

가스 하이드레이트 제조 및 저장에서 안정제의 영향

모용기, 이영철*, 조병학, 백영순
한국가스공사 연구개발원 LNG기술연구센터
(leeyc@kogas.re.kr*)

Effect of stabilizer on formation and storage of gas hydrate

Yong-Gi Mo, Young-Chul Lee*, Byoung-Hak Cho, Young-Soon Baek
LNG Technology Research Center, R&D Division, Korea Gas Corporation
(leeyc@kogas.re.kr*)

서론

가스 하이드레이트란 저온·고압 조건하에서 생성되는 결정으로서 수소결합을 하는 고체상 격자 (hydrogen - bonded solid lattice) 내에 하이드레이트 형성자(guest molecule)로 주로 메탄가스가 포획되어 형성된다. 이러한 가스 하이드레이트는 심해저나 동토지대 등에서 자연발생적으로 생성, 매장되어 있으며 천연가스의 대부분을 차지하고 있는 메탄가스를 주로 포집하고 있다. 가스 하이드레이트의 저장량은 수십조 m^3 ~수천조 m^3 정도로 추정되고 있고 이 정도의 매장량은 앞으로 사용가능한 화석연료 매장량의 2배 이상으로 석유 에너지의 고갈에 따른 대체연료로서 각광을 받고 있다. 또한 메탄가스는 화석연료를 사용할 때보다 이산화탄소 발생량이 1/3로 감소되므로 온실가스의 주범인 이산화탄소의 발생량을 줄일 수 있어 청정에너지로 인식되고 있다.[1-3] 우리나라에서도 동해와 같이 수심이 깊은 해저의 천부 퇴적층에 부존되어 있는 것으로 보고 되고 있고 이를 개발하기 위한 연구가 계속 진행되고 있다.

가스 하이드레이트를 제조할 때 다양한 첨가제를 이용하면 그 특성을 변화시킬 수 있다. 생성촉진제를 이용하면 하이드레이트에 저장되는 가스량을 증가시킬 수 있고 반대로 억제제를 이용하면 하이드레이트 생성을 억제시킬 수 있다.[4-6] 이러한 다양한 첨가제 중 본 연구에서는 생성 촉진제인 surfactant를 첨가하여 가스 함유량을 증가시키고 안정제를 이용하여 가스 하이드레이트 저온 저장시 얼음 결정체의 성장을 지연시키고 상대적으로 고온에서 온도에 대한 저항성을 증가시키고자 하였다.

실험

가스 하이드레이트 실험 장치는 500ml 고압 반응기로 부식 방지를 위하여 스테인리스 스틸로 제작되었다. 공급 가스는 CNG(Compressed Natural Gas; 천연가스)를 사용하였고 고압으로 공급하기 위하여 가스 압축기(Compressor)로 가압하여 10MPa로 보조 탱크에 보관, 공급하였으며 미세 압력 조절은 고압 Regulator를 설치하여 조정하였다. 공급되는 가스의 양을 측정하기 위하여 MFM(Mass Flow Meter, Bronkhorst)을 설치하였고 그 후단에 압력계와 체크밸브를 설치하여 공급가스 압력을 측정하고 가스의 역류를 방지하였다. 공급가스의 온도변화로 인한 실험 조건의 변화를 방지하기 위하여 공급가스라인이 항온조를 통과하도록 설치하였고 항온조에서의 접촉 시간을 충분히 갖도록 제작하여 일정한 온도로 냉각, 유지되도록 하였다. 하이드레이트 생성을 촉진시키기 위하여 가변 모터로 조정되는 교반기를 설치하였고 반응기 내부 압력과 온도를 측정하기 위하여 압력센서(Pressure transducer)와 온도센서(Thermocouple)를 설치하였고 반응기를 일정 온도를 유지하기 위하여 재킷을 설치하였다. 반응기 내의 온도는 항온조(Chiller)와 가열기(Heater)를 통하여 흐르는 냉매를 재킷으로 보내어 원하는 온도로 유지되도록 PID tuning을 하였다. 여기서 사용된 모든 장치는 컴퓨터를 통하여 자동으로 제어된다.

