

# 메탄 하이드레이트 생성촉진을 위한 노즐 분사효과 연구

김남진\*, 천원기\*\*

\*제주대학교 에너지공학과(jnkim@cheju.ac.kr, \*\*제주대학교 에너지공학과(wgchun@cheju.ac.kr)

## Nozzle Effect for the Formation Enhancement of Methane Hydrate

Kim, Nam-Jin\*, Chun, Won-Gee\*\*

\*Dept. of Nuclear & Energy Engineering, Cheju National University(jnkim@cheju.ac.kr)

\*\*Dept. of Nuclear & Energy Engineering, Cheju National University(wgchun@cheju.ac.kr)

### Abstract

Methane hydrate is crystalline ice-like compounds which consist of methane gas of 99% and over, and the estimated amount of gas contained in hydrates is about 1 trillion carbon Ton. Therefore, they have the potential for being a significant source for natural gas, and  $1\text{m}^3$  solid hydrates contain up to  $172\text{Nm}^3$  of methane gas, depending on the pressure and temperature of production. Such large volumes make natural gas hydrates can be used to store and transport natural gas. In this study, the tests were performed on the formation of methane hydrate by a nozzle. The result showed that utilizing nozzles dramatically reduces the time in hydrate formation, the pressure after the injection is decreased to be approximately 90% of experimental pressure, and gas consumption is higher about 3 times than that of subcooling test.

Keywords : 메탄 하이드레이트(Methane hydrate), 천연가스(Natural gas), 수송(Transportation), 저장(Storage), 노즐(Nozzle)

### 1. 서 론

천연가스를 대체하며 21세기 신 에너지원으로 기대되고 있는 메탄 하이드레이트가 주목을 받게 된 것은 1930년대 시베리아의 화학 플랜트에서 고압의 천연가스 수송용 파이프라인이 막히는 사고가 빈번하게 발생하여 그 원인을 조사한 결과, 파이프 내에서 가스와의

물이 결합하여 하이드레이트를 형성하고, 그것이 파이프의 내벽에 부착되어 파이프를 막고 있다는 것으로 밝혀지면서 메탄 하이드레이트가 주목을 받게 되었다.<sup>1)</sup> 메탄 하이드레이트는 태평양과 대서양의 대륙사면 및 대륙붕, 남극대륙의 주변해역 등지에서 그 분포가 확인되었으며, 매장량은 1조 탄소톤 이상으로 화석연료의 매장량이 5천억 탄소톤, 대

투고일자 : 2008년 10월 06일, 심사일자 : 2008년 10월 16일, 게재확정일자 : 2008년 12월 08일,  
교신저자 : 김남진(jnkim@cheju.ac.kr)

기중의 메탄가스가 3억 6천만 탄소톤임을 고려할 때 화석연료의 2배에 이르는 막대한 양이라고 보고하였다.<sup>2)3)</sup> 따라서 메탄 하이드레이트는 화석에너지를 대체할 수 있는 새로운

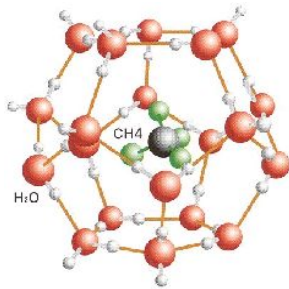


그림 1. 메탄 하이드레이트.



그림 2. 제조된 메탄 하이드레이트

에너지분야로 크게 주목을 받고 있다. 또한, 천연가스는 메탄이 주성분으로, 메탄 이외에 에탄, 프로판 등 약간의 경질 파라핀계 탄화수소가 함유되어 있다. 주성분인 메탄 1kg은 0℃, 1기압의 가스상태로 부피가 약 1.4 m<sup>3</sup>이지만 이것을 -162℃까지 냉각하여 액화시키면 0.0024 m<sup>3</sup>으로 부피가 약 1/600로 줄어든다. 따라서 산지에서 추출하여 정제한 천연

