

가스 하이드레이트 형성 원리를 이용한 SF₆ 처리 기술에 관한 연구

이 보람¹⁾, 이 현주²⁾, 김 양도³⁾, 류 영복⁴⁾, 이 만식⁵⁾, 김 영석⁶⁾, 이 주동⁷⁾

A Study of SF₆ Treatment using Principles of Gas Hydrate Formation

Boram Lee, Hyun Ju Lee, Yang Do Kim, Young Bok Ryu, Man Sik Lee, Young Seok Kim,
Ju Dong Lee

Key words : Gas Hydrate(가스 하이드레이트), SF₆(sulfur hexafluoride), Tween, SDS(sodium dodecyl sulfate), LABS(linear alkyl benzene sulfonate), 계면활성제

Abstract : SF₆(sulfur hexafluoride)는 뛰어난 단열 및 아크방지능력(arc-extinguishing property)으로 인해, 전력용 변압기의 절연가스와 반도체·액정용 플라즈마 CVD로의 cleaning gas, 주물공장 covering gas 등으로 사용되고 있다. 하지만, SF₆의 지구온난화지수(global warming potential)는 CO₂ 대비 23,900 배가 높아 기후변화에 미치는 영향이 CO₂보다 훨씬 크고, 대기 중 분해되지 않고 잔존하는 기간이 CH₄ 10년, CO₂ 및 CFCs는 100년으로 추정되는데 반해, SF₆는 3,200년으로 연간방출량이 작더라도 오랜 기간 누적되면 그 파장이 클 것으로 사료된다.

대부분의 가스 하이드레이트(고상결정상태)는 고압, 저온에서 형성가능 하지만, 불화가스에 대해서는 쉽게 결정화가 일어난다. SF₆는 3℃, 2기압에서 고밀도 고상화가 되기 때문에 여러 기체와 혼합되어 있는 경우 SF₆만을 압축된 고상 결정상태를 형성, SF₆를 회수, 정제할 수 있으므로 불화가스 분리·회수에 기술적, 경제적 효과를 기대할 수 있다. 본 연구에서는 하이드레이트 촉진제로서 계면활성제(promoter) 첨가에 따른 SF₆ 하이드레이트 형성 및 해리과정 실험을 통해 효율적인 SF₆ 저감에 관한 적용기술을 연구해 보았다.

1. 서 론

SF₆(sulfur hexafluoride) 불화가스는 단열이 나 아크방지능력(arc-extinguishing property), 안정성이 월등히 좋기 때문에 전력용 변압기의 절연용 가스, 반도체·액정용 플라즈마 CVD로 cleaning 가스, 주물공장의 covering 가스 등으로 많이 사용되고 있다. 특히, 최근 중국과 중동 등의 전력수요가 급속히 확대됨에 따라 변압기용 절연가스의 수요도 증대되고 있으며, 국내에서도 반도체 액정 TFT 생산라인용으로 대량 생산되고 있는 실정이다. 하지만 SF₆의 지구온난화지수(Global Warming Potential)는 CO₂에 비해 무려 23,900배 높아 기후변화에 미치는 영향은 CO₂보다 훨씬 크다. 또한 대기 중에서 분해되지 않고 남아 있는 기간 기준으로 CH₄는 10년, CO₂ 및 CFCs는 100년으로 추정되는 반면, SF₆는 3,200년으로 극히 오랜 기간 분해되지 않고 대기 중에 잔존하기 때문에 연간 방출되는 양이 작더라도 오랜 기간 누적되면 그 파장이 엄청날 수 있다. 또한 높은

