

CO₂ 파이프라인 수송에서의 N₂ 불순물이 압력강하에 미치는 영향에 대한 실험적 연구

조맹익 · 허 철[†] · 정정열 · 백종화 · 강성길
한국해양연구원

Experimental Study on N₂ Impurity Effect in the Pressure Drop During CO₂ Mixture Transportation

Meang-Ik Cho, Cheol Huh[†], Jung-Yeul Jung, Jong-Hwa Baek and Seong-Gil Kang

Korea Ocean Research & Development Institute

요 약

이산화탄소 포집 및 저장기술(Carbon Capture and Storage, CCS)은 발전소, 제철소 등의 대량의 배출원으로부터 포집된 이산화탄소를 압축공정, 정제공정, 수송공정을 거친 후, 지중의 안전한 지질구조 내에 수백, 수천년 이상 안정적으로 저장하는 기술이다. CCS 공정 중 이산화탄소에는 이산화탄소를 발생시키는 연소공정이나 포집·경제되는 공정에서 유입되는 불순물이 섞임으로서 혼합물을 이루게 된다. 혼합물의 성분으로는 대표적으로 SO₂, H₂O, CO, N₂, Ar, O₂, H₂ 등이 있으며 위 공정들에서 이산화탄소 혼합물에 포함된 불순물들은 전 공정에 영향을 미치게 된다. 본 연구에서는 이산화탄소 혼합물 내 다양한 불순물이 수송공정에 미치는 영향을 실험적으로 평가할 수 있도록 혼합물 이송공정 모의실험장치를 설계·제작하였으며 이산화탄소 혼합물의 이송공정에 질소불순물이 미치는 영향을 실험적으로 평가하였다. 각 실험조건마다 증가율의 차이는 있으나 N₂ 비율이 증가할수록 CO₂-N₂ 혼합물의 질량유량당 압력강하량 및 비체적이 증가하는 경향을 보였다. 120 bar 및 100 bar 실험조건에서는 혼합물의 상태가 단상 초임계 상태이었으며 N₂ 조성비 증가에 따른 비체적 및 질량유량당 압력강하 기울기가 크게 변하지 않음을 확인하였다. 70 bar 실험조건에서는 액상, 이상, 기상으로 혼합물의 상이 바뀌었으며 각 상에 따라 질량유량당 압력강하 및 비체적의 기울기가 달라짐을 확인하였다.

Abstract – Carbon-dioxide capture and storage (CCS) process is consisted by capturing carbon-dioxide from large point source such as power plant and steel works, transporting and sequestering captured CO₂ in a stable geological structure. During CCS process, it is inevitable of introducing impurities from combustion, capture and purification process into CO₂ stream. Impurities such as SO₂, H₂O, CO, N₂, Ar, O₂, H₂ can influence on process efficiency, capital expenditure, operation expense of CCS process. In this study, experimental apparatus is built to simulate the behavior of CO₂ transport under various impurity composition and process pressure condition. With this apparatus, N₂ impurity effect on CO₂ mixture transportation was experimentally evaluated. The result showed that as N₂ ratio increased pressure drop per mass flow and specific volume of CO₂-N₂ mixture also increased. In 120 and 100 bar condition the mixture was in single phase supercritical condition, and as N₂ ratio increased gradient of specific volume change and pressure drop per mass flow did not change largely compared to low pressure condition. In 70 bar condition the mixture phase changed from single phase liquid to single phase vapor through liquid-vapor two phase region, and it showed that the gradient of specific volume change and pressure drop per mass flow varied in each phase.

Keywords: CCS(이산화탄소 포집 및 저장), Carbon Dioxide(이산화탄소), Nitrogen Impurity(질소불순물), Pipeline Transportation(파이프라인 수송)

[†]Corresponding author: chuh@kordi.re.kr

1. 서 론

현재 세계 각국은 지구온난화와 이상기후 현상을 초래한 원인 중 하나로 이산화탄소 등의 온실가스를 지목하고 있으며 이를 줄이기 위해 에너지 효율향상, 신재생 에너지 등의 탄소저감기술 개발에 박차를 가하고 있다. 특히 이산화탄소 포집 및 저장(이하 CCS: Carbon-dioxide Capture and Storage)기술은 신재생에너지가 보편화되거나 수소에너지가 기반이 되는 사회로 전환되기 전까지 화석 연료 기반 산업구조를 유지 가능케 하는 한편, 이산화탄소 배출을 억제할 수 있는 실현가능한 기후변화 대응기술로 관심을 받고 있다. 북미, 유럽 각국은 앞 다투어 CCS 기술개발 프로젝트 및 실증 계획을 진행하고 있으며 북미의 RCSP 프로그램(regional carbon sequestration partnership program)(Rodosta[2011]), 와이번 프로젝트(Weyburn-Midale CO₂ Project)(Whittaker[2011]), 유럽의 Snohvit, Sleipner 프로젝트(Eiken[2011]) 등이 대표적이다.

우리나라는 2009년 6.1억톤의 온실가스를 배출하였으며 이는 배출량 기준 세계9위에 해당한다. 국가 온실가스 총배출량 중 CO₂ 배출량은 약 89%정도를 차지하고 있으며 배출량 증가속도는 OECD 국가 중에서 가장 높다(온실가스종합정보센터[2011]). 더불어 2011년 11월 남아공 더반에서 개최된 UN 기후변화총회에서는 2020년 이후 주요 온실가스 배출국은 단일 법적체제아래 온난화 방지조치를 취해야 함을 의결하였으며 이는 우리나라도 2020년 이후 온실가스 의무감축국이 됨을 의미한다. 더하여 더반 총회에서는 CCS의 CDM(청정개발체제) 편입 및 이를 위해 필요한 절차 및 과정에 대한 합의가 이루어졌다. 따라서 대규모 온실가스 감축기술 중 하나인 CCS 기술을 통한 온실가스 감축의 중요성이 날로 높아지고 있다.

CCS는 발전소, 제철소 등의 대량의 CO₂ 배출원으로부터 포집된 이산화탄소를 압축, 정제, 수송공정을 거친 후 지중의 안전한 지질구조 내에 수백, 수천년 이상 안정적으로 저장하는 기술이다. CCS를 위해 포집된 이산화탄소에는 연소공정 및 포집공정에서 불가피하게 유입되는 불순물이 반드시 포함되게 된다. 각종자료에 따르면 대표적인 불순물은 질소, 산소, 아르곤, 황화수소, 암모니아, 탄화수소 등이 있으며 대표적인 불순물 포함 이산화탄소의 조성비 예를 Table 1에 정리하였다. 이러한 불순물들은 이산화탄소 혼합물의 비체적, 점성 등의 상태량을 변화시켜 압력강하, 유동양식, 열전달 등의 수송공정의 성능에 영향을 미치게 된다. 그중 질소, 산소, 아르곤 등의 비응축기체 성분들이 포함될 경우 혼합물의 비체적을 증가시킴으로써 압축공정 운용에 필요한 에너지 및 비용을 증가시키고 지중구조에 저장될 수 있는 이산화탄소량 또한 감소시키는 것으로 알려져 있다(허철[2009]). 이러한 불순물의 조성에 관한 가이드라인 연구는 CCS의 실증 및 보급, 그리고 안전한 CCS 기술의 확보를 위해서 반드시 필요하다. 대표적 연구인 유럽의 Dynamis 프로젝트에서 이산화탄소 혼합물이 CCS 수송공정의 안전성, 인체 유해성, 설계 및 운용에 미치는 영향을 고려한 각 불순물의 최대 조성치를 제시한 바 있다(Visser[2008]). 이산화탄소 혼합물의 상태량을 정확히 예측하여 공정의 설계비용 및 운용비용을 절감하고 안

