

이산화탄소 하이드레이트 슬러리의 생성 및 수송기술개발

Development of Formation and Transportation Techniques for CO₂-Hydrate Slurry

Benedict Prah, 윤 린(Rin Yun)[†]

한밭대학교 기계공학과

Department of Mechanical Engineering, Hanbat National University, Daejeon, 34158, Republic of Korea

(Received January 9, 2017; revision received March 8, 2017; Accepted: March 9, 2017)

Abstract Formation and transportation of CO₂-hydrate slurry was conducted by circulating saturated water with CO₂ through a double-tube type heat exchanger which was cooled down by brine. The inner diameter and circulation length of the heat exchanger were 1 inch and 20 m, respectively. Water in tank was supersaturated by injected CO₂ and the operation pressure was maintained at 3,000 to 4,000 kPa with fluid-temperature of less than 9°C. CO₂ hydrate mass fraction was calculated based on density of CO₂-hydrate slurry mixture. Results showed that the CO₂-hydrate slurry could be circulated without blockage for 1 hr. Circulation status of the CO₂-hydrate slurry was also visualized.

Key words Phase change material(상변화물질), Pipeline transportation(배관 수송), CO₂ hydrate(이산화탄소 하이드레이트), Flow visualization(유동 가시화), CO₂ transportation(이산화탄소 수송)

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

기호설명

A : 온도에 의존하는 식(3)의 계수
C_p : 정압비열(kJ/kg-K)
C_v : 정적비열(kJ/kg-K)
M : 분자량(kg/kmol)
m : 질량 유량(kg/min)
R : 가스 상수(kJ/kg-K)
T : 온도(K)

T_n : 압축기 입구 압력(K)
y_{CO₂} : 이산화탄소의 용해도(g/g)
V : 몰체적(m³/kmol)
X : 몰농도
Z_s : 압축성 계수
η : 폴리트로픽 효율
ρ : 밀도(kg/m³)
γ : 정압 및 정적비열의 비

1. 서 론

최근 상변화물질(phase change material)은 다양한 에너지 저장 물질 분야에 적용되고 있다. 즉, 열에너지 저장 물질로서 PCM의 적용에 대한 새로운 기술수요가 최근 증대되고 있는바, 이는 냉열 생산을 위해 소비되는 에너지가 2008년 기준 148×10⁹ MWh에서 2020년에는 181×10⁹ MWh로 증가될 것으로 예측되며 이 수치는 선진산업사회 기준 에너지 소비의 15%에 해당하는 값에 해당하기 때문이다. 가스 하이드레이트는 Fig. 1에 나타난 바와 같이 다른 PCM 물질들에 비해서 굉장히 큰 열적특성을 갖는다. 즉, 다른 PCM에 비해서 굉장히 높은 잠열 특성을 나타낸다.

한편, 대기 중 이산화탄소 배출을 줄이기 위한 방법에 범국가적으로 관심을 갖는 추세이며, 이에 이산화탄소를 포집, 수송, 그리고 장기간 저장을 포함하는 이산화탄소 처리 기술인 CCS(Carbon-dioxide Capture & System) 기술개발 또한 활발히 진행되고 있다. 포집된 대량의 이산화탄소를 수송하기 위해 배관 내 수송이

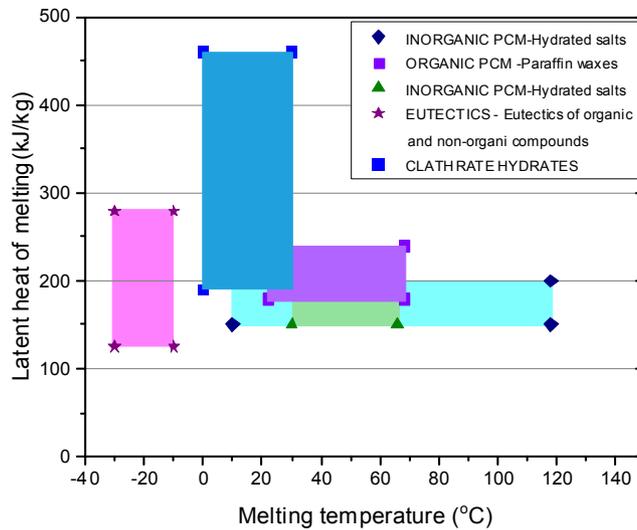


Fig. 1 Comparison of melting temperature and latent heat of melting between gas hydrate and other phase change materials.

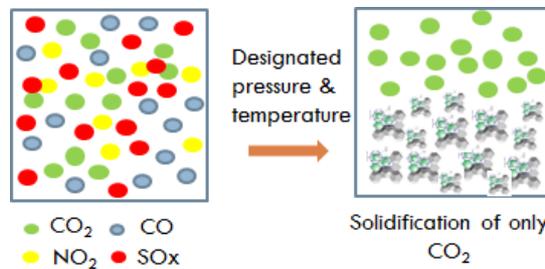


Fig. 2 Selective capturing of CO₂ by using CO₂-hydrate technology.

