

해저 맞교환 현상을 이용한 메탄 하이드레이트 생산기술

박영준, 이 혼*
한국과학기술원
(h_lee@kaist.ac.kr*)

Production Technology of Methane Hydrate using Swapping Phenomena in the Methane Hydrate Deposit

Youngjune Park, Huen Lee*
Korea Advanced Institute of Science and Technology
(h_lee@kaist.ac.kr*)

서론

가스 하이드레이트는 결정성 포집 화합물로 메탄, 에탄, 수소 등의 저 분자량을 가진 가스 분자들이 저온 및 고압의 조건 하에서 물 분자와 반응하여 형성된다[Sloan, 1998]. 가스 하이드레이트는 주체(host)가 되는 물 분자가 서로 수소 결합을 가지는 동공(cage)을 형성하고, 형성된 동공 안에 주체와 물리화학적 결합을 하지 않는 9 Å 이하의 크기를 가진 객체(guest) 분자가 위치하여 이루어진다[Sloan, 2003]. 이러한 가스 하이드레이트 현상은 1930년대 미국에서 천연가스 수송 배관에 포함된 수분에 의해 가스 하이드레이트가 형성되어 배관이 막히는 현상이 자주 발생하면서, 이들 천연가스 성분을 포함하는 가스 하이드레이트에 대한 산업적인 관심이 증대되었다[Hammerschmidt, 1934; Englezos, 1993]. 실제 자연계에 존재하는 가스 하이드레이트의 형태는 영구 동토층이나 심해저 지층에 존재하며 천연가스의 주 성분을 포함하고 있다. 고체 하이드레이트 형태의 천연가스는 그 매장량이 영구 동토층에 약 $1.4 \times 10^{13} \sim 3.4 \times 10^{16} \text{ m}^3$, 심해저 지층에 약 $3.1 \times 10^{15} \sim 7.6 \times 10^{18} \text{ m}^3$ 이 매장되어 있는 것으로 추정되고 있으며[Collett and Kuuskraa, 1988; Kvenvolden, 1988; Makogon, 1988], 이는 지구상에 존재하는 총 화석 연료의 최소 2배 이상으로 추정되고 있다. 2007년에는 우리나라 동해에서도 메탄 하이드레이트의 존재가 확인되었으며, 국내 가스 소비량의 약 30 여 년치에 해당하는 약 6억톤을 상회하는 메탄가스가 하이드레이트의 형태로 매장되어 있다고 보고되었다. 따라서 이들 메탄 하이드레이트로부터 메탄가스를 에너지원으로 활용하기 위한 회수 기술에 대한 관심이 높아지고 있다. 메탄 하이드레이트를 개발하기 위한 종래의 방법은 고온의 물을 파이프를 통해 심해저의 메탄 하이드레이트 층으로 주입하여 고체 형태의 하이드레이트를 해리시키는 열수 주입법(Thermal stimulation), 메탄 하이드레이트 층의 압력을 감소시켜 메탄가스를 회수하는 감압법(Depressurization), 그리고 메탄 하이드레이트가 고압 및 저온의 조건에서 평형을 이루고 있는 점에 착안하여 하이드레이트의 형성 조건을 인위적으로 변화시켜 메탄가스를 회수하는 수화저해제 주입법(Inhibitor injection) 등이 제시되었다[Gunn, 2002]. 하지만 이러한 종래의 회수 기술은 심해저 지층의 일부를 형성하고 있는 메탄 하이드레이트 층의 붕괴를 전제로 하고 있어 보다 친환경적이며 안정적인 회수 방법의 개발이 절실하다. 최근에 제시된 맞교환 기술을 이용, 이산화탄소를 메탄 하이드레이트 층에 주입하여 메탄가스를 개발하는 방법은 이러한 문제를 해결할 수 있는 대안으로 주목을 받고 있다[Lee, 2003; Park, 2006]. 특히 이산화탄소를 이용하여 천연가스를 회수할 경우, 대기 오염이 적은 메탄가스를 에너지원으로 활용함과 동시에 지구 온난화의 주요 원인인 대기중의 이산화탄소를 획기적으로 감소시킬 수 있는 두 가지 효과를 동시에 기대할 수 있는 장점을 가지고 있다.

