



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

碩士學位論文

메탄 하이드레이트 형성을 위한
제올라이트의 영향

濟州大學校 大學院

에너지 工學科

金 大 振

2011年 5月

메탄 하이드레이트 형성을 위한
제올라이트의 영향

指導教授 金南鎭

金大振

이 論文을 工學 碩士學位 論文으로 提出함

2011年 5月

金大振의 工學 碩士學位 論文을 認准함

審査委員長 李潤俊 (印)

委員 李憲周 (印)

委員 金南鎭 (印)

濟州大學校 大學院

2011年 5月

Effect of Zeolite for Methane Hydrate Formation

Dae Jin Kim

(Supervised by professor Nam Jin Kim)

A thesis submitted in partial fulfillment of the requirement
for the degree of Master of Science

2011. 5.

This thesis has been examined and approved.

.....
Thesis director, Nam Jin Kim, Prof. of Nuclear and Energy Engineering

.....
Date

Department of Nuclear & Energy Engineering

GRADUATE SCHOOL

JEJU NATIONAL UNIVERSITY

목 차

LIST OF FIGURES	iii
LIST OF TABLES	v
SUMMARY	vi
I. 서 론	1
II. 이론적 배경	5
1. 가스 하이드레이트	6
1.1 가스 하이드레이트의 구조	6
1.2 가스 하이드레이트의 특성	9
2. 제올라이트	10
2.1 제올라이트의 구조	10
2.1 제올라이트의 특성	12
III. 실험장치 및 방법	14
1. 실험장치	14
1.1 메탄 하이드레이트 실험장치	14
1.2 제올라이트 실험장치	24
2. 실험방법	27
2.1 상평형 실험방법	27

2.2 생성시간 측정 실험	28
2.3 가스 소모량 측정 실험	30
IV. 실험결과 및 고찰	32
1. 상평형	32
1.1 증류수	32
1.2 제올라이트	34
2. 생성시간 측정	36
2.1 증류수	36
2.3 제올라이트	38
3. 가스 소모량 측정	40
3.1 증류수	40
3.3 제올라이트	42
V. 결 론	46
참 고 문 헌	48
감사의 글	51

LIST OF FIGURES

Fig. 1. Methane hydrate	6
Fig. 2. Crystalline lattice of natural gas hydrate, structure I	7
Fig. 3. Crystalline lattice of natural gas hydrate, structure II	8
Fig. 4. Crystalline lattice of natural gas hydrate, structure H	8
Fig. 5. Zeolite	10
Fig. 6. Structure of Zeolite	11
Fig. 7. The measurement experimental apparatus of amount of consumed gas	14
Fig. 8. Schematic diagram of the measurement experimental apparatus of amount of consumed gas	14
Fig. 9. The measurement experimental apparatus of hydrate phase equilibrium and induction time	15
Fig. 10. Schematic diagram of the experimental apparatus of hydrate phase equilibrium and induction time	15
Fig. 11. Photograph of regulator	16
Fig. 12. Photograph of air compressor	17
Fig. 13. Photograph of gas booster	17
Fig. 14. Photograph of gas cylinder	18
Fig. 15. Photograph of solenoid valve	19
Fig. 16. Photograph of indicator	19
Fig. 17. Photograph of diaphragm valve	20
Fig. 18. Photograph of chiller	21
Fig. 19. Photograph of rotary pump	21
Fig. 20. The measurement reactor of amount of consumed gas	22
Fig. 21. The measurement reactor of hydrate phase equilibrium and induction time	22

Fig. 22. Photograph of magnetic stirrer	23
Fig. 23. SEM microphoto of Natural Zeolite	24
Fig. 24. Photograph of ultrasonic dispersion apparatus	26
Fig. 25. Experimental method	27
Fig. 26. Phase equilibrium in distilled water	33
Fig. 27. Comparison of the amount of consumed gas in natural zeolite fluid	34
Fig. 28. Phase equilibrium in natural zeolite fluid	36
Fig. 29. Photograph of Methane hydrate formation in distilled water	37
Fig. 30. Methane hydrate formation time in distilled water	37
Fig. 31. Photograph of Methane hydrate formation in natural zeolite fluid	39
Fig. 32. Methane hydrate formation time in natural zeolite fluid	39
Fig. 33. Amount of consumed gas in pure water at $\Delta T_{\text{subc}}=0.5\text{K}, 9.7\text{K}$	40
Fig. 34. Amount of consumed gas in pure water at $\Delta T_{\text{subc}}=0.5\text{K}, 9.7\text{K}$ and 300 RPM	41
Fig. 35. Comparison of the amount of consumed gas in pure water $\Delta T_{\text{subc}}=0.5\text{K}, 9.7\text{K}$	42
Fig. 36. Comparison of the amount of consumed gas at $\Delta T_{\text{subc}}=0.5\text{K}$ and 300 rpm	43
Fig. 37. Comparison of the amount of consumed gas at $\Delta T_{\text{subc}}=3.4\text{K}$, and 300 rpm	44
Fig. 38. Comparison of the amount of consumed gas with various additives.	44

LIST OF TABLES

Table 1. Physical properties of hydrate and ice	9
Table 2. Property of natural zeolite	25
Table 3. The result of phase equilibrium in distilled water	32
Table 4. The result of phase equilibrium in natural zeolite fluid	35

SUMMARY

Methane hydrate is formed by physical binding between water molecules and gases such as methane, ethane, propane, or carbon dioxide, etc., which are captured in the cavities of water molecules under the specific temperature and pressure. More than 99% of naturally produced methane hydrate consists of methane, and is widely dispersed in the continental slope and continental Shelf of the Pacific and the Atlantic, the Antarctica, etc. The reserve of fossil fuel is 500 billion carbon ton and the reserve of methane is 360 million carbon ton. The reserve of gas hydrate is more than 1 trillion carbon ton, which is twice the fossil fuel. Therefore, natural gas hydrate as a kind of gas hydrate is expected to replace fossil fuel as new energy source of 21st century.

Also 1 m³ hydrate of pure methane can be decomposed to the maximum of 216 m³ methane at standard condition. If these characteristics of hydrate are reversely utilized, the natural gas is fixed into water in the form of hydrate solid. Therefore, the hydrate is considered to be a great way to transport and store natural gas in large quantity. Especially the transportation cost is known to be 18~25% less than that of the liquefied transportation.

However, when natural gas hydrate is artificially formed, its reaction time may be too long and the gas consumption in water becomes relatively low, because the reaction rate between water and gas is low. Therefore, for the practical purpose in the application, the present investigation is focused on the rapid production of hydrates and on the increases of gas consumption by adding natural zeolite into pure water.

The results of the study show that the equilibrium pressure in natural zeolite is more lower than that in distilled water, and methane hydrate could be formed rapidly during pressurization, if the subcooling is maintained at 8K

or above in distilled water and 6.5K or above in natural zeolite, respectively. Also, the amount of consumed gas volume in natural zeolite is more higher than in distilled water at the same experimental conditions. Also, when the natural zeolite of 0.01 wt% was added to distilled water, the amount of consumed gas was about four times higher than that in distilled water and the hydrate formation time decreased at the low subcooling temperature. Therefore, it is found that natural zeolite acts as a catalyst in hydrate formation.

I. 서론

인류문명은 18세기 후반 증기기관의 새로운 동력원이 개발되면서 급속도로 산업이 발달되었고, 인류는 보다 많은 보다 효율적인 에너지에 관심을 가지기 시작했다. 18세기까지도 인간이 사용할 수 있는 에너지의 양은 매우 제한되어 있었다. 풍력이나 수력도 이용할 수는 있었으나 그것은 장소의 제한을 받았다. 또 연료로 사용하는 나무도 쉽게 고갈되었으므로 함부로 사용할 수는 없었다. 그런 점에서 석탄을 연료로 사용하는 증기기관의 발전과 새로운 기계의 결합은 획기적인 것이었다. 석탄만 있으면 필요한 곳 어디서든지 동력을 만들어내어 공장을 세울 수 있었기 때문이다. 19세기 중반 석유램프가 세계적인 히트상품이 되었고 석유가 나올 것 같으면 세계 곳곳을 찾아다녔다. 중동에 석유 개발 붐이 일어나기 시작했고 중동 석유의 역사가 개막된 것이다.

현대 인류는 석탄, 석유, 천연가스와 같은 에너지를 얻어 인류문명을 발전시켰다. 하지만 산업발전의 주역이었던 에너지자원은 우리나라뿐만이 아닌 지구상의 모든 국가들에게 자원고갈과 환경재앙의 경고음을 보내고 있다. 따라서 세계 각 국가들은 인류의 활동에 의한 지구의 기후변화를 막기 위하여 1992년 리우 UN 환경개발회의에서 채택한 유엔기후변화협약, 1994년 3월에 기후변화협약이 발효되었다. 또한 2004년 러시아국회에서 교토의정서 비준 승인, 2005년 2월 16일 교토의정서가 발효되었다. 이와 같은 세계 각 국가들의 노력은 에너지자원 소비로 인하여 발생할 수 있는 지구적 환경재앙에 대비하기 위한 것이라고 할 수 있으며, 기후변화에 대응하기 위한 핵심조치는 CO₂배출 감소와 인류의 산업혁명 이후 주 에너지자원인 화석연료의 대체노력을 의미한다. 또한 최근의 100달러를 훨씬 상회하는 고유가 현상은 이러한 화석연료 특히 석유의존도를 낮추어야 한다는 당위성을 더욱 강화시키는 요소로 작용하고 있다.

현재 우리나라는 1960년대 이후 급속한 산업화와 경제발전, 생활수준의 향상 등으로 에너지 소비량이 세계에서 가장 빠른 속도로 늘어나고 있는 추세로, 1인

당 연간 에너지 소비량이 최근 20년 사이에 3배가 늘어날 정도의 에너지다소비 국가가 되었으며 지난해 전 세계 에너지 소비 증가율은 2.4%이지만 한국의 에너지 소비 증가율은 전 세계 평균보다 높은 3%이며, 전 세계 에너지 소량비량의 약 2.1%를 차지하는 세계 9대 에너지 소비국이다(2010년기준). 특히 최근 국제 원유공급시장의 불안정성과 현재와 같은 고유가 상황이 지속되면, 총 에너지자원의 97%를 해외에서 수입하는 우리나라의 경우 국민경제는 심각한 위기에 직면할 수밖에 없다. 따라서 부존자원이 거의 없고 에너지 다소비형 산업구조를 가진 우리나라는 이를 대체할 수 있는 에너지원의 개발이 시급한 상황이다. 따라서 기존의 천연가스를 대체하고, 상대적으로 이산화탄소 배출량이 적으며 21세기 신 에너지원으로 기대되고 있는 메탄 하이드레이트(Methane hydrate)의 개발이 필요하다고 하겠다.

메탄 하이드레이트가 주목을 받게 된 것은 1930년대 시베리아의 화학 플랜트에서 고압의 천연가스 수송용 파이프라인이 막히는 사고가 빈번하게 발생하여 그 원인을 조사한 결과 파이프 내에서 가스와 물이 결합하여 하이드레이트를 형성하고, 그것이 파이프의 내벽에 부착되어 파이프를 막고 있다는 것으로 밝혀지면서 메탄 하이드레이트가 주목을 받게 되었다[Hammerschmidt, E. G., 1934].

메탄 하이드레이트란 특정한 온도와 압력조건하에서 물분자로 이루어진 공동 내로 메탄가스가 들어가 물분자와 서로 물리적인 결합으로 형성된 외관상 얼음과 비슷한 고체 포유물이며 99%이상이 메탄 가스로 이루어진 가스 하이드레이트의 일종이다[Sloan, E. D., 1998]. 자연적으로 형성된 메탄 하이드레이트의 경우 태평양과 대서양의 대륙사면 및 대륙붕, 남극대륙의 주변해역 등지에서 자연적으로 발생한 메탄 하이드레이트의 분포가 확인되었으며, 그 매장량의 1조 탄소톤 이상으로 기존 화석연료의 매장량이 5천억 탄소톤, 대기중의 메탄가스가 3억 6천만 탄소톤임을 고려할 때 2배에 이르는 막대한 양이라고 보고하였다 [Kvenvolden, K. A., 1988], [Chang et al., 2000]. 따라서 메탄 하이드레이트는 화석에너지를 대체할 수 있는 차세대 청정 에너지 또는 대체 에너지원으로서의 무한한 잠재력을 가지고 있어 새로운 에너지분야로 크게 주목을 받고 있다.

메탄 하이드레이트의 경우 46개의 물분자에 8개의 메탄가스 분자가 포획된 구조로, 메탄가스와 물의 이론적 용량비가 216:1로써, 순수 메탄 가스와 물만으로 이루어진 메탄 하이드레이트의 경우 표준상태에서 1m³의 메탄 하이드레이트는 172m³의 메탄가스와 0.8m³의 물로 분해된다[Okuda, Y., 1996]. 만약 이와 같은 특징을 산업적으로 이용할 경우, 메탄을 주성분으로 하는 천연가스를 하이드레이트화 하여 천연가스의 저장과 수송수단으로써 활용할 수 있으며 하이드레이트로 만들어 고체화 수송을 할 경우 액화수송보다 18~24%의 비용절감이 이루어질 것으로 예상되어진다[Kanda, H., 2006]. 또한 하이드레이트 내에는 물과 가스 분자만이 존재한다는 사실을 이용하여 해수 담수화로의 응용이 이루어지고 있으며[Max, M. D., 2004], 해리시의 큰 잠열과 형성반응시의 발열을 이용하여 냉축열 시스템의 매체로도 이용하려는 시도가 있다[Zalba et al., 2003]. 그리고 하이드레이트 방법을 이용하여 혼합가스로부터 특정성분의 선택적 회수를 위한 분리 기술로서도 응용되고 있다[Kang S. P., 2000]. 또한 인공적으로 메탄 하이드레이트를 제조 할 경우 순수 물을 사용할 수도 있지만 해수를 사용하면 많은 수송비용을 절감시킬 수 있기 때문에 많은 연구자들이 염분의 영향을 조사 하였는데 이들 모두는 상평형 예측에 제한을 두었다[류병재 외, 2000], [Ulrich, H. and Englezos, P., 1996].

이와 같이 하이드레이트를 산업적으로 이용하기 위한 다양한 시도의 기초가 되는 것은 하이드레이트를 얼마나 빠른 속도로 형성시킬 수 있는지, 그리고 얼마나 많은 가스를 하이드레이트 내에 충전(充塡)시킬 수 있는가 하는 것이다. 높은 하이드레이트 형성속도와 가스 충전(充塡)율이 확보되어야만 산업적인 이용에 경제성을 확보할 수 있기 때문이다. 그러나 메탄 하이드레이트를 인공적으로 만들 경우 물과 가스의 반응율이 낮아 하이드레이트 형성시간이 상당히 길고 가스 충전(充塡)율도 낮다.

