

용존 이온 농축을 위한 진공 증발 기술과 하이드레이트 기반 기술의 소모 에너지 비교

한건우[†] · 이창훈 · 안치규 · 이만수

포항산업과학연구원

37673 경북 포항시 남구 청암로 67

(2018년 11월 26일 접수, 2019년 4월 19일 수정본 접수, 2019년 4월 20일 채택)

Comparison on the Energy Consumption of the Vacuum Evaporation and Hydrate-Based Technologies for Concentrating Dissolved Ions

Kunwoo Han[†], Chang Houn Rhee, Chi Kyu Ahn and Man Su Lee

Research Institute of Industrial Science & Technology, 67, Cheongam-ro, Pohang, 37673, Korea

(Received 26 November 2018; Received in revised form 19 April 2019; accepted 20 April 2019)

요 약

이 논문에서는 염수 중 이온 농축을 위해 진공 증발법과 하이드레이트 활용법 적용시 소모 에너지를 계산 결과를 보고하고자 한다. 상온 상압의 염수(NaCl 농도 0.35 wt%) 1 mol/s 를 10배 농축할 경우를 가정하여 69 °C, 30 kPa 조건에서 진공 증발시와 객체가스로 CH₄, CO₂, SF₆ 를 사용한 하이드레이트 기반 기술의 에너지 소모량을 계산하였다. 진공 증발시 소모 에너지는 약 47 kJ/mol 이었으며, CH₄, CO₂, SF₆ 하이드레이트 공정을 적용할 경우에는 각각 43, 32, 28 kJ/mol의 에너지가 필요하였다. 에너지 소모량 관점에서 이온 농축시 하이드레이트 활용방법은 경쟁력있는 기술이 될 수 있으나, 객체가스에 따라 수화수(hydration number), 수화에너지, 압축에너지 등이 달라지므로 적절한 객체가스의 선정이 매우 중요한 요소라고 판단된다. 하이드레이트를 이용한 용존 이온 농축 기술의 상용화를 위한 핵심 요소로는 객체가스의 선정, 하이드레이트와 농축수의 효과적 분리, 하이드레이트 형성 속도 향상을 들 수 있다.

Abstract – In the present paper we report the calculation results of operation energy consumption for dissolved ions concentration technologies using vacuum evaporation (VE) and hydrate formation. Calculations were conducted assuming the tenfold concentration of saline water (0.35 wt% NaCl solution) of 1 mol/s at room temperature and atmospheric pressure employing vacuum evaporation at 69 °C and 30 kPa and hydrate-based concentration using CH₄, CO₂ and SF₆ as guest molecules. Operation energy consumption of VE-based concentration resulted in 47 kJ/mol, whereas those of hydrate-based concentration were 43, 32, and 28 kJ/mol for CH₄, CO₂ and SF₆ hydrates, respectively. We observe that hydrate-based concentration can a competitive option for dissolved ions recovery from energy consumption standpoint. However, the selection of guest gas is very critical, since it accordingly determines the hydration number, the hydrate formation energy, gas compression energy, etc. The selection of guest gas, separation of concentrated brine and water phases, and the enhancement of hydrate formation rate are the key factors for the commercialization of hydrate-based technology for concentrating dissolved ions.

Key words: Hydrate (clathrate hydrate), Dissolved ions recovery, Desalination, Evaporation-based concentration, Hydrate-based concentration

1. 서 론

용존 이온 회수(Recovery of dissolved ions) 혹은 이온 농축(ion concentration) 기술은 유가 자원의 확보 측면에서 매우 중요한 기

술의 하나이다. 또한, 이온 농축과 반대 개념으로 이해할 수 있는 해수 담수화(desalination)는 부족해지는 식수의 확보 측면에서 중요도가 높아지고 있다. 용존 이온 회수를 위한 농축 기술로 현재 상용화된 방법으로는 증발법(evaporation), 역삼투 분리막법(reverse osmosis membrane), 다단증발법(multi-stage flash distillation) 등이 있다. 증발법은 대량의 막대한 설비 투자비 외에도 수분 증발에 필요한 에너지 소모량이 과다하다는 문제점을 안고 있다. 역삼투압법은 용존 이온의 농축(담수화)시 높은 압력부하 및 부유물 등에 의

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: mdguru@rist.re.kr

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

한 막오염(fouling/scaling) 등으로 인한 유지관리 비용이 크다는 문제가 있다. 따라서, 기존 상용 공정은 기술적으로는 큰 문제가 없지만, 과도한 운전 에너지/비용으로 보다 경제적인 기술적 대안이 요구되고 있는 실정이다.

최근에는 하이드레이트(hydrate) 형성 원리를 해수 담수화 및 용존 이온 농축에 활용하는 기술을 개발하는 연구들이 진행되고 있다 [1-3]. 위 연구들에 따르면, 해수를 대상으로 1단계 하이드레이트를 형성하여 하이드레이트상에서의 이온 농도를 측정된 결과, 농도 기준으로 이온 제거율은 70%를 상회하며, 이온 크기 및 전하, 객체 가스 종류, 펠렛 제조 압력 등에 따라 이온 제거율이 달라졌다. 모사 해수를 이용한 메탄 하이드레이트 연구에서는 염도가 높아짐에 따라, 해리 압력이 상승되며, 하이드레이트 형성에 필요한 시간(induction time)이 과냉각 정도와 염 농도에 따라 달라짐을 보고하였다[4]. Cha와 Seol[5]은 기존 객체가스 외에 다른 객체분자(cyclopentane, cyclohexane)를 첨가하여 기존 하이드레이트(CO_2 hydrate)에 비해 하이드레이트 형성 온도를 높이고, 형성 속도도 빠르게 할 수 있었다. 또한, 해수 담수화 공정의 개략적 경제성(short-cut methods)을 검토한 연구에서는 막증류(membrane distillation), 역삼투압과 비교했을 때 경제성이 높지 않을 것으로 계산한 바 있다[6]. 이상에서 살펴본 바와 같이 하이드레이트를 이용한 이온 회수 기술은 공정의 간편성과 에너지 저감의 가능성을 보여주고 있지만, 아직 실험실 혹은 파일럿 단계 연구에 머물러 있고, 기술의 경제성에 대한 연구가 부족한 상황이다.

이 연구에서는 용존 이온 농축을 위한 하이드레이트 기술의 경제성 타당성을 간략히 검토하고자 한다. 이를 위하여 기존 기술인 증발 농축(vacuum evaporation) 기술과 하이드레이트 기술의 공정 에너지 사용량을 계산하여 비교하였다. 또한, 향후 하이드레이트 기반 용존 이온 농축 혹은 해수담수화 기술의 상용화를 위해 해결해야 할 문제점과 이를 극복하기 위한 방안을 제시하고자 한다.

2. 계산 방법 및 과정

2-1. 계산 조건

처리대상인 소금물은 상온(298.15 K), 상압(0.1 MPa)이며, 염화나트륨(NaCl)과 물만 있는 것으로 가정하였고, 유량은 1 mol/s로 가정하였다. 최종 처리 목표는 3,500 ppm(0.35 wt%) 인 염수를 35,000 ppm(3.5 wt%) 이상 농축하는 것이다. 일반적인 농도 기준에 의해 소금물을 정의한다면, 초기 소금물은 기수(brackish water), 최종 소금물은 해수(sea water)로 정의할 수 있겠으나, 편의상 각각 초기수(initial water) 혹은 염수(saline water), 그리고 농축수(concentrated water)로 부르기로 한다. 따라서, 최종 농축수를 NaCl 농도 3.5 wt% 이상, 농축수량 0.1 mol/s 이상 생산하는 진공 증발 농축과 하이드레이트 농축 공정에 대한 계산을 수행하였다. 실제 공정을 구성한다면, 펌프 등 여러 장치들이 추가될 수 있겠으나, Fig. 1과 같이 계산 조건 및 공정을 간략하게 도식화할 수 있다.

