

가스 하이드레이트 형성 원리를 이용한 SF₆ 처리 기술에 관한 연구

이보람 · 이현주 · 김신호 · 이주동* · 김양도†

부산대학교 재료공학부

*한국생산기술 연구원 차세대생산공정팀

Effects of Surfactant on SF₆ Gas Hydrate Formation Rate

Bo ram Lee, Hyun Ju Lee, Shin ho Kim, Ju Dong Lee* and Yang Do Kim†

School of Materials Science and Engineering, Pusan National University, Busan 609-735

*Korea Institute of Industrial Technology, Busan Research Center Advanced Manufacturing Technology Team,
Pusan National University, Busan 609-735

(2007년 11월 9일 접수 : 2008년 1월 3일 채택)

Abstract SF₆ gas has been widely used as an insulating, cleaning and covering gas due to its outstanding insulating feature and because of its inert properties. However, the global warming potential of SF₆ gas is extremely high relative to typical global warming gases such as CO₂, CFCs, and CH₄. For these reasons, it is necessary to separate and collect waste SF₆ gas. In this study, the effects of a surfactant (Tween) on the formation rate of SF₆ gas hydrates were investigated. The SF₆ gas hydrate formation rate increased with the addition of Tween and showed a nearly 6.5 times faster hydrate formation rate with an addition of 0.2 wt.% Tween compared to an addition of pure water. This is believed to be due to the increased solubility of SF₆ gas with the addition of the surfactant. It was also found that SF₆ gas hydrate in the surfactant solution showed two-stage hydrate formation rates with a formation rate that increased rapidly in the 2nd stage.

Key words gas hydrate, SF₆(sulfur hexafluoride), tween, surface active agent.

1. 서 론

단열이나 아크방지능력(arc-extinguishing property), 안정성이 월등히 뛰어난 SF₆(sulfur hexafluoride) 불화가스는 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 SF₆는 CO₂ 대비 23,900배의 지구온난화지수(Global Warming Potential)를 갖고 있기에 기후변화에 미치는 영향이 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. 이와 더불어 높은 지구온난화 지수를 가지는 SF₆의 분리·회수·정제기술의 보유는 기술적용면

에서 향후 CDM(Clean Development Mechanism)사업에 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 기온이 낮고(10°C 이하) 압력이 높은(1 kgf/cm² 이상) 상태에서 저분자량의 가스나 액체가 물과 화학적인 결합이 아니라, 구조적 영킹과 유사한 물리적 결합에 의해 고체상태의 결정으로 존재하는 화합물을 일컫는다. 가스 하이드레이트는 외관상 얼음과 비슷하지만 결정구조는 액체의 크기와 모양에 따라 크게 구조-I, 구조-II, 구조-H 세 가지 형태의 구조를 가진다.¹⁻²⁾ 대부분은 고압, 저온에서 형성 가능하지만 불화가스에 대해서는 아주 쉽게 결정화가 되는데, 구체적으로 SF₆는 3°C, 2기압에서 고밀도로 고상화가 가능하다.³⁾ 따라서 SF₆가 여러 기체와 혼합되어 있는 경우, 이러한 압축된 고상결정상태를 형성시켜 SF₆만 고상화 시키고 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 연구

†Corresponding author

E-Mail : yangdo@pusan.ac.kr (Y. D. Kim)

하였으며 특히, 하이드레이트 형성촉진제로서 계면활성제인 Tween 20을 첨가하여 보다 효율적인 SF₆ 저감에 관한 적용기술을 연구해 보았다.

