Journal of the Korean Crystal Growth and Crystal Technology
Vol. 19, No. 5 (2009) 228-236

Crystal growth studies of SF_6 clathrate hydrate

Yoon Seok Lee, Ju Dong Lee*, Bo Ram Lee**, Hyun Ju Lee, Eun Kyung Lee, Soo Min Kim, Young Seok Kim*, Seog-Young Yoon and Yang Do Kim†

School of Materials Science and Engineering, Pusan National University, Busan 609-735, Korea
**Dongnam Technology Service Division, Korea Institute of Industrial Technology, Busan 618-230, Korea*
***Department of Chemical Engineering, Pohang University of Science and Technology, Pohang 790-784, Korea*

(Received August 10, 2009)
(Revised September 16, 2009)
(Accepted September 23, 2009)

Abstract In this study, we investigated morphological characteristics of SF_6 clathrate hydrate crystals to understand its formation and growth mechanism. SF_6 clathrate hydrate crystals were formed in high-pressure reaction cell charged with pure water and SF_6 gas at constant pressure and temperature. Two-phase (SF_6 gas/aqueous solution) and three-phase (SF_6 gas/aqueous solution/SF_6 liquid) conditions were investigated. In both conditions, dendritic shape hydrate crystals were grown as like fibriform crystals along upward growth direction at the gas/aqueous solution interface. In the case of the reaction process of three-phase condition, when the SF_6 gas bubbles which were generated in SF_6 liquid phase due to the reduction of reaction cell pressure stuck to the gas/aqueous interfaces, the hydrate phase were appeared at the surface of the bubbles. This paper presents the detail growth characteristics of SF_6 hydrate crystals including crystal nucleation, migration, growth and interference.

Key words Gas hydrate, SF_6 (sulfur hexafluoride), Global warming potential, Morphology

SF_6 하이드레이트 결정의 성장 특성에 대한 연구

이윤석, 이주동*, 이보람**, 이현주, 이은경, 김수민, 김영석*, 윤석영, 김양도†

부산대학교 재료공학부, 부산, 609-735
*한국생산기술 연구원 동남권기술지원본부, 부산, 618-230
**포항공과대학교 화학공학과, 포항, 790-784

(2009년 8월 10일 접수)
(2009년 9월 16일 심사완료)
(2009년 9월 23일 게재확정)

요 약 본 연구에서는 SF_6 가스 포접 하이드레이트 결정이 생성되고 성장하는 메커니즘의 특성을 기술하였다. 실험은 일정한 압력과 온도에서 2상 실험(SF_6 기상/수용액상)과 3상 실험(SF_6 기상/수용액상/SF_6 액상)의 서로 다른 두 가지 상 조건에서 이루어졌다. 두 조건 모두 기체 영역과 수용액 영역 사이의 경계면에서 하이드레이트 결정의 수지상이 섬유상 형태로 상향 성장하는 거동을 보였다. 3상 실험의 경우 하이드레이트 생성이 진행됨에 따라, 반응기 내부압의 감소로 SF_6 액상에서 생성된 기포가 기체와 수용액 계면의 막에 도달하여 기포의 표면이 하이드레이트로 전환되었다. 본 논문에서는 결정의 핵생성과 이동, 성장, 간섭을 중심으로 SF_6 가스하이드레이트 결정의 성장 특성을 기술하였다.

1. 서 론

가스 하이드레이트는 저온·고압 상태에서 저분자량의 기체나 액체가 물과의 화학적 결합이 아닌, 구조적 엉킴과 유사한 물리적 결합에 의해 고체상태의 결정으로 존재하는 화합물을 일컫는다. 가스 하이드레이트의 결정구조는 객체의 크기와 모양에 따라 크게 구조-I, 구조-II, 구조-H의 세 가지 형태를 가진다[1]. 대부분은 저온·고압에서 형성 가능하지만 SF_6 기체에 대해서는 아주 쉽게 결정화가 되는데, 구체적으로 SF_6는 276 K, 0.2 MPa에서 고밀도로 고상화가 가능하다[2]. 따라서 SF_6가 여러 기체와 혼합되어 있는 경우, 이러한 압축된 고상결정상태를 형성시켜 SF_6만 고상화 시키고 이어서 분해시키면 SF_6를 회수, 정제할 수 있다. 이와 같이 하이드레이트 형성 원리를 이용한 SF_6 기체의 분리 및 회수를 통해 기술적, 경제적으로 탁월한 효과를 기대할

†Corresponding author
Tel: +82-51-510-3439
Fax: +82-51-514-4457
E-mail: yangdo@pusan.ac.kr

www.kci.go.kr

수 있다.

