

온도, 직경, 형태에 따른 CO₂ 하이드레이트의 자기보존효과 특성 연구

김연수*** · 강성필*† · 박소진**†

*한국에너지기술연구원 온실가스연구단
305-343 대전광역시 유성구 가정로 152
**충남대학교 화학공학과

305-764 대전광역시 유성구 대학로 99

(2013년 4월 3일 접수, 2013년 5월 26일 수정본 접수, 2013년 6월 30일 채택)

Study on Characteristic of Self-preservation Effect of CO₂ Hydrate according to Temperature, Particle Diameter and Shape

Yeon-Soo Kim***, Seong-Pil Kang*† and So-Jin Park**†

*Greenhouse Gas Department, Korea Institute of Energy Research, 152 Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon 305-343, Korea

**Department of Chemical Engineering, Chungnam National University, 99 Daehak-ro, Yuseong-gu, Daejeon 305-764, Korea

(Received 3 April 2013; Received in revised form 26 May 2013; accepted 30 June 2013)

요 약

CO₂를 포집, 수송, 저장하는 기술에 있어서 경제적이고 친환경적 혁신기술로 주목받고 있는 가스 하이드레이트 이용기술의 연구가 활발히 진행되고 있다. 본 연구에서는 가스 하이드레이트를 이용한 CO₂ 수송/저장기술의 핵심이 되는 자기보존효과(self-preservation effect)가 발현하는지를 확인하고자 하였다. 특히 CO₂ 하이드레이트 입자의 직경에 대한 효과 정도를 실험적으로 살펴보았다. 밀리미터, 마이크로, 그리고 나노 크기의 각각 다른 직경을 갖는 세 종류 CO₂ 하이드레이트 샘플을 준비하였고, 3주간 -15~30 °C의 온도 및 대기압 조건에서 각각의 샘플 무게 변화를 측정하였다. 실험연구 결과 CO₂ 하이드레이트의 자기보존효과를 최대한 얻기 위해서는 온도는 가능한 낮아야 하며, 샘플의 직경 크기가 클수록 좋고, 샘플은 치밀한 구조로 조직되어 높은 밀도를 갖는 방식으로 제조하는 것이 매우 향상된 결과를 얻을 수 있음을 확인하였다.

Abstract – Gas hydrate studies are attracting attention of many researchers as an innovative, economic and environmentally friendly technology when it is applied to CO₂ capture, transport, and storage. In this study, we investigated whether CO₂ hydrate shows the self-preservation effect or not, that is the key property for developing a novel CO₂ transport/storage method. Especially the degree of self-preservation effect for CO₂ hydrate was studied according to the particle size of CO₂ hydrate samples. We prepared three kinds of CO₂ hydrate samples varying their particle diameter as millimeter, micron and nano size and measured their change of weight at -15~30 °C under atmospheric pressure during 3 weeks. According to our experimental result, the lower temperature, larger particle size, and compact structure for higher density are the better conditions for obtaining self-preservation effect.

Key words: CO₂, Gas Hydrate, Self-preservation, Storage, Transport

1. 서 론

세계 에너지 사용량의 대부분은 화석연료이다. 화석연료를 연소할 때 발생하는 CO₂는 지속적으로 배출되면서 대기 중 CO₂ 농도가 증가되고 있다. 많은 과학자들은 CO₂의 증가로 인하여 매우 심각한 수준의 온난화 문제가 초래될 것이라는 데 동의하고 있다[1]. CO₂ 감축을 위해 낮은 비용과 높은 효율의 공정이 개발되어야 하며 지구 환경보존, 인류의 미래를 위해서도 반드시 분리, 제거되어야 한다. 한편, CO₂의 분리, 수송, 저장에 소요되는 비용은 향후 CO₂ 포함하는

배가스를 배출하는 전체공정의 운전비용을 결정할 만큼 중요한 요소가 될 것이다. 이러한 배경에 의하여 화석연료로부터 발생하는 CO₂를 포집, 수송, 저장하는 일련의 연구분야를 CCS(Carbon Capture and Storage) 기술이라고 한다[2-5].

가스 하이드레이트(gas hydrate)를 이용하여 CO₂를 포집, 수송, 그리고 저장을 동시에 실현할 수 있는 체인 기술이 연구자들 사이에 주목받고 있으며 저비용을 고려한 혁신기술로 언급되고 있다. 가스 하이드레이트는 일반적으로 고압, 저온 조건 하에서 주체 분자(host molecule)인 물의 수소 결합으로 인해 형성된 3차원 격자구조 내에 저분자량의 객체분자(guest molecule)가 포집되면서 생성되는 비양론적(non-stoichiometric) 결정체이다. 외관상 얼음과 비슷한 고체의

† To whom correspondence should be addressed.
E-mail: spkang@kier.re.kr or sjpark@cnu.ac.kr

물질이며, 결정구조는 객체 가스분자의 종류에 따라 서로 다른 모습을 보인다. 3차원 격자구조 내에 포집되는 객체 분자의 종류 및 크기에 따라 구조-, 구조-II, 구조-H라고 명명된 세 가지 구조 형태로 구분되며, 가장 큰 특징이라고 할 수 있는 것은 1 부피 속에 약 170 부피의 기체를 저장할 수 있다는 것이다. 이러한 특성을 활용하여 가스의 저장 및 수송 관련된 연구가 진행 중이다[6-10]. 하이드레이트가 보이는 특이한 물질 “자기보존효과(self-preservation effect)”라는 현상이 있으며, 이 현상이 발현되는 객체 가스의 종류와 발현 가능한 특정 온도범위는 매우 한정적이다. 가스 하이드레이트가 유지될 수 없는 온도, 압력 조건 하에서도 가스 하이드레이트가 원래 상태의 가스와 물로 해리가 되지 않고 장기간동안 고체의 하이드레이트 상태로 유지되는 현상을 일컫는 것이다[11].

