

가스 하이드레이트를 이용한 이산화탄소의 심해저장

이 훈^{*,†} · 이철수[†] · 강주명^{**}

고려대학교 화공생명공학과
136-701 서울시 성북구 안암동 5가 1
*한국과학기술원 생명화학공학과
305-701 대전시 유성구 구성동 373-1
**서울대학교 지구환경시스템공학과
151-742 서울시 관악구 신림9동 산 56-1
(2002년 12월 16일 접수, 2003년 1월 10일 채택)

Carbon Dioxide Ocean Sequestration Using Gas Hydrate

Huen Lee^{*,†}, Chul Soo Lee[†] and Joo M. Kang^{**}

Department of Chemical and Biological Engineering, Korea University, 1, Anam-dong 5(o)-ga, Seongbuk-gu, Seoul 136-701, Korea

**Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology,*

373-1, Guseong-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-701, Korea

***School of Civil, Urban and Geo-System Engineering, Seoul National University, San 56-1, Sillim 9(gu)-dong, Gwanak-gu, Seoul 151-742, Korea*

(Received 16 December 2002; accepted 10 January 2003)

요 약

가스 하이드레이트란 고압 저온의 형성 조건에서 저분자량의 가스가 물분자들에 의해 만들어지는 격자 속으로 포집되면서 형성되는 특별한 결정 상태의 화합물을 일컫는 말이다. 가스 하이드레이트에 대한 존재가 알려진 것은 비교적 오래 되었으나, 물과 가스에 의해 형성되어 진다는 점에서 최근 관심이 증가되고 있다. 포집되는 가스의 종류에 따라 다양한 구조의 결정을 형성하는 하이드레이트는 최근 천연가스의 사용과 지구 온난화 가스에 대한 관심이 증가하면서 이들에 대한 활용을 모색하고자 연구가 진행되고 있는 상황이다. 따라서 본고에서는 가스 하이드레이트 활용 분야 중에서 최근 가장 주목받고 있는 분야, 즉 대표적 지구 온난화 가스인 이산화탄소의 심해저장과 관련하여 이산화탄소 하이드레이트에 관한 전반적인 연구 동향을 소개하도록 한다.

Abstract – Gas hydrate is a special kind of inclusion compound that can be formed by capturing gas molecules to water lattice in high pressure and low temperature conditions. The hydrate crystal structures were different depending on a kind of guest molecules. Recently, gas hydrates have attracted the attention of many investigators from all areas of natural gas production and environmental science from a fact that this compound could be formed from only host water and guest gas molecules. The most attractive application of hydrates is to dispose of carbon dioxide in the form of solid hydrates in the ocean to reduce atmospheric carbon dioxide concentration and mitigate global warming. Therefore, this paper summarized present research works concerning the carbon dioxide hydrate and suggested the connection between these results and the strategies for carbon dioxide sequestration. In addition, general topics and research trends related to carbon dioxide hydrate are presented with focusing on carbon dioxide ocean sequestration to resolve the global warming problems.

Key words: Carbon Dioxide, Gas Hydrate, Ocean Sequestration, Global Warming

1. 서 론

21세기에는 에너지 사용의 증가로 인한 지속적인 이산화탄소의 배출과 대기 중 이산화탄소 농도 증가가 예상되고 있다. 에너지의 생산과 사용, 그리고 배출되는 이산화탄소에 대한 관리가 고려되지 않는다면, 1997

년 연간 7.4 GtC(million tons of carbon)에 달했던 이산화탄소의 배출량은 2100년에는 26 GtC/year에 이를 것으로 예상되고 있다[1]. 이산화탄소의 증가가 기후에 어떠한 영향을 미칠지는 아직 확실히 예측되고 있지 않지만, 많은 과학자들은 공통적으로 매우 심각한 수준의 온난화 문제가 초래될 것이라는 데 이의를 달지 않고 있다.

이를 극복하기 위한 일환으로 주요 에너지원인 화석연료를 좀더 효율적으로 사용한다거나, 태양열, 원자력 등 이산화탄소 배출이 거의 없는 새로운 에너지원을 개발하고자 하는 노력이 이루어지고 있다. 그러나,

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: hlee@mail.kaist.ac.kr

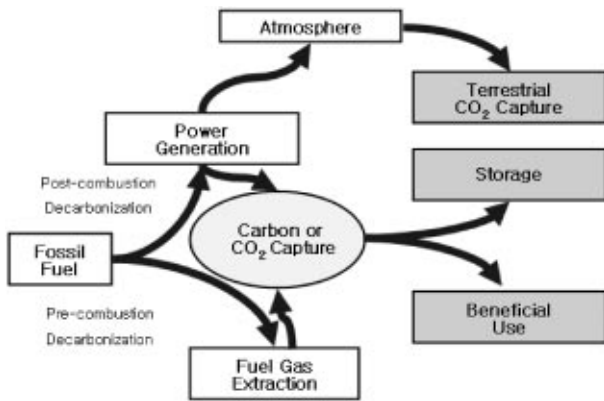


Fig. 1. Schematic diagram of carbon sequestration[2].

증가하는 이산화탄소 배출에 대한 가장 직접적인 해결책은 전체 에너지 계에서 방출되는 이산화탄소를 분리하고 완전히 격리시켜 저장하는 것(CO₂ sequestration)이라고 할 수 있다. 화석 연료로부터 발생하는 이산화탄소가 포집되고 저장되기까지의 과정을 보여주는 개념도를 Fig. 1에 도식적으로 나타내었다. 대규모로 저장 처리하는 이산화탄소 격리의 중요성은 다른 무엇보다 이 방법이 단기간에 탄소 사이클(carbon cycle)의 균형을 맞추어 줄 수 있는 유일한 방안이기 때문이다. 자연의 탄소 사이클은 장기적으로는 균형상태에 있지만, 단기적으로는 매우 유동적이다. 산업혁명 이전까지는 이산화탄소를 방출하는 자연 작용(natural process)이 가속되어지면 그에 따라 이산화탄소를 분리, 저장시킬 수 있는 작용 또한 가속되는 메커니즘이 지속됨으로써 탄소 사이클에서의 균형이 이루어져 왔다. 그러나 현재의 이산화탄소 증가는 인위적인 자원의 개발과 화석 연료의 대량 사용에 의해 야기된 것이므로, 자연 작용에 의한 탄소 사이클의 균형은 기대하기 힘든 상태이다. 따라서, 새로운 격리 저장 기술을 개발하고, 기존의 분리 전환기술을 혁신적으로 발전시키는 것이 대기 중의 이산화탄소를 감소시키면서 사이클에 균형을 줄 수 있는 최중적 선택이라 할 수 있다[3].

최근 들어 미국, 일본, 캐나다 등 선진국을 중심으로 급속히 여러 이산화탄소 격리 방법들에 대한 연구가 국가주도체제로 매우 활발히 수행되고 있다. 제시되는 방법들 중 해양 격리(ocean sequestration)가 가장 현실성이 있다는 판단 하에 특히 많은 연구투자가 집중되고 있는 실정이다. IEA(international energy agency)의 온실 가스 R&D 프로그램(Greenhouse Gas R&D Programme)에서는 이산화탄소를 안정적으로 저장할 수 있는 잠재적 매체로서 바다와 대수층(aquifers), 폐가스전(depleted gas well), 폐유전(depleted oil well)을 제시하였다 [4]. 이들 각 매체가 갖는 이산화탄소 저장 능력을 Table 1에 나타내었고 해양이 가장 높다는 것을 확인할 수 있다. 해양은 육지에서 방출되는 이산화탄소를 흡수하는 기능도 수행하고 있음을 다시금 주목할 필요가 있다. 이산화탄소를 흡수하는 두 가지 메커니즘은 이산화탄소의 용해에 의한 용해 펌프(solubility pump)와 바다 생물의 이산화탄소 흡수에 의한 생물학적 펌프(biological pump)이며, 이러한 과정에 의하여 이산화탄소가 해양으로 흡수되는 속도는 약 $2.0 \pm 0.8 \text{ GtC/년}$ 이 된다. 이 속도대로라면 1,000년 후에야 현재 이산화탄소 배출량의 90% 가량이 해양으로 이전

될 것으로 예측된다. 대기로부터 해양으로 이산화탄소가 흡수되는 속도와 마찬가지로 심해로 흡수된 이산화탄소가 다시 대기 중으로 방출되는 속도 또한 매우 느리다. 다시 말해, 지면에 흡수된 이산화탄소는 약 8년 정도 지난 후에 다시 대기로 방출되는데 반해, 심해로 흡수된 이산화탄소가 다시 대기 중으로 방출되기까지는 1,000년이라는 긴 기간이 요구된다는 것이다. 이렇게 해양이 이산화탄소를 흡수하고 1,000년이라는 긴 시간동안 저장해주는 자연 작용으로부터 해양 격리의 개념이 출발하였다. 즉, 이산화탄소를 심해에 직접 주입(direct injection) 해줌으로써, 대기 중 이산화탄소가 심해로 흡수되어지는 자연 작용의 속도를 증가시켜 주는 것이 해양 격리의 개념인 것이다. 이산화탄소의 직접 주입법은 농축된 이산화탄소 흐름(stream)을 변온층 밑 즉, 수심 1,000 m 이상의 심해에 주입하는 것을 기본 방법으로 하고 있지만, 아직까지 상용화된 기술은 개발되어 있지 않은 상태이다[5]. 그 이유는 이산화탄소가 해저에 주입되는 과정에서 해수와 반응해 하이드레이트라는 고체상태의 함유화합물(inclusion compound)을 생성한다는 자연발생적인 반응 현상이 나타났기 때문이다. 이러한 하이드레이트 생성은 이산화탄소가 심해저에서 존재하게 될 경우에 안정성을 높여줄 뿐 아니라 해양이나 해저 주변의 생태계에도 영향을 최소화시킬 수 있는 수단으로서 활용이 될 수 있으므로 현재 그 중요성이 크게 부각되고 있다. 따라서 본 고에서는 이산화탄소가 물과 반응하여 생성되는 하이드레이트의 특성을 다양한 측면에서 살펴보고자 한다. 첫째로 하이드레이트의 생성 및 해리 조건을 제시하여 주는 상평형과 속도와 관련된 그 동안의 연구를 분석하고 앞으로 해결하여야 할 문제점들을 살펴보고자 한다. 둘째로 또한 상평형과 생성 속도에 큰 영향을 미치는 하이드레이트의 구조를 회절법과 분광법을 이용해 규명하는 방법의 제한성과 대응 방안도 아울러 제시하고자 한다. 마지막으로 지금까지 연구된 결과를 바탕으로 이산화탄소를 발전소의 배기가스로부터 분리해 바다에 주입하는 과정 전체에 대한 기술적 문제점들을 제시하고, 이를 극복하기 위한 앞으로의 연구방향을 제안하고자한다.

2. 심해저 이산화탄소 하이드레이트 생성현상

2-1. 하이드레이트의 정의와 구조

하이드레이트란, 크리스레이트 하이드레이트(clathrate hydrate)의 한 종류로 온도가 낮고 압력이 높은 상태에서 저분자량의 가스나 액체가 물과 화학적 결합이 아니라, 구조적 엉킴과 유사한 물리적 결합에 의해 고체 상태의 결정으로 존재하는 화합물을 말한다. 가스 하이드레이트는 수소결합으로 고체상 격자(hydrogen-bonded solid lattice)를 이루는 주

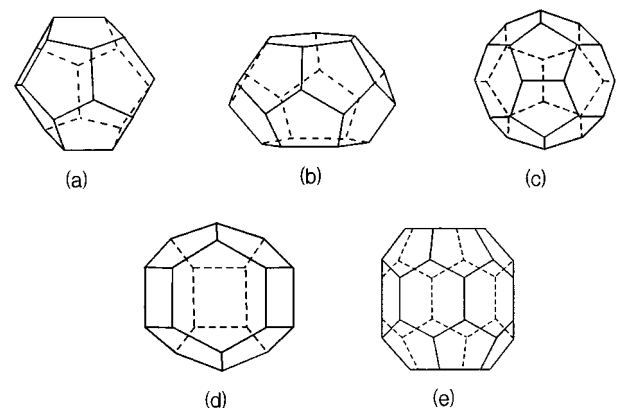


Fig. 2. The cavities in gas clathrate hydrate[6, 8] (a) Pentagonal Dodecahedron(5^{12}), (b) Tetrakaidecahedron($5^{12}6^2$), (c) Hexakaidecahedron($5^{12}6^4$), (d) Irregular Dodecahedron($4^55^66^3$), (e) Icosahedron($5^{12}6^8$).