2-2. 진공 증발 농축법의 소모 에너지

진공 증발 농축 조건은 342.15 K(69 °C), 30 kPa로 가정하였다. 증발 농축법 적용시 필요한 에너지로는 염수 가열을 위한 현열(Q_{Heat}), 물의 증발 잠열(Q_{Evap}), 그리고, 진공 펌프 소요전력(Q_{VP})을 고려하였다. 증발 농축법에서의 계산은 초기 염수 중 수분을 90% 제거하는데 필요한 총 에너지의 합을 구하였다. 따라서, 총 소모 에너지(Q_{VE})는 아래의 식 (1)과 같이 표현할 수 있다.

$$Q_{\text{VE}} = Q_{\text{Heat}} + Q_{\text{Evap}} + Q_{\text{VP}} \quad (1)$$

초기 염수의 90%를 증발온도(342.15 K)까지 가열하는 Q_{Heat} 은 식 (2)와 같이 구할 수 있다. 증발기의 효율은 90%로 가정하였다(현열 및 잠열 소요 공정의 효율을 각각 90%).

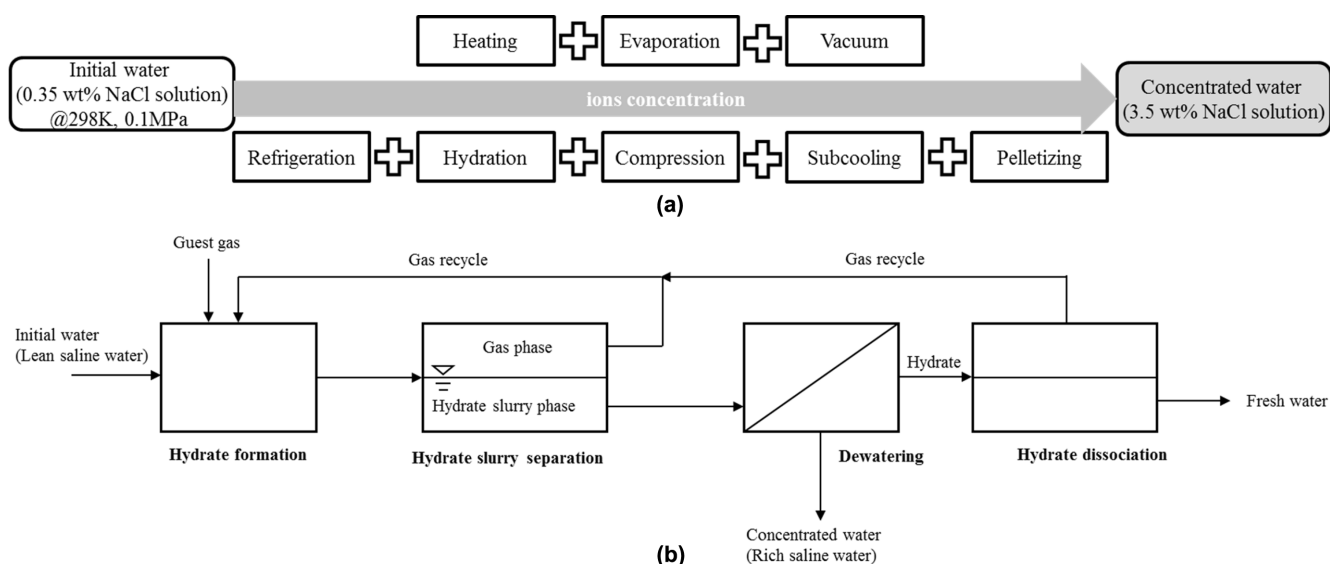


Fig. 1. (a) Schematic representation for the calculation and process for ion concentration; terms in parenthesis describes the energy requirement for the process operation. Vacuum evaporation process is composed of heating (sensible heat of brine to evaporation temperature), evaporation (evaporation energy from water to steam), and vacuum (power consumption for vacuum pump operation), while hydrate-based process comprises of refrigeration (refrigeration energy for the cooling of brine and guest gas molecules to hydrate formation temperature), hydration (hydrate formation energy (phase change from brine to hydrate) of brine), compression (gas compression energy to hydrate formation pressure (multiple-stage compression if necessary)), subcooling (cooling energy of hydrate), and pelletizing (hydraulic energy for hydrate pelletizing); (b) Conceptual process schematic for hydrate-based ion concentration process.

$$Q_{Heat} = 0.9 \times m_b \times C_p \times \Delta T \quad (2)$$

여기서, m_b 는 초기수의 양(1 mol), C_p 는 4.184 J/g-K, ΔT 는 44 K이다. 수분의 증발에 필요한 Q_{Evap} 은 물의 증발열($\Delta H_{evap} = 2.3$ kJ/mol- H_2O)을 고려하여 식 (3)으로 계산하였다.

$$Q_{Evap} = 0.9 \times m_b \times \Delta H_{evap} \quad (3)$$

진공 펌프의 소요 전력(P)[W]은 Roots 진공 펌프에 적용 가능한 수식인 식 (4)를 이용하여 계산하였다[7]. 이 연구에서는 초당 처리량을 기준으로 에너지를 계산하므로 소요 전력을 에너지(전력량, Q_{VP})로 환산하였다.

$$P = \frac{S_0 \times \Delta p}{\eta} \quad (4)$$

여기서, S_0 는 펌프 속도를 나타내며 처리 유량(0.9 mol/s)을 298.15 K에서의 값으로 환산하여 0.022 m³/s (79.2 m³/hr), Δp 는 입측과 출측의 압력차인 71 kPa, 펌프 효율(η)은 85%를 가정하였다.

2-3. 하이드레이트 농축법의 소모 에너지

가스 하이드레이트를 이용한 이온 농축 기술은 하이드레이트에 기반한 해수 담수화 공정 중 농축수를 얻는 과정으로 이해할 수 있다. 즉, 해수에 존재하는 NaCl과 같은 염/이온 들은 하이드레이트 형성시 결정구조 외부로 배출되고, 해수내 이온/염들이 농축되는 원리이다.

각 가스별 하이드레이트 해리 압력(hydrate dissociation pressure, P_{HD})은 하이드레이트 기반 용존 이온 농축 기술의 에너지 소모량을 추산할 수 있는 중요한 인자 중 하나이다. 이 연구에서는 Multiflash™ (KBC Advanced Technologies plc.)를 활용하여 객체 가스별로 하이드레이트 해리 압력을 계산하였다. 연구 대상 객체가스는 메탄(CH_4), 이산화탄소(CO_2), 육불화황(SF_6)이다. 상평형의 조건은 각 가스별 수화수 (hydration number) 에 해당하는 가스:물 비를 고려하였다(CH_4 6, CO_2 12, SF_6 17.25). 일반적인 상평형 실험 조건에서는 가스량 대비 물의 양이 과량(보통 1:100 이상)이나, 단일 가스의 경우 상평형 계산에서는 큰 차이가 없게 계산된다. Multiflash 계산을 위한 열역학 모델은 다음과 같다; fluid phase model, CPA-Infochem (NaCl이 포함된 염수의 경우 CPA-Infochem+). CH_4 와 CO_2 의 경우 범용적으로 알려진 무료프로그램인 CSMHYD (Hydoff.exe, downloaded from <http://hydrates.mines.edu/CHR/Software.html>, Colorado School of Mines, Release Date: Aug. 26, 1998)을 이용하여 Multiflash 계산 결과와 비교하였다. 염수의 농도는 NaCl 0.35, 3.5 wt%(나머지는 H_2O)이며, 비교를 위하여 순수(H_2O 100%)일 경우를 계산하였다. 소모 에너지 계산에서는 하이드레이트 형성 온도는 280.15 K, 과냉각 온도는 277.15 K로 설정하였다.