연가스를 장거리수송 또는 저장하려는 의도에서 액체상태로 변화시킨다. 그러나 LNG 수송선의 경우 화물탱크가 -163℃ 정도의 극저온에 충분히 견딜 수 있는 저온·인성 재료의 선택이 필수적이고, LNG의 비등점이 낮아 기화되기 쉬우므로 방열 시스템이 필요하다. 또한 누출시 선체강재를 과냉각, 취성화시켜 선체구조를 파손시키므로 누출된 LNG를 일정기간 동안 안전하게 격리할 수 있는 2차 방벽을 필요로 한다. 따라서 그 제작과정이 매우 까다롭고, 고도의 기술적 난이도와 안전성 및 신뢰성이 요구되기 때문에 새로운 수송방법을 필요로 하고 있다. 그 방법 중의 하나가 천연가스 하이드레이트를 이용하는 것이다. 메탄 하이드레이트란 그림 1과 같이 저온·고압의 조건에서 물분자로 이루어진 공동내로 메탄가스가 들어가 서로 물리적인 결합에 의하여 형성되는 그림 2와 같이 외관상 얼음과 비슷한 화합물이다. 메탄 하이드레이트의 경우 46개의 물분자에 8개의 메탄가스 분자가 포획된 구조로, 그 분자식은 CH<sub>4</sub>·5.75H<sub>2</sub>O이다. 따라서 메탄가스와 물의 이론적 용량비가 216:1로써, 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.<sup>4)5)</sup> 이는 1 m<sup>3</sup>의 물과 216 m<sup>3</sup>의 메탄가스가 반응하여 고체 하이드레이트를 만들 수 있다는 것이다. 만약 이와 같은 특징을 이용할 경우 메탄을 주성분으로 하는 천연가스를 물에 포집시켜 인공적으로 하이드레이트를 제조할 수 있기 때문에 천연가스 수송 및 저장의 수단으로써 활용할 수 있으며, 액화수송보다 18-24%의 비용절감이 이루어질 것으

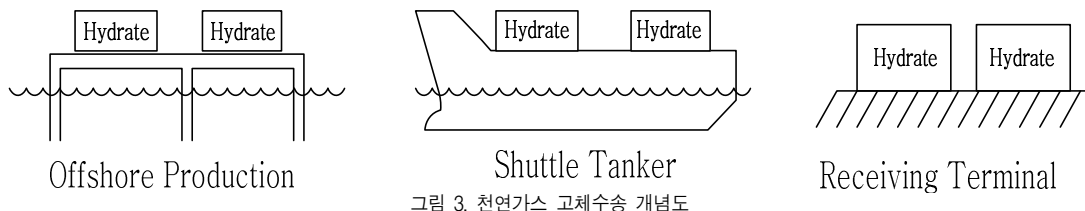


그림 3. 천연가스 고체수송 개념도

로 예상되어 진다.<sup>6)</sup> 하이드레이트를 이용한 천연가스 수송방법은 그림 3과 같다. 시추된 천연가스는 수송선 내에 설치된 장치에 의해서 하이드레이트로 제조되어 0°C 부근의 온도에서 인수기지까지 수송된다. 이후 수송선

만들며 가스 충전율도 증가시킬 수 있는 방법으로 가스에 물을 분무하여 가스와 물의 접촉 면적을 높여주기 위해서 자체 제작한 고압용 분사노즐을 이용하여 메탄가스와 물이 반응할 때 그 효과를 입증하고자 한다.