Table 1. Storage capacity for storage options [4]

Storage options	Storage capacity (GtC)
Ocean	$1,400-2 \times 10^7$
Aquifers	87-2,700
Depleted gas reservoir	140-310
Depleted oil reservoir	40-190

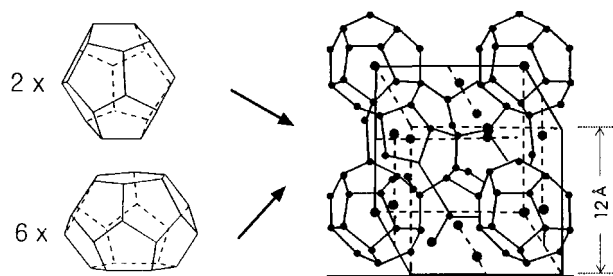


Fig. 3. Crystalline lattice of gas hydrate, Structure-I[6].

체분자(host molecule)인 물과 이 안에 포집되어 들어가는 객체분자(guest molecule) 두 성분으로 구성된다[6]. 이러한 가스 하이드레이트는 외형상 얼음과 비슷하게 보이나, 결정구조상으로 얼음은 육방체이고 가스 하이드레이트는 입방체이다. 특히 가스 하이드레이트의 결정구조(crystal structure)는 수소 결합형태로 물분자(hydrogen-bonded water molecule)에 의하여 형성된 다면체(polyhedra)의 동공(cavity)으로 구성되어 있다. 동공은 Jeffrey[7]에 의해 제안된 명명법에 의해 $n_i^{m_i}$ 로 표기되며, 현재까지 알려진 동공의 유형에는 5^{12} , $5^{12}6^2$, $5^{12}6^4$, $5^{12}6^8$, $4^35^66^3$ 이 있다(Fig. 2). 예를 들자면 $5^{12}6^2$ 는 12개의 5각면(pentagonal face)과 2개의 6각면(hexagonal face)으로 구성된 14면체의 동공을 의미한다. 하이드레이트 결정 구조는 크게 구조-I, 구조-II 및 구조-H로 분류되는데 이는 포획되는 가스 즉, 객체분자의 크기에 의해 결정된다. 분자의 직경을 동공의 직경으로 나눈 값(R =molecular diameter/cavity diameter)이 1보다 클 경우 객체분자는 왜곡(distortion)되지 않는 한 동공에 들어가지 못하며, 이 값이 0.76 보다 작은 경우에는 분자의 흡인력(attractive force)이 동공의 안정성(stability)을 제공하지 못한다.

하이드레이트 구조-I은 1965년 McMullen과 Jeffrey[8]에 의한 X-선 회절분석(X-ray diffraction: XRD) 연구에 의하여 밝혀졌으며, 이 연구에서는 산화 에틸렌(ethylene oxide)이 이용되었다. 구조-I은 46개의 물 분자가 2개의 5^{12} 동공과 6개의 $5^{12}6^2$ 동공을 갖는 입방체(cubic)의 결정 형태를 구성하며, 격자(lattice)의 직경은 12Å이다(Fig. 3). 메탄, 에탄, 이산화탄소(carbon dioxide) 및 황화수소(hydrogen sulfide)가 단순 하이드레이트(simple hydrate)로 구조-I을 형성한다. 하이드레이트 구조-II는 1965년 Mark와 McMullen[9]에 의한 XRD 연구에 의하여 밝혀졌으며, 이 연구를 위해 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran)/황화수소가 사용되었다. 구조-II는 136개의 물 분자가 16개의 5^{12} 동공과 8개의 $5^{12}6^4$ 동공을 갖는 결정 형태를 구성한다(Table 2). 격자는 다이아몬드(diamond) 형태를 보이며, 크기는 17.3 Å이다(Fig. 4). 0.76에서 1까지의 R 값을 갖는 아르곤(argon), 크립톤(krypton), 질소(hydrogen), 산소(oxygen), 질소(nitrogen), 프로판 및 이소-부탄(iso-butane) 등의 객체분자들이 단순 하이드레이트로 구조-II를 형성한다. 트리메틸렌 옥사이드(trimethylene oxide), 사이클로프로판(cyclopropane) 및 황화 에틸렌(ethylene sulfide)

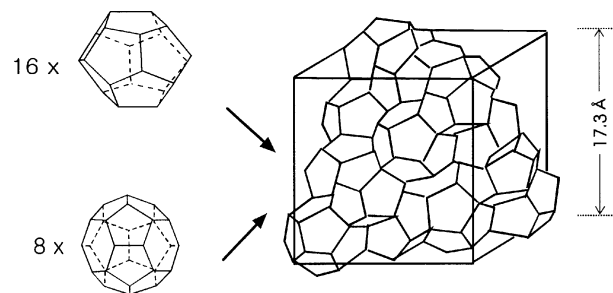


Fig. 4. Crystalline lattice of gas hydrate, Structure-II[6].

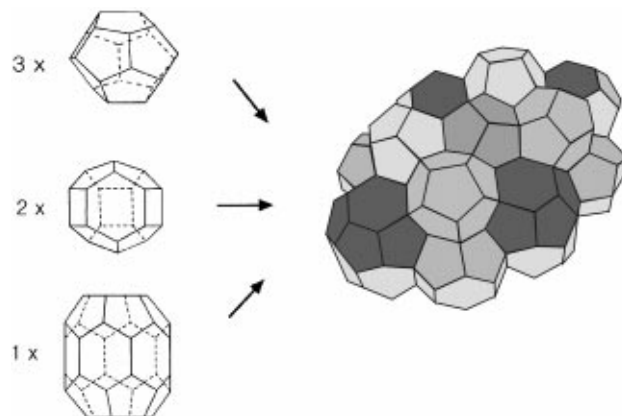


Fig. 5. Crystalline lattice of gas hydrate, Structure-H[6, 13].

은 하이드레이트가 형성되는 온도와 압력 조건에 따라 구조-I의 $5^{12}6^2$ 동공과 구조-II의 $5^{12}6^4$ 동공 중 하나를 채우게 된다[6, 10]. 더욱이, 이들의 구조 변화는 하이드레이트가 형성될 때의 온도와 압력에 의해 좌우됨을 유념하여야 한다. 일반적으로 노르말-부탄(n-butane)보다 큰 분자들은 가스 하이드레이트를 생성하지 못한다고 알려져 왔다. 그러나 1987년 Ripmeester 등[11]은 핵자기 공명 분광법(NMR spectroscopy)이나 X-선 회절 분말분석(X-ray powder diffraction) 등의 연구에 의하여 구조-H의 존재를 밝혀냈고, 1996년에는 Udachin과 Lipkowski[12]에 의하여 단결정(single crystal)의 회절분석 자료가 획득되었다. 34개의 물 분자가 3개의 5^{12} 동공, 2개의 $4^35^66^3$ 동공과 1개의 $5^{12}6^8$ 동공을 갖는 결정 형태를 구성하는 구조-H는 육방체(hexagonal)의 결정 형태를 가지고 있으며, 기본적인 동공인 5^{12} 은 결합층(connecting layer)을 형성하기 위하여 면을 공유한다(Fig. 5). 구조-H가 안정화되기 위하여서는 크기가 다른 두 종류의 객체분자가 요구된다[6]. 즉, 메탄 및 황화수소와 같은 작은 분자들은 작은 동공(5^{12} , $4^35^66^3$)에 들어가며, 7.4 보다 큰 네오헥산(neohexane)과 같은 분자들은 큰 동공($5^{12}6^8$)에 포집되어 전체적인 결정구조가 안정화된다.

Table 2. Hydrate crystal structures[6, 8, 10, 11, 13].

Hydrate crystal structure	I		II		H		
Cavity	small	large	small	large	small	small	large
Description	5^{12}	$5^{12}6^2$	5^{12}	$5^{12}6^4$	5^{12}	$4^35^66^3$	$5^{12}6^8$
No. of cavities/unit cell	2	6	16	8	3	2	1
Average cavity radius(Å)	3.95	4.33	3.91	4.73	3.91 ^c	4.06 ^c	5.71 ^c
Variation in radius ^a (%)	3.4	14.4	5.5	1.73	not available		
Coordination number ^b	20	24	20	28	20	20	36

^aVariation in distance of oxygen atoms from center of cage

^bNumber of oxygens at the periphery of each cavity

^cEstimates of structure H cavities from geometric models

2-2. 심해저상에서 이산화탄소 삼거등 현상

심해에 주입된 이산화탄소가 해수와 결합하여 형성된 이산화탄소 하이드레이트가 안정되게 존재할 영역은 기본적으로 상평형을 이해함으로써 파악될 수 있다. 그 동안 하이드레이트 상평형은 주로 기상(하이드레이트)-기상(이산화탄소)-액상(물)의 3상이 공존하는 계에 대해 집중적으로 많은 관련 연구가 이루어져왔으며 이에 대한 예측 모델도 많은 연구자들에 의해 수행되어왔다[6, 14]. 그러나 심해에서 일어나는 상평형은 이보다 훨씬 복잡하며 또한 영향을 미치는 주요인자로 해양에 용해되어 있는 염화나트륨을 비롯한 여러 종류의 전해질, 해저의 다공성 점토, 이산화탄소 존재로 인한 해양의 pH 변화등이 있으며 일차적으로 이들 각각 인자들을 고려한 매우 심층적인 연구자료가 요구된다. 특히, 심해 내에서는 가스상이 존재하지 않음으로 고체의 하이드레이트상과 바닷물로 이루어진 액상만이 실제 평형을 좌우하게 된다. 심해라는 어려운 조건에서 나타나는 상평형 자료를 획득하기 위하여 유사 환경을 만들어 직접 실험적으로 측정하거나 열역학적 모델을 이용하는 방법들이 등장하고 있는 실정이다.

2-2-1. 열역학적 모델

하이드레이트상을 포함하는 다양한 상평형 계산에는 각 상에서 성분의 플게시티나 화학퍼텐셜이 같아야 한다는 일반적 열역학적 원리가 적용된다. 하이드레이트가 고압에서 안정하므로 액상의 플게시티를 계산하기 위해서는 활동도계수 모델이 적합하지 않고 상태방정식을 이용하여 하마 또한 하이드레이트상의 플게시티를 계산하는 적합한 방법이 있어야 한다. 그 동안 하이드레이트상을 포함하는 계의 상평형을 계산하기 위한 열역학적 모델이 많은 연구자들에 의해 유도되고 개선되었으며 관련된 많은 결과가 문헌에 발표되었다. 이들 계산에서 하이드레이트상의 플게시티는 좁아지므로 근거해서 통계열역학적으로 유도된 van der Waals와 Platteeuw[15] 모델이 이용되고 있고, 이 모델은 실험 데이터가 보고된 이성분 및 삼성분계의 하이드레이트 상평형 계산에서 어느 정도 만족할만한 방법으로 확인되었다. 이후 Mackoy와 Sinanoglu[16]는 Kihara potential이 Lennard-Jones Potential 보다 평형압력 예측에 더 좋은 결과를 보여준다고 보고하였다. Parrish와 Prausnitz[17]는 다성분 하이드레이트 시스템의 상평형을 예측하는 일반화된 계산법을 발표하였으며 빈 하이드레이트의 열역학적 물성의 새로운 값들을 계산하였다. Holder 등[18]은 기존 방법들의 취약점을 개선한 모델을 제시하였다. 이제까지 개발된 모델들의 유도과정에서 공통적으로 사용한 5가지 가정은 아래와 같다.