2. 실험 방법

본 연구에 사용된 실험장치는 Fig. 1과 같이 구성되어 있다. 반응기(R)는 SUS 316 재질을 사용하여 충분한 고압에 견디며, 온도와 압력 조절이 가능하도록 설계하였고, 또한, 용기 내부 관찰이 용이하도록 석영창을 앞뒤로 설치하였다. 모든 반응은 정압반응으로 물속에 용해되거나 하이드레이트 형성으로 인해 소모된 가스의 공급을 위해 actuator를 이용하여 가스를 공급하였고, 정밀도를 높이기 위해 actuator와 반응기 사이에 needle valve를 설치하였다. 온도는 수준높이가 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 짓개(magnetic bar)를 설치하고 수조의 하부에서 자력으로 구동하여 하이드레이트 형성을 유도하였다. 또한 자석 짓개로 인해 형성되는 소용돌이 형성 방해 및 기-액 계면에 형성된 하이드레이트 입자의 원활한 섞임을 유도하기 위해 3개의 대라와 수평바로 이루어진 방해판(baffle)을

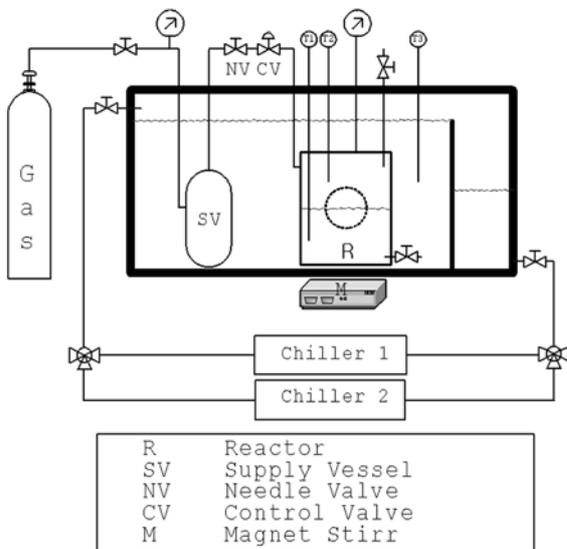


Fig. 1. Experimental apparatus.

설치하였다.

실험에 하이드레이트 형성촉진제로 사용된 첨가제인 Tween 20(계면활성제)은 Aldrich사 제품으로 density가 1.105인 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 refreshing 과정을 3회 이상 반복하였다. SF₆ 하이드레이트 형성조건으로는 7 kgf/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(mol 수)을 10초 간격으로 기록하였다. 하이드레이트 형성에 따른 SF₆ 소모량 계산은 가스공급 챔버(Supply Vessel)의 압력변화를 이용하였으며, 계산식은 다음과 같다.

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

압축인자(Compressibility factor) 계산은 Pitzer's correlation을 이용하였고,⁴⁾ 촉진제의 농도별 첨가 실험 결과와 pure water 실험결과를 비교해보았다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 CO₂ 하이드레이트¹⁾와 SF₆ 하이드레이트의 상평형도³⁾를 각각 참고문헌의 데이터를 참조로 그래프화 한 그림이다. 그림에서 보는 바와 같이, 5°C의 온도에서 하이드레이트를 형성시키고자 할 경우, CO₂ 가스는 22 kgf/cm²가 가압되어야 하는데 비해, SF₆ 가스는 약 2.2 kgf/cm²의 압력 조건, 약 10배 쉬운 조건에서 가스 하이드레이트를 형성시킬 수 있다. 따라서, SF₆와 같은 가스를 분리, 회수, 정제시에는 건식 흡수법 등과 같이 첨가제

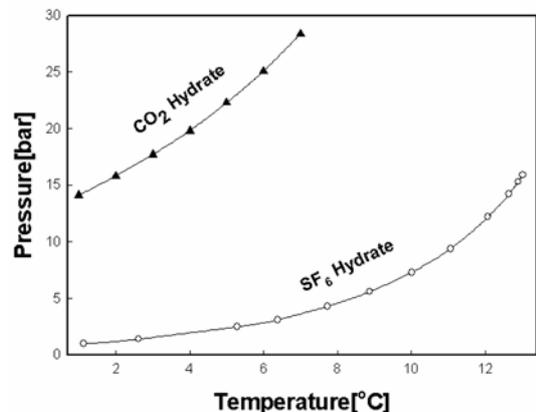


Fig. 2. SF₆ hydrate and CO₂ hydrate phase equilibrium.^{1,3)}

및 여러 복합공정이 함께 포함 되어야 하는 방법에 비해, 하이드레이트 형성원리를 이용한 처리 방법이 경제적으로 타당하다고 판단된다.