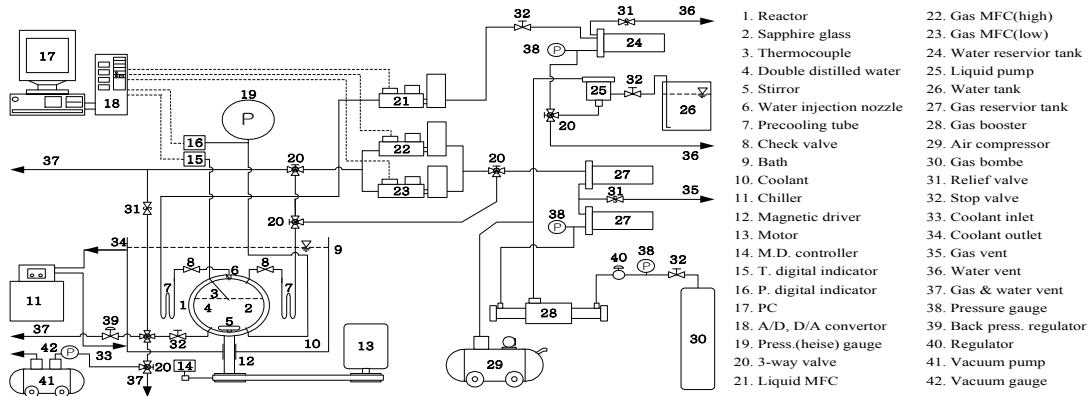


그림 4. 실험장치 개략도

은 하이드레이트 제조에 필요한 물을 실고 혹은 바닷물을 이용할 경우 빈 수송선으로 가스 전까지 이동하게 된다. 그러므로 액화장비가 필요치 않고 수송선만 정박할 수 있는 곳이라면 어느 장소에서도 이용할 수 있기 때문에 액화시설을 설치할 수 없는 장소에서도 천연가스를 개발하여 수송할 수 있다는 장점을 가지고 있다. 메탄 하이드레이트 생성은 물과 메탄가스의 접촉에 의해 이루어지기 때문에 계면에서는 원활한 물질전달이 발생하여야 하는데 노르웨이 NTNU (Norwegian University of Science and Technology)와 Aker Kvaerner Eng.에서는 기존 CSTR (Continuous Stirred Tank Reactor) 반응기를 이용한 생성 방법을 제시하고 있으며, 일본의 Mitsui, JFE, Mitsubishi Heavy Industry에서는 기포/교반/물분사 반응기를 이용한 방법을 제시하고 있다.<sup>7)</sup> 그러나, 메탄 하이드레이트를 인공적으로 만들 경우 물과 가스의 반응율이 낮아 하이드레이트 생성시간이 상당히 길고 가스 용해율이 낮다. 따라서 본 연구에서는 하이드레이트를 빨리

## 2. 실험장치

그림 4는 본 연구를 위한 실험장치의 개략도이다. 600ml의 반응기(1)와 1.5 l의 보조탱크 3개(24, 27)는 SUS316을 사용하여 30 MPa의 고압과 부식 등에 대비할 수 있도록 제작되었다. 또한 반응기가 고압에서 작동하는 점을 고려하여 유입되는 가스와 물의 역류를 방지하기 위해서 반응기에 연결된 튜브의 후단에 체크밸브(8)를 설치하였으며, 가시화를 위해서 반응기의 전·후면에 직경 80 mm의 사파이어 글라스(2)를 부착하였다. 그리고 반응기 내로 들어오는 메탄가스와 물은 열전달이 충분히 이루어지도록 튜브(7)의 길이를 2 m 이상 확보하였다. Mass Flow Controller (이하 MFC, Bronk-horst Hi-tech Co.)의 경우, 가스 고유량용(22, 0-60 l/min)과 저유량용(23, 0-1,500ml/min), 액체용(21, 0-1,000g/hr)으로 설치하였으며, 실험압력의 97-98%까지는 가스 고유량용 MFC (22)로 나머지 2-3%는 가스 저유량용 MFC(23)를 작동시킴으로써 고유량

