

## 병커링 시스템에서 암모니아 누출 속도에 관한 연구

†조영도 · 신아연 · 이솔미 · 전청민 · 이삼수 · 김진준

(주)MS가스, 기술연구소

(2024년 2월 6일 접수, 2024년 7월 10일 수정, 2024년 9월 14일 채택)

## A Study on Ammonia Release Rate in Bunkering System

†Young-Do Jo · Shin A-yeon · Sol-mi Lee · Chung Min Jun · Sam-Su Lee · Jin-Jun Kim

*Institute of Technology, MS gas, 61 2gongdan 7-gil, Seobuk-gu,*

*Cheonan-si, Chungcheongnam-do 31075, Korea*

*(Received February 6, 2024; Revised July 10, 2024; Accepted September 14, 2024)*

### 요약

기후 위기에 대응해 안전하고 지속할 수 있는 사회를 만들기 위한 2050년까지의 온실가스 감축 목표를 달성하기 위하여 암모니아를 선박 연료로 사용함에 있어 위험관리를 위한 누출 속도 해석 식을 도출하고, 암모니아 병커링 공정의 누출 부위에 따른 현상과 열역학적 변수 가정에 의하여 발생하는 오차의 정도를 살펴보았다. 기상 누출에서 비열비를 상온 및 상압에서의 값으로 일정하게 가정하면 최대 6% 정도 누출 속도가 작게 예측되었고, 액상 누출에서 밀도를  $-33.6^{\circ}\text{C}$ , 1 기압의 값으로 일정하게 가정하면 최대 8% 정도 크게 예측하는 것을 볼 수 있었다. 암모니아의 기상과 액상 누출 속도 차이는 70 배에서 130 배에 이르기까지 큰 차이를 보였다.  $20^{\circ}\text{C}$ 로 저장된 액상 암모니아 누출 후 순간 기화되는 질량 분율은 0.16 정도이며 저장 온도가 증가할수록 기화되는 질량 분율은 증가하였다.

**Abstract** - In order to achieve the greenhouse gas reduction goal by 2050 to create a safe and sustainable society in response to the climate crisis, a release rate analysis equation for risk management in using ammonia as a ship fuel is derived, and the ammonia bunkering process is analyzed. We looked at the phenomenon depending on the location of release point and the degree of error caused by the assumption of thermodynamic variables. In gas phase release, if the specific heat ratio is assumed to be constant at room temperature and pressure, the release rate is predicted to be lower by up to 6%, and in liquid phase release if the density is assumed to be constant at  $-33.6^{\circ}\text{C}$  and 1 atm, it is estimated to be up to 8%. The difference between the vapor and liquid release rates of ammonia was large, ranging from 70 up to 130 times. The mass fraction instantly vaporized just after release of liquid ammonia stored at  $20^{\circ}\text{C}$  was about 0.16, and the vaporized mass fraction increased with the storage temperature.

**Key words** : ammonia bunkering, release rate, ammonia fuel ship, error of release rate, risk analysis, greenhouse gas reduction

### I. 서론

해운 분야는 전 세계 탄소 배출량의 약 2.89%를 차지하고 있으며, 이에 국제해사기구 (International Maritime Organization, 이하 IMO)는 2018년 온실가스 감축

초기전략을 채택하여 2050년까지 2008년 대비 50%를 감축하는 목표를 세웠다. 유럽연합 (European Union)은 'Fit for 55' 패키지 법안을 통하여 2024년부터 해운 분야도 ETS (Emission Trading Scheme)에 편입시키고 친환경 연료 사용을 강제화하기 위한 Fuel EU Maritime 규정을 신설하는 등 IMO보다 더 강화된 정책을 펼치며 IMO를 압박하고 있다. IMO와 EU 등 범국가적인 규제 이외에도 화주, 용선주, 금융권 등에서

†Corresponding author: ydjo1430@gmail.com

Copyright © 2024 by The Korean Institute of Gas

도 ESG (Environmental, Social and Governance) 차원에서 온실가스 배출량 기준을 마련하여, 페널티를 부과하는 등 선박의 온실가스 배출 저감은 이제 해운 산업계에 생존의 문제로 다가오고 있다[1, 2].

2022년 4월에 개최된 IMO 제105차 해상안전위원회(Maritime Safety Committee)에서는 대체 연료로서 암모니아를 사용하는 선박에 대한 가이드라인을 검토하는 것이 제안되었다. 심의 결과 2023년 작업 완료 목표로 암모니아 연료 추진선의 안전에 관한 가이드라인을 검토해 나가기로 합의되었다[3].

