



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

HFC-가스 하이드레이트 기반
melting process 를 활용한
담수화 공정에 관한 연구



2024 년 2 월

국 립 부 경 대 학 교 대 학 원

화 학 융 합 공 학 부

홍 소 희

공 학 석 사 학 위 논 문

HFC-가스 하이드레이트 기반
melting process 를 활용한
담수화 공정에 관한 연구

지도교수 원 용 선

이 논문을 석사 학위논문으로 제출함.

2024 년 2 월

국 립 부 경 대 학 교 대 학 원

화 학 융 합 공 학 부

홍 소 희

홍소희의 공학석사 학위논문을 인준함.

2024 년 2 월 16 일



위 원 장 공학박사 이 주 동 (인)

위 원 공학박사 원 용 선 (인)

위 원 공학박사 강 경 찬 (인)

목차

목차	i
List of Tables.....	iii
List of Figures	iv
요약	v
Abstract.....	vi
I. 서론	1
II. 이론.....	3
2.1 해수담수화.....	3
2.1.1 해수담수화 산업의 역사.....	3
2.1.2 증발법.....	6
2.1.3 막분리법	8
2.2 가스 하이드레이트	10
2.2.1 가스 하이드레이트란	10
2.2.2 가스 하이드레이트의 구조	10
2.2.3 가스 하이드레이트의 동역학적 특성.....	14
2.3 하이드레이트 기반 담수화법	16
III. 실험.....	18
3.1 실험장비	18
3.2 실험절차	21
IV. 결과 및 고찰	24
4.1 염도 및 객체가스별 하이드레이트 형성 동역학적 특성 결과.....	24
4.1.1 Pure water 에서의 객체가스별 결과.....	24
4.1.2 NaCl 3.5wt%에서의 객체가스별 결과	28
4.1.3 NaCl 8.0wt%에서의 객체가스별 결과	31
4.2 염도 및 객체가스 별 염 제거 효율 결과.....	34
4.2.1 NaCl 3.5 wt%에서의 멜팅 비율 별 염 제거 효율 결과.....	34
4.2.2 NaCl 8.0 wt%에서의 염 제거 효율 결과.....	35

V. 결론.....	39
VI. 참고문헌.....	41



List of Tables

Table 1. Experimental conditions.....	23
---------------------------------------	----



List of Figures

Figure 1. History of the seawater desalination industry	5
Figure 2. Schematic diagram of a basic multi-stage flash desalination process [8]..	13
Figure 3. Schematic diagram of reverse osmosis [9].	9
Figure 4. Five cavities in gas hydrates: (a) pentagonal dodecahedron (5^{12}), (b) tetrakaidecahedron($5^{12}6^2$), (c) hexakaidecahedron ($5^{12}6^4$), (d) irregular dodecahedron($4^35^66^3$), and (e) icosahedron ($5^{12}6^8$) [10]	11
Figure 5. Gas hydrate structure [10].....	13
Figure 6. Gas consumption vs. time for hydrate formation [11].	15
Figure 7. Schematic diagram of hydrate-based desalination process [8]	17
Figure 8. Schematic diagram of pelletizer [12]..	20
Figure 9. NaCl 0 wt% hydrate formation phase equilibria and experimental conditions	26
Figure 10. NaCl 0 wt% gas hydrate formation kinetic result	27
Figure 11. NaCl 3.5 wt% hydrate formation phase equilibria and experimental conditions	29
Figure 12. NaCl 3.5 wt% gas hydrate formation kinetic result.....	30
Figure 13. NaCl 8.0 wt% hydrate formation phase equilibria and experimental conditions	32
Figure 14. NaCl 8.0 wt% gas hydrate formation kinetic result.....	33
Figure 15. NaCl 3.5 wt% removal efficiency result measured with refractive index-based salinity meter.....	36
Figure 16. NaCl 3.5 wt% removal efficiency result measured with electrical conductivity-based salinity meter.....	37
Figure 17. NaCl 8.0 wt% removal efficiency result measured with refractive index-based salinity meter.....	38

HFC-가스 하이드레이트 기반

melting process 를 활용한

담수화 공정에 관한 연구

홍 소 희

부경대학교 대학원 화학융합공학부

요약

인구증가, 급속한 산업화 및 도시화 등으로 인하여 물의 중요성과 가치가 높아짐에 따라 해수 담수화 산업이 꾸준히 성장해오고 있다. 하지만 기존에 주로 사용되는 해수 담수화법들은 높은 에너지 비용과 고염수에서의 처리에 대한 제한점 등의 이유로 인해 이를 해결할 수 있는 하이드레이트 기반 담수화법에 대한 많은 연구가 진행되고 있다. 하이드레이트 기반 담수화의 경우, 가스 하이드레이트의 형성 원리에 따라 별 다른 공정없이 담수가 분리되기 때문에 기존 담수화법의 단점을 극복할 수 있다. 그러나 느린 하이드레이트 형성 속도와 고·액분리의 어려움 때문에 적절한 객체가스를 선정하는 것과 고·액분리의 효율을 높이는 것이 핵심이다.

본 연구에서는 적절한 객체가스 선정을 위해 상평형이 고온·저압에 형성되는 객체가스로 HFC 계열 가스들을 선정하고, 펠렛타이저 장비를 이용해 염수에서 하이드레이트 펠렛을 생성한 후 일정한 압력으로 펠렛을 압착해 녹이는 멜팅 모드를 통해 고·액분리의 효율을 높였다. 같은 온도, 압력에서 객체가스별 하이드레이트 형성 속도를 비교했을 때 모든 염도에서 HFC-134a의 속도가 가장 빨랐다. 염도와 멜팅 비율을 달리하여 객체가스 별 염 제거 효율을 비교한 실험에서는 HFC-125가 가장 높은 염 제거 효율을 나타냈고, 고염수에서도 해수와 유사한 염 제거 효율로 하이드레이트 기반 담수화 공정이 고염에서의 담수 분리가 가능함을 확인했다.

Research on HFC–gas hydrate–based desalination system
using melting process

Sohee Hong

Department of Chemical Engineering, The Graduate School,
Pukyong National University

Abstract

As the importance and value of water have increased owing to population growth, rapid industrialization, and urbanization, the desalination industry has been steadily grown. But due to the high energy cost and problem of processing high salinity water at conventional desalination methods, much researches are being conducted on hydrate–based desalination (HBD), which can solve those problems. HBD can overcome the shortcomings of existing desalination methods because fresh water is separated based on the principle of forming gas hydrates without any special processes. However, due to the slow rate of hydrate formation and the difficulty of solid–liquid separation, it is important to select an appropriate guest gas and increase the efficiency of solid–liquid separation.

In this study, HFC–gases were selected as appropriate guest gases, and the melting process of pelletizer was used to increase the efficiency of solid–liquid separation. When comparing the hydrate formation rates for each guest gas at the same temperature and pressure, HFC–134a had the fastest rate at all salinities. By comparing the salt removal efficiency of each guest gas with different salinity and melting ratio, HFC–125 showed the highest salt removal efficiency, and it was also confirmed that the HBD process can separate fresh water at high salinity with all the selected HFC gases.

I. 서론

지표면의 70%이상은 물이지만 그 중 97%는 해수이고, 만년설과 빙하로 잠겨 있어 인류가 사용할 수 있는 담수는 지구 전체 물의 0.5%에 불과하다[1]. 또한 환경 오염 등으로 인해 인류가 이용할 수 있는 담수는 점점 줄어들고 있는 추세이다. 따라서 97%의 바닷물에서 수자원을 확보하기 위해 해수를 담수화하는 연구가 진행되고 있다.

기존의 대표적인 해수담수법으로는 증발법과 역삼투법이 있다. 증발법은 물과 불순물의 끓는점 차이를 이용해 담수를 분리하는 방법으로 비교적 단순한 공정으로 상용화가 많이 되어있지만, 공정이 진행되는 동안 열에너지를 계속 공급해주어야 하기 때문에 에너지 소모량이 큰 단점이 있다. 역삼투법은 반투과성 막을 이용해 담수를 분리하는 방법으로 염 제거 효율이 높다는 장점이 있지만, 막의 파울링 문제로 유지보수 비용이 크고 고염도 해수는 처리할 수 없다는 단점이 있다. 이러한 문제점들을 해결할 수 있는 것이 하이드레이트 기반 담수화법 (Hydrate-based desalination, HBD)이다. 하이드레이트 기반 담수화법은 가스하이드레이트 형성 원리를 이용하여 담수를 분리한다. 가스하이드레이트 형성에는 순수한 물과 가스 분자만 참여한다. 따라서 해수에서의 가스 하이드레이트 형성 또한 순수한 물과 가스로만 형성되어 불순물은 배제되므로 특별한 공정 없이 담수를 분리할 수 있다. 그러나 하이드레이트 기반 담수화법은 높은 압력과 낮은 온도가 필요하고 느린 하이드레이트 형성과 고액분리의 어려움 등의 단점이 있다.

본 연구에서는 이러한 하이드레이트 기반 담수화법의 단점을 보완하기 위해 첫번째로는 객체가스로 HFC-계열 냉매 가스를 사용하였다. 냉매 가스는 일반 가스에 비해 상대적으로 고온 저압에서 하이드레이트 상평형이 형성되어 있다[2-4].

따라서 일반 가스 대신 냉매 가스를 객체로 사용하면 비교적 마일드한 조건에서 하이드레이트를 형성할 수 있다. 두번째로는 펠렛타이저의 멜팅모드를 적용시켜 실험하였다. 기존 문헌에 따르면, HBD 공정의 펠렛을 녹여 바깥부터 염도를 측정하였을 때, 펠렛의 안쪽으로 갈수록 염도가 더 낮다[5]. 따라서 펠렛을 일정 압력으로 압착시켜 바깥을 녹이는 멜팅모드를 적용시키면, 더 높은 염 제거 효율을 기대할 수 있다.



II. 이론

2.1 해수담수화

현재 세계의 많은 국가에서 인구증가, 급속한 산업화 및 도시화 등으로 인하여 물의 중요성과 가치가 높아지고 있다. 그러나 지구 전체 수 자원 중 97%는 해수이며 이용 가능한 담수는 지구 총 수자원의 0.5% 미만으로 예상하고 있어 이것만으로는 늘어나는 물 수요를 충족시키기에는 부족하다. 따라서 해수에서부터 담수를 얻어내는 해수 담수화 산업은 꾸준히 성장해오고 있다.