SF₆ 하이드레이트의 상평형도를 참조, SF₆ 하이드레이트 형성 실험조건은 3°C, 7 kgf/cm² 으로 설정하였고, 핵생성 시간(Induction time, Nucleation time)⁵⁾ 이후의 데이터를 그래프화 하여 나타내었다. 실험은 재현성 검증을 위해 농도별 각각 2회 이상 실시하였으며, 그 중 0.05wt.% Tween 20 첨가 재현성 실험결과를 Fig. 3에 나타내었다. 하이드레이트 핵생성 이후 Supply Vessel에서 소모된 SF₆ 가스의 mole수를 10분 단위로 비교하여 보았을 때, 평균 실험오차 약, ±1.1%로 재현성이 유사한 실험결과를 얻을 수 있었다.

Fig. 4는 순수한 물의 SF₆ 하이드레이트 형성속도와 0.01, 0.05, 0.1, 그리고 0.2wt.%의 Tween 20을 첨가한 SF₆ 하이드레이트 형성을 비교한 결과이다. 그림에서 보

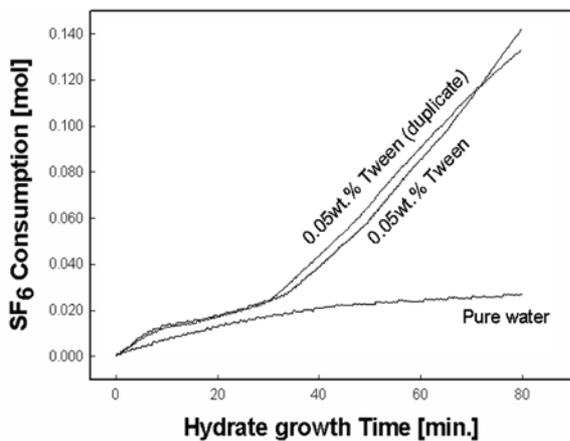


Fig. 3. Duplicate experiment of SF₆ hydrate formation rate with 0.05wt.% Tween 20 addition.

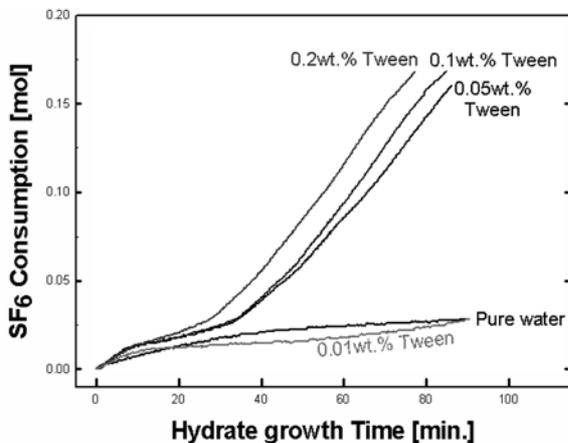


Fig. 4. SF₆ hydrate formation rate with 0.01, 0.05, 0.1 and 0.2wt.% Tween 20 addition.

는 바와 같이 순수물의 실험결과에 비교하였을 때, 첨가제 Tween 20의 농도가 0.05wt.% 이상일 때 SF₆ 하이드레이트의 형성양도 증가하고, 동시에 형성속도 또한 증가됨을 확인할 수 있었다. 하이드레이트 형성속도의 수치적 비교를 위하여 핵생성 시간(Induction time) 이후 75분을 기준으로 SF₆ mole consumption을 확인하였는데 그 결과, SF₆ 하이드레이트 형성속도는 0.05wt.%의 Tween 20을 첨가 시 약 5.1배 증가되었고, 0.1wt.% 첨가 시 약 5.7배, 그리고 0.2wt.% 첨가 시에는 약 6.5배 증가된 것으로 나타났다.

