

메탄-프로판 하이드레이트의 성장 특성에 관한 연구

이 주동¹⁾, 이 만식²⁾, 김 영석³⁾, 송 명호⁴⁾

Growth Characteristics of Methane-Propane Clathrate Hydrate

Ju Dong Lee, Man Sig Lee, Young Seok Kim, Myungho Song

Key words : Morphology(형태학), Gas hydrate(가스 하이드레이트), Undercooling(냉각도), Floating crystal(부유결정), Dendrite(수지상), Natural gas(천연가스)

Abstract : Growth characteristics of methane-propane clathrate hydrate, growing under different undercooling conditions, was investigated. After the water within pressurized vessel was fully saturated with guest gas molecules by agitation, medium was rapidly undercooled and maintained at the constant temperature. The growth of hydrate was always initiated with film formations at the upper bounding surface of liquid pool. The visual observation using microscope revealed detailed features of subsequent crystal nucleation, migration, growth and interference occurring within liquid pool. A number of small crystals ascended and settled at the hydrate film. When undercooling was small ($\Delta T = 3.2$ K), some of the settled crystals slowly grew into faceted columns. As the undercooling increased, the downward growth of crystals underneath the hydrate film became dendritic and occurred with greater rate and with finer arm spacing. The shapes of the floating crystals were diverse and included octahedron and triangular or hexagonal platelet. When the undercooling was small, the octahedral crystals were found dominant. As the undercooling increased, the shape of the floating crystals also became dendritic. The detailed characteristics of floating crystals were reported in this study.

1. 서론

가스 하이드레이트는 물 분자들이 수소결합을 통해 입체 그물구조를 만들고 그물의 공동(cavity) 내에 비교적 크기가 작은 가스 분자가 포획되면서 형성되는 결정체이다. 그물구조를 형성하는 임자분자(host molecule)와 포집 되는 나그네분자(guest molecule) 사이에는 현저한 분자간의 힘이 작용하지 않고, 다만 공동의 크기와 나그네분자의 크기의 적합 여부가 생성의 중요한 조건이 된다. 가스 하이드레이트의 결정 구조는 주로 나그네분자의 종류에 따라 결정되며, 입방구조를 갖는 구조-I 및 구조-II와, 육방구조를 갖는 구조-H가 있다⁽¹⁾.

가스 하이드레이트 형태로 부존되어 있는 메탄의 에너지 환산총량은 가장 보수적으로 추정하여도 석유, 석탄 및 천연가스를 포함하는 화석연료 총 매장량의 2 배를 초과한다. 또한, 높은 체적 당 기체 저장 용량과 상대적으로 유리한 온도 및 압력 유지조건으로 인해 에너지 자원 이외에도 천연가스 및 수소의 저장 및 수송 매체로 주목을 받고 있다⁽²⁾.

최근 많이 시도되고 있는 첨단 분석기기를 이용한 미시적 연구는 하이드레이트의 결정구조 규명 의

에도 나그네분자의 공동 점유율 같은 정량분석을 가능하게 하였다.

형태학(morphology)은 생성되거나 분해 되는 하이드레이트와 이를 둘러싼 주변의 상 사이의 경계면의 모양과 크기에 관심을 두고, 결정의 핵이 어떻게 생성되고 이동하며 성장하고 서로 간섭하는지를 연구하는 분야이다⁽³⁾. 형태학적 연구의 결과는 하이드레이트의 거시적 거동을 예측하는 기초 정보를 제공한다. 예를 들면, 다공물질의 유동특성 중 가장 중요한 투과도(permeability)나 열 및 물질 전달 확산계수 같은 전달특성(transport characteristic), 그리고 이미

-
- 1) 한국생산기술연구원 부산지역본부
E-mail : julee@kitech.re.kr
Tel : (051)510-3794 Fax : (051)515-1808
 - 2) 한국생산기술연구원 부산지역본부
E-mail : lms5440@kitech.re.kr
Tel : (051)510-3873 Fax : (051)515-1808
 - 3) 한국생산기술연구원 부산지역본부
E-mail : kimtree@kitech.re.kr
Tel : (051)515-1823 Fax : (051)515-1808
 - 4) 동국대학교 기계공학과
E-mail : songm@dongguk.edu
Tel : (02)2260-3827 Fax : (02)2263-9379

