

# 교반 시스템의 가스하이드레이트 생성 특성과 최적 가스 저장조건에 관한 실험연구

김유나, 신창훈, 권옥배, 신광식, 이정환  
한국가스공사 연구개발원

## Experimental Investigation of Gas Hydrates Formation Characteristics and Optimum Uptake Condition

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

### 1. 서론

천연가스 하이드레이트가 주목을 받게 된 것은 1930년대 시베리아의 화학 플랜트에서 고압의 천연가스 수송용 파이프라인이 막히는 사고가 빈번하게 발생하여 그 원인을 조사한 결과, 파이프 내에서 가스와 물이 결합하여 하이드레이트를 형성하고, 그것이 파이프의 내벽에 부착되어 파이프를 막는 것으로 밝혀지면서부터이다. 가스하이드레이트는 얼음 형태의 결정질, 일명 “불타는 얼음”으로 잘 알려져 있고 그 모양은 Fig. 1과 Fig. 2에서 확인할 수 있다. 비화학량론적 격자상 화합물로 메탄이나 에탄 같은 가벼운 기체가 높은 압력과 낮은 온도에서 물과 접촉할 때 형성되는 것이다.[1] 그 외에도 프로판, 이소부탄, 이산화탄소, 황화수소, 네온, 아르곤, 크립톤, 크세논, 질소, 산소와 같은 기체들이 하이드레이트를 형성하는 것으로 알려져 있다. 하이드레이트 내 물 분자들이 수소 결합으로 가스 분자를 에워싸고 새장 같은 결정구조를 형성하고 있다. 가스하이드레이트는 세 가지 구조를 가지고 있는데 공동의 크기와 모양에 따라 구조 I, II, H (sI, sII, sH)로 나눌 수 있다. 그 중에서도 메탄 하이드레이트는 구조 I 형으로 불리는 하이드레이트에 속한다.

가스하이드레이트는 높은 가스 저장 능력이나 우수한 반응 선택성을 이용한 천연가스의 저장, 수송 수단으로 활용될 수 있음이 알려지면서부터, 상업적 이용을 목적으로 대량의 천연가스를 빠르고 경제적으로 제조할 수 있는 다양한 방법에 대한 연구와 개발이 시도되고 있다. 이중 교반법(Stirring Method)은 교반기의 구동에 따른 물과 가스의 접촉면적의 확장과 혼합의 촉진을 통하여 대량의 천연가스를 비교적 짧은 시간 동안 높은 집적효율로 가스하이드레이트를 제조해 낼 수 있다고 보고 되고 있다. 이에 본 연구에서도 교반법을 기반으로 한 가스하이드레이트 생성, 제조 시스템을 구축하고, 교반기의 구동 속도, 시스템 반응 온도 및 SDS 첨가제 혼용에 따른 생성 특성 등의 열, 유체역학적 특성을 검토하고 이를 바탕으로 상업적 운영 가능성 및 개선 방안을

검토하고자 한다. 또한 각각의 생성 특성과 용량에 대한 비교 검토를 통하여 가스하이드레이트 영향 인자 구분과 최적 형성 조건의 도출을 시도하고자 한다.

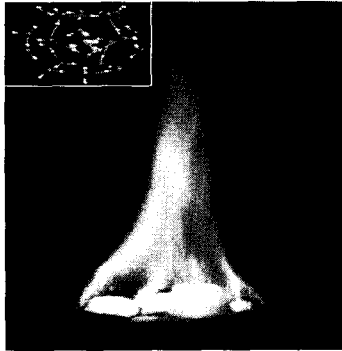


Fig. 1 Burning Ice.



Fig. 2 Methane Hydrate

## 2. 실험장치 및 조건

Fig. 3은 본 연구를 위해서 제작된 가스하이드레이트 제조 장치의 개략도(Schematic diagram)이다. 가스하이드레이트의 생성 실험조건은 물 300 ml, 시스템 온도 268.6 K ~ 280.0 K, 압력 6.86 MPa를 기준으로 가스하이드레이트 생성실험을 진행하였다. 공급되는 가스는 순수 메탄이며 물은 증류수와 음이온계 계면활성제로 SDS(Sodium Dodecyl Sulfate)를 다양한 농도로 혼합하여 사용하였다.