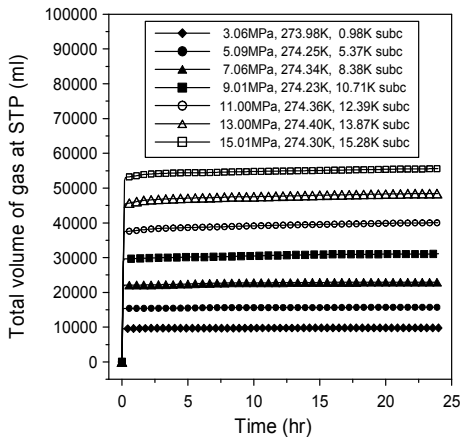


그림 5. 총 가스 주입량

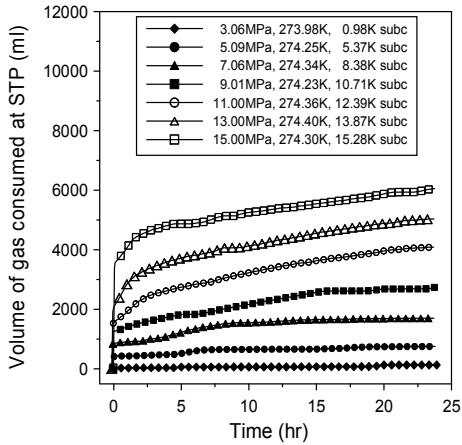


그림 6. 과냉도 실험에 따른 가스소모량

이 유입되어 발생할 수 있는 초과압력을 줄여 실험의 정밀도를 높일 수 있도록 설계되었다. 압력측정의 경우 오차범위 0.25% 미만의 아날로그 방식인 Heise 압력계(19, 0-350 kgf/cm<sup>2</sup>, Heise Co.)와 디지털 지시계(16, Sensys Co., M/N: SC100)를 사용하였고, 온도측정의 경우 1/32 인치 T-타입 열전대(3, OMEGA Co.)와 디지털 지시계(15, Yokogawa Co., M/N:UM330E)를 사용하였다. 또한 반응물질로는 이차 증류수와 99.99%의 메탄가스(30, Quadren Cryogenic Co., 47ℓ)를 사용하였다. 그리고 매 10초단위로 압력, 온도, 유량 등의 데이터를 읽어 PC(17)에 저장하도록 하였다.



(a) 8.38K(7.06MPa, 274.34K)



(b) 15.28K(15.00MPa, 274.30K)

그림 7. 과냉도 실험 시작 1시간 후의 하이드레이트 생성 비교

### 3. 실험방법 및 결과

모든 실험이 일관성을 갖기 위해서 같은 시간동안 진공펌프(41)를 이용하여 반응기 내의 잔류가스를 제거하였다. 또한, 증류수는 액상펌프(25)를 이용하여 보조탱크(24)에 19 MPa로 가압시켜 반응기에 300 ml를 넣어준 후 반응기의 온도가 실험온도에 도달할 때까지 방치하였다.

#### 3.1 과냉도에 따른 메탄가스 소모량 측정 실험

반응기(1)를 분해한 후 압축기(29)의 고압 공기를 이용해 이물질 제거 후 조립한다. 진공펌프(41)를 이용하여 반응기 내부의 잔류가스를 뽑아내고 진공계(42)를 통해 진공도를 확인한 후 보조탱크(26) 내에 있는 이차증류수를 액상펌프(25)를 이용해서 반응기 내에 300ml가량 넣어준다. 반응기를 고

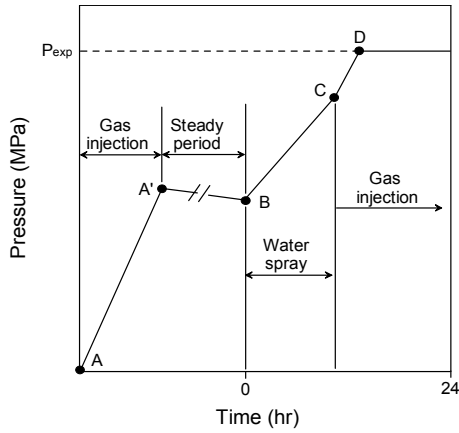
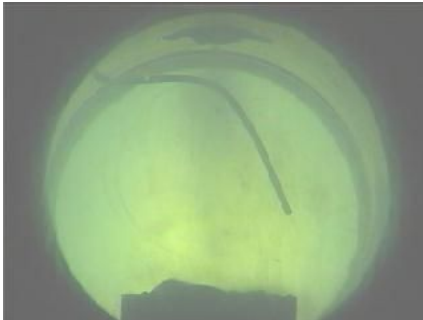
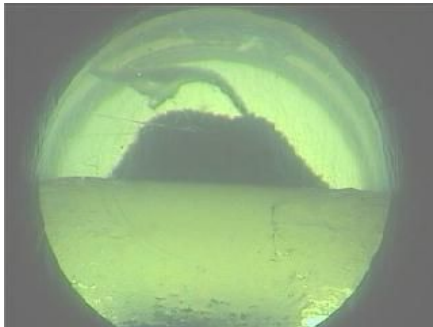


