

## 다공성 매질에서의 하이드레이트 상평형 측정: 기공크기 및 염의 영향

\*이 승민<sup>1)</sup>, 차 인욱<sup>1)</sup>, 이 주동<sup>2)</sup>, \*\*서 용원<sup>1)</sup>

### Phase Equilibria of Hydrates in Porous Media: Effect of Pore size and Salinity

\*Seungmin Lee, Inuk Cha, Ju Dong Lee, \*\*Yongwon Seo

**Abstract** : 최근 천연가스 개발의 중요성이 대두되면서 심해저 퇴적층에 존재하고 있는 천연가스 하이드레이트 개발에 많은 연구가 진행되고 있다. 본 연구에서는 심해저 퇴적층에 부존하는 가스 하이드레이트 조건과 유사하게 하기 위해 3 wt% 농도의 염수를 다공성 실리카 젤 기공에 넣어 사용하였다. 기공의 직경에 따른 영향을 알아보기 위해 기공 직경이 각각 6.0, 15.0, 30.0 nm인 실리카 젤을 사용하여, 천연가스 주성분인 에탄, 프로판, 메탄+프로판 하이드레이트의 3상 (H-Lw-V) 평형을 측정하였다. 그 결과 기공의 크기가 작아질수록 각각의 벌크 상태의 에탄, 프로판, 메탄+프로판 하이드레이트에 비해 하이드레이트의 평형조건이 온도는 낮아지고 압력이 높아지는 저해효과가 커짐을 알 수 있었다. 실험값으로부터 기공 내의 물과 하이드레이트상 사이의 계면장력 값을 Gibbs-Thomson식에 의해 구할 수 있으며, 열역학 계산을 통하여 실험값과 비교하였다. 본 연구에서 얻어진 결과는 심해저 천연가스 개발, 이산화탄소 심해저장 등의 가스 하이드레이트 응용 연구에 유용한 기초 자료가 될 것이다.

**Key words** : Gas Hydrate(가스 하이드레이트), Porous Media(다공성 매질), Silica gel(실리카 젤), Ethane(에탄), Propane(프로판), Methane+Propane(메탄+프로판)

## 1. 서론

클라트레이트 하이드레이트 (clathrate hydrate)는 주체 (host) 분자들이 수소결합을 통해 형성하는 3차원의 격자구조에 객체 (guest) 분자들이 화학적 결합 없이 물리적으로 포획되어 있는 고체상태의 결정으로 존재하는 화합물을 말한다. 여기서 주체 분자들이 물 분자이면서, 객체 분자들이 저분자량의 가스 분자들 ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$ , 등)인 경우가 가스 하이드레이트로 분류된다. 현재 100여개 이상의 가스분자가 하이드레이트를 형성하는 것으로 알려져 있으며, 가스 하이드레이트 결정 구조는 가스분자 (객체)의 종류와 생성 조건 등에 따라 구조-I, 구조-II, 구조-H와 같이 크기와 모양이 다른 3가지 구조를 형성한다.<sup>1)</sup>

최근 천연가스의 개발 연구가 활발히 진행되면서 극지방 영구 동토층 (permafrost)과 심해저의 퇴적층에 가스 하이드레이트 형태로 많은 양의 천연가스가 존재하는 것이 밝혀졌으며, 미래의 에너지원으로 중요성이 강조되고 있다. 또한 2007년 한국이 동해 울릉 분지에서 천연가스 하이드레이트 시료 시추에 성공하면서 심해저 퇴적층의 천연가스 하이드레이트 상업 생산을 위한 많은 연구가 진행되고 있다.

심해저 퇴적층에서의 천연가스 하이드레이트는 퇴적입자 사이에 존재하고 있으며 또한, 바닷물의 염 성분도 포함되어 있다. 따라서, 천연가스 하이드레이트의 상평형을 측정함에 있어서 퇴적층의 기하학적 조건과 전해질의 영향을 모두 고려하여야 한다.