2.1.1 해수담수화 산업의 역사

해수담수화는 오랜 역사를 가지고 있다. 역사적으로 가장 먼저 해수담수화 개념이 기록된 것은 지중해의 청동기 시대인 기원전 3200 년에서 1100 년 사이에 미노아 제도 해양인들이다[6]. 동양에서는 페르시아 제국이 수도망에 해수담수화를 도입한 것이 최초이다[7]. 원시 문명의 해수 담수화 원리는 응용되어 이후 19 세기 이전까지 선상에서 주로 사용되었다. 선상에서의 해수담수화 기술은 해상 운송에서 장거리 항해에서의 물 공급 부족 문제를 극복하기 위해 사용되었다. 이 때의 반응기는 단일단 회분식 반응기였으며 열원은 주로 펄니스나 코크 스토브에서 공급되었다. 이후 산업혁명과 세계 2 차대전은 해수담수화의 현대 시대의 등장과 확산을 이끌어낸 계기가 되었다. 실제로 최초의 상업용 해수담수화 시설은 증발법을 사용하여 1881 년 몰타의 슬리마에 건설되었다[8]. 세계 2 차대전에서는 안정적인 물 공급원이 절대적으로 필요했는데, 이는 또한 해수 담수화의 발전의 원동력이 되었다. 1950 년대에는 중동 국가들에서 해수담수화의 잠재력을 알아보았는데, 특히

쿠웨이트에서는 약 1956 년에 세계 최초의 다단효율증발법을 이용한 해수 담수화 시설을 건설했다. 1960 년대에는 유럽 국가들에서 물 부족 문제 해결을 위해 해수 담수화에 관심을 기울였는데, 1964 년 스페인이 유럽 최초의 해수담수화 시설을 건설했다. 이후 1970 년대에는 국내의 물 수급을 위해 상업용 해수담수화 시설들이 들어섰으며, 1980 년대에는 역삼투(Reverse osmosis, RO) 기술이 개발되어 오늘날에는 증발법을 대체하여 시장을 주도하는 해수담수화 방법으로 사용되고 있다[9]. Figure 1 은 해수담수화 시장 역사의 도식도이다.

그러나 역삼투법 공정에서 부산물로 발생하는 농축수는 염 농도가 초기 5%이상으로 초기 해수 유입량의 50%가 넘는 양이지만 기존 기술로는 처리가 불가능하며, 이러한 단점을 극복할 대안으로 하이드레이트 기반 담수화법이 제시되고 있다.

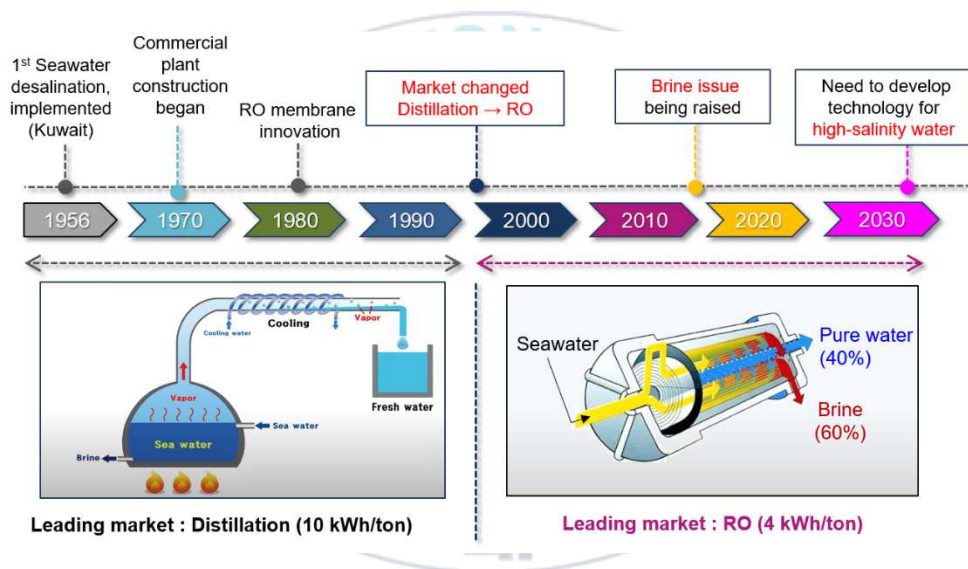


Figure 1. History of the seawater desalination industry [10]

2.1.2 증발법

증발법은 해수담수화 기술 중 역사가 가장 오래된 기술이다. 증발법은 해수를 증발/응축시켜 담수를 분리하는 방법으로 비교적 공정이 단순하고 역삼투 대비 고순도 수질을 얻을 수 있으며 상용화가 많이 되어있다는 장점이 있다[9]. 증발법에는 산업혁명의 증기기관 운용과 더불어 높은 성능과 큰 증발용량을 갖는 다중효용법(Multiple effect distillation, MED)과 열에너지보다 기계적 에너지를 사용하는 증기 압축식 증발법(Vapor compression distillation, VCD)이 개발되었고, 이후 2-3 개의 단을 갖는 다단 증발법(Multi stage flash, MSF)이 개발되었다. 다단 증발법의 개요는 Figure 2 에 나타내었다 이 중 다단증발법과 다중효용법이 대표적으로 사용되는 방식이며, 이 기술은 타지역에 비해 에너지 비용이 안정적이고 값이싼 중동지역에서 주로 이용되고 있다. 그러나 배출되는 농축수는 높은 염분과 수온을 포함하여 인근 해양지역에 생태적으로 악영향을 미친다. 또한 높은 온도에 대한 설비 부식과 높은 에너지 비용으로 인해 사용이 줄어 현재 에너지 효율이 높은 막분리법 중 하나인 역삼투법이 가장 많이 쓰이고 있다[12,13].

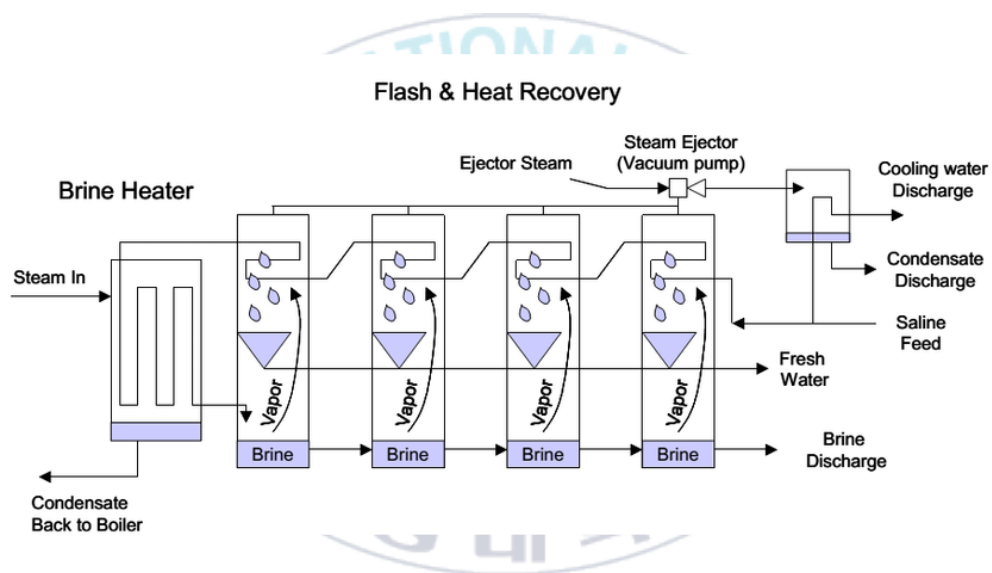


Figure 1. Schematic diagram of a basic multi-stage flash desalination process [14].

2.1.3 막분리법

막분리법은 해수에 존재하는 이온성 물질을 삼투현상을 이용해 반투과성 막을 통과시켜 분리하는 방법으로, 에너지 효율이 좋은 방법이다. 막분리법에는 역삼투법, 전기투석법(Electro dialysis, ED), 정삼투법(Forward osmosis, FO)등이 있으며, 이 중 대표적으로 사용되는 방법은 역삼투법이다. 역삼투법의 개략도를 Figure3에 나타내었다. 역삼투법은 최근 고급 기술의 발달에 따른 효율성의 증가와 에너지 소비 저감을 위한 연구 등을 통해 계속 성장하고 있으며, 현재까지도 연구 개발이 진행되고 있다. 그러나 역삼투법 또한 막 분리법의 다른 공정처럼 막에 입자들이 쌓여 파울링(fouling) 현상이 발생해 공정의 효율이 떨어질 위험이 있다[15]. 따라서 주기적으로 막을 세척하거나 교체하는 작업이 필수적이며 여기에는 많은 시간과 비용이 소모된다. 또한 역삼투법을 이용한 해수담수화 과정에는 담수에서 빠져나간 염분이 그대로 농축수에 전달되기 때문에 해수보다 높은 염분농도의 농축수를 바다로 유출시켜야 된다. 이에 따라 농축수의 방류가 해양환경에 미치는 영향에 대한 우려가 증가하고 있기 때문에 고염도의 농축수에 대한 처리 기술이 필요하다[16].

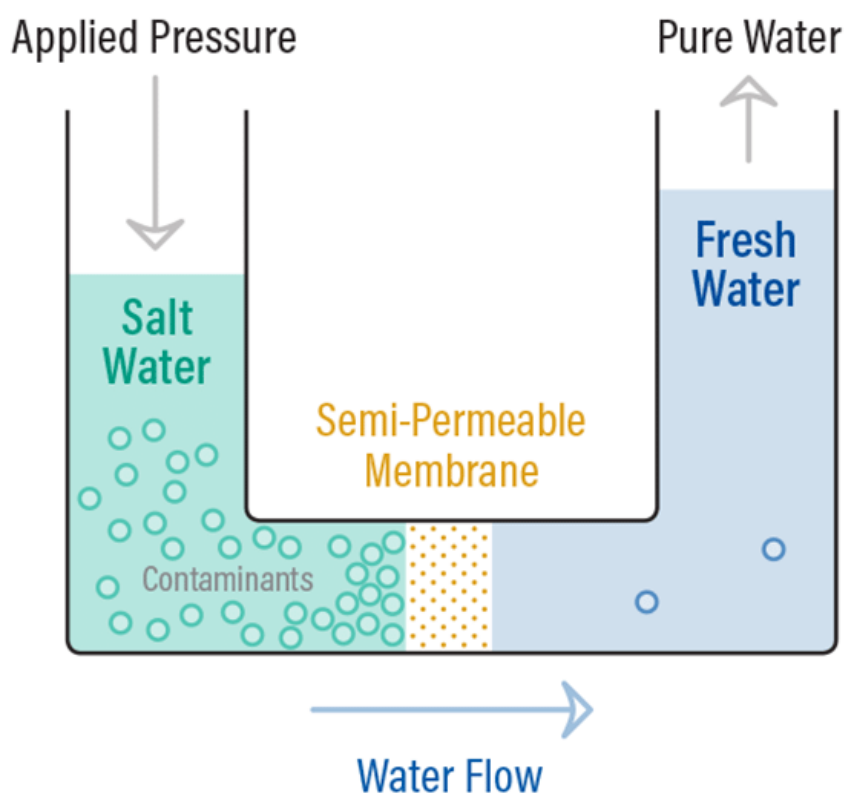


Figure 3. Schematic diagram of reverse osmosis [17].

2.2 가스 하이드레이트

2.2.1 가스 하이드레이트란

가스 하이드레이트는 낮은 온도와 높은 압력 하에서 저분자량의 가스나 액체와 물이 물리적으로 포집되어 형성되는 얼음과 유사한 고체상의 물질이다. 수소결합에 의해 3 차원의 격자구조를 형성하는 물을 주체 (host)라고 부르며 이렇게 형성된 공동(cavity)에 포집되는 가스나 액체를 객체(guest)라고 부른다.