- (1) 한 개의 동공은 한 분자 이상을 포집할 수 없다.
- (2) 객체 분자와 물분자의 상호작용(interaction)은 pair potential function으로 나타낼 수 있고 각 동공은 완전 구형으로 가정한다.
- (3) 객체 분자는 동공 내에서 자유롭게 회전할 수 있다.
- (4) 다른 동공에 포집된 객체 분자들 사이에는 서로 상호작용이 존재하지 않는다.
- (5) 객체 분자는 하이드레이트 격자를 왜곡시키지 않는다.

하이드레이트를 포함하는 상평형에서 기상 또는 액상의 플게시티(fugacity)는 상태방정식을 이용하여 계산된다.

$$f_i^V = y_i \phi_i^V P$$

$$f_i^L = x_i \phi_i^L P$$

여기서 y_i , x_i , ϕ_i 는 각각 기상조성, 액상조성, 기상 플게시티 계수이다.

Sloan[6]은 플게시티 계수의 계산을 위해서 Soave-Redlich-Kowong (SRK)[19] 상태방정식을 단순한 혼합규칙과 함께 사용하였다. SRK식은 Huron-Vidal 혼합규칙[20] 또는 Dahl과 Michelsen[21]에 의해 개선된 Huron-Vidal 제2 혼합규칙(MHV2) 등과도 함께 사용되었다[22]. 한

편, 물분자의 회합특성을 고려한 계산방법도 적용되었다. Yang 등[23]은 회합하는 유체에 대한 격자상태방정식을 이용해서 하이드레이트상을 포함하는 다양한 상평형을 계산하였다.

이들 방법에서 하이드레이트상 내에 있는 물의 플게시티는 다음에 주어진 van der Waals-Platteeuw 모델에 의해 계산된다[15].

$$f_w^H = f_w^{MT} \exp \left[- \sum_{m=1}^k v_m \ln \left(1 + \sum_{j=1}^{N_c} C_{mj} f_j \right) \right]$$

위의 식에서 f_w^{MT} 는 가상적인 빈 하이드레이트 격자 내에 존재하는 물에 대한 플게시티를 의미하며, C_{mj} 는 Langmuir 상수, v_m 은 하이드레이트 격자 내에 존재하는 하나의 물분자당 동공의 수, N_c 는 객체의 수, k 는 하이드레이트 격자 내의 격자종류의 수, f_j 는 기상에 존재하는 객체성분의 플게시티를 각각 의미한다. 가상적인 형태인 빈 하이드레이트 내의 물의 플게시티는 물의 녹는점 이상에서는 다음과 같이 주어진다.

$$f_w^{MT} = f_w^L \exp \left(\frac{\Delta \mu_w^{MT-L}}{RT} \right)$$

여기서 $\Delta \mu_w^{MT-L} = \mu_w^{MT} - \mu_w^L$ 이고 μ_w^{MT} 와 μ_w^L 은 각각 빈 하이드레이트상과 액상에서의 물의 화학 퍼텐셜(chemical potential)이다.

Langmuir 상수는 하이드레이트 동공 내에서 주체분자인 물과 객체분자 사이의 상호작용을 고려한 것이며, 구형모델을 가정한 Kihara potential을 함수로써 사용한다. 이 함수는 하이드레이트의 해리 압력을 계산하는데 있어서 Lennard-Jones potential 보다 더 좋은 결과를 보인다고 보고되었다. Langmuir 상수는 다음의 식으로 주어진다.

$$C_{mj} = \frac{4\pi}{kT} \int_0^{R-a} \exp \left[- \frac{\omega(r)}{kT} \right] r^2 dr$$

여기서 T 는 절대온도, k 는 볼츠만상수, $\omega(r)$ 은 구형 대칭포텐셜, 그리고 r 은 동공의 중심으로부터의 반경을 의미한다.

Mckoy와 Sinanoglu[16]는 셀 내에서 객체분자와 주체분자 사이의 Kihara spherical core pair interaction을 정리하였다. 여기서 $\omega(r)$ 은 다음과 같이 표현된다.

$$\omega(r) = 2z\epsilon \left[\frac{\sigma^{12}}{R^{12}} \left(\delta^{10} + \frac{a}{R} \delta^{11} \right) - \frac{\sigma^6}{R^6} \left(\delta^4 + \frac{a}{R} \delta^5 \right) \right]$$

$$\delta^N = \frac{1}{N} \left[\left(1 - \frac{r}{R} - \frac{a}{R} \right)^{-N} - \left(1 + \frac{r}{R} - \frac{a}{R} \right)^{-N} \right]$$

위 식에서 N 은 4, 5, 10, 11의 값을 가지며, z 는 coordination number, R 은 동공의 반경이다.

Kihara hard core parameter a 는 문헌값으로 주어지며, 반면에 Kihara energy parameter ϵ 와 Kihara size parameter σ 는 van der Waals와 Platteeuw의 식과 함께 상평형 실험 결과를 최적화하여 얻어진다.

2-2-2. 3상 평형 실험

이산화탄소 하이드레이트의 상평형은 순수한 이산화탄소+물 계뿐만 아니라 심해 조건을 고려하여 여러 종류의 전해질이 첨가된 시스템에 대해서도 많은 연구가 이루어졌다. Englezos[24]는 NaCl 수용액 내에서의 이산화탄소 하이드레이트의 평형 압력을 예측하였고, 그 결과 실험치와의 오차가 7.2% 정도라고 발표하였다. Englezos와 Hall[25]은 순수한 물과 고분자용액 그리고 전해질 용액 내에서의 이산화탄소 하이드레이트의 평형조건을 측정하였다. 그 결과 전해질이 평형 조건에 저해제(inhibitor)로 작용한다고 보고하였다. Dholabhai 등[26, 27]은 NaCl, KCl, CaCl₂와 그 혼합물 수용액에서의 이산화탄소 하이드레이트의 삼상평형을 259-281 K, 0.9-4.1 MPa에서 측정하였고 전해질과 메탄을 수용액에서의 이산화탄소 하이드레이트의 삼상평형에 관한 연구결과를 발표하였다. Kang 등[28]은 MgCl₂가 포함된 수용액에서의 이산화탄소 하이드

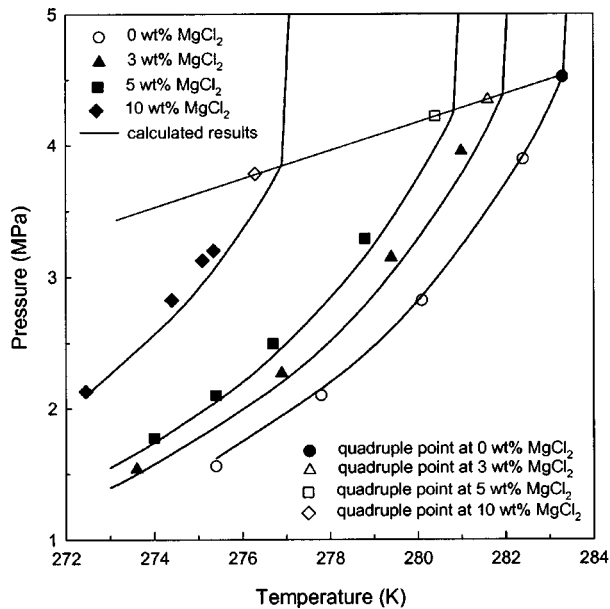


Fig. 6. Hydrate phase equilibria of $\text{CO}_2+\text{H}_2\text{O}+\text{MgCl}_2$ systems[28].

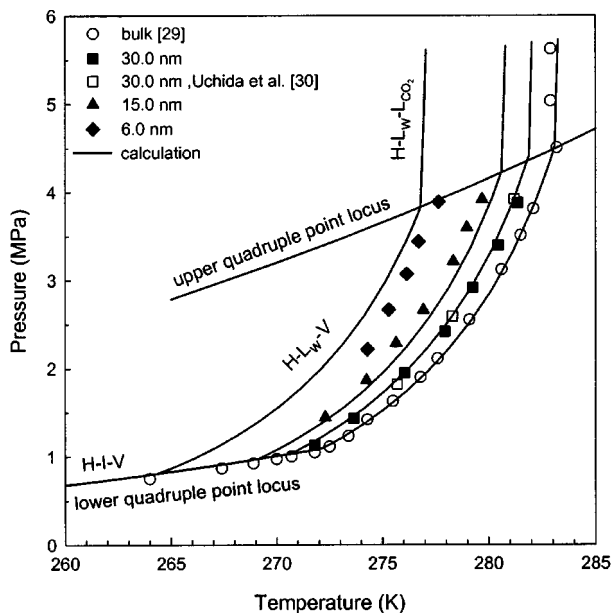


Fig. 7. Hydrate phase equilibria of CO_2 +water mixtures in silica gel pores[31].

레이트의 평형조건을 실험적으로 결정하였다(Fig. 6). MgCl_2 의 농도가 증가함에 따라 지해 효과가 증가함을 보였고 열역학적 모델링 결과와 잘 일치함을 보여주었다. 이상의 결과에서 심해에 용해된 전해질의 이온이 하이드레이트 격자 구조를 형성하는데 상당한 지해 효과가 있음을 확인할 수 있었다. 최근에는 심해저 퇴적층의 영향을 고려하여 다공성 매질내에서의 이산화탄소 하이드레이트의 안정영역을 파악하기 위한 연구가 이루어지고 있다. Fig. 7에서 볼 수 있듯이 기공(pore)이 작아질수록 평형 압력은 높아지는 지해 현상을 보였다. 이는 전해질 수용액에서의 유사한 결과이다. 다공성 매질과 전해질 수용액의 존재는 물의 활동도를 낮추게 하여 결과적으로 두 경우 모두 특정 온도에서 평형 압력을 높게 하는 지해 현상을 보이게 되는 것이다.

한편, 하이드레이트 생성을 방해하는 지해제와는 상반되게 오히려 생성을 도와주는 촉진제(promoter)도 있다. 촉진제로는 propylene oxide,

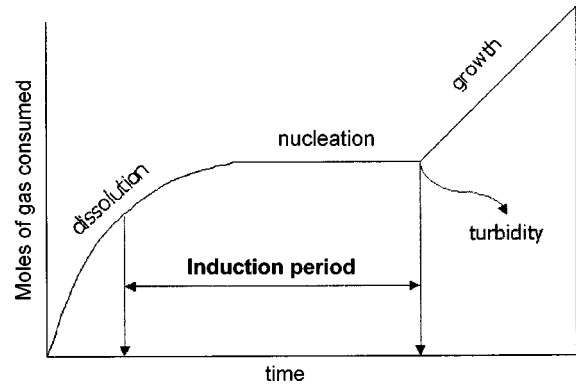


Fig. 8. Gas hydrate formation process.

ethylene oxide, THF 등의 cyclic ethers들이 이에 속한다. 이들을 첨가함에 의하여 평형온도를 상승시키고 평형압력은 상당히 저하시킬 수 있는 효과를 얻게 되어 공정한 측면과 경제성에서 큰 기여를 할 수 있다.

2-3. 이산화탄소 하이드레이트의 생성 속도

실제 심해에 주입된 이산화탄소가 해수와 반응하여 이산화탄소 하이드레이트를 생성하는 메커니즘 파악에 있어 하이드레이트 생성속도는 무엇보다 중요한 정보라고 할 수 있다. 하이드레이트 생성속도를 결정하는 데는 우선적으로 고려해야 할 두 가지 중요한 요소가 있다. 첫째는 특정 온도와 압력 조건에서 하이드레이트의 결정의 핵이 생성되기까지의 시간, 즉 induction period이고, 둘째는 하이드레이트 결정 자체의 성장 속도이다. 하이드레이트의 생성 과정은 온도를 일정하게 유지시킨 상태에서 시간에 따라 소모되는 기체의 양을 통해서 나타내게 되는데, 이 때의 핵 형성(nucleation), 성장 과정 등은 Fig. 8에 도시하였다.

