

가스하이드레이트 제조성능 향상을 위한 영향인자 검토 연구

신창훈[†]·김유나*·권옥배*·박승수*·한정민*·이정환*

An experimental study on the factors to improve the formation performance of gas hydrate

Chang Hoon Shin, Yu Na Kim, Ok Bae Kwon, Seung Su Park, Jeong Min Han,
Jeong Hwan Lee

Key Words: Gas Hydrate(가스하이드레이트), Natural Gas(천연가스), SDS(계면활성제), Storage & Transportation(저장과 수송)

Abstract

Gas hydrates are ice-like crystalline compounds that form under low temperature and elevated pressure conditions. Although hydrate formation can pose serious flow-assurance problems in the gas pipelines or facilities, gas hydrates present a novel means for natural gas storage and transportation with potential applications in a wide variety of areas. An important property of hydrates that makes them attractive for use in gas storage and transportation is their very high gas-to-solid ratio. In addition to the high gas content, gas hydrates are remarkably stable. The main barrier to development of gas hydrate technology is the lack of an effective method to mass produce gas hydrate in solid form. The first objective of this study is investigating the characteristics of gas hydrate formation related to several factors such as pressure, temperature, water-to-storage volume ratio, concentration of SDS, heat transfer and whether stirred or not respectively. And the second objective is clarifying the relation between the formation efficiency and each factor in order to find the proper way or direction to improve the formation performance.

1. 서 론

가스하이드레이트(Gas Hydrate)는 특정한 온도와 압력 조건에서 물분자로 이루어진 공동내로 가스가 들어가 물분자와 상호 물리적 결합으로 형성된 포접화합 수화물(Clathrate Hydrate)의 한 종류이다. 자연상태에 존재하는 하이드레이트의 주 성분이 메테인 경우가 대부분인 까닭에 메테인(Methane) 하이드레이트라고도 불리며, 외관상 드라이아이스와 유사하여, 불타는 얼음이라고 불리기도 한다.

순수 메테인 하이드레이트의 경우 46개의 물분자에 8개의 메테인가스분자가 포획된 구조로, 메테인가스와 물의 이론적 용량비가 216 : 1 로써, 표준상태에서 1 m³의 메테인 하이드레이트는 172 m³의 메테인가스와 0.8 m³의 물로 분해된다. 만약 이와 같은 큰 부피 변화 특성을 역으로 이용할 경우, 천연가스를 하이드레이트화 하여 천연가스의 저장과 수송 수단으로써 활용할 수 있다. 근간에 들어, 이러한 하이드레이트화 응용 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, LNG나 CNG에 비하여 안정성이 높고 상대적으로

† 정회원, 한국가스공사 연구개발원
E-mail : chshin@kogas.re.kr
TEL : (031)400-7554 FAX : (031)416-7231

* 한국가스공사 연구개발원

공정설비가 간편하며, 냉열/축열 시스템, 고효율 발전 등 새로운 부가산업의 적용 가능성 등이 높아 응용기술에 대한 관심이 고조되고 있다.

그러나 천연가스 저장과 수송의 관점에서 하이드레이트 제조방법을 적용하기에는 현실적인 몇 가지의 문제점들이 존재한다. 실제 상업적인 운영을 위하여서는 많은 양의 천연가스를 빠른 시간 내에 경제적으로 하이드레이트로 제조할 수 있는 공정과 제조기술의 개발이 요구된다. 그러나 물과 천연가스의 반응율이 낮아 하이드레이트 생성시간이 길고 가스 충전률이 낮다는 문제점이 있어, 대량의 하이드레이트를 비교적 높은 집적 효율로 고속생산 할 수 있는 방법은 아직 개발되고 있지 않다.

이에 본 연구는 이러한 천연가스의 상업적 저장과 수송에 활용하기 위해, 비교적 짧은 시간동안 대량의 가스 하이드레이트를 제조할 수 있는 최적의 방법 또는 기술의 방향에 대한 검토를 배경으로 수행되었다. 이를 위하여, 우선 가스 하이드레이트의 제조 성능에 영향을 미칠 수 있는 각 영향인자를 조사하고, 각 주요인자 별 하이드레이트 제조성능에 미치는 영향을 실험적 방법을 통하여 검토하여 그 상관관계를 규명하였다.