따라서 본 연구에서는 하이드레이트를 빨리 만들며 가스 충전(充塡)율도 증가시키기 위하여 증류수와 다공성물질이며 나노세공(Nano pore)을 가지고 있는 제

올라이트를 증류수에 초음파 분산하여 만든 혼합유체를 메탄가스와 반응시켜 하이드레이트 형성 실험을 수행하였으며, 메탄 하이드레이트 상평형 조건과 하이드레이트에 생성 시 필요한 가스 소모량 및 하이드레이트 핵이 최초 생성되는 시간을 측정하여 비교분석 하였다.

본 연구의 실험결과를 간략히 설명하면 다음과 같다.

(1) 천연 제올라이트를 증류수에 첨가한 제올라이트 혼합유체에서 0.004 wt% ~ 0.016 wt% 비율로 최적화 실험을 수행한 결과 0.01wt%의 비율로 천연 제올라이트를 증류수에 첨가한 혼합유체가 가장 효과가 좋음을 확인하였다.

(2) 하이드레이트를 빨리 생성시킬 수 있는 과냉도는 증류수와 제올라이트 혼합유체 모두 8K 이상이였지만 6.5K 이하에서는 제올라이트 혼합유체에서 하이드레이트가 훨씬 빨리 생성됨을 알 수 있었다.

(3) 제올라이트 혼합유체에서 메탄가스소모량 측정 실험을 수행한 결과 0.01 wt% 제올라이트 혼합유체에서 증류수보다 메탄가스소모량이 $\Delta T_{subc}=0.5K$ 에서 약 4배 높음을 보였으며, 메탄가스 소모량이 확연히 증가하는 양상을 나타내었다.

(4) 기존의 촉진제로 알려진 SDS, DBS와 제올라이트 혼합유체의 메탄가스 소모량 비교실험을 한 결과 증류수보다 SDS는 1.2배, DBS는 1.6배, 제올라이트 혼합유체는 약 4배로 제올라이트 혼합유체가 가장 효과가 월등함을 확인하였다. 이는 천연 제올라이트가 하이드레이트 형성시 촉진제 역할을 수행한 결과로 사료된다.

I. 이론적 배경

그동안 가스 하이드레이트에 관한 많은 연구가 진행되어 왔으며 몇가지 대표적인 예는 다음과 같다.

Seo and Lee는 이산화탄소 농도 변화에 따라 하이드레이트 구조 내에 포획된 객체분자(guest molecule)들의 동공 점유율을 연구하였다. 혼합가스로부터 생성된 하이드레이트의 삼상 평형 조건은 혼합가스의 조성에 크게 달라졌다. 60mol% CO₂ 이하의 기상 조성에서 생성된 하이드레이트는 순수 메탄 하이드레이트의 평형 조건과 매우 유사한 양상을 띄었으나, 75mol%CO₂ 이상의 혼합 가스에서는 단일 기상(single phase)이 액화 이산화탄소상과 기상의 이상(two phase)으로 갈라지는 점이 나타나며, 이 점이 기상과 액상, 액화 이산화탄소상, 하이드레이트의 사상이 평형을 이루는 upper quadruple point이다. 하이드레이트가 안정하게 존재할 수 있는 온도 및 압력 조건 즉 안정 영역을 파악할 수 있었다. [Seo and Lee (2002)]

Lee et al.은 기공의 직경이 6.0, 15.0, 30.0, 100.0인 다공성 실리카 젤에서 C₂H₆ 및 C₃H₈ 하이드레이트의 3상 (H-L_w-V) 평형을 실험하였다. 실험에서 측정된 C₂H₆ 및 C₃H₈ 하이드레이트 3상 평형값과 van der Waals and Platteeuw 식을 통해 가스 하이드레이트 상평형에 대한 열역학적 모델링을 하였으며, 그 결과 실험에서 측정된 값과 모델링과 잘 일치함을 알 수 있었다. Gibbs-Thompson 식과 상평형 실험값에 의해 다공성 실리카 젤의 기공내에서 물과 하이드레이트상 사이의 계면장력 (σ_{HW}) 값을 구할 수 있었다. C₂H₆의 경우 σ_{HW} 은 39±2 mj/m², C₃H₈의 경우 σ_{HW} 은 45±1 mj/m² 로 순수한 C₂H₆ 및 C₃H₈ σ_{HW} 값을 본 연구를 통해 제시하였다. [Lee et al. (2008)]

Zang et al.은 메탄 하이드레이트 형성과정에서 A-tape제올라이트(Zeolite)를 사용하여 보다 많은 메탄하이드레이트 형성하는 실험을 하였다. 제올라이트의 타입을 나누어 실험함을 알 수 있다. 3A-tape제올라이트(Zeolite)과 5A-tape제올라이트(Zeolite) 하이드레이팅 형성 데이터 분포를 보면 일반적으로 형성되는 하이드레이트 보다 환경범위가 넓음을 알 수 있다. 그 중 5A-tape제올라이트(Zeolite)가 3A-tape제올라이트(Zeolite)보다 형성 환경이 넓음을 나타내주고 있다. [Zang et al. (2009)]

1. 가스 하이드레이트

1.1 가스 하이드레이트 구조

1810년 Sir Humphrey Davy가 클로린(Chlorine) 하이드레이트를 발견한 이후 현재는 약 100개 이상의 분자가 하이드레이트를 형성한다는 사실이 밝혀졌다(25). 특히 천연가스의 주성분인 메탄, 에탄, 프로판 하이드레이트는 1888년 프랑스의 Villard에 의해서 밝혀졌다[Sloan, E. D., 1998].

가스 하이드레이트(Gas Hydrate)란 특정한 온도와 압력조건하에서 물분자로 이루어진 공동(Cavity)내로 메탄, 에탄, 프로판 등의 가스분자가 들어가 물분자와 서로 물리적인 결합으로 형성되는 수화물의 일종으로 자연상태에 존재하는 하이드레이트의 주 성분이 메탄인 경우가 많기 때문에 메탄 하이드레이트라고도 불리며, 외관상 얼음과 비슷하나 결정구조는 매우 다른 모습을 보인다[Sloan, E. D., 1998].

가스 하이드레이트의 결정공동은 수소결합으로 이루어진 물분자에 의해 형성된 다면체의 공동구조로 nm으로 표기한다. 예를 들어 $5^{12}6^2$ 는 12개의 5각형 면과 2개의 6각형 면으로 구성된 14면체의 공동을 의미하며, 현재까지 알려진 공동의 유형은 5^{12} , $5^{12}6^2$, $5^{12}6^4$, $5^{12}6^8$, $4^35^66^3$ 이 있다[Sloan, E. D., 1998].

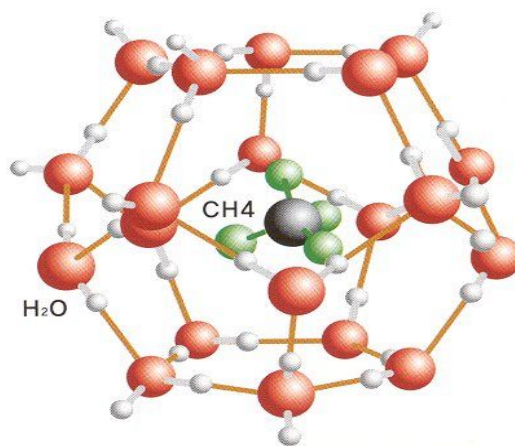


Fig. 1. Methane hydrate

1) 구조 I

하이드레이트 구조 I는 McMullen and Jeffrey[McMullen, R. K. and Jeffery G. A., 1965]에 의한 에틸렌 옥사이드의 X-ray 회절분석 연구결과 밝혀졌다. 하이드레이트 구조 I의 기본 셀은 1.203nm의 차원을 가지며, 6개의 14면체($5^{12}6^2$)와 2개의 12면체(5^{12})로 구성되었다. 수소결합의 길이는 0.2766nm에서 0.2844nm 달하며, 결합각은 105.5° 에서 124.3° 사이로 사면체형 각에서 평균 3.7° 의 편차를 가지고 변한다[Sloan, E. D., 1998]. 일반적으로, 가스분자 직경이 0.58nm미만인 메탄, 에탄, 질소, 황화수소, 이산화탄소 등이 구조 I에 속한다.

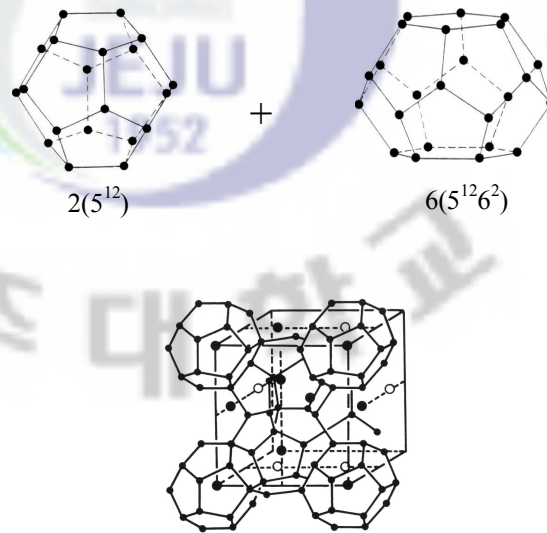


Fig. 2. Crystalline lattice of natural gas hydrate, structure I

2) 구조 II

하이드레이트 구조 II는 Mark and McMullen[Mark, T. C. F. and McMullen, R. K., 1965]이 테트라하이드로퓨란과 황화수소를 X-ray 회절분석한 결과 밝혀졌다. 다이아몬드 형태의 격자를 가지는 이 구조는 1.731nm로 측정되었으며, 16개의 12면체(5^{12})와 8개의 16면체($5^{12}6^4$)로 구성되어 있다. 수소결합의 길이는 0.2767nm에서 0.2812nm까지 변하며, 결합각은 105.73° 에서 119.87° 사이로 사면체형 각에서 평균 3.0° 의 편차를 가지고 변한다[Sloan, E. D., 1998]. 일반적으로 가스분자의 직경이 0.59nm~0.69nm인 프로판과 부탄 등이 속한다.

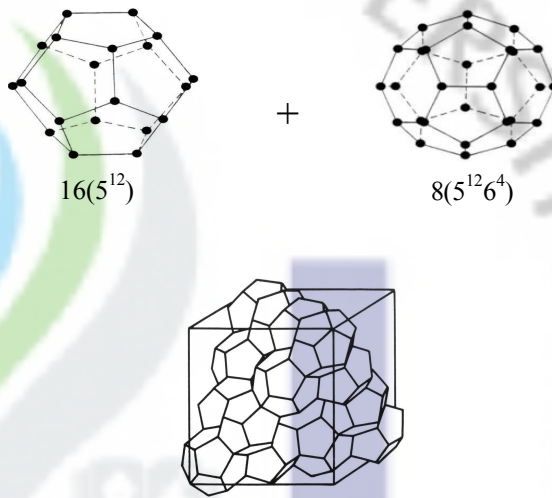


Fig. 3. Crystalline lattice of natural gas hydrate, structure II

3) 구조 H

하이드레이트 구조 H는 Ripmeester et al.[Ripmeester et al., 1987]이 메틸사이클로hex산과 네오 hex산 등을 NMR 스펙트럼 및 분말회절 분석한 결과 밝혀졌다. 이 구조는 3개의 12면체(5^{12}), 2개의 다른 12면체($4^3 5^6 6^3$) 및 1개의 20면체($5^{12} 6^8$) 공동의 결합으로 구성되어 있다. 구조 H가 안전하기 위해서는 2개이상의 게스트(Guest)분자가 존재하여야 하며, 메틸사이클로hex산, 메틸사이클로펜탄, 네오hex산 등 큰 분자로 이루어진 탄화수소들이 구조 H 하이드레이트를 형성한다.

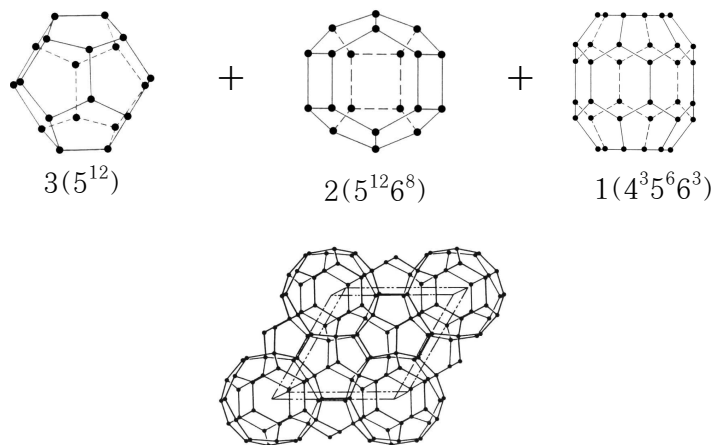


Fig. 4. Crystalline lattice of natural gas hydrate, structure H

1.2 가스 하이드레이트 특성

가스 하이드레이트는 외관상 얼음과 비슷한 고체상의 포유물이나, 결정구조는 매우 다른 모습을 보인다. 반면에 얼음과 같이 온도변화에 매우 민감하여 하이드레이트가 안정하게 존재할 수 있는 평형온도와 평형압력 조건에서 벗어나면 쉽게 분해되는 특징을 가지고 있으며 이와 같은 하이드레이트의 특징을 얼음과 비교하여 Table 1에 나타내었다.

Table. 1 Physical properties of hydrate and ice[Sloan, E. D., 1998]

Property	Ice	Structure	Structure
		I	II
Number of H ₂ O molecules in the unit cell	4	46	136
Lattice parameters at 273K(nm)	a=0.452 c=0.736	1.2	1.73
Dielectric constant at 273K	94	≅58	≅58
H ₂ O molecule reorientation time at 273K (μsec)	21	≅10	≅10
H ₂ O diffusion jump time at 273K(μsec)	2.7	>200	>200
Isothermal Young's modulus at 268K(105Pa)	9.5	≅8.4	≅8.2
Speed long sound at 273K(km/sec)	3.8	3.3	3.6
Poisson's ratio	0.33	≅0.33	≅0.33
Bulk modulus at 272K	8.8	5.6	NA
Shear modulus at 272K	3.9	2.4	NA
Velocity ratio(comp/Shear) at 273K	1.88	1.95	NA
Bulk density(g/m ³)	0.917	0.91	0.94
Adiabatic bulk compressibility at 273K(10-11Pa)	12	≅14	≅14
Thermal conductivity at 263K(W/m · K)	2.23	0.49±0.02	0.51±0.02

2. 제올라이트

1.1 제올라이트의 구조

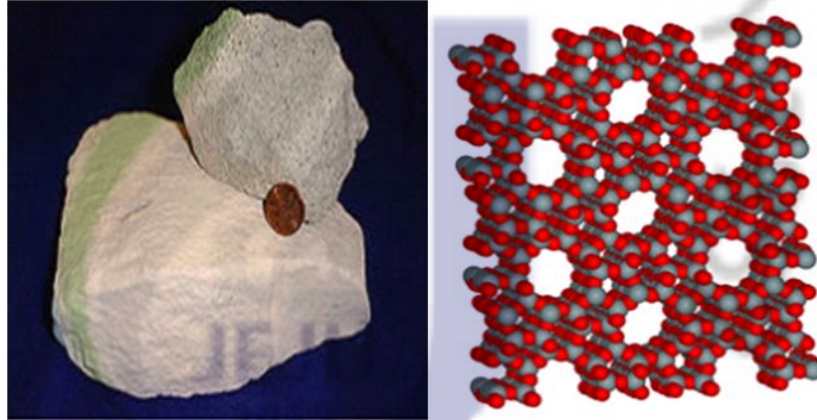


Fig. 5. Zeolite

제올라이트(zeolite)는 장석(feldspar)류 광물의 일종으로서 1756년 스웨덴의 광물학자인 Cronsted에 의해 발견되어 "끓는(zeo) 돌(lite)"이라는 의미로 명명된 광석이다. 제올라이트는 내부에 있는 나노크기의 세공 속에 보통 물 분자들이 가득 채우고 있는데 이 광석을 가열하면 내포된 물 분자가 증발하여 수증기를 발생한다. 이러한 사실에 기인하여 Cronsted는 제올라이트를 '끓는 돌'이라고 명명하였다. 자연에서 발견되는 천연 제올라이트들은 매우 아름다운 모습들을 띄고 있으며, 우리나라의 경우에는 영일만 근처에 clinoptilolite라 불리는 천연 제올라이트가 다량 매장되어 있다.

