



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](#)

공 학 석 사 학 위 논 문

식용 계면활성제 첨가에 따른 해수
중 HFC-134a 하이드레이트 형성에
관한 연구



2016년 2월

부 경 대 학 교 대 학 원

화 학 공 학 과

김 아 람

공 학 석 사 학 위 논 문

식용 계면활성제 첨가에 따른 해수
중 HFC-134a 하이드레이트 형성에
관한 연구

지도교수 임 준 혁

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함.

2016년 2월

부 경 대 학 교 대 학 원

화 학 공 학 과

김 아 람

김아람의 공학석사 학위논문을 인준함.

2016년 2월



주심 공학박사 원용선 (인)

위원 공학박사 임도진 (인)

위원 공학박사 임준혁 (인)

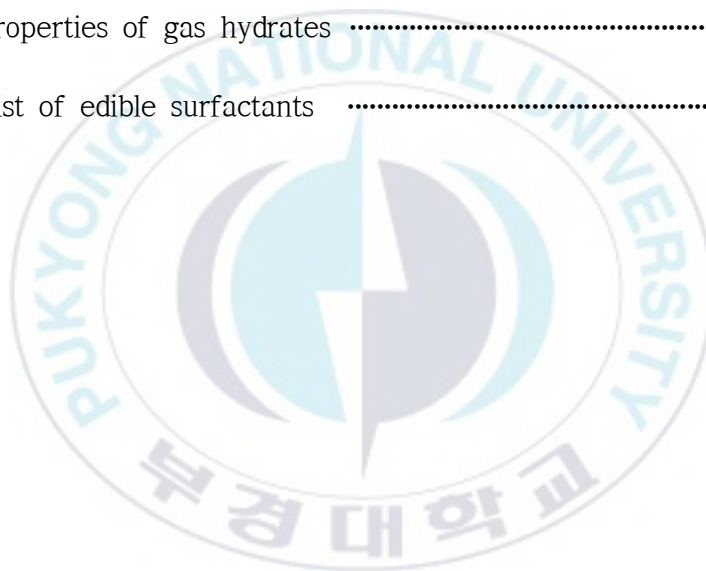
목 차

목차	i
List of Tables	iii
List of Figures	iv
Abstract	vi
I. 서론	1
II. 이론적 고찰	4
1. 해수담수화	4
1.1 해수담수화 기술	4
1.2 가스 하이드레이트를 이용한 해수담수화	7
2. 가스 하이드레이트	10
2.1 하이드레이트의 형성	11
2.2 하이드레이트의 구조	15
2.3 하이드레이트의 속도 결정	20
3. 촉진제와 저해제	21

III. 실험재료 및 방법	23
1. 실험재료	23
2. 실험 장치 및 방법	26
IV. 실험 결과 및 고찰	28
1. 가스 하이드레이트 형성 유도시간	28
2. 해수 농도에 따른 하이드레이트 형성	36
3. 계면활성제 종류에 따른 하이드레이트 형성	47
V. 결론	49
참고문헌	50

List of Tables

Table 1. Common desalination technologies	6
Table 2. Comparison of MSF, RO, and gas hydrate technology	8
Table 3. Solubility of significant components of natural gas in water at 20°C	12
Table 4. Properties of gas hydrates	18
Table 5. List of edible surfactants	25



List of Figures

Figure 1. Energy consumption for distillation, membrane and hydrate	9
Figure 2. Schematic model of hydrate cluster growth	14
Figure 3. Structure of gas hydrate	17
Figure 4. Hydrate guests versus hydrate cavity size range	19
Figure 5. Schematic diagram of experimental apparatus	27
Figure 6. Hydrate induction time with lecithin 200 ppm in seawater of 3.5% salinity	30
Figure 7. Haziness in the reactor wall with lecithin 200 ppm in seawater of 3.5% salinity	31
Figure 8. Hydrate induction time with carrageenan 200 ppm in seawater of 3.5% salinity	32
Figure 9. Haziness in the reactor wall with carrageenan 200 ppm in seawater of 3.5% salinity	33
Figure 10. Hydrate induction time with polysorbate80 200 ppm in seawater of 3.5% salinity	34
Figure 11. Haziness in the reactor wall with polysorbate80 200 ppm in seawater of 3.5% salinity	35
Figure 12. Hydrate induction time with lecithin in seawater of 3.0% salinity	37
Figure 13. Hydrate induction time with lecithin in seawater of 3.25% salinity	38

Figure 14. Hydrate induction time with lecithin in seawater of 3.5% salinity	39
Figure 15. Hydrate induction time with carrageenan in seawater of 3.0% salinity	40
Figure 16. Hydrate induction time with carrageenan in seawater of 3.25% salinity	41
Figure 17. Hydrate induction time with carrageenan in seawater of 3.5% salinity	42
Figure 18. Hydrate induction time with polysorbate80 in seawater of 3.0% salinity	43
Figure 19. Hydrate induction time with polysorbate80 in seawater of 3.25% salinity	44
Figure 20. Hydrate induction time with polysorbate80 in seawater of 3.5% salinity	45

Studies on the HFC-134a hydrate formation in seawater with addition of the edible surfactants

A Ram Kim

Department of Chemical Engineering, The Graduate School
Pukyong National University

Abstract

At the present, there are several primary methods used in seawater desalination; multi-stage distillation, reverse osmosis, etc. Those methods require a large amount of fuel and electric power, and thus a rather novel technology using gas hydrate formation has recently emerged as an alternative. With the advantages such as environment-friendliness and low operational cost, this technology is still struggling to solve several practical operational challenges. Among them, I was focused on the slow kinetics of gas hydrate formation, which would critically affect the throughput (productivity) of the whole process.

Gas hydrates are inclusion compounds with the cage structure formed by hydrogen bonding of water molecules at low temperature (but, above the normal freezing point of water) and high pressure. Objective gas can

be any of methane, ethane, propane, HFC, HCFC, etc. According to the size of objective gas combined with cage type of water molecules, there exist three different structures: so called, structure I (sl), structure II (sII), and the structure H (sH).

Returning back to the point, I was to improve the kinetics of gas hydrate formation by using promoters. Because this study has to be incorporated to the development of desalination process producing potable water, three kinds of edible surfactants were selected as promoters: lecithin from amphoteric surfactants, carrageenan and polysorbate80 from anionic surfactants. Non-edible cationic surfactants were excluded. Then, the kinetics of R-134a hydrate formation was checked out by varying the concentration of surfactants and the salinity of seawater. Surfactants were supposed to decrease the surface tension of water molecules on the interface of hydrate particles and liquid.

From the experimental results, it was clearly observed that the rate of R-134a hydrate formation increases with the addition of edible surfactants as expected. The effect as a promotor has an order: carrageenan = polysorbate80 > lecithin.

I. 서 론

현재 세계의 많은 국가들이 기후변화, 인구증가, 산업화와 농업활동 확장 등으로 인하여 물 부족과 관련된 문제들이 나타나고 있다. 하지만 지구의 물 중 약 97%가 바닷물이며 나머지 중 2%는 만년설과 빙하로 잠겨있어 우리가 사용할 수 있는 물은 지구 전체 물의 0.5%이하로 예상하고 있다[1].

전체 인구의 40% 정도가 물 부족 문제에 직면하고 있다. 물은 대부분의 산업에 쓰이고 인간에게 큰 영향을 미친다. 가뭄이나 기근, 산업 및 인간의 건강과 위생 등의 문제를 가지며 이로 인해 담수 비용 또한 증가한다. 이러한 문제들로 인해 물을 재이용하거나 담수화를 하는 등의 해결책들이 제시되고 있다[34, 35].

많은 연구자들은 물 부족 문제를 해결하기 위해서 97%의 바닷물에서 수자원을 확보하기 위해서 탈염 기술개발에 초점을 맞추어 연구를 하고 있다. 기존의 탈염기술은 증류와 멤브레인 방법을 포함한 다단증발(MSF; Multi-stage flash), 막증류(MD; Membrane distillation), 역삼투(RO; Reverse osmosis), 역회전삼투(FO; Foward osmosis), 및 전기투석 등 다양한 탈염방법이 있다. 현재는 이 중에서 역삼투를 기반으로 한 다단증류법을 운영하는 공정을 많이 사용하고 있다.

Kavvadias와 Khamis는 에너지 소비와 공정을 운영하는데 드는 비용이 해수담수화 공정에서 중요한 요소라고 생각했다. 예를 들어, 현재 많이 사용되고 있는 해수 역삼투 공정(SWRO)에서 필요한 에너지는 고성능 멤브레인, 펌프, 에너지 회수장치의 설계에 따라 달라진다. 하지만 해수 역삼투 공정은 완전히 발달한 공정이기 때문에 개선사항이 매우 제한되어

있다. 따라서 막 공정을 해수담수화 공정의 전개부에 제한하고 최소한의 에너지 소비와 최대한의 담수 회수를 할 수 있는 기술을 개발할 필요가 있다. 이러한 이유로 많은 연구자들은 하이드레이트(hydrate) 기반의 담수화(HBD) 공정이라는 새로운 방법에 초점을 맞추고 있다[2].

탄화수소의 하이드레이트는 19세기말과 20세기 초에 Villard와 de Forcrand가 발견하였다. Villard는 메탄, 에탄, 프로판 하이드레이트의 존재를 연구하였고, de Forcrand는 대기압에서 천연가스 종류를 포함한 다른 물질들의 평형 온도를 측정하였다. 이 연구들은 하이드레이트 결정 구조에서 객체분자 당 물 분자 수를 측정할 때 중요하게 사용되었다[11].

가스 하이드레이트란 하이드레이트 형성에 사용된 객체 가스에 따라 특정 온도 및 압력에서 물과 많은 가스 분자 사이의 수소 결합에 의해 형성된 비화학량적인 결정 화합물로 분자 사이의 격자 비 결합을 통해 열역학적으로 안정화되면서 형성된다[4].

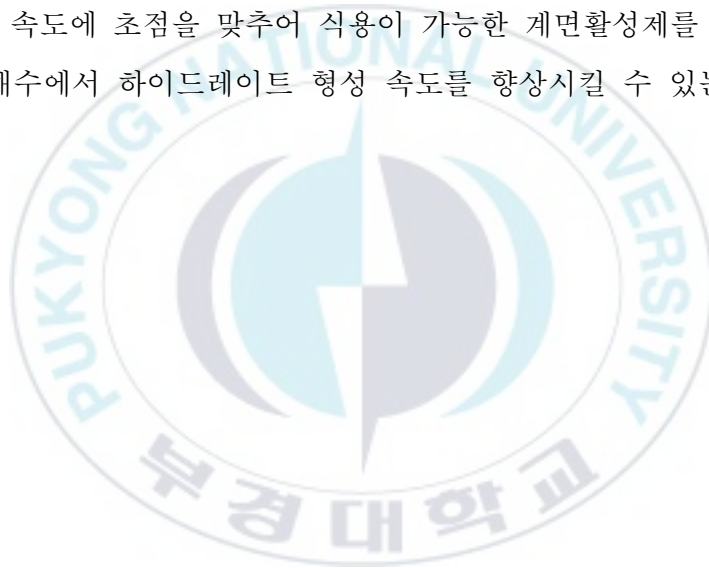
가스 하이드레이트는 요즘 새로운 천연 에너지 자원뿐만 아니라 천연가스 저장 및 운송 수단으로도 각광받고 있다. Gudmundsson[37]의 연구에서 하이드레이트는 -15°C , 대기압하에서 거의 모든 가스를 유지하면서 저장될 수 있음을 보여준다. 이들의 연구는 중부 유럽의 북부 바다에 있는 액화 천연가스에 비해 하이드레이트 형성을 이용한 천연가스의 수송이 24%의 상당한 비용 절감을 가져옴을 보여준다.

하이드레이트는 여러 가지 장점을 가지고 있다. 첫 번째로 하이드레이트 공정을 운영할 때 운전조건 향상을 위해서 매우 적은 양의 촉진제를 사용하는 것 이외에는 오직 물만 사용하여 공정을 운영할 수 있기 때문에 매우 환경 친화적이다. 두 번째로는 감압이나 최소한의 열자극을 주어 기체를 분자 상태로 저장할 수 있다. 그리고 약간의 촉진제를 넣어 적당한 온도와 압력에서 저장할 수 있고, 상대적으로 높은 단위부피 당 질량의 기

체를 얻을 수 있다. 마지막으로 하이드레이트는 폭발성을 가지지 않는다. 이러한 장점에도 불구하고 느린 하이드레이트 형성 속도와 공정 확장의 어려움 등의 단점으로 산업 공정을 운영하는데 어려움이 있다[12].

하이드레이트 산업 분야는 가스하이드레이트의 느린 형성 속도와 하이드레이트 내에서 반응하지 않는 격자간의 물, 공정 규모 확대에 따른 경제성 등의 몇몇 문제들이 생겼다[5, 6].

따라서 본 연구는 가스 하이드레이트를 이용한 해수담수화 기술 개발을 위한 기초 연구로서, 하이드레이트의 문제점 중에서 가스 하이드레이트의 느린 형성 속도에 초점을 맞추어 식용이 가능한 계면활성제를 첨가함으로써 인공 해수에서 하이드레이트 형성 속도를 향상시킬 수 있는지 연구해 보았다.



II. 이론적 고찰

1. 해수담수화

1.1 해수담수화 기술

요즘 몇몇 국가들은 부족한 물을 구하기 위해서 해수를 탈염하여 담수를 만드는 기술 개발에 의존하고 있다. 특히, 사우디아라비아, 아랍에미리트, 쿠웨이트 등의 식수가 부족한 중동 국가에서 해수담수화 기술은 아주 중요한 자원이다, 해수담수화는 전체적으로 전 세계의 약 75만명 이상이 해수 또는 염수를 탈염하여 담수를 얻는 것으로 추정하고 있다. 이러한 기술을 사용하는 세계 주요 국가들은 사우디아라비아(17.4%), 미국(16.2%), 아랍에미리트(14.7%), 스페인(6.4%), 쿠웨이트(5.8%) 등이 있다[1].