Kang 등 [3]은 담수화된 하이드레이트의 양이 초기 주입된 양에 비해 너무 적고(부피 분율로 1/10 이하), 이온 제거율(담수화 정도)을 초기 염수와 담수화된 염수중 이온의 농도를 이용하여 계산한 바 있다. 그러나, 공정의 기술성 및 경제성을 보다 정확하게 검토하기 위해서는 물질 수지를 고려하여 각 상에서의 이온 농도를 구하고, 담수화 정도를 제시하는 것이 바람직하다. 따라서, 이 연구에서는 담수화 정도를 초기 농도, 유량을 기준으로 하여 각 단계(하이드레이트 반응기 구동)별로 액상(농축수 상, concentrated water phase)과 고상(하이드레이트 상, hydrate phase)으로의 분배율(partitioning

ratio), 그리고 하이드레이트 생산 분율(단계별 인입 부피 대비 하이드레이트 생산 부피 분율)을 주요 변수로 하여 최종 염수의 농도가 초기 농도대비 10배 이상이 되는 단계의 수와 이 때의 염수량을 계산하였다. 계산을 용이하게 하기 위하여 분배율과 하이드레이트 생산분율은 각 단계로 일정하다고 가정하였다.

하이드레이트 기술을 적용할 때의 총 소모 에너지(Q_H)는 다음과 같은 각각의 세부 공정 에너지의 합으로 생각할 수 있으며, 이를 식 (5)와 같이 표현할 수 있다. 즉, 물과 객체가스를 하이드레이트 상평형 온도까지 냉각하는 현열(Q_{Ref}), 하이드레이트 형성(상변화)에 의한 에너지(Q_{HF}), 가스를 상평형 압력까지 압축하는 에너지(Q_{GC}), 실제 하이드레이트 형성을 위해 필요한 과냉각 에너지(Q_{SC}), 그리고, 하이드레이트 펠렛 제조를 위한 수력학적 에너지(Q_{Pellet}) 등이 필요하다.

$$Q_H = Q_{Ref} + Q_{HF} + Q_{GC} + Q_{SC} + Q_{Pellet} \quad (5)$$

먼저, 염수의 냉각에 필요한 에너지는 일반적인 현열을 계산하는 식을 적용할 수 있으며(식 (6)), 염수의 비열($C_{p,sw}$)은 염분 농도에 따라 달라지나, 이 계산에서는 염분의 농도가 높지 않으므로 일정한 값인 4.184 J/g-K로 가정하였다. ΔT 는 상평형 온도와의 차이로 하이드레이트 형성 온도는 280.15 K로 가정하였으므로, 18 K로 설정하여 계산하였다.

$$Q_{Ref} = m_b \times C_{p,sw} \times \Delta T \quad (6)$$

여기서, 각 가스의 비열은 CH_4 , CO_2 , SF_6 는 2.2, 0.83, 0.67 J/g-K로 계산하였다.

하이드레이트 형성에 의한 에너지 소모량은 염수량과 단위 상변화 에너지를 고려하여 식 (7)로 표현할 수 있다.

$$Q_{HF} = m_b \times \Delta H_F \quad (7)$$

여기서, ΔH_F 는 가스 몰당 상변화 에너지(하이드레이트 형성 에너지)로 CH_4 , CO_2 의 경우 각각 56.6 kJ/mol- CH_4 (13.5 kcal/mol- CH_4), 80.3 kJ/mol- CO_2 (19.2 kcal/mol- CO_2)로 계산하였으며(Table 4.7 in Ref.[8]), SF_6 의 경우 102.2 kJ/mol- SF_6 (24.4 kcal/mol- SF_6)로 계산하였다(p.248 in Ref.[8]). 하이드레이트 형성 공정은 총 3단을 가정하였으며, 공정의 효율은 85%로 가정하였다; 총 하이드레이트 형성 에너지는 $3 \times Q_{HF} / 0.85$ 로 계산하였다.

가스의 압축 에너지는 다방과정(polytropic process) 방정식을 이용하여 계산하였다(식 (8)참조). 가스 압축 비율인 P_2/P_1 는 압축 정도에 따라 달라지나, CH_4 , CO_2 hydrate의 경우 3단 압축을 고려하여 3.7, 3.1, 그리고 SF_6 의 경우 5 (1단 압축)로 계산하였다; 초기 온도, 압력은 $T=298.15$ K, $P=1$ atm이며, 최종 압력은 CH_4 의 경우 4.5 MPa, CO_2 의 경우 2.9 MPa, SF_6 의 경우 0.5 MPa로 가정하였다. CH_4 와 CO_2 하이드레이트 생성시에는 식 (8)에 의한 계산치의 3배를 고려하였다.

$$Q_{GC} = \frac{nRT_1}{(\gamma-1)} \left[1 - \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{(\gamma-1)/\gamma} \right] \quad (8)$$

여기서, R은 8.314 J/mol-K, n은 가스량, γ 는 간단한 다원자 분자의 경우 1.3 정도로 가정할 수 있다. 연속적인 가스 압축을 위해서는 과량의 가스 압축이 필수적이며, 필요한 가스 총량을 계산하기 위한 반응기는 기체:액체의 용적비를 3:1로 가정하였다. 각 객체가스별로 압축 공정에 필요한 가스 총량은 하이드레이트 형성에 필요한 가스

량과 반응기를 차지하는 가스량의 합으로 구할 수 있으며, 이를 Table 1에 나타내었다. 가스 압축 에너지 계산시 각 단계별 효율은 85%로 가정하였다; 총 가스 압축 에너지는 3단 압축을 가정하여 $3 \times Q_{GC} / 0.85^3$ 로 계산하였다.

하이드레이트 형성을 위해 필요한 과냉각 에너지는 식 (9)로 표현하였다.

$$Q_{SC} = m_h \times C_{p,h} \times \Delta T \quad (9)$$

여기서, m_h 는 하이드레이트의 양으로 물과 객체가스의 양을 합한 값이며, CH_4 하이드레이트는 20.7 g, CO_2 하이드레이트는 21.7 g, SF_6 하이드레이트는 26.5 g 이다. 이때, 공정 효율은 50%, 3단의 하이드레이트 공정을 거치며, 이때 각 공정에서의 처리 용량은 각 공정에서 동일하다고 가정하였다. Ning 등[9]은 분자동역학 모사를 통해 가스 하이드레이트의 비열을 계산하였으며, 10% 이상 과대예측하고 있으나, CH_4 하이드레이트는 약 2.5~2.6 J/g-K, CO_2 하이드레이트는 2.2~2.3 J/g-K 정도로 예측하였다. 이 계산에서는 CH_4 , CO_2 , SF_6 하이드레이트의 비열을 2.6, 2.3, 2.3 J/g-K로 가정하였다; SF_6 하이드레이트의 비열은 공개 문헌에서는 찾기 곤란하였으나, 가스의 비열이 CH_4 , CO_2 에 비해 낮으므로 CO_2 와 같은 값으로 가정하였다. 과냉각 정도는 $\Delta T = 3$ K를 가정하였다.

수력학적 에너지의 계산에서는 상온, 상압에서 해리한다고 가정하여, 농축이나 해리과정에서 객체 가스가 염수에 용존되어 회수되지 못하는 경우는 배제하였다. 염수 내 CO_2 가스의 용해도를 계산하였을 때 (20 °C, 1 bar, Aspen Plus 이용 계산), 1.70 g- CO_2 /kg-water의 값을 얻었으며, 따라서 상온, 상압에서의 가스 용해량은 0.2 wt% 미만으로 가스 용해에 의한 에너지 및 비용 소모는 무시할 만하다고 판단된다. 수력학적 에너지 소모량 계산을 위해서 상용 screw press의 소요 동력(1.1 kW)를 적용하였다; 효율 80% 가정[10].

