

碩士學位論文

탄소나노튜브를 이용한 메탄  
하이드레이트 제조



濟州大學校 大學院

에너지 工學科

朴 晟 植

2010年 2月

# 탄소나노튜브를 이용한 메탄 하이드레이트 제조

指導教授 金南鎮

朴晟植

이 論文을 工學 碩士學位 論文으로 提出함

2009年 12月

朴晟植의 工學 碩士學位 論文을 認准함

審査委員長 李潤俊 (印)

委員 千院基 (印)

委員 金南鎮 (印)

濟州大學校 大學院

2009年 12月

# Manufacture of Methane Hydrate using Carbon Nano Tubes

Sung Seek Park  
(Supervised by professor Nam Jin Kim)

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

2009. 12.

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 .....	4
1. 가스 하이드레이트 .....	4
1.1 가스 하이드레이트의 구조 .....	4
1.2 가스 하이드레이트의 특성 .....	7
2. 탄소나노튜브 .....	8
2.1 탄소나노튜브의 구조 .....	8
2.1 탄소나노튜브의 특성 .....	9
III. 실험장치 및 방법 .....	11
1. 실험장치 .....	11
1.1 메탄하이드레이트 실험장치 .....	13
1.2 탄소나노튜브 실험장치 .....	21
2. 실험방법 .....	24
2.1 상평형 실험방법 .....	24

2.2 생성시간 측정 실험 .....	25
2.3 가스 소모량 측정 실험 .....	26
<b>IV. 실험결과 및 고찰 .....</b>	<b>29</b>
1. 상평형 .....	29
1.1 증류수 .....	29
1.2 NaCl 3.5% 전해질 용액 .....	30
1.3 탄소나노튜브 .....	31
2. 생성시간 측정 .....	34
2.1 증류수 .....	34
2.2 NaCl 3.5% 전해질 용액 .....	35
2.3 탄소나노튜브 .....	36
3. 가스 소모량 측정 .....	37
3.1 증류수 .....	37
3.2 NaCl 3.5% 전해질 용액 .....	40
3.3 탄소나노튜브 .....	41
<b>V. 결 론 .....</b>	<b>46</b>
<b>참 고 문 헌 .....</b>	<b>48</b>
 감사의 글	

## LIST OF FIGURES

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

Fig. 22. Photograph of magnetic stirrer .....	20
Fig. 23. SEM microphoto of carbon nanotubes .....	21
Fig. 24. Photograph of ultrasonic dispersion apparatus .....	22
Fig. 25. Experimental method .....	24
Fig. 26. Phase equilibrium in pure water .....	30
Fig. 27. Phase equilibrium in NaCl 3.5 wt% .....	31
Fig. 28. Comparison of the amount of consumed gas in nano fluid ..	32
Fig. 29. Phase equilibrium in nono fluid .....	33
Fig. 30. Photograph of Methane hydrate formation .....	34
Fig. 31. Methane hydrate formation time in pure water .....	35
Fig. 32. Methane hydrate formation time in NaCl 3.5 wt% .....	36
Fig. 33. Methane hydrate formation time in nano fluid .....	37
Fig. 34. Amount of consumed gas in pure water at $\Delta T_{\text{subc}}=0.5\text{K}, 9.7\text{K}$ .....	38
Fig. 35. Amount of consumed gas in pure water at $\Delta T_{\text{subc}}=0.5\text{K}, 9.7\text{K}$ and 300 RPM .....	38
Fig. 36. Comparison of the amount of consumed gas in pure water $\Delta T_{\text{subc}}=0.5\text{K}, 9.7\text{K}$ .....	39
Fig. 37. Comparison of the amount of consumed gas at $\Delta T_{\text{subc}}=0.5\text{K}, 9.7\text{K}$ .....	40
Fig. 38. Comparison of the amount of consumed gas at $\Delta T_{\text{subc}}=0.5\text{K}, 9.7\text{K}$ and 300 RPM .....	41
Fig. 39. Comparison of the amount of consumed gas at $\Delta T_{\text{subc}}=0.5\text{K}, 9.7\text{K}$ .....	42
Fig. 40. Comparison of the amount of consumed gas at $\Delta T_{\text{subc}}=0.5\text{K}, 3.4\text{K}$ and 300 RPM .....	42
Fig. 41. Comparison of the amount of consumed gas in CM-95, CM-100 .....	43
Fig. 42. Comparison of the amount of consumed gas in	

CM-95, CM-100 and 300 RPM .....	44
Fig. 43. Comparison of the amount of consumed gas for hydrate formaion .....	45

## LIST OF TABLES

Table 1. Physical properties of hydrate and ice .....	7
Table 2. Property of Carbon Nanotubes .....	10
Table 3. Property of MWCNT .....	21
Table 4. The result of phase equilibrium in pure water .....	29
Table 5. The result of phase equilibrium in NaCl 3.5% .....	31
Table 6. The result of phase equilibrium in nano fluid .....	33



## SUMMARY

Methane hydrate is formed by physical binding between water molecule and gas such as methane, ethane, propane, or carbon dioxide, etc., which is captured in the cavities of water molecule 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 m<sup>3</sup> hydrate of pure methane can be decomposed to the maximum of 216 m<sup>3</sup> methane at standard condition. If these characteristics of hydrate are reversely utilized, 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 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 focuses on the rapid production of hydrates and increases gas consumption by adding MWCNT and NaCl into pure water.

The results show that the equilibrium pressure in seawater is more higher than that in pure water, and methane hydrate could be formed rapidly during pressurization if the subcooling is maintained at 9K or above in seawater and

8K or above in pure water, respectively. Also, amount of consumed gas volume in pure water is more higher than in seawater at the same experimental conditions. Therefore, it is found that NaCl acts as an inhibitor. Also, when the multiwall carbon nanotubes of 0.004 wt% was added to pure water, the amount of consumed gas was about 300% higher than that in pure water and the hydrate formation time decreased at the low subcooling temperature.



## I. 서론

현대인류문명은 지난 200년간 석유, 석탄, 천연가스와 같은 화석연료에서 번영의 에너지를 얻었다. 하지만 무한의 존재처럼 여겨지던 에너지자원은 우리나라 뿐만이 아닌 지구상의 모든 국가들에게 자원고갈과 환경재앙의 경고음을 보내고 있다. 따라서 세계 각 국가들은 인류의 활동에 의한 지구의 기후변화를 막기 위하여 1992년 리우 UN환경개발회의에서 유엔기후변화협약을 채택하였으며, 1994년 3월 기후변화협약이 발효되었다. 또한 2004년 러시아국회에서 교토의정서 비준을 승인하여 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 CO<sub>2</sub> 배출 감소와 인류의 산업화 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, 1인당 연간 에너지 소비량이 최근 20년 사이에 3배가 늘어날 정도의 에너지다소비 국가가 되었으며 전 세계 에너지 소량비량의 약 2.1%를 차지하는 세계 10대 에너지 소비국이다(2007년기준). 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 공동체로 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 1m<sup>3</sup>의 메탄 하이드레이트는 172m<sup>3</sup>의 메탄가스와 0.8m<sup>3</sup>의 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 하이

드레이트 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 충전시킬 수 있는가 하는 것이다. 높은 하이드레이트 형성속도와 가스 충전율이 확보되어야만 산업적인 이용에 경제성을 확보할 수 있기 때문이다. 그러나 메탄 하이드레이트를 인공적으로 만들 경우 물과 가스의 반응율이 낮아 하이드레이트 형성시간이 상당히 길고 가스 충전율도 낮다.

따라서 본 연구에서는 하이드레이트를 빨리 만들며 가스 충전율도 증가시키기 위하여 증류수와 해수의 평균 염분농도와 같은 NaCl 3.5 wt%를 증류수와 혼합한 전해질 용액, 가스 흡착성이 있는 탄소나노튜브를 증류수에 초음파 분산하여 만든 나노유체를 메탄가스와 반응시켜 하이드레이트 형성 실험을 수행 하였다.

# I. 이론적 배경

## 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].

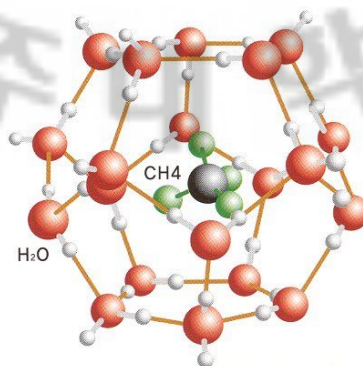


Fig. 1. Methane hydrate.

### 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  $105.5^\circ$ 에서  $124.3^\circ$ 사이로 사면체형 각에서 평균  $3.7^\circ$ 의 편차를 가지고 변한다[Sloan, E. D., 1998]. 일반적으로, 가스분자 직경이 0.58nm미만인 메탄, 에탄, 질소, 황화수소, 이산화탄소 등이 구조 I에 속한다.

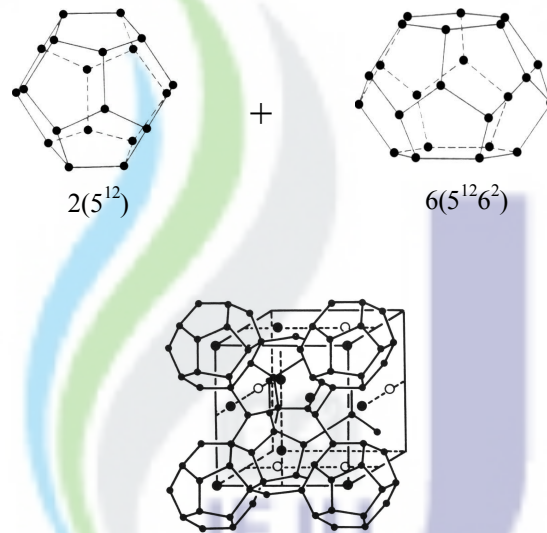


Fig. 2. Crystalline lattice of natural gas hydrate, structure I .

### 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  $105.73^\circ$ 에서  $119.87^\circ$ 사이로 사면체형 각에서 평균  $3.0^\circ$ 의 편차를 가지고 변한다[Sloan, E. D., 1998]. 일반적으로 가스분자의 직경이 0.59nm~0.69nm인 프로판과 부탄 등이 속한다.

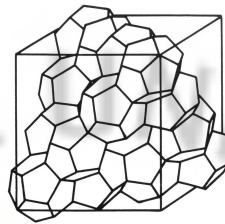
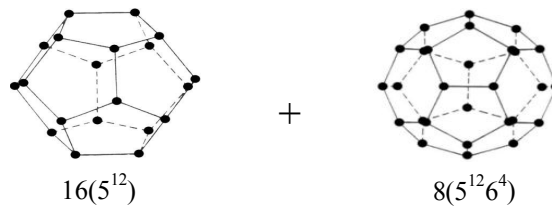


Fig. 3. Crystalline lattice of natural gas hydrate, structure II.

### 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.

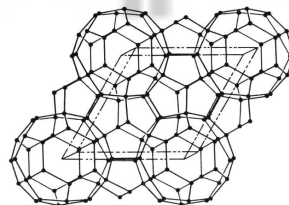
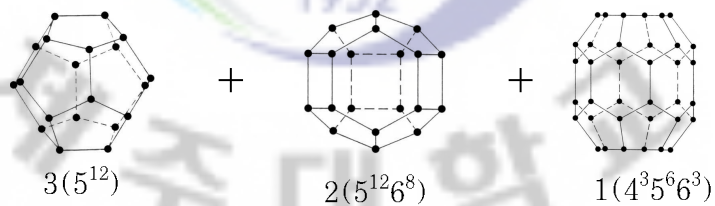


Fig. 4. Crystalline lattice of natural gas hydrate, structure H.