고화가 완료되었거나 부분적으로 진행 중인 시스템의 기계적인 성질(mechanical properties)을 결정하는 물리적 모델의 근거가 된다. 이러한 거시적 특성들은 다시 하이드레이트의 생산, 저장, 회수, 분리, 충전 등과 관련된 산업공정의 설계에 필수적인 자료가 된다. 다시 말해, 형태학적 연구는 가스 하이드레이트가 생성되는 국소 온도, 농도 및 이들의 구배와 성장 속도 같은 인자들과 거시적 특성의 관계를 규명함으로써, 하이드레이트를 이용한 이산화탄소 처리 기술과 에너지 생산, 저장 및 수송 기술(GTS; Gas to Solid Technology) 개발에 필수 불가결하고 직접적인 기여를 한다⁽⁴⁾.

Lee 등⁽⁵⁾은 수액적 표면에 생성되는 하이드레이트 막의 형성 과정과 이후 기체 영역으로 진행되는 하이드레이트의 성장을 관찰하여 보고하였고, Sakaguchi 와 Mori⁽⁶⁾는 하이드레이트 구조-II를 형성하는 HCFC-141b (CH₃CCl₂F)와 H₂O 시스템에서 형성억제제로 알려진 poly(N-vinylpyrrolidone)과 poly(N-vinylcaprolactam)이 하이드레이트 결정의 성장에 어떻게 작용하는가를 연구하였다. 이러한 시도는 미시적 측면의 하이드레이트 구조 연구 결과와 결합되어 분자수준에서 생성의 기구를 규명하는 분자 시뮬레이션 연구에 필수적인 자료를 제공한다⁽⁶⁾.

본 연구에서는 나그네분자로 포화된 수용액 영역에서 자라나는 하이드레이트의 성장 과정을 다양한 과냉(undercooling) 조건하에서 관찰하였다. 실험에 사용한 나그네분자는 실제 천연가스의 성분을 대표하는 90.5 vol.%의 메탄과 9.5 vol.%의 프로판 기체 혼합물이었다. 이러한 가스 조성 조건 하에서 형성되는 하이드레이트는 구조-II를 갖는 것으로 알려져 있다⁽⁷⁾. 본 연구에서는 기체/액체 경계면에서 자라는 하이드레이트의 기원과 성장 형태 등 정성적 관찰과 함께, 수직상구조의 가지 간격과 단부(tip)의 성장 속도 등을 관찰 하였다. 특히, 액체 풀에서 발생하여 기-액 경계면을 향해 떠오르는 부유결정(floating crystal)의 거동에 관한 상세한 관찰을 최초로 시도하였다.

2. 실험 장치 및 방법

본 연구에 사용된 실험장치의 개략도를 Fig. 1에 나타내었다. 가스 하이드레이트의 생성이 일어나는 용기는 폴리카본 수지(polycarbonate plastics, 상품명 Lexan) 소재의 중공기둥(hollow column)과 기둥의 상단 및 하단에 기둥과 기밀을 유지하며 맞물리는 스테인레스 스틸 소재의 뚜껑으로 구성된다. 조립된 용기는 온도가 제어되고 수면의 높이가 일정하게 유지되는 일수식 수조에 완전히 잠기게 하였다. 이 수조의 외벽은 10 mm 두께의 투명한 아크릴로 만들어 외부로부터 육안 및 현미경을 통한 관찰이 가능하도록 하였다. 수조의 냉매는 물이며 온도를 단시간에 제어할 수 있도록 수조와 두 개의 항온조는 밸브 및 배관 시스템으로 연결되고 그 사이를 냉매가 직접 순환한다. 본 실험에는 효율적인 교반을 위해 용기의 내부에 자석 짓개(magnetic bar)를 설치하고 수조의 밑 외부에서 자력으로 구동하였다.