본 연구에서는 SF_6 가스 포접 하이드레이트(이하 SF_6 하이드레이트)의 형성시 이를 둘러싼 상 경계면에 관심을 두고, 기체와 수용액의 2상과 SF_6 액상을 추가 생성시킨 3상의 조건에서, 결정의 핵들이 생성되고 성장하며 서로 간섭하는 경향[3, 4]을 현미경을 이용하여 세밀히 알아보았다. 이러한 형태학 분석(morphological analysis)의 결과는 하이드레이트를 기지로 하는 다공물질의 유동 투과도, 유효 열 및 물질 전달계수 등 전달특성을 결정하는 물리적 모델의 근거가 된다. 이러한 거시적 특성들은 다시 하이드레이트의 생산, 저장, 회수, 분리 등과 관련된 산업공정의 설계에 필수적인 자료가 된다[5].

2. 실험방법

본 연구에 사용된 실험장치는 Fig. 1에 보인 것과 같이 구성되어 있다. 반응기는 SUS 316 재질을 사용하여 충분한 고압에 견디며, 온도와 압력 조절이 가능하도록 설계하였다. 반응기 외부는 가로, 세로, 높이가 각각 75, 90, 120 mm인 직육면체의 형태이며 내부 용량은 65 cc이다. 외부엔 반응기 내부 관찰이 용이하도록 아래위로 긴 타원형의 석영창을 앞뒤로 설치하였다. 온도는 수면 높이가 일정하게 유지되는 수조에 반응기가 완전히 잠기게 하여 수온의 조절을 통해 제어하도록 설계하였다. 온도를 제어할 수 있도록 구성된 항온조에 밸브 및 배관시스템을 연결하여 그 사이를 냉매가 직접 순환하게 하였다. 수조의

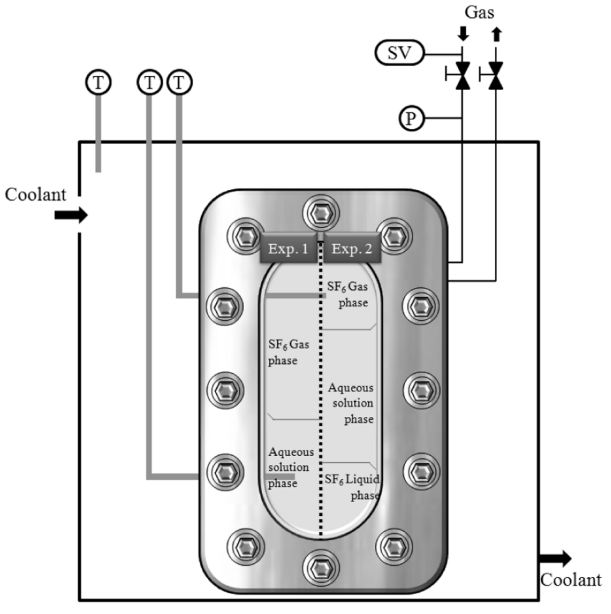


Fig. 1. Schematic image of cell for hydrate formation.

외벽은 투명한 아크릴로 만들어 외부로부터 육안 및 현미경을 통한 관찰이 가능하도록 하였다. 온도 측정을 위해 총 3개의 구리-콘스탄탄 열전대(Omega, ±0.10 K)를 설치하였으며, 반응기 내부 기체부분과 액체부분, 그리고 나머지 하나는 수조의 온도 측정을 위해 사용하였다.

조명은 Nikon 사가 제작한 용량 300 와트의 할로겐 광원과 이에 부착 된 두 개의 거위목 광섬유 관을 사용하여 수조의 외부에서 수조 외벽과 반응기의 석영창을 통하여 조사하였다. 실험 도중 촬영한 영상은 CCD 카메라(Sony, DXC-390)가 장착된 현미경(Nikon, SMZ 1000)을 사용하여 획득하고 기록하였다.