Table 1. Impurity percentages in captured CO₂ stream(IPCC[2005])

Composition (Mole%)	Case 1	Case 2	Case 3
	Amine Post-Combustion	Oxy-combustion SPC 5C	Oxy-fuel Combustion plants
CO ₂	94.39	70.92	76
SO ₂	Unknown	0.01	0.5
H ₂ O	5.61	15.14	Unknown
CO	0	-	-
N ₂	0	8.34	15(±7)
Ar	0	3.11	2.5(±2)
O ₂	Trace	2.49	6(±3)
H ₂	0	0	-

전성을 향상시키기 위한 연구는 허철[2008]이 수행한 바 있으며 BWRS, PR, PRBM, SRK 등의 상태방정식을 대상으로 비교분석하고 각 상태방정식의 CCS 공정설계에의 사용적정성 여부를 기술한 바 있다. 또한 질소 불순물 및 이산화황 불순물이 포함된 이산화탄소 혼합물의 기-액평형(VLE)거동을 수치 계산하여 공정설계에 미치는 영향을 평가하고 상태방정식 내부의 이성분 매개변수를 분석하여 최적화를 시도하였다(허철[2009, 2010]).

이산화탄소 혼합물의 거동을 정확하게 예측하여 CCS 전공정의 경제성 및 안전성을 향상시키기 위해서는 위 언급한 상태방정식의 상태량 예측 정확도 향상 외에도 실제 정상 및 비정상상태에서의 혼합물 유동을 예측할 수 있는 정확한 모델이 필요하다. Pettersen [2006]은 이산화탄소 수송관 모사 실험장치를 설계하였으며 순수 이산화탄소를 채운 튜브의 종단부를 대기압에 오픈하여 감압실험을 하였다. 이때 발생한 관내 비정상상태 유동의 온도 및 압력을 측정하여 추후 작성될 유동모델의 검증에 활용될 수 있도록 하였다. Koeijer[2009]는 관내 비정상상태 유동을 예측하기 위해 환상류(annular flow) 상관식과 Friedel 상관식을 적용한 압력강하 수치해석 모델을 제시하였고 실제 순수 이산화탄소의 비정상상태 유동 실험결과와 비교·분석한 바 있다. Munkejord[2010]는 다성분 이상유동의 열수력 거동 모델을 제시하고 이산화탄소-메탄 혼합물의 조성비와 관내마찰 유무가 감압유동에 미치는 영향을 비교하였다. 위와 같이 순수 이산화탄소의 비정상상태 유동에 관한 실험과 이산화탄소-메탄 혼합물의 유동모델에 관한 연구는 진행된 바 있으나, 불순물 포함 이산화탄소 혼합물 유동의 실험적 평가에 관한 연구는 아직 절대적으로 부족한 상황이다. 본 연구에서는 다양한 불순물이 이송공정에 미치는 영향을 실험적으로 평가하고자 하였으며 이를 위해 실험장치를 가압부, 액화부, 혼합부, 시험부로 모듈화하여 설계하였다. 본 실험장치는 추후 액화나 압축, 주입공정에 불순물이 미치는 영향을 평가할 수 있도록 확장성을 갖추고 있으며 다양한 불순물 가스를 가압하여 조절·공급가능하도록 설계되었다. 본 연구에서는 위 실험장치를 통해 이산화탄소 혼합물의 이송공정에 질소불순물이 미치는 영향을 실험적으로 평가한 결과를 제시하고자 한다.

2. 장치 및 실험조건

2.1 실험조건

본 연구에서는 연간 1백만톤 규모의 이산화탄소를 파이프라인을 통해 이송할 경우에 대한 모의실험을 수행하였다. 파이프라인 이송 공정의 수송조건을 압력 120 Bar와 상온으로 가정하고 이산화탄소를 내경 8인치 관으로 수송한다고 가정했을 때의 레이놀즈수는 1,387,130이고 질량유속은 405 kg/m²sec이다. 실제 상황에 대한 상사조건을 맞추기 위한 레이놀즈수는 위 언급한 1,387,130이다. 만약 본 연구에 사용된 1/4인치 SUS관(내경 3.8608 mm)을 사용하여 레이놀즈수를 맞출 경우, 유량은 연간 12,800 ton이다. 이는 연 1만톤급의 CCS 파이프라인 실증 플랜트에 해당하는 규모이며 시간당 유량은 1,461 kg/hr로써 소규모 실험장치 스케일에서 구현하기는 매우 어려운 범위이다. 만약 본 연구에 사용된 가스 압축기(Maximator社, DLE30)를 사용하였을 때의 120 bar 조건에서 실험 가능한 최대 유량인 17.2 kg/hr를 바탕으로 레이놀즈수를 맞출 경우, 시험부 관의 내경은 45.4 μm이 된다. 이 경우, 관경은 100μm 이하의 크기로서 관벽에 의한 영향이 커지는 마이크로 채널 스케일의 실험(Kandlikar[2011])이 되므로 실제 이송관 내의 거동을 모사하기가 어렵다고 판단되었다. 또 다른 상사 방법으로 질량유속을 실제상황과 유사하게 맞추는 방법을 생각해 볼 수 있다. 질량유속은 다상유동 천이거동이 발생할 경우 유동양식을 구분 짓는 중요한 지표 중의 하나(Collier&Thome[1994])이며 본 연구의 결과에서도 다수의 이상유동을 관찰한 바, 본 연구에서는 질량유속(mass flux)를 연간 백만톤 조건과 유사하게 맞추므로써 가급적 실제 상황을 상사하고자 노력하였다. 추후 본 연구의 결과는 스케일업 된 파이프라인 플랜트에서의 검증을 통해 보다 일반화될 수 있을 것으로 사료된다.

위 Table 2에 본 실험을 위한 입구압력, 온도, 유량, 질소불순물의 조성비 범위 등의 실험 조건을 나타내었다. 실험시 CO₂-N₂ 혼합물의 총 질량유량은 17.2 kg/hr이며 70 bar와 120 bar 사이의 4 포인트 압력조건에서 실험을 실시하였다. 불순물로 포함된 N₂의 조성비는 0~9.35%로 조절하였다. 실험 시 미터링 밸브를 조작하여 이산화탄소 및 질소 혼합물의 총 질량유량을 제어하였으나 CO₂와 N₂의 비율변화에 따라 전체 유량이 미세하게 변화하였으며 미터링 밸브의 수동조작 및 기계적 오차 때문에 질량유속이 17.2 kg/hr에 해당하는 408.2 kg/m²sec로 유지되지 않고 404.8~409.4 kg/m²sec의 범위에서 유지되었다. 이는 실험조건에 해당하는 값 408.2 kg/m²sec 대비 -0.83~0.22%의 범위에 해당한다. 본 연구의 결과로 나타나는 압력강하는 질량유량과 밀접한 관련이 있으며(Collier &

Thome[1994]) 앞서 언급한 실험 시 발생한 질량유량의 오차가 압력강하에 미치는 영향을 상쇄하고자 본 연구에서는 실험결과 값을 제시함에 있어 압력강하 값을 개별 실험 포인트의 총 질량유량 값으로 나눈 질량유량당 압력강하로 나타내었다.