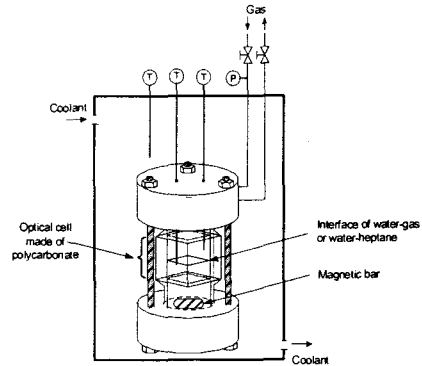


Fig. 1. Morphology apparatus

실험은 먼저 수용액을 나그네 분자로 포화시킨 후 기억효과(memory effect)를 부여하고 하이드레이트 생성 실험을 수행하였고 실험 도중 촬영한 영상은 CCD카메라(Sony, DXC-390)가 장착된 현미경(Nikon, SMZ1000)과 디지털카메라(Nikon, Coolpix 5400)를 사용하여 기록하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 하이드레이트 성장 결정 관찰

메탄-프로판(C1-C3) 혼합가스로 구성된 기상과 이의 나그네분자로 완전히 포화된 액상의 경계면에서 생성되는 하이드레이트 결정에 관한 morphology 연구를 여러 과냉도(undercooling) 조건에서 수행하였다. 본 연구에서 과냉도는 $\Delta T = T_{in} - T_{exp}$ 로 정의되는데, T_{in} 는 3상 평형 온도이며 T_{exp} 는 실험 온도이다. 본 연구에서 진행한 실험 조건과 과냉도는 Table 1에 요약하였다. Table 1에 나와 있는 하이드레이트 평형점(T_{in})은 주어진 압력조건과 기상조성을 이용하여 CSMHYD 프로그램⁽⁸⁾으로 계산한 값이다.

Table 1. Experimental conditions

Exp.	P_{exp} (MPa)	T_{exp} (K)	T_{in} (K)	Methane composition* (%)	ΔT ($T_{exp} - T_{in}$) (K)
1	3.72	274.5	289.7	90.8	15.3
2	3.22	274.9	288.6	90.7	13.7
3	2.40	278.2	286.3	90.5	8.1
4	1.43	278.7	281.9	90.6	3.2

관찰한 현상들은 요약하여 과냉도에 따라 Fig. 2에 나타내었다. 실험 중 하이드레이트 결정은 항상 기-액 경계면에서 필름형태로 먼저 형성되었으며 또한 아래로부터 떠오르는 다양한 부유결정(Floating crystal)들도 관찰되었다. 과냉도 ΔT 가 커짐에 따라 하부 측 방향으로 자라는 하향 성장결정(downward crystal)은 더 큰 성장 속도와 더 조밀한 간격을 보여 주었다. 또한 하이드레이트 성장형태는 줄기로부터 가지를 뿜는 듯한 수직상 형태의 성장 패턴을 보여 주었고 하향 성장결정들은 시간이

경과함에 따라 그 성장속도가 줄었으며, 그 이후에는 판형태의 결정들이 수지상(dendrite) 형태로 자란 하이드레이트 결정의 끝 부분과 측면으로부터 자라 나왔다. 과냉도가 가장 작은 경우($\Delta T=3.2$), 하이드레이트 필름으로부터 생성되는 하향 성장결정은 뚜렷이 관찰되지 않았으며 대부분 팔면체 형태의 부유결정이 반응기 하부에서 떠오르면서 하이드레이트 막에 부착되는 것이 관찰 되었다. 이중 몇몇은 아주 작은 속도로 면방향으로 아래로 자라나왔지만 그 성장은 아주 미미하였다. 실험 중 아래에서 떠오르는 부유결정들은 항상 관찰되어졌고 그 수는 하이드레이트로부터 해리되어 비교적 짧은 경과시간을 가진 물에서 더 많이 생성되었다. ΔT 가 8.1 이상에서 수행 되어진 반복실험에서, 하이드레이트 생성 초기에 생겨진 떠오르는 부유결정들은 팔면체 구조 또는 삼각판이나 육각판 등의 다양한 형태를 보였으며, 팔면체의 수가 가장 많았고 그 다음 삼각판이었으며 육각판형태의 부유결정의 수는 가장 작았다. 이러한 부유결정은 하이드레이트 필름에 닿을 때까지 계속 성장함을 고찰 하였고 시간이 경과 하면서 이러한 부유결정의 형태는 모서리쪽에서 먼저 발달하여 주 가지가 자라나왔으며 궁극적으로는 수지상 형태의 성장으로 발전 하였다. 수지상 형태로 발달된 등축비직교수지상(Equiaxed orthogonal dendrite)과 등축비직교수지상(Equiaxed skewed dendrite)의 형태는 Fig.2의 (b2), (b3)에 잘 나타나 있다. 등축비직교수지상의 주 가지는 같은 평면에 평행한 방향으로 자라나왔으며, 몇 개가 뭉쳐져서 보다 복잡한 형태를 보이는 것도 관찰되었다. 등축비직교수지상 또는 등축비직교수지상들의 부유 결정이 솟아오르는 속도는 크기에 따라 비례하였는데 직경 약 0.2mm를 가진 결정은 1mm/min 속도로 부유하였고 1.2mm의 결정은 약 4mm/min의 속도를 보였다. 이러한 현상은 아마도 크기에 따른 부력의 차이에 기인하는데 이는 하이드레이트의 밀도가 물보다 크기 때문인 것으로 판단된다.

