

제 8 장 기타 이용기술

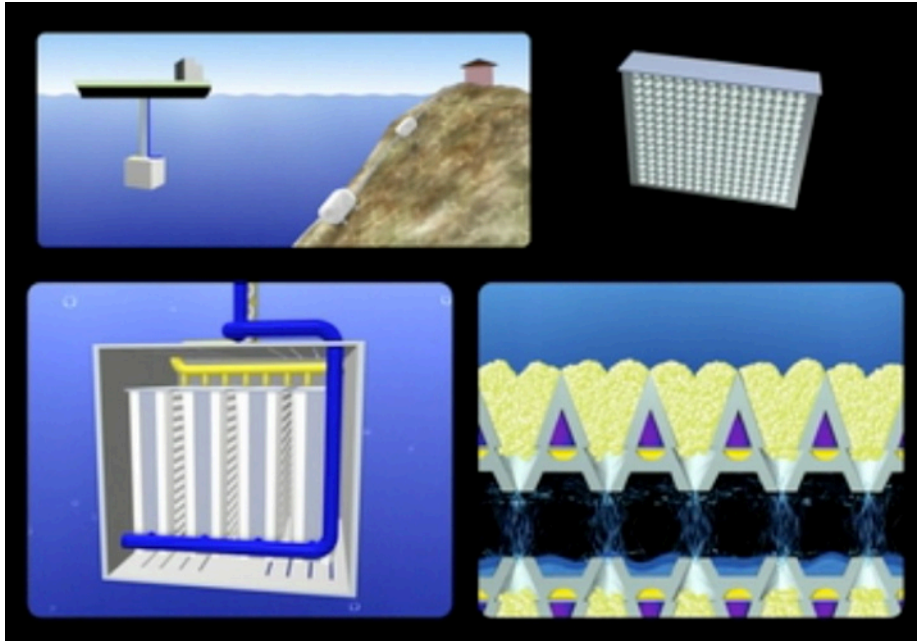
본 강의는 “가스 하이드레이트 이용기술”의 마지막 장으로 이제까지 소개한 주요 기술을 제외한 나머지 유망 분야 기술을 소개하는 시간으로 할애하고자 한다. 1장부터 7장까지 소개한 주요 기술을 보면 가스 저장 및 수송 수단, 유동 안정성 확보, CO₂ 포집 및 저장 관련 기술이었다. 본 강의에서는 해수 담수화, 냉열 저장, 흡착 가스저장에 적용하는 가스 하이드레이트 이용기술을 소개하고자 한다.

1. 해수 담수화

해수로부터 가스 하이드레이트를 형성시켜 염분을 제거하는 해수 담수화기술은 가스 하이드레이트를 이용하여 구상할 수 있는 중요한 기술 중 하나이다. 1960년대와 1970년대 초반, 가스 하이드레이트를 이용한 해수 담수화의 가능성이 검토되었지만 경제적으로 기타 담수화 기법과 비교하여 성공하기 어렵다는 이유로 인해 산업적으로 개발되지는 못하였다. 그러나 지난 10여년간 가스 하이드레이트를 이용한 방법은 다시 주목을 받게 되는데, 6,70년대에 해결하지 못한 효과적인 하이드레이트 생성기법들이 등장하면서 문제점을 극복할수 있을것으로 기대하기 때문이다. 일부 보고에 의하면 하이드레이트 담수화 공정은 하이드레이트 슬러리의 결정상태에 따라서 공정개발에 큰 어려움이 따를 수 있다고도 한다. 허나 노르웨이 연구자들에 의해 개발, 상업화된 오염된 물에 가스 하이드레이트를 형성시켜 농축된 오염물질과 공업용수 수준의 물로 회수하는 기술이 나타나면서 점차 대규모 상용 스케일의 가스 하이드레이트 담수화 기술에 대한 연구가 다시 나타나고 있다.