고려되고 있는데 높은 수송 압력을 만들기 위해 압축기를 통한 큰 동력을 필요로 하고, 100 bar 근처의 수송으로 인해 고비용의 파이프라인 설치 및 안정성의 문제가 대두된다. 즉, 초임계 상태의 이산화탄소 수송과 관련한 이러한 문제점을 고려하여, 이산화탄소 하이드레이트 형성을 통한 다상 흐름으로 슬러리 형태 수송 방법이 제안되고 있다. 특히 Fig. 2에 나타낸바와 같이 이산화탄소의 포집과정부터 하이드레이트 기술을 이용하면 더욱 큰 경제성을 가질 것으로 판단된다. 이와 같은 이산화탄소 하이드레이트 슬러리에 대한 기존연구를 살펴보면 다음과 같다.

Delahaye 등은⁽¹⁾ CO₂-hydrate 슬러리를 냉동 및 에어컨디셔너 시스템의 이차유체로 활용하기 위한 전달물성 측면에서 연구를 수행하였다. 균질유동으로 가정한 하이드레이트 슬러리의 걸보기 점성은 CO₂-hydrate의 입자 크기와 형상, 뭉침 정도, 질량유량에 크게 의존함을 나타냈다. 최근 CO₂-hydrate 슬러리는 환경적 안정성과 높은 해리잠열능력으로 열저장매체로 사용하고자 하는 연구가 활발히 진행되고 있다. Jerbi 등은⁽²⁾ CO₂-hydrate 슬러리를 이차 간접유체 냉동시스템을 위한 열교환기 설계의 과정에서 슬러리의 생성 및 해리과정에 대한 연구를 수행하였다. 그들은 CO₂-hydrate 슬러리의 생성에 있어 이산화탄소 인젝션 기술의 가능성을 보였고, 그들의 2013년의 연구에 있어서는⁽³⁾ 이차유체 시스템 내 슬러리의 농도를 22 Vol.%까지 높여 전달물성에 대한 연구를 수행하였다. Xu 등은⁽⁴⁾ 이차유체 열전달 물질로서 CO₂-hydrate 슬러리가 아이스 슬러리보다 열역학적으로 우수하다는 결과를 발표하였다. Hu 등은⁽⁵⁾ 이차유체 냉각유체용으로 높은 압력에서 물에 포화된 이산화탄소를 과냉하는 방법으로 이산화탄소 하이드레이트 슬러리를 생성하였다. 이들은 막힘없이 연속적으로 배관 내 이산화탄소 하이드레이트 슬러리를 순환시켰고, 이산화탄소 하이드레이트 슬러리의 밀도와 점성을 측정하였다. Hoang 등은⁽⁶⁾ 냉동보관을 위한 이상상태 CO₂-hydrate 슬러리의 열 및 물질전달에 대한 열역학적 모델링을 수행하였고, 이차유체 시스템 내 하이드레이트 슬러리의 분배 효율을 제시하였다. 또한 슬러리의 관계 지시하였다. 이들은 작동 유체로서 CO₂-hydrate, tetra-nbutylphosphonium bromide hydrate(TBPB), 혼합 TBPB+CO₂ hydrate, 그리고 아이스

슬러리를 대상으로 연구하였다. Castellani 등은⁽⁷⁾ 연소가스로부터 이산화탄소를 분리하고 포집하는 공정으로 CO₂-hydrate 기술의 적용을 제시하였다. Mork and Gudmunsson은⁽⁸⁾ 건조 하이드레이트 형태의 천연 가스 장거리 수송에 관한 연구를 수행하였다. 건조 하이드레이트는 천연 가스로부터 생산되어 보통 -15℃에서 냉장되었으며, 그런 다음 멀리 떨어진 가스 시장으로 수송되어 그곳에서 용해되고 가스로 회복되었다. 이 연구는 가스 하이드레이트 형성과 해리, 하이드레이트 슬러리의 유동 물성, 하이드레이트 입자의 분리에 집중하였다. Lv 등은⁽⁹⁾ CO₂-hydrate의 생성압력과 유량을 바꾸어가며 하이드레이트 슬러리의 관 내 유동특성과 막힘(blockage)에 소요 되는 시간을 측정하였다. 그리고 CO₂-hydrate의 생성조건에 따라 입자의 크기 또한 변하는 것을 관찰하였다. Xu 등은⁽¹⁰⁾ 하이드레이트 생성억제제(열역학 및 운동학 하이드레이트 억제제)의 종류에 관한 검토를 실시하였다. 그들은 가스 관내 하이드레이트에 미치는 하이드레이트 억제제의 운동학적 효과를 조사하였다. Ding 등은⁽¹¹⁾ 높은 압력조건에서 천연가스 하이드레이트 슬러리의 유동양식 및 유동 특성을 연구하였다. 가스-액상의 다상 (multi-phase)시스템에서 천연가스 하이드레이트의 형성은 유동양식에 큰 영향을 미치며 이는 유체상만 존재 하는 물-오일 시스템의 유동과 크게 다를 수 있음을 고찰하였다. Javanmardi 등은⁽¹²⁾ 천연가스를 하이드레이트 형태로 수송하는 방식에 대해 다양한 운전 조건을 가정하여 경제성 분석을 수행하였다. 하이드레이트를 이용한 수송이 기존 가스 형태의 천연가스 수송보다 큰 경제성을 나타냄을 확인 할 수 있었다. 현재까지 국외에서 CO₂-hydrate 슬러리를 냉열에너지의 이용을 위한 기초연구가 진행됨을 확인하였고, 포집 이산화탄소의 수송매체로서 CO₂-hydrate 슬러리에 대한 연구는 매우 제한적임을 알 수 있다.