2-3-1. 하이드레이트 핵 형성(hydrate nucleation)

하이드레이트의 핵 형성 과정은 하이드레이트 미세한 결정이 충분히 성장할 수 있을 정도의 시간을 말하는데, 수십에서 수 천 개의 분자가 참여하는 미시적인 현상이므로 실험적으로 관측이 어렵다. 따라서 이 현상을 설명하기 위하여 몇 가지 가설이 제안되었다. 하이드레이트 형성에서 현재 받아들여지고 있는 가설은 크게 두 가지이다. 하나는 얼어 있는 물분자 즉 얼음으로부터 하이드레이트를 형성하는 방법이고, 다른 하나는 물에 용해된 가스로부터 형성되는 방법이다. 얼어 있는 물분자로부터 하이드레이트를 형성하는 방법에는 두 가지 모델이 존재하는데, 하나는 'iceberg' 모델이고, 다른 하나는 'hydrogen-bonded network' 모델로 현재 가장 널리 받아들여지고 있는 모델이다. 이 모델에 의하면 하이드레이트는 물분자의 과냉 상태에서 수소결합을 통해 겔(gel)과 같은 성질을 가진다. 그리고 여기서 조금 발전된 모델에 의하면 물분자가 수소결합을 통해 네트워크를 형성하여 5각형 또는 6각형 형태로 존재한다 [6]. 또한 Vysniauskas와 Bishnoi[32]는 하이드레이트 생성 속도가 과냉(supercooling) 정도와 중요한 관련이 있음을 알아냈다. 그리고 과냉의 정도는 하이드레이트 핵을 형성시키는 유도력(driving force)로 작용한다. 이 과냉의 정도는 $\Delta T = T_{eq} - T_{exp}$ 로 정의되는데, T_{eq} 는 주어진 압력에서 하이드레이트가 생성할 때의 평형온도이고, T_{exp} 는 실험온도이다.

2-3-2. 하이드레이트 성장(hydrate growth)

Glew와 Hagget[33]는 Ethylene oxide(EO) 하이드레이트 형성 속도에 대한 연구를 하였다. EO 하이드레이트의 성장은 하이드레이트 슬러리(slurry)의 열전달 현상과 관련이 있다. 왜냐하면 하이드레이트 형성 속도는 하이드레이트 표면과 접촉한 부분의 반응 속도에 의해 주로 조절되기 때문이다. 즉, 하이드레이트 형성 물질과 물 계면사이의 물질 전달이 속도를 결정하는 중요한 요소가 된다는 것이다.

Scanlon과 Fennema[34]는 EO 하이드레이트(구조-I)와 THF 하이드레

이트(구조-II)에 대해서 연구를 했다. 과냉 상태에서 용액의 하이드레이트 결정 형성은 순수 물에서보다 느리게 형성되고, THF 하이드레이트는 EO 하이드레이트보다 더 느리게 결정이 형성된다. 하이드레이트 형성 빠르기는 하이드레이트를 형성하는데 필요한 물분자가 많을 수록 감소한다. 그러나 이 결과는 물에 용해되는 하이드레이트 형성 물질에는 맞지만, 다른 형태의 하이드레이트 시스템에 맞지 않을 수도 있다.

Englezos 등[35]은 메탄, 에탄과 그 혼합물로 하이드레이트 속도 모델(Englezos-Bishnoi model)을 일반화하였다. 그의 모델에서는 입자 크기 분포에 따른 함수가 사용되어 모델링할 때 입자의 크기 및 가스 상에서의 확산도 함께 고려하였다. 결정화 이론에 기초하여 만들어진 이 속도 모델은 이산화탄소 하이드레이트 형성 속도를 예측하는데 적용할 수 있다. 단일 물질의 예측뿐만 아니라 두 가지 혼합물에도 적용할 수 있고, 다른 파라미터를 사용하지 않고도 혼합물질 외에 전해질에도 쉽게 적용할 수 있는 장점이 있다. Skovborg와 Rasmussen[36]은 앞의 Englezos-Bishnoi 모델을 연구하여 좀더 단순화 시켰다. 그들은 물질 전달 과정에서 가스-액체의 계면을 통과한 가스만 고려하였다. 그렇게 해서 몇 개의 미분 방정식이 하나의 방정식으로 줄어들게 되었다. 그리고 이 모델에서는 모든 물질이 똑같은 물질 전달 계수를 가진다고 가정하였다.

이후 Shindo 등[37]은 액상의 이산화탄소와 물의 계면에서의 하이드레이트 형성을 위한 일차원 속도 모델을 개발하였고, Teng 등[38]은 높은 압력과 낮은 온도의 물에서 이산화탄소 기체 방울의 표면에서의 하이드레이트의 속도 모델을 연구하였다. 그 속도 모델에 의하면 높은 압력과 낮은 온도에서 이산화탄소가 기체 방울 상태로 존재하면 짧은 시간에 매우 얇은 하이드레이트의 층이 생성된다고 한다. Chun과 Lee[39]는 정압 상태에서 기체 소모량을 계산하여 이산화탄소 하이드레이트 생성 속도에 관한 실험적인 연구 결과를 보고하였다. Fig. 9에 나타난 결과에 의하면 높은 압력에서 이산화탄소 하이드레이트의 생성 속도 및 최종 기체 소모량이 높게 나타남을 알 수 있다.

2-4. 이산화탄소 하이드레이트의 미시적(microscopic) 측정

이산화탄소 하이드레이트의 열역학적 상평형, 생성 속도 등의 거시적(macroscopic) 관찰과 더불어 고체 하이드레이트상을 직접 분석하는 미시적(microscopic) 방법들이 최근에 많이 시도되고 있다. 고체의 하이드레이트 상을 분석하는 방법으로는 회절법과 분광법이 있다. 회절법으로는 X선회절법이 대표적이며 분광법으로는 NMR과 라만(Raman)이 주

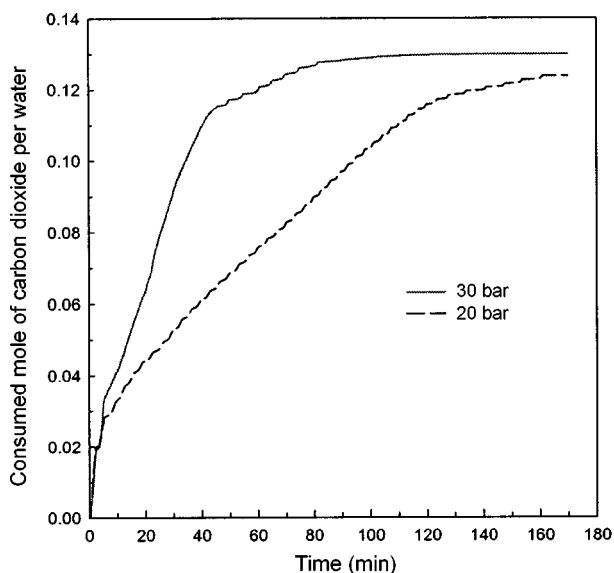


Fig. 9. Hydrate formation kinetics of carbon dioxide and water mixture at 274.15 K and 30 bar, 20 bar[39].

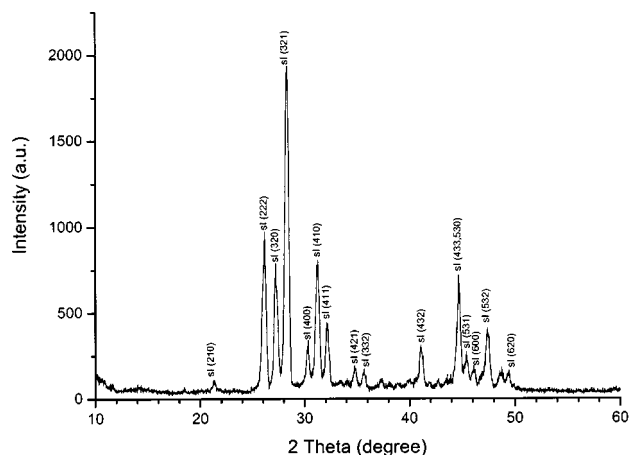


Fig. 10. X-ray powder diffraction pattern of pure CO₂ hydrate(structure I).

로 사용된다. 이러한 분석 기기를 통해서 하이드레이트의 구조 규명은 물론 각 구조별 각 동공의 점유율 그리고, 하이드레이트의 형성 및 해리 과정을 측정할 수 있다.

2-4-1. X선 회절법

2차 세계 대전후 von Stackelberg에 의해서 처음으로 분말 X선 회절법(XRD)을 이용한 하이드레이트 결정 분석이 시도되었다. Jeffrey 등[7]에 의해 그 결과가 확인되고 확장된 후 하이드레이트의 구조(구조-I과 구조-II)가 처음으로 밝혀지게 되었다. 그리고, 한참 뒤에 Ripmeester 등[11]에 의해서 이전에는 간과되었던 제3의 구조(구조-H)가 NMR을 통해서 발견되고 회절법에 의해 검증되었다.

X선 회절법은 결정의 격자상수 등의 다양한 정보를 얻을 수 있기 때문에 정확한 결정 구조 및 각 동공의 크기를 알 수 있다. Fig. 10은 이산화탄소 하이드레이트의 powder X-ray diffraction pattern을 보여주고 있다. 각각의 peak에 대해 Miller index를 부여하고, 각 peak의 2 theta 값으로부터 구조-I의 diffraction pattern임을 확인할 수 있다. 또한 X선 회절법에 의해서 얻어진 Miller index와 2θ를 이용하여 이산화탄소 하이드레이트의 격자 상수(lattice parameter)인 $a=11.89 \text{ Å}$ 를 얻을 수 있다[40]. 이 격자상수는 온도의 함수로 아래와 같이 나타낼 수 있다.

$$a(T)/\text{Å}=11.81945-9.08711 \times 10^{-5}T+4.59676 \times 10^{-6}T^2-8.35548 \times 10^{-9}T^3$$

회절 데이터로부터 동공 점유율을 계산할 수 있고, 동공 점유율은 다시 hydration number 계산에 이용된다. Udachin 등[40]은 이산화탄소 하이드레이트의 단결정 X선 회절법을 통해서 이산화탄소 분자가 큰 동공에 100%, 작은 동공에 71%의 점유율을 가진다는 것을 밝혀냈고 이 결과에 의한 이산화탄소 하이드레이트의 hydration number는 6.20이다.

Takeya 등[41]은 원통형의 고압 X-선용 셀을 제작하여 고압, 저온 상태에서 얼음 분말이 이산화탄소 하이드레이트로 형성되어 가는 과정의 회절 데이터를 시간에 따라 연속적으로 얻었다. 얼음 회절 피크의 강도는 시간에 따라 점차 감소하게 되고 이산화탄소 하이드레이트 피크의 강도는 점차 증가하는 것을 볼 수 있었다. 그들은 회절 데이터를 통해서 얼음 분말이 이산화탄소 하이드레이트로 전환되는 반응과정을 2단계 모델로 제안하였다. 첫 단계는 얼음 입자와 이산화탄소 기체의 경계면에서 이산화탄소 하이드레이트의 핵 형성이 시작되고 얼음 입자의 표면이 수시간내에 이산화탄소 하이드레이트에 의해 전체적으로 덮히게 되고, 두 번째 단계에서는 이산화탄소 분자의 확산에 의해 이산화탄소 하이드레이트층의 두께가 서서히 증가한다는 것이다.