2. 하이드레이트 제조방법 및 실험장치

2.1 가스 하이드레이트의 주요 물성

가스 하이드레이트는 물 분자들이 수소결합을 통해 입체 그물구조를 만들고 그물의 공동 내에서 비교적 크기가 작은 가스분자가 포획되면서 형성되는 결정체이다. 그물구조를 형성하는 호스트(host) 분자와 포접되는 게스트(guest) 분자 사이에는 현저한 분자간의 힘이 작용하지 않고 다만 공동의 크기와 게스트 분자 크기의 적합여부가 생성의 중요한 조건이 된다.

가스 하이드레이트의 결정구조는 주로 게스트 분자의 종류에 따라 결정되며, 입방구조를 갖는 구조 I, II와 육방구조를 갖는 구조 H가 있다. 또한 천연가스와 같은 혼합가스로 하이드레이트를 만들 경우에는 혼합성분 중 분자량이 가장 큰 가스의 구조에 지배를 받는 것으로 알려져 있다. 이러한 하이드레이트의 결정구조는 각각의 생성-해리 체적비가 다르다는 점과 하이드레이트 생성과 해리의 물성 조건에도 차이를 보인다.

그러나 하이드레이트의 생성과 해리는 근본적으로 각 구조에 따른 핵형성과 성장 조건 온도와 압력에 의하여 결정되며, 선행연구에서 밝혀진 반응속도와 효율에 영향을 미치는 부가적인 인자로는 과냉도, 접촉표면적, 첨가제, 혼합방법, 기억 효과, 전열량 등이 있는 것으로 알려져 있다.

2.2 가스 하이드레이트 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 널리 알려져 있고 기타 미세기포류법, 아이싱(Icing) 기법, 수분사법 등의 방법이 다양하게 시도되고 있다. 그 외에 특별히 주목되는 연구로는 Rogers 등이 최근 연구에서, 생성 시간의 단축과 집적효율의 증대를 위해 널리 고려되고 있는 교반기의 구동 대신, SDS의 첨가를 통한 비교반 시스템에서의 대량 고속 생산 가능성을 제시한 것이다.

이에 본 연구에서는 대량 고속 생산을 위한 검토 대상 인자로 근본적인 온도(과냉도)와 압력조건에 부가하여 Roger 등에 의하여 제시된 첨가제법과 현재까지 가장 우수한 성능을 보이는 것으로 알려진 교반법에 의한 생성성능에 대한 상호 비교 실험을 수행하고자 한다. 이를 통하여 첨가제법과 교반법의 제조성능의 비교와 각 압력과 온도 조건에 따른 생성 특성에 대한 고찰을 시도하여 각 영향인자에 따른 하이드레이트의 제조성능과의 관계에 대한 규명을 시도하고자 한다.

2.3 실험 장치 구성

Fig. 1 은 가스 하이드레이트 제조 장치의 개략도이다. 공급 가스는 순수 메탄을 사용하였으며 물은 증류수이고 음이온계 계면활성제인 SDS(Sodium Dodecyl Sulfate)를 각 실험조건에 따라 첨가하였고 교반의 유무에 따라 교반기를 각 실험조건에 따라 가동하였다. 실험 장치로 공급되는 가스를 요구압력으로 공급하기 위하여 가스 압축기로 가압하여 공급하였고 미세 압력 조절은 고압 정압기를 설치하여 조정하였다. 반응기 내의 잔류 가스를 제거하고 진공 상태를 만들어주

기 위해 진공펌프를 설치하였으며, 공급되는 가스의 양을 측정하기 위하여 MFM(Mass Flow Meter)을 설치하고 후단에 압력계를 설치하였다.

가스 하이드레이트 평형 실험을 위한 반응기는 고압반응용기로서 총 부피는 1000 ml이고 부식을 방지하기 위하여 스테인리스 스틸로 제작하였다. 반응기를 일정한 온도로 냉각, 유지되도록 반응기 외부를 냉각자켓으로 감싸고 항온조와 가열기를 통하여 흐르는 냉매(물:에틸렌글리콜=7:3)를 반응기로 순환시키는 형태의 PID 제어 항온장치를 설치하였다. 이 때 반응기 내부 압력과 온도를 측정하기 위하여 압력 센서와 온도 센서를 설치하였고 시간에 따른 온도와 유량, 압력이 컴퓨터로 실시간 전달, 모니터링 되고 저장된다.