2.2 실험장치

Fig. 1은 본 연구의 실험장치의 개략도이다. 그림에 표시되어 있듯이 본 연구를 위한 실험장치는 크게 네 부분으로 나뉘어 있으며 각각의 명칭은 가압부, 액화부, 혼합부 그리고 시험부(Fig. 2 참조)이다. 장치를 부분별로 설계·제작한 이유는 본 실험장치가 본 논문에서 언급된 파이프라인 수송공정의 모사실험 뿐 아니라 압축 및 액화공정에 미치는 불순물의 영향과 비정상상태 거동 및 유동가시화, 기타 불순물이 미치는 영향 등도 실험적으로 평가하고 파악할 수 있도록 하기 위해서이다. 이러한 이유로 상온 상압의 CO₂를 이용하여 가압하고, 액화한 후, 불순물과 혼합하고 수송공정을 모사할 수 있도록 실험 장치를 설계하였다. 실험장치 대부분의 각각에 대한 설명을 아래와 같이 기술하고자 한다.

본 연구의 주된 작동유체인 이산화탄소 압력용기에 담겨있으며 상온에서의 압력은 통상적으로 30~60 Bar정도이다. 이는 실험조건인 70~125 Bar 보다 낮으므로 실험조건을 달성하기 위해 가압하였다. 이를 위한 가압부의 구성은 다음과 같다. 먼저 직접적인 가압을 담당하는 왕복동식 가스부스터를 설치하였으며 이 부스터에 동력을 전달하는 스크류 공기압축기의 압축공기 공급라인을 부스터에 연결하였다. 또한 싸이폰 펌프에서 나오는 이산화탄소를 기화시키기 위한 기화기(Evaporator)를 설치하였으며 본 기화기의 토출라인을 부스터에 연결하였다. 부스터 토출 압력의 맥동을 줄이고 시험부의 압력을 가능한 한 일정하게 유지시키기 위해 부스터를 구동시키는데 필요한 압축공기의 유량 및 부스터에서 토출되는 압력을 제어하는 것이 필요하다. 먼저 압축공기 유량은 전자식 유량조절장치를 이용하여 조절하였으며, 부스터 토출압력의 맥동은 압력댐퍼의 역할을 하는 내용적 4리터의 가스탱크를 토출구에 장착함으로써 감소시키고자 하였다. 더불어 압력댐퍼의 후단에는 압력레귤레이터를 장착하여 부스터 토출압력 변화가 압력레귤레이터 후단의 2차측 압력에 미치는 영향을 최소화 하고자 하였다. 이산화탄소용 가스부스터는 DLE30(Maximator) 모델을 이용하였으며 전자식 유량조절장치는 EA200(Kitz) 제품의 비례제어 모델을 이용하였다. 본 연구에서 불순물로 공급되는 질소가스 또한 별도의 가압부에서 이산화탄소와 동일한 과정을 거쳐 가압되었다.

가압부로부터 고압으로 공급되는 기상(gas phase)의 이산화탄소는 액화부를 거쳐 액상으로 바뀌게 된다. 기상의 이산화탄소를 액화부에서 액상으로 상변화 시킨 후 공급하는 이유는 본 실험장치의 설계 목적이 수송공정 모사실험 뿐 아니라 압축 및 액화공정에 불순물이 미치는 영향 또한 연구하기 위한 측면도 있다는 점과 본 실험에서 쓰이는 질량유량계에서 계측되는 이산화탄소 유량의 계측정확성이 기체상태일 때보다 액체상태로 공급될 때 더 높다는 점, 또한 추후 실험에 필요한 온도조건 변화 및 기상으로의 상평화가 될

Table 2. Test condition

Inlet Pressure(Bar)	70, 85, 100, 120
Inlet Temperature(°C)	21
Flow rate(kg/hr)	17.06~17.25
Mass flux(kg/m ² sec)	404.8~409.4
N ₂ ratio(%wt)	0~9.35

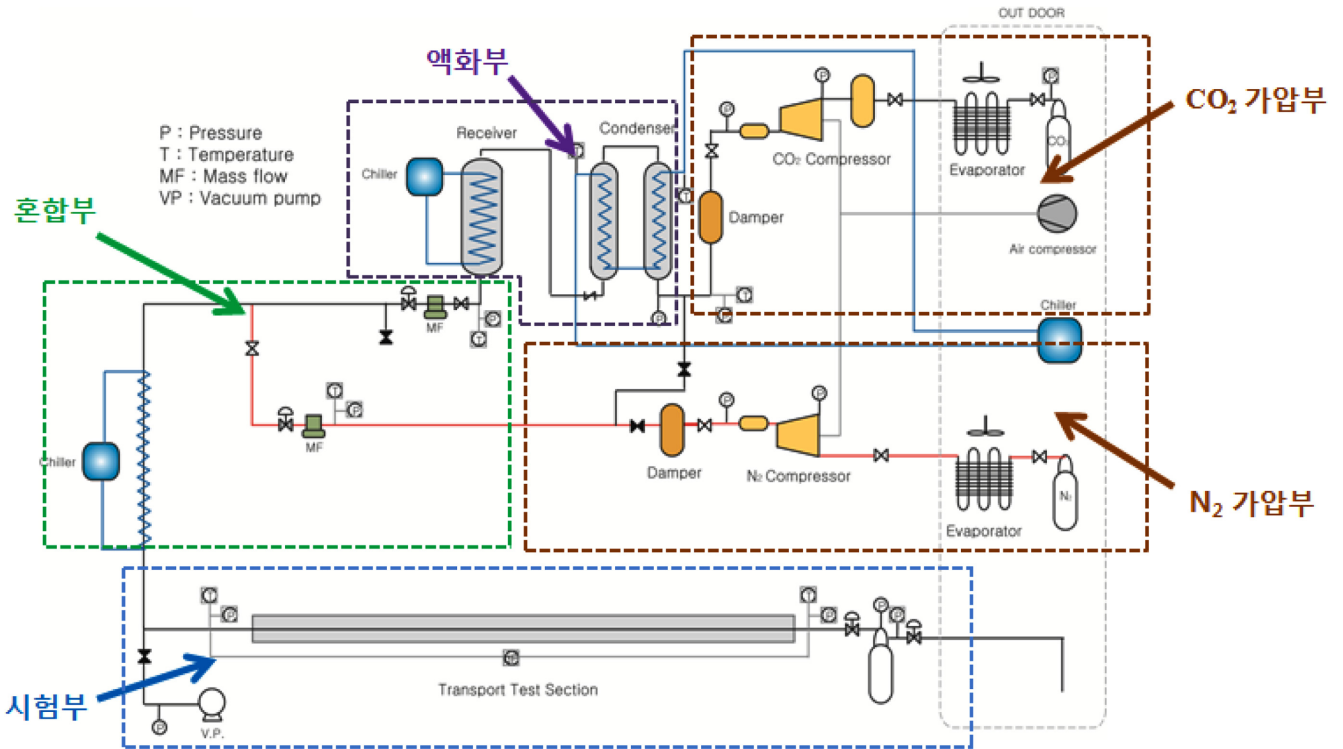


Fig. 1. Schematic of CO₂ mixture transport experimental facility(Huh[2011]).

