

전열특성을 이용한 가스하이드레이트 인공제조 성능향상에 대한 실험적 연구

신 창훈¹⁾, 박 승수²⁾, 권 옥배²⁾, 신 광식²⁾, 최 양미³⁾, 이 정환²⁾

An Experimental Study on the Heat Transfer Characteristics to Enhance the Artificial Hydrate Formation Performance

Changhoon Shin, Seoungsu Park, Okbae Kwon, Kwangsik Shin, Yangmi Choi, Jeonghwan Lee

Key words : Gas Hydrate(가스하이드레이트), Heat Transfer(열전달), Artificial Hydrate Formation
(하이드레이트 인공제조), Formation Performance Enhancement(제조성능 향상)

Abstract : Gas hydrates are ice-like crystalline compounds that form under low temperature and elevated pressure conditions. Recently, gas hydrates present a novel means for natural gas storage and transportation with potential applications in a wide variety of areas. An important property of hydrates that makes them attractive for use in gas storage and transportation is their very high gas-to-solid ratio. In addition to the high gas content, gas hydrates are remarkably stable. The main barrier to development of gas hydrate technology is the lack of an effective mass production method of gas hydrate in solid form. In this study, some performance comparison among several cases classified by different volume sizes of solution were carried to identify the characteristics due to the volume increment. And it is found that one of the main reasons disturbing hydrate formation is related to the lack of cooling heat transfer due to the volume increase of the solution. So, three kinds of heat transfer plates which have different shapes and cross sectional areas were made and tested for the performance comparison following to the shape and area of each plate. Finally it is clarified that the heat transfer is one of the major factors effecting hydrate formation performance and the installation of heat transfer plate can enhance the formation performance especially not in terms of the quantity but the speed.

1. 서 론

메탄 하이드레이트의 경우, 표준상태에서 1 m³의 메탄 하이드레이트는 172 m³의 메탄가스와 0.8 m³의 물로 분해된다. 이와 같은 큰 부피 변화 특성은 역으로 이용하는 경우, 천연가스의 저장과 수송 수단으로써 활용할 수 있다. 근간에 들어 이러한 하이드레이트화 응용 저장과 수송에 관한 연구는 일본과 미국 등을 중심으로 활발히 진행되고 있다. 선행 연구에 따르면 이러한 하이드레이트화를 통한 고체화 수송은 LNG의 액화 수송에 비하여 약 24%의 비용절감이 가능한 것으로 알려지고 있다. 그러나 이러한 관점에서 하이드레이트 제조방법을 적용하기에는 현실적인 몇 가지

의 문제점들이 존재한다. 실제 상업적인 운영을 위하여서는 많은 양의 천연가스를 빠른 시간 내에 하이드레이트로 제조할 수 있는 경제성 있는 제조공정과 기술의 개발이 요구된다. 그러나 물과 천연가스의 반응율이 낮아 하이드레이트 생성시간이 길고 가스 충전률이 낮다는 문제점이 있어, 대량의 하이드레이트를 비교적 높은 집적효율로 고속생산 할 수 있는 방법은 아직 개발되고 있지 않다.

-
- 1) 한국가스공사 연구개발원
E-mail : chshin@kogas.re.kr
Tel : (031)400-7554 Fax : (031)416-9014
 - 2) 한국가스공사 연구개발원
 - 3) 한국가스공사