그 원인에 대해서는 아직도 정확한 이유가 확인되지 않고 있지만 가장 널리 받아들여지는 해석으로는 하이드레이트가 해리되면서 표면에 얇은 얼음막이 형성되어 외부와의 열전달을 막아 추가적인 해리가 지연되는 현상이 발생하는 것이라고 추측된다는 가설이 있다[12]. 가스 하이드레이트의 상태 유지를 위해 필요한 압력, 온도가 배제되더라도 장시간 하이드레이트 상태를 유지할 수 있는 자기보존효과를 활용한다면 천연가스나 CO₂의 저장, 수송 시 -196 °C, -55 °C의 저온이 필요 없이 자기보존효과가 발현하는 상대적으로 높은 온도인 -20~-10 °C, 1 bar 조건에서 보관이 가능하므로 경제성이 크게 향상된 가스의 저장, 수송법으로 활용이 가능하다[13-14]. 최근 보고된 연구에서는 CO₂ 하이드레이트에 대하여 샘플입자의 직경을 밀리미터 단위로 구성하고, 이들이 보이는 자기보존효과에 대해 보고되었다[15]. 본 연구에서는 이외는 달리 입자의 직경을 밀리미터보다 더 작은 마이크로와 나노 크기로 준비하여 자기보존효과와 발현유무를 관찰하고자 하였다. 물과 가스의 접촉면적이 커질수록 높은 가스 포집률과 하이드레이트 생성속도를 보이는 경향이 알려져 있으며, 산업적 응용기술로의 하이드레이트 제조를 위해서는 가능한 작은 크기의 입자로 성형해야 하기 때문이다.

2. 실험

2-1. 초음파 노즐을 이용한 마이크로 얼음 제조

Fig. 1에는 본 실험에서 이용한 초음파 노즐기와 주변장치를 도시하였다. 가스 하이드레이트 형성가스인 CO₂는 99.99%의 순도를 가진 것으로 안전가스社를 통해 구입했으며, (주)휴먼과학社의 Pure-PRO 초순수 장치를 이용하여 이온제거수를 준비, 이용하여 마이크로 얼음을 제조하였다. 실험장치는 일정한 유량의 물과 가스를 연속적으로 공급하고 최적의 무화량을 만들어 무화기 바깥으로 빼낼 수 있는 구조로 설계, 제작되었다. (주)올텍의 2.4 MHz 초음파 노즐을 이용하여 물을 무화시켰으며 1 l/min의 물을 지속적으로 순환, 공급하기 위해서 Masterflex 펌프를 이용하였다.

초음파 노즐을 이용하여 마이크로 직경의 얼음을 제조하는 무화식 반응기의 모습을 다음의 Fig. 1에 도시하였다. 반응기는 높이 30 cm, 직경 25 cm 원기둥 형태이며, 반응기 하부로 수집되는 무화되지 않은 물은 펌프를 이용하여 순환하도록 구성하였다. 반응기 하단으로부터 8 cm 구간엔 직경 1/4인치 튜빙을 설치하여 최대로 무화시킨 미세수적을 CO₂ 가스를 이송가스로 이용하여 상기의 구성장치 최상단 1/2인치 노즐을 통해 쉽게 배출될 수 있도록 하였다. 이렇게 노즐을 통해서 얻어진 미세수적을 액체질소를 이용하여 주변온도를 급격히 떨

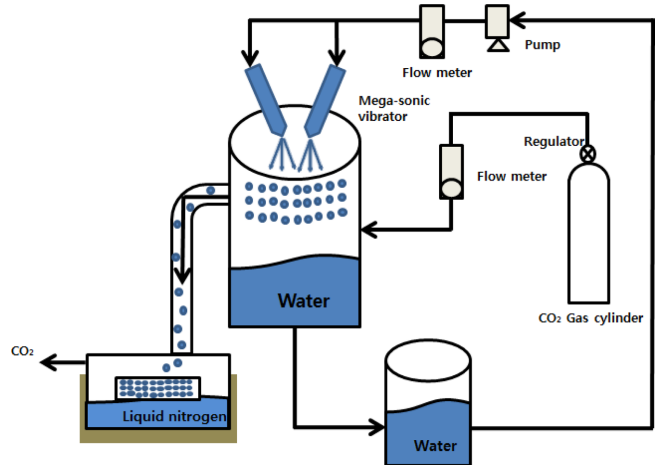


Fig. 1. Schematic illustration of micro-ice sample production apparatus using micro mist.

어뜨린 저온 반응기 내부의 트레이에 접촉시켜 마이크로 얼음 형태로 얻을 수 있도록 하였다. 보다 자세한 내용은 본 연구자들의 이전 결과를 참조할 수 있다[16]. 얻어진 마이크로 얼음은 입도크기를 알아보기 위하여 광학현미경(Olympus BX51)을 이용, 확인하였다. 관찰 도중에 마이크로 얼음 샘플 표면으로 수분이 응결하는 것을 막기 위하여 Linkam社의 THMS-LNP95 온도조절 시스템이 부가된 FTIR600 스테이지를 이용하였다.

2-2. 표준망체를 이용한 직경 2~5 mm 얼음 제조

저온 반응기에서 얼음을 제조한 후, 사기 사발과 막대를 이용하여 얼음을 적절히 분쇄한 후 표준망체(standard sieve)의 ASTM mesh No.10 (2.00 mm)와 standard mesh size (5.00 mm)를 이용해서 실험에 이용하고자 하는 직경 2~5 mm의 얼음을 분별하여 얻었다. 얼음이 녹거나 대기 중 수분이 응축하여 직경변화가 일어나지 않도록 액체질소를 사용하여 저온조건 분위기를 만들어 둔 상태에서 표준망체를 이용한 크기 분별 작업을 진행하였다. 제조한 얼음 샘플 역시 상기의 마이크로 얼음에서와 마찬가지로 방법을 이용하여 입도크기를 측정, 확인하였다.

