

Microimaging을 이용한 하이드레이트 생성 특성 연구

서 유탉¹⁾, Igor L. Moudrakovski²⁾, John A. Ripmeester²⁾, 서 동주¹⁾, 노 현석¹⁾,
정 운호¹⁾, 구 기영³⁾, 장 원진⁴⁾, 윤 왕래¹⁾*

Studies on gas hydrate formation characteristics using microimaging technique

Yutaek Seo, Igor L. Moudrakovski, John A. Ripmeester, Dong Joo Seo, Hyun-Seog Roh,
Un Ho Jung, Kee Young Koo, Wonjin Jang, Wang Lai Yoon

Key words : Natural gas(천연가스), gas hydrate(가스 하이드레이트), formation characteristics (생성 특성), NMR (핵자기 공명), microimaging (마이크로 이미징)

Abstract : 마이크로 이미징은 물 분자가 하이드레이트 구조로 전환되는 것을 미시적으로 관찰할 수 있다. 본 고에서는 메탄과 CO₂ 하이드레이트 생성 실험을 실리카 젤과 bulk water를 이용해 실시하면서 이를 마이크로 이미징으로 관찰한 결과를 제시하고자 한다. Bulk water에서 하이드레이트 shell에 의해 하이드레이트 생성 속도가 제한을 받는 반면, 실리카 젤에서는 미세 pore에서의 생성 특성이 매우 빠르게 진행되는 것으로 관찰되었다.

1. 서 론

천연가스를 다량으로 함유한 가스 하이드레이트 층이 전세계의 심해저 및 동토층에서 발견되면서, 미래 신에너지원으로 많은 관심을 끌고 있다. 그동안 가스 하이드레이트에 대한 연구는 물리 탐사 및 시추 관련 부분에서 많이 이루어져 왔으며, 기초 연구로서 물성 분석이 이루어졌다. 그러나, Gudmundsson 교수의 self-preservation effect 이론이 발표되면서 가스 하이드레이트를 천연가스 수송 및 저장 매체로 활용하고자 하는 연구가 활발히 진행되어지고 있다. 이러한 기술의 개발을 위해서는 가스 하이드레이트의 생성 및 해리, 안정 온도 영역 등에 대한 많은 연구가 필요하다. 상대적으로 많은 연구 결과가 발표된 하이드레이트 평형 데이터에 비해 가스 하이드레이트의 생성 특성에 대한 연구는 많이 이루어지지 못하였다. 그 이유는 가스 하이드레이트의 생성 특성이 예측하기 어렵고, 재현성 있는 데이터를 통해 이론으로 정립하는 것이 어려웠기 때문이다. 따라서 현재까지도 가스 하이드레이트의 생성 특성을 명확히 하기 위한 연구가 여러 분야에서 활발히 이루어지고 있다.

가스 하이드레이트의 생성 반응은 물 분자들의 격자 구조 형성 및 성장과 가스 분자들의 포집으로 설명할 수 있다. 분석 기술의 발전과 더불어 XRD 또는 NMR을 이용한 가스 하이드레이트 생성 현상 연구가 많이 진행되어왔지만 최근 자기 공명 마이크로 이미징 (magnetic resonance microimaging)을 이용한 가스 하이드레이트 생성 특성 연구가 캐나다 NRC의 Ripmeester 박사를 중심으로 이루어지고 있다. 마이크로 이미징은 하이드레이트의 생성 반응과 함께 물분자의 밀도가 사라지는 것을 NMR을 이용하여 관찰하면서 이미징화하는 것으로 반응기 내의 특정 위치를 시간대별로 관찰하면서 하이드레이트 생성 특성을 관찰할 수 있는 것이 장점이다.