일반적으로 가스 하이드레이트의 형성을 촉진시키는 가장 중요한 요건은 물 내에 가스의 용해도를 증가시키는 것이다.⁶⁾ Tween 20과 같은 계면활성제는 친수성과 소수성 부분으로 이루어진 화합물로 수용액 속에서 그 표면에 흡착하여 표면장력을 현저하게 저하시키는 물질로 알려져 있는데, 특히, 수용액에서 계면활성제의 농도가 어느 정도 높아지면, 단순분산 상태였던 계면활성제가 집합체(미셀)를 형성한다. 이때의 농도를 임계미셀농도(critical micelle concentration; CMC)라고 한다. 즉, 0.05, 0.1, 0.2wt.%의 Tween 20 첨가시 SF₆ 하이드레이트 형성속도가 촉진되었으므로, 이 3가지 농도는 모두 임계미셀농도 이상이라고 말할 수 있고, 이것으로 인해 용액의 물리적 성질이 크게 변하면서 기체의 용해도가 증가된 결과로 사료된다.⁷⁾

반면, 0.01wt.% Tween 20을 첨가 시에는 0.05wt.% 이상 첨가 하였을 때의 실험결과와 상반되는 결과가 나타났고, 그 재현성을 확인하기 위하여 반복실험을 수행한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 0.01wt.% Tween 20을 첨가하여 반복실험의 결과 유사한 결과를 얻었으며, 0.01wt.% 첨가 시 SF₆ 하이드레이트는 핵생성 이후 최초 20분까지는 형성이 촉진되다가 (promoter) 그 이후는 억제되는(inhibitor) 경향을 나타내

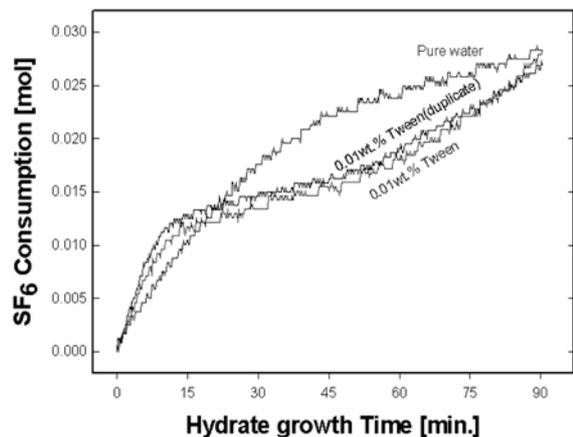


Fig. 5. Duplicate experiment of SF₆ hydrate formation rate with 0.01wt.% Tween 20 addition.

Table 1. List of experimental conditions along with measured induction time.

System	Sample State	P _{exp} [kgf/cm ²]	Induction Time[min]	
			①	②
SF ₆ hydrate (pure water)	fresh	7	11.83	13.10
SF ₆ hydrate (0.01wt.% Tween 20)	fresh	7	2.50	7.45
SF ₆ hydrate (0.05wt.% Tween 20)	fresh	7	85.67	11.83
SF ₆ hydrate (0.1wt.% Tween 20)	fresh	7	67.67	36.17
SF ₆ hydrate (0.2wt.% Tween 20)	fresh	7	186.33	106.83

는 것을 확인 할 수 있었다. 이는 0.01wt.% Tween 20의 첨가량이 임계미셀농도에 미치지 못하여서 나타나는 현상이라고 사료된다.