2-3. 실리카겔 공극을 이용한 나노 크기의 하이드레이트 샘플 제조

보다 작은 크기의 하이드레이트 샘플을 제조하기 위하여 25 nm의 크기를 갖는 실리카겔공극에 물을 분산시키고 이를 다음의 2-4에 기술한 반응기에 투입하여 나노 크기의 CO₂ 하이드레이트 샘플을 제조하였다. 나노 크기의 실리카겔공극을 이용한 하이드레이트 샘플제조와 관련한 보다 자세한 사항은 본 연구자들의 이전 연구를 참조할 수 있다[17].

2-4. CO₂ 하이드레이트의 자기보존효과 실험

표준망체와 초음파 노즐을 이용하여 얻은 직경 2~5 mm, 그리고 수 마이크로미터 크기의 두 종류 얼음을 CO₂ 가스와 반응시켜 하이드레이트로 얻기 위해 다음의 Fig. 2와 같이 구성한 하이드레이트 제조장치를 준비하였다. 반응기의 온도, 압력을 원하는 대로 조절할 수 있는 냉매순환 시스템과 연계되어 있는 내용적 500 ml의 고압반응기에 준비한 얼음 샘플을 넣어두고 여기에 CO₂ 가스를 주입하였다.

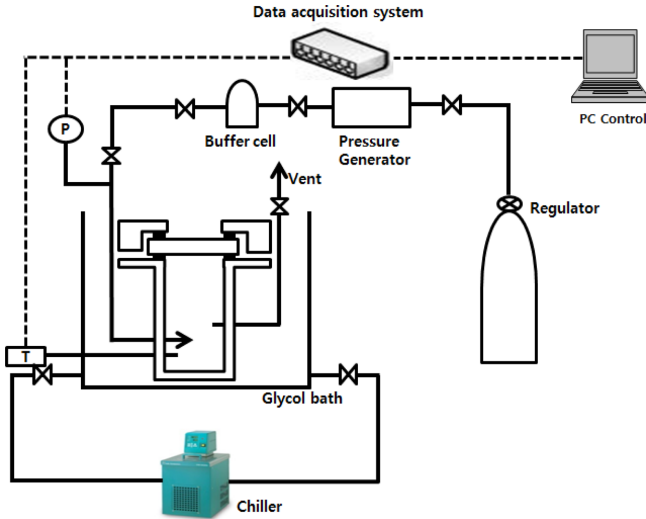


Fig. 2. Schematic illustration of gas hydrate formation apparatus.

1 °C, 40 bar에서 7일간을 방치하여 충분한 양의 CO₂가 하이드레이트 반응에 참여할 수 있도록 하며, 미반응된 얼음이 잔존하는 것을 최소화하기 위하여 -2~1 °C 구간을 반복하여 순환시키는 온도 ramping을 2회 반복하였다. 또한, 공극에 물을 채운 25 nm 직경의 공극크기를 보이는 실리카겔을 반응기에 넣고 CO₂ 가스를 주입한 뒤 상기와 동일한 온도, 압력 조건에서 동일한 기간을 방치하여 나노 크기의 CO₂ 하이드레이트 샘플을 준비하였다.

이렇게 얻은 세 가지의 직경차이를 갖는 CO₂ 하이드레이트 샘플의 무게를 측정하여 자기보존성에 대한 실험을 수행하였다. 온도를 일정하게 설정, 유지할 수 있는 항온챔버에 보관한 후 3주 동안 대기압 상태에서 매시간 마다 샘플의 무게변화를 측정하였다. 손실되는 무게는 하이드레이트 해리로 인해 방출된 CO₂의 양으로 계산된다. 한편, 하이드레이트 분말 샘플뿐만 아니라 유압 프레스로 눌러 타원형태의 펠릿으로 만든 경우에도 CO₂ 하이드레이트의 해리가 일어나는지, 자기보존효과가 발현되는지 알아보려고 펠릿 형태의 샘플에 대하여 직접 무게변화를 측정해 볼 수 있도록 1.0×10⁻⁴g까지 측정 가능한 저울(AND, GH-252)에 샘플 펠릿을 담은 보관함을 연결하고 항온챔버 내에 넣어 두었다. 시간에 따라 감소하는 무게 정도를 측정하여 마찬가지로 CO₂ 하이드레이트로부터 빠져나가는 CO₂ 가스의 무게를 측정하였다. 분말 및 펠릿의 실험을 수행한 장치를 각각

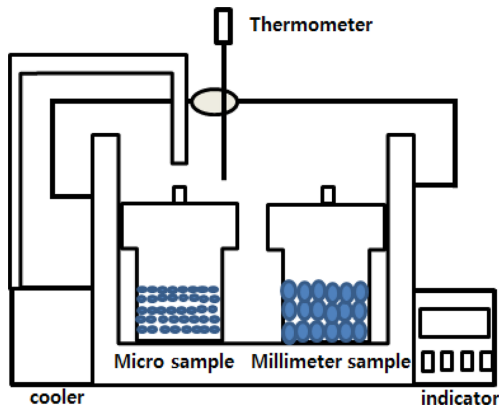


Fig. 3. Schematic illustration of the apparatus for self-preservation test using powder sample.

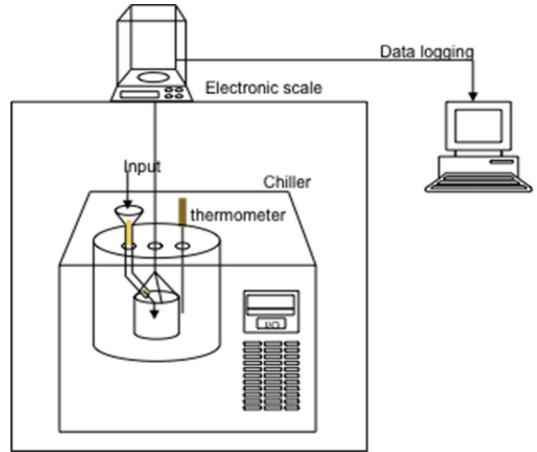


Fig. 4. Schematic illustration of the apparatus for self-preservation tests using pellet sample.

다음의 Fig. 3과 4에 나타내었다. 나노직경의 실리카겔 하이드레이트 샘플에 대해서는 파우더 실험과 동일하게 수행 측정하였다.

