한국신·재생에너지학회 2009년도 추계학술대회논문집 pp.541~544

하이드레이트 형성법을 이용한 SF_6 기체 분리공정의 열역학적 특성 분석

*차 인욱[1], 이 승민[1], 이 주동[2], 이 강우[3], **서 용원[1]

Thermodynamic Analysis of SF_6 Separation Process Using Gas Hydrate Formation

*Inuk Cha, Seungmin Lee, Ju Dong Lee, Gang-woo Lee, **Yongwon Seo

Abstract : SF_6는 이산화탄소의 23,900배의 지구온난화지수를 가지는 온실가스로서 절연성이 뛰어나 산업 분야에 많이 사용되고 있다. 본 연구에서는 질소+SF_6로 구성된 혼합기체로 부터 SF_6를 효과적으로 분리/회수하기 위하여 가스 하이드레이트 형성을 이용한 방법을 제안하였다. 본 실험은 275-290 K의 온도범위와 3-30 bar의 압력범위에서 질소 + SF_6 (10, 30, 50, 70%)의 혼합기체를 사용하여 각 조성에 따른 하이드레이트(H)-물(LW)-기상(V)의 3상 평형점을 측정하였다. 또한, 고체의 하이드레이트 내부에 포집된 혼합기체의 조성과 포집되지 않은 기상의 조성을 분석함으로써 하이드레이트 형성을 이용한 공정에서의 기체분리효율을 파악할 수 있었다. 또한, 하이드레이트 생성반응 동안 시간에 따른 혼합기체의 조성변화를 측정하였다. 276.15 K에서 50%의 SF_6가 포함된 혼합기체가 하이드레이트를 형성을 경우 하이드레이트상에는 85%의 SF_6가 포집다는 것을 알 수 있었다. 본 실험에서 얻어진 결과는 하이드레이트를 이용한 SF_6 분리 공정의 중요한 기초 자료가 되며 다른 혼합 기체의 분리 공정에도 응용될 수 있을 것이다.

Key words : SF_6, 가스 하이드레이트, 지구온난화 기체

1. 서 론

가스 하이드레이트 (Gas Hydrate)란 적정 온도와 압력하에서 물 분자의 화학 반응이 아닌 구조적 엉킴과 유사한 물리적 결합에 의한 수소 결합이다. 하이드레이드에 의해 형성된 3차원의 격자구조의 동공에 기체가 포집되어 있는 고체상태의 결정구조는 구조-I, 구조-II, 구조-H와 같이 크기와 모양이 다른 3가지 구조를 형성한다.[1)]

물리적 결합으로 이루어진 하이드레이트는 화학적 변화가 없기 때문에 반응이 진행된 후에도 주체에 포집되어 있는 객체의 성분은 변화하지 않는다. 그러므로 액체의 단증류와 같은 혼합 물질의 분리가 가능하다. 이런 가스 하이드레이트의 특성을 이용해 기체 분리에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다.

산업의 발전에 의해 SF_6의 수요가 증가하면서 이 기체에 의한 지구 온난화가 문제되고 있다. 절연제로 주로 사용되고 있는 SF_6는 Table 1에 제시된 바와 같이 각각 이산화탄소의 23,900배의 지구온난화지수를 가지는 온실가스이다.

이 가스의 순수가스 상평형 데이터는 실험을 통해 제시된 바 있지만 혼합가스에 대한 실험 데이터는 아직 보고된 바 없다.[2,3)]

본 연구에서는 가스 하이드레이트의 기체 분리 특성의 상평형 데이터를 얻기위해 혼합기체를 사용하여 질소 + SF_6 (10, 30, 50, 70%)의 각 조성에 따른 하이드레이트(H)-물(L_W)-기상(V)의 3상 평형점을 측정하였다.

가스 하이드레이트 형성법을 이용한 기체 분리의 효율성 데이터를 얻기 위해 GC분석을 통하여 고체의 하이드레이트 내부에 포집된 혼합기체의 조성과 포집되지 않은 기상의 조성을 측정하고 시간에 따른 조성의 변화를 측정하였다.

그리고, Raman 분석을 통하여 혼합가스(질소 + SF_6)하이드레이트의 구조를 분석하였다.