가스 하이드레이트는 대부분이 탄화수소 화합물 중 가장 단순한 물질인 메탄을 객체로 하며, in-situ 가스 하이드레이트의 대부분을 차지한다. 순수한 메탄 하이드레이트는 물분자 46 개에 8 개의 메탄 분자가 포획되어 있는 결합체이며, 분자식은 $\text{CH}_4 \cdot 5.75\text{H}_2\text{O}$ 로 표시된다.

2.2.2 가스 하이드레이트의 구조

가스 하이드레이트의 결정구조는 공동은 Jeffrey(1984)에 의해 제안된 명명법을 따라 $n^i m^j$ 로 표시되며, 현재까지 알려진 공동의 유형에는 Figure 4 와 같이 5^{12} , $5^{12}6^2$, $5^{12}6^4$, $5^{12}6^8$, $4^35^66^3$ 이 있다. 예를 들자면 $5^{12}6^2$ 는 12 개의 5 각면 (pentagonal face)과 2 개의 6 각면 (hexagonal face)으로 구성된 14 면체의 공동을 의미한다.

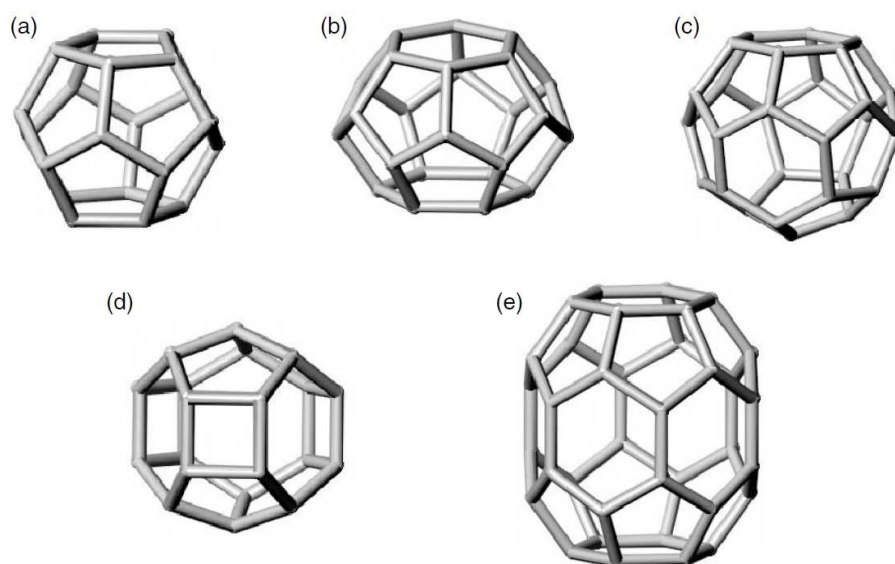


Figure 4. Five cavities in gas hydrates: (a) pentagonal dodecahedron (5^{12}), (b) tetrakaidecahedron ($5^{12}6^2$), (c) hexakaidecahedron ($5^{12}6^4$), (d) irregular dodecahedron ($4^35^66^3$), and (e) icosahedron ($5^{12}6^8$) [18].

각 공동은 구조 I (structure I), 구조 II (structure II), 구조 H (structure H) 로 분류될 수 있으며, Figure 5 에 나온 것과 같이 구조 I 에는 5^{12} 가, 구조 II에는 $5^{12}6^2$ 와 $5^{12}6^4$ 가, 구조 H에는 $5^{12}6^8$ 와 $4^35^66^3$ 가 포함된다.

자연 환경에서는 구조 I의 형태가 지배적이며, 구조 I은 공동에 작은 크기의 0.40–0.55 nm의 객체가스를 포집할 수 있다. 구조 II는 일반적으로 구조 I보다 더 큰 0.6–0.7 nm 크기의 객체가스를 포집하며, 이는 주로 인공적인 환경에서 발달한다. 구조 H의 경우 앞서 말한 두 환경 모두에서 형성되며, 작은 크기의 객체가스와 0.8–0.9 nm의 큰 객체가스를 포집할 수 있다. 구조 I과 구조 II는 수소결합으로 형성된 5^{12} (pentagonal dodecahedra)라 불리는 기본 구조를 가진다. 이 공동으로 포집된 작은 객체분자들은 제한된 병진운동을 하는 대신 회전운동과 진동운동을 한다. 5^{12} 공동을 가지는 가스 하이드레이트가 다른 5^{12} 공동을 가지는 가스 하이드레이트의 정점 (vertex)과 만나면 구조 I이 되고 면과 만나면 구조 II가 된다.

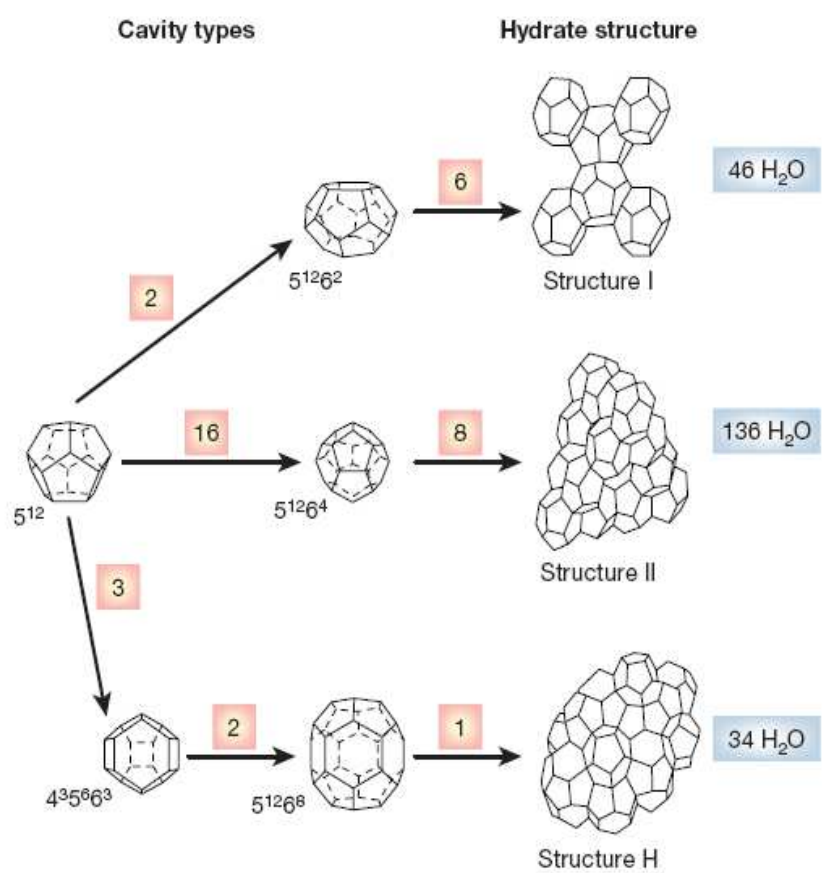


Figure 5. Gas hydrate structure [18].

2.2.3 가스 하이드레이트의 동역학적 특성

시간에 따른 현상을 정량화 한다는 것은 어렵기 때문에 가스 하이드레이트 동역학은 가스 하이드레이트 연구 중 까다로운 영역에 속한다. 하이드레이트 동역학에 관한 연구는 일반적으로 하이드레이트가 언제 핵을 생성하는지와 일단 핵이 생성되면 하이드레이트가 얼마나 빨리 성장하거나 해리하는지로 나뉜다. 일정한 온도와 압력의 조건으로 운전되는 반응기에서는 하이드레이트가 형성됨에 따라 일정한 압력을 유지하기 위해 가스 봄베(bombe)에서 가스가 추가된다. 따라서 하이드레이트 형성 속도를 알아보기 위해 시간에 따른 가스 소모량이 측정된다.

등온·등압의 반응기에서 Figure 6은 시간에 따른 가스 소모량의 그래프로 유도 시간, 하이드레이트 성장 구간, 안정 구간으로 나뉜다. 유도 시간은 핵 성장 기간에 의해 지배적으로 결정되며 이후 하이드레이트가 처음 감지되는 지점까지의 성장 또한 포함된다. 하이드레이트 핵 생성은 물과 가스의 작은 클러스터 즉, 하이드레이트 핵이 성장하고 분산하여 지속적인 성장을 위한 임계 크기를 달성하는 동안의 과정이다. 하이드레이트 성장 구간에서는 하이드레이트가 빠르게 성장하기 시작한다. 하이드레이트 전환률이 높아짐에 따라 물이 대부분 하이드레이트로 전환되면 가스 소비 속도가 감소하여 안정 구간이 나타난다.

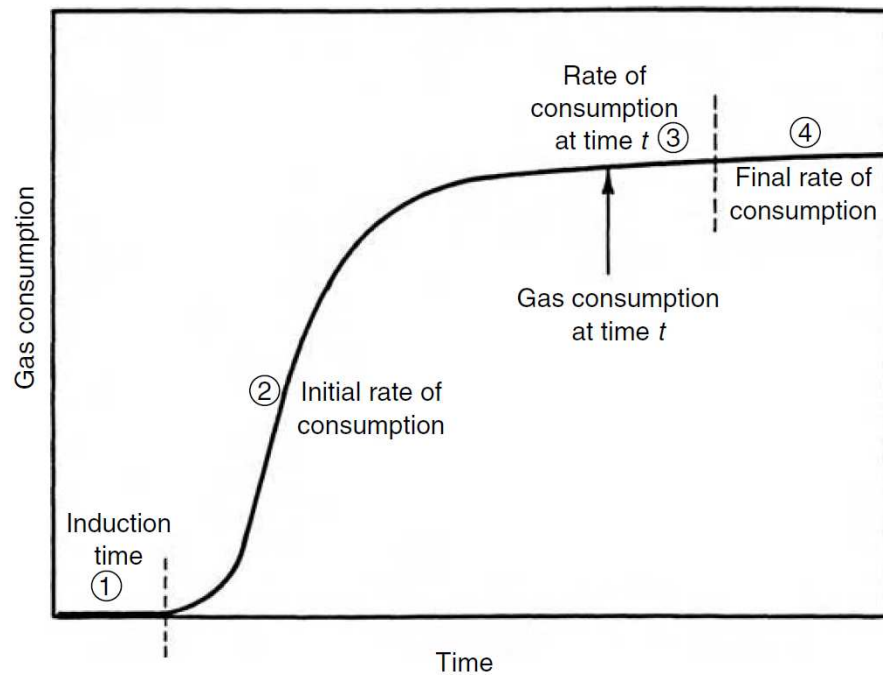


Figure 6. Gas consumption vs. time for hydrate formation [19].