따라서 천연가스의 상업적 저장과 수송에 활용하기 위해서는 비교적 짧은 시간동안 대량의 가스 하이드레이트를 제조할 수 있는 최적의 제조방법 또는 공정기술에 대한 연구와 개발이 필요하다. 본 연구의 선행연구에서는 가스하이드레이트 생성특성에 영향을 미치는 주요 인자에 대한 조사를 수행하고 현재 알려진 주요 제조방법 중 상업적 응용을 위한 최적의 제조방법에 대한 검토와 제조 성능과 영향인자간의 상관관계 및 특성에 대한 검토를 실시하였다. 이에 따르면, 제조성능과 재연성 측면에서 교반법이 비교적 우수한 성능을 나타냈으나 비교반의 경우에도 SDS 등의 첨가제를 이용하여 동등 혹은 우월한 제조성능의 달성이 가능함을 확인하였다. 그러나 여전한 한가지 문제로 용량의 증가에 따른 생성시간의 측면에서 비교반 첨가제법은 상대적으로 열등하였고 실제의 상업적인 적용을 위하여서는 이러한 비교반 첨가제법 기반을 기반으로 한 대용량 고속제조를 위한 별도의 제조시간 단축방안이 절실히 요구되었다.

이를 위하여 본 연구에서는 제조대상 수용액 용량의 증가에 따른 가스하이드레이트의 생성성능 차이와 제조특성에 대한 검토를 실험적 방법을 통하여 조사하고, 궁극적으로 전열단면적의 확대를 통한 제조성능의 향상 효과를 규명하기 위하여 용기 내에 각기 다른 단면적을 가진 세 가지 형태의 별도전열장치를 장착하여 제조성능의 변화와 생성 특성을 검토하였다.

2. 용량별 생성성능 비교실험

2.1 실험장치 구성

Fig. 1 은 가스 하이드레이트 제조 장치의 개략도이다. 공급 가스는 순수 메탄을 사용하였으며 물은 증류수이고 음이온계 계면활성제인 SDS (Sodium Dodecyl Sulfate)를 선행연구의 실험을 통해 본 실험조건에서 최적농도의 범위에 부합되는 250 ppm으로 하여 첨가하였다. 비교반 첨가제법을 기반으로 하는 실험이므로 교반기는 가동하지 않았고 실험 장치로 공급되는 가스를 요구압력으로 공급하기 위하여 가스압축기로 가압하여 공급하였고 미세 압력 조절은 고압 정압기를 설치하여 조정하였다. 반응기 내의 잔류 가스를 제거하고 진공 상태를 만들어주기 위해 진공펌프를 설치하였으며, 공급되는 가스의 양을 측정하기 위하여 MFM(Mass Flow Meter)을 설치하고 후단에 압력계를 설치하였다.

가스 하이드레이트 평형 실험을 위한 반응기는 고압반응용기로서 총 부피는 1000 ml이고 부식을 방지하기 위하여 스테인리스 스틸로 제작하

였다. 반응기를 일정한 온도로 냉각, 유지되도록 반응기 외부를 냉각자켓으로 감싸고 항온조와 가열기를 통하여 흐르는 냉매(물:에틸렌글리콜=7:3)를 반응기로 순환시키는 형태의 PID 제어 항온장치를 설치하였다. 이 때 반응기 내부 압력과 온도를 측정하기 위하여 압력 센서와 온도 센서를 설치하였고 시간에 따른 온도와 유량, 압력이 컴퓨터로 실시간 전달, 모니터링 되고 저장된다.

