

CO₂-Hydrate와 CO₂ 가스 혼합물의 전달물성과 관내측 열전달계수 및 압력강하 예측

Thermophysical Properties of CO₂ and CO₂-Hydrate Mixture and In-Tube Heat Transfer Characteristics

윤 린(Rin Yun)[†]

한밭대학교 기계공학과

Department of Mechanical Engineering, Hanbat National University, Deajeon 120-700, Republic of Korea

(Received December 17, 2012; revision received February 23, 2013)

Abstract The Thermophysical properties of thermal conductivity, viscosity, and heat capacity for CO₂ slurry (CO₂ gas and CO₂-hydrate mixture) having a high gas phase volume fraction were predicted using the conventional mixture models and the TRAPP model under hydrate formation conditions. Based on the calculated thermophysical properties, the heat transfer coefficient and pressure drop of the CO₂ slurry in the tube were predicted. The thermal conductivity of CO₂ slurry ranged from 0.02 to 0.2 W/m-K, and the mixture viscosity was larger than that of pure CO₂ by 1.9~2.7 times. The heat capacity of CO₂ slurry ranged from 63 to 68% of that for pure CO₂. The predicted heat transfer coefficient of CO₂ slurry was 6 times higher than that of pure CO₂. In the separate model, the estimated pressure drop increased with an increase of CO₂-hydrate mole fraction, and was 60% of that of pure CO₂.

Key words CO₂-hydrate(이산화탄소 하이드레이트), CO₂-hydrate mixture(이산화탄소 하이드레이트 혼합물), Thermophysical properties(열역학적 물성), Heat transfer(열전달), Pressure drop(압력강하)

[†] Corresponding author, E-mail: yunrin@hanbat.ac.kr

기호설명

Ar : Archimede 수
 A : 관내측 면적 [m²]
 a : 몰, 체적, 질량분율
 c_p : 정압비열 [kJ/kg-K]
 d : 관 내경, [m]
 d_h : 하이드레이트 직경 [μ m]
 f : 마찰계수
 h : 스케일링 변수, 열전달계수 [W/m²-K]
 j : 식(6)의 제공상수
 k : 열전도계수 [W/m-K]
 L : 관 길이 [m]
 M : 물질량 [kg/kmol]
 Nu : Nusselt 수
 P : 압력 [Pa]
 Pr : Prandtl 수
 Re : Reynolds 수

U : 유체속도 [m/s]
 w : 자유이동속도 [m/s]
 x : 몰분율
 z : 압축성계수

그리스 문자

Δ : 차이
 ρ : 밀도 [kg/m³]
 η : 점성 [cP]
 λ : 열전도계수 [W/m-K]
 μ : 점성 [cP]
 ϕ : 체적분율
 ψ : 기공률
 ω_{mass} : 질량분율

하첨자

l : CO₂

- 2 : CO₂-hydrate
- g : 가스상태
- m, f : 임계 플루다이징
- m : 혼합물
- p : 고체상태
- r : 복사열전달

1. 서 론

탄소배출량 규제 및 탄소배출권 거래제에 따라 이제 CO₂ 처리는 환경적인 측면뿐 아니라 경제적인 측면에서 매우 중요하고, 향후 CCS(Carbon-dioxide Capture and Storage)의 경제성 확보를 위해서는 육상과 해상에서의 최적화된 수송기술이 반드시 확보되어야 한다. 포집된 CO₂의 육상수송, 해상수송, 그리고 주입과정에 있어 CO₂의 온도, 유량, 압력조건은 수송관의 시공, 압축기, 액화기 등을 포함한 수송설비의 설계뿐 아니라 막힘(plugging) 등에 의한 수송실패에도 큰 영향을 미친다.⁽¹⁾ 순수 CO₂의 경우라도 임계압력 이상에서는 밀도, 비열 등 열역학적 물성이 극적으로 변하고 불순물이 포함된 이산화탄소의 경우 불순물의 농도에 따라 열역학적 물성 변화가 매우 크다. 이에 따른 혼합물의 열전달계수와 압력강하는 기존연구에 나타난 바와 같이 순수 CO₂의 그것들과 크게 다른 경향을 나타낸다.⁽²⁾ 특히, 다양한 불순물 중 물(H₂O)이 CO₂의 수송에 미치는 영향은 매우 크며, CO₂ 하이드레이트의 경우 높은 압력과 낮은 온도 조건에서 생성된다. 이는 겨울철 육상수송과 해양지중으로의 분사 시 관내에서 하이드레이트가 생성되어 막힘 가능성이 매우 높고, CO₂ 하이드레이트 생성은 수송관의 크기와 압축기 및 펌프의 설계, 그리고 이들의 운전영역에 큰 악영향을 미친다. 그러나 아직까지 가스상태의 CO₂와 CO₂-hydrate 혼합물의 기본 전달물성에 대한 실험이나 이론적 연구는 매우 부족하고, 순수 CO₂의 물성을 이용하여 열전달계수와 압력강하를 예측하고 있는 실정이다.