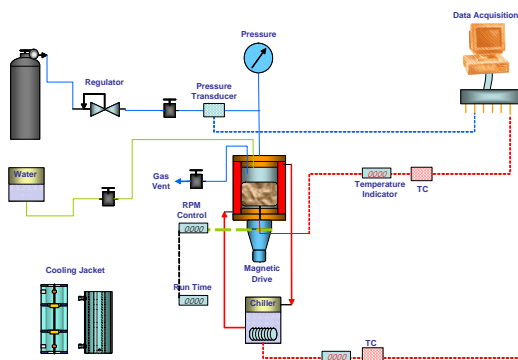


Fig. 1 Schematic diagram of the apparatus

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 교반/비교반 조건에서 온도 영향 실험

하이드레이트를 생성에 있어서, 온도는 하이드레이트 상평형에 직접적으로 영향을 주는 기본적인 요소이다. 하이드레이트 생성반응의 기준 상태량이 되며 특히 과냉각도(평형온도와 실험온도의 차이)는 유도지체시간이나 가스 저장능력에 영향을 주기 때문에 중요한 요소로 알려져 있다. 본 실험에서는 이러한 온도의 영향이 각각 교반과 비교반 시스템에서 어떠한 영향을 미치며 각 생성 성능에 대한 상호 비교를 수행하고자 한다.

압력 6.86 MPa(70 kg/cm²)조건에서 순수메탄 하이드레이트의 이론적인 평형온도는 약 283K이다. 그러나 하이드레이트 생성과정에서 핵의 형성은 약 3°C 정도의 과냉각이 요구되는 점을 감안하여, 본 실험에서는 SDS 250 ppm 수용액을 기준으로 각각 교반과 비교반에 대하여 7, 5, 3.5

1.5°C의 네 가지 경우에 대한 실험을 수행하였다.

Fig. 2(a)는 비교반조건에서 각 온도조건에 따른 누적 공급가스양을 나타낸 것이다. 우선 SDS 250ppm 수용액의 가스하이드레이트 최초 생성 반응 온도는 7°C로 나타났다. 누적 생성량의 측면에서는 5°C의 경우를 최대로 온도의 저하에 따라 증가되다가 이 시점 이후 다시 누적 생성이 감소되는 특성을 나타내고 있음을 볼 수 있다. 이것은 일정 시점 이후, 하이드레이트의 과냉각에 따른 고체화 반응이 급격하고 내부 분포의 불균일성이 크게 되어 상대적으로 메탄가스와의 반응에 제약을 받는 까닭으로 추측되는 결과이다.