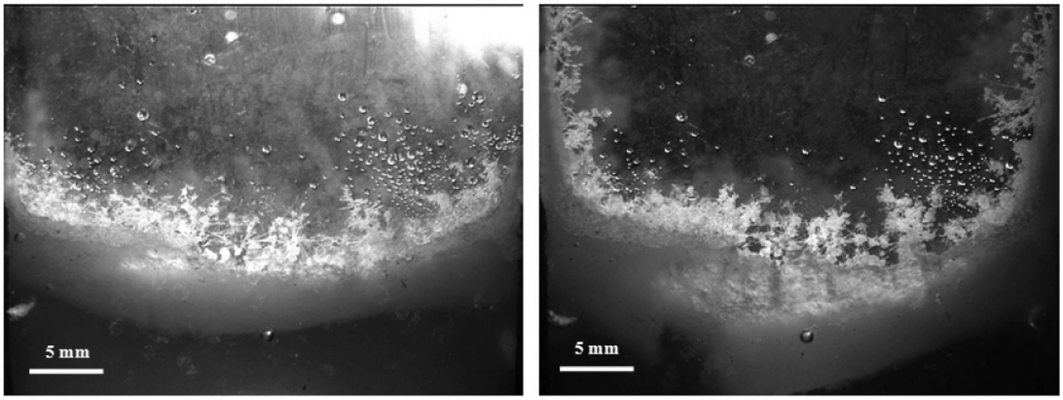
실험에는 순수한 물과 순도 99 % 이상의 SF_6 기체를 사용하여 하이드레이트 형성 실험을 수행하였다. 실험 절차로는 먼저 반응기 내부의 습기와 먼지를 완전히 제거하고 반응기를 조립한 뒤, 약 40 cc의 순수한 물을 반응기에 주입하였다. 또한 SF_6 기체를 용기 내부에 충진하고 방출하는 freshing 과정을 3회 이상 반복하였다. 하이드레이트 결정의 성장은 수용액 중 guest molecule의 농도에 의하여 현저한 영향을 받는다. 반복 가능한 실험결과를 얻기 위해 수용액을 포화시켰다. 반응기 내부 온도를 278.2 K로 유지시킨 후 하이드레이트 생성 압력보다 낮은 0.2 MPa이 되도록 SF_6 기체를 충진하고 시스템을 밀폐한 뒤 압력의 변화를 기록하였다. 용액의 guest molecule가 증가하면서 용해속도는 점차 둔화되고 교반 시작 약 30분 이후에는 수용액이 포화되어 더 이상의 압력변화는 감지되지 않았다.

포화과정 이후, 하이드레이트 결정의 성장특성을 관찰하기 전에 먼저 기억효과(하이드레이트가 분해된 후에도 액체에 물 분자의 입체 그물 결합구조가 잔존하는 현상, memory effect)를 부여하였다. 기억효과를 갖는 수용액을 사용한 이유는 하이드레이트 생성조건이 만족된 시점에서 결정의 생성이 관측되는 순간까지 걸리는 유도시간(Induction time)을 단축하기 위함이었다.

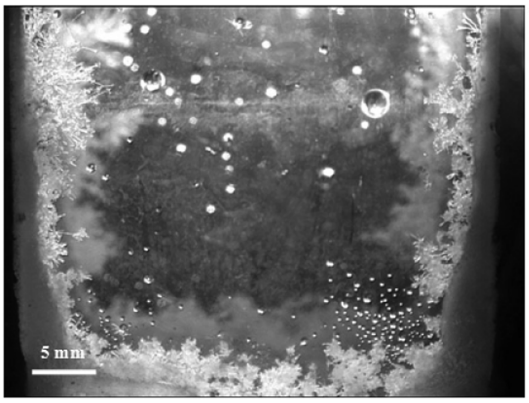
실험은 SF_6 기체가 포화된 물에서의 하이드레이트 성장을 관찰하는 실험 1과 SF_6 기상, SF_6 기체가 용해된 물, SF_6 액상의 혼합 3상에서의 하이드레이트 성장을 관찰하는 실험 2를 비교하는 과정으로 진행되었다. 먼저 수용액에 기억효과를 갖게 하는 과정을 거친 후 온도를 273.7 K로 유지시키고, 실험 1에서는 SF_6 기체로 반응기를 1.16 MPa로 충진 후 평형상태를 유지시켰다.