본 연구는 CO₂-hydrate를 이용한 냉열에너지 저장 및 순환을 위해, 한편 포집 이산화탄소의 효율적인 그리고 경제적인 수송을 위해 이산화탄소를 하이드레이트 형태로 생성한 후 배관 내에서 멍침 없이 원활히 하이드레이트를 수송할 수 있는 기술을 확보하는데 그 목적이 있다.

2. 연구방법

2.1 실험장치 및 방법

Fig. 3은 본 연구를 위한 실험장치를 나타낸다. 크게 CO₂-hydrate의 생성 및 순환을 위한 이중관 형태의 열 교환기, 생성된 이산화탄소 하이드레이트를 일부 저장하고 초기 물과 이산화탄소를 투입하는 탱크, 그리고 펌프 및 각종 측정 센서들로 구성되어 있다. 이중관식 열교환기 내부 관의 외경은 1 inch S.S. 파이프를 이용하였고, 측정 센서들의 측정정확도는 Table 1과 같다. 본 하이드레이트 생성과 순환을 위한 실험순서는 다음과 같다.

- ① 시스템 압력 3,000~4,000 kPa 내에서 CO₂-hydrate 생성온도보다 약간 높은 9℃까지 실험실 외부 온도 조건에서 탱크 내 물 온도를 낮춘다. 이 과정은 하이드레이트 생성 이중관식 열교환기 안쪽 관으로 물을 순환시키는 동시에 외부관에 칠러로부터 냉각된 브라인을 흘려 내부 작동유체를 냉각시킴으로써 얻어질 수 있다.
- ② 물의 온도를 9℃로 유지하면서 총 4.6 kg 내외의 이산화탄소를 물속에 주입시킨다.
- ③ 이산화탄소와 물 용액의 밀도가 최대 포화압력 1,014 kg/m³을 나타내고, 하이드레이트의 생성조건 보다 더 낮은 1℃로 과냉각시켜 하이드레이트를 생성하게 된다. 브라인의 온도는 실험 중 얼음 입자의 생성을 방지하기 위해 얼음 생성온도 이상으로 유지 및 조정되었다.

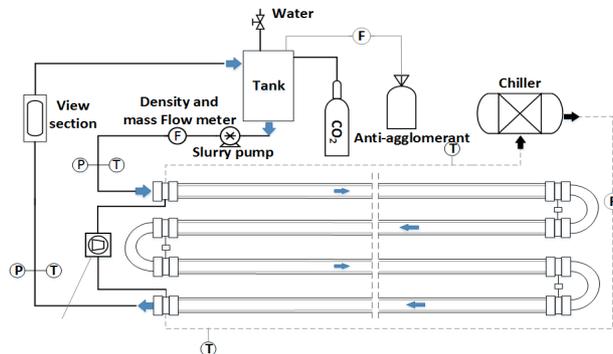


Fig. 3 Test facility for formation and circulation of CO₂-hydrate slurry with lab-scale.

Table 1 Accuracy of measuring devices

Device	Accuracy
Temperature(RTD sensor)	0.1 °C
Pressure	0.01 MPa
Promass 80E mass flow meter	0.10%
Micro Motion remote flow meter	0.15 kg/min
Promass 80E density meter	0.5 kg/m ³

Table 2 Examples for calculation of $x_{CO_2\text{-hydrate}}$ by using Eq. (1)

$\rho_{CO_2\text{-hydrate}}$	$\rho_{CO_2\text{-solution}}$ (kg/m ³)	ρ_{slurry} (kg/m ³)	$X_{CO_2\text{-hydrate}}$
1036 (kg/m ³)	1,006	1,016	0.34
	1,010	1,016	0.2353
	1,014	1,016	0.0927

순환 CO₂-hydrate 슬러리 내 하이드레이트의 질량분율은 질량유량계에서 동시에 측정되는 슬러리의 밀도값을 기준으로 Hu 등이⁽⁵⁾ 제시한 관계식(1)을 통해 측정하였다. 식(1)에서 CO₂-hydrate 슬러리의 질량분율, $x_{CO_2\text{-hydrate}}$ 를 산출하기 위해서는 물에 용해된 이산화탄소-물 혼합물 밀도값, 그리고 CO₂-hydrate 슬러리의 밀도가 필요하다. 첫 번째 값의 경우 Table 1에 나타난 유량계 겸용 밀도계를 통해 측정가능하고, 두 번째 값의 경우 Table 2에 나타난 바와 같이 1,036 kg/m³으로 설정하였다. 이산화탄소-물 혼합물 밀도는 Duan 등이⁽¹³⁾ 제시한 밀도 모델인 식(2)를 통해 계산하였고, 식(2)에 나타난 이산화탄소가 용해된 이산화탄소-물 수용액의 물질량과 물체적은 물에 용해된 이산화탄소의 몰비, X_{CO_2} 에 의존한다. 이산화탄소-물 수용액의 물질량과 물체적은 식(3)과 식(4)와 같다. 여기에서 P는 CO₂-water 수용액의 압력으로 MPa 단위이고 T는 절대온도이다. 이산화탄소의 몰비율은 식(5)로 계산할 수 있다. 이 식에서 y_{CO_2} 는 Duan 등에 의해 제시된 물에 용해된 이산화탄소의 용해도(g/g)를 나타낸다.

