inject CO_2 into the deep marine geological structure can be simulate with numerical modeling. 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. We also studied the effect of thermodynamic equation of state in designing the compression and transport process. As a results of comparison of numerical calculations, all relevant equation of state excluding ideal equation of state showed similar compression behavior in pure CO_2. On the other hand, calculation results of BWRS, PR and PRBM showed totally different behavior in compression and transport process of captured CO_2 mixture from the oxy-fuel combustion coal-fired plants. It is recommended to use PR or PRBM in designing of compression and transport process of CO_2 mixture containing NO, Ar and O_2.

†Corresponding author: kangsg@moeri.re.kr

Keywords: Climate Change(기후변화), Carbon Dioxide(이산화탄소), Carbon dioxide Capture and Storage(CCS, 이산화탄소 포집 및 저장), CO_2 Storage in Marine Geological Structure(CO_2해양지중저장), Equation of State(상태방정식), Oxy-fuel combustion coal-fired plants(순산소 연소 석탄 화력발전소)

1. 서 론

"해저 지질구조내 CO_2를 격리시키는 저장기술'(이하 'CO_2 해양지중저장기술'로 약칭)은 기후변화 및 교토의정서상의 온실가스 감축요구에 대응하기 위하여 발전소 및 제철소 등 대규모 발생원에서부터 포집한 CO_2를 파이프라인이나 선박 등을 통해 수송하고, 이를 해양의 퇴적층(유·가스전, 심부 대염수층, 석탄층 등)에 대규모로 수백-수천년 이상 장기간 저장 및 관리하는 기술을 말한다(강성길과 허철[2008]). 이와 같은 CO_2 해양지중저장기술은 지구온난화 및 교토의정서와 같은 기후변화협약 대응기술로서 전 세계적으로 주목을 받고 있다.

CO_2 해양지중저장 처리를 위한 일련의 공정 설계를 수행하는데 있어 전산모사를 통한 공정 계산은 매우 중요하다. 이는 CO_2와 같은 가스를 이용한 화학공정을 설계하기 위해서 열역학 상태방정식(Thermodynamic equation of state)을 이용한 수치 모델링을 수행하기 때문이다. 즉, CO_2의 압축(Compression), 수송(Transport) 등에 필요한 일련의 단위조작(Unit operation) 공정을 상태방정식을 이용하여 모사하게 된다. 따라서 적절한 상태방정식을 이용하여 CO_2 해양지중저장 처리를 위한 압축 및 수송공정 등과 같은 일련의 공정을 설계하고, 상태방정식이 관련 공정에 미치는 영향을 정확히 파악하는 것은 매우 중요하다.

본 논문의 선행 연구결과로 허철과 강성길[2008]에 기술한 바와 같이 수치계산을 이용하여 상태방정식을 비교 분석하였고, 이를 통해 CO_2 해양지중저장 공정 설계 시 유용한 열역학 상태방정식을 제안하였다. 즉, 이상기체 상태방정식을 포함하여 비리얼 상태방정식 중 Benedict-Webb-Rubin-Starling 상태방정식(Benedict *et al.* [1940], 이하 'BWRS 식'으로 약칭), 3차의 상태방정식 중 Peng-Robinson 상태방정식(Peng and Robinson[1976], 이하 'PR 식'으로 약칭), Peng-Robinson-Boston-Mathias 상태방정식(Boston and Mathias[1980], 이하 'PRBM 식'으로 약칭), Soave-Redlich-Kwong 상태방정식(Redlich and Kwong[1949], Soave[1972], 이하 'SRK 식'으로 약칭) 등 총 5개의 상태방정식을 대상으로 CO_2 해양지중저장 공정설계를 위하여 CO_2 상태량(Properties)에 대한 비교 분석을 수행하였다. 이를 통해 31.1 ℃ 이상의 초임계 상태에서 이상기체 상태방정식 및 SRK 식의 사용이 적절치 않음을 확인하였으며, CO_2 해양지중저장기술의 저장지 조건인 고온(31.1 ℃ 이상)과 고압(73.9bar 이상)의 초임계 상태(Supercritical state)에서 PR 식, PRBM 식 그리고 BWRS 식이 열역학 상태량을 비교적 잘 예측하므로, 초임계 조건의 공정 설계 시 이들 상태방정식 사용이 적절함을 예측하였다. 또한, BWRS 식이 상온 근처인 23.85 ℃와 29.85 ℃에서 CO_2가 포화액체에서 과냉액체 영역으로 천이하는 지점에서의 열역학 상태를 예측하지 못함을 보였다(허철과 강성길[2008]).

본 논문에서는 CO_2 해양지중저장 처리를 위한 세부 공정 설계 시 상태방정식 계산결과 간의 비교 및 영향 평가를 위하여 순수 단일성분 CO_2와 순산소 연소 석탄 화력발전소에서 포집된 CO_2 혼합물의 압축 및 수송거동을 분석하였다. 이를 통해 CO_2 해양지중저장 처리를 위한 압축 및 수송공정 설계 시 유용한 열역학 상태방정식을 제안하였다.

2. 이산화탄소 압축 및 수송 공정

이산화탄소의 포집 및 저장 기술은 발생원에서 연소 후 탈산소화(Post-combustion CO_2 capture process), 연소 전 탈산소화(Pre-combustion CO_2 capture process) 및 순산소 연소기술(Oxy-fuel combustion CO_2 capture process) 등을 이용하여 CO_2를 회수하는 포집단계, 포집된 대량의 CO_2를 육상이나 해양의 저장지까지 이송하는 수송단계 그리고 수송된 CO_2를 해양 또는 육상의 퇴적층에 주입하는 저장단계로 이루어진다(IPCC[2005]).

주요 기술 선진국들의 CO_2 저장기술 개발 현황을 살펴보면, 노르웨이, 유럽연합, 일본 및 호주 등은 해양을 매개로 한 해양지중저장을 활발하게 추진 중이며, 비교적 국토가 넓고 많은 육상공간 저장 후보지를 보유한 캐나다, 미국, 알제리 및 중국 등은 육상지중저장사업을 추진하고 있다.