여러 단계의 하이드레이트 형성 과정을 거치는 것을 고려하여 가스 압축 에너지, 하이드레이트 펠렛 생산 에너지를 구할 때에는 각 단계별 염수의 유량을 고려한 에너지를 계산하였다. 하이드레이트 형성 공정에서 염의 분배율은 0.9, 0.95, 0.99를 가정하였다. 그리고, 전체 염수량중 하이드레이트상으로 얻는 분율은 0.1에서 0.9까지 0.1 간격으로 계산에 활용하였다.

3. 결과 및 토론

3-1. 증발 농축 방법의 소모 에너지

증발 농축의 경우는 총 에너지 소모량은 약 47 kJ/mol로 계산되었다. 이 중에서 상변화(물 → 증기)에 필요한 에너지는 42 kJ/mol로 전체 에너지 소모량의 약 90%를 차지하였다. 상변화 에너지가 전체 소모 에너지의 대부분을 차지하고 있으나, 액체에서 기체(증기)로의 증발은 필수적인 사항이므로 진공, 증발의 조건을 변화하더라도 에너지 소모량은 크게 달라지지 않을 것으로 예상할 수 있다.

3-2. 하이드레이트 방법의 소모 에너지

3-2-1 하이드레이트 해리 압력

CH_4 하이드레이트의 해리압력을 문헌치와 비교하여 Fig. 2에 나타내었다. Chejara 등[11]의 연구에서 사용한 평형압 계산식을 적용한 결과와 Maekawa 등[12]이 제안한 염도에 따른 CH_4 하이드레이트 형성 압력을 예측하는 경험식을 이용한 계산 결과도 함께 비교

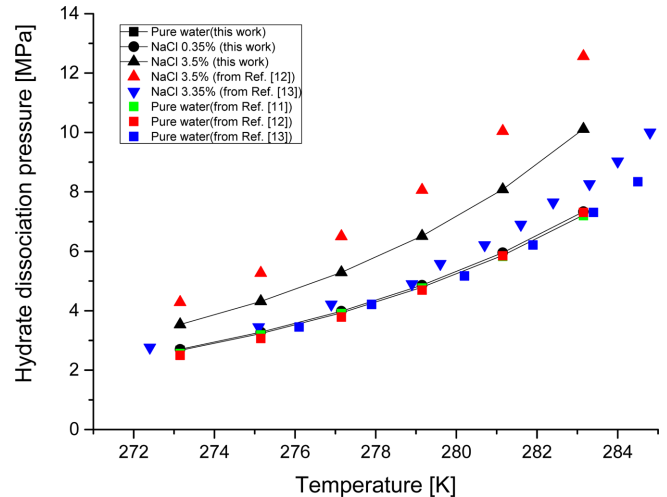


Fig. 2. Hydrate dissociation pressure of CH_4 hydrate in different salinity of brine.

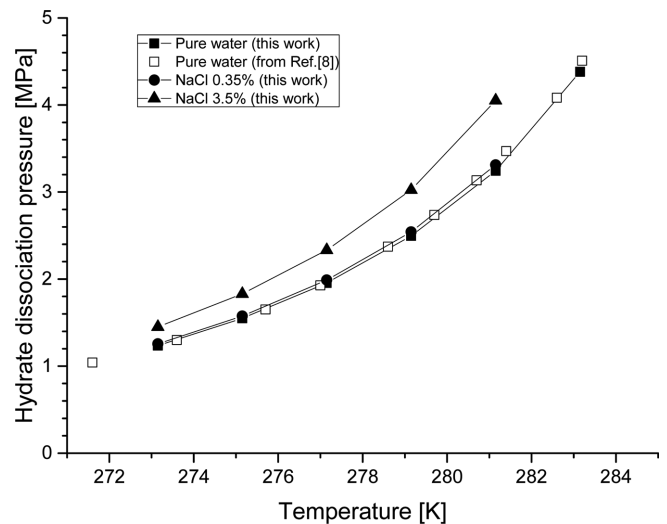


Fig. 3. Hydrate dissociation pressure of CO_2 hydrate in different salinity of brine; filled symbols represent data obtained from this work and open symbols are data from literature. Literature data for pure water from Sloan and Koh (2007) were graphed (original paper: Larson (1955)).

하였다. 순수나 저농도 염수의 하이드레이트 형성 압력은 문헌치와 유사한 결과를 얻었다. 그러나, 염분의 농도가 높아질 경우, 기존 문헌치인 Maekawa 등[12]의 결과와 Dickens와 Quinby-Hunt[13]의 결과 (염분 3.35 wt%)에 비해 최대 20% 정도 낮게 예측되었다.

CO_2 , SF_6 의 하이드레이트 형성 조건을 나타낸 그림이 Figs. 3과 4이다. 계산 결과와 문헌에 보고된 순수에서의 하이드레이트 해리 압력을 비교해 보면, 각 가스별로 실험치와 약 10% 이내의 오차를 보이고 있다. 각 가스별 하이드레이트 해리 압력을 계산한 결과를 Table 2에 요약하였다.

계산 결과에서 알 수 있듯이 염분의 농도가 증가하면 하이드레이트의 해리 압력은 증가한다. Multiflash와 Hydoff의 계산결과를 비교해보면, 객체 가스가 CH_4 와 CO_2 이고 순수의 경우 계산범위내에서 Hydoff 계산치를 기준으로 평균 오차는 각각 1.1%, 3.0%로 계산되었다. 또한, NaCl 농도가 0.35% 일 경우에는 각 가스별로 1.7%,

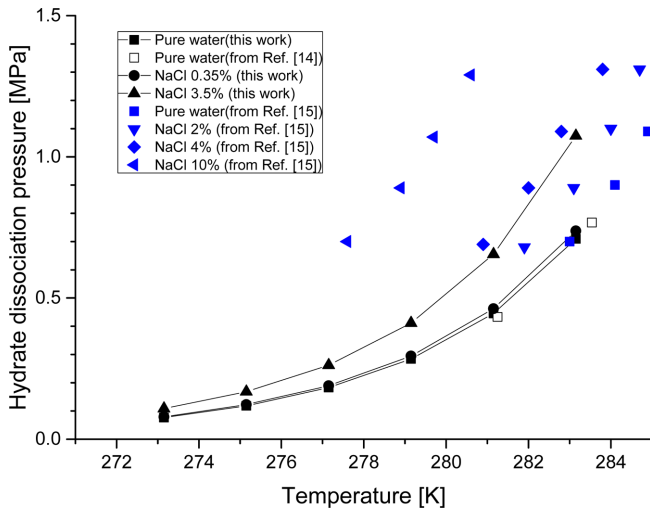


Fig. 4. Hydrate dissociation pressure of SF₆ hydrate in different salinity of brine; filled symbols represent data obtained from this work and open symbols are data from literature.

