

Characteristics of film-type crystal growth mechanism of CO₂ hydrate

Hyunju Lee, Soomin Kim*, Ju-Dong Lee** and Yangdo Kim†

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

*Department of Materials Science and Engineering, Korea University, Seoul 136-701, Korea

**Dongnam Technology Service Division, Korea Institute of Industrial Technology, Busan 618-230, Korea

(Received February 19, 2013)

(Revised April 4, 2013)

(Accepted April 5, 2013)

Abstract Many researches have been carried out to reduce and/or to capture the major global warming gases. Especially, the hydrate formation mechanisms were intensively investigated for carbon dioxide sequestration and storage process applications. In this study, the characteristics of film-type crystal growth mechanism of carbon dioxide hydrate were comprehensively examined. Carbon dioxide hydrate crystal was formed in semi-batch type stir reactor at various pressure conditions while the temperature was fixed to be constant to reduce and minimize the guest gas solubility effects. A supply gas composition was 99.999 % of Carbon dioxide, the observation data was collected by optical microscope adopted CCD camera (Nikon DS-5M/Fi1/2M-U2). This study revealed that the guest gas pressure changes significantly altered the crystal growth mechanism and film growth rate of carbon dioxide hydrate crystal. The critical pressure of the carbon dioxide hydrate of crystal growth mechanism change was found to be 2.0 MPa. The capillary force and gas concentration gradient also significantly changed the film-type crystal growth mechanism of carbon dioxide hydrate crystal.

Key words Gas hydrate, CO₂ (Carbon dioxide), Morphology, Film growth

CO₂ 하이드레이트의 film형 결정성장 거동에 관한 연구

이현주, 김수민*, 이주동**, 김양도†

부산대학교 재료공학부, 부산, 609-735

*고려대학교 신소재공학과, 서울, 136-701

**한국생산기술연구원 동남권기술지원본부, 부산, 618-230

(2013년 2월 19일 접수)

(2013년 4월 4일 심사완료)

(2013년 4월 5일 게재확정)

요약 지구 온난화의 대표적인 주범인 CO₂를 저감하기 위하여 많은 연구가 진행되고 있다. 특히 가스 하이드레이트 형성원리를 이용한 CO₂ 분리 및 저장 공정이 주목을 받고 있다. 본 연구는 필름형 CO₂ 하이드레이트의 결정성장 거동에 관하여 성장 메커니즘을 규명하였다. 다양한 압력조건에서 반회분식 교반 반응기를 이용하여 CO₂ 하이드레이트를 형성시켰으며 객체가스의 용해도 차이를 최소화하기 위하여 모든 실험에서 온도는 고정하였다. 공급된 가스는 순도 99.999%의 CO₂ 가스를 사용하였고, CCD 카메라(Nikon DS-5M/Fi1/2M-U2)가 장착된 광학현미경을 사용하여 관찰 결과를 실시간 기록하였다. 실험에 적용되는 압력에 따라서 하이드레이트 성장형태와 성장속도는 매우 큰 차이를 보였다. 특히 2.0 MPa 이상의 압력에서 가장 큰 변화를 관찰하였으며, 이것은 CO₂의 농도 차이와 모세관 힘에 의한 것으로 사료된다.

1. 서론

가스 하이드레이트는 석유와 가스산업이 발달하기 시작한 1930년대에 본격적으로 연구의 관심을 받기 시작

하였는데, 이는 시베리아의 화학공업 플랜트에 공급되는 천연가스의 고압 수송관이 막히는 사고가 빈번히 일어났기 때문이다. 원인을 조사한 결과 관 내부의 가스와 물이 결합하여 형성된 하이드레이트가 내벽에 침착하고 성장하면서 원활한 유동을 방해한다는 것이 밝혀지게 되었고[1], 원유 및 가스 수송관의 신뢰성을 보장하기 위해 하이드레이트의 생성을 억제하는 기술에 대한 심도 있는 연구가 시작되었다[2]. 최근의 연구 결과 온난화 가스인

†Corresponding author

Tel: +82-51-510-2478

Fax: +82-51-514-4457

E-mail: yangdo@pusan.ac.kr

CO₂를 연소가스로부터 분리하는 기술[3], 하이드레이트로 CO₂를 고체화하여 열역학적으로 안정한 해저퇴적층 및 대염수층에 지질학적으로 저장하는 기술[4, 5], 그리고 직접 CO₂ 하이드레이트를 연속적으로 해수에 주입하는 기술[6] 개발 등이 적극적으로 시도되면서 CO₂ 하이드레이트 구조에 관한 연구와 관심이 집중되고 있다[7, 8].

이러한 연구의 일환으로 CH₄나 CO₂ 하이드레이트에서 발견되는 하이드레이트 성장거동에 대한 형태학적 (Morphology) 연구가 많이 이루어졌다. 일반적으로 CO₂와 CH₄는 하이드레이트 구조-I을 형성한다고 알려져 있다[9]. 대부분의 CO₂에 대한 형태학적 실험은 CO₂ 물방울을 대상으로 이루어 졌다[10]. Sugaya와 Mori[11]의 연구에 의해서 하이드레이트 코팅이 된 액상의 CO₂와 HFC-132a에서 주변의 물로 CO₂와 HFC-132a가 이동하는 것이 밝혀졌다. 이러한 현상을 설명하기 위하여 하이드레이트 필름을 Concentration boundary layer로 가정한 모델 [12], 하이드레이트 필름은 불투성이고 필름의 표면에 투과를 위한 구멍이 분산되어 존재한다고 가정한 모델이 있다[13]. 이러한 모델들을 바탕으로 Mori와 Mochizuki는 불투성 하이드레이트 필름에 물이 통과할 수 있는 모세관이 분산되어 존재한다는 모델을 제시하게 된다[14].

