

중층심해에 분사된 액체 이산화탄소의 용해거동에 관한 연구

김남진 · 강중호 · 이재용 · 김종보*

인하대학교 대학원. *인하대학교 기계공학과

Dissolution Behavior of Liquid CO₂ Injected into the Ocean at the Intermediate Depth

Nam-Jin Kim, Jong-Ho Kang, Jae-Yong Lee and Chong-Bo Kim*

Graduate School, Inha University,

*Department of Mechanical Engineering, Inha University

요 약

인류가 발생시키는 이산화탄소를 액화시켜 해양에 저장 또는 용해시키는 방법이 지구온난화 현상을 완화시키는 기술로 알려져 있으며, 이 방법을 발전시키기 위해서는 심해에 분사된 이산화탄소 액적의 용해거동을 정확히 예측하여야 한다. 본 연구에서 중층심해 1000 m와 1500 m 깊이에 분사된 액체 이산화탄소 액적의 용해거동을 계산한 결과, 해저 약 500 m 깊이에서 이산화탄소의 밀도와 용해도가 가장 크게 변하였고, 분사된 이산화탄소는 초기 액적 지름이 각각 0.010 m 그리고 0.015 m 이하일 때 500 m 이하의 깊이에서 완전히 용해되었다. 그리고 해수와 액체 이산화탄소의 접촉면에 생성되는 하이드레이트 막이 이산화탄소 용해에 장애물로 작용한다는 것을 확인하였다.

Abstract — The diffusion and storage of captured anthropogenic carbon dioxide in the ocean has been considered as a means of mitigating global warming. The dissolution behavior of liquid carbon dioxide in sea water is a key factor for estimation of carbon dioxide sequestration in the ocean. So, in this study, we performed calculation about the dissolution behavior of liquid carbon dioxide along depth. The results show that the greatest change of carbon dioxide solubility and density occurs at 500 m in depth, and when carbon dioxide droplet is released at 1000 m in depth with the initial droplet diameter of 0.010 m and less and at 1500 m in depth with the initial droplet diameter of 0.015 m and less, the droplet is completely dissolved below 500 m in depth. Also the hydrate film acts as a resistance layer for the dissolution of liquid carbon dioxide.

1. 서 론

화석연료의 사용에 따른 대기중 이산화탄소 농도의 증가가 지구 온난화 현상과 지구 전역에 걸친 이상 기온 현상을 일으키는 원인으로 밝혀지면서, 대기중 이산화탄소의 농도를 감소시키기 위한 많은 연구가 진행되어 오고 있다. 현재 진행중인 연구로는 화석연료 연소시 발생하는 이산화탄소를 배기가스로부터 분리해내는 기술과 분리된 이산화탄소를 재활용 또는 제거하는 처리기술로 나눌 수 있다. 이들 중 분리·회수된 이산화탄소를 화학적 처리를 거쳐 재활용하는 기술만으로는 대기

중의 이산화탄소 농도를 감소시키기에 역부족인 반면, 해양에 대량으로 처리하는 방법이 이산화탄소의 농도를 격감시키는 가장 현실적인 기술이라고 알려져 있다. 이는 화석연료를 사용하는 발전설비의 배기가스에서 이산화탄소를 분리하여, 파이프라인을 통해 해양에 대량으로 처리하는 기술로써, 지구 온난화를 완화시키는 결정적인 방법이라고 제안된 이후^[1,2], 이에 대한 연구가 선진국을 중심으로 활발히 진행되어 오고 있다. 이산화탄소를 해양에 처리하는 기술은 크게 2가지로 분류되는데 첫째는 중층심해 500 m에서 1500 m 사이에 이산화탄소를 분사시켜 해수에 용해시키는 방법이고, 둘째는 이산화탄소의 밀

도가 해수의 밀도보다 크게 되는 2500 m 이하의 심해저에 저장하는 방법이다.