2.2%로 나타났다. NaCl 농도가 3.5%일 경우 283.15 K에서 해리 압력은 두 계산결과가 약 20%이상 차이를 보이고 있어 염농도가 높을 경우 Multiflash에 의한 계산 결과에 주의해야 할 것으로 판단된다. SF₆의 하이드레이트 해리 압력 계산결과를 보면, Seo 등[15]의 실험 결과와 비교했을 때, 비록 동일한 온도 조건은 아니지만 비교적 문헌치와 근사하게 예측한다고 볼 수 있다. 해리 압력 계산에서는 모든 이온(Na⁺, Cl⁻)은 액상에 존재하는 것으로 계산되었다. 그러나, 최근의 분자 모델링을 활용한 NaCl의 존재하에서 하이드레이트 형성에 관한 연구에서는 NaCl이 가스 하이드레이트 격자 구조 내(하이드레이트 상)로 들어갈 수 있다는 결과도 보고되었다[16]. 다시 말하면, 그 정도가 작기는 하지만(0.07 wt%), NaCl이 하이드레이트 격자 구조에서 완전히 배제되지 않으며, 이로 인하여 이 연구의 계산 결과보다는 농축수의 이온 농축 효과가 감소할 것으로 예상할

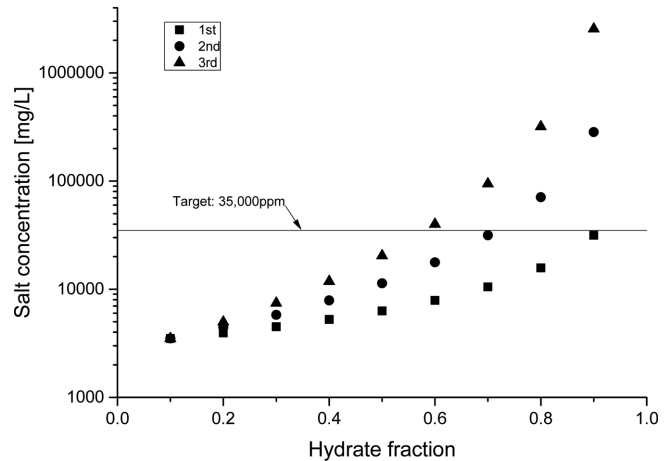


Fig. 5. Salt concentration of concentrated water in each stage using hydrate-based concentration; partitioning coefficient between water and hydrate phases is assumed to be 0.9.

수 있다. NaCl을 포함하는 메탄 하이드레이트 형성에 관한 분자 모델링 연구에서도 NaCl의 존재로 인하여 하이드레이트 형성 온도가 낮아지고, 하이드레이트 형성 속도가 느려짐을 확인한 바 있다[17].

계산 결과를 이용하여 하이드레이트 상과 액상(농축수상)의 비율에 따른 농축수상에서의 이온 농도 변화를 나타낸 그림이 Fig. 5이다. 이 계산에서 이온 분배율은 0.9로 가정하였다. 초기 농도인 3,500 ppm에서 목표인 35,000 ppm까지 농축하는데 필요한 하이드레이트 형성 단수는 하이드레이트 상으로 배출하는 양이 많을수록 줄어들게 된다. 즉, 하이드레이트 분율이 80% 이상일 경우, 2단이면 충분히 농축이 가능함을 예상할 수 있다. 또한, 하이드레이트 상으로 배출하는 분율이 60% 이상이 되어야, 3단으로 목표 농도까지의 농축이 가능함을 보여준다. 분배율이 향상될수록 더 적은 단 수에서 농축이 가능하며, 따라서, 하이드레이트 형성과 관련된 동역학에 관한 깊이있는 연구는 실제 공정 구성에 관한 보다 정확한 정보를

Table 1. Result of gas compression energy calculation: T = 298 K, water 1 mole(18ml) basis, reactor volume 54 ml

Parameters	Unit	Description	CH ₄	CO ₂	SF ₆
Hydration no.		Hydration number	6	12	17.25
P _{ratio}		Compression ratio (final to initial)	45	29	5
MW	[g/mol]	Molecular weight of guest molecules	16	44	146
n _{required}	[mol]	No. of gas moles required for hydration, hydrate fraction=0.5	0.167	0.083	0.058
n _{reactor}	[mol]	No. of gas moles in the reactor	0.106	0.068	0.012
n _{total}	[mol]	Total number of gas moles for the compression process	0.272	0.151	0.070
V _{gas}	[ml]	Gas volume at 280 K	5953.0	3310.3	1523.6
V _{gas, compressed}	[ml]	Gas volume after compression	132.3	114.1	304.7

Table 2. Hydrate dissociation pressure[MPa] of water with different salinity for various guest molecules: H for Hydrate, M for Multiflash

T [K]	CH ₄									CO ₂									SF ₆								
	Pure Water			NaCl 0.35%			NaCl 3.5%			Pure Water			NaCl 0.35%			NaCl 3.5%			Pure Water			NaCl 0.35%			NaCl 3.5%		
	H	M	% error	H	M	% error	H	M	% error	H	M	% error	H	M	% error	H	M	% error	H	M	% error	H	M	% error	H	M	% error
273.15	2.546	2.663	4.6%	2.672	2.700	1.0%	3.028	3.534	16.7%	1.243	1.236	-0.5%	1.287	1.256	-2.4%	1.490	1.451	-2.7%	0.076	0.079	0.109						
275.15	3.182	3.231	1.5%	3.266	3.276	0.3%	3.664	4.316	17.8%	1.580	1.549	-2.0%	1.606	1.575	-1.9%	1.869	1.830	-2.1%	0.118	0.122	0.168						
277.15	3.849	3.928	2.1%	3.904	3.984	2.1%	4.444	5.289	19.0%	1.982	1.955	-1.3%	2.016	1.990	-1.3%	2.366	2.333	-1.4%	0.183	0.189	0.262						
279.15	4.667	4.789	2.6%	4.735	4.860	2.6%	5.409	6.516	20.5%	2.510	2.495	-0.6%	2.557	2.542	-0.6%	3.042	3.024	-0.6%	0.284	0.2954	0.411						
281.15	5.680	5.864	3.2%	5.765	5.953	3.3%	6.618	8.082	22.1%	3.233	3.244	0.4%	3.299	3.313	0.4%	4.020	4.051	0.8%	0.445	0.462	0.655						
283.15	6.949	7.219	3.9%	7.058	7.333	3.9%	8.144	10.115	24.2%	4.292	4.381	2.1%	4.399	4.568	3.8%	14.517	18.574	27.9%	0.709	0.738	1.075						

Table 3. Salt concentrations with different volume ratios of hydrate and brine phases and different number of hydrate operation stages

Partitioning coefficient	Fraction of Hydrate		Fraction of concentrated water	1 st stage	2 nd stage	3 rd stage	4 th stage
	Each stage	Accumulated (up to the 3 rd stage)	Accumulated (up to the 3 rd stage)				
0.90	0.10	0.271	0.729	3,500	3,500	3,500	3,500
	0.20	0.488	0.512	3,938	4,430	4,983	5,606
	0.30	0.657	0.343	4,500	5,786	7,439	9,564
	0.40	0.784	0.216	5,250	7,875	11,813	17,719
	0.50	0.875	0.125	6,300	11,340	20,412	36,742
	0.60	0.936	0.064	7,875	17,719	39,867	89,701
	0.70	0.973	0.027	10,500	31,500	94,500	283,500
	0.80	0.992	0.008	15,750	70,875	318,938	1,435,219
	0.90	0.999	0.001	31,500	283,500	2,551,500	22,963,500
0.95	0.10	0.271	0.729	3,694	3,900	4,116	4,345
	0.20	0.488	0.512	4,156	4,936	5,861	6,960
	0.30	0.657	0.343	4,750	6,446	8,749	11,873
	0.40	0.784	0.216	5,542	8,774	13,893	21,997
	0.50	0.875	0.125	6,650	12,635	24,007	45,612
	0.60	0.936	0.064	8,313	19,742	46,888	111,358
	0.70	0.973	0.027	11,083	35,097	111,141	351,947
	0.80	0.992	0.008	16,625	78,969	375,102	1,781,732
	0.90	0.999	0.001	33,250	315,875	3,000,813	28,507,719
0.99	0.10	0.271	0.729	3,850	4,235	4,659	5,124
	0.20	0.488	0.512	4,331	5,360	6,633	8,208
	0.30	0.657	0.343	4,950	7,001	9,901	14,003
	0.40	0.784	0.216	5,775	9,529	15,722	25,942
	0.50	0.875	0.125	6,930	13,721	27,168	53,793
	0.60	0.936	0.064	8,663	21,440	53,063	131,331
	0.70	0.973	0.027	11,550	38,115	125,780	415,072
	0.80	0.992	0.008	17,325	85,759	424,506	2,101,304
	0.90	0.999	0.001	34,650	343,035	3,396,047	33,620,860
0.999	0.10	0.271	0.729	3,850	4,235	4,659	5,124
	0.20	0.488	0.512	4,331	5,360	6,633	8,208
	0.30	0.657	0.343	4,950	7,001	9,901	14,003
	0.40	0.784	0.216	5,775	9,529	15,722	25,942
	0.50	0.875	0.125	6,930	13,721	27,168	53,793
	0.60	0.936	0.064	8,663	21,440	53,063	131,331
	0.70	0.973	0.027	11,550	38,115	125,780	415,072
	0.80	0.992	0.008	17,325	85,759	424,506	2,101,304
	0.90	0.999	0.001	34,650	343,035	3,396,047	33,620,860