Seo 등<sup>2)</sup>은 다공성 실리카 젤에서 메탄, 이산화탄소, 메탄+이산화탄소의 하이드레이트 상평형을 측정하였고, 전해질의 영향에 대해서도 조사하였다. Østergaard 등<sup>3)</sup>은 다공성 실리카 유리의 기공 내에서 메탄 하이드레이트의 상평형을 기공의 크기 분포 및 염의 영향을 함께 고려하여 측정하였다.

본 연구에서는 바닷물의 염 농도와 유사한 3 wt%의 NaCl 수용액을 다공성 실리카 젤의 기공 속에 넣고 천연가스 주성분인 에탄, 프로판, 메탄+프로판 하이드레이트의 3상 (H-Lw-V) 평형을 측정하였다.

1) 창원대학교 화공시스템공학과  
E-mail : yseo@changwon.ac.kr  
Tel : (055)213-3757 Fax : (055)283-6465

2) 생산기술연구원 부산연구센터  
E-mail : julee@kitech.re.kr  
Tel : (051)974-9274 Fax : (02)974-9305

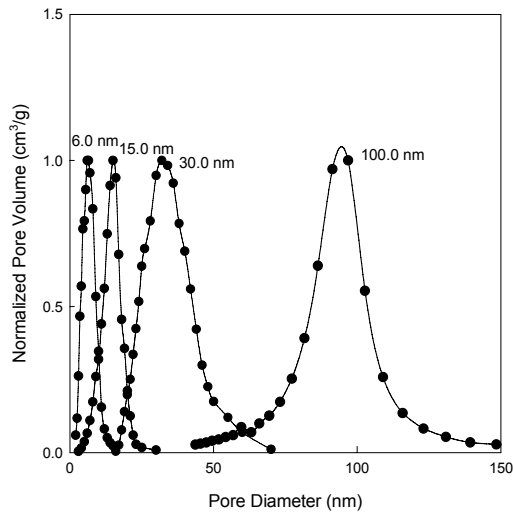


Fig. 1 Pore-size distributions of silica gels used in this study.

## 2. 실험

### 2.1 실험 재료

본 실험에서 사용된 에탄 및 프로판은 유니온 특수가스 (대한민국)에서 제공한 것이며, 에탄은 99.96 mol%, 프로판은 99.70 mol%의 조성을 가지며, 메탄+프로판 혼합기체는 메탄 90%, 프로판 10% 조성으로 혼합되어 있으며, PSG (대한민국)에서 제공한 것을 사용하였다. 실험에서 전해질로 사용된 염화나트륨 (NaCl)은 99.5% 순도를 가진 것으로 Aldrich (USA)에서 구매하였다.

기공의 직경이 6.0 nm (6.0 nm SG)와 15.0 nm (15.0 nm SG)의 실리카 젤은 Aldrich사(USA)에서 생산된 것이며, 30.0 nm (30.0 nm SG)은 Silicycle사 (Canada)에서 생산된 것을 구입하여 실험에 사용하였다. 각 실리카 젤의 물성은 ASAP 2000 (Micromeritics, USA)에 의해 측정되었으며, 그 값은 Table 1에 나타내었다. 기공의 직경에 따른 분포는 Fig. 1에 제시 하였다.

Table 1. Physical properties of silica gel samples

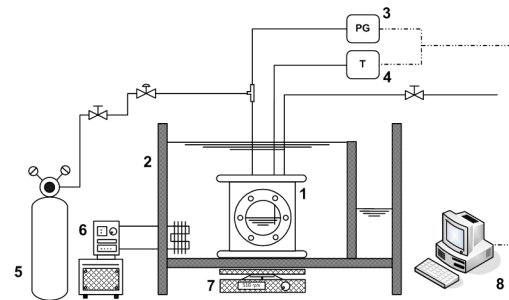
sample	6.0 nm SG	15.0 nm SG	30.0 nm SG	100.0 nm SG
mean particle diameter ( $\mu\text{m}$ )	(33-74)	(33-74)	(40-75)	(45-75)
mean pore diameter (nm)	6.8 (6.0)	14.6 (15.0)	30.5 (30.0)	94.5 (100.0)
max. pore Diameter (nm)	12.9	22.6	56.6	165.2
pore volume ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	0.84 (0.75)	1.13 (1.15)	0.84 (-)	0.83 (-)
surface area ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	497 (480)	308 (300)	111 (100)	42.4 (50)

\* Values in the parenthesis are vendor data.