노르웨이의 Sleipner 프로젝트(Chadwick *et al.*[2004], Torp and Gale *et al.*[2004])는 해안으로부터 250km 떨어진 북해 해저 지중의 염대수층인 Utsira Formation(Fig. 1)에 CO_2를 저장하고 있다. Sleipner 프로젝트는 가스전에서 생산된 천연가스의 상업성을 향상시키기 위하여 천연가스에 포함되어 있는 CO_2를 분리하고 이를 다시 해저 깊이 800~1012 m에 주입 및 저장하고 있다.

Sleipner 프로젝트의 주입용량은 하루 약 2700톤이며 1995년부

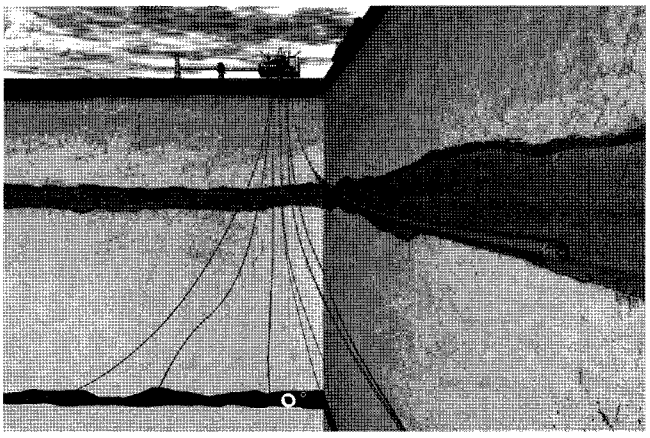

Fig. 1. Sleipner injection system showing deviated wellbore trajectory to the storage reservoir (IPCC[2005]).

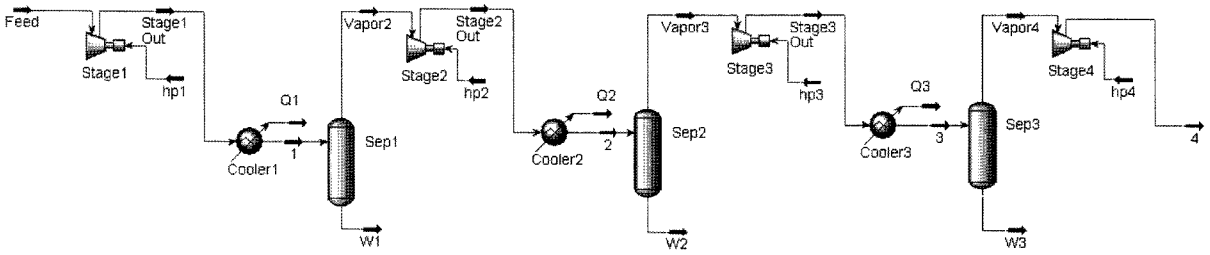

Fig. 2. Process flow diagram of Sleipner compression system (허철 등[2008a]).

터 2006년까지 7백만톤의 CO_2를 해양지중 1012 m의 염대수층에 안정적으로 주입 및 저장하고 있다. 이를 위해 Fig. 2에 도시한 바와 같이 4단의 다단압축기를 해상플랫폼에 설치하여 CO_2를 압축 및 주입하고 있다. 압축스테이션 각 압축 단의 필요 일량을 낮추기 위해 중간냉각기(Inter-cooler)를 이용하여 각 단 흡입부(Suction)의 온도를 30로 냉각시키고 있다. 또한, 수분으로 인한 부식문제를 억제하기 위하여 각 압축 단의 중간에 수분분리기(Separator)를 설치하였다. 압축공정의 최종 유동 구간(Stream 4 in Fig. 2)에서의 온도와 압력은 99.62 °C, 66 bar이다.

미국과 캐나다는 상호 협력 하에 미국 노스다코타의 석탄가스화 시설로부터 포집된 CO_2를 파이프라인을 통하여 수송하고, 이를 석유회수증진법(Enhanced Oil Recovery, EOR)을 위하여 유전에 주입하는 Weyburn 프로젝트를 수행하고 있다(IPCC[2005]). 수송 및 저장되는 이산화탄소 혼합물의 조성은 CO_2 96%, H_2S 0.9%, CH_4 0.7%, C2계열 탄화수소 2.3%, CO 0.1% 등이다. CO_2 저장지는 Fig. 3에 도시한 바와 같이 캐나다 남부와 미국 북부에 걸쳐있는 Williston Basin이며, 석탄가스화 시설로부터 회수된 CO_2를 압축공정을 거친 후 원거리 파이프라인을 통하여 하루 3000~5000톤의 이산화탄소를 이송 하고 있다. Weyburn 프로젝트 수송라인의 관 직경은 0.305~0.356 m이며, 이송거리는 320 km이다.

노르웨이의 Snohvit 프로젝트(IPCC[2005], Maldal and Tappel [2004])는 생산정에서 생산된 천연가스에 함유되어 있는 5~8 mol%의 CO_2를 분리하고 이를 해저 2500 m 깊이에 위치한 사암 대수층

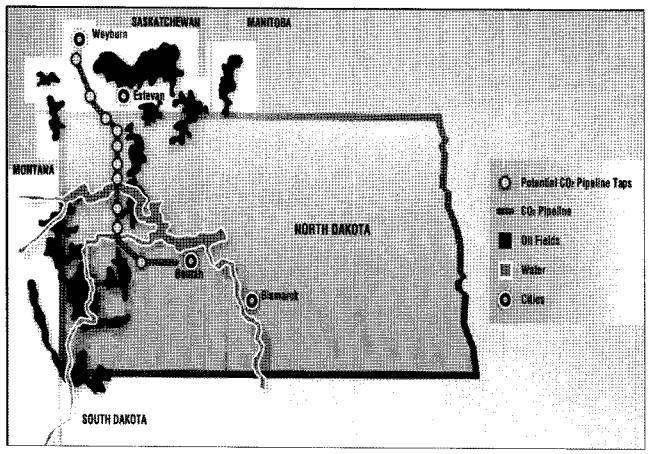

Fig. 3. Pipeline transport of CO_2 in Weyburn project(http://www.ieagreen.org.uk/).