## 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 <sub>2</sub> 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 <sub>2</sub> O molecule reorientation time at 273K (μsec)	21	≅10	≅10
H <sub>2</sub> 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 <sup>3</sup> )	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. 탄소나노튜브

### 1.1 탄소나노튜브의 구조

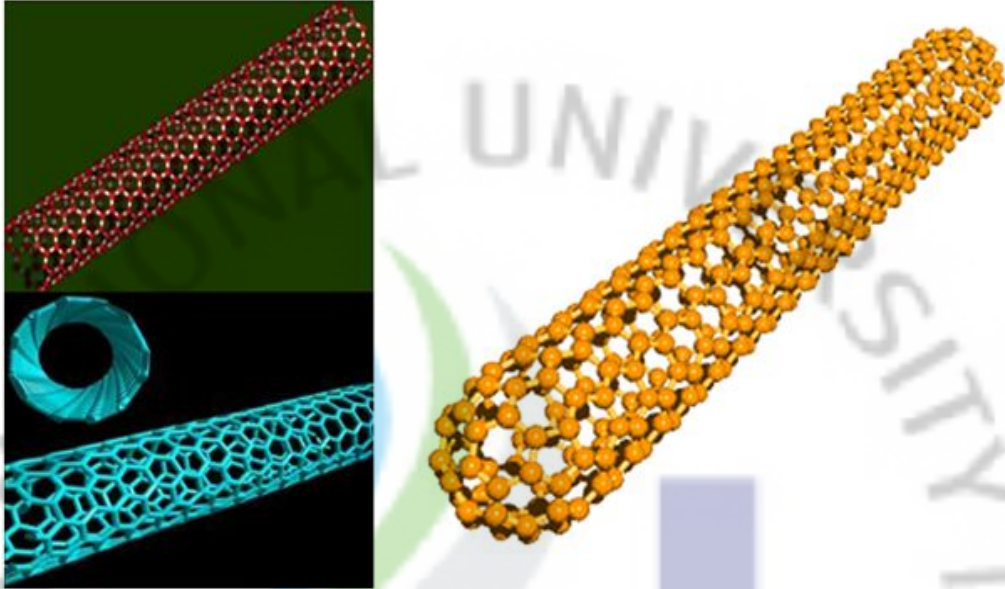


Fig. 5. Carbon NanoTubes.

1985년에 R.E. Smalley[R.E. Smalley et al., 1985]가 탄소의 동소체(allotrope)의 하나인 풀러렌(fullerene : 탄소 원자 60개가 모인 것,  $C_{60}$ )을 처음으로 발견한 이후, 1991년 새로운 물질을 연구하던 일본전기회사(NEC) 부설연구소의 Iijima 박사가 전기방전법을 사용하여 흑연 음극상에 형성 시킨 탄소덩어리를 TEM으로 분석 하는 과정에서 가늘고 긴 대롱 모양의 탄소나노튜브를 발견하여 Nature 지에 처음으로 발표하였다. 이때 성장된 탄소나노튜브의 길이는 수십 nm ~ 수  $\mu$ m이었고, 외경은 2.5 ~ 30nm이었다. 탄소나노튜브에서 하나의 탄소원자는 3개의 다른 탄소원자와  $SP^2$  결합의 육각형 벌집형태를 이루며, 이 튜브의 직경이 대략 수 nm 정도로 극히 작기 때문에 나노튜브라고 부르게 되었다.

Figure 6에 나타난 것과 같이 탄소나노튜브는 탄소 원자로 구성된 육각형 모양의  $SP^2$  구조의 벽을 가지고 오각형의 결합에 의해서 닫힌 구조를 가지는 튜브 모양의 탄소결합체로서 직경은 나노미터 단위이며 길이는 마이크로미터 단위로

매우 큰 면 비율을 가진다. 이러한 탄소나노튜브는 길이 방향을 축으로 감싸고 있는 벽의 수에 따라서 하나의 벽을 가진 단일벽 탄소나노튜브(Single Wall Carbon NanoTubes, SWCNT), 두 가지 이상의 벽을 가진 다중벽 탄소나노튜브(Multi-Walled Carbon NanoTubes, MWCNT) 그리고 단일벽 탄소나노튜브가 모여서 다발을 이룬 다발형 탄소나노튜브(Rope Carbon NanoTubes)로 분류될 수 있다. 그리고 단일벽 탄소나노튜브의 경우 말려진 벡터에 따라서 높은 대칭성을 갖는 두가지 구조인 암체어(Arm-chair), 지그재그(Zig-zag)구조로 나눌 수 있다. 암체어 구조이면 도체의 성질을 가지고 지그재그 구조이면 반도체의 성질을 갖는다. 다중벽 탄소나노튜브는 모두 도체의 성질을 지니고 있으며, 다발 형태인 탄소나노튜브는 반도체의 성질을 지닌다.

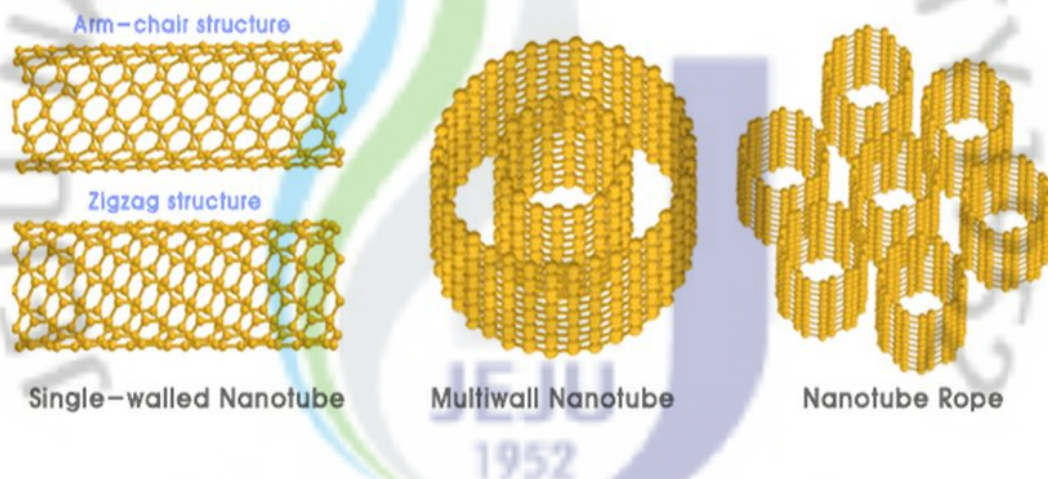


Fig. 6. Structure of Carbon NanoTubes.

## 1.2 탄소나노튜브 특성

탄소나노튜브는 나노크기의 흑연면이 실린더 구조로 둥글게 말린 형태를 가지고 있다. 또한 탄소나노튜브는 나노튜브의 크기나 형태에 따라 다양한 물리적 특성을 가지는 거대분자(Macromolecule)이고, Table 2에 단일벽 탄소나노튜브와 다중벽 탄소나노튜브의 전기적, 열적, 기계적 특성들을 나타내었다. 하지만 탄소나노튜브가 직경, 길이, chirality에 따라 다양한 물리적 성질을 가지고 있기 때문

에 최근 이들 구조에 따른 물리적 특성 평가에 대한 연구가 많이 진행되고 있으며, 아직까지 해결되어야 할 과제가 많이 남아 있는 실정이다.

Table 2. Property of Carbon Nanotubes.

특성	SWCNT	MWCNT
직경(nm)	1.2 ~ 3	10 ~ 25
길이( $\mu\text{m}$ )	10 ~ 50	10 ~ 50
장력(Gpa)	~45	<50
신장 탄성률(TP)	5.5	0.4 ~ 3.7
밀도(g/cc)	1.33 ~ 1.40	1.3 ~ 2.6
저항( $\text{ohm}\cdot\text{cm}$ )	$10 \times 10^{-4}$	$5.1 \times 10^{-6} \sim 5.86$
전류밀도( $\text{A}/\text{m}^2$ )	$\sim 10^9$	-
전계 방사 turn-on voltage( $\text{V}/\mu\text{m}$ )	0.7 ~ 2	1 ~ 5
열 전도율( $\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ )	Max. 6,000	Max. 3,000

### III 실험장치 및 방법

#### 1. 실험장치

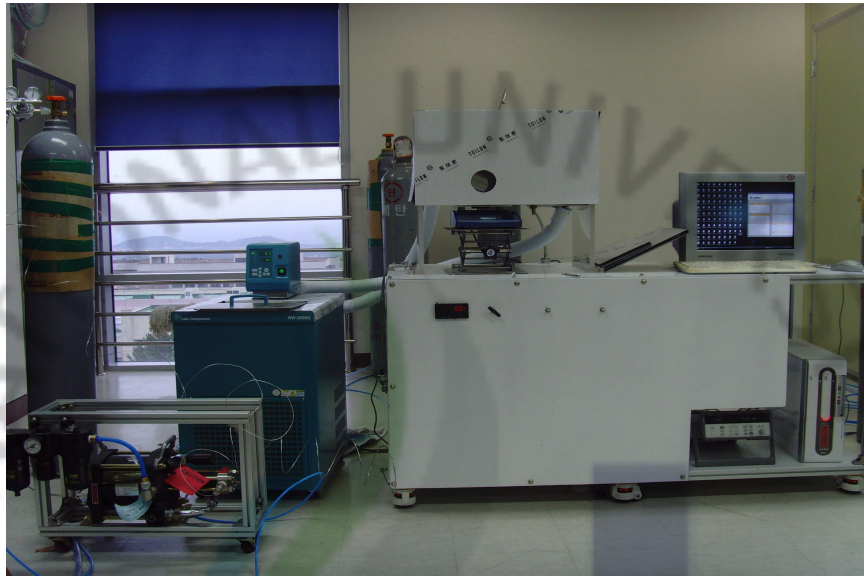


Fig. 7. The measurement experimental apparatus of amount of consumed gas.

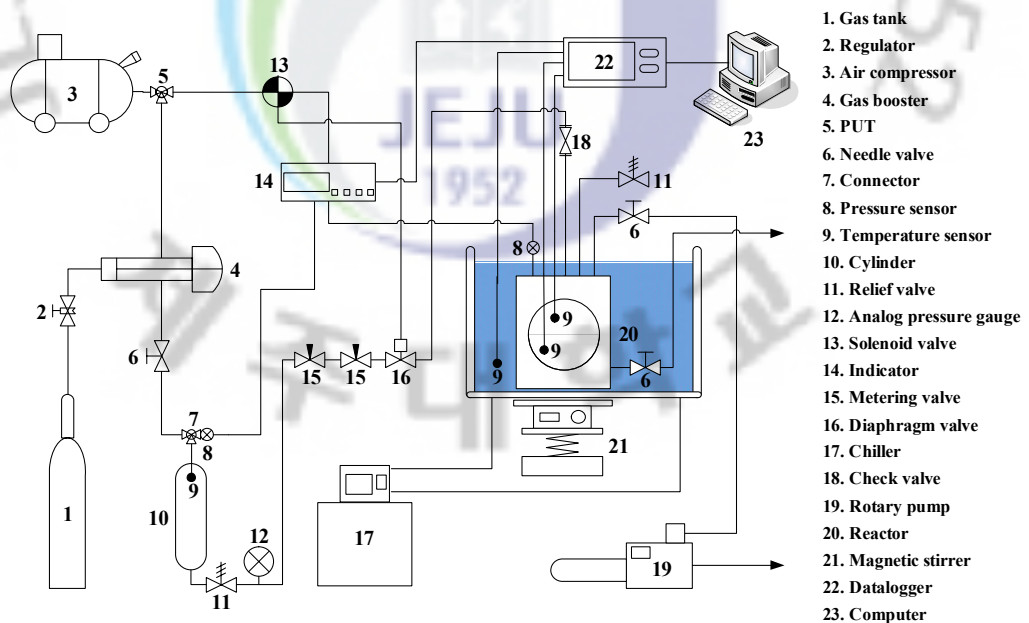


Fig. 8. Schematic diagram of the measurement experimental apparatus of amount of consumed gas.

