

가스하이드레이트 생성조건 최적화에 관한 실험적 연구

윤 석 호[†], 이 정 호, 이 공 훈, 박 상 진

한국기계연구원 에너지플랜트연구본부

Experimental Study on Optimal Generation of Methane Hydrate

Seok Ho Yoon[†], Jungho Lee, Kong Hoon Lee, Sang-Jin Park

Energy Plant Research Division, Korea Institute of Machinery and Materials, Daejeon 305-343, Korea

ABSTRACT: Natural gas liquefaction plant and LNG carrier needs large capital investment. Therefore a lot of small or middle scale natural gas fields aren't developed due to poor profitability. If natural gas is made to gas hydrate instead of liquefaction, developing small-scale natural gas field can be profitable because building cost of gas hydrate plant and carrier are economical. Because the process of making gas hydrate consumes much energy, the gas hydrate formation process has to be optimized for energy consumption. In this study, gas hydrate formation process was investigated experimentally. Experimental apparatus consists of reactor, pressure regulator, chiller, and magnetic stirrer. 99.95% methane was used to make gas hydrate. Tests were conducted at variable pressure and temperature condition.

Key words: Methane Hydrate(메탄 하이드레이트)

기 호 설 명

P : Reactor 내부 압력 [bar]

T : Reactor 내부 온도 [°C]

Q : 가스 유량 [ml/min]

1. 서 론

국제에너지기구(IEA)는 2030년에 전 에너지 수요의 28%를 천연가스가 차지할 것이라고 예상하고 있으며 우리나라는 세계 2위의 천연가스 수입국이다. 따라서 천연가스의 경제적이고 안정적인 공급은 국가 에너지 정책상 매우 중요한 요소이

다. 하지만 3면이 바다로 둘러싸인 국내 환경에서는 채취된 천연가스를 도입하기 위해서는 액화 천연가스(LNG)를 제조하여 수송해야 한다. 천연가스의 액화에는 막대한 에너지가 소요되고 수송을 위해서는 -162°C의 극저온 조건에 견디는 LNG 운반선을 건조해야 한다. 그러나 천연가스를 인공적으로 Natural Gas Hydrate (NGH) 즉, 천연가스 하이드레이트로 만들 수 있다면 큰 경제적 효과를 얻을 수 있다는 연구결과가 발표된 후 일본을 중심으로 이에 대한 연구가 많이 수행되고 있다. 일본은 1997년부터 본격적인 가스하이드레이트 제조 기술개발에 착수하여 미쓰이조선의 주도로 2002년 600kg/day급 데모 플랜트를 건설하였고, 2017년 상용화를 목표로 지속적인 연구를 수행하고 있다. 미국의 경우 천연가스의 수송보다는 넓은 국토에 효과적인 천연가스 저장 인프라 구축을 목표로 천연가스를 하이드레이트

[†] Corresponding author

Tel.: +82-42-868-7064; fax: +82-42-868-7335

E-mail address: shyoon@kimm.re.kr

화 시켜 저장하는 기술 개발에 주력하고 있다.

일단 천연가스하이드레이트는 -20°C 에서 대기압으로 저장 및 수송이 가능하여 수송선 건조비가 50% 이상 크게 절감되고 안정성이 높아 내륙에서의 운송도 용이하다. 또한 가스를 액화시키기 위해 현재 사용되고 있는 천연가스 액화 플랜트는 플랜트 건설비용이 막대하여 대규모 가스전이 아니면 채산성이 맞지 않아 동남아시아 곳곳에 산재해 있는 중소규모 가스전의 개발이 이루어지지 않고 있으나 가스하이드레이트 플랜트 기술은 초기 건설비가 낮고 수송선 건조비가 낮기 때문에 채산성 확보가 가능하여 이러한 소규모 가스전의 개발이 가능하게 된다.