순수한 의미의 제올라이트는 3 - 20 Å 정도 크기의 균일한 세공을 지니고 있는데 40여종의 천연 제올라이트와 80여종의 합성 제올라이트까지 합쳐 현재 약 130 여종의 다양한 세공구조를 지닌 제올라이트가 알려져 있다. 이들은 결정 구조, 화학조성 및 물리화학적 특성 면에서 서로 다르지만 주변 조건에 따라 그 구조 내에 분자들이 쉽게 드나들 수 있을 만큼 큰 공간을 형성한다는 공통적인 특징이 있다. 따라서 오늘날 제올라이트는 이와 같은 결정 구조상의 특징을 갖는 천연 및 합성 광물들의 군집 명칭으로서 사용된다. 제올라이트는 견고한 삼차원

구조를 지닌 결정성 알루미노실리케이트(crystalline aluminosilicate)로 정의된다.
골격의 일반적인 화학적인 조성과 구조는 그림 6에 나타내었다.

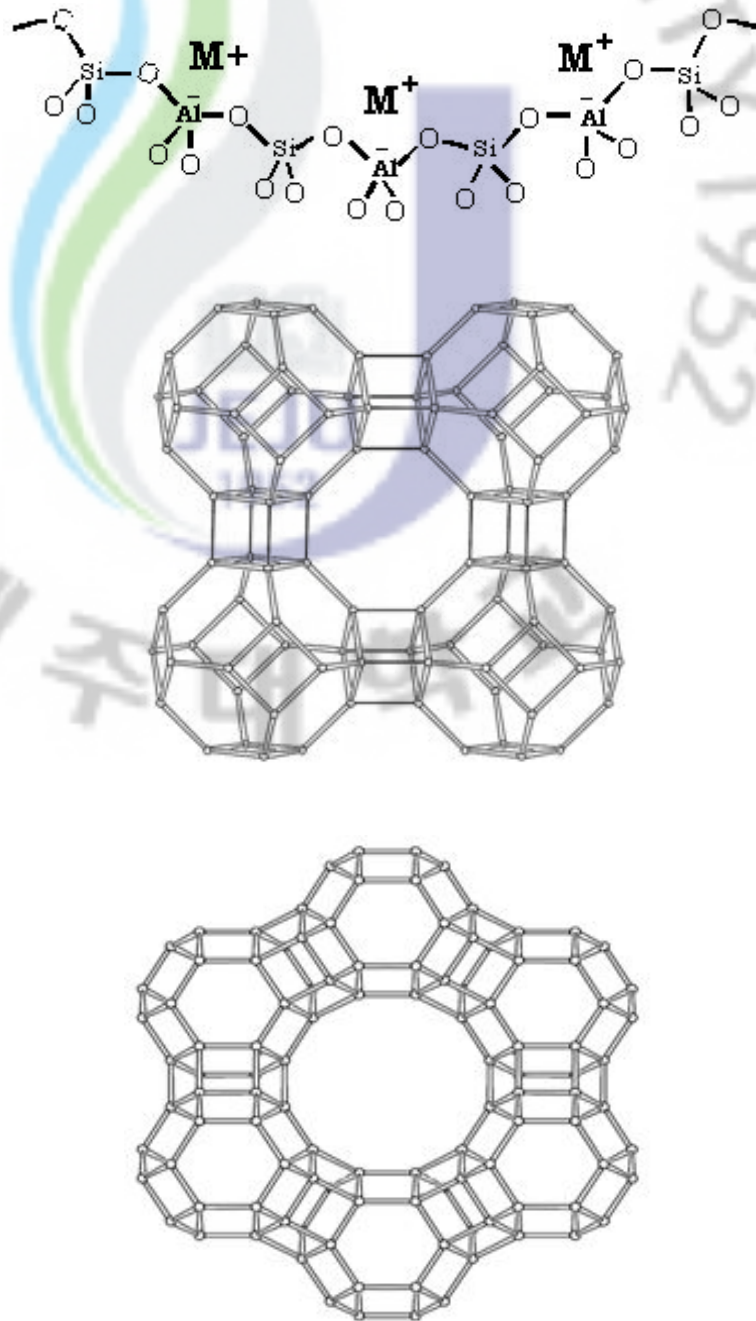


Fig. 6. Structure of Zeolite

즉, 제올라이트 구조는 실리콘(Si)과 알루미늄(Al)이 각각 4개의 가교산소를 통해 연결되어 있는 삼차원적인 무기고분자(inorganic polymer)이며 이때 알루미늄이 4개의 산소와 결합을 하게 됨에 따라 음전하를 갖는다. 이러한 음전하를 상쇄하기 위하여 다양한 양이온(M⁺)이 존재한다.

1.2 제올라이트 특성

제올라이트의 특이한 결정 구조는 산업적으로 유용한 각종 물리화학적 특성들을 유발시킨다. 일반적으로 제올라이트를 산업적으로 응용한 특성은 일반적으로 CEC(Cation Exchange Capacity)라고 잘 알려져 있는 제올라이트의 양이온 교환 특성이며 다른 양이온들의 용액으로 단순히 씻어주는 정도의 처리만으로도 공동 내의 양이온들이 쉽게 이온 교환이 일어나는 성질을 의미한다. 일반적으로 제올라이트의 양이온 교환능력은 100g당 200 ~ 400meq 정도로서 유사한 용도로 사용되는 몬모릴로나이트(montmorillonite)의 양이온교환능력 (80 ~ 100meq/100g)보다 2배 이상의 높은 값을 갖는다. 제올라이트는 광물질 중에서 가장 뛰어난 양이온 교환 능력을 갖는 것 이외에 양이온들을 선택적으로 교환하고 또한 광종에 따라 그 선호도가 각기 다른 선택적 교환 특성을 나타낸다. 이는 다른 비정질의 이온교환 물질(각종 이온교환 수지)에서는 찾아보기 어려운 제올라이트의 독특한 특성이다. 또한 제올라이트는 구조상의 공동 내에 많은 양의 물 (10-15 wt%)을 함유하지만, 200 ~ 300℃로 몇 시간 가열하면 쉽게 탈수된다. 이 탈수된 제올라이트는 적합한 크기와 형태의 무기 및 유기 분자들을 선택적으로 흡착함으로써, 결과적으로 서로 섞여 있는 다른 분자들을 각각 분리할 수 있는 뛰어난 분자체 기능 (molecular sieving)의 특성을 갖게 된다. 이와 같은 분자체 기능에 연관된 제올라이트의 선택적 흡착 특성은 제올라이트 공동의 크기와 형태에 따라 다른 양상을 보인다. 그리고 제올라이트는 분자들을 흡착할 수 있을 만큼 큰 공동이 결정 내부에 규칙적으로 존재하기 때문에 매우 높은 공간 체적율(void volume)을 보인다. 이와 같은 다공성 구조에 기인하여 제올라이트는 일반적으로 우수한 계면 활성을 나타낸다. 이와 같은 우수한 계면 활성과 세공구조상의 특징에 기인하여 제올라이트는 뛰어난 촉매 특성을 지니게 된다. 일반적으로 제올라이트의

축매특성에 영향을 주는 요인들로는 제올라이트의 구조, 양이온의 성격과 구조상의 위치, Si/Al의 함량비, 활성 금속 원소들의 존재 여부 등을 들 수 있다. 또다른 특성으로는 탈수 및 재흡수의 성질이 있다.



III 실험장치 및 방법

1. 실험장치

1.1 메탄 하이드레이트 실험장치

본 연구를 위하여 준비한 실험장치는 그림 7~8과 9~10에서 나타낸 것과 같이 가스소모량 실험장치와 상평형, 하이드레이트 생성 시간을 측정할 수 있는 장치를 각각 제작하였다.

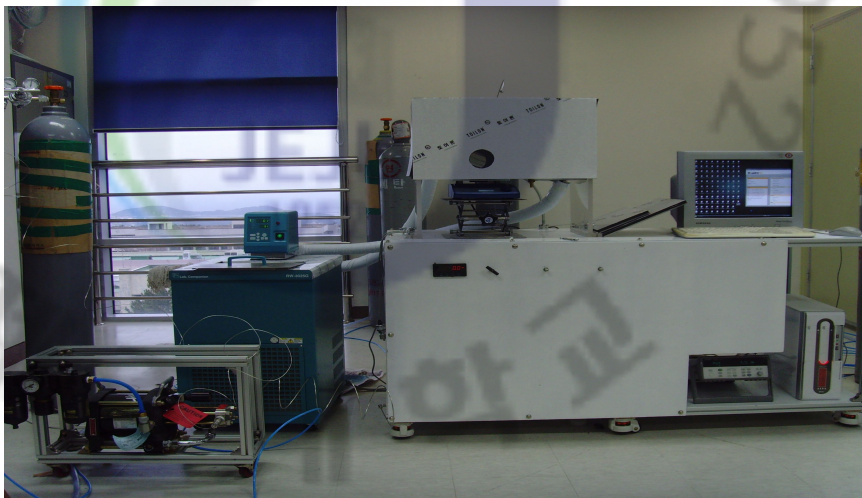


Fig. 7. The measurement experimental apparatus of amount of consumed gas

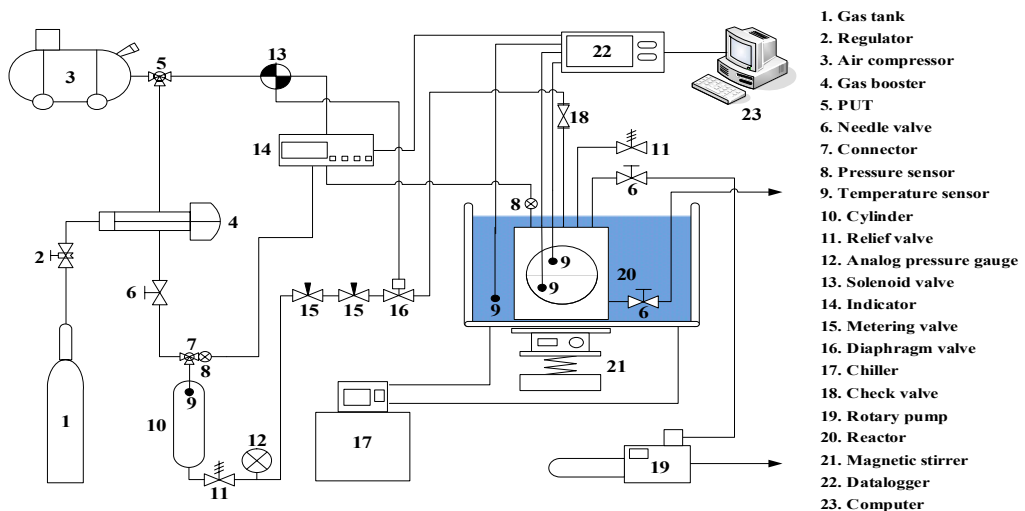


Fig. 8. Schematic diagram of the measurement experimental apparatus of amount of consumed gas

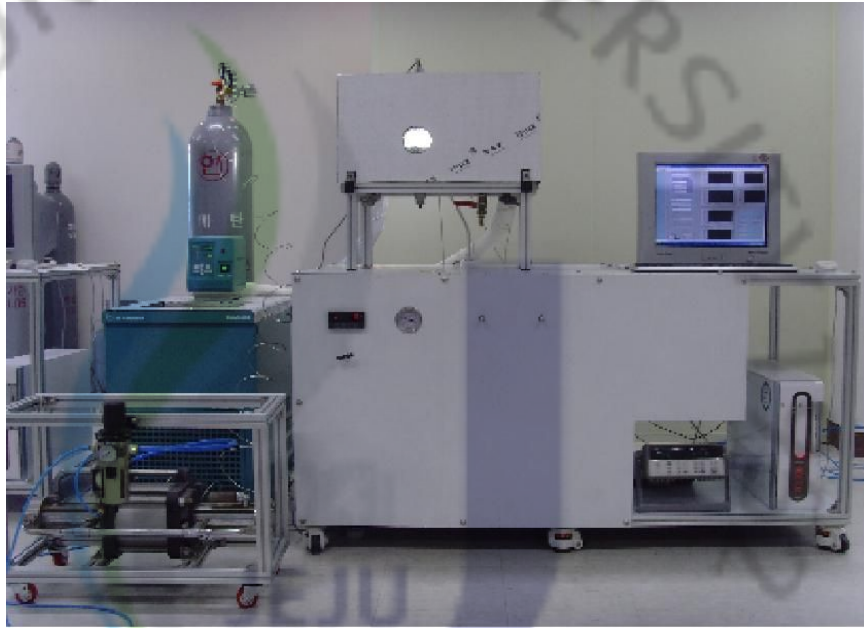


Fig. 9. The measurement experimental apparatus of hydrate phase equilibrium and induction time