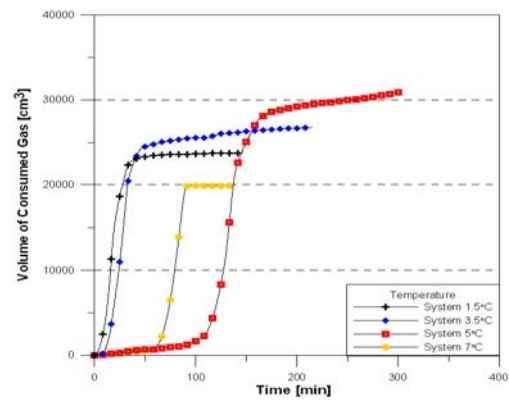


Fig. 2(a) Cumulative mass while un-stirring

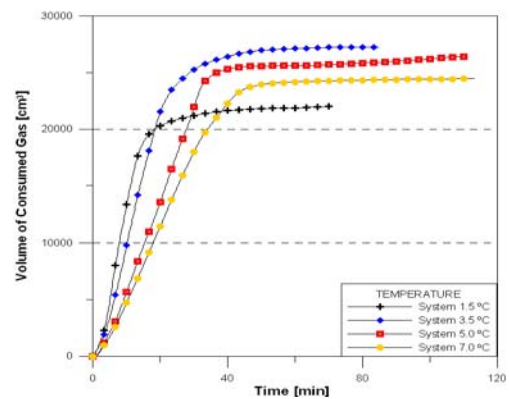


Fig. 2(b) Cumulative mass while stirring

Fig. 2(b)는 교반조건에서 각 온도조건에 따른 누적 공급가스양을 나타낸 것으로, 비교반법에 비해 상대적으로 짧고 안정적인 형태의 반응을 나타내어 반응의 재현성과 제조의 안정성 측면에서는 상대적으로 우수함을 보여주는 결과이다. 우선, 과냉도의 증가에 따라 뚜렷한 생성시간의 증가가 나타나고 있음을 볼 수 있다. 이것은 기본적인 온도조건, 즉 과냉도와 생성량의 관계는

정비례하는 관계가 아니라 특정 온도(교반의 경우 3.5℃, 비교반의 경우 5℃)에서 최적의 상태를 가지고 이후 생성량이 감소하는 경향이 뚜렷하게 나타나는 것을 볼 수 있다.

결과적으로 교반, 비교반 조건과 무관하게, 본 연구와 같이 특정 첨가제를 사용하는 경우에는 일반적으로 알려진 하이드레이트 생성량이 과냉도와 정비례 관계를 가진 것과는 달리, 특정 최적 생성온도(과냉도)를 가지게 되는 것을 보여주는 결과이다. 또한 생성량의 측면에서 교반법과 비교반법 간에서 특별한 차이가 나타나지 않고 있어, 교반법이 비교반법에 비하여 생성시간을 단축하고 보다 안정적인 생산의 효과는 가질 수 있으나 생성량(효율) 측면에서는 특별한 영향을 미치지 않는다는 것을 보여주는 결과이다.

3.2 교반/비교반 조건에서 SDS농도 영향 실험

첨가제법의 경우, Roger 등이 선행연구에서, 첨가제(SDS)에 의한 성능향상이 나타나는 특정 한계농도(NG의 경우 284 ppm)가 존재하는 것으로 주장하였다. 그러나 이러한 기준 농도는 함유 가스의 조성과 사용하는 첨가제(SDS계열)의 제품에 영향을 받아 동일한 조건이 아닌 경우에는 이 기준을 준용하기에 무리가 있다고 판단된다. 따라서 본 연구에서는 이러한 최적 농도의 선정과 관련된 비교검토를 위하여, 교반의 경우 0, 30, 90, 150, 250 ppm의 다섯 가지 농도, 비교반의 경우는 30, 90, 150, 250, 650 ppm의 다섯 가지 경우에 대하여 제조 실험을 수행하였다.

Fig. 3(a)는 비교반 시스템에서 각 SDS농도에 따른 누적가스량을 비교 도시한 그래프이다. 30ppm에서는 상대적으로 적은양의 가스가 소비되고 있으며, 90ppm에서는 가스의 소비에 상대적으로 많은 시간이 소요됨을 볼 수 있다. 150ppm, 250ppm, 650ppm의 경우는 모두 유사한 양상으로, 생산량과 생성시간 모두에서 좋은 경향을 보이고 있다. 이때, SDS 농도의 증가에 따른 다소의 생성시간 단축이 나타나고 있음도 볼 수 있다. 결과적으로 본 실험의 조건에 적합한 SDS의 농도 범위는 근사적으로 약 150ppm 이라 볼 수 있다. 이것은 Roger등의 선행연구자들의 결과와 비교하여, 일정수준 이상에서는 더 이상의 성능증가가 발생하지 않는 최저 한계농도가 존재한다는 점에서는 동일한 결과이나 주장한 농도(284

ppm)과 비교하여서는 상당한 차이가 발생하고 있어 결과적으로 각 SDS 제품 혹은 실험장치, 조건 등에 따라 최적농도가 다르게 존재할 가능성이 있음을 확인한 결과이다.