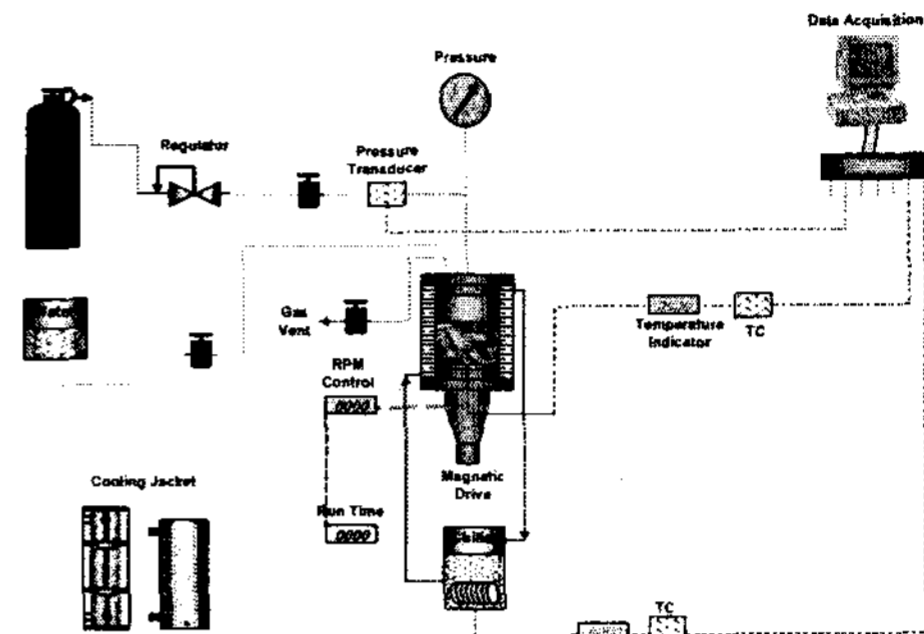


Fig. 1 Schematic diagram of the apparatus

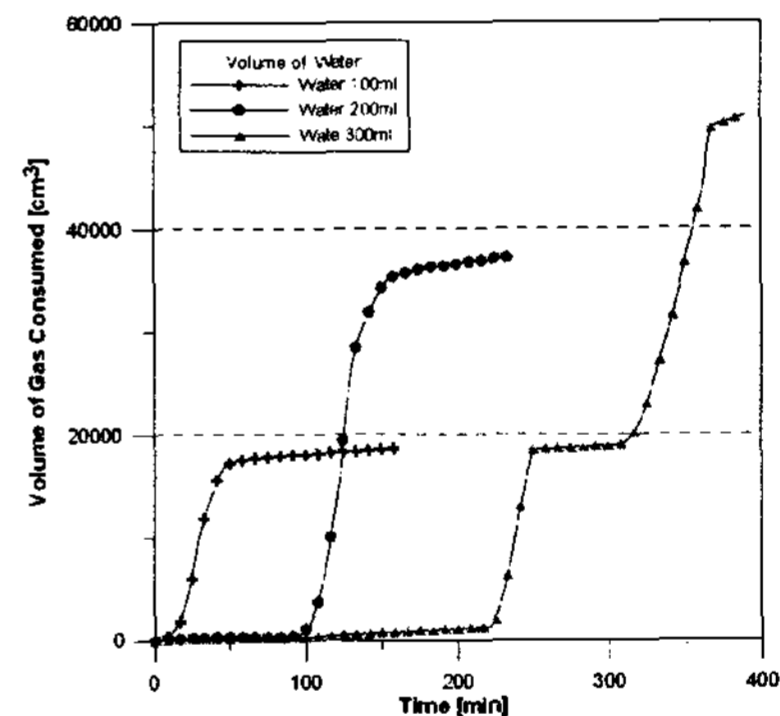


Fig. 2 Efficiency comparison by volumes

2.2 용량별 생성성능 비교실험

앞선 언급에서와 같이 비교반 첨가제법을 기반으로 한 하이드레이트 제조에 있어서 하나의 문제점으로 지적된 용량의 증가에 따른 생성시간 증가를 우선적으로 검토하고 하이드레이트 제조 용량에 따른 하이드레이트의 생성특성에 대한 검토를 위하여 250 ppm으로 동일한 농도의 SDS 수용액을 용량 100, 200, 300 ml의 세 경우로 구분하여 생성성능을 비교, 검토하기 위한 실험을 수행하였다.