$$\rho_{slurry} = \frac{\rho_{CO_2\text{-solution}} \cdot \rho_{hydrate}}{\rho_{CO_2\text{-solution}} \cdot x_{CO_2\text{-hydrate}} + \rho_{hydrate} \cdot (1 - x_{CO_2\text{-hydrate}})} \quad (1)$$

$$\rho_{CO_2\text{-solution}} = \frac{M_{CO_2-H_2O}}{V_{CO_2-H_2O}} \quad (2)$$

$$V_{CO_2-H_2O} = V_{H_2O} [(1 + A_1 + A_2P)X_{CO_2}] \quad (3)$$

$$M_{CO_2-H_2O} = X_{CO_2} \cdot M_{CO_2} + (1 - X_{CO_2}) \cdot M_{CO_2} \quad (4)$$

$$X_{CO_2} = \frac{\frac{y_{CO_2}}{M_{CO_2}}}{\frac{y_{CO_2}}{M_{CO_2}} + \frac{1}{M_{H_2O}}} \quad (5)$$

3. 실험결과 및 고찰

3.1 CO₂-hydrate 슬러리 생성특성

Fig. 4는 CO₂-hydrate의 생성 및 순환과정에서 측정된 시스템 내 순환 작동유체의 압력 및 온도의 변화를 나타낸다. 실험 시작부터 시간별로 공정을 살펴보면 최초 저장 탱크 내 물을 절반 정도 채워 순환시키고 이중관 외측 관을 순환하는 브라인에 의해 열교환기 출구온도가 24°C에서 8°C까지 낮아진다. 이 시간에 고압탱크에 이산화탄소를 주입하게 되는데 본 실험의 경우 3,600 kPa까지 주입을 진행한다. 잠시 후 온도가 약 1~2°C 정도 상승하게 되고 압력은 3,000 kPa 이하로 떨어지는데 이는 주입 이산화탄소가 물에 용해되거나 일부 CO₂-hydrate의 생성으로 낮아지는 것으로 판단된다. 이후 이산화탄소-물 수용액의 밀도를 높여주기 위해서 다시 이산화탄소를 주입하여 압력을 3,500 kPa 이상으로 유지한다. 이와 같은 작업을 반복적으로 수행하게 되고 꾸준히 물에 용해되는 이산화탄소의 양을 증가시키는 작업을 수행한다. 이 과정에서 온도는 지속적으로 감소하게 된다. 점차

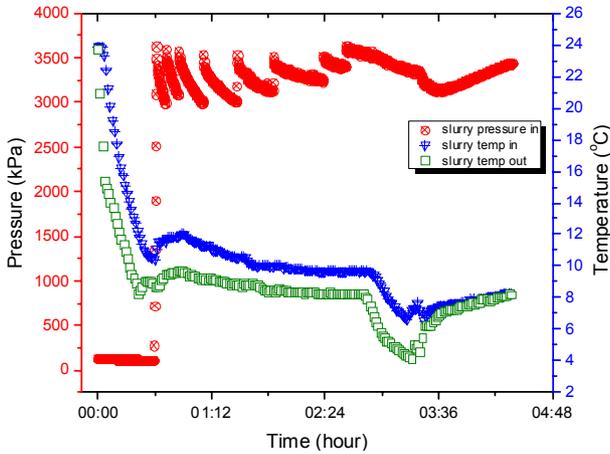


Fig. 4 Variation of pressure and temperature during formation and circulation of CO₂ hydrate slurry.

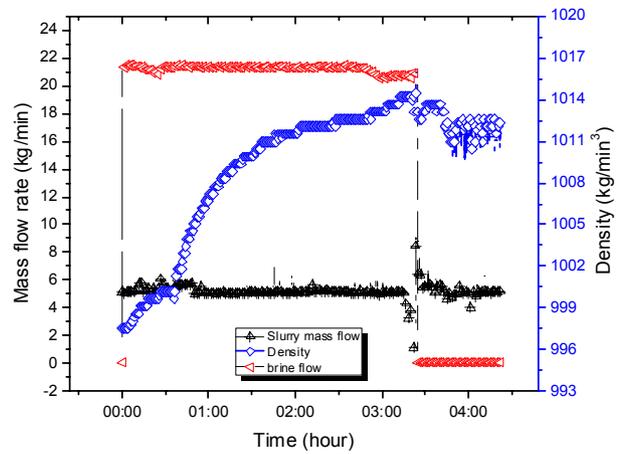


Fig. 5 Variation of flow rate and density during formation and circulation of CO₂ hydrate slurry.