해양 생태계의 영향을 최소한으로 줄이면서 이 두 가지 방법을 발전시키기 위해서는 심해에서의 이산화탄소 거동을 정확히 예측하여야 한다. Sam은 이산화탄소 해양저리의 안정성에 관한 연구를 수행하였으며^[3], Herzog 등은 해양 미생물에 미치는 영향을 실험적으로 규명하였다^[4]. Teng과 Yamasaki는 인공적으로 조성한 해수를 온도 278 K에서 293 K 그리고 압력 6.44 MPa에서 29.49 MPa까지 변화시키며 이산화탄소 용해도에 대한 실험을 수행하였다^[5]. Nishikawa 등과 Hirai 등은 3000 m에 이산화탄소를 저장할 경우 발생하는 현상을 실험적으로 관찰하였으며^{[6][7][8]}, Aya 등과 Shundo 등은 순수 물과 해수에서의 하이드레이트 막생성에 대한 연구를 수행하였다^{[9][10]}. 그리고 Teng 등은 해수면에서 1000 m 깊이까지의 이산화탄소 용해도와 물질 전달율을 예측하였다^[11]. 그러나 기존의 용해거동을 예측하는 연구에서는 해수가 아닌 순수물에 대한 물성치를 사용하였으며^{[7][8][10]}, 해수의 물성치를 사용하더라도 깊이에 무관하게 평균 물성치를 사용하여 계산하였다^{[11][12][13]}.

따라서 본 연구의 목적은 우리 나라가 유엔으로부터 광물채취권을 부여받은 Clipperton-Clarion 해역의 한 지점(서경 125.5°, 북위 20.5°)을 기준으로 하여 바다깊이에 따른 해수의 밀도, 온도, 동점성계수 및 염도 등의 물성치를 사용하여 중층심해 1000 m와 1500 m에 분사된 액체 이산화탄소의 용해거동을 계산하고자 하는 것이다.

2. 지배방정식

2-1. 이산화탄소의 용해도

이산화탄소는 비극성 물질인 반면에 해수는 매우 강한 극성 물질로 서로 다른 성질을 가지고 있다. 따라서 이산화탄소가 해수에 용해되는 과정이 해수가 이산화탄소에 용해되는 과정보다 훨씬 큰 용해도를 갖게 된다. 따라서 본 연구에서는 해수가 이산화탄소에 용해되는 과정은 무시하고, 이산화탄소가 해수에 용해되는 일방향성만을 고려한다. 따라서 이산화탄소의 용해도(C_s)는 다음과 같이 정의된다.

$$C_s \equiv \frac{n_{CO_2}}{V_{s,w}} \quad (1)$$

여기서 n_{CO_2} 는 해수에 용해되어 있는 이산화탄소의 몰수이고, $V_{s,w}$ 는 일정 온도와 압력하에서의 해수부피이다. 따라서 n_{CO_2} 는 식(2)와 같다.

$$n_{CO_2} = \frac{\rho_{CO_2} \Delta V_{CO_2}}{M_{CO_2}} \quad (2)$$

식(2)를 식(1)에 대입하면 용해도(C_s)는 식(3)으로 표현된다.

$$C_s \equiv \frac{\rho_{CO_2} \Delta V_{CO_2}}{M_{CO_2} V_{s,w}} \quad (3)$$

여기서 ρ_{CO_2} 는 이산화탄소의 밀도이고, ΔV_{CO_2} 는 일정 온도와 압력하에서 해수에 용해되어 있는 이산화탄소의 부피이다. 그리고 M_{CO_2} 는 이산화탄소의 몰질량이다. 액체 이산화탄소의 용해도는 몰분율로 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$x_{CO_2} = \frac{C_s}{(C_s + \rho_{s,w}/M_{s,w})} \quad (4)$$

또는

$$C_s = \frac{x_{CO_2} \rho_{s,w}}{(1 - x_{CO_2}) M_{s,w}} \quad (5)$$

여기서 x_{CO_2} 는 몰분율로써의 이산화탄소 용해도이고, $\rho_{s,w}$ 과 $M_{s,w}$ 는 각각 해수의 밀도와 몰질량이다. 순수물에서의 이산화탄소 용해도는 헨리의 법칙을 변형하여 얻을 수 있다^[14].

$$x_{CO_2}^w = \frac{f_{CO_2}}{K_H} \quad (6)$$

여기서 $x_{CO_2}^w$ 는 순수물에서의 이산화탄소 용해도이고, f_{CO_2} 와 K_H 는 일정 온도와 압력하에서 이산화탄소의 유티시티(fugacity)와 헨리상수이다. 해수에서 이산화탄소의 용해도는 염분의 영향을 받는데 이때 염분을 고려한 식은 다음과 같다^[14].