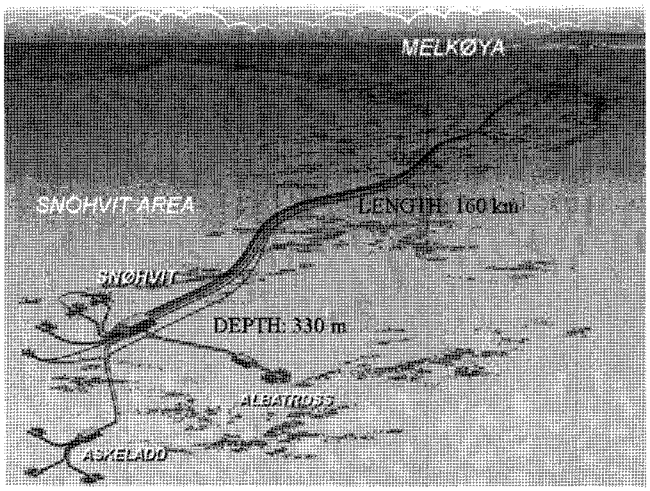

Fig. 4. Pipeline layout in Snohvit subsea field(Maldal and Tappel [2004]).

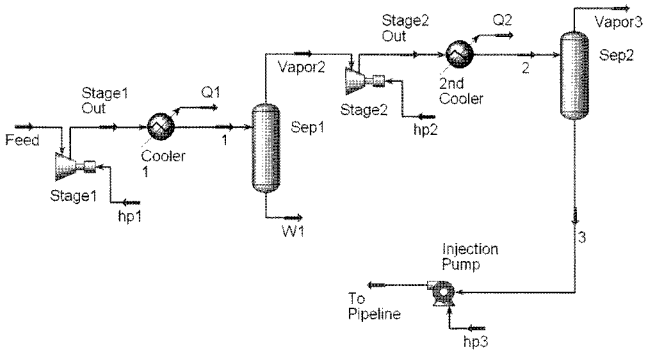

Fig. 5. Process flow diagram of Snohvit compression system(허철 등 [2008a]).

주입하는 공정으로 구성되어 있다. CO_2는 Fig. 4에 도시한 길이 160 km 이상의 해저 파이프라인을 통하여 연간 75만톤 규모로 이송된다. Snohvit 프로젝트는 CO_2 이송을 위한 압축공정으로 압축기, 수분제거기, 냉각기 그리고 펌프로 구성된 시스템을 Fig. 5와 같이 구성하였다. 또한, CO_2를 2단 압축기와 냉각기를 통과한 후 60 bar, 15로 유지하였고, 주입공정은 펌프를 이용하여 80~150 bar의 압력으로 가압하여 수행되었다.

Snohvit 압축 및 이송공정과 Sleipner 압축 및 이송공정의 주요 차이점은 압축기 최종 출구에서 CO_2 상태가 상이하다는 것이다.

즉, Sleipner 압축공정에서는 다단 압축기 입구에서 출구까지 CO_2를 기상으로 유지하는 반면에, Snohvit 압축공정에서는 압축기에서 가압된 CO_2를 충분히 저온까지 냉각시킴으로써 높은 밀도를 지니도록 하였다. 이는 Snohvit 프로젝트의 저장지가 압축설비에서 멀리 떨어져 있는데 반하여 Sleipner 프로젝트의 압축공정은 저장지 바로 상단부에서 이루어지는데 기인한 것이다(허철 등[2008a]).

CO_2 해양지중저장기술의 주요 적용분야인 화석에너지에 기반을 둔 산업시설 중 주요 대규모 CO_2 발생지는 화력발전소나 제철소 등이 해당된다. 일반적으로 우리나라를 포함하여 이와 같은 대규모 CO_2 발생지는 육상 또는 해양에 근접한 내륙에 위치하여 있다. 그리고 대량의 CO_2를 저장할 수 있는 저장 후보지는 생산중이거나 고갈된 유·가스전(Oil and gas reservoir), 심부 염대수층(Deep saline acquifer) 그리고 메탄을 함유한 석탄층(Coalbed methane) 등이다(IPCC[2005]). 우리나라의 경우 이와 같은 대규모 CO_2 저장이 가능한 육상공간이 절대적으로 부족하므로 일본, 노르웨이 등과 마찬가지로 '해양퇴적층'을 대상으로 한 해양지중이 유일한 저장후보지이다(강성길과 허철[2008]). 따라서 우리나라의 경우 포집된 CO_2의 격리를 위한 해양지중저장 처리를 위해서는 Fig. 6에 도시한 바와 같이 CO_2의 발생지(CO_2 source in Fig. 6)로부터 CO_2의 저장지(CO_2 sink in Fig. 6)까지 CO_2 수송시스템에 의하여 대량으로 이송되어야 한다. 이와 같은 수송시스템은 육상의 경우 파이프라인, 해상의 경우 해저 파이프라인 또는 수송 선박이 이용될 수 있다. 대량의 CO_2를 파이프라인 또는 선박을 이용하여 이송하기 위해서는 포집된 기상(Vapor phase)의 CO_2를 압축 및 냉각하여 초임계 상태(Supercritical state) 또는 액상(Liquid phase)으로 전환하여야 한다. 이는 기상으로 대량의 CO_2를 이송하기 위해서는 매우 큰 용적의 수송시스템을 필요로 하는 반면에, 초임계 상태 또는 액상에서는 밀도의 증가로 인하여 동일 질량 이송 시 상대적으로 적은 용적의 수송시스템으로 가능해지기 때문이다. 이를 파이프라인 수송시스템을 예로 들면 동일 질량 이송 시 기상의 경우 초임계상태에 비해 관경(Pipeline diameter)이 매우 커져야 한다. 즉, 기상에서는 밀도가 낮아 주어진 수송시스템의 관경이 유량(Flow rate)에 비해 작고, 이로 인해 유동의 유속(Flow velocity)이 커지고, 압력강하(Pressure drop) 또한 상승한다. 파이프라인 수송시스템의 내경이 유량에 비해 작으면 압력강하가 더욱 커지게 되고 일정 압력강하 이상에서는 임계유동(Critical flow) 현상이 발생하여 충분한 유량이 흐르지 못하게 된다(허철 등[2008b]).