실험 2에서는 기체공급 챔버(Supply vessel, SV)로부터 SF_6 기체를 지속적으로 주입해, 20 cc의 액화된 SF_6를 생성시킨 후 실험을 진행하였다. 반응기 내부의 압이 1.3 MPa를 넘어서면, 상부에 존재하던 SF_6 기체의 액화로 인한 액상이 반응기 바닥에서부터 생성되기 시작하였다. 이 후 기체공급 챔버에서 지속적으로 SF_6 기체가 주입되어도 반응기의 압은 일정하게 유지되었다. 반응기

www.kci.go.kr



(a) after 4 min at induction time (b) after 6 min at induction time



(c) after 11 min at induction time

Fig. 2. Sequential images of the SF_6 hydrate crystals formed during experiment 1.

내부에 SF_6 액상이 20 cc 생성되면 기체의 주입을 중지시켰다. 반응기 내부가 평형상태에 도달한 후, 계의 최종 압은 1.16 MPa, 액상의 온도는 각각 273.7 K로 실험1의 조건과 동일하다. 이 때 SF_6 액상의 조건은 SF_6 기체의 액상선 근처로 상부에 존재하는 수용액으로 인해 더 이상 기화되지 않고 평형상태를 유지한다. 수용액의 경우에도 하이드레이트 생성 조건에 놓여있지만 하이드레이트로 전환되는 데에는 핵생성이라는 과정을 거쳐야 하므로 수 시간의 유도시간 동안에는 3상의 준안정상태가 유지된다. Fig. 1에 실험 1, 실험 2의 반응기 내부 상 조건을 도식화 하여 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 2상(SF_6 기상/수용액상)에서의 하이드레이트 결정성장 - 실험 1

Fig. 2는 하이드레이트가 생성되는 동안 반응기 내부의 변화를 나타낸 사진들이다. SF_6 하이드레이트의 생성은 기체 영역과 수용액 영역 사이의 경계면(이하 기/액 계면, gas/aqueous solution interface)에서 막의 형태로 시작되었다. 핵 생성이 시작된 뒤 기/액 계면에서 하이드레이트 수지상(dendrite)의 상향 성장이 관찰되었다. 하이드레이트 결정성장이 진행됨에 따라 수지상은 기/액 계면 아래의 물이 완전히 하이드레이트로 전환되기까지, 반응기 좌우 양쪽의 SUS 316으로 제작된 내벽을 타고 올라갔다. 이는 반응기 앞뒤의 석영창에 비해 금속 재질의 내벽이 열전도도가 높아 하이드레이트 형성시 발생되는 열을 효율적으로 제거하기 때문인 것으로 사료되어진다.

SF_6 하이드레이트 막은 높은 다공성과 침투성을 지니고 있으므로 모세관 현상에 의해 물이 하이드레이트 막을 투과하는 상승작용으로 수지상의 상향 성장을 촉진시킨다. 일반적으로 대부분의 가스 하이드레이트는 결정성장시 수지상이 기/액 계면 아래로 하향성장을 한다[6]. 실험을 통해 SF_6 하이드레이트의 결정성장 거동은 다른 가스 하이드레이트의 결정성장 거동과 확연히 다름을 알 수 있었다. 그리고 일반적인 가스 하이드레이트의 액상에서 나타나는 부유결정들(floating crystals)도 본 실험

