

# 비교반 SDS 첨가 시스템의 가스하이드레이트 생성 특성 연구

신창훈, 김유나, 권옥배, 박승수, 한정민, 이정환  
한국가스공사 연구개발원

## An experimental study on the characteristics of the gas hydrate formation by the unstirred system with SDS

C. H. Shin, Y. N. Kim, O. B. Kwon, S. S. Park, J. M. Han, J. H. Lee  
KOGAS R&D Division

### 1. 서론

가스하이드레이트(Gas Hydrate)는 특정한 온도와 압력 조건에서 물분자로 이루어진 공동내로 가스가 들어가 물분자와 상호 물리적인 결합으로 형성된 포접 화합 수화물(Clathrate Hydrate)의 한 종류이다. 자연 상태에 존재하는 하이드레이트의 주성분이 메탄으로 구성되어 있어 메탄(Methane) 하이드레이트라고도 불리며, 외관상 드라이아이스와 유사하여, 불타는 얼음이라고 불리기도 한다.

순수 메탄 하이드레이트의 경우 46개의 물분자에 8개의 메탄가스분자가 포획된 구조를 가지며, 메탄가스와 물의 이론적 용량비가 216 : 1 로, 표준상태에서 1 m<sup>3</sup>의 메탄 하이드레이트는 172 m<sup>3</sup>의 메탄가스와 0.8 m<sup>3</sup>의 물로 분해된다. 이와 같은 큰 부피 변화 특성을 역으로 이용할 경우, 천연가스를 천연가스 하이드레이트로 제조하여 천연가스의 저장과 수송 수단으로써 활용할 수 있다. 근간에 들어, 이러한 하이드레이트화 저장과 수송에 관한 연구는 일본과 미국 등을 중심으로 활발히 진행되고 있다. 선행 연구에 따르면 이러한 하이드레이트화를 통한 고체화 수송은 LNG의 액화 수송에 비하여 약 24%의 비용절감이 가능한 것으로 알려지고 있다. 이러한 장점에 부가하여, 천연가스 저장과 수송의 안정성이 높고 상대적으로 공정설비가 간편하며, 냉열/축열 시스템, 고효율 발전 시스템 등 새로운 산업시스템의 적용 가능성 등 장점이 많아, 응용 방법에 대한 관심이 고조되고 있다. 그러나 천연가스의 저장과 수송의 관점에서 하이드레이트 제조방법을 적용하기에는 여전히 몇 가지 문제점이 존재한다. 실제 상업적인 운영을 위하여서는 많은 양의 천연가스를 빠른 시간 내에 경제적으로 하이드레이트로 제조할 수 있는 방법의 개발이 요구되나 물과 천연가스의 반응율이 낮아 하이드레이트 생성시간이 길고, 가스 충전률이 낮다는 문제점이 있어 대량의 하이드레이트를 비교적 높은 집적효율로 생산할 수 있는 상업적방법은 아직 개발되고 있지 않다.

이에 본 연구에서는 천연가스의 상업적 저장과 수송에 활용할 수 있다고 알려진 생산방법 중, 비교적 짧은 시간동안 저비용으로 대량의 천연가스 하이드레이트를 제조할 수 있을 것으로 기대되고 있는 비교반(Un-stirred) SDS(Sodium Dodecyl Sulfate) 첨가 제조 시스템을 대상으로 하이드레이트의 생성 특성 및 영

향 인자에 대한 검토를 목적으로 온도, 압력, 농도 및 용량비에 따른 하이드레이트 생성 특성에 대한 실험적 연구를 수행하였다.

## 2. 비교반 SDS 첨가 제조 시스템

### 2.1 비교반 SDS 첨가 제조 방법

가스하이드레이트를 제조하는 일반적인 방법으로는 냉각된 반응용기 내에서 가압하면서 (1) 수용액과 가스를 채운 후 블레이드 등으로 교반하는 방법(교반법), (2) 미립화된 물 입자를 용기 내로 분무하여 가스와 혼합하는 방법(스프레이법), (3) 반대로 수용액을 먼저 채운 후 미세한 기포를 분무하는 방법(버블링법)이 알려져 있고 그 외에도 미세 기포류법, 아이싱(Icing) 기법, 수분사법 등의 방법이 다양하게 시도되고 있다. 이들 중, Rogers 등은 최근 연구에서, 생성 시간의 단축과 집적효율의 증대를 위해 널리 고려되고 있는 교반기의 구동 대신, SDS의 첨가를 통한 비교반 시스템에서의 대량 생산 가능성을 제시하였다. 본 연구에서는 이러한 결과를 바탕으로 기존 교반 시스템을 사용하는 대신 비교반 SDS 첨가 시스템을 기반으로 대량 생산 적용 가능성을 검토하고자 한다.