기본적으로 하이드레이트를 이용한 해수 담수화 기법의 원리는 그 결정구조에는 물과 객체분자 (guest)만이 존재하며 물과 객체분자간의 수소결합을 방해하는 다른 물질들은 그 결정구조에 참여할 수 없다는 사실이다. 그러나 이론적으로는 간단하지만 실제로 가스 하이드레이트를 제조하여 보면 그 결정구조는 다공 형태로서 공극을 많이 가지고 있는 결정체 사이 사이로 염수가 통과할 수 있는 길이 존재하고 그 경로를 따라 염수가 존재하기도 하고 염분이 결정 표면에 부착되기도 한다. 하이드레이트를 분리해 낸 다음 해리시키게 되면 원래 주입한 해수 농도와 비교하여 약간 줄어든 정도의 염분 농도를 보이게 되는데 이는 이러한 염수의 공극에 존재, 염분의 결정표면 부착 등으로 인한 것으로 이를 해결하기 위해서는 원심분리 (centrifuge)와 같은 에너지 공급을 통해 잔여의 염수를 제거해 내야 하고, 이렇게 회수된 하이드레이트를 해리시키게 되면 약 1~1.5 wt%의 염도를 나타내는 물을 얻게 된다. 한국생산기술연구원에서 보고한 바에 따르면 이렇게 한번 처리된 물을 다시 하이드레이트로 형성, 해리시켜 얻게되면 0.3~0.5 wt% 수준의 물을 얻게 된다고 하는데 실제 음용수로서의 기준은 0.04 wt% 이하로서 10배 이상 더 농축이 가능해야 한다. 원심분리와 같은 추가적 에너지 공급을 최소화 하면서도 하이드레이트 생성 온도를 더

높일 수 있는 적절한 객체의 선택, 효과적인 하이드레이트 제조기법 등이 해결책으로 제시되어야 할 상황이다.

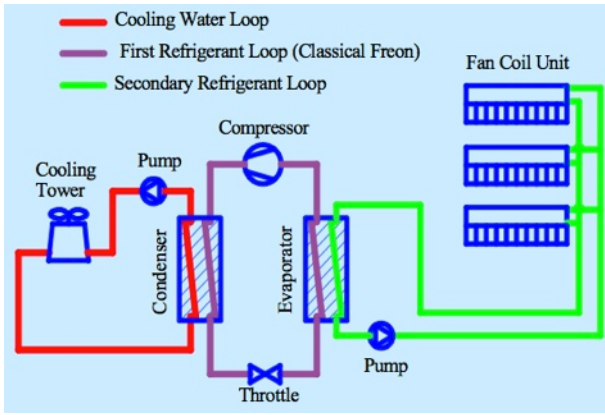


MDS의 해수 담수화 공정 개념도

미국 MDS (Marine Desalination System, LLC) 에서는 해양 구조물을 설치하고 CO₂를 주입하여 가스 하이드레이트를 이 구조물 내에서 형성, 해리시킨 다음 정화된 물을 상층부로 끌어올려 얻는 개념의 공정을 개발하여 주목 받았다. 이용된 CO₂는 계속 순환시켜 재사용하며 해양의 온도차를 이용한 CO₂의 냉각으로 하이드레이트를 생성시키고 이 때 발생한 발열을 회수하여 감압과 동시에 회수된 열을 공급, 하이드레이트를 해리시키는 방법으로 최적화 하는 개념이다. 개념으로 제시된 이 방법을 실증하려는 노력이 진행되고 있으며 국내에서도 유사한 방법으로 해수 담수화를 시도하는 연구가 현재 진행되고 있다.

2. 냉열 저장/냉매

1987년 발효된 몬트리올 협약과 1997년의 교토 협약에 의해 환경적으로 영향력을 줄이면서 이용할 수 있는 냉각 시스템에 대한 연구, 개발이 급박하게 돌아가기 시작했다. 2차 냉매라는 범주가 나타나기 시작했으며 이러한 문제에 직면하여 전도있는 대체물질로 주목을 받았는데 1차 냉매인 HFC (hydrofluoro carbon)의 사용량을 줄이는 것이 그 시작이었다. 이후 2차 냉매의 냉각 열용량을 크게 끌어올려 실제 이용가능한 수준으로까지 만들어내게 되었으며, 보다 지구 환경에 영향이 적은 냉매, 그리고 열용량이 큰 냉열 저장물질에 대한 관심이 성장하고 있다. 가스 하이드레이트, 보다 정확히는 주체물질 (host)이 물이지만 객체 (guest)가 이제껏 본 강의를 통해 소개한 가스 하이드레이트와는 결정 구조가 다른, 엄밀히 말하면 크러스레이트 하이드레이트라고 하는 물질을 이용하여 냉각하는 공정에 대한 연구가 진행되고 있다. 다음의 그림은 전형적인 중앙식 공조 사이클 시스템의 개략도이다. 대형 건물의 냉방/공조를 위해 물



전형적인 중앙식 공조 사이클 시스템

을 이용한 시스템을 설명하고 있는데, 얼음을 포함하는 차가운 물 (빙점이하 온도 가능)이 건물 내부의 열을 빼앗아 온 2차냉각 loop에서 열을 방출하고 프레온 계열의 열을 얻은 1차냉각 loop는 차가운 얼음물에 다시 열을 전달하여 순환하고 열을 얻어 얼음이 녹은 물은 cooling tower에서 열을 발산하고 압축되어 다시 순환하는 방식이다. 이 사이클에서 차가운 얼음물이 순환하는 loop 부분을 크러스레이트 하이드레이트로 대체하려는 것이 포인트이다.