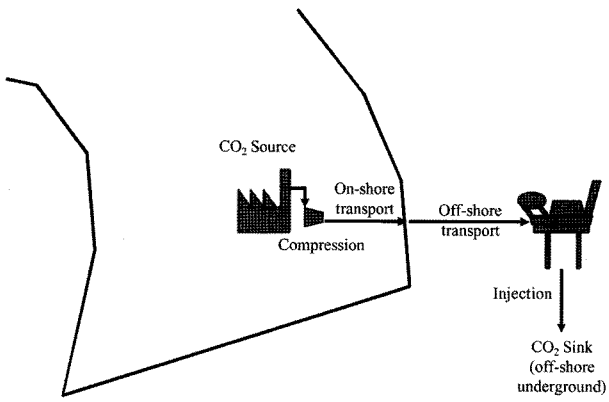

Fig. 6. Hypothetical scenario for CO_2 compression and transport from the source to sink.

3. 열역학 상태방정식의 선정이 CO_2 해양지중저장 처리를 위한 공정 설계에 미치는 영향

CO_2 해양지중저장 처리공정에서 수행되는 압축, 수송과 같은 일련의 공정을 열역학 상태방정식을 이용하여 수치 모델링하고, 이를 이용하여 실제 처리공정에서 일어나는 상황을 묘사함으로서 CO_2의 상태량, 압축 및 수송 운전조건을 설정한다. 따라서 신뢰할 수 있고 안전성이 확보된 CO_2 해양지중저장 처리 시스템을 구축하기 위해서는 적절한 상태방정식을 선정하여 일련의 세부 공정을 모델링하는 공정설계가 매우 중요하다. 본 논문에서는 선행 연구결과인 허철과 강성길[2008]에서 선정된 5개의 상태방정식을 이용하여 대규모 CO_2 해양지중저장 처리를 위한 포집 후 압축 및 수송공정 설계에 대한 영향 평가를 Aspen plus 2006을 이용하여 계산하였다.

3.1 압축공정 영향 평가

Fig. 6에 도시된 바와 같이 포집된 CO_2를 해양의 지중에 저장하기 위해서는 포집지부터 저장지까지 100 km 이상의 거리를 수송하여야 한다. 이를 위해 파이프라인이나 선박 등을 이용하여야 하고 파이프라인의 경우 이송 시 압력강하, 선박 수송의 경우 액화(Liquefaction)를 위하여 압축공정이 필요하다. 압축스테이션은 Fig. 7에 도시된 바와 같이 압축하고자 하는 CO_2의 최종 압력에 따라 4~5단(Stage)의 연속 공정이 필요하며, 각 단은 압축기(Compressor), 냉각용 열교환기(Cooler) 그리고 액상을 분리 및 제거하기 위한 기-액 분리기(Separator)로 구성된다.

압축공정 영향평가를 위한 계산 수행 시 총 5단으로 구성된 압축스테이션 입구에서 CO_2의 열역학적 상태는 온도 25 ℃, 압력 1 bar의 기상을 가정하였으며, 각 압축기는 일반적인 CO_2 압축기의 설계조건인 압축비(Compression ratio) 3, 효율(Polytropic efficiency) 80%로 가정하였다. 이와 같은 조건 하에서 CO_2의 유량을 41660 kg/

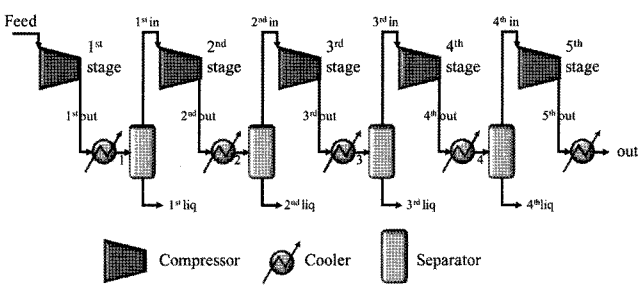

Fig. 7. Compression system consisted of compressor stage, cooler and separator.

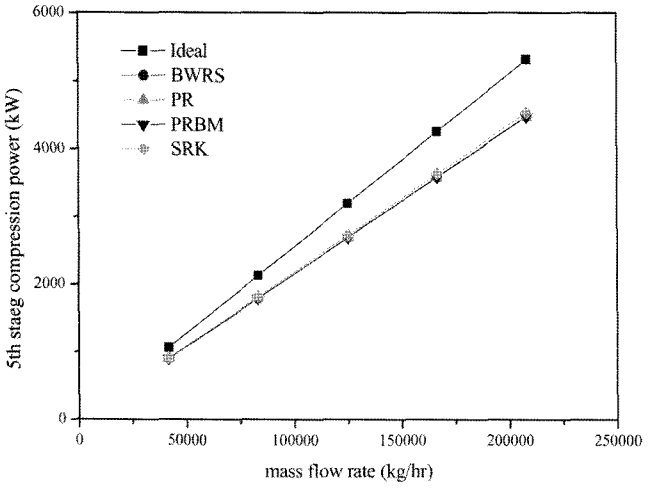

Fig. 8. Compression power at 5-th stage as a function of mass flow rate.