요할 경우 액상의 이산화탄소를 히터로 가열함으로써 정확하게 조절할 수 있다는 점을 고려한 것이다. 액화부를 구성하는 부품은 Precision사의 원통다관형 고압열교환기와 본 열교환기에 냉각수를 공급하는 3RT급의 항온수조 및 수액기로 구성되어있으며 고압열교환기를 통과하며 액화된 이산화탄소는 수액기에 보관된다.

수액기에 보관된 액상의 이산화탄소와 가압부에서 가압된 질소는 혼합부에서 섞이게 된다. 혼합부는 유량센서와 각 작동유체용 유량조절밸브, 혼합존 및 프리히터로 구성되어있다. 유량센서는 이산화탄소 및 질소불순물 모두 레오닉의 질량유량계를 이용하여 계측하였으며 각 작동유체의 유량조절은 Swagelok의 고압용 미터링밸브를 이용하여 조절하였다. 유량센서와 유량조절밸브를 통과한 이산화탄소와 질소는 혼합존에서 섞이게 된다. 이후 질소와 혼합된 이산화탄소 혼합물은 프리히터를 통과하게 되며 실험조건에 해당하는 온도로 조절된다. 프리히터는 1마력 항온조와 항온조의 냉각수에 침지된 외경 1/4인치, 길이 24미터의 SUS튜브로 이루어져다. 침지된 튜브는 열교환기 역할을 하며 내부를 흐르는 이산화탄소 혼합물과 관외부의 냉각수 사이에서 열교환이 이루어지게 함으로써 시험부로 공급되는 이산화탄소 혼합물의 온도를 조절하였다.

혼합부를 통과한 이산화탄소 혼합물은 시험부에 도달하게 된다. Fig. 2는 시험부의 실제 모습을 촬영한 사진이며 시험부는 길이 6m, 내경 3.8608 mm의 단관 SUS 튜브이다. 시험부 입구의 압력은 요코가와 EJX310A 절대압력계로 측정하였고 입출구 사이의 차압은 동사의 EJX110A 차압계로 측정하였다. 입구와 출구의 온도는 모두 4선식 PT1000 측온저항체를 이용하여 측정하였다. 시험부의



Fig. 2. Photograph of test section.

외벽은 두께 80 mm의 고무발포보온재로 단열하였으며 단열재의 열전도율은 0.034 w/m·K 이다. 시험부를 지난 작동유체는 시험부 후단의 미터링밸브를 통과하게 된다. 시험부 후단의 미터링밸브는 이산화탄소 혼합물의 전체 유량을 조절하는 역할을 하며 부수적으로 시험부의 압력 또한 미세하게 조절하는 역할을 한다. CO₂-N₂ 혼합물이 시험부를 통과할 때 걸리는 압력강하량은 전체 실험 포인트에서 20 kPa 미만이었으며, 시험부 후단의 미터링밸브를 통과하는 이산화탄소 혼합물은 밸브를 통과하는 과정에서 시험부의 압력보다 20~90 bar 가량 낮아진 후 내부용량 10L의 저압저장조에 저장된다. 저압저장조 내부 압력은 실험 시 30~50 bar 사이의 일정한 값으로 유지되었으며 이를 위해 배압조절기를 저압저장조 후단에 설치하였다. 저압저장조의 설치 이유는 시험부 및 시험부 후단의 미터링밸브를 지난 이산화탄소 혼합물이 대기 중으로 배출될 경우,

CO₂의 삼중점 압력(5.17 bar)보다 낮은 대기압에 노출되어 고체 형태인 드라이아이스로 변할 수 있고 그로 인해 드라이아이스로 인한 배관 폐색이 발생하여 실험을 진행하지 못할 가능성이 있기 때문이다. 따라서 안정적인 실험수행을 위하여 저압저장조를 설치하여 압력을 이산화탄소의 삼중점보다 높은 30~50 Bar로 유지하였다.

실험 시 측정된 데이터는 NI의 DAQs와 본 실험을 위해 작성된 LabView 프로그램을 통해 컴퓨터에 저장되었다. 데이터는 1초에 5회 측정되어 실시간으로 컴퓨터에 전송 및 저장되었다. 실험 시 정상상태 도달여부는 측정 값이 10분 이상 일정하게 유지되었는지 유무로 판단하였다.

2.3 불확실성 분석

본 연구에서 실험결과로 나오는 질량유량당 압력강하의 불확실도 ($U_{\Delta P/\dot{m}}/\Delta P/\dot{m}$)는 몇 가지 인자에 의해 영향을 받는다. 그에 해당하는 인자는 CO₂ 및 N₂의 질량유량, 시험부의 차압계로 측정되는 차압이다. 질량유량당 압력강하는 아래 식 (1)을 통해 얻어진다.

$$\frac{\Delta P}{\dot{m}} = \frac{\Delta P}{\dot{m}_{CO_2} + \dot{m}_{N_2}} \quad (1)$$

위 식에서 ΔP 는 시험부에 걸리는 차압을, \dot{m} 은 CO₂-N₂ 혼합물의 총 질량유량을, \dot{m}_{CO_2} 는 CO₂의 질량유량을, \dot{m}_{N_2} 는 N₂의 질량유량을 의미한다. 위 식 (1)을 1차 미분한 값은 다음과 같다.

$$d\left(\frac{\Delta P}{\dot{m}}\right) = \frac{1}{\dot{m}_{CO_2} + \dot{m}_{N_2}} d(\Delta P) - \frac{\Delta P}{(\dot{m}_{CO_2} + \dot{m}_{N_2})^2} d(\dot{m}_{CO_2}) - \frac{\Delta P}{(\dot{m}_{CO_2} + \dot{m}_{N_2})^2} d(\dot{m}_{N_2}) \quad (2)$$

위 식 (2)에 포함된 인자들은 에러전파방법(Error Propagation Method)(Holman[2001])을 기반으로 하여 불확실도를 계산하는 다음 식 (3)에 포함된다.

$$\frac{U_{\Delta P/\dot{m}}}{\Delta P/\dot{m}} = \sqrt{\left(\frac{U_{\Delta P}}{\Delta P}\right)^2 + \left(\frac{U_{\dot{m}_{CO_2}}}{\dot{m}_{CO_2} + \dot{m}_{N_2}}\right)^2 + \left(\frac{U_{\dot{m}_{N_2}}}{\dot{m}_{CO_2} + \dot{m}_{N_2}}\right)^2} \quad (3)$$

CO₂ 질량유량계의 측정오차는 측정값의 0.14%이고 N₂의 경우는 측정값의 1.0%이다. N₂ 질량유량계의 측정오차가 CO₂ 대비 더 큰 이유는 N₂의 유량이 유량계의 측정범위 내에서 낮은 구간에(예 0.4 kg/hr) 존재할 뿐만 아니라 N₂가 질량유량계에 기체상태로 공급되기 때문이다. 온도계측용 축온저항체(PT100Ohm RTD)의 오차는 0.1이다. 시험부 차압계의 측정오차는 차압범위가 10 kPa 이하에서는 0.02 kPa, 10 kPa 이상에서는 0.2 kPa이고 절대압을 측정하는 압력계의 측정오차는 0.064 bar이다. 시험부 관의 경우, 길이의 오차는 총길이 6000 mm 대비 1 mm이며 관 내부직경의 오차는 1%이다. 위 계측장치들의 불확실도는 아래 Table 3에 정리하였다. 위 계측오차들을 식 (3)에 대입·계산한 결과 질량유량당 압력강하의 불확실도는 0.254%~1.835%의 분포를 보였다.

