creative commons
COMMONS DEED

저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:

저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.

비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.

변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 이용허락규약(Legal Code)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

Disclaimer

dCollection

공학석사 학위논문

$NaCl$, $MgCl_2$, $NiCl_2$를 첨가한 R22($CHClF_2$) 하이드레이트의 포집 거동 및 라만 분광학적 분석에 대한 연구

Formation Kinetics and Raman spectra of R22($CHClF_2$) Hydrate in the Presence of $NaCl$, $MgCl_2$, $NiCl_2$

KOREA MARITIME UNIVERSITY
한국해양대학교

지도교수 윤 지 호

2015년 1월

한국해양대학교 대학원

해양에너지자원공학과

이 창 호

본 논문을 이창호의 공학석사 학위논문으로 인준함.

위원장 장 원 일 (인)

위 원 윤 지 호 (인)

위 원 유 경 근 (인)

2015년 1월

한국해양대학교 대학원

dCollection

목 차

표 목차 ····· III
그림 목차 ····· IV
Abstract ····· VI

1. 서 론
1.1 가스하이드레이트 ····· 1
1.2 연구내용 ····· 9

2. 실험장비 및 방법
2.1 Hydrate Formation Kinetics ····· 10
2.2 X-ray Diffraction ····· 17
2.3 Raman Spectroscopy ····· 20

3. 실험결과 및 토의
3.1 Hydrate Formation Kinetics ····· 24
3.2 X-ray Diffraction 분석 ····· 36
3.3 Raman Spectroscopy 분석 ····· 40

4. 결론 ····· 50
참고문헌 ····· 54

Collection

표 목차

표 1 가스 하이드레이트의 구조별 물성 비교 ····· 2
표 2 라만 분광법 측정 환경 ····· 22
표 3 R22의 상변이에 따른 라만 스펙트럼 변화 ····· 41

Collection

그림 목차

그림 1.1 가스하이드레이트의 결정구조 ····· 6
그림 1.2 객체분자의 크기와 하이드레이트 구조 및 Hydration number와의 상관관계 ····· 8
그림 2.1 고압 하이드레이트 반응 장치 모식도 ····· 13
그림 2.2 하이드레이트 Formation Kinetics 커브 ····· 15
그림 2.3 X-선 회절의 원리 ····· 18
그림 2.4 X선 회절 장치(RIGAKU D/MAX—2500) ····· 19
그림 2.5 라만 산란의 모식도 ····· 21
그림 2.6 라만 분광법 장치 ····· 23
그림 3.1 5wt% 염분 종류별 Hydrate Formation Kinetics ····· 25
그림 3.2 10wt% 염분 종류별 Hydrate Formation Kinetics ····· 26
그림 3.3 NaCl 농도별 Hydrate Formation Kinetics ····· 28
그림 3.4 $MgCl_2$ 농도별 Hydrate Formation Kinetics ····· 29
그림 3.5 $NiCl_2$ 농도별 Hydrate Formation Kinetics ····· 31
그림 3.6 메모리 이펙트를 적용한 R22 하이드레이트의 Formation Kinetics ····· 32
그림 3.7 메모리 이펙트를 적용한 R22 하이드레이트의 Formation Kinetics (NaCl 첨가) ····· 33
그림 3.8 메모리 이펙트를 적용한 R22 하이드레이트의 Formation Kinetics ($MgCl_2$ 첨가) ····· 34
그림 3.9 메모리 이펙트를 적용한 R22 하이드레이트의 Formation Kinetics ($NiCl_2$ 첨가) ····· 35
그림 3.10 R22 하이드레이트의 XRD 패턴 ····· 37
그림 3.11 NaCl 5wt%를 첨가한 R22 하이드레이트의 XRD 패턴 ····· 38
그림 3.12 NaCl 10wt%를 첨가한 R22 하이드레이트의 XRD 패턴 ····· 39

Collection

그림 3.13 고체 R22의 라만 스펙트라 ····· 42
그림 3.14 NaCl을 첨가한 Ice의 라만 스펙트라 ····· 43
그림 3.15 R22 하이드레이트의 라만 스펙트라 ····· 45
그림 3.16 NaCl 4wt%를 첨가한 R22 하이드레이트의 라만 스펙트라 ····· 47
그림 3.17 NaCl 13wt%를 첨가한 R22 하이드레이트의 라만 스펙트라 ····· 48

KOREA MARITIME UNIVERSITY
1945
한국해양대학교

Collection

Formation Kinetics and Release Behavior of R22($CHClF_2$) Hydrate in the Presence of NaCl, $MgCl_2$, $NiCl_2$

Lee, Changho

Department of Ocean Energy & Resources Engineering
Graduate School of Korea Maritime and Ocean University

Abstract

Nowadays, gas hydrate has been being studied as application technology in various fields such as natural gas transportation, seawater desalination and gas separation/storage as well as the importance of energy source. In this study, hydrate formation kinetics and structural transition analysis in the presence of formation inhibitor were performed. And we conducted the experiments of hydrate formation kinetic and structure analysis using X-ray diffraction and Raman spectroscopy with R22($CHClF_2$) gas as formation gas in the addition of electrolyte(NaCl. $MgCl_2$. $NiCl_2$) that inhibits formation of gas hydrate. In the case of hydrate formation kinetics, it is confirmed that formation was started immediately after the reaction without induction time. And as a result of the analysis of formation kinetics dependent on the kind and the concentration of the added electrolyte and influence of memory effect, it represents that inhibiting effect of hydrate formation is more active in order of $MgCl_2$>NaCl>$NiCl_2$. R22 hydrate formed structure I hydrate and there was no structural transition by addition of salt. Also, the data of the Raman spectra of R22 hydrate that were not reported in the past research were obtained in this study.

KEY WORDS: Gas hydrate ; R22($CHClF_2$) ; Formation Kinetics ; Raman spectroscopy; X-ray diffraction.

Collection

dCollection

제 1 장 서 론

1.1. 가스하이드레이트(Gas hydrate)

가스 하이드레이트(gas hydrate) 또는 크러스레이트 하이드레이트(clathrate hydrate)는 저온, 고압의 조건에서 수소결합(hydrogen-bonded)을 이루는 물 분자(host) 내에 CH_4, CO_2 등과 같은 저분자 가스(guest)가 포획되어 서로 물리적인 결합을 이루고 있는 수화물의 일종이다(Sloan, 1998).

천연가스의 파이프 수송 도중 물과 가스 분자들에 의한 가스 하이드레이트의 형성으로 수송 파이프가 막히는 것을 발견한 이후 지난 60년간 천연가스 하이드레이트에 대한 많은 연구가 진행되어 왔다. 이후 영구 동토지역 및 해저 퇴적층에 다량의 CH_4가 가스 하이드레이트 상태로 부존되어 있는 것이 발견되어 이에 대한 관심 및 연구가 더욱 증가하였다(Hammerschmidt et. al., 1934).

가스 하이드레이트의 결정 동공은 Jeffrey가 제안한 명명법에 의해 $n^i m^j$로 표기되며 동공의 유형으로는 5^{12}, $5^{12}6^2$, $5^{12}6^8$, $4^3 5^6 6^3$이 있으며, 예를 들어 $5^{12}6^2$는 12개의 5각형 면과 2개의 6각형 면으로 이루어진 14면체의 동공을 말한다(Jeffrey, 1984). 가스하이드레이트를 구성하는 결정구조는 동공에 포집되는 가스 분자의 크기에 따라 McMulan and Jefrey가 발견한 구조 Ⅰ, Mak and McMullan이 발견한 구조 Ⅱ, 그리고 Ripmester 등의 연구진에 의해서 밝혀진 구조 H와 같이 크게 3가지로 구분되며, 각 구조의 결정학적 특성과 기하학적 구조를 표 1에 나타내었다.

Collection

표 1. 가스 하이드레이트의 구조별 물성 비교 (Sloan, 2003)

Hydrate crystal structure	Structure I		Structure II		Structure H		
Crystal Type	cubic		cubic		hexagonal		
Space Group	Pm3n		Fd3m		P6/mmc		
Lattice Parameters(nm)	a=1.293		a=1.731		a=1.226, c=1.017		
Cavity	small	large	small	large	small	medium	large
Cavity Type	5^{12}	$5^{12}6^2$	5^{12}	$5^{12}6^4$	5^{12}	$4^35^66^3$	$5^{12}6^8$
Number of Cavities	2	6	16	8	3	2	1
Average Cavity Radius(nm)	0.391	0.433	0.3902	0.4683	0.391	0.406	0.571
Coordination Number[a]	20	24	20	28	20	20	36
Number of Water Molecules in the Unit Cell	46		136		34		
Ideal Gas Composition[b]	$6X \cdot 2Y \cdot 46H_2O$		$8X \cdot 16Y \cdot 136H_2O$		$1X \cdot 3Y \cdot 2Z \cdot 34H_2O$		

a. Number of Oxygen at the periphery of each cavity

b. X and Y refer to large voids and 12-hedra, respectively; Z indicates $4^35^66^3$ the cavity.

Collection

하이드레이트 구조 Ⅰ은 McMullan and Jeffrey에 의해 에틸렌 옥사이드의 X선 회절분석 연구결과 밝혀졌다. 그림 1.1과 같이 구조 Ⅰ의 기본 구조는 1,203 ㎚의 차원을 가지며, 작은 동공인 2개의 12면체(Pentagonal Dodecahedron ; 5^{12})와 큰 동공인 6개의 14면체(Tetrakaidecahedron ; $5^{12}6^2$)로 구성되어 있다. 작은 동공인 12면체는 대표적인 하이드레이트의 구조인 구조 Ⅰ, 구조 Ⅱ, 구조 H에 공통적으로 포함되어 있는 유클리드식에 의해 증명되는 가장 큰 오각다면체이며 각각 O-O-O 결합각(109.5°)을 가지고 있다. 큰 동공인 14면체는 하나의 육각형 면에 각각의 오각형 면이 붙어있는 두 개의 컵으로 형성되어 있으며 구조 Ⅰ, 구조 Ⅱ를 이루는 동공 중에 가장 비구면의 형태를 지니고 있다. 이러한 동공으로 이루어진 구조 Ⅰ은 수소 결합의 길이가 0.276 nm에서 0.284 ㎚에 달하며, 결합각은 105.5°에서 124.3° 사이로 사면체형 각(tetrahedral angle, 109.5°)에서 평균 3.7°의 편차를 가지고 변한다. 형태는 입방체(cubic)구조이며, 단위격자의 크기는 1.293 nm이다. 일반적으로 가스분자 직경이 0.58 nm 미만인 메탄, 에탄, 질소, 이산화탄소 등이 구조 Ⅰ을 형성한다(McMullen and Jeffrey, 1965).

Collection

Mak and McMullan에 의해 THF(Tetrahydrofuran)와 황화수소를 X선 회절 분석한 결과 밝혀진 하이드레이트 구조 Ⅱ는 그림 1-1과 같이 다이아몬드 형태의 격자를 가지며 16개의 12면체(5^{12})와 8개의 16면체($5^{12}6^4$)로 구성되어 있다(Mark and McMullan, 1965). 구조 Ⅱ에서의 작은 동공인 12면체의 경우 구조 Ⅰ에서의 작은 동공과 같은 형태이지만 표 1에서 확인할 수 있듯이 구조 Ⅱ를 구성하면서 동공의 반경이나 물 분자와의 Variation Radius가 구조 Ⅰ에서의 12면체와 차이가 있는 것을 알 수 있다. 이는 구조 Ⅱ의 작은 동공인 12면체가 구조 Ⅱ의 큰 동공과 결합하며 뒤틀림이 생기기 때문이다. 구조 Ⅱ에서의 큰 동공인 16면체는 각각의 육각형의 면이 오각형의 면으로 싸여있는 모양으로 대표적인 하이드레이트를 이루는 다섯 가지의 동공 중에서 가장 구형을 띠고 있다. 이러한 동공들로 이루어진 구조 Ⅱ는 수소결합의 길이가 0.2767 ㎚에서 0.812 ㎚까지 변하며, 결합각은 105.73°에서 1 9.87°사이로 사면체형 각에서 평균 3.0°의 편차를 가지고 변한다. 구조 Ⅱ 또한 구조 Ⅰ과 마찬가지로 입방체 구조이며, 단위격자의 크기는 1.731 ㎚이다. 가스분자의 직경이 0.59 ~ 0.69 ㎚인 프로판과 이소부탄(iso-butane), 옥탄 등이 구조 Ⅱ를 이루는 가스에 속한다(Mark and McMullen, 1965).