다공성 매체의 pore에 분산되어 있는 물과 bulk 상태의 물에서는 하이드레이트 생성 특성이 다르다는 것이 열역학적 평형 연구에 의해 제시

1) 에너지기술연구원, 신에너지연구부
E-mail : wlyoon@kier.re.kr
Tel : (042) 860-3070 Fax : (042)860-3309
2) National Research Council of Canada
3) KAIST, 생명화학공학과
4) 충남대학교, 바이오응용화학과

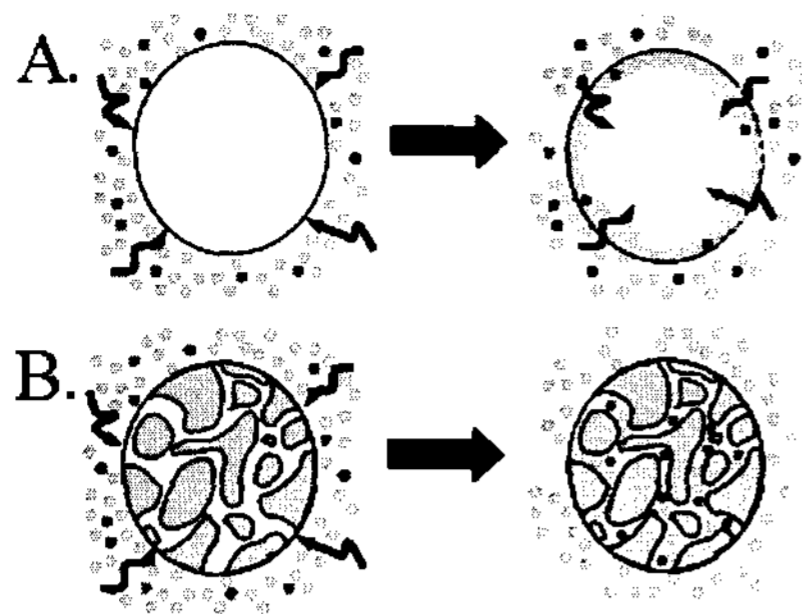


Fig. 1 A. hydrate formation in water particles, B. hydrate formation in silica gel pore

된다. 간략하게 다음의 Fig. 1과 같이 하이드레이트 생성 특성 차이를 설명할 수 있다. Fig. 2. A와 같은 Bulk 상태 물에서의 하이드레이트 생성 특성은 두가지 파라미터를 이용해 설명할 수 있는데, 계면에서의 nucleation 속도와 가스 분자의 전달 속도가 그것이다. 전달 속도는 물과 가스의 계면에 형성된 하이드레이트 shell을 가스 분자가 통과해 내부 물로 확산되는 속도와 관계가 있으며, 하이드레이트가 성장해 shell의 두께가 증가함에 따라 전달 속도가 감소하는 경향이 있다. 따라서 water particle의 크기가 크면 클수록 하이드레이트 생성에 전달 속도가 미치는 영향이 커지게 된다. Silica gel 등의 다공성 매체에 포집된 물은 내부 pore에 Fig. 2 B와 같이 넓게 분산되어 있으며, 가스 분자와의 접촉 면적, 가스 전달 특성 등이 bulk water와는 약간 다르다. 일반적으로 pore 내부로 전달된 가스 분자들이 하이드레이트 반응에 참여하며, pore 입구에 하이드레이트 shell과 같은 것이 생성되지 않는 것으로 알려져 있다.

본고에서는 실리카 젤 등의 다공성 매체에서의 이산화탄소 및 메탄 하이드레이트 생성 특성을 살펴보고, 물을 사용했을 때의 생성 특성과 비교한 결과를 통해 생성 특성 차이를 알아보려고 한다.