일반적인 하이드레이트의 성장 거동은 온도(ΔT)를 구

동력으로 하여 주로 수지상 성장의 거동을 보였다[15-17]. 그러나 본 실험에서는 이와는 다르게 침투형 성장 거동을 관찰할 수 있었다. 지금까지 연구되었던 CO₂의 형태학적 연구결과와는 다른 거동이고, 이러한 이례적인 거동은 기존의 보고에서 발견된 적이 없었기 때문에 그 성장기구를 규명할 필요가 있다. 이 현상은 기존의 모델과는 전혀 다른 성장거동을 보이는 것이지만 이러한 현상 또한 여러 가지 기구들을 통해서 설명이 가능하다. 본 실험에서는 역학적 관점에서 거시적 변화와 그에 따른 유체역학적 관점에서 세부 사항을 설명하였다. 이러한 설명은 기존의 모델에 근거하였으며 모델의 결과는 본 실험에 맞도록 새롭게 적용되었다. 또한 성장기구에 대한 규명을 통하여 실제 하이드레이트 생산에 필요한 여러 가지 기초자료를 제공할 것으로 사료된다.

2. 실험장치 및 방법

2.1. 실험장치

형태학적 실험에 사용되는 반응기 및 전체 실험장비의 구성을 Fig. 1에 나타내었다. 본 실험에서 사용하는 하이

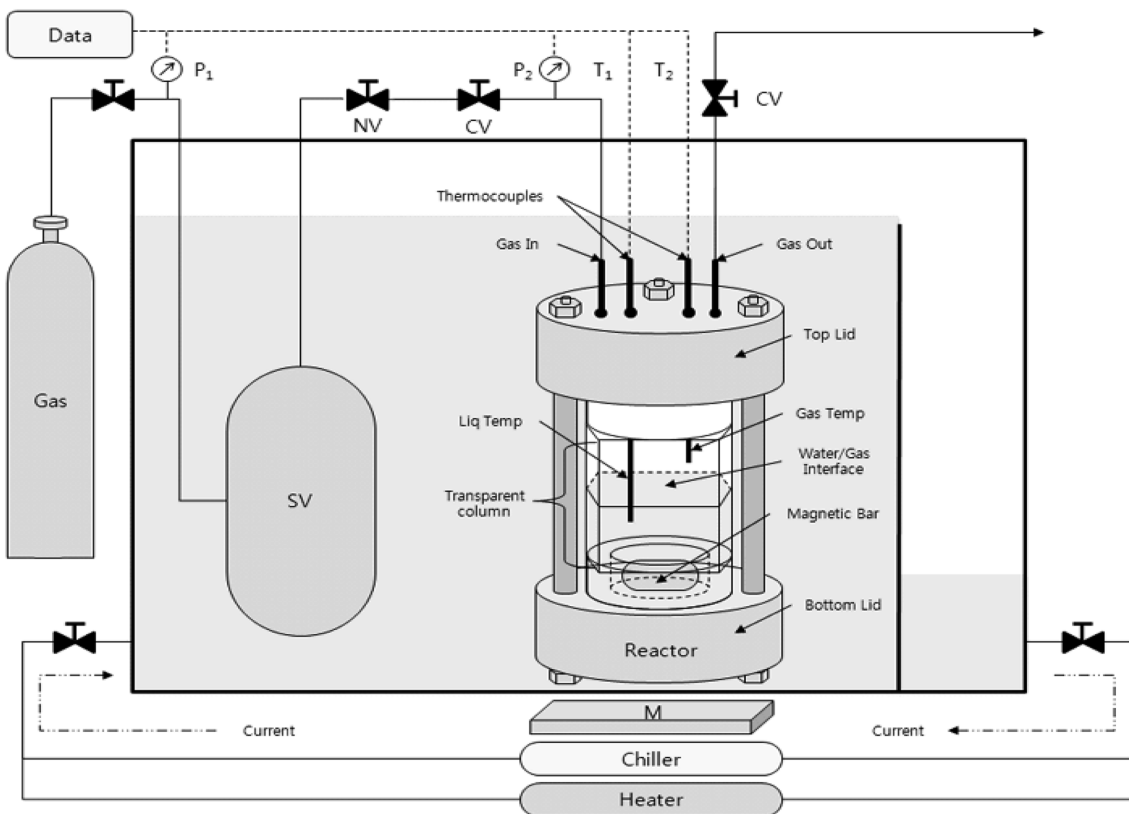


Fig. 1. Reactor diagram & Thermostat equipment schematic (i.e. NV is Needle Valve, CV is Control Valve, SV is Supply Vessel, M is Magnetic stirrer).

