

천연가스 고체화 수송을 위한 가스 하이드레이트 생성촉진에 대한 실험적 연구

김 남진

Experimental Investigation on the Enhancement of Gas Hydrate Formation for the Solid Transportation of Natural Gas

Namjin Kim

Key words : Natural gas(천연가스), Solid transportation(고체수송), Subcooling(과냉도), Nucleation(핵생성), Induction time(유도시간), Water injection(물분사)

Abstract : 1 m^3 solid hydrate contains up to 200 m^3 of natural gas, depending on pressure and temperature. Such large volume of natural gas hydrate can be utilized to store and transport large quantity of natural gas in a stable condition. So, in the present investigation, experiments carried out for the formation of natural gas hydrate governed by pressure, temperature, and gas compositions, etc.. The results show that the equilibrium pressure of structure II(natural gas hydrate) is approximately 65% lower and the solubility is approximately three times higher than structure I(methane hydrate). Also, the subcooling conditions of the structure I and II must be above 9K and 11K in order to form hydrate rapidly regardless of gas components, but the pressure increase is more advantageous than the temperature decrease in order to increase the gas consumption. And utilizing nozzles for spraying water in the form of droplets into the natural gas dramatically reduces the hydrate formation time and increases its solubility at the same time.

1. 서론

메탄 하이드레이트의 경우 46개의 물분자에 8개의 메탄가스 분자가 포획된 구조로, 그 분자식은 $\text{CH}_4 \cdot 5.75\text{H}_2\text{O}$ 이다. 따라서 메탄가스와 물의 이론적 용량비가 216:1로써, 표준상태에서 1m^3 의 메탄 하이드레이트는 172m^3 의 메탄가스와 0.8m^3 의 물로 분해된다.⁽¹⁾ 만약 이와 같은 특징을 역으로 이용할 경우 메탄을 주성분으로 하는 천연가스를 물에 포집시켜 Fig. 1과 같이 인공적으로 하이드레이트를 제조할 수 있기 때문에 천연가스 수송 및 저장의 수단으로써 그 중요성이 커지고 있으며, 액화수송보다 24%의 비용절감이 이루어진다고 보고하였다.⁽²⁾

따라서 천연가스 하이드레이트를 상업적으로 생산할 때 고체상태로 존재하는 하이드레이트를 분해시켜 발생하는 메탄가스를 기존의 액화방법 대신에 경제적으로 유리한 하이드레이트를 이용하여 메탄가스를 수송하고 저장하는 기술을 개발하는 것이 본 연구의 목적이다. 그러나 메탄

하이드레이트를 인공적으로 만들 경우 물과 가스의 반응률이 낮아 하이드레이트 생성시간이 길고, 가스 충전율이 낮다. 따라서 본 논문에서는 하이드레이트를 빨리 만들며 가스 충전율을 증가시킬 수 있는 방법을 제시하고자 한다.

2. 실험장치

600 mL의 반응기(1)와 1.5L의 보조탱크 3개(24, 27)는 SUS316을 사용하여 30 MPa의 고압과 부식 등에 대비할 수 있도록 제작되었다. 또한 반응기가 고압에서 작동하는 점을 고려하여 유입되는 가스와 물의 역류를 방지하기 위해서 반응기에 연결된 튜브의 후단에 체크밸브(8)를 설치하였으며, 가시화를 위해서 반응기의 전·후면에 직경 80 mm의 사파이어 글라스(2)를 부착하였다. 그리고 반응기 내로 들어오는 메탄가스와 물은 열전달이 충분히 이루어지도록 튜브(7)의 길이를 2 m 이상 확보하였다. MFC의 경우, 가스 고유량용(22, 0-60 L/min)과 저유량용(23, 0-1,500