첨가제의 사용은 가스 하이드레이트의 생성 속도를 수백배 증가시키고, 비교반 시스템에서 가스 하이드레이트의 유발시간을 크게 줄이며 하이드레이트 입자 사이에 갇힌 자유수가 충분히 사용되게 하는 것으로 알려져 있다. 하이드레이트의 가스저장능력은 첨가제의 종류뿐만 아니라 첨가제의 농도에도 영향을 받는다. 첨가제의 종류는 크게 Anionic Surfactant (LABSA, SDS, SDBS), Cationic Surfactant (DAM), Non-ionic Surfactant (ETHOXALATE, APG)의 세 가지로 구분해 볼 수 있다. 먼저 음이온 첨가제는 전반적으로 하이드레이트 생성율을 높여 촉진제로써의 역할을 한다. 양이온 첨가제는 높은 농도와 낮은 농도에서 상반된 현상을 나타내는데 낮은 농도에서는 효율을 증가시키지만 높은 농도에서는 오히려 효율을 떨어뜨리는 것으로 알려져 있다. Non-ionic 첨가제는 Anionic 첨가제에 비해 뚜렷한 효과는 없는 것으로 결론지어졌다. 결과적으로, 음이온 첨가제인 SDS가 효율이 좋고 일반적으로 널리 사용되고 있어, 본 실험에서도 SDS를 첨가제로 선택하여 사용하였다. 단, SDS가 첨가되면 물은 결코 하이드레이트로 완벽하게 변환되지 못하며, SDS농도가 높을수록 물이 하이드레이트로 변환하는 최종 저장능력을 저하시키므로 적정 농도의 산출이 우선적으로 요구된다.

### 2.2 비교반 SDS 첨가 제조 장치 구성

비교반 SDS 첨가 시스템은 첨가제인 SDS를 일정 농도 증류수에 용해시킨 뒤, 반응기에 담고 교반기를 가동하지 않는 상태에서 온도강하에 이어 천연가스를 가압하여 하이드레이트를 생성시키는 제조법이다.

Fig. 1은 가스 하이드레이트 제조 장치의 개략도이다. 공급 가스는 순수 메탄을 사용하였으며 물은 증류수이고 음이온계 계면활성제인 SDS를 각 실험조건에 따라 첨가하였다. 이 때 공급 가스는 국내에 도입되는 천연가스의 성분 차이에 따른 대표 조성의 선정과 제조에 어려움과 본 실험이 예비검토 성격의 기초연구

로써 진행되는 점을 고려하여 우선적으로 순수 메탄을 적용하였으나 현재 준비 중에 있는 후속연구용 장치는 천연가스를 대상으로 하고 있음을 밝혀둔다.