드레이트 생성용기는 폴리카보네이트 수지(polycarbonate plastic, 상품명 Lexan) 소재로 이루어져 있어서 열전도율이 낮기 때문에 용기 내부의 용액이 안정화된 온도에서 쉽게 변하지 않는다. 중공 칼럼의 내부 또한 표면에 수평하기 때문에 표면 굴곡에 의한 반사나 측정 영상의 크기 오차가 없도록 하였다. 그리고 자석 젓개(magnetic bar)가 들어가는 하부의 구조를 원형으로 하여 교반이 수월하게 되도록 설계하였다. 반응기는 일조식 수조안에 잠기며, 또한 수조의 온도를 신속히 제어할 수 있도록 두 개의 항온조와 순환 펌프로 냉매를 직접 순환시켰다. 수조에 비추는 조명은 형태학적 실험의 관찰에서 관찰영상의 질을 결정하는 매우 중요한 인자이다. 본 실험에서는 Nikon사가 제작한 용량 300 W의 할로겐 광원과 이에 부착된 두 개의 거위목 광섬유 관을 사용하여 조명을 수조의 외부에서 수조 벽과 중공기등을 통과하도록 조사하였다. 또한 빛의 난반사가 발생하지 않도록 광원을 2개를 다른 각도에서 사용하였다. 형태학적 실험에 대한 관측은 광학 현미경(Nikon, SMZ 1000)을 이용하였으며, 관측 기록은 광학 현미경에 장착된 CCD 카메라(Nikon DS-5M/Fi1/2M-U2)를 이용하여 1 frame/sec의 속도로 연속해서 촬영하였다.

2.2. 실험방법

Fig. 2와 같이 본 실험에서는 Pre-formation, Decomposition, Steady-state, Increase pressure, Observation의 총 5단계의 과정을 통하여 실험을 수행하였다. Pre-formation 시간을 주는 이유는 순수한 물에서의 핵 생성에 매우 많은 시간이 소요되므로, 우선 하이드레이트를 높은 구동력에서 생성시킨 후 해리시켜 핵 생성 시간이 짧은 Memory water를 제조하기 위해서이다. Memory water란 하이드레이트를 형성하고 해리 시켰던 물을 언급하는 것인데, 이후의 하이드레이트 재형성 시 핵 생성

시간(induction time)을 줄여주는 것으로 알려져있다. Decomposition 구간은 하이드레이트 생성 이후의 해리가 일어나는 구간으로 시간을 약 10분 정도로 잡는다. 이는 급격한 압력 감소에 따른 온도의 급강하를 막기 위한 것으로써, 약 0.1~0.2 MPa/min 정도의 속도로 압력 강하 시 용액 온도의 편차를 ±0.2 K 이하로 유지할 수 있다. Steady State는 하이드레이트의 완전 해리 후 Stir로 인한 용해도 증가분을 없애기 위하여 Stir를 멈춘 상태로 약 2분간 유지하는 구간이다. 이때 용액의 온도와 압력의 변화는 없어야 한다. Increase Pressure 구간은 Steady State에서 액상이 충분히 안정되었으면 약 2분에 걸쳐서 압력을 급격하게 증가시킨다. 이러한 압력 증가로 인해 기상의 온도가 크게 변하게 되지만 액상의 온도는 ±0.2°C의 편차로 변하게 된다. Observation 구간에서 실험에 대한 영상 관찰과 온도, 압력의 변화를 관찰하는데, 목표 압력에 도달한 후 실험조건에 맞는 온도에 도달했을 때부터 측정한다. 약 20시간 정도의 관찰을 시행하고 이 시간은 모든 실험에 동일하게 적용한다. 이러한 관찰의 결과로 핵 생성 시간과 하이드레이트 필름의 성장 속도를 계산 할 수 있다.

Fig. 2에서처럼 실험 절차는 크게 2단계로 나누어지는데 그 중 첫 단계는 Memory water를 제조하기 위한 하이드레이트 형성/해리단계이다. 두 번째 단계는 Memory water를 이용하여 하이드레이트를 재형성시키는 과정이다. 일반적으로 형태학적(Morphology) 실험에서는 여러 가지 다양한 구동력을 용액에 제공한다. 그 종류에는 Chemical Potential, Temperature, Gibbs free energy, Fugacity 등이 있다[9]. 본 실험에서는 구동력을 일반적인 경우와는 다르게 압력으로 설정하였다. Fig. 3은 물에 용해되는 CO₂의 임계 몰비를 측정된 것이다[18]. 그 그래프에서 나타난 것처럼 같은 압력에서 온도의 변화에 따라 용해도가 크게 변하고, 같은 온도에서는 압력의 변

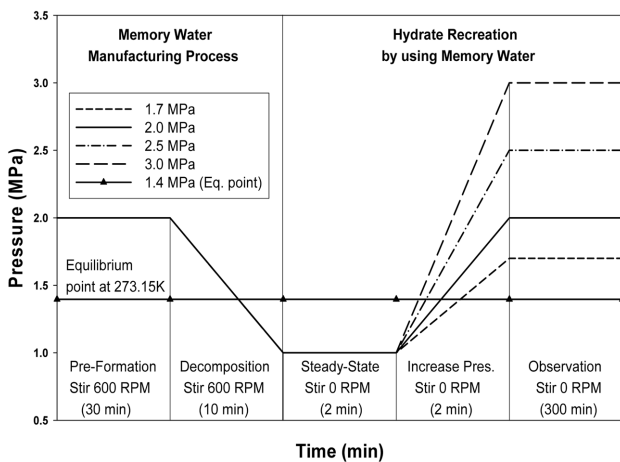


Fig. 2. Experiment conditions.

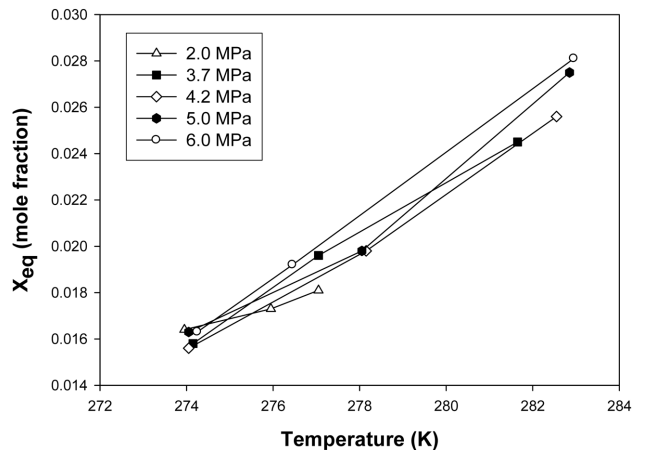


Fig. 3. Carbon dioxide's critical solubility as temperature (by Gupta and shim [18]).