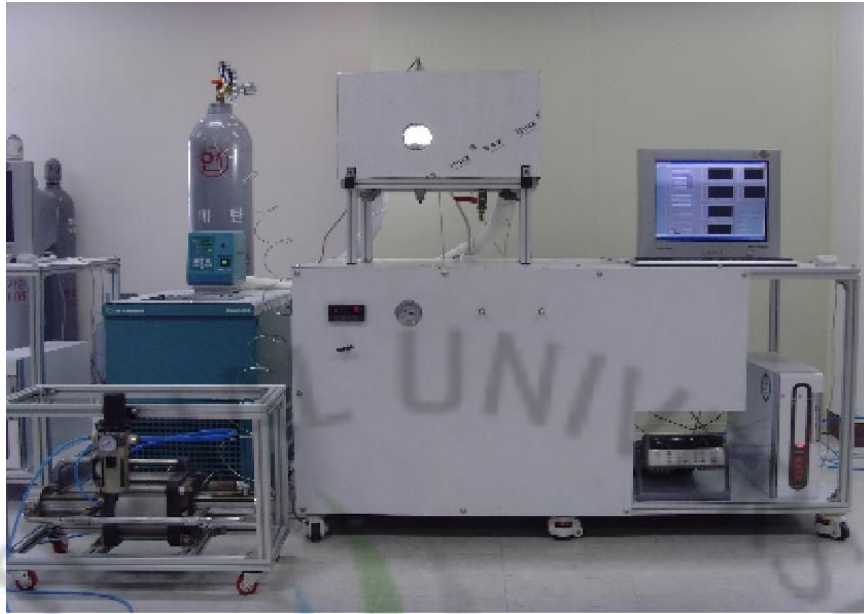


Fig. 9. The measurement experimental apparatus of hydrate phase equilibrium and induction time.

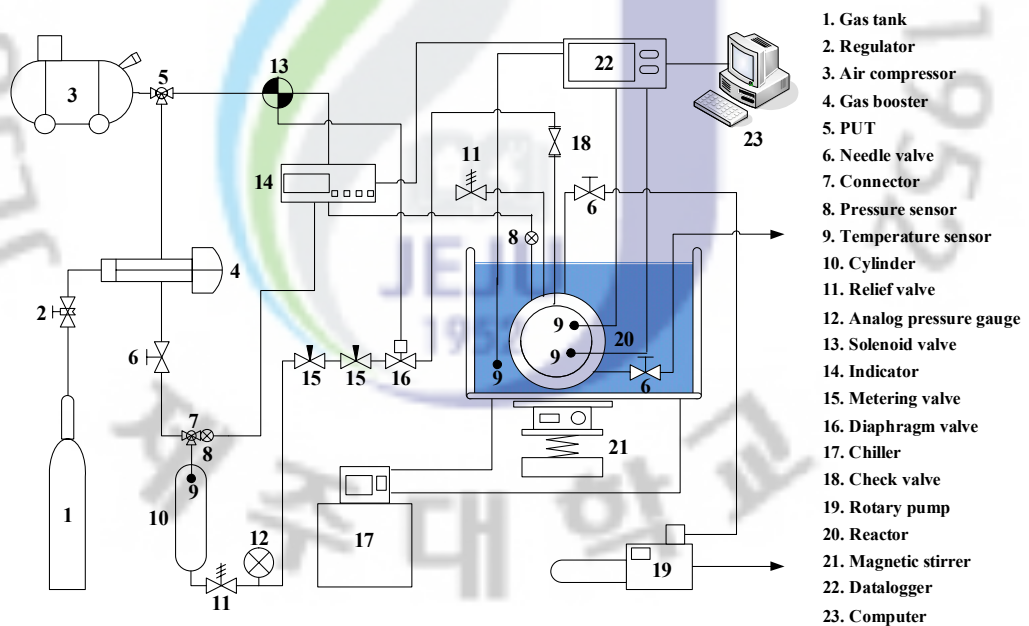


Fig. 10. Schematic diagram of the experimental apparatus of hydrate phase equilibrium and induction time.

## 1.1 메탄 하이드레이트 실험장치

본 연구를 위하여 준비한 실험장치는 Figure 7~8과 9~10에서 나타난 것과 같이 가스소모량 실험장치와 상평형, 하이드레이트 생성 시간을 측정할 수 있는 장치를 각각 제작하였다. 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. 가스탱크(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, 압력게이지는 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, 솔레노이드밸브(13)와 연결을 위하여 PUT(5)피팅과 6 $\phi$ 공기 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, 압력센서와 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  $\pm 19999$ , 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.

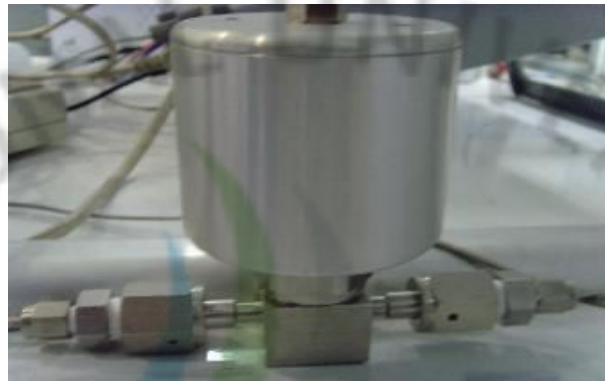


Fig. 17. Photograph of Diaphragm valve.

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<sub>f</sub>/cm<sup>2</sup> 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<sub>f</sub>/cm<sup>2</sup> 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  $-25^{\circ}\text{C}$ ~ $150^{\circ}\text{C}$  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  $200\text{ l/min}$ , 최고 압력  $5 \times 10^{-4}\text{ Torr}$ 이며 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 서스판에는 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(H<sub>2</sub>O) 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 디지털 DMM을 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 탄소나노튜브 실험장치

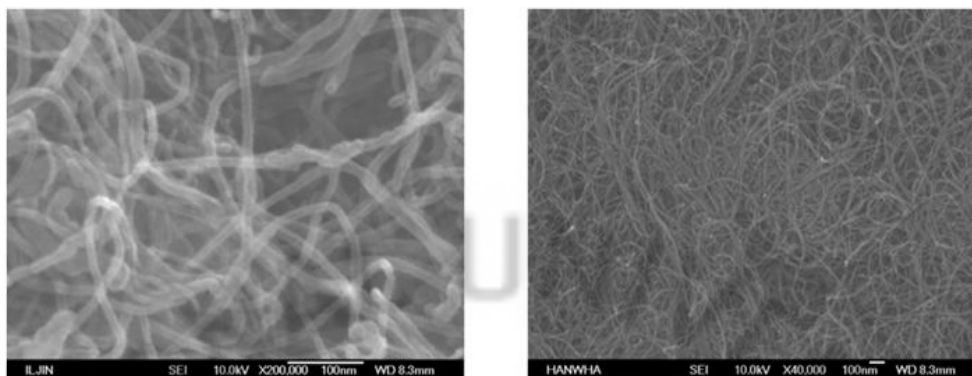


Fig. 23. SEM microphoto of Carbon nanotubes.

Table 3. Property of MWCNT

Properties	CM-95	CM-100
Diameter(nm)	10~15	10~15
Length( $\mu\text{m}$ )	10~20	1~200
Purity (wt.%)	95	95
Density( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	1.8	1.8
Thermal conductivity( $\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ )	Max. 3000	Max. 3000

본 연구에서 사용된 탄소나노튜브는 CVD(Chemical vapor deposition)법으로 제조된 것으로서 순도 95%의 다중벽 구조로 된 탄소나노튜브(MWCNT)이며 한화 나노텍에서 구입한 모델명 CM-95와 CM-100 두 종류이고, 물성치는 Table 3에 나타 내었다. Figure 23는 본 연구에 사용된 탄소나노튜브의 전자 현미경(SEM)을 이용하여 200,000배, 40,000배 확대하여 촬영한 사진이다. 사진에서 보는 것과 같이 탄소나노튜브는 길이 방향으로 긴 튜브 형태를 가지며 여러 개의 탄소나노튜브가 서로 엉켜 있는 모습을 보여준다. 엉켜 있는 탄소나노튜브를 순수 물에 균일하게 분산시키는 것이 탄소나노튜브를 증류수에 분산하여 나노유체

를 제조 하는데 가장 중요하다. 탄소나노 튜브를 분산하기 위해서는 기계적 분산 방법(초음파 분산, 볼밀링에 의한 분산, 연마와 마찰에 의한 분산, 높은 전단력에 의한 분산)과 물리적 흡착에 의한 방법(계면 활성제에 의한 분산, 고분자에 의한 분산), 화학적 개질에 의한 분산(강산에서의 분산)등이 있다. 본 연구에서는 그 중 가장 많이 사용되는 초음파 분산을 사용하여 탄소나노 튜브를 분산시켜 나노 유체를 제조 하였다.

### 1) 초음파 분산

Figure 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 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.

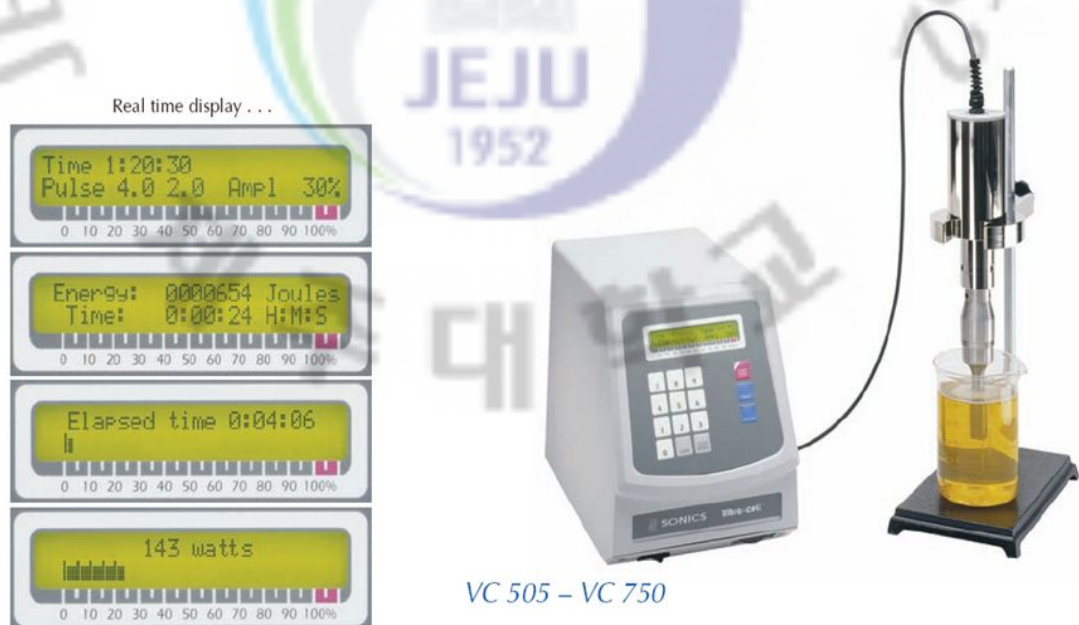


Fig. 24. Photograph of ultrasonic dispersion apparatus.