지구온난화 지수를 가지는 SF₆의 분리·회수·정제 기술의 보유는 기술적용면에서 향후 CDM사업에

-
- 1) 부산대학교 재료공학과
E-mail : boramibabo@daum.net
Tel : (051)510-3439
 - 2) 부산대학교 재료공학과
E-mail : speedstar1004@nate.com
Tel : (051)510-3439
 - 3) 부산대학교 재료공학부
E-mail : yangdo@pusan.ac.kr
Tel : (051)510-2478 Fax : (051)512-0528
 - 4) 한국생산기술연구원 차세대생산공정팀
E-mail : nasug@lycos.co.kr
Tel : (051)515-1850 Fax : (051)510-1808
 - 5) 한국생산기술연구원 차세대생산공정팀
E-mail : lms5440@kitech.re.kr
Tel : (051)510-3873 Fax : (051)510-1808
 - 6) 한국생산기술연구원 차세대생산공정팀
E-mail : kimtree@kitech.re.kr
Tel : (051)515-1823 Fax : (051)510-1808
 - 7) 한국생산기술연구원 차세대생산공정팀
E-mail : julee@kitech.re.kr
Tel : (051)510-3873 Fax : (051)510-1808

의한 CO₂ 배출권 확보와 온실가스 거래(ET, Emission Trading)시장에서 유리한 위치를 확보할 수 있다. 따라서 탁월한 절연특성과 안정성이 높은 SF₆의 원활한 사용을 위해서 적절한 분리/회수 기술 마련이 시급하다.

가스 하이드레이트(고상결정상태)는 고압과 저온의 조건하에서 물분자로 형성되는 동공(cavity)내에 메탄, 이산화탄소, 질소 등 저분자량의 기체분자가 물리적으로 결합하여 생성하는 안정된 결정체를 일컫는다. 가스 하이드레이트는 외관상 얼음과 비슷하지만 결정구조는 객체의 크기와 모양에 따라 크게 구조 I, 구조 II, 구조 H 세 가지 형태의 구조를 가진다.⁽¹⁾ 대부분은 고압, 저온에서 형성 가능하지만 불화가스에 대해서는 아주 쉽게 결정화가 되며, 구체적으로 SF₆는 3°C, 2기압에서 고밀도로 고상화가 가능하다.⁽²⁾ 따라서 SF₆가 여러 기체와 혼합되어 있는 경우, 이러한 압축된 고상결정상태를 형성시켜 SF₆만 고상화시키고 이어서 분해시키면 SF₆를 회수, 정제할 수 있으므로 불화가스 분리·회수에 기술적, 경제적으로 매우 경이적인 효과를 기대할 수 있다. 본 연구에서는 가스 하이드레이트 형성원리를 이용하여 SF₆의 처리기술을 연구하였으며 특히, 하이드레이트 형성촉진체로서 계면활성제인 Tween, SDS(sodium dodecyl sulfate), LABS(linear alkyl benzene sulfonate)를 첨가하여 보다 효율적인 SF₆ 저감에 관한 적용기술을 연구해 보았다.

2. 실험장치 및 방법

2.1 실험장치

본 연구에 사용된 실험장치는 Fig.1과 같이 구성되어 있다. 반응기(R)는 온도와 압력 조절이 가능하며, SUS 316 재질을 사용하여 충분한 고압에 견디게 설계하였다. 반응기는 Fig. 2에서 보여주는 것과 같이 용기 내부 관찰이 용이하도록 석영창을 앞뒤로 설치하였다. 모든 반응은 정압 반응으로 물속에 용해되거나 하이드레이트 형성으로 인해 소모된 gas의 공급을 위해 actuator를 이용하여 gas를 공급하였고, 정밀도를 높이기 위해 actuator와 반응기 사이에 needle valve를 설치하였다. 온도는 수면높이가 일정하게 유지되는 일수식 수조에 반응기가 완전히 잠기게 하여 수온의 조절을 통해 제어하도록 설계하였다. 온도를 단시간에 제어할 수 있도록 두 개의 항온조를 구성하였으며, 밸브 및 배관시스템으로 연결되고 그 사이를 냉매가 직접 순환하게 하였다. 이 수조의 외벽은 투명한 아크릴로 만들어 외부로부터 육안 및 현미경을 통한 관찰이 가능하도록 하였다. 온도는 총 4개의 구리-콘스탄탄 열전대(Omega, ±0.10K)를 설치하였으며, 반응기 내부 기체부분과 액체부분 그리고 나머지 두 개는 수조의 온도 측정을 위해 사용하였다. 효율적인 교반을 위해 용기의 내부에 자석 젓개(magnetic bar)를 설치하고 수조의 하부에서 자력으로 구동