3. 결과 및 논의

3-1. CO₂ 하이드레이트 샘플의 전환을 분석

직경을 달리한 두 종류의 얼음 및 실리카겔로 제조한 CO₂ 하이드레이트 샘플에 대하여 CO₂ 포집량, 즉 CO₂ 하이드레이트로의 전환율을 살펴보고 그 결과를 Table 1에 나타내었다. 하이드레이트 샘플 내에 포집되어 있는 초기 CO₂의 양을 제대로 알고 있어야 시간이 지난 후 잔존하는 CO₂의 양을 정확히 알 수 있기 때문이다. 또한, 실험을 진행한 하이드레이트 샘플에서의 CO₂ 하이드레이트 양과 얼음의 비율을 알고 있어야 향후 무게측정 실험으로 알게 되는 샘플의 잔존 무게 중 얼음의 양을 제거할 수 있어야 한다. 저온 PXRD (Powder X-ray Diffraction) 분석기를 이용하여 제조 샘플의 CO₂ 하이드레이트 양과 육각구조 얼음 (hexagonal ice, Ih)의 상대량을 분석하였다. Rigaku D/Max-2500 (Cu K α , $\lambda=1.5406\text{\AA}$)을 이용하여 XRD 패턴을 분석하였으며, XRD 시스템은 0.01°/1s, 5-100°의 2 θ 영역의 계단스캔 모드로 203 K에서 운용되었다. XRD 측정결과인 피크강도 (peak intensity)를 이용하여 샘플에 포함된 하이드레이트와 얼음의 질량비로 계산하였다. 분석한 결과, 마이크로 얼음 및 직경 2~5 mm 얼음으로 제조한 샘플의 CO₂ 하이드레이트 양은 질량비로 각각 0.93±0.02와 0.57±0.03으로 얻어졌다.

실리카겔공극으로 만든 CO₂ 하이드레이트 샘플의 경우에는 유리 사발을 이용하여 곱게 갈아 실리카겔을 파쇄시키고 공극 내에 존재하는 하이드레이트 만을 얻을 수도 있으나 이럴 경우 하이드레이트 자체도 함께 파쇄되어 더 작은 크기가 된다. 너무 작은 크기의 샘플은 PXRD 촬영을 위해 준비하는 과정에서 액체질소를 이용해 온도를 낮게 유지하여 해리되지 않도록 잘 관리하여도 아주 작은 상온의 대

Table 1. Mass fraction of CO₂ hydrate sample

| Sample (based on starting ice) | Mass fraction of prepared CO ₂ hydrate |
|--------------------------------|---|
| 2~5 mm ice | 0.57 ± 0.03 |
| micro-ice | 0.93 ± 0.02 |
| silica gel | 0.88 ± 0.02 |

기로 노출되어도 쉽게 해리되어 버리며, 미반응된 얼음 또한 대단히 쉽게 녹아버린다. 따라서 PXRD 방법으로는 분석이 쉽지 않다. 본 연구에서는 다소간의 오차를 감안하더라도 크기, 성상을 손해보지 않으며 하이드레이트와 Ih의 비율을 간접적인 방법으로 계산하였다. 하이드레이트 샘플을 제조하는 과정에서 반응기 내부의 압력강하를 측정하여 Peng-Robinson 상태방정식을 적용, 실리카겔 하이드레이트에 포집된 CO₂의 양을 계산하였다. 문헌을 통해 알려진 실험적 CO₂ 하이드레이트의 구조식인 CO₂×7.25H₂O를 가정하여 포집된 CO₂가 모두 하이드레이트로 물을 전환시켰으며 잔여의 물은 Ih 형태로 남는다고 가정하였다. 이렇게 얻어진 실리카겔 CO₂ 하이드레이트의 질량비는 0.88±0.02로 결정하였다.

한편, 마이크로 얼음 및 직경 2~5 mm 얼음으로 하이드레이트 샘플을 제조한 경우에 대해서도 Peng-Robinson 상태방정식을 통해 계산한 가스 소모량을 계산하였고 그 결과를 PXRD로 측정된 하이드레이트의 질량비값과 비교하였다. 상태방정식을 이용해 계산한 하이드레이트 질량비는 마이크로 얼음과 직경 2~5 mm의 경우 각각 0.90±0.03, 0.60±0.03으로 얻어졌으며, PXRD로 측정된 결과와 대체적으로 오류범위 내에서 일치하는 것을 알 수 있었다.

3-2. CO₂ 하이드레이트 샘플의 표면 관찰

Fig. 5(a)는 초음파 노즐을 이용하여 얻은 미세수직을 가지고 액체 질소를 이용하여 급속 냉각하여 마이크로 아이스 샘플을 제조한 후 하이드레이트 제조장치(Fig. 2)에서 1 °C, 40 bar에서 7일간을 방치하여 충분한 양의 CO₂가 하이드레이트 반응에 참여할 수 있도록 하며, 미반응된 얼음이 잔존하는 것을 최소화하기 위하여 -2~1 °C 구