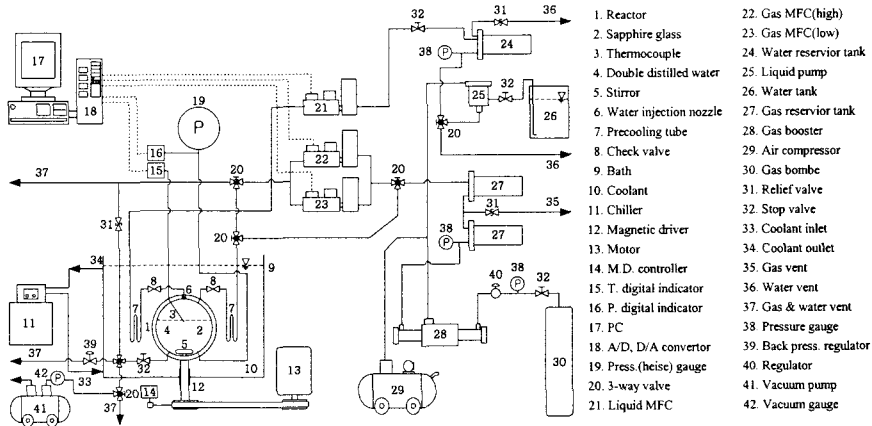


Fig. 1 Schematic diagram of the apparatus

ml/min), 액체용(21, 0~1,000 g/hr)으로 설치하였으 며, 실험압력의 97~98 %까지는 가스 고유량용 MFC(22)로 나머지 2~3 %는 가스 저유량용 MFC(23)를 작동시킴으로써 고유량이 유입되어 발생될 수 있는 조파압력을 줄여 실험의 정밀도를 높일 수 있도록 설계되었다. 압력측정의 경우 오차범위 0.25% 미만의 아날로그 방식인 Heise 압력계(19, 0~350 kgf/cm²)와 디지털 지시계(16)를 사용하였고, 온도측정의 경우 1/32인치 T-타입 열전대(3)와 디지털 지시계(15)를 사용하였다. 그리고 매 10초 단위로 압력, 온도, 유량 등의 데이터를 읽어 PC(17)에 저장하도록 하였다. 또한 반응물질로는 또한 반응물질로는 이차중류수와 99.99% 메탄가스와 국내로 수입되는 인도네시아 산 천연가스를 사용하였으며 그 조성은 Table 1 과 같다.

3. 실험방법 및 결과

3.1 상평형실험

실험이 수행되기 전 미리 반응기의 가스측 체크 밸브(8)를 제거시켰다. 반응기에 증류수를 500 mL 주입하고, 274.15 K까지 냉각시킨 후 보조탱 크에서 19 MPa의 고압상태로 준비된 메탄가스를 실험압력 3, 5, 7, 9, 11, 13, 15 MPa까지 각각

주입하고 일정시간 동안 메탄 하이드레이트가 충분히 성장하도록 실험조건을 유지하였다. 메탄 하이드레이트가 충분히 성장한 후 항온수조를 이용하여 2시간당 0.1 K의 온도상승률로 반응기의 온도를 상승시켰다. 이때 증가하는 압력은 3방향 밸브(20)의 조작과 MFC를 통하여 메탄가스를 배출(37)시킴으로써 정압을 유지하도록 하였다. 이와 같은 방법으로 메탄 하이드레이트의 용해가 일어나는 온도까지 실험을 수행한 후 그 온도를 측정하여 Fig. 2에 표시하였다. Fig. 2(a)에서 볼 수 있듯이 기존의 실험결과⁽¹⁾와 본 연구에서 수행한 구조 I의 평형점과 잘 일치함을 알 수 있다. 따라서 본 실험장치와 실험방법이 타당함을 알 수 있었으며, 구조 II에 대한 평형점은 Fig. 2(b)에 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯이 동일온도 조건에서 구조 II가 구조 I보다 하이드레이트 생성압력이 약 65% 낮으며, 동일압력 조건 하에서도 상대적으로 높은 온도에서 하이드레이트가 생성된다. 따라서 구조 I보다는 구조 II를 만드는 공정이 경제적으로 유리하다는 것을 알 수 있다. 본 실험의 결과로 얻어진 평형온도와 압력에 대한 관계는 식(1)과 같고, 그 계수는 Table 2에 표시하였다.

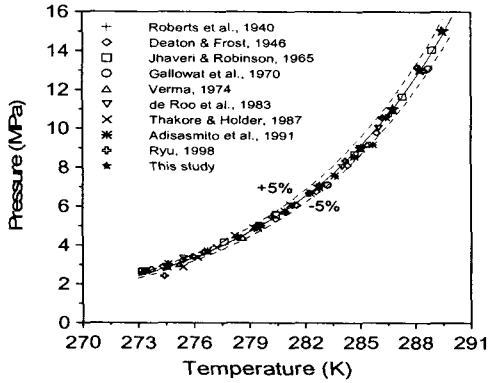
$$P_{\text{equil}} = a + b \times e^{cT_{\text{equil}}} \quad (1)$$

Table 1 Compositions of natural gas

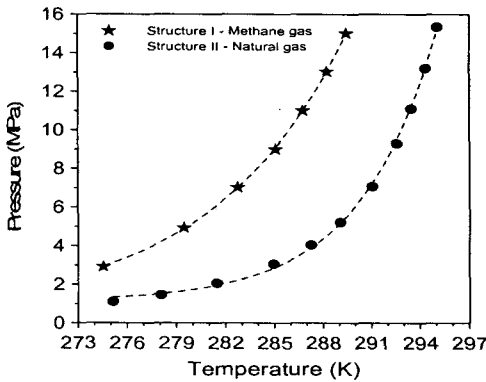
	Certified Concentration (mol/mol)	Uncertain ty
Methane	90.8784 %	
Ethane	5.63 %	±2%
Propane	2.52 %	±2%
iso-Butane	0.493 %	±2%
n-Butane	0.447 %	±2%
iso-Pentane	102 PPM	±3%
Nitrogen	214 PPM	±3%