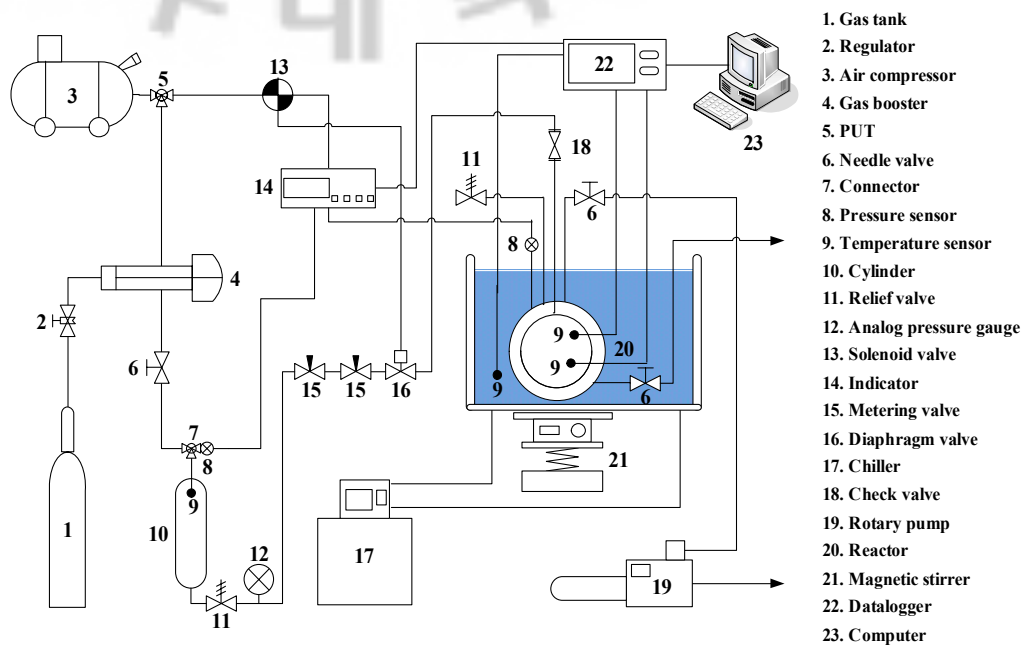


Fig. 10. Schematic diagram of the experimental apparatus of hydrate phase equilibrium and induction time

그림에서 볼 수 있듯이 좌측부터 압력을 올리기 위한 가압장치와 저장장치, 압력을 조절하기 위한 밸브장치와 제어장치, 온도를 제어하기 위한 항온수조, 반응기와 데이터 수집과 저장을 위한 데이터로거와 컴퓨터로 구성되어 있다. 가스 탱크(1)에 있는 용질용 실험가스는 가스 레귤레이터(2)를 통하여 공기 압축기(3)로 작동되는 가스부스터(4)를 이용하고, 용매인 증류수, NaCl 3.5 wt% 전해질용액, 나노유체는 반응기(20)에 연결된 니들밸브(6)을 통하여 주입된다. 준비된 실험용 가스는 가스부스터(4)와 공기 압축기(3)을 통하여 고압으로 실린더(10)에 저장되게 되고 유량 조절 밸브인 두 개의 미터링 밸브(15)와 일정압력을 유지하기 위한 다이어프램 밸브(16)를 통하여 반응기(20) 속에 유입되게 된다. 또한 반응기(20)의 온도제어는 항온수조(17)에 의해서 이루어지게 되고, 이러한 일련의 과정들의 제어와 데이터 수집 및 저장은 데이터 로거(23)와 Labview프로그램을 통하여 이루어지게 된다.

1) 레귤레이터(Regulator)

레귤레이터(2)는 CROWN Co.의 1-stage 중,고압가스용 모델 FR-ILS-OP를 사용하였고, 압력계이지는 25×3MPa이며 작동압력은 15×1.8MPa이다 Outlet에는 가스부스터(4)와의 연결을 위하여 1/16" sus tube fitting을 하였다.



Fig. 11. Photograph of regulator

2) 공기 압축기(Air Compressor)

공기 압축기(3)는 YOUNG JIN Co.의 11kw(15HP)급의 압축기를 사용하였으며, RPM 1765, Volt 380, Hz 80이다. 가스부스터(4)의 에어 유니트, 솔레노

이드밸브(13)와 연결을 위하여 PUT(5)피팅과 6φ공기 튜브를 사용하였다.



Fig. 12. Photograph of air compressor.

3) 가스 부스터(Gas booster)

가스 부스터(4)는 HASKEL사의 모델 AG-15를 설치하였으며, 중압비 15Pa, 공급가스 최소압력 3.5bar, 공급가스 최대압력 155bar, 토출가스 최대압력 155bar, 최대구동압력 10.3bar, 최대토출량 480n/min이다. Inlet에는 가스 탱크(1)와 1/16" sus tube fitting을 하였고, Outlet에는 니들밸브(6)와 1/8" sus tube fitting을 하였다. Air inlet에는 공기제어를 위하여 에어 유니트를 설치하였다.



Fig. 13. Photograph of gas booster

4) 가스 실린더(Gas cylinder)

가스 실린더(10)는 Swagelok Co.의 모델 304L-HDF4-290을 설치하였으며, 용량은 290cc, 최대 114bar까지 견딜 수 있게 제작되었다. 전단에는 온도, 압

력센서와 니들밸브 라인을 커넥터(7)로 1/8" sus tube fitting을 하였고, 후단에는 릴리프밸브(11)와 아날로그 압력게이지(12)를 1/8" sus tube fitting 하였다.



Fig. 14. Photograph of gas cylinder

5) 솔레노이드 밸브와 인디케이터(Solenoid valve and Indicator)

솔레노이드 밸브(13)는 Paker co.의 모델 PHS520S-8-24DL을 설치하였으며, 작동전압은 DC24V이다. 인디케이터(14)는 Instech사의 디지털 압력 인디케이터 모델 SM-210을 설치하였으며, 디스플레이 범위 ± 19999 , 센서용 전원 10, 24V(5~26Vdc가변), $\pm 15V$, Analog Output 0.1~5V, 10Vdc or 0, 4~20mA이다. 인디케이터(14)의 릴레이 신호로 솔레노이드 밸브(13)를 제어하기 위하여 솔레노이드 밸브(13)와 연결을 하였으며, 실린더(10)와 반응기(20)의 압력 센서(8)을 연결하여 실시간으로 압력을 확인 할 수 있도록 설치되었다. 또한 인디케이터(14)의 아날로그 신호를 데이터 로거(22)로 전달받아 컴퓨터(23)의 Labview프로그램에서도 압력센서의 압력을 실시간으로 확인 및 저장할 수 있도록 설치하였다.

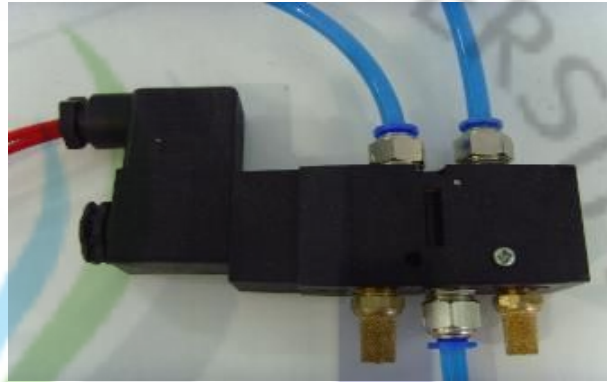


Fig. 15. Photograph of Solenoid valve



Fig. 16. Photograph of Indicator

6) 밸브(Valve)

본 연구를 위하여 실험장치에 설치된 밸브는 Swagelok Co.의 실린더 전단의 니들 밸브(6) 모델 SS-ORS2 1/8" Cv 0.09 Orifice 0.080in. Working Pressure 206bar 1/8" sus tube fitting, 반응기(20)에 연결된 두 개의 니들 밸브(6) 모델 SS-1RS4 1/4" Cv 0.37 Orifice 0.172in. Working Pressure 206bar 1/4" sus tube fitting, 안전을 위하여 실린더의 후단과 반응기(20)에 설치된 릴리프 밸브(11) 모델 SS-4R3A 1/4" (Spring kit 모델 177-R3A-K1-D) Set Pressure Range 103bar~155bar 1/4" sus tube fitting, 유량을 제어하기 위하여 반응기 전단에 설치된 두 개의 미터링 밸브(15) 모델 SS-SS2 1/8" Orifice 0.032in. Working Pressure 137bar 1/8" sus tube fitting, 반응기(20)로 들어가는 가스 압력을 제어하기 위한 다이어프램 밸브(16) 모델 6LVV-DPHFR4-P-C 1/4" Cv

0.20 Orifice 0.16in. Working Pressure Operating Vacuum to 210bar Pneumatic Actuator Actuation pressure 4.9~8.2bar 1/4" female VCR fitting, 반응기(20) 내부로 들어간 가스의 역류방지를 위해 설치된 체크 밸브(18) 모델 SS-2C-1 1/8" Working Pressure 206bar Cracking pressure 0.07~0.28bar 1/8" sus tube fitting, 항온수조(17) 물의 역류방지를 위해 설치된 체크 밸브가 있다.



Fig. 17. Photograph of Diaphragm valve

7) 압력센서와 온도센서(Pressure sensor and Temperature sensor)

본 실험에서는 총 2개의 압력센서(8)와 4개의 온도센서(9), 1개의 아날로그 압력계(12)가 사용되었다. 압력센서(8)는 Sensys Sensor System Technology Co.의 모델 PMCD0350KACA를 사용하였으며, Accuracy $\pm 0.8\%FS$ 출력 4Wire, 1~5V/DC 파워 DC24V Range 0~350Kg_f/cm² 입력PORT PT3/8 1/8" sus tube fitting이다. 실린더(10)와 반응기(20)에 각각 설치하였으며 압력을 실시간으로 확인할 수 있도록 하기 위하여 인디케이터(14)에 연결하였다. 온도센서(9)는 KIMO COREA Co.의 Thermocouple T type 1.6T를 사용하였으며, 실린더(10) 내부에 1개 반응기(21) 내부 상·하단에 2개, 수조 내부에 1개를 각각 설치하였다. 아날로그 압력계(12)는 SEH KWANG Co.의 압력계를 사용하였으며 Pressure Range 0~250Kg_f/cm² 1/8" sus tube fitting이고 실린더(10)에 설치하였다.

8) 항온수조(Chiller)

온도를 제어하기 위하여 설치된 항온수조(17)는 JEIO TECH의 모델 RW-3025G를 사용하였으며, Volume Capacity 29L~31L Temperature Range -25°C~150°C Flow Rate 28l/min이다. 수조와 연결을 하였고, 물의 역류를 방지하기 위하여 체크 밸브를 설치하였다.



Fig. 18. Photograph of chiller

9) 로터리 펌프(Rotary pump)

로터리 펌프(19)는 Woosung vaccum Co.의 모델 TRP-12를 사용하였고, 펌핑 속도는 200 l/min, 최고 압력 5×10^{-4} Torr이며 오일 필링은 1.1 liter이다. 반응기(20)의 잔류가스를 제거하기 위하여 반응기(20)에 연결된 니들 밸브(6)에 탈부착식으로 설치를 하였다.



Fig. 19. Photograph of rotary pump

10) 반응기(Reactor)

본 실험에 사용된 반응기(20)는 용량이 350ml이고, 각종 부식과 고압을 견딜 수 있도록 스테인레스 합금(SUS316)재질을 사용하여 최고 200bar까지의 압력에 견딜 수 있게 제작 되었다. 또한 반응기가 고압에서 작동 하는 점을 고려하여 유입되는 가스와 증류수의 역류를 방지하기 위해 반응기(20)에 연결된 서스관에는 체크 밸브(19)를 1/8" sus tube fitting 설치하였다. 반응기(20)에는 한 개의 압력센서(8)와 두 개의 온도센서(9)를 설치하였고, 안전을 위하여 릴리프 밸브(11)를 1/4" sus tube fitting 설치하였으며, 증류수의 주입과 잔류가스 제거를 위해 상단에 니들 밸브(6) 1/4" sus tube fitting, 실험이 끝난 뒤 반응기(20) 안의 압력을 제거하기 위해 하단에 니들 밸브(6) 1/4" sus tube fitting 설치를 하였다.



Fig. 20. The measurement reactor of amount of consumed gas



Fig. 21. The measurement reactor of hydrate phase equilibrium and induction time.

11) 교반기(Magnetic stirrer)

교반기(21)는 DAIHAN Scientific Co.의 모델 MS-20D를 사용하였으며, Stirring Capacity(H₂O) Max 20L Speed Range(rpm) 80~1500 Speed Control Resolution(rpm) 5이다. 반응기(20) 내부의 용매용액과 실험가스를 교반시키기 위하여 반응기(20) 아래쪽에 설치하였다.

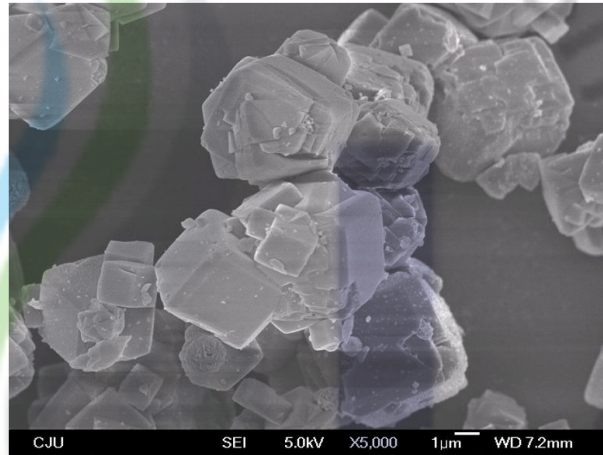


Fig. 22. Photograph of magnetic stirrer

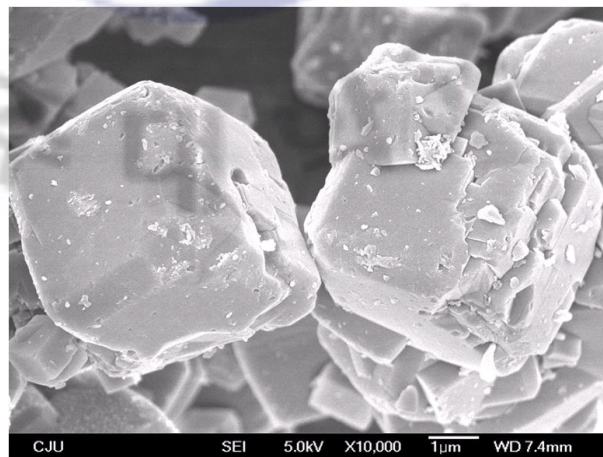
12) 데이터 로거 및 컴퓨터(Datalogger and Computer)

본 연구에서 데이터 수집을 위한 데이터 로거(22)는 6½ 디지털전자계측기 DMM (Digital Multi Meter)을 내장한 3슬롯 메인프레임으로 이루어져 있고, 내장형 GPIB와 RS-232인터페이스, 전압, 온도를 측정할 수 있는 20개의 채널과 전류를 측정할 수 있는 2개의 와이어 채널이 내장되어 있으며 초당 최대 250채널 스캐닝이 가능한 Agilent Technologies의 34970A 계측기를 사용하였다. 데이터 로거(22)는 4개의 온도센서(9)와 인디케이터(14)와 연결을 하여 온도와 압력데이터를 받을 수 있도록 하였으며, 모든 데이터들은 Labview프로그램을 이용하여 컴퓨터(23)에서 실시간으로 데이터를 측정하고 모니터링 및 저장이 가능하도록 설치하였다.

