

## 미세직경 얼음을 이용한 CO<sub>2</sub> 하이드레이트 제조특성 연구

이종협 · 강성필<sup>†</sup>

한국에너지기술연구원 온실가스연구단  
305-343 대전광역시 유성구 가정로 102  
(2012년 2월 20일 접수, 2012년 4월 3일 채택)

### Study on Characteristic of CO<sub>2</sub> Hydrate Formation Using Micro-sized Ice

Jong-Hyub Lee and Seong-Pil Kang<sup>†</sup>

Greenhouse Gas Research Department, Korea Institute of Energy Research, 102 Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon 305-343, Korea  
(Received 20 February 2012; accepted 3 April 2012)

#### 요 약

가스 하이드레이트는 순수한 물이 이루는 격자구조 내에 다양한 가스분자들이 선택적으로 포획되어진 고체상의 화합물로, 최근 이산화탄소를 포집, 수송, 저장 하는 CCS (Carbon Capture and Storage)기술에 이를 응용하려는 연구가 활발히 진행되고 있다. 가스 하이드레이트를 적용한 CCS 기술의 핵심은 효과적으로 CO<sub>2</sub> 하이드레이트를 제조하는 방법의 개발이며, 본 연구에서는 초음파 노즐을 이용하여 수십 나노미터 직경의 미세수적을 통해 고속의 CO<sub>2</sub> 하이드레이트 제조기술 개발하였고, 이 과정의 특성을 파악해 보았다. 주파수 2.4 MHz의 초음파 노즐을 이용하여 미세직경의 수적을 분무하고 이송가스(carrier gas)로 CO<sub>2</sub>를 적용, 미세 수적과 CO<sub>2</sub>가 동시에 급속 냉각되는 저온 반응기에 도입되어 다공질 얼음입자가 직접 평균 10.7  $\mu\text{m}$  직경의 CO<sub>2</sub> 하이드레이트로 생성되는 연속공정을 개발하였다. 미세직경 얼음입자를 시작물로 하여 정압조건에서 CO<sub>2</sub> 하이드레이트가 생성되도록 하며 가스포집량을 측정, 그의 가스 포집속도를 알아본 결과, 미세직경이며 동시에 다공 얼음이 제공하는 높은 기-고 접촉면적으로 인해 가스 하이드레이트 생성에 매우 적합한 것을 알 수 있었으며, 제조된 CO<sub>2</sub> 하이드레이트의 자기보존효과(self-preservation effect)를 실험으로 확인함으로써 CO<sub>2</sub> 가스의 수송에도 이용 가능함을 알 수 있었다.

**Abstract** – Gas hydrate is an inclusion compound consisting of water and low molecular weight gases, which are incorporated into the lattice structure of water. Owing to its promising aspect to application technologies, gas hydrate has been widely studied recently, especially CO<sub>2</sub> hydrate for the CCS (Carbon Capture and Storage) issue. The key point of CO<sub>2</sub> hydrate technology for the CCS is how to produce gas hydrate in an efficient and economic way. In this study, we have tried to study the characteristic of gas hydrate formation using micro-sized ice through an ultrasonic nozzle which generate 2.4 MHz frequency wave. CO<sub>2</sub> as a carrier gas brings micro-sized mist into low-temperature reactor, where the mist and carrier gas forms CO<sub>2</sub> hydrate under  $-55^{\circ}\text{C}$  and atmospheric pressure condition and some part of the mist also remains unreacted micro-sized ice. Formed gas hydrate was average 10.7 of diameter at average. The starting ice particle was set to constant pressure to form CO<sub>2</sub> hydrate and the consumed amount of CO<sub>2</sub> gas was simultaneously measured to calculate the conversion of ice into gas hydrate. Results showed that the gas hydrate formation was highly suitable because of its extremely high gas-solid contact area, and the formation rate was also very high. Self-preservation effect of CO<sub>2</sub> hydrate was confirmed by the measurement of CO<sub>2</sub> hydrate powder at normal and at pressed state, which resulted that this kind of gas storage and transport could be feasible using CO<sub>2</sub> hydrate formation.

Key words: Gas Hydrate, CO<sub>2</sub>, Self-preservation, Micro-ice, Transport

#### 1. 서 론

전 지구적 에너지 사용량 증가는 유한한 에너지 자원의 고갈이라는 문제와 함께 지구 온난화 가스의 지속적인 배출로 대기 중의 CO<sub>2</sub>

농도가 증가되고 있다. 많은 과학자들은 CO<sub>2</sub>의 증가로 인하여 매우 심각한 수준의 온난화 문제가 초래될 것이라는 데 동의하고 있다[1]. 이산화탄소 감축을 위해 에너지를 교체하기에는 상당한 시간과 비용이 요구되며 자연에서 처리할 수 있는 이산화탄소의 양도 제한적이다. 따라서 화석 연료로부터 발생하는 이산화탄소를 포집, 수송, 저장 하는 CCS (Carbon Capture and Storage)기술이 가장 현실성이 있다[2-4]. 이 중 포집과 수송을 동시에 실현할 수 있는 기술로

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: spkang@kier.re.kr

<sup>‡</sup>이 논문은 KAIST 홍원희 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

하이드레이트를 이용하는 기술이 최근 들어 활발히 연구되고 있다.