하이드레이트가 해리되는 과정은 흡열이라고 앞서 설명한 바 있는데, 이 과정에서 흡수하는 열량이 다른 물질의 상변화 과정에서 얻게되는 흡열량보다 매우 커서 이 특징을 활용한 냉열저장, 냉매로서의 이용을 자극하는 것이다. 얼음물이 가져가는 열과 그때 발생하는 현열차이를 이용하는 방식은 냉열을 수송하는 농도가 상대적으로 낮으므로 2차 냉각 loop에서의 유량이 더 커져야 한다. 따라서 이송펌프의 에너지 소비도 커지게 된다. 이를 크러스레이트 하이드레이트로 대체하면 냉열 이송농도가 커져서 2차 냉각 loop의 유량이 작아질 수 있어 결국 펌프의 에너지 소비량을 줄일 수 있는 것이다. 더구나 하이드레이트의 해리온도는 일반적인 냉열저장이나 냉매들이 갖는 상변화 온도보다 상대적으로 매우 높아 보다 경제성을 확보하기 쉽다는 장점도 있다. 물의 빙점이 0°C이며 그의 열용량보다 큰 냉열 저장/수송 능력을 보이는 TBAB (tetra-butyl ammonium bromide) 슬러리를 이용할 경우에는 약 3배의 냉열 수송량을 얻을 수 있다고 한다. 하이드레이트 슬러리를 만들면 이는 어느 정도의 유동성 (flow characteristic)을 갖게 되어 이송에 무리가 없다. CO₂를 이용한 하이드레이트 슬러리의 경우에는 일정 수준의 압력을 가해야 하는데 CFC, HFC 등과 비교해서 압력이 다소 높기는 하지만 이들에 비해 지구 온난화에 대한 문제를 어느 정도 감축시킬 수 있는 장점이 있고, TBAB 하이드레이트의 경우에는 상압조건에서 5~8°C 정도까지 상향된 온도조건에서 이용이 가능하다.



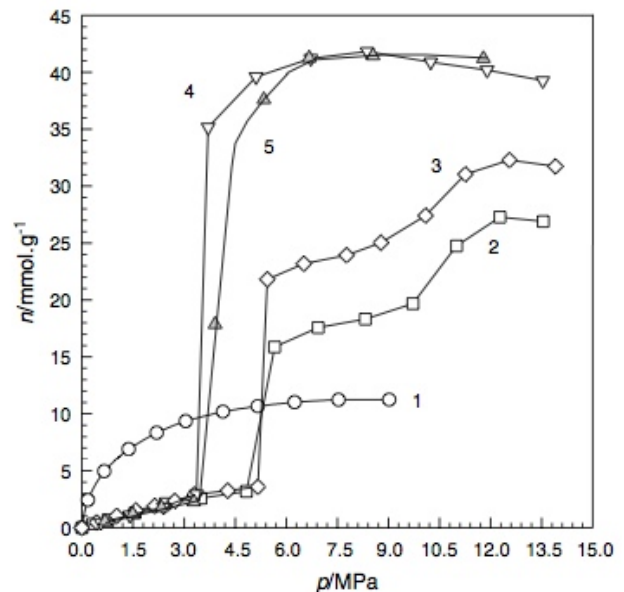
TBAB 하이드레이트 슬러리의 모습

이런 장점으로 인해 최근 TBAB를 이용한 하이드레이트 슬러리 제조, 그리고 이의 냉열저장, 공조용 연구가 활발히 발표되고 있다. 연구결과에 따르면 하이드레이트 형성 객체에 의한 해리열량은 그 종류에 따라 크게 영향을 받지 않지만 하이드레이트 구조 (sl or sll)에 따라서는 차이가 있는데 sl 보다는 sll의 해리열량이 더 큰 것으로 알려져 있다. 따라서 CO₂를 이용한 sl 보다는 TBAB의 sll가 더 큰 열량을 갖기에 보다 최적화 할 수 있는 객체의 개발이 필요하다.