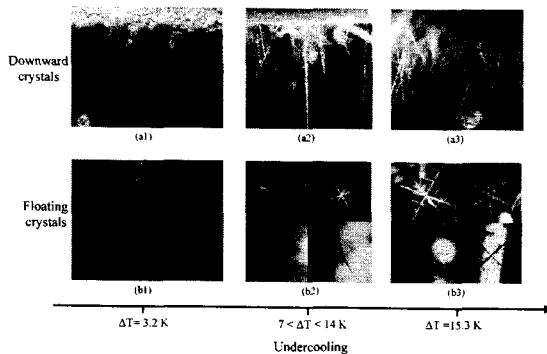


Fig. 2. Morphology diagram as function of undercooling. (a1) Faceted column. (a2) Downward crystals with branches. (a3) More compact downward crystals. (b1) Octahedra and polyhedral platelets. (b2) Equiaxed orthogonal and skewed dendrites (b3) Multi-branched orthogonal and skewed dendrites.

하이드레이트 형성 초기 단계에서 몇 가지 모양의 부유결정이 형성되어졌고 그것은 작은 크기의 팔면체 또는 평면 삼각판 또는 평면 육각판 모양의 결정이 모액에서 관찰 되어졌다. 모액에서 발견된 다각형 부유결정들은 개별적으로 현미경을 통하여 면

밀히 그 성장 추이를 관찰 하였고 이 과정에서 몇 가지 중요한 사항을 발견할 수 있었다. 팔면체 구조의 하이드레이트 결정은 등축비직교수지상으로 자라나왔으며 삼각형 모양의 판 결정도 모서리에서 주가지가 형성되어 등축비직교수지상으로 발달하였다. 여기에서 특이한 점은 팔면체에서 자라는 2차 가지는 원 가지로부터 항상 직각을 유지하면서 자라나왔으며 삼각판에서 발달되어 나온 2차 가지는 60도 정도의 각을 가지고 있었다. 시스템의 과냉도가 3.2 K 이하이었을 때에는 하이드레이트 형성 초기에 나타난 single crystal들은 더 이상 자라나지 못 하고 일정한 크기를 유지한 채 모액 상부층으로 떠올랐으며 관찰된 부유결정 대부분은 크기가 작은 팔면체 구조를 가지고 있었다.

이상과 같은 여러 실험에서 관찰된 몇 가지 중요한 사항은 첫째, 냉각도가 작은 경우에는 주로 팔면체구조의 부유결정이 관찰되었으며 냉각도가 커짐에 따라 등축비직교수지상 또는 등축비직교수지상 형태의 부유결정이 관찰되어졌다. 두 번째는 과냉도의 크기가 커짐에 따라 부유되는 결정들은 모서리 부분에서 빨리 성장 하였고 궁극적으로는 수지상 형태로 변환된다는 사실 이었다.