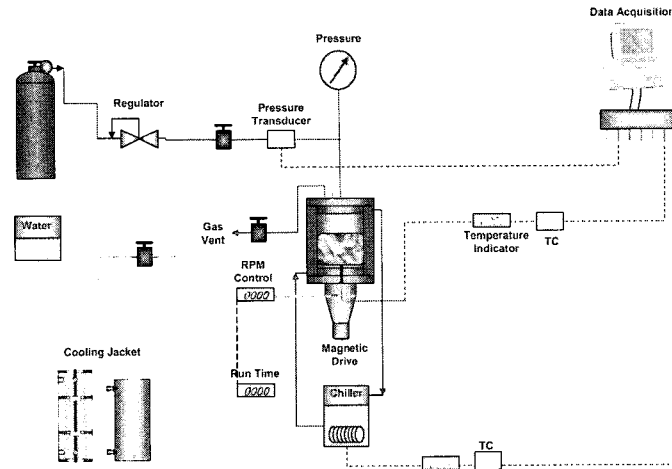


Fig. 1 Schematic diagram of the apparatus

실험 장치로 공급하는 가스를 요구압력으로 공급하기 위하여 가스압축기 (Compressor)로 가압하여 공급하였고 미세 압력 조절은 고압 Regulator를 설치하여 조정하였다. 반응기(Reactor) 내의 잔류 가스를 제거하고 진공 상태를 만들어주기 위해 진공펌프(Vacuum Pump)를 설치하였으며, 공급되는 가스의 양을 측정하기 위하여 질량유량계(MFM, Mass Flow Meter)을 설치하고 그 후단에 압력계를 설치하였다. 가스 하이드레이트 평형 실험을 위한 반응기는 고압 반응용기로서 총 부피는 1000 ml이고 부식을 방지하기 위하여 스테인리스 스틸로 제작하였다. 반응기를 일정한 온도로 냉각, 유지되도록 반응기 외부를 냉각 자켓 (Cooling Jacket)으로 감싸고 항온조(Chiller)와 가열기(Heater)를 통하여 흐르는 냉매(물:에틸렌글리콜=7:3)를 반응기로 순환시키는 형태의 PID Tuning 항온장치를 설치하였다. 이 때 반응기 내부 압력과 온도를 측정하기 위하여 압력 센서 (Pressure Transducer)와 온도 센서(Thermocouple)를 설치하였고 시간에 따른 온도와 유량, 압력이 컴퓨터로 실시간 전달, 모니터링 되고 저장된다.

### 3. 실험 및 결과

#### 3.1 SDS 농도별 실험

앞에서 언급한 바와 같이 SDS 첨가 방법에 의한 하이드레이트 제조에서 SDS의 최적농도 결정은 가장 우선적으로 요구된다. Roger 등의 선행연구에 따르면, SDS에 의한 성능향상이 나타나는 특정 한계농도(NG의 경우 284 ppm 이상)가 존재하는 것으로 보고되었다. 그러나 이러한 기준 농도는 함유 가스의 조성파 사용하는 SDS의 종류에 영향을 받아 동일한 조건이 아닌 경우에는 이 기준을 준용하기에 무리가 있다. 따라서 본 연구에서는 이러한 최적 농도의 근사적인 결정과 SDS 농도에 따른 생성 특성 검토를 위하여 30, 90, 150, 250, 650 ppm의 다섯

가지 경우에 대한 비교 실험을 수행하였다.

Fig. 2는 비교반 시스템에서 SDS농도에 따른 누적가스양을 시간의 진행에 따라 나타낸 그래프이다. 30ppm에서는 가스가 거의 소비되지 않고 있으며, 90ppm에서는 가스의 소비에 상대적으로 많은 시간이 소요됨을 볼 수 있다. 150ppm, 250ppm, 650ppm의 경우는 모두 유사한 양상을 보이고 있으며, 누적생산량과 반응시간 모두에서 좋은 경향을 보이고 있다. 단, SDS 농도의 증가에 따른 다소의 생성시간 단축이 나타나고 있다. 결과적으로 본 실험의 조건에 적합한 SDS의 농도 범위는 근사적으로 150ppm 이상이라 볼 수 있고 선행연구자들의 결과와 같이 일정수준 이상에서는 더 이상의 성능 증가가 발생하지 않는 최저 한계농도가 존재하고 이 이상에서의 성능 증가는 거의 없음을 확인할 수 있다.

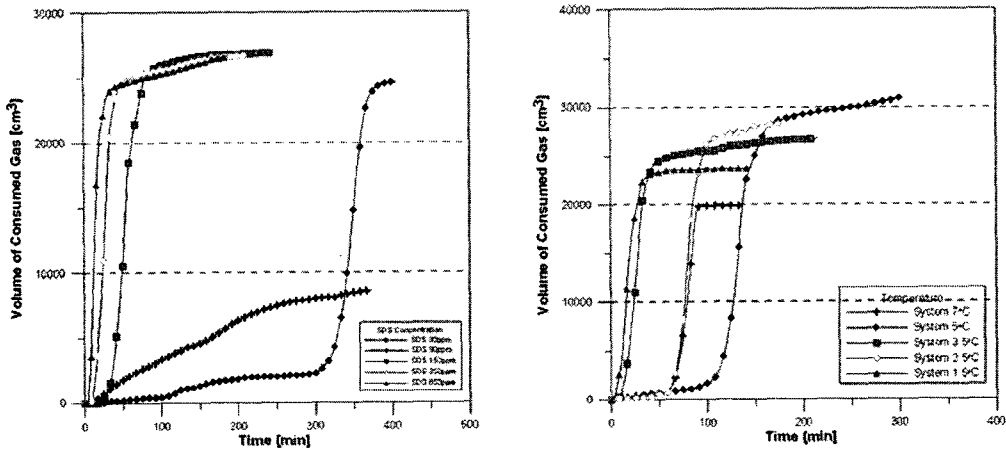


Fig. 2 Comparison by SDS concentration Fig. 3 Comparison by temperature

### 3.2 반응기 온도별 실험

압력 6.86 MPa(70 kg/cm<sup>2</sup>)조건에서 순수메탄 하이드레이트의 이론적인 평형온도는 약 283K이다. 본 실험에서는 SDS 250 ppm 수용액을 기준으로 최초 하이드레이트 형성온도 검토와 온도에 따른 생성특성 및 영향 검토를 위하여 7, 5, 3.5, 2.5, 1°C의 다섯 가지 경우에 대한 실험을 수행하였다.