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 파쇄(implosion) 되게 된다. 미세공간이 생성되어 파쇄되기까지는 수밀리초 (several milli seconds) 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 탄소나노튜브를 수용액 속에 분산 시킨다.

## 2. 실험 방법

### 2.1 상평형 실험방법

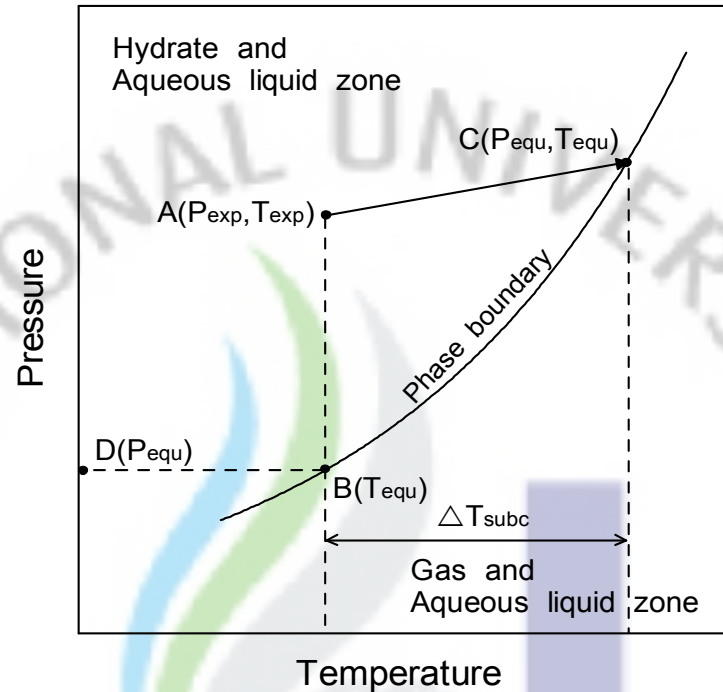


Fig. 25. Experimental method.

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. Figure 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

Figure 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,  $\Delta T_{\text{sub}}$ )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 핵생성 될 때까지의 시간을 기록한다.

### 2.3 가스 소모량 측정 실험방법

소모량 측정실험에서는 반응기에 150ml의 증류수, NaCl 3.5 % 전해질 용액, 나노유체를 각각 주입하여 과냉도에 따른 메탄가스 소모량과 교반기를 사용하여 300 RPM으로 교반시켰을때의 메탄가스 소모량을 비교하였다. 반응기내의 소모되는 메탄가스의 몰수는 가스공급 실린더의 압력 변화를 이용하여 계산하였고,

이 때 압축인자(Compressibility factor)  $Z$ 의 계산은 Pitzer's Correlation 방법을 이용하였다.

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

$\Delta n$  : 소모된 가스 몰수(mol)

$V_{cy}$  : 가스 공급실린더 부피(ml)

$z$  : 압축인자

$R$  : 기체상수

$P$  : 압력(kg/cm<sup>2</sup>)

$T$  : 온도(K)

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 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 슬레노이드 밸브(13)를 열고, 공기압으로 다이어프램 밸브(16)를 작동시킨다.

반응기(20)의 압력이 실험압력으로 도달하면 가스부스터(4)의 작동을 중지시

키고 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 상승시켰다. 증류수의 상평형 실험은 3~8MPa까지 1MPa단위로 수행되었으며 총 6개의 평형점을 측정하였고 그 결과를 Table 4에 나타내었다.

또한 기존에 수행되었던 연구와 본 실험의 결과들을 Figure 26에 비교하여 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 기존의 연구결과와 동일한 경향을 보이고 있다. 따라서 본 실험장치와 실험방법의 타당성이 검증되었다고 하겠다.

Table 4. The result of phase equilibrium in pure 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

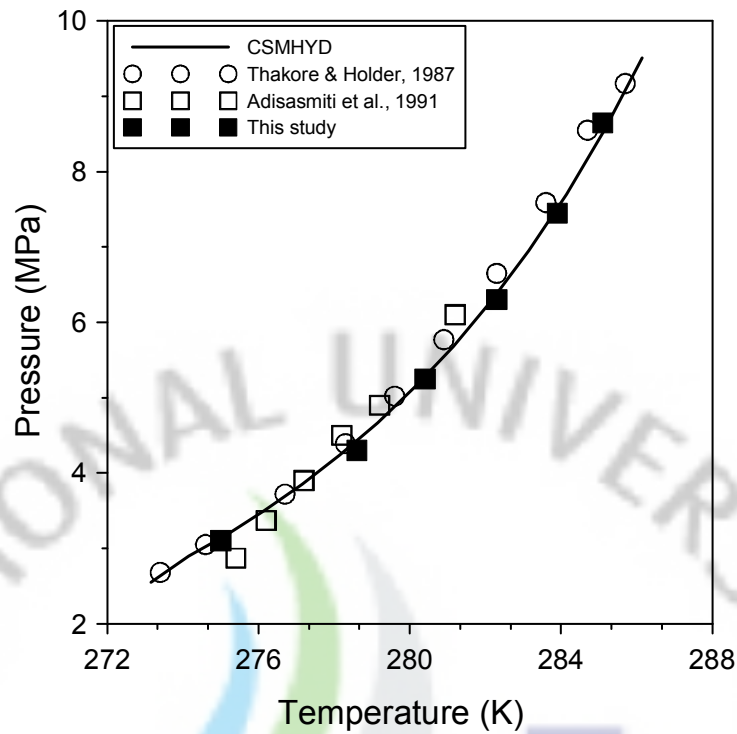


Fig. 26. Phase equilibrium in pure water.

### 1.2 NaCl 3.5 wt% 전해질용액

NaCl 3.5 wt% 전해질용액의 상평형 실험은 반응기에 NaCl 3.5 wt% 전해질용액을 150ml 주입하고 3~8MPa까지 2MPa단위로 수행되었으며 총 3개의 평형점을 측정하였고 그 결과를 Table 5에 나타내었다.

또한 이론치, 증류수의 상평형과 비교하여 그결과를 Figure 27에 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯이 해수를 이용한 실험결과와 이론치가 일치하는 것을 볼 수 있었고, 증류수를 이용할 경우보다 동일 온도에서 상평형 압력이 약 16% 높다는 것을 알 수 있다. 이는 하이드레이트 생성시 NaCl이 증류수보다 더 높은 압력이 필요하다는 것을 뜻한다. 따라서 NaCl은 하이드레이트 생성에 억제제로 작용한다는 것을 알 수 있다.



Table 5. The result of phase equilibrium in NaCl 3.5 wt%.

No	압력(MPa)	온도(K)
1	3.10	275.00
2	4.30	278.60
3	5.25	280.40

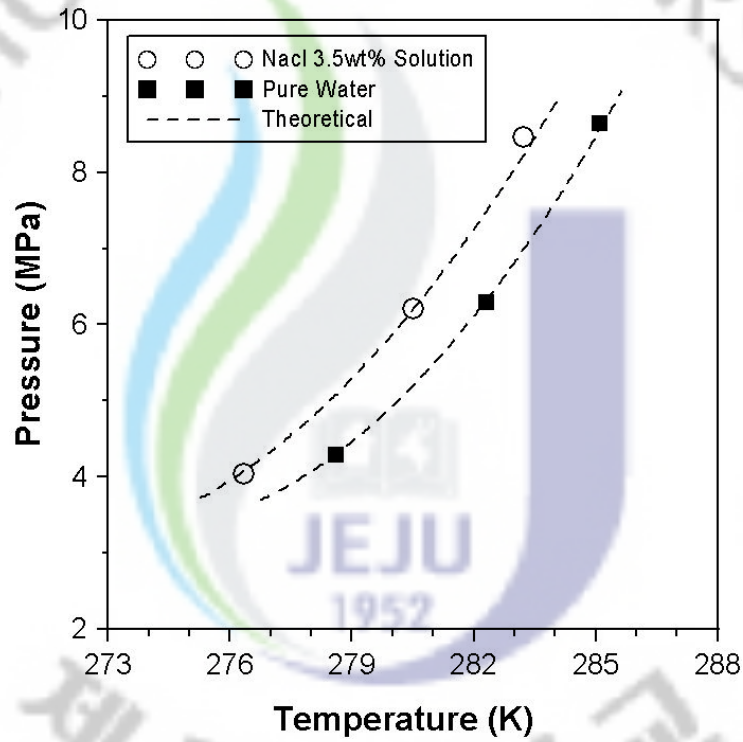


Fig. 27. Phase equilibrium in NaCl 3.5 wt%.

### 1.3 탄소나노튜브

탄소나노튜브를 증류수와 혼합하여 제조한 나노유체는 혼합비율에 따라 나노유체의 성능이 틀려질 수 있으므로 먼저 몇 %의 혼합비율에서 가장 좋은 효과를 나타내는지 최적화 실험을 수행하여 그 결과를 Figure 28에 나타내었다.

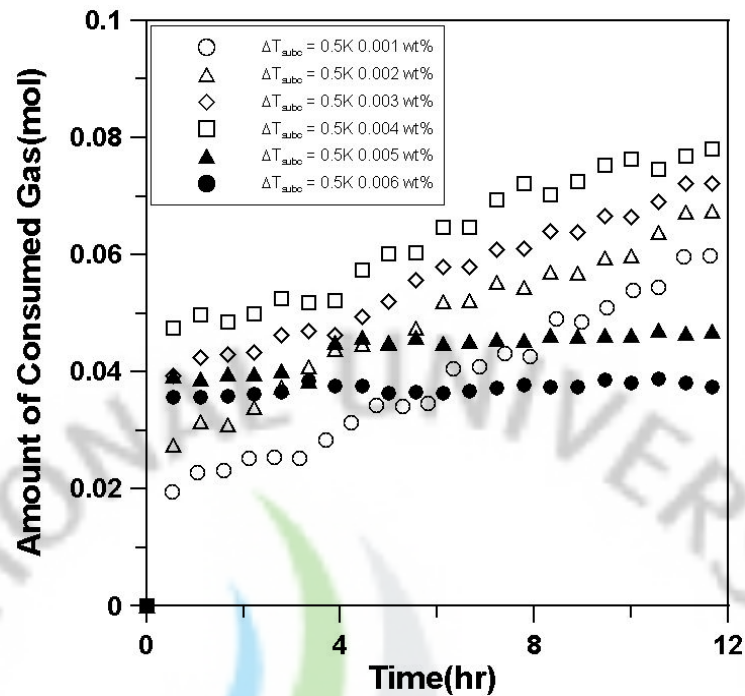


Fig. 28. Comparison of the amount of consumed gas in nano fluid.

Figure 28에서 볼 수 있듯이 최적화 실험에서 탄소나노튜브와 증류수를 0.004 wt%의 비율로 혼합한 나노유체가 가장 효과가 좋음을 알 수 있었다. 그러나 0.005 wt%에서부터는 오히려 가스소모량이 적어짐을 확인할 수 있는데, 이는 물과 가스의 접촉면에 하이드레이트 형성이 너무 빨리되어 하이드레이트 층이 물과 가스의 결합을 저하시키기 때문인 것으로 사료된다. 따라서 본 연구에서는 0.004 wt%로 혼합한 나노유체에서 모든 실험을 수행하였다.

나노유체의 상평형 실험은 반응기에 탄소나노튜브와 증류수는 0.004 wt%의 비율로 혼합한 나노유체를 150ml 주입하고 3~8MPa까지 1MPa단위로 수행되었으며 총 6개의 평형점을 측정하였고 그 결과를 Table 6에 나타내었다.