2.3 하이드레이트 기반 담수화법

현재 가장 많이 쓰이는 담수화법은 전체 해수담수화 설비의 80%이상을 차지하고 있는 역삼투법이지만, 역삼투법을 포함한 해수담수과정에서 발생하는 농축수는 기존의 기술로는 처리가 까다로워 이러한 단점을 극복하는 하이드레이트 기반 담수화법이 제시되고 있다. 역삼투법의 경우, 약 6% 농도 이상의 농축수에서 적용이 불가능하고, 증발법의 경우 에너지가 하이드레이트 기반 담수화법의 4 배이상에 달하므로 에너지가 과다하게 소요된다는 단점이 있다. 하이드레이트 기반 담수화법은 가스 하이드레이트 형성 원리를 이용하여 담수를 분리한다. 가스 하이드레이트 형성에는 순수한 물과 가스 분자만 참여하므로 해수에서의 가스 하이드레이트 형성 또한 순수한 물과 가스로만 형성되어 염을 포함한 불순물이 배제되므로 담수를 분리할 수 있다. 따라서 하이드레이트 기반 담수화법은 농도에 상관없이 적용 가능하며 앞선 기존 담수화 공정들의 제한점들을 해결할 수 있다는 장점이 있다.[20-24]

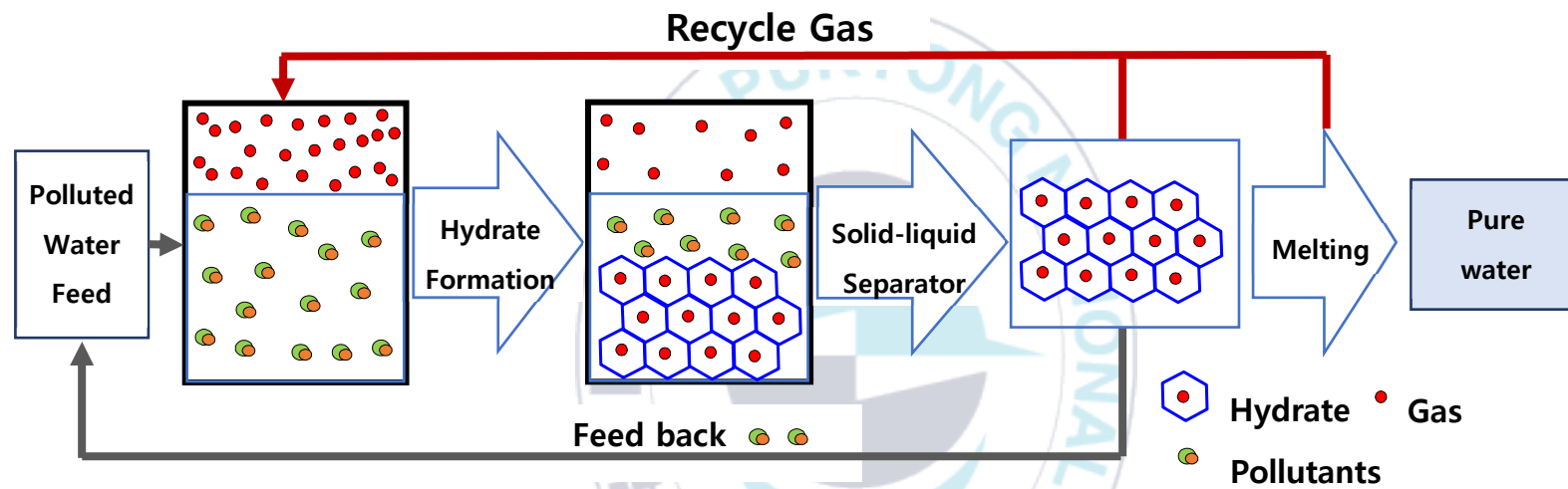


Figure 7. Schematic diagram of hydrate-based desalination process.

III. 실험

3.1 실험장비

Figure 8 은 실험에 사용된 펠렛타이저 장비이다. 이 장비는 상단부의 하이드레이트 형성 구역과 하단부의 하이드레이트 압착 및 펠팅 구역으로 구성되어 있다. 상단부의 하이드레이트 형성 구역에는 물 및 가스 공급 라인, 임펠러, 스크래퍼, 그리고 재킷형 수화물 반응기(내적 용량 3800 mL)로 구성되어 있다.

반응기의 온도는 외부 칠러(RW3-2035, JEIO Tech, 한국)를 사용하여 에틸렌 글리콜/물 혼합물을 냉각제로 사용하여 제어하였다. 두 개의 샤프트는 임펠러와 스크래퍼를 독립적으로 운영할 수 있도록 특별히 설계되었다. 스크래퍼용 중공 샤프트의 외경은 30 mm 이며, 임펠러용 내부 샤프트의 외경은 10 mm 이다.

Figure 8 에 나와 있는 것처럼, 시스템의 각 영역의 압력과 온도를 모니터링하기 위해 두 개의 압력계(A10, WIKA, $\pm 0.25\%$)와 세 개의 온도 센서(RTD, OMEGA, ± 0.1 K)가 장착되었다. 폴리카보네이트 직사각형 형태 시력 유리 두 장도 반응기의 전면과 뒤쪽에 장착되었다. 하이드레이트 슬러리는 두 개의 서보 모터 (Servo motor, XML-FBL04A, LS Electronics Co. Ltd., 한국)와 감속기 (SSS0602A-015-KS, LS Electronics Co. Ltd., 한국)를 사용하여 압착되었다. 두 피스톤의 힘과 속도는 각각의 서보 모터와 감속기로 조절되었다.

펠렛타이저 반응기가 작동하는 프로세스는 (a) 슬러리 흡입, (b) 슬러리 이동, (c) 슬러리 압착, (d) 펠릿 토출 및 (e) 초기 위치로 복귀이다. 첫 번째 흡입 단계에서는 각 피스톤의 위치로 흡입 용량을 조절하여 최대 170 cc 까지

하이드레이트 슬러리를 흡입한다. 그 다음, 양 쪽 피스톤이 같은 속도로 이동해 슬러리가 압착 영역에 도달시키고, 이후에는 오른쪽 피스톤이 고정된 상태에서 왼쪽 피스톤만을 움직여 하이드레이트 슬러리를 압축시킨다.

스퀴징 압력은 서보 모터와 기어 비율의 조합의 변경을 통해 설정할 수 있다. 펠렛타이저 장비의 단위 면적당 힘은 최대 160 kgf/cm^2 까지 로드 셀 (CDIT-1-5 T, LCM Systems Ltd., $\pm 0.2\%$)을 통해 정확하게 교정되었다. 여기서 하이드레이트 펠릿에 단위 면적당 더 높은 압력을 가하며, 이것은 이전 연구의 펠렛타이저 압착 방식[20, 22]보다 훨씬 빠르고 정확한 펠릿화 과정을 나타낸다. 하이드레이트 슬러리가 압착 영역에 들어간 시점에서 슬러리는 프로그램 가능 논리 제어기 (Programmable logic controller, PLC)로 설정된 특정 힘으로 압축되었다($\sim 136 \text{ kgf/cm}^2$). 이 시점에서 슬러리에서 배출된 액체는 반응기로 반환되었고, Figure 8에 나와 있는 것처럼, 역류를 방지하기 위해 체크 밸브를 사용하였다. 그 후에는 하이드레이트 슬러리를 압착하여 생성된 펠릿이 배출되고, 각 피스톤은 초기 위치로 돌아간다.

장비는 PLC의 도움을 받아 연속적으로 펠릿 스퀴징 및 배출 과정이 수행되었다. PLC는 각 피스톤의 토크와 위치를 제어하기 때문에 배출된 펠릿의 두께가 정확하게 기록되며, 각 단계에서 토크 및 기타 변수의 실시간 녹음과 함께 기록된다.

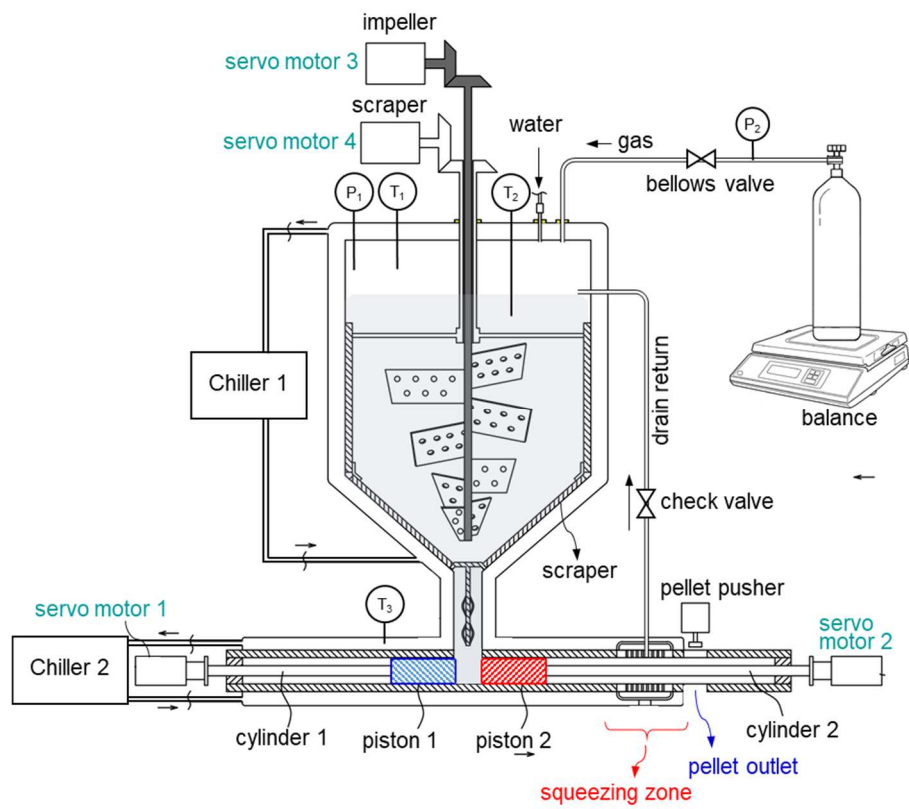


Figure 8. Schematic diagram of pelletizer [22].

3.2 실험절차

본 연구에서는 기존 문헌에 기반하여 하이드레이트 형성 가스로 HFC-125, HFC-134a, HFC-152a 를 선정하였다[21, 22]. 공급 라인을 통해 용액 3000 mL 를 주입하고 냉각한 뒤 하이드레이트 형성 가스로 3 회 이상 플러싱하여 반응기와 연결 라인의 잔여 공기를 제거하였다. 이후 반응기를 하이드레이트 형성 가스로 실험 압력까지 가압하였다.

실험 온도와 압력 조건은 Table 1 에 나타내었다. 보다 직관적인 비교를 위해 실험 온도와 압력 조건은 게스트 가스에 상관없이 NaCl 농도에만 따라 설정되었다. 하이드레이트 형성에 따라 게스트 가스가 소모되기 때문에, 하이드레이트 형성 반응 중 반응기 내의 압력을 일정하게 유지하기 위해 PLC 와 벨로우즈 밸브를 사용해 가스 펌배에서 자동으로 추가 가스가 공급되도록 하였다.

가스 소모량은 정밀 저울 (CBX32KH, CAS Corp. 대한민국)을 사용하여 게스트 가스의 질량을 측정하여 계산하였다. HFC 계열 냉매가스는 낮은 압력에서 쉽게 액화되므로 압력 감소를 기반으로 한 상태 방정식을 사용하여 가스 소비를 계산하는 것은 번거롭고 덜 정확하므로 정밀 저울을 사용하여 실시간으로 가스 소비를 직접 측정하였다.