Collection

일반적으로 노말 부탄(n-butane)보다 분자 직경이 큰 분자들은 가스 하이드레이트를 형성시키지 못한다고 알려져 왔으나 Ripmeester 등의 연구진이 메틸시클로헥산과 네오헥산 등을 핵자기 공명 분광법과 X선 회절 분석한 결과 구조 H를 이루는 것으로 밝혀졌다(Ripmeester et al., 1987). 구조 H는 그림 1-1과 같이 3개의 12면체(5^{12}), 2개의 다른 12면체($4^3 5^6 6^3$) 및 1개의 20면체($5^{12}6^8$) 동공의 결합으로 구성되어 있다. 구조 H는 구조 Ⅰ, 구조 Ⅱ와는 다르게 작은 동공과 큰 동공 이외에도 중간 동공을 가지고 있어 세 개의 동공으로 이루어진 육방정계 구조를 이루며, 구조가 안정적이기 위해서는 2종류 이상의 가스분자(guest)가 존재하여야 한다. 구조 H의 작은 동공은 구조 Ⅱ와는 달리 구조 Ⅰ에서의 작은 동공과 같은 반경을 가지는 것으로 알려져 있으며 구조 H만 가지고 있는 중간 동공인 12면체($4^3 5^6 6^3$)는 Ripmeester 등에 의해 제논을 통한 핵자기 공명 분광 분석을 통하여 동공의 크기가 확인되었다. 하이드레이트를 구성하는 다섯 가지 동공 중 가장 큰 동공인 20면체는 다른 동공들 보다 반경이 0.1 ㎚ 이상 크며, 물의 van der Walls 지름으로 추정한 결과 반경이 0.571 ㎚인 것으로 알려져 있다. 구조 H를 형성하는 물질로는 메틸시클로헥산, 메틸시클로펜탄, 네오헥산 등이 있다(Ripmeester et al., 1987).

Collection

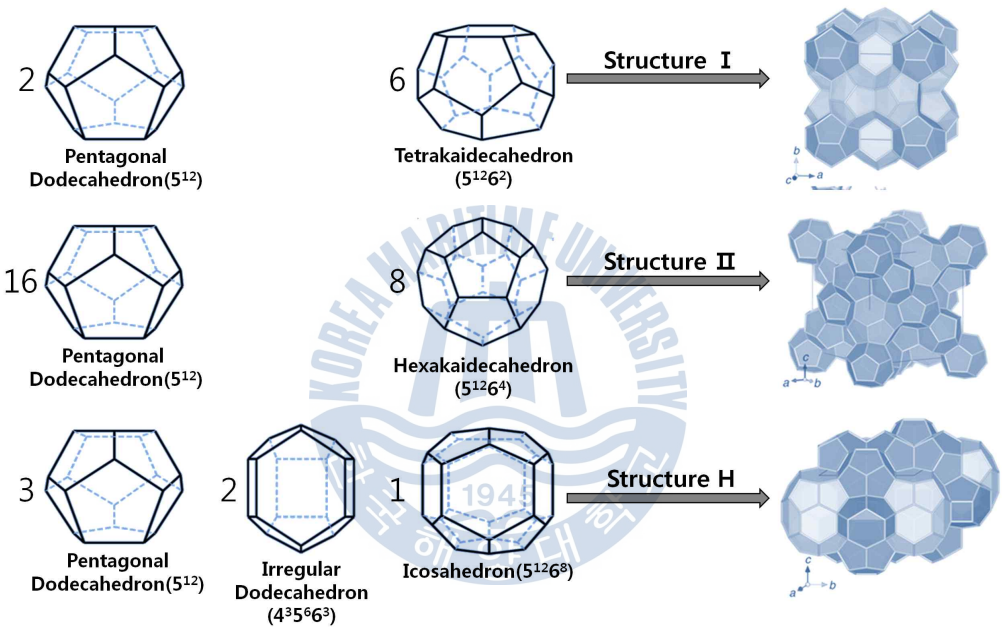

그림 1.1 가스하이드레이트의 결정 구조

Collection

최근에는 다양한 측면에서 가스하이드레이트의 형성 원리를 이용한 응용기술에 대한 연구가 많이 이루어지고 있다. 이러한 응용기술로 가장 먼저 연구된 분야는 가스 고체화 기술(Gas To Solid; GTS)이다. 가스 고체화 기술이란 에너지가스를 포함하고 있는 객체 가스를 고상으로 변환하여 단위부피당 가스함유량을 극대화 시키는 기술이며, 중소규모의 가스전에서는 파이프라인이나 액화천연가스(Liquified Natural Gas; LNG)를 이용한 수송보다는 가스하이드레이트로 생성시켜 천연가스를 저장 및 수송하는 기술로서 급부상하고 있다(Gudmundsson et al., 1997). 가스 하이드레이트가 저장 및 수송을 위한 물질로 관심을 받게 되는 이유는 두 가지로 나눌 수가 있다. 첫 번째 이유는 많은 부피의 가스를 함유할 수 있는 가스 하이드레이트의 저장능력(capacity)이다. 즉, 1 ㎤의 메탄 가스하이드레이트가 해리되면 상온 상압의 조건에서 170 ㎤의 메탄가스와 0.8 ㎤의 물로 나뉘게 된다. 또한 가스하이드레이트는 물리적 결합에 의해 이루어져 있으므로 온도 압력 조건 중 하나만 파괴되어도 물과 가스로 쉽게 분리가 되는 특징이 있다(Gudmundsson et al., 1997).

최근에는 그림 1.2와 같이 생성 가스의 종류에 따라 다양한 크기의 동공을 형성하는 매커니즘으로 혼합가스 중 특정 가스의 선택적인 분리 및 포집이 가능한 원리를 이용하여 지구 온난화의 주원인인 CO_2 및 유기성 물질의 소화 작용에서 생성되는 CH_4의 포집 및 저장을 위한 방법으로 활발하게 연구 중이며(Kang et al., 2000), 차세대 에너지원인 수소를 저장하는 매개체 등 다양한 연구분야에서 적용이 이루어지고 있다(Lee et al., 2005).

Collection

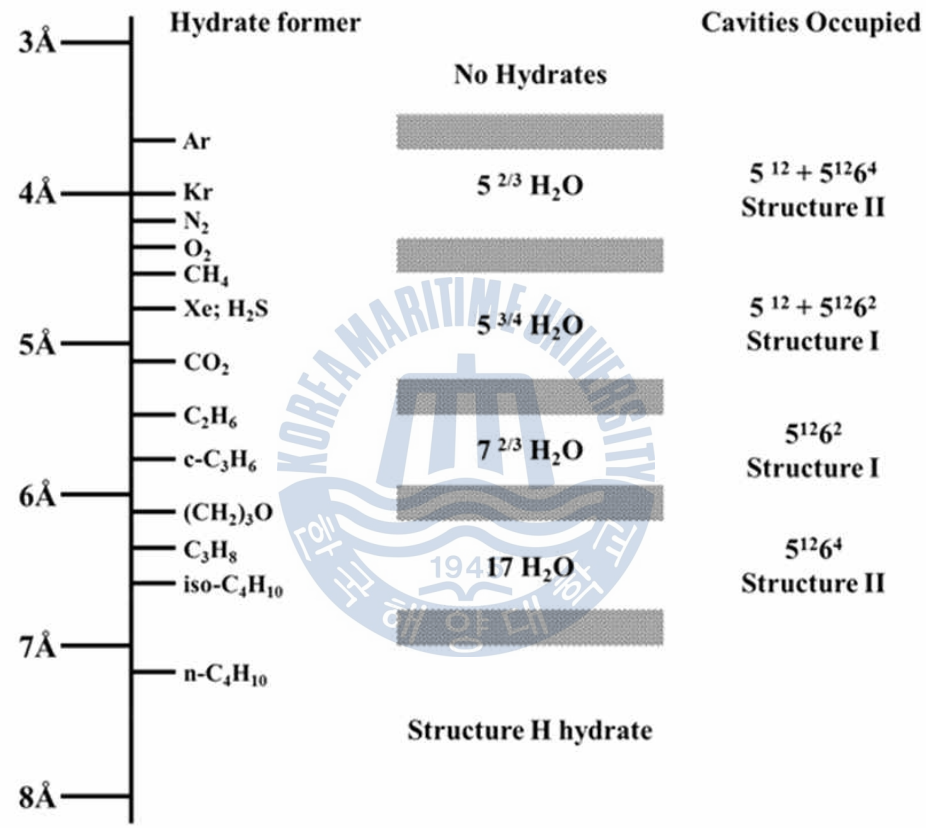

그림 1.2 객체분자의 크기와 하이드레이트 구조 및 Hydration number와의 상관관계(Stackelberg(1949), Ripmeester(1987))

dCollection

1.2 연구내용

본 연구에서는 산업계에서 배출되는 염분폐수의 주요 성분인 NaCl, $MgCl_2$, $NiCl_2$를 각각 5, 10 wt% 조성으로 하여 증류수에 첨가한 뒤 일정한 조건에서 하이드레이트를 생성시켜 시간에 따른 하이드레이트 포집 양상분석 그리고 R22 하이드레이트 및 염분이 첨가된 R22 하이드레이트의 구조분석을 수행하였다. 하이드레이트 기술을 적용하는데 있어서 저온·고압의 조건은 많은 에너지 소모를 필요로 하므로 공정 적용에 있어서 많은 비용을 필요로 하게 된다. 그러므로 이러한 생성 조건을 완화시켜 주는 생성가스 혹은 첨가제를 필요로 한다.

이번 연구에서는 냉매가스로 활용되는 R22($CHClF_2$) 가스를 사용하였다. 분자량이 큰 다양한 냉매가스는 가스 하이드레이트 생성 시 구조 내에 안정하게 포집되어 생성 조건을 완화시켜주는 역할을 한다(Seo et al., 2004). R22 가스는 구조 I 의 하이드레이트를 생성하고 큰 동공을 안정적으로 점유하며, 0.3 bar의 저압에서도 283.15 K 부근의 마일드한 조건에서 하이드레이트를 생성시킬 수 있기 때문에 공정 적용 시 에너지 비용을 최소화할 수 있는 하이드레이트 생성 가스이다.

하이드레이트 기술을 적용하는데 있어서 중요한 요소는 하이드레이트 생성이 시작되는 시간과 생성이 완료되는 시간을 최소화시키는 것과 생성되는 하이드레이트 및 첨가물의 유무에 따른 구조 변이를 연구하는 것이 중요하다 할 수 있다. 그러므로 본 연구에서는 염분이 포함되어 있지 않은 증류수와 NaCl, $MgCl_2$, $NiCl_2$ 가 각각 5, 10 wt%가 첨가된 수용액을 하이드레이트 생성 시 압력 감소를 통하여 시간에 따른 생성 양상을 확인하였고 X-ray diffraction (XRD) 및 Raman spectroscopy 분석을 통하여 구조분석을 실시하여 R22 하이드레이트와 염분이 첨가된 R22 하이드레이트의 구조 변이 및 라만 스펙트라의 변화를 확인하고자 하였다.

Collection

2 장 실험방법 및 장치

2.1 Hydrate Formation Kinetics

2.1.1 실험이론 및 장치

상기한 바와 같이 하이드레이트 적용 기술은 저온·고압의 생성 조건의 에너지 효율적인 측면의 단점을 갖는다. 이러한 단점을 보완하기 위하여 생성조건이 마일드한 가스의 선택이나 생성조건을 완화시켜주는 첨가제의 종류 또한 중요하기 때문에 많은 연구에서 생성가스, 첨가물 종류에 따른 특성을 분석하였다. 그리고 하이드레이트 생성 시간 또한 적용기술의 에너지 효율성에 큰 영향을 미친다.

하이드레이트 적용 기술의 하이드레이트 Formation Kinetics 분석은 하이드레이트 형성 시 소요되는 시간 및 생성 시간에 따른 압력 강하를 확인하여 포집거동을 분석한다. 일반적으로 하이드레이트 Formation Kinetics 분석은 Constant pressure - Constant Temperature 방법과 Constant Temperature - Constant Volume 방법 두 가지 방식으로 분석이 가능하다. 전자의 경우 시스템 상의 압력을 유지해 주기 위하여 하이드레이트 내에 가스가 포집되면 일정 압력을 유지시키기 위하여 계속적으로 가스가 보충되고 보충된 즉, 하이드레이트 내에 포집된 가스의 양을 시간에 따라서 분석함으로써 카이네틱 분석을 수행하는 것이다. 후자의 경우에는 포집된 가스의 압력만큼 시스템 내에 가스를 보충하지 않고 감소된 압력을 분석하여 카이네틱을 분석하는 방법이다. 이 연구에서는 Constant Temperature - Constant Volume 방법으로 하이드레이트 Formation Kinetics를 분석하였다(Guo and Qiu, 2002).

Collection

또한, 이번 연구에서는 가스하이드레이트의 메모리이펙트(Memory effect)를 적용하여 추가적으로 실험을 진행해 보았다. 가스하이드레이트의 메모리이펙트는 하이드레이트를 해리시킨 뒤 다시 생성시킬 경우, 처음 생성시킬 때보다 빠른 결정핵 생성이 일어나는 현상을 일컫는다. 이러한 현상은 해리된 수용액 내에 잔류하는 하이드레이트 구조에 기인하는 것으로 알려져 있다. 그러므로 이번 연구에서 하이드레이트의 메모리 이펙트를 이용하여, 초기 Formation Kinetics와 메모리 이펙트를 적용한 Formation Kinetics를 비교하였다.

Collection

그림 2.a1에서는 혼합가스 하이드레이트의 Formation Kinetics 측정을 위한 고압 하이드레이트 생성 장치의 모식도를 나타내고 있다. 이 시스템은 Formation Kinetics 측정을 위한 여러 가지 방법 중 마그네틱 드라이버(magnetic driver)를 이용하여 셀 내부에 있는 블레이드를 회전시키는 방법을 채택하고 있다. 이 시스템은 셀 내부의 블레이드와 연결된 마그네틱 드라이브를 이용하여 하이드레이트를 생성 시키고 해리시키는 방법에 비해 기계적인 힘으로 블레이드를 회전시켜 주기 때문에 하이드레이트의 반응성이 더 큰 장점이 있다. 마그네틱 바의 경우에는 하이드레이트가 생성되는 과정에서 하이드레이트의 밀도가 증가하는 경우 더 이상 회전을 못하고 정지되어 버리지만, 마그네틱 드라이버를 이용하여 회전시키는 경우는 지속적으로 물과 가스 즉, 액상과 기상이 반응할 수 있는 접촉 면적을 증가시켜 주기 때문에 더 많은 양의 하이드레이트가 생성될 수 있다.