해수담수화는 열을 이용한 공정과 막을 이용한 공정 두 가지로 나눌 수 있다. 열을 이용한 담수 공정은 수 백년 전부터 사용하고 있었지만 대규모의 식수를 얻기 위한 증류공정은 1950년대부터 시작되었다. 중동국가에서는 다단 증류를 사용하여 열을 이용한 담수화를 실행하였다. 현재 중동 국가들은 주로 다단 증류 기술을 사용하여 세계의 해수담수화 용량의 50%를 보유하고 있다. 열을 이용한 해수담수화는 중동에서 선택되어 주요 기술을 유지하고 있지만, 막을 이용한 해수담수화 공정이 1960년대 이후 개발이 시작되어 지금은 열을 이용한 공정보다 더 많은 주목을 받고 있다. 2001년부터 중동 이외의 국가들에서는 새로운 역삼투를 이용한 해수담수화가 꾸준히 사용되고 있고, 2003년에는 역삼투를 이용한 해수담

수화의 담수 생산 능력이 전체의 75%를 차지하였다. 중동 국가들은 쉽게 접근 할 수 있는 화석 연료 자원과 국가 급수 수질의 악화로 인해 계속 열을 이용한 해수담수화를 사용하고 있다. 또한 페르시아만과 오만 만과 같은 수역은 매우 높은 염도와 온도로 인하여 역삼투 막을 사용할 때 막의 오염 가능성이 높아지고 막에 문제가 발생할 수 있기 때문이다[7].

막을 이용한 해수 담수화 방법인 역삼투법은 현재 해수담수화에 이용되는 방법 중 생산 비용 및 에너지 비용의 관점에서 가장 효율적인 탈염공정이다. 역삼투막 공정은 모든 소금물에서는 삼투압이 발생한다는 사실을 기반으로 하여 설계되었으며 그 압력의 크기는 염의 농도에 비례한다. 반투막이 두 개의 서로 다른 농도의 용액과 삼투압 사이에 배치될 때, 삼투압의 차이는 농도의 차이에 따라 막을 통한 용매의 흐름으로 나타나게 된다. 역삼투 공정에서, 용매의 흐름 방향은 고농도의 용액에 삼투압의 차이보다 더 높은 외부 압력을 가하여 그 흐름이 반대로 형성되면서 해수에서 염을 분리시킨다. 따라서 역삼투 공정에서는 가열을 하거나 상을 분리할 필요 없이 순수한 물을 얻을 수 있다.

이외에도 Table 1과 같이 여러 가지 해수 담수화 기술의 특징을 알 수 있다[8].

Table 1. Common desalination technologies [8]

Desalination methods	Characteristics
Reverse osmosis (RO)	Membrane processes, the most common system in use. A semi-penetrable membrane separates two solutions of different concentrations.
Electrodialysis (ED/EDR)	Membrane processes. A bundle of membrane is placed between two electrodes and an electric field is induced. It is mostly suitable for brackish water and for the remediation of polluted wells.
Multi stage flash (MSF)	Evaporation processes, in combination with power stations. The system includes a series of compartments. The flow of hot water into a compartment in which there is low pressure results in the evaporation of part of the water
Multi effect distillation (MED)	Evaporation process, based on the cycle of latent heat when generating steam, usually used in combination with power stations.
Vapor compression distillation	Evaporation processes based on the principle of a heat pump. Repeat cycle of condensation and evaporation

1.2 가스 하이드레이트를 이용한 해수담수화

기술로서의 가스 하이드레이트는 가스 분리, 기체 저장 및 수송, 냉동 및 염수의 탈염 등 다양한 기술 분야에서 응용하고 있다. 담수화를 위한 기술로의 하이드레이트는 1940년대에 제안되었고, 1970년대에 탈염공정의 개발로 인해 관심을 얻었다.

1970년대 초반의 일부 연구자들은 하이드레이트 기술을 사용하여 반응 속도와 무기물의 분리를 연구하기 시작하였다. 이 연구는 하이드레이트 기술을 해수담수화에 사용하기 위해서 파일럿 규모의 공장 개발로 이어졌다. 해수에 녹아있는 NaCl은 하이드레이트를 형성을 억제하는 효과를 가지고 있다. 하지만 하이드레이트가 형성이 되면 그 안의 염은 없어져 이 염을 물로부터 분리하는데 하이드레이트를 이용할 수 있다.

하이드레이트를 기반으로 한 해수담수화 기술 개발은 1940년대에 시작되었지만 하이드레이트 공정의 관심과 중요성은 최근에 얻기 시작하였기 때문에 이와 관련된 자료는 다른 기술에 비해 많지 않다.

Table 2에서 현재 가장 많이 쓰이는 다단증류법과 역삼투법의 조건과 하이드레이트법을 비교해 보았다. 다단증류법의 경우 작동 온도의 범위는 하이드레이트 기술과 역삼투법과 비교할 때 매우 높은 것을 알 수 있다. 동시에 다단증류법의 압력은 1bar 아래이지만 다른 두 가지는 비교적 높게 나타났다. 그리고 하이드레이트법에 대한 설비 투자는 높지만 다단증류법과 역삼투법에 비해 낮은 운영 비용을 가진다. 톤당 총 생산 비용 또한 하이드레이트법에서 가장 낮게 나타났다[9].

Table 2. Comparison of MSF, RO, and gas hydrate technology [9]

	MSF	RO	Gas hydrate
Physio-chemical principal	Flash evaporation	Solute diffusion	Phase change process
Temperature (°C)	90-120	20-35	Vicinity of 0
Pressure (Bar)	below 1	55-70	4.5-6.5 (Propane hydrate)
Capacity (ton/day)	1000	1000	1000
Capital Investment (M\$)	2.93	2.3	5.46
Operating cost (\$/ton)	2	3.23	1.2
Total Product Cost (\$/ton)	3.26	4.47	2.76
Maintenance	Corrosion issue	Membrane replacement	No maintenance

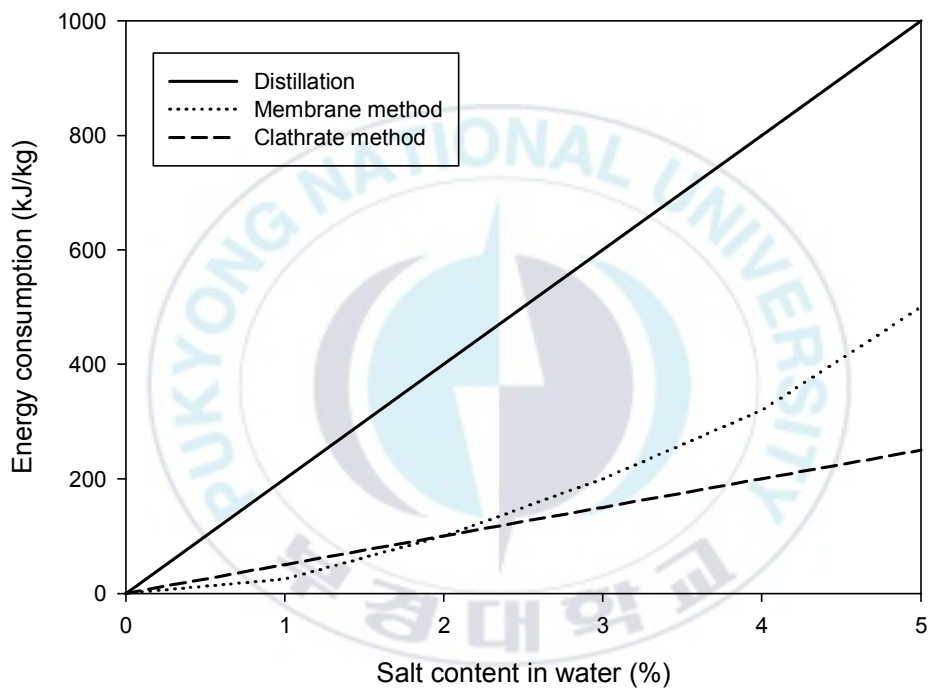


Figure 1. Energy consumption for distillation, membrane and hydrate [9]

Figure 1은 물 안의 염 함량에 대한 에너지 소비를 보여준다. 이 그래프에서 하이드레이트 방법을 이용한 해수 담수화 방법이 좀 더 경제적인 것을 알 수 있다. 이 그래프에서 세가지 해수담수화를 비교해 보면 하이드레이트법의 경우 투자가 더 많이 이루어지지만 운영 비용은 더 적은 것을 알 수 있다. 그리고 하이드레이트 기술의 작동 비용은 무독성의 촉진제(promoter)를 사용함으로써 더 감소 될 수 있다. 하이드레이트 기술을 사용한 총 비용은 다른 기술에 비해 경쟁력이 있기 때문에 하이드레이트 기술은 가까운 미래에 일정 기간 동안 이 공정에 대한 자본 투자 해수담수화 공정에서 중요성을 얻을 것으로 기대된다[9].

2. 가스 하이드레이트

고압에서 가스 혼합물이 수증기를 함유하고 있을 때, 외관상으로 눈이나 얼음과 같은 고체 결정이 혼합되는 것을 볼 수 있다. 이는 작은 탄화수소 분자나 비 탄소화합물의 존재하에서 물분자가 객체 화합물에 포접(inclusion)되어 케이지(cage) 구조를 형성하여 생긴 것이다. 이것을 가스 하이드레이트라고 하며 포접화합물의 종류에 속한다[10].

하이드레이트는 19세기 초 Humphry Davy경이 염소 하이드레이트 형성을 처음 발견하였다. 그는 물의 어는점보다 위의 온도에서 얼음과 같은 고체가 형성되는 것을 발견하고 연구를 시작하였다. 1823년에 그는 염소 하이드레이트의 조성을 관찰하고 기록했으며 이것이 하이드레이트의 첫 번째 정량적인 연구이다. 19세기의 연구들은 하이드레이트 형성을 위한 조건과 종류를 찾는 연구에 집중하였지만 20세기까지 하이드레이트의 산업적 중요성은 증명되지 않았다[11].

2.1 하이드레이트의 형성

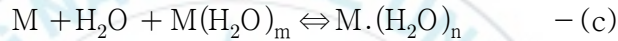
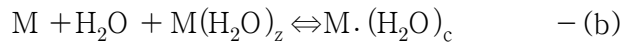
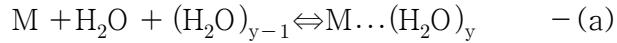
하이드레이트는 수소결합에 의하여 형성되며 적당한 크기의 분자 존재 하에서 특정한 조건의 압력과 온도에서 물의 삼중점보다 위에서 하이드레이트 결정이 형성된다. 가스 하이드레이트는 순수한 가스 또는 가스 혼합물을 객체분자로 하여 형성할 수 있지만, 아세톤(acetone)이나 1,4-다이옥신(1,4-dioxin)과 같은 화합물 또한 하이드레이트 격자에 포접된다. 이 화합물들은 하이드레이트 형성 온도를 증가시키거나 하이드레이트 형성 압력을 감소시킴으로써 하이드레이트 형성을 촉진하는 효과가 있다 [10].

Maini와 Bishnoi[38]는 수로에서 하이드레이트 형성 거동을 조사하였다. 천연가스 하이드레이트가 형성될 때 기포의 전체 면에 형성된 거품에서 하이드레이트 결정의 얇은 막을 관찰하였다. 이 발견으로 기체-물 계면에서 하이드레이트 형성이 발생하는 것을 알 수 있었다. 이 현상은 Makogan[39]가 하이드레이트 형성이 계면 현상이라고 말한 Makogan의 주장과 일치한다. 계면에서의 하이드레이트가 형성되는 이유는 하이드레이트가 형성될 때 하이드레이트 형성의 시작하고 유지하기 위해서 높은 농도의 물과 기체가 필요하기 때문이다. 하이드레이트가 형성되기 위해서는 높은 농도의 기체가 필요하지만 Table 3에서처럼 물에 대한 기체의 용해도가 작기 때문에 물 속에서 하이드레이트가 형성되는 것이 어렵다. 따라서 기체-물 계면에서 높은 농도의 기체와 물이 만나 하이드레이트를 형성하게 된다.

Table 3. Solubility of significant components of natural gas in water at 20°C [20]

Gas	Solubility($g_{\text{gas}}/kg_{\text{water}}$)
CH ₄	0.024
C ₂ H ₆	0.060
CO ₂	1.600
H ₂ S	3.700
N ₂	0.018

가스 하이드레이트의 형성 과정은 Figure2와 같이 기체-물 계면에서 결정화되어 점점 커지게 된다. 그리고 이 결정들이 핵을 형성하고 이 주위로 결정들이 생기면서 점점 커지게 된다. 물에서의 가스 하이드레이트의 결정화 형성은 다음과 같은 식으로 나타낼 수 있다.



가스하이드레이트의 형성은 위의 식 (a)에서처럼 초기 결정 과정이 나타난다. 그리고 식 (b)에서는 핵 주변에 하이드레이트가 성장하는 것을 보여주며 식 (c)를 통하여 안정적인 핵 주변의 하이드레이트 결정의 성장을 알 수 있다.