가스하이드레이트 실험 장치로 공급되는 가스는 원하는 충분한 압력으로 공급하기 위하여 가스압축기(Compressor)로 가압하여 공급하였고 미세 압력 조정은 고압 레귤레이터(Regulator)를 설치하여 조정하였다. 반응기(Reactor) 내의 잔류 가스를 제거하고 진공 상태를 만들어주기 위해 진공펌프(Vacuum Pump)를 설치하였다. 공급되는 가스의 양을 측정하기 위하여 질량유량계(Mass Flow Meter, MFM)를 설치하였고 그 후단에 압력계를 설치하여 공급 가스 압력을 측정하였다. 반응기 내의 온도변화를 최소화하고 일정한 온도로 유지시키기 위해 항온장치를 설치하는데 반응기 내의 온도는 항온조(Chiller)와 가열기(Heater)를 통하여 흐르는 냉매(물:에틸렌글리콜=7:3)를 항온장치로 보내어 일정한 온도를 유지하도록 PID Tuning 하였다. 반응기 외부를 냉각 자켓(Cooling Jacket)으로 감싸 반응기를 일정한 온도로 냉각, 유지되도록 하였다. 가스하이드레이트 평형 실험을 위한 반응기는 고압반응기로서 총 부피는 1000ml이고 부식을 방지하기 위하여 스테인리스 스틸로 제작하였다. 하이드레이트 생성을 촉진시키기 위하여 마그네틱 드라이브(Magnetic Drive)로 조정되는 교반기를 설치하였고 반응기 내부 압력과 온도를 측정하기 위하여 압

력 센서(Pressure Transducer)와 온도 센서(Thermocouple)를 설치하였다. 시간에 따른 온도와 유량, 압력이 컴퓨터로 저장되며 변화 그래프를 볼 수 있다.

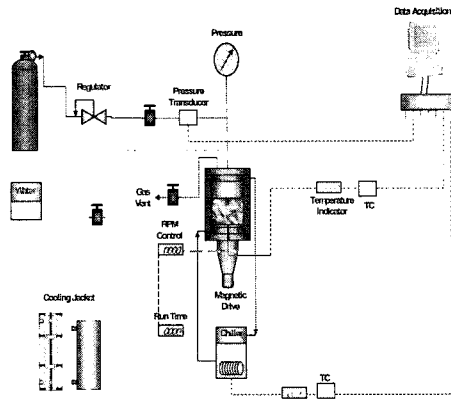


Fig. 3 Schematic diagram

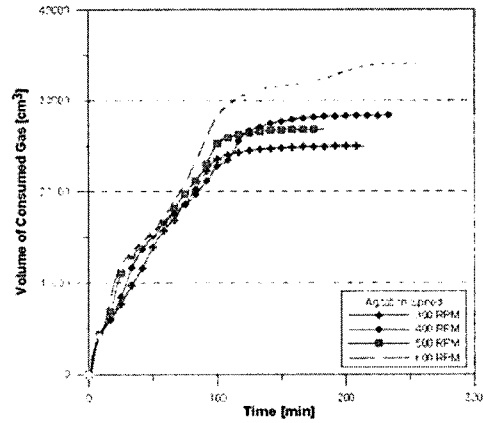


Fig 4 Cumulative gas graph by agitation speed

### 3. 실험방법 및 결과

#### 3-1. 교반기 구동 제조법

교반기 구동 제조법은 증류수를 반응기에 담고 메탄가스를 가압한 후 마그네틱 드라이브 등을 통해 교반기를 가동하여 물리적 힘을 가하여 가스하이드레이트를 형성하는 방법이다. 이 제조법은 물리적 힘을 가하여 물과 가스의 접촉 면적을 늘리고 생성 효율을 증진시키기 위한 방법이다. 물의 부피가 늘어남에 따라 유도시간(Induction Time)이 오래 걸리는 비교반법(Quiescent System)에 비해 물과 가스 혼합을 원활하게 함으로써 생성을 촉진시키고 생성 시간을 단축한다는 점에서 효과적이다. 그러나 교반기를 작동시킬 경우 적지 않은 동력이 소모되기 때문에 에너지 효율이 떨어진다는 단점이 있다.

#### 3-2. 교반기 구동 속도별 하이드레이트 형성 특성 검토 실험

Fig. 4는 교반기 속도에 따른 누적가스량을 나타낸 것이다. 순수 증류수를 시스템 온도 276 K에서 300~600 rpm까지 100 rpm씩 올라가며 네 가지 경우에 대해서 실험을 수행하였다. 실험 결과 교반기 속도에 따라 흡수되는 가스량은 대체로 비례하는 것으로 나타났다. 특히 600 rpm에서 높은 가스 소비를 보이는데 300rpm에 비해 약 10000 cm<sup>3</sup>의 가스가 더 주입되었다. 이 양은 300rpm 실험 누적가스량에 비해 약 40%증가된 수치다. 네 경우의 유도시간은 큰 차이를 보이지 않아, 교반기의 회전 속도가 생성 반응속도에 큰 영향을 주지 않는 것으로 판단된다. 교반기가 회전하는 동안에는 하이드레이

트 형성이 활발하여 그래프의 기울기도 가파른 양상을 나타내나, 일정시간이 경과하여 하이드레이트의 물-가스 계면 사이에 필름이 형성되어서 얼음 같은 단단한 구조가 갖추어지면 교반기는 더 이상 회전하지 못하고 멈추는데 이 시간 이후에는 가스 포집이 더디어 누적가스그래프 기울기가 완만함을 볼 수 있다.