화가 용해도에 크게 영향을 미치는 못하는 것을 알 수 있다. 따라서 불확실한 용해도의 요인을 줄이기 위해 정온에서 압력 변수로 실험을 수행함으로써 온도 변화에 따른 큰 용해도 차이를 줄일 수 있었다.

3. 결과 및 고찰

본 실험에서의 핵 생성 시간은 하이드레이트 필름이 처음으로 생성되어서 기액 계면을 덮기 시작하는 시간

Table 1
Experimental conditions at constant temperature

Exp. No	Sample state	T_{exp} (K)	P_{exp} (MPa)	$\Delta P^{(a)}$ (MPa)	$t_{ind}^{(b)}$ (min)	$V_g^{(c)}$ ($\mu\text{m}/\text{min}$)
1	Fresh	274.15	1.7	0.3038	450	28.95
2	Memory	274.15	1.7	0.3038	60	5.32
3	Fresh	274.15	2.0	0.6038	216	44.46
4	Memory	274.15	2.0	0.6038	N/A	N/A
5	Fresh	274.15	2.5	1.1038	N/A	N/A
6	Memory	274.15	2.5	1.1038	20	113.75
7	Fresh	274.15	3.0	1.6038	20	402.20
8	Memory	274.15	3.0	1.6038	1	370.95

(a) This value is based on standard equilibrium pressure condition, 1.3962 MPa, of carbon dioxide at 274.15 K.

(b) Induction time.

(c) Hydrate film growth rate. (V_g) is calculated using the moving distance per minute.

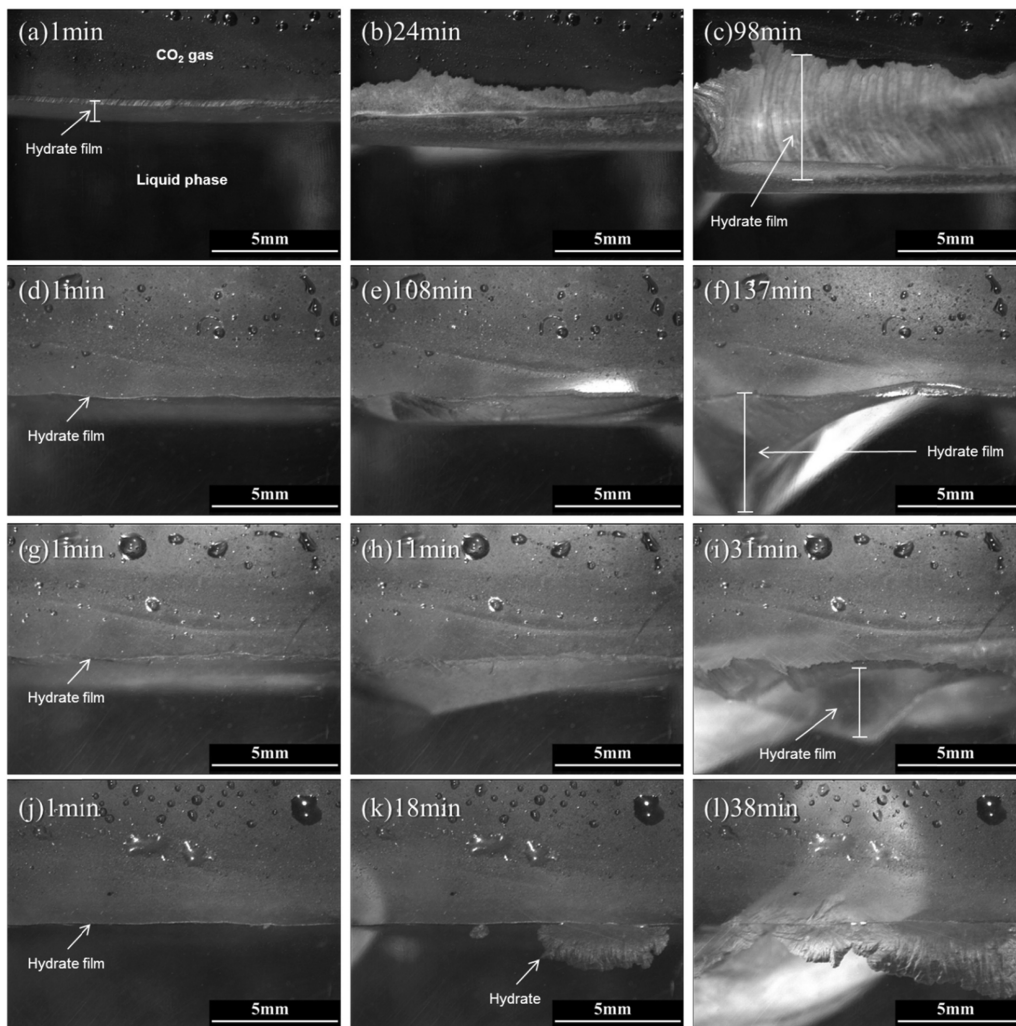


Fig. 4. The film growth process of CO₂ hydrate after induction time. The carbon dioxide pressure conditions for (a)~(c), (d)~(f), (g)~(i) and (j)~(l) are 1.7, 2.0, 2.5 and 3.0 MPa, respectively.