제공할 수 있을 것으로 판단된다(분배율이 95% 이상, 하이드레이트 생산 분율이 50% 이상일 경우 3단 이내의 하이드레이트 구성이 가능, 계산 결과 미수록).

농축수량에 따른 이온의 농축 정도를 나타낸 표가 Table 3이다. 이 결과는 하이드레이트 농축 공정을 3회 실시할 경우이며, 이 때 하이드레이트상:농축수상의 질량비가 각 공정에서 동일하다고 가정하였다; 즉, 하이드레이트상:농축수량 = 0.5:0.5일 때, 3회 하이드레이트 형성후 농축수 유량은 12.5%, 하이드레이트상량은 87.5%. 동일한 분배율 하에서는 하이드레이트로 배출하는 분율이 높아지면, 농축수의 유량이 작아지게 되어 불리하게 된다. 이 계산 결과에서 알 수 있듯이 농축수량을 초기 유량의 10% 이상으로 확보하고자 한다면, 목표 농축 농도인 35,000 ppm을 달성할 수 없다(Fig. 6 참조). 만약 하이드레이트 배출량을 20% 수준으로 가정한다면, 분배율이 0.999 이더라도 10단 이내에서는 35,000 ppm을 도달할 수 없다. 결론적으로 하이드레이트를 이용한 이온 농축은 원하는 농도까지의

농축은 가능하나, 이를 위해 여러 번의 농축이 필요하며, 따라서 고 농도의 농축수를 충분한 양으로 얻기가 어렵다고 할 수 있다.

3-2-2. 공정의 소모 에너지

증발 농축 방법과 하이드레이트 방법에 의한 소모 에너지 계산 결과를 Table 4에 요약하였다. 소모 에너지 각 성분의 양을 분석해 보면, 가스 종류와 관계없이 하이드레이트 형성 에너지가 가장 큰 비중을 차지함을 알 수 있다. 그리고, 가스의 압축 에너지도 큰 비중을 차지하고 있다. 따라서, 가스의 압축 에너지는 상평형 압력이 낮을수록, 그리고 수화수가 낮을수록 훨씬 줄어들게 된다.

농축된 염수를 얻기 위해 필요한 총 소모 에너지를 계산한 결과, 객체가스로 CH_4 사용시에는 증발 농축법보다 약간 낮은 수준인 약 43 kJ/mol, CO_2 사용시 약 32 kJ/mol, SF_6 사용시 약 28 kJ/mol 정도로 계산되었다. CO_2 하이드레이트의 해리 에너지는 측정 혹은 Clausius-Clapeyron 방정식에 의한 계산치에 따라 다양한 값으로

Table 4. Comparison of energy consumption for ion concentration between vacuum evaporation and hydrate-based process, in the unit of in the unit of [kJ/mol]

Vacuum-evaporation		Hydrate			
Component	Value	Component	CH ₄ hydrate	CO ₂ hydrate	SF ₆ hydrate
Heating	3.3	Refrigeration	1.6	1.6	1.6
Evaporation	42.1	Hydration ^a	33.3	23.6	20.9
Vacuum	1.9	Gas compression	3.8	1.8	0.9
		Sub-cooling	0.6	0.5	0.6
		Pelletizing	4.1	4.1	4.1
Total	47.2		43.4	31.7	28.2

^aHydration energy, Q_{HF} [cal/mol-gas] = $a + b/T$, where $a = 13.521 \times 10^3$, $b = -4.02$ for CH₄, $a = 19.199 \times 10^3$, $b = -14.95$ for CO₂ (Table 4.7 in Ref. [8]).

보고되고 있다[18]. 최근, Lee 등[19]은 고압 micro-differential scanning spectroscopy (μ -DSC)를 이용하여 CO₂ 하이드레이트의 해리엔에지를 측정하 바 있는데(57.1 kJ/mol-CO₂), 이 값을 활용할 경우 소모에너지는 약 6 kJ/mol 정도가 감소된다(총 소모에너지 25.4 kJ/mol).

SF₆ 하이드레이트에 기반한 이온 농축의 경우 동역학적 특성을 배제한다면 약 40%의 운전 에너지 소모량 저감이 가능할 것으로 생각할 수 있다. 그러나, 실제 공정에서는 SF₆ 하이드레이트의 형성 시간이 다른 객체가스 사용시보다 매우 길어 전체 에너지 소모량이 더 많아질 수 있으므로 ‘압축 에너지 저감’ 정도로 이해하는 것이 바람직하겠다. SF₆ 하이드레이트 ΔH_D (형성에너지)는 순수물의 온도, 압력 데이터를 이용하여 Clausius-Clapeyron 방정식(식 (10))을 이용해서도 계산할 수 있다.

$$\frac{d \ln(P)}{d \left(\frac{1}{T} \right)} = -\frac{\Delta H_D}{zR} \quad (10)$$

여기서, z 는 압축계수(compressibility factor)로 환산압력(reduced pressure, P/P_c (P_c 는 임계압력), 환산온도(reduced temperature, T/T_c (T_c 는 임계온도))를 이용하여 구할 수 있다. 계산에 의해 얻은 SF₆ 하이드레이트(순수)의 상평형 온도, 압력(Table 2)과 SF₆의 물성을 이용하여($T_c = 319$ K, $P_c = 3.76$ MPa from Table 1, Ref.[20]), 그래프로부터 개략적으로 얻은 z 값은 0.85~0.95 정도이며(from Ref.[21]), $z = 0.85$ 를 이용하여 계산한 해리 엔탈피는 124.3 kJ/mol-SF₆였다. 이때의 총 소모에너지는 32.7 kJ/mol로 계산되었으며, 이는 기존 계산치보다 5 kJ/mol 정도 큰 값이다.

이상에서 살펴본 바와 같이 하이드레이트를 이용한 이온농축 공정에서 가장 에너지 소모량이 큰 세부공정은 하이드레이트 형성과 관련된 공정이며(총 소모 에너지의 ~2/3 차지), 이 값은 객체가스에 따라 매우 달라진다. 이러한 계산 결과를 종합해 보면, 하이드레이트 기반 이온 농축법은 객체 가스의 선정에 따라 기존의 증발 농축법보다 소모 에너지가 적은 수준에서 운전이 가능할 수 있다고 판단된다.

3.3. 하이드레이트 이용 기술의 적용 가능성

하이드레이트 기반 기술은 운전 조건이 단순하고, 막분리공정 대비 오염 등의 문제가 없으며, 화합물 등을 거의 사용하지 않으므로 폐액 처리 등의 문제가 없다는 장점이 있다. 또한, 이 연구에서 고찰한 바와 같이 하이드레이트 이용 기술은 열역학적 평형에 가깝게 구현할 수 있다면, 객체가스의 선정(상평형 점이 낮은 가스)에 따라 기존의 증발 농축법에 비해 대폭적인 에너지 절감이 가능할 것으로

판단된다. 그러나, 이 기술의 상용화를 위해서는 해결이 필요한 몇 가지 핵심적인 문제가 있으며, 이하에 당면한 문제점을 논하고자 한다.