또한 증류수의 상평형과 비교하여 그 결과를 Figure 29에 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯이 탄소나노튜브를 첨가할 경우 증류수의 상평형보다 약간 낮은 압력을 보였지만 그 차이는 미미한 것으로 밝혀졌다.

Table 6. The result of phase equilibrium in nano fluid.

No	압력(MPa)	온도(K)
1	3.04	276.2
2	4.09	278.80
3	5.20	281.00
4	6.32	282.80
5	7.45	284.20
6	8.53	285.30

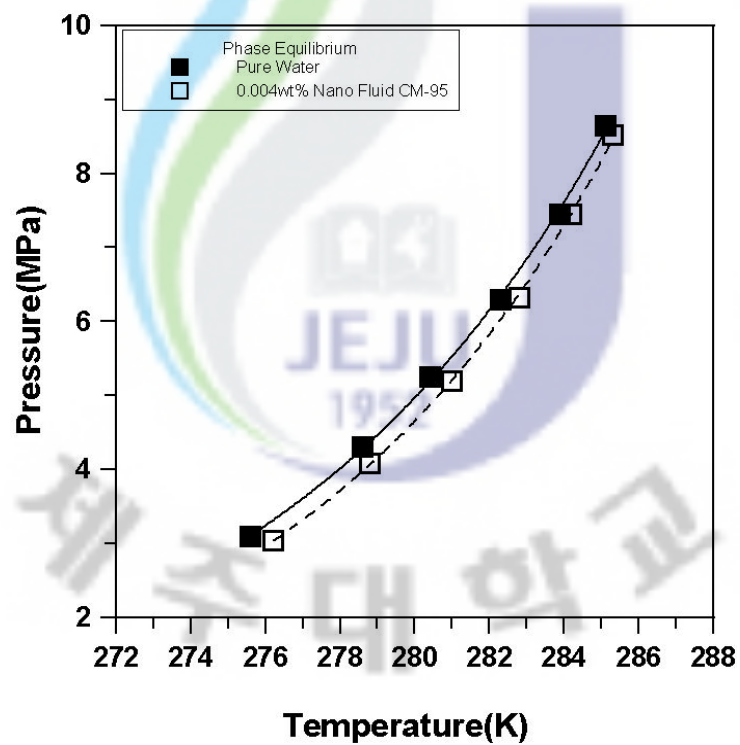


Fig. 29. Phase equilibrium in nono fluid.

## 2. 생성시간 측정 실험

### 2.1 증류수

반응기에 증류수 150ml 주입하고 실험온도로 냉각시킨 후 실험압력까지 메탄 가스를 주입하였다. 실험압력에 도달한 후 하이드레이트 생성실험을 수행하여 Figure 30의 원안에 표시한 것과 같이 하이드레이트가 최초 생성되는 시간을 시각적으로 관찰하여 그 결과를 과냉도에 따라 Figure 31에 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 8K이상 만들어 주어야 한다는 사실과 과냉도가 7K 이하에서는 하이드레이트 생성시간이 선형적으로 증가함을 알 수 있었다.

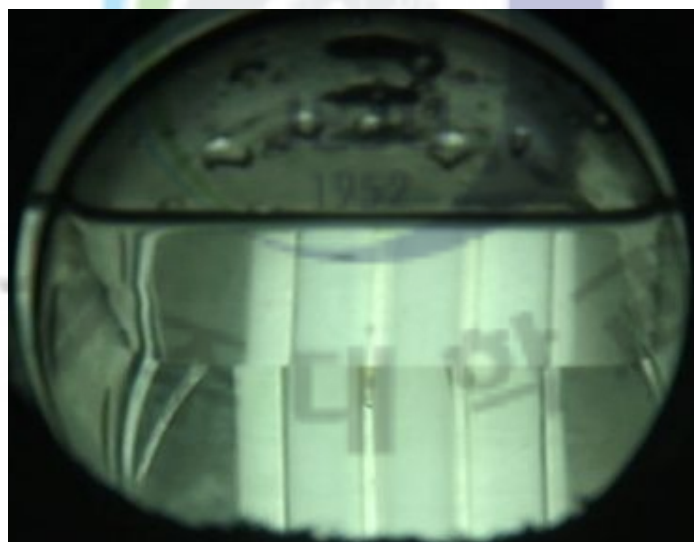


Fig. 30. Photograph of Methane hydrate formation.

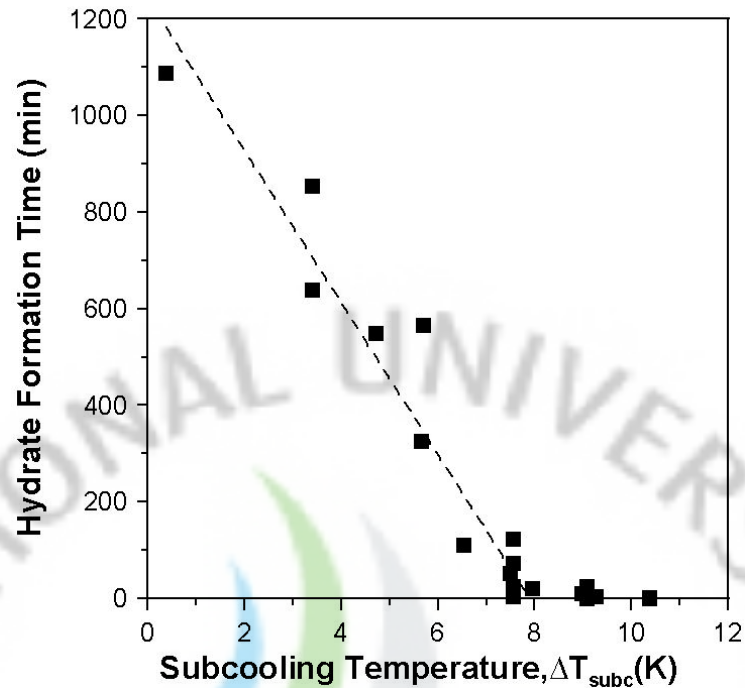


Fig. 31. Methane hydrate formation time in pure water.

#### 2.2 NaCl 3.5 wt% 전해질용액

NaCl 3.5 wt% 전해질용액의 하이드레이트 핵생성시간 측정 실험에서는 반응기에 NaCl 3.5 wt% 전해질용액을 150ml 주입하고, 실험온도로 냉각시켜 온도평형을 시킨 후 실험압력까지 메탄가스를 주입하고 증류수 실험과 같이 하이드레이트가 최초 생성되는 시간을 관찰하였으며 그 결과를 증류수와 비교하여 Figure 32 에 표시하였다.

그림에서 볼 수 있듯이 NaCl 3.5 wt% 전해질용액도 증류수와 마찬가지로 과냉도가 작을수록 즉 평형점과 가까울수록 하이드레이트가 생성되는 시간은 길어지고, 과냉도가 커질수록 급격히 줄어드는 것을 볼 수 있었다. 또한 NaCl 3.5 wt% 전해질용액인 경우 증류수보다 하이드레이트 생성시간이 길다는 것을 알 수 있었으며, 하이드레이트를 빨리 만들 수 있는 과냉도도 증류수인 경우 8K 이상이었지만 NaCl 3.5 wt% 전해질용액의 경우 9K이상의 과냉도를 만들어 주어야 한다는 사실을 알 수 있다. 이는 NaCl 3.5 wt% 전해질용액을 사용하여 하이

드레이트를 인공적으로 만들 경우 매우 불리한 조건이라고 생각된다.

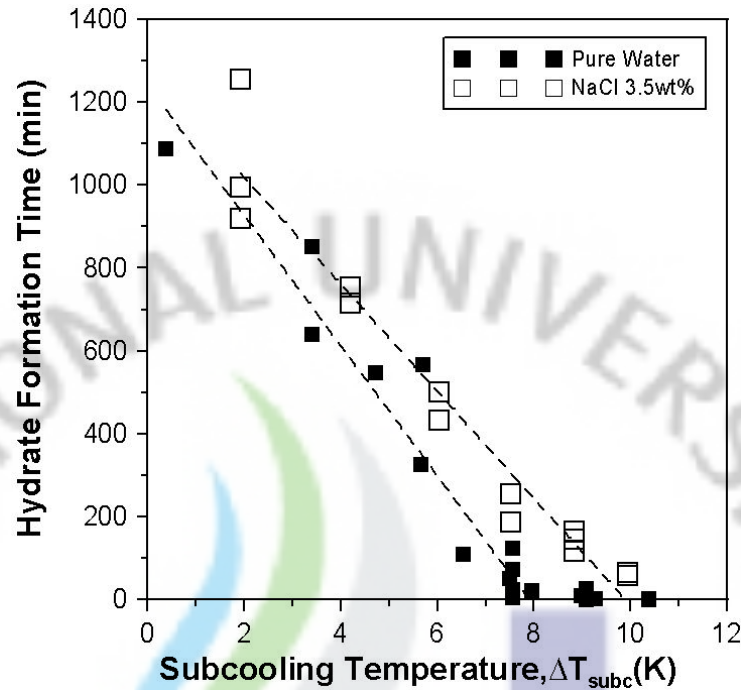


Fig. 32. Methane hydrate formation time in NaCl 3.5 wt%.

### 2.3 탄소나노튜브

탄소나노튜브의 하이드레이트 생성시간 측정 실험에서는 반응기에 CM-95 탄소나노튜브를 0.004 wt% 혼합한 나노유체를 150ml 주입하고, 하이드레이트를 생성 실험을 수행하여 하이드레이트가 최초 생성되는 시간을 관찰하였으며 그 결과를 증류수와 비교하여 Figure 33에 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯이 하이드레이트를 빨리 생성시킬 수 있는 과냉도는 증류수와 탄소나노튜브를 혼합한 나노유체 모두 8K 이상이었다. 하지만 과냉도 8K 이하에서는 탄소나노튜브를 혼합한 나노유체가 증류수보다 하이드레이트 생성시간이 월등히 빠르다는 것을 알 수 있다. 이는 탄소나노튜브를 이용하여 하이드레이트를 인공적으로 생성할 경우 낮은 과냉도에서 증류수보다 하이드레이트를 빨리 생성시킬 수 있으므로 매우 유리한 조건이라고 할 수 있다.

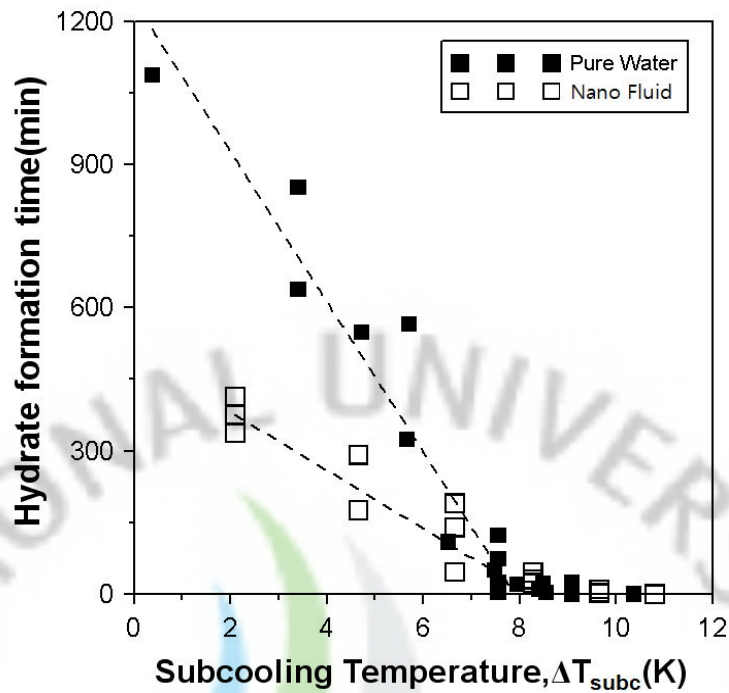


Fig. 33. Methane hydrate formation time in nano fluid.