3.2 핵생성실험

반응기에 증류수를 300ml 주입하고, 실험온도 로 냉각시킨 후 실험압력까지 각각 실험용 가스를 주입하였다. 실험압력에 도달 한 후 Fig. 3의 원안에 표시한 것과 같은 하이드레이트 핵이 최초 생성되는 시간을 24시간 동안 관찰하여 Fig. 4에 표시하였다. Fig. 4에 나타냈듯이 과냉도가 작을수록, 즉 평형점과 가까울수록 하이드레이트가 생성되는 시간은 길어지며, 과냉도가 커질수록 급격히 줄어드는 것을 알 수 있다. 또한 동일한 과냉도 조건에서는 구조 I이 구조 II보다 하이드레이트를 빨리 생성시킬 수 있다는 것을 알



(a)



(b)

Fig. 2 Equilibrium points

Table 2 Constants for pressure in MPa and temperature in K

	Structure I	Structure II
a	5.384E-01	1.111E-00
b	1.023E-14	3.303E-26
c	1.205E-01	2.078E-01

수 있었으며, 동일한 구조 II에서 Youisif⁽³⁾의 결과와 차이를 보이고 있는데 이는 실험가스의 성분과 조성비의 차이 때문이다. 그러나 구조 II에서는 하이드레이트를 빨리 만들기 위해서 가스의 성분과 조성비에 관계없이 11K, 구조 I은 9K 이상의 과냉도 조건을 설정하면 실험압력까지 가압하는 도중에 하이드레이트가 생성되므로 하이드레이트를 빨리 생성시킬 수 있음을 알 수 있다. 본 결과로부터 얻은 핵생성시간을 예측할 수 있는 식은 다음과 같고, 그 계수는 Table 3에 표시하였다.

$$\ln(\text{time}) = a \times \Delta T_{\text{subc}} + b \quad (2)$$

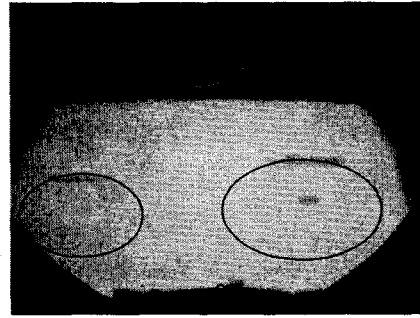


Fig. 3 Photograph of nucleation

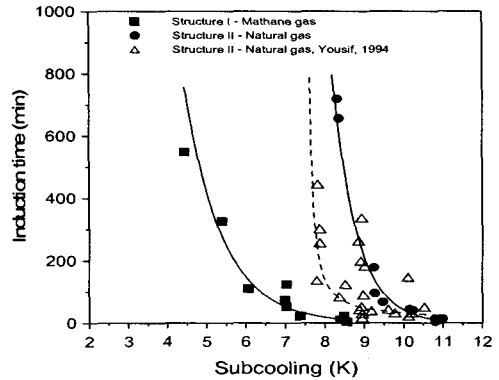


Fig. 4 Induction time of hydrate nucleation

Table 5 Constants for induction time

	Structure I	Structure II
a	-1.046	-1.654
b	11.273	20.238

3.3 과냉도에 따른 하이드레이트 변환량 측정 실험

반응기에 증류수를 300 mL 주입하고, 274.15 K 까지 냉각시킨 후 실험가스를 실험압력까지 주입하였다. 실험은 24시간 동안 수행되었으며, 실험 종결시까지 정온을 유지하여 주었다. 실험가스와 증류수가 반응하여 하이드레이트로 성장하면서 소모되는 가스는 가스용 MFC를 이용하여 보충해 줌으로써 정압을 유지하도록 하였다. 그리고 실험압력에 도달한 이후부터 실험이 종결될 때까지의 온도와 압력을 평균하여 하이드레이트 변환량과 함께 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5에 나타나듯이 동일한 온도에서 압력이 높아지면 과냉도가 커지기 때문에 하이드레이트 변환량이 증가하는 경향을 관찰할 수 있다. 또한 동일한 압력에서 구조 II가 구조 I보다 3배 이상의 가스 포집량을 보이고 있다.