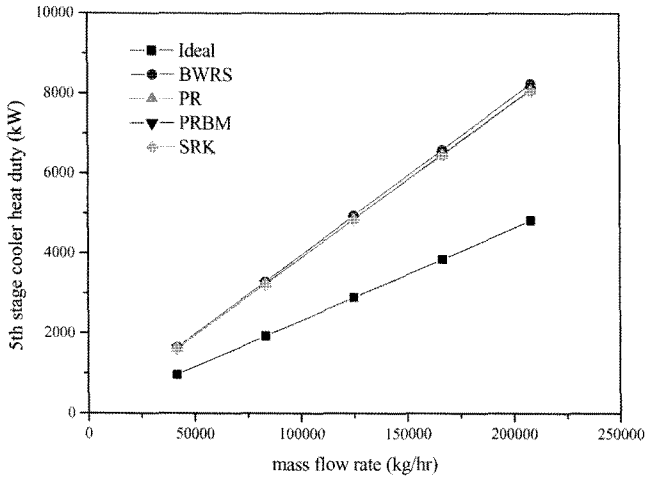

Fig. 9. Cooler heat duty at 5-th stage as a function of mass flow rate.

hr부터 208300 kg/hr까지 변화시켜가며 계산을 수행하였으며, 압축기 최종단인 5단에서의 압축기에 필요한 일(Work)과 최종 배출온도를 40 °C로 유지하기 위한 최종단 냉각기의 열량을 Fig. 8와 Fig. 9에 각각 도시하였다. 이상기체 상태방정식은 타 상태방정식보다 압축기 일은 높게 냉각기 열량은 적게 계산하였다. 이는 이상기체 상태방정식이 타 상태방정식과 비교하여 밀도와 비열 등을 적절히 예측하지 못함에 기인한 것이다. 유량이 증가할수록 미세한 차이가 있지만 BWRS 식, PR 식, PRBM 식 그리고 SRK 식 모두 유사한 계산결과를 나타내었다. 이로부터 순수 CO_2의 압축공정에 필요한 일량의 계산에 있어 상태방정식의 선정이 큰 영향을 미치지 못하는 반면에 압축공정의 주요 변수인 유량, 압축비 등의 적절한 설계가 매우 중요함을 알 수 있다.

순수 CO_2가 아닌 불순물이 혼합된 경우의 압축공정 영향평가를 위하여 순산소 연소시스템에서 포집된 CO_2 혼합물을 대상으로 열역학 상태방정식의 선정이 압축공정 설계에 미치는 영향 평가를 수행하였다. 이를 위해 Table 1에 도시한 바와 같이 IPCC 특별보고서[2005]에 제시된 순산소 연소 석탄 화력발전소에서 포집된 CO_2 혼합물의 조성(Composition)을 이용하여 Case 1을 계산하였다.

Table 1. Composition of CO_2 mixture at oxy-fuel coal fired plants

Composition	Volume %	
	Case 1(IPCC[2005])	Case 2
CO_2	95.79	99.19
SO_2	0.5	0.5
NO	0.001	0.001
N_2	1.2	0.1
Ar	1.2	0.1
O_2	1.3	0.1

압축공정의 계산결과를 Table 2에 도시하였으며, Fig. 7의 압축스테이션 각 유동 지점에서의 온도, 압력, 기상의 분율(Vapor fraction) 그리고 질량유량(Mass flow rate)을 나타내었다. PRBM 식이 각 단에서의 온도, 압력을 적절히 예측함에 반하여 BWRS 식은 압축스테이션 입구조건인 온도 25 °C, 압력 1 bar에서 주어진 CO_2 혼합물을 액상으로 예측하였다. 액상의 CO_2 혼합물이 1단 압축기에서 가압되어 온도가 상승하고 이로 인해 기상으로 바뀌고, 냉각기를 거쳐 온도가 저하됨으로 다시 액상으로 상변화 하였다. 냉각기에서 배출된 액상의 CO_2 혼합물은 기-액 분리기에서 일종의 증발(Flash)을 통하여 다시 기상으로 바뀌어 2단 압축기로 유입되는 것으로 계산되었다. 이와 같은 과정이 3단까지 반복되다가 3단 기-액 분리기에서 액상이 기상으로 바뀌지 못하고 하부의 액상 배출구로 배출되는 계산결과를 보였다. 이는 주어진 CO_2 혼합물의 기-액 관계에 대한 BWRS 식의 예측 모델을 보다 면밀히 검토하여야 함을 의미한다. 일반적으로 BWRS 식의 경우 NO, Ar 그리고 O_2에 대하여 적용 불가능한 영역이 많은 것으로 알려져 있다(HYSYS[2006]). 또한, BWRS 식은 상온 근처인 23.85 °C와 29.85 °C에서 순수 CO_2가 포화액체에서 과냉액체 영역으로 천이하는 지점에서의 열역학 상태를 예측하지 못하였다. 그리고 BWRS 식은 순수 CO_2의 임계온도 근처인 29.85 °C, 임계압력 근처인 60~80 bar 사이의 영역에서 밀도를 전혀 예측하지 못하고 최대 100%의 차이를 보였다(허철과 강성길[2008]). 압축기 시스템에서 액상의 존재는 압축기 성능뿐 아니라 압축기 자체의 기계적인 문제를 유발시키므로 상기 조건에 대한 BWRS 식 적용 시 보다 많은 검토 및 보완이 요구된다.

