

## 가스 하이드레이트 초기 생성 결정 관찰

조병학, 이영철, 모용기, 백영순  
한국가스공사 연구개발원 LNG기술연구센터

### Observation of Gas Hydrate Crystal for Initial Formation

Byoung-Hak Cho, Young-Chul Lee, Young-Ki Mo, Young-Soon Baek  
LNG Technology Research Center, R & D Division, Korea Gas Corporation

#### 서론

가스 하이드레이트는 메탄 하이드레이트라고도 하며 저온, 고압 하에서 수소 결합을 하는 고체상 격자(hydrogen-bonded solid lattice) 내에 하이드레이트 형성자(guest molecule)로 자연계에서는 주로 메탄이 주로 포획되어 형성된 결합체이다. 과거에는 가스전에서 가스를 생산시 파이프라인을 막는 요소로만 인식되던 것이 지속적인 탐사에 의해 그 추정 매장량은 2~5,810 조 톤으로 기존 화석 연료의 2배 이상 막대한 양으로 파악된 바, 21세기의 신 대체에너지원으로 각광받고 있다.

가스 하이드레이트 성장에 대한 연구는 정성 분석으로 빠른 속도를 수반하는 실험에서의 정지 시스템에 대한 현미경 촬영에 의한 결정 morphology 연구와 정량 묘사를 위한 빠른 속도 혼합을 수반하는 다중 결정(multi-crystal)의 성장점에 대한 연구로 나눌 수 있다.

이 중 가스 하이드레이트에 대한 morphology에 대한 연구는 하이드레이트 결정의 핵 생성과 성장속도의 원리, 그리고 해리에 대한 원리를 이해하기 위하여 동적 상태의 거동에 대한 조사가 실시되었다.

이의 선구적 연구는 Makogon[3, 4]에 의해 이루어졌으며 여기서는 물의 mixing이 없는 상태에 대한 결과들을 보여주고 있다.

Mori 등[5~7]에 의해서는  $\text{CFCH}_2\text{F}$ ,  $\text{CCl}_2\text{FCH}_3$ ,  $\text{CO}_2$ 를 사용하여 액적(liquid droplet)의 표면에서 그 주변과 불포화된 액적으로의 가스 확산 거동에 의한 결정 생성에 대한 모습을 고속 촬영에 의한 자료를 제시하였다.

이후 Larsen과 Makogon 등[8]은 가스 하이드레이트 결정을 Structure I, II에 대해 촬영 및 분석한 자료를 제시하고 분자 내의 원자 간의 결합각이 가스 하이드레이트 구조를 형성할 때 이의 결합각이 약간 감소한다고 제시하였다.

그 외 Austvik[9], Lingelem 등[10]에 의해서는 파이프라인에서의 생성되는 가스 하이드레이트에 대한 결정 morphology를 분석한 바 있다.

본 연구에서는 sediments가 없는 free phase에서 물과 가스(메탄, 천연가스)에 의한 가스 하이드레이트 생성 과정 중 관찰이 가능한 초반부의 모습을 주로 살펴보고 이의 결정 형태에 대한 분석을 실시하고자 하였다.

#### 이론

가스 하이드레이트의 morphology는 매우 다양하다. 가스 하이드레이트의 생성 형태는 가스 하이드레이트를 형성하는 가스 분자의 모양, 생성 중간체, 물과 가스 하이드레이트 형성자의 접촉면의 상태, 결정 성장 표면으로 전달되는 분자의 조건, 결정 형태, 압력 온도, 평형 조건의 온도에서 어느 정도 낮은가 하는 정도, 가스 하이드레이트 결정이 생성되는 곳에서의 물리적 field 등에 의해 결정된다.

가스 하이드레이트 결정에 대한 분류는 그 형태에 따라 massive crystals, whiskery crystals, gel-like crystals의 세 가지로 분류한 것과 파이프라인에서 slurry-like, slush-like,

powder-like의 단계로 분류한 것, 그리고 *in-situ* 가스 하이드레이트에 대해 sediments와 결합 정도에 대해 disseminated, nodular, layered, massive 형태로 분류한 것이 있다.