향후 신재생 에너지 가격이 하락함에 따라서 그린 암모니아의 가격은 점점 감소하는 반면, 탄소세가 적용된 LNG 가격은 단계적으로 증가할 것으로 예상된다. 이로 인해 블루 암모니아 가격이 LNG 연료와 유사해지는 시점은 2035~2040년, 그린 암모니아 가격이 LNG 연료보다 저렴해지는 Crossover는 2042~2048년 발생할 것으로 예상된다. 탄소세가 증가하는 반면, 그린 암모니아 생산 단가가 꾸준히 낮아지면서 2045년 경에는 암모니아를 연료로 사용하는 것이 연료 가격 면에서 유리하다는 것을 의미한다[4].

따라서 향후 암모니아 연료 선박 시장을 대비하기 위하여 부산 및 경남 규제자유특구 사업의 일환으로 암모니아 병커링 시스템에 대한 실증연구를 추진함에 있어서 방폭 위험장소 설정, 기술 검토 및 화학사고예방 관리계획서 작성에 있어서 우선 해야 할 암모니아 누출 속도 해석에 있어서 누출은 해석 식을 도출하고, 암모니아 병커링 공정의 누출 부위에 따른 현상과 열역학적 변수 가정에 의하여 발생하는 오차의 정도를 살펴보고자 한다.

## II. 누출원 해석식

저장 용기 내부의 가스 또는 증기의 압력 에너지는 가스 또는 증기가 누출되어 파손 부위(hole)를 통해 팽창할 때 운동에너지로 변환된다. 이로 인해 가스 또는 증기는 누출될 때 밀도, 압력 및 온도가 변화한다. 가스 또는 증기의 누출은 스로틀링(throttling) 팽창과 자유(free)팽창으로 분류되는데, 스로틀링 팽창 누출의 경우 가스는 큰 마찰손실이 있는 소규모 크랙을 통한 유출로 가스 압력 에너지 중 미소 부분만이 운동에너지로 변환한다. 자유팽창 누출의 경우 대부분의 압력 에너지가 운동에너지로 변환하는 데 일반적으로 등 엔트로피 과정으로 가정한다.

본 연구에서는 자유팽창 누출에 대한 모델에 관하여 살펴보고자 한다. 자유팽창 과정의 기계적 에너지 수지 식은 다음과 같다.

$$\int \frac{dP}{\rho} + \Delta\left(\frac{u^2}{2}\right) + g\Delta z + F = -\frac{W_s}{\dot{m}} \quad (1)$$

여기서, P = 압력 (Pa)

$\rho$  = 저장된 액체의 밀도 (kg/m<sup>3</sup>)

u = 유체의 속도 (m/s)

g = 중력가속도, 9.81m/sec<sup>2</sup>

z = 기준점 위 높이 (m)

F = 마찰손실 (m-N/kg)

W<sub>s</sub> = 축일 (N-m)

$\dot{m}$  = 질량 유속 (kg/s)

위치에너지 변화를 무시하고 축일이 없다고 가정하면, 파손 부위(hole)를 통한 누출에서 에너지수지 식은 다음과 같이 간략히 표현된다.

$$\int \frac{dP}{\rho} + \Delta\left(\frac{u^2}{2}\right) + F = 0 \quad (2)$$

또한, 누출시 마찰손실은 누출 계수 C<sub>D</sub>에 의해 다음 식과 같이 정의된다.

$$- \int \frac{dP}{\rho} - F = C_D^2 \left( - \int \frac{dP}{\rho} \right) \quad (3)$$

식(3)을 식(2)에 대입하여 정리한 후 적분 식을 나타내면 다음과 같다.

$$C_D^2 \int_{P_0}^P \frac{dP}{\rho} + \frac{u^2}{2} = 0 \quad (4)$$

### 2.1. 기체 누출

등 엔트로피 팽창 과정의 누출에 대한 압력과 밀도 변화 관계는 다음과 같다[5].

$$PV^\gamma = \frac{P}{\rho^\gamma} = constant \quad (5)$$

여기서,  $\gamma$ 는 비열비로  $\gamma = C_p/C_v$ 이다. 식(5)를 식(4)에 대입하고 적분하면 등 엔트로피 팽창과정의 기체 또는 증기의 속도를 표현하는 식은 다음과 같이 된다.

$$\begin{aligned} u^2 &= 2C_D^2 \frac{\gamma}{\gamma-1} \frac{P_0}{\rho_0} \left[ 1 - \left( \frac{P}{P_0} \right)^{(\gamma-1)/\gamma} \right] \\ &= \frac{2C_D^2 R_g T_0}{M_w} \frac{\gamma}{\gamma-1} \left[ 1 - \left( \frac{P}{P_0} \right)^{(\gamma-1)/\gamma} \right] \end{aligned} \quad (6)$$

여기서, 첨자 0은 초기 상태를, R<sub>g</sub>는 기체상수, M<sub>w</sub>

는 분자량을 나타낸다.

