

[논문] 한국태양에너지학회 논문집

Journal of the Korean Solar Energy Society

Vol. 26, No. 2, 2006

메탄 하이드레이트 동적특성에 대한 실험적 연구

김남진*, 천원기**

*제주대학교 에너지공학과(jnkim@cheju.ac.kr), **제주대학교 에너지공학과(wgchun@cheju.ac.kr)

A Experimental Study of the Kinetic Characteristics of Methane Hydrate

Kim, Nam-Jin*, Chun, Won-Gee**

*Dept. of Nuclear & Energy Engineering, Cheju National University(jnkim@cheju.ac.kr),

**Dept. of Nuclear & Energy Engineering, Cheju National University(wgchun@cheju.ac.kr)

Abstract

Methane hydrate, non-polluting new energy resource, satisfies requirement and considered as a precious resource that can prevent the global warming. Fortunately, there are abundant resources of methane hydrate distribute in the earth widely. Therefore, developing the techniques that can utilize these gases effectively is highly desired. The work in this paper here is to develop a skill which can transport and store methane hydrate. As a first step, the equilibrium experiment was carried out by increasing temperatures in the cell at fixed pressures. The influence of gas consumption rates under variable degree of subcooling, stirring and water injection has been investigated formation to clarify kinetic characteristics of the hydrate. The results of present investigation showed that the enhancements of the hydrate formation in terms of the gas/water ratio are closely related to operational pressure, temperature, degrees of subcooling, and water injection.

Keywords : 메탄 하이드레이트(Methane hydrate), 핵생성(Nucleation), 과냉도(Degree of subcooling), 분사(Injection), 가스소모량(Gas consumption)

기 호 설 명

t : 시간(min)

P : 압력(MPa)

하 침 자

T : 온도(K)

exp : 실험

접수일자:2006년 3월 30일, 심사완료일자:2006년 6월 7일

equil : 평형점

subc : 과냉

1. 서론

21세기 신에너지원으로 기대되고 있는 메탄 하이드레이트란 특정한 온도와 압력조건하에서 물분자로 이루어진 공동 내로 메탄가스가 들어가 물분자와 서로 물리적인 결합으로 형성된 외관상 얼음과 비슷한 고체 포유물이다.¹⁾ 메탄 하이드레이트는 태평양과 대서양의 대륙사면 및 대륙붕, 남극대륙의 주변 해역 등지에서 자연적으로 발생한 메탄 하이드레이트의 분포가 확인되었으며, 그 매장량은 기존 화석연료의 2배에 이르는 막대한 양으로 평가되고 있다.²⁾ 또한, 메탄 하이드레이트의 경우 메탄가스와 물의 이론적 용량비가 216 : 1로써, 표준상태에서 1 m³의 메탄 하이드레이트는 172 m³의 메탄가스와 0.8 m³의 물로 분해된다.³⁾ 만약 이와 같은 특징을 역으로 이용할 경우 메탄가스를 인공적으로 하이드레이트로 제조할 수 있기 때문에 대부분 메탄가스로 이루어진 천연가스의 수송 및 저장의 수단으로써 그 중요성이 커지고 있으며, 하이드

레이트로 만들어 고체화 수송을 할 경우 액화수송보다 24 %의 비용절감이 이루어진다고 보고하였다.⁴⁾ 따라서 메탄 하이드레이트의 상업적인 생산을 개시할 때 고체상태로 존재하는 하이드레이트를 분해시켜 발생하는 메탄가스를 기존의 액화방법 대신에 경제적으로 유리한 하이드레이트를 이용하여 수송하고 저장하는 기술을 개발하는 것이 본 연구의 목적이다. 그러나 하이드레이트를 인공적으로 만들 경우 물과 가스의 반응률이 낮아 하이드레이트 생성시간이 길고, 가스충진율도 낮다. 따라서 본 논문에서는 하이드레이트를 빨리 만들며 가스충진율도 증가시킬 수 있는 방법을 제시하고자 한다.

2. 실험장치

600 mL의 반응기(1)와 1.5 L의 보조탱크 3개(24, 27)는 SUS316을 사용하여 30 MPa의 고압과 부식 등에 대비할 수 있도록 제작되었다. 또한 반응기가 고압에서 작동하는 점을 고려하여 유입되는 가스와 물의 역류를 방지하기 위해서 반응기에 연결된 튜브의 후단에 체크밸브(8)를 설치하였으며, 가시화를 위해서 반응기의 전·후면에