$$\ln \left(\frac{x_{CO_2}}{x_{CO_2}^w} \right) = \alpha S \% \quad (7)$$

여기서 α 는 salting-out 계수이고 $S\%$ 는 염도이다 식(6)과 (7)로부터, 해수에서의 용해도 x_{CO_2} 는 다음의 식으로 나타낼 수 있다.

$$x_{CO_2} = \left(\frac{f_{CO_2}}{K_H} \right) e^{\alpha S \%} \quad (8)$$

여기서 헨리상수(K_H)와 salting-out 계수(α)는 다음과 같다^[15].

$$\begin{aligned} K_H &= a + b \times P + c \times P^2 \\ a &= 5.20 \times 10^3 - 39.2 \times T + 0.075 \times T^2 \\ b &= -103 + 0.708 \times T - 1.20 \times 10^{-3} \times T^2 \\ c &= 0.022 \end{aligned} \quad (9)$$

그리고

$$\alpha = 0.543 - 3.54 \times 10^{-3} \times T + 5.69 \times 10^{-6} \times T^2 \quad (10)$$

여기서 K_H 의 단위는 MPa, P 는 MPa 그리고 T 는 켈빈 (Kelvin) 온도이다.

2-2. 이산화탄소 액적의 용해거동

이산화탄소 액적의 용해거동에 대한 질량보존의 법칙은 다음과 같다^[13].

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\pi d_{CO_2}^3}{6} \rho_{CO_2} \right) = -\pi d_{CO_2}^2 k (C_o - C_\infty) \quad (11)$$

여기서 ρ_{CO_2} 와 d_{CO_2} 는 이산화탄소 액적의 밀도와 지름이다. 그리고 C_o 와 C_∞ 는 이산화탄소 액적의 표면농도와 주변액의 이산화탄소 농도이고, k 는 물질 전달 계수이다.

이산화탄소 액적은 해수와외의 접촉면에 생성되는 하이드레이트 막 때문에 강체와 같은 유동을 하게 된다^{[7][8][15]}. 따라서 물질 전달 계수 k 는 다음과 같이 표현된다^[16].

$$Sh = 1 + (Sc + 1/Re)^{1/2} 0.752 Re^{0.472} \quad (12)$$

식(12)에서 Sc 가 $1/Re$ 보다 크기 때문에 식(13)으로 간략히 나타낼 수 있다.

$$Sh = 1 + 0.752 Re^{0.472} Sc^{1/3} \quad (13)$$

식(13)에서 우변의 첫 번째 항은 두 번째 항에 비해서 매우 작기 때문에 무시할 수 있다. 따라서 식(13)은 다음과 같다.

$$Sh = 0.752 Re^{0.472} Sc^{1/3} \quad (14)$$

식(14)에 $Re = Ud_{CO_2}/\nu_{s,w}$ 와 $Sc = \nu_{s,w}/D$ 를 대입하여 정리하면

$$\frac{k d_{CO_2}}{D} = 0.752 \left(\frac{U d_{CO_2}}{\nu_{s,w}} \right)^{0.472} \left(\frac{\nu_{s,w}}{D} \right)^{1/3} \quad (15)$$

이고, 여기서 $\nu_{s,w}$ 는 해수의 동점성계수, U 는 부력속도 그리고 D 는 확산계수이다. 식(15)를 물질 전달 계수 k 로 정리하면

$$k = 0.752 \frac{U^{0.472} D^{2/3}}{d_{CO_2}^{0.528} \nu_{s,w}^{0.139}} \quad (16)$$

이 된다. 그리고 식(16)의 부력속도 U 는^[16]

$$U = \sqrt{\frac{4d_{CO_2}(\rho_{s,w} - \rho_{CO_2})g}{3C_D \rho_{s,w}}} \quad (17)$$

이고, 여기서 C_D 와 g 는 각각 마찰계수와 중력가속도이다. 그리고 식(16)에 있는 확산계수 D 는 다음의 식으로 표현된다^[17].

$$D = \frac{7.4 \times 10^{-8} (\Phi M_{s,w})^{0.5} T}{\mu_{s,w} V_{CO_2}^{0.6}} \quad (18)$$

여기서 Φ 는 해수의 무차원 상관 계수(dimensionless association factor), $M_{s,w}$ 는 해수의 분자량, T 는 켈빈온도, $\mu_{s,w}$ 는 해수의 점성계수 그리고 V_{CO_2} 는 끓는 온도에서의 이산화탄소 몰부피이다.