Fig. 2 는 수용액의 용량에 따른 누적 소비 가스량을 나타낸 것이다. 최종 생성량은 대략적으로 수용액의 용량에 비례하는 것으로 나타났다. 그러나 수용액 용량이 300 ml 조건에서는 다량의 반응

이 나타나고 최종 생성시간이 훨씬 길어진 특이한 현상이 나타났다. 결과적으로 생성 용량은 용액의 양에 거의 비례하여 증가하나 용량의 증가에 따라 생성반응이 일정하지 않고 생성시간은 훨씬 길어지는 문제점이 나타남을 직접 확인할 수 있다. 즉, 이러한 용량의 증가에 따른 생성요구시간의 증가는 반응에 필요한 충분한 냉열의 공급이 이루어지지 않은 것에 기인되었을 가능성이 크고 이에 대한 확인과 생성시간 단축의 방안에 대한 검토를 위하여 전열판 부착을 통한 생성성능의 비교검토가 필요하다.

3. 전열판별 생성성능 비교실험

3.1 전열판 설치 및 구분

Kazuyoshi 등의 선행연구에 따르면 전열판의 설치가 가스/수용액/고체의 접촉라인을 약 87%까지 늘리고, 하이드레이트 생성 시 포집되는 가스의 양을 2~4배 까지 늘릴 수 있다고 밝히고 있다. 이는 접촉면적의 확대뿐만 아니라 반응 용기 내의 수용액에 동일한 시간에 상대적으로 많은 냉각에너지를 공급함으로써, 많은 양의 하이드레이트를 생성하기 위한 냉열을 공급하기에 상대적으로 유리한 조건을 제공하기 때문으로 판단된다. 이에 본 연구에서는 앞선 용량별 검토에서 발생된 용량에 따른 생성시간 지연의 원인이 전열량과 관련된 것인지와 향후 대용량 생산을 위해 전열량의 증가가 성능증가에 미치는 영향과 가능성에 대한 기초 연구를 목적으로 아래 Fig. 3과 같은 세 가지 형태의 전열판을 제작, 설치하여 하이드레이트 생성성능에 대한 비교검토를 실시하였다. 실험에 사용된 전열판은 각 A, B, C의 세 가지 형태로, A는 십자형이고 표면적은 205.61 cm²이다. 전열판 B는 별형이고 표면적은 420.42 cm², 전열판 C는 격자형의 표면적은 572.14 cm²로 가장 크다.

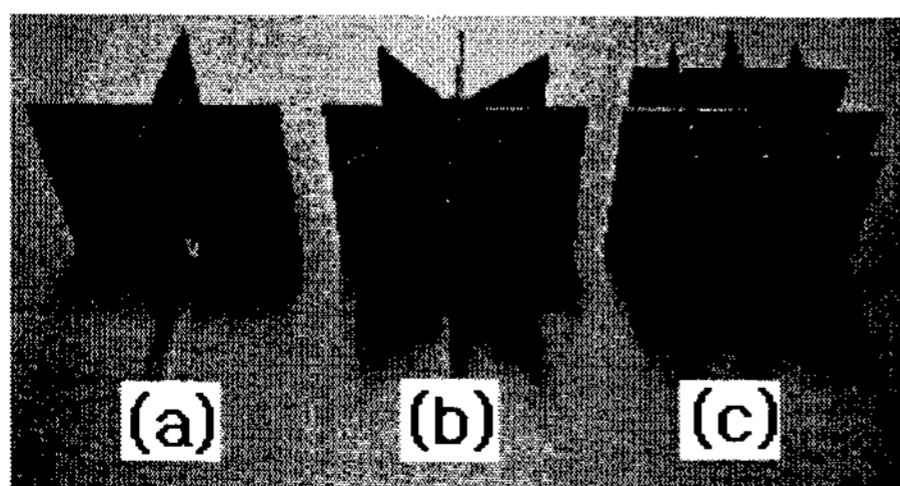


Fig. 3 Three types of heat transfer plates

3.2 전열판별 형태별 비교실험

Fig. 4는 전열판 형태에 따른 누적가스량을 비교 도시한 그래프이다. 이 때, 수용액은 150 ml,

첨가제로 사용된 SDS의 농도는 250 ppm, 시스템 온도는 276.65 K, 압력은 6.86 MPa의 조건으로 실험을 진행하였다.