가스 하이드레이트는 순수한 물이 이루는 격자구조 내에 특정한 가스분자들이 포획되는 물리적 특성을 가지고 있으며, 선택적으로 특정 가스분자를 포획하는 그 특성은 분리 매개체로서의 응용 가능성을 보이고 있어 많은 연구가 진행 중에 있다. 특히, 이산화탄소(CO<sub>2</sub>), 메탄(CH<sub>4</sub>) 등 지구온난화 가스들이 가스 하이드레이트 형성 가능한 물질로 알려져 온실가스 문제의 해결방법으로서도 그 중요성이 커지고 있다. 하이드레이트를 이용한 CO<sub>2</sub> 분리/회수 공정은 타 공정에 비하여 몇 가지 장점을 가지고 있다. 연속적으로 운전할 수 있으므로 대규모 배출원으로부터 오염가스를 한 번에 처리하는 것이 가능하고, 반응에 주로 사용되는 매개체는 순수한 물로서 어떠한 환경오염도 일으키지 않는다는 것이다. 또한, 가스 하이드레이트로부터 회수되는 분리된 가스 성분은 고압조건으로 배출되므로 특히 CO<sub>2</sub>의 경우처럼 수송, 저장을 위해 압력을 주어 가압해야 하는 필요가 있는 상황에서는 대단히 유리한 공정으로 기여할 수 있다[5-7].

일반 CO<sub>2</sub> 분리공정에서는 상압조건으로 연소가스가 배출되는데 이를 수송, 저장하기 위해서는 냉각, 압축을 통해 액상의 CO<sub>2</sub>로 만드는 과정을 거쳐야 한다[8-10]. 통상의 배가스로부터 얻은 CO<sub>2</sub>를 수송, 저장하는 과정에서 CO<sub>2</sub>에 포함된 여러 불순물은 불리한 상황을 만들 수 있다. 수분의 잔재는 자발적인 하이드레이트나 얼음의 생성으로 수송설비에 피로를 줄 수 있으며, H<sub>2</sub>S 및 NO<sub>x</sub> 등은 부식을 야기할 수도 있다. 따라서 보다 안전하고 효과적인 CO<sub>2</sub>의 수송, 저장기법에 대한 요구가 존재한다. 하이드레이트로 제조, 변형된 가스는 하이드레이트 만의 독특한 특성인 “자기보존효과”라는 성질에 의하여 -15~-5 °C, 1 bar의 조건에서 보관이 가능하다고 알려져 있다. 가스 하이드레이트의 안정적 존재를 위해서는 저온, 고압의 조건이 반드시 필요하지만, 상압조건에서도 -10 °C 이하의 조건이 충족되면 하이드레이트가 해리되는 과정에서 입자 표면에 먼저 해리된 부분에 얼음 막이 형성되고 이로 인해 열전달이 방해되며 하이드레이트가 meta-stable 상태로 유지되는 현상이 발견되었는데, 이러한 성질을 이용하여 효율적인 가스 하이드레이트 제조기술이 개발될 경우 매우 경제적인 가스의 수송, 저장법으로 활용이 가능하다.

지금까지 개발된 하이드레이트 제조기법에는 NTNU (Norwegian University of Science and Technology)와 Aker Kvaerner Engineering에서 개발한 물 분사방법(spraying), 일본 Mitsui 사의 Bubbling/Cascade 방법, 일본 JFE engineering에서 개발된 미세기체버블방법(micro-bubble), 일본 게이오대학에서 개발된 제트류 접촉방법, 일본 AIST에서 개발한 static mixer 방법 등이 알려져 있다. Fig. 1은 소개된 제조기법들을 모식화한 것이다[11-12]. 그런데, 이러한

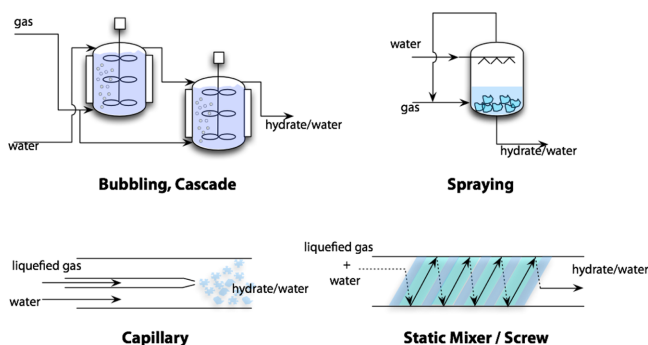


Fig. 1. Hydrate production methods.

기술들은 각각 느린 하이드레이트 생성속도, 낮은 가스 포집량, 높은 에너지소모, 생성물 회수의 어려움 같은 운용 면에서의 단점들이 있다.

이러한 가스 하이드레이트 제조방법들의 단점을 보완하기 위해서는 기-액 접촉면적을 높이는 방법이 필요하게 된다. 본 연구자들은 물(얼음)의 직경을 작게 하여 접촉면적을 올리는 방법을 고안하였다. 미세직경의 물방울을 만들기 위하여 초음파 진동자로부터 미세 수적을 얻은 후에 이를 이송가스와 함께 급행시켜 동일한 크기의 마이크로 아이스 입자로 만들고 이를 저온조건(-55~-70 °C)에서 가스와 반응시켜 상압조건에서도 고속, 고효율로 가스 하이드레이트를 제조하는 법에 대하여 연구하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 미세 액적을 이용한 가스 하이드레이트 제조장치 실험

가스 하이드레이트 형성가스인 CO<sub>2</sub>는 99.99%의 순도를 가진 것으로 Rigas社를 통해 구입하였으며, (주)휴먼과학社의 Pure-RO로 제조된 초순수를 이용하여 미세직경 얼음을 만들었다. 하이드레이트 제조 장치는 초음파노즐을 이용하여 미세수적을 만들어 저온의 반응기로 보내 하이드레이트와 미반응의 미세직경 얼음 혼합물로 얻는 연속공정으로 설계하였으며, Fig. 2에 개략도를 나타내었다.