질량 유속( $\dot{Q}$ )은 누출 면적(A), 누출 속도(u), 그리고 밀도( $\rho$ )에 직접 비례하므로  $\dot{Q} = \rho u A$ 이고, 또한 이상기체에 대한 등 엔트로피 팽창을 표현하는 식(5)을 다시 쓰면,  $\rho = \rho_o (P/P_o)^{1/\gamma}$ 이므로 질량 유속은 다음과 같다.

$$\dot{Q} = C_D A P_o \sqrt{\frac{2M_w}{R_g T_o} \frac{\gamma}{\gamma-1} \left[ \left(\frac{P_a}{P_o}\right)^{\frac{2}{\gamma}} - \left(\frac{P_a}{P_o}\right)^{\frac{2}{\gamma}} \right]} \quad (7)$$

누출 속도는 외부 대기압( $P_a$ )에 대한 내부 압력( $P_o$ )의 비가 증가하게 되면 증가하다가 특의점에서 최대값을 나타내고 다시 감소하게 된다. 이때 최대값을 나타내는 점의 압력비를 임계 압력비로 한다. 임계 압력비 이하에서는 유체의 흐름은 음속이고, 임계 압력비를 초과할 경우에는 아음속 누출이 된다. 임계 압력비는 위 식을  $P/P_o$ 에 관하여 미분하여 0이 되는 값을 구하면 다음과 같다[6].

$$\left(\frac{P_a}{P_o}\right)_{CR} = \left(\frac{2}{\gamma+1}\right)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}} \quad (8)$$

임계 압력비는 증기 또는 가스의 비열비에만 영향을 받고, 비열비를 1.4로 가정하면 임계 압력비는 약 0.528 정도이므로, 내부 압력이 절대압력으로 약 2 기압 이상이 되면 증기 또는 가스의 누출 속도는 음속이 된다. 따라서 이러한 누출을 음속 누출이라고 한다.

### 2.1.1. 아음속으로 기체의 누출

내부 압력이 대기압과 증기압 사이에 있고 ( $P_{sat} \geq P_o \geq P_a$ ), 아음속 누출의 경우(임계조건을 만족하지 않을 경우), 초기 누출 속도는 식(7)과 같다.

### 2.1.2 음속으로 기체의 누출

만약 외부 대기압( $P$ )에 대한 내부 압력( $P_o$ )의 비가 식(8)의 임계 압력비보다 적으면 ( $P/P_o \leq (P/P_o)_{CR}$ ) 기체의 누출 속도는 음속이다. 이러한 누출 조건은 기체 누출에서 매우 흔하게 발생하며, 독성 가스를 취급하는 시설에서 대부분 발생한다.

내부 압력( $P_o$ )이 대기압( $P_a$ )과 증기압( $P_{sat}$ ) 사이에 있고, 음속 누출의 경우(임계조건을 만족할 경우) 초기 누출 속도는 식(8)을 식(7)에 대입하여 정리하면 다음과 같다.

$$\dot{Q} = C_D A P_o \sqrt{\frac{\gamma M_w}{R_g T_o} \left(\frac{2}{\gamma+1}\right)^{\frac{\gamma+1}{\gamma-1}}} \quad (9)$$

- 여기서,  $\dot{Q}$  = mass release rate (kg/sec)
- $C_D$  = 분출계수 (무차원)
- $M_w$  = 가스 분자량 (kg-mol)
- $A$  = 파손부위 단면적 (m<sup>2</sup>)
- $P_o$  = 저장압력 (Pa, 절대압력)
- $T_o$  = 저장온도 (K)
- $R_g$  = 기체상수, 8310J/kg-mol/K
- $\gamma$  = 비열비 (Cp/Cv)
- $P_a$  = 대기압력 (Pa)

## 2.2 액체 누출

액체 누출에 대해서도 식(2)의 기계적 에너지 수지식이 적용된다. 비압축성 액체에 대해 밀도는 일정하므로  $\int \frac{dP}{\rho} = \frac{\Delta P}{\rho}$  로 표현될 수 있다. 따라서 식(4)에서 누출 속도(u)를 구하면 다음식과 같다.

$$u = C_D \sqrt{\frac{2\Delta P}{\rho}} \quad (10)$$

따라서, 누출 공의 면적 A에 대한 질량 유속  $\dot{Q}$ 는 다음과 같이 표현된다.

$$\dot{Q} = \rho u A = A C_D \sqrt{2\rho\Delta P} \quad (11)$$

## 2.3 분출계수(C<sub>D</sub>)

기체 누출에 대한 누출 계수는 완전한 난류 흐름에 대해 누출 형태에 따라 여러 값을 갖는다. 즉, 단면적이 연속적으로 서서히 변하는 벤투리미터/노즐/릴리프 밸브의 경우는 분출계수가 거의 1에 접근하지만, 단면적이 급격히 변하는 오리피스스의 경우 누출 속도에 따라 크게 변한다. 일반적으로 누출 형태에 따라 일반적으로 적용되고 있는 누출 계수를 표 1에 나타내었다[7].