1.2 제올라이트 실험장치



(a) Microphoto of Natural Zeolite ($\times 5,000$)



(b) Microphoto of Natural Zeolite ($\times 10,000$)

Fig. 23. SEM microphoto of Natural Zeolite

본 연구에서 사용된 천연 제올라이트는 다공성 구조로 입자 크기가 $<45 \mu\text{m}$ 이다. 또한 4 \AA 크기의 나노세공(Nano pore)을 가지고 있으며, 시그마 알드리치에서 구입하였고, 자세한 물성치는 Table 3에 나타내었다. 그림 23는 본 연구에 사용된 제올라이트를 전자현미경으로 5,000배, 10,000배 확대하여 촬영한 사진이다. 사진을 보면 알 수 있듯이 천연 제올라이트는 사각형의 형태의 모양을 갖고 있

으며, 이는 제올라이트의 골격구조와 잘 맞는 모양이다. 본 연구에 사용된 천연 제올라이트는 하얀색의 파우더 타입을 사용하였으며, 무게분율(wt%)로 증류수에 첨가하여 제올라이트 혼합유체를 제조하였다. 그리고 메탄 하이드레이트 형성에 필요한 증류수와 제올라이트의 혼합유체를 만드는데 있어서 이 파우더 타입의 천연 제올라이트를 증류수에 균일하게 분산시키는 것이 가장 중요하다고 할 수 있다. 따라서 본 연구에서는 천연 제올라이트를 증류수에 균일하게 분산시키기 위하여 초음파 분산을 사용하여 천연 제올라이트를 증류수에 2시간 동안 분산시켜 제올라이트 혼합유체를 제조하였다.

Table 2. Property of natural zeolite

특 성	zeolite
Particle size(μm)	< 45
Pore diameter(\AA)	4
Bulk density(lb/cuft)	30
Moisture(%)	< 2
Regeneration temp.($^{\circ}\text{C}$)	200 ~ 315
Form	powder

1) 초음파 분산

그림 24는 초음파 분산 전문 업체인 Young Jin Co. 사의 500watt급의 초음파 분산기인 VC-505이다. 20kHz를 초음파를 발생하고, 직경 13mm stainless Probe를 장착하여 사용하였다. 초음파는 Crystal과 같은 물질에 압력을 주면 전기파를 발생하고 전기파를 받으면 진동을 하는 특징이 있는데 이러한 특징을 piezoelectricity(압전성) 이라 하고, 이 piezoelectricity(압전성) 특성을 가지는



Fig. 24. Photograph of ultrasonic dispersion apparatus

crystal과 같은 물질에 초당 20,000 번의 전기적 spark를 가하면 crystal 은 초당 20,000 번의 진동을 하게 되며 이 진동을 stainless probe 를 이용하여 증폭시키면 강한 세기 20KHz 초음파(ultrasonic)가 발생한다. VC-505를 이용하여 초음파를 액체 속으로 발사하면 초음파의 각 파동에 따라 용액내부에 파동이 생기는데 하나의 파동이 생겨 앞으로 나가면 나가는 방향으로 positive pressure가 생기고 그 바로 뒤편으로는 negative pressure가 발생한다. negative pressure 가 발생한 부위에는 bubble 형태로 된 수백만 개의 미세공간(microcavity)이 순간적으로 생성된다. 이 미세공간은 순간적으로 융합하여 크기가 커지기도 하나 바로 뒤이어 따라오는 또 다른 초음파 파동의 positive pressure 에 의해 격렬하게 파쇄되게 된다. 미세공간이 생성되어 파쇄되기까지는 수밀리초 (several milliseconds) 에 불과하지만 이 미세공간이 파쇄될 때에는 물의 격한 흐름, 소용돌이 등의 현상에 의해 강한 충격파(shockwave)가 발생한다. 이러한 충격파가 용액의 작은 부분에서 수백만 개가 발생하면 이 충격파에 의한 에너지는 최대 100,000atm에 이를 정도로 어마어마하게 된다. 이 충격파의 에너지를 이용하여 천연 제올라이트를 증류수에 분산 시킨다.

2. 실험 방법

2.1 상평형 실험방법

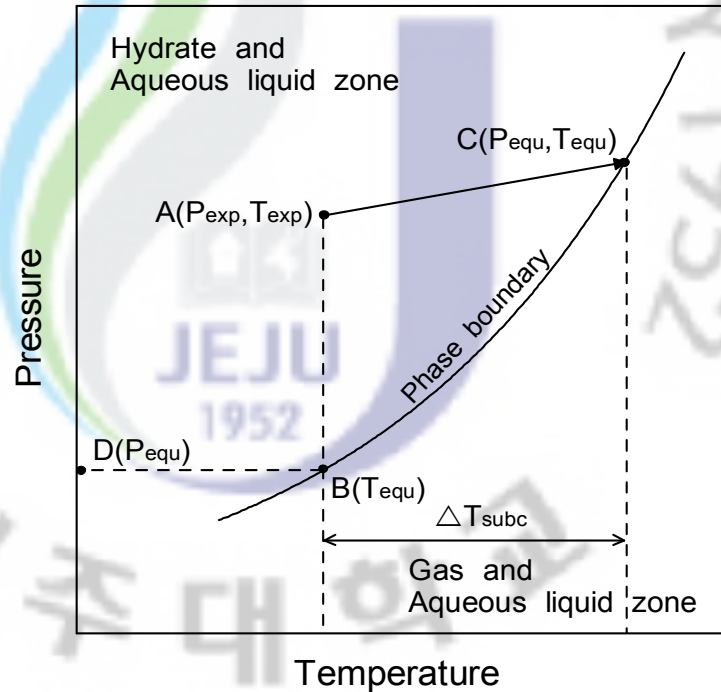


Fig. 25. Experimental method

하이드레이트는 일반적으로 고압 · 저온의 조건에서 안정한 상태를 유지하며, 이러한 안정영역을 벗어나게 되면 쉽게 물과 가스로 분해되는 특징이 있다. 따라서 하이드레이트 형성과 분해를 시각적으로 확인할 수 있기 때문에 제작된 실험 장치의 특성을 고려하여 상평형 실험을 수행하게 된다. 그림 25와 같이 임의의 온도(B)에서 하이드레이트가 형성될 수 있는 압력(D)보다 높은 압력(A)으로 하이드레이트를 형성시킨 후 과정 A→C와 같이 온도를 상승시키며 실험을 수행하게 된다.

반응기(20)를 실험장비와 분해한 후 물로 세척한 뒤 물기를 제거하고, 공기 압축기(3)의 고압공기를 이용하여 이물질 제거 후 조립 한다. 다시 실험장비와 연결한 뒤 니들 밸브(6)를 열어 용매용액을 150ml 넣어준 뒤에 니들 밸브를 잠근

다. 항온 수조(17)를 이용하여 274.15K로 온도를 맞추고 반응기 상, 하부의 온도와 수조의 온도가 평형이 되도록 장시간 방치한다.

274.15K로 온도평형을 이룬 반응기(21)의 니들 밸브(6)를 열어 로터리 펌프(19)을 이용하여 반응기(20) 내부의 잔류가스를 뽑아내고 인디케이터(14)와 Labview프로그램을 통해 압력을 확인한 후 니들 밸브(6)를 잠그고, 로터리 펌프(19)를 밸브와 분리한다.

인디케이터(14)에서 목표압력을 설정한 후 가스탱크(1)의 밸브를 열고, 레귤레이터(2)를 작동시킨다. 실린더 전단의 니들 밸브(6)을 열고, 가스부스터(4)를 사용하여 실린더(10)에 가스를 주입한다. 실린더(10)의 압력이 충분히 고압으로 증가하였으면, 반응기(20)에 가스를 주입하기 위하여 인디케이터(14)를 작동시켜 솔레노이드 밸브(13)를 열고, 공기압으로 다이어프램 밸브(16)를 작동시킨다.

반응기(20)의 압력이 실험압력으로 도달하면 가스부스터(4)의 작동을 중지시키고 니들 밸브(6)를 잠근 후 가스탱크(1)와 레귤레이터를 잠근다. 이 때 반응기(20)내에 주입된 메탄가스는 증류수에 용해되기 때문에 압력강하가 일어나는데 인디케이터(14)의 설정압력에 따른 릴레이 신호로 솔레노이드 밸브(13)가 작동하여 실험압력이 유지되도록 자동으로 메탄가스를 주입한다.

메탄가스와 용매용액이 반응하여 하이드레이트가 생성될때까지 기다린 뒤 하이드레이트가 생성이 되면 하이드레이트가 충분히 성장하도록 실험조건(A)을 유지한다. 하이드레이트가 충분히 성장한 후 항온수조(17)를 이용하여 시간당 0.1K의 온도상승율로 반응기의 온도를 상승시켰다. 그 후 메탄 하이드레이트의 분해 여부를 시각적으로 관찰하여 분해가 이루어지지 않았을 경우 반복적으로 0.1K씩 온도를 상승시키고, 분해가 일어났을 경우 실험을 중단하고 그 때의 온도와 압력을 기록한다.

2.2 생성시간 측정 실험방법

그림 25에서 하이드레이트 생성시 실험온도 $A(T_{exp})$ 의 평형압력 $D(P_{equ})$ 보다 높은 압력 $A(P_{exp})$ 를 가해주거나, 실험압력 $A(P_{exp})$ 의 평형온도 $C(T_{equ})$ 보다 낮은 온도 $A(T_{exp})$ 를 만들어주면 그 생성이 가속화되는데 이때 온도 $A(T_{exp})$ 와

$C(T_{\text{equ}})$ 의 차를 과냉도(Subcooling, ΔT_{subc})라고 한다.

상평형 실험과 같이 반응기(20)를 실험장비와 분해한 후 물로 세척한 뒤 물기를 제거하고, 공기 압축기(3)의 고압공기를 이용하여 이물질 제거 후 조립한다. 다시 실험장치와 연결한 뒤 니들 밸브(6)를 열어 용매용액을 150ml 넣어준 뒤에 니들 밸브를 잠근다. 항온 수조(17)를 이용하여 274.15K로 온도를 맞추고 반응기 상, 하부의 온도와 수조의 온도가 평형이 되도록 장시간 방치한다.

274.15K로 온도평형을 이룬 반응기(20)의 니들 밸브(6)를 열어 로터리 펌프(20)을 이용하여 반응기(20) 내부의 잔류가스를 뽑아내고 인디케이터(14)와 Labview프로그램을 통해 압력을 확인한 후 니들 밸브(6)를 잠그고, 로터리 펌프(19)를 밸브와 분리한다.

인디케이터(14)에서 목표압력을 설정한 후 가스탱크(1)의 밸브를 열고, 레귤레이터(2)를 작동시킨다. 실린더 전단의 니들 밸브(6)를 열고, 가스부스터(4)를 사용하여 실린더(10)에 가스를 주입한다. 실린더(10)의 압력이 충분히 고압으로 증가하였으면, 반응기(21)에 가스를 주입하기 위하여 인디케이터(14)를 작동시켜 솔레노이드 밸브(13)를 열고, 공기압으로 다이어프램 밸브(16)를 작동시킨다.

반응기(20)의 압력이 실험압력으로 도달하면 가스부스터(4)의 작동을 중지시키고 니들 밸브(6)를 잠근 후 가스탱크(1)와 레귤레이터를 잠근다. 이 때 반응기(20)내에 주입된 메탄가스는 증류수에 용해되기 때문에 압력강하가 일어나는데 인디케이터(14)의 설정압력에 따른 릴레이 신호로 솔레노이드 밸브(13)가 작동하여 실험압력이 유지되도록 자동으로 메탄가스를 주입한다.

실험압력에 도달한 후 하이드레이트 핵이 최초 생성 될 때까지 반응기(20)를 관찰하면서 하이드레이트 핵이 생성된 후 핵생성이 된 때까지의 시간을 기록한다.

2.3 가스 소모량 측정 실험방법

가스 소모량 측정실험에서는 반응기에 150ml의 증류수, 천연 제올라이트를 첨가한 혼합유체를 각각 주입하여 과냉도에 따른 메탄가스 소모량과 교반기를 사용하여 300 rpm으로 교반시켰을 때의 메탄가스 소모량을 비교하였다. 반응기 내의 소모되는 메탄가스의 몰수는 가스공급 실린더의 압력 변화를 이용하여 계산하였고, 이 때 압축인자(Compressibility factor) Z 의 계산은 Pitzer's Correlation 방법을 이용하였다. [Smith, J. M., Van Ness, H. C. and Abbott, M. M., 2001]

$$\Delta n = V_{cy} \left(\frac{P}{zRT} \right)_0 - V_{cy} \left(\frac{P}{zRT} \right)_t \quad (1)$$

Δn : 소모된 가스 몰수(mol)

V_{cy} : 가스 공급실린더 부피(ml)

z : 압축인자

R : 기체상수

P : 압력(kg/cm²)

T : 온도(K)

반응기(20)를 실험장비와 분해한 후 물로 세척한 뒤 물기를 제거하고, 공기 압축기(3)의 고압공기를 이용하여 이물질들을 제거한 후 조립 한다. 다시 실험장비와 연결한 뒤 니들 밸브(6)를 열어 용매용액을 150ml 넣어준 뒤에 니들 밸브를 잠근다. 항온 수조(17)를 이용하여 274.15K로 온도를 맞추고 반응기 상, 하부의 온도와 수조의 온도가 평형이 되도록 장시간 방치한다.

274.15K로 온도평형을 이룬 반응기(21)의 니들 밸브(6)를 열어 로터리 펌프(19)을 이용하여 반응기(20) 내부의 잔류가스를 뽑아내고 인디케이터(14)와 Labview프로그램을 통해 압력을 확인한 후 니들 밸브(6)를 잠그고, 로터리 펌프

(19)를 밸브와 분리한다.

인디케이터(14)에서 목표압력을 설정한 후 가스탱크(1)의 밸브를 열고, 레귤레이터(2)를 작동시킨다. 실린더 전단의 니들 밸브(6)을 열고, 가스부스터(4)를 사용하여 실린더(10)에 가스를 주입한다. 실린더(10)의 압력이 충분히 고압으로 증가하였으면, 반응기(20)에 가스를 주입하기 위하여 인디케이터(14)를 작동시켜 솔레노이드 밸브(13)를 열고, 공기압으로 다이어프램 밸브(16)를 작동시킨다.

반응기(20)의 압력이 실험압력으로 도달하면 가스부스터(4)의 작동을 중지시키고 니들 밸브(6)를 잠근 후 가스탱크(1)와 레귤레이터를 잠근다. 이 때 반응기(20)내에 주입된 메탄가스는 증류수에 용해되기 때문에 압력강하가 일어나는데 인디케이터(14)의 설정압력에 따른 릴레이 신호로 솔레노이드 밸브(13)가 작동하여 실험압력이 유지되도록 자동으로 메탄가스를 주입한다. 실험압력에 도달한 후 실험시간 동안의 가스 소모량을 측정한다.