하여 하이드레이트 형성을 유도하였다. 또한 자석 젓개로 인해 형성되는 소용돌이 형성 방해 및 기-액 계면에 형성된 하이드레이트 입자의 원활한 섞임을 유도하기 위해 방해판(baffle)을 설치하였으며, 방해판은 Fig 2와 같이 3개의 다리와 수평바로 구성하였다.

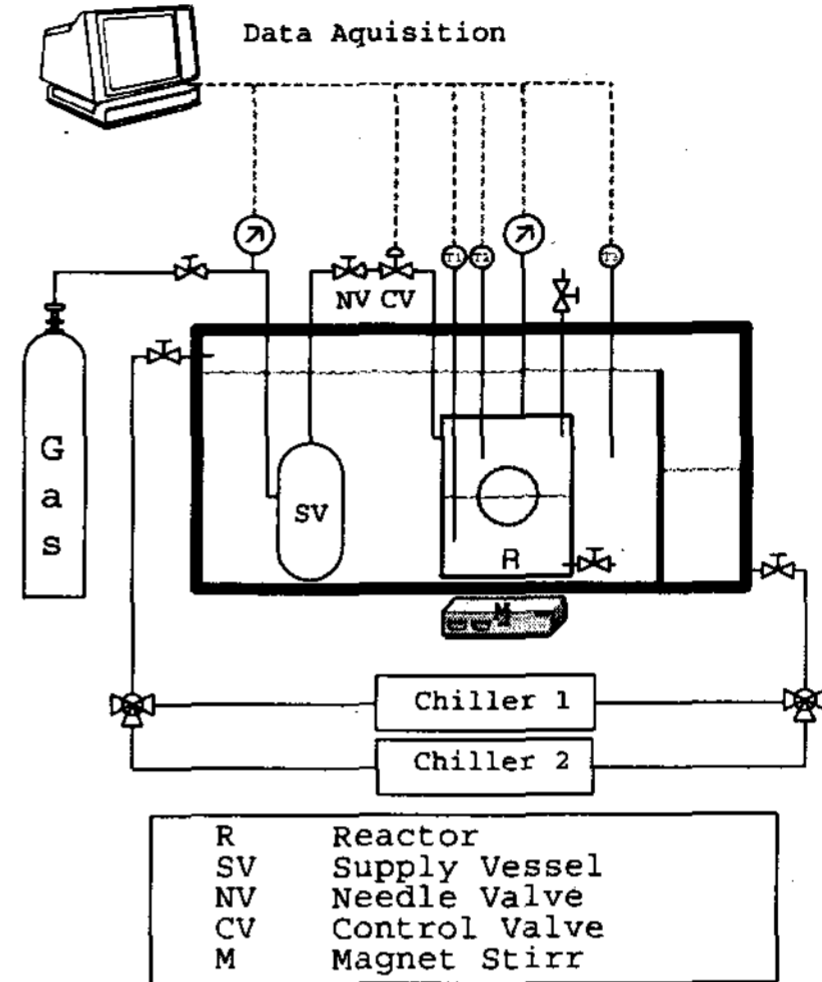


Fig. 1 Experimental apparatus

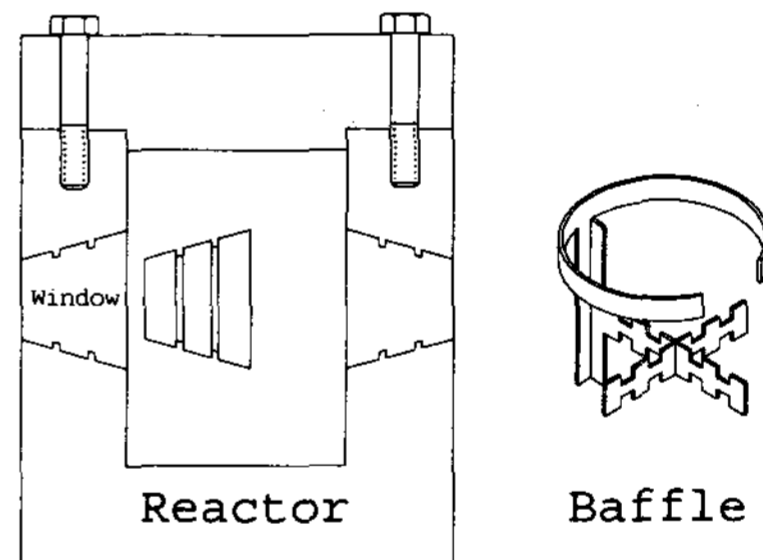


Fig. 2 Reactor with Baffle

2.2 실험방법

실험에 하이드레이트 형성촉진제로 사용된 첨가제 중 Tween 20(density:1.105)과 LABS(linear alkyl benzene sulfonate)는 Aldrich사 제품을, SDS(sodium dodecyl sulfate)는 Fluka사 제품으로 순도 99% 이상의 시약을 사용하여 하이드레이트 형성 실험을 수행하였다. 실험 절차로는 먼저 반응기 내부의 습기와 먼지를 완전히 제거하고 반응기를 조립한 뒤, 약 100cc의 pure water 또는 촉진제(promoter) 합성용액을 반응기에 주입하였다. 또한 SF₆ 기체를 용기 내부에 충전하고 방출하는 freshing 과정을 3회 이상 반복하였다. SF₆ 하이드레이트 형성조건은 Fig.3과 같으며, 본 연구에서는 7kgf/cm², 수용액의 온도는 3°C 조건을 설정하여 진행하였다. 하이드레이트 생성(induction or nucleation time) 후 1시간 30분 동안 유지하였으며, data acquisition system을

이용하여 온도변화와 SF₆ 소모량(mol수)을 10초 간격으로 기록하였다. 하이드레이트 형성에 따른 SF₆ 소모량 계산은 가스공급 챔버(Supply Vessel)의 압력변화를 이용하였으며, 계산식은 다음과 같다.

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

압축인자(Compressibility factor) 계산은 Pitzer's correlation을 이용하였고,⁽³⁾ 각각의 실험 결과(pure water, Tween, SDS, LABS)를 비교해보았다.