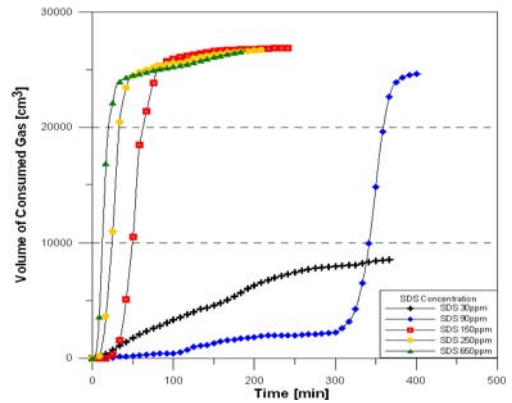


Fig. 3(a) Cumulative mass while unstirring

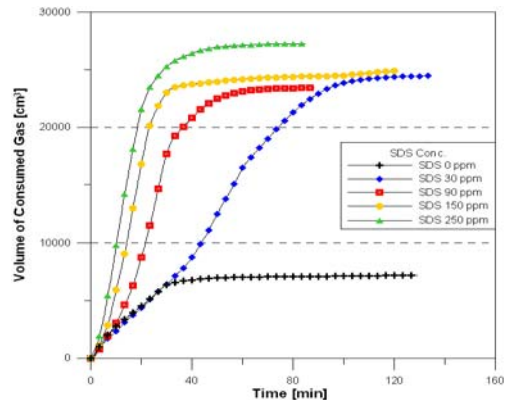


Fig. 3(b) Cumulative mass while stirring

Fig. 3(b)는 교반 시스템에서 각 SDS농도에 따른 누적가스량을 비교 도시한 그래프이다. 비교반의 경우와 비교하여 상대적으로 규칙적이고 뚜렷한 변화를 나타내고 있어 역시 생성반응의 안정성은 상대적으로 높은 것으로 판단된다. 무엇보다도 SDS의 농도에 따라, 생성량과 생성시간 모두에서 성능향상이 발생되고 있는 점에서 고무적인 결과이다. 결과적으로 교반시스템의 경우에도 첨가제(SDS)의 사용은 제조성능에 매우 긍정적인 영향을 미치며 특히 생성시간의 단축면에서는 더욱 효과적임을 알 수 있는 결과이다.

그러나 첨가제에 의한 성능향상의 효과는 비교반의 경우에도 동일하게 크게 나타나며, 일정농도 이상에서는 사실상 생성량과 생성시간에 대한 교반과 비교반의 차이가 거의 없어 상대적으로

비교반 조건의 경우, 첨가제(SDS)에 의한 영향과 효과가 더욱 크게 나타난다는 점에 주목할 필요가 있다. 다시 말해, 첨가제를 사용하는 경우, 비교반법에 의하여서도 교반법과 유사한 성능을 구현할 수 있음을 시사하는 결과로 향후 대량고속 제조시스템의 구현에 있어 비교반 첨가제법이 상대적으로 효과적인 방법이 될 수 있음을 제시하는 결과이다.

3.3 교반/비교반 성능 비교 실험

Fig. 4는 SDS 250 ppm의 수용액 150 ml와 300 ml의 두 경우에 대하여, 교반과 비교반 경우를 대상으로 누적생성곡선을 작성하여 서로 비교한 그래프이다. 앞의 검토에서 이미 교반법의 성능적인 우위가 비교반 SDS 첨가방법에 의하여 대체 될 수 있는 가능성을 제시하였다. 그러나 생성특성에 대한 부가적인 검토와 교반법의 생성시간 측면에서의 다소의 장점을 부연하고 직접적인 교반법과 비교반 첨가제법의 성능비교를 위하여 교반법과 비교반 첨가제법 결과를 대비하였다.

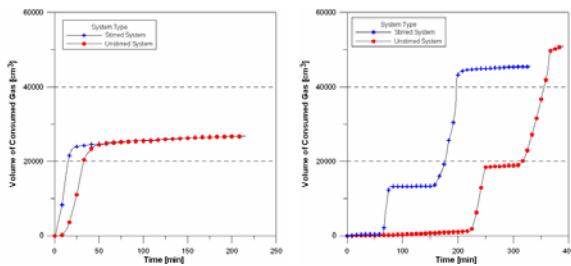


Fig. 4 Comparison between stirring & unstirring

그래프에서 보듯이, 두 방법에 따른 생성량의 차이는 크지 않다. 그러나 앞선 검토 결과에서와 마찬가지로, 생성반응시간의 측면에서는 교반법이 두 경우 모두에서 우수한 결과를 보임을 재확인할 수 있고, 특히 이것이 수용액의 양에 비례하여 그 차이가 크게 나타나는 점에 주목할 필요가 있다. 즉, 상업화를 위한 대용량화에 필수적인 용량 증가에 이러한 시간적인 차이는 더욱 증가될 수 있으며 이를 해결하기 위한 추가적인 검토가 요구됨을 보여주는 결과이다. 물론 이러한 결과는 단순히 교반법과 첨가제의 영향만으로 한정되는 것으로 생각되지는 않는다. 수용액 용량의 증가는 일차적으로 시스템 내부로의 냉각 전열량의 측면에서 조건적인 변화가 불가피하였을 것으

