

실리카겔 공극에서의 이산화탄소 및 메탄 하이드레이트 생성속도

강 성필¹⁾, 이 재구²⁾

Kinetic Study on Carbon Dioxide and Methane Hydrate in Silica Gel Pores

Seong-Pil Kang, Jae-Goo Lee

Key words : Gas hydrate(가스 하이드레이트), Carbon dioxide(이산화탄소), Methane(메탄), 속도(Kinetics), 제조(Production)

Abstract : 물을 함유한 공극 크기 6, 30, 100 nm의 실리카겔에 이산화탄소 및 메탄을 반응시켜 온도 0~4 °C, 압력 15~40 bar의 범위에서 가스 하이드레이트 생성속도를 측정하였다. 공극 크기가 작아짐에 따라 특정 온도에서의 평형압력이 높아지는 열역학적 특성을 감안하여 동일한 압력차 (평형압력과 실험압력의 차)를 얻을 수 있도록 조건을 설정하였다. 이산화탄소의 경우 동일 온도에서 하이드레이트 생성속도는 일반적으로 압력이 높아짐에 따라 가속되는 것을 알 수 있었다. 단위 물 당 포집되는 이산화탄소의 양은 최대 1.0을 넘지 못하였다. 또한 하이드레이트 생성을 위해 필요한 유도시간 (induction time)이 2 내지 8시간 수준으로 매우 길었다. 공업적인 하이드레이트 이용을 위해서는 빠른 생성속도가 필요한 만큼 유도시간을 단축, 없애기 위해 계면활성제로 황산 도데실 나트륨 (sodium dodecyl sulphate)이 첨가된 수용액을 이용하였다. 계면활성제가 포함된 수용액에서의 하이드레이트 생성은 유도시간이 사라져 매우 빠르게 바뀌었고, 포집되는 이산화탄소도 15% 정도 증가되었다. 메탄의 경우에는 공극 크기가 작아질수록 하이드레이트 생성속도 및 가스 포집도가 저하되는 결과를 보였다. 이산화탄소의 경우와는 다르게 유도시간이 나타나지 않았으며 비교적 높은 가스 포집도를 얻기 위해서는 평형압력과 실험압력의 차이가 최소 2.0MPa 이상이어야 했다.

1. 서론

클라트레이트 하이드레이트 (clathrate hydrate)는 저온, 고압 조건하에서 물 분자간의 수소결합에 의해 형성된 3차원 격자 구조에 발생한 동공 (cavity)에 저분자량 가스분자가 물리적으로 포집되어 형성된 함유 화합물 (inclusion compound)의 일종이다.⁽¹⁾ 현재까지 100개 이상의 기체 분자가 하이드레이트를 형성하는 것으로 알려져 있다. 가스 하이드레이트는 외관상 얼음과 유사하지만 결정구조는 확연히 다른 모습을 보이며, 그 객체의 크기와 모양에 따라 구조 I, II, H 등의 세 가지 형태로 나뉜다. 이산화탄소와 메탄은 구조 I을 형성하는 것으로 알려져 있다. 구조 I은 두 종류 크기의 동공을 가지고 있는데 6개의 작은 동공과 2개의 큰 동공을 가지고 있다. 적절한 온도 및 압력 조건이 파괴될 경우 가스 하이드레이트는 물리적 결합이 끊어지며 원래 상태인 액체의 물과 기체의 가스로 해리된다.

가스 하이드레이트를 산업적으로 이용하려는 시도는 다양한 분야에서 이루어지고 있다. 높은 기체 저장용량으로 인해 가스의 수송 및 저장 수

단으로⁽²⁾ 응용하려는 연구가 활발하게 이루어지고 있으며, 심해저에 막대한 양이 부존된 것으로 알려진 천연가스 하이드레이트는 미래의 청정에너지원으로 각광받으며 여러 나라에서 집중적인 개발연구가 수행되고 있다.⁽¹⁾ 이 외에도 가스 하이드레이트 내에는 물과 가스 분자만이 존재한다는 사실을 이용하여 해수 담수화로의 응용이 이루어지고 있으며⁽³⁾, 해리시의 큰 잠열과 형성반응시의 발열을 이용하여 냉축열 시스템의 매체로도 이용하려는 시도가 있다.⁽⁴⁾ 또한 혼합가스로부터 특정 성분의 선택적 회수를 위한 분리기술로서도 응용되며⁽⁵⁾ 최근에는 온실가스인 이산화탄소를 심해저에 영구 저장하는 방법이 심도 있게 연구되고 있다.⁽⁶⁾

