

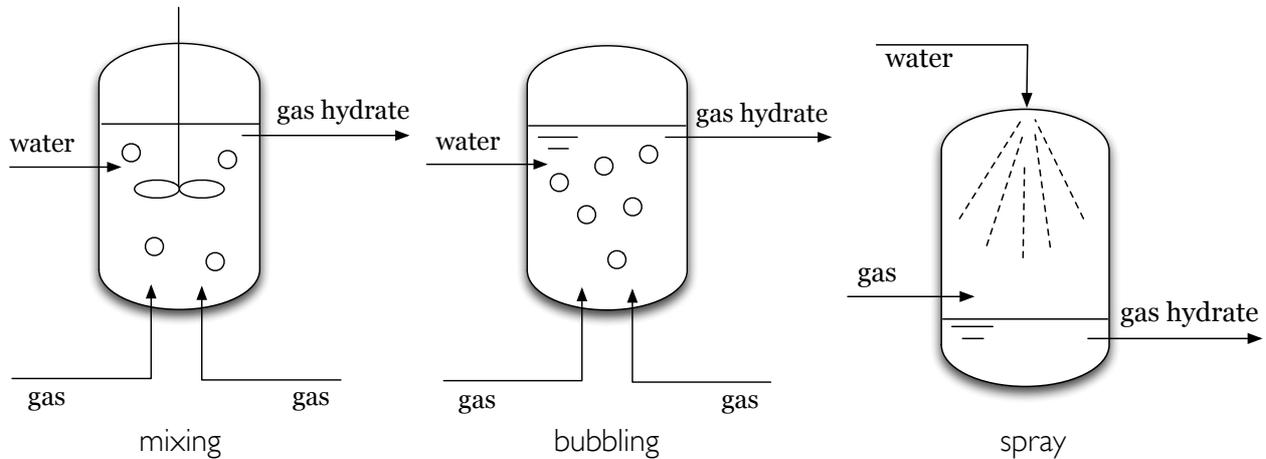
제 6 장 효율적인 가스 하이드레이트 제조법

이제까지 소개한 가스 하이드레이트와 관련한 정보 중에서 가스 수송 및 저장 수단으로의 활용 편에서 언급한 바와 같이 가스 하이드레이트를 이용한 응용기술의 개발에 있어 가장 중요한 핵심 기술은 어떻게 하면 경제적으로, 효과적으로 가스 하이드레이트를 제조할 수 있는가 하는 것이다. 가스 하이드레이트의 선택적인 가스 포집도를 이용한 분리기술이나 가스의 수송/저장을 위해 하이드레이트를 제조, 성형하는 기술 등에서 비용적인 면을 고려하면 경제성이 확보되어야 하며, 상업화 하기 위해서는 다량의 하이드레이트 제조가 필요하다. 따라서, 상업적 성공을 위한 응용기술 개발을 위해 효율적인 가스 하이드레이트 제조기법에 대한 많은 연구가 진행되고 있다. 이번 편에서는 이러한 효율적 하이드레이트 제조기법에 대한 내용을 강의하고자 한다.