식 (a)에서 초기 결정화는 $(H_2O)_{y-1}$ 가 모체가 되어 시작된다, 이때 y는 2이거나 기체 분자 M과 접촉하는 단량체 일수도 있다. 모체 결정의 형성은 물 분자의 수소 결합에 의해 생성되며 낮은 분자량의 분자를 수용할 수 있는 캐비티(cavity)와 특정한 뼈대 구조를 형성할 수 있다. 이 뼈대를 축으로 물 분자들이 수소 결합을 더해가면서 하이드레이트가 점점 커지게 되고 안정한 핵을 형성하게 된다. 하이드레이트가 안정한 핵이 되면 식 (c)에 주어진 모체 결정에서 물 단량체와 기체분자가 더해지면서 점점 큰 하이드레이트를 형성한다[13].

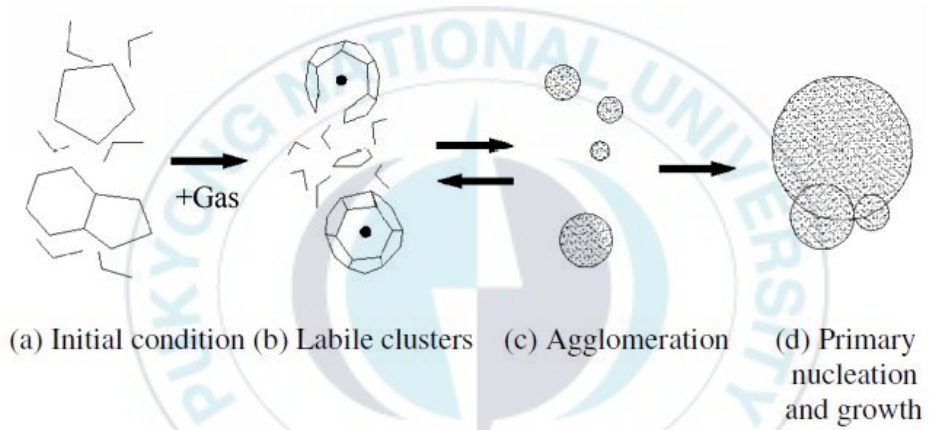


Figure 2. Schematic model of hydrate cluster growth [33]

2.2 하이드레이트의 구조

가스 하이드레이트의 구조는 1954년 하이드레이트의 X-ray 결정학 연구를 하던 연구자들이 구조I, 구조II의 두 가지 하이드레이트 구조가 있다는 것을 발견하였다. 이때 결정구조의 최소 단위를 ‘단위 셀’ 이라고 명명했다. 구조I의 단위 셀은 46개의 물분자와 2개의 작은 캐비티(cavity), 6개의 큰 캐비티를 포함한 분자로 구성되어있다. 작은 캐비티의 크기는 $5.2 \text{ \AA}$, 큰 캐비티의 크기는 $5.9 \text{ \AA}$ 이다. 구조 II의 큰 캐비티는 평균 $6.6 \text{ \AA}$ 직경을 갖는다는 것을 밝혔다. 천연가스 하이드레이트의 구조적인 세부사항은 이 후로 더 많은 것이 밝혀졌다 [14].

현재 알려진 가스 하이드레이트의 구조는 각각 구조I(sI), 구조II(sII), 구조H(sH)의 세가지이다. 이들은 5각형의 십이면체를 가지며 이 세가지 구조는 5^{12} 가지의 층을 기반으로 가지기 때문에 다른 구조로 존재할 가능성도 있다[15].

구조 I의 하이드레이트는 $0.4\text{nm} \sim 0.55\text{nm}$ 크기의 메탄과 이산화탄소 같은 작은 천연가스의 분자로 형성된다. 구조II는 비교적 큰 $0.6\text{nm} \sim 0.7\text{nm}$ 사이의 프로판이나 인간에 의해 만들어진 기체들로 형성되며 구조 H는 $0.8\text{nm} \sim 0.9\text{nm}$ 사이의 혼합가스의 큰 분자이거나 메틸 사이클로헥산, 메탄과 같은 작은 분자 등 어떠한 가스와의도 만들어 질 수 있다. 산소, 질소, 아르곤과 같은 직경이 0.4nm 보다 작은 기체들은 구조 II와 같은 하이드레이트로 만들어진다.

일반적으로 하이드레이트의 캐비티는 수소결합을 통해 만들어지기 때문에 이 구조가 만들어지면서 수소결합의 변형과 파손이 되는 것을 방지하기 위해서 캐비티 내부의 공간을 채워야 한다. 하지만 5^{12} 의 기본 구조는 수소결합의 변형이나 파손없이 공간을 채울 수 없기 때문에 이 사이의 간

극은 육각형 면으로 변형되어 이루어진다. 따라서 구조 I의 하이드레이트는 두 개의 5^{12} 과 여섯 개의 $5^{12}6^2$, 구조 II는 16개의 5^{12} 과 8개의 $5^{12}6^4$, 구조 H는 3개의 5^{12} , 2개의 $4^35^66^3$ 과 한 개의 $5^{12}6^8$ 을 가진다[16].

일반적으로 이 세가지 구조에서 객체분자는 하나씩 존재하지만 매우 높은 압력과 같은 비정상적인 상황에서는 수소 또는 비활성 기체 등과 같은 작은 객체 가스는 여러 케이지에 존재할 수 있다[17].



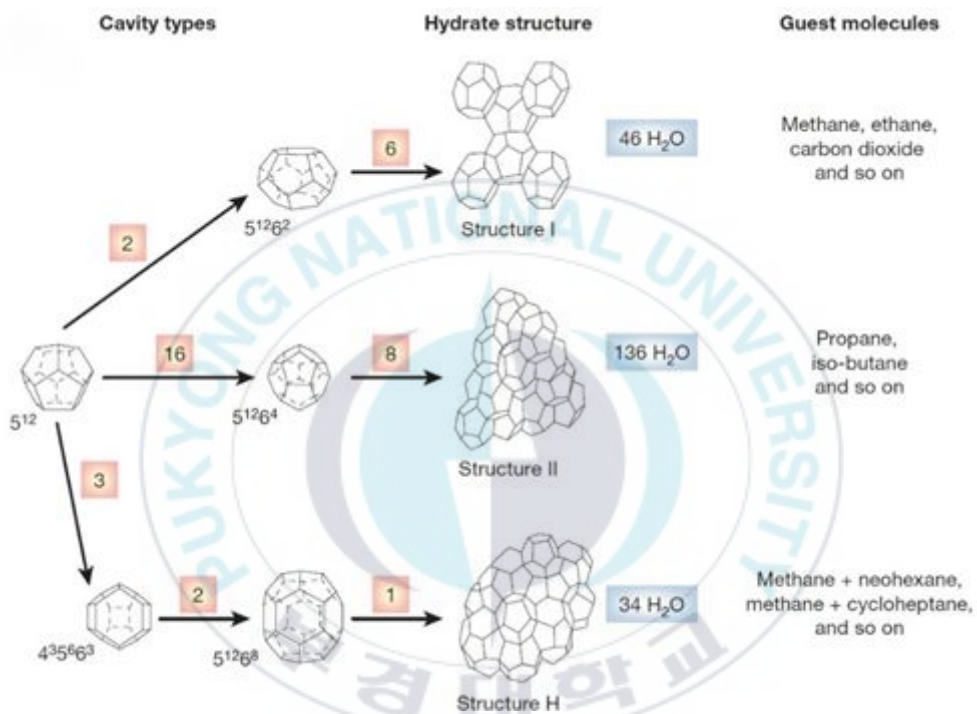


Figure 3. Structure of gas hydrate [17]

Table 4. Properties of gas hydrate [17]

Hydrate crystal structure	I		II		III		
Cavity	Small	Large	Small	Large	Small	Medium	Large
Description	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 per unit cell	2	6	16	8	3	2	1
Average cavity radius (Å)	3.95	4.33	3.91	4.73	3.91	4.06	5.71
Coordination number	20	24	20	28	20	20	36
Number of waters per unit cell	46		136		34		

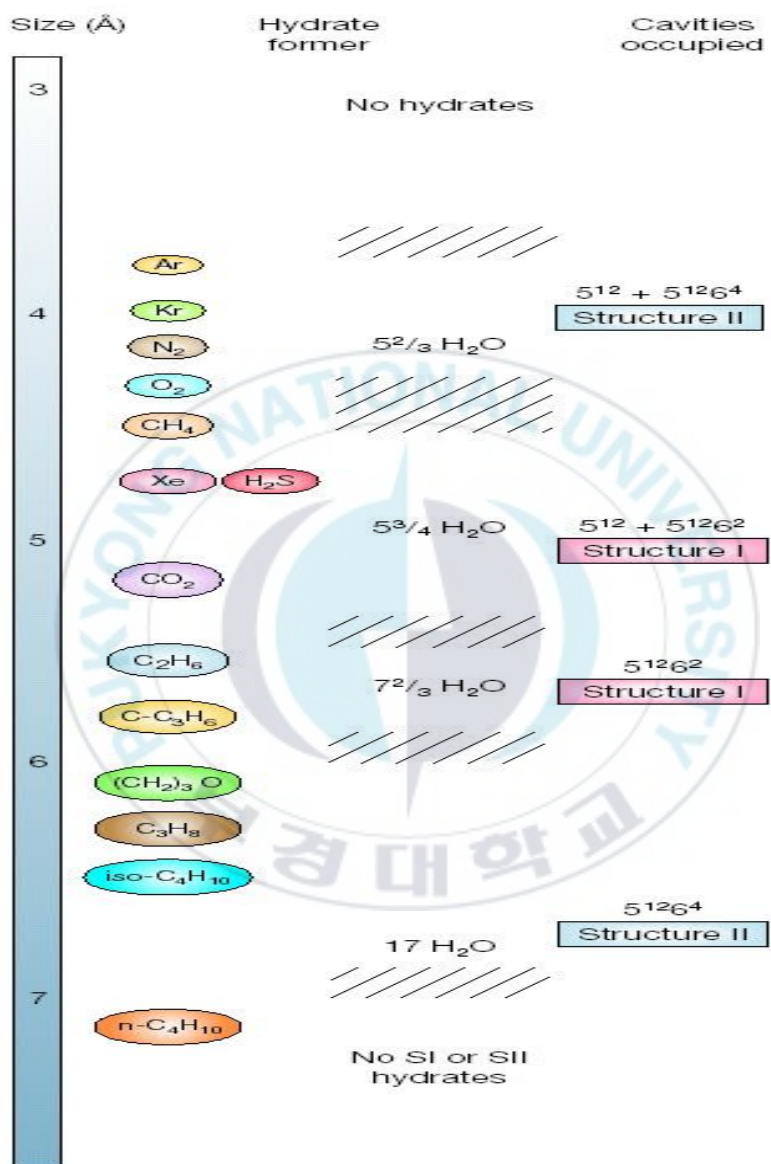


Figure 4. Hydrate guests versus hydrate cavity size range[17]

2.3 하이드레이트 속도 결정

하이드레이트와 관련된 많은 연구들이 하이드레이트의 느린 형성속도를 해결하기 위해서 하이드레이트의 핵과 하이드레이트 형성 유도 기간에 초점을 맞추어 연구하고 있다. 하이드레이트 형성 유도시간은 해당하는 용액의 압력과 온도 조건에서 하이드레이트 형성 실험 시작 시간부터 하이드레이트 형성이 된 시간까지로 정의된다. 그리고 이 시간은 하이드레이트가 자발적으로 하이드레이트 핵을 형성하는데 필요한 시간으로 가정한다. 특히 하이드레이트 핵의 유도시간은 하이드레이트 속도형성을 측정할 때 촉진제와 억제제의 효과를 평가하는데 중요한 특성으로 쓰인다. 하이드레이트 핵의 촉진제와 결정화 유도시간은 아직 많은 연구가 이루어지고 있다[18, 19].

하이드레이트의 형성 속도를 측정할 때 주목할만한 또 다른 매개변수는 과냉온도 (ΔT)이다. 과냉온도(ΔT)는 주어진 압력에서 하이드레이트의 평형온도와 동작온도 사이의 차이로 정의되며 다음과 같은 식으로 나타낼 수 있다.

$$\Delta T = T_{eq} - T_{exp} \quad \text{and} \quad (T_{eq} > T_{exp})$$

이때 T_{eq} 는 하이드레이트 평형온도를 나타내고, T_{exp} 는 동작온도를 나타낸다. 이 매개변수는 하이드레이트가 형성에 영향을 주는 중요한 요소이다. 과냉온도가 더 높은 값을 가질수록 하이드레이트 유도시간이 더 적게 걸릴 것으로 예상하고 있기 때문이다. 하지만 하이드레이트 유도시간은 확실적인 현상이기 때문에 교반장치와 용기의 부피와 같이 사용된 장비에 따라 차이가 있을 수 있다는 점을 유의해야 한다. 따라서 실험결과의 예

측과 실험의 재현성은 하이드레이트 형성 속도를 측정 하는데 제한이 될 수 있다[20].

3. 촉진제와 저해제

천연 가스 하이드레이트의 느린 형성 속도가 천연 가스 저장 및 수송 등 가스 하이드레이트가 산업에 응용되는 것을 방해하는 중요한 문제로 간주되었다. 몇몇 연구에서는 특정 계면활성제를 촉진제로 사용하여 하이드레이트 성장을 가속화 하는 연구를 하는 것으로 나타났다[21]. 예를 들어, Karaaslan[22]의 연구에서는 하이드레이트 구조I, 구조II에 따라서 alkyl benzene sulfonic acid(LABS)을 첨가하여 하이드레이트 형성 시간을 비교하였다. 이 연구의 결과로 LABS 화합물의 두 유형의 생성 속도는 증가하지만 이 화합물은 구조I에 미치는 영향이 좀더 의미가 있는 것을 발견할 수 있었다[22]. 그리고 Sun[23]의 연구에서는 첨가물의 이온성에 따른 속도 변화를 알아보았다. 이 연구에서는 음이온성 계면 활성제가 비이온성 계면활성제보다 더 효과가 좋은 것으로 보고되었다[23]. 또 다른 연구에서는 널리 이용되고 있는 음이온성 계면 활성제인 sodium dodecyl sulfate(SDS)가 매우 낮은 첨가량에 비해 탄화수소 하이드레이트 형성에 대한 효과가 좋은 것으로 알려졌다. 하지만 임의의 다른 첨가제를 사용하지 않고 동일한 계면활성제를 사용하였을 때 이산화탄소 하이드레이트 형성을 촉진하는 효과는 나타나지 않았다고 보고되었다. 또 다른 연구자들은 SDS 하나만으로는 아무런 효과가 없다고 주장했다[24].