가스 하이드레이트를 산업적으로 응용하기 위한 다양한 시도의 기초가 되는 것은 하이드레이

1) 한국에너지기술연구원 가스화연구센터

E-mail : spkang@kier.re.kr

Tel : (042)860-3475 Fax : (042)860-3134

2) 한국에너지기술연구원 가스화연구센터

E-mail : jaegoo@kier.re.kr

Tel : (042)860-3353 Fax : (042)860-3134

트를 얼마나 빠른 속도로 형성시킬 수 있는가 하는 것이다. 높은 하이드레이트 형성속도와 가스 포집 농도가 확보되어야 공업적인 이용에 경제성을 확보할 수 있기 때문이다. 본 연구에서는 이산화탄소와 메탄을 실리카겔 공극 내에 포함된 물과 반응시켜 하이드레이트를 형성하는 방법에 대하여 그의 생성속도를 연구하였고, 유도시간(induction time)을 줄이면서 가스 포집도를 향상시키기 위한 방법으로 음이온계 계면활성제인 도데실 황산 나트륨의 이용을 제안하였다. 일반적으로 이용되는 기계적 교반이 동반되는 하이드레이트 형성법이 아니라 비교반식 제조이면서도 매우 향상된 하이드레이트 형성속도를 확보하는 것으로 목적으로 한다.

2. 실험장치

500 ml의 내용적을 갖는 반응기와 1.5 L의 가스 저장용기는 SUS316을 사용하여 30 MPa의 고압과 부식 등에 대비할 수 있도록 제작되었다. 반응기가 고압에서 작동하므로 가스 및 반응기 내용물의 역류를 방지하기 위하여 주요 부위에 체크밸브를 설치하였으며, 가시적인 반응기 내부 관찰을 위하여 상단에는 직경 100 mm의 강화유리를 부착하였다. 반응기로 공급되는 가스는 글리콜 수조 내에서 충분한 시간을 체류하도록 저장용기를 거쳐 도입되었으며, MFC를 통과하도록 배치하여 가스 하이드레이트 생성에 의해 소모되는 가스로 인해 발생하는 압력강하를 보충하도록 control logic을 꾸민 PC 및 프로그램으로 전체 시스템을 조율하였다. 압력, 온도, 유량 등의 데이터는 매초 단위로 읽어 PC에 저장하도록 하였다.

3. 실험방법

반응기 내에는 약 200g의 실리카겔에 공극부피(pore volume) 만큼에 해당하는 물을 포집시킨 샘플을 준비하여 넣어 두었다. 냉동기(chiller)를 가동하여 실험온도에 맞게 유지시킨 후에는 샘플을 넣는 과정에서 포함되어 있을 공기 및 수분을 제거하기 위하여 진공펌프를 이용하여 반응기 및 튜브관 내의 공기를 완전히 제거하였다. 이후 해당 실험온도 조건에서 가스 하이드레이트가 생성되기 위한 평형조건보다 0.4 MPa 적은 압력 조건에서 충분한 시간을 방치하여 가스가 용해도 만큼 실리카겔 공극 내에 포함된 물에 녹도록 방치한다. 충분한 시간이 지난 이후 데이터 수집시스템과 PC control을 가동한 후 시스템 압력을 실험조건까지 빠르게 공급한다. 시간이 지나가며 가스 하이드레이트가 생성되면 시스템 압력의 강하가 발생하고, 정압으로 유지하기 위하여 가스가 공급되도록 MFC를 가동하고 이에 따른 모든 조건 변화를 기록한다.