www.kci.go.kr

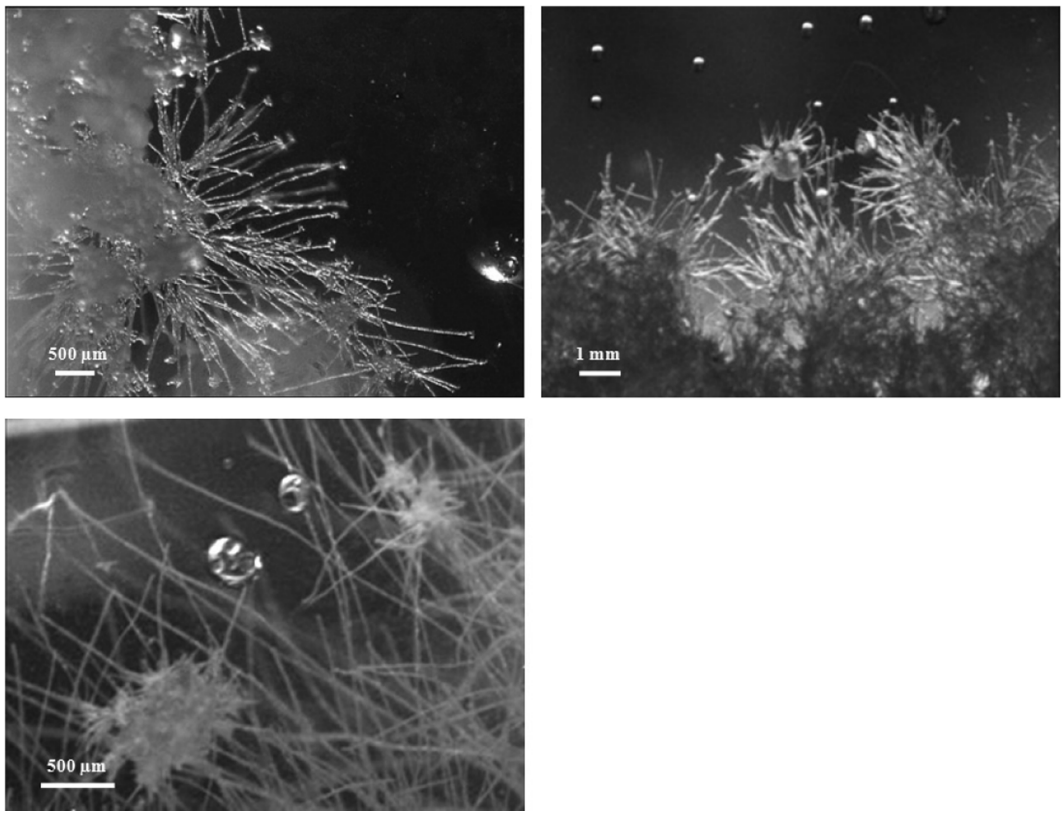


Fig. 3. Images of the fibriform hydrate crystals formed at gas/hydrate interface during experiment 1.

에서는 나타나지 않는다. 이는 SF_6 기체의 물에 대한 용해도가 다른 기체에 비해 상대적으로 현저히 낮기 때문[7]인 것으로 사료된다.

Fig. 3은 반응기 금속 내벽을 타고 올라간 하이드레이트의 돌출부에서 기상 쪽으로 수지상이 섬유상으로 여러 갈래 뻗어나가는 모습들을 촬영한 사진이다. 이 때 반응기 하부 수용액의 온도는 273.7 K, 상부 기상의 온도는 273.4 K이다. 하이드레이트 돌출부에 비해 기상이 훨씬 높은 농도의 guest molecule을 포함하고 있어 물질이동에 용이하며, 기상의 온도가 더 낮으므로 응고에 따른 돌출부에서 기상으로의 재결정화가 쉽다. 이런 이유로 돌출부에서의 하이드레이트 성장이 용이해 Fig. 3과 같은 수지상이 생성되어진다. 금속학에서는 이를 모서리 효과(coner effect)라 부르기도 한다[8]. 수지상이 어느 정도 자라면 성장 속도가 둔화되고 수지상 사이가 또 다른 하이드레이트 결정성장으로 메워져 하나의 덩어리(bulk)로 성장된다. Fig. 4는 계면이 아닌, 반응기 석영창 내벽에 붙어있던 물방울이 불균일 핵생성 사이트 역할을 해 수지상이 성장한 것을 보여주는 사진이다. 기/액 계면에서 형성된 하이드레이트 결정과 마찬가지로 수지상