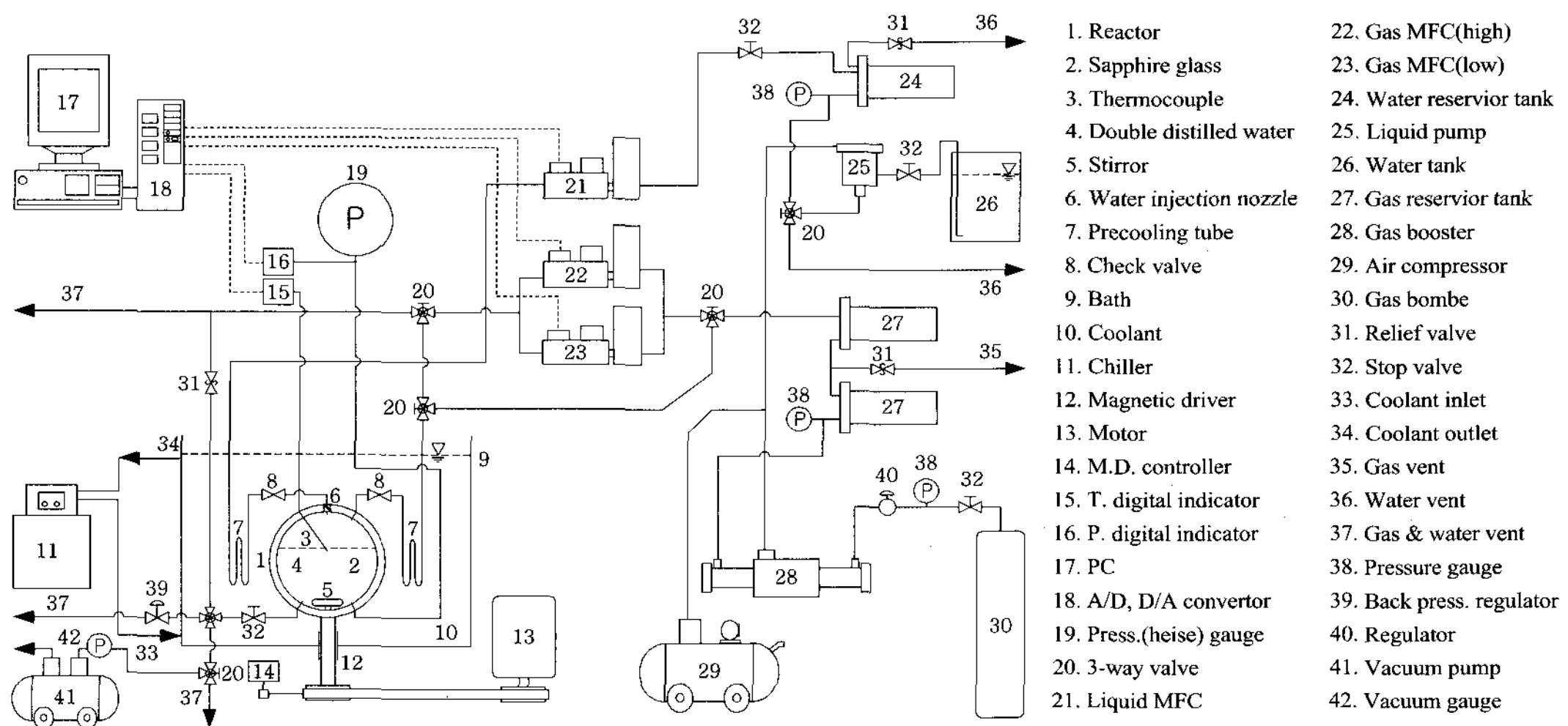


그림 1. 실험장치 개략도

직경 80 mm의 사파이어 글라스(2)를 부착하였다. 그리고 반응기 내로 들어오는 메탄가스와 물은 열전달이 충분히 이루어지도록 튜브(7)의 길이를 2 m 이상 확보하였다. 질량유량계(MFC)의 경우, 가스 고유량용(22, 0~60 L/min)과 저유량용(23, 0~1,500 mL/min), 액체용(21, 0~1,000 g/hr)으로 설치하였으며, 실험압력의 97~98%까지는 가스 고유량용 질량유량계(22)로 나머지 2~3%는 가스 저유량용 질량유량계(23)를 작동시킴으로써 고유량이 유입되어 발생할 수 있는 초과압력을 줄여 실험의 정밀도를 높일 수 있도록 설계되었다. 압력측정의 경우 오차범위 0.25% 미만의 아날로그 방식인 Heise 압력계(19, 0~350 kgf/cm²)와 디지털 지시계(16)를 사용하였고, 온도측정의 경우 1/32인치 T-타입 열전대(3, OMEGA Co.)와 디지털 지시계(15)를 사용하였다. 그리고 매 10초 단위로 압력, 온도, 유량 등의 데이터를 읽어 PC(17)에 저장하도록 하였다. 그리고 반응물질로는 이차증류수와 99.99% 메탄가스(30, Quadren Cryogenic Co., 47 L)를 사용하였다.

3. 실험방법 및 결과

3.1 평형점 측정실험

실험이 수행되기 전 미리 반응기의 가스측 체크밸브(8)를 제거시켰다. 반응기에 증류수를 500 mL 주입하고, 274.15 K까지 냉각시킨 후 보조탱크에서 19 MPa의 고압상태로 준비된 메탄가스를 실험압력 3, 5, 7, 9, 11, 13, 15 MPa까지 각각 주입하고 일정시간 동안 메탄 하이드레이트가 충분히 성장하도록 실험조건을 유지하였다. 하이드레이트가 충분히 성장한 후 항온수조를 이용하여 2시간당 0.1 K의 온도상승률로 반응기의 온도를 상승시켰다. 이때 증가하는 압력은 3방향 밸브(20)의 조작과 질량유량계를 통하여 가스를 배출(37)시킴으로써 정압을 유지하도록 하였다. 이

표 1. 상평형온도와 압력

No.	P(MPa)	T(K)
1	2.903	274.55
2	4.923	279.45
3	7.012	282.75
4	8.983	285.05
5	10.993	286.75
6	13.023	288.25
7	15.014	289.45