4. 결과 및 논의

선택된 온도, 압력 조건에서 수행한 이산화탄소 하이드레이트의 생성속도 실험결과를 실험에 이용된 실리카겔 공극의 직경에 따라 Fig. 2 (a), (b) 및 (c)에 나타내었다. 실험조건으로 선택한 온도 및 압력 조건은 기 수행 하여둔 평형실험 결과에 근거하여

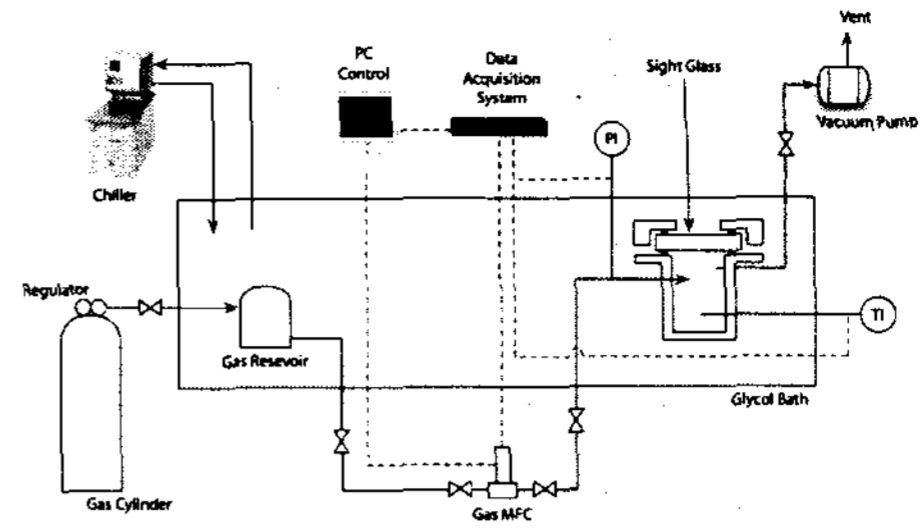


Fig. 1 비교반식 가스 하이드레이트 형성속도 측정 실험장치 개략도

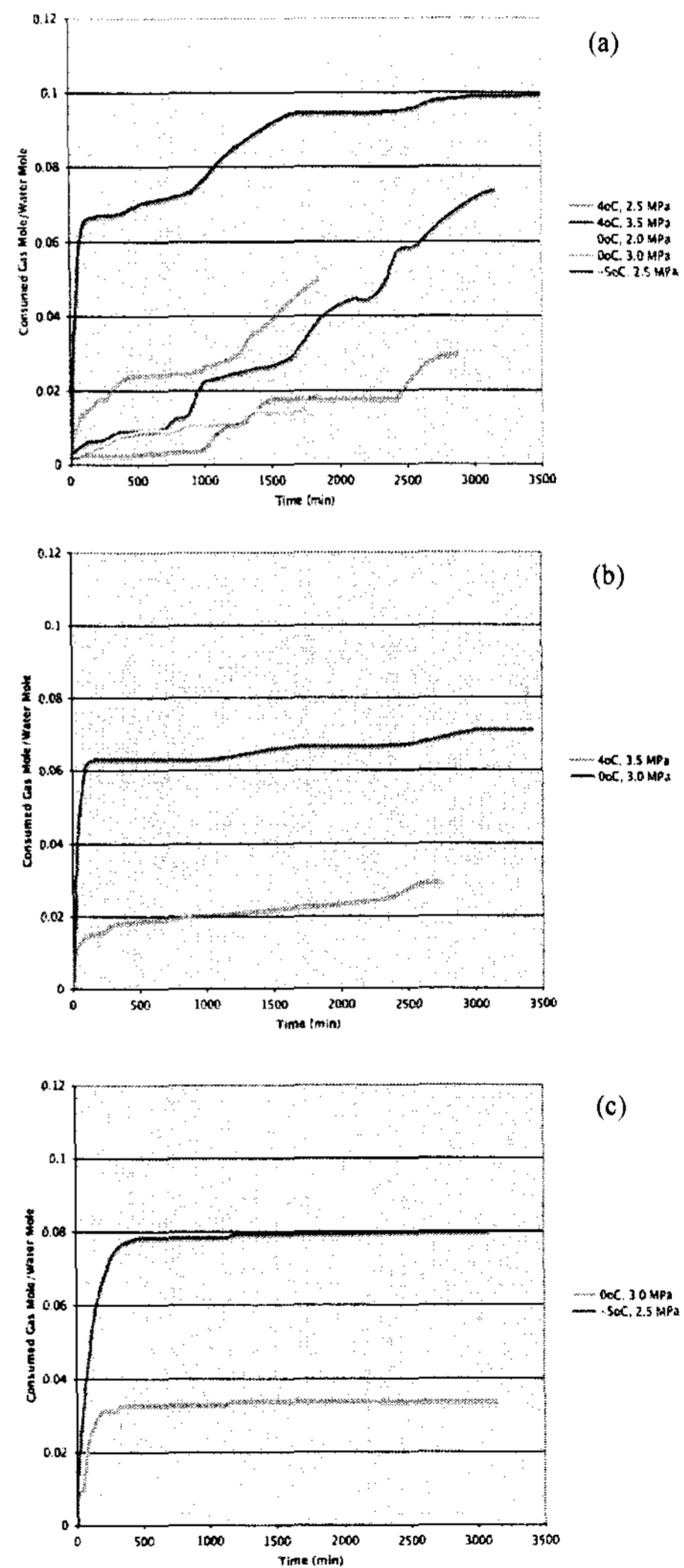


Fig. 2 실리카겔 공극크기에 따른 이산화탄소 하이드레이트 생성속도 (a) 100 nm (b) 30 nm (c) 6 nm

선정하였다. 온도 조건의 변화에 대한 영향을 살펴 보기 위해서 4, 0, -5°C를 선정하였고, 압력에 대한 영향을 위해서는 구동력 (driving force)이 되는 평형 압력과 실험압력의 차이값으로 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 MPa로 변화를 주면서 다양한 조건으로 수행하였다.

100 nm 실리카겔에서의 결과인 Fig. 2(a)를 보면 구동력인 압력차가 작을수록 낮은 가스 포집도 및 느린 초기형성 속도를 보이고 있음을 알 수 있다. 다만 유사한 구동력 차이를 보이는 -5°C, 2.5 MPa과 0°C, 3.0 MPa에서의 결과는 온도의 영향이 큰 것을 알 수 있었다. 