이 시스템은 크게 온도 및 압력을 조절 할 수 있는 컨트롤러, 고압 반응 셀 외부에서 온도조절을 위해 유체를 지속적으로 순환시켜 주는 항온수조, 하이드레이트의 생성 및 해리가 일어나는 고압 반응 셀, 온도 및 압력 센서 및 가스봄베 등으로 구성되어 있다. 고압 반응 셀은 내부 부피가 약 300 ㎤이며 스테인레스 재질로 제조되었으며 최대 압력은 30 ㎫까지 견딜 수 있도록 설계되었다. 셀의 전면과 후면에 위치하고 있는 강화유리를 통해 액상과 하이드레이트 상의 변화를 직접 관찰할 수 있다. 최대 오차가 각각 0.1 K, 0.01 ㎫인 디지털 온도 측정 센서와 압력 측정 센서를 이용하여 셀 내부의 온도 및 압력 변화를 측정하였다.

Collection

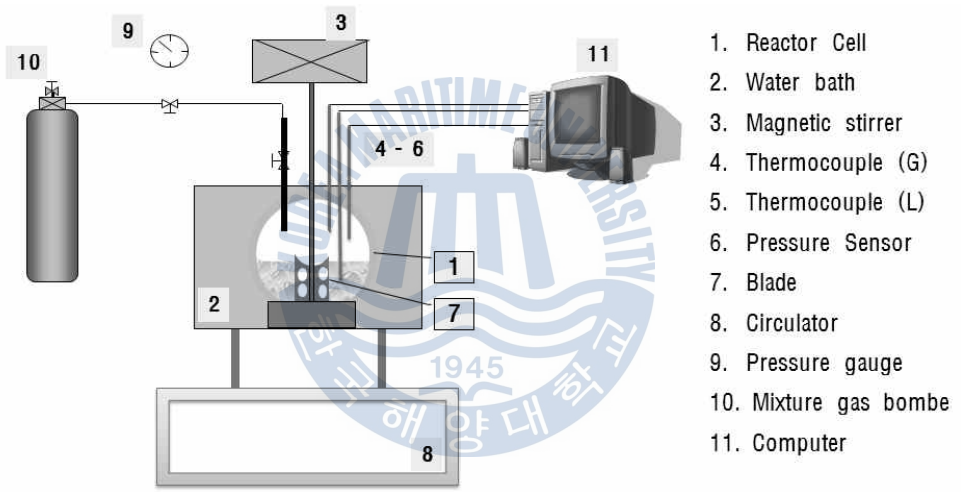

그림 2.1 고압 하이드레이트 반응 장치 모식도

dCollection

2.1.2 실험방법

위에서 언급한 바와 같이 이번 연구에서는 Constant Temperature - Constant Volume 방법으로 하이드레이트 Formation Kinetics를 분석하였다. 먼저, 100 ml의 증류수 또는 동일한 용량의 증류수에 NaCl, $MgCl_2$, $NiCl_2$를 각각 5, 10 wt%를 첨가한 수용액을 반응셀에 주입하였다. 하이드레이트가 생성되지 않는 P/T 영역을 기존 문헌(Chun et al., 2000)에서 참고하고 R22 가스가 액화되지 조건인 6.8bar/288.15K의 조건으로 가스를 주입한 뒤 30분 동안 안정화 시켰다. 안정화를 거친 뒤, 하이드레이트 생성 조건인 278.15K까지 온도를 조정한 뒤, 액화된 R22를 제거하기 위해 액화점 이하의 압력인 4.2bar로 압력을 낮추어 다시 한 시간 동안 압력을 안정화하였다. 압력이 4.2bar로 일정하게 유지된 상태에서 마그네틱 스티어러를 가동시키고 그 시점부터 컴퓨터 프로그램을 이용하여 시간에 따른 압력 변화를 기록하였다. 마그네틱 스티어러를 가동시킨 후 부터 생성 시간이 기록되어지며, 하이드레이트 생성에 의한 압력의 급강하 및 발열반응이 관찰되는 시간까지를 인덕션 타임으로 기록하였으며, 더 이상 하이드레이트 생성이 진행되지 않는 즉, 압력의 변화가 관찰되지 않는 시간까지 하이드레이트 Formation Kinetics 기록을 진행하였다.

Formation Kinetics 실험이 끝난 후 압력을 개방하여 포집된 가스를 제거한 후, 상온의 수조에서 한 시간 동안 하이드레이트를 해리시켰다. 그리고 위와 같은 과정을 반복하여 하이드레이의 메모리 이펙트를 적용한 Formation Kinetics 실험을 진행하였다. 본 실험의 진행 및 결과의 이해를 돕기 위하여 도식화한 그래프를 그림 2.2에 나타내었다.

Collection

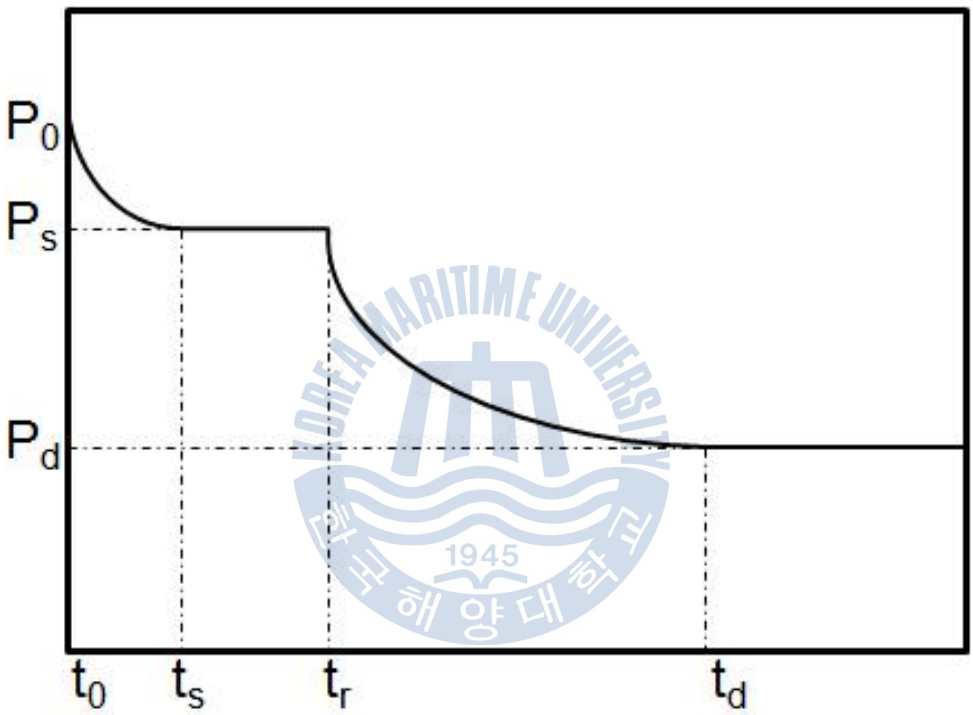

그림 2.2 가스 하이드레이트 Formation Kinetics 커브

Collection

(t_0~t_s) 구간 : “Gas dissolution zone” 즉, 안정화 되었던 압력 하에서 마그네틱 스티어러를 가동시킨 후 가스가 수용액에 용해되어 감압이 이루어지는 구간이다. ts에서는 수용액 내 가스가 포화되어 더 이상 용해가 일어나지 않는 압력인 ps 상태에 도달한다.

(ts~tr) 구간 : “Nucleation zone” 이 구간에서는 용해가 완료되어 시스템 내의 압력이 거의 일정하게 유지된다. tr 이후에는 하이드레이트 결정핵 생성이 시작되어 압력이 급격하게 감소하게 되므로, 이 t0부터 tr 구간까지의 시간 간격을 Induction time으로 기록한다.

(tr~td) 구간 : “Crystal growth zone” 본격적으로 하이드레이트 결정이 생성되면서 압력의 급강하가 이루어지는 구간이다. 이 때, 하이드레이트 생성에 의한 발열반응도 동시에 일어나며, td 이후에는 하이드레이트 생성이 종료되어 일정한 압력을 유지하며, 이 때 실험을 종료하게 된다.

하이드레이트 생성 반응은 상기한 바와 같이 항상 절대적으로 분리되어 나타나는 것이 아니며, 생성 가스 및 하이드레이트 첨가물의 종류에 따라 용해과정 중에 동시에 생성되거나 혹은 반응을 시작한 직 후 생성되어 질 수도 있다.

Collection

2.2 High Resolution Powder X-ray diffraction

2.2.1 실험원리

X선은 0.1—100 Å 사이의 파장을 가지며, XRD는 X선과 결정체의 규칙적인 전자 밀도와의 상호작용을 기반으로 분석한다. 회절 패턴 X선의 파장, 입사각, 그리고 격자면의 상호 관계에 의해 분석된다.

회절현상이 발생하는 경우에 입사 X선의 파장 λ, 입사각 Θ, 그리고 격자면 d사이에는 다음 (1)과 같은 관계가 성립된다.

$$2d \bullet \sin = n\lambda \qquad (1)$$

이러한 관계식을 Bragg 식이라 부르며, 회절 X선이 나타내는 입사각 Θ가 정해지면 격자면 간격 d가 계산된다. 일반적으로 X선 회절법에 관해서는 입사 X선과 격자 면이 이루는 각도 Θ보다도 측정계의 기하학적인 배치를 잘 반영하는 각도 2Θ가 사용되고 있다. 그림 2.3과 같이 파장이 λ인 X선이 Θ 입사각으로 결정면에 조사되면, 일부는 반사, 일부는 제 2 결정면의 원자 층으로 입사된다. 이 중, 일부는 산란을, 다른 제 3결정면의 원자층으로 입사하여 산란된다. Bragg 식은 이러한 원리를 나타낸 것이다. 즉, 계측될 수 있는 입사각과 반사각을 통해 결정면의 간격인 d를 결정하는 것이 XRD의 궁극적인 목적이다. 격자면 간격 d는 2Θ-d 대조표를 통해 구해질 수 있다. 분쇄한 시료를 사용한 분말 X선 회절법에는 각 입자의 배열이 λ로 존재하여 여러 가지 격자면 간격의 원자 면이 나타난다. 그러므로 입사 X선의 각도를 연속적으로 변화시키면서 회절 X선의 강도를 기록하면 다른 복수의 회절 피크로부터 특정한 패턴을 얻을 수 있다.

Collection

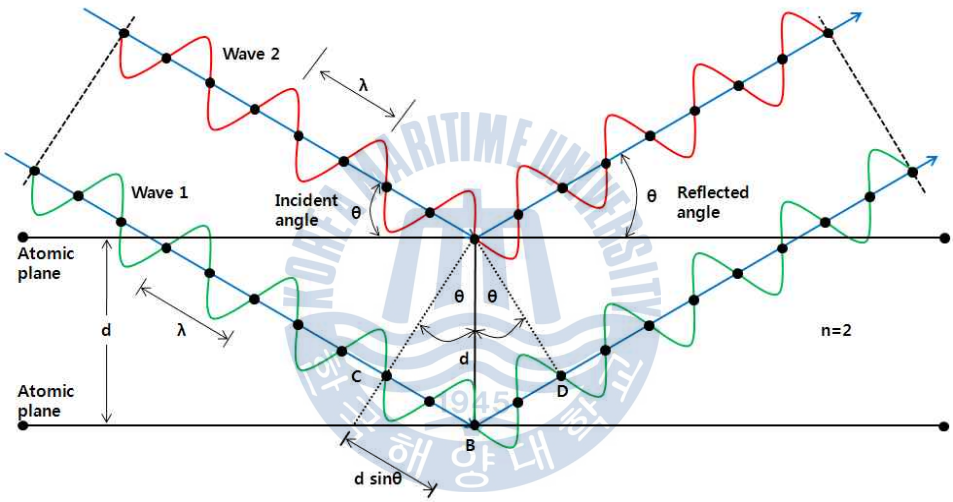

그림 2.3 X-선 회절의 원리

Collection

2.2.2 실험장치 및 방법

본 연구에서는 그림 2.4의 KAIST Research Analysis Center (KARA)에서 보유하고 있는 Rigaku사의 MAX—2500을 이용하여 NaCl을 첨가하지 않은 R22 하이드레이트와 NaCl을 5, 10wt% 첨가한 R22 하이드레이트의 구조를 분석하였다.

그림 2.4 X선 회절 장치(RIGAKU D/MAX—2500)

사용된 X-ray diffraction의 wavelength는 1.54960 Å, step size는 0.02 °로서, 5—45° 범위에서 분석이 수행되었다. 모든 XRD 분석은 형성된 가스하이드레이트의 해리를 방지하고자 90 K에서 수행하였다.

