

SF₆ & N₂ 혼합가스의 조성변화에 따른 Hydrate 형성 특성 관찰에 관한 연구

*문 동현¹⁾, 이 재정²⁾, 신 형준³⁾, 이 주동⁴⁾, 서 용원⁵⁾, **이 강우⁶⁾

Study on Hydrate formation characteristics observation by change of SF₆ & N₂ Mixture

*D.H. Moon, J.J. Lee, H.J. Shin, J.D. Lee, Y.W. Seo, **G.W. Lee

Key words : hydrate(하이드레이트), SF₆(sulfur hexafluoride, 육불화황), Morphology(형태학)

Abstract : 가스하이드레이트는 물분자들의 수소결합에 의하여 입체 그물구조를 만들게 되면 그 그물구조의 공동(Cavity) 내에 크기가 작은 가스 분자들이 포획되면서 형성되는 결정체이다. 이러한 원리로 포획되어질 수 있는 가스는 130여종에 이른다. 포획가능한 가스 분자들 중 SF₆의 경우 보다 쉬운 조건에서 하이드레이트 형성이 되는 점을 이용하여 SF₆의 분리·회수에 하이드레이트의 형성 원리를 적용하고자 하였다. 이를 위하여 본 연구에서는 압력조건과 조성변화를 달리하여 SF₆ 하이드레이트 형성 특성을 관찰하였다. 본 연구에서 하이드레이트 결정 형성 특성 및 형성 속도에 대한 실험과 분석을 통한 결과를 확보함으로써 향후 SF₆ 하이드레이트의 생산, 저장, 회수, 분리 등의 설계의 기본자료로 사용될 수 있을 것으로 사료된다.

1. 서 론

가스하이드레이트는 물분자들의 수소결합에 의하여 입체 그물구조를 만들게 되면 그 그물구조의 공동(Cavity) 내에 크기가 작은 가스 분자들이 포획되면서 형성되는 결정체이다. 가스 하이드레이트 결정은 포획되는 가스의 종류에 따라 여러 가지 구조를 가지는데, 입방구조를 갖는 구조-I 및 구조-II와, 육방구조를 갖는 구조-II가 있다¹⁾. 이러한 원리로 포획되어질 수 있는 가스는 130여종에 이른다. 본 연구에서는 포획가능한 가스 분자들 중 지구온난화 지수가 CO₂에 비해 23,900배 높으며, 잔존기간 또한 3200년으로 지구온난화 효과에 많은 영향을 미치는 SF₆가스를 선정하였다. SF₆가스의 경우 보다 쉬운 조건에서 하이드레이트 형성이 되는 점을 이용하여 혼합가스의 SF₆의 분리·회수에 하이드레이트의 형성 원리를 적용하고자 하였다. 이를 위하여, SF₆와 N₂의 혼합가스를 이용하여 하이드레이트의 형성 특성 관찰 연구를 수행하였으며, 이를 통하여 SF₆ 하이드레이트의 생산, 회수, 분리 및 저장 등의 설계의 필수적인 자료로 사용될 수 있도록 하였다²⁾³⁾.

형태학은 생성되거나 분해되는 하이드레이트와 이를 둘러싼 주변의 상 사이의 경계면의 모양과 크기에 관심을 두고, 결정의 핵이 어떻게 생

성되고 이동하며 성장하고 서로 간섭하는 지를 연구하는 분야이다⁴⁾.

본 연구에서는 SF₆가스로 포화된 수용액 및 그 계면에서 성장하는 하이드레이트의 형성특성을 관찰하였다. 연구에서는 순도 99.9 vol% SF₆와 SF₆ 50 vol%(N₂ balance)의 가스를 이용하여 동일한 온도조건에서 압력의 통하여 SF₆ 하이드레이트의 성장 형태, 성장 속도등을 관찰하였다.

-
- 1) (주)유성 중앙연구소
E-mail : moondh@kmu.ac.kr
Tel : (052)240-7354 Fax : (052)240-7359
 - 2) (주)유성 중앙연구소
E-mail : jjlee@busan.go.kr
Tel : (052)240-7351 Fax : (052)240-7359
 - 3) (주)유성 중앙연구소
E-mail : t1sgudwns@hanmail.net
Tel : (052)240-7356 Fax : (052)240-7359
 - 4) 생산기술연구원 부산연구센터차세대자원개발팀
E-mail : julee@kitech.re.kr
Tel : (051)974-9276 Fax : (051)974-9299
 - 5) 창원대학교 화공시스템공학과
E-mail : yseo@changwon.ac.kr
Tel : (055)213-3757 Fax : (055)283-6865
 - 6) (주)유성 중앙연구소
E-mail : gapsan@dreamwiz.com
Tel : (052)240-7355 Fax : (052)240-7359