첫번째로 하이드레이트 형성속도가 느리다는 문제가 있다. Bradshaw 등[22]은 200 mL 반응기와 객체 분자로 R141b를 사용한 염수의 하이드레이트 형성 속도를 고찰한 바 있다. 3 °C, 5 wt% NaCl 조건에서 반응기 부피를 고려한 생산량은 2.65×10^{-3} mol-H₂O/s/L로 계산하였으며, 이를 토대로 1000L 반응기 고려시 수분 제거 속도는 약 180L/hr 정도 될 것으로 예측하여 이 공정이 비교적 합리적 결과를 보일 것이라고 보고하였다. NaCl 등 염/이온의 용존 농도가 낮아질수록 처리 속도는 빨라지고, 회수 대상인 용존 이온 농도는 보통 1 wt%를 넘지 않기 때문에 용존 이온의 회수 관점에서는 처리 속도가 충분하다고 볼 수 있다. 이 현상은 앞서 언급한 하이드레이트 형성 속도가 일정하다고 가정할 때이며, 염분의 농도가 낮아지면 반응 속도는 더 빨라질 것이다. 그러나, 하이드레이트 공정의 격상(scale-up) 역시 물질/에너지 전달현상이 선형적이지 않기 때문에 이에 대한 연구가 충분한 연구가 필요할 것으로 판단된다.

두번째, 농축수와 하이드레이트의 분리가 곤란하다. 이는 하이드레이트 형성이 매우 임의적으로 일어나는 현상으로 핵 형성 등을 제어할 수 없다면 해결이 불가능한 본질적 특성(intrinsic nature)이다. 열역학 관점에서 하이드레이트 상과 농축수상은 분리가 잘 되는 시스템이지만, 실제로는(미시적으로는) 하이드레이트 결정체들의 간극에 농축수가 존재함으로써, 두 상의 완전한 분리가 어려운 상황이 된다. 또한, Qi 등[15]의 연구에서 밝힌 바와 같이, 낮은 농도 이긴 하지만 NaCl 등 염이 격자구조에 참여함으로써, 염/이온이 하이드레이트 상에서 완전히 배제될 수 없다. 따라서, 효과적인 탈수(농축수 배출) 공정의 개발이 반드시 필요하며, 이 과정에서 하이드레이트 상으로 배출되는 이온의 농도를 최소화해야 한다.

또한, 농축효율이 낮아 다단 농축이 필요한 문제가 있다. 막분리법과 같이가스 분리 기작이 주로 물리적인 조건에 따라 결정되는 하이드레이트 기반 분리기술에서는 여러 단계의 분리 공정이 적용되는 경우가 많다. 따라서, 객체 가스의 선정과 이에 따른 수상과 하이드레이트상으로의 이온 분배율에 대한 연구가 필요하다.

위에서 언급한 문제점을 고려하여 하이드레이트 기반 이온 농축 기술의 상용화를 위해 필요한 기술개발 방향을 다음과 같이 제시하고자 한다.

3-3-1. 효과적인 객체 분자의 선정

객체 분자의 선정은 하이드레이트 공정 전체에 영향을 끼치기 때

문에 가장 중요한 요소중 하나이다. 일반적으로 하이드레이트 형성/해리 조건이 양호한 객체가스의 경우 하이드레이트 형성 속도도 빠르다고 알려져 있으나, SF_6 의 경우 하이드레이트 형성 속도가 느려 계면활성제를 투여하는 경우가 많다. 객체가스의 수화수가 높으면, 단위 가스분자당 물 분자수가 증가되므로 하이드레이트 형성에 필요한 에너지는 줄어들게 된다(CO_2 , CH_4 의 비교). CO_2 나 SF_6 의 경우 하이드레이트 형성 온도/압력이 낮고, 수화수도 높아 CH_4 하이드레이트에 비해 가스 압축 에너지 및 하이드레이트 형성 에너지가 적으며, 진공증발 공정보다 총 소모 에너지도 적을 것으로 계산되었다. 그러나, SF_6 나 CO_2 의 경우 공정중 배출될 때, 특히 SF_6 의 경우 지구온난화계수(global warming potential)가 23,900 정도로 매우 높으므로 공정계 밖으로 배출되지 않도록 해야할 것이다. 객체 분자로 R141b와 같은 물질을 선정할 경우(끓는 점 32°C), 상온에서 액체로 존재하기 때문에 하이드레이트 형성 속도가 기체의 경우보다 더 빠를 것으로 예상할 수 있다. 하이드레이트 형성 속도를 높이기 위한 첨가제의 투입도 고려할 수 있으나, 첨가제의 가격, 회수 방안 등을 면밀히 검토해야 한다. 객체 가스의 선정과 이에 따른 이온 분배율은 (이해하지 못하더라도) 열역학적으로 정해지기 때문에 공정 전체의 기술성, 경제성을 함께 고려한 객체 가스와 공정 선정이 필요하다.

3-3-2. 과냉각에 의한 하이드레이트 형성 속도 향상

염분 농도에 따라 약간의 차이가 있지만 과냉각 정도가 2 K와 4 K 일 때 하이드레이트 형성 속도는 3배 정도 차이가 난다(Fig. 9 in Ref.[22]). 과냉각 에너지는 전체 소모 에너지 구성에서 차지하는 비중이 낮기 때문에(<10%), 과냉각 정도를 강화하여 형성 속도를 증가함으로써 얻는 긍정적 효과가 훨씬 클 것으로 생각된다. 그러나, 최근의 연구에 따르면 고압, 저온의 조건에서는 시스템내 계면에서 하이드레이트 쉘(hydrate shell)이 형성되어 하이드레이트 내부에 occluded water phase가 생길수 있음이 보고되었으며[23,24], 이러한 현상은 오히려 이온 농축을 저해할 수 있다. 그러므로, 최적화 공정 설계와 운영을 위해서는 적절한 과냉각 정도를 유지하는 동시에 염이 하이드레이트상에서 배제될 수 있도록 공정 시간을 조절해야 할 것이다.

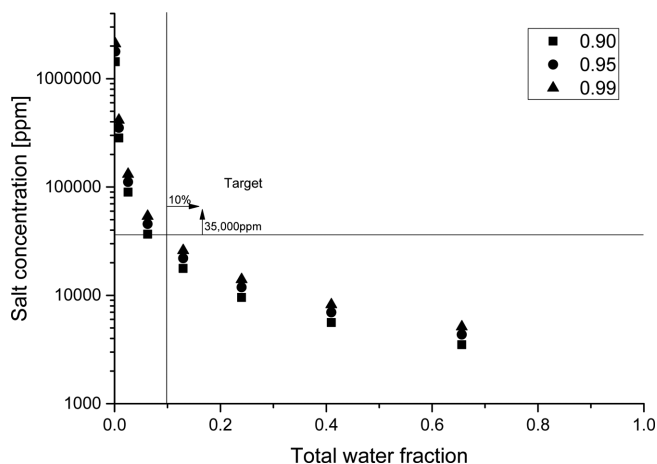


Fig. 6. Salt concentration of concentrated water with different water fraction using hydrate-based concentration; the stage number is assumed to be 4.