Fig. 3은 각 실험에서의 반응기 온도에 따른 누적가스양을 나타낸 것이다. 우선 SDS 250ppm 수용액의 하이드레이트 최초 생성 반응 온도는 7°C로 나타났다. 소비된 가스의 누적 양의 측면에서는 5°C의 경우를 최대로 온도의 저하에 따라 증가되다가 이 시점 이후 다시 누적 가스량도 감소되는 특성을 나타내고 있음을 볼 수 있다. 이것은 일정 시점 이후, 하이드레이트의 과냉각에 따른 고체화 반응이 급격하고 내부 분포의 불균일성이 크게 되어 상대적으로 메탄가스와 반응에 제약을 받는 까닭으로 추측된다.

반면에 생성시간의 측면에서는 온도의 저하에 따라 반응시간이 단축되는 경향을 관찰할 수 있다. 이 때, 온도에 따른 생성시간의 경향은 모든 경우에 일관성 있게 나타나지 않는데, 이것은 실험 환경과 장치 조건이 완전히 일치되지 못

한데서 기인한 실험적 오차에 의한 것으로 추정되며, 과냉에 따른 반응시간 단축의 효과는 어느 정도 나타내고 있는 것으로 판단된다.

### 3.3 반응기 압력별 실험

반응기 압력별 생성 실험은 실제 현장 운전압력조건이 다양함에 따라, 본 연구에서 검토되고 있는 방안들이 각 압력범위에서 적절히 적용될 수 있는지에 대한 검토와 본 실험조건과 순수메탄의 이론적인 생성 평형곡선과의 차이를 비교, 검토하고자 수행하였다. 실험은 기존 70 kg/cm<sup>2</sup>의 조건에 부가하여 50, 30, 10 kg/cm<sup>2</sup>의 총 네 가지 경우에 대하여 수행하였다.

Table 1. Formation temperature comparison

압력 [kg/cm <sup>2</sup> ]	70	50	30	10
이론온도 [°C]	10	6.5	1.2	-8.9
생성온도 [°C]	7	1.9	1.4	?