Collection

2.3 Raman spectroscopy

2.3.1 실험원리

라만 분광법(Raman spectroscopy)은 일정 진동수를 가지는 레이저광을 물질에 조사 후, 분자의 진동수만큼의 차이를 갖는 산란광을 측정하여 객체 분자들의 거동을 분석한다. 일반적으로, 그림 2.5에 나타난 바와 같이 결정물에 에너지를 가진 레이저광을 조사하면 세 가지 산란 과정을 거친다. 본래의 에너지 준위를 유지하면서, 탄성 산란되는 과정을 레일리 산란(Rayleigh scattering), 에너지 준위가 변화하는 산란과정을 라만 산란(Raman scattering)이라 한다. 라만산란은 스톡스 산란과(Stokes scattering) 과 안티스톡스 산란(Anti-stokes scattering)으로 나뉜다. 입사된 광원보다 에너지를 잃어 긴 파장의 빛이 산란되는 과정을 스톡스 산란(Stokes scattering), 에너지를 얻고 짧은 파장의 빛이 산란되는 것을 안티스톡스 산란(Anti-stokes scattering)이라 한다. 일반적인 경우, 스톡스 산란과 안티스톡스 중에 강한 피크를 가지는 스톡스 산란을 이용한 분석을 실시한다.

라만은 광원으로 사용되는 레이저의 종류에 상관없이 동일한 라만시프트(Raman shift) 값을 가지는 것이 특징이다. 라만시프트란, (안티)스톡스 산란의 에너지 준위가 레일리 산란을 기준으로 이동한 정도를 나타내는 척도로서, 분자 고유의 진동 에너지를 나타낸다. 즉, 관련된 타 연구와 다른 광원을 사용할지라도, 동일한 데이터베이스를 구축할 수 있는 장점을 가진다.

Collection

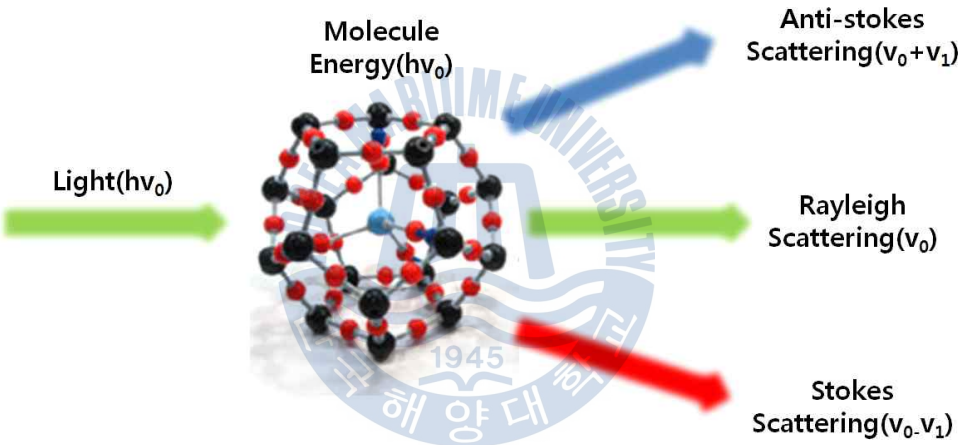

그림 2.5 라만 산란의 모식도

Collection

2.3.2 실험장치 및 방법

본 연구에서는 주문제작한 Customized Raman spectrometer를 사용하였으며, 재원은 아래 표에 나타내었다.

표 2 라만 분광법 측정 환경

Experimental Condition	
Temperature	150—290 K
Laser	Nd-YAG (532nm)
Laser power	150mW
Spectra range	1000—4000cm^{-1}
Grating	1800 grooves/nm
Microscope	x20

Customized Raman spectrometer는 532.1 nm의 파장과 150 mW의 출력을 가지는 Nd-YAG Laser를 사용하며, 표 2에서 측정 조건을 나타내었다. 레이저는 1800 grooves/nm의 grating을 사용하여 높은 분해능을 가지는 1000-3500 cm^{-1} 사이의 라만 피크를 획득하였다. 또한 S/N ratio의 증가를 위해 Exposure time은 1초, Accumulation time은 10회로 설정하여 실험을 진행하였다. THMS600를 포함한 Customized Raman spectrometer는 그림 2.6에 나타나있다.

Collection

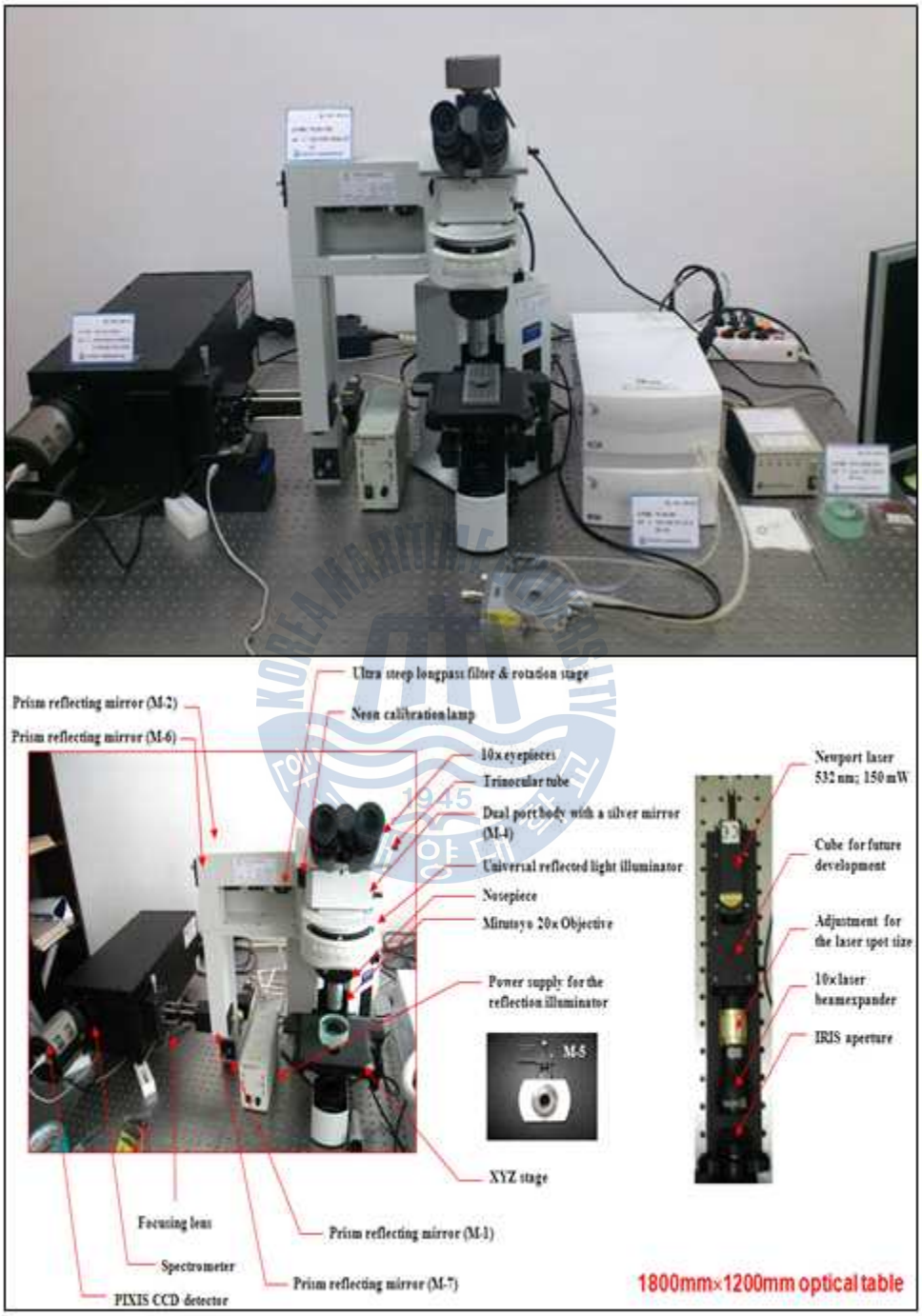

그림 2.6 라만 분광법 장치

dCollection

3 장 실험결과 및 토의

3.1 Hydrate Formation Kinetics 측정

3.1.1 NaCl, $MgCl_2$, $NiCl_2$ 종류 별 Formation Kinetics 결과

그림 3.1 그리고 그림 3.2는 염분의 종류 별 하이드레이트 Formation Kinetics를 각각 5, 10wt%의 농도별로 나타낸 것이다. 그래프에서 알 수 있듯이, R22 hydrate의 경우 염분이 첨가되어 있지 않은 상태, 염분이 포함된 상태 모두 Induction time이 없이 반응 시작 직후 하이드레이트의 생성이 일어남을 알 수 있다. 4.2 bar/278.5 K의 조건에서 염분을 첨가하지 않고 생성시킨 R22 하이드레이트는 대략 600 s 부근에서 생성이 완료되어 감압이 거의 일어나지 않았으며, 1500 s까지 3.3 bar의 압력강하가 일어났다. 그리고 NaCl, $MgCl_2$, $NiCl_2$가 5wt%씩 포함된 하이드레이트의 경우 1500 s까지 각각 2.89, 2.85, 3.04 bar의 가스 포집량이 확인되었으며, 10wt%씩 포함된 하이드레이트의 경우 1500 s까지 각각 2.09, 1.82, 2.52 bar의 가스 포집량을 확인하였다. 해당 데이터를 통해서 R22 생성가스의 경우 다른 가스와 달리 Induction time이 없이 곧바로 생성이 시작되는 특성을 보여주며, 염분 종류에 따른 하이드레이트 생성 억제 효과는 $NiCl_2$ < NaCl < $MgCl_2$ 의 순으로 나타남을 알 수 있다. 그리고 NaCl과 $MgCl_2$의 5wt% 생성양상은 많은 차이를 보이지 않았으나, 10wt%일 때의 생성양상의 차이가 커지는 것으로 보아 농도가 증가 할수록 $MgCl_2$의 하이드레이트 생성 억제력이 더 강해짐을 확인할 수 있다.

Collection

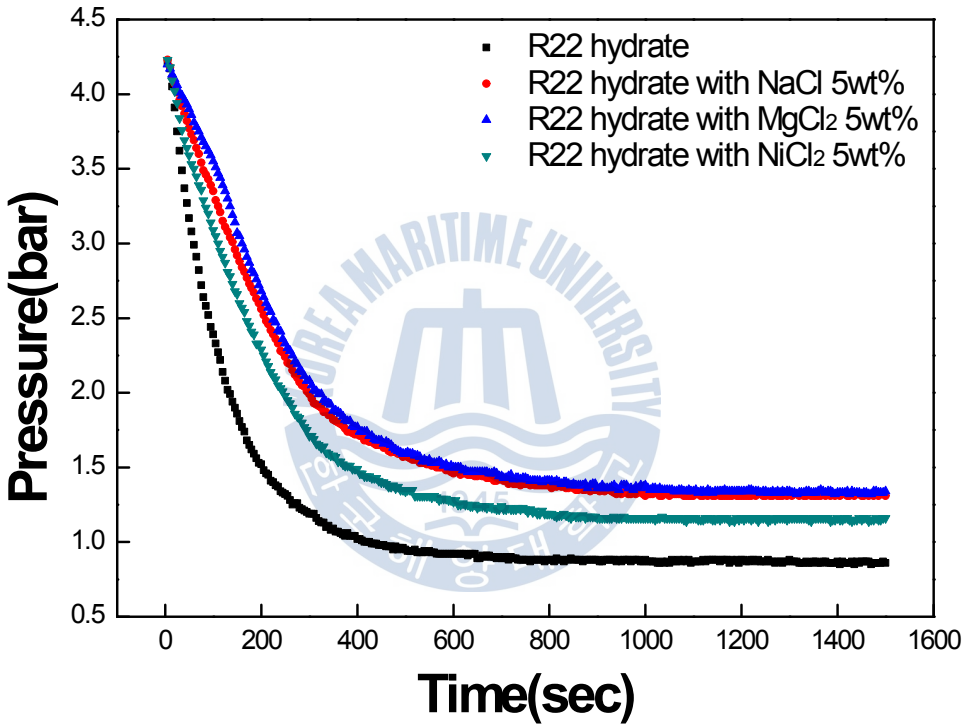

그림 3.1 5wt%의 염분 종류별 Hydrate Formation Kinetics

Collection

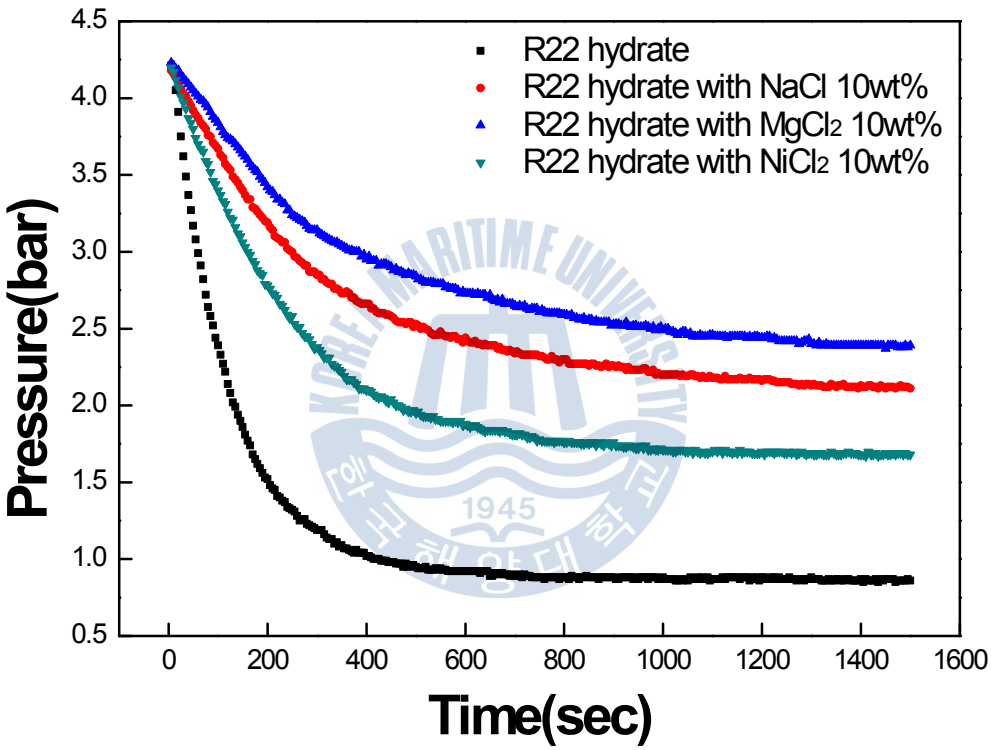

그림 3.2 10wt%의 염분 종류별 Hydrate Formation Kinetics

Collection

3.1.2 NaCl, $MgCl_2$, $NiCl_2$ 농도 별 Formation Kinetics 결과

그림 3.3, 그림 3.4, 그림 3.5에서는 각 염분의 농도 별 하이드레이트 formation Kinetics를 나타내었다. 이 데이터에서는 각각의 염분 농도가 증가할수록 가스 포집량이 변화하는 양상을 확인할 수 있다. 5wt%에서의 최종 가스 포집량과 10wt%에서의 포집량의 차이를 나타내는 Δp는 NaCl, $MgCl_2$, $NiCl_2$에서 각각 0.8, 1.03, 0.52 bar로 나타났으며, $MgCl_2$의 농도 증가에 따른 하이드레이트 생성 억제 효과가 가장 큼을 알 수 있다.