하이드레이트를 산업에 이용하기 위해서 하이드레이트의 형성을 촉진하는 촉진제도 필요하지만 하이드레이트가 배관 막힘의 주범으로 간주 되어

하이드레이트 형성을 억제하기 위한 억제제 개발에도 연구가 진행되고 있다. 이 연구들에서는 메탄올, 글리콜과 같은 물질이 열역학적 억제제로 하이드레이트의 평형 조건을 이동하여 공정을 운영에 하이드레이트가 생성되는 것을 억제하였다. 이 후 일부 중합체들이 열역학적 억제제와 관련된 물질 보다 훨씬 더 적은 양으로 결정 성장이나 핵 생성을 지연 할 수 있는 것을 발견하였다[25].



Ⅲ. 실험재료 및 방법

1. 실험재료

하이드레이트 공정을 해수담수화에 적용하기 위해서 중간 과정에 사용되는 물질로 인체에 영향을 주는 것을 배제되어야 함을 고려하여 식용 계면활성제를 사용하였다. 식약처에서 지정 고시한 29종의 식용 계면활성제 중에서 하이드레이트 생성 속도를 향상시키는데 적합한 물질을 찾기 위해서 음이온성, 양쪽성, 비이온성 계면활성제를 하나씩 선택하여 하이드레이트 생성 실험을 하였다.

양쪽성 계면활성제로는 난황, 콩기름, 간, 뇌 등에 다량 존재하는 복합지질인 레시틴(lecithin)을 사용하였다. 레시틴은 친유성이 강한 지방산기와 친수성이 강한 인산, 콜린 부분을 가지고 있다. 현재 알려진 부작용은 없으며 레시틴을 원료로 수행한 인체 적용시험 결과에도 부작용이 관찰되지 않았다.

음이온성 계면활성제로는 홍조류 식물에서 추출한 물질로서 galactose와 anhydro galactose를 주성분으로 하는 복합 다당류인 카라기난(carrageenan)을 사용하였다. 카라기난은 홍조류의 채취 원료에 따라서 3가지로 분류된다. 첫 번째로 카파 카라기난은 칼륨 이온과 가장 강하게 겔화가 되며 카제인과 반응성이 크고 온도변화에 따른 점도 변화가 크다. 두 번째로 람다 카라기난은 칼슘이온이나 칼슘이온에 의해 겔화하는 특성이 없고 다른 카라기난에 비해 황산염이 있어 분자량이 크다. 그리고 냉수에도 용해가 가능하다. 세 번째로 아이오타 카라기난은 칼슘과 가장 강하게 겔화한다. 이 중에서 카파 카라기난을 사용하여 하이드레이트 생성

속도 실험을 하였다.

비이온성 계면활성제로는 폴리소르베이트80(polysorbate80)을 사용하였다. 폴리소르베이트80은 소르베탄올리에이트의 유리수산기에 산화에틸렌을 부가중합하여 얻은 비이온성 계면활성제이다. 노란색~등황색 액체로 특이한 향이 있고 물에 녹으면 냄새가 없고 투명한 용액이 된다. [26, 27]



Table 5. List of edible surfactants [27]

Name	Alias
glycerin esters of fatty acids	glycerin esters
sodium lauryl sulfate	lauryl sulfate Na
lecithin	
rennet casein	
sorbitan esters of fatty acids	sorbitan esters
magnesium stearate	stearic acid Mg
stearate calcium	stearic acid Ca
sodium stearyl lactylate	stearyl lactylate Na
calcium stearyl lactylate	stearyl lactylate Ca
alginic acid	
sodium aluminuim phosphate	aluminuim phosphate Na
yucca extract	
sucrose fatty acid ester	sucrose fatty acid ester
sodium lactate	lactate Na
gelatin	
carrageenan	
casein	
sodium caseinate	casein Na
candelila wax	
quillaia extract	
triacetin	
pectin	
polysorbate20	
polysorbate60	
polysorbate65	
polysorbate80	
propylene glycol	
propylene glycol esters of fatty acids	propylene glycol esters
enzymatically decomposed lecithin	

2. 실험 장치 및 방법

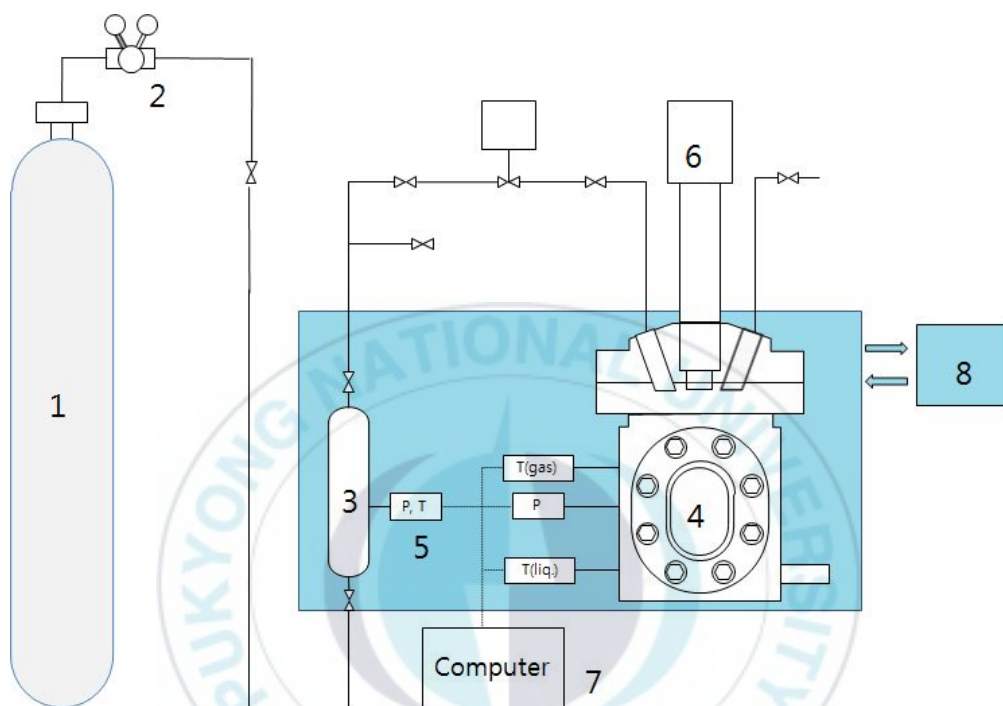
가스 하이드레이트의 속도변화를 측정하기 위해서 Figure 5와 같이 장치를 설계하였다. 반응기는 SUS 316으로 제작되었고, 컴퓨터에 연결되어 실시간으로 온도와 압력 값이 저장된다.

실험은 먼저 반응기에 해수 50ml와 식용 계면활성제를 넣고, 반응기를 장치에 연결한다. 반응기 내에 HFC-134a를 주입하면서 안의 공기를 빼내는 것을 반복하면서 반응기 내에 HFC-134a 기체 외의 다른 공기를 제거한다. 그 후 장치를 9℃, 2.5bar로 온도와 압력을 설정하여 정상상태가 될 때까지 기다린다. 장치가 정상상태에 도달하게 되면 가스 하이드레이트 생성을 위해 온도를 내려준다. 이때 하이드레이트가 만들어지는데 가스가 부족하지 않게 가스를 계속 주입하며 압력은 2.5bar로 유지한다.

실험 시 염의 농도는 3.0%, 3.25%, 3.5%인 인공해수를 사용하였고, 식용 계면활성제는 200 ppm, 400 ppm, 600 ppm, 800 ppm, 1000 ppm 씩 첨가하여 실험을 진행하였다.

이 후 하이드레이트가 완성이 되면 컴퓨터에 입력된 데이터로 그래프를 그린다. 이 때 하이드레이트가 생성되기 시작하면 온도가 크게 변하는 구간이 나타나는데 이 구간과 하이드레이트 생성 시 찍은 동영상상을 비교하여 하이드레이트 생성 시간을 측정한다.

위와 같은 방법으로 각 변수 당 실험을 여러 번 반복하여 나오는 생성속도의 평균을 구하여 시간을 비교하였다.



1. Gas bombe 2. Regulator 3. Vessel 4. Reactor
5. T-P sensor 6. Magnetic driver 7. Computer 8. Chiller

Figure 5. Schematic diagram of experimental apparatus

IV. 실험 결과 및 고찰

본 연구에서는 식용계면활성제를 첨가하여 하이드레이트를 생성한 후 온도변화 그래프와 하이드레이트 생성 영상을 비교하여 생성 속도를 측정하였다. 해수농도에 따른 하이드레이트 생성 속도 변화와 식용 계면활성제 농도에 따른 하이드레이트 생성 속도 변화를 비교하였다.

1. 가스 하이드레이트 형성 유도시간

가스 하이드레이트가 형성되기 위해서 하이드레이트 핵을 형성하기 위한 하이드레이트 유도 시간이 필요하다. 가스 하이드레이트 형성 유도시간은 자발적으로 하이드레이트 핵을 성장하는데 필요한 시간이므로 이 시간을 하이드레이트 속도(induction time)로 결정한다. 가스 하이드레이트가 형성이 되기 시작하면 온도변화가 일어나며 외관상으로는 반응기 벽면에 작은 얼음입자들이 달라붙는 것을 볼 수 있다. 얼음입자가 생기는 것으로 보아 이는 액체가 고체로 상변화가 일어나는 것을 알 수 있고 온도가 더 많이 떨어지는 것을 알 수 있다. 더 자세히 살펴보면 실험을 시작할 때 온도를 변화시키면 $0.01^{\circ}\text{C}/\text{초}$ 의 변화가 있었는데 상변화가 일어나면 $0.08\sim 0.1^{\circ}\text{C}/\text{초}$ 의 변화가 생기는 것을 알 수 있고, 이 때 벽면에서 얼음분자를 붙는 것을 볼 수 있다. 따라서 이 시간을 가스 하이드레이트 형성 유도시간으로 정하며 이를 기준으로 가스 하이드레이트 형성 유도시간을 알아보았다.

우선 3.5% 해수에 레시틴을 200 ppm 첨가를 하고 가스 하이드레이트를 형성했을 때, 그래프를 보면 812초에서 큰 온도변화가 있었고 하이드

레이트가 만들어진 영상에서도 작은 얼음 입자를 관찰할 수 있었다. 따라서 이 시간이 가스 하이드레이트의 형성 유도시간임을 알 수 있다.

그리고 같은 조건에서 카라기난 200 ppm을 첨가하고 가스 하이드레이트 생성 실험을 한 결과 741초에서 온도변화와 얼음 입자를 관찰 할 수 있었고, 폴리소르베이트80 200 ppm을 첨가한 실험에서는 717초에 하이드레이트가 생성되기 시작하는 것을 확인 할 수 있었다.

이와 같은 방법을 모든 실험에 적용하여 분석하였고, 이를 평균한 값으로 하이드레이트 형성 유도시간이 결정되었다.



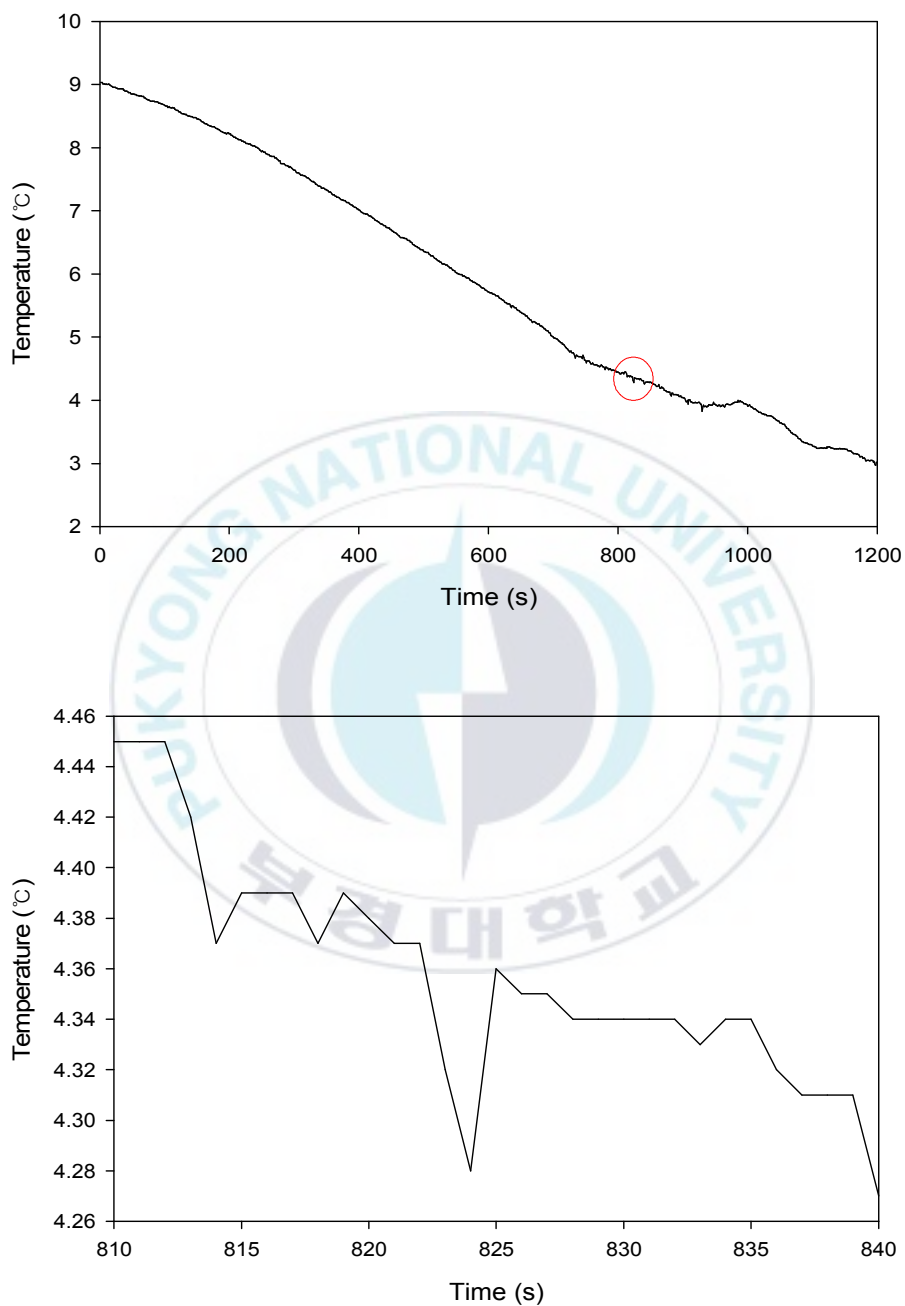


Figure 6. Hydrate induction time with lecithin 200 ppm in seawater of 3.5% salinity