3.2 하이드레이트 성장 이해를 위한 나그네분자 조성 및 온도 분포

본 절에서는 광범위하게 관찰한 메탄-프로판 하이드레이트의 생성과 성장 특성의 세밀한 이해를 위해서 금속조직학 (metallography)에서 여러 해 동안 정립된 이론들을 이용하여 응용, 적용하여 보았다⁽³²⁾. 하이드레이트 결정 성장은 순수한 금속에서의 결정과정과는 달리 하이드레이트와 액상의 경계면에서 하이드레이트 결정이 성장함에 따라, 주변의 액상에서 나그네분자는 고갈되어진다. 하이드레이트/액체 경계면에서 미세 하이드레이트의 결정이 커짐에 따라, 모액으로부터 나그네분자 이동이 경계면 방향으로 수반되어지는데 이는 농도구배에 따른 결과이다. 한편, 하이드레이트 결정화 과정에서 잠열(latent enthalpy)이 하이드레이트/액체 경계면에서 방출되게 된다. 부유결정에서는 방출된 잠열이 반드시 인접한 액상부근에 쌓이게 되며 이에 따라 경계면 방향으로 양의 온도 구배가 일어나게 된다. 이와 같은 온도와 조성 변화는 하이드레이트 성장패턴에 상당히 큰 영향을 끼친다.

Fig. 3은 하향 성장결과와 부유결정 경계면에서 일반적으로 일어날 수 있는 온도와 나그네분자 조성 분포를 돌출 부분(corner)과 면(face)방향, 두 부분으로 나누어 도식화하였다. 그림 (a)와 (b)에서, 각각의 점선은 온도와 나그네분자 조성이 동일한 지점을 연결하는 선이다. 온도 분포면에서 보면, 하이드레이트 돌출 부분에서 생성된 잠열은 더 빨리 주변으로 확산되기 때문에, A방향으로 일정거리에서 있는 액상의 온도는 시스템 온도(T_{bulk})에 보다 빨리 근접하게 된다. 반대로 나그네분자 조성 면에 보면, A방향으로 자라나는 하이드레이트 돌출부분은 보다 많은 나그네분자에 노출되어 있기 때문에 보다 쉽게 나그네분자를 하이드레이트안으로 끌어 올수 있게 된다. 이와 같은 단위 거리(Δ)당 온도와 나그네분자 조성 분포를 Fig. 3의 (c) 및 (d)에 나타내었는데, 그림에서 분명히 나타나듯이 ΔT_A 는 ΔT_B 보다 크며 ΔC_A 는

ΔC_B 보다 큼을 알 수 있다. 즉, 하이드레이트 돌출 (coner) 부분에 분포된 온도와 나그네분자 조성은 항상 면(face)보다는 하이드레이트가 성장하기에 좋은 조건이 되며, 하이드레이트를 성장시키는 원동력 (driving force)인 온도와 나그네분자 조성 조건은 돌출 또는 모서리 부분에서 항상 위쪽에 있다는 개념을 설명하는 것이다. 금속학에서는 이를 모서리 효과(coner effect)라고 설명하고 있다⁽⁸⁾. 이와 같은 이론은 실제 관찰된 부유결정이 항상 모서리 부분에서 빨리 자라나왔고 하이드레이트 필름에서 아래로 자라나는 하이드레이트도 끝부분(tip)도 면 부분 보다 는 더 빨리 자라나는 현상을 잘 설명한다.

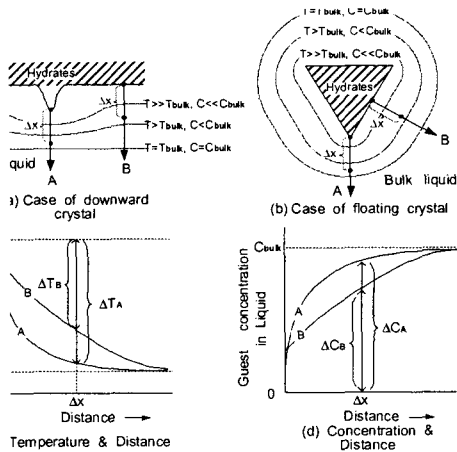


Fig. 3. Temperature and concentration profile at the coner (A) and face (B) of hydrate crystal. The hydrate growth near the coner is faster due to the higher driving force ($\Delta T_A > \Delta T_B$ and $\Delta C_A > \Delta C_B$).