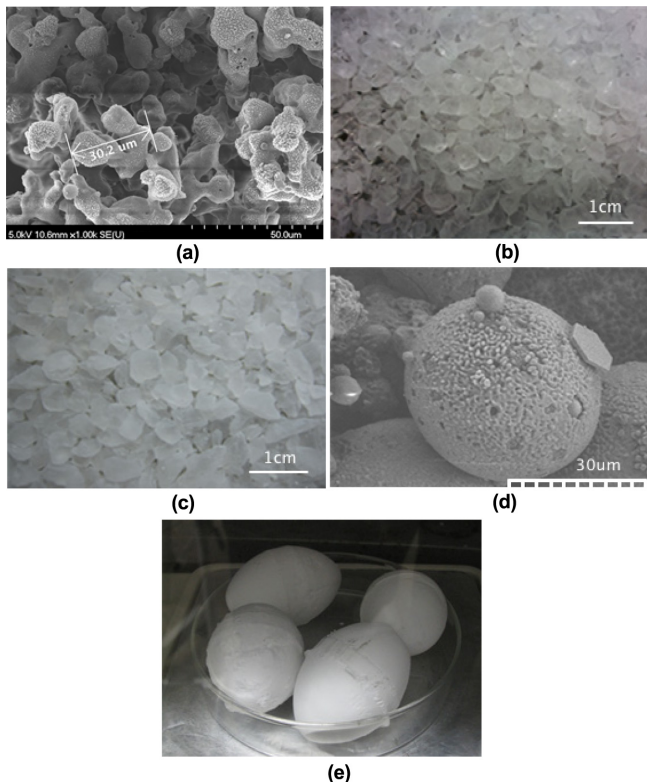


Fig. 5. (a) Fe-SEM image of micro-sized CO₂ hydrate, (b) Sample image of millimeter-sized ice, (c) Sample image of millimeter-sized CO₂ hydrate, (d) Fe-SEM images of CO₂ hydrate in silica gel pores, (e) Sample image of CO₂ hydrate pellet.

간을 반복하여 순환시키는 온도 ramping을 2회 반복해서 얻은 CO₂ 가스하이드레이트의 Fe-SEM을 촬영한 모습이다. 그림에서 보는 바와 같이 입자들이 합체, 결합하는 것을 볼 수 있는데 이는 초음파 노즐을 통해 생성된 미세수직의 물 입자들이 유도가스에 의해 무화반응기 바깥으로 빠져나가면서 입자간 표면장력으로 인해 결집되었기 때문이다. Fig. 5(b)는 초순수 장치를 이용하여 이온제거수를 준비한 후 저온반응기에서 얼음을 만든 모습이며 Fig. 5(c)는 밀리미터 직경의 CO₂ 하이드레이트 샘플로서 5(b)에 비해 다소 뿌연게 탁도를 보이고 있어 쉽게 구별이 가능하다. Fig. 5(d)에는 실리카겔 공극 안에 공극 부피만큼 물을 투입한 후 초음파진동기(sonicator)를 이용해 공극 안으로 물이 효과적으로 분산될 수 있도록 충분한 시간 동안 처리를 해주었다. 이렇게 준비한 실리카겔 입자를 하이드레이트 제조장치에 CO₂ 가스를 주입, 하이드레이트 샘플을 얻었고 이 입자를 Fe-SEM으로 촬영한 것을 나타내었다. 공극 안에 위치한 물이 가스 하이드레이트 형성으로 인해 부피가 상승하여 엠보싱 형태의 하이드레이트 형성 모습을 확인할 수 있다. Fig. 5(e)는 해리되어 표층을 지키는 얼음의 두께를 더 크게 얻거나 치밀한 상태를 만들어 해리된 CO₂의 방출을 막아볼 수 있도록[18] 마이크로 직경의 분말의 하이드레이트 샘플을 프레스 기기를 이용하여 눌러줌으로써 분말이기는 하나 통상의 분말 형태보다는 조밀한 밀도를 갖도록 샘플을 준비한 모습이다.

3-3. CO₂ 하이드레이트 샘플의 자기보존효과 관찰

세 종류의 크기가 다른 CO₂ 하이드레이트 샘플을 준비한 뒤 자기보존효과가 발현하는지 알아보는 실험을 수행하였다. 먼저, 직경 2~5 mm의 큰 얼음으로 제조한 하이드레이트 샘플과 마이크로 얼음으로 제조한 하이드레이트 샘플 두 종류에 대하여 -15 °C 조건에서 무게를 측정하고, 계속해서 3주간 방치하며 그 무게변화를 다음의 Fig. 6에 나타내었다. 실험 온도로 -15 °C를 선정하 이유는 문헌을 통해 알려진 CO₂ 하이드레이트의 자기보존효과 발현온도 -15~30 °C 구간에서 임의로 설정한 것이다[18]. 초기 하이드레이트 질량비 0.57의 직경 2~5 mm CO₂ 하이드레이트 샘플과 질량비 0.93의 마이크로 직경 하이드레이트 두 종류의 실험결과를 보면 극명하게 자기보존효과 발현 여부를 확인할 수 있었다. 2~5 mm 샘플의 경우 초기 무게감소가 있기는 했지만 약 100시간까지는 10% 수준의 감소만을 보이며 큰 변화를 나타내지는 않았다. 이후 170시간에서 다시 10% 정도의

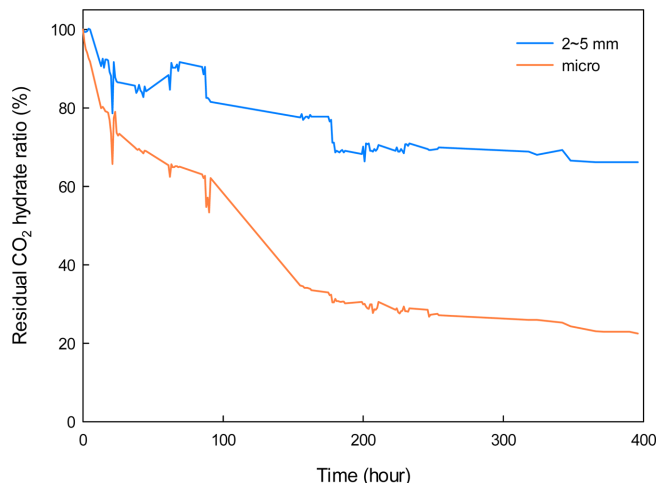


Fig. 6. Residual CO₂ hydrate ratio vs time for millimeter-sized sample at -15 °C.