Collection

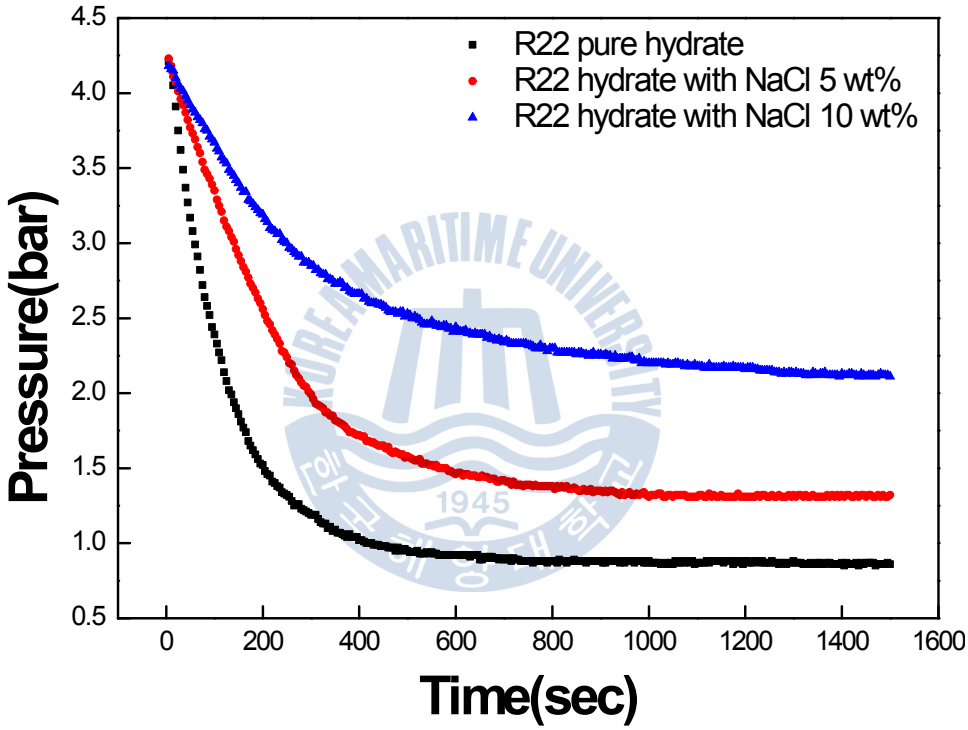

그림 3.3 NaCl 농도별 Hydrate Formation Kinetics

Collection

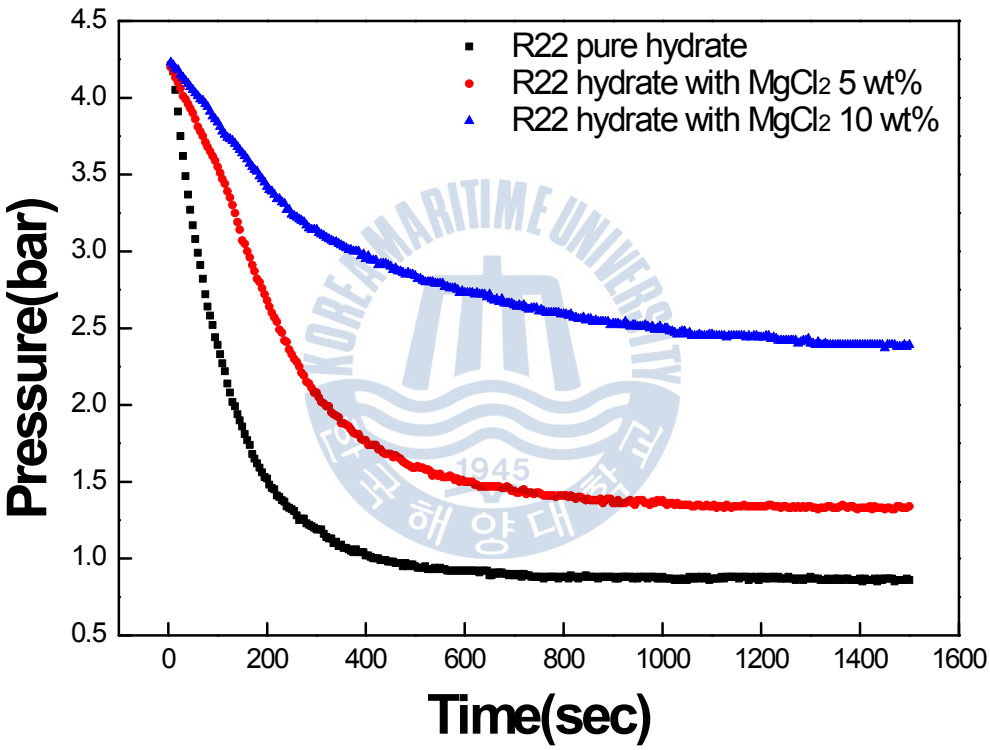

그림 3.4 $MgCl_2$ 농도별 Hydrate Formation Kinetics

Collection

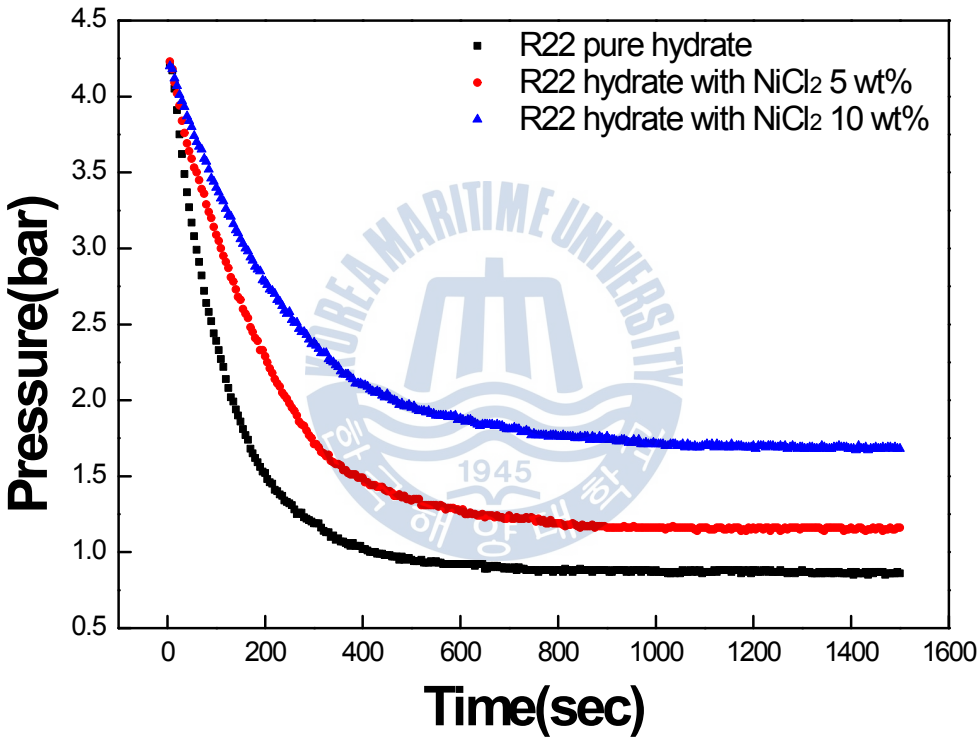

그림 3.5 $NiCl_2$ 농도별 Hydrate Formation Kinetics

Collection

3.1.3 Memory effect에 따른 Formation Kinetics 변화

Memory effect에 따른 하이드레이트 Formation Kinetics를 그림 3.6, 그림 3.7, 그림 3.8, 그림 3.9에 나타내었다. 보통의 Memory effect의 경우 Induction time을 감소시키는 양상의 변화를 확인할 수 있으나, 이번 연구에서 사용된 R22 가스는 별도의 Induction time이 나타나지 않고 생성이 시작되었으므로 Memory effect에 따른 Formation Kinetics의 변화가 없거나 아주 미미할 것으로 예상하였다. 하지만 그래프에서 보는 바와 같이 하이드레이트 Induction time은 동일하게 존재하지 않았고 시작과 동시에 생성이 시작되었으며, 추가적으로 하이드레이트 생성 속도가 종전보다 빨라졌음을 알 수 있으며, 최종 가스 포집량 또한 memory effect를 적용하지 않았을 경우보다 증가하였다. 그래프에서 보는 바와 같이 염분을 첨가하지 않은 하이드레이트의 경우 Memory effect를 적용하지 않았을 경우보다 1500 s에서의 포집량이 3.30 bar에서 3.44 bar로 0.14 bar 증가하였으며, NaCl, $MgCl_2$, $NaCl_2$ 각각의 염분이 포함된 하이드레이트에서는 5wt%의 첨가량에서 각각 0.1, 0.1, 0.15 bar 그리고 10wt%의 첨가량에서는 각각 0.1, 0.07, 0.12 bar의 가스 포집량 차이가 나타났음을 확인하였다.

