

다공질 물질을 이용한 가스 하이드레이트 제조기술

*강 성필¹⁾, 서 유탉¹⁾, 장 원호²⁾

Gas Hydrate Production Using Porous Material

*Seong-Pil Kang, Yutaek Seo, Wonho Chang

Key words : gas hydrate (가스 하이드레이트), Porous material (다공질 물질), Silica gel (실리카겔), CO₂ (이산화탄소)

Abstract : 가스 하이드레이트의 생성속도와 전환율을 높이며, 동시에 생성유도시간을 억제하기 위한 방법으로 다공질 물질을 활용하여 공극 내에 물을 함침시킨 후 가스와 반응시키는 제조방법을 개발하였다. 내용적 10 L의 대용량 고압 반응기를 제작하여 실험을 수행하였으며, 장치 대형화에 따른 다공질 실리카겔의 다짐현상에 의한 발열제어 등에 대한 문제점은 특별히 나타나지는 않았다. 하이드레이트 형성을 위한 구동력이 높을수록 생성속도가 좋아지는 것을 확인하였다. 일반 벌크상 하이드레이트 제조법과 비교하여 매우 높은 생성속도 및 전환율, 거의 제거된 생성유도시간 등은 응용기술로 활용하기에 매우 바람직한 특성으로써 선택적인 가스분리, 가스저장 매체로 활용이 가능하다.

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 compounds)의 일종이다.(1) 가스 하이드레이트를 산업적으로 이용하려는 시도는 다양한 분야에서 이루어지고 있다. 높은 기체 저장용량으로 인해 가스의 수송 및 저장 수단으로(2) 응용하려는 연구가 활발하게 이루어지고 있으며, 해수 담수화(3), 냉축열 시스템(4), 혼합가스로부터 특정 성분의 선택적 회수를 위한 분리기술(5)로서도 응용되며 최근에는 심해저에 막대한 양이 부존된 것으로 알려진 천연가스 하이드레이트층에 이산화탄소를 주입하여 온실가스 저장 및 천연가스 생산이라는 두 가지 목표를 동시에 달성하기 위한 방법(6)도 심도 있게 연구되고 있다.

본 연구에서는 혼합가스로부터 특정성분을 선택적으로 분리하거나 가스를 저장/수송 수단으로 이용하기 위해 가스 하이드레이트를 이용하는 기술개발을 위해 필요한 가스 하이드레이트 제조기술에 대하여 논의한다. 다공질 물질인 실리카겔 공극 내에 물을 함침시키고 여기에 이산화탄소를 반응시켜 가스 하이드레이트를 형성하는 방법에 대하여 반응속도 및 전환율을 연구하였고, 벤치규모의 실험장치에서 이를 구현하기 위한 방법을 고안하였다.

2. 실험장치 및 방법

내용적 10 L의 고압반응기와 가스 및 반응기 온도

를 저온으로 유지하기 위한 냉각장치, 도입 가스의 유량을 측정하기 위한 질량 유량계, 그리고 일정한 압력으로 반응기를 유지시키기 위한 조절밸브 (control valve), 그리고 고압에서 전체 장치를 보호하기 위한 안전밸브로 구성하였고, 그 모습을 Fig. 1에 나타내었다. 반응기 내부 6곳의 온도, 압력, 그리고 가스 유량을 매초 단위로 읽어 PC에 저장하도록 하였다.

반응기 내에는 약 7 kg의 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 이용, 반응기 및 배관 내의 공기를 완전히 제거하였다. 이후 해당 실험온도 조건에서 가스 하이드레이트가 생성되기 위한 평형조건보다 0.4 MPa 적은 압력 조건에서 충분한 시간이 지난 이후 데이터 수집 시스템과 PC control을 가동한 후 시스템 압력을 실험조건까지 빠르게 올린다. 시간이 지나며 가스 하이드레이트가 생성되면 시스템 압력의 강하가 발생하고, 정압으로 (isobaric) 유지하기

- 1) 한국에너지기술연구원 가스화연구센터
E-mail : spkang@kier.re.kr
Tel : (042)860-3475 Fax : (042)860-3134
- 2) 한국에너지기술연구원 가스화연구센터
E-mail : ytseo@kier.re.kr
Tel : (042)860-3607 Fax : (042)860-3134
- 3) 경북대학교 환경공학과
E-mail : jwhwonho@nate.com
Tel : (042)860-3088 Fax : (042)860-3134



Fig. 1 Bench scale apparatus for hydrate production

위하여 가스가 공급되도록 조절밸브가 작동한다. 이에 따른 모든 조건변화를 기록한다.