손실을 보인 후 실험을 지속한 400시간까지 무게를 잃지 않고 유지하였다. 무게가 유지되었다는 것은 CO₂ 가스가 하이드레이트 샘플로부터 해리되어 방출되지 않고 하이드레이트 상태로 지속되고 있다는 것을 보여주는 것이다. 20일간의 실험을 종료한 후 확인된 2~5 mm 직경 하이드레이트 샘플은 최초 포집된 CO₂ 양에 대하여 65% 정도가 잔존하는 것을 볼 수 있었다. 반면, 마이크로 얼음으로 제조한 CO₂ 하이드레이트는 실험초기 감소량이 상대적으로 크게 나타났고 초반 50시간 동안 30% 정도의 손실을 보였다. 이후 100시간여까지는 추가 10%의 손실로 자기보존효과가 나타나는 것처럼 반응하였으나 100시간 이후부터 다시 급격히 하이드레이트가 해리되며 CO₂가 방출되어 초기 대비 30% 수준까지 떨어졌다. 이후 400시간까지는 큰 손실 없이 지속되는 형태로 나타났고, 최종적으로는 초기 CO₂ 무게 대비 20% 수준으로 마감하였다. 밀리미터와 마이크론 크기의 CO₂ 하이드레이트 샘플은 자기보존효과에서 차이를 보였으며 직경이 상대적으로 큰 밀리미터 크기의 샘플이 자기보존효과를 보이는 데는 유리하다는 것을 알 수 있었다. 상대적으로 직경이 작은 마이크로 하이드레이트 샘플은 실험초기부터 해리가 빠르게 일어났지만 이후 100시간까지 어느 정도 유지되는 형태를 보이는데 이는 우선적으로 표면 쪽에 존재하는 하이드레이트가 해리되면서 CO₂가 방출되고 잔재의 얼음이 외부와의 열 교환을 차단하는 역할을 하기 때문이다. 얼음층이 표면을 얇게 덮어 하이드레이트의 추가적인 해리를 일정 수준 막아주는 역할을 하는 것이다. 하지만, 그 두께가 그리 크기 않기 때문에 하이드레이트의 해리를 막는 데는 한계가 있어 곧 추가적인 CO₂ 하이드레이트의 해리가 발생하여 샘플의 무게가 하락하는 결과를 보인 것으로 보인다. 상대적으로 직경이 큰 2~5 mm 하이드레이트 샘플은 유사하게 해리되어 나타났을 얼음의 두께가 보다 커서 샘플의 추가적인 해리를 억제하는 것으로 볼 수 있다. 이러한 결과를 보았을 때, CO₂ 하이드레이트의 자기보존효과를 얻기 위해서는 가능한 큰 직경의 샘플로 제조하는 것이 바람직하다는 것을 알 수 있었다.

CO₂의 수송 및 저장에 하이드레이트를 이용해 보고자 한다면 가능한 자기보존효과를 최대한 이용해야 하므로 오랜 시간 동안 해리가 억제된, 무게가 보존되는 샘플을 얻는 방법을 확보해야 한다. 앞서 기술한 바와 같이 마이크로 직경의 얼음을 이용한 하이드레이트 제조는 보다 큰 직경의 얼음을 기반으로 제조하는 하이드레이트 제조방법에 비해 빠른 속도와 높은 CO₂ 전환율을 얻을 수 있기 때문에 하이드레이트 제조에 대해서는 장점을 가지고 있다. 하지만 자기보존효과를 제대로 얻을 수 없다면 이러한 마이크로 얼음을 이용한 제조방법은 그 경쟁력을 충분히 가지고 있다고 말할 수는 없는 것이다. 따라서 이번에는 마이크로 크기의 하이드레이트 샘플은 자기보존효과를 보이지 못하거나 쉽게 해리되는 것을 억제할 수 있는 방법을 도출해 보기 위하여 새로운 시도를 해 보고자 하였다. 실험온도를 조금 더 내려서 -15 및 -20 °C의 두 조건에서 측정해 보았으며, 해리되어 표층을 지키는 얼음의 두께를 더 크게 얻거나 치밀한 상태를 만들어 해리된 CO₂의 방출을 막아볼 수 있도록 마이크로 직경의 분말의 하이드레이트 샘플을 주걱 형태의 기구를 이용하여 눌러줌으로써 분말이기는 하나 통상의 분말 형태보다는 조금 더 조밀한 밀도를 갖도록 샘플을 준비하여 동일한 실험을 수행하였고 그 결과를 다음의 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7에 도시된 결과를 보면 -15 °C 보다는 -20 °C가 더 낮고, 통상의 마이크로 직경 하이드레이트 샘플 보다는 눌러주어서 밀도를 높게 만들어 둔 마이크로 직경 하이드레이트 샘

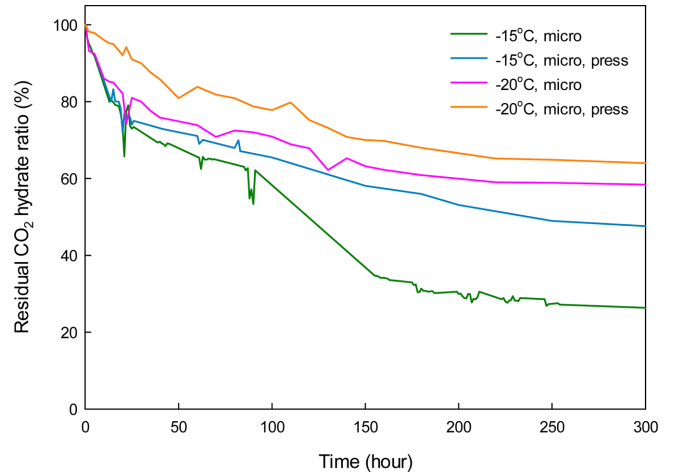


Fig. 7. Residual CO₂ hydrate ratio vs time for micron-sized sample at -15 and -20 °C.