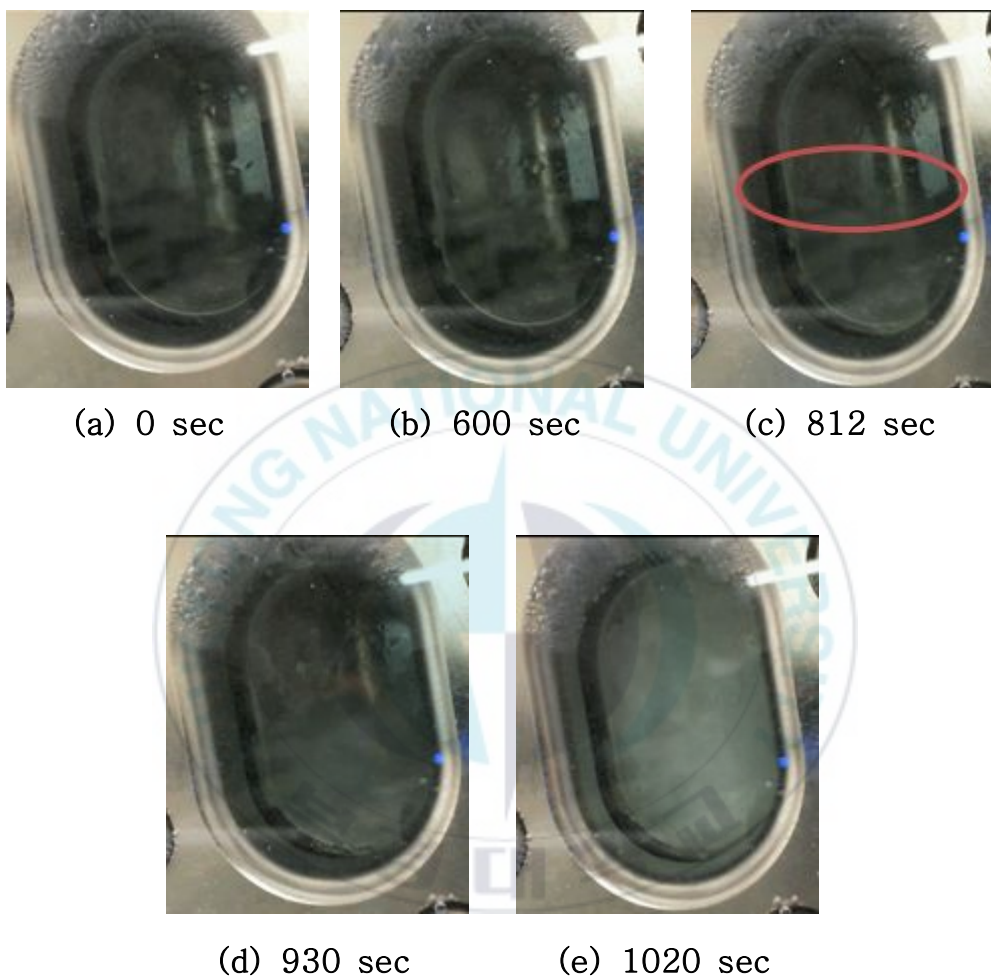


Figure 7. Haziness in the reactor wall with lecithin 200 ppm in seawater of 3.5% salinity

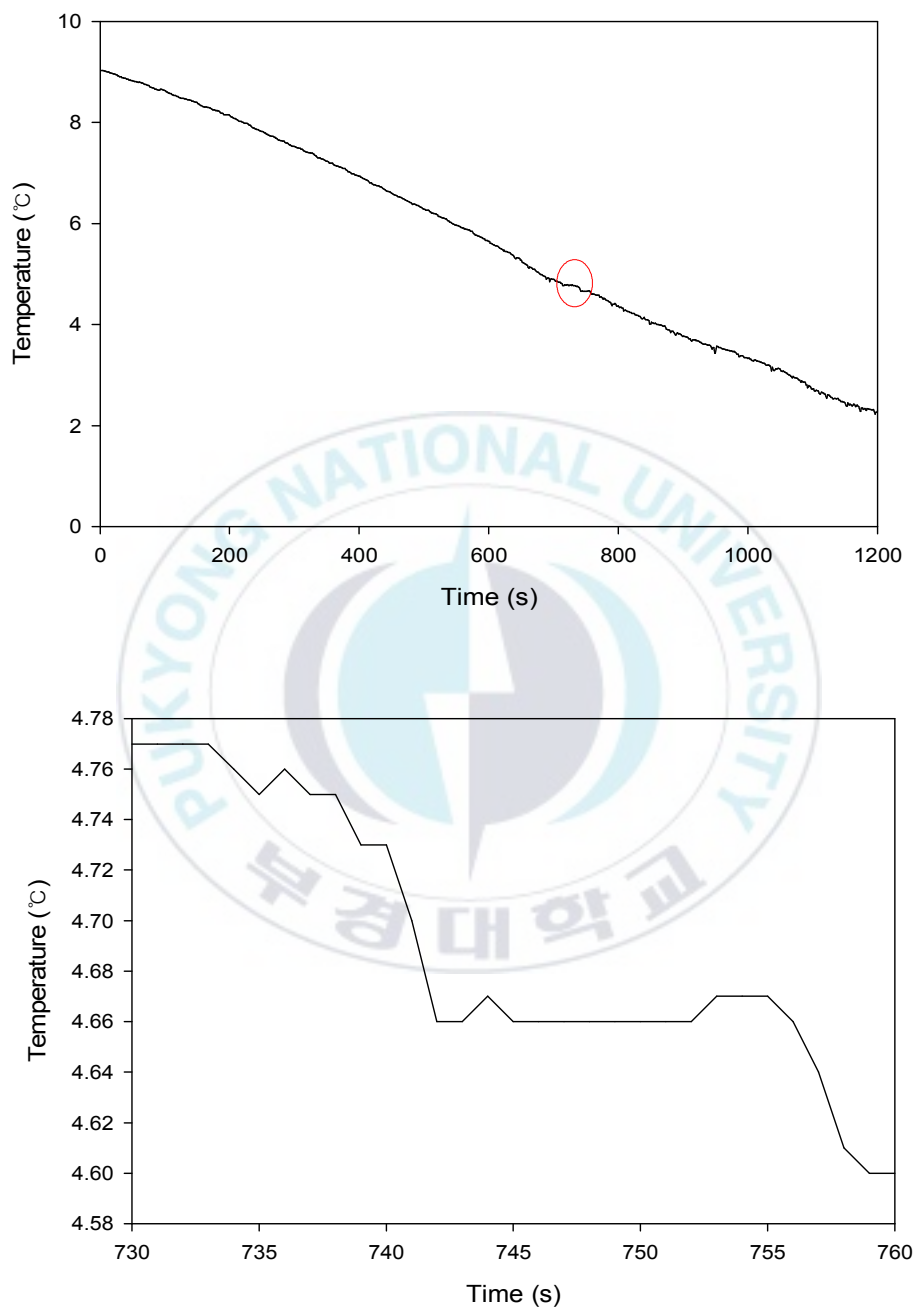


Figure 8. Hydrate induction time with carrageenan 200 ppm in seawater 3.5% salinity

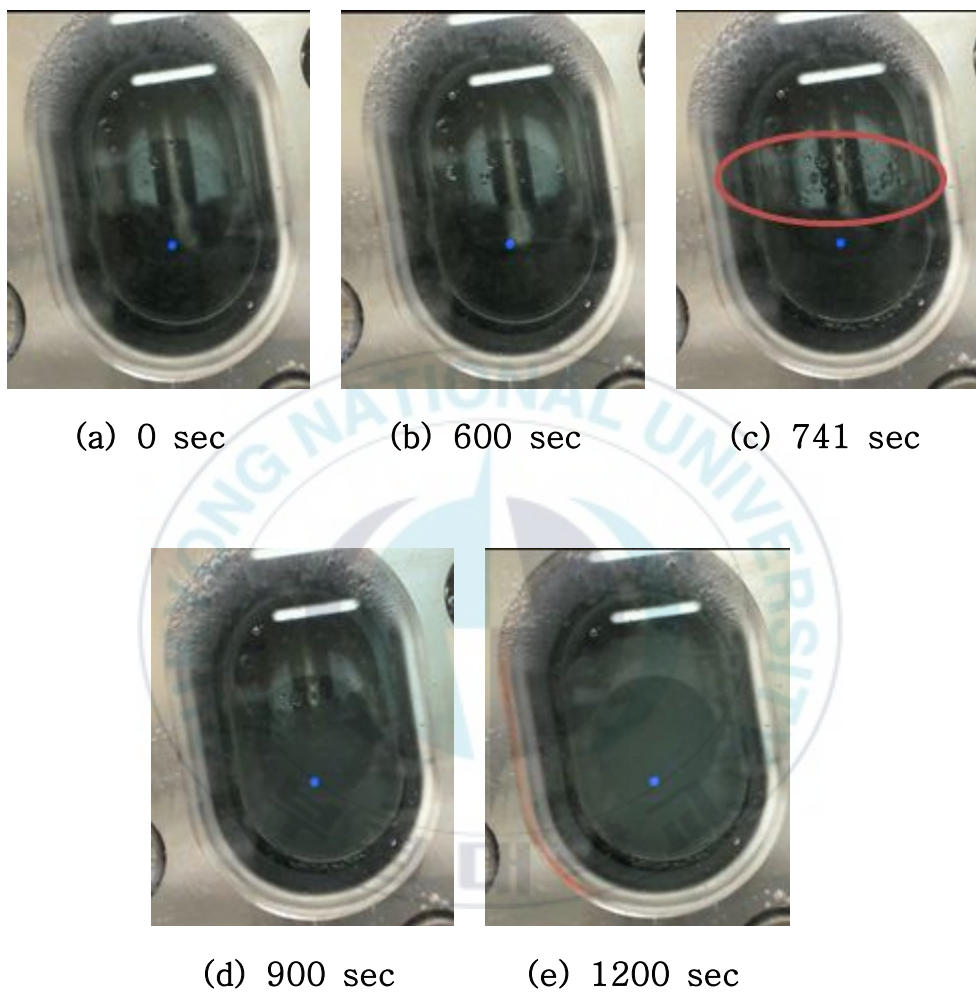


Figure 9. Haziness in the reactor wall with carrageenan 200 ppm in seawater of 3.5% salinity