가스 하이드레이트 제조시 압력, 온도, 교반속도에 따라 가스 축적량이 변화될 수 있으므로 본 실험에서의 범위는 천연가스 공급압력을 6MPa로, 반응기 내부 온도는 276.65K 그리고 교반속도는 600rpm으로 유지하였다. 안정제의 첨가량은 40~2000ppm이고 생성 촉진제(promoter)로서 첨가되는 surfactant는 25ppm을 첨가하였다. 이는 우리의 이전 실험에서 설정한 기준 농도이다.

결과 및 토의

안정제는 물에 용해 또는 분산되어 점조성(粘稠性) 또는 젤화성(gelation)을 나타내는 친수성(親水性) 고분자물질을 말한다. 즉, 물 속에 분산되어 물분자와 수소결합을 하거나 단백질 혹은 그 밖의 콜로이드(colloid)상의 물질과 분자간 결합으로 3차원 구조를 형성하여 물의 기동성을 조절한다. 이러한 안정제의 역할은 점도를 증가시키고 콜로이드 성분을 균일하게 유지시키며 어느 도중에 발생하는 얼음결정이 커지지 못하게 하는 역할을 한다. 이러한 특성 때문에 가스 하이드레이트 생성 및 저장 과정에서 얼음결정의 성장을 억제하고 heat shock에 견디는 힘을 높여주게 된다. 본 연구에서는 안정제로 구아검(Guar Gum)과 알긴산 나트륨(Sodium Alginate)을 사용하였다.

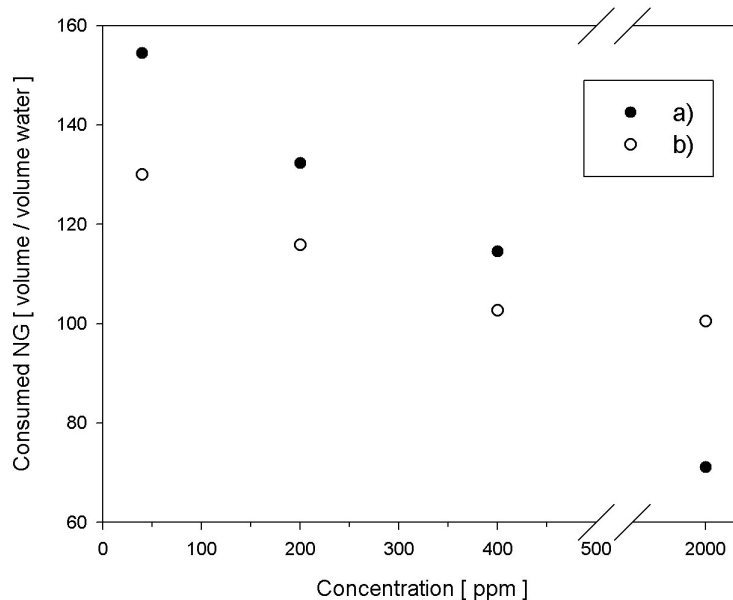


Fig. 1. Formation of gas hydrate with surfactant and stabilizer at 276.65K, 6MPa :

a) Sodium Alginate + surfactant(25ppm), b) Guar Gum + surfactant(25ppm)

Fig. 1은 surfactant와 안정제를 동시에 첨가하여 하이드레이트를 제조했을 때 하이드레이트를 생성하는데 소모된 가스량(=가스 함유량)을 나타낸 것이다. a)의 경우는 알긴산나트륨과 surfactant를 동시에 첨가했을 때의 결과이다. 여기서 surfactant의 첨가농도는 25ppm으로 일정하게 하였고 알긴산나트륨의 농도는 40, 200, 400, 2000ppm을 첨가하였다. 알긴산나트륨을 40ppm 첨가했을 때는 surfactant 단독으로 첨가했을 때인 156배와 비슷한 가스 함유량을 나타냈었다. 그러나 첨가량이 증가할수록 가스 함유량은 감소하여 2,000ppm을 첨가한 경우에는 순수한 물만 첨가한 경우인 83배보다 가스 함유량이 더 적게 나타났다. b)의 경우는 구아검과 surfactant를 동시에 첨가한 경우이고 surfactant는 25ppm을, 구아검은 40~2000ppm을 첨가하였다. 구아검 40ppm을 첨가한 경우 알긴산나트륨을 첨가한 경우보다 더 낮은 가스 함유량을 나타내었고 2000ppm의 경우에는 반대로 순수한 물로 하이드레이트를 제조한 경우인 83배 보다 더 높은 가스 함유량을 나타내어