플랜트 건설비와 수송비는 상대적으로 매우 낮으나 가스하이드레이트 제조공정에 소모되는 에너지는 결코 적지 않으므로 가스하이드레이트 제조에 소모되는 에너지 소비를 최적화시키려는 노력은 매우 중요하다. 가스하이드레이트를 형성시키기 위해서는 가스를 상평형 압력 이상으로 가압하고, 상평형 온도 이하로 냉각한 후 물과 가스를 교반시키거나 분무시키는 등의 다양한 방법으로 반응을 촉진시켜야 한다. 가스하이드레이트는 물과 천연가스의 접촉에 의해 이루어지기 때문에 계면에서의 물질 전달을 원활하게 해주는 기술이 필요하며 현재까지 반응기에 물과 천연가스를 주입하여 섞어주는 mixing method, 반응기에 물을 주입 한 후 하부에서 천연가스 기포를 주입하는 bubbling method, 천연가스에 물을 미세입자로 분무시키는 spraying method가 개발되어 있다.

국내에서는 신창훈 등(2007)이 가스하이드레이트 제조성능에 영향을 미치는 인자로서 교반/비교반 조건 및 첨가제 농도에 따른 연구를 수행하였고, 김남진 등(2003)은 하이드레이트 구조에 따른 비교 실험을 수행하였다.

Zhang et al.(2004)은 첨가제의 종류와 농도를 바꿔가며 가스하이드레이트 생성율을 측정하였고, Hao et al.(2008)은 교반기의 회전수와 교반 시간에 따른 영향을 실험적으로 연구하였다.

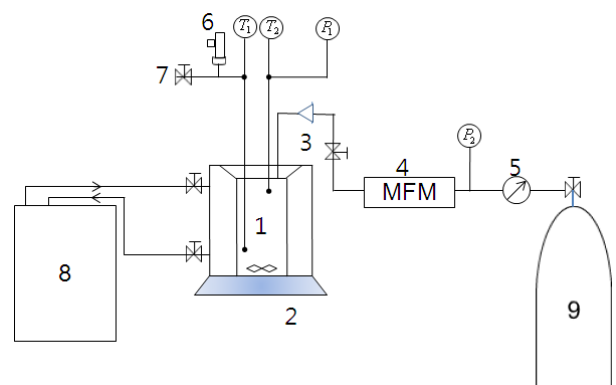
본 연구에서는 가스하이드레이트를 생성시킬 수 있는 실험장치를 만들고, 다양한 온도 및 압력조건에서 가스하이드레이트를 생성시키면서 최적생성조건을 모색해 보고자 한다.

2. 실험장치 및 방법

2.1 실험장치

Fig. 1에 가스하이드레이트 생성 실험장치를 나타내었다. 가스하이드레이트는 고압에서 생성되므로 스테인레스강으로 300기압까지 견딜 수 있는 반응기를 제작하였으며, 내용적은 600 cc이다. 본 연구에서는 물을 반응기에 주입 한 후 가스를 공급하면서 저어주는 교반식을 택하였으며, 교반을 위해서 마그네틱 교반기를 사용하였다. 반응기 외벽을 이중벽 형태로 쿨링자켓으로 제작하여 냉각수가 통과하며 반응기 온도를 낮추도록 하였으며 냉각유량을 밸브로 조절하였다. 압력 조절은 가스 실린더 상단에 설치한 압력 레귤레이터를 통해 1차적으로 압력을 낮추고, 가스 공급라인 직전에 설치한 정밀조정 레귤레이터를 통하여 실험 압력을 조절하였다. 가스의 역류를 막기 위해 반응기 입구 공급라인에 체크밸브를 설치하였고, 안전을 위하여 반응기 상단에 릴리프 밸브를 설치하였다.

반응기 내부온도는 기상과 액상의 온도를 측정하기 위하여 반응기 상부와 하부에 RTD 센서를 서리하였고, 압력조절기 출구측의 라인압력과 반응기 내부의 압력을 측정하도록 하였다.



1: reactor, 2: magnetic stirrer, 3: check valve, 4: mass flow meter, 5: pressure regulator, 6: relief valve, 7: vacuum port, 8: chiller, 9: methane cylinder

Fig. 1 Diagram of experimental apparatus.