으로 정의하고 Observation Time 이후를 기준으로 소요된 시간을 측정하였다. 또한 성장속도는 필름두께의 증가 속도가 아니라 최초 기액의 위치에서부터 단위 시간당 이동한 기액 계면의 가장 낮은 위치로 계산한다. 본 실험에서 사용된 실험 조건과 결과를 Table 1에 정리하였다. 모든 실험은 같은 온도(274.15 K)에서 진행되었으며 실험을 수행하는 순서에 따라서 번호를 표기하였다. 홀수 번호의 실험은 Fresh water 조건에서 실험한 데이터이고 짝수 번호의 실험은 Memory water 조건에서 실험한 데이터이다. No. 1, 2 실험은 같은 조건으로써 실험 관측 결과, 성장 속도에 조금의 차이가 있을 뿐 Fresh 상태일 때의 성장 거동과 Memory 일 때의 성장 거동의 차이가 없었다. 성장 거동의 형태가 Memory 효과에 의존하지 않는다는 것을 확인하기 위해 이후의 실험에서 같은 조건으로 두 번에 걸쳐서 실험을 진행하였다.

Fig. 4(a)~(c)는 1.7 MPa 조건에서 실험한 결과이다. 본 실험에서는 Sugaya와 Mori[11]의 실험결과와는 반대로 객체 분자가 기상이기 때문에 필름 하단부의 액상면의 높이가 필름면에 수직으로 낮아지는 것을 확인할 수 있다. 본 실험에서 구동력을 증가시키면 필름의 성장속도가 빨라질 것으로 예상하였으나 Fig. 4(d)~(f)에서 나타나듯이 이전의 실험결과와는 다른 성장거동을 보여주고 있다. 최초의 100분 가량은 하이드레이트 필름이 형성된 후 두께가 약간 증가하여 일반적인 성장 형태를 보였다. 하지만 이후의 관찰에서 필름 두께의 성장이 일어나지 않고 필름 자체가 함몰되는 결과가 나타났다. 이러한 거동의 원인을 알아보기 위해서 변수를 구동력으로 가정하고 실험 조건을 2.5 MPa로 설정하여 실험을 진행하였다. Fig. 4(g)~(i)에 나타난 것처럼, 하이드레이트 결정의 성장 형태가 2.0 MPa의 조건과 매우 유사하다는 것을 알 수 있다. 그러나 두 조건에서의 성장 속도가 2배 이상의 차이가 나며, 이러한 결과로 인해서 구동력의 증가는 하이드레이트 필름의 성장 형태를 변형시키고 증가분만큼 성장 속도를 증가시킨다는 것을 알 수 있다. 구동력을 계속해서 증가시켰을 때, 3.0 MPa에서 이상 거동이 발생하였다. 이상 거동의 형태는 Fig. 4(j)~(l)에 나타나며 구동력이 너무 큰 경우에는 하이드레이트 필름이 매우 얇게 생성되는 것을 확인하였다. 수면에서 하이드레이트 필름이 형성되는 현상은 이전의 실험과 같지만 하이드레이트 필름의 두께가 매우 얇고, 시간에 따른 두께 변화를 관찰할 수 없었으며, 기둥 형태의 하이드레이트 덩어리가 수면 아래에서 자라 올라오는 것을 관찰할 수 있었다. 기둥처럼 올라오는 부분은 수면을 관통하는 열전쌍이 기액 계면에 결함부를 제공하여 그 부분에서 하이드레이트가 우선 성장하여 나타난 현상으로 보인다.

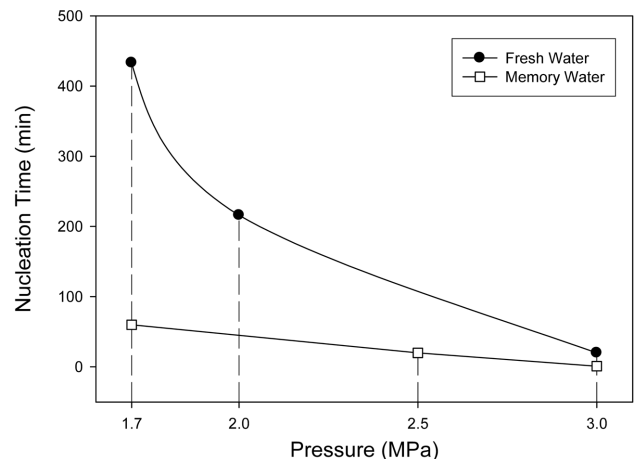


Fig. 5. Induction times as function of the carbon dioxide pressure.

하이드레이트에 적용되는 Memory effect의 영향은 Fig. 5와 같이 실험에 가해진 구동력이 클수록 핵 생성 시간이 짧아지는 것을 확인할 수 있다. 또한 Memory Water Effect의 크기가 증가함에 따라 하이드레이트 생성 시간이 큰 폭으로 짧아지는 것을 확인할 수 있으며 구동력이 증가하면 Memory Water Effect가 크게 감소하는 것을 알 수 있다. 이러한 사실로 보았을 때 고압의 객체분자가 사용되는 경우에 Memory Water Effect의 제조 여부는 핵 생성 시간에 큰 영향을 끼치지 않을 것으로 예상된다.