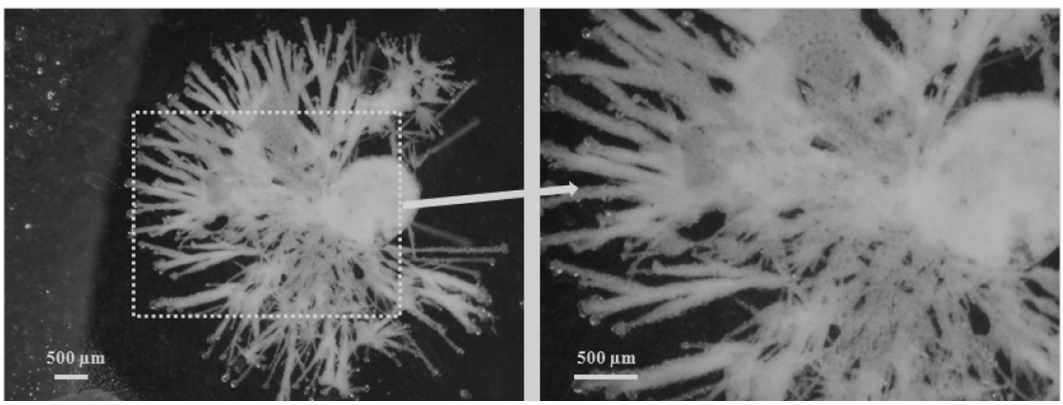


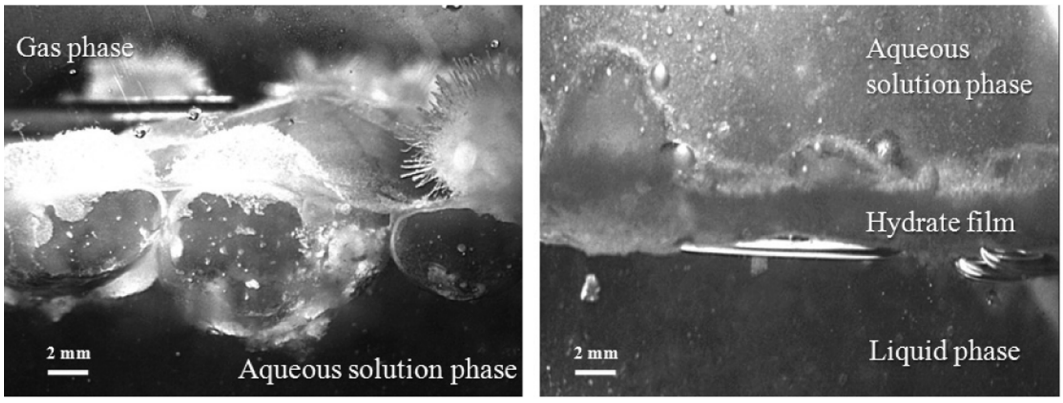
Fig. 4. Images of the fibriform hydrate crystals formed on the inner wall during experiment 1.

www.kci.go.kr

이 여러 갈래로 뻗어서 성장하는 형태를 보였으며, 수지상 가지가 성장함에 따라 초기에 내벽에 붙어 있던 물방울 체적은 점차 줄어듦을 고찰하였다. 이는 형성된 하이드레이트 수지상 자체도 다공성을 갖는 것으로 판단되며 이에 따라 모세관 현상에 의해 물이 여러 갈래로 펼쳐진 가지쪽으로 이동되는 것으로 사료된다.