2. 실험 장치 및 방법

마이크로 이미징 실험은 Bruker DSX-400을 이용하여 실시되었다. 가스 하이드레이트를 생성시키기 위한 시료를 특별히 제작된 high pressure probe에 충전하고, 이를 NMR 내부에 삽입한후 가스 공급관을 연결하였다. NMR 실험은 single pulse acquisition program으로 실시하였으며, pulse는 150kHz spectral width와 6 μ s의 $\pi/2$ pulse를 이용하였다. 1H NMR microimaging은 probe의 특정 위치에 대하여 수평 또는 수직 slice를 관찰할 수 있으며, 본 연구에서는 250 μ m 두께의 single slice를

10*20mm 면적에 대하여 관찰하였다. 실험 중에는 slice의 위치를 바꾸어가면서 관찰하여 probe에 충전된 시료의 전환 과정을 살펴보았다. 온도는 Bruker BVT3000 온도 제어 유닛을 이용하여 제어했으며, 가압 펌프를 이용하여 원하는 압력을 맞추어주었다. 실험 장치의 개략도와 high pressure probe를 다음의 Fig. 2에 나타내었다.

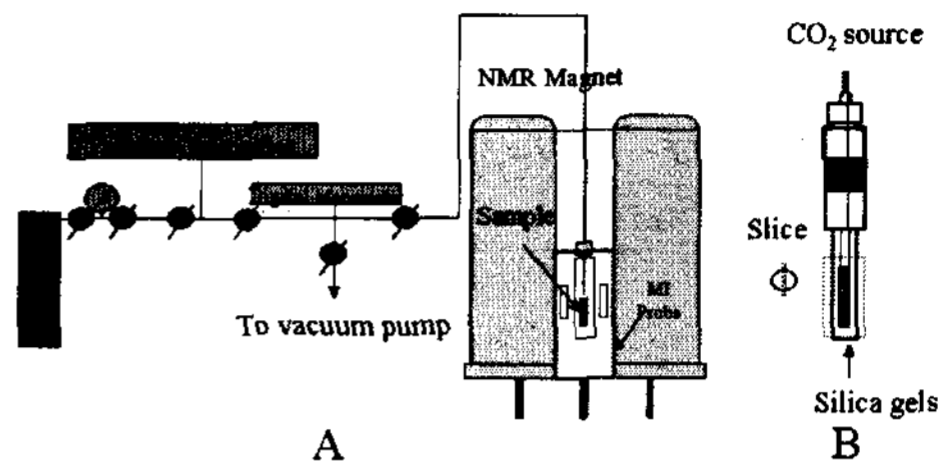


Fig. 2 A. schematics of experimental apparatus, B. high pressure probe

하이드레이트 제조는 bulk water와 silica gel에서 이루어졌다. Bulk water상을 구현하기 위해서는 ice particle을 이용하였다. 액체 질소에서 급냉시킨 구형의 얼음 입자를 sieve를 이용하여 일정한 크기로 거른후 probe에 충전하고, 273K에서 하이드레이트 생성 압력까지 올려 ice particle 표면에서 하이드레이트 shell이 어느 정도 생성되는 것을 유도한후 다시 온도를 원하는 온도인 276K까지 올려주었다. 이때 표면에 생성된 하이드레이트 shell로 인해 water drop이 그대로 유지되면서 하이드레이트 생성이 시작된다. Silica gel은 다공성 매체에서의 하이드레이트 제조를 관찰하기 위해 이용하였다. 두 종류의 silica gel을 이용하였으며, pore size는 각각 60Å (표면적 480m²/g, pore volume 1.15cm³/g)과 150Å (표면적 300m²/g, pore volume 0.75cm³/g) 이었다. Silica gel에 질량비로 1:1의 물을 넣은 후 ultrasonic bath에서 12시간 이상 sonication을 실시해 물이 pore 안으로 고르게 분포되도록 유도해주었다. 60Å의 silica gel (SG-60)과 150Å의 silica gel(SG-150)은 각각 probe에 적정량을 충전한후 ice particle과 마찬가지로 방법을 이용하여 하이드레이트 실험을 실시하였다. 단, silica gel자체가 물을 잘 함유하고 있기 때문에, 표면에 하이드레이트 shell을 만들 필요는 없었다.