3-3-3. 공정 최적화

현재 하이드레이트에 기반한 해수 담수화 공정의 경우 파일럿 단계의 기술개발이 이루어지고 있다[25]. 에너지 소모량의 정확한 산정을 위해서는 앞서 하이드레이트 기반 기술의 동역학에 관한 보다 많은 정보가 확보되어야 한다. 계산 결과에서 보듯이 분배율이 95% 이상이고, 하이드레이트 생산 분율이 50% 이상일 경우 3단 이내의 하이드레이트 구성으로 총 에너지 소모량의 대폭적인 저감이 가능할 것으로 예상된다. 그러나, 분배율이 낮거나 하이드레이트 생산 분율이 낮을 경우 농축에 필요한 에너지가 급격히 증가하게 된다. 따라서, 이 기술의 경제성 확보를 위해서는 농축 분배율과 하이드레이트 생산 분율을 높이는 공정 구성 및 최적화를 수행하여야 한다.

4. 결 론

NaCl 의 농도가 0.35 wt%인 상온의 염수를 10배 농축할 경우를 가정하여 진공 증발법과 하이드레이트에 기반한 용존 이온 농축 공정의 소모 에너지(단위 농축 염수 몰당 에너지)를 비교하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

(1) 진공 증발법(69°C , 30 kPa 조건)의 소모 에너지는 약 47 kJ/mol이었으며, CH_4 , CO_2 , SF_6 하이드레이트법의 소모 에너지는 각각 43, 32, 28 kJ/mol 정도로 계산되었다. 따라서, CO_2 혹은 SF_6 하이드레이트를 이용한 이온 농축 기술은 공정 운전 에너지 측면에서 기존의 진공 증발법보다 유리하다고 판단된다.

(2) 하이드레이트를 이용한 용존 이온 농축 기술의 상용화를 위해서는 적절한 객체가스의 선정, 하이드레이트와 농축수의 효과적 분리, 하이드레이트 형성 속도 향상, 이에 따른 공정의 구성 및 최적화 등의 문제를 해결해야 한다. 특히, 객체가스 선정은 에너지 소모량에 절대적인 영향을 미치며, 객체가스에 따른 농축수상과 하이드레이트상의 이온 분배 및 분배량에 대한 상세 연구가 필요하다.

감 사

이 논문을 검토하고, 유익한 조언을 해주신 한국생산기술연구원 이주동박사께 깊이 감사드립니다.

References

1. Park, K.-N., Hong, S. Y., Lee, J. W., Kang, K. C., Lee, Y. C., Ha, M.-G. and Lee, J. D., "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).
2. Lee, J. D. and Kang, K. C., "Novel Apparatus for Seawater Desalination and Its Application," *Trans. Korean Soc. Mech. Eng. B*, **38**(5), 407-412(2013).
3. Kang, K. C., Linga, P. and Park, K.-N., "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).
4. Saw, V. K., Ahmad, I., Mandal, A., Udayabhanu, G. and Laik, S., "Methane Hydrate Formation and Dissociation in Synthetic

- Seawater," *J. Nat. Gas Chem.*, **1**, 1218-1224(2013).
5. Cha, J.-H. and Seol, Y., "Increasing Gas Hydrate Formation Temperature for Desalination of High Salinity Produced Water with Secondary Guests," *Sust. Chem. Eng.*, 1008-1028(2010).
 6. Javanmardi, J. and Moshfeghian, M., "Energy Consumption and Economic Evaluation of Water Desalination by Hydrate Phenomenon," *Appl. Therm. Eng.*, **23**, 845-857(2003).
 7. Pfeiffer Vacuum, <http://www.igg.cas.cn/jgsz/zcxt/sygcxt/ggsys/djsdlztzp/201010/P020140311808313164612.pdf>, accessed on Nov. 27, 2017.
 8. Sloan, E. D. and Koh, C. A., "Clathrate Hydrates of Natural Gases," 3rd Ed., Taylor & Francis Group, LLC (2008).
 9. Ning, F. L., Glavatskiy, K., Ji, Z, Kjelstrup, S. and Vlugt, T. J. H., "Compressibility, Thermal Expansion Coefficient and Heat Capacity of CH₄ and CO₂ Hydrate Mixtures Using Molecular Dynamics Simulations," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **17**, 2868-2883(2015).
 10. http://saturnec.com/images/bin/imagenews/1450431572_alfalaval-screw-press.pdf.
 11. Chejara, A., Kvamme, B., Vafaei, M. T. and Jemai, K., "Simulations of Long Term Methane Hydrate Dissociation by Pressure Reduction Using an Extended RestrasoCodeBright Simulator," *Energy Conv. Manage.*, **68**, 313-323(2013).
 12. Maekawa, T., Itoh, S., Sakata, S., Igari, S.-I. and Imai, N., "Pressure and Temperature Conditions for Methane Hydrate Dissociation in Sodium Chloride Solutions," *Geochemical Journal*, **29**, 325-329 (1995).
 13. Dickens, G. R. and Quinby-Hunt, M. S., "Methane Hydrate Stability in Seawater," *Geophysical Research Letters*, **21**(19), 2115-2118 (1994).
 14. Cha, I., Lee, S., Lee, J. D., Lee, G.-W. and Seo, Y., "Separation of SF₆ Gas Mixtures Using Gas Hydrate Formation," *Environ. Sci. Technol.*, **44**(16), 6117-6122(2010).
 15. Seo, Y., Moon, D., Lee, C., Park, J.-W., Kim, B.-S., Lee, G.-W., Dotel, P., Lee, J.-W., Cha, M. and Yoon, J.-H., "Equilibrium, Kinetics, and Spectroscopic Studies of SF₆ Hydrate in NaCl Electrolyte Solution," *Env. Sci. Tech.*, **49**, 6045-6050(2015).
 16. Qi, Y., Wu, W., Liu, Y., Xie, Y., Chen, X., "The Influence of NaCl Ions on the Hydrate Structure and Thermodynamic Equilibrium Conditions of Gas Hydrates," *Fluid Phase Equil.*, **325**, 6-10(2012).
 17. Tung, Y.-T., Chen, L.-J., Chen, Y.-P., Lin, S.-T., "Molecular Dynamics Study on the Growth of Structure I Methane Hydrate in Aqueous Solution of Sodium Chloride," *J. Phys. Chem. B*, **116**, 14115-14125 (2012).
 18. Lirio, C. F. S. and Pessoa, F. L. P., "Enthalpy of Dissociation of Simple and Mixed Carbon Dioxide Clathrate Hydrate," *Chem. Eng. Trans.*, **32**, 577-582(2013).
 19. Lee, Y., Lee, S. and Seo, Y., "Structure Identification and Dissociation Enthalpy Measurements of the CO₂ + N₂ Hydrates for Their Application to CO₂ Capture and Storage," *Chem. Eng. J.*, **246**, 20-26(2014).
 20. DMT, <http://webserver.dmt.upm.es/~isidoro/datl/eGAS.pdf>, accessed on Feb. 24, 2019.
 21. https://www.ohio.edu/mechanical/thermo/property_tables/gas/Zfactor.html, accessed on Feb. 24, 2019.
 22. Bradshaw, R. W., Greathouse, J. A., Cygan, R. T., Simmons, B. A., Dedrick, D. E. and Majzoub, E. H., "Desalination Utilizing Clathrate Hydrates(LDRD Final Report)," Sandia Report, SAND2007-6565(2008).
 23. Vijayamohan, P., Majid, A., Chaudhari, P., Sum, A. K. and Koh, C. A., "Understanding Gas Hydrate Growth in Partially Dispersed and Water Continuous Systems from Flowloop Tests," OTC-25661-MS, Offshore Technology Conference, May 4-7, Houston, Texas, U.S.A. (2015).
 24. Ding, L., Shi, Bohui, Wang, J., Liu, Y., Lv, X., Wu, H., Wang, W., Lou, X. and Gong, J., "Hydrate Deposition on Cold Pipe Walls in Water-in-Oil (W/O) Emulsion Systems," *Energy Fuels*, **31**, 8865-8876(2017).
 25. KITECH, <https://www.kitech.re.kr/research/page3-5-2-2.php>, accessed on Nov.25, 2018.