Table 3. Measurement uncertainties in the present apparatus

Measurement	Uncertainty
CO ₂ mass flow meter	±0.14% of reading
N ₂ mass flow meter	±1.0% of reading
Temperature	±0.1 °C
Length(test section)	±1 mm
Inner Dia(test section)	±1.0%
Inlet Pressure(absolute)	±0.064 bar

3. 실험결과 및 토의

3.1 질소불순물이 포함된 이산화탄소 혼합물 이송공정 모의실험

Fig. 3~6은 각각 70, 85, 100, 120 bar 실험조건에서의 CO₂-N₂ 혼합물의 이송실험 결과를 나타낸다. 각 그림의 (a)는 질소불순물 변화에 따른 질량유량당 압력강하 값을 도시한 그래프이며 (b)는 해당 질소불순물 조성비의 온도-밀도 상평형 선도를 도시한 후 일부 실험 포인트를 표시한 것이다. 각 그림 (b)의 온도-밀도 상평형 선도에 표시된 실선은 개별 CO₂-N₂ 혼합물 조성비의 포화선도를 나타내는 선이며, 점선은 각 조성비의 해당 임계압력(critical pressure)의 등압선(isobaric line)을 나타낸다. 표시된 등압선은 각 실험 포인트가 초임계 상태인지 여부를 판단하는데 사용된다. 포화선도와 임계압력은 NIST의 물성치 데이터베이스 REFPROP을 이용하여 구하였다.

Fig. 3은 70 bar, 21 조건에서의 CO₂-N₂ 혼합물의 이송실험 결과

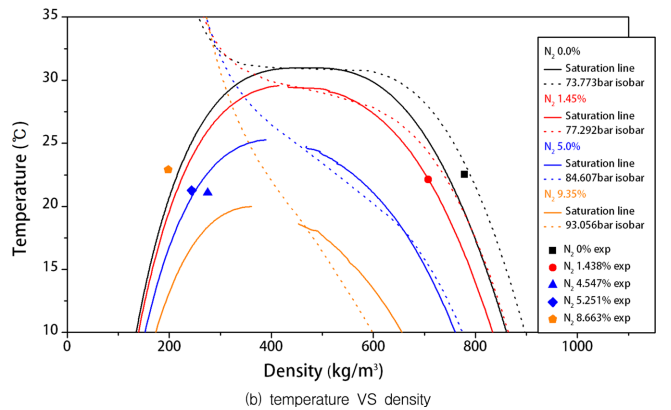
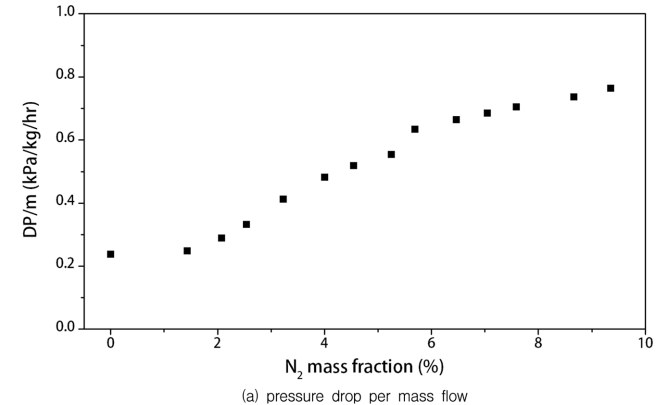


Fig. 3. Pressure drop (a) and temperature-density diagram (b) [70 bar experiment conditions].

를 나타낸다. 질소불순물의 질량조성비는 0.0에서 9.353%사이 값으로 조절되었다. Fig. 3(a)에서 알 수 있듯이 질소불순물이 증가함에 따라 질량유량당 압력강하값이 선형적으로 증가함을 알 수 있다. N₂ 조성비 0.0%~1.438%의 CO₂-N₂ 유동은 액체상태이며 완만한 기울기로 압력강하값이 증가함을 알 수 있다. N₂ 조성비가 2.08%에서 4.55%사이의 유동은 기체-액체 이상유동(Two-phase flow)상태이며 액체상태일 때보다 압력강하 증가폭이 큰 것을 알 수 있다. 5.25%에서 9.353%사이의 유동은 기체상태이며 완만한 기울기로 압력강하 값이 증가함을 알 수 있다. Fig. 3(b)는 70bar 실험값 중 일부를 온도-밀도 그래프에 나타낸 것이다. N₂조성비가 0%에서 1.438%로 이동할수록 포화상태에 근접함을 알 수 있다. 이후 4.547%까지 N₂ 조성비가 증가할수록 포화상태 내에서 건도가 높아지며 기체상태 비율이 높아짐을 알 수 있다. 실험값 중에서 N₂ 조성비가 5.251%보다 높은 경우는 단상 기체상태임을 알 수 있다.

Fig. 4는 85 bar, 21 조건에서의 CO₂-N₂ 혼합물의 이송실험 결과를 나타낸다. 질소불순물의 비율은 0.0에서 8.927% 사이의 값으로 조절되었다. Fig. 4(a)에서 알 수 있듯이 85bar 실험결과 또한 질소불순물이 증가함에 따라 질량유량당 압력강하값이 선형적으로 증가함을 알 수 있다. N₂ 조성비가 0.0%에서는 초임계상태이며 완만한 기울기로 압력강하값이 증가함을 알 수 있다. N₂ 조성비가 4.727%에서 8.416%사이의 실험값은 기체-액체 포화상태(Saturated

state)이며 초임계상태일 때보다 압력강하 증가 기울기가 높은 것을 알 수 있다. 8.552%에서 8.927%사이의 유동은 기체 상태이며 포화상태의 이상유동 조건일 때보다도 기울기가 더 큰 것을 알 수 있다. 이는 Fig. 3(a)의 70 bar 조건의 실험결과에서 포화상태 구간이 기체상태 구간보다 압력강하 기울기가 컸던 경향과는 반대의 결과이다. Fig. 4(b)는 온도-밀도 선도에 85 bar 실험값 중 일부를 나타낸 그래프이다. 앞서 설명하였듯이, 실선은 그래프에 표기된 해당 N₂ 조성비의 포화선도를 나타내며 점선은 해당 N₂ 조성비의 초임계 압력값에 해당하는 일정압력선도(Isobar line)이다. N₂조성비가 0%에서는 초임계 상태이며 N₂ 조성비가 증가할수록 포화상태에 근접할 것임을 알 수 있다. 이후 N₂ 조성비 4.727%부터 8.416%의 혼합물은 이상유동 상태에 존재하며 8.552% 이상의 실험값은 기체상태임을 알 수 있다.