그림 8. 물분사 실험방법



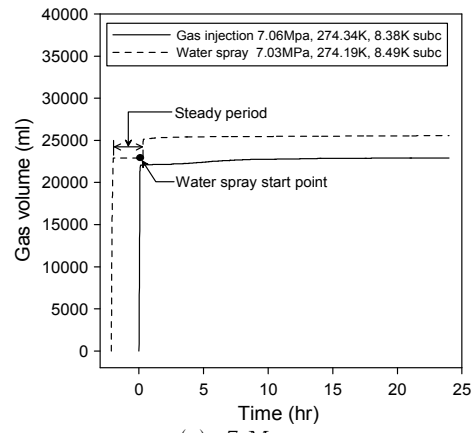
(a) 실험시작



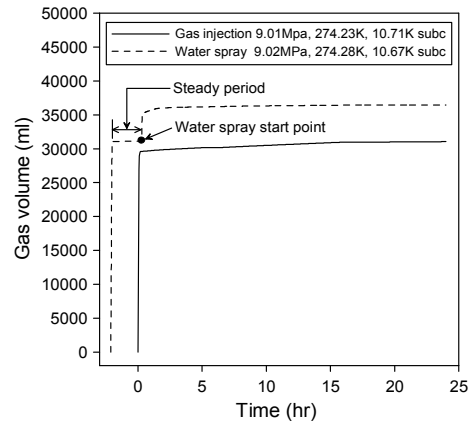
(b) 실험시작 17분 후

그림 9. 물분사 실험 시작 후의 하이드레이트 생성

립시킨 후 항온수조(11)를 이용하여 274.15 K로 반응기가 평형이 되도록 장시간 방치한다. 274.15 K에서 평형을 이룬 반응기 내에 보조탱크(27)에서 고압상태로 준비된 메탄가스를 실험압력(3, 5, 7, 9, 11, 13, 15 MPa)의 99% 까지 고유량 가스 MFC(22)를 이용하여