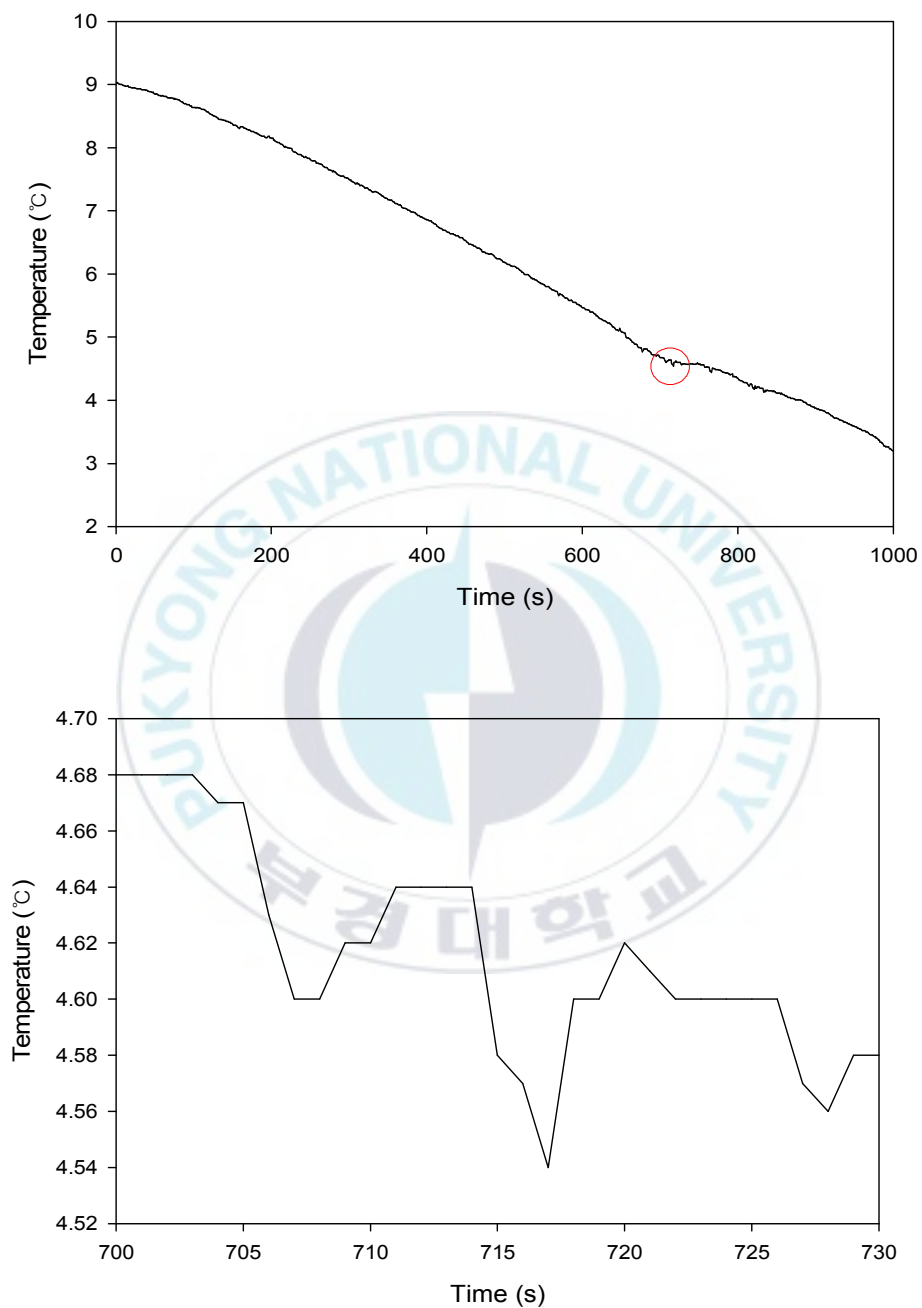


Figure 10. Hydrate induction time with polysorbate80 200 ppm in seawater of 3.5% salinity

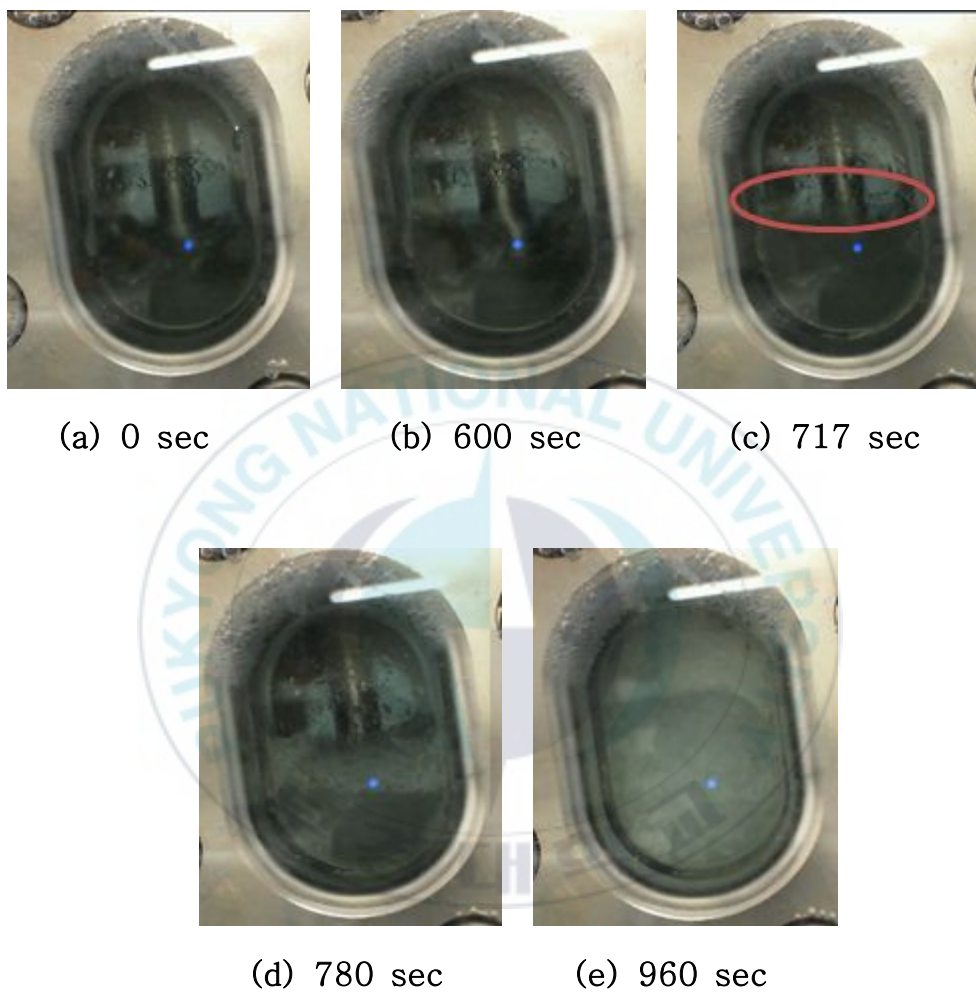


Figure 11. Haziness in the reactor wall with polysorbate80 200 ppm in seawater of 3.5% salinity

2. 해수 농도에 따른 하이드레이트 형성

첨가한 식용계면활성제의 종류가 같고 염의 농도를 다르게 하여 하이드레이트를 형성 시킨 후 하이드레이트 형성 유도시간을 구해보았다.

먼저, Figure 12 ~ Figure 14에서 양쪽성 계면활성제인 레시틴을 첨가한 결과를 살펴보면 레시틴을 첨가한 것과 하지 않은 것에 큰 차이가 나지 않는 것을 알 수 있다. 따라서 레시틴은 하이드레이트 형성을 촉진하는데 큰 영향을 미치지 않는 것을 알 수 있다.

다음으로 Figure 15 ~ Figure 17에서 나타나는 음이온성 계면활성제인 카라기난의 결과는 3.0% 염 농도에서 200 ppm의 카라기난을 첨가하였을 때 가장 좋은 효과가 나타났다. 그리고 3.25% 염 농도에서는 평균적으로 81.27s의 향상 효과가 나타났으며 600 ppm의 카라기난을 첨가하였을 때 좋은 효과를 나타내었다. 3.5% 염 농도에서 평균적으로 158.66s로 가장 좋은 효과를 나타내었으며 특히 1000 ppm의 카라기난을 첨가하였을 때 가장 좋은 효과가 나타나는 것을 알 수 있다. 따라서 카라기난은 각 농도에 따른 차이는 있지만 하이드레이트 형성 속도를 촉진시키는데 도움을 주는 것을 알 수 있다.

마지막으로 Figure 18 ~ Figure 20에서 나타나는 비이온성 계면활성제인 폴리소르베이트80의 결과는 3.0% 염 농도에서 평균적으로는 91.68s의 효과가 나타났고 400 ppm을 첨가하였을 때 가장 좋은 효과를 보였다.. 그리고 3.25% 염 농도에서는 평균적으로 57.32s가 나타났으며 600 ppm을 첨가하였을 때 가장 좋은 효과를 가진다. 그리고 3.5%의 염 농도에서는 평균 191.74s로 가장 좋은 결과를 나타내었고 600 ppm을 첨가하였을 때 가장 좋은 효과를 보였다.