3. 흡착 가스저장

천연가스의 이용은 앞으로 지속적으로 늘어날 것으로 예상되는데 그의 연소시 발생하는 열량은 매우 높으며 저장, 수송이 용이하고 연소로 발생하는 CO₂의 양도 다른 화석연료에 비해 매우 낮기 때문이다. 천연가스를 LNG (Liquefied Natural Gas) 형태로 도입하여 각 소비처로 이송하는 과정은 본 강의와 별개의 내용이므로 제외하고, 도입된 LNG를 활용하는데 있어 지역적으로 제약을 받는 장소에까지 가스를 공급하기 위해서는 천연가스를 LNG 형태로 만들어 차량으로 육상수송하는 방법이 있다. 중소규모의 가스 소비가 이루어지는 곳까지 값비싼 파이프라인을 설치하여 공급하는데는 한계, 무리가 있으므로 이럴 경우 선택하는 것이 차량을 통한 수송인데, LNG 형태로 공급하기에는 다소 어려움이 있을 수 있다. 수송과정 동안 지속적인 냉각이 필요하기 때문이다. 따라서 가스를 압축한 형태로 공급하게 된다. 한편, 비상용 천연가스의 저장이 필요한 상황도 있는데 첨두부하시 필요한 발전용 천연가스의 보관이나 동남아시아 지역에서 많이 이용하는 천연가스 저장기가 부착된 차량, 이륜차 등의 이용형태에서는 특히나 중요한 것이 제한된 용기 크기, 상대적으로 낮은 압력, 저장 온도가 상대적으로 높아야 하는 필요에 의해 천연가스를 저장하는 방법이 중요하게 다가온다. 이러한 상황에서 많이 이용하려는 방법이 천연가스를 다공매체의 표면에 흡착시켜 저장하는 것이다. 활성탄, 알루미나, 실리카 같은 물질은 그 표면적이 매우 넓게 기공이 발달해 있는 구조로써 표면적을 최대한 활용하여 그 표면에 적절한 압력으로 가스를 주입하면 흡착하여 저장할 수 있는 형태가 된다. 한정된 부피의 용기에 표면적이 최대가 되도록 하는 다공매체를 주입하여 가스를 저장하는 방법은 이미 알려진 바 있으며 이를 흡착천연가스 (Adsorbed Natural Gas, ANG) 라고 한다. 이 방법에 덧붙여 표면적을 최대한 활용하면서도 동시에 가스 하이드레이트가 가지는 특징을 살려 저장량을 크게 향상시키려는 노력도 이루어지고 있다. 가스 하이드레이트 1cc는 해리될 경우 약 170배의 천연가와 0.8cc의 물로 얻어진다. 즉, 170배로 압축된 형태의 천연가가 바로 하이드레이트 인 것이다. 표면적을 많이 상실하지 않도록 적절히 최적화된 양의 물을 다공매질 표면에 분산시키고 여기에 가스를 주입하면 가스는 표면에 흡착된다. 점차 압력을 올려가다 보면 흡착되는 가스량은 차츰 상승하게 되는데 가스 하이드레이트 형성에 필요한 압력 이상으로 가스가 공

급되면 표면에 분산된 물은 가스 하이드레이트로 변화되고 다량의 가스가 하이드레이트 결정구조 내부로 포집됨에 따라 저장되는 가스량은 그림에서와 같이 급격히 상승하게 된다. 물의 양이 많아질수록 하이드레이트로 전환되는 양이 많아지지만 그만큼 다공매질의 표면에서 흡착으로 저장되는 양을 손해보기 때문에 적절한 양의 물 vs 매질표면에 대한 비 (ratio)를 확인해야 할 것이다. 또한, 매질의 표면적을 최대화 할 수 있어야 하며, 너무 작은 기공크기를 가지게 되면 표면적은 늘어나지만 물의 분산이 쉽지 않아 빠른 하이드레이트 전환이 어려울 수 있다. 두 가지 저장 메커니즘을 적절히 혼합하여 이용하면서 극대화된 가스 저장량을 확보할 수 있도록 여러 가지 조합을 고민해 볼 수 있다. ANG를 이용한 가스 저장은 특히



압력에 따라 다공매질에 흡착, 저장된 메탄가스의 용량 변화

차량용 가스 저장법으로 주목받고 있는데, 일본 Honda에서 제작된 ANG 차량의 경우 실제로 시판도 이루어지고 있다. 물을 첨가하여 하이드레이트에 포함되는 가스를 함께 저장으로 이끌수 있도록 연구가 진행되고 있다. 물이 첨가되어 저장량이 향상된 형태를 Enhanced ANG라고 명명하기도 한다.