일정한 유량의 물과 CO<sub>2</sub> 가스를 연속적으로 공급하고 최적의 무화유량을 무화기 바깥으로 빼낼 수 있는 구조로 만들었다. (주)UI-Tec社의 2.4 MHz 초음파 노즐을 이용하였으며, 노즐 제작사의 요구 사항인 1 l/min의 물 순환공급량을 맞추기 위해 유량조절이 가능한 masterflex 펌프를 사용하였다. CO<sub>2</sub>는 가스는 실온으로 공급하였는데, 건조한 가스가 공급되어 미세수적 미스트와 접촉할 경우 미스트의 수분을 흡수하여 입자제조에 영향을 끼칠 수 있으므로 충분한 습도를 갖고 제조기로 도입될 수 있도록 saturator 역할을 할 수 있는 수분 공급기를 거쳐서 도입되도록 하였다. 무화기 하부로 수집되는 무화되지 않은 물은 다시 펌프 쪽으로 순환되어 재사용 되도록 구성하였다. 최대 무화시킨 미세수적을 CO<sub>2</sub> 가스로 유도하여 가스 하이드레이트 제조 반응기로 도입하도록 설정하여 상기의 구성장치 최후단부에 반응기를 설치하였다. 반응기로 도입되기 직전에는 가스와 미스트의 이송 도중 수적이 뭉쳐 일정 직경 이상의

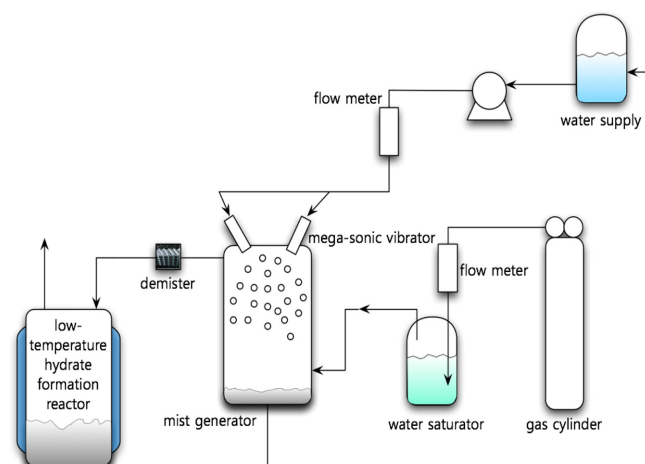


Fig. 2. Schematic illustration of gas hydrate production apparatus using micro mist.

굵은 물방울을 형성한 것들까지 반응기에 도입되는 것을 막기 위해 demister를 설치하여 걸러주도록 하였다. 반응기는 직경 25 cm, 높이 40cm의 원기둥 형태이며, 반응기 하단의 10 cm 구간은 원추 형태로 처리하여 하단의 직경 1/2" 튜빙을 설치, 얻어진 하이드레이트 및 얼음의 혼합물이 쉽게 배출될 수 있도록 하였다. 반응기 하단으로 이송가스와 미세 액적이 투입되면 CO<sub>2</sub> 하이드레이트가 상압 조건에서 생성 가능한 온도인 평형해리온도 -53 °C 이하로 유지된 저온 반응기에서 빠른 속도로 얼음 혹은 하이드레이트 형태로 얻어지도록 설계한 것이다.

초음파 노즐에 의해 제조 가능한 미세 수적의 입도 분포를 SYMPATEC社の 입도분포측정기(Particle Size Analyzer)를 이용하여 측정하였으며, 제조된 미세 수적에 CO<sub>2</sub> 가스를 공급하여 제조한 하이드레이트를 가지고 저온 Fe-SEM을 촬영하여 그 표면과 형상을 확인하였다. 최적의 무화량을 얻기 위하여 가스 유량을 변화시켜 가면서 무화량을 측정하였고, 미스트 제조기의 노즐위치, 각도, 가스관의 도입위치를 바꿔가면서 최적의 무화량을 얻을 수 있는 위치로 결정하였다. 또한 최적의 운전조건을 찾기 위하여 반응기의 온도, 가스 공급량 변화와 함께 반응기 내부에 트레이 모양의 충진물을 넣어 가스 유로의 변화에 따른 배출가스의 온도와 유량을 측정하고 생성된 고형물 중 얼음과 하이드레이트의 비율을 구하였다.

## 2-2. 하이드레이트 생성속도 실험

초음파 노즐을 통하여 얻은 미세직경 얼음의 하이드레이트 가스 포집량(생성속도)을 알아보기 위하여 Fig. 3의 하이드레이트 제조 장치 사용하였다. 비교군으로는 통상의 2유체 노즐로 만든 얼음을 사용하여 동일한 실험을 수행하였다. 항온항습챔버 내에 있는 반응기에 5 g의 시료를 넣어두고 온도, 압력을 원하는 값으로 조정하여 하이드레이트를 생성하도록 하고 이때 포집되는 가스의 양을 측정하였다. by-pass line을 통하여 가스가 공급되면서 즉각적으로 설정 압력에 도달할 수 있도록 한 후, 질량유량계(MFC, Brooks, 50 cm<sup>3</sup>/min)를 이용하여 반응기 내부 압력이 일정하게 유지되도록 하여 하이드레이트 생성에 따른 압력 강하를 막고 그에 따른 가스 공급 유량을 측정하며, 일련의 과정들을 제어부에서 PC의 프로그램을 통하여 자동으로 기록 저장하였다. 실험은 -5~20 °C까지 온도를 바

꾸면서 압력도 13~23 bar까지 변화시켰다. 해당 실험 온도에서의 평형해리압력 조건과 비교하여 압력차가 5, 10, 13 bar가 되도록 설정하였다.