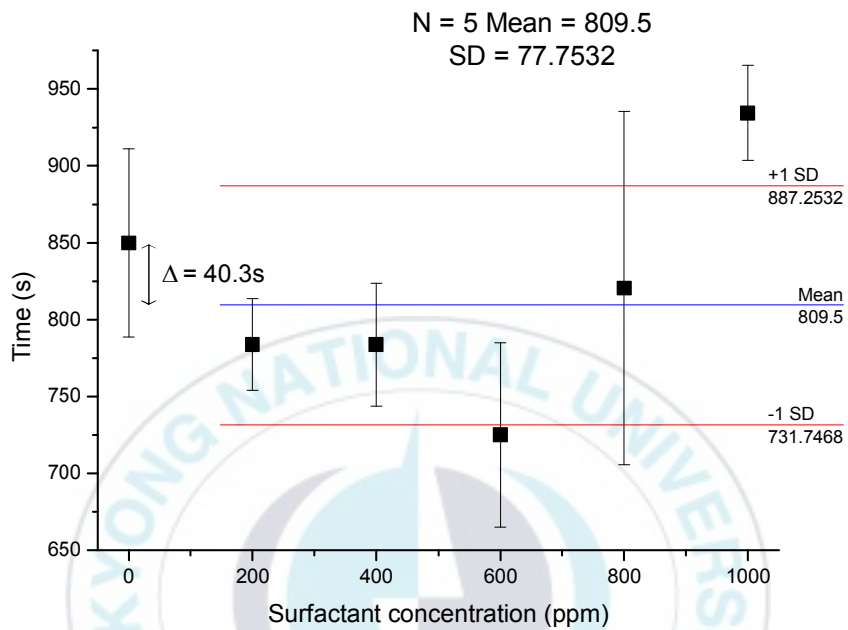


Figure 12. Hydrate induction time with lecithin in seawater of 3.0% salinity

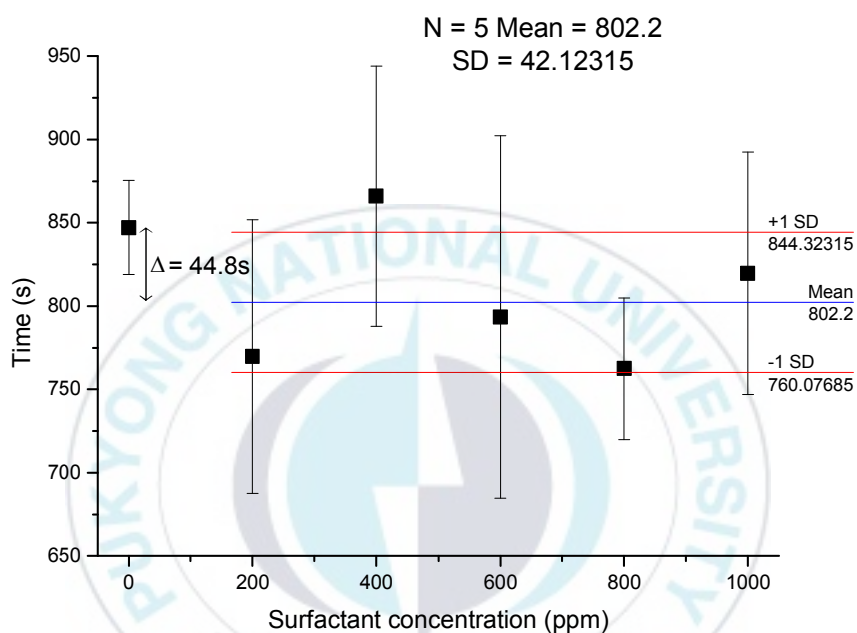


Figure 13. Hydrate induction time with lecithin in seawater of 3.25% salinity

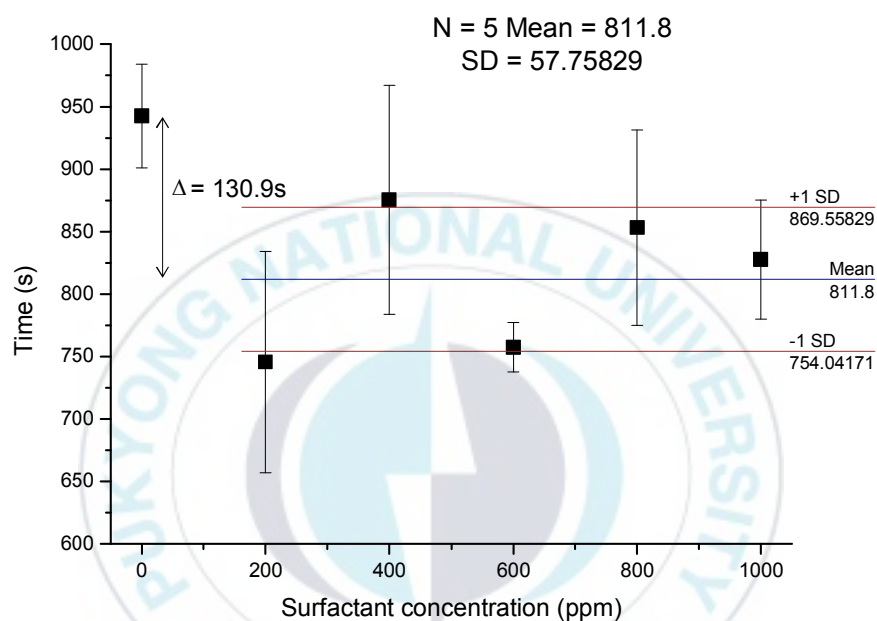


Figure 14. Hydrate induction time with lecithin in seawater of 3.5% salinity

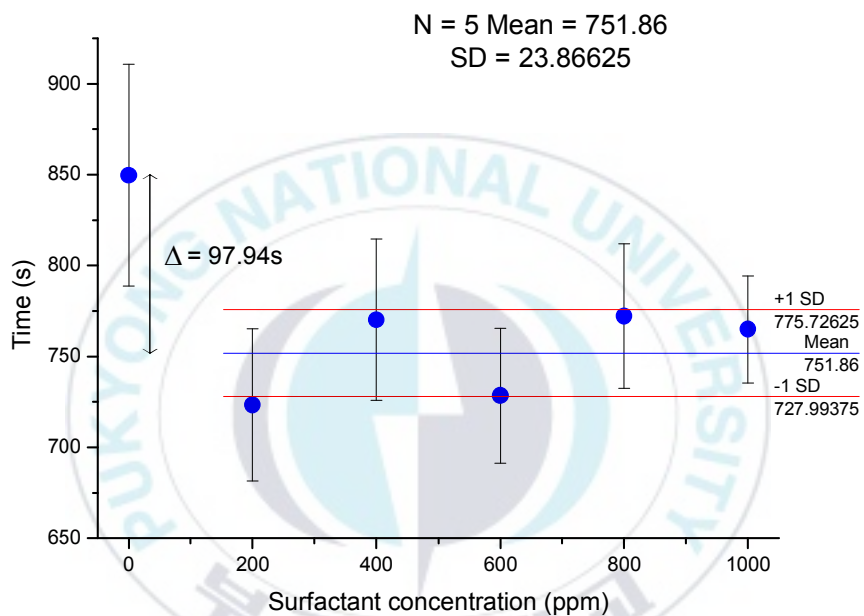


Figure 15. Hydrate induction time with carrageenan in seawater of 3.0% salinity

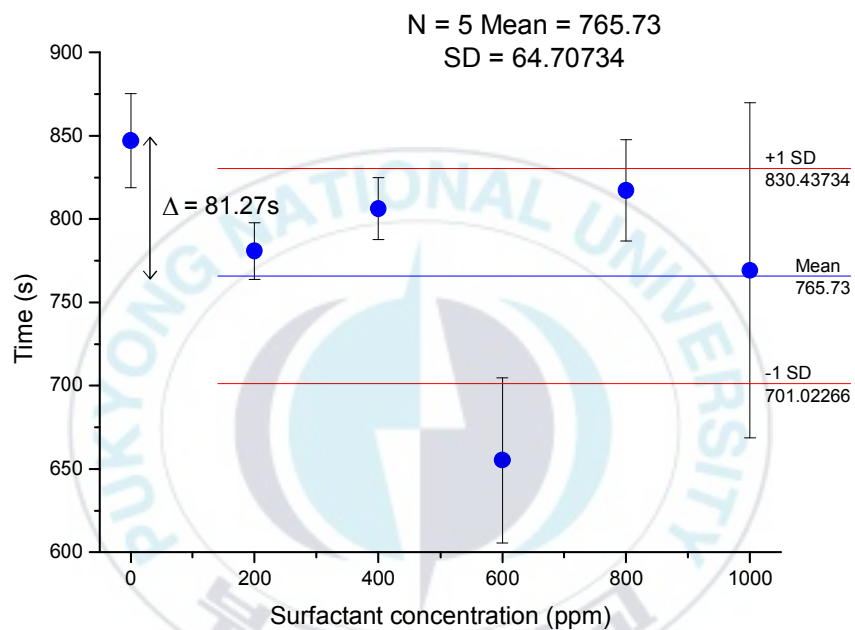


Figure 16. Hydrate induction time with carrageenan in seawater of 3.25% salinity

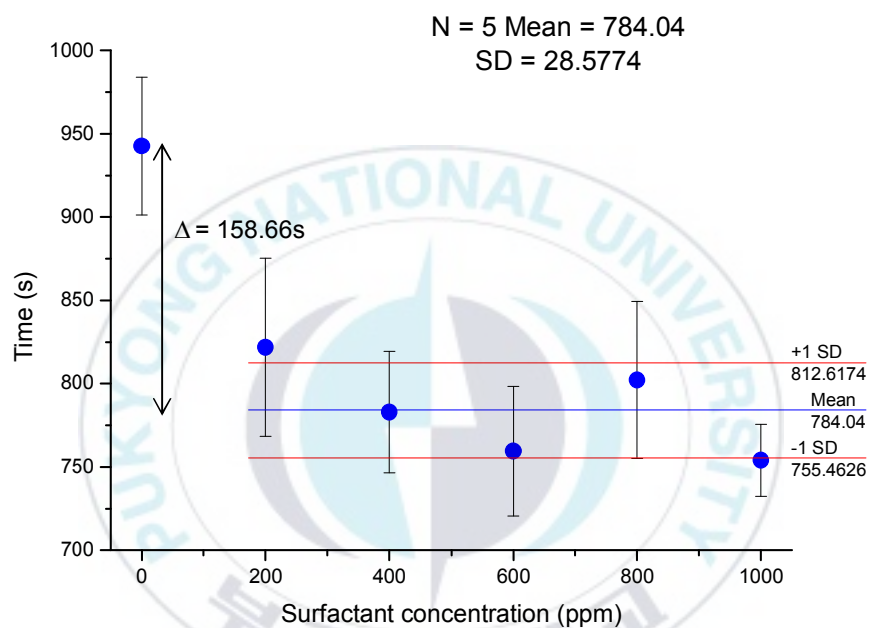


Figure 17. Hydrate induction time with carrageenan in seawater of 3.5% salinity

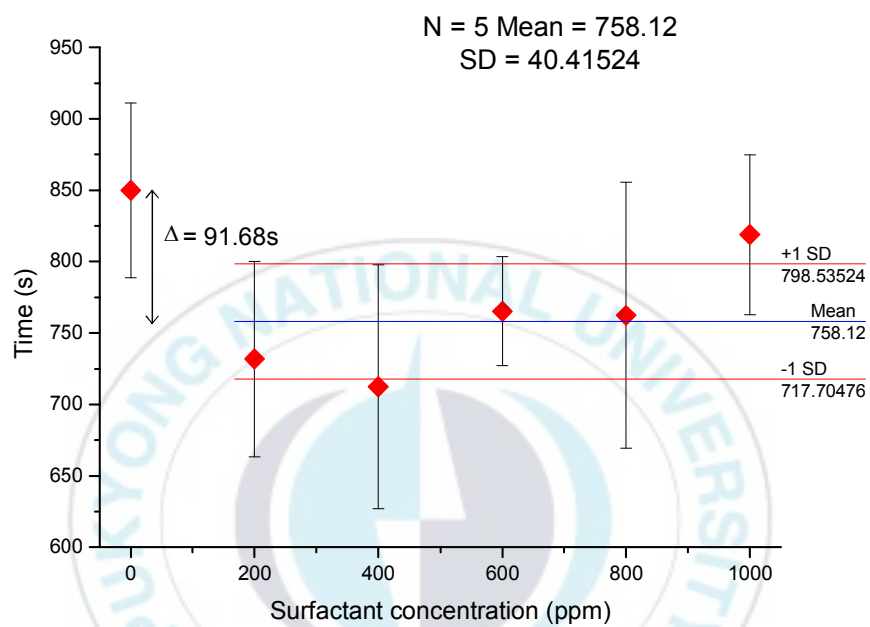


Figure 18. Hydrate induction time with polysorbate80 in seawater of 3.0% salinity

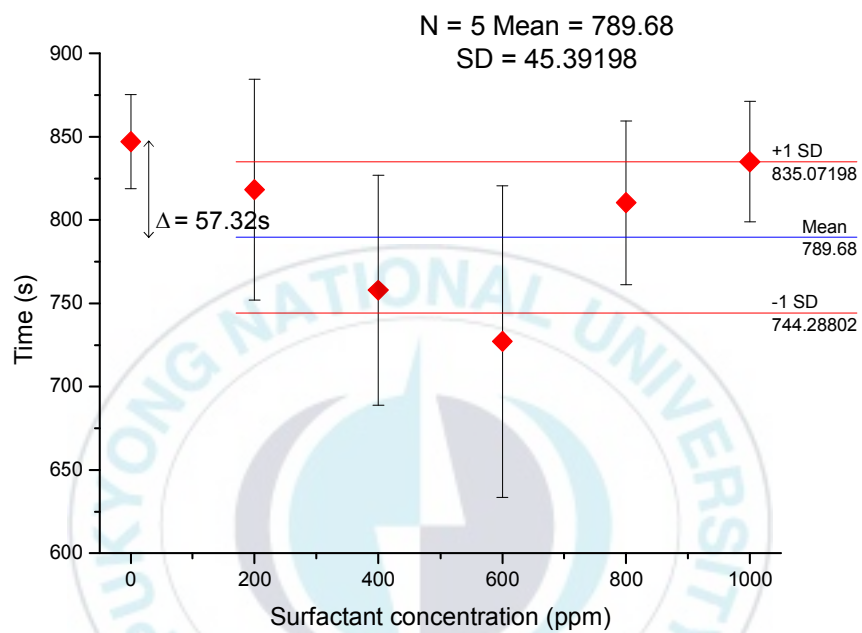


Figure 19. Hydrate induction time with polysorbate80 in seawater of 3.25% salinity

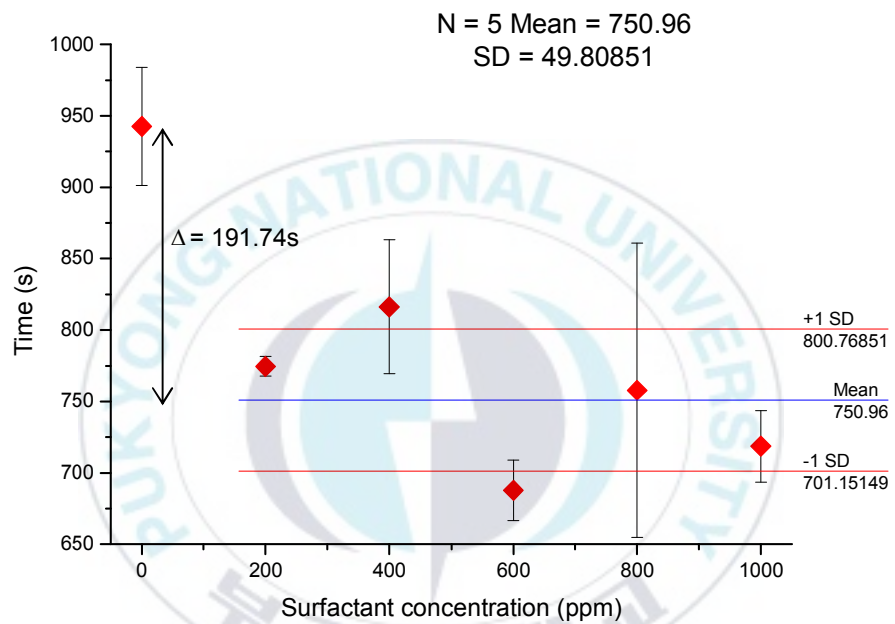


Figure 20. Hydrate induction time with polysorbate80 in seawater of 3.5% salinity

Kalogerakis[41]의 연구에 따르면 폴리소르베이트80과 같은 비이온성 계면활성제는 특정 농도 이상이 되면 형성된 가스 하이드레이트 입자가 서로 분리되어 유지되기 때문에 이 농도의 이상에서는 응집방지효과와 함께 낮은 하이드레이트 성장이 나타난다[30]. 따라서 이번 실험에서도 폴리소르베이트 80은 특정 농도 이후에는 가스 하이드레이트 형성 유도시간이 점점 더 길어지는 것을 알 수 있다.

주로 가스 하이드레이트 형성 관련 실험을 할 때, 다양한 계면활성제나 염의 효과에 대한 연구를 진행하고 있다. 하지만 계면활성제에 관련된 연구에 비해 가스 하이드레이트와 염에 관련된 연구는 많이 부족한 편이다. Faezeh[28]의 연구에서는 농축된 염화 화합물용액은 하이드레이트를 형성할 때 열역학적으로 억제제로 작용하는 것으로 알려져 있다. 이는 이온과 물분자 사이의 쌍극자 힘의 작용이 극성 용질 분자 주위에서 클러스터링을 유발하는 반데르발스의 힘보다 훨씬 더 강한 결합을 하기 때문이다 [36].

Prathyusha[29]의 연구에서 해수의 경우에는 하이드레이트 형성 유도시간은 순수한 물보다 더 빠른 것으로 나타났다. 이 결과는 가스 하이드레이트가 만들어질 때, 염이 억제제로 작용하는 것과 반대로 나타났다. 하지만 Farhangetal[40]의 최근 연구에 의하면 다양한 농도의 염은 하이드레이트 형성을 위해서 나타나는 역학적 행동이나 형성 유도시간에 영향을 미치지 않는 것으로 보고되었다. 이는 비록 염이 열역학적으로 억제제 역할을 하더라도 낮은 농도에서 하이드레이트 형성 속도를 향상 시키고 하이드레이트 형성 유도 시간을 줄이는 촉진제 역할을 할 수 있음을 알 수 있다[29].

이 실험에서 결과를 보면 계면활성제 첨가량에 따른 하이드레이트 형성 유도시간의 차이는 있지만 전체적인 결과는 대부분 하이드레이트 형성 유

도시간이 빨라진 것을 알 수 있다. 따라서, 순수한 물에서 같은 실험을 진행하여 염이 촉진제로 작용하는지에 대해서 추가적인 실험이 필요하다.

3. 계면활성제 종류에 따른 하이드레이트 형성

해수의 농도가 같을 때 각 계면활성제의 효과를 알아보면, Figure 12, Figure 15, Figure 18에서 해수 3.0%에서 비이온성 계면활성제인 폴리소르베이트80을 200 ppm을 넣었을 때 가장 효과가 좋았고, 레시틴이 폴리소르베이트80이나 카라기난보다 하이드레이트 형성 시간이 느린 것을 알 수 있다.

Figure 13, Figure 16, Figure 19에서 3.25% 농도의 해수에서는 600 ppm의 음이온성 계면활성제인 카라기난을 첨가하였을 때 가장 좋은 효과를 보였으며, 전체적으로는 카라기난이 가장 좋은 효과를 보이고 있다.