1) 창원대학교 화공시스템공학과
E-mail : yseo@changwon.ac.kr
Tel : (055)213-3757 Fax : (055)283-6465
2) 저자2의 소속
E-mail : julee@kitech.re.kr
Tel : (02)123-4567 Fax : (02)123-9876
3) (주) 유성 중앙연구소
E-mail : gapsan@dreamwiz.com
Tel : (052)240-7355 Fax : (052)240-7359

Table 1. Atmospheric life and global warming potential

Gas	Atmospheric Life (year)	Global Warming Potential
CO_2	50 - 200	1
CH_4	12±3	21
N_2O	120	310
HFC	1.5 - 264	140 - 11,700
SF_6	3,200	23,900

2. 실 험

2.1 실험재료

본 실험에서 사용된 SF_6 는 대성 특수 가스(대한민국)가 제공한 것이며, 질소 + SF_6 (10, 30, 50, 70%)의 조성의 기체를 사용하였다.

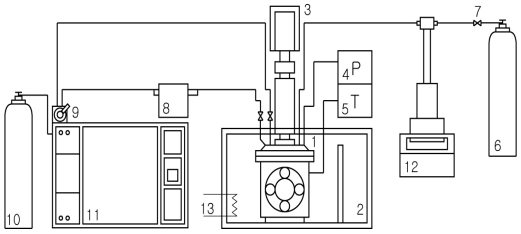

Fig. 2 Schematic diagram of experimental apparatus for the determination of phase equilibrium condition of gas hydrate.
(1. Equilibrium Cell, 2. Water Bath, 3.Magnetic drive, 4.Pressure Gauge, 5. Thermometer, 6. Gas Cylinder, 7.Check Valve, 8. High Pressure Pump, 9. Sampling Valve, 10.Helium Gas, 11.Gas Chromatograph, 12.Syringe pump, 13.External Heat Exchanger)

2.2 실험장치 및 순서

실험장치에 대한 계략도는 Fig. 2에 제시되어 있다. 하이드레이트 상평형 실험 장치는 정확한 하이드레이트 해리 압력 및 온도를 측정하기 위하여 특별히 제작된 것으로, 평형 셀(cell)은 316 stainless steel로 제작되었으며 내부 부피는 265㎤이다. 액상 교반을 위하여 magnet drive가 설치되었으며 기체의 분석은 HP 5890Ⅱ GC를 사용하였다.

상평형 측정 실험은 순수한 물 80㎤을 평형 셀 내부에 넣고 실험기체를 가압한 후, 275 K까지 천천히 냉각 시켜준다. 하이드레이트 형성이 마무리될 때까지 충분한 시간이 지난 후에 셀 온도를 0.1 K씩 단계적으로 충분한 시간 간격을 주면서 올려주었다. 실험의 정확성을 높이기 위해 마지막으로 3상이 존재하는 하이드레이트 결정이 사라지는 시점을 3상 평형점으로 잡았다. 3상 (H - L_W - V) 평형압력 및 온도는 실험에 사용되는 기체의 각각 조성에 따라 달라진다. Fig. 3은 상평형 측정에 의한 온도와 압력변화를 나타낸 그래프이다.

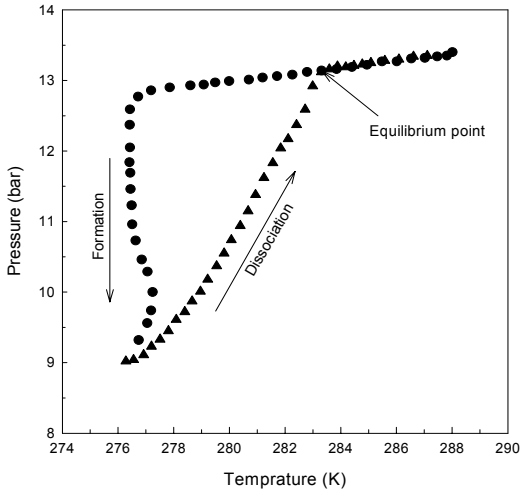

Figure 3. Pressure-temperature trace for determination of equilibrium dissociation point for the SF_6 (30%) + N_2 + water mixture.