## 2-3. 하이드레이트 자기보존효과 실험

1991년 러시아 과학자들에 의해 소개된 자기보존효과(self-preservation effect)는 가스 하이드레이트가 유지될 수 없는 온도, 압력 조건에서도 가스 하이드레이트가 원래 상태의 물과 가스로 해리되지 않고 하이드레이트 상태 그대로 장기간 유지되는 현상을 일컫는 말이다[12]. 그 이유에 대해서는 정확한 해답을 주지는 못했으나 현상학적으로 발견된 자기보존효과에 대해서는 확실한 결과가 보이는 만큼 그 원인을 찾기 위한 연구가 지속적으로 이루어졌다. 몇 가지 가설이 소개되었지만 가장 근접한 것은 표층의 하이드레이트가 해리되어 얇은 얼음막층을 형성하고 이 얼음막층의 다공구조 깨짐(crack) 사이로 가스의 물질전달 뿐만 아니라 열전달까지도 억제되는 것이 그 이유라는 가설이다[13-14]. CO<sub>2</sub> 하이드레이트가 자기보존효과를 보이는지 살펴보기 위하여 문헌조사를 먼저 수행한 결과 메탄, 천연가스 등에 대해서는 자료가 알려져 있으며 기타 가스에 대해서는 많이 알려진 바가 없다. 본 연구에서는 CO<sub>2</sub> 하이드레이트의 자기보존효과를 본격적으로 확인해 보고, 이를 토대로 어느 정도의 기간 동안, 어느 정도의 손실률을 가지고 수송, 저장이 가능한지 살펴보았다. 1.0×10<sup>-4</sup> g까지 측정 가능한 정밀저울의 무게측정 센서 하단에 줄을 매달고 하부로 늘어뜨린 후 샘플을 담아 항온챔버에 넣을 수 있도록 용기를 설치하였다. 항온챔버는 -50 °C까지 유지가 가능하며, 수 십 일간 연속가동이 가능하다. 미세얼음으로 제조한 CO<sub>2</sub> 하이드레이트 파우더와 실리카겔 공극 내에서 형성시킨 CO<sub>2</sub> 하이드레이트 샘플 약 120 g을 올려놓은 뒤 보존온도를 변화시켜 가면서 샘플의 무게변화를 측정하였다. 컴퓨터에 연결된 상태로 설치되어 샘플이 담긴 그릇의 무게는 실시간으로 PC에 저장되도록 하였다. 무게제하 정도를 측정하여 하이드레이트로부터 빠져나가는 가스의 무게를 직접 측정하도록 하였다.

## 3. 결과 및 논의

### 3-1. 미세 액적을 이용한 가스 하이드레이트의 입도분석

Rodes et al. [15]에 의하면 초음파 분무로 얻을 수 있는 액적의 크기는 경험적으로 다음의 식 (1)과 같이 주어진다.

$$\overline{d_{drop}} = 0.34 \left( \frac{8\pi\gamma}{\rho f^2} \right)^{1/3} \quad (1)$$

여기서  $\overline{d_{drop}}$ 은 중입수위경(number median droplet diameter, cm)이고  $\gamma$ 와  $\rho$ 는 각각 액의 표면장력(dyne/cm)과 밀도(g/cm<sup>3</sup>)이며  $f$ 는 진동자의 주파수(Hz)이다. 물의 경우 주파수가 결정되면 이 식에 대입하여 평균액적의 크기를 얻을 수 있는데, 본 연구에서는 2.4 MHz의 메가소닉 초음파 노즐을 이용하였고 식 (1)에 따라 계산된 평균액적의 크기는 2.32  $\mu$ m이다. 레이저 입도분석기를 이용한 실측치를 Fig. 4에 나타내었다. 측정 빈도수가 가장 많은 최다빈도 입자는 경험식으로 계산된 결과와 유사한 2.43  $\mu$ m였으며, 전체 입자들의 개수 중간값(median)은 5.0  $\mu$ m, 평균값은 10.7  $\mu$ m으로 나타났다. 생성된 미세직경의 물 입자들은 유도가스에 의해 무화반응기 바깥으로 빠져나가면서 입자들 간의 표면장력으로 인해 서로 붙게 되고,

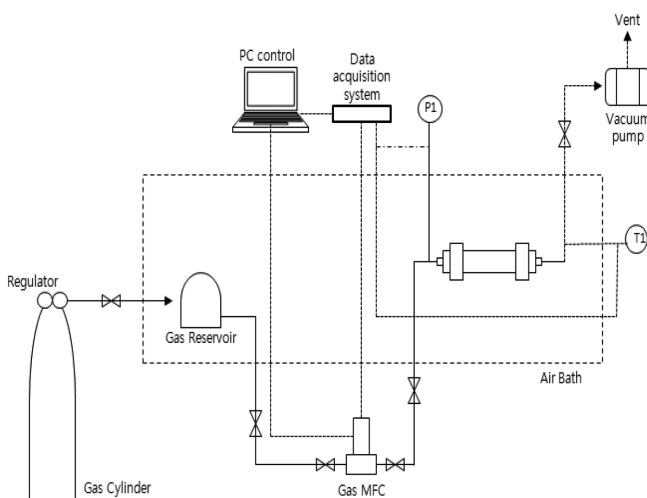


Fig. 3. Schematic illustration of gas hydrate formation rate experimental apparatus.

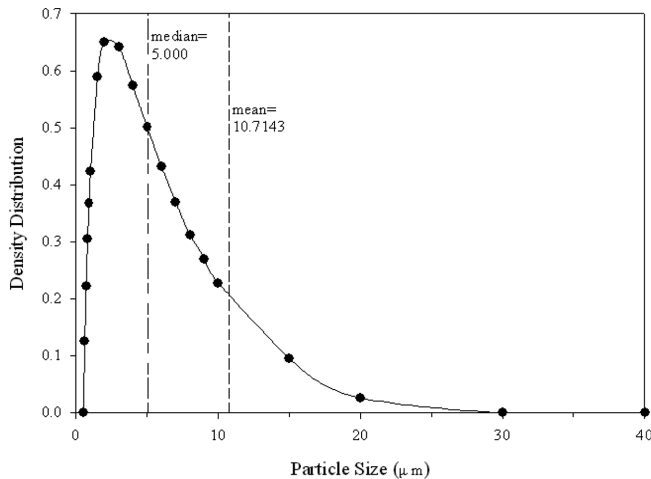


Fig. 4. Particle size distribution of mist obtained by frequency of 2.4 MHz.