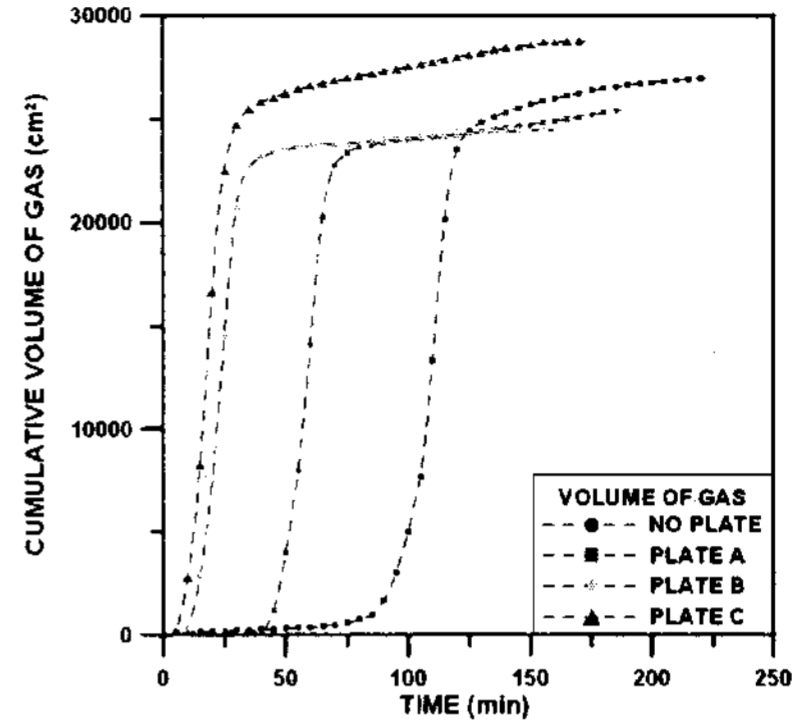


Fig. 4 Cumulative mass comparison by Plates

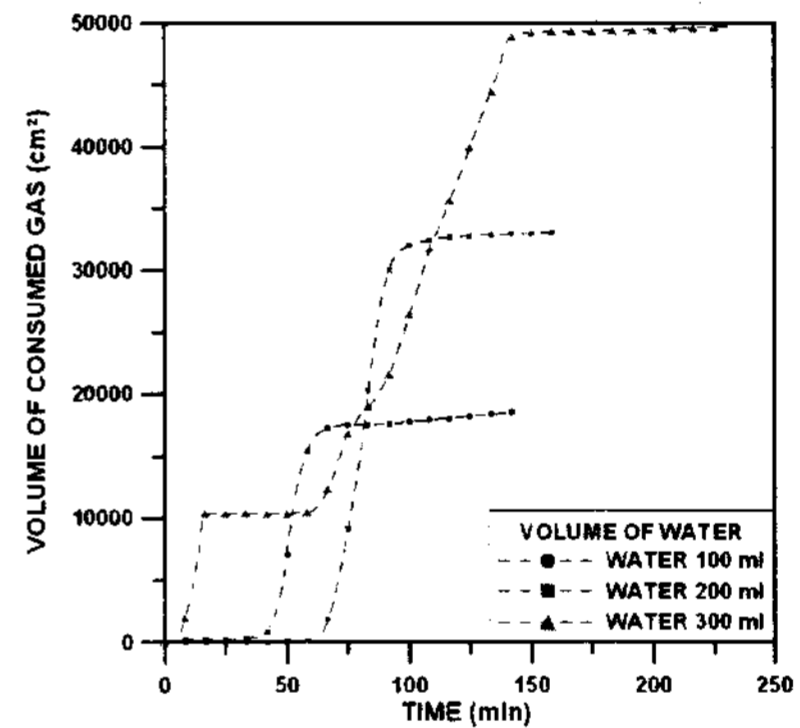


Fig. 5 Cumulative mass comparison by volumes

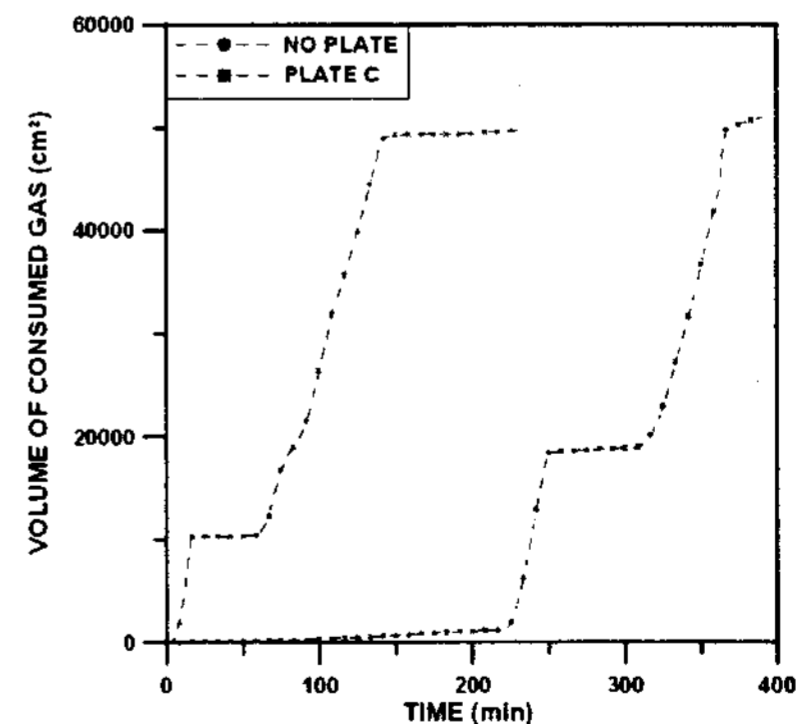


Fig. 6 Formation time comparison

전열판을 설치하지 않은 경우보다 전열판을 설치한 경우 유도지체시간이 짧고, 가장 표면적이 넓은 전열판 C형의 경우 소모된 가스의 양도 더

많아지는 경향을 나타냈다. 즉, 전열판의 표면적이 커질수록 유도지체시간이 크게 줄어들어, 결과적으로 전열판의 설치가 전체적인 하이드레이트 생성시간의 단축을 가져올 뿐만 아니라 일부경우에서는 저장 능력에도 긍정적인 효과를 보이는 것으로 판단할 수 있는 결과이다.

3.3 수용액 용량별 성능비교실험