물에 용해되는 이산화탄소의 양이 증가하면서 포화지점을 넘어 과포화 상태가 되며 이에 따라 이산화탄소 주입 후 압력의 낙폭이 점차 감소하게 된다. 2시간 이후부터는 하이드레이트 생성 조건이 만족되었고 이 시점부터 하이드레이트가 가시적으로 가능한 크기로 생성됐었을 것으로 판단된다. 실험 시작 후 3시간이 흐른 후에 브라인의 온도를 더욱 낮추어 이산화탄소 하이드레이트의 성장조건을 촉진시킨 후 이후 지속적인 하이드레이트가 생성되었고 3시 20분경에 폭발적으로 하이드레이트 성장이 이루어지고 3시 36분경에 브라인 측의 펌프를 중지시켜 추가 생성 없이 열교환기 내 하이드레이트 수송 실험을 진행하였다. 이와 동시에 갑작스런 이산화탄소 하이드레이트의 온도상승을 관찰할 수 있는데 이는 발열반응인 가스 하이드레이트의 급격한 생성에 기인한다. 총 1시간 동안 멍침 없이 하이드레이트의 수송을 수행하였다. Fig. 4와 같이 하이드레이트 형성의 시작은 온도의 상승과 슬러리 압력의 감소를 수반하고 있다.

Fig. 4가 시간에 따른 작동유체의 온도 및 압력을 나타낸 그래프라면 Fig. 5는 시간에 따른 작동유체의 질량 유량, 밀도, 그리고 열교환기 냉각용 브라인의 질량유량을 나타낸다. 이산화탄소-물 수용액상태에서 이산화탄소-물-이산화탄소 하이드레이트 슬러리로 상이 변해가는 과정에서 작동유체의 질량유량은 5 kg/min으로 하이드레이트가 급격하게 생성된 3시간 36분 지점까지 유지되다가 수분가량 펌프 작동을 멈춘 후 외부 냉각 브라인의 작동을 멈춘 상태에서 최장 1시간 가량 6 kg/min 내외로 순환됨을 확인 할 수 있다. 시스템 내 이산화탄소의 주입시점 이후부터 지속적으로 이산화탄소-물 수용액의 밀도가 상승함을 확인할 수 있는데 Table 2에 나타낸 바와 같이 슬러리의 밀도가 1,016 kg/m³인 경우에도 pCO₂-solution의 값에 따라 슬러리 내 이산화탄소 하이드레이트의 질량 분율이 크게 달라짐을 알 수 있다. 탱크 내 이산화탄소의 주입에 있어서 최초 탱크에 반 정도로 물을 채우고 열교환기를 통해 순환된 물은 상부에서 낙하하도록 하였는데 이를 통해 이산화탄소가 보다 신속하게 물에 용해되는 현상을 확인하였고 그래프 좌측의 밀도변화도 이미 실험 시작 후 1시간 만에 1,010 kg/m³을 나타냄을 볼 수 있다. 이산화탄소 하이드레이트 슬러리의 밀도는 2시간 이후 1,014 kg/m³으로 유지되었고, 하이드레이트 입자의 생성 시 슬러리의 밀도가 약간 감소하는 경향을 살펴볼 수 있다. 이는 이산화탄소 가스 분자를 물분자가 감싸는 과정에서 이산화탄소-물 수용액 내 질량 및 부피의 총괄적 감소로부터 기인했다고 판단된다.

본 연구에서는 CO₂-hydrate 슬러리의 원활한 순환을 위해 가스 하이드레이트의 멍침방지 제로 사용되는 비이온계 계면활성제의 한 종류인 Tween 80을 시스템 내 물의 질량 기준 0.7 wt.%의 양으로 본 순환 시스템에 투입하였고 그 결과를 Fig. 6과 Fig. 7에 각각 나타냈다. 계면활성제를 0.7 wt.% 조건을 설정한 이유는 하이드레이트 슬러리의 생성 및 수송성에 관련된 기존 문헌을 바탕으로 결정하였다. Moradpour 등에⁽¹⁴⁾ 의하면 멍침 방지제를 1.0~2.0 wt.% 범위로 투입한 경우 유효 하이드레이트 체적분율을 크게 낮추었으나, 멍침방지제를 0.6 wt.%로 투입한 경우 0.3 wt.%를 투입한 경우와 비교하여 유효점성 및 하이드레이트 체적분율을 크게 향상시키는 결과를 가져왔다. Fig. 6의 경우 Fig. 4와 같은 실험 과정을 반복하였다. 다만 하이드레이트 생성을 위해 냉각 브라인의 온도를 낮추어 실험 시작 57분 후 하이드레이트의 최초 생성이 시작되었을 것으로 판단되고,

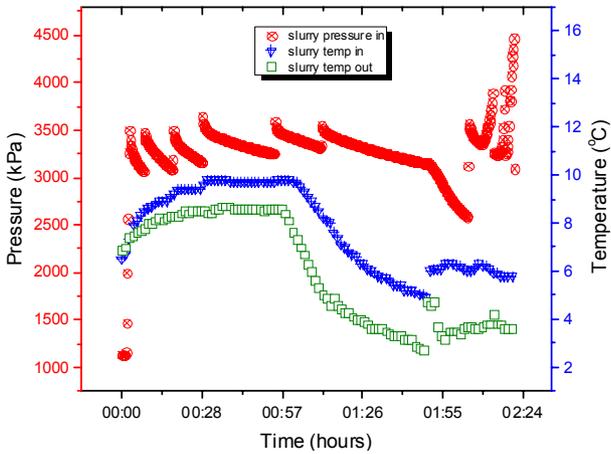


Fig. 6 Effects of anti-agglomerant of TWEEN 80 of 0.7 wt.%.