**Table 1.** Discharge coefficient according to leak type.

| Leak type                          | Discharge coefficient (CD)   |
|------------------------------------|--|
| Venturi Meter /Nozzle/Relief Valve | 0.95~0.99 : Sonic and subsonic   |
| Orifice                            | 0.61~0.67 : Subsonic   |
|                                    | 0.75 for $\frac{P_o}{P_a} \approx \left(\frac{P}{P_a}\right)_{CR}$ : Sonic |
|                                    | 0.84 for $P_s \gg P_a$ : Sonic   |

### 2.4 .이상 누출(Two-phase Release)

펌프 후단에서와 같이 포화증기압보다 같거나 높은 압력(과냉상태,  $P_0 \geq P_{sat} > P_a$ )에서 외부로 누출되어 2상으로 분리되는 경우 초기에 증발한 증기 온도는 저장 온도보다 약간 낮지만, 마지막에 증발한 증기 온도는 대기압에서 물질의 끓는 점 온도까지 낮아질 것이다. 그리고 대기압에 누출된 액체의 온도는 기화되는 양에 따라 점점 낮아지므로 에너지수지 식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$dm = \frac{C_{pl}dT}{H} \tag{12}$$

식(12)을 저장 온도에서 대기압에서 끓는점 온도까지 적분하여 기화된 질량 분율을 구하면 다음 식과 같다.

$$f = 1 - \exp\left[-\frac{\overline{C}_{pl}(T_0 - T_b)}{\Delta H_v}\right] \tag{13}$$

여기서,  $T_b$  = 대기압에서 액의 끓는점 (K)  
 $\overline{C}_{pl}$  = 일정한 압력에서 액체의 평균 비열 (J/kg-K)  
 $\Delta H_v$  = 평균 증발잠열 ( $T_s$  와  $T_b$  사이) (J/kg)

만약기-액 평형상태로 저장된 액체가 용기 등과 연결된 배관에서 누출될 경우, 누출 지점에서 플래쉬 (flash) 되어 기체와 액체의 온도가 같으므로 누출 전 포화상태의 온도에서 액체 엔탈피와 누출 후 기-액 분리된 상태 온도에서 기체와 액체의 엔탈피를 이용하여 아래 식과 같이 기화되는 질량 분율을 구할 수 있다.

$$f = \frac{H - H_i}{H_v - H_i} \tag{14}$$

여기서, H = 누출 전 포화상태 온도에서 엔탈피 (J/kg)  
 $H_v$  = 누출 후 온도와 압력에서 증기의 엔탈피 (J/kg)  
 $H_i$  = 누출 후 온도와 압력에서 액체의 엔탈피 (J/kg)

앞에서 구한 기화된 증기의 질량 분율을 증기 밀도와 액체 밀도를 이용하여 다음식과 같이 부피분율을 구할 수 있다.

$$f_v = \frac{f/\rho_v}{f/\rho_v + (1-f)/\rho_l} \tag{15}$$

### 2.5 암모니아의 물성

암모니아의 물리화학적 데이터는 표 2와 같고 각 온도에서 증기압, 비열비, 그리고 밀도는 표 3과 같다.

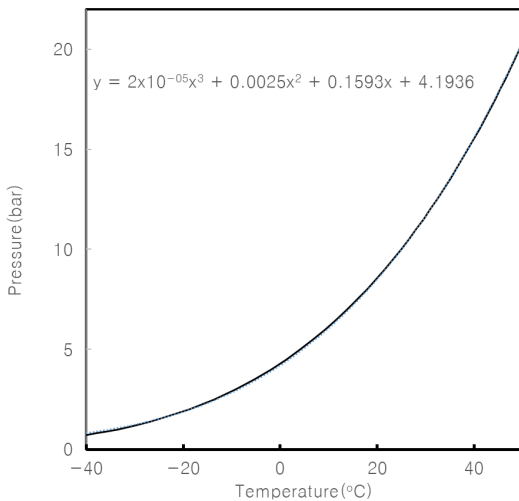
## III. 결과 및 고찰

### 3.1. 암모니아 기체의 누출

암모니아의 증기압은 온도에 따라 급격히 증가하며 표 3.의 데이터를 이용하여 근사식을 그림 1에 나타내었다. 표 2의 데이터를 이용하여 암모니아 기체의