본 연구에서는 포집된 CO₂ 수송공정에서 가스상태의 CO₂와 CO₂-hydrate의 열역학적 물성을 이론적으로 계산하고, 이를 통해 열전달 및 압력강하 특성을 규명함으로써 이들의 수송 조건과 수송 설비의 설계 및 운전에 대한 기초자료를 제공하고자 한다.

2. 연구방법

Fig. 1은 CO₂와 물이 반응기에 주입되는 경우 각 water/CO₂의 몰분율에 따라 생성되는 하이드레이트 슬러리의 유동양식을 나타낸다. Water/CO₂의 몰분율이 7보다 작은 경우 주 유동은 기상 상태의 CO₂에 CO₂-hydrate가

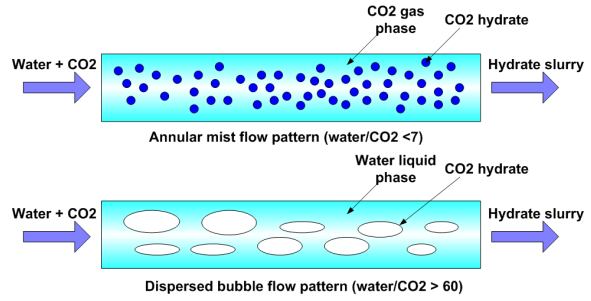


Fig. 1 Hydration formation under different multiphase flow patterns.

고체상태로 흐르며, water/CO₂의 몰분율이 60 이상인 경우 액상인 water가 주 유동이 되고 CO₂-hydrate가 슬러리형태로 흐르는 현상이 관찰된다.⁽³⁾ 실제 이산화탄소의 수송에서 발생할 수 있는 상황은 water/CO₂의 몰비율이 매우 낮은 상태로 주 유동은 고압의 CO₂ 가스형태로 수백 μm의 CO₂-hydrate가 균질한 형태로 흐를 것을 예상한다. 이와 같은 유동조건에서 관내 축 열전달계수와 압력강하를 구하는 방법은 크게 두 가지로 생각할 수 있는데 하나는 기상 CO₂와 CO₂-hydrate 혼합물의 열역학적 물성을 바탕으로 기존 단상열전달계수 및 압력강하 상관식을 사용하는 경우이고, 다른 하나는 각각의 열역학적 물성을 바탕으로 기상과 고체입자, 혹은 액상과 고체입자의 관내 축 열전달계수 및 압력강하를 이용하는 방법이다. 본 연구에서는 첫 번째로 언급된 방법은 균질모델(homogeneous model)이라고 하고 두 번째로 언급된 방법을 분리모델(separate model)이라고 명칭한다. 균질모델과 분리모델 모두 CO₂와 CO₂-hydrate 혼합물의 열역학적 전달물성이 필요한데 이를 위해 기존 혼합물의 물성을 구하는 방법과 혼합물의 전달물성을 이론적으로 계산하는 TRAPP(Transport Properties Prediction)⁽⁴⁾ 모델을 적용하였다.

2.1 CO₂와 CO₂-hydrate의 혼합물성계산

2.1.1 기존 혼합물 물성계산 모델

CO₂와 CO₂-hydrate 혼합물의 열전도계수(thermal conductivity)의 계산은 식(1)을 따르며 여기서 a는 몰비, 체적비, 질량비를 나타낸다. CO₂와 CO₂-hydrate 혼합물의 체적비는 식(2)와 식(3)을 통해 계산한다. 식(2)의 x₁과 x₂는 각각 CO₂와 CO₂-hydrate의 몰분율을 나타내고, z₁과 z₂는 각각 CO₂ 및 ice의 압축성계수 (compressibility factor)를 나타낸다. 식(4)와 식(5)는 CO₂와 CO₂-hydrate의 질량비를 계산식을 각각 나타낸다. CO₂와 CO₂-hydrate 혼합물의 점성은 식(6)을 통해 계산한다.⁽⁵⁾ 식(6)에서는 기존 연구에서 제시된 j = -0.4의 값을 사용하였

다. 혼합물의 정압비열은 식(7)과 같이 식(4)의 질량비율을 이용하여 계산하였다. 식(8)은 체적비율을 이용하여 혼합물 내 기체상의 비율(void fraction)을 나타낸다.