IV. 실험 결과 및 고찰

1. 상평형 실험

1.1 증류수

반응기에 증류수 150ml 주입하고, 274.15K까지 냉각시킨 후 가스공급실린더에서 고압상태로 준비된 메탄가스를 실험압력까지 주입하고 일정시간동안 하이드레이트가 충분히 성장하도록 실험조건을 유지하였다. 하이드레이트가 충분히 성장한 후 항온수조를 이용하여 시간당 0.1K의 온도 상승율로 반응기의 온도를 상승시키면서 해리가 일어났을 때의 하이드레이트 평형점을 측정하여 기록하였다. 증류수의 상평형 실험은 3 ~ 8MPa까지 1MPa단위로 수행되었으며 총 6개의 평형점을 측정하였고 그 결과를 Table 3에 나타내었다.

또한 기존에 수행되었던 연구와 본 실험의 결과들을 그림 26에 비교하여 나타내었다[sloan,E.D.,1998].그림에서 알 수 있듯이 기존의 연구결과와 동일한 경향을 보이고 있으며, 특히 (SMHYI)하이드레이트 상평형 예측프로그램과 1%이내의 편차로 결과가 일치하였다. 따라서 본 실험장치와 실험방법의 타당성이 검증되었다고 하겠다.

Table 3. The result of phase equilibrium in distilled water.

No	압력(MPa)	온도(K)
1	3.10	275.00
2	4.30	278.60
3	5.25	280.40
4	6.30	282.30
5	7.45	283.90
6	8.65	285.10

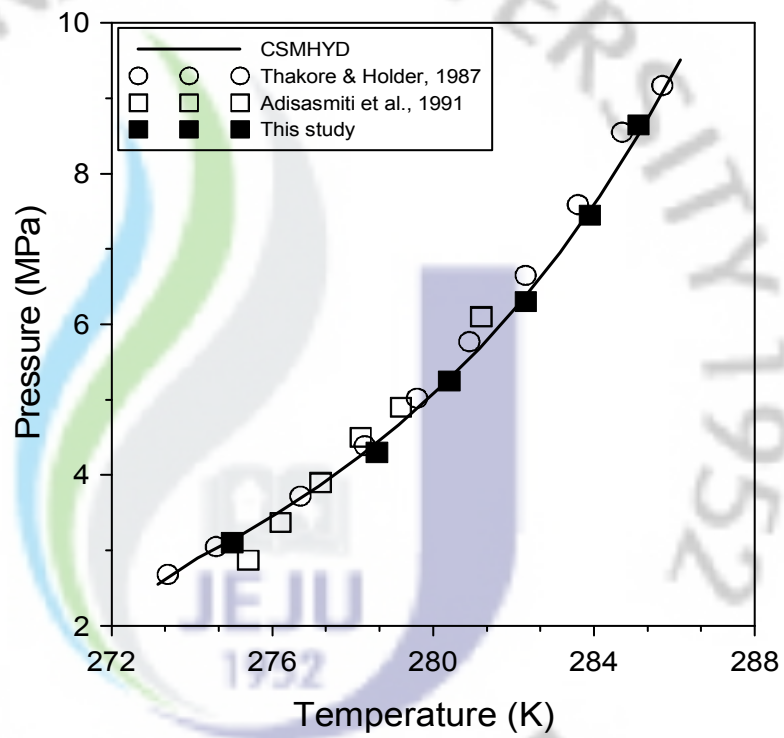


Fig. 26. Phase equilibrium in distilled water

1.2 제올라이트

천연 제올라이트를 증류수에 첨가하여 제조한 제올라이트 혼합유체를 가지고 메탄 하이드레이트 생성실험을 수행할 때, 혼합비율에 따라 유체의 성능이 틀려질 수 있으므로 먼저 몇 %의 혼합비율에서 가장 좋은 효과를 나타내는지 알아볼 필요가 있다. 따라서 본 실험에서는 천연 제올라이트 혼합비율에 따른 최적화 실험을 수행하여 천연 제올라이트 첨가량에 따른 성능을 비교하고, 그 결과를 그림 27에 나타내었다.

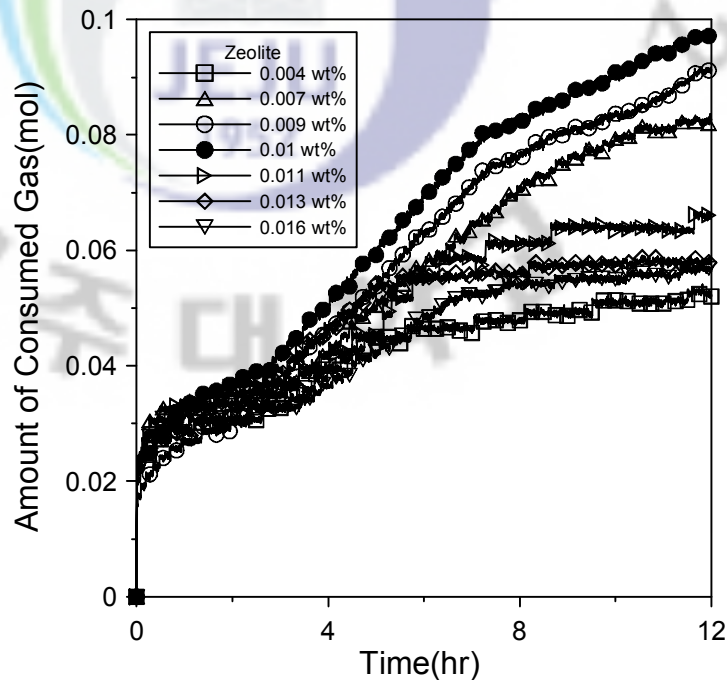


Fig. 27. Comparison of the amount of consumed gas in natural zeolite fluid

그림 27에서 볼 수 있듯이 제올라이트 혼합유체의 최적화 실험에서 천연 제올라이트와 증류수의 혼합비율이 0.004 ~ 0.016 wt% 구간에서 하이드레이트 형성에 필요한 메탄가스 소모량이 계속 증가함을 알 수 있으며, 천연 제올라이트를 0.01 wt%의 비율로 증류수에 첨가한 제올라이트 혼합유체가 가장 효과가 좋음을 알 수 있었다. 그러나 0.011 wt%에서부터는 오히려 메탄가스 소모량이 적어짐을 확인할 수 있는데, 이는 첨가하는 천연 제올라이트의 양이 많아질수록, 제올라이트

트 혼합유체와 메탄가스가 만나는 경계부분에서 빠른 속도로 하이드레이트가 형성되어 얼음막과 같은 하이드레이트 층이 생성되고, 이 하이드레이트 층이 제올라이트 혼합유체와 메탄가스의 결합을 저하시켜 추가적인 하이드레이트의 형성을 방해하기 때문인 것으로 판단된다. 따라서 본 연구에서는 최적화 실험에서 가장 좋은 효과를 나타낸 0.01 wt%의 비율로 혼합한 제올라이트 혼합유체에서 모든 실험을 수행하였다.

제올라이트 혼합유체의 상평형 실험은 반응기에 천연 제올라이트를 0.01 wt%의 비율로 첨가하여 제조한 제올라이트 혼합유체를 150ml 주입하고 3 ~ 8MPa 까지 1MPa 단위로 수행되었으며 총 6개의 평형점을 측정하였고 그 결과를 Table 5에 나타내었다. 또한 증류수의 상평형과 비교하여 그 결과를 그림 28에 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯이 제올라이트 혼합유체의 상평형 곡선이 증류수의 상평형 곡선보다 오른쪽에 위치하기 때문에 동일 온도 또는 동일 압력하에서 하이드레이트 형성실험 수행 시 증류수보다 메탄 하이드레이트 형성에 유리함을 알 수 있다.

Table 4. The result of phase equilibrium in natural zeolite fluid.

No	압력(MPa)	온도(K)
1	3.07	276.3
2	4.13	278.95
3	5.22	281.15
4	6.36	283.05
5	7.52	284.35
6	8.61	285.7

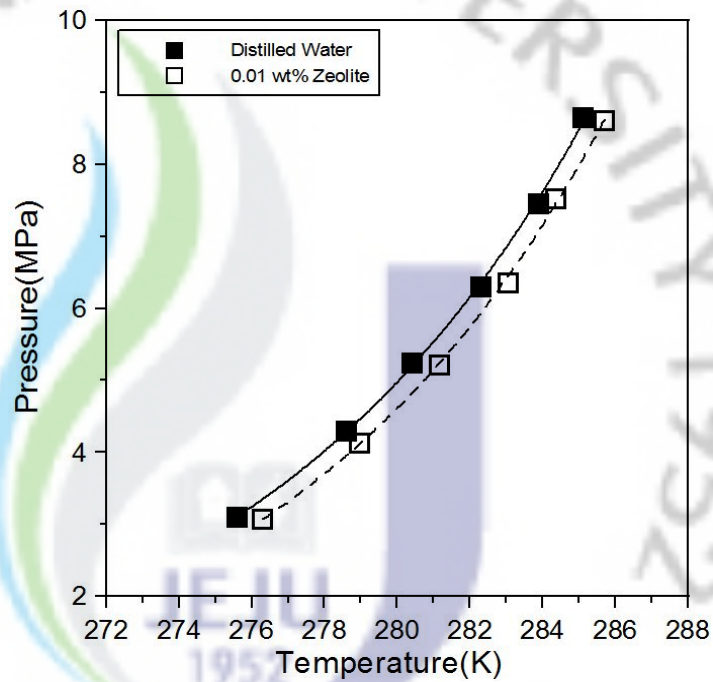


Fig. 28. Phase equilibrium in natural zeolite fluid

2. 생성시간 측정 실험

2.1 증류수

반응기에 증류수 150ml 주입하고 실험온도로 냉각시킨 후 실험압력까지 메탄 가스를 주입하였다. 실험압력에 도달한 후 하이드레이트 생성실험을 수행하여

그림 29의 원안에 표시한 것과 같이 하이드레이트가 최초 생성되는 시간을 시각적으로 관찰하여 그 결과를 과냉도에 따라 그림 30에 표시하였다.

그림에서 알 수 있는바와 같이 과냉도가 작을수록 즉 평형점과 가까울수록 하이드레이트가 생성되는 시간은 길어지며, 과냉도가 커질수록 급격히 줄어드는 것을 알 수 있으며, 하이드레이트 생성시간이 매우 불규칙함을 알 수 있다. 따라서 하이드레이트 생성시간을 예측하는 것은 매우 어려운 일임을 확인할 수 있었다. 또한 하이드레이트를 빨리 제조하려고 할 경우 과냉도를 8K 이상 만들어 주어야 한다는 사실과 과냉도가 증가할수록 하이드레이트 생성시간이 선형적으로 감소함을 알 수 있었다.

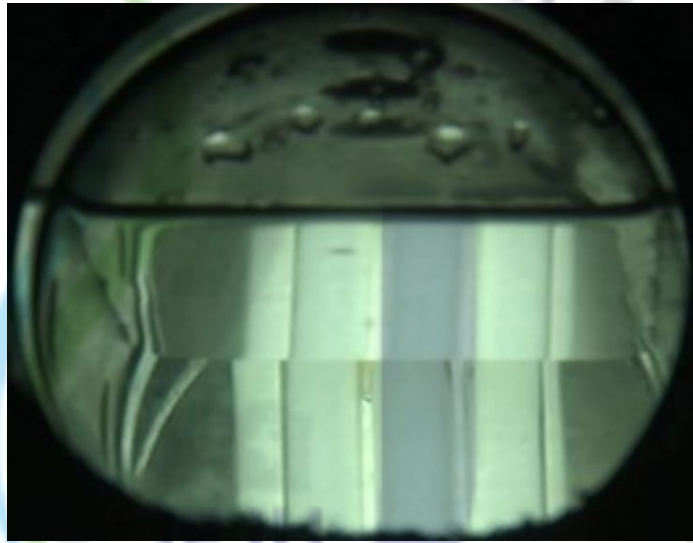


Fig. 29. Photograph of Methane hydrate formation in distilled water

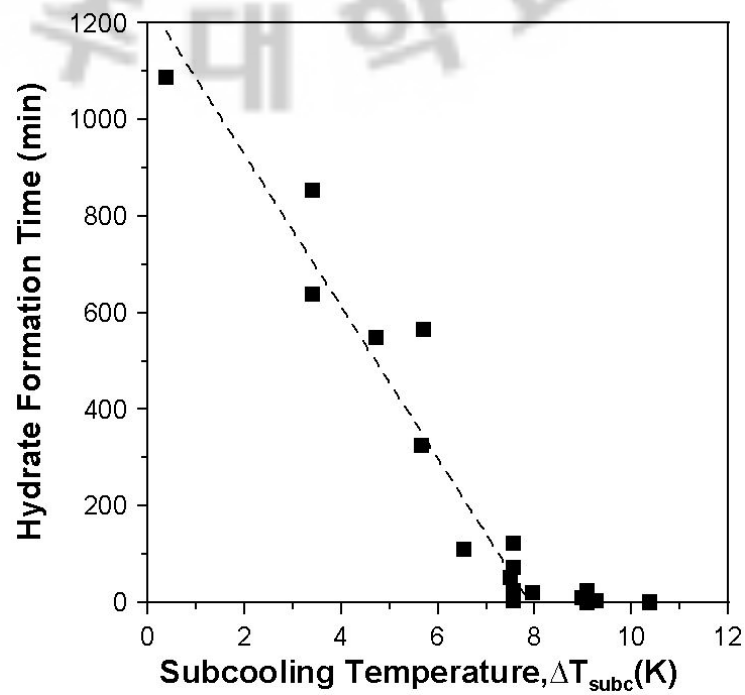


Fig. 30. Methane hydrate formation time in distilled water

2.2 제올라이트

천연 제올라이트의 하이드레이트 생성시간 측정 실험에서는 반응기에 천연 제올라이트 0.01 wt%를 증류수에 첨가한 제올라이트 혼합유체를 150ml 주입하고, 하이드레이트를 생성 실험을 수행하여 그림 31와 같이 하이드레이트가 최초 생성되는 시간을 시각적으로 관찰하였으며, 그 결과를 증류수와 비교하여 그림 32에 나타내었다. 그림을 보면 알 수 있듯이 과냉도가 증가할수록 하이드레이트 생성시간의 격차가 선형적으로 줄어들고 있음을 알 수 있으며, 하이드레이트를 빨리 생성시킬 수 있는 과냉도는 증류수와 제올라이트 혼합유체 모두 8K이상이었다. 하지만 과냉도 6.5K이하에서는 천연 제올라이트를 증류수에 첨가한 제올라이트 혼합유체가 증류수보다 하이드레이트 생성시간이 월등히 빠르다는 것을 알 수 있다. 이는 다공성 물질인 제올라이트가 균질한 나노세공과 강한 극성흡착 특성을 가지고 있어 제올라이트 입자의 나노세공으로 물분자가 들어가 가스분자와 반응하여 일어나는 하이드레이트 형성과정이 각각의 나노세공에서 독립적이고 동시다발적으로 일어날 수 있으며, 이로 인하여 하이드레이트 핵이 발생할 확률이 증가된다고 할 수 있다. 따라서 천연 제올라이트를 첨가한 혼합유체를 이용하여 메탄 하이드레이트를 인공적으로 생성 할 경우 같은 과냉도에서 증류수보다 하이드레이트를 빨리 생성시킬 수 있으므로 메탄 하이드레이트 형성 시 매우 유리한 조건이라고 할 수 있다. 그리고 본 실험결과로부터 과냉도에 따른 하이드레이트 생성시간을 예측할 수 있는 실험식은 다음과 같다.