이 중 free phase에서의 결정 형태에 대한 특성은 다음과 같다.

massive crystal은 초기 형성되는 결정 표면에서 물과 가스 분자의 흡착으로 성장한다. 이 결정은 기상과 액상 양쪽 모두에서 성장할 수 있으나 기상에서 더 쉽게 성장한다. 다공성(porosity) 정도는 성장 조건에 따라 80~90%이상으로 파악되었다.

whiskery crystal은 섬유 다발의 형태와 유사하게 성장하며 이들의 모세관으로부터 가해진 모세관 압력이 가장 높은 위치에서 시작되고, 가스와 물 양쪽 영역 부분에서 생성된다. 이 결정은 가장 강하고 높은 밀도를 갖으며 온도를 올릴 때 다른 결정들이 모두 해리된 이후에 해리된다.

gel-like crystal은 물 속에 가스가 약간 초과 용해되어 있고 압력 또는 온도가 감소하는 조건을 만족할 때 물 부분의 영역에서 생성된다. 이 결정은 매우 soft하고 다공성은 거의 95~98%로 파악되었다.

### 실험

실험 장치는 chiller와 막대 히터에 의해 PID 온도 조절을 할 수 있도록 구성하였으며, compressor와 regulator들에 의해 압력 조절이 가능하도록 하였다. 반응기는 Fig. 1에 나타낸 바와 같이 정육면체의 형태에 상부 면을 제외한 5면에 대해 관찰 가능하도록 120mm 가량의 PC 재질의 투명한 view cell을 장착하였다. 반응기 외부에는 아크릴을 사용하여 내부를 볼 수 있도록 jacket을 구성하였다.

실험 조건은 3.5℃, 60 기압에서 가스 하이드레이트 생성을 유도하였다. 공급되는 가스는 메탄과 천연가스를 사용하여 물 500cc 가량에 대해 물의 mixing이 없는 상태와 물의 mixing이 있는 상태에 대한 가스 하이드레이트 생성을 관찰하였다. 물의 mixing은 내부에 U 형태의 anchor agitator를 장착하여 300 rpm 가량의 회전으로 조작하였다.



Fig. 1 Visual cell reactor of gas hydrate formation

### 결과 및 토론

물의 mixing 유무에 따른 가스 하이드레이트 생성에 대한 연속적 촬영 사진은 Fig. 2와 Fig. 3에 나타낸 바와 같다.

Fig. 2는 물의 mixing 없이 천연 가스가 유입되었을 때 가스 하이드레이트 결정의 성장 모습을 나타내고 있으며 물 속에서 가스 하이드레이트 nuclei는 볼 수 없었다. 첫 번째 그림은 아주 얇은 하이드레이트 필름에 일부 벽과 물과 가스의 접촉면에 gel-like 결정이 형성된 것을 볼 수 있다. 두 번째 그림 이후에는 물에 떠다니던 결정이 대부분 주변 벽이나 축 등에 붙어 성장하는 모습을 볼 수 있으며 이 결정들은 whiskery 결정의 형태로 자라남을 알 수 있었다.

Fig. 3은 anchor agitator를 사용하여 물에 mixing을 가한 것이다. 첫 번째와 두 번째 그림은 물의 mixing을 아직 가하지 않은 상태로 Fig. 2의 첫 번째 그림과 유사한 모습으로 가스 하이드레이트 필름을 형성하고 주변 벽으로부터 whiskery 결정이 자라나고 있는 것을 볼 수 있다. 세 번째 그림은 물에 mixing을 가한 직후의 상태로 물 내부에서는 가스 하이드레이트의 nuclei가 물 속에서 유동하고 있고, 물과 가스의 접촉면에서는 이 nuclei가 agglomeration되어 필름 층을 대신하여 떠다니는 것을 볼 수 있다. 이후 이 nuclei가 점점 많아지다가 네 번째 그림과 같이 뿌연 상태의 액체로 유동하게 되며 이는 slurry-like 유동의 형태로 파악된다. 여기서는 물의 mixing이 있기에 물 내부의 벽면에 존재한 whiskery 결정은 자라나는 듯 보이다가 점차 없어지는 모습을 보인다. 다섯 번째 그림은 slush-like 유동, 여섯 번째는 powder-like 유동의 형태로 파악된다.