2-4-2. NMR

가스 하이드레이트의 NMR을 이용한 분석은 Canada, NRC(National

Research Council)의 Ripmeester 그룹에 의해 주도적으로 이뤄져 왔다. 가스 하이드레이트의 구조-I, 구조-II, 구조-H는 모두 작은 동공과 큰 동공으로 이루어지는데, 작은 동공은 5¹² cage로 그 결정구조가 같다. 그러나, 각각의 구조에서 그 크기와 symmetry가 다르기 때문에 이 동공에 채워진 분자들의 동공내 분자 운동이 영향을 받게되고, 따라서 서로 다른 chemical shift로 나타나게 된다. 가스 하이드레이트의 NMR 분석을 위해서는 Xe 하이드레이트가 먼저 사용되었다. Xe은 분자의 크기와 모양이 메탄과 유사해서 구조 I의 큰 동공과 작은 동공을 모두 채울 수 있을 뿐 만 아니라 하이드레이트의 형성조건도 훨씬 유리하기 때문이다. 게다가, Xe은 탄소보다 전자 구름의 극성도(polarizability)가 높아서 큰 chemical shift 범위를 보인다[42, 43]. Ripmeester 등은 ¹²⁹Xe chemical shift가 Xe이 포집된 동공에 의존하는 사실을 이용해서 ¹²⁹Xe NMR을 이용해서 Xe이 포함된 구조-I, 구조-II, 구조-H 하이드레이트를 구분하였다[44].

메탄 하이드레이트의 경우는 각 동공에 포집된 메탄 분자의 ¹³C NMR의 동공 의존적인 chemical shift를 이용해서 각 구조를 구분할 수 있다[45]. MAS(Magic Angle Spinning) 방법을 사용함으로써 각 NMR 피크의 정량적인 해석이 가능해 졌고 각 피크의 적분된 면적을 아래의 통계 열역학식과 연립함으로써 각 동공별 점유율을 계산할 수 있고 그 결과로 hydration number를 계산할 수 있다.

$$\text{구조 I: } \Delta\mu_w^0 = -\frac{RT}{23} [3\ln(1-\theta_{l,CH_4}) + \ln(1-\theta_{s,CH_4})]$$

$$\text{구조 II: } \Delta\mu_w^0 = -\frac{RT}{17} [\ln(1-\theta_{l,CH_4}) + 2\ln(1-\theta_{s,CH_4})]$$

여기에서 θ_s 와 θ_l 는 각각 작은 동공과 큰 동공의 점유율을 나타내고, $\Delta\mu_w^0$ 는 비어있는 하이드레이트 격자와 얼음의 화학 포텐셜 차를 나타낸다. $\Delta\mu_w^0$ 값은 구조-I, II의 경우에 각각 여러 연구자들에 의해 보고되고 확인되었으며, 일반적으로 구조-I에 대해서는 1,297 J/mol, 구조-II에 대해서는 883.8 J/mol의 값을 사용한다[6, 46, 47].

이산화탄소 하이드레이트의 ¹³C NMR spectrum 분석은 메탄 하이드레이트의 그것보다는 훨씬 복잡한 양상을 보여준다. 이산화탄소 분자의 chemical shift tensor가 axially symmetry하기 때문에 가스 하이드레이트 동공내 분자 운동은 그 동공의 symmetry에 큰 영향을 받는다. 따라서, 분자 운동이 자유로운 구조-I의 작은 동공과 구조-II의 큰 동공에 채워진 이산화탄소 분자는 NMR spectrum에서 isotropic line으로 나타나지만, 동공 자체의 모양이 axially symmetry한 구조-I의 큰 동공과 구조-II의 작은 동공에서는 이산화탄소 분자가 broad powder pattern으로 나타나게 된다. 또한 ¹²CO₂의 경우 NMR spectrum에서 매우 낮은 해상도를 보이므로, ¹³CO₂의 사용을 통해서 스펙트럼의 해상도를 높일 수 있고, 메탄 하이드레이트와 같은 MAS의 사용은 이산화탄소의 분자 운동 특성을 소멸시키므로 CP(Cross Polarization)를 사용하여 spectrum을 분석해준다.

이산화탄소는 분자 크기로 인해 구조 I의 작은 동공을 채우지 못 하는 것으로 알려져 왔으나 최근에 Ripmeester와 Ratcliffe[48]는 ¹²⁹Xe과 ¹³C NMR을 통해서 이산화탄소 분자가 구조-I과 구조-II의 작은 동공을 채울 수 있음을 밝혔고 구조-H의 보조기체로 사용될 수도 있다고 하였다. 이들은 $\Delta\mu_w^0=1,297$ J/mol의 값을 가정하여 위의 통계 열역학식과 스펙트럼의 면적으로부터 동공의 점유율비, $\theta_s/\theta_l=0.32$, hydration number =7.0 이라는 값을 제시하였다.

본 연구팀은 ¹³CO₂를 이용해 생성시킨 가스 하이드레이트의 NMR spectrum(Fig. 11)을 얻어줌으로써 이산화탄소 분자가 구조-I의 작은 동공 및 큰 동공에 모두 채워지는 것을 확인하였다. 이 spectrum에서 작은 동공에 채워진 이산화탄소 분자는 123.1 ppm의 chemical shift에서 isotropic line으로 나타났으며, 큰 동공에 채워진 이산화탄소 분자는

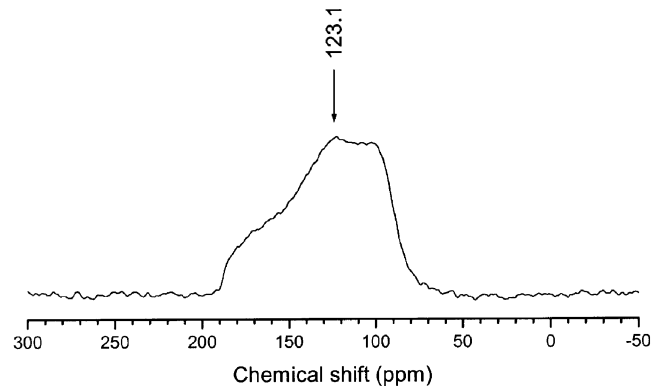


Fig. 11. ¹³C NMR CP spectrum of pure CO₂ hydrate at 243 K.

$\delta_{xx}=100.2$ 와 $\delta_{zz}=182.7$ 의 chemical shift tensor를 가지는 powder pattern을 보이고 있다. 이 chemical shift tensor로부터 큰 동공에 채워진 이산화탄소 분자의 isotropic chemical shift를 다음과 같이 계산할 수 있다.

$$\delta^0 = \frac{1}{3}(2\delta_{xx} + \delta_{zz}) = 127.7 \text{ ppm}$$

또한 chemical shift anisotropy는 다음과 같다.

$$\Delta = \delta_{iso} - \delta_{zz} = -55.3$$

위의 두 값을 이용해 가스 하이드레이트의 동공을 채우고 있는 이산화탄소의 분자 운동 특성을 알 수 있으며, 다른 구조의 동공을 채우는 경우와의 차이를 이용하여 구조 분석을 위한 유용한 정보로 활용하는 것이 가능하다.

2-4-3. Raman 분광법

Raman 분광법은 다른 분석법에 비해 장치 소요가 작고 간편하며 해석이 용이한 장점이 있어서 1990년대 들어와서 하이드레이트 연구에 다양하게 사용되고 있다. Sum 등[49]은 고압, 저온 상태의 하이드레이트 형성 조건을 만족시킬 수 있는 샘플 셀을 새롭게 고안하여 다양한 하이드레이트에 대한 라만 스펙트럼을 얻었고 기존의 NMR에서 얻을 수 있었던 정량적인 분석도 가능함을 보였다. 메탄의 경우에는 기체 상태(33.6 bar)에서는 2917.6 cm⁻¹에 하나의 피크만을 보이는 반면 구조-I의 하이드레이트를 형성한 경우에는 2,905 cm⁻¹에서의 큰 피크와 2,915 cm⁻¹에서의 작은 피크 등 모두 2개의 피크를 보이게 된다. 이는 메탄 분자가 구조-I 하이드레이트의 큰 동공(2,905 cm⁻¹)과 작은 동공(2,915 cm⁻¹)을 모두 채우기 때문이다. 그리고, 스펙트럼에서의 이 두 동공에 해당하는 면적비는 구조 I-하이드레이트의 단위 구조에서의 큰 동공 대 작은 동공의 갯수비(3:1)에 근접한다.

이산화탄소는 메탄과 달리 기체 상태에서 두 개의 큰 피크(1285.8 cm⁻¹, 1388.8 cm⁻¹)와 그 옆의 작은 두 개의 피크(1265.7 cm⁻¹, 1409.9 cm⁻¹)로 이루어져 있다(Fig. 12). 이산화탄소가 하이드레이트 격자속으로 포집되게 되면 이 작은 두 개의 피크는 큰 두 개의 피크(1275.7 cm⁻¹, 1381.1 cm⁻¹)에 합쳐지게 된다. 이산화탄소와 사염화탄소의 혼합가스 하이드레이트의 경우는 구조-II를 형성하는 것으로 알려져 있는데 라만 스펙트럼에서 구조-II의 작은 피크(1273.9 cm⁻¹)가 구조-I의 그것(1275.7 cm⁻¹)보다 낮은 wavenumber로 이동한 것을 볼 수 있다. 라만 스펙트럼에서의 피크의 위치를 통해서 하이드레이트의 구조를 확인할 수 있다.

이산화탄소 하이드레이트는 메탄 하이드레이트와 달리 라만 스펙트럼에서 각각 큰 동공과 작은 동공에 해당하는 피크를 구분할 수 없다. 따라서, 라만 스펙트럼을 통해서 이산화탄소 분자의 각 동공별 점유율에 대한 정보를 얻을 수 없다. 그러나, Uchida 등[51]은 이산화탄소와 물의 라만 강도와 이산화탄소의 용해도를 이용하여 형성조건에 따라 7.24-7.68

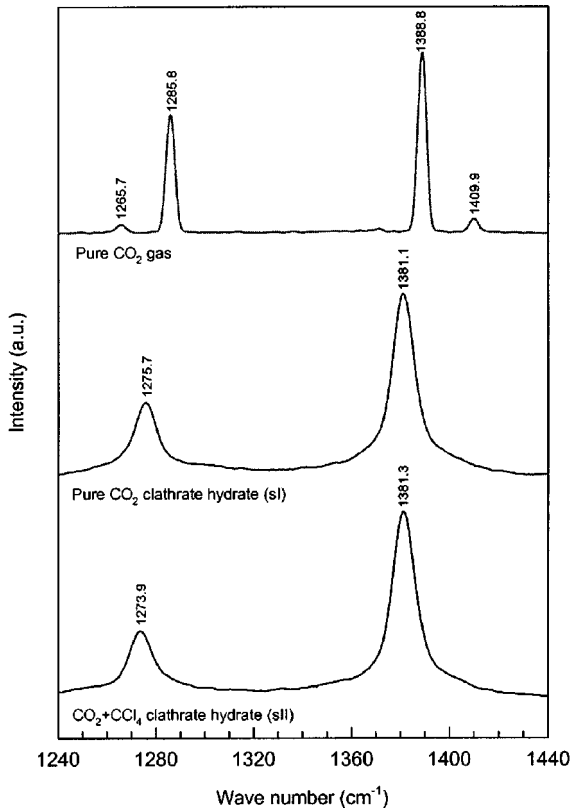


Fig. 12. Raman spectra of CO₂ in gas(25.5 bar and 293.15 K), pure CO₂ hydrate(sI, 27.3 bar and 273.45 K) and CO₂+CCl₄ hydrate(sII, 26.0 bar and 280.25 K)[50].

정도의 이산화탄소 하이드레이트의 hydration number를 얻었다.

메탄 하이드레이트의 hydration number가 5.8-6.3 정도로 측정 방법에 관계없이 거의 일정한 값을 보이는 반면 이산화탄소 하이드레이트의 경우는 측정 방법에 따라 상당한 편차를 가지는 것을 볼 수 있었다. Table 3에 다양한 방법에 의해 측정된 이산화탄소 하이드레이트의 hydration number를 정리하였다.