$$\begin{aligned} T(\text{min}) &= -157.2 \times \Delta T_{\text{subc}} + 1241.5 ; \text{Distilled water} \\ T(\text{min}) &= -54.6 \times \Delta T_{\text{subc}} + 434.5 ; \text{Natural zeolite fluid} \end{aligned} \quad (2)$$

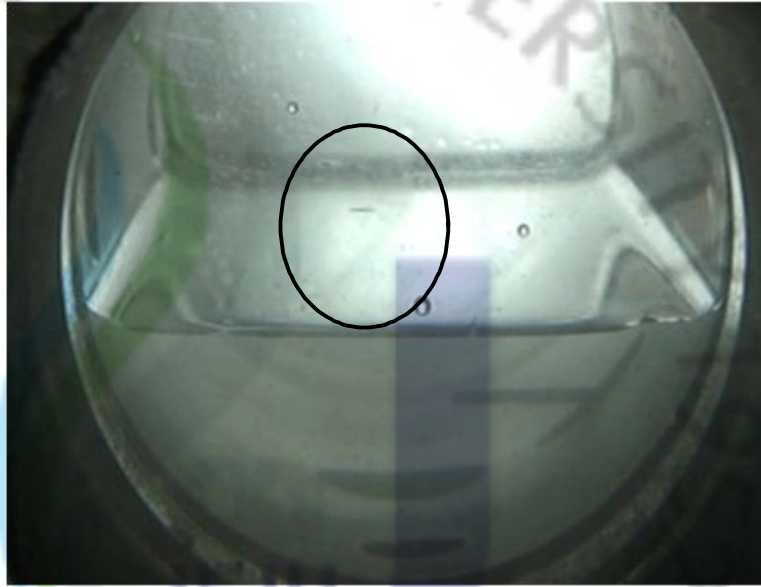


Fig. 31. Photograph of Methane hydrate formation in natural zeolite fluid

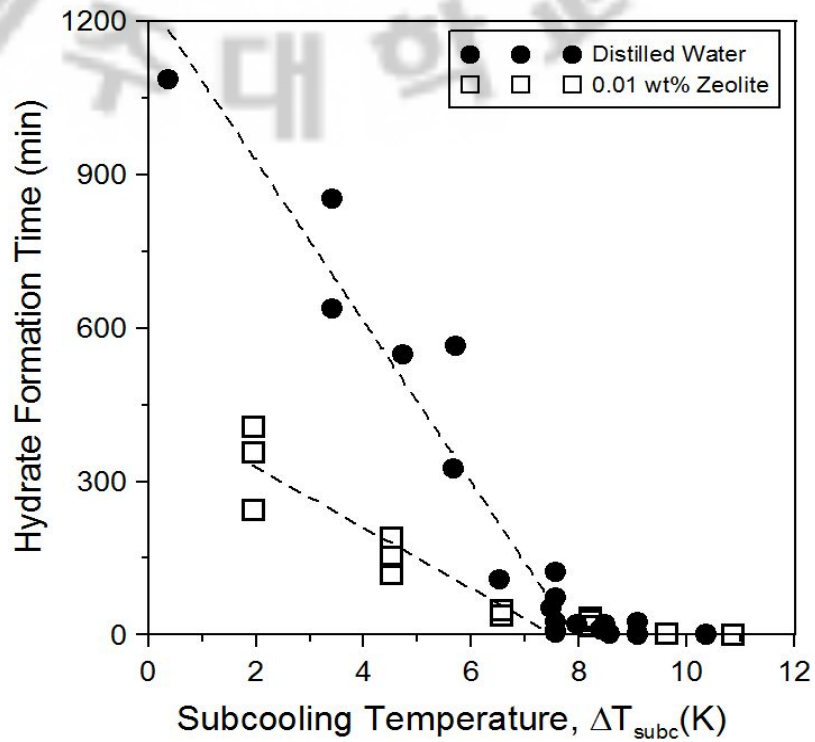


Fig. 32. Methane hydrate formation time in natural zeolite fluid

3. 가스소모량 측정실험

3.1 증류수

증류수의 메탄가스 소모량 측정실험에서는 반응기에 증류수 150ml를 주입하고, 과냉도 0.5K와 9.7K에서 메탄가스를 실험압력까지 주입하여 수행되었으며 실험 종결 시까지 정온·정압을 유지하여 주었다.

그림 33은 과냉도 0.5K, 9.7K에서 증류수의 메탄가스 소모량을 2시간 동안 측정하여 나타낸 그래프이다. 예상한 바와 같이 과냉도가 클수록 메탄가스 소모량이 증가함을 알 수 있다. 메탄가스 소모량의 증가는 하이드레이트의 가스충전(充填)율의 증가를 뜻하므로 과냉도가 높을수록 하이드레이트의 생성속도가 빨라지고, 가스충전(充填)율이 증가하고 과냉도가 낮을수록 생성속도와 가스충전(充填)율이 낮아진다는 것을 알 수 있다.

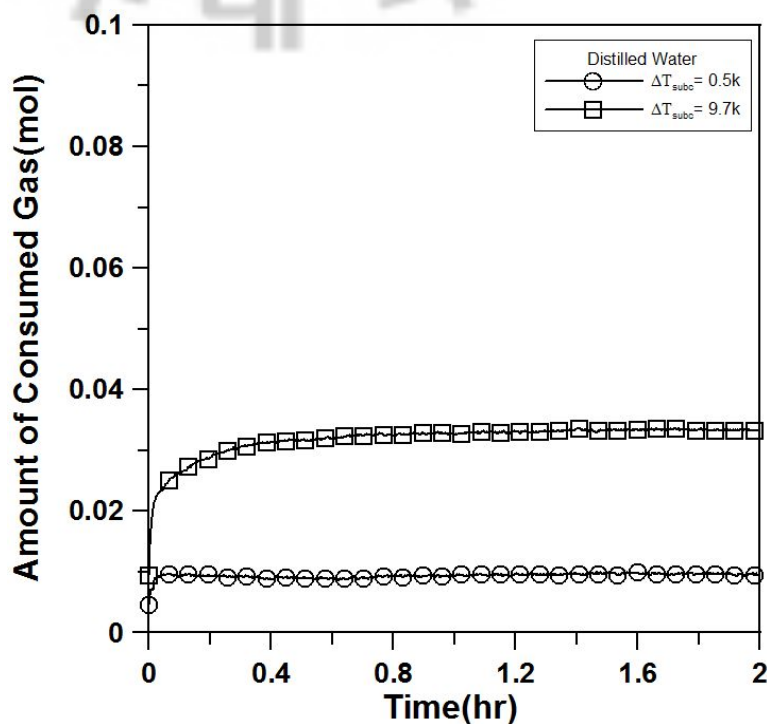


Fig. 33. Amount of consumed gas in distilled water at $\Delta T_{subc}=0.5K, 9.7K$

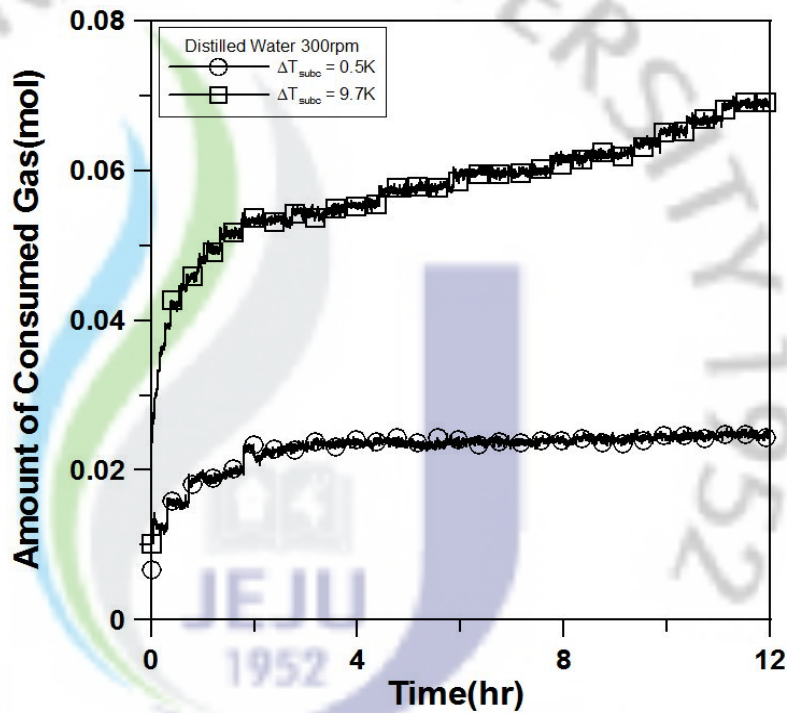


Fig. 34. Amount of consumed gas in distilled water at $\Delta T_{subc}=0.5K$, $9.7K$ and 300 rpm

그림 34는 과냉도 0.5K, 9.7K에서 12시간 동안 교반기를 사용하여 300 RPM에서 교반하여 하이드레이트 생성시 메탄가스 소모량을 측정된 결과이다. 그림에서 볼 수 있듯이 교반기를 사용하여 하이드레이트를 생성시켰을 경우 메탄가스 소모량은 과냉도 0.5K에서는 실험시작 후 약 3시간까지 증가하다가 일정하게 유지되었고, 과냉도 9.7K에서는 계속 증가하는 양상을 보였다.

따라서 하이드레이트 형성시 교반기의 사용 유·무에 따른 메탄가스소모량을 2시간 동안 측정하고, 그 결과를 비교하여 그림 35에 나타내었다. 그림에서 나타난바와 같이 교반기를 사용하였을 경우 메탄가스소모량이 과냉도 0.5K에서는 약 2배, 과냉도 9.7K에서는 약 1.6배 정도 높음을 확인하였고, 교반기를 사용하지 않았을 때 보다 교반기를 사용하였을시 하이드레이트 생성속도도 빨라지고 하이드레이트 가스충전(充填)율도 증가함을 알 수 있다.

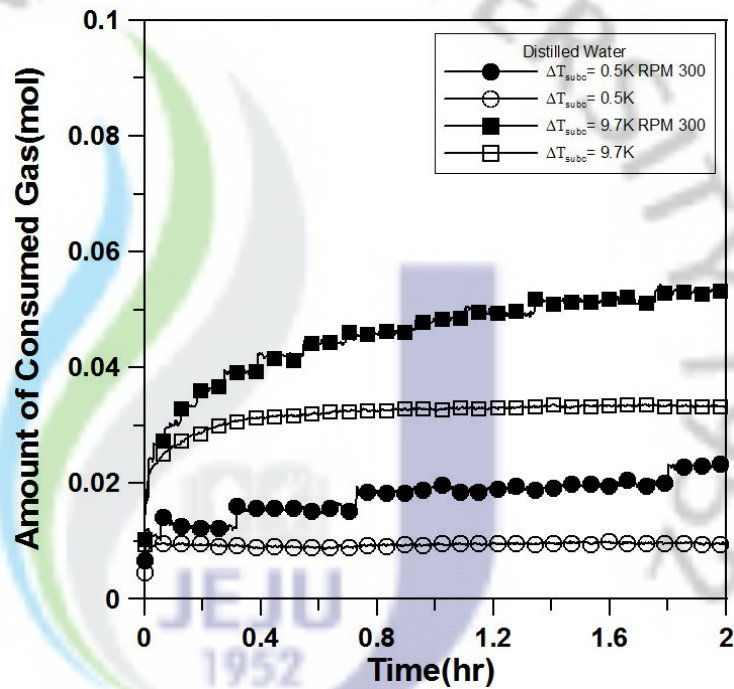


Fig. 35. Comparison of the amount of consumed gas in distilled water at $\Delta T_{subc}=0.5K, 9.7K$

3.2 제올라이트

천연 제올라이트를 증류수에 첨가한 제올라이트 혼합유체의 메탄 하이드레이트 생성 시 메탄가스 소모량 측정실험은 앞선 증류수의 실험결과를 바탕으로 우수한 효과를 보여준 교반기를 사용하여 300rpm으로 교반시키는 방법으로 모든 실험을 수행하였다. 반응기에 150ml의 제올라이트 혼합유체를 주입하여 과냉도 0.5K와 4.3K일 때 하이드레이트 형성 시 필요한 메탄가스 소모량을 비교하여 물수로 나타내었다.

그림 36는 교반기를 사용하여 300 rpm에서 과냉도 0.5K일 때의 증류수와 0.01 wt% 제올라이트 혼합유체의 메탄가스 소모량을 비교하여 물수로 나타낸 그림이다. 그림에서 나타난 것과 같이 같은 과냉도에서 제올라이트 혼합유체가 증류수보다 메탄가스 소모량이 훨씬 높음을 알 수 있다. 또한 실험시작 12시간이

지난 후에는 0.01 wt% 제올라이트 혼합유체에서 하이드레이트 형성 시 필요한 메탄가스 소모량이 증류수보다 약 4배 정도 많음을 알 수 있다. 또한 제올라이트 혼합유체에서 하이드레이트 생성실험을 할 때 하이드레이트 생성속도 및 메탄가스 소모량 측면에서 월등히 효과가 좋음을 알 수 있으며, 약 3시간 후 부터는 제올라이트의 메탄가스 소모량 그래프가 급격하게 증가하며 순수한 물과의 메탄가스 소모량의 차이가 확연히 커짐을 알 수 있다. 이는 천연 제올라이트가 다공성 물질로 높은 비표면적을 갖기 때문에 물분자와 가스분자의 접촉면적을 크게 해주어 하이드레이트 반응율을 증가시켜 주는 것으로 사료된다. 따라서 천연 제올라이트를 첨가하여 인공적으로 하이드레이트 형성 시 높은 충전(充填)율을 갖고, 하이드레이트를 빠르게 생산할 수 있으므로 매우 유리한 조건이라고 판단된다.