유사한 구동력일 경우에는 온도가 낮을수록 하이드레이트 형성속도가 빠름을 알 수 있었다. 100 nm 실리카겔의 공극에 포집된 물은 -5°C에서 얼음으로 존재하게 되는데 하이드레이트의 일반적으로 얼음입자를 초기물질로 하여 생성시키는 하이드레이트 생성속도는 매우 느린 것으로 알려져 있다. 공극 내에 존재하는 물의 얼음이므로 입자 크기가 최대 100 nm 내외일 것임을 감안하면, 그간 알려진 얼음입자 하이드레이트 제조실험에서의 입자 크기가 수 마이크로에서 수십 마이크로인 것과 비교하여 볼 때 얼음입자 크기가 작아질수록 생성속도가 빨라진다는 것을 다시 확인 할 수 있다. 6 nm에서는 예상대로 구동력 차이에 따라 형성속도와 포집도의 차이가 있음을 보였다. 6 nm 공극 내 물은 얼음이 아닌 물로 존재하게 되는데, 100 nm에서의 결과와 마찬가지로 얼음이거나 물이거나 상태에 관계없이 저온 조건에서 매우 빠른 형성속도를 보이고 있음을 알 수 있다.

Fig. 2에서 살펴본 바와 같이 이산화탄소 하이드레이트의 생성속도 및 가스 포집도는 구동력인 평형 압력과 실험압력의 차이에 기인하는 것으로 알 수 있었다. 그러나, 실리카겔 공극 내에서 형성되는 이산화탄소 하이드레이트는 매우 긴 유도 시간을 보였다. 약 2시간에서 8시간 정도의 유도 시간을 보였는데 이는 미세공극을 이용한 높은 접촉면적을 활용하겠다는 취지에 반하는 결과이다. 비록 하이드레이트 핵이 형성되어 성장에 필요한 초기 생성속도가 매우 빠른 결과를 보이는 것은 바람직하나 매우 긴 유도시간은 분명 제거해야 할 문제이기 때문이다. 따라서 유도시간을 단축, 혹은 제거하기 위한 수단으로 계면활성제를 이용하는 방법을 도입하였다.

