

NGH 수송기술 개발을 위한 주요 인자별 제조특성 실험 연구

김 유나¹⁾, 신 창훈²⁾, 한 정민²⁾, 신 광식²⁾, 김 병주³⁾, 이 정환²⁾

An Experimental Investigation on Effects of Gas Hydrate Formation Factors For NGH Transport Technology Development

Youna Kim, Changhoon Shin, Jeongmin Han, Kwangsik Shin, Byoungjoo Kim, Jeonghwan Lee

Key words : Gas Hydrate(가스하이드레이트), Gas Hydrate Formation(가스하이드레이트 제조),
Unstirred System(비교반 시스템), Surfactant(첨가제), Agitation(교반기)

Abstract : Gas hydrate has a unique property that can store a large volume of gas in water as a solid form. Even though investigations for natural gas storage technology have been carried out for several decades, there are still a lot of unsolved problems due to complex formation process, low formation speed, high energy consumption and so on. So, lots of experiments were conducted to overcome these weaknesses and to develop artificial NGH formation technology applicable to industrial-scale storage and commercial transport. In this study, some series of experiments were performed to analyze both stirred and unstirred system especially about the influences of several gas hydrate formation factors such as agitation speed, system temperature, SDS concentration, etc. As a result, optimum range of SDS concentration and temperature that could enhance the storage capacity and shorten the formation time were found. And it is obviously presented that SDS such a kind of surfactant promotes gas hydrate formation dramatically and the quantity of stored gas are proportional to agitation speed in stirred system.

1. 서론

가스하이드레이트는 얼음 형태의 결정질, 일명 “불타는 얼음”으로 잘 알려져 있다. 비화학량론적 격자상 화합물로 메탄이나 에탄 같은 가벼운 기체가 높은 압력과 낮은 온도에서 물과 접촉할 때 형성되는 것이다.[1] 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. 가스 하이드레이트는 180배에 달하는 높은 가스 저장 능력이거나 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 가스 접촉면적의 확장과 혼합의 촉진을 통하여

대량의 천연가스를 비교적 짧은 시간 동안 높은 집적효율로 가스하이드레이트를 제조해 낼 수 있다고 보고 되고 있다. 교반법은 생성속도와 효율 면에서 우수한 반면, 교반기를 작동할 경우 동력 소모가 적지 않고 교반기 자체에서 발생할 수 있는 열이 가스하이드레이트 생성 시 전달될 수 있어 생성율을 떨어뜨리기 때문에 최근에 들어, 상업적 생산을 위한 비교반 시스템에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 본 연구에서는 교반과 비교반 시스템을 이용하여 하이드레이트 생성특성 및 주요 인자에 따른 영향을 비교·검토하여 가스하이드레이트 영향 인자 구분과 최적 형성 조건의 도출을 시도하고자 한다. 궁극적으로 NGH 대량생산과 수송적용 가능성을 알아보하고자 한다.

- 1) 한국가스공사 연구개발원
E-mail : youna81@freechal.com
Tel : (031)400-7547 Fax : (031)416-9014
- 2) 한국가스공사 연구개발원
- 3) 한국가스공사

2. 실험장치 및 조건

Fig. 1은 본 연구를 위해서 제작된 가스하이드레이트 제조 장치의 개략도(Schematic diagram)이다. 가스하이드레이트의 생성 실험조건은 물 150 ml, 압력 6.86 MPa을 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 가스압축기로 가압하여 공급하였고 미세 압력 조절은 고압 레귤레이터를 설치하여 조정하였다. 반응기 내의 잔류 가스를 제거하고 진공 상태를 만들어주기 위해 진공펌프를 설치하였다. 공급되는 가스의 양을 측정하기 위하여 질량유량계(Mass Flow Meter, MFM)를 설치하였고 그 후단에 압력계를 설치하여 공급가스 압력을 측정하였다. 반응기 내의 온도변화를 최소화하고 일정한 온도로 유지시키기 위해 항온장치를 설치하는데 반응기 내의 온도는 항온조와 가열기를 통하여 흐르는 냉매(물:에틸렌글리콜=6:4)를 항온장치로 보내어 일정한 온도를 유지하도록 PID Tuning 하였다. 반응기 외부를 냉각 자켓으로 감싸 반응기를 일정한 온도로 냉각, 유지되도록 하였다. 가스하이드레이트 평형 실험을 위한 반응기는 고압반응기로서 총 부피는 1000 ml이고 부식을 방지하기 위하여 스테인리스 스틸로 제작하였다. 하이드레이트 생성을 촉진시키기 위하여 마그네틱 드라이브로 조정되는 교반기를 설치하였고 반응기 내부 압력과 온도를 측정하기 위하여 압력 센서와 온도 센서를 설치하였다. 시간에 따른 온도와 유량, 압력이 컴퓨터로 저장되며 변화 그래프를 볼 수 있다.