공급되는 가스 유량을 측정하기 위하여 Mass flow meter(Brooks, 5860E)를 설치하였으며 유량계 indicator를 통하여 현재 유량과 적산 유량을 계측하여 RS-232C통신으로 PC에 저장하였다. 온도 및 압력은 별도의 데이터 획득 장치를 통하여 PC에 저장하였다.

2.2 실험방법

실험을 위하여 냉각수 온도를 실험조건에 맞추어 설정하고, 반응기에 증류수 250 cc를 주입한 후 밀폐한다. 반응기 내부의 기체를 제거하기 위하여 진공펌프를 이용하여 내부를 진공으로 만든 후 메탄가스로 퍼지 시킨다. 압력 레귤레이터를 조절하며 서서히 가압하여 반응기 내부 압력이 실험조건에 설정압력이 되도록 조절한다. 유량이 흐르지 않는 평형상태가 되면 적산유량을 저장하면서 실험을 시작한다. 평형상태에서 냉각수 순환펌프를 가동하여 반응기 온도를 낮추고, 마그네틱 교반기를 가동시키면 반응이 시작되며 가스가 공급된다. 마그네틱 교반기의 회전수는 1500 rpm으로 설정하였다.

본 연구에서는 생성조건으로서 온도와 압력의 영향만을 보기 위하여 계면활성제 등의 화학적 첨가제는 사용하지 않았고, 교반속도도 고정하였다. 천연가스는 여러 가지 성분이 혼합되어 있는 혼합물이지만 본 연구에서는 천연가스의 주성분인 순도 99.95% 메탄가스를 사용하였다.

2.3 실험조건

Fig. 2에 메탄하이드레이트와 천연가스하이드레이트의 상평형도를 나타내었다. Fig. 2에 나타나 있듯이 메탄 하이드레이트가 천연가스 혼합물 하이드레이트보다 동일온도에서는 더 높은 압력에서 생성된다. 본 연구에서는 99.95% 메탄가스를 사용하였고, 반응압력을 50 bar와 60 bar로 선정하였다. 평형온도는 50 bar에서 7°C, 60 bar에서 9°C이다. 일반적으로 평형점보다 3°C 이상의 과냉도를 가지는 조건에서 하이드레이트가 생성된다고 하므로 50 bar, 1°C(과냉도 6도) 조건, 60 bar, 3°C(과냉도 6도) 조건, 50 bar, -1°C(과냉도 8도) 조건에서 실험을 수행하였다.

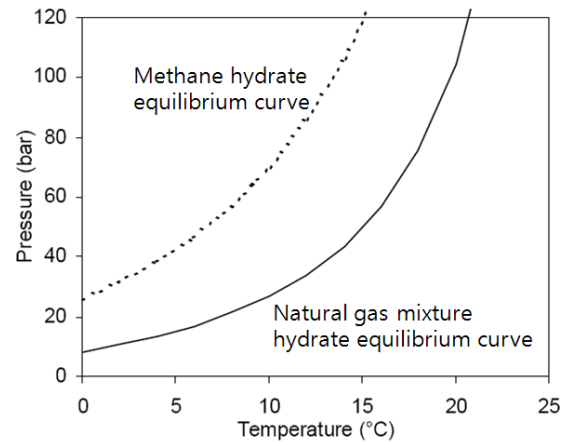


Fig. 2 Equilibrium curve of methane hydrate and natural gas mixture hydrate.

3. 실험결과

3.1 생성압력 변화에 따른 실험결과

더 이상 메탄가스의 유량이 감지되지 않는 평형상태가 1시간 이상 지속되었을 때를 반응이 종료된 것으로 판단하고 실험을 종료하였다. 실험 종료 후 반응기 상부의 메탄가스를 배출시키고 반응기를 개봉하여 메탄하이드레이트를 추출하였다. Fig. 3에 반응기 내에 메탄하이드레이트가 생성된 모습을 나타내었다. 메탄하이드레이트는 반응기 벽면부터 생성되어 점차 중심으로 성장하는 모습으로 형성되었다.