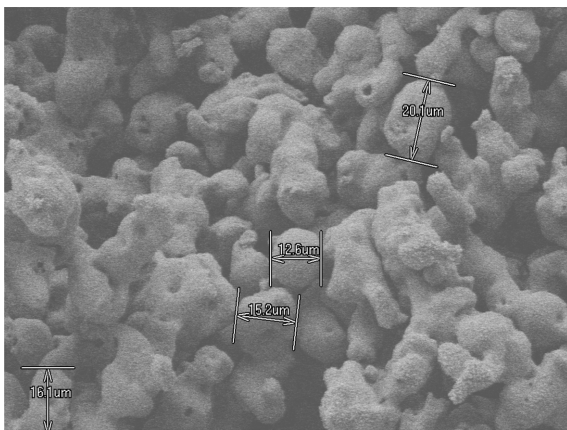


Fig. 5. Fe-SEM Images of CO<sub>2</sub> hydrate produced by micro-ice.

급격한 입자크기의 증가가 나타난다. 이런 과정을 겪으면서 약 2.43  $\mu\text{m}$ 으로 얻어진 높은 빈도의 입자들의 직경이 커지면서 그림에서 보는 바와 같이 10~20  $\mu\text{m}$  크기의 수적들도 발생한다. 초음파 노즐을 통하여 얻은 미세수적을 급속 냉각하여 얻은 마이크로 아이스(미세수적 얼음)를 가지고 CO<sub>2</sub>를 공급하여 제조한 가스 하이드레이트의 Fe-SEM을 촬영한 결과 또한 Fig. 5처럼 10~20  $\mu\text{m}$ 의 뭉쳐진 상태로 얻어졌다. 미세 직경의 수적으로 제조된 경우와 비교하면 입자 크기가 굵어진 것을 알 수 있었다. 이는 수적이 저온의 반응기로 도입되면서 입자간 결합으로 굵어진 것으로 추정되며 유도가스가 통과하는 배관으로부터 반응기까지 도달하는 시간이 길수록 입자 크기는 더욱 성장할 것은 분명하다. 이렇게 커진 입자들이 반응기로 도입되면 생성되는 하이드레이트의 반응속도는 현저히 저하될 것이므로 반응기 유입 이전에 de-mister를 두어 적절한 수준으로 굵게 뭉쳐진 입자들의 제거를 기대하였고 또한 반응기 내로 도입되는 거리를 최대한 짧게 설계하였다.

### 3-2. 무화량과 가스 공급량의 관계

Fig. 6은 이송가스의 공급량에 따른 초음파 노즐에서 생성된 미세수적의 무화량에 대한 그래프이다. 공급한 CO<sub>2</sub> 가스량을 분당 10 리터에서 30리터까지 변화시켜가며 무화량을 측정한 결과 20리터

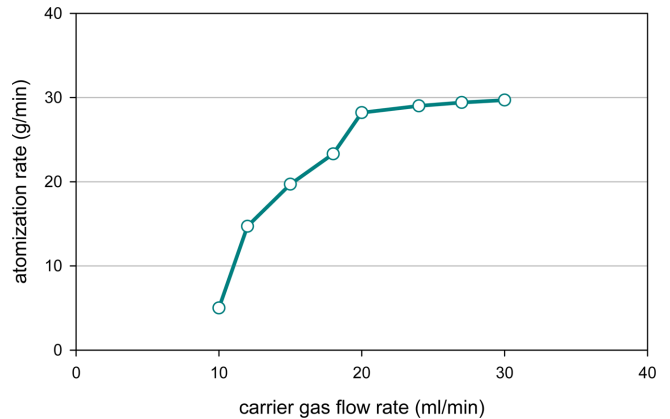


Fig. 6. An interrelation between carrier gas flow rate and atomization rate.

이상에서는 더 이상 크게 무화량이 늘어나지 않는 것을 확인하였다. 본 측정 결과를 토대로 가스는 최소 분당 15리터에서 최고 20리터까지 공급하도록 조절하였다.

### 3-3. 반응기 운용조건 변화에 따른 하이드레이트 생성량

일정한 유량의 CO<sub>2</sub> 가스가 무화기로 공급되어 미세액적을 끌고 반응기로 들어가며, 물은 초음파 노즐을 통해서 안정적으로 일정량이 무화될 수 있다. 따라서 저온의 가스 하이드레이트 제조 반응기에서 배출되는 가스의 유량과 수분 농도를 측정하고, 고체상으로 변성되어 반응기 하부로 얻어지는 하이드레이트와 얼음의 혼합물을 샘플링하여 하이드레이트, 얼음 각각의 농도를 분석함으로써 유입, 배출되는 흐름들의 유량, 조성을 알 수 있고 이를 통해 물질수지를 세울 수 있다. 일련의 계산과 측정 결과를 토대로 최적의 운전 조건을 구할 수 있다. 반응기 온도, 가스 공급량 변화와 함께 반응기 내부에 트레이의 유무에 따른 실험을 수행하였고 그 결과를 Table 1에 나타내었다.