반복 실험을 통하여 Fig. 4에 특징적인 결정을 분류하여 보았다. (a)의 모습은 가스 하이드레이트의 nuclei의 초기 모습을 나타내었다. 이 모습은 가스가 물속에 과포화 상태임을 나타내는 가스 하이드레이트 필름 형성 시기에 인위적으로 물의 유동이 있도록 조작하여 nuclei를 생성시킨 것이다. 생성된 nuclei는 바로 물의 표면으로 떠오르는 것이 아니라 물의 mixing에 따라 주로 물 내부에서만 유동하는 모습을 보였다. (b), (c)는 물의 mixing이 없는 상태에서 결정을 촬영한 모습이다. (b)는 가스 하이드레이트의 필름 층이 두꺼워진 모습을 보이며 작은 크기의 massive 결정을 보여주며 벽에서는 whiskery 결정이 자라는 모습을 보여주고 있다. (c)에서는 whiskery 결정이 자라면서 점차 필름 층이 사라지는 모습을 보여주고 있다. (c)의 첫 번째 그림에서 특이한 점으로는 whiskery 결정의 상부에 바늘의 형태로 약 10mm 가량의 whiskery 결정이 생성된 모습을 볼 수 있었다.

본 연구에서는 가스 하이드레이트의 결정 생성 실험을 통해 결정의 성장 모습을 볼 수 있었으며 이로부터 다양한 결정의 형태에 대한 분석을 꾀할 수 있었다.

추후로는 결정의 성장점, 온도 및 압력 변화, 물에 첨가제 투입 등 다양한 조건에서의 morphology에 대한 연구를 수행할 예정이다.

## 참고문헌

1. Makogon, *Hydrates of Hydrocarbons*, 1997
2. Sloan, Jr., *Clathrate hydrates of natural gases*, 1998
3. Makogon, T.F., *Hydrates of Natural Gas*, Moscow, Nedra, Izadatelstro, p. 208 (1974)
4. Makogon, T.F., 1st Int. Conf. on Natural Gas Hydrate, Annals of New York Academy of Sciences, **715**, 199, 1994
5. Mori, T., Mori, Y. H., Int. J. Refrig, **12**, 259, 1989
6. Mori, Y. H., Mori, T., AiChe Jr., **35**, 1227, 1989
7. Mori, Y. H., Isobe, F., Int. Comm Heat, Mass Transfer, **18**, 599, 1991
8. Larse, R., Makogon, T., Knitesm C., Sloan, E. D., Proc. 2nd Int. Conf. on natural Gas Hydrates, p. 163, (Monfort, J. P., Ed.), Toulouse, 2-6 June 1996
9. Austvik, T., Hydrate Formations and Behaviour in Pipes, D. Ing. Thesis, Norwegian Institute of Technology, Univ. of Trondheim, 1992
10. Lingelem, M. N., Majeed, A. I., Stange, E., 1st Int. Conf. on Natural Gas Hydrate, Annals of New York Academy of Sciences, **715**, 75, 1994