하이드레이트 생성을 위한 가스로는 CO₂와 CH₄을 이용하였으며, 온도는 273K, 276K의 두 조건으로 정했고, 압력에 의한 영향을 보기 위해 같은 276K에서 압력을 420psi에서 530psi까지 증가시키면서 하이드레이트 생성 현상을 관찰하였다. CO₂ 하이드레이트 생성은 마이크로 이미징을 통

해 관찰이 용이하였지만, CH₄ 하이드레이트의 경우 기상 메탄과 물의 ¹H 신호 분리를 위해 deuterated CH₄이 필요한데 어려움이 있기 때문에 이미징 실험 대신 NMR ¹H 실험을 실시하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

Fig. 3은 CO₂ 하이드레이트 생성 과정을 마이크로 이미징을 통해 관찰한 것이다. 처음 세 개의 열은 표시된 시간에서의 slice에서 관찰되는 물의 proton density를 보여주고 있으며, 네 번째 열에서는 CO₂ 주입 전의 이미지와 주입 후의 이미지를 subtract 한 것으로 하이드레이트로 전환된 물의 양을 보여준다. 수소 결합을 하지 않은 물은 mobility가 우수하기 때문에 마이크로 이미징에서 매우 강한 신호를 내보내지만, 하이드레이트로 전환되는 경우 mobility가 급격히 떨어지고 spin-spin relaxation time이 짧아지기 때문에 이미지로 나타나지 않게된다. 이때 이미지의 intensity가 mobile water의 밀도에 직접적으로 연관되기 때문에, 하이드레이트로의 전환율을 이미지의 integration을 통해 알아낼수있다. 이미지의 integration은 이미지를 3~5개의 영역으로 분산해 실시하였으며, Fig. 4는 Fig. 3.에서의 이미지에 대해 integration을 실시한 결과를 보여준다. 선택 영역에서 integration을 실시한 결과는 normalized하여 그래프화 하였으며, Fig. 4의 같이 총 전환율을 표현할 수 있게 하였다. 이 그림을 통해 probe의 서로 다른 지역에서 전환율이 어떻게 달라지는지를 볼 수 있다. Fig. 3에 나타난 바와 같이 본 실험에서는 probe의 하부에서부터 하이드레이트 생성 현상이 관찰되었다. 이 점은 하부에서 probe를 저온으로 유지하기 위한 유체가 흐르면서 probe에 미세한 온도 구배를 형성했기 때문으로 보이며, 미세한 온도 구배에서도 생성 특성이 달라질 수 있다는 것을 보여준다.