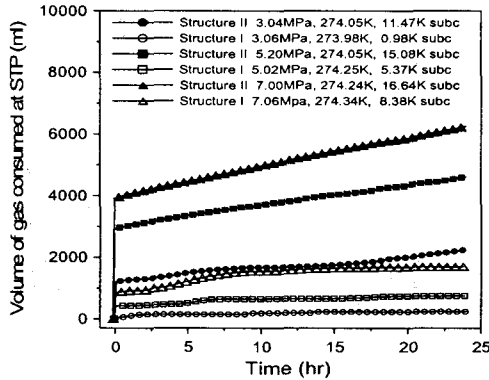


Fig. 5 Gas consumption volume for variable degrees of subcooling

또한 Fig. 6에서 볼 수 있듯이 빙점 이상의 온도에서 좀더 많은 하이드레이트 변환량이 측정되었다. 이는 메탄가스가 무극성 기체로 무극성 기체나 극성이 매우 작은 기체의 용해도는 압력에 비례하게 된다는 헨리의 법칙과도 일치한다. 따라서 하이드레이트 변환량을 증진시키기 위해서는 온도를 낮추는 것보다 압력을 높이는 방법이 유리하다는 것을 알 수 있었다.

3.4 증류수분사에 따른 하이드레이트 변환량 측정 실험

Fig. 5와 같이 과냉도변화에 따른 하이드레이트 변환량 측정실험에서 24시간 동안 소모된 가스 총량을 진공상태인 반응기 내에 주입한 후, 274.15 K로 냉각하였다. 이후 노즐을 이용하여 증류수를 시간당 1000 mL로 약 17분 동안 300 mL를 액적지름 약 5 μm 로 분사하였다. 증류수 분사가 끝나면 실험가스를 주입하여 정압을 유지하였으며, 하이드레이트로 성장하면서 소모되는 가스는 MFC를 이용하여 보충해 줌으로써 정압조건이 유지되도록 하였다. 결과적으로 24시간 동안 소모된 가스량을 Fig. 7에 나타내었다. 그림에서

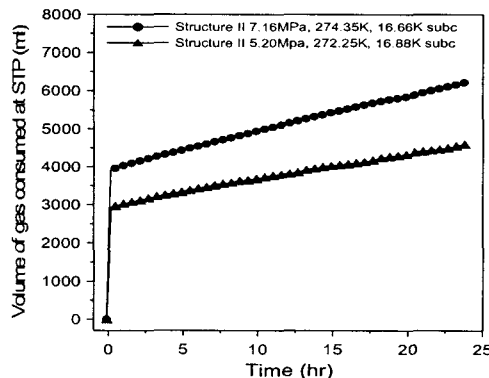


Fig. 6 Gas consumption volume at the same subcooling below the freezing poin

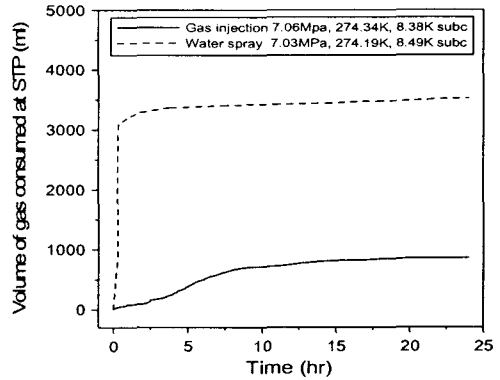


Fig. 7. Gas consumption volume according to subcooling and water spray methods

알 수 있듯이 노즐을 이용하여 증류수를 분사할 경우 구조 I의 경우 과냉도방법보다 약 4배의 하이드레이트 변환량을 보였다.

4. 결론

- (1) 구조 I과 구조 II에 대한 평형점을 측정 한 결과 구조 II가 구조 I보다 하이드레이트 생성압력이 약 65% 낮아짐을 알 수 있었다.
- (2) 동일한 과냉도에서 구조 I이 구조 II보다 하이드레이트가 빨리 형성되었으며, 하이드레이트를 빨리 만들기 위해서는 구조 I과 구조 II의 과냉도를 각각 9K, 11K 이상으로 만들어 줄 필요가 있음을 알았다.
- (3) 동일한 압력에서 구조 II는 구조 I보다 3배 이상의 하이드레이트 변환량을 보였다.
- (5) 하이드레이트 변환량을 증진시키기 위해서는 온도를 낮추는 것보다 압력을 높이는 방법이 유리하다는 것을 알 수 있었다.
- (6) 구조 I의 경우 노즐을 사용하여 물을 분사할 경우 과냉도에 의한 결과보다 약 4배의 하이드레이트 변환량을 보였다.

References

- [1] Okuda, Y., 1996, "Exploration research on gas hydrates in Japan," 5th Petroleum exploration and development symposium, pp. 62-98.
- [2] Gudmundsson, J. S., Andersson, V., and Levik, O. I., 1997, "Gas storage and transport using hydrates," Offshore Mediterranean Conference.
- [3] Yousif, M. H., 1994, The kinetics of hydrate formation, SPE 28479, pp. 169-177.