SF_6조성 측정 실험은 물 180㎤을 평형셀에 넣고 실험기체를 가압한 후, 정온상태를 유지하며 하이드레이트 생성압력 하 에서 하이드레이트 형성이 마무리될 때까지 충분한 시간을 준다. 하이드레이트 형성이 마무리된 후에 GC를 이용하여 포집되지 않은 기상의 SF_6조성을 분석한다. 포집되지 않은 기상을 모두 제거한 뒤 하이드레이트를 해리시켜 하이드레이트상에 포집된 SF_6 조성을 분석하였다.

질소 + SF_6 하이드레이트의 반응속도 및 조성 변화실험은 조성 측정 실험과 같은 조건 하에서 하이드레이트가 형성되기 시작하는 시점으로부터 20분 간격으로 GC를 이용하여 기상에서의 SF_6조성 변화를 분석하였다.

구조 분석 실험은 혼합기체(V)와 혼합기체 하이드레이트(H) 그리고 순수 SF_6하이드레이트(H)의 Raman을 이용한 분석으로 각각 데이터간의 비교로 구조 변화에 관한 결과를 얻었다.

3. 결과 및 토의

질소 + SF_6 (10, 30, 50, 70%) 조성의 3상 (H - L_W - V) 평형을 측정하였으며 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다.

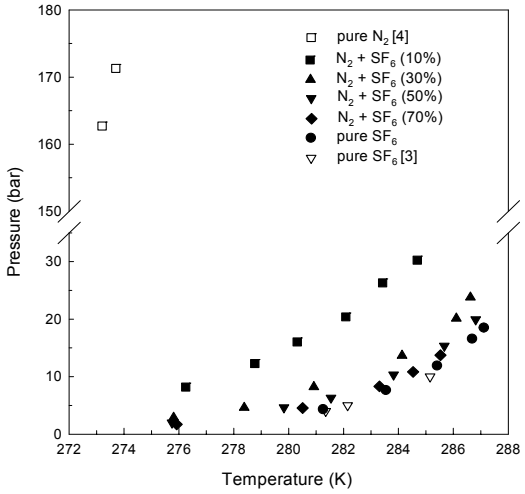

Figure 4. Hydrate phase equilibria for the SF_6 + N_2 + water mixtures.

SF_6의 조성이 낮아질수록 주어진 온도에서 평형 압력이 높아지는 것을 볼 수 있다. 질소는 구조-II를 형성하는 것으로 알려져 있다.[1] 분자의 크기로 볼 때 SF_6는 구조-II를 형성할 것으로 예상된다. 분자크기가 작은 질소는 큰 동공과 작은 동공에 가스가 포집되는 것에 반해 SF_6는 분자 크기로 인하여 큰 동공에만 포집될 것이다.

특정온도에서 순수한 질소 하이드레이트의 3상 평형압력은 극도로 높음에도 불구하고 SF_6가 구조-II의 큰 동공을 채워줌으로써 혼합 가스 하이드레이트가 안정화되어 혼합가스 하이드레이트의 3상 평형압력이 현저히 낮아지게 된다. 따라서, 질소 + SF_6의 혼합기체는 낮은 압력에서 가스 하이드레이트가 형성이 되고 하이드레이트상에는 SF_6가 농축되어 있는 것을 의미한다.

질소 + SF_6 (10, 30, 50, 70%) 조성의 3상 (H - L_W - V) 평형데이터를 기준으로 276.15K, 281.15K 두 온도의 정온상태에서 하이드레이드 내에 포집되지 않은 SF_6의 조성과 포집된 SF_6의 조성을 GC로 측정하였으며 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다.

SF_6를 하이드레이트 생성 방법을 통하여 분리할때 281.15 K의 온도보다 낮은 276.15 K에서 분리율이 더 높다는 것을 볼 수 있다. 또한 압력-조성 그래프에서 낮은 생성 압력 조건에서 85%의 포집율을 보이는 실험 결과를 볼 때 보다 경제적인 기체 분리 공정 가능성이 있다는 것을 알 수 있다.