액체 이산화탄소를 중층심해에 분사시킬 경우 이산화탄소 액적은 부력에 의해서 떠오르게 된다. 만약 식(11)에서 $C_o \gg C_\infty$ 라고 가정하면, 바다 깊이(z)의 함수로 이산화탄소 액적의 지름변화율을 나타낼 수가 있다^[13].

$$\frac{d(d_{CO_2})}{dz} = \frac{2kC_o}{(U-U_s)\rho_{CO_2}} \frac{d_{CO_2}}{3\rho_{CO_2}} \frac{d(\rho_{CO_2})}{dz} \quad (19)$$

여기서 U_s 는 이산화탄소 플럼(Plume) 내에서 액적들로 인하여 발생하는 해수의 상승속도로, 본 연구와 같이 단일 액적모델에서는 U_s 가 0이 된다.

3. 계산결과

본 연구에서는 바다의 깊이가 10 m 변할 때마다 압력이 0.1 MPa씩 변한다고 가정하였으며, 일정 온도와 압력하에서 이산화탄소의 밀도(ρ_{CO_2})와 휴가시터(f_{CO_2})는 미국 표준 연구소에서 제공하는 데이터 프로그램을 사용하였다^[17]. 그리고 Clipperton-Clarion 해역 내의 한 지점인 서경 125.5°, 북위 20.5°에서 바다깊이에 따른 해수의 밀도, 온도, 동점성계수 및 염도는 콜롬비아 대학에서 제공하는 데이터를 이용하였다^[18].

Fig. 1은 Clipperton-Clarion 해역의 한 지점인 서경 125.5°, 북위 20.5°의 바다깊이에 따른 온도와 압력으로

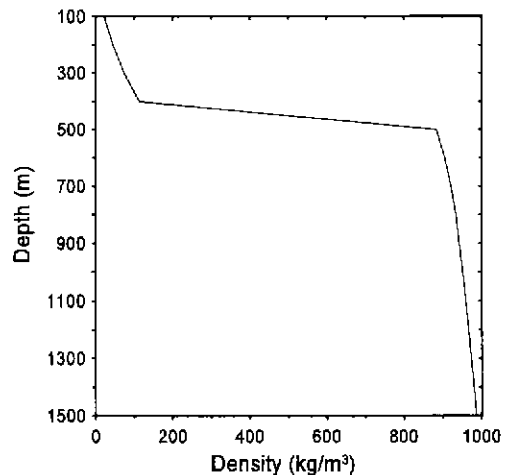


Fig. 1. Density distributions of liquid CO₂ along depth.

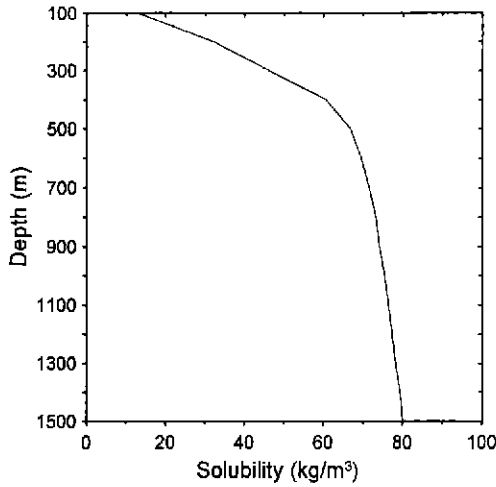


Fig. 2. Solubility distributions of liquid CO₂ along depth.

