

2C1) 가스하이드레이트의 열역학적 특성분석에 관한 연구

A Study on Thermodynamic Properties of Gas Hydrates

임 계 규

호서대학교 (화학공학과) 화학기술개발연구소

1. 서 론

최근 하이드레이트 연구에 관심을 가지는 이유는 미래의 비재래형 에너지원으로 주목을 받고 있는 천연가스 하이드레이트가 자국의 근해 심해저에 많이 부존되어 있는 것으로 평가되었기 때문에, 향후 재래형 가스자원으로는 증가하는 천연가스의 수요를 충족하기 어려워 새로운 에너지원의 개발에 응용될 수 있으며, 또한 하이드레이트기술이 대기환경보호, 해수의 담수화, 식량 및 생명공학 등 여러 분야에서 활용될 수 있다. 특히 Ethylene은 석유 산업의 기초적 원료물질이므로 저장, 수송, 생산 등의 여러 가지 중간공정에 적용될 수 있다고 판단된다. 환경분야의 경우 제지공장의 폐수로부터 물을 제거하기 위해 프로판 및 이산화탄소 하이드레이트를 이용한 기술이 개발되고 있으므로 이러한 연구의 응용 기술로도 활용될 수 있다. 또한 천연가스 하이드레이트로부터 에너지를 회수할 수 있는 가능성이 제시되고 있으므로, 이러한 상평형의 연구결과와 접근방법이 천연가스 하이드레이트를 상업적으로 개발할 수 있고, 나아가 가스하이드레이트의 해리로 온실가스가 대기 중으로 배출될 수 있는 가능성을 상당히 내포하고 있으므로 이에 대한 기초연구 자료를 얻고자 하는데도 목적이 있다.

2. 연구 방법

천연가스 하이드레이트는 in-situ 가스 하이드레이트의 대부분을 차지하기 때문에 일반적으로 가스 하이드레이트로 불리기도 하며, 천연가스의 주 구성성분이 메탄 (methane)으로 이루어져 있기 때문에 메탄 하이드레이트로 불리기도 한다. 그러나 다른 탄화수소물질도 가스하이드레이트를 형성할 수 있다. 따라서 연구대상의 물질을 석유산업의 기초물질인 Ethylene Gas를 선정하여 운반, 수송 및 저장에 환경친화적으로 활용될 수 있도록 열역학적 관점에서 접근하여 분석하고자 한다. 이러한 Gas Hydrate의 형성에는 가스(Gas)와 물(H₂O)사이의 열역학적인 특성이 존재하고 있다고 보고 있고, 여기에 대한 상태변화의 관계식(P-T-V)을 실험을 통하여 규명하였다. 즉, 상의 변화는 기체(V)-액체(L)-고체(S)의 평형관계식으로 규명이 될 수 있고, 여기에 열역학적 해석이 Fugacity와 Activity변화를 통하여 이루어질 수 있다고 본다. 열역학적 분석은 다른 성분의 Gas Hydrate 형성(Formation)과 분해 혹은 해리(Dissociation) 과정에 적용될 수 있으므로 이를 규명함으로써 가스하이드레이트의 열역학(Thermodynamics)적 특성의 학술적인 가치와 이를 통한 대기환경오염의 방지를 위한 환경친화적으로 응용하고자 한다.

3. 결과 및 고찰

Ethylene-H₂O의 시스템에서 V-L(water rich)-H의 3상의 평형상태를 온도 273.15~292.75 K와 압력 532~8,245 kPa의 범위에서 규명하였다. 그림 1에서와 같이 실험결과를 다른 연구결과(Dipen, G.A.M. and Cleef, A.V., 1962)와 잘 일치하고 있다. 에틸렌의 P_c와 T_c는 각각 5,115.65 kPa와 247.05K는 3-상평형 곡선(V-L₁-H)의 상위부분에 위치하므로 오로지 단일상의 탄화수소가 존재하며 4상의 계적(quadruple locus, H-V-L₁-L₂)은 존재하지 않는다. 하이드레이트와 물의 평형상에서 에틸렌가스속의 수분의 함량은 온도와 압력의 함수로 나타났으며 실험범위의 온도와 압력에서 최대치는 0.002 mole 분율 정도였다. 이러한 수치는 이상기체의 법칙으로 예측한 값의 5배 정도로 많은 수치이다.

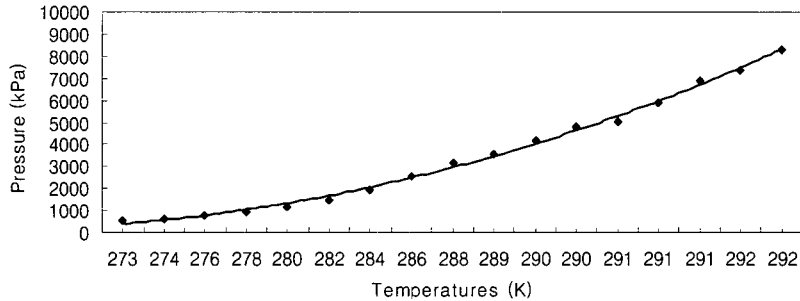


Fig. 1. Dissociation Curve of Hydrate with Ethylene Gas and Water.

참 고 문 헌

- Gye G. Lim (1983) Measurement of the Water Content of Ethylene Gas in Equilibrium with Hydrate and Water Phases and Estimation of Fugacity Coefficients using the Redlich-Kwong and Peng-Robinson Equations of State, Master Thesis, University of Pittsburgh, PA.
- Dipen, G.A.M. and Scheffer F.E.C. (1950) The Solubility of Water in Supercritical Ethane, RECUEIL, Vol. 69 593-603.
- Dipen, G.A.M. and Cleef A.V. (1962) Ethylene Hydrate at Jogi Pressires, RECUEIL, Vol. 81. 425-429.
- Katz, D.L., Conell D., Kobayashi R., Poettmann F.H., Weinaug C.F. (2004) Handbook of Natural Gas Engineering, Chapter 5, McGraw-Hill Book Company, New York.
- Kobayashi, R. and Katz D.L. (2004) Methane Hydrate at High Pressure, Petroleum Transactions, AIME, Vol. 186, 66-70.
- 정부홍, 서상용, 장서형, 류병재, 선우돈 (2000) 가스 하이드레이트 탐사를 위한 특성화 탐사차료처리 기법, 한국자원공학회 . 대한자원환경지질학회 . 한국지구물리탐사학회 춘계공동학술발표회 논문집, 160-162.
- 정부홍, 류병재, 서상용, 장서형 (2001) 가스하이드레이트 탐사를 위한 특성화 탐사차료처리기법, 한국자원공학회 . 대한자원환경지질학회 . 한국지구물리탐사학회 . 대한지질학회춘계공동학술발표회 논문집, 95-99.
- 최동림, 홍종국, 유혜수, 주형택, 한상준 (2001) 바다, 6(4), 242-248.
- Akiya, T., Owa, M., Nakaiwa, M., Tanii, T., Nakazawa, K., Ando, Y (1991) 26th Ann. IECEC.
- Allison, E. (2000) Annals of the New York Academy of Science, 912, 437-440.
- Kvenvolden, K.A., Lorenson, T.D (2001) Natural Gas Hydrates, Occurrence, Distribution, and Detection, 3-18.
- Lu, H., Uchida, T., Matsumoto, R., Tomaru, H., Oda, H (2000) Western Pacific Geophys. Meeting, 59.