

## 얼음 결정을 첨가한 천연 가스 하이드레이트의 제조 실험

모용기\*, 이영철, 조병학, 백영순  
한국가스공사 연구개발원 LNG기술연구센터  
(toyboy4@korea.com\*)

### Experiment of gas hydrate formation with ice particle

Yong-Gi Mo\*, Young-Chul Lee, Byoung-Hak Cho, Young-Soon Baek  
LNG Technology Research Center, R&D Division, Korea Gas Corporation  
(toyboy4@korea.com\*)

#### 서론

가스 하이드레이트란 저온·고압 조건하에서 생성되는 결정으로서 수소결합을 하는 고체상 격자 (hydrogen - bonded solid lattice) 내에 하이드레이트 형성자(guest molecule)로 주로 메탄가스가 포획되어 형성된다. 이러한 가스 하이드레이트는 심해저나 동토지대 등에서 자연발생적으로 생성, 매장되어 있으며 천연가스의 대부분을 차지하고 있는 메탄가스를 주로 포집하고 있다. 가스 하이드레이트의 저장량은 수십조 $m^3$ ~수천조 $m^3$  정도로 추정되고 있고 이 정도의 매장량은 앞으로 사용가능한 화석연료 매장량의 2배 이상으로 석유 에너지의 고갈에 따른 대체연료로서 각광을 받고 있다. 또한 메탄가스는 화석연료를 사용할 때보다 이산화탄소 발생량이 1/3로 감소되므로 온실가스의 주범인 이산화탄소의 발생량을 줄일 수 있어 청정에너지로 인식되고 있다.[1-3] 우리나라에서도 동해와 같이 수심이 깊은 해저의 천부 퇴적층에 부존되어 있는 것으로 보고 되고 있고 이를 개발하기 위한 연구가 계속 진행되고 있다.

하이드레이트 제조시 결정의 생성 및 성장은 용해된 가스가 하이드레이트 핵을 형성할 때 까지 걸리는 유도지체시간(induction delay time)이 발생하고, 가스 하이드레이트 핵이 형성되면 massive crystal 또는 whiskery crystal 등의 결정으로 성장하게 된다. 본 실험에서는 가스 하이드레이트 제조시 발생할 수 있는 유도지체시간을 줄이고 전체 가스 저장량과 반응 속도의 향상을 위하여 seed로서 얼음 결정을 이용하였다. 얼음 결정을 첨가하면 하이드레이트 핵형성 속도를 변화시킴으로서 하이드레이트 제조 효율을 증가시키고자 하였다.

#### 실험 방법

Fig. 1은 가스 하이드레이트 제조 장치를 나타낸 그림이다. 가스 하이드레이트 제조장치에서 공급 가스는 CNG(Compressed Natural Gas; 천연가스)를 사용하였고 원하는 충분한 압력으로 공급하기 위하여 가스 압축기(Compressor)로 가압하여 10MPa로 보조 탱크에 보관, 공급하였고 미세 압력 조정은 고압 Regulator를 설치하여 조정하였다. 공급되는 가스의 양을 측정하기 위하여 MFM (Mass Flow Meter, Bronkhorst)를 설치하였고 그 후단에 압력계와 체크밸브를 설치하여 공급가스 압력을 측정하고 가스의 역류를 방지하였다. 공급가스의 온도변화로 인한 실험 조건의 변화를 방지하기 위하여 공급가스라인이 항온조를 통과하도록 설치하였고 항온조에서의 접촉 시간을 충분히 갖도록 제작하여 일정한 온도로 냉각, 유지되도록 하였다. 가스 하이드레이트 제조를 위한 반응기는 고압반응기로서 총 부피는 500ml이고 부식을 방지하기 위하여 스테인리스 스틸로 제작되었고 반응기내 하이드레이트 생성을 관찰하기 위하여 sight glass를 설치하여 고압 반응시에도 반응기 내부를 관찰할 수 있도록 하였다. 하이드레이트 생성을 촉진시키기 위하여 가변 모터로 조정되는 교반기를 설치하였고 반응기 내부 압력과 온도를 측정하기 위하여 압력센서