환산된 이산화탄소의 밀도를 나타낸 것이다. 그림에서 이산화탄소의 밀도가 400 m와 500 m 사이에서 크게 변한다는 것을 알 수 있다. 이는 약 500 m 깊이에서 이산화탄소가 액체에서 기체로 기화한다는 것을 의미한다 그리고 Fig. 2는 바다깊이에 따른 이산화탄소의 용해도를 나타낸 것이다. 그림에서 100 m와 500 m 사이에서 용해도가 미터당 평균 0.1349 kg/m³ 그리고 500 m와 1500 m 사이에서는 미터당 평균 0.0132 kg/m³의 변화를 나타내고 있다. 이는 바다깊이 500 m 이상의 깊이에서는 이산화탄소가 기체상태로 존재하기 때문에 용해도가 급격히 감소한다는 것을 의미한다. 만약 중층심해에 분사된 액체 이산화탄소가 500 m 이하의 깊이에서 완전히 용해되지 않으면, 500 m 이상에서는 이산화탄소가 기체상태로 존재하기 때문에 해수와 밀도차가 크게 되므로 빠른 부력속도를 갖게되어 대기로 환원될 가능성이 높게 된다. 따라서 분사된 액체 이산화탄소가 500 m 깊이 도달하기 전까지 해수에 완전히 용해시킬 수 있는 기술이 필요하다고 하겠다.

이산화탄소를 해수에 용해시킬 경우 이산화탄소 액적과 해수의 접촉면에서 하이드레이트 막이 형성되는데, 이때 이산화탄소 액적의 표면농도와 용해도 사이에는 다음과 같은 관계가 성립된다.

$$C_o = \beta C_s \tag{20}$$

여기서 β 는 하이드레이트 막의 효과를 나타내는 계수이며, Hirai 등에 따르면, β 는 온도 276 K, 압력 10 MPa에서 40 MPa까지 변할 때 약 0.5의 값을 갖는다고 제시하였다⁷⁾.

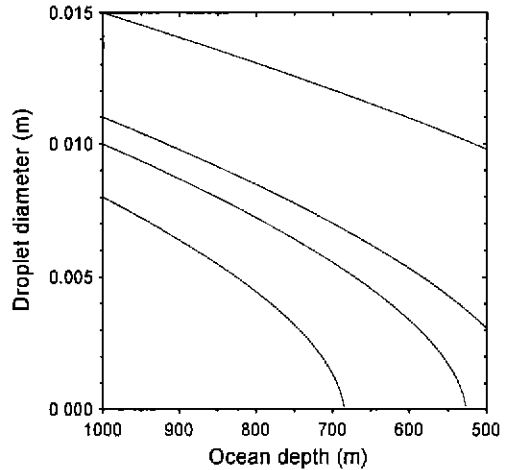


Fig. 3. Dissolution behavior of released CO₂ droplet at 1000 m.

Fig. 3은 바다깊이 1000 m에 액체 이산화탄소를 분사시킬 경우, β 가 0.5이고 액적의 초기 지름을 0.008 m에서 0.015 m로 변화시키며 500 m 깊이까지 계산한 결과를 나타낸 것이다. 이산화탄소 액적의 초기 지름이 0.010 m 일 경우 약 470 m 정도를 떠오르면서 해수에 용해되었으나, 0.011 m 이상의 초기 지름을 가진 액적은 하이드레이트 막의 영향으로 완전히 용해되지 않았다. 또한 Fig. 4는 바다깊이 1500 m에 액체 이산화탄소가 분사된 경우를 나타낸 것이다 β 가 0.5이고 초기 액적 지름을 0.01 m에서 0.020 m로 변화시키며 계산한 결과, 초기 액적 지름이 0.015 m 이하일 경우만 바다깊이 500 m 이하에서 완전히 용해되었고, 이 때 약 900 m의 거리를 떠

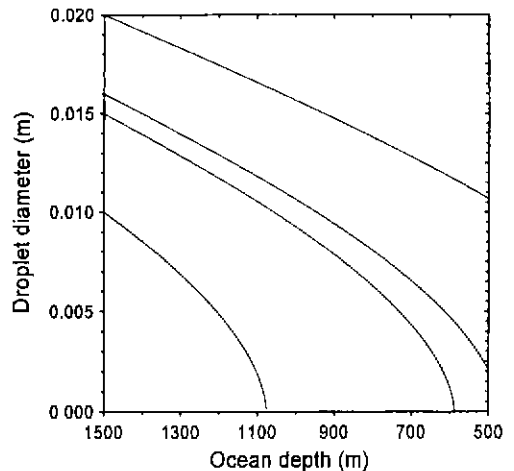


Fig. 4. Dissolution behavior of released CO₂ droplet at 1500 m.