(a) 7 MPa

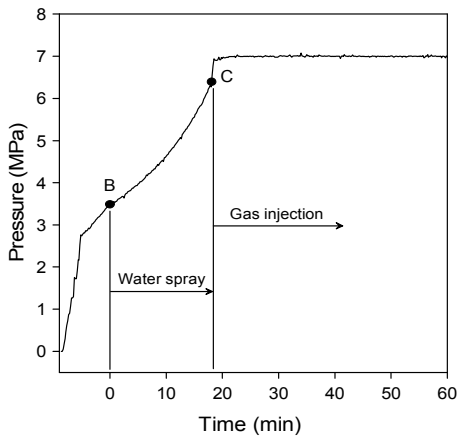


(b) 9 MPa

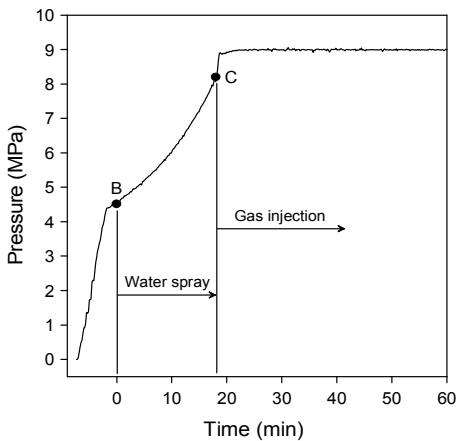
그림 10. 과냉도와 물분사 실험의 가스 주입량

주입하고 저유량 가스 MFC(23)을 이용하여 나머지 1%를 주입하여 실험압력에 도달한다. 반응기내에 주입된 메탄가스는 이차증류수(4)에 용해되기 때문에 압력강하가 일어나는데 이때 저유량 가스 MFC를 이용하여 실험압력이 유지되도록 메탄가스를 주입한 후 24시간 동안 가스 소모량을 측정하였다.

실험시작부터 종결까지의 총 가스 주입량은 그림 5에, 실험압력에 도달 한 이후부터 24시간동안 반응기내의 온도와 압력을 평균하여 가스 소모량과 함께 그림 6에 나타내었다. 그림에 나타나듯이 과냉도가 클수록 메탄가스 소모량이 증가하는 경향을 관찰할 수 있다. 그러나 실험시작 초기 증류수에 용해



(a) 7 Mpa



(b) 9 Mpa

그림 11. 물분사에 따른 압력변화

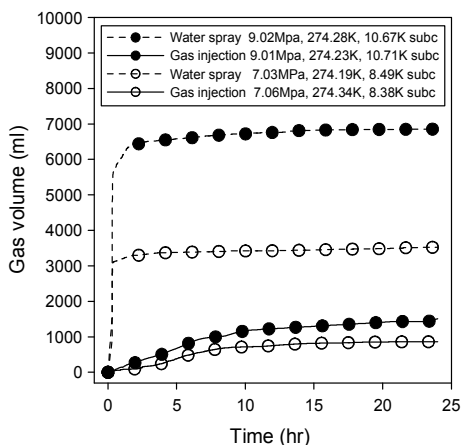


그림 12. 과냉도와 물분사 실험의 가스소모량

되는 메탄가스량과 하이드레이트가 형성되면서 소비되는 메탄가스량이 급격히 증가하였지만 실험시간이 경과함에 따라 점차 감소해 가는 경향을 볼 수 있다. 이는 실험초기 메탄가스와 증류수가 만나는 경계면에 하이드레이트층이 형성되어 상층부의 메탄가스와 하층부의 증류수가 반응하지 못하기 때문에 하이드레이트의 성장이 활발하게 이루어지지 못하는 것으로 해석된다. 따라서 메탄가스와 증류수가 큰 접촉면적을 가지고 오랫동안 반응할 수 있는 기술이 필요하다고 하겠다. 또한 실험시작 1시간 후 과냉도에 따른 하이드레이트 성장상태를 그림 7에 나타냈듯이 과냉도가 크면 하이드레이트 성장이 빠르다는 것을 확인할 수 있었다.

### 3.2 증류수분사에 따른 메탄가스 소모량 측정 실험

3.1절의 실험은 반응기 내에 증류수를 주입한 후 가스를 분사하는 방법으로 이는 메탄가스와 증류수의 접촉면적이 작다. 따라서 본 실험은 반응기 내에 먼저 메탄가스를 주입한 후 증류수를 분사하여 메탄가스와 증류수의 접촉면적을 높여 가스 소모량을 증가시키고자 수행한 실험이다. 그림 8과 같이 과냉도변화에 따른 가스 소모량 측정실험에서 24시간 동안 소모된 메탄가스 총량을 진공상태인 반응기(1) 내에 주입한 후(A-A') 실험 온도인 274.15 K로 생각하였다(A'-B). 이후 반응기가 실험온도에 도달하면 19 MPa로 준비된 증류수(24)가 노즐(6)을 통해 시간당 1000ml로 약 17분 동안 300ml를 액적지름 약 10  $\mu$ m로 분사하였다(B-C). 증류수분사가 끝나면 메탄가스를 주입하여 실험압력 7MPa 과 9MPa를 유지하였으며(C-D), 하이드레이트로 성장하면서 소모되는 메탄가스는 가스 저유량 MFC를 이용하여 보충해 줌으로써 정압조건을 유지하도록 하였다.