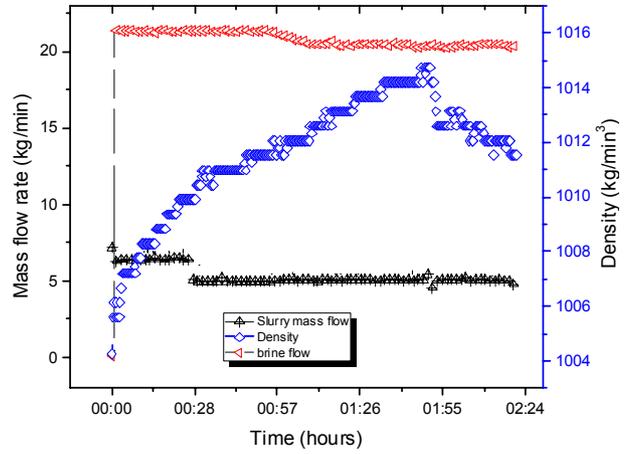


Fig. 7 Effects of anti-agglomerant of TWEEN 80 of 0.7 wt.%.

비교적 안정된 슬러리 유량을 1시간 이후 유지하고 있음을 확인 할 수 있다. 시스템의 압력이 급격히 하락한 1시 55분경을 전후로 급격한 하이드레이트의 생성이 이루어졌고 수 분간 유량이 감소하는 현상을 보였으나 이후 30분간 일정한 슬러리 흐름을 나타냈다. 한편, 이 시점에 이산화탄소 하이드레이트 슬러리의 밀도 또한 감소하게 되는데 이는 하이드레이트의 급격한 성장으로 하이드레이트 간 뭉침이 발생하였고, 비교적 큰 뭉치는 Fig. 3에 나타낸 저장탱크에 머물러 실제 순환되지 못해 하이드레이트 슬러리의 밀도저하를 가져왔다.

3.2 가시화 특성

하이드레이트 생성 초기에 얼음입자 형상을 띤 흩어진 개개의 하이드레이트 입자가 나타난다. 하이드레이트 입자의 크기는 시간이 지남에 따라 증대되는 것으로 판단되는데 이는 보다 많은 하이드레이트의 형성과 이들이 서로 합쳐진 결과라고 생각된다. CO₂-hydrate의 가시화를 위한 사각채널에서 이들 흐름을 관찰한 결과 상당히 많은 양의 하이드레이트 입자가 서로 뭉쳐서 비교적 큰 사이즈의 하이드레이트와 매우 작은 알갱이 하이드레이트 입자가 뿌옇게 지나가는 것을 확인 할 수 있었다. Fig. 8은 탱크에 부착된 가시화창을 통해 관찰된 CO₂-hydrate를 나타낸다. CO₂-hydrate가 저장 탱크에서 서로 밀하게 뭉쳐 단단한 형상을 보이고 있고 저장탱크 2/3에 해당하는 대부분을 차지하고 있음을 확인 할 수 있었다. 순환루프 내 이중관식 열교환기를 통과하면서 생성된 하이드레이트 입자는 저장 탱크에 축적되는데 탱크 내 이산화탄소 하이드레이트 입자들의 축적은 하나의 핵으로 작용하여 이산화탄소 입자의 크기를 더 크게 성장시킨다. 탱크 내 하이드레이트입자들이 쌓임에 따라 순환 루프 내 이산화탄소 하이드레이트의 체적비율이 감소하고 이에 따라 슬러리의 밀도 또한 감소하게 된다.



Fig. 8 Visualization of CO₂-hydrate slurry in a reservoir tank.