실험에서 사용된 실리카 젤은 393 K에서 24시간 이상 건조 시킨 후 사용하였다. 병속에 실험에 사용할 양의 건조된 실리카 젤 분말을 넣고, 그 실리카 젤의 기공부피에 해당하는 영향의 3 wt% 조성의 염수를 넣은 후 잘 혼합해 준다. 그 후 뚜껑을 닫아 밀봉시키고 293.15K에서 24시간 이상 초음파 진동을 가함으로써 실리카 젤 기공 속으로 염수가 전부 들어갈 수 있도록 하였다. 더 자세한 실험 방법은 이전 논문에서 잘 제시 되어 있다.<sup>2)</sup>

### 2.2 실험 장치 및 순서

가스 하이드레이트 3상 평형 실험 장치에 대한 개략도는 Fig 2.에 나타내었다.



1. Equilibrium Cell
2. Water Bath
3. Pressure gauge
4. Thermometer
5. Gas Cylinder
6. Circulator (Cooler & Heater)
7. Magnetic spin bar
8. Stirrer
9. Computer

Fig. 2 Schematic diagram of experimental apparatus for the determination of phase equilibrium condition of gas hydrate.

가스 하이드레이트 상평형 실험 장치는 정확한 하이드레이트 해리 압력 및 온도를 측정하기 위하여 특별히 제작된 것으로, 평형 셀(Cell)은 316 stainless steel로 제작되었고, 내부 부피는 150  $\text{cm}^3$ 이다.

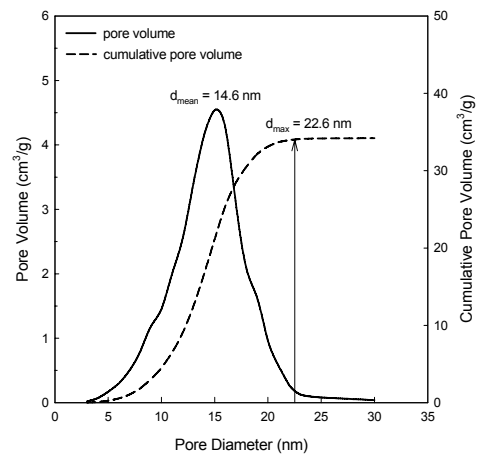


Fig. 3 Graph of porosity and cumulative porosity with pore diameter ( $d$ ) for 14.6 nm SG.

염수를 포함한 실리카 젤에서의 하이드레이트 3상 평형점은 기공의 크기와 해리 과정에서의 염 농도를 함께 고려해야 된다. Fig. 3는 실리카 젤의 기공직경에 따른 기공부피 분포와 누적 기공부피 분포를 나타냈으며, 이때 최종 누적 기공부피의 99.5%에 해당하는 기공 직경을 그 실리카 젤의 최대직경(Dmax)으로 정의하였다.

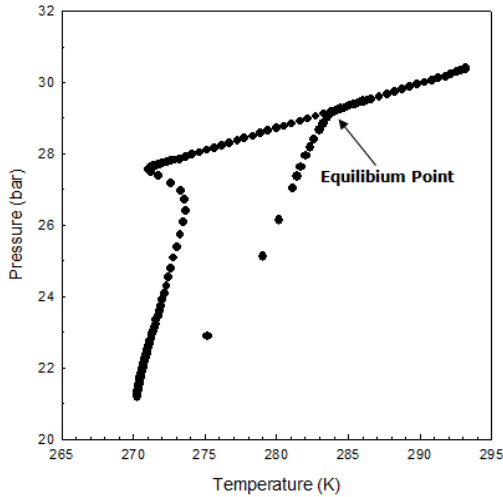


Fig. 4 P-T trace for determination of equilibrium point in methane+propane+NaCl+water system.