Fig. 3 Photo of methane hydrate in the reactor

생성압력 조건에 따른 메탄하이드레이트 생성 속도를 비교하기 위해 시간에 따른 메탄가스 소비량을 누적시켜 비교하였다. 과냉도를 동일하게

6도로 설정하고 50 bar, 1°C 조건과 60 bar, 3°C 조건에 대한 시간에 따른 메탄가스 누적 소비량을 Fig. 4에 나타내었다. 60 bar, 3°C 실험조건에서는 최종 누적 가스소비량이 10766 ml로서 물과 하이드레이트화 된 메탄가스의 비율이 1:43에 달했으며, 50 bar, 1°C 실험조건에서는 최종 누적 가스소비량이 7478 ml로서 물과 하이드레이트화 된 메탄가스의 비율이 1:30 이었다. 하이드레이트 생성 반응이 정지되어 더 이상 메탄가스가 소모되지 않는 시간은 60 bar, 3°C 실험조건에서 131분, 50 bar, 1°C 실험조건에서 177분이 소요되었다. Fig. 5에 60 bar, 3°C 실험조건에서 반응시간에 따른 메탄가스 유량변화를 나타내었다. 초기에 급격히 반응이 일어나다가 점차 감소하여 130분 이후에는 유동이 정지되었다.

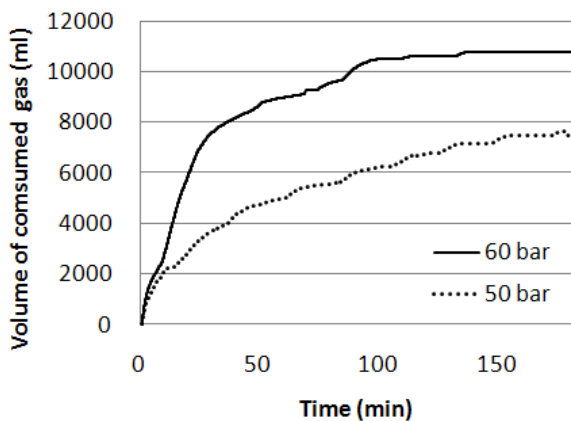


Fig. 4 Comparison of methane gas consumption rate according to formation pressure

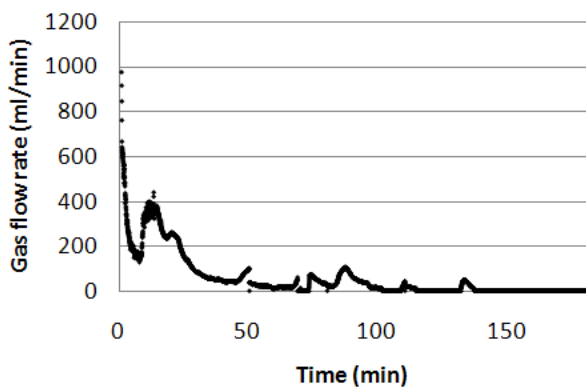


Fig. 5 Variation of methane gas flow rate according to reaction time

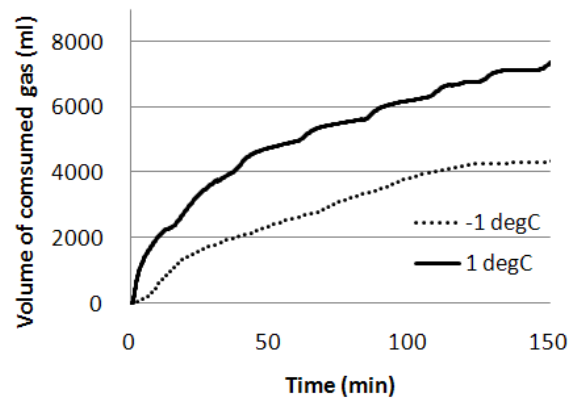


Fig. 6 Comparison of methane gas consumption rate according to formation temperature

3.2 온도조건에 따른 실험결과

Fig. 6에 온도조건을 변화시켜 가스하이드레이트 생성 실험을 수행한 결과를 나타내었다. 압력은 50 bar로 동일하게 설정하고 생성 온도조건은 각각 -1°C와 1°C로 설정하였다. 1°C 조건에서는 최종 누적 가스소비량이 7478 ml이었고, -1°C 조건에서는 최종 누적 가스소비량이 4383 ml로 측정되었다. 이는 빙점 이하의 온도조건에서는 하이드레이트가 생성되기 전에 일부 물이 결빙되어 하이드레이트 생성 반응을 일으키지 않았기 때문으로 추정된다.