3.3 CO₂-hydrate 슬러리수송의 소비동력평가

포집 이산화탄소의 배관 수송에 있어서 초임계상태의 수송과 본 연구의 CO₂-hydrate를 생성하여 수송하는 방법에 대해 수송 소비동력 평가를 수행하였다. 본 경제성 분석에서 이산화탄소 포집은 pre-combustion 포집 기술로 가정하였고, 설계 및 운전조건은 500 km의 배관수송을 기준으로 하였다. Seevam 등에⁽¹⁵⁾ 따르면 pre-combustion 포집기술을 활용한 초임계-고밀도 이산화탄소의 수송을 위해서는 대략 105 km 간격으로 부스팅 스테이션이 필요하다. 본 연구에서는 100 km를 부스팅 구간으로 산정하였다. 한편 배관수송 내 이상유동의 발생을 피하기 위해 수송압력은 임계압력 이상을 유지하였다. 이산화탄소는 불순물이 없는 순수기체로 가정하였고, 포집 이산화탄소의 수송을 위해 최초 압축기까지 포함하여 총 5개의 가압 스테이션이 필요하다. Table 3은 본 경제성 분석을 위한 이산화탄소 수송 조건을 요약하여 나타낸다. 각 압축 단에서 압축기에 요구되는 동력은 초기 압력 P_{initial}에서 P_{cutoff}으로 상승시키는데 소요되며 식(6)과 식(7)을 이용하여 계산한다. 본 압축기 소비동력 모델의 경우 McCollum과 Ogden이⁽¹⁶⁾ 이산화탄소의 압축, 수송 및 저장에 대한 기술 타당성 및 경제성 분석을 위해 적용된 모델을 활용하였다. 본 식들에서 P_{cutoff} 압력은 이산화탄소의 수송에 있어 압축기에서 펌프로의 전환이 필요한 압력을 나타낸다. 초임계 압력 이하 조건에서 이산화탄소 하이드레이트 수송을 위한 초기 압력에서 P_{cutoff}까지의 펌핑 동력은 식(8)을 통해 계산하였다. 각 스테이션에서 요구되는 수력학적 동력은 5,000 TonCO₂/day의 수송을 기준으로 계산하였고, 실제 설치될 압축기와 펌프의 용량은 계산을 통한 요구동력 대비 20%를 증대된 값을 제시하였다.

$$W_i = \left(\frac{1000}{24 \times 3600} \right) \left(\frac{m Z_s R T_n}{M \eta_{is}} \right) \left(\frac{\gamma}{\gamma - 1} \right) \left[(CR)^{\frac{\gamma - 1}{\gamma}} - 1 \right] \quad (6)$$

$$CR = \left(\frac{P_{cutoff}}{P_{initial}} \right)^{\left(\frac{1}{N_{stage}} \right)} \quad (7)$$

$$W_{pump} = \left(\frac{1000}{24 \times 3600} \right) \left(\frac{m(P_{cutoff} - P_{initial})}{\rho \eta_p} \right) \quad (8)$$

Table 4는 초임계 수송과 CO₂ 하이드레이트 수송에 대한 소비 동력을 나타낸다. 포집 후 초기 가압 스테이션에서의 압축기와 펌프의 소비 동력은 각각 22,120 kW와 635 kW를 나타내고, 그 후 부스팅 스테이션에서의 소비 동력은 각각 796 kW와 233 kW를 나타내어 총 500 km를 수송할 때 초임계 이산화탄소 수송을 위한 압축기의 소비 동력은 22,439 kW를, 하이드레이트 슬러리 수송을 위한 펌프동력은 1,597 kW를 나타내어 기존 수송방법 대비 1/7수준의 동력을 소비됨을 알 수 있다.

Table 3 Operation conditions for CO₂ pipeline transportation

Parameter	Supercritical	Hydrate slurry
Max operating pressure(MPa)	15	8
Min operating pressure(Mpa)	7.38	3
Recompression/ boosting distance(km)	100	100
Number of boosting stations/ 500 km	4	4
Mass flow rate (TonCO ₂ per day)	5,000	5,000
Density	860	960

Table 4 Comparison of power consumptions for supercritical CO₂ and hydrate slurry transportation

Parameter	Supercritical	Hydrate slurry
Power requirement initial station(kW)	22120.1	635
Power requirement at each boosting station(kW)	795.7	233.1
Total power fo boosting (4 stations)(kW)	3182.9	932.4
Total power per 500 km(kW)	22439	1595
Installed Power (20% Excess)(kW)	26927.4	1880.8

4. 결 론

본 연구에서는 간접식 이차유체 냉각시스템의 작동유체로서 이산화탄소 하이드레이트 슬러리의 원활한 생성과 순환을 위해, 그리고 포집된 이산화탄소를 보다 효율적이고 경제적으로 수송할 수 있는 방법으로 하이드레이트 형태의 배관 수송방법을 제시하고, 이를 랩스케일의 규모로 실험장치를 제작하여 수송실험을 수행하였다. 주요 연구결과는 다음과 같다.

- (1) 물을 이산화탄소로 포화시켜 물-이산화탄소 수용액의 밀도를 $1,014 \sim 1,016 \text{ kg/m}^3$ 로 유지한 후 냉각 브라인을 통해 수용액의 온도를 하이드레이트 생성조건으로 유지한 채 순환시켜 슬러리 내 최대 34% 질량비로 CO_2 -hydrate 슬러리를 생성하였다.
- (2) 냉각브라인의 순환을 멈춰 CO_2 -hydrate의 추가생성을 억제한 채 관내 하이드레이트의 몽침으로 인한 막힘 없이 1시간을 순환시킬 수 있었다. 가시화결과 상당히 많은 양의 하이드레이트 입자가 서로 몽쳐서 비교적 큰 사이즈의 하이드레이트와 매우 작은 알갱이의 하이드레이트 입자가 뿌옇게 지나가는 것을 확인 할 수 있었다.
- (3) 이산화탄소 하이드레이트의 생성촉진 및 몽침 방지를 위해서 계면활성제인 Tween 80을 물의 질량 기준 0.7 wt.%의 양을 투입하였고, 순환유체의 밀도가 Tween 80의 투입이 없을 때보다 짧은 시간에 증가하는 것을 관찰하였고, 보다 폭발적인 슬러리의 생성을 나타냈다.
- (4) 포집 이산화탄소의 배관 수송에 있어서 초임계상태의 수송과 본 연구의 이산화탄소 하이드레이트를 생성하여 수송하는 방법에 대하여 소비동력 평가결과 기존 초임계상태의 수송방법대비 이산화탄소 하이드레이트 슬러리의 수송방법이 1/7수준의 동력 소비를 나타냈다.