$$k_m = ak_1 + (1-a)k_2 \quad (1)$$

$$\phi_1 = z_1x_1/(z_1x_1 + z_2x_2) \quad (2)$$

$$\phi_2 = 1 - \phi_1 \quad (3)$$

$$\omega_{mass,1} = M_1x_1/(M_1x_1 + M_2x_2) \quad (4)$$

$$\omega_{mass,2} = M_2x_2/(M_1x_1 + M_2x_2) \quad (5)$$

$$\mu_m = \mu_1(1 - \phi_2)^{1/j} \quad (6)$$

$$c_{p,m} = \omega_{mass,1}c_{p1} + \omega_{mass,2}c_{p2} \quad (7)$$

$$\psi = \phi_1/(\phi_1 + \phi_2) \quad (8)$$

2.1.2 TRAPP 모델

기존 혼합물 물성계산의 경우 주어진 온도와 압력조건에서 각 개별 물질의 전달물성을 미리 알아야하는 점에 비해서, TRAPP 모델은 각 개별물질의 임계물성과 상호작용계수를 이용하여 혼합물의 전달물성을 예측할 수 있는 장점이 있다. 따라서 CO₂와 CO₂-hydrate의 혼합물성계산을 위해서는 우선 CO₂-hydrate 자체의 기본 물성이 필요하다. Table 1은 CO₂-hydrate의 기본적인 열역학적 물성을 나타낸다. 순수 CO₂-hydrate의 밀도계산은 크게 열역학적 이론에 바탕을 둔 상평형방정식을 통해 도출하거나, 하이드레이트의 분자구조 및 구성을 통해 구하는 방법 등이 있다. Table 1은 Ballard와 Sloan이 제시한 Gibbs Energy Minimization 방법을 이용하여 개발한 CSMGem을 통해 계산한 결과이다.⁽⁶⁾ CO₂와 물의 주입비율에 따른 CO₂-hydrate 생성 비율 또한 CSMGem 모델을 통해 계산하였다. 특히, CSMGem의 상평형 모델에서는 온도, 압력, 그리고 주입 물비를 입력변수로 하여 각 상들간의 플러그시티(fugacity)의 동일성과 Gibbs Energy Minimization을 동시에 활용하였다. 열전도계수의 경우는 Gupta⁽⁷⁾의 결과를 나타냈고, 정압비열의 경우에는 Clausius-Clapeyron식과 온도-압력의 실험결과를 바탕으로 계산하였다.⁽⁸⁾

CO₂와 CO₂-hydrate의 혼합물성의 열전도계수와 점성은 TRAPP 모델을 이용하여 계산하였다.⁽⁴⁾ TRAPP 모델은 가스상태 혹은 액체상태의 전달물성을 계산하기 위해 개발되었으나, CO₂-hydrate의 상변화가 기존 EOS 모델로 예측될 수 있음⁽⁹⁾을 기반으로 하여 CO₂와 CO₂-hydrate의 적합한 상호작용계수를 통해 본 혼합물의 전달물성을 계산하였다. Table 2는 TRAPP 모델을 위한 CO₂-hydrate의 임계값을 나타낸다. 혼합물의 정적비열은 변형된 Peng-Robinson EOS를 통해 계산하였고,⁽¹⁰⁾ CO₂-hydrate의 기준상태비열은 40.0 kJ/kmol-K으로 설정하였다. 식(9)와 같이 혼합물의 residual viscosity는 기준 물질인 프로판의 그것과 관계되고, 식(10)의 $\Delta\eta^{ENSKOG}$ 는 강

Table 1 Thermophysical properties of CO₂-hydrate at T = 275 K and P = 3000 kPa

Properties	CO ₂ -Hydrate
Density	1103 kg/m ³
Thermal conductivity	0.2~0.6 W/m-K
Heat capacity	38.0 kJ/kmol-K
Hydrate type	sI

Table 2 Critical properties of CO₂-hydrate

Properties	CO ₂ -Hydrate
Critical temp.	291 K
Critical pressure	170780 kPa
Binary interaction parameter	0.8
Acentric factor	1.0

구(hard sphere) 모델을 활용한 크기의 수정 향으로 분자사이의 거리와 반경방향의 분포에 대한 함수이다. 식(11)은 등가 물질의 환산비를 나타내는 혼합물의 함수이다. 상첨차 R, 0는 각각 기준물질(프로판, 혹은 메탄)과 대기압조건을 나타낸다. 혼합물의 residual conductivity는 식(12)와 같이 기준 물질인 메탄의 그것과 관계되고 식(13)은 높은 밀도를 보정해주는 항이고, ω 는 acentric factor를 나타낸다.

$$\eta_m - \eta_m^0 = F_{\eta m} [\eta^R - \eta^{R0}] + \Delta\eta^{ENSKOG} \quad (9)$$

$$\Delta\eta^{ENSKOG} = \eta_m^{ENSKOG} - \eta_x^{ENSKOG} \quad (10)$$

$$F_{\eta m} = (44.094)^{-1/2} (h_m)^{-2} \sum_i \sum_j x_i x_j (f_{ij} M_{ij})^{1/2} (h_{ij})^{4/3} \quad (11)$$

$$\lambda_m - \lambda_m^0 = F_{\eta m} X_{\lambda m} [\lambda^R - \lambda^{R0}] \quad (12)$$

$$X_{\lambda m} = \left[1 + \frac{2.1866(\omega_m - \omega^R)}{1 - 0.505(\omega_m - \omega^R)} \right]^{1/2} \quad (13)$$

2.2 관내측 열전달계수 및 압력강하

2.2.1 균질모델(Homogeneous model)

균질모델은 Fig. 1에 나타난 액상 및 기상기반 하이드레이트 슬러리의 관내측 열전달계수와 압력강하를 계산하기 위해 식(14)와 식(15)과 같이 Dittus-Boelter 식과 Darcy-Weisbach 식을 적용한다. 각 식의 변수들은 CO₂와 CO₂-hydrate의 혼합물성을 이용하여 계산한다.