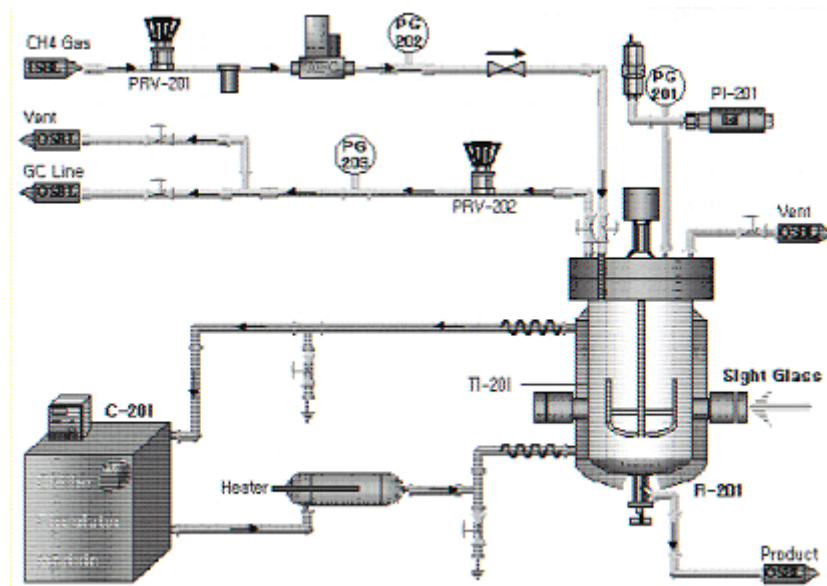


Fig. 1 Schematic diagram of gas hydrate system

(Pressure transducer)와 온도센서(Thermocouple)를 설치하였고 반응기를 일정 온도를 유지하기 위하여 재킷을 설치하였다. 반응기 내의 온도는 항온조(Chiller)와 가열기(Heater)를 통하여 흐르는 냉매를 재킷으로 보내어 일정한 온도를 유지되도록 PID tuning을 하였다. 여기서 사용된 모든 장치는 컴퓨터를 통하여 제어되도록 fully automated gas hydrate system을 구축하였다.

얼음결정을 이용한 가스 하이드레이트 제조방법은 다음의 순서를 따랐다.

일정량의 증류수를 반응기에 넣고 원하는 온도까지 냉각한 후 일정량의 얼음결정을 투입한 후 공급가스인 천연가스를 주입/배출을 통하여 퍼지(purge)시키고 완전 밀폐시킨 후 공급가스를 원하는 압력이 될 때 까지 주입한다. 이 때 하이드레이트 생성 반응이 즉시 시작되므로 원하는 압력에 도달한 즉시 anchor type의 stirrer를 특정 교반속도가 유지되도록 교반시켜 하이드레이트 생성 반응을 일정하게 유지시켰으며 반응속도의 향상을 유도하였다.

가스 하이드레이트 제조시 압력, 온도, 교반속도에 따라 가스 축적량이 변화될 수 있으므로 본 실험에서의 범위는 천연가스 공급압력을 4~6MPa로, 반응기 내부 온도는 274.15~278.15K 그리고 교반속도는 600rpm으로 유지하였다.

## 결과 및 토의

가스 하이드레이트 제조시 초기 하이드레이트 결정을 생성하기 위한 하이드레이트 핵형성에 걸리는 시간을 줄이기 위하여 seed로 얼음결정을 이용하였다. Fig. 2. a)는 순수한 물로 가스 하이드레이트를 제조할 때 초기 가스 포집에 대한 그림이다. 초기 반응 시작시 약 5분 동안 가스 포집량이 거의 변화가 없는 구간이 발생하였다. 이는 가스 하이드레이트 결정 생성을 위한 하이드레이트 핵형성이 지연되는 유도지체시간(induction delay time)이 발생한 경우이다. 이러한 유도 지체시간이 발생하는 이유는 하이드레이트 생성을 위한 가스 즉 메탄가스가 용해되어 하이드레이트 핵을 형성하는 과정이 지체되기 때문이다. 이러한 핵형성이 지체되는 시간을 줄이기 위하여 얼음 결정을 seed로 사용하여 하이드레이트 핵형성을 유도하였다. Fig. 2. b)는 얼음 결정을 이용하여 가스 하이드레이트를 제조할 때 초기 가스 소모량을 나타내었다. 순수한 물로 제조한 결과에 비해 반응 시작과 동시에 가스 포집이 시작되어 유도 지체시간이 거의 없음을 알 수 있다. 이것은 우리의 view cell

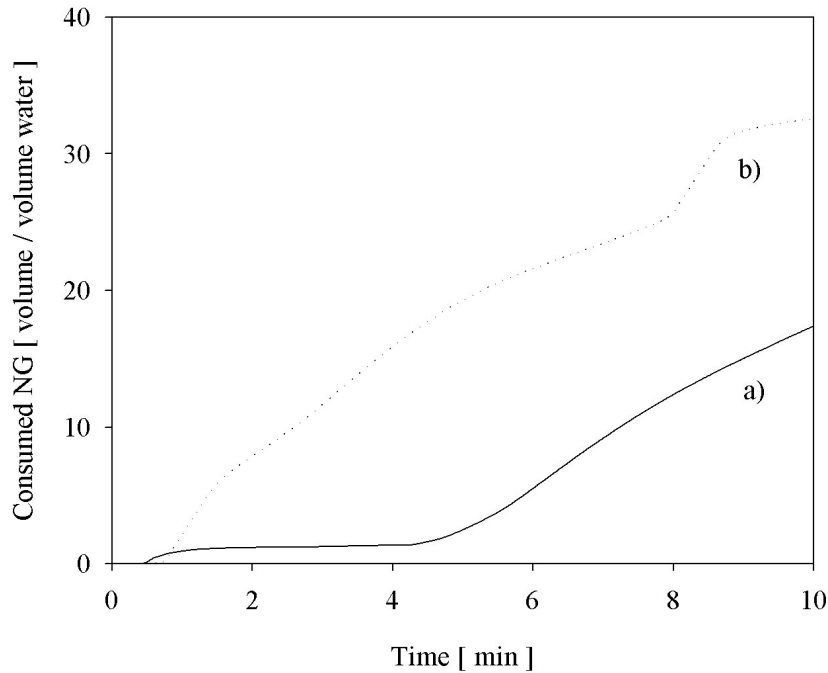


Fig. 2. Plot of Induction delay time and initial rate of hydrate formation. a) Pure water, b) ice particle 10g at 276.65K, 6MPa.