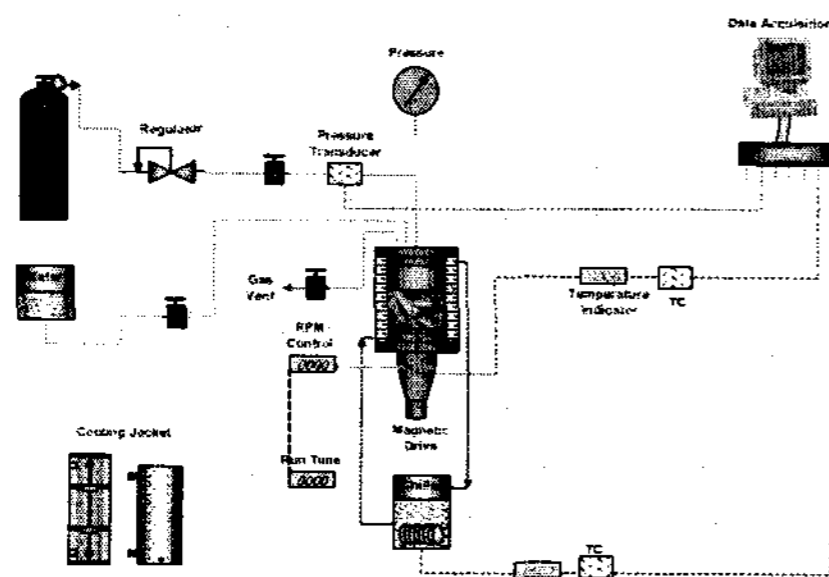


Fig. 1 Schematic Diagram

3. 인자별 가스하이드레이트 제조특성

3.1 시스템 온도

하이드레이트를 생성에 있어서, 온도는 하이

드레이트 상평형에 직접적으로 영향을 주는 기본적인 요소이다. 하이드레이트 생성반응의 기준 상태량이 되며 특히 과냉각도(평형온도와 실험온도의 차)는 유도지체시간이나 가스 저장능력에 영향을 주기 때문에 중요한 요소이다. 본 실험에서는 교반과 비교반 시스템에서 이러한 시스템온도에 따른 하이드레이트 형성 특성을 검토하고 하이드레이트 생성 시 냉각도 영향을 살펴보고자 한다.

3.1.1 온도별 GH 제조특성

Fig. 2(a)는 교반시스템 온도별 누적가스양을 나타낸 것이다. SDS 250 ppm의 용액으로 시스템 온도 1.5, 3.5, 5.0, 7.0 °C의 네 가지 조건에서 400 rpm회전으로 고정하여 실험하였다. 소비된 가스량과 유도지체시간(Induction time)을 고려하였을 때 시스템 온도 3.5 °C일 때, 즉 실험조건인 6.86 MPa에서의 평형온도인 9.87 °C을 기준으로 약 6.37 °C의 과냉각도에서 최적의 값을 보인다. 실험의 조건 중 최저온도와 최고온도의 경우 가스 포집량이 상대적으로 적게 나타나는데 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. 또한, 시스템온도가 낮을수록 누적가스그래프의 기울기가 가파르게 나타나는데, 이는 냉각도가 클수록 하이드레이트 생성율이 촉진되는 것에 따른 것으로 판단된다.

Fig. 2(b)는 비교반시스템 온도별 누적가스양을 나타낸 것이다. SDS 250 ppm 수용액으로 최초 가스하이드레이트 형성온도 검토와 온도에 따른 생성특성 및 영향 검토를 위하여 1.5, 3.5, 5.0, 7.0 °C의 네 가지 경우에 대한 실험을 수행하였다. 소비된 가스의 누적 양 측면에서는 5°C의 경우가 최대이고, 가스 누적 양과 유도지체시간을 고려하였을 때는 시스템 온도 3.5°C가 최적인 것으로 실험 결과 나타났다. 교반 시스템과 마찬가지로 시스템 온도의 저하에 따라 반응시간이 단축되는 경향을 보인다.