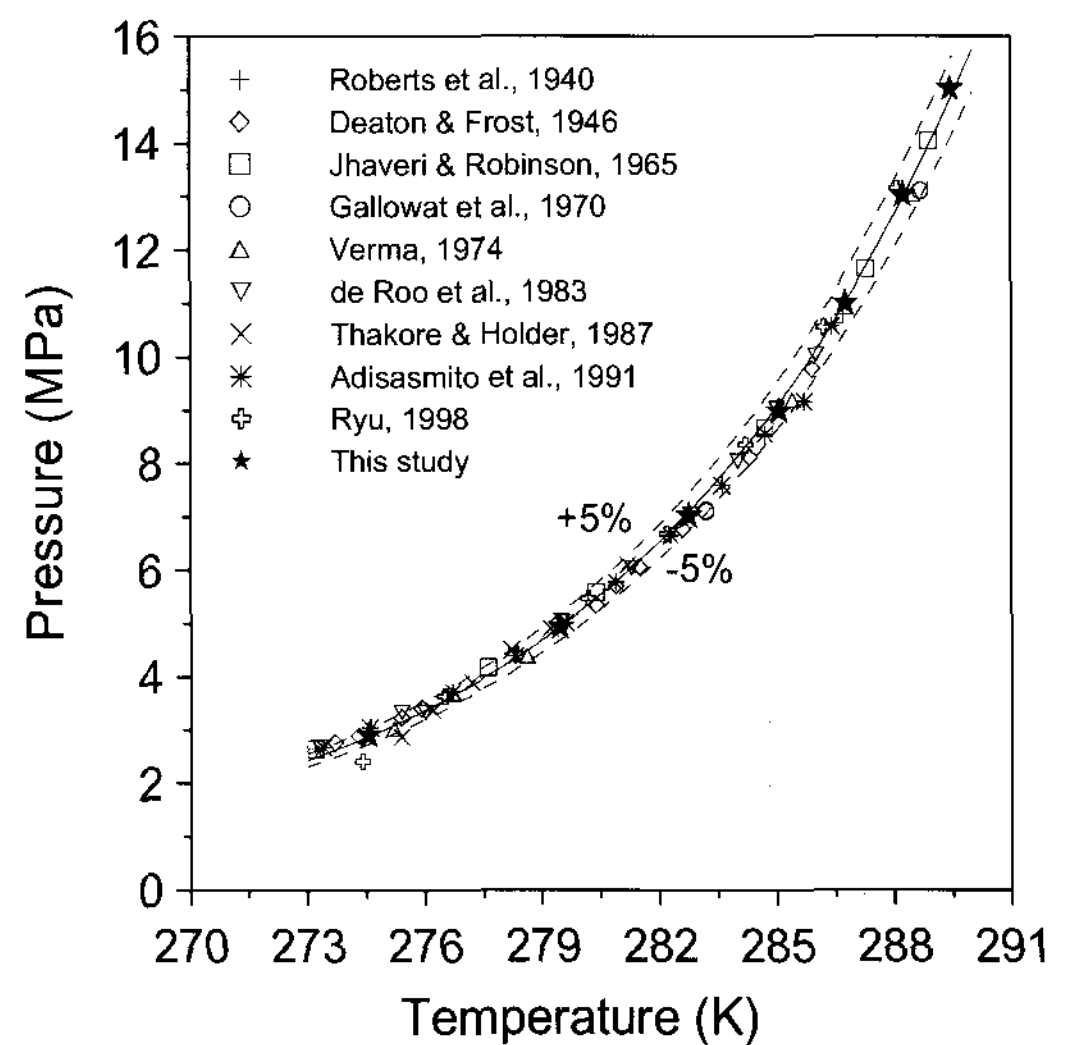


그림 2. 상평형실험 결과

와 같은 방법으로 하이드레이트의 용해가 일어나는 온도까지 실험을 수행한 후 그 온도를 측정하여 표 3과 그림 2에 표시하였다. 그림에서 볼 수 있듯이 기존의 실험결과¹⁾와 잘 일치함을 알 수 있었고, 다음과 같은 실험식을 얻었다.

$$P_{equil} = a + b \times e^{cT_{equil}} \quad (1)$$

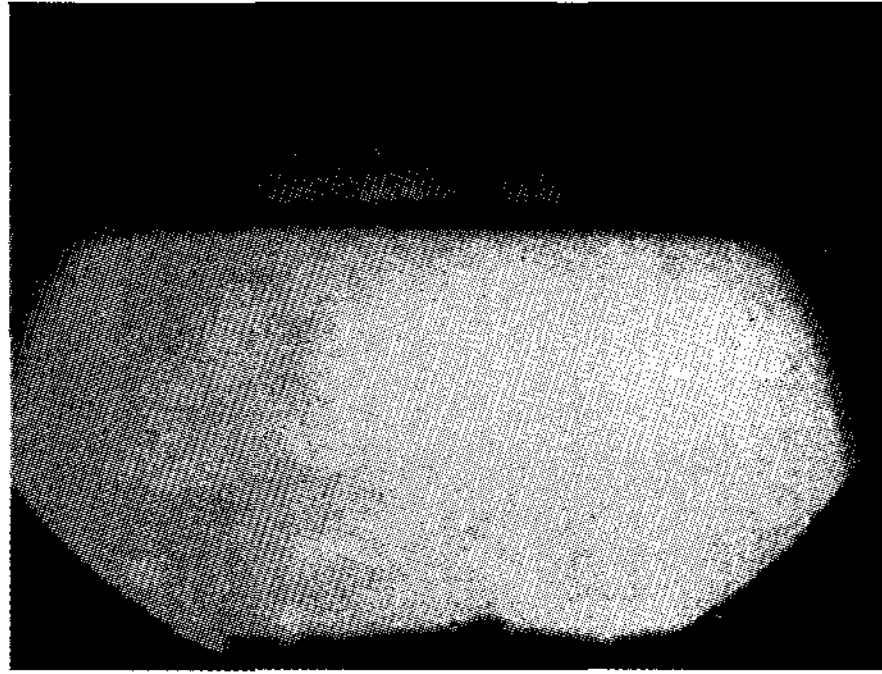
$$a = 5.384E-01, b = 1.023E-14, c = 1.205E-01$$