**Table 2.** Physical and chemical data of ammonia.

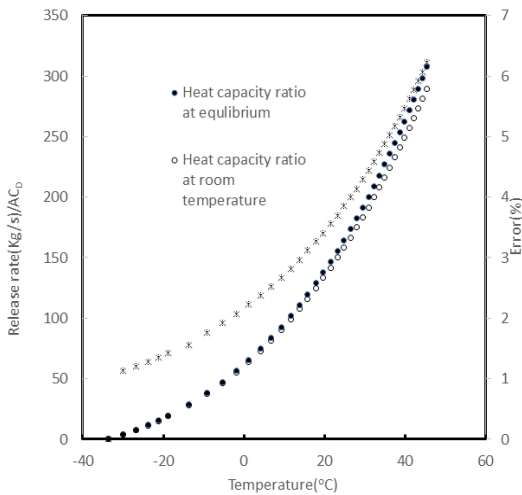
| Property                | Value                   |
|-------------------------|-------------------------|
| Molecular weight        | 17.03                   |
| Heat capacity ratio     | 1.3165(at 1 atm, 25 °C) |
| Vapor pressure          | 8.5 atm(at 20 °C)       |
| Density(liquid)         | 0.6818(at 1 atm)        |
| $C_p$ (liquid)          | 4.744 kJ/kg K           |
| $\Delta H_v$ at boiling | 1372.0 kJ/kg            |



**Fig. 1.** Vapor pressure curve depending on the temperature of ammonia.

**Table 3.** Vapor pressure, specific heat ratio, density, and specific heat of ammonia according to temperature.

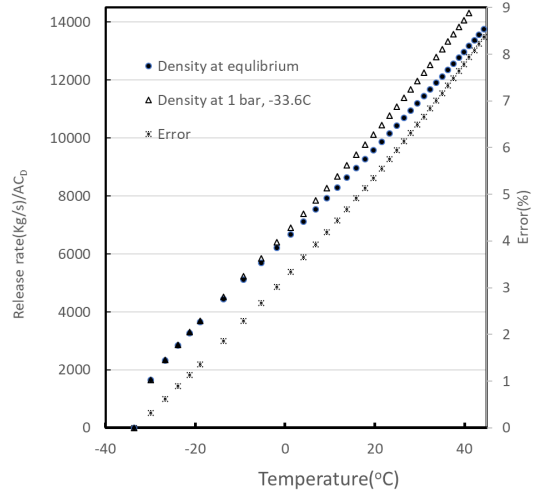
| Temperature (°C) | Pressure (bar) | Heat capacity ratio | Liquid Density (kg/m <sup>3</sup> ) | Gas Density (kg/m <sup>3</sup> ) | Specific heat, Cp (kJ/kg°C) |
|------------------|----------------|---------------------|-------------------------------------|----------------------------------|-----------------------------|
| -33.60           | 1.00           | 1.36                | 681.96                              | 0.88                             | 4.43                        |
| -23.83           | 1.60           | 1.37                | 669.73                              | 1.36                             | 4.48                        |
| -13.66           | 2.50           | 1.38                | 656.73                              | 2.07                             | 4.54                        |
| -1.89            | 4.00           | 1.40                | 641.18                              | 3.23                             | 4.60                        |
| 6.80             | 5.50           | 1.41                | 629.30                              | 4.37                             | 4.66                        |
| 13.80            | 7.00           | 1.43                | 619.42                              | 5.51                             | 4.71                        |
| 19.73            | 8.50           | 1.45                | 610.82                              | 6.64                             | 4.76                        |
| 24.90            | 10.00          | 1.47                | 603.13                              | 7.78                             | 4.80                        |
| 29.51            | 11.50          | 1.49                | 596.13                              | 8.92                             | 4.84                        |
| 33.68            | 13.00          | 1.51                | 589.64                              | 10.07                            | 4.88                        |
| 37.50            | 14.50          | 1.52                | 583.58                              | 14.47                            | 4.92                        |
| 41.04            | 16.00          | 1.54                | 577.87                              | 12.38                            | 4.95                        |



**Fig. 2.** Gas phase release rate depending on temperature.

비열비가 일정한 것을 가정하여 근사적으로 계산한 것과 표 3을 이용하여 각 온도에서 데이터를 적용하여 구한 결과를 그림 2에 나타내었다.

평형상태에 저장된 암모니아 기상 부분의 결함으로



**Fig. 3.** Liquid release rate depending on temperature.

가 누출되면 비열비를 끊는 점에서 값(1.3565)으로 일정하게 가정하여 산출한 누출 속도의 오차는 저장 온도가 증가할수록 커지며 40°C의 저장 조건에서 약 6% 정도 큰 것을 볼 수 있다. 따라서 끊는 점의 비열비를

이용하여 근사적으로 산출한 값이 실제 가스 누출량보다 약 6% 정도 적게 나타나는 것을 알 수 있었다.