### 3-3. 시스템 온도별 하이드레이트 형성 특성 검토 실험

Fig. 5는 시스템 온도별 누적가스양을 나타낸 것이다. 순수 증류수를 시스템 온도 268.75, 272.9, 275.35, 276.15 K의 네 가지 조건에서 500 rpm회전으로 고정하여 실험하였다. 시스템 온도 275.35 K일 때 최적의 값을 보이고 실험의 조건 중 최저온도와 최고온도의 경우 가스 포집량이 상대적으로 적게 나타났다. 이것은 낮은 온도에서는 얼음 결정이 빨리 생성되어 포집될 수 있는 가스량이 상대적으로 적어지고, 높은 온도에서는 하이드레이트 결정 생성이 원활하지 못하여 가스를 포집하는데 어려움이 증대된 까닭으로 사료된다. 실험조건인 압력 6.86 MPa에서의 평형점 온도는 약 283 K임을 고려해볼 때 냉각도는 7.65 K일 때 효율이 좋은 것으로 나타났다. 또한, 시스템온도가 낮을수록 누적가스그래프의 기울기가 가파르게 나타나는데, 이는 냉각도가 클수록 하이드레이트 생성율이 촉진되는 것에 따른 것으로 판단된다.

### 3-4. SDS첨가에 따른 하이드레이트 생성 특성

가스하이드레이트 생성 실험에서, 첨가제를 넣을 경우 첨가제가 없을 때보다 몇 백배 빠른 속도로 생성이 촉진되는 것으로 알려져 있다. 또한, 비 교반 시스템에서 가스하이드레이트의 유도시간(Induction Time)을 크게 줄이는 역할을 하며(약 15분), 하이드레이트 입자 사이에 갇힌 Free water가 충분히 사용된다. 이러한 이유로 첨가제를 이용하는데 그중에서도 DBS나 SDS가 널리 사용되고 있다.

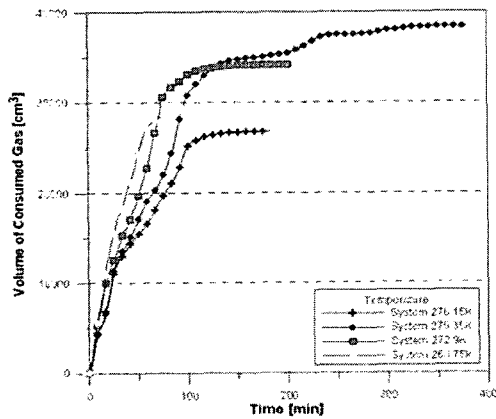


Fig. 5 Cumulative gas graph by temperature

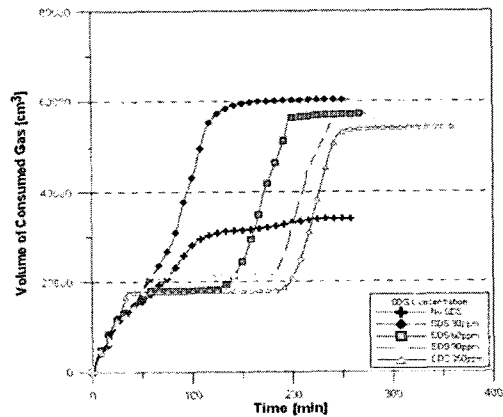


Fig. 6 Cumulative gas graph by SDS concentration

하이드레이트의 NG저장능력은 첨가제의 종류뿐만 아니라 첨가제의 농도에  
 도 영향을 받는다. 첨가제 종류에는 크게 세 가지로 나눌 수 있는데 Anionic  
 surfactant(e.g LABSA, SDS, SDBS), Cationic surfactant(e.g DAM),  
 Non-ionic surfactant(e.g ETHOXALATE, APG)가 있다. 먼저 음이온 첨가제  
 는 전반적으로 하이드레이트 생성율을 높여 촉진제(Promoter)로서의 역할을  
 한다. 양이온 첨가제는 높은 농도와 낮은 농도에서 상반된 현상을 띠는데 낮  
 은 농도에서는 효율을 증가시키지만 높은 농도에서는 오히려 효율을 떨어뜨리  
 는 것으로 나타났다. Nonionic 첨가제는 Anionic 첨가제에 비해 뚜렷한 효과  
 가 없는 것으로 결론지어졌다.[2] 그리하여 음이온 첨가제인 SDS가 효율이 좋  
 고 일반적이라는 점에서 이번 실험에 사용되었다.