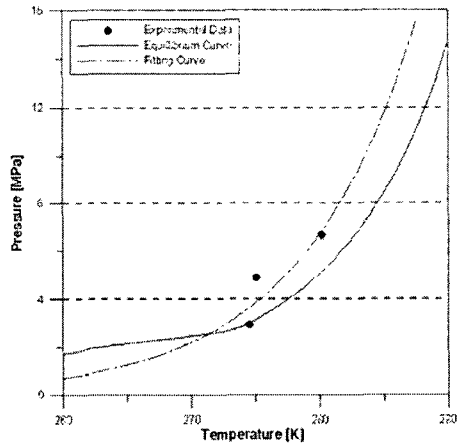


Fig. 4 Comparison by pressure

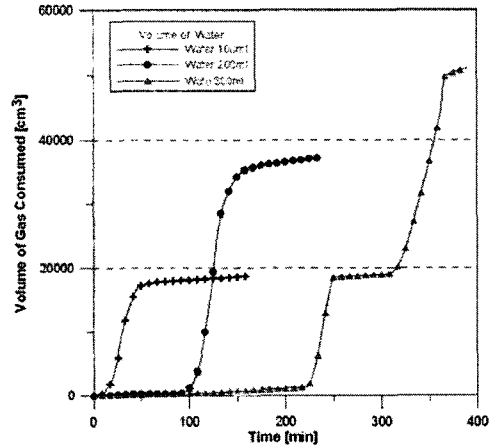


Fig. 5 Comparison by water volume

Table 1은 각 경우에서의 최초 생성 온도를 표로 정리한 것이다. 본 실험의 각 압력조건에서의 최초 생성온도도 압력의 강하와 순수메탄의 이론적 생성온도와 비례하여 감소하는 경향을 동일하게 나타내고 있음을 볼 수 있다. 이러한 경향은 순수메탄의 평형곡선과 본 실험에서 측정된, 70, 50, 30 kg/cm<sup>2</sup>에서의 최초 생성반응 온도를 기준으로 도시하고, 지수함수로 곡선맞춤(Curve Fitting)하여 나타낸 Fig. 4에서도 확인할 수 있다. 그러나 여기서, 압력강하에 따른 온도 감소의 기울기에는 다소의 차이가 나타나고 있음을 볼 수 있다. 이는 일반적으로 SDS 등 첨가제가 하이드레이트의 압력-온도 평형관계에 별다른 영향을 미치지 않는다는 선행연구들의 결과와는 다른 것이다. 이에 대한 명확한 규명은 현재 단계에서 결론을 내리기에 한계가 있어, 보다 상세하고 진보된 실험적 연구가 요구된다.

### 3.4 수용액 용량별 실험

반응기 용량과 초기 수용액 용량의 적정기준 선정과 생성 하이드레이트 체적이 반응기와 수용액의 용량비에 어떠한 영향을 받는지에 대한 검토 등을 위하여 SDS 수용액의 양을 100, 200, 300 ml의 경우로 구분하여 실험을 수행하였다.

Fig. 5는 수용액의 용량에 따른 누적 소비 가스량을 나타낸 것이다. 결과는 반응시간과 생성량 모두 수용액의 용량에 거의 비례하는 것으로 나타났다. 이는 예상했던 바와 같이, 상대적인 전열조건의 차이에 따른 반응시간의 차이와 하이드레이트 반응에서 물의 요구조건에 따른 생성량 차이의 관계와 일치하는 결과이다. 그러나 그 비례정도에는 다소의 차이가 있었고 특히 300 ml 조건에서는 다량의 반응이 나타났는데, 이는 반응기 내부 하이드레이트 생성반응에 따른 발열반응에 대한 시스템으로의 냉각 에너지의 공급이 충분하지 않은데서 기인된 특성으로 추측된다. 결과적으로 반응기 용량과 수용액 용량비는 전열성능이 충분한 경우, 이론적인 가스-물의 반응비율로 구성과 제조가 가능할 것으로 판단된다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는, 대량의 천연가스 하이드레이트를 비교적 짧은 시간동안 경제성 있게 제조할 수 있는 최적의 방법으로 고려되고 있는 방안 중의 하나인 비교반(Un-stirred) SDS 첨가 제조 시스템을 대상으로 하이드레이트의 생성 특성에 대한 검토를 목적으로 온도, 압력, 농도 및 용량비 인자에 대한 실험적 연구를 수행하였다. 그 결과 다음의 결론을 도출하였다.

- (1) 본 연구에서의 메탄하이드레이트 생성 SDS의 최저 한계농도 범위는 근사적으로 150ppm 으로 나타났으며, 이 이상에서는 더 이상의 성능 증가가 발생하지 않는 최저 한계농도가 존재한다는 선행연구결과도 일치되는 결과를 얻었다.
- (2) SDS 250ppm 수용액에서 최초 생성 온도는 7℃로 나타났으며, 누적 가스량은 5℃까지는 온도의 저하에 따라 증가되다가 이 시점 이후 다시 감소하였고 생성시간은 온도의 저하에 따라 반응시간이 단축되는 경향을 나타냈다.
- (3) 각 압력조건에서의 최초 생성온도도 압력의 강하와 순수메탄의 이론적 생성온도와 비례하여 감소하는 경향을 동일하게 나타냈다.
- (4) 반응시간과 생성량 모두 수용액의 용량에 거의 비례하는 것으로 나타났다.

#### 참고문헌

- (1) R. E. Roger, Yu Zhong, etc, Gas Hydrate Storage Process for Natural Gas, GasTIPS Winter, pp.14~18, (2005)
- (2) 권옥배, 신창훈 외, 가스 하이드레이트 산업시스템 실용화 현황 및 동향 분석, 신재생에너지학회지 논문 15, pp. 102~107, (2006)
- (3) 김남진, 천연가스 고체화 수송을 위한 가스 하이드레이트 생성촉진에 대한 실험적 연구, 신재생에너지학회지 논문 14, pp.94~101, (2006)
- (4) C. S. Zhang, S.S. Fan, D. Q. Liang, K. H. Guo., Effect of Additives on Formation of Natural Gas Hydrate, Fuel 83 pp. 2115~2121, (2004)