따라서 기체 누출에서 보수적으로 누출 속도를 예측하기 위하여 비열비를 상온 및 상압의 값을 사용하는 것이 바람직하다.

### 3.2. 암모니아 액체의 누출

식(11)을 이용하여 밀도를 일정한 값으로 계산한 결과와 평형상태에서 밀도 값을 이용한 결과를 그림 3에 나타내었다. 그림 3에서 볼 수 있듯이 오차는 암모니아 저장 온도가 증가할수록 큰 것을 볼 수 있고 1 bar 및 -33.6 °C 에서 포화 액체의 밀도를 이용하여 계산한 결과가 최대 8%까지 과대 평가되는 것을 볼 수 있다. 따라서 액체 누출 속도를 보수적으로 산정하기 위하여 밀도를 끓는 점에서 값을 이용하는 것이 바람직하다.

### 3.3. 압력에 따른 암모니아의 누출

저장 용기에 암모니아가 포화 증기압 상태로 있으며, 암모니아 병커링 시 기상배관에서 누출될 경우 기체누출이 되고, 액상배관에서 누출될 경우 2상 또는 액상 누출이 된다. 액상배관에 있는 수송펌프 전단에서 누출될 경우 2상 누출이 되고, 수송펌프 후단에서는 과냉액체(subcooled liquid, 펌프 또는 질소 등으로 가압하여 증기압 보다 높은 압력으로 저장)로 액상 누출이 일어나고 누출 후 이후 플래싱(Flashing)이 일어난다. 그림 4는 압력에 따른 암모니아의 누출 속도를 나타내었다. 암모니아의 증기압보다 낮은 압력에서는 기체 암모니아가 누출되므로 그래프 아래 부분의

왼쪽 곡선에 따르고 증기압보다 높은 압력에서는 액상 상태로 누출되므로 그래프의 위 부분 오른쪽 곡선에 따른다. 기-액 평형상태에 저장된 암모니아가 누출될 때 누출 속도는 기상 부분에서는 기체 누출 속도에 따라서 계산할 수 있지만, 액상 부분에서 누출 속도는 누출 도중에 기화 현상이 일어나서 2상 공존 상태에서 누출되므로 누출 속도를 예측하기에 상당히 어렵다. 그러나 누출 속도는 기체 누출과 액체 누출 사이에 놓이게 될 것이다. 평형상태에 저장된 암모니아를 펌프 등으로 가압하여 압력이 증가하게 되면 액상 누출로 식(11)으로 누출 속도를 예측할 수 있다. 누출된 액체 암모니아는 대기 중에서 급격하게 기화되어 증기 부분과 액체 부분으로 상 분리가 일어나며 기화되는 비율은 식(12)으로부터 구할 수 있다.

포화상태에 저장된 암모니아의 기상 누출 속도와 액상 누출 속도는 그림 5에서 볼 수 있듯이 큰 차이를 보인다. 암모니아의 질량 누출 속도는 액체 배관에서 누출될 때 같은 압력에서 기체 배관에서 누출될 때보다 저압에서는 백배 이상, 고압에서는 수십 배 높은 것을 그림에서 볼 수 있다. 배관에서 마찰이 없이 2상 누출의 경우 액상 누출속도의 약 1/3 정도이지만 배관의 마찰로 배관 길이에 따라서 누출속도는 작아진다. 기상 누출에서는 누출 속도가 음속에 달하지만, 밀도가 낮아서 액상 누출보다 질량 누출 속도는 작다. 표 3에서 볼 수 있듯이 압력이 증가할수록 기체의 밀도는 증가하지만, 액체는 거의 일정하므로 압력에 따라서 질량 누출 속도비가 크게 변하는 것으로 생각된다. 암모니아의 저장 온도가 높을수록 증기압이 크므로 그 차

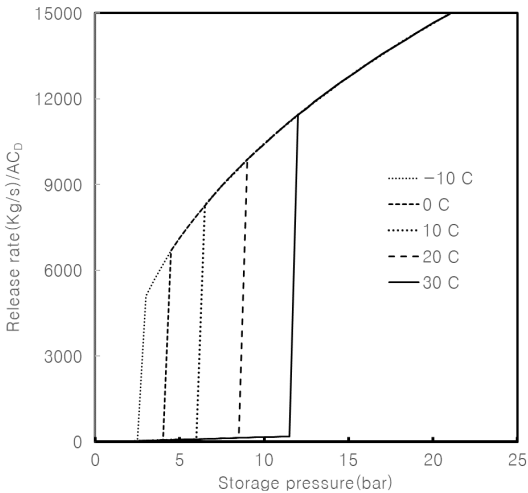


Fig. 4. Ammonia release rate depending on storage pressure.