### 3. 가스소모량 측정실험

#### 3.1 증류수

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

Figure 34은 과냉도 0.5K, 9.7K에서 증류수의 메탄가스소모량을 2시간 동안 측정하여 나타낸 그래프이다. 예상한 바와 같이 과냉도가 클수록 메탄가스소모량이 증가함을 알 수 있다. 메탄가스소모량의 증가는 하이드레이트의 가스충진율의 증가를 뜻하므로 과냉도가 높을수록 하이드레이트의 생성속도가 빨라지고, 가스충진율이 증가하고 과냉도가 낮을수록 생성속도와 가스충진율이 낮아진다는 것을 알 수 있다.

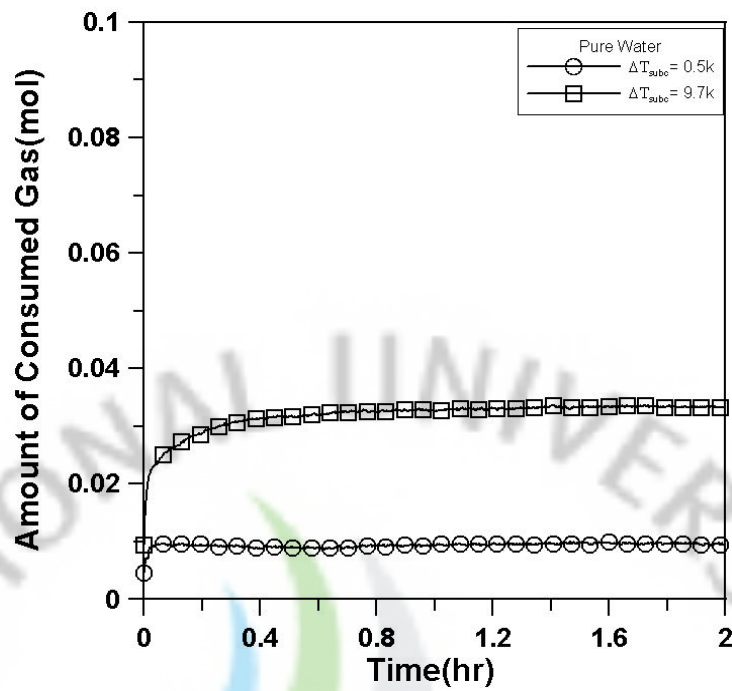


Fig. 34. Amount of consumed gas in pure water at  $\Delta T_{subc}=0.5K$ ,  $9.7K$ .

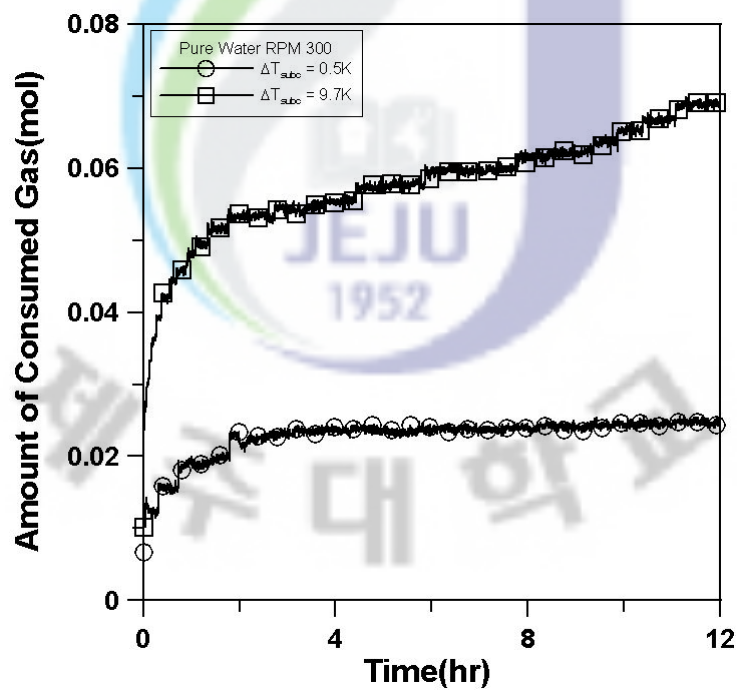


Fig. 35. Amount of consumed gas in pure water at  $\Delta T_{subc}=0.5K$ ,  $9.7K$  and 300 RPM.



Figure 35는 과냉도 0.5K, 9.7K에서 12시간 동안 교반기를 사용하여 300 RPM에서 교반하여 하이드레이트 생성시 메탄가스소모량을 측정한 결과이다. 그림에서 볼 수 있듯이 교반기를 사용하여 하이드레이트를 생성시켰을 경우 메탄가스소모량은 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 Figure 36에 나타내었다. 그림에서 나타난바와 같이 교반기를 사용하였을 경우 메탄가스소모량이 과냉도 0.5K에서는 약 200%, 과냉도 9.7K에서는 약 160% 정도 높음을 확인하였고, 교반기를 사용하지 않았을 때 보다 교반기를 사용하였을시 하이드레이트 생성속도도 빨라지고 하이드레이트 가스충진율도 증가함을 알 수 있다.

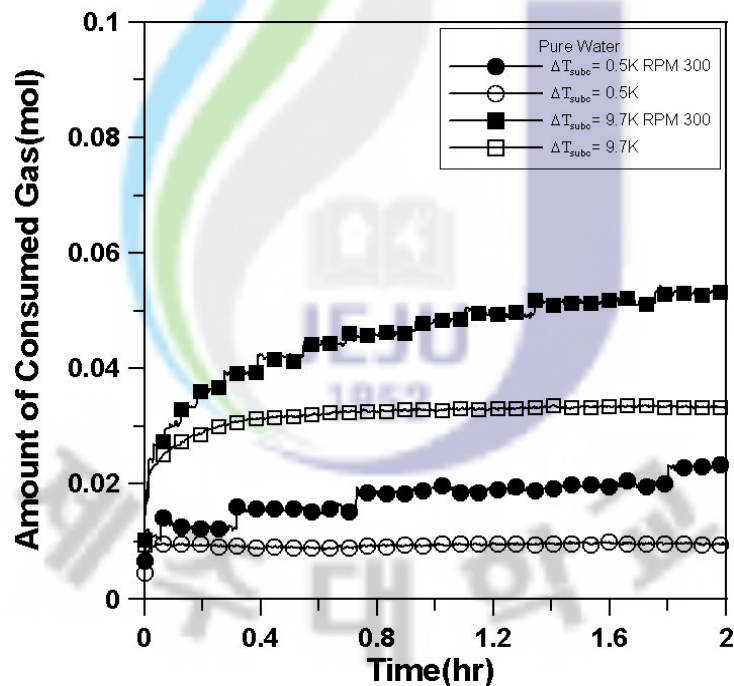


Fig. 36. Comparison of the amount of consumed gas in pure water at  $\Delta T_{subc}=0.5K, 9.7K$ .

### 3.2 NaCl 3.5 wt% 전해질용액

반응기에 NaCl 3.5 wt% 전해질용액을 150ml를 주입하고, 과냉도 0.5K와 9.7K에서 메탄가스를 실험압력까지 주입하여 수행되었으며 그 결과를 증류수의 메탄가스소모량과 비교하여 Figure 37에 나타내었다.

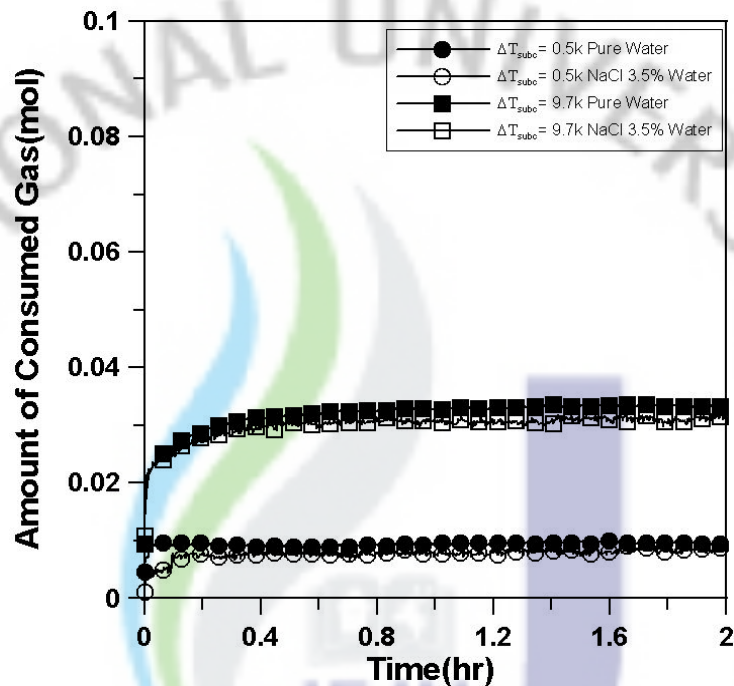


Fig. 37. Comparison of the amount of consumed gas at  $\Delta T_{subc}=0.5K$ ,  $9.7K$ .

Figure 37에서 알 수 있듯이 NaCl 3.5 wt% 전해질용액에서 메탄가스소모량은 증류수의 메탄가스소모량보다 적음을 알 수 있으며 이는 하이드레이트의 가스충진율이 증류수보다 낮음을 뜻한다.

또한 교반기를 사용하여 300 RPM에서 교반하였을 때의 메탄가스소모량을 증류수와 비교하여 Figure 38에 나타내었다. 교반기를 사용하지 않았을 때와 마찬가지로 NaCl 3.5 wt% 전해질용액에서 메탄가스소모량이 증류수보다 낮음을 알 수 있었으며 교반을 사용하지 않을 경우 gas와 물의 접촉율이 작아 해수와 순수물의 메탄가스소모량의 차이가 작게 나타나지만 교반을 사용하였을 경우 gas와 물의 접촉율이 높아 메탄가스 소모량의 차이도 크게 나타남을 확인하였다. 또한

NaCl 3.5 wt% 전해질용액의 메탄가스소모량이 낮음은 상평형실험결과와 마찬가지로 NaCl이 하이드레이트 생성에 억제제로 작용한 결과라고 할 수 있다.

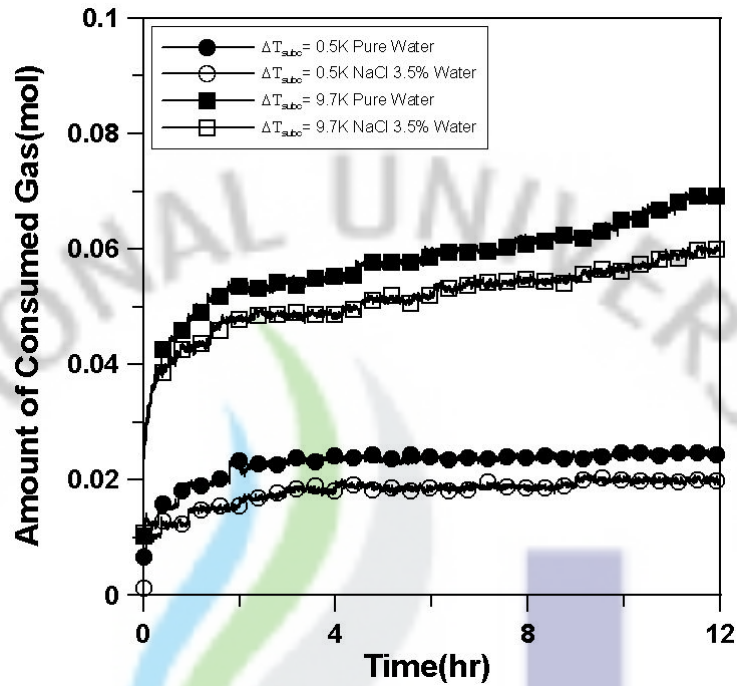


Fig. 38. Comparison of the amount of consumed gas at  $\Delta T_{subc}=0.5K$ , 9.7K and 300 RPM.