알긴산나트륨 첨가와는 구별되었다. 그러나 첨가량이 증가할수록 가스 함유량이 감소하는 경향은 같았다. 이와 같이 안정제의 첨가량이 많을수록 하이드레이트 가스 함유량이 적어지는 것은 안정제가 surfactant의 하이드레이트 생성 촉진효과를 방해하는 것으로 판단된다.

가스 하이드레이트는 LNG(액화천연가스)가 -162°C (1atm)에서 보관하는 것에 비해 상대적으로 높은 온도인 -40°C 에서 보관이 가능하다. 그러나 이보다 높은 온도에서 보관하면 포집되어있는 가스가 해리되어 나온다. 그래서 하이드레이트 저장 온도보다 상대적으로 높은 온도에서 자연적으로 해리되어 나오는 가스를 줄이고자 하이드레이트 제조시 안정제와 surfactant를 첨가하여 저장한 결과를 Table 1.과 Fig. 2에 나타내었다.

Table 1. Dissociation of gas hydrate at -30°C

| Pure water | | Surfactant | | Sodium Alginate + Surfactant | | Guar Gum + Surfactant | |
|------------|-------|------------|-------|------------------------------|-------|-----------------------|-------|
| sec | 해리가스량 | sec | 해리가스량 | sec | 해리가스량 | sec | 해리가스량 |
| 33 | 200 | 12 | 200 | 28 | 200 | 33 | 100 |
| 70 | 240 | 30 | 300 | 38 | 360 | 52 | 200 |
| . | . | 50 | 400 | . | . | 80 | 300 |
| . | . | 76 | 500 | . | . | 117 | 400 |
| . | . | 100 | 540 | . | . | 195 | 500 |
| . | . | . | . | . | . | 986 | 570 |

Table 1.은 하이드레이트 저장 온도와 근접한 -30°C 에서 안정제와 surfactant를 첨가하여 제조된 하이드레이트를 저장하였을 때 자연적으로 해리되어 나오는 가스량을 측정한 결과를 나타낸 것이다. 첨가된 surfactant의 양은 25ppm이었고 안정제의 첨가량은 구아검과 알긴산나트륨 모두 400ppm이었다. 전체적으로 -30°C 저장시 자연 발생된 해리가스량은 600ml 이하였고 구아검 첨가시에는 약 17분까지 해리가스가 발생한 것에 비해 나머지 경우는 3분 이내에 해리가스의 발생이 멈추었다. 이와 같이 -30°C 에서 하이드레이트를 저장할 때 발생하는 해리가스량은 Table 2.에서 나타낸 것처럼 전체 가스 함유량에 비해 1.2~1.9% 정도 매우 소량 발생하고 해리가스 발생 시간도 17분 이내로 매우 짧다.

Fig. 2는 -10°C 에서 가스 하이드레이트를 보관할 때 자연적으로 해리되어 발생하는 가스량을 측정한 결과이다. 초기 저장시점부터 상당히 많은 가스가 해리되어 나오는 것을 볼 수 있고 해리가스의 발생 시간도 매우 길다. 순수한 물로만 하이드레이트를 제조한 경우인 a)와 surfactant를 첨가하여 하이드레이트를 제조한 b)를 비교하면 a)보다 약 3.5배 이상의 가스가 해리된다. 이 결과들은 Table 2.에 자세히 나타내었다.

여기서 surfactant에 안정제인 구아검과 알긴산나트륨을 각각 400ppm씩 첨가한 경우인 Fig. 2의 c)와 d)는 해리되어 발생하는 가스량이 b)의 경우에 비하여 상당히 줄어든 것을 볼 수 있다. Table 2.의 결과를 보면 surfactant 단독 첨가에 의해 하이드레이트를 제조한 경우 가스 함유량에 대한 해리가스량은 53.5%로 전체 가스량의 절반 이상이 해리가스로 발생하지만 구아검과 알긴산 나트륨을 첨가하면 각각 30.3%, 38.1%로 해리가스 발생량이 낮아진다.