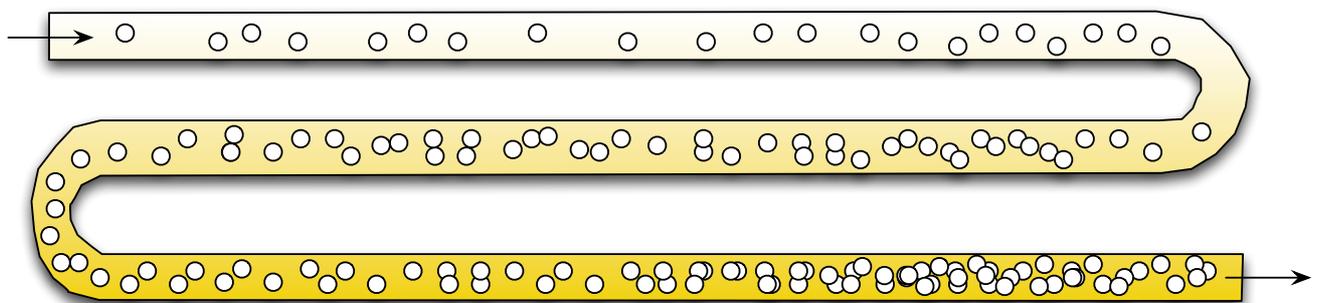
1. 천연가스 하이드레이트 제조기법

3장에서 소개한 천연가스 하이드레이트 (이하 NGH)를 이용한 천연가스 수송/저장기술에 있어 필요한 NGH 제조기술을 먼저 소개한다. NGH 제조 시스템은 연속 공정을 통해 대량 생산이 이루어져야 하는데 계면에서 발생하는 물질전달을 원활히 해 줌으로써 하이드레이트 생성속도를 높일 수 있어야 한다. 노르웨이 NTNU (Norwegian University of Science and Technology)와 Aker Kaerner Engineering에서는 기존의 CSTR (Continuous Stirred Tank Reactor) 반응기를 이용한 생성 방법을 제시하고 있다. 물과 천연가스를 연속적으로 공급하여 가스 하이드레이트 고형물이 부유하는 슬러리 형태를 얻어 잔여의 미반응 물과 함께 배출하는 형태의 CSTR은 화학공학에서 생각할 수 있는 가장 일반적인 형태로서 쉽게 기-액 반응을 진행할 수 있는 방식이다. 교반을 통해 물-가스 계면의 접촉속도를 향상시켜야 하는 방법이 핵심인데 이를 위해서 상기 두 기관이 선택한 방법은 기체를 반응기 하부에서 버블 형태로 공급하는 방식이다. 일본의 Mitsui 조선에서는 이 형태의 반응기 효율 향상을 위해서 공급하는 버블의 직경을 좀 더 작게 해서 물질전달의 속도를 높였으며 교반을 제거하여 모터로 공급되는 전력비용을 제거할 수 있는 형태이다. Mitsui 조선은 보다 효율을 가스 하이드레이트로의 전환을 높이기 위해서 2단계의 버블 mixing 반응기를 직렬로 배열하여 대형화에도 성공하였다. 일본의 Mitsubishi 중공업은 보다 이를 단순화 시켜서 반응기 상부에서는 물이 노즐로 분무되고 하부에서는 가스가 상향으로 공급되어 기-액의 접촉이 이루어지고 형성된 하이드레이트는 하부로 떨어져서 내려앉아 취합되는 방식이다. 역시 교반을 위한 모터가 설치되지 않는 장점이 있고 대형화에도 쉽게 대응이 가능하단 장점이 있지만 실제 대형화를 위해서는 넘어야 할 문제점이 있다. 하이드레이트 생성 반응은 발열반응으로 열이 발생하므로 이 열을 제거하여야 생성속도가 더 빨라지는 반응인데 Mitsubishi의 spray 방식은 이 열량의 제거가 쉽지 않다는 단점이 있다. 이

를 개선하기 위하여 반응기 내부에 열교환을 위한 냉매 파이프를 설치하는 방식도 시도하였지만 효율은 그다지 개선되지 않은 것으로 보고되었다. 다음의 그림에 간단한 예를 들어 설명하였다.