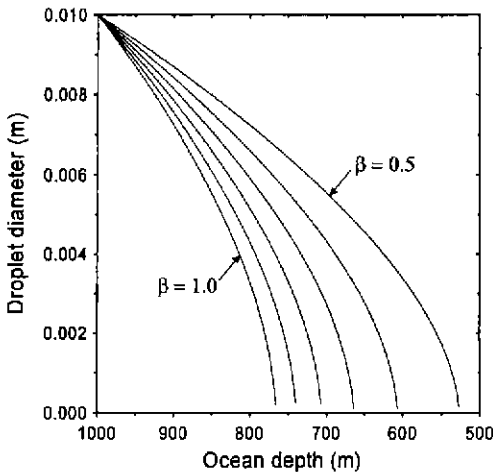


Fig. 5. Effect of hydrate film on dissolution behavior at 1000 m.

올랐다. 이는 바다깊이에 따라 이산화탄소와 해수의 물성치가 다르기 때문에 확산에 의한 용해도도 바다깊이에 따라 다르게 되므로 이산화탄소를 해수에 완전히 용해시키기 위해서는 바다깊이에 따라 분사시키는 액적의 임계지름이 존재하는 것이다. 따라서 Fig. 3과 4는 액체 이산화탄소를 500 m 깊이에 도달하기 전까지 해수에 완전히 용해시키기 위해서 분사되는 액적의 초기 지름이 매우 중요함을 나타내고 있다.

Fig. 5와 6은 1000 m와 1500 m 깊이에서 액적의 초기 지름을 각각 0.014 m와 0.022 m로 분사시킬 경우, 하이드레이트 막의 영향을 알아보기 위하여 β 값을 변화시키며 계산한 결과를 나타낸 것이며 하이드레이트 막

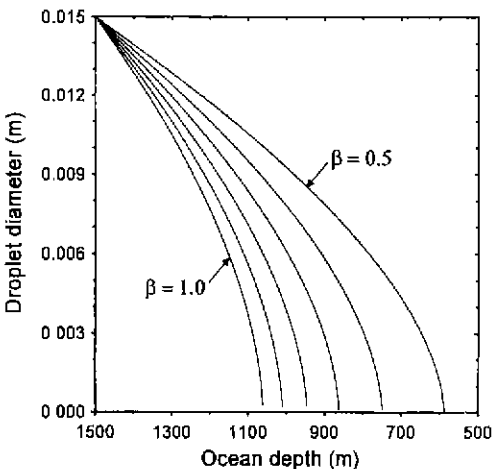


Fig. 6. Effect of hydrate film on dissolution behavior at 1500 m.

은 이산화탄소 용해에 장애물로 작용한다는 사실을 보여주고 있다.

4. 결 론

중중심해 1000 m와 1500 m 깊이에서 액체 이산화탄소를 분사시킬 경우 바다깊이에 따른 이산화탄소의 용해도와 이산화탄소 액적의 초기 지름을 변화시키며 하이드레이트 막 효과를 고려하여 용해거동을 계산한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 바다깊이 약 500 m에서 이산화탄소의 용해도와 밀도가 가장 크게 변화했으며, 이것은 이산화탄소가 약 500 m에서 액체에서 기체로 기화한다는 것을 의미한다. 따라서 이산화탄소 해수 용해 기술의 최대 효과를 얻기 위해서는 500 m 이하의 깊이에서 해수에 완전히 용해시키는 기술이 필요하다는 사실을 알 수 있었다.

(2) 액체 이산화탄소를 바다깊이 1000 m와 1500 m에 분사시킬 경우, 초기 액적의 지름을 각각 0.010 m 그리고 0.015 m 이하로 분사시켜야 500 m 이하의 깊이에서 해수에 완전히 용해되었다. 그러므로 바다깊이에 따라 분사시키는 이산화탄소 액적의 임계지름이 존재함을 알았다.

(3) 이산화탄소 액적과 해수의 접촉면에 생성되는 하이드레이트 막이 이산화탄소 용해에 장애물로 작용함을 확인하였다.