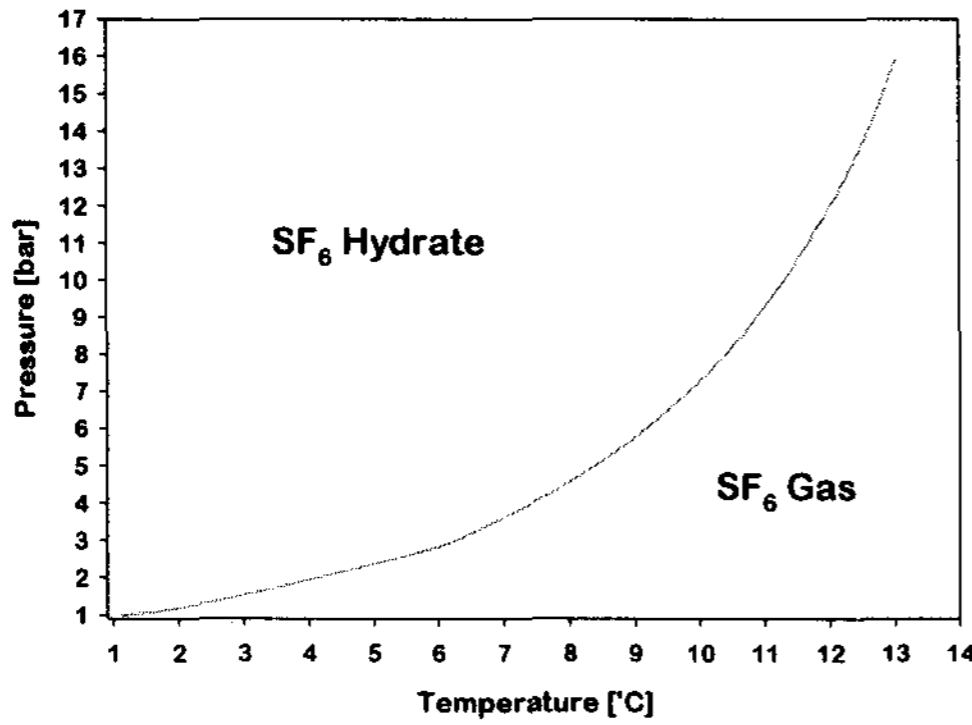


Fig. 3 Hydrate phase equilibrium for SF₆ Hydrate⁽²⁾

3. 결과 및 고찰

3.1 순수 물과 Tween 첨가용액의 SF₆ 하이드레이트 형성 속도 비교

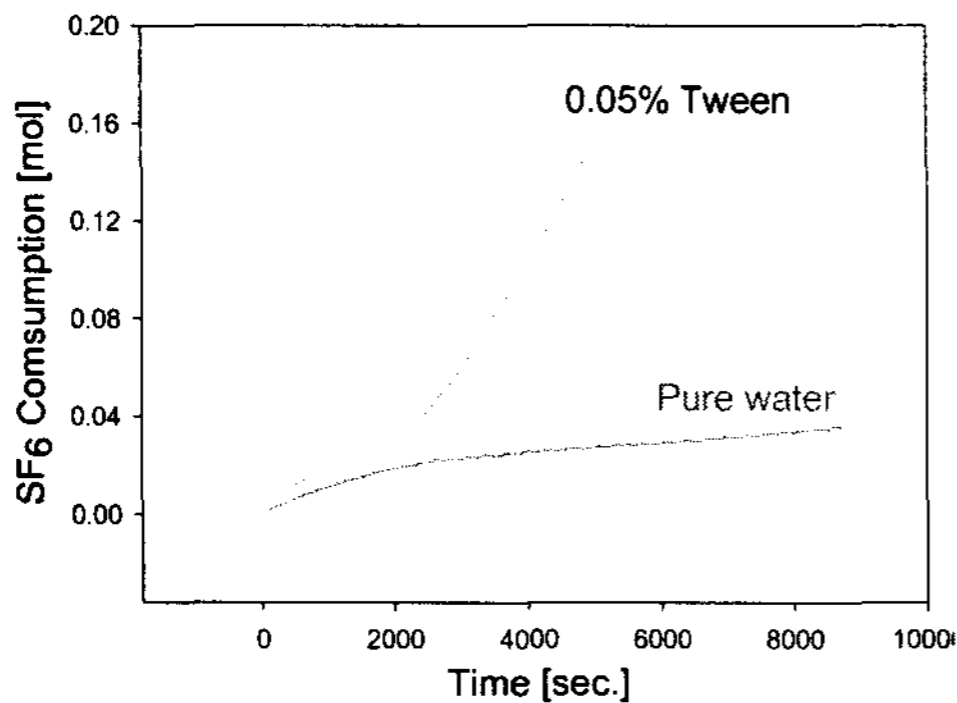


Fig. 4 SF₆ hydrate formation rate with and without 0.05% Tween

Fig.4는 3°C, 7kgf/cm² 조건에서 pure water SF₆ 하이드레이트 형성속도와 0.05% Tween 20 첨가 SF₆ 하이드레이트의 형성속도를 비교한 결과이다. 시간당 소비된 SF₆ 몰수를 비교하는 방법으로 각각의 하이드레이트 형성속도를 비교하였는데,

그림에서 보는 바와 같이 0.05%의 Tween 20은 SF₆ 하이드레이트의 형성속도를 최고 5.71배 증가 시켜주었다.