Fig. 5는 수용액의 용량에 따른 누적 가스량을 비교하여 도시한 그래프이다. 사용된 전열판은 이전 실험에서 가장 효율이 좋은 것으로 나타났던 C형을 대상으로 선정하여 실험을 수행하였고 실험조건은 수용액은 300 ml이고 기타 조건은 3.2절의 실험과 동일하다.

결과는 생성시간과 생성량 모두, 수용액의 용량에 거의 비례하는 것으로 나타났다. 이는 전열판이 장착되지 않았던 Fig. 2의 수용액 용량별 실험결과와 비교하여 모든 용량조건에서 생성시간이 단축된 결과이며, 특히 수용액 용량이 가장 큰 300 ml 조건에서는 시간의 단축이 매우 크게 발생되었음을 확인할 수 있다. 단, 수용액 300 ml 조건에서는 여전히 다단의 반응이 나타났는데, 이는 반응기 내부 가스하이드레이트 생성반응에 따른 발열반응에 대한 시스템으로의 냉각 에너지의 공급이 단순한 수준의 전열판으로는 충분하지 않은 데서 기인된 것으로 추측된다. 즉, 전열판의 설치에도 불구하고 하이드레이트 반응이 연속적으로 발생하기에는 충분한 냉각에너지 공급이 일어나지 않고 있으며, 실제 상용화를 위한 대용량 설비의 구축 시에는 빠른 시간동안 충분한 냉열을 공급할 수 있는 설비가 요구됨을 반증하는 결과로 사료된다.