2.2.2 분리모델(Separate 모델)

순수 기상상태의 CO₂와 관 벽면사이의 열전달과 달리 기상의 이산화탄소, 고체상의 CO₂-hydrate가 관 벽면의

열전달에 각각 기여하고 hydrate와 hydrate 간에도 간섭이 지속적으로 발생한다. 특히, 그 평균 크기가 300 μm 정도인⁽¹¹⁾ CO₂-hydrate의 농도가 증가할수록 고체상의 영향이 관내 측 열전달계수에 미치는 영향은 커질 것이고 이는 기존 연구를 통해 확인할 수 있다.^(2, 3, 12, 13) 이와 같은 고체 hydrate가 열전달에 미치는 물리적 영향을 최대한 반영하기 위해 Martin이 제시한 Gas-Fluidized Bed 모델을 도입하였다.⁽¹⁴⁾ 식(16)에 나타낸 바와 같이 전체 열전달계수는 기체와 관벽면의 열전달, 고체와 벽면의 열전달, 그리고 복사열전달로 구성된다. 하이드레이트의 생성조건에서는 복사열전달은 무시할 수 있을 정도로 작게 나타났다. 식(17)은 기체상의 열전달계수로서 Reynolds 수 대신 Archimede 수가 이용되었고 열전달계수의 계산에 유체의 속도를 고려하기 위해 고체의 플로다이징(fluidizing)이 시작되는 임계속도를 이용하여 무차원화하였다. 식(18)은 고체입자의 열전달계수를 나타내며 \bar{w}_p 는 벽면과 관 내부 입자들의 자유이동(random displacement)의 평균속도를 나타내며, $(1-e^{-N})$ 항은 고체입자가 벽면에 충돌하는 주기를 나타낸다. 식(19)는 자유이동거리, l_{free} 를 통해 \bar{w}_p 를 산출하는 식을 나타내며, 식(20)을 통해 지수항 N을 계산한다. 본 계

산에 사용된 상수 C , γ , d 는 각각 2.6, 0.9, 그리고 300 μm 이다.

기상 CO₂와 CO₂-hydrate의 압력강하 역시 기상의 기여부분과 고체상의 기여부분으로 식(21)과 같이 나타낼 수 있다. 식(22)와 식(23)은 각각 기체상에 의한 압력강하부분과 고체입자에 의한 압력강하부분을 나타내며 모두 Darcy-Weisbach 식의 유형을 따랐다.^(15, 16) 식(24)는 고체입자의 마찰계수를 나타내고 기체상의 속도와 고체입자의 속도는 각각 식(25)과 식(26)을 이용하여 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 CO₂와 CO₂-hydrate 전달물성

Fig. 2는 3000 kPa의 압력조건에서 온도와 CO₂의 농도변화에 따른 CO₂와 CO₂-hydrate 혼합물의 열전도계수를 기존모델인 식(1)과 TRAPP 모델을 통해 계산한 값을 나타낸다. 기존 모델의 경우 혼합물의 열전도계수는 평균방식에 따라 0.02~0.2 W/m-K의 값을 나타냈고 그 중 몰수에 따른 평균방식이 가장 큰 값을 나타냈다. TRAPP 모델의 경우 혼합물의 열전도계수는 CO₂-hydrate의 몰농도 증가에 따라 0.082~0.62 W/m-K의 비교적 넓은 범위에서 변함을 볼 수 있다. 또한, 온도의 증가에 따라 열전도계수가 약간 감소한다. Table 1에 나타낸 순수 CO₂-hydrate의 열전도계수를 고려할 때 CO₂-hydrate의 농도증가에 따른 열전도계수가 증가하는 것을 예측해 볼 수 있다. 그러나 TRAPP 모델에 있어서 CO₂의 몰농도가 0.65인 경우 혼합물의 열전도계수와 순수 CO₂-hydrate의 몰농도가 유사한 값을 나타

Table 3 Homogeneous and separate model for heat transfer coefficient and pressure drop