플이 더 나은 자기보존효과를 보여주고 있음을 알 수 있다. 온도가 낮을수록, 그리고 샘플의 상태가 보다 치밀하게 조직되어 있는 것이 CO₂ 하이드레이트의 해리를 막으며 더 오래도록 CO₂를 내포할 수 있는 것이다. 또한, 한 가지 특징적 사실을 알 수 있는데, -20 °C의 눌러준 형태를 제외하고는 실험 초기의 CO₂ 하이드레이트 해리속도는 조건에 관계없이 거의 유사함을 알 수 있다. 어떠한 조건을 적용하더라도 CO₂ 하이드레이트 샘플이 해리조건으로 노출될 경우 초반의 자발적 하이드레이트 해리과정을 피할 수는 없다는 것을 알 수 있다. 이후 해리되어 생성된 표층의 얼음이 그 조건에서 얼마나 오래도록 추가적인 하이드레이트의 해리를 억제하느냐가 관건임을 말하고 있다. 이렇게 얻은 실험결과를 토대로 보면 CO₂ 하이드레이트의 자기보존효과를 최대한 얻기 위해서는 보다 낮은 온도, 그리고 프레스 기구를 통해 완전히 치밀하게 조직된 펠릿 형태의 샘플을 준비하는 것이 필요하다는 것을 알 수 있었다. 따라서, 다음 실험으로는 펠릿 형태로 매우 치밀하게 조직된 샘플을 준비하고 -20 °C에서 자기보존효과를 실험적으로 확인해 보았으며 그 결과를 다음의 Fig. 8에 나타내었다.

마이크로 직경의 CO₂ 하이드레이트 분말샘플을 유압 프레스로 눌러

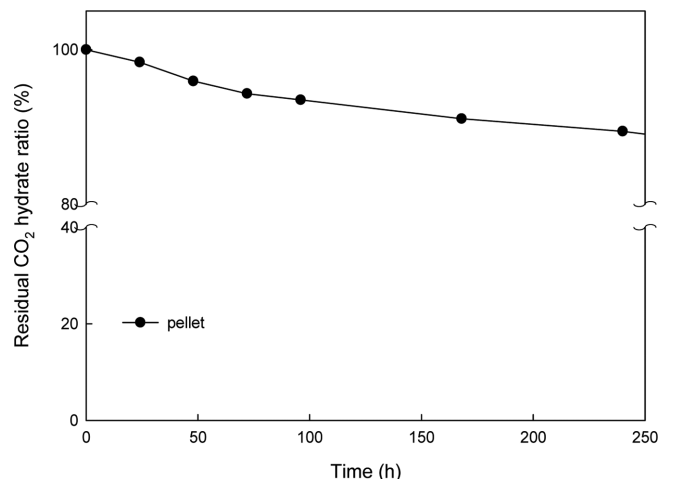


Fig. 8. Residual CO₂ hydrate ratio vs time for pelletized sample at -20 °C.

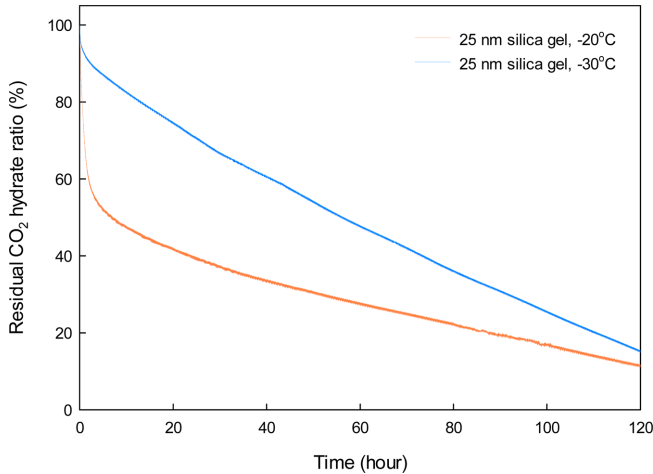


Fig. 9. Residual CO₂ hydrate ratio vs time for 25 nm ID silica gel pore structure at -20 and -30 °C.

Fig. 5(e)의 타원형 구 형태로 얻은 펠릿 샘플을 가지고 -20 °C에서 자기보존효과에 대한 실험을 수행한 것이다. 실험초기에서 보여준 급격한 해리도 나타나지 않았으며 250시간의 장시간 보관에서도 10% 정도의 손실만을 보였을 뿐 CO₂ 하이드레이트가 잘 유지되고 있는 것을 알 수 있었다. 이러한 실험결과를 통해 자기보존효과를 이용한 CO₂ 하이드레이트의 저장 유지에는 밀도가 높은, 치밀한 형태의 샘플제조가 유효한 방법임을 알 수 있었다. 따라서 CO₂ 하이드레이트를 빠른 속도로 제조할 수 있는 작은 직경의 얼음을 이용한 하이드레이트 제조법을 적용하면서, 동시에 CO₂ 보존, 수송 등의 응용에 적용하는데 필요한 자기보존효과를 제대로 활용하려면 펠릿 형태의 치밀한 구조로 형상 변화하는 방법을 적용하는 것이 필요하다.

다음으로는 마이크로 직경의 하이드레이트보다 더 작은 크기의 나노 크기 하이드레이트 샘플인 실리카겔 공극 내 하이드레이트를 가지고 CO₂ 하이드레이트의 자기보존효과를 알아보았고, 그 실험결과를 다음의 Fig. 9에 나타내었다. 25 nm 직경의 공극을 갖는 구형 실리카겔을 적용하여 CO₂ 하이드레이트를 제조하였고 이 샘플의 무게 측정을 통해 시간에 따른 CO₂ 하이드레이트의 잔존량을 알아본 것이다. 실험온도는 -20, -30 °C 두 조건으로 설정하여 알아보았다. Fig. 9에서 알 수 있듯이 온도가 낮으면 조금 더 많은 양의 CO₂ 하이드레이트가 해리되지 않고 잔존하는 것을 알 수 있으나, 실험 초반부의 급격한 해리가 있는지 없는지의 문제일 뿐 최종적으로 CO₂ 하이드레이트는 대부분 해리되었고, 자기보존효과를 보일만큼 해리속도가 감소하는 구간은 나타나지 않았다. 시간에 따라 CO₂ 하이드레이트는 선형적인 속도로 해리하고 있음을 알 수 있었다. 실리카겔공극을 활용한 나노 직경의 하이드레이트 형태는 자기보존효과의 발현에는 유효하지 않음을 확인하였다.