Collection

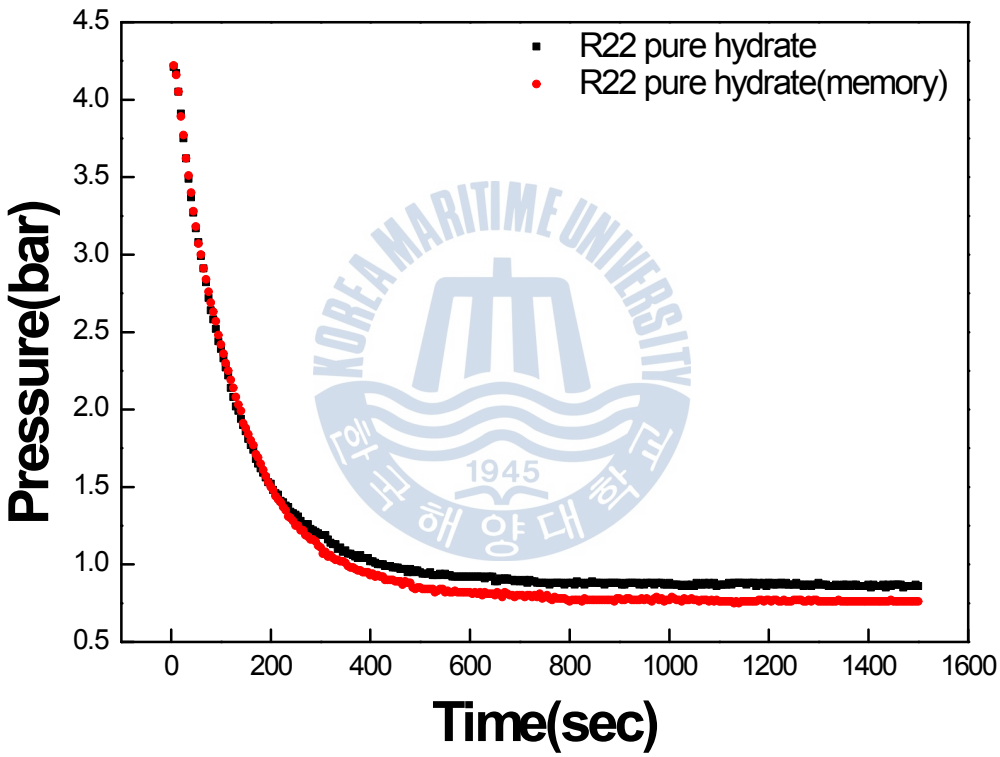

그림 3.6 메모리 이펙트를 적용한 R22 하이드레이트의 Formation Kinetics

Collection

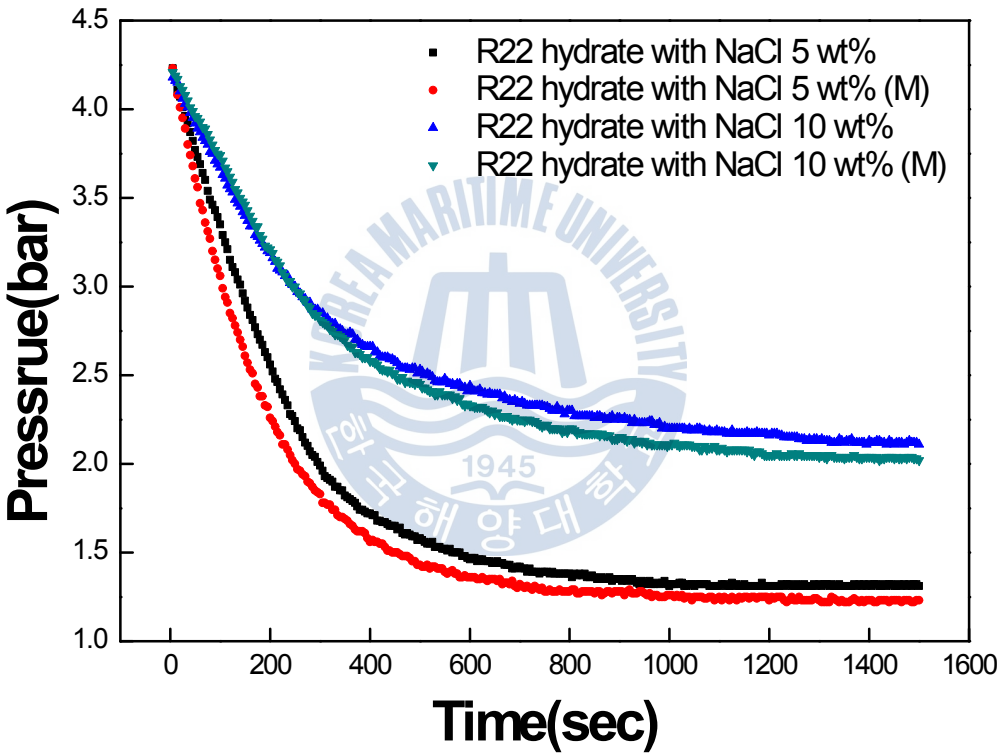

그림 3.7 메모리 이펙트를 적용한 R22 하이드레이트의 Formation Kinetics (NaCl 첨가)

Collection

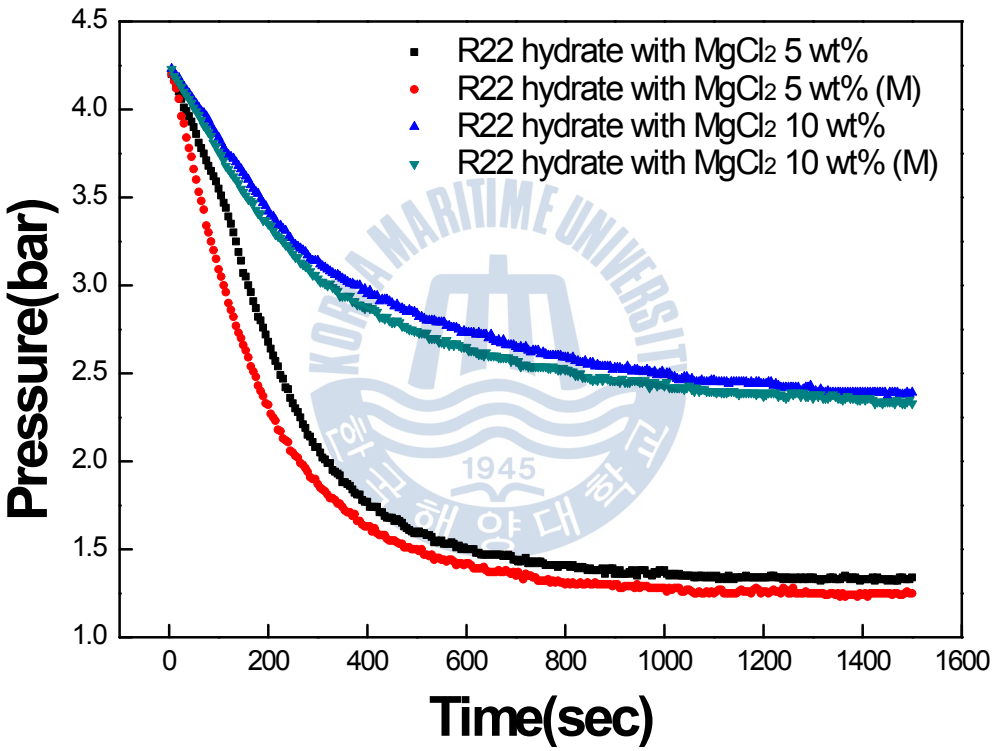

그림 3.8 메모리 이펙트를 적용한 R22 하이드레이트의 Formation Kinetics ($MgCl_2$ 첨가)

Collection

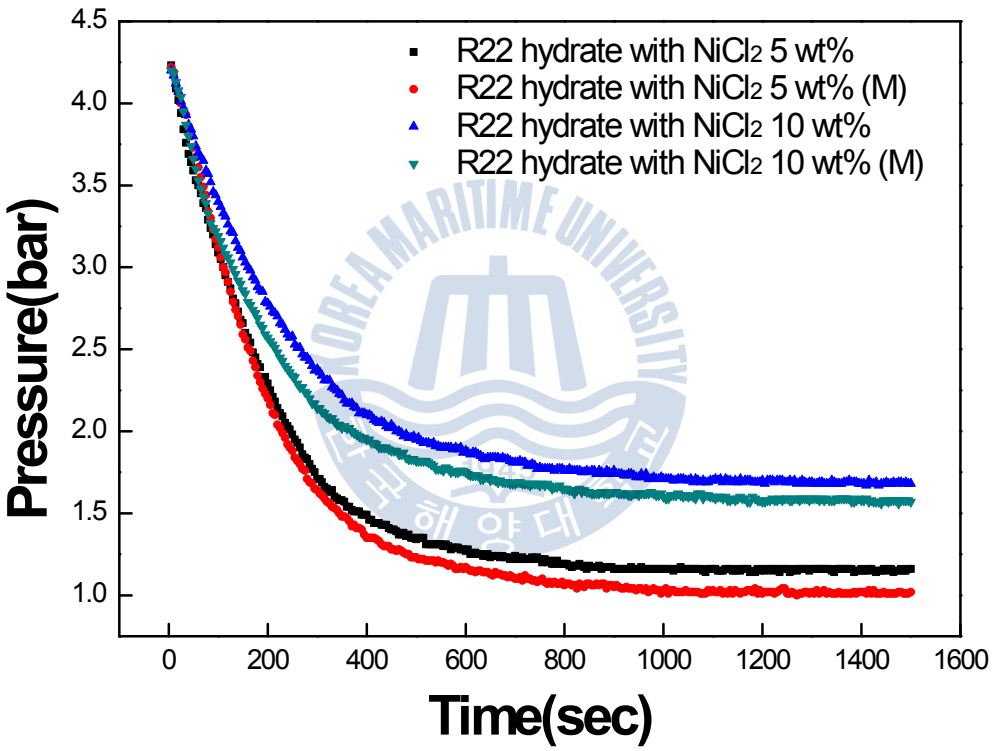

그림 3.9 메모리 이펙트를 적용한 R22 하이드레이트의 Formation Kinetics ($NiCl_2$ 첨가)

Collection

3.2 X-선 회절 결과

생성된 R22 하이드레이트와 NaCl이 첨가된 R22 하이드레이트의 구조를 분석하고자 XRD 분석을 실시하였다. XRD 패턴 분석 결과, R22 가스하이드레이트는 space group이 Pm3n인 cubic 구조를 가지며, 격자 상수(unit cell parameter) a = 11.95 Å로 규명되었다. 그림 3.10에서 나타나는 R22 가스하이드레이트의 XRD 피크는 hexagonal 구조인 ice(Ih)를 제외하고, 모두 구조 I 하이드레이트에 기인한 것이다. 또한, 그림 3.11과 같이 NaCl을 첨가하여 생성시킨 하이드레이트에서도 구조 I을 생성하는 CO_2+CH_4 시스템과 일치하는 것으로 확인된다.(Lee *et al.,* 2012) 또한, 그림 3.12에서 나타낸 바와 같이 NaCl의 농도를 10 wt%로 증가시켰을 경우에도 하이드레이트 구조의 변이는 확인되지 않았다.