3. 결과 및 논의

선행의 내용적 500 ml 반응기에 수행한 결과를 바탕으로 생성속도 실험을 재연해 보았고, 반응기 scale에 따른 변화결과를 확인해 보았다. 이산화탄소 하이드레이트의 생성속도를 30 nm 직경 실리카 겔 공극내에서 생성되는 이산화탄소 하이드레이트 생성속도를 Fig. 2와 3에 나타내었다. Fig. 2는 등온에서, Fig. 3은 등압조건에서의 결과이다. 결과를 보면 구동력 (driving force)이 클수록 생성속도는 빨라지는 것을 알 수 있었다. 등온에서는 압력이 높을수록, 등압에서는 온도가 낮을수록 높은 생성속도를 보임을 알 수 있었다. 온도 및 압력에 대한 최적 조건을 선정할 필요가 있음을 알 수 있었다. 그림에서 보듯 가스가 공급되면서부터 곧바로 하이드레이트가 생성되는 것으로 나타났으며, 약 35회의 실험결과 생성유도시간 (induction time)은 최대 10분 이내로 얻어졌다. 반응기 규모가 커졌음에도 소규모 실험실 크기의 장치에서 얻은 결과와 비교하여 큰 차이가 나타나지는 않았다.

이러한 특성 값들은 본 반응장치를 선택적 가스 분리 및 가스저장 설비의 활용에 매우 적합한 것으로 알려준다. 반응기 내부에서 하이드레이트 생성시 발생하는 형성열을 효과적으로 제거해야 할 필요가 있다. 반응열의 제거는 보다 향상된 생성속도를 얻는데 필수적인데 이러한 결과를 구현하기 위해서는 추가적인 제열방법이 요구된다. 반응기 내에 충전된 다공물질을 효과적으로 교반하기 위해서 가스 공급부에 sparger 등의 가스 분산설비를 갖춰 유동을 시켜 준다거나 내부에 직접 냉매가 접촉할 수

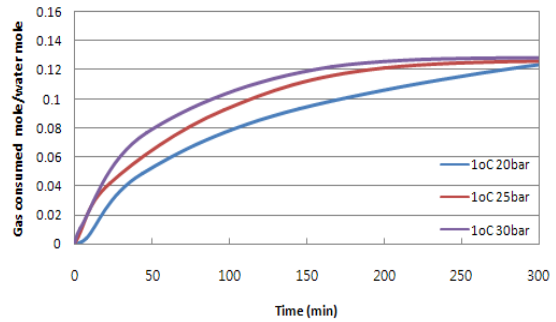


Fig. 2 CO₂ hydrate formation rate in silica gel pores of 30 nm diameter at the temperature of 273.15 K

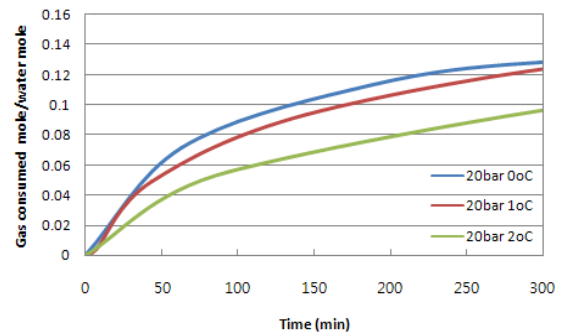


Fig. 3 CO₂ hydrate formation rate in silica gel pores of 30 nm diameter at the pressure of 2.0 MPa

있도록 방열핀을 설치하는 것이 도움이 될 수 있다.

후기

본 연구는 산업자원부 전력산업연구개발사업의 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.