Mori *et al.*[11, 14]가 제시한 모세관 이론을 통해서 하이드레이트 필름 성장에 따른 물질이동 경로를 설명할 수 있다. 보고된 바에 의하면 액상의 모세관 유동을 통해서 하이드레이트가 필름 성장을 한다고 가정하였고, 물과 필름 사이의 접촉면에서는 하이드레이트의 해리가 발생하고 객체 가스와 하이드레이트 필름의 접촉면에서는 하이드레이트의 생성이 일어나는 것으로 가정하였다. 이러한 내용을 참고로 하여 본 실험에 적용하면, 하이드레이트 필름은 불투성으로 가정되기 때문에 액상의 표면에 필름 생성시 기상과 액상의 압력에 대한 구배가 발생하게 된다. Fig. 6에 하이드레이트 필름 성장 모델을 나타내었다. Fig. 6(a)에 나타난 것과 같이 하이드레이트 필름에 의해서 발생한 압력의 구배는 하이드레이트 필름의 위치에 따라서 다른 힘으로 작용하게 되는데, 객체 가스가 공급되는 필름의 중앙 부분인 dA 지역이 가장 높은 압력을 가지게 된다. 위치에 따른 압력의 차이가 위치에 따른 모세관 높이를 다르게 한다. 이러한 모세관 높이의 차이는 Fig. 6(b)에 나타난 것과 같이 위치에 따른 물질 이동량의 차이를 발생 시킨다. 물질 이동량의 차이로 인해서 하이드레이트 필름 중심부의 함몰이 설명될 수 있다. 연속적인 현상의 원인이 되는 압력과 모세관 높이의 관계식은 Eq. (1)과 같다[16].

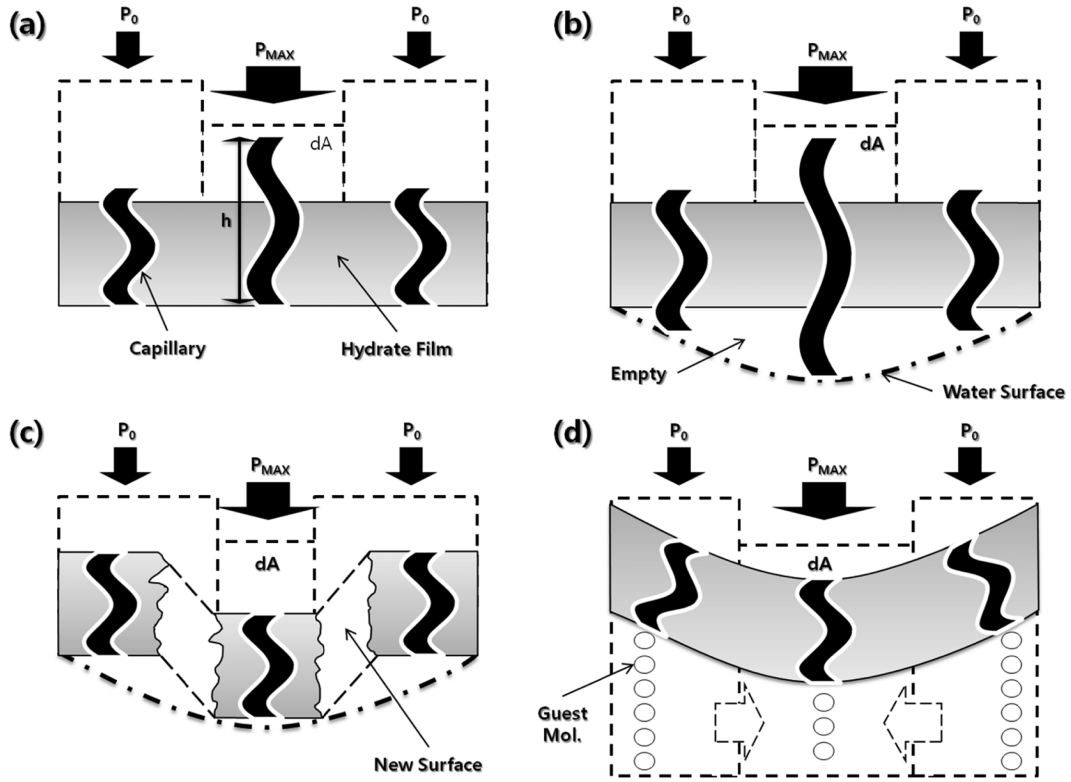


Fig. 6. The pressure difference with position of CO₂ hydrate film growth mechanism; (a) capillary height through hydrate film, (b) solution movement with capillary flow, (C) hydrate film's destruction and re-established gas phase pressure, (d) guest molecular diffusion to equilibrate composition gradient in solution.

$$l_0 = \frac{\left(P_A + \frac{2 \times \gamma}{r} \times \cos \theta\right) \times r^3 \times 10^3}{4 \times \eta^2 \times 10^3} \quad (1)$$

여기서 l_0 는 모세관의 길이이고, P_A 는 기상의 압력, γ 는 표면 장력, r 은 모세관의 반경, θ 는 물과 모세관의 접촉 각, η 는 액상의 점도를 나타낸다. Eq. (1)에서처럼 기상의 압력에 따라서 모세관 내부에 존재하는 물의 상승 높이가 달라지는 것을 알 수 있다. Eq. (1)을 근거로 위치에 따른 압력 차이를 고려한 모세관 내부의 물의 상승 높이를 Fig. 6(a)에 도식화 하였다. 위치에 따른 압력의 차이가 하이드레이트 필름을 통과하는 모세관 내부의 유속에 큰 영향을 끼치게 된다. Washburn[19]은 모세관 내부 유체의 유동 속도와 대기압의 관계에 대해서 서술하는데, 대기압과 모세관 유동 속도와의 관계식은 Eq. (2)와 같다.