배출가스의 온도가 낮을수록 더 높은 비율의 하이드레이트를 생성하였고 -70  $^{\circ}\text{C}$ 에서는 최대 약 80%의 하이드레이트를 얻을 수 있었다. 트레이가 장착되지 않은 빈 내부의 반응기에서는 배출되는 가스의 온도를 -60  $^{\circ}\text{C}$ 로 설정하였을 경우, 공급되는 가스 15 l/min에 대하여 배출가스는 13 l/min이었다. 하지만 트레이가 장착된 경우에는 배출 가스량이 12.5 l/min으로 떨어졌다. 가스 배출량의 감소가 의미하는 것은 가스 하이드레이트의 생성량이 많아져서 그만큼 가스가 더 많이 포집되었다는 것이다. 공급가스 유량을 15 l/min과 20

Table 1. CO<sub>2</sub> hydrate production test results using micro mist

No.	Inlet gas flow rate (l/min)	Inner Tray	Reactor temperature ( $^{\circ}\text{C}$ )	Outlet gas flow rate (l/min)	Hydrate rate (weight%)
1	15	X	-60	13.0	24.8
2		O	-60	12.5	35.2
3		O	-55	13.2	26.4
4		O	-65	11.8	40.4
5		O	-70	10.7	48.2
6	20	O	-55	13.8	49.7
7		O	-60	13.5	68.3
8		O	-65	11.7	77.4
9		O	-70	10.2	80.8

l/min으로 달리하여 실험해 본 결과 공급가스 유량 20 l/min에서 전체적으로 더 좋은 하이드레이트 농도로 회수한 것을 알 수 있었다. 공급가스 유량에 대한 미세 액적 분무량을 보면 가스 공급량이 오를수록 액적 생산량도 많아지지만 20 l/min 이상에서는 더 좋은 결과를 볼 수 없었고, 본 실험결과 하이드레이트 생산에 있어서도 보다 유리한 조건으로 얻어짐을 확인할 수 있었다.

### 3-4. CO<sub>2</sub> 하이드레이트의 CO<sub>2</sub> 포집량과 생성속도

초음파 노즐을 통하여 얻은 미세직경의 얼음(마이크로 아이스)과 일반2유체 노즐로 만든 직경 120 micron 수준의 상대적으로 굵은 직경(매크로 아이스)의 얼음을 가지고 하이드레이트를 생성시키고 이때의 가스 포집량과 속도의 결과를 Fig. 7과 8에 나타내었다. 우선 가스가 포집되는 용량을 보면 조건에 따라 다르지만 미세직경 얼음의 경우에는 최대 1000 Nml 수준을 보였으나 2유체 노즐로 만든 매크로 아이스의 경우 동일한 시간대에 걸쳐 그 절반인 500 Nml도 포집하지 못하는 것을 알 수 있었다. 마이크로 아이스의 경우 -5 °C, 19.3 bar(압력차 10 bar) 조건이 가장 좋은 속도와 포집량을 보였으며 매크로 아이스의 경우에는 -5 °C, 24.3 bar(압력차 15 bar)에서 가장 좋은 결과를 보였다. 이 결과를 보면 온도가 낮고 압력차이가 크면 클수록 구동력이 커져서 더 좋은 포집량, 속도를 보인다는 일

반적인 결과와 약간 다른 것을 알 수 있었다. 최근의 연구결과를 보아도 온도가 낮을수록 더 낮은 가스 포집량과 속도를 보이는데 그 이유는 반응 초기, 얼음의 겉 표면을 빠른 속도로 하이드레이트가 채워버리면 그 필름 층 아래로 가스가 추가적으로 공급되는 속도가 느려져 이후에는 현저히 낮아진 가스 포집량과 속도를 나타내게 되는 것이다. 마이크로 아이스의 경우 초기 반응 속도는 약간의 차이가 있으나 많은 가스 포집량을 가지는 것, 또 SEM 사진을 봐서도 다공성이 큰 얼음이 형성되는 것을 알 수 있다. 이러한 다공질의 특성이 가스가 통과할 수 있는 길을 만들어 주게 되어 하이드레이트 필름이 표면에 생기더라도 그 기공을 통해 추가적 가스 공급이 가능하게 되고, 그로 인해 더 나은 속도, 포집량 결과를 나타내는 것으로 해석할 수 있다. 반응속도가 극대화되어 나타나는 반응 초기 구간도 마이크로 아이스는 매우 빠름을 알 수 있었다. -5 °C의 경우 더 낮은 온도조건에서보다도 반응 초기 약 20여분 만에 대다수의 반응가스가 모두 포집되는 것을 알 수 있었다.

### 3-5. CO<sub>2</sub> 하이드레이트의 자기보존효과

미세얼음으로 제조한 CO<sub>2</sub> 하이드레이트 파우더와 실리카겔 공극 내에 형성시킨 CO<sub>2</sub> 하이드레이트 샘플의 자기보존 효과 실험 결과를 Fig. 9에 나타내었다. 비교군으로 실리카겔 공극 내 하이드레이트를 이용한 것은 미세직경 얼음보다 더 작은 직경의 수 nm로 얻을 수 있기 때문에 직경변화에 대한 효과를 확인해 볼 수 있기 때문이다. 실리카겔에서 형성시킨 하이드레이트를 온도를 바꿔가면서 측정한 결과 거의 차이가 없는 것으로 나타났다. 실리카겔 공극 내 하이드레이트 샘플을 하이드레이트가 존재할 수 없는(해리되는) 조건의 실험조건에 두기 시작한 후 곧바로 급격한 해리가 발생하면서 가스가 방출되어 큰 무게 변화가 수반되었다. 어느 경우에서나 자기보존효과를 확인할 수는 없었다. 최초 가스 함유량 대비 10% 정도까지 빠른 기간 내에 떨어지는 결과를 보였다. 결론적으로 실리카겔 하이드레이트와 같이 직경이 매우 작은 경우에는 자기보존 효과가 나타나지 않는다고 말할 수 있다.