3.2 하이드레이트 핵생성시간 측정실험

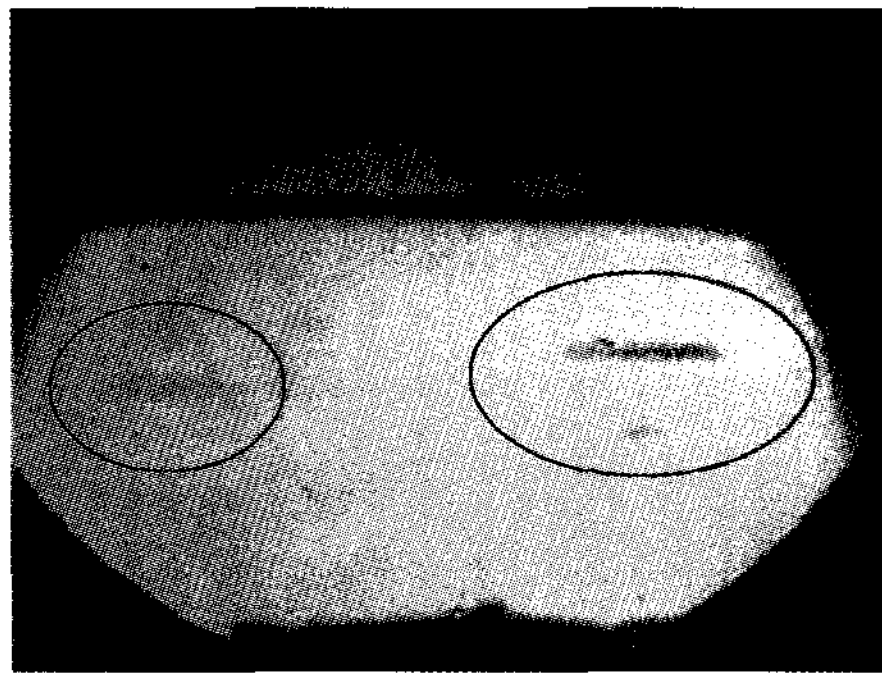
반응기에 증류수를 300 mL 주입하고, 실험온도로 냉각시킨 후 각각의 실험압력까지 실험가스

를 주입하였다. 실험압력에 도달한 후 그림 4의 원안에 표시한 것과 같은 하이드레이트 핵이 최초 생성되는 시간을 24시간 동안 관찰하여 그 시

간을 표 2와 그림 4에 표시하였다. 그림에 나타냈듯이 과냉도가 작을수록, 즉 평형점과 가까울수록 하이드레이트가 생성되는 시간은 길어지며, 과냉도가 커질수록 급격히 줄어드는 것을 알 수 있다.



(a) 실험시작 직후



(b) 핵생성

그림 3. 최초의 핵생성 사진

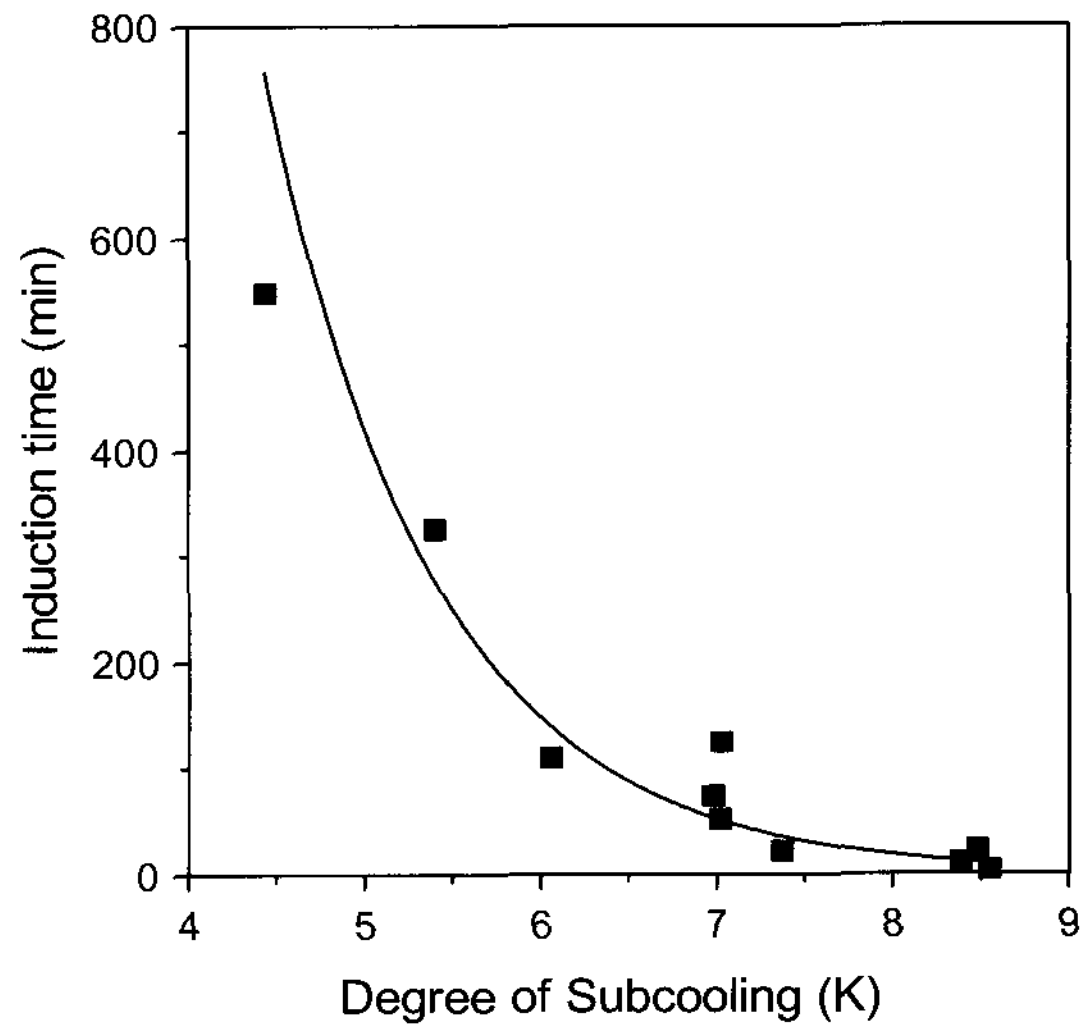


그림 4. 핵생성시간 측정결과

표 2. 핵생성 시간

No	P _{exp} (MPa)	T _{exp} (K)	T _{equil} (K)	ΔT _{subc} (K)	t (min)
1	3.00	274.15	274.94	0.79	No
2	5.00	275.14	279.58	4.44	548.21
3	5.01	274.20	279.60	5.40	325.67
4	6.00	275.18	281.24	6.06	109.95
5	6.00	274.22	281.24	7.02	52.00
6	7.00	275.27	282.64	7.37	21.67
7	6.99	274.24	282.63	8.39	11.00
8	8.99	276.37	284.92	8.55	3.80
9	8.00	274.15	283.85	9.70	
10	9.00	275.15	284.91	9.76	
11	9.00	274.15	284.83	10.78	
12	11.00	274.15	286.75	12.60	
13	13.00	274.15	288.27	14.12	
14	15.00	274.15	289.57	15.42	