최근에는 라만 피크를 실시간으로 얻는 것이 가능해져서 용액에서 하

Table 3. Hydration number of CO₂ hydrate obtained from several methods

Method	N	Reference
Theoretical(L-J 6-12)	6.82	53
Theoretical(Kihara)	7.26	53
Pressure drop	6-7.8	54
XRD	6.2	40
NMR	7.0	48
Raman spectroscopy	7.24-7.68	51

이드레이트로 또는 얼음 분말에서 하이드레이트로의 형성 과정을 실시간 라만 피크를 통해서 관찰하는 것이 가능해졌다. Kawamura 등[52]은 -8.7 °C, 16 bar에서 얼음 분말을 이산화탄소 기체와 접촉시켜서 이산화탄소 하이드레이트로 전환되는 과정을 라만 스펙트럼을 통해 관찰하였다. 시간이 증가함에 따라 반응의 진행으로 인해 이산화탄소 하이드레이트의 피크 강도가 점차적으로 증가하는 것을 볼 수 있었다. 이 결과는 같은 조건에서 가스 소모량을 계산해서 얻은 결과와 동일한 경향을 보였다.

3. 이산화탄소의 심해저장

3-1. 이산화탄소 분리 기술

가스 하이드레이트는 순수한 물이 이루는 격자 구조내에 다양한 분자들이 포획되어지는 특성으로 인해 특정 분자를 선택적으로 분리하는 매개체로서의 응용 가능성이 많은 연구자들에 의해 제안되고 있다. 주로 타깃이 되고 있는 것은 이산화탄소나 메탄 등의 지구 온난화 가스와 폐놀, 염화탄화수소 등의 수질 오염을 야기하는 물질들이다[55-57].

Kang과 Lee[57]는 발전소 혹은 제철소에서 나오는 배기가스에서 이산화탄소를 선택적으로 분리하는 공정을 제안하였다. 배기가스는 일반적으로 15-20 mol%의 이산화탄소와 5-9 mol%의 산소, 나머지 대부분을 차지하는 질소 등으로 이루어진다. 따라서, 간단한 전처리 과정을 거치게 되면 이 배기가스는 이산화탄소와 질소의 이성분 혼합 가스로 생각되어 질 수 있으므로, 하이드레이트 형성을 통해 혼합가스에서 대상 물질인 이산화탄소를 고농도로 농축할 수 있다. Fig. 13의 결과는 이산화탄소와 질소 혼합가스에서 하이드레이트 생성을 이용하여 이산화탄소를 고농도로 분리할 수 있는 새로운 공정을 제시해준다. 이 공정은 THF 수용액을 사용하는 첫 번째 단계와 순수 물을 사용하는 두 번째

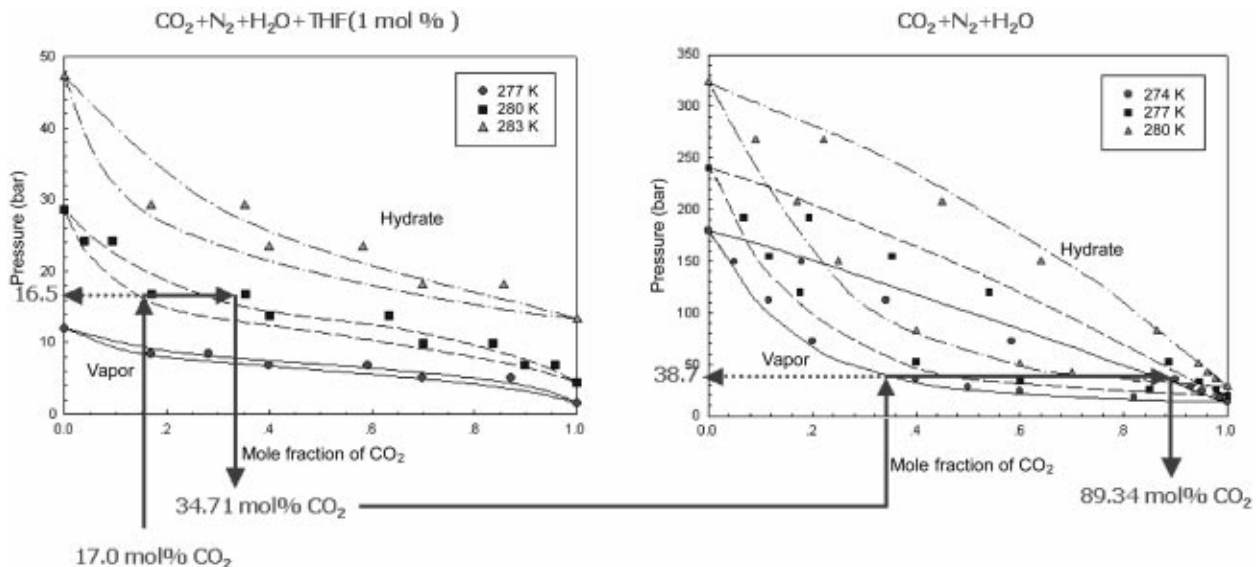


Fig. 13. Pressure-composition diagram for hydrate-based gas separation from flue gas(two stages with promoter)[57].

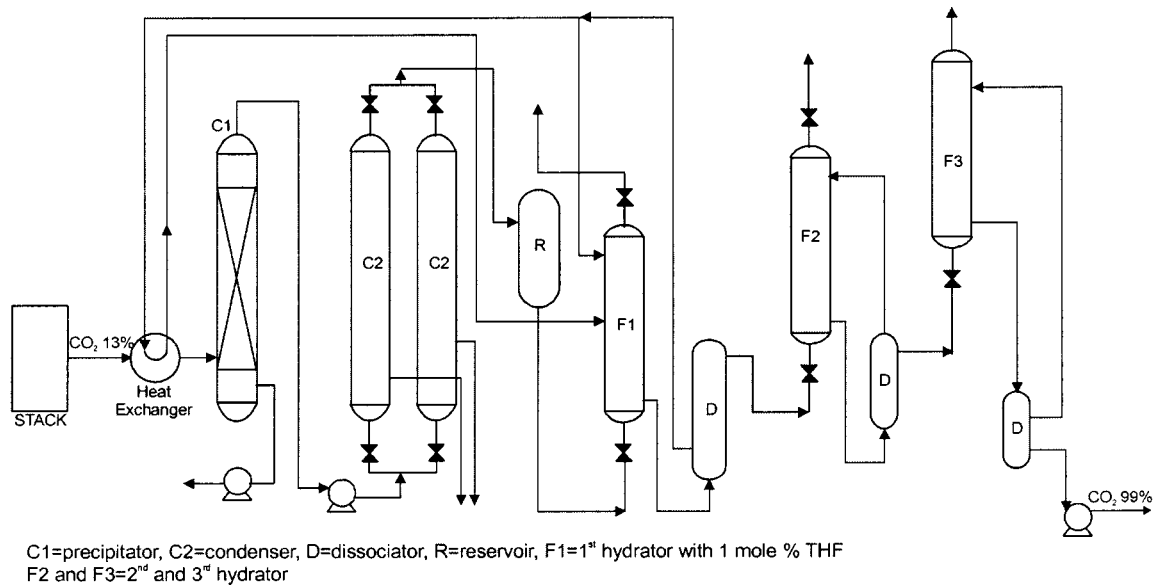


Fig. 14. Schematic diagram of the hydrate-based CO₂ recovery process[57].

단계로 이루어진다. 17 mol% 이산화탄소 농도를 가지는 혼합가스를 순수 물을 이용하여 하이드레이트를 생성시키는 경우 100 bar 가까운 높은 압력이 요구되어지기 때문에, 첫 번째 단계에서는 THF 수용액을 이용하여 낮은 압력에서 하이드레이트를 생성시킨다. 이 단계에서 하이드레이트에 포획된 혼합 가스는 280 K, 16.5 bar에서 34.71 mol%의 이산화탄소농도를 가지게 된다. 이 혼합가스를 다시 274 K에서 순수 물과 반응시키면 그 결과로 89.34 mol%의 이산화탄소 농도를 가지는 혼합가스를 얻을 수 있으며, 다시 한번 더 하이드레이트 생성/해리를 거치는 경우 99.67%의 고농축 이산화탄소를 얻을 수 있다. Fig. 14는 이런 개념을 이용한 이산화탄소 분리/회수 공정의 개념도이다.

하이드레이트를 이용한 이산화탄소 분리 공정은 타 공정에 비해 몇 가지 장점을 가지고 있다. 먼저 작동 온도가 273-283 K 범위로 상당히 낮으며, 연속적으로 운전할 수 있으므로 대량의 배기가스를 한번에 처리하는 것이 가능하다. 두 번째는 오직 소량의 THF만을 필요로 하기 때문에 심각한 부식 문제를 피할 수 있고, 이 THF수용액은 다음 반응을 위해 재사용될 수 있다. 또한 반응에 주로 사용되는 매개체는 순수 물로서 어떠한 환경 오염도 일으키지 않을 것이다. 하이드레이트를 이용한 가스 분리/회수 공정(hydrate-based gas separation process)은 이러한 다양한 장점을 가지고 있으므로, 실제 공정으로 발전시키기 위한 key design data를 얻기 위한 연구가 지속적으로 이루어지고 있다.

3-2. 이산화탄소 심해저장 기술

배출원으로부터 수집·회수된 이산화탄소를 심해에 격리 저장하는 대표적인 방법으로는 심해에 직접 주입하는 공정과 심해저 퇴적층에 존재하는 메탄 하이드레이트 층에 주입하는 공정으로 구분할 수 있다. 먼저 심해저에 직접 주입하는 공정은 현재 크게 세 가지 정도가 제안되어 있다. 육상에서 수심 1,500 m 정도까지 직접 파이프라인을 연결해 주입을 하는 방법, 혹은 선박을 이용해 액상 이산화탄소를 적합한 위치로 이송한 후 주입하는 방법, 그리고 고정 플랫폼에서 수직 파이프를 통하여 수심 3,000 m 이상의 심해에 주입하는 방법이 그것이다. Fig. 15(a)에 위의 세 가지 방법에 대한 개념도가 제시되어 있다[3, 4].

이러한 공정들의 타당성과 경제성을 검토해 보기 위해서는 우선 각각의 제안된 공정의 심해저 환경에서 이산화탄소의 상거동에 대한 연구가 필요하다. 이산화탄소는 40 bar의 압력, 즉 수심 400 m 이상에서는 액체 상태를 유지하게 된다. 그러나 이 액상 이산화탄소는 보통 해수보

다 밀도가 낮기 때문에 부력에 의해 떠올라 대기 중으로 다시 방출될 수 있으며, 수심 3,000 m 이상의 심해에서는 해수보다 밀도가 높아지게 된다. 주목하여야 할 점은, 앞의 내용에서 살펴본 바와 같이 수심 350 m 정도에서부터 이산화탄소 하이드레이트 생성이 가능하며, 이렇게 생성된 하이드레이트의 밀도가 해수보다 높아 더 깊은 심해로 가라앉게 된다는 점이다. 온도와 압력 조건의 변화에 따라 하이드레이트가 안정하게 존재할 수 있는 영역을 그림 Fig. 15(b)에 수심에 따른 수온 변화와 함께 나타내었다. 이 조건보다 낮은 온도와 높은 압력 조건에서 하이드레이트는 안정한 상태로 존재할 수 있으나, 높은 온도 혹은 낮은 압력 조건에서 하이드레이트는 물과 가스로 해리된다. 이러한 기본적인 사실을 바탕으로 제안된 이산화탄소 주입 공정들을 살펴보면, 우선 수심 1,500 m의 심해에 주입하는 경우, 액상 이산화탄소의 밀도가 해수보다 작아서 부력이 작용한다. 하지만, 심해의 온도·압력 조건이 하이드레이트 형성 조건을 충족시키기 때문에 액적 표면에 하이드레이트가 생기며 바다 밑으로 가라앉을 것으로 예상되고 있다. 이러한 거동을 관찰하기 위하여 Yamasaki 등[58, 59]은 심해 조건에서 이산화탄소가 하이드레이트를 형성할 때 입자 크기에 따른 밀도와 부력의 관계를 연구하였다. 또한 Chun과 Lee[39]에 의해서 심해 조건에 주입된 이산화탄소 하이드레이트의 생성 속도에 관한 연구가 수행된 바 있다. 두 번째로, 수심 3,000 m 이상의 해저면에 주입하는 경우에는, 액상 이산화탄소의 밀도가 해수보다 크기 때문에 수면위로 떠오르지 않고 해저면에서 이산화탄소 호수를 형성할 것으로 생각된다. 또한 이렇게 생성된 이산화탄소 하이드레이트는 액상 이산화탄소를 덮는 마개(sealing-cap) 역할을 하여 생태계의 영향을 최소화할 수 있다[60, 61]. 그러나, 이 때에도 역시 해수와 액상 이산화탄소의 계면에서 생성되는 하이드레이트 결정과 해수와의 상호작용에 대한 이해가 필요하다.