Fig. 5는 100 bar, 21 조건에서의 CO₂-N₂ 혼합물의 이송실험 결과를 나타낸다. 질소불순물의 비율은 CO₂-N₂ 혼합물 총 질량유량의 0.0에서 9.247%사이 값으로 조절되었다. Fig. 5(a)에서 알 수 있듯이 압력강하값은 N₂ 조성비가 증가함에 따라 선형적으로 증가하며, 압력강하값의 기울기는 실험한 N₂ 조성비 전체 구간에서 비슷한 값을 가지는 것으로 판단된다. Fig. 5(b)의 온도-밀도 선도를 살펴보면 100 bar 실험의 결과값은 모두 점선의 위쪽, 즉 해당 N₂ 조성비의 초임계압력의 일정압력선도(Isobar line)보다 위쪽에 존재

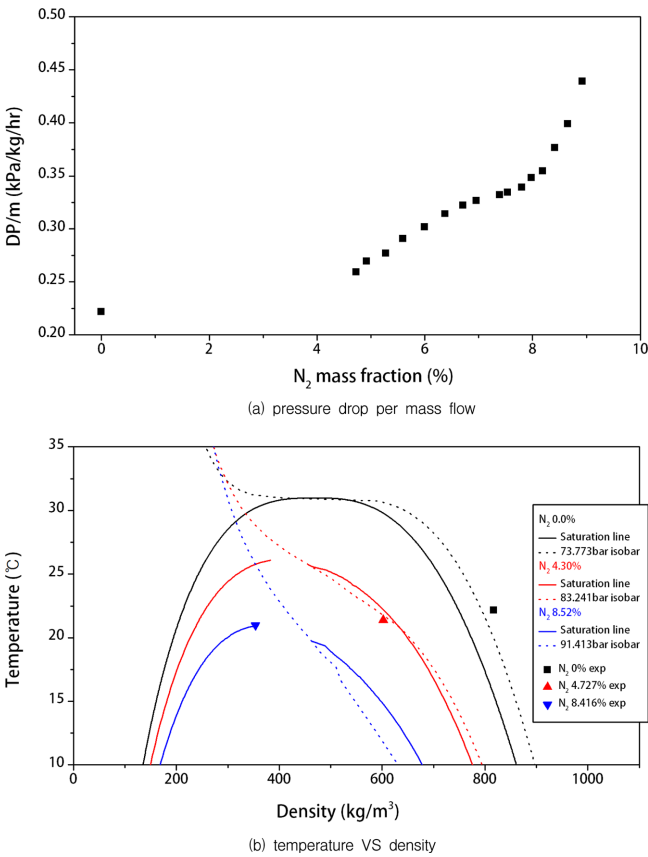


Fig. 4. Pressure drop (a) and temperature-density diagram (b) [85 bar experiment conditions].

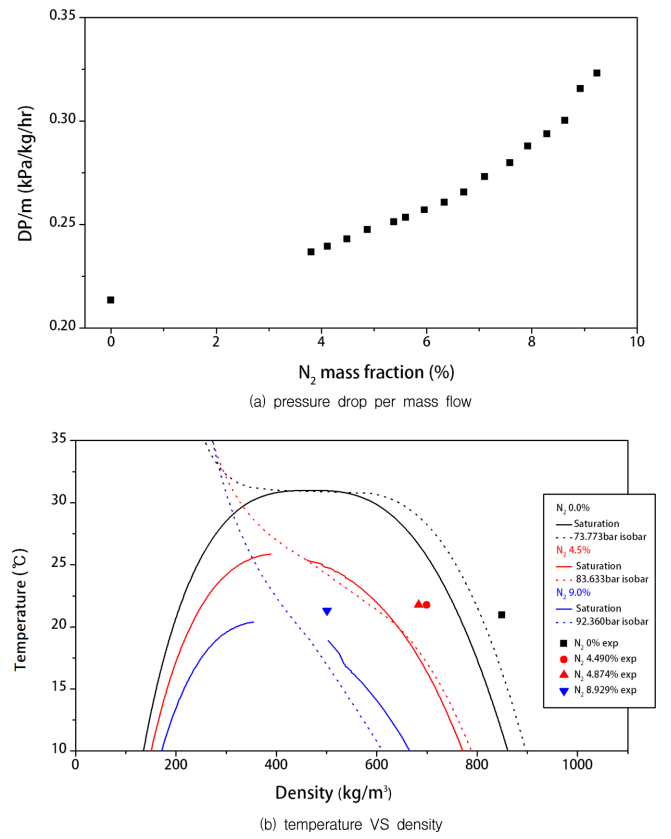


Fig. 5. Pressure drop (a) and temperature-density diagram (b) [100 bar experiment conditions].

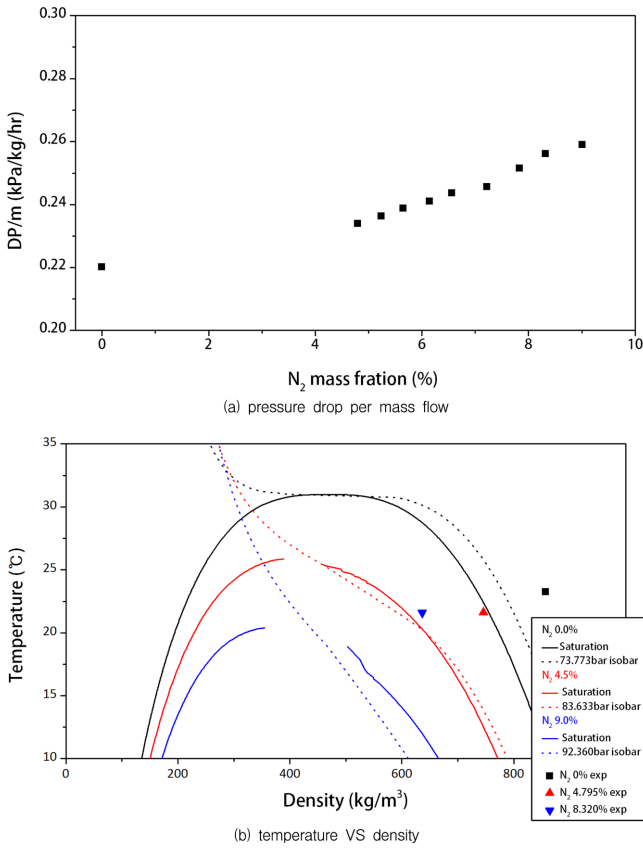


Fig. 6. Pressure drop (a) and temperature-density diagram (b) [120 bar experiment conditions].

하므로 단상 초임계 영역(Single phase super critical region)에 위치함을 알 수 있다.