3.2 순수 물과 SDS 첨가용액의 SF₆ 하이드레이트 형성속도 비교

동일조건(3°C, 7kgf/cm²)에서 0.05%의 SDS (sodium dodecyl sulfate)를 첨가하여 pure water의 SF₆ 하이드레이트 생성속도와 비교한 결과가 Fig.5이다. 0.05% SDS는 induction time이후 50분까지는 pure water보다 오히려 낮은 속도 경향을 나타내었으나, 이후부터는 최고 6.04배로 증가된 형성 속도를 나타내었다. SDS가 첨가된 경우, 하이드레이트 형성반응 끝부분에서 그래프가 급격히 꺾이는 이유는 가스공급 챔버(Supply Vessel)의 압력이 충분하지 않았기 때문이었다.

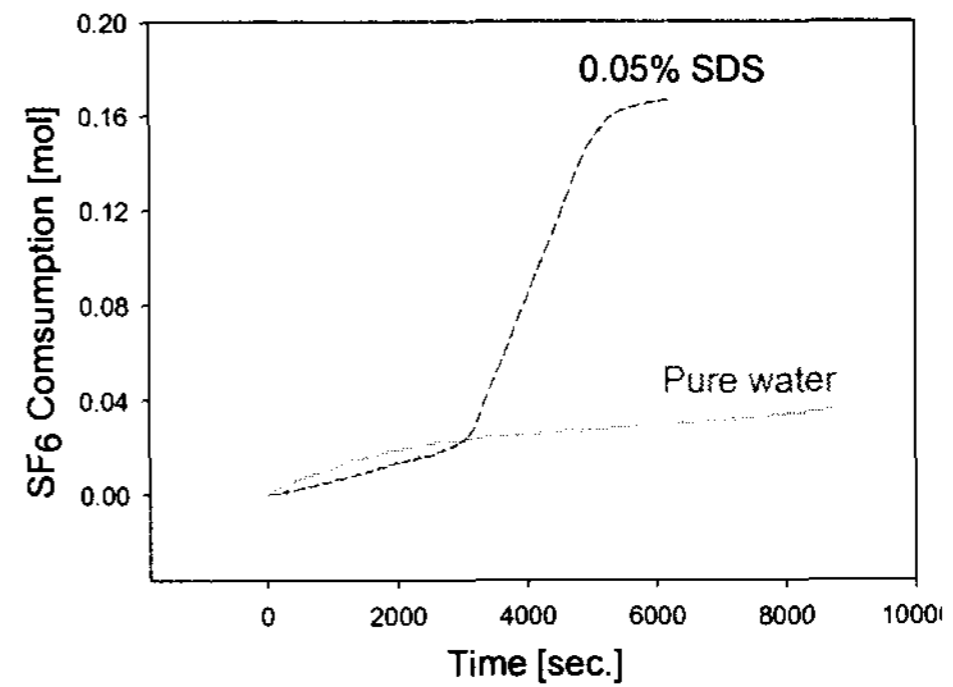


Fig. 5 SF₆ hydrate formation rate with and without 0.05% SDS

3.3 순수 물과 LABS 첨가용액의 SF₆ 하이드레이트 형성속도 비교

Fig.6은 동일조건에서 pure water와 0.05%의 LABS(linear alkyl benzene sulfonate)의 실험결과를 비교한 것으로 최고 7.46배의 형성속도를 나타내었다.