교반, 비교반 방법 모두에서 생성성능이 최대인 적정온도가 존재함을 그림에서 확인할 수 있다. 즉, 적정 온도에 도달되지 전까지는 가스하이드레이트의 생성량이 증대되나 적정 온도에 도달된 이후에는 생성량이 감소되는 특성을 보이고 있다. 이 때, 낮은 설정온도에 대하여 생성시간은 비례하여 감소하는 경향을 나타내는 것을 아울러 관찰할 수 있다. 따라서 과냉도의 증가가 다소의 생성시간 단축에 기여될 수 있음을 확인할 수 있다. 또한 최종적으로 누적된 가스량은 실험결과 교반·비교반 시스템에서 비슷하게 나타나는데

이는 소비되는 가스량이 시스템 타입의 영향을 받지 않는다는 것을 알 수 있는 결과다.

비교반과 교반 시스템의 큰 차이는 그래프에서도 확인할 수 있듯이 반응시간 및 유도시간의 차이다. 교반 시스템의 경우 반응이 약 30분 내로 끝나는데 반해 비교반 시스템의 경우 높은 시스템 온도에서는 반응시간이 100분을 초과하고 있다. 이는 비교반 시스템의 경우 반응기 내 열전달이 원활하지 못해 반응이 늦어지는 것으로 판단된다. 또한 교반기가 가스하이드레이트 생성을 촉진시켜 반응 시간을 상당량 단축시킨다는 것을 확인할 수 있다. 그러나 교반기를 가동시키는데 많은 에너지와 자본이 요구되므로 경제성 측면에서 비교반 시스템과 비교 분석이 반드시 필요하다.