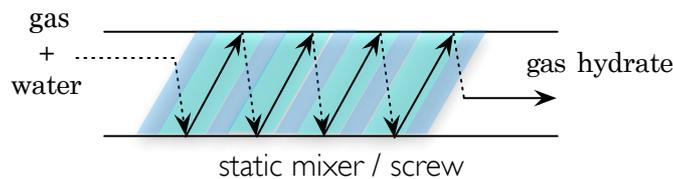


한편, 일본의 JFE Steel은 tubular형 반응기에 micro-bubble이 흐르면서 NGH가 생성되는 반응기를 개발하였다. 직경 수 마이크론의 작은 기포를 만들어 물이 총진된 길이 250m 정도의 다관형 반응기를 통과하도록 하여 반응기의 종국에는 하이드레이트 슬러리가 생성되도록 하는 방식이었다. 이 반응기는 전환속도가 매우 빠르다는 것이 장점이다. micro-bubble을 생성하기 위해서 static mixer를 사용하였으며 반응기 크기는 16.1mm 내경이었다. orifice 형태의 static mixer를 관형 반응기 중간에 설치하여 물과 가스가 교반되고 반응이 진행되도록 설계한 이 반응기는 높은 전환율을 얻을 수 있는 장점이 있고 교반에 필요한 모터가 필요치 않아 대단히 매력적이라 할 수 있다. 현재 플랜트 규모의 검증이 이루어지고 있는 것으로 보고되고 있다. JFE Steel의 관형 반응기가 효과적임이 알려지면서 micro-bubble의 크기를 보다 작게 만들어 전환율, 효율을 보다 향상시키려는 노력이 이루어지고 있다. micro-bubble을 만드는 방식에 대해서는 또다른 분야의 일이므로 이에 대한 소개는 간략히 정리하도록 한다. orifice를 이용한 방법, static mixer를 이용하는 법, 물에 가스를 주입하고 감압을 시켜 가스 버블이 발생하도록 부피팽창을 시키는 법 등이 알려져 있으며, 최근에는 고압 상태에서도 micro-bubble을 만드는 방법이 개발되고 있어 가스 하이드레이트 응용기술 개발에 보다 전망이 밝을 것으로 기대된다.

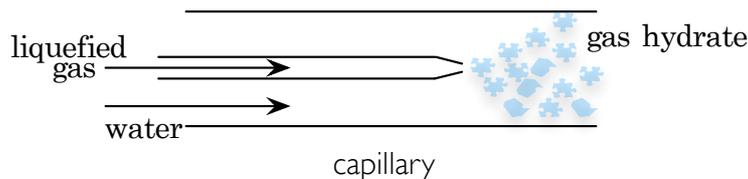


micro-bubble / tubular

전술한 바와 같이 static mixer를 이용하는 방식도 bubble을 만들어 전환율 향상을 기대할 수 있고 동력공급에 필요한 에너지가 절약되므로 경제성도 있다는 점에서 매력적이다. 이 방법에 보다 효율을 향상시키기 위하여 static mixer와 관형 반응기를 결합시킨 방식이 있다. 일본 AIST에서 시도된 이 방법은 아래의 그림처럼 관형 반응기 내부를 screw 형태로 만들어 유체가 비틀리며 관 방향으로 회전진행 하도록 설계되었고 그 중간에 static mixer가 설치된 형태이다. 동일한 길이의 반응기에 대하여 더 길어진 체류시간을 제공할 수 있으므로 효율 향상이 기대된다. 이 반응기에서 주의해야 할 점은 이용할 가스의 하이드레이트 생성유도시간과 같은 kinetic 특성을 제대로 파악하고 있어야 하며 그 정보를 통해 적절한 mixer의 길이, screw 부분의 길이 정해야 한다는 것이다. 잘못 계산된 정보는 곧바로 생성 유체의 진행이 멈춰버릴 수 있다는 위험성이 있다.