가스 하이드레이트를 제조함에 있어 기계적 교반을 하지 않으면서 제조하는 방식으로 계면활성제를 이용하는 방법이 알려져 있으며 황산도데실 나트륨 (SDS)이 많이 시도되고 있다.⁽⁷⁾ 계면활성제가 물과 함께 투입되면 초기 형성속도가 빨라지며 가스 포집 농도가 다소 향상되는 것으로 알려져 있다. 본 연구에서는 초기형성속도 증가 효과에 주목하여 실리카겔 공극 내에서 형성될 경우 매우 긴 유도시간의 제거를 주목적으로 하였다. 문헌을 참고하여 300 ppm의 SDS 수용액을 실리카겔 공극 내에 포집시키고 이산화탄소 하이드레이트 형성속도를 측정된 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 앞서와 마찬가지로 다양한 온도 및 구동압력조건에 따른 결과를 측정된 결과 유도시간은 완전히 사라졌다. 가스가 반응기 내로 공급되는 것과 동시에 하이드레이트 형성이 이루어져 압력조절을 위한 추가적 가스공급이 바로 나타나는 결과를 얻었다. 동일한 공극 크기 및 온도, 압력 조건에서 비교할 경우 약 15% 정도의 가스 포집도 향상을 보였다. 또한 매우 향상된 초기 형성속도를 알 수 있었는데 Fig. 2와 3의 초반 기울기를 보면 그

차이를 확연히 구분할 수 있었다. SDS 이용으로 공극 말단에서 물과 가스의 접촉표면이 일어날 때 표면장력을 낮춰 줌으로써 가스가 물에 접촉, 용해되는 장벽을 낮춰 향상된 초기속도가 나타나는 것으로 생각된다.

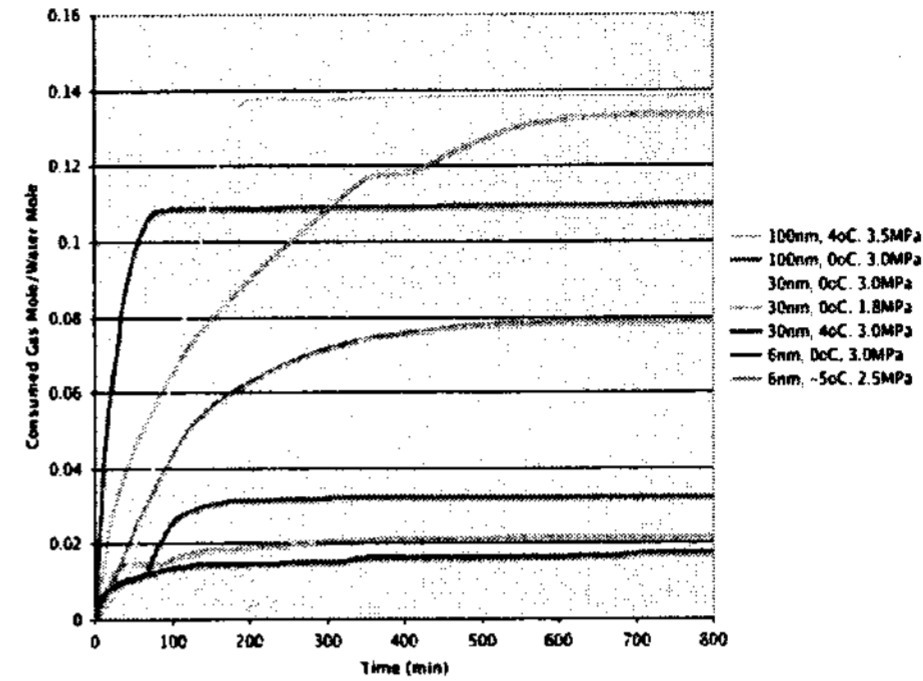


Fig. 3 실리카겔 공극 내에서의 SDS 300 ppm 용액과 이산화탄소 하이드레이트 생성속도

Fig. 3의 결과를 보면 6 nm 샘플에서는 SDS 첨가에 대한 효과가 거의 나타나지 않고 있다. 공극의 크기가 작아지면 접촉 면적이 커져 더 빠른 하이드레이트 형성속도를 얻을 수 있을 것으로 예상되는 것이 일반적인 견해이다. 그러나 유도시간 단축/제거를 위해 사용된 SDS 수용액 시스템에서는 100, 30, 6 nm의 공극크기에 따라 공극 크기가 작거나 혹은 크거나 어느 한쪽으로 치우쳐 좋아지는 결과가 아니라 중간값인 30 nm에서의 결과가 좋은 것으로 나타났다. 초기 형성속도는 100 nm에서 가장 빠르게 나타났지만 가스 포집도를 고려한다면 30 nm의 결과가 더 좋았다. 이는 곧 적절한 최적조건이 있음을 알 수 있는 것이다. 이때 하이드레이트 상평형 조건도 함께 고려해야 하는데, 최대한 벌크상태의 물과 반응하는 평형조건에 근접하도록 유도하는 것이 바람직하므로 ±5%의 평형해리압력 조건을 감안하면 메조포러스 조건인 공극직경 25 nm 이상의 실리카겔을 선택하는 것이 좋을 것으로 보인다. 빠른 초기형성속도를 이용하여 다량의 하이드레이트를 제조할 것인지, 아니면 속도는 다소 느리나 높은 가스 포집도를 얻을 것인지에 대해서는 제조공정화 할 경우 전체 시스템의 생산성 및 비용효율을 감안하여 결정해야 할 것이다.