그림 9는 노즐을 이용하여 증류수를 분사

하는 동안 하이드레이트가 형성되는 형태를 나타낸 것이며, 실험시작부터 종결까지의 총 가스 주입량을 그림 10에 나타내었다. 또한 실험 중 반응기내의 압력변화를 그림 11에 나타내었으며, 그림 12에 과냉도에 따른 메탄가스 소모량과 비교 표시하였다. 그림에서 알 수 있듯이 노즐을 이용하여 증류수를 분사할 경우 메탄가스와 증류수간의 접촉면적을 크게 만들 수 있기 때문에 메탄 하이드레이트의 생성이 빨라진다. 더불어 가스 소모량도 급격히 증가하여 과냉도에 따른 메탄가스 소모량보다 약 3배의 증가를 보였으며, 또한, 그림 12에서 볼 수 있듯이 과냉도 실험에서 24시간 동안 소모된 동일한 가스량으로 하이드레이트를 만들 경우 증류수 분사방법을 이용하면 그 시간도 급격히 줄일 수 있고, 그림 11에서 최고압력(C)도 약 10% 감소시킬 수 있음을 확인할 수 있다. 그러나 실험압력에 도달한 이후부터는 더 이상 메탄가스 소모량이 증가하지 않고 있는데, 이는 가스와 증류수의 접촉면적이 작아 반응이 늦기 때문이다. 따라서 가스 소모량을 계속적으로 증가시키기 위해서는 하이드레이트로 생성되지 못한 반응기 내의 증류수를 추출하여 다시 분사할 수 있는 시스템이 필요하다고 하겠다.

#### 4. 결 론

메탄 하이드레이트를 인공적으로 만들 경우 물과 가스의 반응율이 낮아 하이드레이트 생성시간이 길고, 가스 충전율도 낮다. 따라서 하이드레이트를 빨리 만들며 가스 충전율도 증가시킬 수 있는 방법으로 메탄가스에 증류수를 분무하는 실험을 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) 증류수에 가스를 분무하는 방법보다 3배 이상의 가스소모량을 보였다.
- (2) 동일한 가스량으로 하이드레이트를 만들 경우 하이드레이트 생성시간을 줄일 수

있었다.

- (3) 동일한 양의 가스를 하이드레이트로 만들 경우 노즐을 이용하여 물을 분사하면 반응기 최고압력도 약 10%정도 감소시킬 수 있음을 확인하였다.

#### 후 기

이 논문은 2008년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국과학재단의 지원을 받아 수행된 연구임(No. R01-2008-000-20575-0)

#### 참고문헌

1. Hammerschmidt, E. G., Formation of gas hydrate in natural gas transmission Lines, *Int. Eng. Chem.*, Vol. 26, pp. 851-855, 1934.
2. Kvenvolden, K, A., Methane hydrate - a major reservoir of carbon in the shallow geosphere, *Chem. Geol.*, Vol. 71, pp. 41-51, 1988.
3. Chang, D. G., Kim, N. J., Lee, J. Y., and Kim, C. B., Simulation of two phase flow in porous media after dissociation of methane hydrate, *Proceeding of the KSME 2000 Fall Annual Meeting*, pp. 241-246, 2000.
4. Sloan, E. D., *Clathrate hydrates of natural gases*, Marcel Dekker, inc., New York, pp. 1-318. 1998.
5. Okuda, Y., "Exploration research on gas hydrates in Japan" 5th Petroleum exploration and development symposium, pp. 62-98, 1996.
6. H. Kanda, Economics study on natural gas transportation with natural gas hydrate pellets, 23rd world gas conference, Amsterdam, 2006.
7. 메탄 하이드레이트 신에너지자원 기술동향, KISTEP, 2001.