2. 실험 장치 및 방법

하이드레이트 형성 특성 관찰을 위하여 회전식 교반 반응기로서 내부의 관찰이 용이하도록 재질은 파이렉스 글라스를 사용한 관측부와 알루미늄 다이캐스팅 소재의 캡으로 고정하여 제작하였다. 제작된 반응기는 재질의 특성상 운전압력은 최대 15,000kPa로 하여 형성 특성 관찰 실험을 수행하였다. 하이드레이트 형성 특성 관찰을 위한 실험조건 중 가장 중요한 인자는 등압, 등온의 유지이다. 이를 위하여 반응기의 압력을 자동으로 제어할 수 있도록 Actuator를 설치하였으며, 대상 가스의 공급라인 길이에 따른 피드백으로 작용하는 압력 헌팅을 방지하기 위하여 반응기와 Actuator 사이에 미터링밸브를 설치하였다. 압력조절은 1kPa 단위로 조절이 가능하도록 하였다.

온도 제어는 냉각순환수를 이용한 간접냉각방식을 채택하였으며, 냉각순환수는 히터와 쿨러를 장착한 항온조로부터 밸브 및 배관 시스템으로 연결하여 -20℃까지 냉각가능하도록 설계하였으며, Programmable controller를 이용하여 냉각순환수의 온도를 자동으로 제어하였다. 반응기는 수면의 높이가 일정하게 유지될 수 있도록 율류관을 설치한 수조에 설치하였다. 또한 효율적인 교반을 위해 반응기의 내부에 Magnetic bar를 설치하고 수조 아래쪽에서 자력으로 구동하여 하이드레이트 형성을 유도할 수 있도록 제작하였다.

본 연구의 전체적인 실험장치의 개략도 Fig. 1에서 보는 바와 같다.

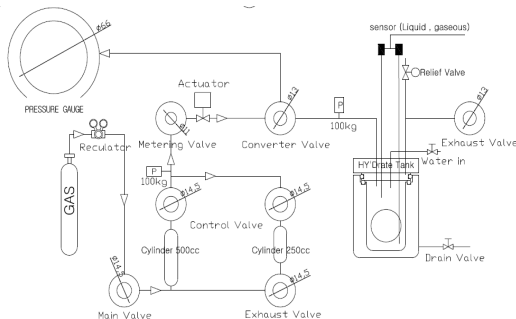


Fig. 1 하이드레이트 형성 관찰 장치 개략도

하이드레이트 형성관찰을 위하여 SF₆+N₂(SF₆ 함량 : 50%, 99.9%) 가스와 HPLC grade 99.999%를 반응시켜 하이드레이트를 형성하였다. 형성 관찰을 위하여 실체현미경(Nikon, SMZ1000)을 사용하여 관찰을 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 압력변화에 따른 하이드레이트 형성속도 및 성장 형태 비교

하이드레이트 형성 특성을 관찰하기 위한 하이드레이트 형성/해리 실험은 276K 온도로 등온을 유지하였으며, 압력조건은 320kPa과 540kPa에서 수행하였다.

각각의 압력조건에 따른 하이드레이트 형성

특성 관찰은 Fig. 2와 Fig. 3에 나타내었다.

Fig. 2에서 보는 바와 같이 압력조건 320kPa 실험의 경우 하이드레이트의 성장 형태는 나뭇가지가 자라는 것과 흡사한 모양이 관측되었다. 날카로운 밤송이와 같은 형태의 하이드레이트로부터 각각의 가지끝 부분과 측면부분으로 독립적인 성장을 하고 있었으며, 성장한 하이드레이트가 만나면서 기/액면 사이에 하이드레이트 형성면을 만드는 것을 관찰할 수 있었다.

Fig. 3에서 보는 바와 같이 압력조건 540kPa의 실험의 경우 대부분 팔면체 구조 또는 다각형의 판 형태의 결정이 기/액 경계면에서 결정면과 동일한 방향으로 자라나는 성장을 보였다. 이러한 성장 중에도 액상에서 만들어진 부유결정들이 아래에서 떠오르면서 성장에 가속을 하는 경우가 많이 관찰되었다. 이러한 부유결정들은 실험 중 항상 관찰되었으며, 실험 시간이 경과하면서 성장하는 하이드레이트 결정에 의해 기/액면 사이에 하이드레이트 형성면을 만드는 것을 관찰할 수 있었다.