다음으로 메탄 하이드레이트 층에 이산화탄소를 격리 저장하는 공정이 연구되고 있다[62, 63]. 이 공정은 심해저면 하부의 메탄 하이드레이트층에 이산화탄소를 주입하여 청정 에너지원인 메탄을 생산하고 온실가스인 이산화탄소를 하이드레이트 형태로 격리시키는 방법으로 그림 Fig. 15(c)에 나타나 있다. 이 공정은 메탄 하이드레이트 층의 탐사를 통한 부존 여부 확인이 필요하다는 점에서 직접심해 주입공정에 비해 지역적 제한성을 지니지만, 메탄의 개발을 통한 경제적 이익이 수반되고 기존의 메탄 하이드레이트층을 이산화탄소 하이드레이트로 치환하므로 생태계의 영향을 최소화할 수 있다는 점 등에서 직접심해 주입공정에

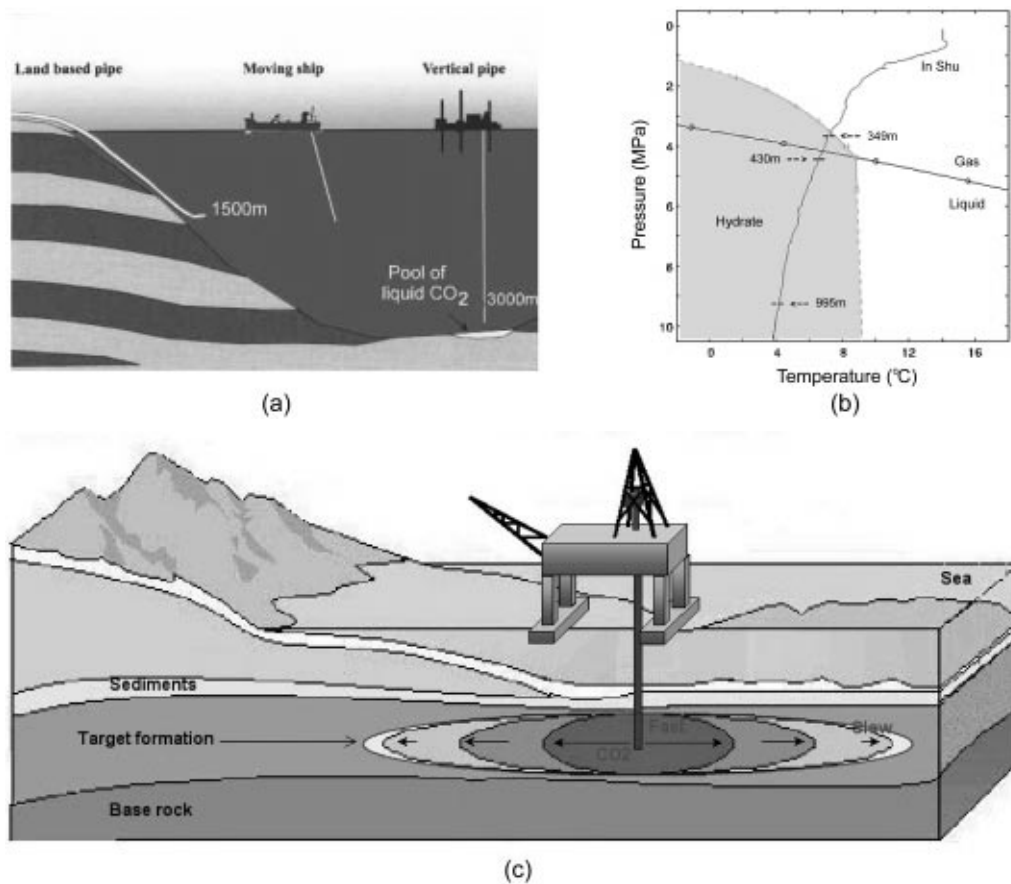


Fig. 15. (a) Schematic diagram of carbon dioxide ocean storage, (b) Comparison of hydrate formation condition according to the temperature-pressure, (c) Schematic diagram of carbon dioxide injection into methane hydrate formation[3, 4].

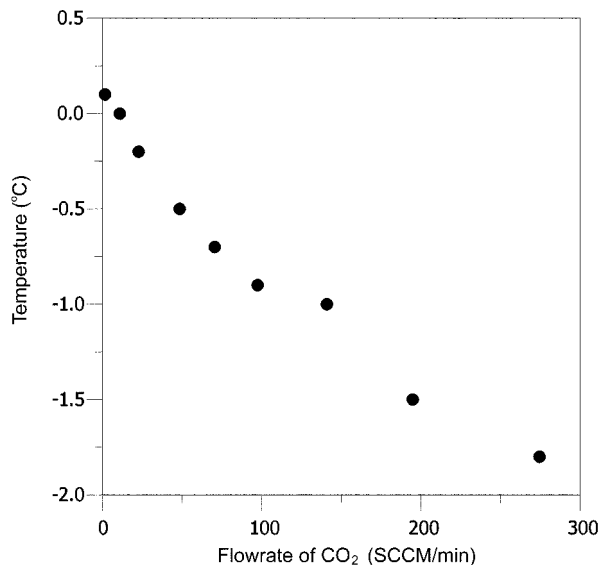


Fig. 16. The effect of injection flowrate on the formation temperature of CO₂ hydrate at constant pressure(25 bar)[64].

비해 유리하다. 이 공정의 확립을 위해서는 심해저 퇴적층을 구성하고 있는 다공성 매질의 특성 및 이산화탄소-매질의 치환조건, 주입정을 통해 퇴적층 내로 유입된 이산화탄소의 유동에 따른 동적 시스템에서의 하이드레이트 형성 조건 등에 대한 연구 등이 필요하다. 이중 퇴적층 내부로 주입된 이산화탄소의 유동속도에 따른 동적 시스템에서의 이산화

탄소 하이드레이트 형성 조건에 대한 연구가 최근 진행중이다[64]. 이 연구 결과의 일부인 Fig. 16은 일정 압력에서 다공질 매질에 주입되는 이산화탄소의 유속에 따른 하이드레이트 형성온도를 보여주고 있다. 일반적으로 수행되는 정적시스템, 즉 유속이 0인 경우의 형성온도에 비해 유속이 증가할수록 형성온도가 감소하는 것을 알 수 있다. 이러한 현상은 주입정을 통해 이산화탄소가 주입될 경우, 유동은 방사(radial) 형태를 띄게 되어 주입정 근처에서는 유속이 빠르고 주입정에서의 거리가 멀어질수록 유속이 감소하므로 유속이 빠른 주입정 근처에서는 하이드레이트 형성이 곤란하다는 것을 의미한다. 그러므로 이산화탄소를 실제 주입할 경우 주입량을 조절하여 주입정 근처에서의 하이드레이트 생성을 방지 혹은 억제할 수 있을 것으로 생각된다.

이상에서 살펴본 바와 같이 현재까지 이산화탄소 하이드레이트의 상거동, 그리고 심해저 조건 및 다공성 매질이나 염을 포함한 시스템에서의 평형 연구는 매우 폭넓게 진행되어 왔다. 현재 구체적인 공정 및 이를 뒷받침 할 수 있는 기본적인 연구는 충분한 상태이며, 앞으로는 심해저장을 위한 기술을 현실화하기 위해 이산화탄소를 실제로 심해저 퇴적층에 주입할 경우에 대비해서 다양한 동적 거동을 보이는 해수 및 심해저 퇴적층에서의 주입 조건 및 하이드레이트의 형성 메커니즘 확립 그리고, 이러한 주입이 생태계에 미치는 환경적인 영향 등에 대한 연구가 진행될 것으로 보인다.

4. 결 론

21세기로 접어들면서 지구온난화로 인한 이상 기후가 심각한 환경 문제로 대두되고 있다. 이러한 지구온난화를 야기하는 대표적인 가스가

이산화탄소이며, 이산화탄소의 주요 배출원은 화력 발전이나 공장 등에서 나오는 화석 연료의 연소 가스가 되고 있다. 이러한 이산화탄소의 대기 중 농도를 감소시키기 위하여, 다양한 방법이 제시되고 있으나 현재까지 가장 타당성 있는 방법은 이산화탄소를 회수·수집하여 고압된 장소에 저장하는 것이며, 그 중에서도 가장 저장 용량이 큰 심해저에 주입하는 것이다.

이러한 심해 조건에서 이산화탄소는 물과 작용해 이산화탄소 하이드레이트를 생성시키므로, 하이드레이트의 생성과 해리 조건을 규명하는 열역학적 상평형 연구와 생성/해리 속도를 규명하는 연구, 미시적인 구조를 규명하는 연구 등의 다양한 하이드레이트 연구가 진행되어 왔다. 본고에서는 이산화탄소 하이드레이트를 이용한 심해 저장 기술을 파악하기 위하여, 지금까지 이산화탄소 하이드레이트에 대한 연구가 어디까지 진행되어 왔는지 위의 세 가지 분야에서 살펴보았다. 그리고 현재까지 얻어진 연구 결과를 바탕으로, 발전소의 배기가스와 같은 배출원으로부터 이산화탄소를 분리하는 공정과 심해저에 이산화탄소를 주입하는 여러 방법에 대해서도 살펴보았다. 이 방법들을 실용화하기 위해서는 실제 조건에서의 자연현상에 대한 규명뿐 아니라, 이산화탄소 주입시 생길 수 있는 환경적인 영향에 대한 평가까지도 이루어져야 하며, 이를 위해 앞으로도 체계적인 연구와 투자가 필요할 것으로 보인다.

감 사

이 논문은 과학기술부 지원으로 수행하는 21세기 프론티어 사업(이산화탄소 저감 및 처리 기술개발)과 교육부 지원으로 수행하는 두뇌한국 21 사업의 일환으로 수행되었습니다.