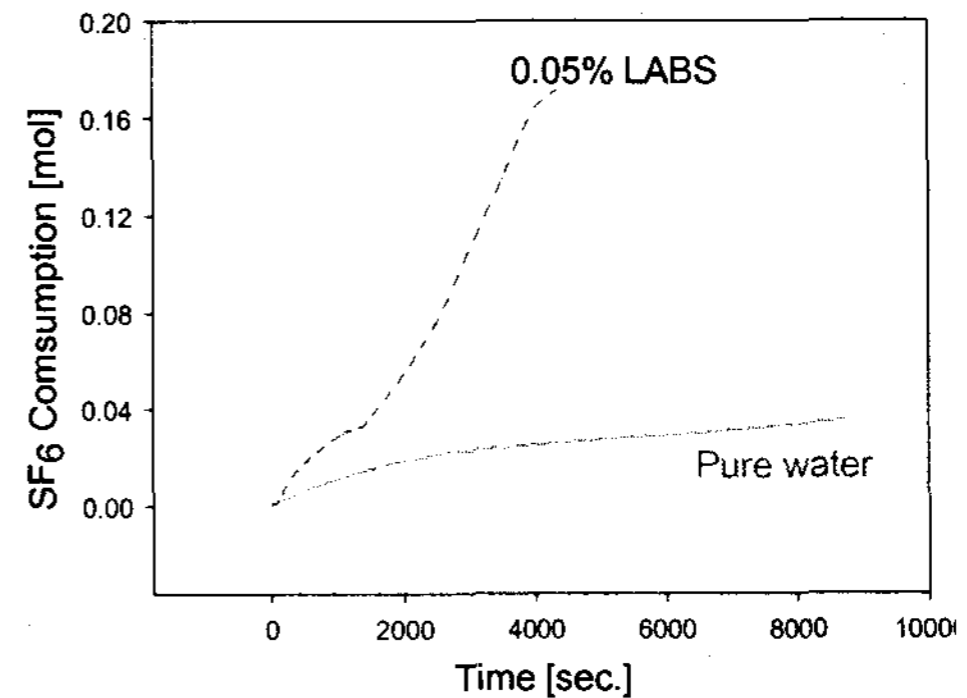


Fig. 6 SF₆ hydrate formation rate with and without 0.05% LABS

3.4 실험결과 비교

3종의 계면활성제를 0.05% 첨가한 경우 SF₆ 하이드레이트의 형성반응은 저속과 고속이 단계적으로 일어나는 2단계 속도경향을 나타내었다. 변곡점 전후의 하이드레이트 형성속도 차이는 SDS 첨가한 경우에 가장 두드러지게 관찰되었는데 이러한 현상은 하이드레이트 형성 격자에 들어가는 SF₆ 충전율이 시간에 따라 변하는 것을 의미하므로 Raman이나 NMR등의 기기를 이용한 미시적 분석이 필요하다고 판단된다. Fig.7을 보면 0.05% LABS를 첨가했을 때 SF₆ 하이드레이트 형성속도가 전체적으로 가장 큰 것으로 나타났다. SDS를 첨가한 경우, 초기속도는 다소 느리게 관찰되었지만 변곡점 이후의 2단계 속도는 LABS와 유사하게 큰 속도로 하이드레이트가 형성됨을 고찰하였다. SF₆ 하이드레이트의 형성속도의 가장 중요한 요건은 물 내에 하이드레이트를 형성하는 가스 용해도를 증가시키는 것이라 할 수 있다.⁽⁴⁾