후 기

이 논문은 2015년도 정부(미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업임 (NRF-2015R1A2A1A15055823).

References

1. Delahaye, A., Fournaison, L., Marinhas, S., and Martínez, M. C., 2008, Rheological study of hydrate slurry in a dynamic loop applied to secondary refrigeration, *Chemical Engineering Science*, Vol. 63, No. 13, pp. 3551-3559.
2. Jerbi, S., Delahaye, A., Fournaison, L., and Haberschill, P., 2010, Characterization of CO_2 hydrate formation and dissociation kinetics in a flow loop, *Int. J. Ref.*, Vol. 33, No. 8, pp. 1625-1631.
3. Jerbi, S., Delahaye, A., Oignet, J., Fournaison, L., Haberschill, P., 2013. Rheological properties of CO_2 hydrate slurry produced in a stirred tank reactor and a secondary refrigeration loop, *Int. J. Ref.*, Vol. 36, No. 4, pp. 1294-1301.
4. Xu, A., Liu, Z., Zhao, T., and Wang, X., 2014, Population balance model of ice crystals size distribution during ice slurry storage, *Int. J. Air-Cond. Ref.*, Vol. 22, No. 2, 1440001.
5. Hu et al., 2010, CO_2 Hydrate Slurry, GRS 32/08 Final Report.
6. Hoang, H. M., Delahaye, A. L., Fournaison, L., and Oignet, J., De Roméont, C., Pons, M., 2015, Thermodynamic Modelling of Formation/Dissociation cycles of two-phase slurries in secondary refrigeration system, In : *Proceedings of the International Congress of Refrigeration*, Aug, Yokohama, Japan, 435.
7. Castellani, B., Filippini, M., Nicolini, A., Cotana, F., and Rossi, F., 2013, Carbon Dioxide Capture Using Gas Hydrate Technology, *Journal of Energy and Power Engineering*, Vol. 7, No. 5, pp. 883-890.
8. Mork, M. and Gudmundsson, J. S., 2002, Hydrate Formation Rate in a Continuous Stirred Tank Reactor : Experimental Results and Bubble-to-Crystal Model, 4th International Conference on Gas Hydrates.

9. Lv et al., 2014, Experimental study on the carbon dioxide hydrate formation and blockage, Proceedings of the 8th International Conference on Gas Hydrates (ICGH8-2014), Beijing, China, 28 July-1 August, 2014.
10. Xu et al., 2015, An Investigation of Kinetic Hydrate Inhibitors on the Natural Gas from the South China Sea, Journal of Chemical & Engineering Data, Vol. 60, No. 2, pp. 311-318.
11. Ding, L., Shi, B., Lv, X., Liu, Y., Wu, H., Wang, W., and Gong, J., 2016, Investigation of natural gas hydrate slurry flow properties and flow patterns using a high pressure flow loop, Chemical Engineering Science, Vol. 146, pp. 199-206.
12. Javanmardi, J., Nasrifar, K., Najibi, S. H., and Moshfeghian, M., 2005, Economic evaluation of natural gas hydrate as an alternative for natural gas transportation, Applied Thermal Engineering, Vol. 25, No. 11-12, pp. 1708-1723.
13. Duan, Z., Hu, J., Li, D., and Mao, S., 2008, Densities of the CO₂-H₂O and CO₂-H₂O-NaCl Systems Up to 647 K and 100 MPa, Energy & Fuels, Vol. 22, No. 3, pp. 1666-1674.
14. Moradpour, H., Chapoy, A., and Tohidi, B., 2011, Controlling Hydrate Slurry Transportability by Optimizing Anti-Agglomerant Usage in High Water Cut Systems, Offshore Technology Conference.
15. Seevam, P. N., Race, J. M., Downie, M. J., and Hopkins, P., 2008, Transporting the Next Generation of CO₂ for Carbon, Capture and Storage : The Impact of Impurities on Supercritical CO₂ Pipelines, 7th International Pipeline Conference, Vol. 1, No. 1, pp. 39-51.
16. McCollum, D. L. and Ogden, J. M., 2006, Techno-Economic Models for Carbon Dioxide Compression, Transport, and Storage & Correlations for Estimating Carbon Dioxide Density and Viscosity, Institute of Transportation Studies, University of California, Davis, CA, USA.