### 3.3 탄소나노튜브

탄소나노튜브를 혼합한 나노유체의 하이드레이트 생성시 메탄가스소모량 측정 실험에서는 반응기에 150ml의 증류수, 나노유체를 각각 주입하여 과냉도 0.5K와 9.7K일 때의 메탄가스소모량을 비교하여 물수로 나타내었다.

Fig. 39는 과냉도 0.5K, 9.7K 일 때의 증류수와 0.004 wt% CM-95 나노유체의 메탄가스소모량을 비교하여 물수로 나타낸 그림이다. 그림에서 나타난 것과 같이 나노유체가 증류수보다 메탄가스소모량이 훨씬 높음을 알 수 있다. 또한 0.004 wt% 나노유체는 순수한 물보다 과냉도 0.5K에서는 약 300%, 과냉도 9.7K에서는 약 180% 높음을 보였고, 증류수보다 나노유체에서 하이드레이트 형성속도도 빨라지고 메탄가스소모량도 확연히 증가하는 양상을 보임을 확인하였다.

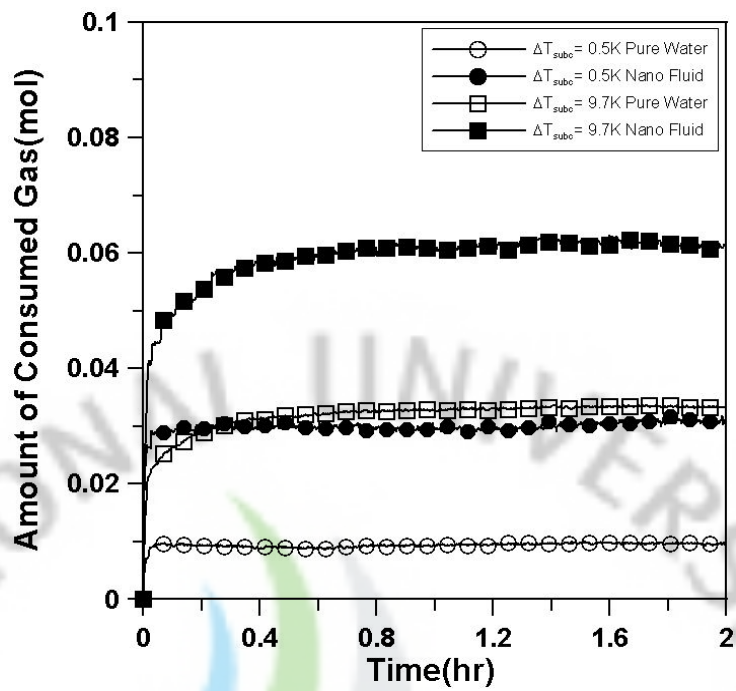


Fig. 39. Comparison of the amount of consumed gas at  $\Delta T_{subc}=0.5K, 9.7K$ .

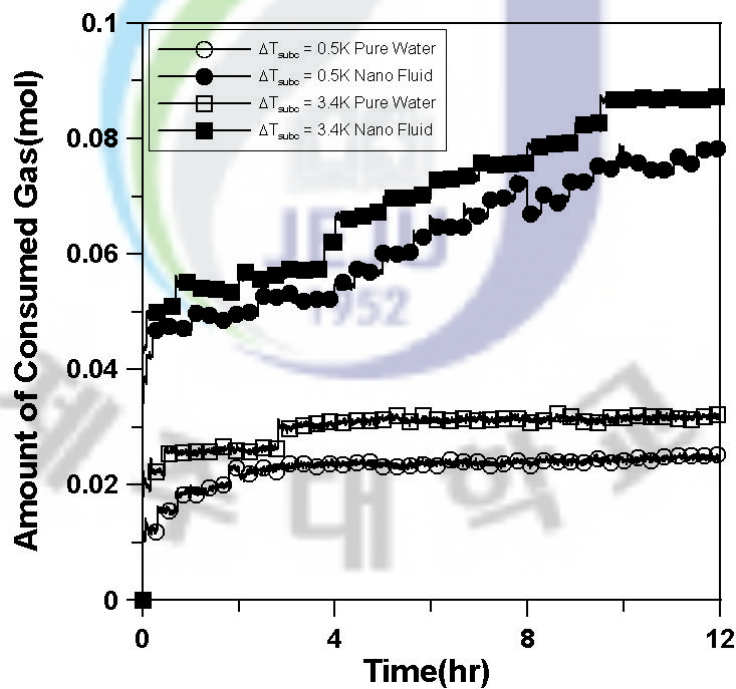


Fig. 40. Comparison of the amount of consumed gas at  $\Delta T_{subc}=0.5K, 3.4K$  and 300 RPM.

Figure 40은 교반기를 사용하여 300 RPM에서 과냉도 0.5K, 4.3K일때의 증류수와 0.004 wt% CM-95 나노유체의 메탄가스 소모량을 12시간동안 측정하여 비교하여 나타낸 결과이다. 그림에서 나타난 바와 같이 0.004 wt% 나노유체는 증류수에서 교반기를 사용하여 300 RPM으로 교반시켰을때 보다 초반에 메탄가스가 급격히 소모됨을 보였고, 메탄가스 소모량 측면에서는 매우 월등한 효과를 나타냄을 확인하였다. 이는 하이드레이트 생성시 나노유체를 사용할 경우 생성시간을 단축하고 메탄가스 충전율을 증가시킬 수 있다는 것을 의미하며, 탄소나노튜브가 하이드레이트 형성시 촉진제 역할을 한다는 것을 뜻한다.

그림에서 알 수 있는 것과 같이 CM-95 나노유체에서 하이드레이트 형성시 효과가 월등하여 본 연구에서는 다른 종류의 다중벽 탄소나노튜브 즉 탄소나노튜브의 길이만 다르고 모든 조건이 일치하는 CM-100 탄소나노튜브를 혼합한 나노유체를 가지고 메탄가스소모량 실험을 수행하였다.

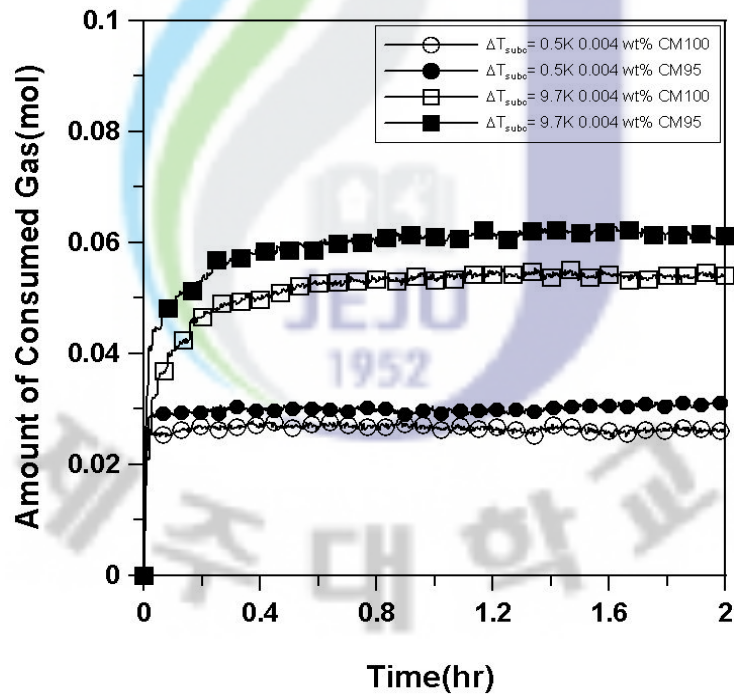


Fig. 41. Comparison of the amount of consumed gas in CM-95, CM-100.

Figure 41은 길이만 다른 CM-95 탄소나노튜브와 CM-100 탄소나노튜브의 메탄가스소모량을 비교하여 나타낸 결과이다. 그 결과 과냉도 0.5K일 때 CM-95 탄소나노튜브를 혼합한 나노유체에서 하이드레이트 형성시 메탄가스소모량이 CM-100 보다 약 120% 높음을 확인하였다. 그리고 교반기를 사용하였을 때의 효과도 확인하기 위하여 두 종류의 탄소나노튜브를 300 RPM에서 교반하여 실험을 수행하고, 비교한 결과를 Figure 42에 나타내었다.

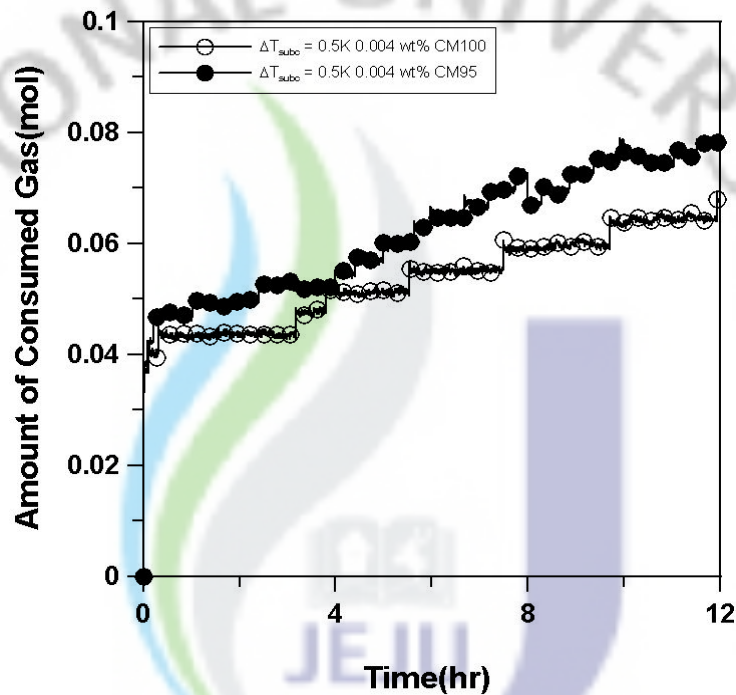


Fig. 42. Comparison of the amount of consumed gas in CM-95, CM-100 and 300 RPM.

그림에서 알 수 있듯이 교반기를 사용하지 않았을 때와 마찬가지로 CM-95 탄소나노튜브를 혼합한 나노유체의 메탄가스소모량이 높았다. 따라서 길이가 짧은 탄소나노튜브를 혼합한 나노유체에서 하이드레이트 형성시 효과가 더 좋다는 것을 알 수 있다.

위와 같은 실험결과로 증류수와 기존의 하이드레이트 형성 촉진제[B.-H. Cho et al. 2006], [W. Lin et al. 2004]로 알려진 SDS 650ppm, DBS 25ppm 그리고

0.004 wt% 나노유체에서의 메탄가스소모량을 과냉도 0.5K에서 교반기를 사용하여 300 RPM으로 12시간 교반시켜 비교했을 때의 결과를 Figure 43에 나타내었다. 그 결과 SDS 650ppm은 증류수보다 약 120%, DBS 25ppm은 약 160%, 0.004 wt% 나노유체는 약 300% 높음을 보였고, 하이드레이트를 인공적으로 제조할 때 기존에 촉진제로 알려진 SDS와 DBS보다도 0.004 wt% 나노유체에서 메탄가스소모량이 월등히 높게 나타남을 알 수 있다. 따라서 본 연구에서 제시하는 탄소나노튜브가 하이드레이트를 생성하는 새로운 촉진제로 사용될 수 있음을 알 수 있다. 또한 교반기 사용시 나노유체는 가스소모량이 계속 증가하는 양상을 보이고 있는데 이는 교반기를 사용하여 하이드레이트가 형성시 탄소나노튜브가 하이드레이트 생성 촉진제 역할을 수행한 결과로 사료된다.