본론

실제 자연계에 존재하는 가스 하이드레이트는 크게 세 가지 형태로 구분지을 수 있다. 주체 물질인 물 분자가 형성하는 동공의 모양에 따라 sI(structure I), sII(structure II), sH(structure H) 형태로 구분할 수 있다[Atwood, 1984 ; Sloan, 1998]. 이들 각각의 구조는 sI 및 sII의 경우 작은 동공(small cage)와 큰 동공(large cage), sH의 경우 작은 동공, 중간 동공(middle cage) 및 큰 동공으로 구성되어 있다. 자연계에 존재하는 메탄 하이드레이트의 형태는 대부분이 sI 구조를 가지고 있으며[Kim, 2005], 이 외에도 소량의 sII[Sassen, 2000; Yousuf, 2004] 및 sH 구조로서 존재한다고 보고되고 있다[Lu, 2007].

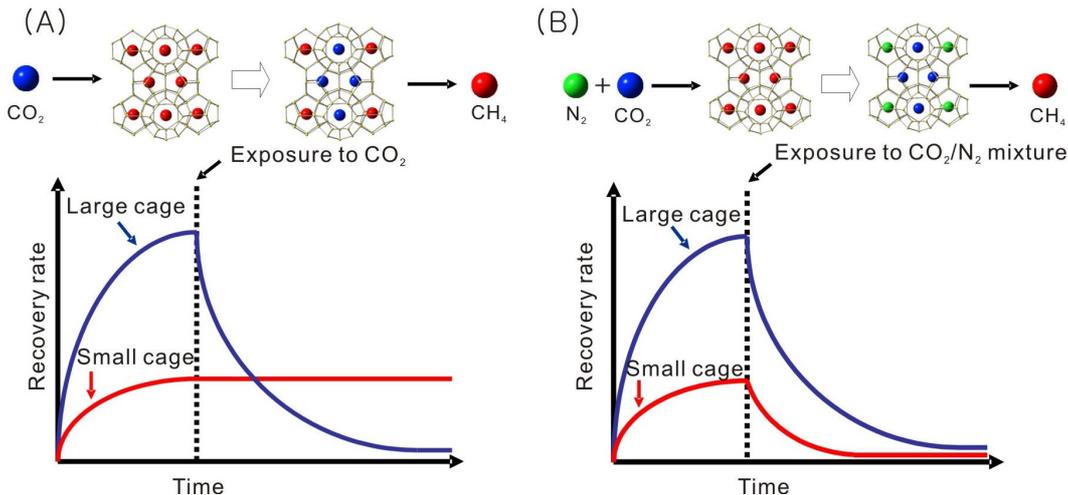


그림 1. sI 메탄 하이드레이트에 대한 (A)이산화탄소 (B)이산화탄소/질소 혼합 배가스 치환시 관찰되는 작은 동공과 큰 동공에서의 변화

순수 메탄가스가 형성하는 sI 구조의 가스 하이드레이트에 대한 이산화탄소 치환시 그림 1(A)에서 관찰할 수 있는 것처럼 약 64%의 메탄 가스 회수율 기대할 수 있다[Lee, 2003]. 이는 sI 구조를 형성하는 작은 동공보다 좀 더 큰 분자 크기를 가지는 이산화탄소(5.12 Å, guest diameter)가 작은 동공에 쉽게 자리잡을 수 없음에 기인한 것으로, 여기에 작은 동공보다 작은 크기를 가지는 질소 가스(4.1 Å, guest diameter)를 함께 주입할 경우 이보다 향상된 메탄가스 회수율을 기대할 수 있다. 대부분의 산업 공정에서 발생하는 배가스는 이산화탄소와 질소의 혼합물로 구성되어 있기 때문에 이산화탄소와 질소의 혼합 배가스를 메탄가스 하이드레이트 개발에 이용할 경우 메탄가스 회수율 향상의 잇점과 더불어 순수 이산화탄소 분리/정제의 공정을 줄일 수 있어 개발의 경제성을 높일수 있는 장점이 있다.