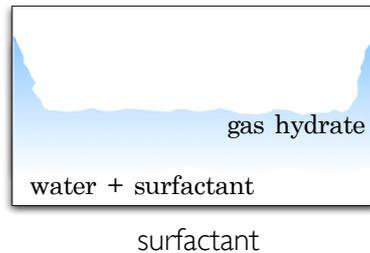
CO₂를 해저에 가스 하이드레이트 형태로 저장하기 위한 응용기술 개발을 위해 미국 NETL, Pittsburg 대학에서 고안된 방법이 있는데, 이는 가스를 고압으로 capillary를 통해 배출하고 주변의 물이 가스와 반응하여 하이드레이트가 생성되도록 하는 방식이다. CO₂의 경우 액체상태로 capillary에 쉽게 주입이 가능하며 물에 대한 용해도가 높아서 이 목적의 연구에 매우 적합한 형태가 된다. 물에 용해된 가스가 쉽게 주변과의 농도차이를 만들어 하이드레이트 생성을 위한 구동력으로 더 쉽게 작용할 수 있기 때문이다. 이 방법으로는 마치 사출성형과 같은 형태로 실린더 형태의 가스 하이드레이트가 뽑혀 나오는 것을 확인할 수 있었다.



일본 Keio 대학에서 고안된 jet collision 법이 있다. 이 방법은 고압으로 물이나 가스를 주입하여 두 흐름이 반응기 내에서 충돌하도록 하여 가스 하이드레이트 형성에 필요한 국부적 고압을 확보하는 방식인데, 생성열을 제거하는 문제나 jet stream을 다수 주입해야 하는 문제 등으로 인해 대형화에는 어려움이 있을 것으로 보이지만 이러한 문제가 해결된다면 대단히 간단한 방법으로 하이드레이트를 제조할 수 있을 것이다.

이러한 방식과는 달리 계면활성제를 투입하여 비교반 방식의 가스 하이드레이트를 제조하는 형태를 개발하려는 연구그룹이 있다. 이들의 대상 시스템은 계면활성제가 수 ppm이 포함된 물에 가스를 주입하여 하이드레이트 형성을 달성하려는 방식이다. 이 방법은 교반에 필요한 에너지가 공급되지 않아도 되는

장점이 있으며, 수 ppm의 첨가제에 의해 방치되는 방식으로써 가격이 저렴한 계면활성제만 투입되면 완성될 수 있다는 점에서 매력적이다. 미국에서 주로 연구된 이 방법은 넓은 국토에 효과적인 천연가스 저장 인프라의 구축을 위한 저장기술 개발을 목적으로 추진되었다. 발전소에서 peak load 시 천연가스를 이용하기 위해 효과적인 천연가스 저장 수단을 제공하기 위하여 스케일업이 용이한 방식으로 구현하도록 하였다. 이 방법은 NGH 생성속도가 빠르고, NGH 입자가 서로 응집하면서 self-packing이라는 형태를 통해 축적되면서 쌓여 나가는 형태이고, 미반응 물이 최소화되는 장점이 있다. 물론 미반응 물을 최소화 하기 위해서는 장시간의 가스 하이드레이트 생성반응이 방치되어야 하는 kinetics가 필요하다. 200~1000 ppm의 SDS (sodium dodecyl sulfate)를 첨가하여 하이드레이트 생성속도를 700배 이상 빨라지도록 한 것이 기초연구를 통해 발견되었다. 반응기 내부에는 튜브를 설치하여 냉매가 흐르도록 하였고 이를 통해 생성열을 제거하는 것이다. self-packing을 통해 얻어진 하이드레이트는 반응기 벽면에 쌓이면서 반응기를 채우게 되는데 생성된 하이드레이트의 결정 사이로 물이 capillary효과를 통해 계속 공급되면서 벽면을 타고 상향으로 하이드레이트가 성장하게 된다.



이제까지 소개한 방법들을 개선하기 위한 다른 형태의 반응 방식이 계속해서 연구, 개발되고 있으며 많은 수의 변형된 제조방식이 발표되고 있다. 그러나 위에서 소개한 방식들을 조금씩 변형하여 효율 향상을 기대하는 방법들이 대부분이며 보다 효율적이며 경제적인 제조 방법이 지속적으로 연구되어야 할 것이다. 혁신적인 제조방법이 개발된다면 가스 하이드레이트를 이용한 응용기술의 확산이 가능할 것이며 상업화된 공정기술을 볼 수 있을것으로 기대한다.