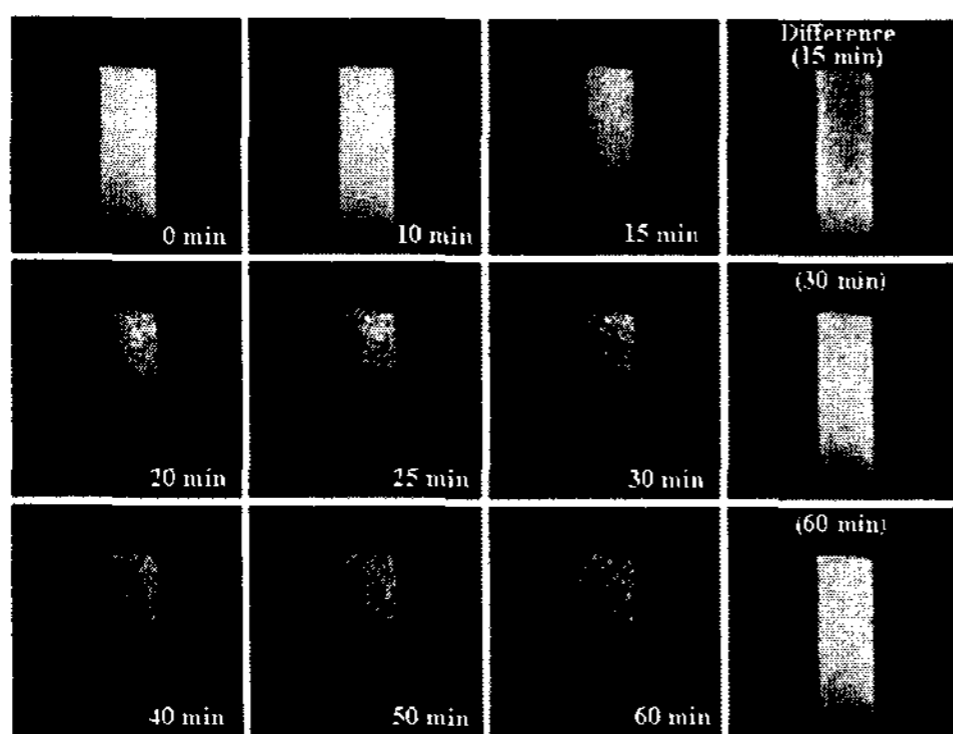


Fig. 3. ¹H micro imaging data for CO₂ hydrate formation in SG-150 at 273K, 460psi.

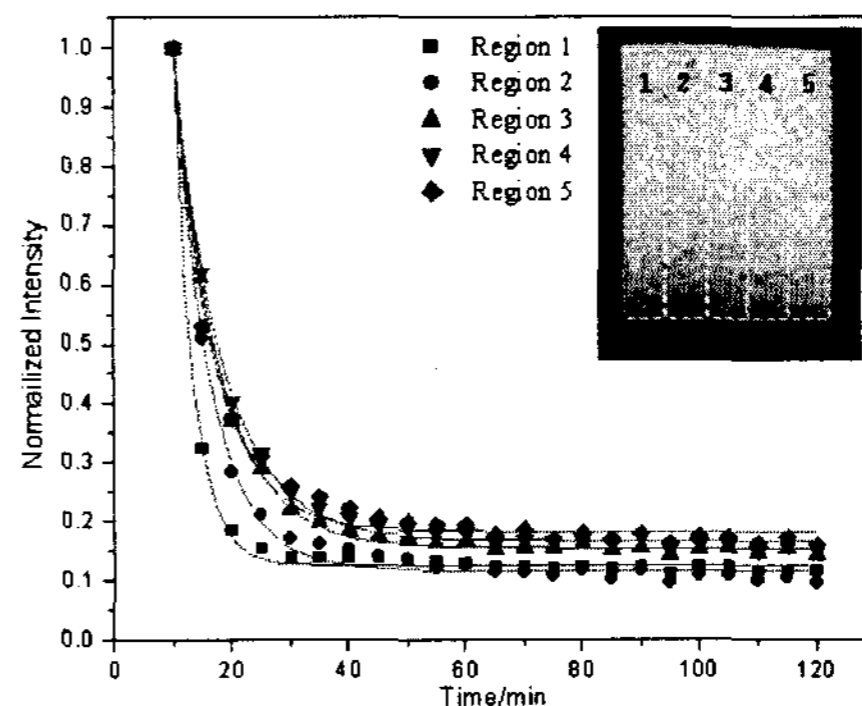


Fig. 4. Time dependence of the integrated intensities of the images of CO₂ hydrate formation in SG-150 at 273K, 460psi.