Fig. 4는 실리카겔 공극 내에 물을 포집시킨 상태에서 메탄 하이드레이트를 형성하도록 한 경우의 반응속도를 측정된 결과이다. 메탄 하이드레이트에서의 결과는 여러 가지 면에서 이산화탄소 하이드레이트의 결과와 다른 모습을 보이고 있다. 가장 뚜렷한 차이는 유도시간이 전혀 나타나지 않았다는 점이다. 메탄 하이드레이트는 물이 포집된 실리카겔이 들어 있는 반응기로 공급되자마자 바로 생성반응이 시작되는 결과를 보였으며, 초기형성속도 또한 이산화탄소에 비해 무척 빨랐다. 유도시간이 나타나지 않았다는 사실은 매우 고무적인 것으로 추가적인 계면활성제의 이용을 고려하지 않아도 좋다는 것을 의미하므로 공업적인 적용시 유리한 점이 될 수 있겠다.

Fig. 4(a)부터 (c)까지 사용된 실리카겔 공극의 직경에 따른 결과를 보면 공극 크기가 작아질수록 전반적인 가스 포집도가 낮아지는 경향을 보이고 있다. 100 nm와 30 nm 결과를 비교하면 가스 포집도면에서는 거의 유사한 반면 속도는 100 nm 쪽이 다소