만약 더 낮은 온도와 더 높은 나그네분자 조성 조건(high driving force)에서 하이드레이트 결정이 성장한다면 이러한 현상은 더 두드러지게 나타날 것으로 예상된다. 이 경우, 온도는 하이드레이트/액상 경계면 쪽으로 더 큰 양의 구배를 형성하게 되며 나그네분자 조성은 더 큰 음의 농도구배를 보이게 된다. 이에 따라 불안정한 특정 형태의 성장 패턴이 일어나게 되는데 그것을 중 가장 일반적인 형태는 하이드레이트의 미세 구조가 나무줄기처럼 자라는 수지상(dendrite) 형태이다. Murowchick와 Barnes는 실험을 통하여 pyrite 결정 성장 형태가 온도와 과포화 정도에 영향을 받는다는 사실을 잘 정립하였고 매우 높은 과포화 조건에서는 수지상 형태의 결정성장을 보고한 바 있다⁽⁹⁾.

다른 한편으로 더 높은 온도와 더 낮은 나그네분자 조성(low driving force)에서 하이드레이트 결정이 성장 한다면, Fig. 13에서 설명한 온도와 조성분포는 모서리 부분이나 면부분에서 큰 차이가 없을 것으로 예상되며, 그림에서 ΔT_A 와 ΔT_B , 그리고 ΔC_A 와 ΔC_B 의 차이는 현저히 줄어들 것이다. 따라서 하이드레이트 결정은 모서리 부분이나 면부분에 상관 없이 일정하게 자라나게 되고, 부유결정의 경우에는 위쪽으로 떠오르면서 팔각형이나 삼각관 형태가 유지되며, 하이드레이트 필름에서 아래로 자라는

하이드레이트 결정에서도 두드러진 형태의 빠른 결정 성장은 없을 것으로 판단된다. 관찰된 실험에서도 이러한 경향이 나타났으며 이론의 명확성을 잘 대변하고 있다.

4. 결론

메탄-프로판 하이드레이트 결정은 항상 기-액 경계면에서 필름형태로 먼저 형성되었으며 또한 아래로부터 떠오르는 다양한 부유결정(Floating crystal)들도 관찰되었다. 과냉도 ΔT 가 커짐에 따라 하부 방향으로 자라는 하향 성장결정(downward crystal)은 더 큰 성장 속도와 더 조밀한 간격을 보여 주었다. 하이드레이트 부유결정(floating crystal)의 거동은 최초로 관찰된 것이며 온도와 나그네분자 조성 분포도를 이용하여 하이드레이트결정의 형성과 성장 메카니즘에 대한 이해는 향후 메탄을 주성분으로 하는 천연가스 저장 및 수송 기술에 직접적인 기여를 할 것으로 사료된다.

References

- [1] Sloan, E.D., 1998, Clathrate Hydrates of Natural Gases, 2nd ed., Marcel Dekker, New York
- [2] Englezos, P., Lee, J.D. 2005, "Gas Hydrate: A Cleaner Source of Energy and Opportunity for Innovative Technologies", Korean J. Chem. Eng., 22(5), 671-681
- [3] Sugaya, M. and Mori, Y.H., 1996, "Behaviour of Clathrate Hydrate Formation at the Boundary of Liquid Water and A Fluorocarbon in Liquid or Vapor State", Chemical Engineering Science, 51(13), 3505-3517.
- [4] Thomas, S. and Dawe, R.A., 2003, "Review of Ways to Transport Natural Gas Energy from Countries Which do not Need the Gas for Domestic Use", Energy, 28(14), 1461-1477
- [5] Lee, J.D., Susilo, R. and Englezos, P., 2005, "Methane-ethane and Methane-propane Hydrate Formation and Decomposition on Water Droplets", Chemical Engineering Science, 60(15), 4203-4212.
- [6] Sakaguchi, H., Ohmura, R. and Mori, Y.H., 2003, "Effect of Kinetic Inhibitor on the Formation and Growth of Hydrate Crystals at a Liquid-liquid Interface", Journal of Crystal Growth, 247(3-4), 631-641
- [7] Subramanian, S., Ballard, A. L., Kini, R. A., Dec, S. F. and Sloan, E. D., 2000, "Evidence of Structure II Hydrate Formation from Methane+ethane Mixtures", Chemical Engineering Science, 55(11), 1981-1999
- [8] Fleming, M. C., 1974, Solidification Processing, McGraw-Hill, New York
- [9] Murowchick, J. B and Barnes, H. L., 1987, "Effects of Temperature and Degree of Supersaturation on Pyrite Morphology", American Mineralogist, 72, 1241-1250