실험에서 임펠러와 스크래퍼의 속도는 각각 450 rpm, 3 rpm 로 설정하였다. 3 rpm 의 스크래퍼 속도는 하이드레이트 단열층이 반응기 내부 벽에 엉겨 붙어 반응물의 냉각과 혼합을 방해하는 것을 억제한다. 임펠러와 스크러버의 회전을 기점으로 하이드레이트 형성이 시작된 후, 가스 소비, 온도, 압력 및 각 장비의 상태를 10 초마다 모니터링 및 기록하였다. 메모리에는 10 초 간격으로 총 15 개의 프로세스 조건이 기록되었으며 여기에는 온도, 압력, 임펠러 및 스크러버 회전 속도, 스퀴징 압력 및 가스 소모량 등이 포함된다.

하이드레이트 전환율이 약 12%에 도달한 후 두 피스톤을 통해 압착하여 하이드레이트 펠렛을 생성하기 시작하였으며, 펠렛 토출 과정 중에 탈수된 물은 반응기로 다시 순환한다. 하이드레이트 펠렛 무게는 반응기에서 펠렛이 토출된 직 후 하이드레이트 펠렛이 해리되기 전에 측정하였다. 펠렛의 무게를 측정한 뒤, 초음파 처리를 통해 하이드레이트 펠렛을 녹이고 녹은 펠렛 용액에서부터 가스를 완전히 빼내었다. 그 후 해당 펠렛의 하이드레이트 전환율은 녹은 펠렛 용액의 무게를 사용하여 계산하였다. 염 제거 효율은 원수의 NaCl 농도와 가스를 빼낸 하이드레이트 펠렛 샘플을 비교하여 계산하였다. [22, 24]



Guest gas	Salinity [wt%]	Temperature [K]	Pressure [bar]	Melting process [%]
HFC-125 HFC-134a HFC-152a	0	274.15	2.5	0
	3.5			20
	8	272.65		40
				60
				80

Table 1. Experimental conditions

IV. 결과 및 고찰

4.1 염도 및 객체가스별 하이드레이트 형성 동역학적 특성 결과

느린 하이드레이트 형성 속도는 하이드레이트 기반 담수화 공정의 제한점으로 보다 빠른 하이드레이트 형성을 위해 적절한 객체가스를 선정할 필요가 있다. 기존 문헌에 따르면, 상평형에서 같은 압력일 때 HFC-152a가 HFC-134a보다 높은 온도에서 형성될 수 있고, 더 높은 하이드레이트 형성 속도를 보이므로 하이드레이트 기반 담수화 공정의 객체가스로 HFC-152a가 더 유리하다고 제시되었다. 이를 실제 공정에 적용해 보기에 앞서 본 연구는 객체가스의 종류에 상관없이 같은 염도에서는 같은 압력, 같은 온도의 조건에서 하이드레이트 형성 실험을 진행하여 HFC-125, HFC-134a, HFC-152a의 동역학적 특성을 비교해보았다.

4.1.1 Pure water에서의 객체가스별 결과

해수의 NaCl은 하이드레이트 형성에서 억제제로 작용한다. 해수에서 NaCl은 Na^+ 와 Cl^- 로 이온화되고 이 이온들은 물분자의 쌍극자와 쿨롱 결합으로 상호작용한다. 쿨롱 결합은 하이드레이트 형성에 관여하는 수소 결합이나 반데르발스 힘보다 훨씬 더 강한 결합이므로 물분자는 하이드레이트 형성 대신 이온들과 쿨롱 결합으로써 상호작용하게 된다. 따라서 용액의 NaCl 농도가 높아질수록 더 많은 Na^+ 와 Cl^- 이온이 저해제로 작용해 더 낮은 온도, 높은 압력에서의 공정 조건이 필요하다.

Pure water (NaCl 0 wt%)에서의 객체가스별 하이드레이트 형성 상평형과 실험 조건은 Figure 9와 같다. 실험 조건은 직관적인 비교를 위해 모든 객체가스에서 동일하게 274.15 K, 2.5 bar 이고, 각 객체가스의 상평형에 따른

delta T 는 HFC-125, HFC-134a, HFC-152a 가 각각 4.4 K, 6.5 K, 9.7 K 로, HFC-152a, HFC-134a, HFC-125 순으로 높다[25-30].

Pure water 에서의 객체가스별 하이드레이트 형성 동역학적 특성 결과는 Figure 10 과 같다. 모든 실험은 하이드레이트 전환률 최소 12%로 진행되었으며, 하이드레이트 전환률 12%는 하이드레이트 슬러리가 펠렛으로 압착되기에 적합한 전환률이다. 이때 하이드레이트 전환률은 다음 식과 같이 계산된다.

$$\text{Hydrate conversion (\%)} = \frac{\Delta n_{\text{gas}}}{n_{\text{water}}} \times \text{hydration number} \times 100 (\%)$$

여기서 Δn_{gas} 는 하이드레이트 형성 중에 사용된 실험 게스트 가스의 몰 수를 나타내고, n_{water} 는 공급된 물의 몰 수를 나타낸다. HFC-125 와 HFC-134a 의 하이드레이트 수화수는 17, HFC-152a 는 7.67 로 설정하여 계산하였다.

각 객체가스가 하이드레이트 전환률 12%에 도달하는데 걸린 시간은 Figure 10 에서 볼 수 있듯이 HFC-125, HFC-134a, HFC-152a 가 각각 2.6472 시간, 0.5111 시간, 0.5361 시간으로, HFC-134a, HFC-152a, HFC-125 순으로 짧다. HFC-125 는 가장 낮은 driving force (ΔT)를 가져 HFC-134a 와 HFC-152a 와 비교하여 확연히 낮은 하이드레이트 형성 속도를 가짐을 알 수 있다. 그러나 HFC-134a 와 HFC-152a 를 비교하였을 때, HFC-134a 가 HFC-152a 보다 더 낮은 ΔT 를 가짐에도 더 빠른 하이드레이트 형성속도를 가진다.

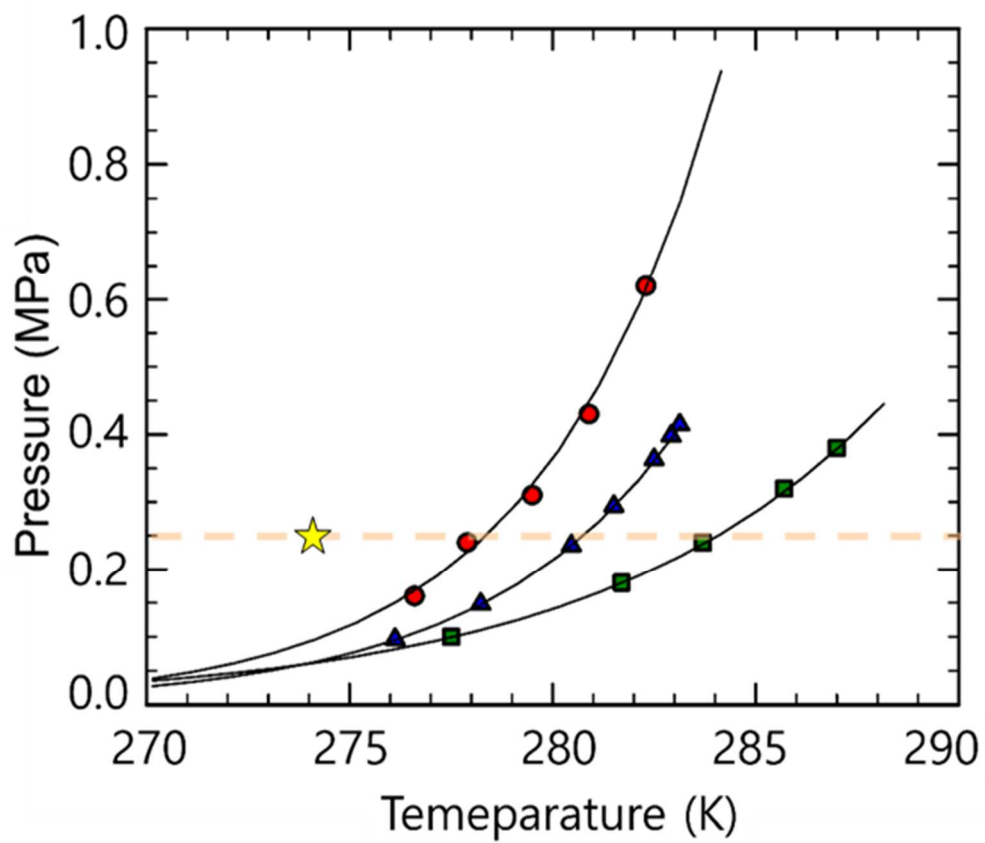


Figure 9. NaCl 0 wt% hydrate formation phase equilibria and experimental conditions

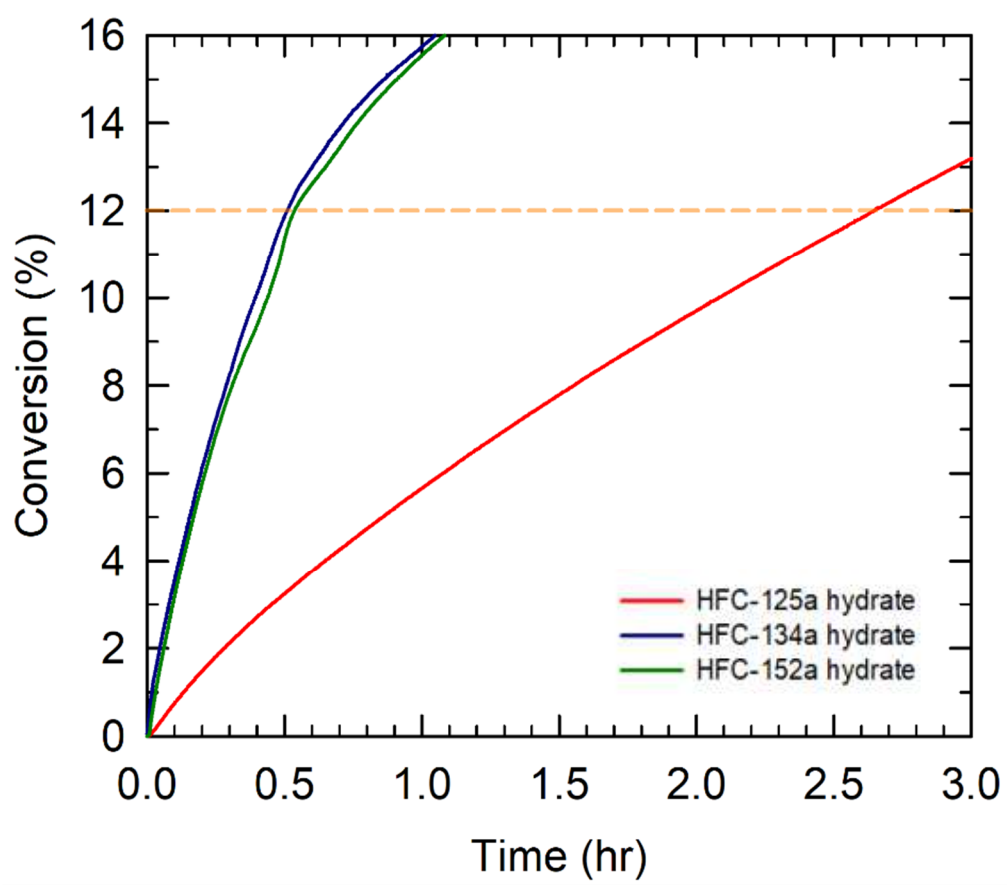


Figure 10. NaCl 0 wt% gas hydrate formation kinetic result

4.1.2 NaCl 3.5wt%에서의 객체가스별 결과

NaCl 3.5 wt%는 해수에서의 NaCl 의 농도와 동일한 농도이다. 따라서 실제 해수에서의 하이드레이트 형성 동역학적 특성 결과를 알아보기 위해 해당 농도에서 실험을 진행하였다.