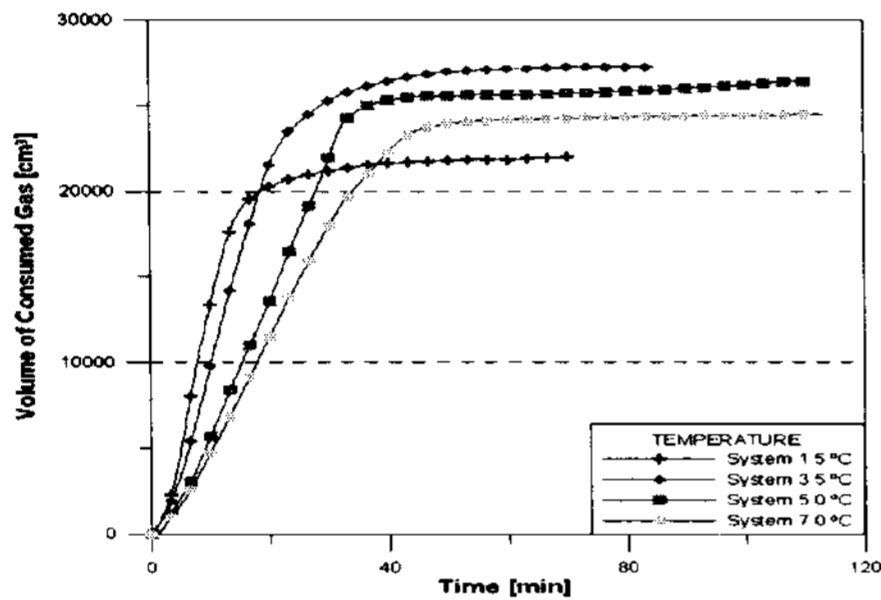


Fig. 2(a) Cumulative gas in stirred system

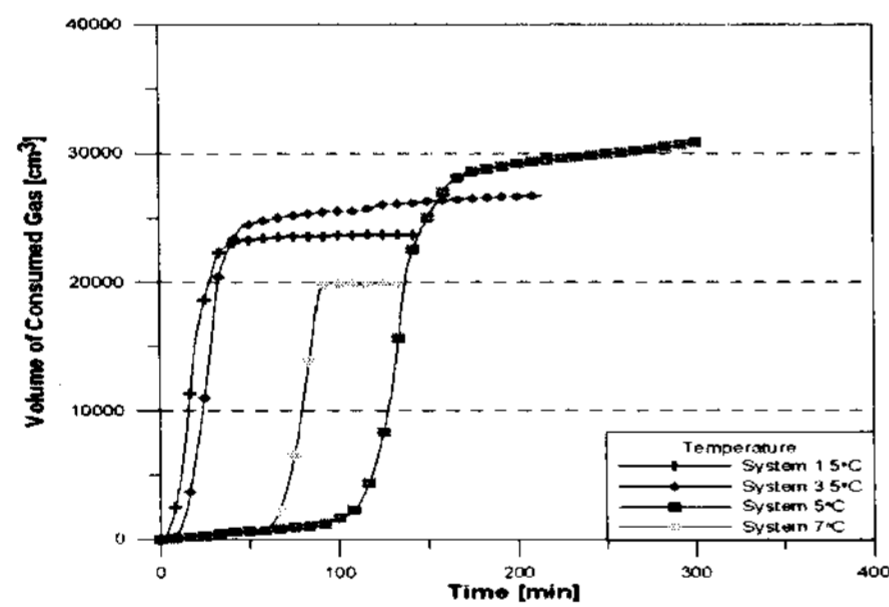


Fig. 2(b) Cumulative gas in unstirred system

3.2 첨가제

가스하이드레이트 생성실험에서, 첨가제를 넣을 경우 첨가제가 없을 때보다 몇 백배 빠른 속도로 생성이 촉진되는 것으로 알려져 있다. 또한, 비교반 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.

3.2.1 첨가제 농도별 GH 제조특성

Fig. 3(a)은 교반 시스템에서의 SDS농도별 누적가스량을 나타내고 있다. 이 때 실험은 시스템 온도 3.5°C, 400 rpm, SDS 농도범위는 0, 30, 90, 150, 250 ppm으로 구분하였다. 그래프를 살펴보면 SDS를 첨가하지 않았을 때보다 첨가했을 때 3.5배가량의 누적가스량을 기록하고 있다. 즉, SDS 농도가 높아질수록 유도시간이 짧아지고 생성반응속도가 빠름을 알 수 있다. 음이온 첨가제인 SDS는 전반적으로 가스하이드레이트 생성율을 높여 촉진제(Promoter)로서의 역할을 하는 것으로 알려져 있는데[2] 본 실험에서도 이와 같은 효과를 확인할 수 있었다. 또한 교반 시 최적의 SDS 농도가 150 ~ 250 ppm이라는 결론을 얻었다.