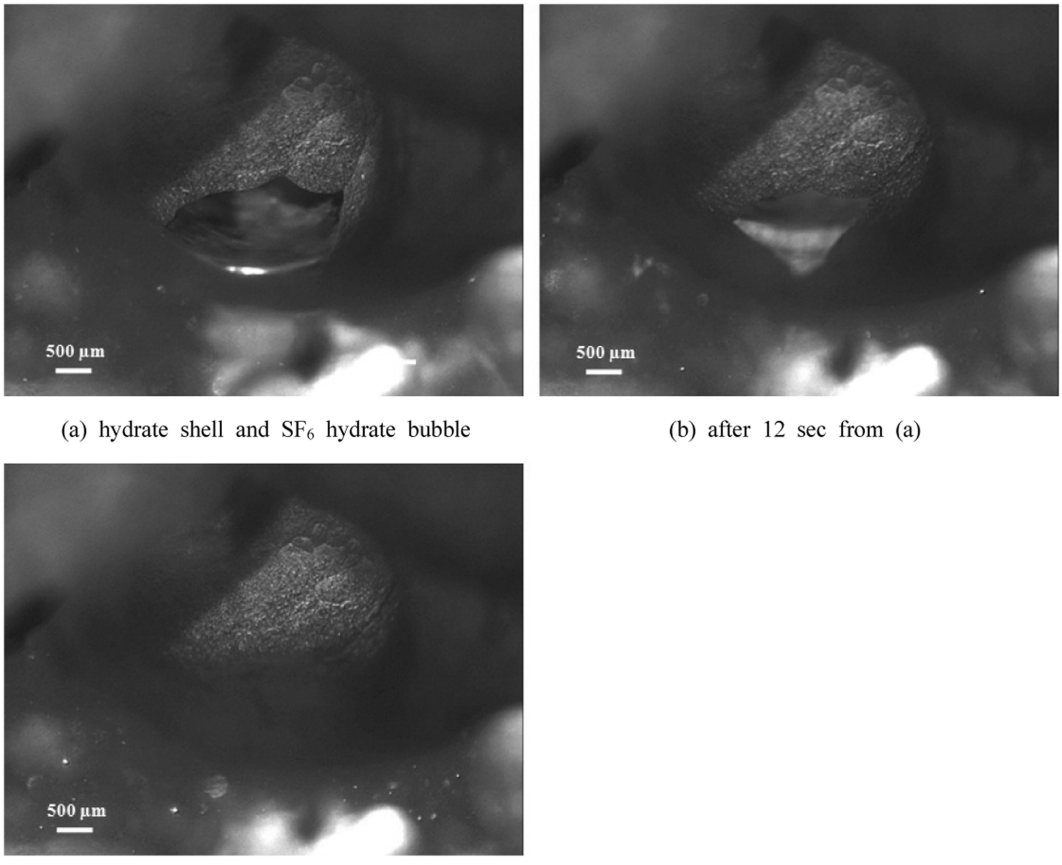
3.2. 3상(SF_6 기상/수용액상/액상)에서의 하이드레이트 결정성장 - 실험 2

SF_6 액상의 생성이 완료된 지 수 시간이내에 먼저 SF_6 액상과 수용액의 경계면(이하 액상 계면, aqueous solution/liquid interface)에서, 하이드레이트 막이 형성되기



(a) after 12 min at induction time (b) after 31 min at induction time

Fig. 5. Images of the SF_6 hydrate formation at SF_6 gas/aqueous solution and SF_6 liquid/aqueous solution phase interfaces during experiment 2.



(a) hydrate shell and SF_6 hydrate bubble (b) after 12 sec from (a)

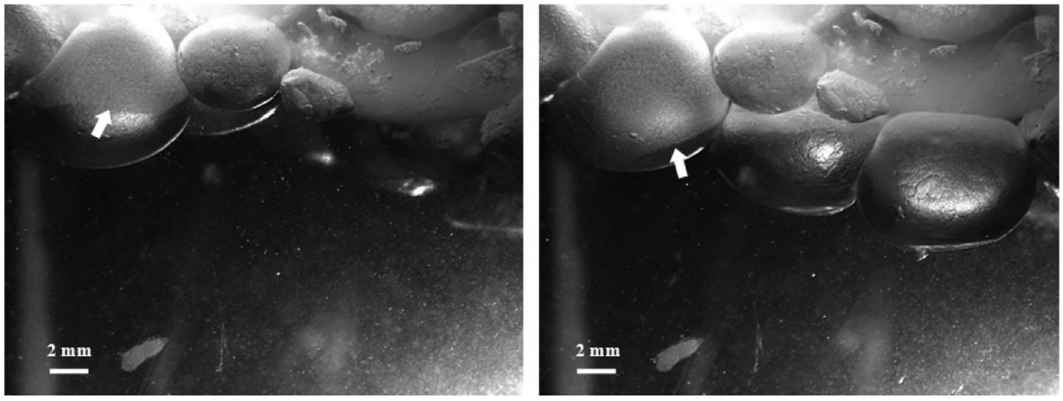
(c) after 46 sec from (a)