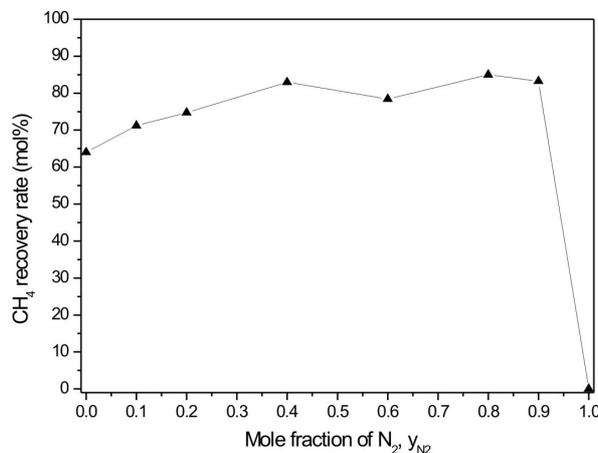


그림 2. 이산화탄소 질소 혼합 가스의 조성에 따른 메탄가스 회수율

이산화탄소와 질소 혼합가스의 농도에 따른 sI 구조의 메탄 하이드레이트로부터의 메탄 가스 회수율을 비교하여 실제 지구 온난화 배가스와 메탄가스 하이드레이트 맞교환 공정 개발에 필요한 제반 데이터를 확보하고자 혼합 가스의 농도에 따른 메탄가스 치환율을 측정하였다. 치환 실험을 위하여 150 cm³ 크기의 고압 반응 장치를 사용하였다. 고압 반응 장치를 274.15 K로 유지되고 있는 항온조에 위치시킨 후 200 μ m의 크기의 얼음 입자를 100 기압의 메탄가스와 2일 이상 반응시켜 메탄 하이드레이트를 형성시켰다. 이후, 농도를 달리하는 이산화탄소와 질소의 혼합가스를 형성된 메탄 하이드레이트에 반응시켜 최종적으로 평형에 도달한 메탄가스 회수율을 가스 크로마토그래피를 이용하여 측정하였다. 또한 이산화탄소 및 질소의 가스 하이드레이트 내 동공 점유율을 확인하기 위하여 FT-Raman spectrometer를 이용하였다. 그림 2에서는 이산화탄소와 질소 혼합가스의 농도에 따른 최종적인 메탄가스 회수율을 나타내었다. 순수 이산화탄소만으로 메탄 하이드레이트에 맞교환 시킬 경우 약 64%의 메탄가스 회수율을 나타내지만 질소의 농도가 높아질 수록 회수율은 증가하여, 약 80 mol%의 질소 조성일 경우 최대 메탄 회수율인 85%를 가지는 것을 확인하였다. 이와 같은 수치는 70 ~ 90 mol%의 질소 조성일 경우 최대의 회수율을 기대할 수 있는 것으로 판단된다. 순수 이산화탄소만을 이용한 치환과 비교하여 소량의 질소가 첨가된 경우에 있어서도 64% 이상의 메탄가스 회수율을 기대할 수 있었다. 그림 3에서는 FT-Raman spectrometer를 이용하여 혼합가스 치환 전과 치환 후의 메탄 하이드레이트 내 동공의 점유 상태 변화를 관찰한 결과이다. 혼합가스와의 반응 후에 관찰된 이산화탄소(1382, 1277 cm⁻¹)와 질소(2325 cm⁻¹)는 각각 sI 구조의 큰 동공 및 작은 동공안에 포집되어 있는 것으로, 치환에 의하여 메탄 하이드레이트로부터 메탄가스 회수가 가능함과, 소량의 질소 가스가 포함된 경우에도 질소 분자가 치환 반응에 참여하고 있음을 보여주는 결과이다.

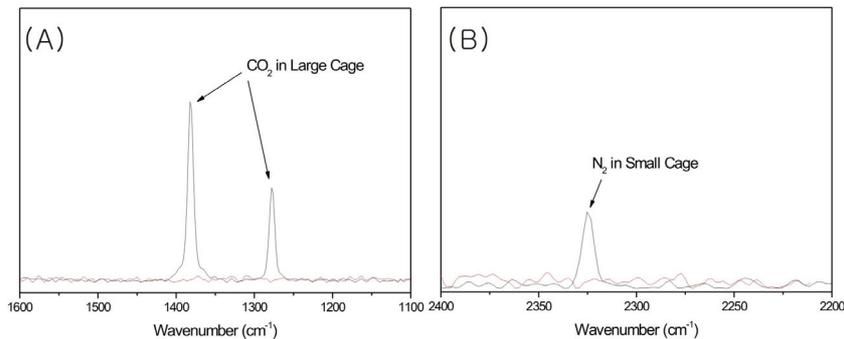


그림 3. 이산화탄소/질소 혼합가스(이산화탄소 80 mol%, 질소 20 mol%)와 메탄 하이드레이트 치환에 따른 반응 전(붉은색) 및 반응 후(검은색)의 변화 (A)큰 동공에 자리잡은 이산화탄소 (B)작은 동공에 자리잡은 질소.