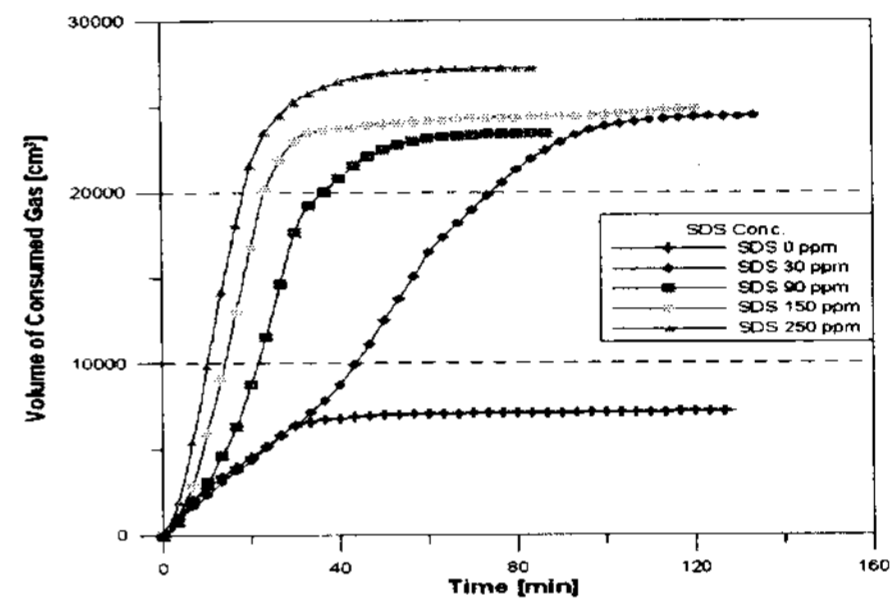


Fig. 3(a) Cumulative gas in stirred system

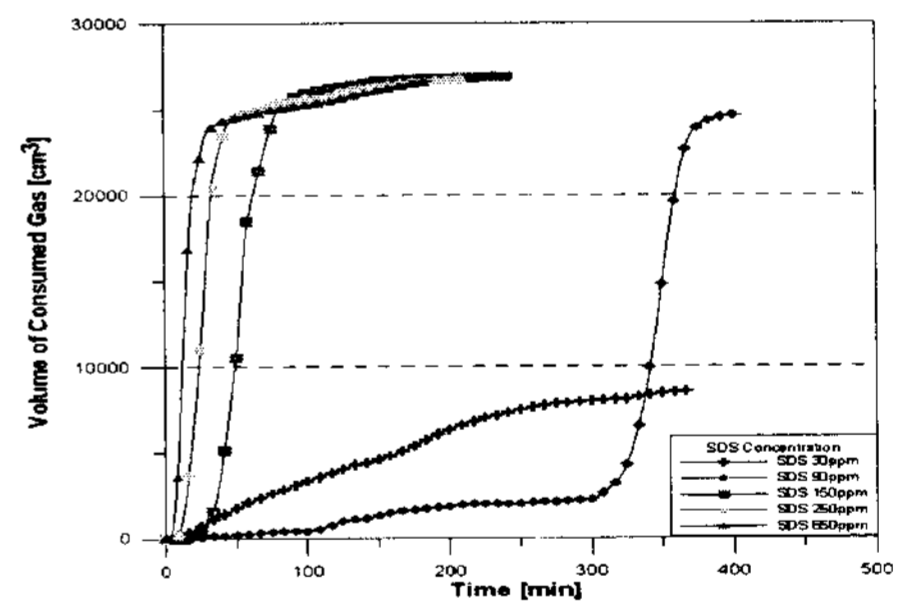


Fig. 3(b) Cumulative gas in unstirred system

Fig. 3(b)은 비교반 시스템에서 각 SDS농도에 따른 누적가스량을 비교 도시한 그래프이다. 시스템 온도 3.5°C, SDS 농도범위는 30, 90, 150, 250, 650 ppm으로 하였다. 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.

교반법과 비교반법 두 경우 모두에서 SDS 첨가제의 사용에 따른 성능 향상이 크게 나타나고 있음을 볼 수 있다. 실제 교반기의 구동 여부와 무관하게 SDS 첨가제의 사용은 하이드레이트 생성량의 측면에서 사용되지 않은 경우에 비해 2~3배에 달하는 상당한 효율증가를 초래하였다. 따라서 상업화와 교반법의 대처방안으로 SDS 등 첨가제의 사용은 생성량(효율) 측면에서는 필수적인 것으로 판단된다. 아울러, 적정 농도 이상의 경우 교반·비교반 시스템에서 반응 시간이나 가스 저장량에 차이가 없으므로 가스하이드레이트 제조 시 SDS첨가제를 이용한 비교반 시스템의 교반 시스템 대체가 유효한 것으로 사료된다.