참고문헌

1. Marchetti, C. "On Geoengineering and CO₂ Problem", *Climate Change*, Vol. 1, pp. 59-68 (1977).
2. Steinberg, M., Cheng, H.C. and Horn, F.: "A Systems Study for Removal, Recovery and Disposal of Carbon Dioxide from Fossil Fuel Power Plants in U.S.", *Informal Report BNL 35666*, Brookhaven National Laboratory, Long Island, N. Y., U.S. pp 42-58 (1984).
3. Sam H., "Safety of the Underground Disposal of Carbon Dioxide", *Energy Convers. Mgmt*, Vol. 38, Suppl., pp. s241-s245 (1997).
4. Herzog, H J, Adams A A., Auerbach, A., Caulfield, J.: "Environmental Impacts of Ocean Disposal of CO₂". *Energy Convers. Mgmt*, Vol. 37, No. 6-8, pp. 999-1005 (1996).
5. Teng, H. and Yamasaki, A.: "Solubility of Liquid CO₂ in Synthetic Sea Water at Temperatures from 278 K to 293 K and Pressures from 6.44 MPa to 29.49 MPa, and Densities of the Corresponding Aqueous Solution", *J. Chem. Eng. Data*, Vol. 43, pp.

- 2-5 (1998).
6. Nishikawa N., Ishibashita, M., Ohta, H., Akutsu, N., Tajika, M., Sugitani, T., Hiraoka, R., Kimuro, H. and Moritoki, M.: "Stability of Liquid CO₂ Spheres Covered with Clathrate Film When Exposed to Environment Simulating the Deep Sea". *Energy Convers. Mgmt*, Vol. 36, pp. 489-492 (1995)
 7. Hirai, S., Okazaki, K., Araki, Yazawa, H., Ito, H. and Hijikata, K.: "Transport Phenomena of Liquid CO₂ in Pressurized Water Flow with Clathrate-Hydrate at the Interface". *Energy Convers. Mgmt*, Vol. 36, No. 6-8, pp. 489-492 (1996).
 8. Hirai, S., Okazaki, K., Tabe, Y., Hijikata, K. and Mori, Y.: "Dissolution Rate of Liquid CO₂ in Pressurized Water Flows and the Effect of Clathrate Film". *Energy Convers. Mgmt*, Vol. 22, No. 2-3, pp. 285-293 (1997).
 9. Aya, I., Yamane, K. and Yamada, N.: "Stability of Clathrate-Hydrate of Carbon Dioxide in Highly Pressurized Water". *ASME HTD* Vol. 215, pp. 17-22 (1992).
 10. Shindo, Y., Fujikoka, Y., Yanagishita, Y., Hakuta, T. and Komiyama, H.: "Formation of Stability of CO₂ Hydrate", *Direct Ocean Disposal of Carbon Dioxide* (eds. N. Handa and T. Ohsumi), Terrapub, Tokyo, Japan, pp. 217-231 (1995).
 11. Teng, H., Masutani, S.M., Kinoshita, C.M. and Nohous, G.C.: "Solubility of CO₂ in the Ocean and its effect on CO₂ Dissolution", *Energy Convers. Mgmt*, Vol. 37, No. 6-8, pp. 1029-1038 (1996).
 12. Liro, C.R. Adams, E.E. and Herzog, H.J.: "Modeling the Release of CO₂ in the Deep Ocean", *MIT-EL 91-002* (1991).
 13. Herzog, H., Golomb, D. and Zemba, S.: "Feasibility, Modeling and Economics of Sequestering Power Plant CO₂ Emissions in the Deep Ocean". *Environment Progress*, Vol. 10, No. 1 (1991).
 14. King, M.B.: 1969, "*Phase Equilibrium in Mixtures*", Pergamon Press, London (1969).
 15. Mori, Y.H. and Mochizuki, T.: "Dissolution of Liquid CO₂ into Water at High Pressures: A Search for the Mechanism of Dissolution being Retarded Through Hydrate-Film Formation", *Energy Convers. Mgmt*, Vol. 39, No. 7, pp. 569-578 (1998).
 16. Clift R., Grace, J.R. and Weber, M.E.: "Bubbles, Drops and Particles", Academic Press, pp. 97-125 (1978).
 17. Wilke, C.R. and Chang, P.: "Correlation of Diffusion Coefficient in Dilute Solutions", *A. I. Ch. J.* Vol. 1 pp. 264-270 (1955)
 18. National Institute of Standards and Technology Database 23: REFPROP 6.01 (1998).
 19. IRI/LDEO Climate Data Library, Columbia Univ. (1999).