NaCl 3.5 wt%에서의 객체가스별 하이드레이트 형성 상평형과 실험 조건은 Figure 11 과 같다. 실험 조건은 Pure water 에서와 마찬가지로 직관적인 비교를 위해 모든 객체가스에서 동일하게 274.15 K, 2.5 bar 이고, 각 객체가스의 상평형에 따른 ΔT 는 HFC-125, HFC-134a, HFC-152a 가 각각 3.0 K, 5.0 K, 8.2 K 로, HFC-152a, HFC-134a, HFC-125 순으로 높다.

각 객체가스가 하이드레이트 전환률 12%에 도달하는데 걸린 시간은 Figure 12 에서와 같이 HFC-125, HFC-134a, HFC-152a 가 각각 1.7583 시간, 0.4750 시간, 0.6861 시간으로, Pure water 에서와 마찬가지로 HFC-134a, HFC-152a, HFC-125 순으로 짧다.

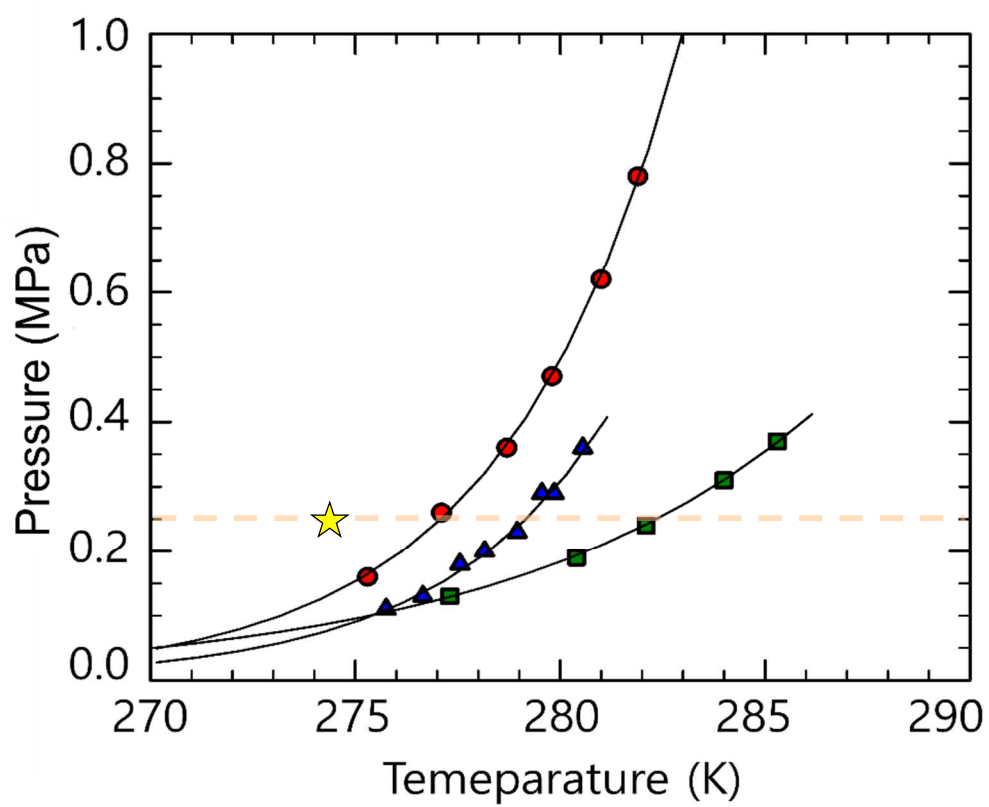


Figure 11. NaCl 3.5 wt% hydrate formation phase equilibria and experimental conditions

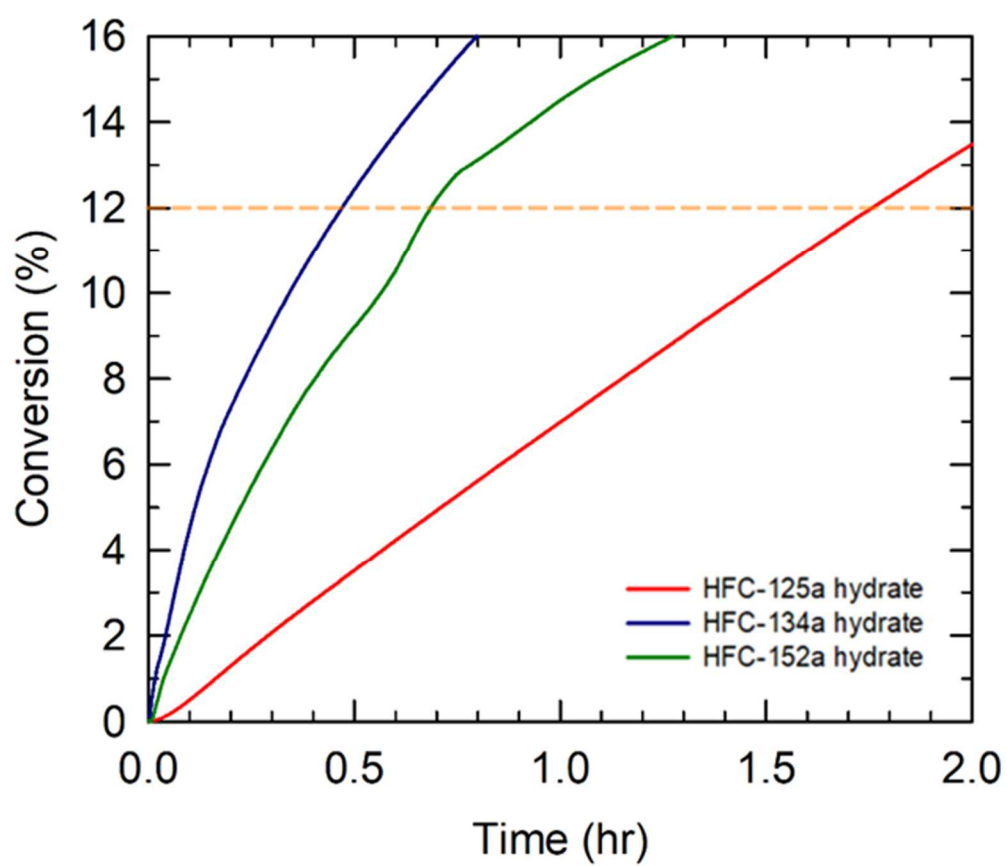


Figure 12. NaCl 3.5 wt% gas hydrate formation kinetic result

4.1.3 NaCl 8.0wt%에서의 객체가스별 결과

NaCl 8.0 wt%는 역삼투압 공정에서 처리 불가능한 NaCl 농도이다. 따라서 고염수에서의 하이드레이트 형성 동역학적 특성 결과를 알아보기 위해 해당 농도에서 실험을 진행하였다.

NaCl 8.0 wt%에서의 객체가스 별 하이드레이트 형성 상평형과 실험 조건은 Figure 13 과 같다. 실험 조건은 앞선 실험들과 마찬가지로 직관적인 비교를 위해 모든 객체가스에서 동일하게 272.65 K, 2.5 bar 이고, 각 객체가스의 상평형에 따른 ΔT 는 HFC-125, HFC-134a, HFC-152a 가 각각 2.8 K, 4.3 K, 7.8 K 로, HFC-152a, HFC-134a, HFC-125 순으로 높다.

각 객체가스가 하이드레이트 전환률 12%에 도달하는데 걸린 시간은 Figure 14 와 같이 HFC-125, HFC-134a, HFC-152a 가 각각 2.4806 시간, 0.7361 시간, 0.9667 시간으로, 앞선 실험과 마찬가지로 HFC-134a, HFC-152a, HFC-125 순으로 짧다.

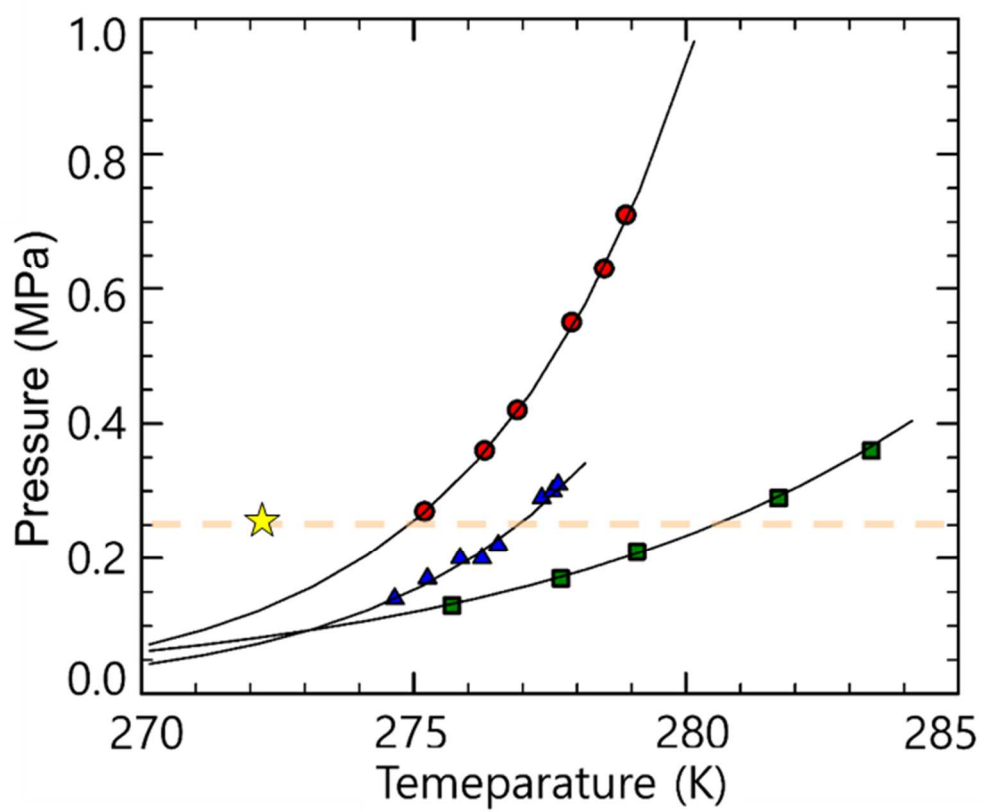


Figure 13. NaCl 8.0 wt% hydrate formation phase equilibria and experimental conditions