미세얼음으로 제조한 CO<sub>2</sub> 하이드레이트는 자기보존효과에 대해서는 어느 정도 효과가 발생하고 있는 것으로 보인다. 50% 정도의 가스가 잔존할 때까지의 시간을 보면, -20 °C, -15 °C의 결과는 약 26시간, 547시간(22.8일) 정도를 보이고 있다. 초반에 급격히 가스

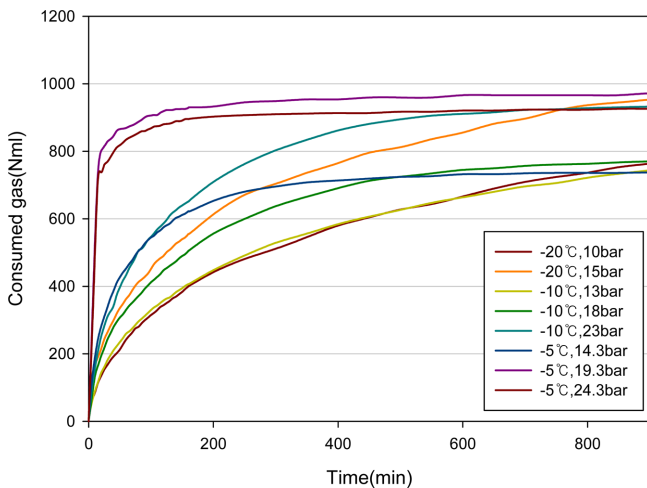


Fig. 7. Formation kinetic curves of CO<sub>2</sub> hydrate in micro-sized ice.

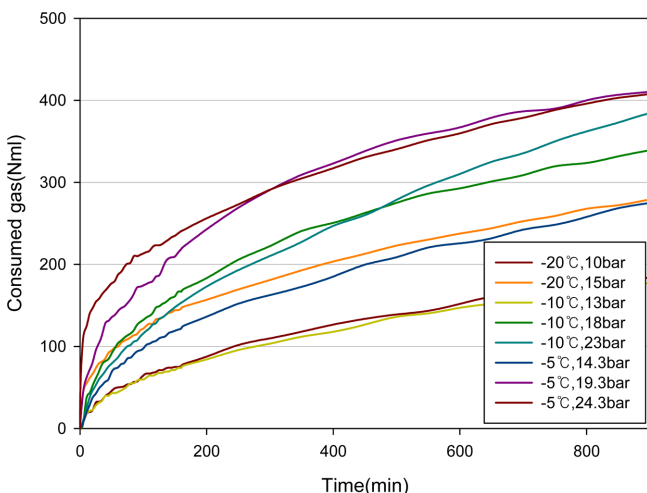


Fig. 8. Formation kinetic curves of CO<sub>2</sub> hydrate in macro-sized ice.

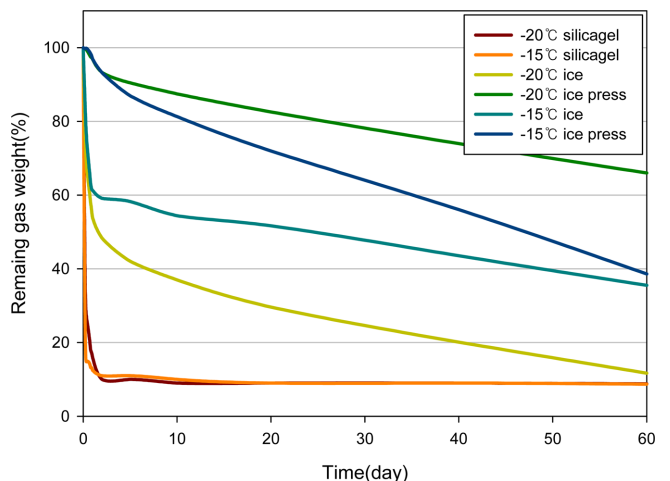


Fig. 9. Weight change curve of CO<sub>2</sub> hydrate powder.



가 방출된 이후에는 해리속도가 크게 떨어진 채 천천히 방출되는 형태로 나타난다. 가스가 저장되는 효과는 있지만 수송에 이용하기 위해서는 매우 부족한 결과이다. 이를 극복해 보고자 도구를 이용하여 하이드레이트 파우더를 힘 있게 눌러 입자간 공극간격을 줄여주어 치밀한 형태를 만들어 두고 동일 조건에서 동일하게 실험을 수행하였다. 그림에서 보듯 치밀해진 하이드레이트 파우더는 비약적으로 가스 방출량이 줄어들었음을 알 수 있었다. 앞서 살펴본 바와 같이 -15 °C의 경우에 통상의 파우더가 547시간(22.8일)을 보였던 반면 치밀한 파우더의 경우에는 1,146시간(47.5일) 정도로 나타났으며 이는 약 2배의 저장시간 증가를 의미한다. 한편 더 낮은 온도인 -20 °C의 경우에는 최대측정시간인 60일에도 65.7%의 가스가 잔존하고 있는 수준으로 얻어졌다. 파우더 상태 보다는 눌러줌으로써 공극률이 줄어든 치밀한 상태가 자기보존효과에는 매우 긍정적이었다. 따라서 본 실험 결과로 보아 보다 치밀하게 펠렛 형태로 조형, 보관할 경우 가스 하이드레이트를 이용한 수송에 이용이 가능할 수준의 자기보존효과가 나타날 것으로 예상된다. 한편, -20내지 -10 °C 범위에서 자기보존효과가 발현되는 것으로 일반적으로 알려져 있는데 본 실험 결과를 보면 치밀한 형태의 파우더에서는 -20 °C, 통상의 파우더에서는 -15 °C에서 가장 좋은 결과를 보였다. 치밀한 형태의 펠렛으로 조형될 때에는 온도가 낮은 쪽이 자기보존효과에 더 효과적인 것으로 예상된다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 초음파 노즐을 이용하여 미세직경의 수직을 분무하고 이를 급속 냉각시켜 제조한 마이크론 직경의 다공질 얼음입자를 CO<sub>2</sub> 하이드레이트로 동시에 생성하는 연속공정을 개발하고 운전 전에 필요한 기초 연구와 함께 미세직경 얼음의 하이드레이트 생성 속도 및 농도를 측정하였으며, 생성된 CO<sub>2</sub> 하이드레이트의 자기보존효과를 실험으로 확인하였다. 2.4 MHz의 진동수를 갖는 초음파 노즐을 이용, 물을 10~20 μm의 미세수직으로 만들고 이를 급속 냉각하여 유사 크기의 다공질의 미세얼음입자를 얻을 수 있었다. 미세얼음 입자를 이용하여 하이드레이트 생성시 매우 높은 생성속도와 전환율을 얻을 수 있었는데, 일반 2유체 노즐로 만든 아이스와 비교해 동일시간에 2배 이상의 포집 양을 보였다. 또한, 하이드레이트의 자기보존효과를 이용하여 가스 수송에 대한 가능성을 알아보기 위하여 시간에 따른 가스량 보존을 실험한 결과 하이드레이트 파우더를 치밀하게 눌러 입자간 공극을 줄여주면 하이드레이트의 가스방출을 크게 줄일 수 있음을 확인하였다.