준비된 실리카 젤을 90 cm<sup>3</sup> 정도의 양을 평형 셀 내부에 넣고, Fig. 4에서 나타낸 것과 같이 에탄은 263 K, 프로판인 경우 257 K, 메탄+프로판인 경우 273 K 정도까지 천천히 반응기 내부를 냉각시켜준다. 가스 하이드레이트 형성이 시작되면 형성된 격자 내에 기체가 포집되기 때문에 압력이 급격하게 떨어지게 되며, 형성이 마무리될 때까지 충분한 시간을 준다. 형성이 끝나면 평형 셀 내부 온도를 0.3 K 씩 단계적으로 충분한 시간 간격을 주면서 올렸다.

염은 가스 하이드레이트 형성에 참여하지 않으므로 하이드레이트가 존재하는 해리 영역에서는 초기의 NaCl 3 wt%보다 높은 농도를 가지게 된다. 따라서, NaCl 3 wt%에 해당하는 3상 평형점은 해리 과정이 끝나는 지점이고 이 점은 각 실리카 젤의 최대 직경에 해당한다.

### 3. 결과 및 토의

본 연구에서는 염수를 포함한 다공성 실리카 젤에서 천연가스 주성분인 에탄, 프로판, 메탄+프로판 하이드레이트 3상 (H-Lw-V) 평형을 측정하였다.

기공 직경에 따른 실리카 젤에서의 상평형 영향을 알아보기 위해 기공의 직경이 6.0, 15.0, 30.0 nm인 실리카 젤을 사용하였으며, 그 결과를 Fig.5, Fig.6, Fig.7에 나타내었다.

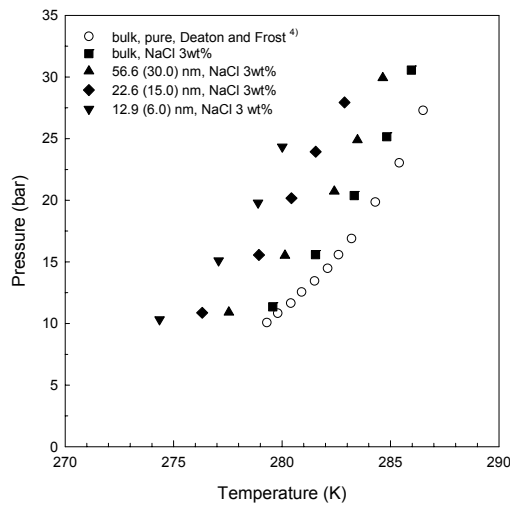


Fig. 5 Hydrate phase equilibria of the ethane+NaCl+water mixtures in silica gel pores.

그 결과 기공 크기가 작아질수록 특정 온도에서의 평형 압력이 증가하는 것을 알 수 있었으며, 특정 압력에서는 기공의 크기가 커질수록 평형 온도는 증가하는 것을 알 수 있었다.

실험에서 얻어진 결과 값으로부터 실리카 젤 기공 속 하이드레이트와 물 사이의 계면장력값을 Gibbs-Thomson 식으로 계산할 수 있고, 계산된 계면장력 값을 이용한 열역학 계산을 통하여 계산 값을 구할 수 있다. 이 계산값을 구함으로써 실험으로 얻지 못한 범위까지 예측 가능하다.

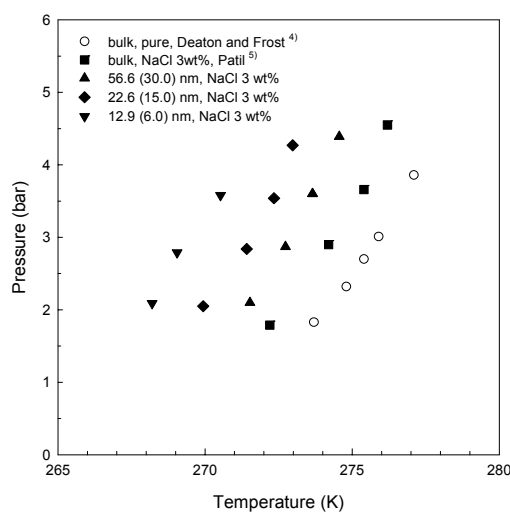


Fig. 6 Hydrate phase equilibria of the propane+NaCl+water mixtures in silica gel pores.