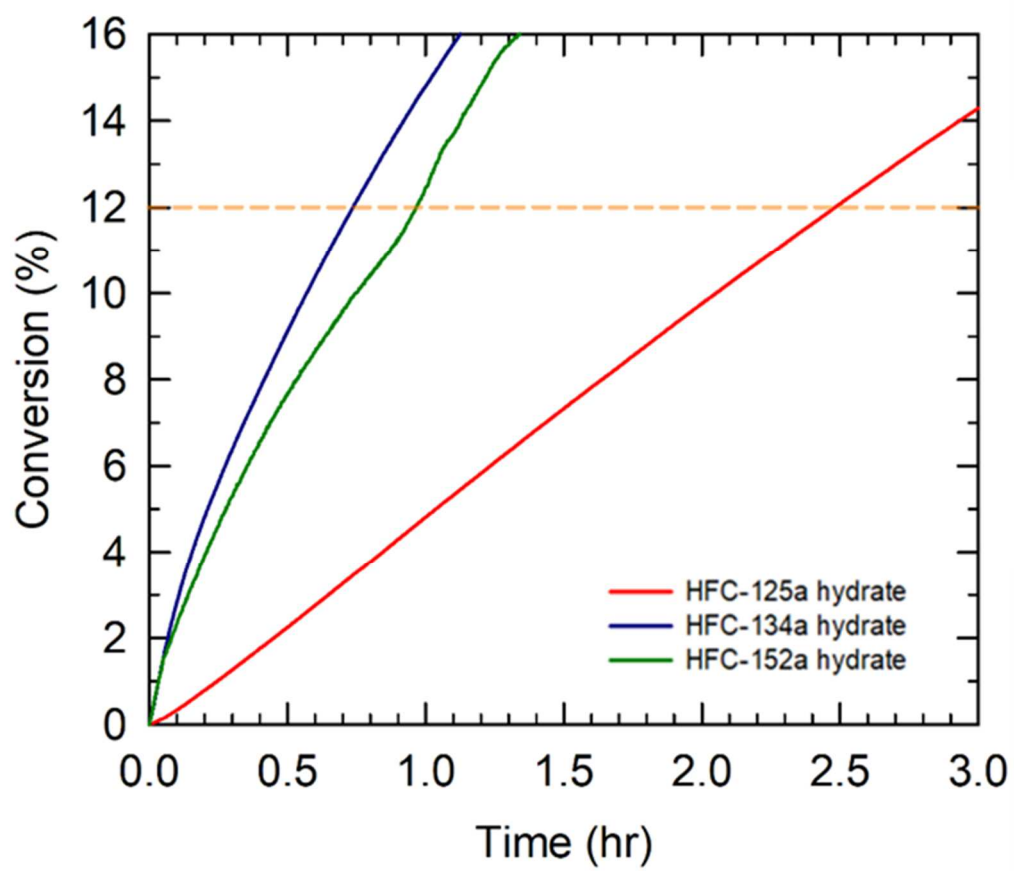


Figure 14. NaCl 8.0 wt% gas hydrate formation kinetic result

4.2 염도 및 객체가스 별 염 제거 효율 결과

해수에서 생성된 하이드레이트를 분리해내는 것은 쉽지 않고 그 정도에 따라 염 제거 효율에 영향을 미치기 때문에, 하이드레이트 기반 담수화 공정에서 고·액분리는 중요하다. 실제로 펠렛타이저를 활용한 하이드레이트 기반 담수화 공정에서 펠렛을 녹여 바깥부터 염도를 측정하였을 때, 펠렛의 안쪽으로 갈수록 염도가 더 낮음을 확인했다. 따라서 더 높은 염 제거 효율을 위해 하이드레이트 펠렛에 일정한 압력을 가하여 펠렛의 바깥을 녹이는 펠렛타이저의 멜팅 모드를 적용하여 실험하였다. 또한, 펠렛타이저로 생성된 펠렛의 부피 대비 압착시켜 줄어든 펠렛의 부피를 멜팅 비율로 하여 각 0, 20, 40, 60, 80%의 비율로 실험하여 멜팅 비율 별 염 제거 효율 결과를 알아보았다.

4.2.1 NaCl 3.5 wt%에서의 멜팅 비율 별 염 제거 효율 결과

NaCl 3.5 wt%는 해수에서의 NaCl 의 농도와 동일한 농도로 실제 해수에서의 객체가스 별 형 염 제거 효율 결과를 알아보기 위해 실험을 진행하였다. NaCl 3.5 wt%의 경우, 굴절률을 기반으로 한 염도계와 전기전도도를 기반으로 한 염도계 총 두 개의 염도계로 측정하였다. 이 때 염 제거 효율은 아래의 식과 같이 계산하였다.

$$\text{Removal efficiency } (\eta) = \frac{C_0 - C_H}{C_0} \times 100 (\%)$$

여기서 C_0 는 초기 반응기 용액의 염 농도이고, C_H 는 멜팅모드를 적용시킨 후 토출된 펠렛의 염 농도이다.

실험 결과는 Figure 15, 16 에 나타난 바와 같이 염도계나 객체가스와 상관없이 멜팅 비율을 높게 적용시켜 실험할 수록 염 제거 효율이 높아졌다. 또한 모든 멜팅 비율에서 HFC-125a 의 염 제거 효율이 가장 높았고, HFC-152a, HFC-134a 순으로 염 제거 효율이 좋았다.

4.2.2 NaCl 8.0 wt%에서의 염 제거 효율 결과

NaCl 8.0 wt%는 역삼투압 공정 처리 가능 범위를 벗어난 농도로, RO 처리 가능 범위 보다 높은 고염도에서의 염 제거 효율을 알아보기 위해 실험을 진행하였다. 염도계 측정 한계로 굴절률 기반 염도계로만 측정하였다. 실험 결과는 Figure 17 에 나타난 바와 같이 NaCl 3.5 wt%와 마찬가지로 객체가스와 상관없이 멜팅 비율을 높게 적용시켜 실험할수록 염 제거 효율이 높아졌다. 객체가스 별로는 모든 멜팅 비율에서 HFC-125a 의 염 제거 효율이 가장 높았고, HFC-152a, HFC-134a 순으로 염 제거 효율이 좋았다.

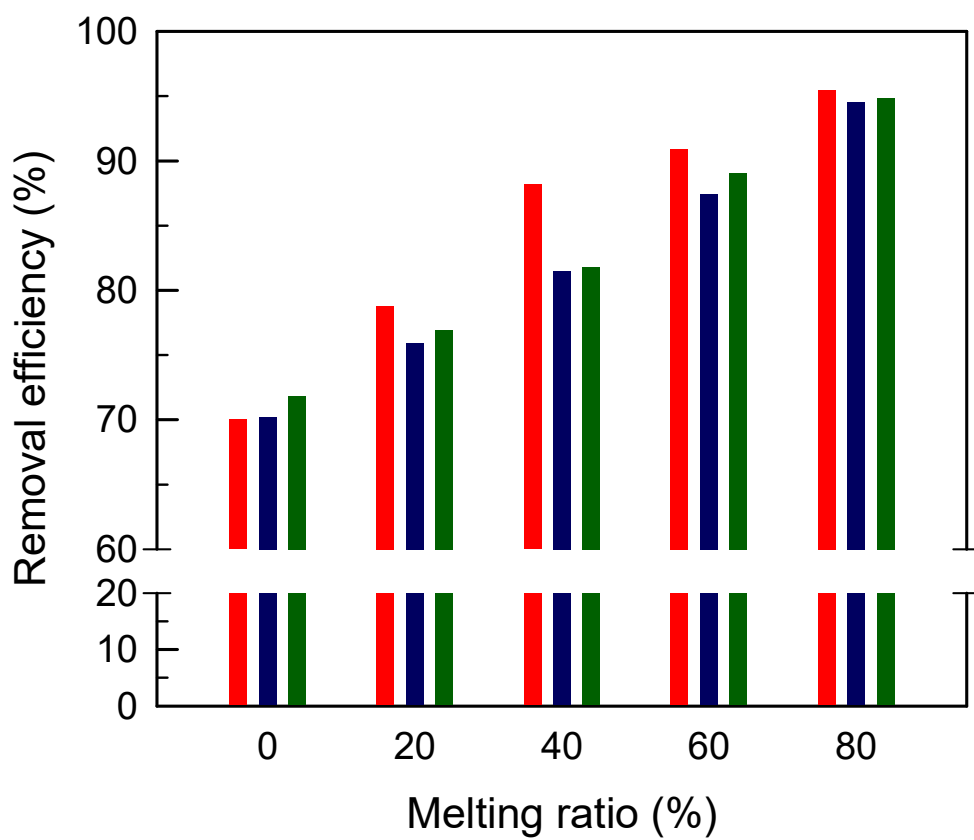


Figure 15. NaCl 3.5 wt% removal efficiency result measured with refractive index-based salinity meter

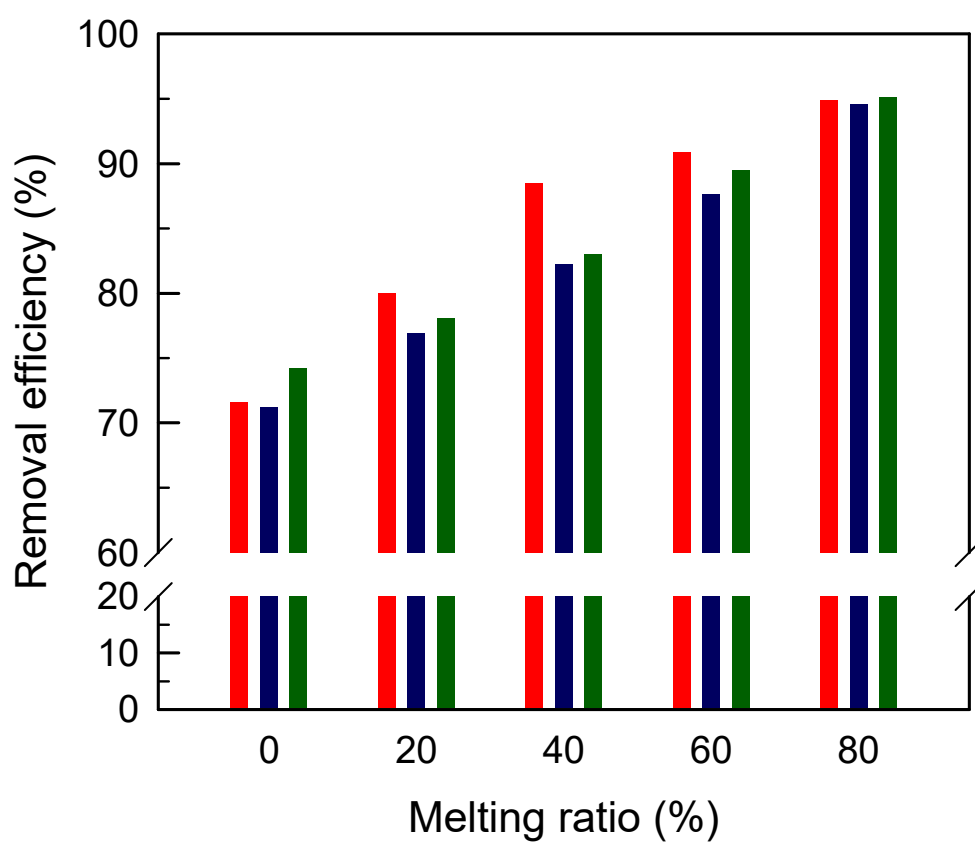


Figure 16. NaCl 3.5 wt% removal efficiency result measured with electrical conductivity-based salinity meter