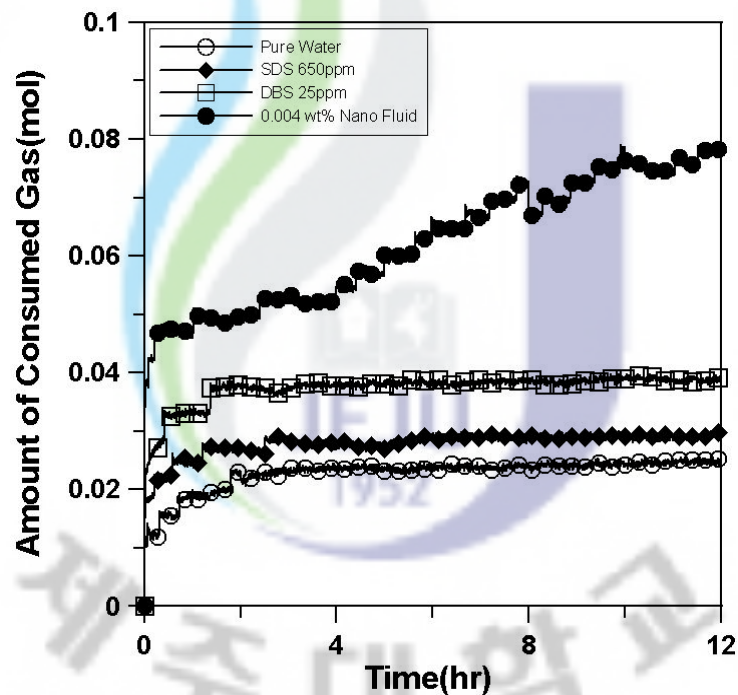


Fig. 43. Comparison of the amount of consumed gas for hydrate formaion.

## V. 결론

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

따라서 본 연구에서는 증류수와 해수의 평균 염분 농도인 NaCl 3.5 wt%를 혼합한 전해질 용액, 가스 흡착성이 있는 탄소나노튜브를 증류수에 초음파 분산하여 만든 나노유체를 메탄가스와 반응시켜 하이드레이트 제조하는 실험을 수행하였으며 기존에 수행되었던 연구와 본 실험의 결과들을 비교함으로써 본 연구의 실험장치와 실험방법의 타당성을 검증하였으며 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 증류수, NaCl 3.5 wt%를 혼합한 전해질 용액, 나노유체에서 실험을 수행한 결과 하이드레이트 형성시 교반기를 사용하였을 때 하이드레이트 형성속도도 빨라지고 메탄가스소모량도 교반기를 사용하지 않았을 때보다 월등히 증가함을 알 수 있었다.

(2) 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.

(3) 증류수에서 하이드레이트를 빨리 제조하려고 할 경우 과냉도를 8K이상 만들어 주어야 한다는 사실과 과냉도가 7K 이하에서는 하이드레이트 생성시간이 선형적으로 증가함을 알 수 있었다.

(4) NaCl 3.5 wt%를 혼합한 전해질 용액에서 하이드레이트 형성시에는 증류수를 이용할 경우보다 동일 온도에서 상평형 압력이 약 16% 높다는 것을 확인



하였으며 하이드레이트를 빨리 만들 수 있는 과냉도도 증류수의 경우에는 8K 이상이였지만 해수의 경우 9K이상의 과냉도를 만들어 주어야 한다는 사실을 알 수 있었다. 이는 NaCl 3.5 wt% 전해질 용액이 하이드레이트 형성에 억제제로 작용하고 있음을 뜻한다. 또한 동일한 과냉도와 교반기를 사용하여 증류수와 NaCl 3.5 wt%를 혼합한 전해질 용액에서의 메탄가스소모량을 비교한 결과 NaCl 3.5 wt%를 혼합한 전해질 용액에서의 메탄가스소모량이 적음을 알 수 있었다.

(5) CM-95 탄소나노튜브를 증류수와 혼합한 나노유체에서는 0.001 wt% ~ 0.006 wt% 비율로 순수한 물과 혼합하여 분산한 후 최적화 실험을 수행한 결과 메탄 하이드레이트 0.004wt%의 비율로 물과 혼합한 나노유체가 가장 효과가 좋음을 확인하였으며, 하이드레이트를 빨리 생성시킬 수 있는 과냉도는 증류수와 나노유체모두 8K 이상이였지만 8K 이하에서는 나노유체에서 하이드레이트 생성 속도가 월등함을 알 수 있었다.

(6) 나노유체에서 메탄가스소모량 측정 실험을 수행한 결과 0.004 wt% 나노유체에서 증류수보다 메탄가스소모량이  $\Delta T_{\text{subc}}=0.5\text{K}$ 에서 약 300% 높음을 보였으며, 교반기 사용시에도 나노유체에서 메탄가스소모량이 확연히 증가하는 양상을 나타내었고, 길이만 서로 다른 CM-95, CM-100 두 종류의 탄소나노튜브의 메탄가스소모량을 비교한 결과 CM-95 탄소나노튜브가 효과가 더 좋았다. 따라서 하이드레이트 형성시에는 길이가 짧은 나노튜브에서 효과가 더 좋다는 것을 알 수 있었다.

(7) 기존의 촉진제로 알려진 SDS, DBS와 메탄가스소모량 비교실험을 한 결과 증류수보다 SDS는 120%, DBS는 160%, 나노유체는 약 300%로 나노유체가 가장 효과가 월등함을 확인하였다. 이는 탄소나노튜브가 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 CO<sub>2</sub> 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.

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

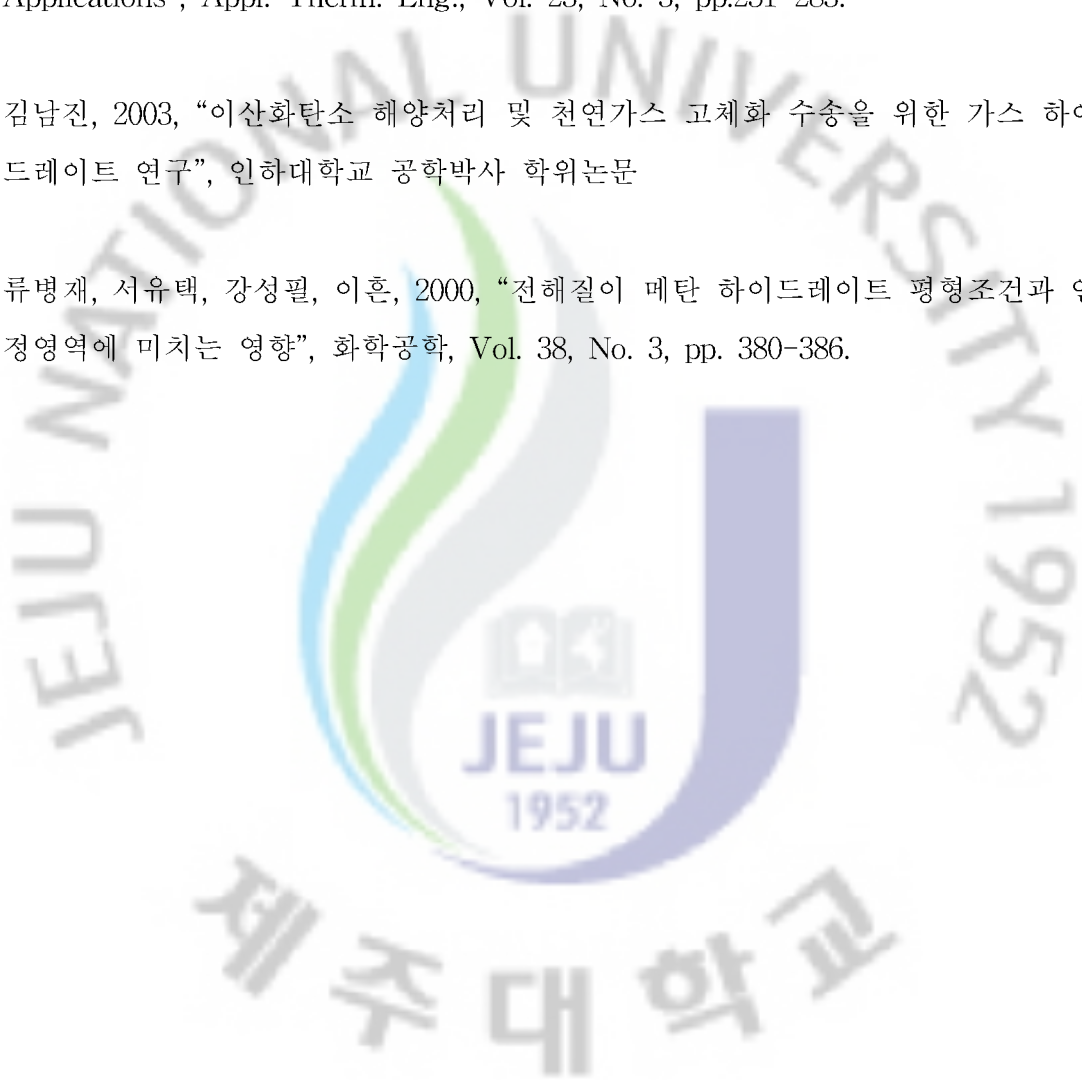
W. Lin, G.-J. Chen et al., China, 2004, Effect of surfactant on the formation

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 너무나도 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.

우선 이렇게 부족한 저를 무사히 대학원 과정과 본 논문을 마칠 수 있도록 바쁘신 중에도 많은 가르침과 도움을 주신 김남진 지도교수님께 머리 숙여 감사를 드립니다. 아울러 논문심사를 하면서 세심한 배려와 많은 학문적 가르침을 주신 이윤준 교수님과 천원기 교수님께도 깊은 감사를 드립니다.

1학년 때 에너지공학과에 처음 들어와서 군대를 가다오고 석사과정을 마치기까지 8년이라는 세월을 에너지공학과에서 보내면서 항상 많은 조언과 격려를 해주신 준호형, 지훈이형, 상범이형, 정성이형, 순일이형, 봉진이형, 승진이형, 민우형에게도 감사의 말씀을 드립니다. 그리고 제가 힘들 때 언제나 옆에서 도와주고 힘이 되어주었던 같은 실험실 동기인 향민에게도 고맙다는 말을 전하며 학부동기 영민, 원종이에게도 고맙다는 말을 전하고 싶습니다. 아울러 못한 선배를 잘 따라준 같은 실험실 후배인 찬호, 용식, 정수, 진호, 길범, 응진, 창우에게도 고맙다는 말을 전합니다. 또한 논문이 완성되기까지 많은 도움을 준 대학원 후배들에게도 고맙다는 말을 전합니다.

끝으로 늘 저에게 큰 힘이 되어 주었던 동생 그리고 머지않아 저의 아내가 될 여자친구 혜숙에게 진심으로 고맙다는 말을 전하며 항상 한결같은 사랑과 믿음으로 저를 걱정해주는 부모님의 건강을 기원하며 저를 사랑해주시는 모든 분들께 이 논문을 드립니다.