로 생각된다. 즉, 한정된 냉각에너지와 별도 전열 장치의 부재에 따른 영향이 수용액, 즉 냉각대상량이 증가되는 경우에는 직접적인 영향인자로 작용하였을 것으로 추정되므로 이러한 용량 차이에 따른 생성시간 차이의 원인과 극복방안을 검토하고자 본 연구에서는 전열량에 따른 생성 성능의 검토를 추가적으로 시행하였다.

3.4 전열량에 따른 성능 비교 실험

Kazuyoshi 등의 선행연구에 따르면 전열관의 설치가 가스/수용액/고체의 접촉라인을 약 87%까지 늘리고, 하이드레이트 생성 시 포집되는 가스의 양을 2~4배까지 늘릴 수 있다고 밝히고 있다. 이는 접촉면적의 확대뿐만 아니라 반응 용기 내의 수용액에 동일한 시간에 상대적으로 많은 냉각에너지를 공급함으로써, 많은 양의 하이드레이트를 생성하는 조건을 제공하기 때문으로 판단된다. 이러한 전열량에 대한 정확한 검토를 위해서는 반응용기내부에 별도의 전열장치와 계측장치를 설치하여야 한다. 그러나 본 연구에서는 이러한 전열에 따른 성능분석의 목적보다는 앞선 검토에서 발생된 수용액 용량에 따른 성능차이의 원인이 전열량에 있는지에 대한 확인과 전열에 의한 성능차이의 개연성에 대한 확인을 목적으로 하는 까닭에 기본적인 몇가지 형태의 전열관 설치만을 통한 성능의 비교 분석을 시행하였다.

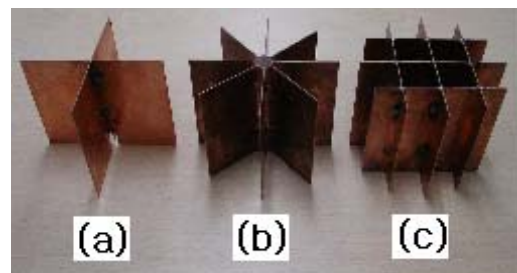


Fig. 5 Heat transfer plates

본 실험에서 일차적으로 고안되어 검토한 전열관은 각 A, B, C의 세가지 형태로, A는 십자형이고 표면적은 205.61 cm 이다. 전열관 B는 별형이고 표면적은 420.42 cm, 전열관 C는 격자형으로 표면적은 572.14 cm 로 가장 크다. (Fig. 5)

Fig. 6은 전열관 형태에 따른 누적가스량을 비교 도시한 그래프이다. 이 때, 수용액은 150 ml, 첨가제로 사용된 SDS의 농도는 250 ppm, 시스

템온도는 276.65 K, 압력은 6.86 MPa의 조건으로 실험을 진행한 결과이다. 전열판을 설치하지 않은 경우보다 전열판을 설치한 경우 유도지체시간이 짧고, 가장 표면적이 넓은 전열판 C형의 경우 소모된 가스의 양도 더 많아지는 경향을 나타냈다. 즉, 전열판의 표면적이 커질수록 유도지체시간이 크게 줄어들어, 결과적으로 전열판의 설치가 전체적인 하이드레이트 생성시간을 단축을 가져올 뿐만 아니라 저장 능력에도 긍정적인 효과를 보이는 것으로 판단할 수 있는 결과이다.