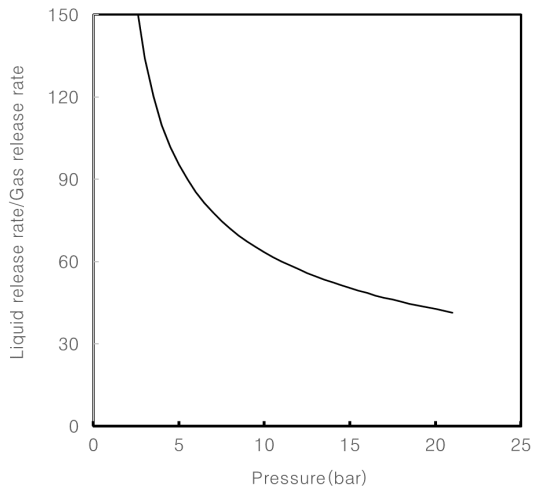


Fig. 5. Mass Release rate ratio of liquid and vapor phase of ammonia.

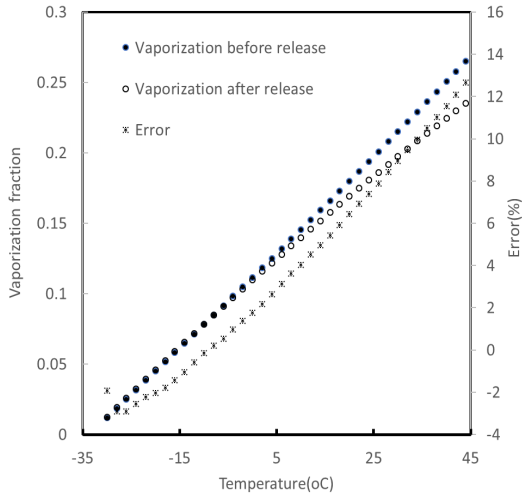


Fig. 6. Vaporization fraction of leaked ammonia depending on storage temperature

이는 작아진다. 저장 온도가 20 °C 인 경우 포화증기압이 약 8.5 bar로 저장탱크의 액상부에서 액체와 기상부의 기체의 누출 속도비는 약 70 배 정도 된다. 따라서 통상적인 암모니아의 저장 상태에서 액상 부분에서 누출되면 질량 누출 속도는 기상 부분에서 누출되는 것보다 70 배 이상이며, 심지어 겨울철 낮은 온도인 -10 °C 에서는 약 130 배 이상이 된다. 따라서 위험성 평가 소프트웨어를 사용할 경우에는 누출 부위 선정을 통하여 누출 특성을 판단하는 것은 매우 중요하며, 이에 따라서 위험평가 결과가 상당히 차이가 날 것으로 예상된다.

식(13)과 식(14)을 이용하여 온도에 따른 누출된 암모니아의 기화 분율을 구하여 그림 6에 나타내었다. 그림 6에서 볼 수 있듯이 기-액 평형상태에서 누출될 경우 기체와 액체의 온도를 같은 것으로 가정할 기화 후 누출의 경우가 액체 누출 후 기화보다 기화 분율이 항상 크며, 그 차이는 암모니아 저장 온도가 증가할수록 커지는 것을 볼 수 있다. 저장 온도가 30 °C 인 경우 그 차이는 약 9 % 인 것을 알 수 있었다. 따라서 보수적으로 계산하기 위하여 배관에서 기화하여 기-액 온도를 같은 것으로 가정할 수 있다.

식(15)을 이용하여 기화된 기체의 부피분율은 그림 7에서 볼 수 있듯이 99 % 이상이다. 따라서 배관 내에서 상압으로 감압되어 기-액이 공존하는 2상인 경우에는 액상은 기상 중에 고립된 액체 방울 모양의 에어로졸을 형성할 가능성이 높다. 그러나 배관에서 2상 유속 누출의 경우 기상과 액상 모두 연속상이 될 수도 있다.

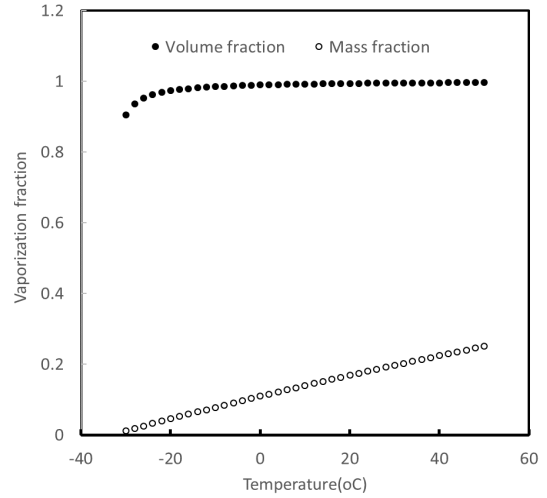


Fig. 7. Vaporized mass and volume fraction of released ammonia.