비응축가스의 영향을 분석하기 위하여 Table 1의 case 2와 같이 비응축가스의 구성비를 낮추어 계산을 수행하였다. 즉, Case 2에서 비응축가스의 조성을 각각 0.1%로 낮추고 CO_2의 조성을 95.79%에서 99.19%로 증가시켜 비응축가스가 압축공정에 미치는 영향을 최소화하여 계산을 수행하였다. Table 2에 도시된 바와 같이 BWRS 식은 압축스테이션 입구조건인 온도 25 °C, 압력 1 bar에서 변경된 조성의 CO_2 혼합물을 기상으로 예측하였다. 그러나 3단 압축된 24.5 bar의 CO_2 혼합물을 냉각기를 거친 후 액상으로 계산하여 case 1과 유사하게 4단 기-액 분리기에서 액상이 기상으로 바뀌지 못하고 하부의 액상 배출구로 모두 배출되는 계산결과를 보였다. 이에 반하여 PRBM 식은 case 1과 마찬가지로 각 단에서의 온도, 압력

Table 2. Stream analysis of CO_2 mixture compression using compositions of Table 1 and BWRS/PRBM equation of state

	Properties	Stream																	
		Feed	1st out	1	1st liq	2nd in	2nd out	2	2nd liq	3rd in	3rd out	3	3rd liq	4th in	4th out	4	4th liq	5th in	5th out	5
CASE1 (BWRS)	T	25	126	30		29	132	30		28	132	30	29							
	P	1	3	2.9		2.8	8.4	8.3		8.2	24.6	24.5	24.4							
	VF	0	1	0		1	1	0		1	1	0	0							
	ṁ	416604	166041660			416604	166041660			416604	166041660									
CASE1 (PRBM)	T	25	127	30		29	133	3		29	134	30		29	136	30		29	109	30
	P	1	3	2.9		2.8	8.4	8.3		8.2	24.6	24.5		24.4	73.2	73.1		73	219	218.9
	VF	1	1	1		1	1	1		1	1	1		1	1	1		1	1	1
	ṁ	416604	166041660			416604	166041660			416604	166041660			416604	166041660			416604	166041660	
CASE2 (BWRS)	T	25	125	30		29	131	30		29	131	30		29	131	40	39			
	P	1	3	2.9		2.8	8.4	8.3		8.2	24.6	24.5		24.4	73.2	73.1	73			
	VF	1	1	1		1	1	1		1	1	0		1	1	0	0			
	ṁ	416604	166041660			416604	166041660			416604	166041660			416604	166041660	4166041660				
CASE2 (PRBM)	T	25	126	30		29	132	30		29	133	30		29	135	40		39	128	40
	P	1	3	2.9		2.8	8.4	8.3		8.2	24.6	24.5		24.4	73.2	73.1		73	219	218.9
	VF	1	1	1		1	1	1		1	1	1		1	1	1		1	1	1
	ṁ	416604	166041660			416604	166041660			416604	166041660			416604	166041660			416604	166041660	

Note. T는 온도(°C), P는 압력(bar), ṁ은 질량유량(kg/hr) 그리고 VF(Vapor Fraction)는 기상의 분율을 나타낸다.

을 적절히 예측하였다.

불순물을 포함한 CO_2 혼합물에 대한 상태방정식의 정확한 비교 분석 평가를 위해서는 상태방정식 내부에 모델링된 구성 분자간의 이성분 매개변수(Binary parameter) 에 분석이 수행되어야 한다. 즉 포집된 CO_2와 산소, 질소, 아르곤 등의 비응축가스 그리고 수분 등 간의 상호작용에 대한 비교계산과 검증이 필요하다. 이에 대한 상태방정식의 분석, 실험값과의 비교 평가 그리고 이것이 CO_2 해양 지중저장 처리의 세부 공정에 미치는 영향 평가는 추후 별도의 논문을 통하여 발표될 것이다.

3.2 수송공정 영향 평가

대규모 CO_2 파이프라인 수송시스템의 설계에 있어 상태방정식이 수송공정에 미치는 영향을 평가하기 위하여 파이프라인 입구 CO_2의 열역학적 조건을 바꾸어 가며 압력강하 계산을 수행하였다. 계산 조건은 Table 3에 도시한 바와 같으며, 파이프라인 수송시스템과 외부와의 열전달은 무시 즉, 단열(Adiabatic) 조건을 가정하였다.

Fig. 10으로부터 25 °C, 100 bar의 BWRS 계산결과가 압력강하를 가장 높게 평가하고, 25 °C, 100 bar의 PRBM 계산결과가 압력강하를 가장 낮게 평가함을 알 수 있다. 이는 Fig. 11에 도시된 바와 같이 BWRS 식은 대부분의 구간에서 기상의 분율을 높게 계산함에 기인한다. 즉, 파이프라인 이송구간 대부분의 내용적이 기상으로 채워져 있음을 의미한다. 반면에 PRBM 식은 Fig. 12에 도시된 바와 같이 기상의 분율을 낮게 즉, 이송구간의 상당 부분이 액상으로 이송되는 것으로 계산한다. 따라서 Fig. 10에 보이는 수송공정의 거동은 기상이 액상에 비해 밀도가 작으므로 동일 직경의 파이프라인 이송시스템에서 기상의 유속(Flow velocity)이 액상의 유속보다 크므로 압력강하 또한 증가함에 기인한 것이다. 이로부터 수송시스템에서 CO_2 혼합물의 온도가 임계온도보다 낮은 영역에서

Table 3. Parameters for calculation of pipeline transport process

Design parameters	Condition
Inlet temperature (°C)	25~35
Inlet pressure (bar)	100
Mass flow rate (kg/hr)	208300
Pipeline diameter (m)	0.3
Pipeline length (km)	100
Ext. heat transfer	adiabatic

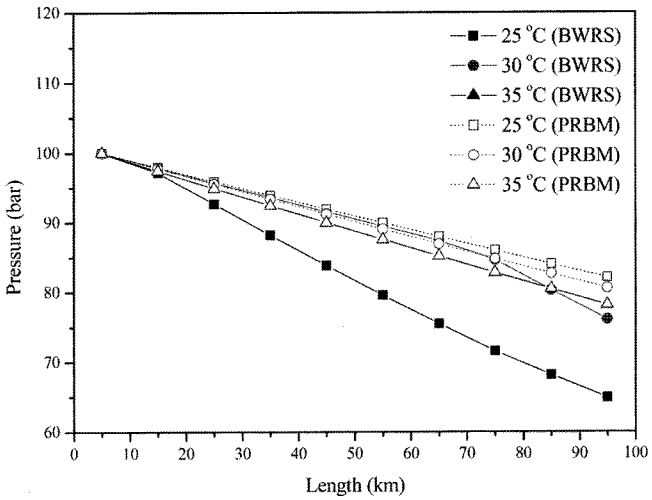

Fig. 10. Pressure variation along the flow direction in the 100 km pipeline transport.