마지막으로 Figure 14, Figure 16, Figure 20에서 3.5%농도의 해수에서는 600 ppm의 비이온성 계면활성제인 폴리소르베이트80이 가장 좋은 효과를 보였고 전체적으로도 폴리소르베이트80이 3가지 중에서 가장 좋은 효과를 보였다.

이 3가지의 그래프를 보면 전체적으로 촉진제의 효과가 나타난 것을 알 수 있다. 이는 계면활성제의 분자가 하이드레이트 핵에서 흡수되어 하이드레이트와 액체 계면의 장력을 감소시키기 때문인 것으로 알려져있다. 그 결과 하이드레이트와 액체 계면에서 하이드레이트 형성제의 농도가 증가될 수 있고, 이로 인해 하이드레이트 형성을 촉진시킬 수 있다. 따라서 계면활성제가 하이드레이트의 촉진제 역할을 하게 된다[31].

Asheesh[30]의 연구에서 음이온성이나 비이온성 계면활성제에 대한 효과가 더 좋은 것을 알 수 있다. 이 실험에서 사용된 식용 계면활성제는

자연계에서 추출한 물질이기 때문에 구조적으로 비교하기는 쉽지 않다. 하지만 계면활성제 내의 수소 결합이 가능한 산소 개수를 통해 세기를 비교해 보면 레시틴은 분자 내에 많은 산소가 존재하여도 주로 에스테르 (ester) 결합을 하며 인산기 또한 양쪽이 다 결합에 참여하여 전자밀도가 상대적으로 더 작기 때문에 수소 결합의 세기가 작아져 계면활성제로서의 성능이 더 약하게 나타난다.

Yingxia[36]의 연구에서 보면 수용액에서 이온성 계면활성제 Na^+ 나 Cl^- 와 같은 이온들은 하이드레이트의 구조에 영향을 미칠 수 있다. 이 염들이 하이드레이트 형성 속도에 영향을 주게 된다. 분자역학의 시뮬레이션 결과 Na^+ 이온은 Cl^- 이온보다 하이드레이트 결정구조 변형 및 평형조건에 더 작은 영향을 미친다. 그리고 기-액 계면에서 계면활성제 분자가 물과 구조를 이루고 있는 가스를 친수성 및 소수성 기에서 각각 농축할 수 있기 때문에 음이온성 계면활성제나 비이온성 계면활성제가 Na^+ 이온과 반응했을 때 끼치는 영향이 더 적으므로 하이드레이트 형성에 더 많은 도움이 되는 것을 알 수 있다[32,36].

V. 결론

본 연구에서는 하이드레이트를 해수 담수화에 적용하기 위해서 하이드레이트 형성 속도를 빨리 하기 위해서 해수에 식용 계면활성제를 첨가하였다. 하이드레이트를 형성 시킨 후 하이드레이트 형성 시간을 해수의 농도와 식용 계면활성제의 종류에 따라서 연구하였다. 그 결론은 다음과 같다.

1. 계면활성제의 종류에 따라 양쪽성 계면활성제인 레시틴은 3.0%의 해수 농도에서 600 ppm을 첨가하였을 때 가장 좋은 효과를 나타내었다. 그리고 음이온성 계면활성제인 카라기난은 3.25%에서 600 ppm을 첨가하였을 때 가장 좋은 효과를 나타내었고, 비이온성 계면활성제인 폴리소르베이트80은 3.5%의 해수에서 600 ppm을 첨가하였을 때 가장 좋은 효과를 나타내었다.
2. 해수 농도에 따라 3.0% 해수에서는 400 ppm의 폴리소르베이트80이 가장 좋은 효과를 나타내었고, 3.25% 해수에서는 600 ppm의 카라기난이 가장 좋은 효과를 나타내었다. 그리고 3.5% 해수에서는 600 ppm의 폴리소르베이트80이 가장 좋은 효과를 나타내었다.
3. 본 연구에서 3가지의 식용 계면활성제가 모두 촉진제 역할을 하는 것을 알 수 있었으나 그 효과를 비교해 보면 다음과 같았다.

카라기난 = 폴리소르베이트80 > 레시틴

참고문헌

- [1] Akili D. Khawaji, Ibrahim K. Kutubkhanah, Jong-Mihn Wie, "Advances in water desalination technologies", *Desalination*, **221**, 47-69 (2008)
- [2] Kyung Chan Kang, Praveen Linga, Kyeong-nam Park, Sang-June Choi, Ju Dong Lee, "Seawater desalination by gas hydrate process and removal characteristics of dissolved ions(Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , B^{3+} , Cl^- , SO_4^{2-})", *Desalination*, **353**, 84-90 (2014)
- [3] Kyeong-nam Park, Sang Yeon Hong, Jin Woo Lee, Kyung Chan Kang, Young Cheol Lee, Myung-Gyu Ha, Ju Dong Lee, "A new apparatus for seawater desalination by gas hydrate process and removal characteristics of dissolved minerals (Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+ , B^{3+})", *Desalination*, **274**, 91-96 (2011)
- [4] W. Lin, G.-J. Chen, C.-Y. Sun, X.-Q. Guo, Z.-K.Wu, M.-Y. Liang, L.-T. Chen, L.-Y. Yang, "Effect of surfactant on the formation and dissociation kinetic behavior of methane hydrate", *Chemical Engineering Science*, **59**, 4449-4455 (2004)
- [5] Zhi-gao Sun, Ruzhu Wang, Rongsheng Ma, Kaihua Guo, Shuanshi Fan, "Natural gas storage in hydrates with the presence of promoters", *Energy Conversion and Management*, **44**, 2733-2742 (2003)
- [6] Y. Zhong, R. E. Rogers, "Surfactant effects on gas hydrate formation, *Chemical Engineering Science*, **55**, 4175-4187 (2000)
- [7] Lauren F. Greenleea, Desmond F. Lawlerb, Benny D. Freeman, Benoit Marrotc, Philippe Moulinec, "Reverse osmosis desalination : Water sources, technology, and today's challenges", *Water research*, **43**, 2317-2348 (2009)

- [8] Rachel Einav, Kobi Hamssi, Dan Periy, "The footprint of the desalination processes on the environment", *Desalination*, **152**, 141-154 (2002)
- [9] Jitendra S. Sangwai, Rachit S. Patel, Prathyusha Mekala, Deepjyoti Mech, Marc Busch, "Desalination of seawater using gas hydrate technology-current status and future direction", *Proceeding of Hydro 2013 International*
- [10] J. Javanmardi, M. Moshfeghian, "Energy consumption and economic evaluation of water desalination by hydrate phenomenon", *Applied Thermal Engineering*, **23**, 845-857 (2003)
- [11] Ali Eslamimanesh, Amir H. Mohammadi, Dominique Richon, Parameswari Naidoo, Deresh Ramjugernath, "Application of gas hydrate formation in separation processes: A review of experimental studies", *J. Chem. Thermodynamics*, **46**, 62-71 (2012)
- [12] Hari Prakash Veluswamy, Rajnish Kumar, Praveen Linga, "Hydrogen storage in clathrate hydrates: Current state of the art and future directions", *Applied Energy*, **122**, 112-132 (2014)
- [13] A. VYSNIAUSKAS, P. R. BISHNOI, "A kinetic study of hydrate formation", *Chemical Engineering Science*, **38**, 1061-1072 (1983)
- [14] V. NATARAJAN, P. R. BISHNOI and N. KALOGERAKIS, "Induction phenomena in gas hydrate nucleation", *Chemical Engineering Science*, **49**, 2075-2087 (1994)
- [15] Konstantin A. Udachin, Christopher I. Ratcliffe, and John A. Ripmeester, "A dense and efficient clathrate hydrate structure with unusual cage", *Angew. Chem*, **113** (2001)
- [16] Jiafei Zhao, Chaojie Wang, Mingjun Yang, Weiguo Liu, Kun Xu, Yu Liu, Yongchen Song, "Existence of a memory effect between hydrates"

with different structure(I, II and H), Journal of Natural gas science and engineering, **26**, 330-335 (2015)

[17] Sloan, E. D., "Fundamental principles and applications of natural gas hydrates", *ibid.* **426**, 353 (2003).

[18] A.N. Nesterov, A.M. Reshetnikov, A.Yu. Manakov, T.V. Rodionova, E.A. Paukshtis, I.P. Asanov, S.P. Bardakhanov, A.I. Bulavchenko, "Promotion and inhibition of gas hydrate formation by oxide powders", Journal of molecular Liquids, **204**, 118-125 (2015)

[19] M.R. Talaghat, "Experimental investigation of induction time for double gas hydrate formation in the simultaneous presence of PVP and L-Tyrosine as kinetic inhibitors in a mini flow loop apparatus", Journal of natural gas science and engineering, **19**, 215-220 (2014)

[20] Yousef Salamat, Abdolreza Moghadassi, Mohammad Illbeigi, Ali Eslamimanesh, Amir H. Mohammadi, "Experimental study of hydrogen sulfide hydrate formation: Induction time in the presence and absence of kinetic inhibitor", Journal of energy chemistry, **22**, 114-118 (2013)

[21] Bahman ZareNezhad *, Mona Mottahedin, Farshad Varaminian, "Effects of process variables on the initial gas hydrate formation rate: The case of ethane hydrate formation in the absence or presence of SDS kinetic promoter", Journal of Molecular liquids, **198**, 57-62 (2014)

[22] Ugur Karaaslan, Evrim Uluneye, Mahmut Parlaktuna, "Effect of an anionic surfactant on different type of hydrate structures", Journal of petroleum science and engineering, **35**, 49-57 (2002)

[23] Zhi-gao Sun, Ruzhu Wang, Rongsheng Ma, Kaihua Guo, Shuanshi Fan, "Natural gas storage in hydrates with the presence of promoters", Energy conversion and management, **44**, 2733-2742 (2003)

[24] Bahman ZareNezhad, Vahab Montazeri, "Development of a high

efficient gas to hydrate (GTH) conversion process using SDS kinetic promoter for maximizing the CO_2 recovery with minimum energy consumption”, Energy conversion and management, **79**, 289-293 (2014)

[25] Claudio P. Ribeiro Jr., Paulo L.C. Lage, “Modelling of hydrate formation kinetics: State-of-the-art and future directions”, Chemical engineering science, **63**, 2007-2034 (2008)

[26] 식품 의약품 안전처, 식품첨가물용어집
“<http://www.foodsafetykorea.go.kr/portal/safefoodlife/foodAdditive/foodAdditiveDictionary.do>”

[27] 식품 의약품, 안전처 식품안전정보포털
“<http://www.mfds.go.kr/index.do?mid=688&pageNo=6&seq=25056&cmd=v>”

[28] Faezeh Farhang, Anh V. Nguyen, and Marc A. Hampton, “Influence of sodium halides on the kinetics of CO_2 hydrate formation”, energy & fuels, **28**, 1220-1229 (2014)

[29] Prathyusha Mekala, Marc Busch, Deepjyoti Mech, Rachit S. Patel, Jitendra S. Sangwai, “Effect of silica sand size on the formation kinetics of CO_2 hydrate in porous media in the presence of pure water and seawater relevant for CO_2 sequestration”, Journal of petroleum science and engineering, **122**, 1-9 (2014)

[30] Asheesh Kumar, Tushar Sakpal, Praveen Linga, Rajnish Kumar, “Influence of contact medium and surfactant on carbon dioxide clathrate hydrate kinetics”, Fuel, **105**, 664-671 (2013)

[31] Fei Wang, Zhen-ZhenJia, Sheng-JunLuo , Shan-FeiFu, LinWang, Xiao-Shuang Shi, Chuan-ShuiWang, Rong-BoGuo, “Effect of different anionic surfactants on methane hydrate formation”, Chemical engineering science, **137**, 896-903 (2015)

- [32] Jianwei Du, Huijuan Li, Liguang Wang, "Effects of ionic surfactants on methane hydrate formation kinetics in a static system", *Advanced powder technology*, **25**, 1227-1233 (2014)
- [33] ZHANG Bao-yong, WU Qiang, SUN Deng-lin, "Effect of surfactant tween on induction time of gas hydrate formation", *J China Univ Mining & Technol*, **18**, 0018-0021 (2008)
- [34] P.H. Gleick(2008), "The World's Water 2008-2009 the Biennial Report on Freshwater Resources", Island Press, Chicago.
- [35] Bigas, Harriet, "The global water crisis: Addressing an urgent security issue", *Papers for the interaction council*, (2011-2012)
- [36] Yingxia Qi, Weidong Wu, Yefeng Liu, Yingming Wie, Xi chen, "The influence of NaCl ions on hydrate structure and thermodynamic equilibrium conditions of gas hydrates", *Fluid Phase Equilibria*, **325**, 6-10, (2012)
- [37] Gudmundsson JS, Parlaktuna M, Khokhar AA. Storing natural gas as frozen hydrates. *SPE Prod Facil*, **69**, (1994)
- [38] Maini, B.B. and Bishnoi, P.R., "Experimental Investigation of Hydrate Formation Behaviour of a Natural Gas Bubble in Simulated Deep Sea Environment", *Chem. Eng. Sci.*, **36**, 183-189 (1981)
- [39] Y.F. Makogon, *Hydrates of Natural Gas* (Translation by W.J. Cieslewicz), Pennwell, Tulsa, OK (1981).
- [40] Farhang,F.,Nguyen,A.V.,Hampton,M.A.,"Influence of sodium halides on the kinetics of CO₂ hydrate formation.", *Energy Fuels*, **28**, 1220-1229. (2014)
- [41] Kalogerakis N, Jamaluddin AKM, Dholabhai PD, Bishnoi PR. "Effect of surfactants on hydrate formation kinetics", *SPE International symposium*

on oilfield chemistry, 375-383, (1993)