따라서 하이드레이트를 빨리 만들기 위해서 9 K 이상의 과냉도 조건을 설정하면 실험압력까지 가압하는 도중에 하이드레이트가 생성되므로 하이드레이트를 빨리 생성시킬 수 있음을 알 수 있고, 다음과 같은 핵생성 예측 실험식을 얻었다.

$$\ln(t) = a \times \Delta T_{subc} + b \quad (2)$$

$$a = -1.046, b = 11.273$$

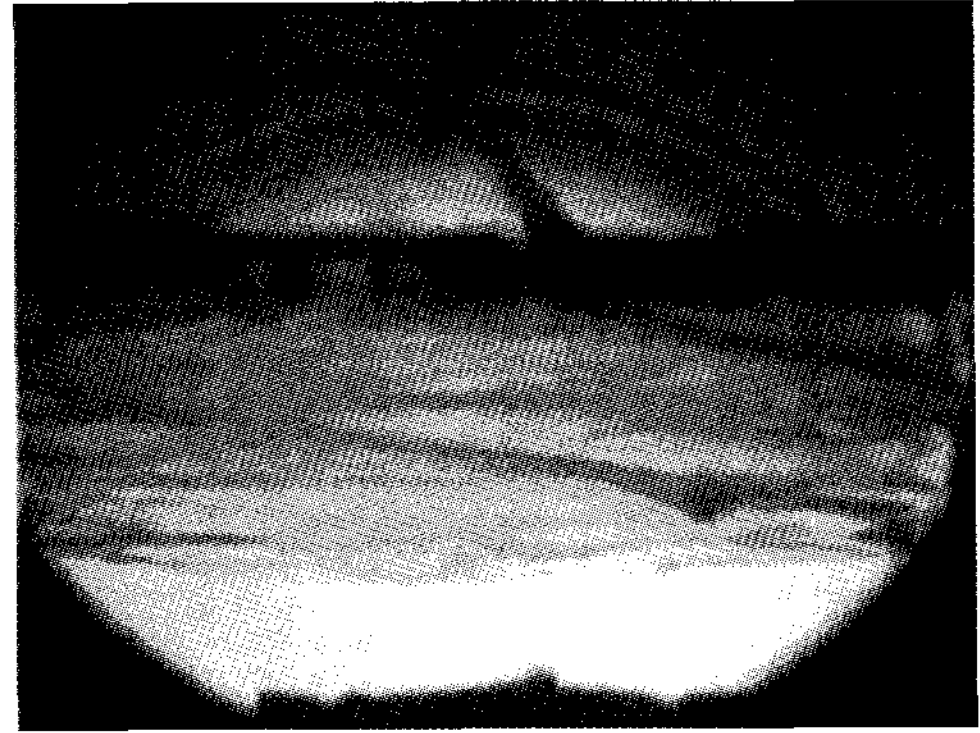
3.3 과냉도에 따른 가스소모량 측정실험

반응기에 증류수를 300 mL 주입하고, 274.15 K까지 냉각시킨 후 메탄가스를 실험압력까지 주입하였다. 실험은 24시간 동안 수행되었으며, 실험 종결시까지 정온을 유지하여 주었다. 메탄가스와 증류수가 반응하여 하이드레이트로 성장하면서 소모되는 가스는 가스용 질량유량계를 이용하여 보충해 줌으로써 정압을 유지하도록 하였다. 그리

고 실험압력에 도달한 이후부터 실험이 종결될 때까지의 온도와 압력을 평균하여 하이드레이트 변환량과 함께 그림 5에 나타내었으며 하이드레이트 생성 모습을 그림 6에 나타내었다. 그림에 나타나듯이 동일한 온도에서 압력이 높아지면 과냉도가 커지기 때문에 하이드레이트 변환량이 증가하는 경향을 관찰할 수 있다.

3.4 증류수 분사에 따른 가스소모량 측정실험

3.3절의 실험은 반응기 내에 증류수를 주입한 후 메탄가스를 분사하는 방법으로 이는 가스와 증류수의 접촉면적이 작다. 따라서 본 실험은 반응기 내에 먼저 메탄가스를 주입한 후 증류수를 분사시켜 접촉면적을 넓게하여 하이드레이트 변환량을 증가시키고자 수행한 실험이다. 그림 7과 같이 과냉도변화에 따른 하이드레이트 변환량 측정 실험에서 24시간 동안 소모된 가스 총량을 진공 상태인 반응기 내에 주입한 후 274.15 K로 냉각하였다(A-B). 이후 노즐을 이용하여 증류수를 시간당 1000 mL로 약 17분 동안 300 mL를 액적 지름 약 5 μ m로 분사하였다(B-C). 증류수 분사가 끝나면 실험가스를 주입하여 정압을 유지하였으며 (C-D), 하이드레이트로 성장하면서 소모되



(a) 8.38K(7.06MPa, 274.34K)



(b) 15.28K(15.00MPa, 274.30K)