다공성 매질 내에서는 친수성 기공 표면과 물 분자와의 결합으로 인하여 물의 활동도가 낮아지게 되어 주어진 온도에서 평형 압력이 높아지는 결과를 가져오게 된다. 따라서, 기공의 기하학적 제한으로 인한 물의 활동도 감소는 저해제에 의한 활동도 감소와 동등한 것으로 간주될 수 있다.

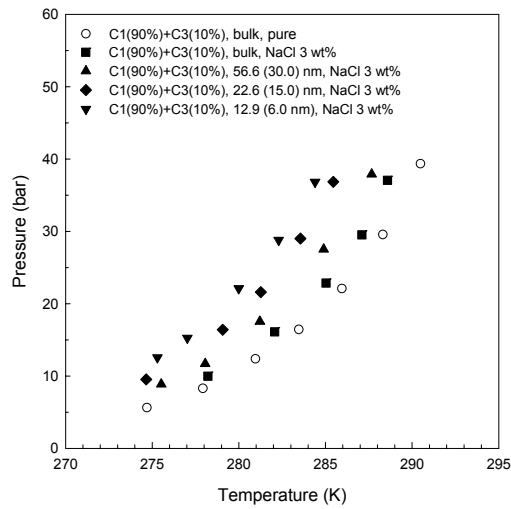


Fig. 7 Hydrate phase equilibria of the ethane+propane+NaCl+water mixtures in silica gel pores.

#### 4. 결론

기공의 직경이 6.0, 15.0, 30.0 nm인 실리카 젤 내에 염수를 넣어 에탄, 프로판, 메탄+프로판 하이드레이트의 3상 (H-L<sub>w</sub>-V) 평형을 측정하였다. 다공성 매질에서는 기공내의 기하학적 제한으로 인하여 물의 활동도가 감소하게 되어 에탄, 프로판, 메탄+프로판 하이드레이트의 3상 평형점이 주어진 온도에서 각 기체의 하이드레이트보다 높은 압력 지점으로 이동하는 것을 볼 수 있었다. 이 3상 평형 결과는 다공성 매질에서의 각 기체의 하이드레이트의 생성 및 해리의 기준점이 되며, 이 같은 결과는 Gibbs-Thomson식에 의해 기공 내 물과 하이드레이트 간의 표면장력 값을 계산할 수 있게 되며, 열역학적 계산에 의해 실험으로 얻지 못한 범위까지 예측가능하다. 본 연구에서 얻어진 실험결과는 향후 열역학 계산에 필요한 변수를 제공함은 물론, 심해저 천연가스 개발 및 이산화탄소 심해저장 등의 연구 분야에 중요한 기초 자료가 될 것으로 사료된다.

#### 후 기

본 연구는 지식경제부/에너지관리공단의 에너지·자원기술개발사업/에너지 기술혁신 프로그램 (ETI)의 일환으로 수행되었습니다.

#### References

- [1] Sloan, E.D and Koh, C.A., 2008, Clathrate Hydrates of Natural Gases. 3rd Ed.: Boca Raton: CRC Press.
- [2] Seo, Y. and Lee H., 2003, "Hydrate Phase Equilibria of the Ternary CH<sub>4</sub>+NaCl+Water, CO<sub>2</sub>+NaCl+Water and CH<sub>4</sub>+CO<sub>2</sub>+Water mixtures in Silica Gel Pores", J. Phys. Chem. B, 107, 889-894.
- [3] Østergaard, K. K., Anderson, R., Llamedo, M. and Tohidi, B., 2002, "Hydrate phase equilibria in porous media: effect of pore size and salinity", Terra Nova, 14, 307-312.
- [4] Deaton, W.M. and Frost, E.M. Jr., 1946, "Gas Hydrates and Their Relation to the Operation of Natural Gas Pipelines", U.S. Bureau of Mines Monograph, 8, 101.
- [5] Patil, S.L., 1987, "Measurements of multiphase Gas Hydrates Phase Equilibria: Effect of Inhibitors and Heavier Hydrocarbon Components, M.S. Thesis, University of Alaska, Anchorage, AL.