Fig. 6은 수용액 300 ml 조건에서 생성된 누적 가스량을 전열판이 없는 경우와 C형 전열판을 장착한 경우를 직접적으로 비교하여 도시한 것으로 실험 조건은 3.2절과 동일하다. 그림에서 볼 수 있듯이 전열판의 장착이 유도지체시간을 크게 단축시키는 것으로 나타났으며, 이것은 선행연구에서 교반기를 구동했을 때의 결과와 비슷한 수준의 효과로 상당히 주목할 만한 결과이다. 그러나 전열판의 효과는 생성량의 측면에서는 거의 차이가 발생하지 않았음에도 아울러 주목할 필요가 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 가스 하이드레이트의 대량 고속제조를 위한 전열판 영향에 대한 실험과 비교 검토를 수행하여 다음의 결론을 도출하였다.

(1) 수용액의 용량에 따른 생성성능 비교실험 결과, 생성 용량은 용액의 양에 거의 비례하여 증가하나 생성반응이 일정하지 않고 생성시간은 훨씬 길어지는 문제점이 나타남을 직접적으로 확인하였다.

(2) 이러한 용량의 증가에 따른 생성요구 시간의 증가는 반응에 필요한 충분한 냉열의 공급이 이루어지지 않은 것에 기인되었을 가능성이 큰 것으로 추측된다.

(3) 전열판 장착실험을 통해, 전열판을 설치에 따라 또한 전열판의 표면적이 커질수록 유도지체시간이 크게 줄어들어 생성시간을 단축시키는 결과를 확인하였다.

(4) 수용액 300 ml 조건에서 전열판의 장착여부에 따른 생성성능 비교검토를 통해 궁극적으로 전열판의 장착이 냉열의 전달에 효과적이며 생성시간을 크게 단축하고 그 성능이 선행연구의 교반기 구동에 따른 효과와 거의 동등한 수준으로 개선됨을 확인하였다.

(5) 그러나 이러한 전열판 장착의 효과는 생성시간의 단축 효과에 국한되고 생성량의 증가에는 별다른 영향을 미치지 않았음에도 주목할 필요가 있다.

References

- [1] R. E. Roger & Yu Zhong, etc, 2005, "Gas Hydrate Storage Process for Natural Gas", GasTIPS Winter, pp.14-18
- [2] 김남진, 2006, "천연가스 고체화 수송을 위한 가스 하이드레이트 생성촉진에 대한 실험적 연구", 신재생에너지학회지 논문 14, pp.94-101
- [3] 신창훈, 김유나 외, 2006, "비교반 SDS 첨가 시스템의 가스 하이드레이트 생성 특성 및 교반시스템과의 성능비교 연구", 대한기계학회 추계학술대회 논문집, pp.1850-1855
- [4] C.S. Zhang, S. S. Fan, D. Q. Liang, K. H. Guo, 2004, "Effect of Additives on Formation of Natural Gas Hydrate", Fuel 83, pp.2115-2121
- [5] Kazuyoshi Watanabe, etc, 2005, "Surfactant Effects On Hydrate Formation In An Unstirred Gas/Liquid System: An Experimental Study Using HFC-32 And Sodium Dodecyl Sulfate", Chemical Engineering Science 60, pp.846-857
- [6] P. Raj Bishnoi, V. Natarajan, 1996, "Formation and Decomposition of Gas Hydrates", Fluid Phase Equilibria 117, pp.168-177