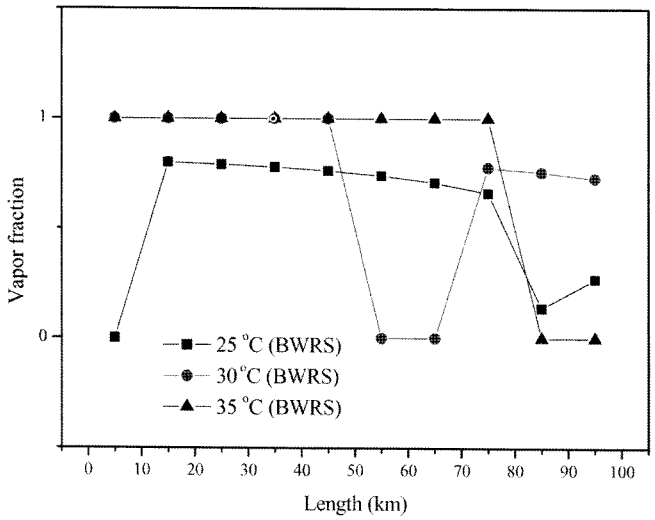

Fig. 11. Vapor fraction variation (of BWRS calculation) along the flow direction in the 100 km pipeline transport.

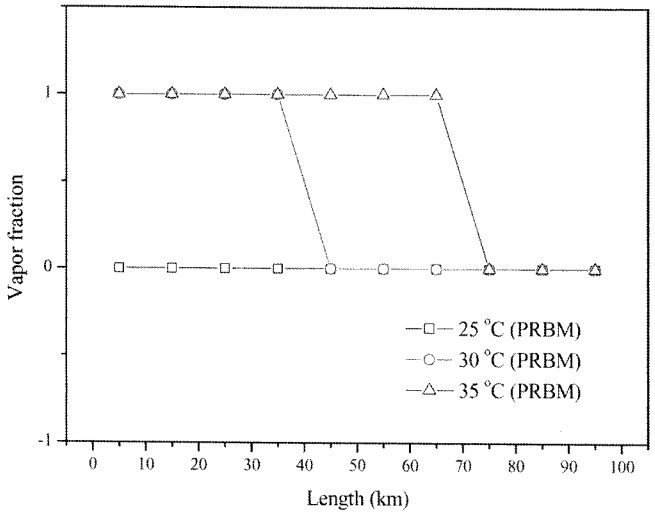

Fig. 12. Vapor fraction variation (of PRBM calculation) along the flow direction in the 100 km pipeline transport.

는 단상(Single phase)에서 이상(Two-phase)으로의 천이(Transition)를 상태방정식이 정확히 예측할 수 있어야 함을 알 수 있다. 이를 위해서는 상태방정식의 CO_2 혼합물에 대한 상태선도(Phase diagram in 허철과 강성길[2008])와 밀도 등과 같은 열역학적 상태량에 대한 평가가 엄밀히 이루어져야 한다.

본 연구에서는 단열조건을 가정하여 계산을 수행하였으나 실제 파이프라인 수송시스템과 외부와의 열전달이 있는 경우 상변화(Phase change)에 의한 상태 천이에 대한 보다 면밀한 검토가 이루어져야 한다. 즉, 동일 압력에서 이송 중 CO_2로부터 외부로의 열손실에 의한 온도 강하는 기상에서 기-액 혼합물 또는 초임계 상태에서 액상으로의 상변화를 유발시킬 수 있다. 특히, 단상에서 이상으로 천이하게 되면 이상유동의 특성으로 인하여 압력강하가 증가할 가능성이 있으므로 이에 대한 엄밀한 분석이 수반되어야 한다.

4. 결 론

CO_2 해양지중저장 처리 공정은 포집된 CO_2의 압축, 수송 및 주입 등 일련의 공정으로 구성되어 있으며, 이와 같은 공정 설계를 수행하는데 있어 열역학 상태방정식 수치 모델링을 통한 공정 계산은 매우 중요하다. 즉, 적절한 상태방정식을 이용하여 CO_2 해양지중저장 처리를 위한 압축 및 수송공정 등을 설계하고, 상태방정식이 관련 공정에 미치는 영향을 정확히 파악하는 것은 신뢰성이 확보된 CO_2 해양지중저장 처리 시스템을 설계하는데 필수적이다. 본 논문에서는 선행 연구결과인 허철과 강성길[2008]에서 비교 분석한 상태방정식 5개(이상기체 상태방정식, BWRS 식, PR 식, PRBM 식 그리고 SRK 식)에 대한 결과를 이용하여 열역학 상태방정식이 압축 및 수송공정의 설계에 미치는 영향을 분석하였다. 이를 위하여 순수 단일성분 CO_2와 순산소 연소 석탄 화력발전소에서 포집된 CO_2 혼합물의 압축 및 수송거동을 분석하였으며 다음과 같은 결론을 얻을 수 있다.

(1) 순수 CO_2의 압축공정에서 이상기체 상태방정식은 타 상태방정식보다 압축기 일은 높게 냉각기 열량은 적게 계산하였다. 이는 이상기체 상태방정식이 타 상태방정식과 비교하여 밀도와 비열 등을 적절히 예측하지 못함에 기인한 것이다.