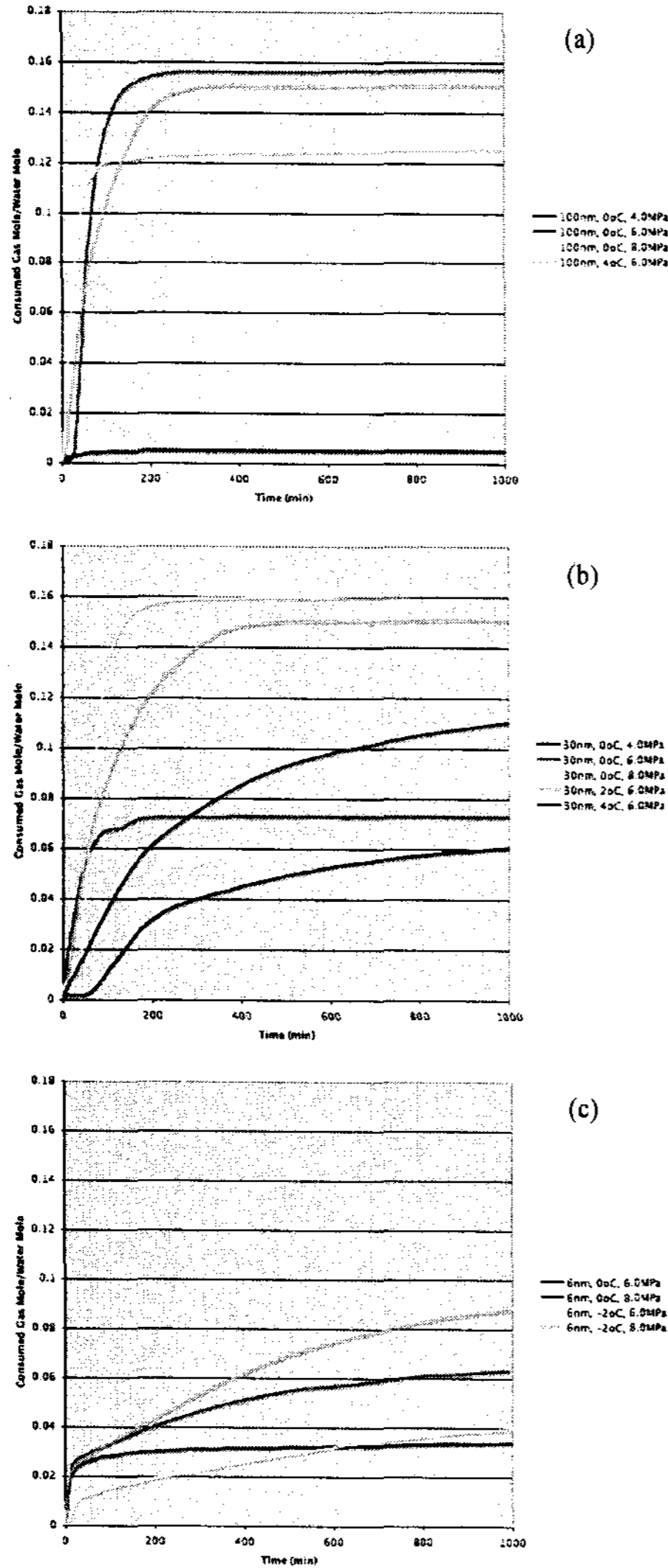


Fig. 4 실리카겔 공극크기에 따른 메탄 하이드레이트 생성속도 (a) 100 nm (b) 30 nm (c) 6 nm

빠른 결과를 보이고 있다. 메조공극 (mesopore) 영역에서 최적구간을 보이는 이산화탄소 하이드레이트 결과와는 달리 공극 직경이 커질수록 좋은 결과를 보이고 있어 향후 더 큰 공극 크기의 샘플을 구하여 수행해 볼 필요가 있다. 또한, 공극의 크기가 작아지면서 전체적으로 형성속도가 느려지는 모습을 보이고 있다. 메탄 하이드레이트 시스템에서는 공극 크기가 작아지면서 하이드레이트 형성에 장애가 되는

것으로 생각된다.

Fig. 4(b)의 30 nm 결과를 보면 온도가 낮을수록 하이드레이트 형성속도나 포집도가 빠를 것이라는 예상과는 달리 동일한 6.0 MPa의 압력조건에서 2°C 결과가 0°C의 결과보다 좋았다. 온도에 대한 영향도 최적점이 있는 것으로 보인다. 100 nm 실험에서 향후 추가적인 온도영향 실험을 수행해 보아야 할 것이다.

5. 결론

비교반 방식에 의한 가스 하이드레이트 제조법 개발을 목적으로 물과 가스의 접촉면적을 높여줄 수 있는 다공매질을 이용한 이산화탄소와 메탄 하이드레이트 형성속도를 연구하였다. 이산화탄소의 경우 30 nm 수준의 적절한 공극 크기에서, 메탄의 경우 공극 크기가 커질수록 빠른 형성속도와 높은 가스 포집도를 보였다.

후 기

본 연구는 산업자원부 전력산업연구개발사업과 공공기술연구회 자체연구사업의 일환으로 수행되었습니다.

References

- [1] Sloan E.D., 1998, Clathrate Hydrates of Natural Gas, 2nd ed., New York: Dekker.
- [2] Gudmundsson, J.S., Mork, M., Graff, O.Fr., 2002, Hydrate Non-Pipeline Technology, Proceedings of the Fourth International Conference on Gas Hydrates.
- [3] Max, M.D., 2004. Hydrate Desalination or Water Purification, US Patent 6,767,471.
- [4] Zalba, B., Marin, J.M., Cabeza, L.F., Mehling, H., 2003, "Review on Thermal Energy Storage with Phase Change: Materials, Heat Transfer Analysis and Applications", Appl. Therm. Eng., Vol. 23, No. 3, pp.251-283.
- [5] Kang S.P., Lee, H., 2000, "Recovery of CO₂ from Flue Gas Using Gas Hydrate: Thermodynamic Verification through Phase Equilibrium Measurements", Environ. Sci. Tech., Vol. 34, No. 20, pp. 4397-4400.
- [6] Anderson, V., Woodhouse, S., Graff, O.Fr., Gudmundsson, J.S., 2005, Hydrates for Deeper Ocean Storage of CO₂, Proceedings of the Fifth International Conference on Gas Hydrates.
- [7] Zhong, Y., Rogers, R.E., "Surfactant Effects on Gas Hydrate Formation", Chem. Eng. Sci., Vol. 55, No. 19, pp.4175-4187.
- [8] Hong, K. D., 1992, "Stability Improvement of Center Lathes," J. of KSPE, Vol. 2, No. 2, pp. 123-126, 1992.