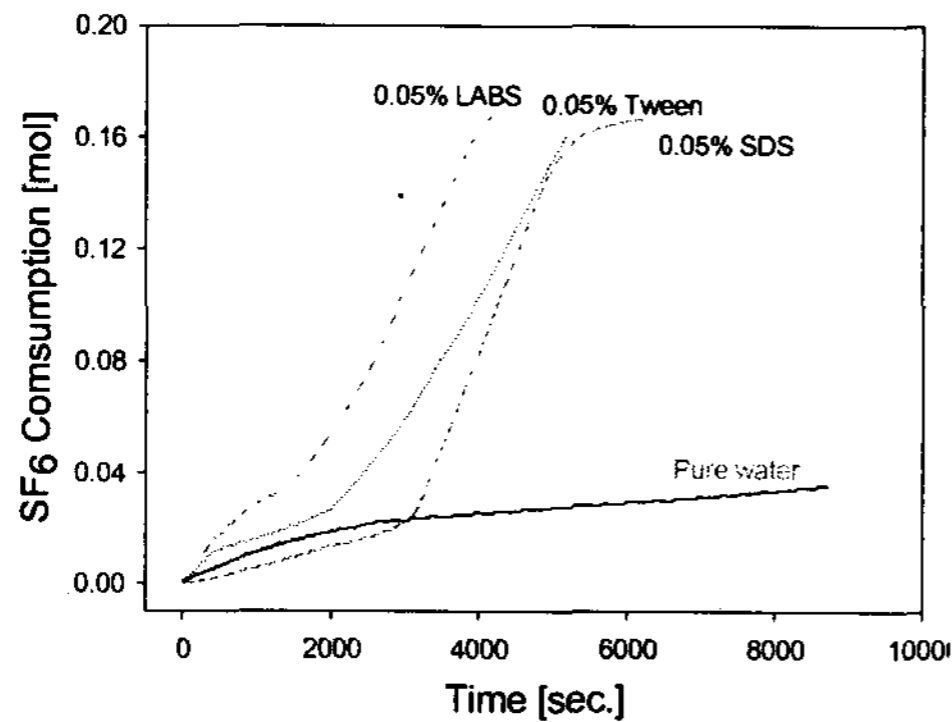


Fig. 7 SF₆ hydrate formation rate with various surfactant

첨가제의 농도가 critical micelle concentration (CMC, 임계 미셀 농도) 근처일 때 표면장력이 줄어들어 물리적인 성질이 크게 변화되는데, 아마도 이러한 현상 때문에 객체분자(SF₆)의 용해도가 증가되어 하이드레이트의 형성반응에 영향을 주는 것으로 사료된다.⁽⁵⁾

4. 결론

온실가스의 주범인 SF₆의 효과적인 처리를 위해 다양한 계면활성제 첨가(0.05%)를 통한 SF₆ 가스 하이드레이트 형성속도 비교 실험을 수행하였고 그 결과는 다음과 같다.

1. Tween 20 첨가했을 경우 SF₆ 가스 하이드레이트 형성속도는 순수 물과 비교할 때 5.71배 상승하였고, SDS 경우는 6.04배, 그리고 LABS 경우는 7.46배 향상된 속도를 얻을 수 있었다.

2. 계면활성제가 첨가된 경우 SF₆ 하이드레이트의 형성반응은 2단계 속도경향을 나타내었는데 변곡점 이후의 형성속도가 더 크게 관찰되었다. 이러한 현상은 하이드레이트 형성 격자에 들어가는 SF₆ 충전율이 시간에 따라 변하는 것이며, 아마도 계면활성제 첨가에 의한 용해도 증가 때문인 것으로 사료된다.
3. 지구 온난화 지수가 큰 SF₆의 구체적인 처리를 위해서 혼합기체를 대상으로 한 추가적인 SF₆ 분리 연구가 반드시 필요한 것으로 판단된다

후기

본 연구는 생산기술연구사업의 지원으로 수행되었기에 이에 감사드립니다.

References

- [1] Sloan, E.D., 1998, "Clathrate Hydrates of Natural Gases, 2nd ed., Marcel Dekker, New York
- [2] Keisuke Sugahara, Masayoshi Yoshida, Takeshi Sugahara, and Kazunari Ohgake, 2006, "Thermodynamic and Raman Spectroscopic Studies on Pressure-Induced Structural Transition of SF₆ Hydrate," J. Chem. Eng. 51, 301-304
- [3] Smith, J. M., Van Ness, H. C. and Abbott, M. M. 2001, "Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics", McGraw-Hill, Inc.: New York
- [4] Ganandran N, Amin R., 2003, "The effect of hydrotropes on gas hydrates formation", J. Pet. Sci. Eng. 40, 37-46
- [5] Rosen MJ., 1989, "Surfactants and interfacial phenomena", 2nd ed., Wiley, New York