Models	Equations
Homo- geneous model	$Nu = 0.023Re^{0.8}Pr^n$ (14)
	$\Delta P_f = \frac{f}{2} \frac{1}{d} \rho U^2 \Delta L$ (15)
	$h_{tot} = h_g + h_p + h_r$ (16)
	$h_g = 0.0175 \times Pr^{(1/3)} \times Ar^{0.46} \times \left(\frac{U_g}{U_{mf}}\right)^{0.3} \times d_i/k_g$ (17)
Separate model (Martin et al., 1986)	$h_p = \frac{1}{6}(1-\psi)(\rho_c)_p \bar{w}_p [1 - e^{-N}]$ (18)
	$l_{free} = \left(\frac{2}{\gamma} - 1\right) \frac{\lambda_g}{P} \frac{\sqrt{2\pi RT/M}}{\left(c_{p_g} - \frac{1}{2} \tilde{R}/M\right)}, \frac{1}{2} \bar{w}_p^2 = gl_{free}$ (19)
	$N = \frac{h_{WP}}{\frac{1}{6}(\rho_c)_p \bar{w}_p} \cdot \frac{\bar{w}_p t_c}{4d_h}, \frac{4d_h}{\bar{w}_p t_c} = C$ (20)
	$\Delta p_t = \Delta p_g + \Delta p_p$ (21)
Separate model (Breault et al., 1989)	$\Delta p_g = 2f_g U_g^2 \rho_g \Delta L/d$ (22)
	$\Delta p_p = \frac{2f_p \rho_p (1-\psi) U_p^2 \Delta L}{d}$ (23)
	$f_p = 0.046/U_p$ (24)
	$U_g = \dot{m}_{tot} \times \omega_1 / (\rho_g \times d)$ (25)
	$U_p (1-\psi) = \dot{m}_p / (\rho_p A_t)$ (26)

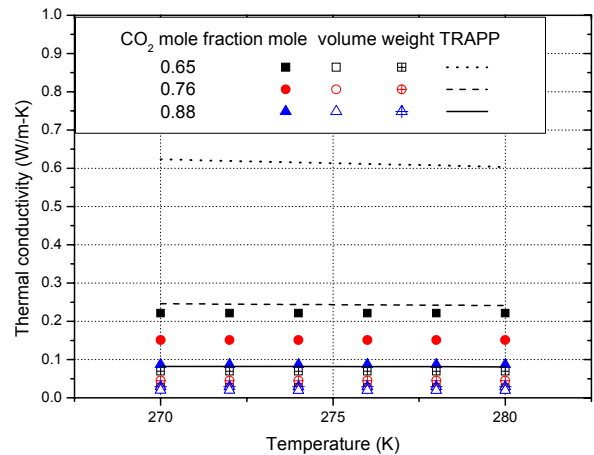


Fig. 2 Thermal conductivity of CO₂ and CO₂-hydrate mixture with change of CO₂ mole fraction.

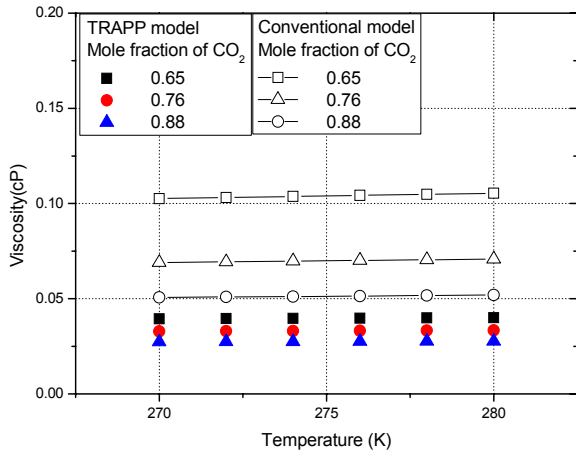


Fig. 3 Viscosity of CO₂ and CO₂-hydrate mixture with change of feed mole fraction of CO₂.

내고 있다. 이는 실제 CO₂-hydrate의 열전도계수가 순수 물의 열전도계수와 유사한 값을 보이고 있고, TRAPP 모델은 기체상에 기반한 모델이기 때문에 CO₂의 물농도가 높은 경우에는 그 예측정도가 낮아진다.

Fig. 3은 동일한 압력조건에서 온도변화에 따른 CO₂와 CO₂-hydrate 혼합물의 동점성계수의 변화를 본 TRAPP 모델과 기존모델인 식(6)을 통해 계산한 값을 각각 나타낸다. 동일 농도조건에서 온도변화에 따른 혼합물의 점성변화는 매우 작게 나타났다. 동일온도와 압력조건에서 TRAPP 모델은 순수 CO₂에 비해 1.9~2.7배 크게 예측했으며, 기존모델의 예측은 3.5~7.0배 까지 크게 나타났다. 한편, CO₂-hydrate의 농도가 증가할수록 전체 혼합물의 점성도 함께 증가함을 볼 수 있다. 현재까지 가스 상태의 CO₂와 CO₂-hydrate 혼합물의 점성을 측정

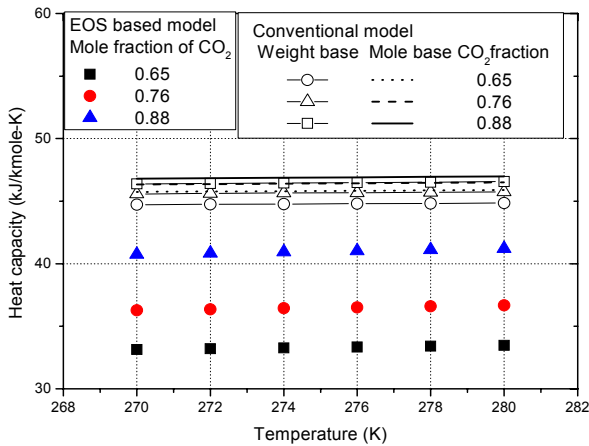


Fig. 4 Heat capacity of CO₂ and CO₂-hydrate mixture with change CO₂ mole fraction.