Fig. 3에서 볼수 있듯이 CO₂를 probe에 주입한 후 10분이 경과한 상태에서는 전체적으로 실리카 젤 pore에 전체적으로 물이 분산되어 있지만, 15분이 경과했을때는 이미 많은 지역에서 하이드레이트로 전환되어 이미지가 어둡게 변하는 것을 볼수 있다. Fig. 4를 통해 시간에 따른 하이드레이트 전환율을 볼수있다. 다섯개의 slice에서 메탄 전환율은 80.7%~87.3% 범위이며, 평균 전환율은 84.1%였다. 주목할 점은 84%의 전환율은 1시간 이내에 얻어졌으며, 전체 전환율의 90%까지는 하이드레이트 생성 시작 후 20분 이내에 도달했다는 것이다. 두가지 요인을 지적할 수 있는데, 첫 번째는 물의 미세하게 잘 분산되어 있다는 것이다. 실리카 젤에서 평균 pore size는 15nm이며 이렇게 미세하게 물이 분산되어 있기 때문에 gas와 물이 접촉할수있는 표면적이 상대적으로 넓다. 두 번째는 pore 벽면에 접한 water layer는 surface water로서 하이드레이트 생성 반응에 직접 참여하지 않는다는 것이다. 이 surface water를 통해 가스 분자들이 pore 내부로 이동할 것으로 예측되며, 따라서 surface와 떨어져있는 물은 하이드레이트로 전환되고 pore는 하이드레이트와 surface water로 채워지게 된다.

온도와 압력 변화가 하이드레이트 생성에 미치는 영향을 살펴보기 위해 Table 1과 같이 다양한 실험 조건에서 하이드레이트 생성 실험을 실시하였다. 실험 회수가 많지는 않지만 압력이 주는 영향은 크지 않다는 것을 볼 수 있으며, 온도의 증가는 생성 속도를 느리게 하고 전환율도 감소시켰음을 알 수 있다. CO₂ 하이드레이트 생성 특성을 비교하기 위해 bulk water에서의 하이드레이트 생성 실험을 상기한 바와 같이 실시하였다. 그 결과 하이드레이트 전환율은 90% 이상으로 매우 높

Table 1. Formation of CO₂ hydrate in the pores of SG-150 and in bulk water at different experimental conditions

T (K)	P (psi)	k ₁ (min ⁻¹)	Induction time (min)	conversion ratio (%)
SG-150				
273	460	0.185	5	86
276	500	0.054	45	49
278	530	0.051	410	42
bulk water				
276	500	0.0088	200	92

지만, 생성 속도가 매우 느린 것을 볼 수 있다. 90%의 전환율에 도달하기까지는 20시간 이상이 소요되었으며, induction time도 200분으로 실리카 젤을 사용했을 때의 5~45분에 비해 매우 길었다. 앞서 설명한바와 같이 물과 기상 사이 표면에 형성된 하이드레이트 shell이 가스 분자의 확산을 저해하기 때문으로 예측된다.

메탄 하이드레이트의 생성은 CO₂ 하이드레이트에서와 마찬가지로 bulk water와 매우 다른 특성을 보여준다. Fig 5와 Table 2는 메탄 하이드레이트 생성 시 ¹H NMR signal의 변화와 생성 특성을 보여주고 있다. SG-150과 SG-60에서의 하이드레이트 생성 특성을 비교한 결과 SG-60에서 전환 속도가 더 빠르며, induction time도 낮은 것을 볼 수 있다. 단 전환율은 SG-150이 81%로 52%의 SG-60보다 높은 것을 볼 수 있는데, 이렇게 전환율이 높고 생성 속도가 느린 것은 실리카 젤 pore에 분산된 물의 특성이 bulk water와 유사해지기 때문으로 예측된다. 그러나 bulk water에서의 메탄 하이드레이트 생성 특성과 비교해보면 Table 1에서 볼 수 있듯이 생성 속도가 매우 차이가 나는 것을 볼 수 있다. 따라서 생성 속도는 물이 미세하게 분산되어 있는 실리카 젤에서 매우 빠르게 유도할 수 있다는 것을 확인할 수 있었으며, 전환율을 최대한 올리기 위한 추가적인 연구가 필요하다고 할 수 있다.