이제까지의 실험결과를 살펴보면 CO₂ 하이드레이트의 자기보존효과를 얻기 위해서는 온도는 가능한 낮아야 하며, 샘플의 직경은 클수록 좋고, 샘플은 치밀한 구조의 높은 밀도를 보이는 형태로 제조하는 것이 바람직함을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

세 종류의 크기가 다른 CO₂ 하이드레이트 샘플을 준비한 뒤 3주

동안 -15~-30 °C를 유지하면서 대기압 상태에서 자기보존효과가 발현하는지를 실험으로 확인하였다. 마이크로, 밀리미터, 그리고 나노 크기의 CO₂ 하이드레이트 샘플에서 상대적으로 큰 밀리미터 크기의 샘플에서 자기보존효과가 유리하다는 것을 알 수 있었다. 마이크로 직경의 얼음을 이용한 하이드레이트는 큰 직경을 가지고 있는 샘플보다 매우 높은 생성속도와 CO₂ 전환율을 얻을 수 있기 때문에 하이드레이트 제조에 대해서는 장점을 가지고 있지만 자기보존효과가 상대적으로 떨어진다는 사실을 실험으로 확인하였다. 이를 개선하고자 마이크로 직경의 분말 CO₂ 하이드레이트 샘플을 프레스 기기를 통해 치밀하게 눌러 입자간 공극을 줄여주면 CO₂ 하이드레이트의 해리를 크게 줄일 수 있음을 알 수 있었다. 더 작은 나노 크기의 실리카겔 공극 내 하이드레이트에서는 자기보존효과가 유효하지 않음을 확인하였다. CO₂ 하이드레이트의 자기보존효과를 최대한 얻기 위해서는 다음과 같다.

(1) 온도는 가능한 낮을수록 좋다. (2) 샘플의 직경 크기가 클수록 좋다. (3) 치밀한 구조의 높은 밀도 형태로 제조하는 것이 좋다.

감 사

본 연구는 2013년도 지식경제부의 재원으로 한국에너지기술연구원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다(No. 2013251010005C).

References

- Lee, H., Lee, C. S. and Kang, J. M., "Carbon Dioxide Ocean Sequestration Using Gas Hydrate," *Korean Chem. Eng. Res. (HWAHAK KONGHAK)*, **41**(2), 135-146(2003).
- Gibbins, J. and Chalmers, H., "Carbon Capture and Storage," *Energy Policy*, **36**(12), 4317-4322(2008).
- Hendriks, C. A. and Blok, K., "Carbon Dioxide Recovery Using a Dual Gas Turbine IGCC Plant," *Energy Conv. Manag.*, **33**(5-8), 387-396(1992).
- Anderson, S. and Newell, R., "Prospects for Carbon Capture and Storage Technologies," *Ann. Rev. Environ. Res.*, **29**, 109-142(2004).
- Farla, J. C. M., Hendriks, C. A. and Blok, K., "Carbon Dioxide Recovery from Industrial Processes," *Energy Conv. Manag.*, **29**(6-9), 827-830(1995).
- Sloan, E. D. and Koh, C. A., "Clathrate Hydrates of Natural Gases," 3rd Ed., CRC press, Boca Raton, 2007, pp. 1-111.
- Makogon, Y. F., "Hydrates of Hydrocarbons," PennWell Books, Tulsa, 1997, pp. 1-114.
- Lee, H., Lee, J. W., Kim, D. Y., Park, J. S., Seo, Y. T., Zeng, H., Moudrakovski, I. L., Ratcliffe, C. I. and Ripmeester, J. A., "Tuning Clathrate Hydrates for Hydrogen Storage," *Nature*, **434**(7034), 743-746(2005).
- Kim, D. Y., Park, Y. and Lee, H., "Tuning Clathrate Hydrates: Application to Hydrogen Storage," *Catal. Today*, **120**(3-4), 257-261(2007).
- Ogata, K., Hashimoto, S., Sugahara, T., Moritoki, M., Sato, H. and Ohgaki, K., "Storage Capacity of Hydrogen in Tetrahydrofuran Hydrate," *Chem. Eng. Sci.*, **63**(23), 5714-5718(2008).
- Gudmunsson, J. S., Parlaktuna, M. and Khokhar, A. A., "Storing Natural Gas as Frozen Hydrate," *SPE Production & Facilities*, **9**(1), 69-73(1994).

12. Falenty, A. and Kuhs, W. F., "Self-Preservation of CO₂ Gas Hydrates-Surface Microstructure and Ice Perfection;" *J. Phys. Chem.*, **113**(49), 15975-15988(2009).
13. Gudmundsson, J. S., Parlaktuna, M., Levik, O. I. and Andersson, V., "Laboratory for Continuous Production of Natural Gas Hydrates;" *Ann. NY Acad. Sci.*, **912**, 851(2000).
14. Kuhs, W. F., Genov, G., Satykova, D. K. and Hansen, T., "Ice Perfection and Onset of Anomalous Preservation of Gas Hydrates;" *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **6**(21), 4917-4920(2004).
15. Sun, D., Shimono, Y., Takeya, S. and Ohmura, R., "Preservation of Carbon Dioxide Clathrate Hydrate at Temperatures below the Water Freezing Point under Atmospheric Pressure;" *Ind. Eng. Chem. Res.*, **50**(24), 13854-13858(2011).
16. Lee, J.-H. and Kang, S.-P., "Study on Characteristic of CO₂ Hydrate Formation Using Micro-sized Ice;" *Korean Chem. Eng. Res. (HWAHAK KONGHAK)*, **50**(4), 690-695(2012).
17. Kang, S.-P., Lee, J.-W. and Ryu, H.-J., "Phase Behavior of Methane and Carbon Dioxide Hydrates in Meso- and Macro-sized Porous Media;" *Fluid Phase Equilib.*, **274**(1-2), 68-72(2008).
18. Tanaka, S., Maruyama, F. and Takano, O., "Experimental Study on CO₂ Storage and Sequestration in Form of Hydrate Pellets;" *Int. Confer. on Gas Hydrate, Trondheim, Norway*(2005).