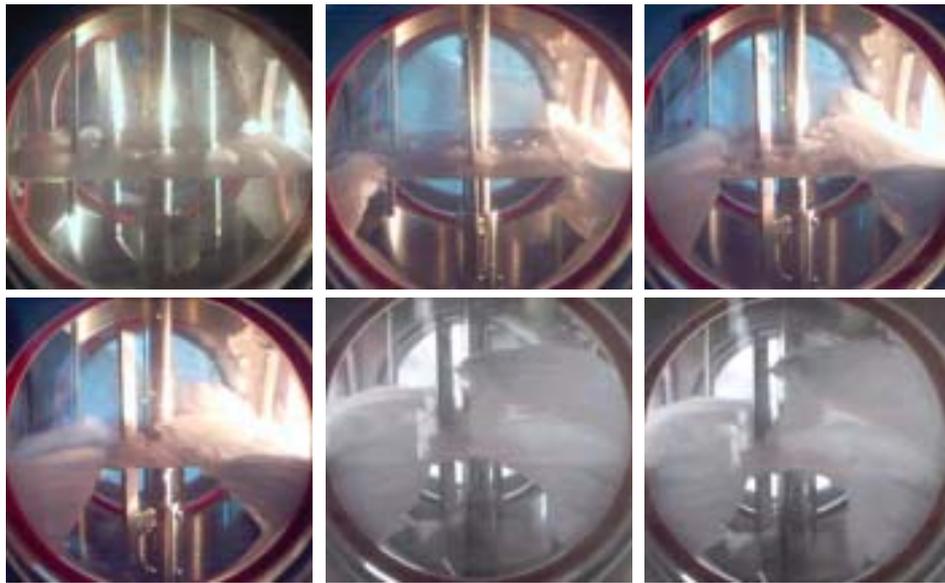


Fig. 2 Hydrate crystal growth without mixing (feed : natural gas)

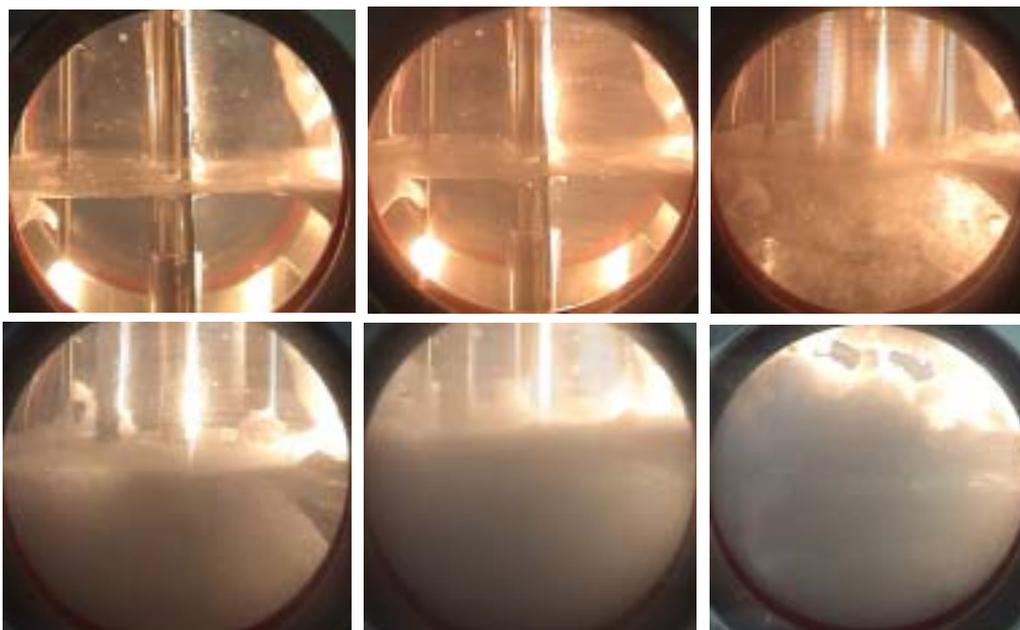


Fig. 3 Hydrate crystal growth with mixing (feed : natural gas)



(a) Gas hydrate nuclei (b) Gas hydrate film (c) Whiskery hydrate crystals  
Fig. 4 Methane hydrate crystals (feed : methane)