$$\frac{dl_0}{dt} = \frac{\left(P_A + l_0 + \frac{2 \times \gamma}{r}\right) \times (r^2 + 4 \times r)}{8 \times \eta \times l_0} \quad (2)$$

여기서 l_0 는 모세관의 길이이고, P_A 는 대기압, η 는 액상의 점도이고, r 은 모세관의 반경이다. Eq. (2)에 의해서 기상의 압력이 증가할수록 모세관속의 물의 유동속도

또한 증가하는 것을 알 수 있다. 이러한 결과로 인해서 위치에 따른 모세관의 유동 속도가 다르게 되고 필름의 하부의 액상 유동량의 차이가 발생하게 된다. dA 지역에서 가장 많은 유동이 일어나는 것을 Fig. 6(b)에 나타내었는데 유동이 일어나는 초기에는 하이드레이트 필름이 형상을 유지하며 버틸 수 있다. 그러나 유동량이 일정 이상이 되면 물과 하이드레이트 필름 사이의 공극이 커져서, 기상과 액상의 압력 구배를 하이드레이트 필름이 견디지 못하기 때문에 공극을 메우는 방향으로 필름이 함몰되게 된다. 이러한 필름의 함몰로 인해서 Fig. 6(c)에 나타낸 것과 같이 함몰된 필름 사이에서 새로운 하이드레이트 표면이 생성된다. Fig. 6(a)~(c)의 과정이 계속해서 반복되면서 필름의 침투형 성장이 이루어지는 것으로 사료된다.

실험의 관찰 결과 침투형 성장이 관찰된 이후에는 판상형 성장의 경우에 비해서 하이드레이트 필름의 두께가 크게 변하는 모습을 볼 수 없었다. Eq. (2)에 따르면 작지만 dA 이외의 지역에서도 하이드레이트 필름의 두께 성장이 일어나야 하지만 실제 실험 관찰 과정에서는 이러한 두께 증가를 발견할 수 없었다. 하이드레이트 필름의 두께 성장이 저하되는 이유는 Fig. 6(d)에 나타낸 것과 같이 침투형 형상을 이루었을 때 필름의 표면에 존재하는 객체 분자의 농도의 차이 때문일 것이라 사료된다.

이러한 농도의 구배는 dA 지역에서 멀어질수록 커지기 때문에 농도 구배를 줄이기 위해서 물질이동이 일어나게 된다. 즉 dA 이외의 지역에서는 기존의 물질이동 경로에서 dA 지역으로 이동하는 물질이동 경로가 추가되어 하이드레이트 필름의 두께를 증가시키기 위해서 이동해야 하는 물질 이동량을 크게 감소시킨다. 액상에 존재하는 객체분자의 농도에 따라서 모세관을 통과하는 액상의 유속이 달라지는데 그 식은 Eq. (3)과 같다[14].

$$F_w = a(1 - X_g) \quad (3)$$

여기서 F_w 는 하이드레이트 필름을 통과하는 물의 유속이고 a 는 상수, X_g 는 액상 내에 포함되어 있는 객체분자의 농도이다. Eq. (3)에 의해서 객체 분자의 농도가 작을수록 유속이 증가하게 된다. 따라서 객체 분자의 농도가 적은 dA 지역의 유동 속도가 dA 이외의 지역에 비해서 빠르게 된다. dA 지역의 유속이 빠르다는 것은 상대적으로 dA 이외의 지역에 비해서 객체 분자의 양이 부족한 결과를 가져온다. 따라서 Fig. 6(d)는 앞에서 설명한 Fig. 6(a)~(c)의 과정과 유기적인 관계를 가지며, 침투형 성장은 Fig. 6(a)~(d)의 과정을 반복하면서 이루어지는 것으로 사료된다. 이러한 물질이동을 통하여 dA 이외의 지역에서 하이드레이트 두께 성장이 발생하는 대신에 dA 지역의 침투형 성장이 우선해서 일어나는 이유를 설명할 수 있다. 침투형 성장 현상은 Servio *et al.* [20]의 보고에서도 발견할 수 있다. 높은 기상의 압력을 가하는 물방울 하이드레이트 형성 실험을 통해서, 하이드레이트 기액 계면이 국부적으로 함몰되는 것을 관찰했으며, 이러한 물방울 하이드레이트 필름의 함몰 현상도 기술한 물질 이동 기구로 설명할 수 있다.

4. 결 론

일반적으로 물의 용해도는 온도와 압력, 객체 분자에 따라서 다르지만 CO₂의 경우는 온도의 차이에 따라서 용해도의 차이가 크게 증가한다. 따라서 구동력을 온도로 설정할 경우, 기액 표면에서 객체 분자가 포화용해도를 유지하지 못하기 때문에 하이드레이트의 불균일 핵생성을 유도하여 CO₂ 하이드레이트의 수지상 성장이 일어나는 것으로 사료된다. 본 실험에서는 $\Delta T \approx 0$ 에 가깝게 유지하여 수지상 성장 거동이 아닌 필름형 성장 거동을 유도하였다. 온도 변화에 따른 용해도의 차이가 거의 발생하지 않기 때문에 핵생성 사이트인 객체 분자가 기액 계면에 균일하게 분포되어 있어 균일한 필름형 성장을 하게 된 것으로 생각된다. 실험에 적용된 객체 분자의 압력이 증가함에 따라 전체적인 핵생성 시간이 감소하고 필름의 성장거동이 변하는 것을 알 수 있었다. 본

연구에서는 하이드레이트 필름의 두께 변화는 감소하고, 대신 깊이 방향으로 침투하는 성장변화를 보였다. 특히, 2.0 MPa 이상에서, 하이드레이트 필름은 중심부를 관통하는 형상으로 성장하는데, 이것은 CO₂의 농도차이와 모세관힘에 의한 것으로 추측된다. 모세관힘이 가장 강한 dA 지역에서 더 빠른 성장이 일어나고 또한 농도 구배에 따른 물질이동 경로의 변화로 dA 이외의 지역에서 하이드레이트 필름의 두께가 거의 증가하지 않는 것으로 추측된다. 본 연구는 하이드레이트 형성 원리를 이용한 CO₂ 처리 기술 연구에 기초적인 자료가 될 것으로 사료된다.