반응속도 및 조성변화 실험은 동일 한 온도 압력조건하에서 조성이 다른 혼합가스 (30%, 50%)를 이용해 가스 하이드레이트를 생성시켜 생성과정에서의 SF_6 조성 변화를 GC분석기를 이용해 측정하였으며 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다.

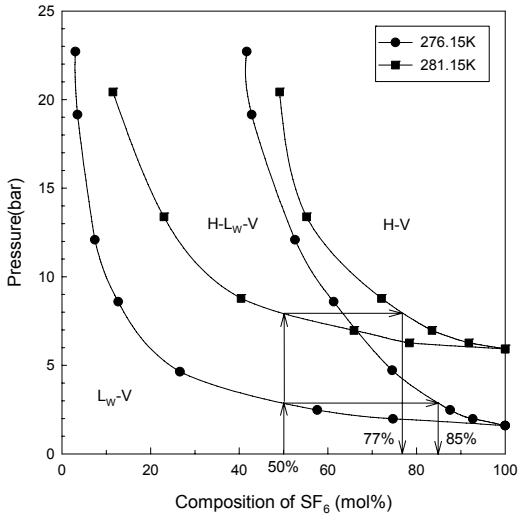

Figure 5. Pressure-composition diagram for the SF_6 + N_2 + water mixtures.

다른 조성의 혼합가스를 이용한 조성변화 분석 실험결과(a)에서 동일한 온도와 압력 하에서 하이드레이트를 생성시키면 하이드레이트 반응이 종료된 시점에서 두 실험 모두 같은 조성에 도달하는 것을 볼 수 있다. 결과(b)에서도 같은 조성에서 압력을 달리하여 반응한 결과 반응 종료시점에서의 최종 조성이 달라지는 것을 볼 수 있다. 자유도에 의해 온도와 압력이 정해지면 그에 따른 조성이 정해진다는 것을 알 수 있다. 본 실험의 실험결과를 통하여 질소 + SF_6 혼합 하이드레이트 생성종료 시간이 약 200분가량 이라는 것을 볼 수 있다.

질소 + SF_6 (30%)혼합기체와 순수 SF_6 하이드레이트 그리고 질소 + SF_6 (30%) 혼합 하이드레이트에 대한 Raman분석 결과를 Fig. 7에 나타내었다. Raman spectra에서 질소 + SF_6 (30%)혼합기체의 경우 질소는 2329cm^{-1}, SF_6는 773cm^{-1}에 피크를 나타낸다. 그러나, 순수 SF_6 하이드레이트는 769cm^{-1}에 피크를 나타낸다. 이 결과에서 SF_6 spectra의 위치가 달라진 것은 하이드레이트 격자에 SF_6 분자가 포집되어 분자운동이 제한되었기 때문이라 볼 수 있다. 그리고 순수 SF_6 하이드레이트와 질소 + SF_6 (30%) 혼합 하이드레이트의 Raman spectra를 비교해 보면 SF_6의 피크 위치가 동일한 것을 볼 수 있다. 이는 구조-II를 형성하는 것으로 알려진 SF_6가 질소 + SF_6 혼합 하이드레이트 생성시에도 구조 변화가 없다는 것을 알 수 있다.

위의 결과는 하이드레이트를 이용한 SF_6 기체 분리 공정 설계시 구조에 따른 기체 처리 용량을 위해 중요한 데이터가 될 것이다.