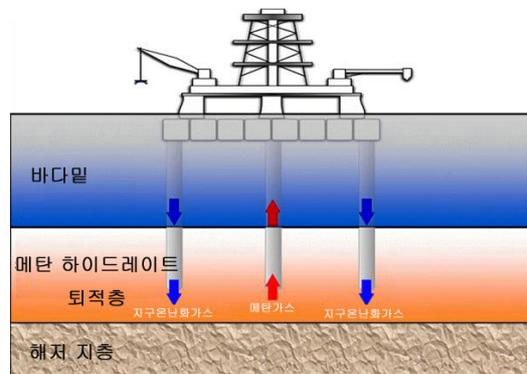


그림 4. 지구 온난화가스와 메탄 하이드레이트와의 맞교환 현상을 이용한 메탄가스 회수 공정 모식도

결론

본 연구를 통해 새로운 에너지원으로 주목받고 있는 메탄 하이드레이트로부터 효율적으로 메탄가스를 회수할 수 있는 적합한 이산화탄소/질소 배가스의 조성을 확인할 수 있었다. 더욱이 대부분의 산업 공정에서 발생하는 배가스의 농도가 약 80%의 질소 가스를 포함하고 있기 때문에 이들을 직접 메탄가스 하이드레이트 층에 주입할 경우 추가적인 이산화탄소 분리 공정을 줄여 개발의 경제성을 확보할 수 있음을 확인하였다. 맞교환 기법을 이용한 메탄 하이드레이트 개발은 에너지원의 효율적 획득과 함께 대기 중의 지구 온난화 가스를 감축시킬 수 있는 환경적 이득을 기대할 수 있다. 이를 실제 공정에 적용하기 위해서 보다 실제 환경에 적합한 추가적인 모사 실험과 아울러 필요한 제반 공정 데이터 확보가 필요하며, 이를 통해 안정적이고 경제적인 메탄 하이드레이트 개발을 기대할 수 있을 것이다.

참고문헌

- Atwood, J. L., Davies, J. E., MacNicol, D. D., *Inclusion Compounds*, vol. 1, Academic Press (1984).
- Collett, T. S. and Kuuskraa, V. A., "Hydrates Contain Vast Store of World Gas Resources", *Oil Gas J.*, **11**, 90 (1988).
- Englezos, P., "Clathrate Hydrates", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **32**, 1255 (1993).
- Gunn, D. A., Nelder, L. M., Rochelle, C. A., Bateman, K., Jackson, P. D., Lovell, M. A., Hobbs, P. R. N., Long, D., Rees, J. G., Schultheiss, P., Robers, J., Francis, T., "Towards improved ground models for slope instability evaluations through better characterization of sediment-hosted gas-hydrates", *TerraNova*, **14**, 443 (2002).
- Hammerschmidt, E. G., "Formation of Gas Hydrates in Natural Gas Transmission Lines", *Ind. Eng. Chem.*, **26**, 851 (1934).
- Kim, D.-Y., Uhm, T.-W., Lee, H., Lee, Y.-J., Ryu, B.-J., Kim, J.-H., "Compositional and Structural Identification of Natural Gas Hydrates Collected at Site 1249 on Ocean Program Leg 204", *Korean, J. Chem. Eng.* **22**, 569 (2005).
- Kvenvolden, K. A., "Methane Hydrate. A Major Reservoir of Carbon in Shallow Geosphere", *Chem. Geol.*, **71**, 41 (1988).
- Lee, H., Seo, Y., Seo, Y.-T., Moudrakovski, I. L. Ripmeester, J. A., "Recovering methane from solid methane hydrate with carbon dioxide", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **115**, 5202 (2003).
- Lu, H., Seo, Y.-T., Lee, J.-w., Moudrakovski, I., Ripmeester, J. A., Chapman, N. R., Coffin, R., B., Gardner, G., Pohlman, J., "Complex gas hydrate from the Cascadia margin", *Nature*, **445**, 303 (2007).
- Makogon, Y. F., "Natural Gas Hydrate: the State of Study in the USSR and Perspectives for Its Use", the 3rd International Chemical Congress of North America, Toronto, Canada (1998).
- Park, Y., Kim, D.-Y., Lee, J.-w., Huh, D.-G., Park, K.-P., Lee, J., Lee, H., "Sequestering carbon dioxide into complex structures of naturally occurring gas hydrates", *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **103**, 12690 (2006).
- Sassenm R., Sweet, S. T., DeFreitas, D. A., Milkov, A. V., "Exclusion of 2-methylbutane (isopentane) during crystallization of structure II gas hydrate in sea-floor sediment, Gulf of Mexico", *Org. Geochem.* **31**, 1257 (2000).
- Sloan, Jr., E. D., *Clathrate hydrates of natural gases*, 2nd ed., Marcel Dekker, New York (1998).
- Sloan, Jr., E. D., "Fundamental principles and applications of natural gas hydrates", *Nature*, **426**, (2003).
- Yousuf, M. Qadri, S. B., Knies, D. I., Grabowski, K. S., Coffin, R. B., Pohlman, J. W., "Novel results on structural investigations of natural minerals of clathrate hydrates", *Appl. Phys. A*, **78**, 925 (2004).