미세 직경의 얼음을 이용한 CO<sub>2</sub> 하이드레이트 제조는 기존의 하이드레이트의 제조법들의 낮은 생성속도와 CO<sub>2</sub> 포집량 등의 단점을 개선한 효율적인 제조법이 될것으로 판단된다. 그러나 미세수직을 만들고 이를 다시 냉각시켜 얼음과 하이드레이트로 전환시키는 과정의 복잡함을 해결하기 위해서는 효율적으로 운용하기 위한 최적화 방법들에 대한 연구가 필요할 것으로 판단된다.

#### 감 사

본 연구는 2009년도 지식경제부의 재원으로 한국에너지기술평가원(KETETP)의 지원(No. 2009101010010B)을 받아 수행한 연구 과제입니다.

#### 참고문헌

1. Lee, H., Lee, C. S. and Kang, J. M., "Carbon dioxide Ocean Sequestration Using Gas Hydrate," *HWAHAK KONGHAK*, **41**(2), 135-146(2003).
2. Hendriks, C. A. and Blok, K., "Carbon Dioxide Recovery Using a Dual Gas Turbine IGCC Plant," *Energ. Convers. Manage.*, **33**(5-8), 387-396(1992).
3. Farla, J. C. M., Hendriks, C. A. and Blok, K., "Carbon Dioxide Recovery from Industrial Processes," *Energ. Convers. Manage.*, **29**(6-9), 827-830(1995).
4. Yeon, S. H., Seo, B. G., Park, Y. I. and Lee, G. H., 2001, "Carbon Dioxide Recovery Using Membrane Contactor-Stripper Hybrid Process," *HWAHAK KONGHAK*, **39**(6), 709-714(2001).
5. Yoon, J. H. and Lee, H., "Clathrate Phase Equilibria for the Water-Phenol Carbon Dioxide System," *AIChE J.*, **43**(7), 1884-1893(1997).
6. Seo, Y. and Lee, H., "A New Hydrate-Based Recovery Process for Removing Chlorinated Hydrocarbons from Aqueous Solution," *Environ. Sci. Technol.*, **35**(16), 3386-3390(2001).
7. Kang, S. P. and Lee, H., "Recovery of CO<sub>2</sub> from flue Gas Using Gas Hydrates: Thermodynamic Verification through Phase Equilibrium Measurement," *Environ. Sci. Technol.*, **34**(30), 4397-4400(2000).
8. Shindo, Y., Fujioka Y. and Komiyama, H., "Dissolution and Dispersion of CO<sub>2</sub> from a Liquid CO<sub>2</sub> Pool in Deep Ocean," *Int. J. Chem. Kinet.*, **27**(11), 1089-1095(1995).
9. Robert, B. B. and Richard, K. D., "Effectiveness of CO<sub>2</sub> Sequestration in the Post-Industrial Ocean," *Energ. Convers. Manage.*, **37**(6-8), 1079-1086(1996).
10. Holloway, S., "Safety of the Underground Disposal of Carbon Dioxide," *Energ. Convers. Manage.*, **38**, 241-245(1997).
11. Linga, P., Kumar, R., Lee, J. D., Ripmeester, J. A. and Englezos, P., "A New Apparatus to Enhance the Rate of Gas Hydrate Formation: Application to Capture of Carbon Dioxide," *Int. J. Greenh. Gas Con.*, **4**(4), 630-637(2010).
12. Gudmunsson, J. S., Parlaktuna, M. and Khokhar, A. A., "Storing Natural Gas as Frozen Hydrate," *SPE Production and Engineering*, 69-73(1994).
13. Shimada, W., Takeya, S., Kamata, Y., Uchida, T., Nagao, J., Ebinuma, T. and Narita, H., "Texture Change of Ice on Anomalous Preserved Methane Clathrate Hydrate," *J. Phys. Chem. B.*, **109**(12), 5802-5807(2005).
14. Kuhs, W. F., Genov, G., Satykova, D. K. and Hansen, T., "Ice Perfection and Onset of Anomalous Preservation of Gas Hydrates," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **6**(21), 4917-4920(2004).
15. Robert, C. R., John, M. P. and Bruce, E. P., *The Properties of Gases & Liquids*, 4th edition, McGraw-Hill(1988).