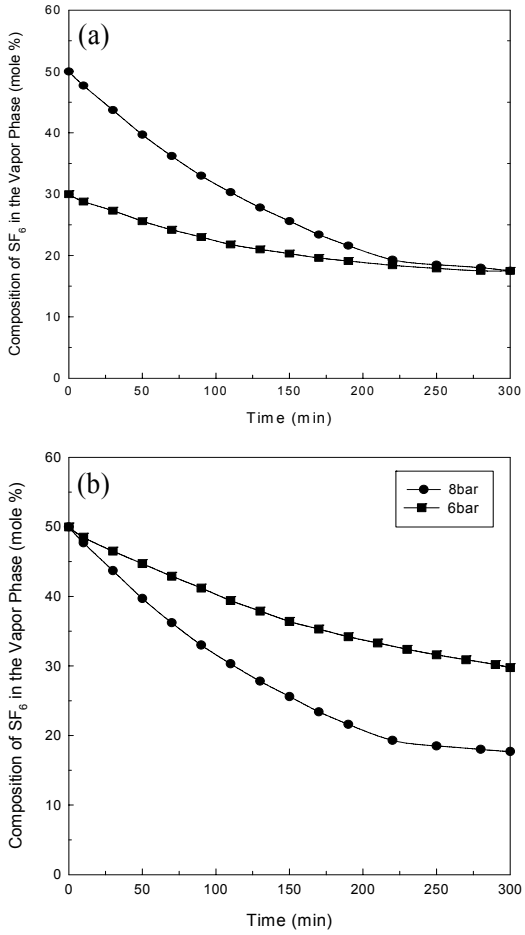

Figure 6. Composition change behavior in the vapor phase for the SF_6 + N_2 + water mixtures during hydrate formation: (a)276.15 K and 8 bar (b) 276.15 K

4. 결 론

질소 + SF_6 (10, 30, 50, 70%) 조성의 3상 (H - L_W - V) 평형을 측정하였다. 측정된 평형 데이터를 토대로 GC분석을 통한 효율성 데이터와 조성 변화를 측정 하였다. 그리고 Raman분석을 통하여 혼합가스에 대한 구조 분석을 실시하였다. 본 실험 결과 하이드레이트를 이용한 혼합가스 분리 공정은 비교적 낮은 압력에서 기체가 분리 될 수 있음을 보여 주었다. 그리고, 공정의 운전에 있어서 첨가제의 사용없이 순수한 물만을 사용하므로 환경 친화적인 공정임을 알 수 있다.

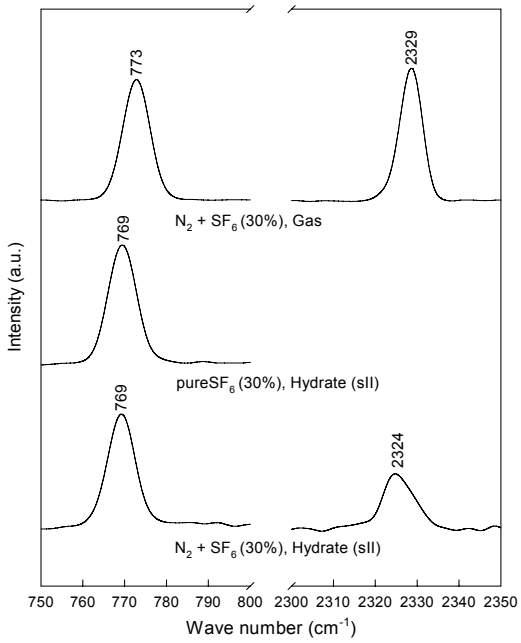

Figure 6. Raman spectra of N_2 + SF_6 mixed gas, pure SF_6 hydrate and SF_6 + N_2 mixed hydrates

5. 후 기

본 과제는 에너지기술평가원의 에너지인력양성사업의 지원으로 수행되었습니다.

References

[1] Sloan, E.D and Koh, C.A., 2008, Clathrate Hydrates of Natural Gases. 3rd Ed.: Boca Raton: CRC Press.

[2] Liang. D, Guo. K, Wang. R, and Fan. S, 2001, "Hydrate equilibrium data of 1,1,1,2-tetrafluoroethane(HFC-134a), 1,1-dichloro-1-fluoroethane(HCFC-141b) and 1,1-difluoroethane(HFC-152a)", Fluid Phase Equilibria 187-188, 61-70

[3] Yu.A.Dydin, E.G.Larionov, A.Yu.Manakov, A.V.Kurnosov, F.V.Zhurko, E.Ya.Aladko, A.I.Ancharov, B.P.Tolochko and M.A.Sheromov, 2002, "Clathrate Hydrates of Sulfur Hexafluoride at High Pressures", Journal of Inclusing Phenomena and Macrocyclic Chemistry 42: 213-218.

[4] Jhaveri, J.D and Robinson, D.B Can. J. Chem. Eng., 43, (1965), 75