Table 4. Saturated liquid and gas enthalpy of ammonia.

| Temperature (°C) | Specific Enthalpy        |                         |
|------------------|--------------------------|-------------------------|
|                  | saturated liquid (kJ/kg) | saturated vapor (kJ/kg) |
| -30              | 44.7                     | 1405.6                  |
| -24              | 71.7                     | 1414.3                  |
| -18              | 98.8                     | 1422.7                  |
| -12              | 126.2                    | 1430.5                  |
| -6               | 153.6                    | 1437.6                  |
| 0                | 181.2                    | 1444.4                  |
| 6                | 209.1                    | 1450.6                  |
| 12               | 237.2                    | 1456.1                  |
| 18               | 265.5                    | 1461.1                  |
| 24               | 294.1                    | 1465.2                  |
| 30               | 323.1                    | 1468.9                  |

암모니아 저장 용기가 포화조건(해당온도에서의 증기압)으로 저장되고 펌프 전단에서 누출된 경우에는 포화상태가 유지되므로 비록 2상으로 누출되지만 기체로 Flash되어 기체 누출과 같은 양상을 보일 것이다.

#### IV. 결론

질량 누출 속도는 기체 누출, 2상 누출, 그리고 액상 누출 순으로 증가하는 것을 볼 수 있었다. 암모니아의 기상 누출과 액상 누출의 질량 누출 속도 차이는 70 배에서 130 배에 이르기까지 큰 차이를 보였다. 기상 누출에서 비열비를 암모니아의 끓는 점(-33.6 °C, 1 기압)에서 값으로 일정하게 가정하면 최대 6 % 정도 누출 속도가 작게 예측되었고, 액상 누출에서 밀도를 끓는점에서의 값으로 일정한 것으로 가정하면 누출 속도는 최대 8 % 정도 크게 예측하는 것을 볼 수 있었다. 그러므로 위험성 평가에서 보수적으로 계산하기 위하여 비열비는 상압 및 상온의 값을, 액체의 밀도는 끓는 점의 값을 이용하여 누출 속도를 산정하는 것이 바람직하다. 기-액 평형상태에 저장된 암모니아 액상 또는 2상 누출에서 기화되는 분율은 보수적으로 산정하기 위하여 배관에서 증발하여 기체와 액체의 온도가 같은 것으로 가정하는 것이 바람직하다. 20 °C로 저장된 액상 암모니아 누출에서 기화되는 질량 분율은 0.16 정도이며 저장 온도가 증가할수록 기화되는 질량 분율은 증가하는 것을 볼 수 있었다. 대기로부터 열을 흡수하는 것을 고려하여 단열상태에서 계산한 기화 분율에 안전율을 고려하여야 한다. 본 연구 결과는 위험성 평가 등에 적용할 열역학적 값들의 선정에 있어서 유용하게 사용할 수 있을 것으로 생각된다.

#### 감사의 글

본 연구는 2024년도 중소벤처기업부 부산 암모니아 친환경에너지 규제자유특구 사업(과제번호: P0020618, 이동형 기반 선박용 암모니아 연료 병커링 시스템 구축)의 지원을 받아 수행되었음에 감사드립니다.

#### REFERENCES

- [1] European Maritime Safety Agency (EMSA), Potential of Ammonia as Fuel in Shipping, (2022)
- [2] Dornoff J., Mock P., Baldino C., Bieker G., Díaz S., Miller J., Sen A., Tietge U., and Wappelhorst S., "Fit for 55: A review and evaluation of the European Commission proposal for amending the CO2 targets for new cars and vans", ICCT Briefing, (2021)
- [3] The 105th Session of the Maritime Safety Committee, MSC 105, (2022)
- [4] <https://www.spglobal.com/commodityinsights>, Analysis: Global ammonia prices fall 50 % on year, sparking concerns over future low-carbon market, (2023)
- [5] Jo, Y. D., Ahn, B. J., "A simple model for the release rate of hazardous gas from a hole on high-pressure pipelines", *J. of Hazardous Materials*, 97, 31-46 (2003)
- [6] Jo, Y. D. "Hazard Distance from Hydrogen Accidents", *KIGAS*, 16, 15-21, (2012)
- [7] Crowl D. A., Louvar J. F., *Chemical Process Safety*, 3rd ed., Pearson College Div, (2011)