참고문헌

- Houghton, J. T., Meira Filho, L. G., Collander, B. A., Harris, N., Kattenberg, A. and Maskell, K., *Climate Change 1995: The Science of Climate Change*, Cambridge University Press, Cambridge, UK (1996).
- Kane, R. L. and Klein, D. L., *Chem. Eng. Prog.*, **97**, 44(2001).
- U.S. Department of Energy, Office of Science, Office of Fossil Energy, Carbon Sequestration: State of the Science, A working paper for roadmapping future carbon sequestration R&D(1999).
- IEA GHG, Ocean Storage of CO₂, IEA Greenhouse Gas R&D Programme(1999)
- Herzog, H., "Ocean Sequestration of CO₂: An Overview," 4th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, August 30-September 2, Interlaken, Switzerland (1998).
- Sloan, E. D., *Clathrate hydrate of natural gases*, 2nd ed., Marcel Dekker, New York(1998).
- Jeffrey, G. A. and McMullan, R. K., *Progress Inorganic Chemistry*, **8**, 43(1967).
- McMullan, R. K. and Jeffery, G. A., "Polyhedral Clathrate Hydrates. IX. Structure of Ethylene Oxide Hydrate," *J. Chem. Phys.*, **42**(8), 2725-2732(1965).
- Mak, T. C. W. and McMullan, R. K., "Polyhedral Clathrate Hydrates. X. Structure of the Double Hydrate of Tetrahydrofuran and Hydrogen Sulfide," *J. Chem. Phys.*, **42**(8), 2732-2737(1965).
- Davison, D. W., El-Defrawy, M. K., Fuglem, M. O. and Judge, A. S., *Proceedings of 3rd International Conference on Permafrost* **1**, 938-943(1983).
- Ripmeester, J. A., Tse, J. S., Ratcliffe, C. I. and Powell, B. M., "A New Clathrate Hydrate Structure," *Nature*, **325**, 135-136(1987).
- Udachin, K. A. and Lipkowski, J., "New Structures of Clathrate hydrates," *Proceedings of 2nd International Conference on Natural Gas Hydrates*, 25-32(1996).
- Mehta, A. P. and Sloan, D. E., "Structure H Hydrates: the State-of-the-art," *Proceedings of 2nd International Conference on Natural Gas Hydrates*, 1-8(1996).
- Holder, G. D., Zetts, S. P. and Pradham, N., "Phase Behavior in Systems Containing Clathrate Hydrates," *Rev. Chem. Eng.*, **5**, 1-12 (1988).
- van der Waals, J. H. and Platteeuw, J. C., "Clathrate Solutions," *Adv. Chem. Phys.*, **2**, 1-22(1959).
- McKoy, V. and Sinanoglu, O., "Theory of Dissociation Pressures of Some Gas Hydrates," *J. Chem. Phys.*, **38**, 2946-2952(1963).
- Parrish, W. R. and Prausnitz, J. M., "Dissociation Pressures of Gas Hydrates Formed by Gas Mixtures," *Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev.*, **11**, 26-35(1972).
- Holder, G. D., Corbin, G. and Papadopoulos, K. D., "Thermodynamic and Molecular Properties of Gas Hydrates from Mixtures Containing Methane, Argon and Krypton," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **19**, 282-294(1980).
- Soave, G., "Equilibrium Constants from a Modified Redlich-Kwong Equation of State," *Chem. Eng. Science*, **27**, 1197-1203(1972).
- Huron, M. J. and Vidal, J., "New Mixing Rules in Simple Equations of State for Representing Vapor-Liquid Equilibria of Strongly Non-Ideal Mixtures," *Fluid Phase Equilibria*, **3**, 255-271(1979).
- Dahl, S. and Michelsen, M. L., "High-Pressure Vapor-Liquid Equilibrium with a UNIFAC-Based Equation of State," *AIChE J.*, **36**, 1829-1839(1990).
- Yoon, J. H., Chun, M. K. and Lee, H., "Generalized Model for Predicting Phase Behavior of Clathrate Hydrate," *AIChE J.*, **48**(6), 1317-1330(2002).
- Yang, S. O., Yang, I. M., Kim, Y. S. and Lee, C. S., "Measurement and Prediction of Phase Equilibria for Water+CO₂ in Hydrate Forming Conditions," *Fluid Phase Equilibria*, **175**, 75-89(2000).
- Englezos, P., "Clathrate Hydrates," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **32**(7), 1251-1274(1993).
- Englezos, P. and Hall, S., "Phase Equilibrium Data on Carbon Dioxide Hydrate in the Presence of Electrolytes, Water Soluble Polymers and Montmorillonite," *Can. J. Chem. Eng.*, **72**, 887-893(1994).
- Dholabhai, P. D., Kalogerakis, N. and Bishnoi, P. R., "Equilibrium Conditions for Carbon Dioxide Hydrate Formation in Aqueous Electrolyte Solutions," *J. Chem. Eng. Data*, **38**(4), 650-654(1993).
- Dholabhai, P. D., Parent, J. S. and Bishnoi, P. R., "Carbon Dioxide Hydrate Equilibrium Conditions in Aqueous Solutions Containing Electrolyte and Methanol Using a New Apparatus," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **35**(3), 819-823(1996).
- Kang, S. P., Chun, M. K. and Lee, H., "Phase Equilibria of Methane and Carbon Dioxide Hydrates in the Aqueous MgCl₂ Solutions," *Fluid Phase Equilib.*, **147**, 229-238(1998).
- Larson, S. D., Ph. D. Dissertation, Univ. of Michigan(1955).
- Uchida, T., Ebinuma, T., Takeya, S., Nagao, J. and Narita, H., "Effects of Pore Sizes on Dissociation Temperatures and Pressures of Methane, Carbon Dioxide, and Propane Hydrates in Porous Media," *J. Phys. Chem. B*, **106**, 820-826(2002).
- Seo, Y., Lee, H., and Uchida, T., "Methane and Carbon Dioxide Hydrate Phase Behavior in Small Porous Silica Gels: Three-Phase

- Equilibrium Determination and Thermodynamic Modeling,' *Langmuir*, **18**(24), 9164-9170(2002).
32. Vysniauskas, A and Bishnoi, P. R., "A Kinetic Study of Methane Hydrate Formation," *Chem. Eng. Sci.*, **38**, 1061-1072(1983).
 33. Glew, D. N. and Hagget, M. L., *Can. J. Chem.*, **46**, 3857(1968).
 34. Scanlon, W. J. and Fennema, O., *Cryobiology*, **8**, 249(1972).
 35. Englezos, P., Kalogerakis, N. E., Dholabhai, P. D. and Bishnoi, P. R., "Kinetics of Gas Hydrate Formation from Mixtures of Methane and Ethane," *Chem. Eng. Sci.*, **42**, 2659-2666(1987).
 36. Skovborg, P. and Rasmussen, P., "A Mass Transport Limited Model for the Growth of Methane and Ethane Gas Hydrates," *Chem. Eng. Sci.*, **49**, 1131-1143(1994).
 37. Shindo, Y., Lund, P. C., Fujioka, Y. and Komiyama, H., "Kinetics of Formation of CO₂ Hydrate," *Energy Convers. Mgmt.*, **34**, 1073-1079(1993).
 38. Teng, H., Kinoshita, M. and Masutani, S. M., "Hydrate Formation on the Surface of a CO₂ Droplet in High-pressure, Low-temperature Water," *Chem. Eng. Sci.*, **50**, 559-564(1995).
 39. Chun, M. K. and Lee, H., "Kinetics of Formation of Carbon Dioxide Clathrate Hydrates," *Korean J. Chem. Eng.*, **13**, 620-626(1996).
 40. Udachin, K. A., Ratcliffe, C. I. and Ripmeester, J. A., "Structure, Composition, and Thermal Expansion of CO₂ Hydrate from Single Crystal X-ray Diffraction Measurements," *J. Phys. Chem. B.*, **105**, 4200-4204(2001).
 41. Takeya, S., Hondoh, T. and Uchida, T., "In Situ Observation of CO₂ Hydrate by X-ray Diffraction," *Annals of the New York Academy of Sciences*, **912**, 973-982 (2000).
 42. Davidson, D. W. and Ripmeester, J. A., In *Inclusion Compounds*, Atwood, J. L., Davies, J. E. D. and MacNichol, D. D., Eds., Academic Press, New York, vol 3(1983).
 43. Ripmeester, J. A. and Ratcliffe, C. I., Solid State NMR Studies of Inclusion Compounds, Report C1181-895, National Research Council of Canada, (1989).
 44. Ripmeester, J. A. and Ratcliffe, C. I., "Xenon-129 NMR Studies of Clathrate Hydrates: New Guests for Structure II and Structure H," *J. Phys. Chem.*, **94**, 8773-8776(1990).
 45. Ripmeester, J. A. and Ratcliffe, C. I., "Low Temperature Cross Polarization/Magic Angle Spinning ¹³C NMR of Solid Methane Hydrates: Structure, Cage Occupancy, and Hydration Number," *J. Phys. Chem.*, **92**, 337-339(1988).
 46. Dharmawardhana, P. B., Parrish, W. R. and Sloan, E. D., "Experimental Thermodynamics Parameters for the Prediction of Natural Gas Hydrate Dissociation Conditions," *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **19**, 410-414(1980).
 47. Davidson, D. W., Handa, Y. P. and Ripmeester, J. A., "Xenon-129 NMR and the Thermodynamic Parameters of Xenon Hydrate," *J. Phys. Chem.*, **90**, 6549-6552(1986).
 48. Ripmeester, J. A. and Ratcliffe, C. I., "The Diverse Nature of Dodecahedral Cages in Clathrate Hydrates As Revealed by ¹²⁹Xe and ¹³C NMR Spectroscopy: CO₂ as a Small-Cage Guest," *Energy & Fuels*, **12**, 197-200(1998).
 49. Sum, A. K., Buruss, R. C. and Sloan, E. D., "Measurement of Clathrate Hydrates via Raman Spectroscopy," *J. Phys. Chem. B.*, **101**, 7371-7377(1997).
 50. Seo, Y. and Lee, H., "Phase Behavior and Structure Identification of the Mixed Chlorinated Hydrocarbon Clathrate Hydrates," *J. Phys. Chem. B.*, **106**, 9668-9673(2002).
 51. Uchida, T., Takagi, A., Kawabata, J., Mae, S. and Hondoh, T., "Raman Spectroscopic Analysis on the Growth Process of CO₂ Hydrates," *Energy Convers. Mgmt.*, **36**, 547-550(1995).
 52. Kawamura, T., Komai, T., Yamamoto, Y., Nagashima, K., Ohga, K. and Higuchi, K., "Growth Kinetics of CO₂ Hydrate just below Melting Point of Ice," *J. Cryst. Growth*, **234**, 220-226(2002).
 53. Parrish, W. R. and Prausnitz, J. M., "Dissociation Pressure of Gas Hydrates Formed by Gas Mixtures," *Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop.*, **11**, 26-35(1972).
 54. Aya, I., Yamane, K. and Nariai, H., "Solubility of CO₂ and Density of CO₂ Hydrate at 30 Mpa," *Energy the International Journal*, **22**, 263-271(1997).
 55. Yoon, J.-H. and Lee, H., "Clathrate Phase Equilibria for the Water-Phenol-Carbon Dioxide System," *AIChE J.*, **43**, 1884-1893(1997).
 56. Seo, Y. and Lee, H., "A New Hydrate-Based Recovery Process for Removing Chlorinated Hydrocarbons from Aqueous Solutions," *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 3386-3390(2001).
 57. Kang, S. P. and Lee, H., "Recovery of CO₂ from Flue Gas Using Gas Hydrates: Thermodynamic Verification through Phase Equilibrium Measurements," *Environ. Sci. Technol.*, **34**, 4397-4400(2000).
 58. Yamasaki, A., Teng, H., Wakatsuki, M., Yanagisawa, Y. and Yamada, K., "CO₂ Hydrate Formation in Various Hydrodynamic Conditions," *Ann. NY Acad. Sci.*, **912**, 235-245(2000).
 59. Teng, H., Yamasaki, A. and Shindo, Y., "The Fate of CO₂ Hydrate Released in the Ocean," *Int. J. Energy Res.*, **23**, 295-302(1999).
 60. Koide, H., Takahashi, M. and Tsukamoto, H., "Self-trapping Mechanisms of Carbon Dioxide in the Aquifer Disposal," *Energy Convers. Mgmt.*, **36**, 505-508(1995).
 61. Koide, H., Takahashi, M., Shindo, Y., Tazaki, Y., Iijima, M., Ito, K., Kimura, N. and Omata, K., "Hydrate Formation in Sediments in the Sub-seabed Disposal of CO₂," *Energy*, **22**, 279-283(1997).
 62. Ohgaki, K., Nakano, S., Matsubara, T. and Yamanaka, S., "Decomposition of CO₂, CH₄ and CO₂-CH₄ Mixed Gas Hydrates," *J. Chem. Eng. JPN*, **30**, 310-314(1997).
 63. Komai, T., Yamamoto, Y. and Ohga, K., "Dynamics of Reformation and Replacement of CO₂ and CH₄ Gas Hydrates," *Ann. NY Acad. Sci.*, **912**, 272-280(2000).
 64. Lee, H., and Kang, J. M., "Development of the Fundamental Key Technologies for Large Scale Ocean Sequestration of Carbon Dioxide," the Greenhouse Gas Research Center, Korea(2002).