감사의 글

이 논문은 2011년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 기초연구사업 지원을 받아 수행된 것임 (No. 2011-0014453).

참 고 문 헌

- [1] E.G. Hammerschmidt, "Formation of gas hydrate in natural gas transmission lines", *Ind. Eng. Chem.* 26(8) (1934) 851.
- [2] P. Englezos, "Reviews: Clathrate hydrates", *Ind. Eng. Chem. Res.* 32(7) (1993) 1251.
- [3] H.J. Lee, J.D. Lee, P. Linga, P. Englezos, Y.S. Kim, M.S. Lee and Y.D. Kim, "Gas hydrate formation process for pre-combustion capture of carbon dioxide", *Energy* 35(6) (2010) 2729.
- [4] J.-W. Lee, M.-K. Chun, K.-M. Lee, Y.-J. Kim and H. Lee, "Phase equilibria and kinetic behaviour of CO₂ hydrate in electrolyte and porous media solutions: Application to ocean sequestration of CO₂", *Korean J. Chem. Eng.* 19(4) (2002) 673.
- [5] P.G. Brewer, C. Friederich, E.T. Peltzer and F.M. Orr Jr., "Direct experiments on the ocean disposal of fossil fuel CO₂", *Science* 284 (1999) 943.
- [6] O.R. West, C. Tsouris, S. Lee, S.D. McCallum and L. Liang, "Negatively buoyant CO₂-hydrate composite for ocean carbon sequestration" *AIChE J.* 49(1) (2003) 283.
- [7] Y.-T. Seo and H. Lee, "Structure and guest distribution of the mixed carbon dioxide and nitrogen hydrates as revealed by X-ray diffraction and ¹³C NMR spectroscopy", *J. Phys. Chem. B.* 108(2) (2004) 530.
- [8] Y.-T. Seo, I.L. Moudrakovski, J.A. Ripmeester, J.-W. Lee and H. Lee, "Efficient recovery of CO₂ from flue gas by clathrate hydrate formation in porous silica gels", *Environ. Sci. Technol.* 39(7) (2005) 2315.
- [9] E.D. Sloan, "Clathrate hydrates of natural gases", 2nd ed., Marcel Dekker, New York (1998).
- [10] H. Teng, A. Yamasaki and Y. Shindo, "Stability of the hydrate layer formed on the surface of a CO₂ droplet in high-pressure, low-temperature water", *Chemical Engi-*

- neering Science 51(22) (1996) 4979.
- [11] M. Sugaya and Y.H. Mori, "Behaviour of clathrate hydrate formation at the boundary of liquid water and a fluorocarbon in liquid or vapor state", Chemical Engineering Science 51(13) (1996) 3505.
- [12] P.C. Lund, Y. Shind, Y. Fujioka and H. Komiyama, "Study of the pseudo-steady-state kinetics of CO₂ hydrate formation and stability", Int. J. Chem. Kinet. 26 (1994) 289.
- [13] S. Hirai, K. Okazaki, N. Araki, H. Yazawa, H. Ito and K. Hijikata, "Transport phenomena of liquid CO₂ in pressurized water flow with clathrate-hydrate at the interface", Energy Convers. Mgmt. 37 (1996) 1073.
- [14] Y.H. Mori and T. Mochizuki, "Mass transport across clathrate hydrate films - a capillary permeation model", Chemical Engineering Science 52(20) (1997) 3613.
- [15] R. Ohmura, W. Shimada, T. Uchida, Y. H. Mori, S. Takeya, J. Nagao, H. Minagawa, T. Ebinuma and H. Narita, "Clathrate hydrate crystal growth in liquid water saturated with a hydrate-forming substance : variations in crystal morphology", Philosophical Magazine 84(1) (2004) 1.
- [16] Y.S. Lee, J.D. Lee, B.R. Lee, H.J. Lee, E.K. Lee, S.M. Kim, Y.S. Kim, S.-Y. Yoon and Y.D. Kim, "Crystal growth studies of SF₆ clathrate hydrate", J. Kor. Cry. Grow. Cry. Tech. 19(5) (2009) 228.
- [17] S.M. Kim, H.J. Lee, B.R. Lee, Y.S. Lee, E.K. Lee, J.D. Lee and Y.D. Kim, "Characteristics of sulfur hexafluoride hydrate film growth at the vapor/liquid interface", J. Kor. Cry. Grow. Cry. Tech. 20(2) (2010) 85.
- [18] R.B. Gupta and J.-J. Shim, "Solubility in supercritical carbon dioxide", Taylor & Francis Group, LLC (2007).
- [19] E.W. Washburn, "The dynamics of capillary flow", Phys. Rev. 17 (1921) 273.
- [20] P. Servio and P. Englezos, "Morphology of methane and carbon dioxide hydrates formed from water droplets", AIChE Journal 49(1) (2003) 269.