이 장착된 고압 하이드레이트 반응기를 통하여 육안으로 확인이 가능하였다. 즉, 투명한 얼음 결정이 반응 시작과 동시에 불투명한 하이드레이트 결정으로 전환되는 것을 보여주었다.

Fig. 2.의 a)와 b)에서 유도 지체시간을 제외하면 초기 하이드레이트 생성 속도는 큰 차이가 없는 것으로 보인다. 이는 얼음 결정의 첨가로 초기 반응 속도를 향상시켜 효율을 증가시키려는 의도에 비해 효과가 없는 것으로 보인다. 그러나 지체유도시간을 줄임으로써 시간에 따른 반응 속도의 향상은 하이드레이트 제조 효율을 증가시키는 것으로 판단된다.

얼음 결정을 이용한 가스 하이드레이트 생성에서 온도의 변화에 대한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3. a)는 273.65K에서 10g의 얼음 결정을 첨가하여 실험한 결과이고 b)는 278.15K에서 10g의 얼음 결정을 첨가한 결과이다. 여기서 사용된 천연가스는 6MPa로 유지되었다. 이 그림에서 얼음 결정을 첨가하여 가스 하이드레이트를 제조한 경우 온도를 변화시켜도 유도 지체시간의 감소는 거의 일정한 것으로 나타난다. 초기 반응 속도에서는 b)보다 상대적으로 온도가 낮은 a)가 조금 더 빠르게 하이드레이트를 생성하는 것을 나타낸다.

이와 같이 가스 하이드레이트 제조시 얼음 결정을 첨가하면 초기 하이드레이트 생성이 지연되는 유도지체시간을 현저히 감소시키고 초기 반응 속도를 향상시키는 경향을 보여준다. 이러한 현상을 이용하면 다른 화학적 첨가제를 이용한 가스 하이드레이트 제조시 발생할 수 있는 유도지체시간을 줄이는데 유용할 것으로 판단된다.

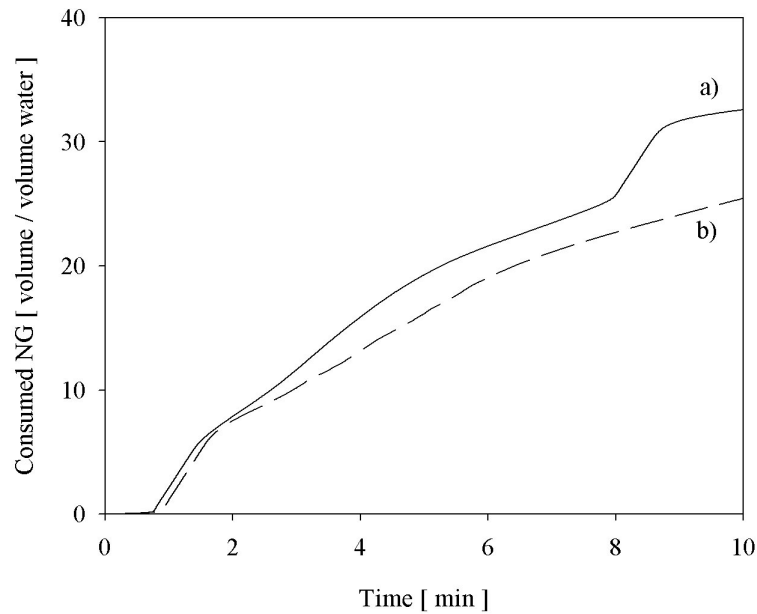


Fig. 3. Effect of temperature on hydrate formation with ice particle 10g a) 276.65K, b) 278.15K at 6MPa.

#### 참고문헌

1. Sloan, E.D. Jr., 1998, Clathrate Hydrates of Natural Gases. Marcel Dekker, Inc., New York
2. Makogon, Y. F., 1997, Hydrates of Hydrocarbons, Penwell, Oklahoma.
3. Shine, K.P., Derwent, R.G., Wuebbles, D.J., Morcrette, J.J. (1990). Radiative forcing of climate, in Climate Change, the IPCC Scientific Assessment, (J.T. Houghton, F.J. Jenkins and J.J. Ephraums, eds.), 41-68
4. Takeshi Komai, 2002, Formation Kinetics of Gas Hydrates from Fine Ice Crystals. Proceedings of the Fourth International Conference on Gas Hydrates.
5. Akihiro Hachikubo, 2002, Phase Equilibrium Studies on Gas Hydrates Formaed from Various Guest Molecules and Powder Ice. Proceedings of the Fourth International Conference on Gas Hydrates.