이와 같은 결과는 안정제를 첨가하여 제조한 가스하이드레이트를 저장할 때 안정제가 얼음 결정체의 성장을 억제하고 해리될 때 수분과 결합하여 젤을 형성함으로써 쉽게 녹아 내리는 것을 막아주기 때문이다. 이러한 결과로 안정제를 첨가한 하이드레이트는 외부 온도에 대한 저항성이 증가되어 하이드레이트 저장 및 수송 분야에 응용이 가능하다.

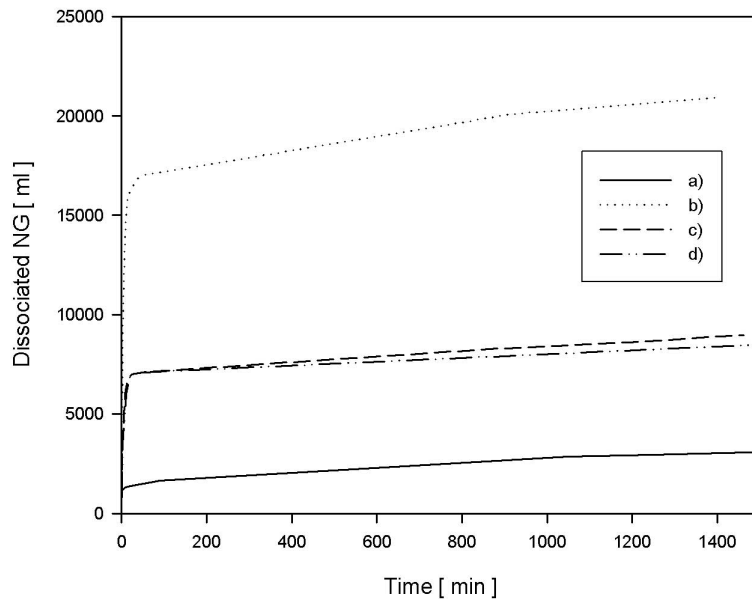


Fig. 2. Dissociation of gas hydrate at -10°C : a) Pure water, b) Surfactant(25ppm), c) Guar Gum + Surfactant(25ppm), d) Sodium Alginate + Surfactant(25ppm)

Table 2. Dissociation of gas hydrate

| | -10°C 저장 | | -30°C 저장 | |
|------------------------------|--------------------------|---------|--------------------------|---------|
| | 가스함유율 | 해리량/포집량 | 가스함유율 | 해리량/포집량 |
| Pure water | 83 | 15.1 % | 83 | 1.2 % |
| Surfactant | 156 | 53.5 % | 148 | 1.5 % |
| Surfactant + Guar Gum | 118 | 30.3 % | 122 | 1.9 % |
| Surfactant + Sodium Alginate | 112 | 38.1 % | 118 | 1.2 % |

참고문헌

1. Sloan, E.D. Jr., 1998, Clathrate Hydrates of Natural Gases. Marcel Dekker, Inc., New York
2. Makogon, Y. F., 1997, Hydrates of Hydrocarbons, Penwell, Oklahoma.
3. Shine, K.P., Derwent, R.G., Wuebbles, D.J., Morcrette, J.J. (1990). Radiative forcing of climate, in Climate Change, the IPCC Scientific Assessment, (J.T. Houghton, F.J. Jenkins and J.J. Ephraums, eds.), 41-68
4. 모용기, 조병학, 이영철, 백영순, 가스 하이드레이트 제조시 다양한 첨가제의 특성 연구, 한국화학공학회, 춘계, 제9권 1호, p716, 2003
5. 모용기, 조병학, 이영철, 백영순, 천연가스 하이드레이트 제조에서 첨가제의 종류에 따른 영향, 한국화학공학회, 추계, 제 7권 2호, p.4527, 2001
6. 조병학, 이영철, 백영순, 메탄과 천연가스 하이드레이트의 저장량 비교, 한국화학공학회, 추계, 제 7권 2호, p.4615, 2001