그림 6. 실험시작 24시간 후 과냉도에 따른 하이드레이트 생성모습

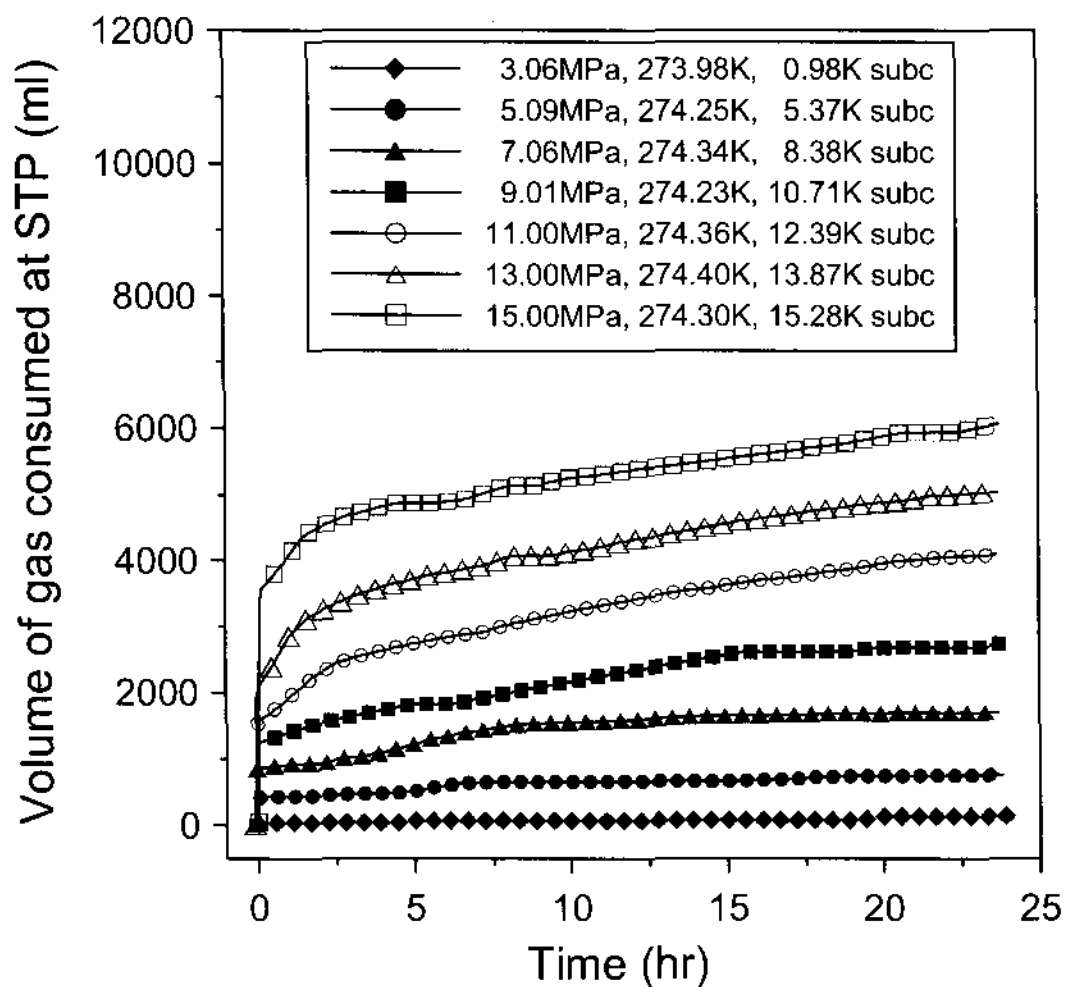


그림 5. 과냉도에 따른 가스소모량 측정실험

는 가스는 질량유량계를 이용하여 보충해 줌으로써 정압조건이 유지되도록 하였다. 결과적으로 24시간 동안 소모된 가스량을 그림 8에 하이드레이트 성장모습을 그림 9에 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 노즐을 이용하여 증류수를 분사할 경우 하이드레이트 생성시간을 줄일 수 있었고, 과냉도방법보다 약 4배의 가스소모량을 보였다. 또한 그림에서 알 수 있듯이 하이드레이트가 생성되는 순간 하이드레이트 변환량이 증가하지만 하이드레이트가 생성된 후의 하이드레이트 변환량은 거의 증가하지 않는다. 따라서 반응기 내에 하이드레이트로 형성되지 못한 증류수를 순환시켜 재분사시키는 방법이 효과적이라는 것을 알 수 있다.