Collection

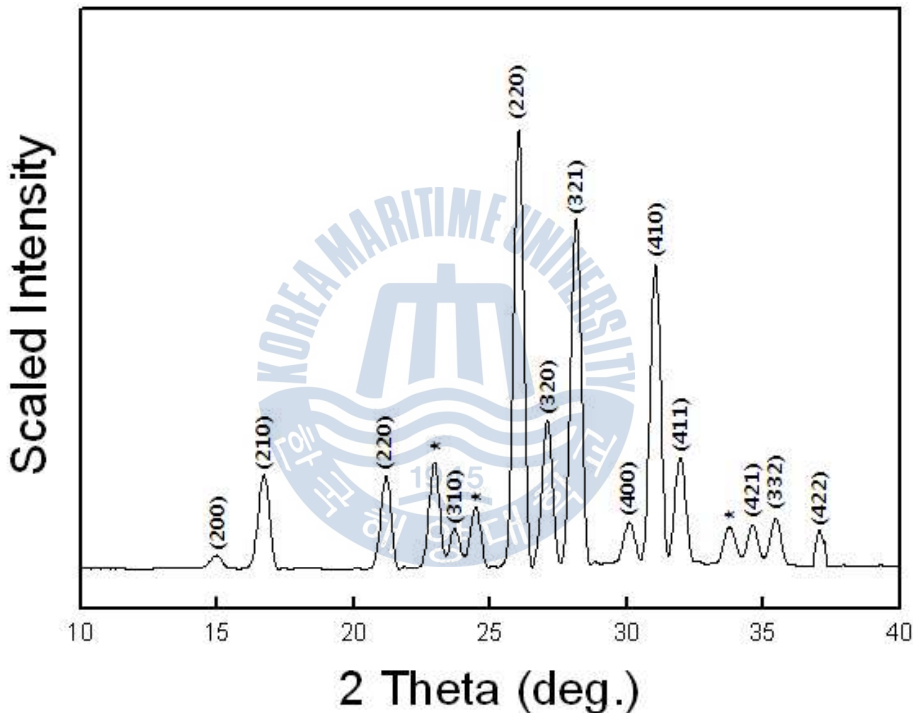

그림 3.10 R22 하이드레이트의 XRD 패턴

dCollection

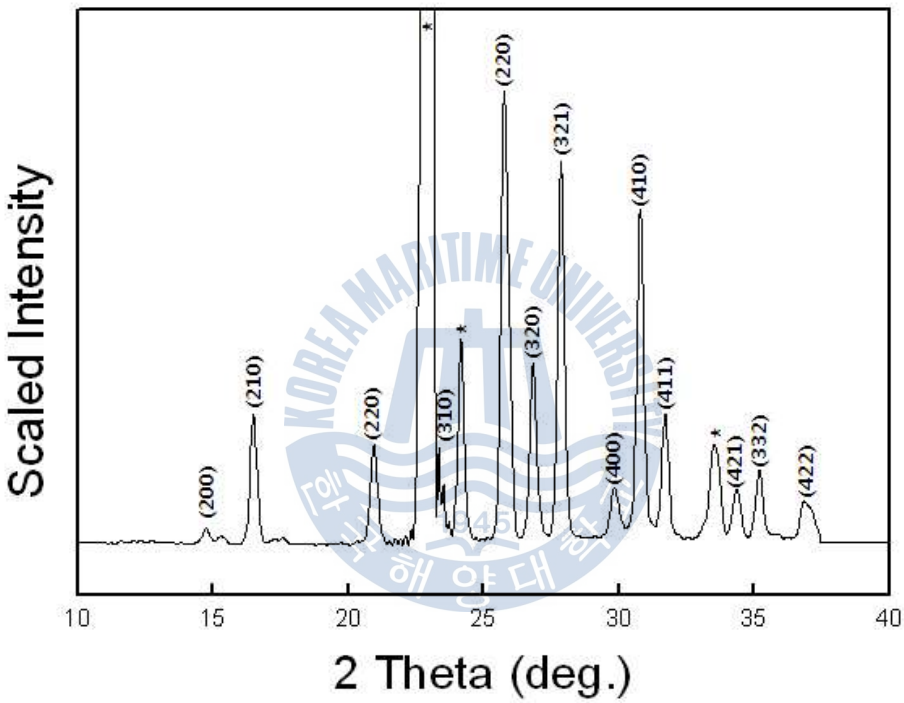

그림 3.11 NaCl 5wt%를 첨가한 R22 하이드레이트의 XRD 패턴

Collection

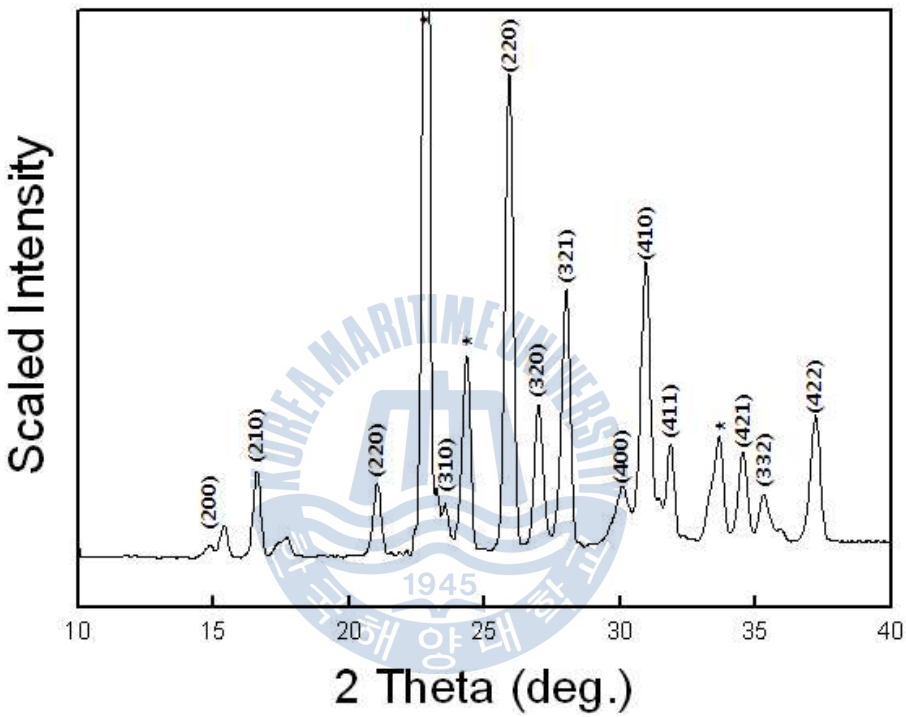

그림 3.12 NaCl 10wt%를 첨가한 R22 하이드레이트의 XRD 패턴

Collection

3.3 Raman spectroscopy

3.3.1 Raman spectroscopy 결과

표 3은 고체상태의 R22 결정, R22 하이드레이트와 염분이 포함된 R22 하이드레이트를 생성시켰을 때의 라만피크 변화를 통한 구조적인 분석을 위하여 다음의 시료를 각각 라만분광법으로 측정한 결과이다. 각각 기체상의 R22의 라만 스펙트라(Magill et al., 1986) 고체상태의 R22를 액체질소 분위기에서 생성시켜 기존 연구 문헌(Lefebvre and Anderson, 1992)과 비교해 보았으며, NaCl 10wt%를 첨가한 수용액 또한 액체질소 분위기에서 냉각시켜 라만분광법으로 측정하고 R22 하이드레이트에서 나타나는라만 피크와 비교해 봄으로써 기존에 연구되지 않았던 구조 I을 생성하는 R22 하이드레이트의 라만 피크 위치를 확인해 보았다. 또한, NaCl을 첨가한 R22 하이드레이트의 라만 피크를 측정해 봄으로써, 염분 첨가에 따른 구조 및 라만 피크 변화를 관찰해보았다.

그림 3.13는 고체상의 R22를 라만 분광법으로 분석한 결과를 나타낸다. 기존 R22 solid의 Raman spectroscopy 연구 결과와 유사한 결과를 타나내며, 액체질소 분위기(83.5 K)에서 측정된 해당 연구 결과의 경우 기존 연구에서의 80K 데이터와 유사함을 확인하였다.

Collection

표 3. R22의 상변이에 따른 라만 스펙트럼 변화

R22 Gas (Magil et al.)	R22 solid (Lefebvre and Anderson)		R22 solid (This work)	R22 hydrate (This work)	Descrip.
	80K	20K			
366	369 373	370 374	369 374	370	CF_2 rock
414	410 416	410 416	410 416	411 416	CF_2 wag
597	595 597	596 597	595	594	CF_2 scissor
808.8	777 794 799 802 822 832	776 778 791 797 799 803 823 833	796 802 822 832	803 836	CCl stretch
1107.1	1058 1071 1080 1083 1093	1058 1065 1070 1076 1082 1089 1095	1074 1085 1097	1097	CF_2 sym. stretch
1127	1107 1115	1109 1114	1110 1119	1114	CF_2 twist
1312	1304 1308	1303 1306 1308	1309	1309	HCCl deformation
1352.8	1342 1346	1340 1345 1348	1347	1345	CF_2 asym. stretch
3021	3047	3044 3051	3046	3030	CH stretch

Collection

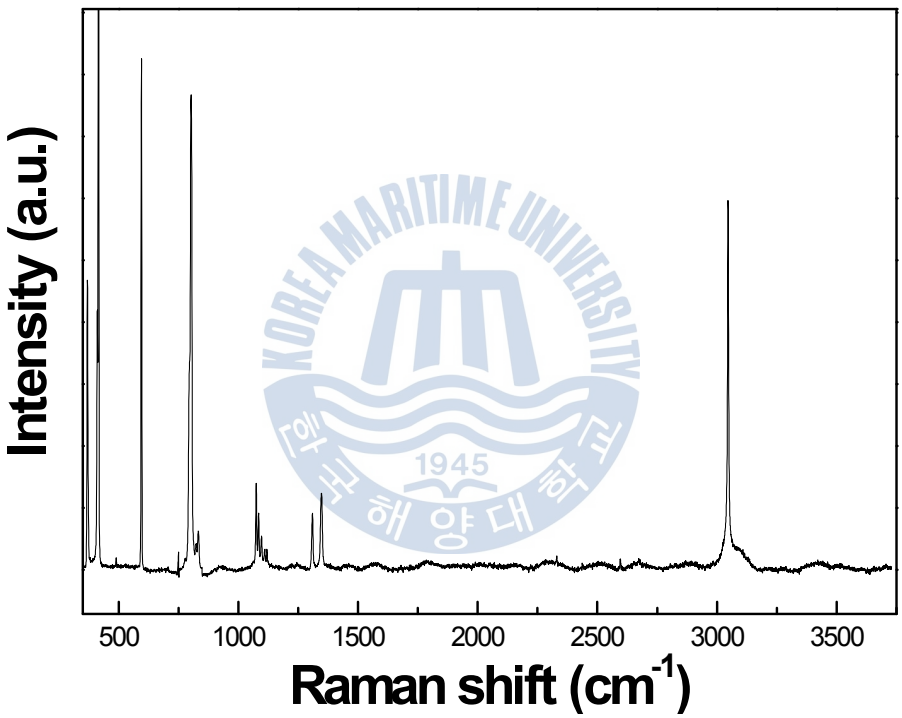

그림 3.13 고체 R22의 라만 스펙트라

Collection

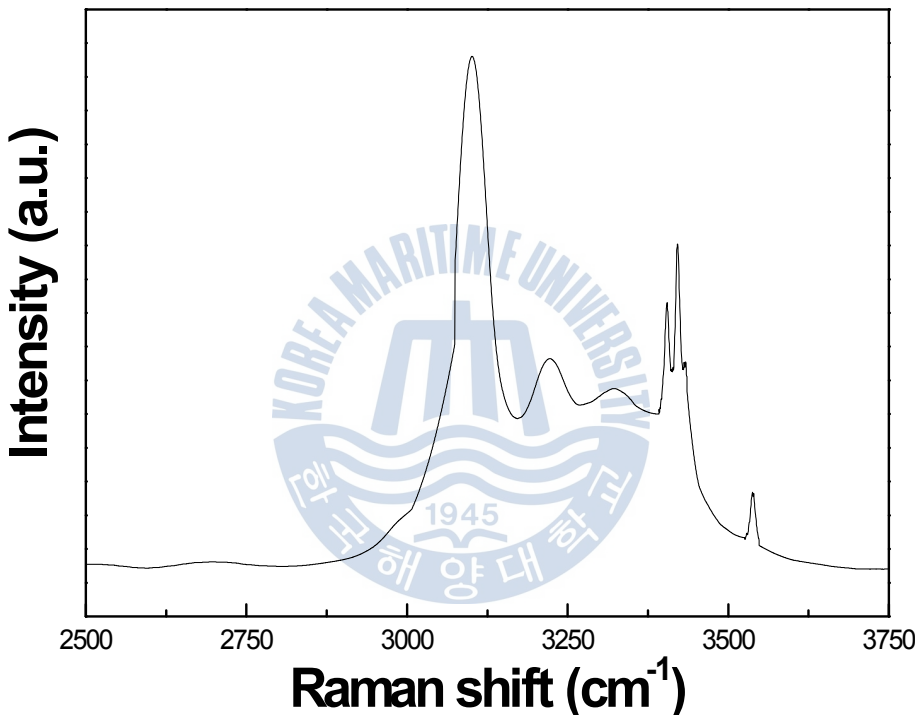

그림 3.14 NaCl을 첨가한 Ice의 라만 스펙트라

Collection

그림 3.14는 Nacl을 첨가하여 용해시킨 용액을 액체질소 분위기에서 냉각하여 생성시킨 Ice 파우더의 라만 피크를 나타낸다. 해당 실험으로 얻어진 라만 데이터는 암염의 라만 피크를 측정한 기존문헌(Davison et al., 1986)의 데이터와 비교하였다. 암염의 라만 피크와 달리 NaCl을 첨가한 Ice의 피크의 경우 참고문헌의 암염 데이터와 같이 NaCl의 명확한 피크를 구분 할 수는 없었지만 3404, 3421, 3433, 3537 cm^{-1}의 피크를 얻음으로써, 기존 문헌과 유사한 라만 데이터 결과를 확인하였다.

Collection

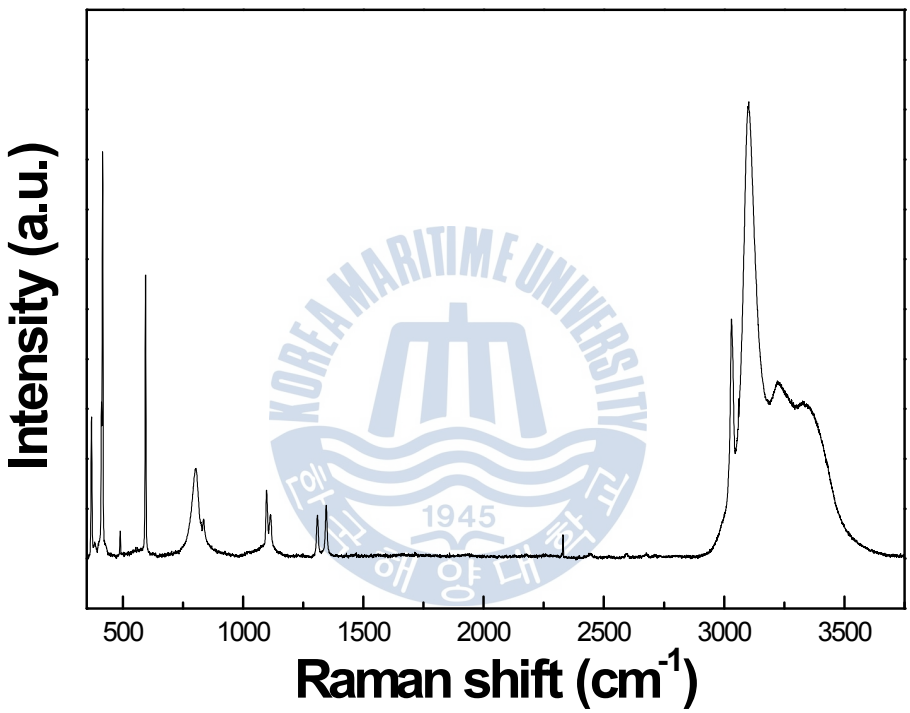

그림 3.15 R22 하이드레이트의 라만 스펙트라

Collection

그림 3.15은 R22 하이드레이트의 라만 피크를 나타낸 것이다. 1000cm^{-1} 이하의 영역대에서 나타나는 피크는 370, 411-416, 489, 594, 803-836 cm^{-1}로서 이는 기존 문헌과의 해상도 차이를 고려하면 R22 solid와 거의 유사한 결과값을 나타낸다. 다만 R22 solid에서 미약하게 포착되었던 489 cm^{-1}의 강도가 조금 강해졌음을 알 수 있다. 그리고 1000cm^{-1} 이후의 피크에서는 R22 solid와 구분되는 결과값을 얻을 수 있었다.

1000 cm^{-1} 이상의 경우 solid phase의 라만 영역대 1058~1093 cm^{-1}에서 산발적으로 나타나는 CF_2 sym. stretch의 피크 영역대와 1107~1309cm^{-1}에서 산발적으로 나타나는 CF_2 twist 영역대가 하이드레이트에서는 각각 1097, 1114 cm^{-1}의 피크로 단축되어 나타났으며, 3047cm^{-1}에서 나타났던 C-H stretch의 경우 3030 cm^{-1}로 쉬프트되었음을 확인하였다. 이 결과를 통하여 R22 하이드레이트가 생성되었을 때, R22 Solid와 가장 구분되어지는 라만 피크는 1) CF_2 sym. stretch와 CF_2 twist 영역대가 각각 1097, 1114cm의 피크로 단축되어 나타나는 특징과, 2) C-H stretch의 피크가 3047cm^{-1}에서 3030cm^{-1}의 피크로 쉬프트되는 특징으로 구분할 수 있음을 알 수 있다.