한 실험결과는 없으나 물과 CO₂-hydrate 혼합물의 점성측정 실험결과에 따르면 순수 물에 비해 1.4배 정도 크게 나타났다.^(17, 18)

Fig. 4는 혼합물의 온도와 CO₂의 농도변화에 따른 정압비열을 기존모델인 식(7)과 상태방정식에 기반한 모델을 통해 계산한 결과를 나타낸다. EOS 기반 예측 모델의 경우 농도변화에 따라 순수 CO₂ 대비 혼합물의 정압비열은 0.63~0.68배에 해당한다. 순수 CO₂와 CO₂-hydrate의 정압비열이 각각 64.8 kJ/kmol-K와 38 kJ/kmol-K임을 고려할 때 CO₂-hydrate의 농도증가에 따라 전체 혼합물의 비열은 감소함을 볼 수 있다. 기존 물 비율이나 질량비율로 계산한 정압비열은 상태방정식 기반으로 계산한 정압비열에 비해 24% 정도 크게 예측하고 있다.

3.2 관내측 열전달계수 및 압력강하

Fig. 5는 CO₂와 CO₂-hydrate 혼합물의 열물성 계산방식에 따라 식(14)와 식(16)의 균질모델과 분리모델에 각각 적용하여 계산한 열전달계수를 나타낸다. 본 계산은 실질적인 hydrate의 이송조건인⁽¹⁸⁾ 관 내경 9.718 cm, 관 내측 질량유속 9737 kg/hr, 그리고 관조도(roughness) 0.1 mm 조건에서 계산을 수행하였다. 식(14)와 같이 기존 Dittus-Boelter식에 각 물질모델을 적용한 결과 CO₂의 농도증가에 따라 열전달계수가 감소하는 경향을 나타냈고 본 조건에서 860~1200 W/m²K의 범위의 값을 나타냈다. 순수 CO₂의 열전달계수가 570 W/m²K임을 고려할 때 1.5~2.0배 가량 크게 나타났다. 이는 Fig. 2에 나타낸바와 같이 순수 CO₂의 열전도계수에 비해 크게 증가한 혼합물의 열전도계수 때문이고, CO₂의 물농도

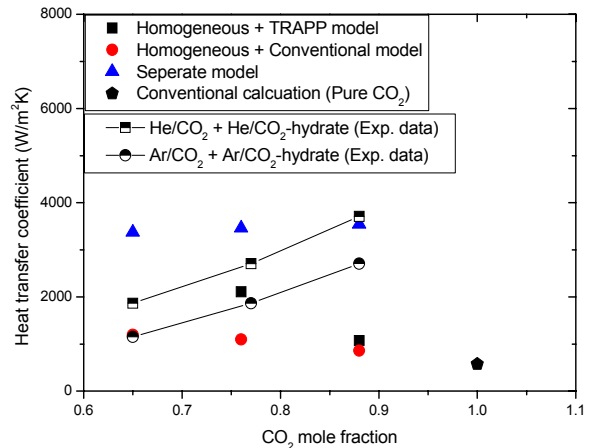


Fig. 5 Variation of in tube heat transfer coefficient of CO₂ and CO₂-hydrate mixture with change of CO₂ mole fraction.

에 따라 열전달계수가 감소한 이유는 혼합물의 밀도 증가에 따른 유체속도의 감소 때문이다. 분리모델의 경우에는 열전달계수가 CO₂의 농도증가에 따라 3360에서 3540 W/m²K로 크게 증가하는 경향을 나타냈다. 식 (17)에 나타난 기상의 영향과 고체상의 영향을 고려할 때 고체상의 영향은 전체 열전달계수의 2% 이하로 작은 기여도를 나타냈다. 본 계산결과의 검증에 위해 가스상의 체적비율이 85% 이상인 조건에서 실험적으로 측정된 Ar/CO₂와 Ar/CO₂-hydrate 혼합물, 그리고 He/CO₂와 He/CO₂-hydrate의 열전달계수를 나타냈다.⁽²⁾ 본 이론적 계산조건과 문헌의 실험조건의 경우 그 유사성을 확인하기 위해 실험조건에서 순수 Ar/CO₂와 He/CO₂의 Dittus-Boelter에 의한 열전달계수를 계산해본 결과 각각 1172와 466.9 W/m²K을 나타냈다. 본 이론적 계산조건의 순수 CO₂의 열전달계수가 570 W/m²K임을 고려할 때 He/CO₂의 경우 비교적 동일한 비교조건임을 확인할 수 있다. 문헌 실험기준으로 본 예측결과와 실험결과는 37.0%의 오차를 나타내고 있다. 따라서 TRAPP 모델을 통한 물성예측과 분리모델이 균질모델에 비해 실제 하이드레이트의 관내측 열전달계수를 비교적 양호하게 예측하고 있음을 확인할 수 있다. 현재까지는 가스수송설계를 위해서 하이드레이트의 생성에도 불구하고 순수 작동유체만을 고려하는데 이런 경우 가스와 가스-하이드레이트 혼합물의 관내측 열전달계수를 매우 낮게 예측하게 된다. 특히, 본 계산에 따르면 기존 계산방식에 비해 겨울철 관내측에서 지중으로 보다 많은 열전달이 일어나기 때문에 하이드레이트 생성을 보다 촉진하는 예측결과를 가져올 수 있다.