Tween 20(계면활성제)을 농도별로 첨가한 모든 결과에서, SF₆ 하이드레이트의 형성반응이 저속과 고속이 단계적으로 일어나는 2단계 속도경향을 나타내었는데, 변곡점 전후의 하이드레이트 형성속도 차이는 0.2wt.% 함량을 첨가한 경우에 가장 두드러지게 관찰 되었다. 이러한 현상은 하이드레이트 형성 격자에 들어가는 SF₆ 충전율이 시간에 따라 변하는 것을 의미하므로 Raman이나 NMR등의 기기를 이용한 미시적 분석이 필요하다고 판단된다.

한편, Table 1은 3°C, 7 kgf/cm² 조건에서 하이드레이트 형성 실험의 농도별 핵생성 시간을 나타낸 것이다. 앞서 언급한 바와 같이 실험은 농도 조건별 2회 이상 수행하였으며 각각의 결과는 재현성 실험결과를 나타낸 Fig. 3, 5와 같이 동일하였으나, Table 1에서 보는 바와 같이 농도변화에 따른 Induction time은 random 하게 나타났다. 이것의 원인을 규명한 사례는 아직 없으며 보다 명확한 이해를 위하여 morphology와 Raman을 이용한 추가적인 연구가 필요하다고 사료된다.

4. 결 론

온실가스의 주범인 SF₆의 효과적인 처리를 위해 각 농도별 계면활성제를 첨가(0.05, 0.1, 0.2wt.%) SF₆ 가스 하이드레이트 형성속도 비교 실험을 수행하였고 그 결과는 다음과 같다.

1. Tween 20을 첨가했을 경우 SF₆ 가스 하이드레이트 형성속도는 순수 물과 비교할 때 0.05wt.% 일 때는 약 5.1배 상승, 0.1wt.% 경우는 5.7배, 그리고 0.2wt.% 경우는 6.5배 향상된 속도를 얻을 수 있었고, 이는 CMC 농도 이상의 계면활성제 첨가에 의한 용해도 증가 때문인 것으로 사료된다. 0.01wt.%의 경우에는 핵생성 이후 최

초 20분까지는 promoter 경향을 그 이후는 inhibitor 경향을 나타내었다.

2. 계면활성제가 첨가된 경우 SF₆ 하이드레이트의 형성반응은 2단계 속도경향을 나타내었는데 변곡점 이후의 형성속도가 더 크게 관찰 되었다. 이러한 현상은 하이드레이트 형성 격자에 들어가는 SF₆ 충전율이 시간에 따라 변하는 것이므로, Raman, NMR 등의 미시적 분석이 필요하다.

3. 3°C, 7 kgf/cm² 조건에서 각 농도별 동일 실험 반복결과 SF₆ 하이드레이트의 Induction time이 random한 것으로 나타났다. 이것에 대한 구체적인 규명을 위해 추가적인 SF₆ 분리 연구가 필요한 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부 에너지관리공단 에너지기술 학술진흥사업의 지원으로 수행되었기에 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. E. D. Sloan, Clathrate Hydrates of Natural Gases, 2nd ed., Marcel Dekker, New York, (1998).
2. H. Ganji, M. Manteghian, K. Sadaghiani zadeh, M.R. Omidkhah and H. R. Mofrad, Fuel. **86**, 411-441 (2007).
3. K. Sugahara, M. Yoshida, T. Sugahara, and K. Ohgake, J. Chem. Eng., **51**, 301-304 (2006).
4. J. M. Smith, H. C. Van Ness and M. M. Abbott, Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics, McGraw-Hill, New York, (2001).
5. P. Buchanana, A.K. Soper, H. Thompson, R.E. Westacott, J.L. Creek, and G. Hobson, J. Chem. Phys. **123**, 164507 (2005).
6. H. Ganji, M. Manteghian, and H. R. Mofrad, Fuel. **88**, 891-895 (2007).
7. M. J. Rosen, Surfactants and Interfacial Phenomena, 2nd ed., Wiley, New York, (1989).