(2) 유량이 증가할수록 미세한 차이가 있지만 BWRS 식, PR 식, PRBM 식 그리고 SRK 식 모두 순수 CO_2의 압축공정에서 유사한 계산결과를 나타내었다. 이로부터 순수 CO_2의 압축공정에 필요한 일량의 계산에 있어 상태방정식의 선정이 큰 영향을 미치지 못하는 반면에 압축공정의 주요 변수인 유량, 압축비 등의 적절한 설계가 매우 중요함을 도출하였다.

(3) 순산소 연소 석탄 화력발전소에서 포집된 CO_2 혼합물을 대상으로 열역학 상태방정식의 선정이 압축공정 설계에 미치는 영향 평가를 수행하였다. PR 계열의 PRBM 식과 BWRS 식이 8bar 이상의 압력, 30 °C 내외의 온도 영역에서 CO_2 혼합물을 서로 다른 상태로 예측하는 계산결과를 보였다.

(4) 순산소 석탄 화력발전소에서 포집된 CO_2 혼합물의 압축공정 설계를 위해서는 CO_2 혼합물이 단상에서 이상으로의 천이하는 영역에서의 상태방정식 거동을 면밀히 검토하여야 한다. 특히, BWRS 식은 순수 CO_2의 임계온도 근처인 29.85 °C, 임계압력 근처인 60~80 bar 사이의 영역에서 밀도를 예측하는데 문제점이 있고, NO, Ar 그리고 O_2 등 에 대하여 적용 불가능한 영역이 많은 것으로 알려져 있으므로 이에 대한 면밀한 검증이 필요하다.

(5) CO_2 혼합물의 수송공정 모사에서 25 °C, 100 bar의 BWRS 계산결과가 압력강하를 가장 높게 평가하고, 25 °C, 100 bar의 PRBM 계산결과가 압력강하를 가장 낮게 평가하였다. 이는 파이프라인 수송관 내 온도가 임계온도보다 낮은 영역에서 BWRS 식이 CO_2 혼합물의 단상에서 이상으로의 천이를 예측하는데 어려움이 있는데 기인한 것이다.

(6) 비응축가스, 수분 등과 같은 불순물들은 포집 후 CO_2 해양지

중저장 처리의 압축, 수송 및 저장 공정의 설계에 많은 영향을 미친다. 불순물을 포함한 CO_2혼합물에 대한 상태방정식의 정확한 비교 분석 평가를 위해서는 상태방정식 내부에 모델링된 구성 분자간의 이성분 매개변수 k_{ij}, 혼합물에 대한 상태선도 및 밀도 등에 대한 분석이 수행되어야 한다.

후 기

본 연구는 국토해양부의 지원으로 수행되고 있는 "CO_2 해양처리기술개발"사업의 연구결과 중 일부임을 밝히며, 연구비 지원에 감사드립니다.

참고문헌

[1] 강성길, 허철, 2008, "해저 지질구조내 CO_2 저장기술의 연구개발 동향 및 향후 국내 실용화 방안", 한국해양환경공학회지, 제11권, pp. 24-34.

[2] 허 철, 강성길, 최종수, 홍 섭, 2008a, "국내외 이산화탄소 육상/해양지중저장 연구 현황 및 비교 분석", 대한기계학회 춘계학술대회.

[3] 허 철, 강성길, 홍 섭, 최종수, 백종화, 2008b, "이산화탄소 해양지중저장 처리를 위한 육상 및 해상 파이프라인 수송시스템의 설계변수 분석", 한국해양공학회지(under review).

[4] 허 철, 강성길, 2008, "이산화탄소 해양지중저장 처리를 위한 공정 설계: I. 수치계산을 통한 열역학 상태방정식의 비교 분석", 한국해양환경공학회지(submitted).

[5] Aspen Plus 2006, Aspen Technology Inc., Cambridge, M. A., USA.

[6] Benedict, M., Webb, 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.

[7] Boston, J. F. and Mathias, P. M., 1980, "Phase equlibria in a third generation process simulator", Proc. 2nd International Conference on Phase Equlibrium and Fluid Properties in the Chemical Process Industries, West Berlin, 823-849.

[8] Chadwick, R. A., Zweigel, P., Gregersen, U., Kirby, G. A., Holloway, S. and Johannessen, P. N., 2004, "Geological reservoir characterization of a CO_2 storage site: The Utsira Sand, Sleipner, northern NorthSea", Energy, Vol. 29, 1371-1381.

[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 9 MPa", 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 CO_2 between 220 and 450 K", J. Chem. Thermodynamics, Vol. 19, 1233-1250.

[11] HYSYS 2006, Aspen Technology Inc., Cambridge, MA, USA.

[12] IEA-GHG Website, http://www.ieagreen.org.uk/.

[13] 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.

[14] Maldal, T. and Tappel, I. M., 2004, "CO_2 underground storage for Snohvit gas field development", Energy, Vol. 29, 1403-1411.

[15] Mathias, P. M., 1983, "A versatile phase equilibrium equation of state", Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., Vol. 22, 385-391.

[16] Peng, D. Y. and Robinson, D. B., 1976, "A new two-constant equation of state", Ind. Eng. Chem. Fund., Vol. 15, 59-64.

[17] Redlich, O. and Kwong, J. N. S., 1949, "On the thermodynamics of solutions", Chem. Rev., Vol. 44, 233-244.

[18] Smith, J. M., Van Ness, H. C. and Abbott, M. M., 2005, Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics, 7th Ed., McGraw-Hill.

[19] Soave, G., 1972, "Equilibrium constants for modified Redlich-Kwong equation of state", Chem. Eng. Sci., Vol. 27, 1196-1203.

[20] Torp, T. A. and Gale, J., 2004, "Demonstrating storage of CO_2 in geological reservoirs: The Sleipner and SACS projects", Energy, Vol. 29, 1361-1369.

2008년 10월 14일 원고접수
2008년 10월 29일 수정본 채택