Fig. 6은 균질모델과 분리모델을 이용하여 CO₂와 CO₂-hydrate의 관내측 압력강하를 예측한 결과를 나타낸다. 균질모델에 기존 물성예측모델과 TRAPP 모델을

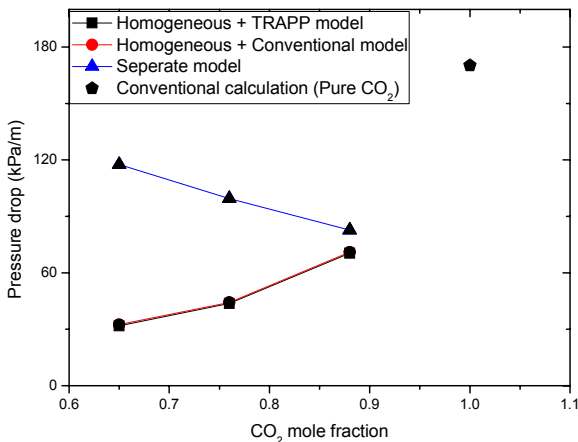


Fig. 6 Variation of pressure drop with change of feed mole fraction of CO₂.

적용한 결과 거의 동일한 단위길이당 압력강하값을 나타냈고 CO₂의 몰농도의 증가에 따라 증가하는 경향을 나타냈다. CO₂의 농도증가에 따른 유체속도의 증가가 압력강하에 큰 영향을 주었고 순수 CO₂의 압력강하에 비해 30%에 해당하는 매우 작은 값을 나타냈다. 이에 반해 분리모델의 경우 CO₂-hydrate의 농도증가에 따라 압력강하는 증가하는 경향을 나타냈고 순수 CO₂의 압력강하 값에 비해 60%의 값을 나타냈다. 분리모델에 있어서 고체상의 영향은 전체압력강하에 있어 47%를 차지하였다. 실제 액상을 기반으로 하는 하이드레이트 슬러리의 압력강하를 살펴볼 때 난류조건에서 하이드레이트 생성 전이 생성 후보다 압력강하량이 크게 나타남을 볼 수 있다.⁽¹²⁾ 실제 고체비율이 20% 근처에서 순수 유체의 압력강하에 비해 90%~50%의 압력강하 값을 나타내고 있다. 혼합물의 압력강하에 있어서 고체상의 영향을 무시할 수 없고 각 상의 밀도를 개별적으로 반영하는 분리모델의 경우 CO₂와 CO₂-hydrate 혼합물의 압력강하를 보다 정확하게 예측하고 있음을 확인할 수 있다.

4. 결 론

CO₂의 몰농도가 0.65에서 0.88까지 변화할 때 CO₂와 CO₂-hydrate 혼합물의 열역학적 물성을 기존모델과 TRAPP 모델을 이용하여 계산하였고 이를 바탕으로 관내측 CO₂-hydrate 혼합물의 열전달계수 및 압력강하를 계산하였다.

(1) CO₂와 CO₂-hydrate 혼합물의 열전도계수 계산에 있어 기존 모델의 경우 혼합물의 열전도계수는 평균방식에 따라 0.02~0.2 W/m-K의 값을 나타냈고, CO₂의 몰비율이 높은 영역에서는 기체상에 기반을 둔 TRAPP 모델의 예측 정확도가 낮았다.

(2) CO₂와 CO₂-hydrate 혼합물의 동점성계수는 기존 모델에 비해 TRAPP 모델이 보다 실험값에 타당한 결과를 나타냈고 동일조건에서의 순수 CO₂에 비해 1.9~2.7배 크게 나타났다. 혼합물의 정압비열은 상태방정식 기반 모델의 경우 순수 CO₂ 대비 혼합물의 정압비열은 0.63~0.68배를 나타냈고, 기존모델로 계산한 정압비열 대비 24% 정도 작게 예측하고 있다.

(3) CO₂와 CO₂-hydrate 혼합물의 기존 관내측 열전달계수 예측방법은 본 연구에서 제시한 분리모델의 예측보다 매우 낮게 예측하여 실제 수송에 있어 하이드레이트 생성정도를 지연시키는 예측결과를 가져올 수 있다.