Fig. 6은 120 bar, 21 조건에서의 CO₂-N₂ 혼합물의 이송실험 결과를 나타낸다. 질소불순물의 비율은 CO₂-N₂ 혼합물의 총 질량유량에서 0.0에서 9.013%사이 값으로 조절되었다. Fig. 6(a)에 나타내듯이 100 bar 조건의 실험결과와 유사하게 실험한 N₂ 조성비 전체 구간에 걸쳐 비슷한 압력강하 기울기 값을 보이며 조성비 증가에 따라 압력강하 값이 선형적으로 증가하는 것을 알 수 있다. Fig. 6(b)에서 알 수 있듯이 실험 결과값 또한 100 bar 조건 실험결과와 유사하게 모두 단상 초임계 영역(Single phase super critical region)에 위치한다.

Fig. 7은 질소불순물 조성비에 따른 CO₂-N₂ 혼합물의 비체적 변화를 나타낸 그래프이다. 비체적은 다음과 같이 구하였다. 본 연구의 실험결과를 바탕으로 각 실험 시 측정한 온도, 압력, 및 CO₂-N₂ 혼합물의 조성비에 해당하는 혼합물의 비체적을 NIST의 물성치 데이터베이스인 REFPROP(NIST[2010])과 연동한 엑셀파일에 입력함으로써 계산하였다. 초임계상태에 가까운 meta-critical 영역에서는 REFPROP이 물성치를 적절하게 계산하지 못하는 경우가 있는 바, 실험값에 존재하는 몇몇 포인트는 비체적 계산이 불가하여 그래프에 도시하지 못 하였다. 앞서 도시한 바 있는 70 bar의 압력강하 그래프와 해당압력의 Fig. 7(a)의 비체적 그래프를 비교하여 보면 단상액체 구간, 이상유동 구간 및 단상 기체구간에 걸쳐 N₂ 조성변화에 따른 압력강하 기울기 변화와 비체적 기울기 변화가 유사한 경향을 보이는 것을 알 수 있다. 단상액체 구간의 압력강하와

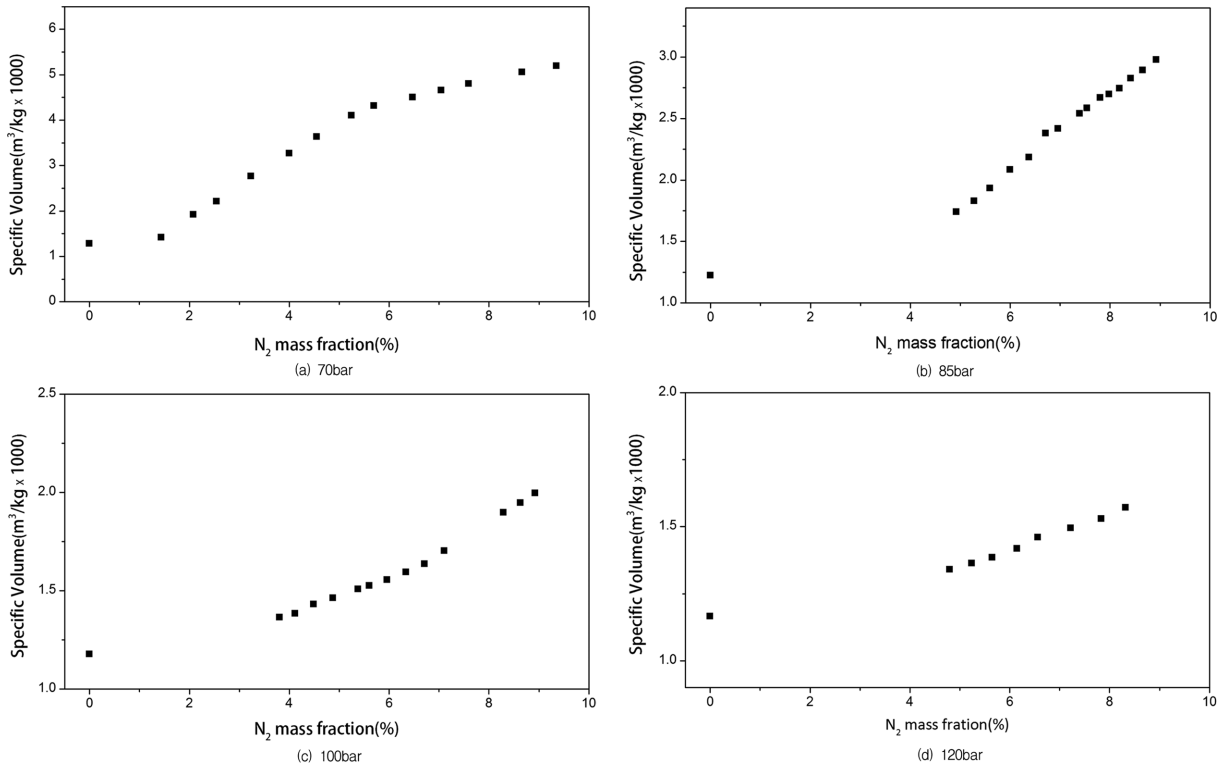


Fig. 7. Specific volume variations with N₂ impurity ratio.

비체적 모두 포화상태 구간보다 기울기가 낮았으며, 또한 단상기체 구간에서도 포화상태 구간보다 압력강하와 비체적의 기울기가 낮았다. Fig. 7(b) 85 bar의 경우에도 N_2 조성비가 낮은 구간에서는 단상 초입계 구간의 압력강하 기울기와 비체적 기울기가 모두 포화상태일 때보다 낮게 나타난 점이 유사하였다. 하지만 그보다 높은 N_2 조성비에서 압력강하 기울기는 포화상태 구간보다 단상기체 구간에서 높은 경향을 보였으나 비체적은 포화상태 구간과 기체상태 구간에서의 기울기 차이가 큰 차이를 보이지 않았다. 이는 0.0부터 8.927%사이로 조절한 N_2 조성비 구간 외에 추가로 N_2 조성비를 증가시켜서 실험할 필요가 있음을 보여준 것이라 사료된다. Fig. 7(c)에 해당하는 100 bar 조건 결과의 경우 압력강하 증가 경향과 비체적 증가 경향이 큰 차이를 보이지 않았으며 Fig. 7(d)의 120 bar 조건의 경우에도 100 bar 실험의 경우와 비슷한 경향을 나타내며 압력강하와 비체적 증가가 유사한 경향을 보이는 것으로 사료된다.

위의 질소불순물 조성비에 따른 비체적 그래프에서 알 수 있듯이 질소불순물의 조성이 증가할수록 비체적이 높아짐을 알 수 있다. 이는 동일한 질량유량을 수송하기 위해 관내 유동속도가 빨라져야 함을 의미한다. 이 경우 유동 발생의 동력원인 압축스테이션 뿐만 아니라 정제설비 등의 용량이 추가되어야 하고 다른 대안으로 관경 확대를 고려해야함을 의미하며 이 경우 모두 비용상승은 필연적이다. 또한 수송관의 관내직경을 고정할 경우 유동속도가 증가함에 따라 기체상태(Gas phase)의 영향이 커짐으로 인해 맥동이 발생하거나, 이상유동에 따른 유동의 불안정성(Instability) 등과 같은 문제가 야기될 수 있다. 따라서 질소불순물 증가에 따른 유동의 맥동, 이상유동의 불안정성 등에 대한 대비가 필요하다 하겠다.