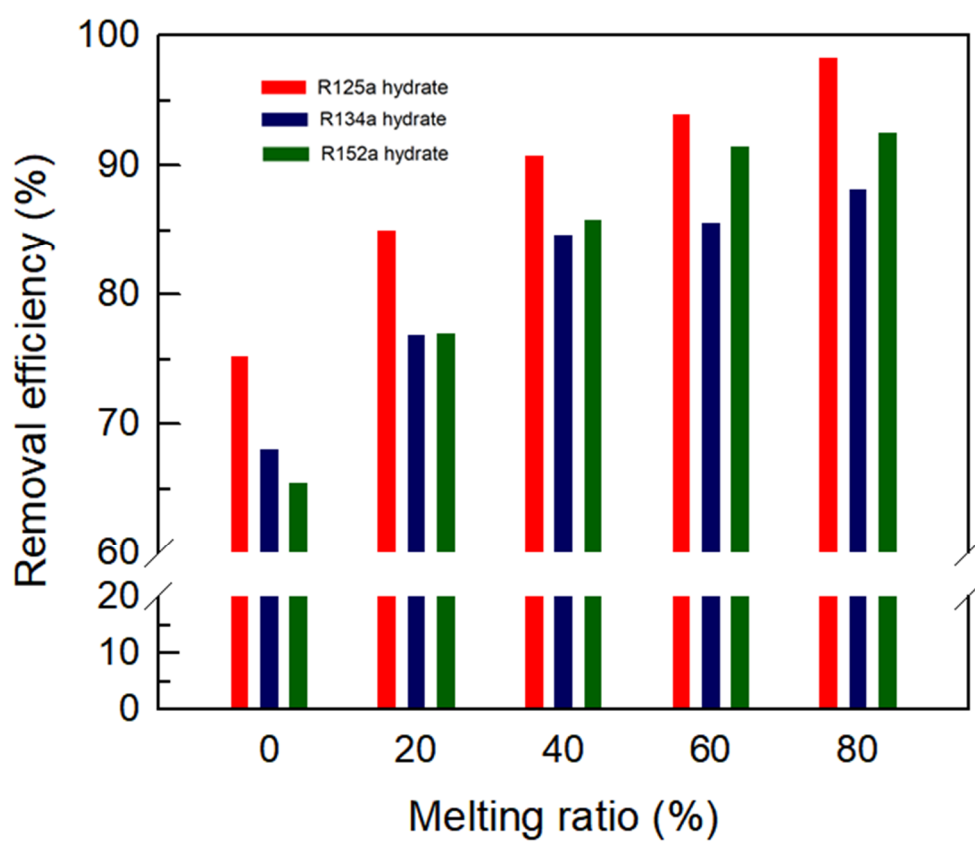


Figure 17. NaCl 8.0 wt% removal efficiency result measured with refractive index-based salinity meter

V. 결론

본 연구에서는 HFC-계열 가스와 펠렛타이저의 멜팅모드를 활용해 기존 하이드레이트 기반 담수화법의 제한점을 개선하기 위한 실험을 진행했다. 우선 상대적으로 높은 온도, 낮은 압력의 쉬운 공정 조건에서 빠르게 하이드레이트가 만들어지는 객체가스를 선정하기 위해 각 염도별 하이드레이트 형성 동역학 실험을 진행했다. 각 객체가스별 하이드레이트 형성 동역학 특성은 펠렛 형성에 적합한 하이드레이트 전환률 12%까지 도달하는데 걸린 시간을 비교하여 알아보았다. 각 염도는 Pure water 인 NaCl 0 wt%, 해수의 NaCl 농도와 같은 NaCl 3.5 wt%, 역삼투압 공정의 처리 한계농도를 벗어난 NaCl 8.0 wt%에서 진행하였으며, 각 농도에서 HFC-134a 가 전환률 12%까지의 형성 시간이 각 NaCl 농도에서 가장 빠른 하이드레이트 형성 속도를 보였다. 특히 HFC-152a 와 비교하여 HFC-134a 는 모든 염도에서 driving force 인 ΔT 가 더 낮음에도 더 높은 형성 속도를 보였다. HFC-125 의 경우, 모든 염도에서 다른 두 객체가스보다 확연히 낮은 하이드레이트 형성 속도를 보였으며, 이는 ΔT 가 낮기 때문인 것으로 보인다.

멜팅 비율을 달리 적용하여 진행한 염 제거 실험의 경우, 모든 객체가스에서 멜팅 비율이 증가할수록 염 제거 효율이 높아졌다. NaCl 농도별로 비교하였을 때 객체가스에 상관없이 NaCl 3.5 wt%와 NaCl 8.0 wt%의 염 제거 효율이 비슷하여 하이드레이트 기반 담수화 공정은 해수와 RO 처리 가능 농도를 벗어난 고염수에서도 염 제거가 가능함을 확인했다. 객체가스 별 비교에서는 염 농도와 멜팅 비율에 상관없이 HFC-125a 의 염 제거 효율이 가장 높았고, HFC-152a, HFC-134a 순으로 염 제거 효율이 높음을 확인했다. 8.0 wt% 이상의 고농도 염수에서의 염 제거 실험에서는 모든 객체가스가 3.5 wt%와

유사한 염 제거 효율을 보여 하이드레이트 기반 담수화 공정이 고농도 염수도 처리 가능함을 확인하였다.



VI. 참고문헌

- [1] H. T. El-Dessouky, H. M. Ettouney, "Fundamentals of salt water desalination," Elsevier (2002)
- [2] Mok, Junghoon, Wonjung Choi, and Yongwon Seo. "Theoretically achievable efficiency of hydrate-based desalination and its significance for evaluating kinetic desalination performance of gaseous hydrate formers." *Desalination* 524 (2022): 115487.
- [3] Esmaeilzadeh, Feridun, et al. "An insight into the role of the association equations of states in gas hydrate modeling: a review." *Petroleum Science* 17 (2020): 1432–1450.
- [4] Lee, Hyunju, et al. "Effect of HFC-134a as a promoter of CO₂ hydrate: Phase equilibrium, dissociation enthalpy and kinetics." *Journal of Chemical & Engineering Data* 62.12 (2017): 4395–4400.
- [5] Seo, Seong Deok, et al. "Simultaneous removal of multi-nuclide (Sr²⁺, Co²⁺, Cs⁺, and I⁻) from aquatic environments using a hydrate-based water purification process." *Journal of Hazardous Materials* 462 (2024): 132700.
- [6] Angelakis, Andreas N., et al. "Desalination: From ancient to present and future." *Water* 13.16 (2021): 2222.
- [7] Saatsaz, Masoud. "A historical investigation on water resources management in Iran." *Environment, Development and Sustainability* 22 (2020): 1749–1785.
- [8] Tan, Noel Peter B., et al. "A review of desalination technologies and its impact in the Philippines." *Desalination* 534 (2022): 115805.

- [9] Zolghadr–Asli, Babak, et al. "A closer look at the history of the desalination industry: the evolution of the practice of desalination through the course of time." *Water Supply* 23.6 (2023): 2517–2526.
- [10] "Water energys Australia" accessed Jan 10, 2024, <https://watermanaustralia.com/sea-water-desalination-with-reverse-osmosis-systems/>
- [11] Zhao, Dongfeng, et al. "Theoretical analyses of thermal and economical aspects of multi-effect distillation desalination dealing with high-salinity wastewater." *Desalination* 273.2–3 (2011): 292–298.
- [12] Borsani, Roberto, and Silvio Rebagliati. "Fundamentals and costing of MSF desalination plants and comparison with other technologies." *Desalination* 182.1–3 (2005): 29–37.
- [13] Raluy, Gemma, Luis Serra, and Javier Uche. "Life cycle assessment of MSF, MED and RO desalination technologies." *Energy* 31.13 (2006): 2361–2372.
- [14] EVANS, LINDSEY, and James E. Miller. Sweeping gas membrane desalination using commercial hydrophobic hollow fiber membranes. No. SAND2002–0138. Sandia National Lab.(SNL–NM), Albuquerque, NM (United States); Sandia National Lab.(SNL–CA), Livermore, CA (United States), (2002)
- [15] Ahmed, Mahmoud A., Sherif Amin, and Ashraf A. Mohamed. "Fouling in reverse osmosis membranes: monitoring, characterization, mitigation strategies and future directions." *Heliyon* (2023).

- [16] Greenlee, Lauren F., et al. "Reverse osmosis desalination: water sources, technology, and today's challenges." *Water research* 43.9 (2009): 2317–2348.
- [17] Puretec Industrial Waters, "Basics of Reverse Osmosis", <http://puretecwater.com/reverseosmosis/reverse-osmosis-systems>
- [18] Sloan, E. D., "Fundamental principles and applications of natural gas hydrates", *ibid.* 426, 353 (2003).
- [19] Lederhos, J. P., et al. "Effective kinetic inhibitors for natural gas hydrates." *Chemical Engineering Science* 51.8 (1996): 1221–1229.
- [20] Park, Kyeong-nam, et al. "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* 274.1–3 (2011): 91–96.
- [21] Kang, Kyung Chan, et al. "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 (2014): 84–90.
- [22] Truong-Lam, Hai Son, et al. "A gas hydrate process for high-salinity water and wastewater purification." *Desalination* 529 (2022): 115651.
- [23] Mok, Junghoon, Wonjung Choi, and Yongwon Seo. "Evaluation of kinetic salt-enrichment behavior and separation performance of HFC-152a hydrate-based desalination using an experimental measurement and a thermodynamic correlation." *Water Research* 193 (2021): 116882.

- [24] Truong-Lam, Hai Son, Changsu Jeon, and Ju Dong Lee. "Thermodynamic and kinetic study of fluorinated gas hydrates for water purification." *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 101.2 (2023): 708–717
- [25] Mohammadi, Amir H., and Dominique Richon. "Pressure–Temperature phase diagrams of clathrate hydrates of HFC–134a, HFC–152a and HFC–32." 2010 AIChE Annual Meeting. Omnipress, 2010.
- [26] Liang, Deqing, et al. "Hydrate equilibrium data of 1, 1, 1, 2–tetrafluoroethane (HFC–134a), 1, 1–dichloro–1–fluoroethane (HCFC–141b) and 1, 1–difluoroethane (HFC–152a)." *Fluid Phase Equilibria* 187 (2001): 61–70.
- [27] Hashimoto, Shunsuke, et al. "Three–phase equilibrium relations and hydrate dissociation enthalpies for hydrofluorocarbon hydrate systems: HFC–134a,–125, and–143a hydrates." *Journal of Chemical & Engineering Data* 55.11 (2010): 4951–4955.
- [28] Akiya, T., et al. "Formation conditions of clathrates between HFC alternative refrigerants and water." *International journal of thermophysics* 20 (1999): 1753–1763.
- [29] Kubota, Hironobu, et al. "Thermodynamic properties of R13 (CCIF3), R23 (CHF3), R152a (C2H4F2), and propane hydrates for desalination of sea water." *Journal of chemical engineering of Japan* 17.4 (1984): 423–429.
- [30] Hashemi, Hamed, et al. "State of the art and kinetics of refrigerant hydrate formation." *International Journal of Refrigeration* 98 (2019): 410–427.