(4) 분리모델을 통한 CO₂와 CO₂-hydrate 혼합물의 관내측 압력강하는 고체상의 영향이 전체압력강하의 47%를 차지하였고, 균질모델과 비교하여 실제 혼합물의 압력강하를 정확하게 예측한다.

후 기

이 논문은 2012년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업임(No. 2012R1A1A2005617).

참고문헌

- Huh, C., Kang, S., and Cho, M., 2010, CO₂ Transport for CCS Application in Republic of Korea, *Journal of Korean Society for Marine Environmental Engineering*, Vol. 13, pp. 18-29.
- Yang, D., Le., L. A., Martinez, R. J., Currier R. P., Spencer, D. F., and Deppe, G., 2008, Heat transfer during CO₂ hydrate formation in a continuous flow reactor, *Energy and Fuels*, Vol. 22, pp. 2649-2659.
- Yang, D., Le., L. A., Martinez, R. J., Currier R. P., and Spencer, D. F., 2011, Kinetics of CO₂ hydrate formation in a continuous flow reactor, *Chemical Engineering Journal*, Vol. 172, pp. 144-157.
- Poling, B. E., Prausnitz, J. M., and O'Connell, J. P., 2000, *The properties of Gases and Liquids*, 5th edition, McGraw-Hill.
- Ji, S., 2004, A generalized mixture rule for estimating the viscosity of solid-liquid suspensions and mechanical properties of polyphase rocks and composite materials, *Journal of geophysical research*, Vol. 109, B10207.
- Ballard, A. L. and Sloan, E. D., 2004, The next generation of hydrate prediction Part III. Gibbs energy minimization formalism, *Fluid Phase Equilibria*, Vol. 218, pp. 15-31.
- Gupta, A., 2007, *Methane Hydrate Dissociation Measurements and Modeling : The Role of Heat Transfer and Reaction Kinetics*, Ph.D. Thesis, Colorado School of Mines, Golden, CO, U. S. A.
- Sloan, E. D. and Fleyfel, F., 1992, Hydrate dissociation enthalpy and guest size, *Fluid Phase Equilibria*, Vol. 76, pp. 123-140.
- Yokozeki, A., Solid-liquid-vapor phases of water and water-carbon dioxide mixtures using a simple analytical equation of state, *Fluid Phase Equilibria*, Vol. 222/223, pp. 55-66.
- Dalin, Z., Suizheng, Q., Guanghui, S. U., and Dounan, J., 2007, Estimation of thermodynamic properties of the ternary molten salt system, LiF-NaF-BeF₂, by the modified Peng-Robinson equation, *Front. Energy Power Eng. China*, Vol. 1, pp. 174-180.
- Klapp, S. A., Klein, H., and Kuhs, W. F., 2009, Gas hydrate crystallite size investigations with high-energy synchrotron radiation, *Geological Society*, Vol. 319, pp. 161-170.
- Kumano, H., Hirata, T., and Kudoh, T., 2011, Experimental study on the flow and heat transfer characteristics of a tetra-n-butyl ammonium bromide hydrate slurry (first report : Flow characteristics), *International Journal of Refrigeration*, Vol. 34, pp. 1953-1962.
- Sari, O., Hu, J., Eicher, S., Egolf, P., and Homsy, P., 2008, Thermo physical and flow properties of CO₂ hydrate slurry, 8th IIR Gustav Lorentzen Conference on Natural Working Fluids, Copenhagen.
- Martine, H., 1986, The effects of pressure and temperature on heat transfer to gas-fluidized beds of solid particles, *Heat and Mass Transfer in Fixed and Fluidized Beds*, Edited by : Swaaij and Afagan, Hemisphere publishing corporation, pp. 143-157.
- Breault, R. W. and Mathur, V. K., 1989, High-velocity fluidized bed hydrodynamics modeling, 1, Fundamental studies of pressure drop, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 28, pp. 684-688.
- Garić-Grulović, R. and Grbavčić, Ž., 2011, Fluidodynamics characteristics of a vertical gas-solid and liquid-solid flow, In : *Fluid Transport : Theory, Dynamics and Applications*, Nova Science Publishers, pp. 1-43.
- Kumano, H., Hirata, T., and Kudoh, T., 2011, Experimental study on the flow and heat transfer characteristics of a tetra-n-butyl ammonium bromide hydrate slurry (second report : Heat transfer characteristics), *International Journal of Refrigeration*, Vol. 34, pp. 1963-1971.
- Uchida, T., Ohmura, R., Nagao, J., Takeya, S., Ebina, T., and Narita, H., 2003, Viscosity of aqueous CO₂ solutions measured by dynamic light scattering, *J. Chem. Eng. Data*, Vol. 48, pp. 1225-1229.
- Carroll, J., 2009, *Natural gas hydrates*, 2nd ed. ELSEVIER.