SDS가 첨가되면 물은 결코 하이드레이트로 완벽하게 변환되지 못한다. SDS  
 농도가 높을수록 물이 하이드레이트로 변환하는 최종적 퍼센트를 낮추고 저장  
 능력을 저하시킨다.[3] Fig. 6에서도 볼 수 있듯이 적정 SDS농도를 초과하면  
 2차 생성 시기도 늦어지고 소비되는 가스양도 줄어든다. 그러므로 적절한 농  
 도의 SDS가 산출되어야 한다. 실험을 통해 Fig. 6과 같은 그래프를 얻었고  
 교반 시 최적의 SDS 농도가 30 ppm이라는 결론을 얻었다.

Fig. 6은 SDS농도별 누적가스양을 나타내고 있다. 시스템온도 275.95 K,  
 600 rpm, SDS 농도범위는 0, 30, 60, 90, 350 ppm으로 하였다. 그래프를  
 살펴보면 SDS를 첨가하지 않았을 때보다 첨가했을 때 두 배가량의 누적가스  
 양을 기록하고 생성반응속도가 빠름을 알 수 있다. 빠른 반응속도 때문에 순  
 수증류수에서 생성이 1단계만 일어난 것에 비해 SDS를 첨가했을 때는 2단계  
 가 뚜렷하게 나타난다. 이 실험에서는 SDS 30 ppm이 유도시간이 짧고 누적  
 가스양이 높게 기록되어 가장 효율이 좋은 것으로 나타났다. 반면 SDS농도가  
 높아짐에 따라 소비되는 가스양이 조금씩 낮아지고 지체유도시간이 길어졌으  
 며 SDS농도가 계속 증가해도 유도시간이 더 이상 늦춰지지 않고 일정시간으  
 로 수렴된다. SDS농도가 임계값을 넘으면 가스 저장능력이 떨어지는 양상을  
 보이는데 이는 첨가제가 촉진제로서의 역할 뿐만 아니라 억제제로서의 효과  
 도 동시에 갖고 있기 때문에 높은 SDS농도는 오히려 가스하이드레이트 형성  
 을 방해할 수 있음에 기인된 것으로 판단된다.[4]

#### 4. 결론

본 연구에서는 가스하이드레이트의 가스 저장 능력에 영향을 미치는 인자를  
 검토하기 위해 가스하이드레이트의 생성 특성을 알아보고, 항온이 유지되고  
 일정한 압력에서 메탄 하이드레이트 제조 설비에 온도, 교반 속도, 첨가제  
 SDS농도 등의 각 인자에 의한 영향을 검토하였다. 실험 시 적용했던 요소들  
 은 실험결과 모두 하이드레이트 형성에 크고 작은 영향을 주는 것으로 나타났  
 다. 특히 가스 흡수량을 2배가량 높이는 첨가제의 영향이 두드러졌으며, SDS  
 30 ppm의 조건이 본 실험의 조건에서는 최적으로 밝혀졌다. 적정 농도 이상

의 SDS는 오히려 역효과를 낼 수 있음에 주의하여야 한다. 교반 속도는 하이드레이트 가스 흡수량과 비례하는 양상을 보이는데 600 rpm의 경우에 가장 효율이 좋았다. 온도는 특정한 온도(275.35 K)에서 높은 효율을 나타냈다.

#### References

- [1] C. S. Zhang, S. S. Fan, D. Q. Liang, K. H. Guo, Effect of Additives on Formation of Natural Gas Hydrate, Fuel 83, p.2115-2121 (2004)
- [2] UĞUR KARAASLAN, MAHMUT PARLAKTUNA, Effect of Surfactants on Hydrate Formation Rate, Annals of The New York Academy of Sciences, Vol. 912 p.735-743 (2000)
- [3] W. Lin, G.-J. Chen, C.-Y. Sun, X.-Q. Guo, Z.-K.Wu, M.-Y. Liang, L.-T. Chen, L.-Y.Yang. Effect of Surfactant on the Formation and Dissociation Kinetic Behavior of Methane Hydrate, Chemical Engineering Science 59, p.4449-4455 (2004)
- [4] 서유탉, 강성필, 이훈, 메탄 하이드레이트의 생성속도에 촉진제가 미치는 영향, 화학공학의 이론과 응용, 제 6권 1호, p.657 (1999)