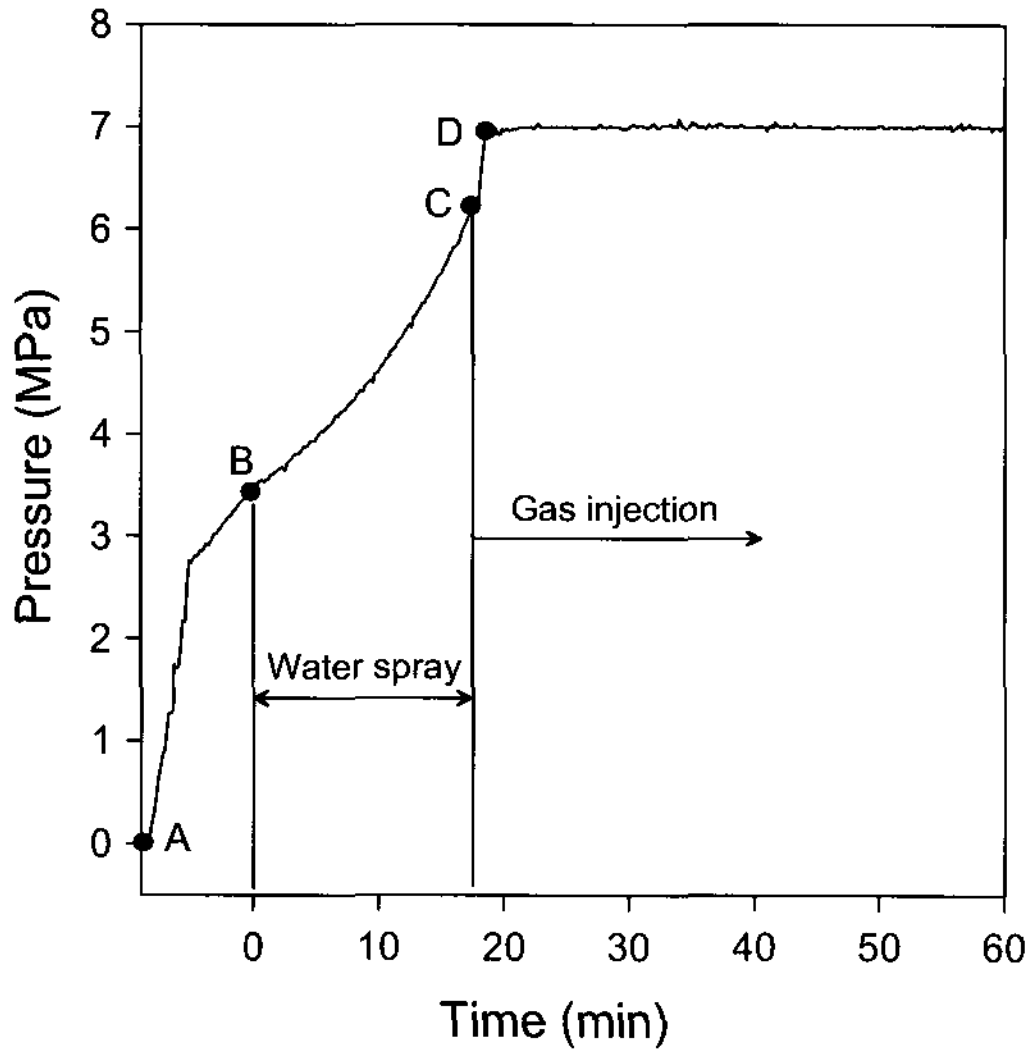


그림 7. 증류수분사 실험방법

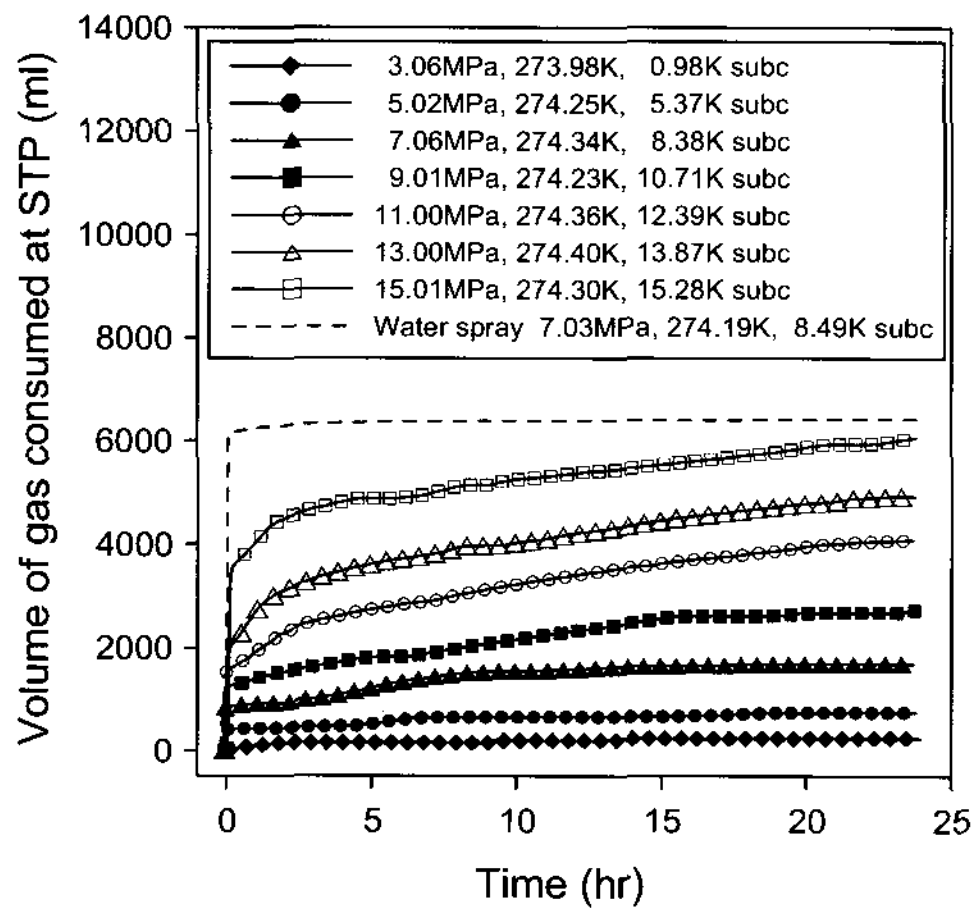
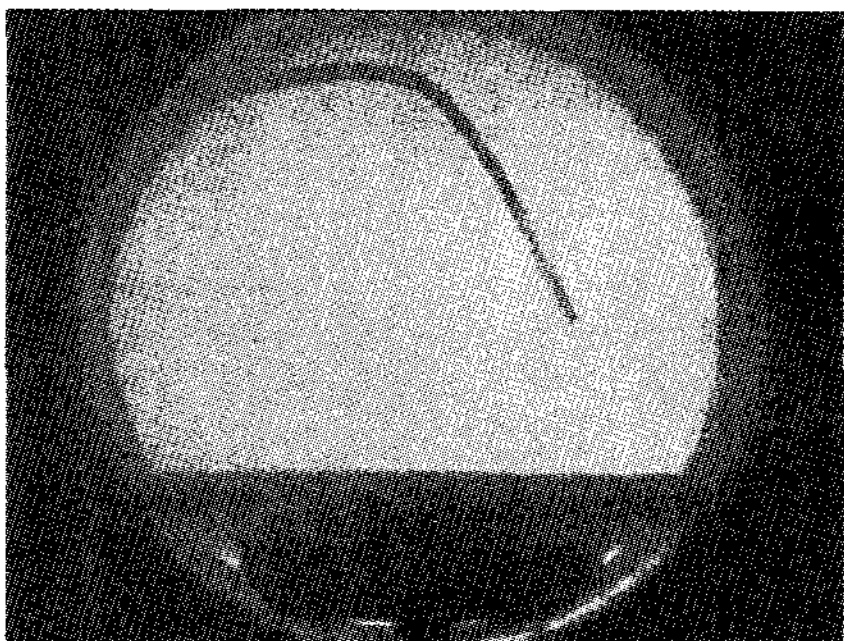
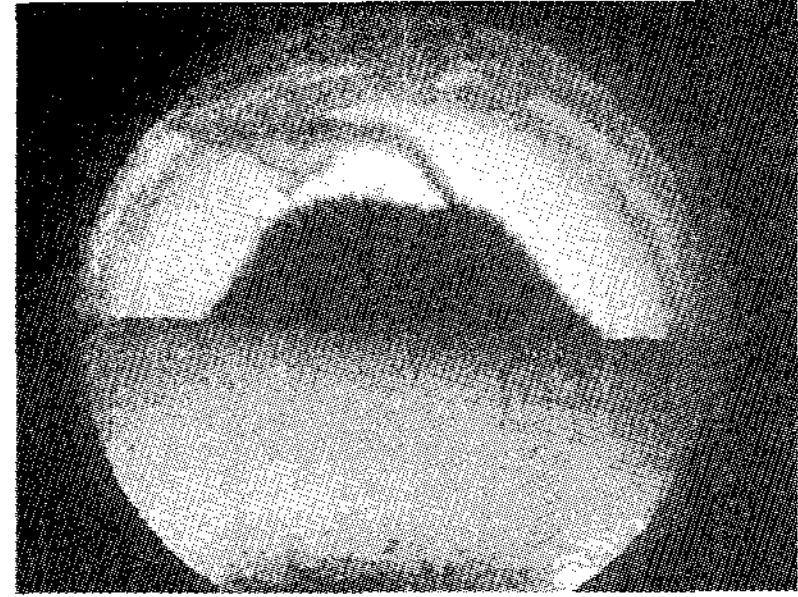