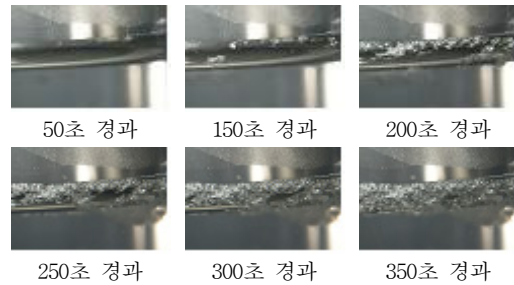


Fig. 2 압력조건 320kPa 에서의 SF₆ 하이드레이트 형성 특성 관찰 (X10)

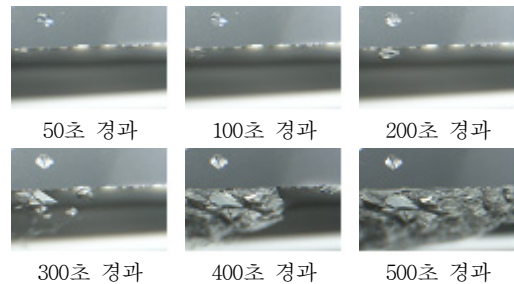


Fig. 3 압력조건 540kPa 에서의 SF₆ 하이드레이트 형성 특성 관찰 (X10)

3.2 조성변화에 따른 하이드레이트 형성속도 및 성장 형태 비교

조성변화에 따른 하이드레이트 형성/해리 실험은 276K 온도로 등온을 유지하였으며, 압력조건은 284kPa에서 수행하였으며, SF₆ 50vol% (N₂ Balance)를 이용하여 수행하였다. 형성 특성 관찰 결과는 Fig. 4에 나타내었다.

Fig. 4에서 보는 바와 같이 SF₆ 50 Vol%(N₂ Balance) 실험의 경우 하이드레이트의 성장 형태는 Fig. 2의 경우와 유사한 나뭇가지가 자라는 것과 흡사한 모양이 관측되었다. 하지만, SF₆

99.9 Vol%(N₂ Balance)의 Fig. 2, Fig. 3의 실험에 비해 형성 속도는 매우 느렸으며, 기/액면 사이의 하이드레이트 형성면을 이루기까지 1,500초 이상이 소요되었다. 이번 실험의 경우에는 300초 이내의 경우에는 액상에서 만들어진 부유결정들이 아래에서 떠오르면서 성장에 가속을 하는 경우가 많이 관찰되었으나, 그 이후부터는 현저히 줄어드는 것을 확인할 수 있었다.

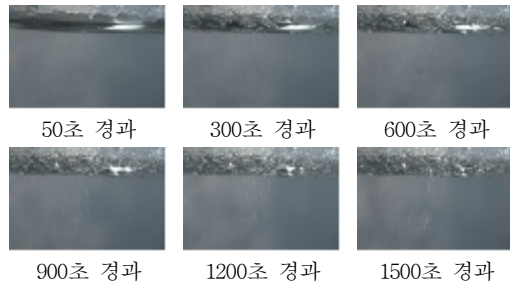


Fig. 4 SF₆ 50 Vol%(N₂ Balance) 하이드레이트 형성 특성 관찰 (X 5)

4. 결론

SF₆ 하이드레이트 결정은 항상 기-액 경계면에서 생성되는 특징이 관찰되었으며, 또한 아래로부터 떠오르는 다양한 부유결정들도 관찰되었다.

하이드레이트를 형성하는 압력이 클수록 더욱 조밀한 면형태의 구조를 가지는 결정 성장성을 보였으며, 압력이 낮은 경우는 나뭇가지가 자라는 것과 같은 결정 성장성을 볼 수 있었다. 또한, 대상 가스의 조성이 SF₆ 99.9vol% (N₂ Balance)에서 SF₆ 50vol% (N₂ Balance)로 변화함에 따라 생성되는 하이드레이트의 경계면을 생성하기까지 350초에서 1,500초로 하이드레이트 성장 속도가 현저히 줄어드는 것을 관찰할 수 있었다. 본 연구에 추가적인 조건에 대하여 하이드레이트 결정 형성 특성 및 형성 속도에 대한 실험과 분석을 통한 결과를 확보함으로써 향후 SF₆ 하이드레이트의 생산, 저장, 회수, 분리 등의 설계의 기본 자료로 사용될 수 있을 것으로 사료된다.

후기

본 과제는 에너지관리공단의 에너지·자원기술개발 사업의 지원으로 수행된 과제임을 밝힙니다.

References

- [1] Sloan, E.D., 1998, Clathrate Hydrates of Natural Gases, 2nd ed., Marcel Dekker, New York
- [2] Lee, J.D., Susilo, R. and Englezos, P., 2005, "Methane-ethane and Methane-propane Hydrate Formation and Decomposition on Water Droplets", Chemical Engineering Science, 60(15), 4203-4212.
- [3] Thomas, S. and Dawe, R.A., 2003, "Review of Ways to Transport Natural

Gas Energy from Countries Which do not Need the Gas for Domestic Use", Energy, 28(14), 1461-1477

- [4] Sugaya, M. and Mori, Y.H., 1996, "Behaviour of Clathrate Hydrate Formation at the Boundary of Liquid Water and A Fluorocarbon in Liquid or Vapor State", Chemical