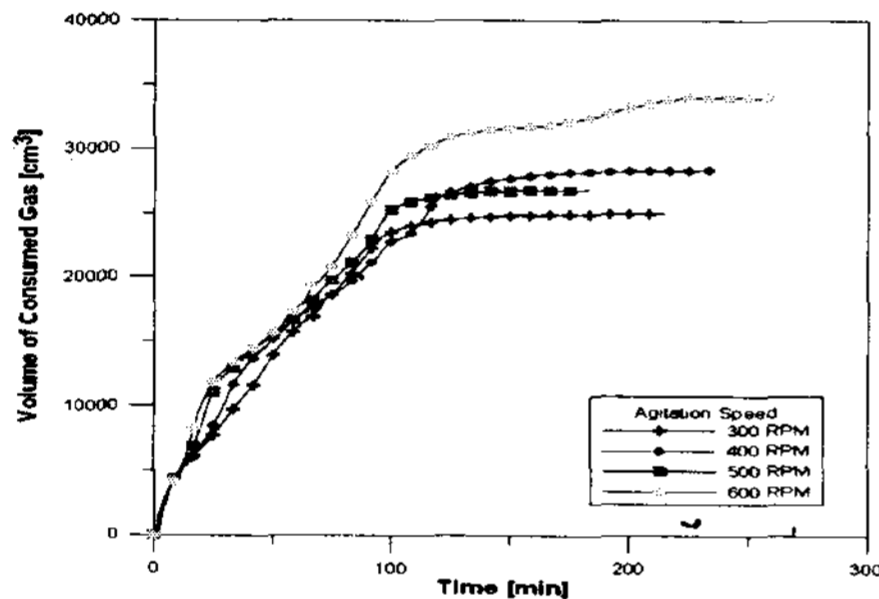


Fig. 4 Changes of cumulative gas in different agitation speed

3.3 교반기 효과

3.3.1 교반기 구동 속도에 따른 특성

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 소비되는 가스량은 대체로 비례하는 것으로 나타났다. 특히 600 rpm에서 높은 가스 소비를 보이는데 300rpm에 비해 약 10000 cm³의 가스가 더 주입되었다. 이 양은 300rpm 실험 누적가스량에 비해 약 40%증가된 수치다. 대체로 교반 속도가 증가됨에 따라 시간 대비 소비 가스량의 기울기가 가파르게 나타나지만 네 경우의 유도시간은 큰 차이를 보이지 않아, 교반기의 회전속도가 생성 반응속도에 큰 영향을 주지 않는 것으로 판단된다. 교반기가 회전하는 동안에는 하이드레이트 형성이 활발하여 그래프의 기울기도 가파른 양상을 나타내나, 일정시간이 경과하여 하이드레이트의 물-가스 계면 사이에 필름이 형성되어서 얼음 같은 단단한 구조가 갖추어지면 교

반기는 더 이상 회전하지 못하고 멈추는데 이 시간 이후에는 가스 포집이 더디어 누적가스그래프 기울기가 완만함을 볼 수 있다. 교반속도 600 rpm 이상의 경우 마그네틱 드라이브 내에 열을 발생시켜 반응기의 온도를 불안정하게 할뿐만 아니라 불필요한 동력이 소모되는 것으로 판단되어 실험 결과에 반영하지 않았다.

4. 결론

본 연구에서는 가스하이드레이트의 대용량 고속 제조 기술과 공정의 개발을 위해 교반 및 비교반 시스템을 대상으로 시스템 온도조건, SDS 첨가제 농도 및 교반기 구동속도 등 주요 인자에 따른 생성특성과 성능에 대한 실험적 검토를 실시하여, 최적 시스템 온도, 교반 속도 및 첨가제 SDS농도 등을 도출하고 각 인자에 따른 생성특성과 성능을 비교 검토하였다.

가스 저장량을 3배가량 높이는 첨가제의 영향이 가장 두드러졌으며, 도출된 최적 SDS 농도 조건에서 교반·비교반 시스템의 유도 시간 차이가 거의 없고 가스하이드레이트 생성효율이 가장 좋은 것으로 나타났다. 교반속도 측면에서는 실험조건 범위에서 교반속도와 생성성능이 비례하여 증가하는 경향을 나타냈으나 교반기의 구동은 용량 증가에 따른 한계가 여전히 있어 이를 대체할 수 있는 방안이 절실하다. 온도 조건의 경우, 높은 온도에서는 교반·비교반 시스템의 형성 양상에 차이를 보이지만 대체적으로 특정한 온도(3.5℃)에서 최적 생성성능을 나타냈다. 결과적으로 첨가제를 사용한 비교반 시스템은 교반 시스템과 비교해 포집되는 최종가스량의 차이가 거의 없어 교반 시스템을 대신할 대체공정으로써의 가능성이 높음을 확인하였다. 다만 여전히 생성반응의 안정성과 생성시간 측면에서 교반법이 우수하며, 비교반 첨가제법의 상업적 적용을 위해서는 이러한 생성시간의 단축과 반응의 안정성을 도모할 수 있는 방안에 대한 추가적인 연구가 절실하다.

References

- [1] C.S. Zhang, S. S. Fan, D. Q. Liang, K. H. Guo, 2004. "Effect of Additives on Formation of Natural Gas Hydrate", Fuel 83, 2115-2121
- [2] UĞUR KARAASLAN, MAHMUT PARLAKTUNA, 2000. "Effect of Surfactants on Hydrate Formation Rate", Vol. 912, 735-743, Annals of The New York Academy of Sciences
- [3] Y. Zhong, R. E. Rogers, 2000. "Surfactant Effect on Gas Hydrate Formation", Chemical Engineering Science 55, 4175-4187