4. 결 론

본 연구에서는 질소불순물이 이산화탄소 혼합물 관내 이송공정에 미치는 영향을 평가할 수 있는 실험장치를 설계·제작한 후, 질소불순물 조성이 이산화탄소 혼합물 유동에 미치는 영향을 실험적으로 평가하였다. 실험은 온도 21 °C, 압력 70, 85, 100, 120 bar, 질량유속 408.2 kg/m²sec, 관내경 3.8608 mm의 조건에서 수행하였다. 본 연구에서 소개한 실험장치는 가압부, 액화부, 혼합부, 시험부로 나뉘며 이러한 모듈화를 통해 본 연구에서 수행한 실험뿐만 아니라 가압 및 액화에 불순물이 미치는 영향 및 다양한 불순물이 이산화탄소 혼합물이 비정상상태 유동 등에 미치는 영향 등을 평가할 수 있는 확장성을 갖추고 있다. 질소불순물이 이산화탄소 혼합물 유동에 미치는 영향을 살펴보면 단상 초입계 상태인 120 bar 및 100 bar 실험조건에서는 질소불순물이 증가함에 따라 질량유량당 압력강하 및 비체적의 기울기가 크게 변하지 않는 것을 확인하였다. 반면 70 bar 실험의 경우, N_2 조성비가 증가함에 따라 단상 액체, 포화 이상유동, 단상 기체상태로 상(Phase)이 변하는 것을 확인할 수 있었으며 그에 따라 질량유량당 압력강하 및 비체적 기울기가 변함을 알 수 있었다. 85 bar의 경우에도 N_2 조성비가 증가함에 따라 상이 바뀌는 것을 확인할 수 있었으며 단상 초입계, 포화

이상유동, 단상 기체로 변하는 것을 확인할 수 있었다. 따라서 만약 이산화탄소 혼합물 이송 시 관내 이상유동을 억제하고 이상유동 천이에 따른 압력강하 및 추가적인 이송비용증가 가능성을 줄이기 위해서는 70 bar 압력 조건에서는 1.43%, 85bar 압력 조건에서는 4.7% 미만으로 질소불순물 조성비를 조절하는 것이 필요하다고 판단된다. 본 결과는 본 연구의 목표인 연간 백만톤급 수송 규모에 해당하는 특정 질량유속조건(408.2 kg/m²sec) 및 본 연구의 실험조건(21 °C)에서 실험한 결과이므로 추후 다양한 질량유속 및 온도조건에서의 실험을 통해 실험결과와 일반화가 필요할 것으로 사료되며 향후 본 연구를 바탕으로 이산화탄소-질소 혼합물의 압력강하 예측 상관식을 개발하고 다양한 유량범위 및 불순물 그리고 조성비 조건에서의 추가적인 실험을 수행하여 본 연구의 결과를 발전시켜나갈 예정이다.

후 기

이 논문은 2012년 국토해양부의 재원으로 한국해양과학기술진흥원의 지원을 받아 수행된 연구임(CO₂ 해양지중저장 기술개발)을 밝히며, 지원에 감사 드립니다.

참고문헌

- [1] 온실가스종합정보센터, 2011, “2009년 국가 온실가스 통계”.
- [2] 허철, 강성길, 2008, “이산화탄소 해양지중저장 처리를 위한 공정 설계: I. 수치계산을 통한 열역학 상태방정식의 비교 분석”, 한국해양환경공학회지, 제11권 제4호, 181-190.
- [3] 허 철, 강성길, 2009, “질소 불순물이 이산화탄소 해양 지중저장 공정설계에 미치는 영향 평가: 상태방정식의 비교 분석 및 이성분 매개변수 최적화”, 한국해양환경공학회지, 제12권 제3호, 217-226.
- [4] 허 철, 강성길, 2010, “이산화탄소 불순물이 이산화탄소 해양지중저장 공정설계에 미치는 영향 평가: 상태방정식의 비교 분석 및 이성분 매개변수 최적화”, 한국해양환경공학회지, 제13권 제3호, 187-197.
- [5] Aspelund, A. and Jordal, K., 2007, “Gas conditioning? The interface between CO₂ capture and transport”, Int. J. Green House. Gas. Control, 343-354.
- [6] Collier, J.G and Thome, J.R., 1994, “Convective Boiling and Condensation”, Oxford, 3ed, New York.
- [7] Eiken, O., Ringrose, P., Hermanrud, C., Nazarian, B., Torp, T. A., Høier, L., 2011, “Lessons learned from 14 years of CCS operations: Sleipner, In Salah and Snøhvit”, Energy Procedia, 5541-5548.
- [8] Holman, J.P., 2001, “Experimental Methods for Engineers”, McGraw-Hill, 7th ed, New York.
- [9] Huh, C., Kang, S.G., Cho, M.I., Baek, J.H., 2011, “Effect of Water and Nitrogen Impurities on CO₂ Pipeline Transport for Geological Storage”, Energy Procedia, 2214-2221.
- [10] Kandlikar, S.G., 2002, “Fundamental Issues Related to Flow

- Boiling in Mini-channels and Micro-channels”, *Experimental Thermal and Fluid Science*, Vol 26, 389-407.
- [11] Koeijer, G.D., Borch, J.H., Jakobsen, J. and Drescher, M., 2009, “Experiments and modeling of two-phase transient flow during CO₂ pipeline depressurization”, GHGT-9.
- [12] Metz, B., Davidson, O., Coninck, H.D., Loos, M. and Meyer, L., 2005, “Special report on carbon dioxide capture and storage”, IPCC, Cambridge University Press.
- [13] Munkejord, S.T., Jakobsen, J.P., Austegard, A. and Mølnvik, M.J., 2010, “Thermo-and fluid-dynamical modelling of two-phase multi-component carbon dioxide mixtures”, *Int. J. Green. House. Gas. Control* 4, 589-596.
- [14] NIST, 2010, “NIST Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties-REFPROP 9.0”.
- [15] Pettersen, J., Koeijer, G.D. and Hafner, A., 2006, “Construction of a CO₂ pipeline test rig for R&D and operator training”, GHGT-8.
- [16] Rodosta, T., Litynski, J., Spangler, L., Finley, R., Steadman, E., Ball, D., Hill, G., McPherson, B., Burton, E. and Vikara, D., 2011, “US Department of Energy’s regional carbon sequestration partnership initiative: Update on validation and development phases”, *Energy Procedia*, 3457-3464.
- [17] Visser, E.D., Hendriks, C., Barrio, M., Mølnvik, M.J., Koeijer, G.D., Liljemark, S. and Gallo, Y.L., 2008, “Dynamis CO₂ quality recommendations”, *Int. J. Green. House. Gas. Control* 2, 478-484.
- [18] Whittaker, S., Rostron, B., Hawkes, C., Gardner, C., White, D., Johnson, J., Chalaturnyk, R. and Seeburger, D., 2011, “A decade of CO₂ injection into depleting oil fields: Monitoring and research activities of the IEA GHG Weyburn-Midale CO₂ Monitoring and Storage Project”, *Energy Procedia*, 6069-6076.

2011년 10월 7일 원고접수

2011년 11월 9일(1차), 2012년 4월 13일(2차) 심사수정일자

2012년 4월 16일 게재확정일자