3.3 교반자 크기에 따른 실험결과

가스하이드레이트 생성을 촉진하기 위한 교반기로 본 연구에서는 마그네틱 교반기를 사용하였다. 마그네틱 교반기는 자기장을 이용한 비접촉식으로 Fig. 7과 같은 교반자(stirrer bar)를 반응기 내부에 넣고 교반을 시키게 된다.



Fig. 7 Photo of magnetic stirrer bar

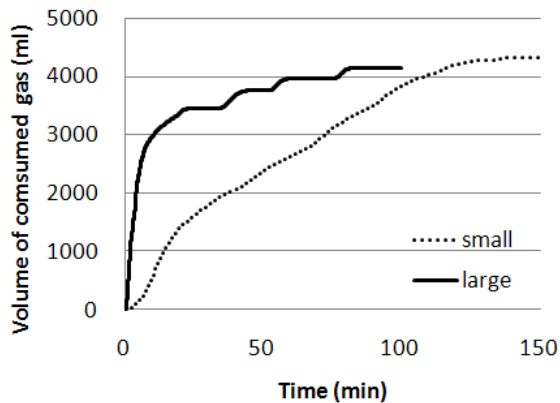


Fig. 8 Comparison of methane gas consumption rate according to stirrer bar size

25 mm와 50 mm 두가지 길이의 교반자를 사용하여 가스소비량을 측정하여 보았다. Fig. 8에 나타낸 바와 같이 반응이 정지할 때 까지의 최종 누적 가스소비량은 유사하였으나, 반응속도에 큰 차이를 보였다. 교반자의 크기가 반응속도에 영향을 미치므로 타 실험조건에서는 25 mm 교반자를 기준으로 실험을 수행하였다.

4. 결 론

본 연구에서는 가스하이드레이트 생성조건에 대한 연구를 실험적으로 수행하였다. 99.95%의 메탄가스를 물과 반응시켜 온도와 압력조건을 변화시켜가며 가스하이드레이트를 생성시키고 이때 가스 유량과 누적소모량을 측정하였다. 이에 따라 다음과 같은 결론을 도출하였다.

(1) 가스하이드레이트 생성시 동일한 과냉도에서 10 bar 더 높은 압력조건에서 약 1.4배의 가스가 더 하이드레이트로 변환 되었다.

(2) 빙점 이하의 온도조건에서는 일부 반응수의 조기 결빙으로 하이드레이트화 되는 가스량이 감소한다.

(3) 교반자의 크기는 반응속도에 큰 영향을 미치나 하이드레이트 변환량에의 영향은 미미하였다.

후 기

본 연구는 한국기계연구원 자체사업의 지원을 통하여 수행되었습니다.

참 고 문 헌

1. 신창훈, 김유나, 권옥배, 박승수, 한정민, 이정환, 2007, 가스하이드레이트 제조성능 향상을 위한 영향인자 검토 연구, 대한기계학회 춘계 학술대회 강연 및 논문 초록집, 2007. 5, pp. 2528 ~ 2533.
2. 김남진, 김종보, 2003, 천연가스 고체화수송을 위한 하이드레이트 구조 I과 II에 대한 비교실험, 설비공학논문집, 제15권, 제8호, pp.674-682.
3. Zhang, C.S., Fan, S.S., Liang, D.Q., and Guo, K.H., 2004, Effect of additives on formation of natural gas hydrate, Fuel, Vol. 83, pp. 2115-2121.
2. Hao, W., Wang, J., Fan, S., and Hao, W., 2008, Evaluation and analysis method for natural gas hydrate storage and transportation processes, Energy Conversion and Management, doi:10.1016/j.enconman.2008.05.016.