4. 결론

NMR을 이용한 마이크로 이미징 실험을 통해 메탄과 CO₂ 하이드레이트의 생성 특성을 실리카 젤과 bulk water에서 살펴보았다. 실리카 젤에서는 bulk water에서와 다르게 induction time과 전환 속도가 매우 빨랐으며, 이것은 pore에서의 생성 특성이 bulk water와는 다르기 때문으로 예측된다. 이렇게 pore에서의 빠른 생성 특성은 하이드레이트 응용 기술에 유용하게 이용될 것으로 보인다.

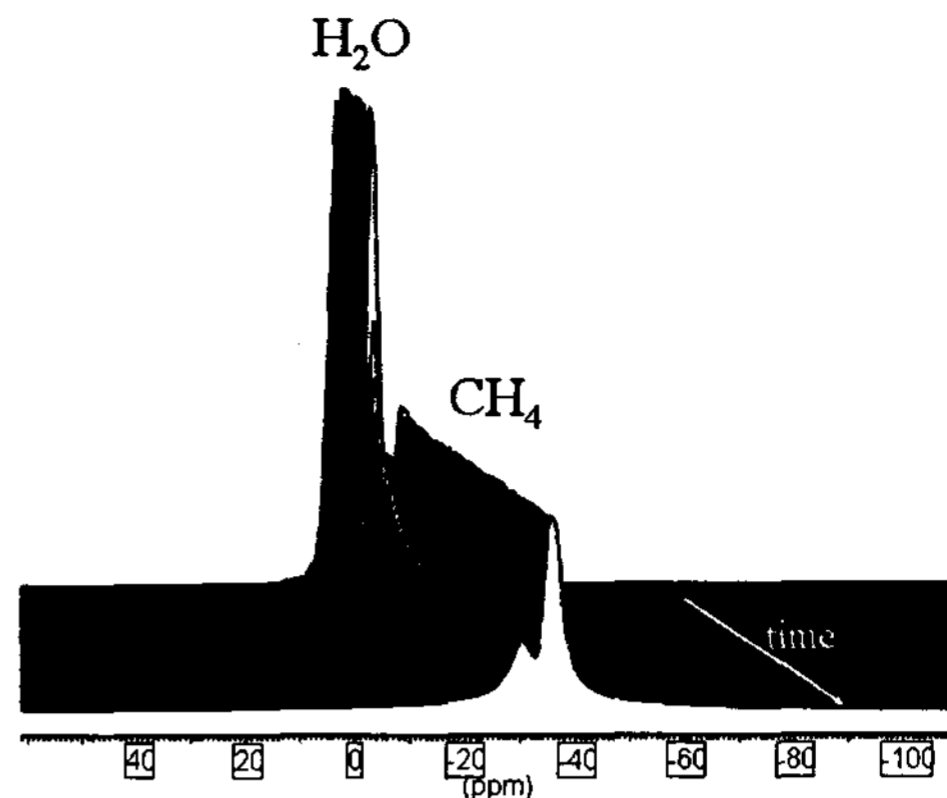


Fig. 5. Evolution of ¹H NMR spectra in water/SG-150 system at 276K, 2100 psi.

Table 2. Formation of CH₄ hydrate in the pores of SG-150, SG-60 and in bulk water at different experimental conditions

T (K)	P (psi)	k ₁ (min ⁻¹)	Induction time (min)	conversion ratio (%)
SG-150				
276	2100	0.05	90	81
SG-60				
276	2100	0.18	5	52
bulk water				
276	2360	0.0006	30	60

후기

본 연구는 산업자원부가 주관하고 에너지관리공단 지원한 에너지·자원 기술개발 사업의 수행결과입니다.

References

- [1] Seo, Y.T.; Moukdrakovski, I. L.; Ripmeester, J. A.; Lee, J. W.; H. Lee, 2005, "Efficient Recovery of CO₂ from flue gas by clathrate hydrate formation in porous silica gels", Environ. Sci. Technol., Vol. 39, 2316-2319.