그림 8. 증류수분사에 따른 가스소모량



(a) 분사시작



(b) 분사 17분 후

그림 9. 증류수분사에 따른 하이드레이트 생성모습

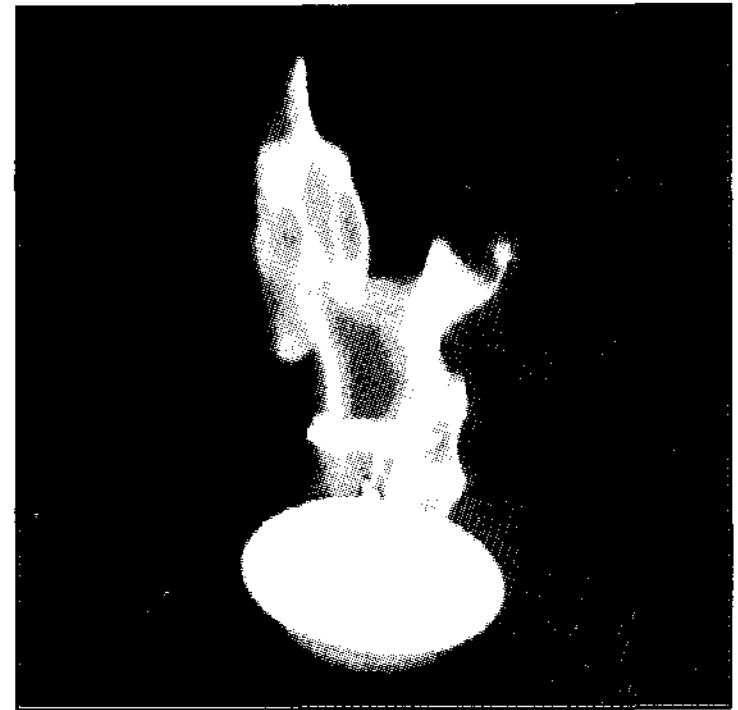


그림 10. 메탄 하이드레이트 연소실험

3.5 메탄 하이드레이트 연소실험

천연가스와의 증류수를 11MPa, 274.15K로 충분히 반응시킨 후 생성된 하이드레이트를 반응기에서 채취하여 점화시킨 결과 그림 10과 같이 연소가 잘됨을 볼 수 있었다.

4. 결 론

- (1) 3~15 MPa 압력범위의 평형점을 예측할 수 있는 실험식을 도출하였으며, 빠른 하이드레이트 생성을 위해서는 과냉도를 9K 이상으로 만들어 줄 필요가 있음을 알 수 있었다.
- (2) 동일한 가스량으로 하이드레이트를 만들 경우 증류수 분사방법을 이용하면 하이드레이트 생성시간을 줄일 수 있었고, 압력도 약 10% 정도 감소시킬 수 있었다. 그러나 과냉도 9K

이하에서 사용해야 될 것으로 사료된다.

- (3) 노즐을 사용하여 물을 분사할 경우 과냉도에 의한 결과보다 약 4배의 하이드레이트 변환량을 보였으며, 생성된 하이드레이트를 점화시킨 결과 연소가 잘 됨을 알 수 있었다.

후 기

이 논문은 제주대학교 발전기금 청봉학술연구기금 지원에 의해서 연구된 논문임

참 고 문 헌

1. Sloan, E. D., 1998, Clathrate hydrates of natural gases, Marcel Dekker, inc., New York, pp. 1-318.
 2. Kvenvolden, K. A., 1988, Methane hydrate - a major reservoir of carbon in the shallow geosphere?, Chem. Geol., Vol. 71, pp. 41-51.
 3. Okuda, Y., 1996, Exploration research on gas hydrates in Japan, 5th Petroleum exploration and development symposium, pp. 62-98.
 4. Gudmundsson, J. S., Andersson, V. and Levik, O. I., 1997, Gas storage and transport using hydrates, Offshore Mediterranean Conference.
1. Sloan, E. D., 1998, Clathrate hydrates