Collection

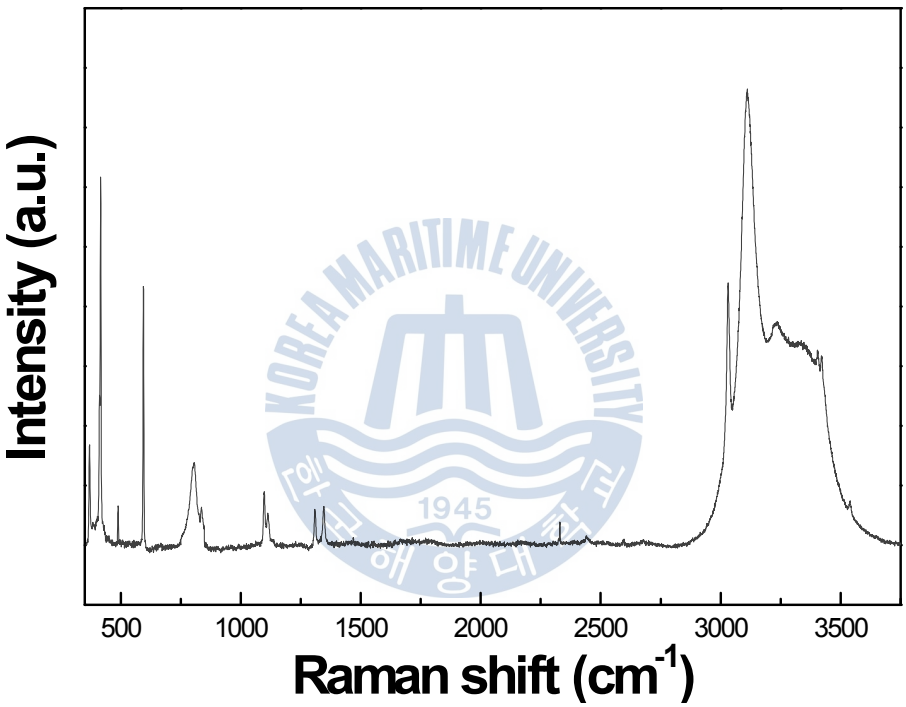

그림 3.16 NaCl 4wt%를 첨가한 R22 하이드레이트의 라만 스펙트라

Collection

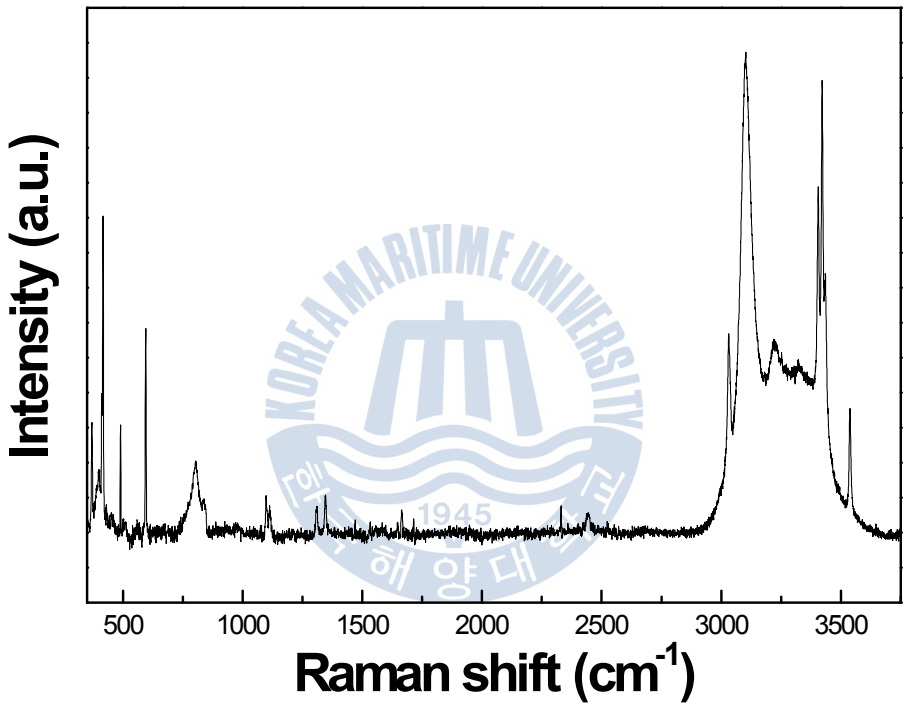

그림 3.17 NaCl 13wt%를 첨가한 R22 하이드레이트의 라만 스펙트라

Collection

그림 3.16, 3.17에서는 NaCl을 첨가한 R22 하이드레이트의 라만 스펙트라를 나타내며, NaCl이 포함되지 않았을 경우와 동일한 위치에서 나타난 결과와 NaCl이 포함된 R22 하이드레이트의 XRD 데이터를 종합하여 분석한 결과 NaCl이 첨가된 하이드레이트에서 구조적인 변이가 일어나지 않았음을 확인하였다.

또한, NaCl의 농도가 높아질수록 NaCl 피크의 강도가 상대적으로 더욱 강하게 나타났으며, R22 solid phase에서는 미약하게 나타났던 489cm^{-1} 피크의 경우 하이드레이트에서 더욱 크게 나타나며, NaCl의 농도가 증가함과 함께 더욱 강하게 나타남을 확인하였다.

Collection

4 장 결론

가스 하이드레이트 기술을 적용하는데 있어서 중요한 요소는 하이드레이트 생성이 시작되는 시간과 생성이 완료되는 시간을 최소화시키는 것과 생성되는 하이드레이트 및 첨가물의 유무에 따른 구조 변이를 연구하는 것이라 할 수 있다. 그러므로 본 연구에서는 염분이 포함되어 있지 않은 증류수와 NaCl, $MgCl_2$, $NiCl_2$ 가 각각 5, 10 wt%가 첨가된 수용액을 이용하여 하이드레이트 생성 시 압력 감소를 통해 시간에 따른 생성 양상을 확인하였고 X-ray diffraction (XRD) 및 Raman spectroscopy 분석을 통하여 구조분석을 실시하여 R22 하이드레이트와 염분이 첨가된 R22 하이드레이트의 구조 변이 및 라만 스펙트라의 변화를 확인하고자 하였다.

먼저, Hydrate formation Kinetics 측정에서 R22 hydrate의 경우 염분이 첨가되어 있지 않은 상태, 염분이 포함된 상태 모두 Induction time 없이 곧바로 생성이 시작되는 특성을 보여주며, 염분 종류에 따른 하이드레이트 생성 억제 효과는 $NiCl_2$ < NaCl < $MgCl_2$의 순으로 나타남을 알 수 있었다. Memory effect에 따른 하이드레이트 생성 양상 분석에서, 보통의 Memory effect의 경우 Induction time을 감소시키는 양상의 변화를 확인할 수 있으나, 이번 연구에서 Induction time은 동일하게 존재하지 않았고 시작과 동시에 생성이 시작되었으며, 추가적으로 하이드레이트 생성 속도가 종전보다 빨라졌음을 알 수 있었으며, 최종 가스 포집량 또한 memory effect를 적용하지 않았을 경우보다 증가하였다.

X-ray diffraction 분석 결과에서는 R22 하이드레이트가 생성하는 구조가 S-I임을 확인하였으며, 염분이 첨가되었을 때에도 구조의 변이는 일어나지 않음을 알 수 있었다.

Collection

R22 하이드레이트의 라만 피크 분석결과 1000cm^{-1} 이하의 영역대에서 나타나는 피크는 370, 411-416, 489, 594, 803-836 cm^{-1}로서 R22 solid와 거의 유사한 측정값을 나타냈다. 다만 R22 solid에서 미약하게 포착되었던 489 cm^{-1}의 강도가 조금 강해졌음을 알 수 있다. 그리고 1000cm^{-1} 이후의 피크에서는 R22 solid와 구분되는 결과값을 얻을 수 있었다.

1000 cm^{-1} 이상의 경우 solid phase의 라만 영역대 1058~1093 cm^{-1}에서 산발적으로 나타나는 CF_2 sym. stretch의 피크 영역대와 1107~1309cm^{-1}에서 산발적으로 나타나는 CF_2 twist 영역대가 하이드레이트에서는 각각 1097, 1114 cm^{-1}의 피크로 단축되어 나타났으며, 3047cm^{-1}에서 나타났던 C-H stretch의 경우 3030 cm^{-1}로 쉬프트되었음을 확인하였다. 이 결과를 통하여 R22 하이드레이트가 생성되었을 때, R22 Solid와 가장 구분되어지는 라만 피크는 1) CF_2 sym. stretch와 CF_2 twist 영역대가 각각 1097, 1114cm의 피크로 단축되어 나타나는 특징과, 2) C-H stretch의 피크가 3047cm^{-1}에서 3030cm^{-1}의 피크로 쉬프트되는 특징으로 구분할 수 있음을 알 수 있다. 또한, NaCl이 포함되지 않았을 경우와 동일한 위치에서 나타난 결과와 NaCl이 포함된 R22 하이드레이트의 XRD 데이터를 종합하여 분석한 결과 NaCl이 첨가된 하이드레이트에서 구조적인 변이가 일어나지 않았음을 확인하였다. 또한, NaCl의 농도가 높아질수록 NaCl 피크의 강도가 상대적으로 더욱 강하게 나타났으며, R22 solid phase에서는 미약하게 나타났던 489cm^{-1} 피크의 경우 하이드레이트에서 더욱 크게 나타나며, NaCl의 농도가 증가함과 함께 더욱 강하게 나타남을 확인하였다.

본 연구를 통하여 NaCl, $MgCl_2$, $NiCl_2$가 첨가된 시스템에서 R22 하이드레이트를 생성시켰을 때의 시간에 따른 생성 양상과 하이드레이트의 구조에 대한 데이터를 확인하였다. 이는 가스 하이드레이트의 생성 시간 및 구조 확인을 위한 유용한 데이터로 적용될 수 있을 것으로 판단된다. 또한, 기존에 수행되지 않았던 R22 하이드레이트의 라만 스펙트라를 분석함으로써, 분광학적인 연구 분야에서도 유용하게 활용될 수 있을 것으로 사료된다.

Collection

참고문헌

Chun, M. K. and Lee, H. 2000. Phase Equilibria of R22 ($CHClF_2$) Hydrate Systems in the Presence of NaCl, KCl, and $MgCl_2$. J. Chem. Eng. Data, 45, pp.1150-1153.

Davidson, D. W., Handa, Y. P., Ratcliffe, C. I., Ripmeester, J. A., Tse, J. S., Dahn, J. R., Lee. F., Calvert, L. D., 1986. Crystallographic Studies of Clathrate Hydrates. Part I. Mol. Cryst. Liq. Cryst., 141, pp.141-149.

Gudmundsson, J. S., Andersson, V., and Levik, O. I., 1997, "Gas sotorage and transport using hydrates", Offshore Mediterranean Conference.

Guo, T. M. and Qiu. J. H, 2002. Kinetics of methane hydrate formation in pure water and inhibitor containing systems, Chinese J. Chem. Eng., 10, pp.316-322.

Hammerschmidt, E. G., 1934. "Formation of gas hydrate in natural gas transmission lines". Int. Eng. Chem. Geol. Vol. 71. pp. 41-51

J. H. Lefebvre. and Anderson, A., 1992. Raman study of a phase transition in solid chlorodifluoromethane. J. Raman. Spec., 23, pp.243-247.

Jeffrey, G, A., 1984. Inclusion compound, Vol 1, Acad. Press., pp. 135.

Kang, S. P., & Lee, H., 2000. Recovery of CO_2 from flue gas using gas hydrate: Thermodynamic verification through phase equilibrium measurements. Eviron. Sci. Technol., 34, pp.4397-4400.

Lee, H., Lee, J. W., Kim, D. Y., Park, J. S., Seo, Y. T., Zeng, H., Moudrakovski, Igor. L., Christopher, I. R. & Ripmeester, J. A., 2005. Tuning clathrate hydrate for hydrogen storage. Nature, 434, pp.743-746.

Collection

Lee, Y. J., Kawamura, T., Yamamoto, Y., & Yoon, J. H., 2012. Phase Equilibrium Studies of Tetrahydrofuran (THF) + CH_4, THF + CO_2, CH_4 + CO_2 + CH_4 Hydrates. J. Chem. Eng. Data, 57, pp.3543-3548.

Magill, J. V., Cough, K. M., Murphy, W. F., 1986. The vibrational spectrum and normal coordinate analysis of chlorodifluoromethane, $CHClF_2$. Spectrochim Acta, Part A 42, pp705.

Mark, T. C. F. and McMullen, R. K., 1965, "Polyhedral clathrate hydrate X : Structure of the double hydrate of tetrahydrofuran and shydrogen sulfide", J. Chem. Phys., Vol. 43, pp.2725-2732.

McMullen, R. K. and Jeffry G. A., 1965, "Polyhedral clathrate hydrate XVI : The structure of ethylene oxide hydrate", J. Chem. Phys., Vol 43, pp. 2725-2732

Ripmeester, J. A., Tse, J. S., Ratcliffe, C. O., and Powell, B. M., 1987., "A new clathrate hydrate structure", Nature, Vol. 135, PP. 135-136.

Seo, Y. W., Tajima, H., Ymasaki, A., Takeya, S., Ebinuma, T. and Kiyono, F., 2004. A New Method for Separating HFC-134a from Gas Mixtures Using Clathrate Hydrate Formation. Environ. Sci. Technol., 38, pp.4635-4639.

Sloan, E. D., 1998, Clathrate hydrates of natural gases, Marcel Dekker, inc. New York.

Sloan, E. D., 2003. Fundamental principles and applications of natural gas hydrates. Nature, 426, pp.353-363.

Collection