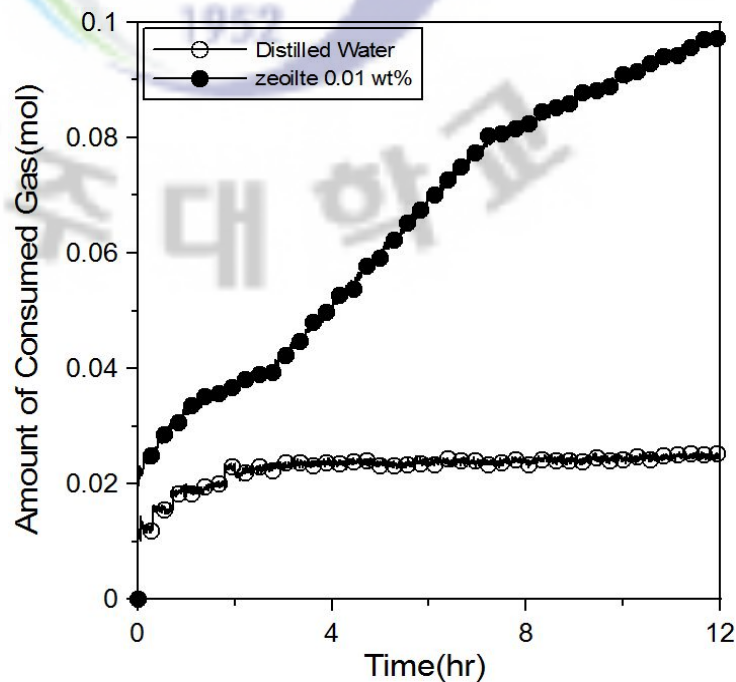


Fig. 36. Comparison of the amount of consumed gas at $\Delta T_{\text{subc}}=0.5\text{K}$ and 300 rpm

그림 37은 교반기를 사용하여 300 rpm에서 과냉도 3.4K일때의 증류수와 0.01 wt% 제올라이트 혼합유체의 메탄가스 소모량을 12시간동안 측정하여 비교하여 나타낸 결과이다. 그림에서 나타난 바와 같이 0.01 wt% 제올라이트 혼합유체는

증류수에서 교반기를 사용하여 300 rpm으로 교반시켰을때 보다 초반에 메탄가스가 급격히 소모됨을 보였고, 메탄가스 소모량 측면에서는 매우 월등한 효과를 나타냄을 확인하였다. 이는 하이드레이트 생성 시 제올라이트 혼합유체를 사용할 경우 생성시간을 단축하고 메탄가스 충전(充填)율을 증가시킬 수 있다는 것을 의미하며, 제올라이트가 하이드레이트 형성시 촉진제 역할을 한다는 것을 뜻한다.

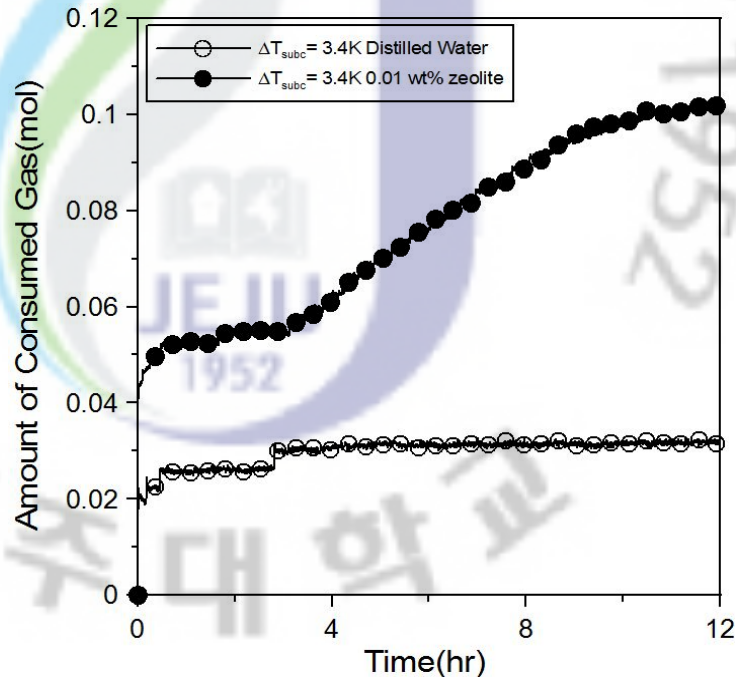


Fig. 37. Comparison of the amount of consumed gas at $\Delta T_{\text{subc}}=3.4\text{K}$ and 300 rpm

위와 같은 실험결과로 증류수와 기존의 하이드레이트 형성 촉진제[B.-H. Cho et al. 2006], [W. Lin et al. 2004]로 알려진 SDS 650ppm, DBS 25ppm을 각각 증류수에 혼합한 유체와 0.01 wt%의 천연 제올라이트를 첨가한 혼합유체에서 교반기를 사용하여 300 rpm, 과냉도 0.5K의 조건에서 12시간 교반시켜 메탄 하이드레이트를 형성시키고 이 때의 메탄가스 소모량을 측정하여 비교하였으며, 그 결과를 그림 38에 나타내었다. 각각의 메탄가스 소모량을 측정비교한 결과 SDS는 순수한 물보다 약 1.2배, DBS는 1.6배, 천연 제올라이트는 4배정도로 0.01 wt%의 천연 제올라이트를 첨가하여 제조한 혼합유체에서 하이드레이트 형성 시 가장 효과가 좋음을 확인하였다. 이는 기존의 하이드레이트 형성 촉진제들보다

천연 제올라이트를 첨가하여 인공적으로 하이드레이트 형성 시 보다 빠른 속도로 하이드레이트를 제조할 수 있으며, 보다 높은 충전(充填)율을 가진 하이드레이트를 제조할 수 있다는 것을 뜻한다. 또한 이 결과로 제올라이트는 하이드레이트 형성의 촉진제로 매우 유용하며 좋은 효과를 나타낸다는 것을 알 수 있다. 따라서 본 연구에서 제시하는 제올라이트가 하이드레이트를 생성하는 새로운 촉진제로 사용될 수 있음을 알 수 있다. 또한 제올라이트 혼합유체는 가스소모량이 계속 증가하는 양상을 보이고 있는데 이는 하이드레이트 형성 시 다공성물질이며 나노세공을 가지고 있는 제올라이트가 하이드레이트 생성 촉진제 역할을 수행한 결과로 사료된다.

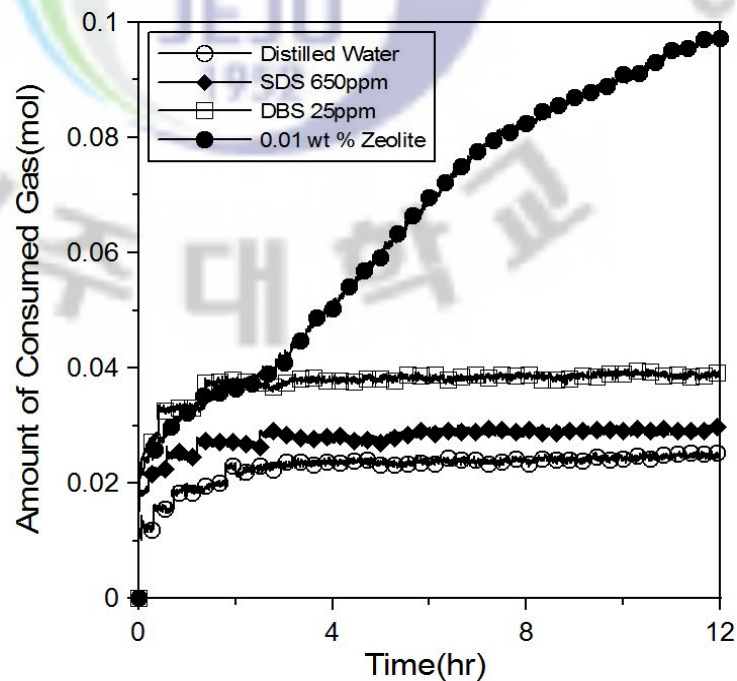


Fig. 38. Comparison of the amount of consumed gas with various additives.

V. 결론

본 연구는 기존의 천연가스를 대체하고, 상대적으로 이산화탄소 배출량이 적으며, 21세기 신 에너지원으로 기대되고 있는 메탄 하이드레이트(Methane hydrate)의 산업적 이용을 위하여 빠른 하이드레이트 형성속도와 가스 충전(充填)율을 통한 경제성 확보를 얻기 위하여 수행되었다.

따라서 본 연구에서는 증류수와 천연 제올라이트를 증류수에 첨가하고, 초음파 분산하여 만든 제올라이트 혼합유체를 메탄가스와 반응시켜 메탄 하이드레이트를 형성실험을 수행하여 비교분석 하였으며 기존에 수행되었던 연구와 본 실험의 결과들을 비교함으로써 본 연구의 실험장치와 실험방법의 타당성을 검증하였고 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 증류수, 제올라이트 혼합유체에서 실험을 수행한 결과 하이드레이트 형성 시 교반기를 사용하였을 때 하이드레이트 형성속도도 빨라지고 하이드레이트 형성 시 필요한 메탄가스소모량도 교반기를 사용하지 않았을 때보다 월등히 증가함을 알 수 있었다.

(2) 과냉도가 작을수록 즉 평형점과 가까울수록 하이드레이트가 생성되는 시간은 길어지며, 과냉도가 커질수록 하이드레이트 생성시간이 급격히 줄어드는 것을 알 수 있었다. 또한 하이드레이트 생성시간이 매우 불규칙함을 알 수 있었다. 따라서 하이드레이트 생성시간을 예측하는 것은 매우 어려운 일임을 확인할 수 있었다.

(3) 증류수에서 하이드레이트를 빨리 제조하려고 할 경우 과냉도를 8K이상 만들어 주어야 한다는 사실과 과냉도가 증가할수록 하이드레이트 생성시간이 선형적으로 감소함을 알 수 있었다.

(4) 천연 제올라이트를 증류수에 첨가한 제올라이트 혼합유체에서 0.004 wt%

~ 0.016 wt% 비율로 최적화 실험을 수행한 결과 0.01wt%의 비율로 천연 제올라이트를 증류수에 첨가한 혼합유체가 가장 효과가 좋음을 확인하였다.

(5) 하이드레이트를 빨리 생성시킬 수 있는 과냉도는 증류수와 제올라이트 혼합유체 모두 8K 이상이였지만 6.5K 이하에서는 제올라이트 혼합유체에서 하이드레이트가 훨씬 빨리 생성됨을 알 수 있었다.

(6) 제올라이트 혼합유체에서 메탄가스소모량 측정 실험을 수행한 결과 0.01 wt% 제올라이트 혼합유체에서 증류수보다 메탄가스소모량이 $\Delta T_{\text{subc}}=0.5\text{K}$ 에서 약 4배 높음을 보였으며, 메탄가스 소모량이 확연히 증가하는 양상을 나타내었다.

(7) 기존의 촉진제로 알려진 SDS, DBS와 제올라이트 혼합유체의 메탄가스 소모량 비교실험을 한 결과 증류수보다 SDS는 1.2배, DBS는 1.6배, 제올라이트 혼합유체는 약 4배로 제올라이트 혼합유체가 가장 효과가 월등함을 확인하였다. 이는 천연 제올라이트가 하이드레이트 형성시 촉진제 역할을 수행한 결과로 사료된다.

참고문헌

B.-H. Cho, Y.-C. Lee Korea, 2006, Observation of natural gas hydrate crystal in initial stage and structure analysis by spectroscopy with water added ionic surfactant, Korea Conference on innovative Science and Technology 2006, Anmyeondo, July 20-22, p.307-311

Chang, D. G., Kim, N. J., Lee, J. Y., and Kim, C. B., 2000, "Simulation of two phase flow in porous media after dissociation of methane hydrate," Proceeding of the KSME 2000 Fall Annual Meeting, pp. 241 ~246.

Hammerschmidt, E. G., 1934, "Formation of gas hydrate in natural gas transmission Lines", Int. Eng. Chem., Vol. 26, pp. 851-855.

H.W. Kroto, J.R Heath, S.C. O'brien, R.F. Curl, R.E. Smalley, 1985, Nature 318, 6042, 1985

Kim, N.J. and Kim, C.B., 2003, Experimental Study on The Structural Characteristics of Gas Hydrates for the Transportation of Natural Gas, Transactions of the KSME B, Vol 29, No2, pp. 251-258.

Kvenvolden, K. A., 1988, "Methane hydrate - a major reservoir of carbon in the shallow geosphere?", Chem. Geol., Vol. 71, pp.41-51.

Kanda, H., 2006, Economics study on natural gas transportation with natural gas hydrate pellets, 23rd world gas conference, Amsterdam.

Kang S.P., Lee, H., 2000, "Recovery of CO² from Flue Gas Using Gas

Hydrate: Thermodynamic Verification Through Phase Equilibrium Measurements", Environ. Sci. Tech., Vol. 34, No. 20, pp.4397-4400

Max, M.D., 2004. Hydrate Desalination or Water Purification, US Patent 6,767, 471.

McMullen, R. K. and Jeffery G. A., 1965, "Polyhedral clathrate hydrate XVI : The structure of ethylene oxide hydrate", J. Chem. Phys., Vol 42, pp. 2725-2732

Mark, T. C. F. and McMullen, R. K., 1965, "Polyhedral clathrate hydrate X : Structure of the double hydrate of tetrahydrofuran and hydrogen sulfide", J. Chem. Phys., Vol. 42, pp. 2275-2732

Okuda, Y., 1996, Exploration research on gas hydrates in Japan, 5th Petroleum exploration and development symposium, pp.62-98.

Ripmeester, J. A., Tse, J. S., Ratcliffe, C. I., and Powell, B. M., 1987, "A new clathrate hydrate structure", Nature, Vol. 325, No. 135, pp. 135-136

Sloan, E. D., 1998, Clathrate hydrates of natural gases, Marcel Dekker, inc., New York, pp. 1-318.

Smith, J. M., Van Ness, H. C. and Abbott, M. M., 2001, Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics (7th ed.), McGraw-Hill, pp. 64-124.

Ulrich H., and Englezos, P., 1996, Measurement of structure H hydrate phase equilibrium and the effect of electrolytes, Fluid Phase Equilibria Vol. 117, pp. 178-185

W. Lin, G.-J. Chen et al., China, 2004, Effect of surfactant on the formation and dissociation kinetic behavior of methane hydrate, Chemical Engineering Science 59 (2004) 4449 - . 4455

Zalba, B., Marin, J.M., Cabeza, L.F., Mehling, H., 2003, "Review on Thermal Energy Storage with Phase Change: Materials, Heat Transfer Analysis and Applications", Appl. Therm. Eng., Vol. 23, No. 3, pp.251-283.

김남진, 2003, "이산화탄소 해양처리 및 천연가스 고체화 수송을 위한 가스 하이드레이트 연구", 인하대학교 공학박사 학위논문

류병재, 서유탉, 강성필, 이훈, 2000, "전해질이 메탄 하이드레이트 평형조건과 안정영역에 미치는 영향", 화학공학, Vol. 38, No. 3, pp. 380-386.

감사의 글

지난 2년의 시간 동안 저를 지켜봐 주신 모든 분들께 감사의 말씀을 드립니다. 이 한편의 논문을 쓰면서 그동안 제가 많은 것을 배웠다고도 생각했지만 아직은 너무나도 부족한게 많이 있다는 것을 깨달았습니다. 다행히 너무도 많은 분들의 관심과 도움으로 인하여 이 작은 논문을 완성할 수 있었습니다. 좁은 지면에 그 분들을 일일이 열거하면서 감사의 마음을 전하지는 못하지만 이 모든 것이 결코 저 혼자만의 힘으로 이룬 것이 아니라는 것임을 고백하지 않을수 없습니다.