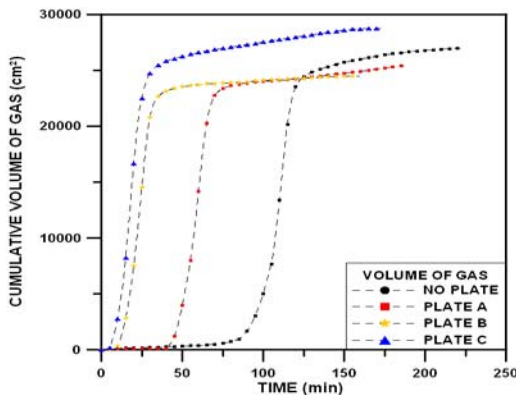


Fig. 6(a) Cumulative mass comparison

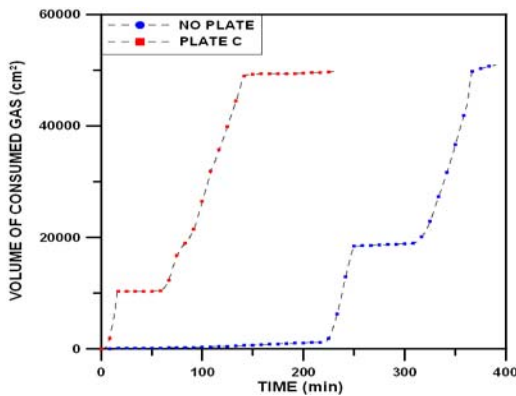


Fig. 6(b) Formation time comparison

Fig. 6(b)는 수용액의 용량에 따른 누적 가스량을 비교하여 나타낸 것이다. 전열판은 가장 효율이 좋은 것으로 판단되는 C형으로 실험을 수행하였고 실험조건은 수용액은 300 ml이고 기타조건은 Fig. 6(a)와 동일하다. 그림에서 볼 수 있듯이 전열판의 장착이 유도지체시간을 크게 단축시키는 것으로 나타났다. 이는 교반기를 구동했을 때와 비슷한 수준의 효과로 주목할 만한 결과이다. 단, 생성량의 측면에서의 차이는 거의 발생하지 않았음도 알 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 가스 하이드레이트의 대량 고속 제조를 위한 성능향상 영향인자에 대한 실험적 검토를 수행하여 다음의 결론을 도출하였다.

- (1) 첨가제를 사용하는 경우, 교반, 비교반 상관 없이 하이드레이트 생성량은 과냉도에 비례하지 않고 특정 최적 생성온도를 가짐을 확인하였다.
- (2) 첨가제를 사용하는 경우, 교반과 비교반법 간에서 생성량의 차이는 미미하였고 교반법이 모든 경우에서 생성시간 성능은 우수하였다.
- (3) 첨가제농도의 경우, 최저 적정한계농도가 존재한다는 점은 일치하였으나 최적농도는 제조사, 실험 장치, 조건 등에 따라 변동될 수 있다.
- (4) 비교반은 물론 교반의 경우에도 첨가제(SDS)의 농도에 따라, 생성량과 생성시간 모두의 성능향상이 비례하여 발생됨을 확인하였다.
- (5) 일정농도 이상에서는 생성량과 생성시간에 대한 교반과 비교반의 차이가 거의 없으며, 상대적으로 비교반의 경우, 첨가제를 통해 교반법과 유사한 성능을 구현할 수 있어 효과적이다.
- (6) 수용액의 용량 증가에 따른 교반과 비교반의 생성시간차이가 증가되는데 이것은 전열량의 차이에 기인되었을 가능성이 높은 것으로 전열량 실험을 통하여 확인하였다.

참고문헌

- (1) R. E. Roger & Yu Zhong, etc, 2005, "Gas Hydrate Storage Process for Natural Gas", GasTIPS Winter, pp.14~18
- (2) 권옥배, 신창훈 외, 2006, "가스 하이드레이트 산업시스템 실용화 현황 및 동향 분석", 신재생에너지학회지 논문 15, pp. 102~107
- (3) 김남진, 2006, "천연가스 고체화 수송을 위한 가스 하이드레이트 생성촉진에 대한 실험적 연구", 신재생에너지학회지 논문 14, pp.94~101
- (4) Kazuyoshi Watanabe, etc, 2005, "Surfactant Effects On Hydrate Formation In An Unstirred Gas/Liquid System: An Experimental Study Using HFC-32 And Sodium Dodecyl Sulfate", Chemical Engineering Science 60, pp.846~857