Fig. 6. Sequential images of the hydrate shell formation during experiment 2.

www.kci.go.kr

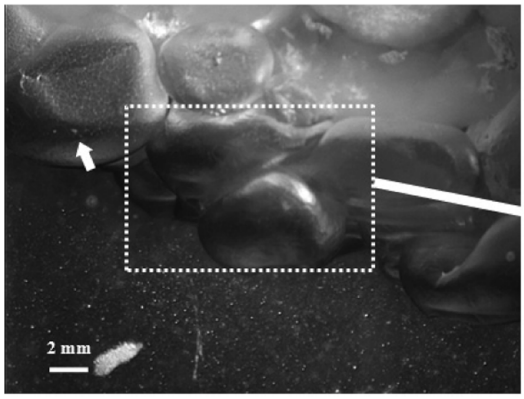
시작하였다. 하이드레이트 막이 전체 경계면을 덮는 데는 2분 정도가 소요되었으며 하이드레이트 생성이 진행됨에 따라 포획되는 SF_6 기체 분자로 인해 반응기 내부의 압이 떨어지고 이는, SF_6 액상의 기화를 촉진해 자연적으로 기포(bubble)가 발생하였다. 기존의 메탄 하이드레이트 기포 실험이 열전도도가 물보다 높은 금속 재질의 injection needle을 이용해 객관적인 관찰이 어려운 반면에[9], 좀 더 용이한 하이드레이트 껍질의 형성과 성장이 관찰 가능하였다.

막 형성이 진행되는 동안에 SF_6 액상에서 발생하는 기포로 인해 떨어져 나간, 액상 계면의 하이드레이트 막 조각들(particles)이 기/액 계면으로 상승하면서 기/액 계면에도 막이 형성되기 시작하였다. 기/액 계면에서 막이 형성된 후 최상부의 기상에서는 실험 1에서 관측된 것과 같은 섬유상의 수지상이 관찰되었고 이를 Fig. 5(a)에 나타내었다. 반면에 SF_6 액상에서는 Fig. 5(b)에 나타낸 것처럼 초기 액상 계면에서의 막 생성 이후 계면 아래로 결정의 하향성장이나 부유결정들이 관찰되지 않았다.

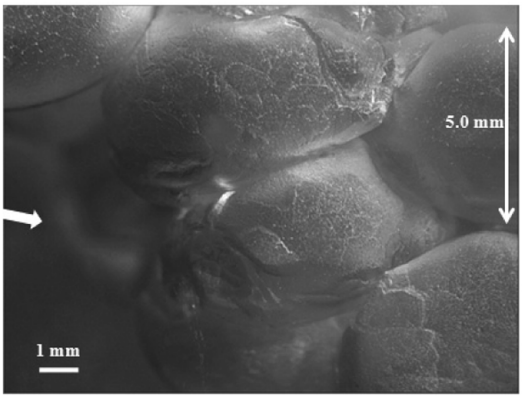


(a) superposition of hydrate shell

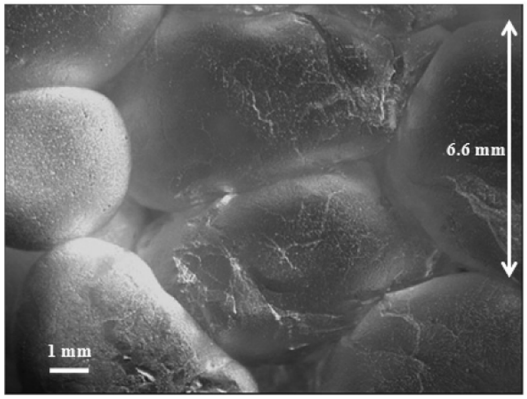
(b) after 2.5 min from (a)



(c) after 17 min from (a)



(d) after 28.5 min from (a)



(e) after 31 min from (a)

Fig. 7. Sequential images of the hydrate shell formation during experiment 2.

www.kci.go.kr

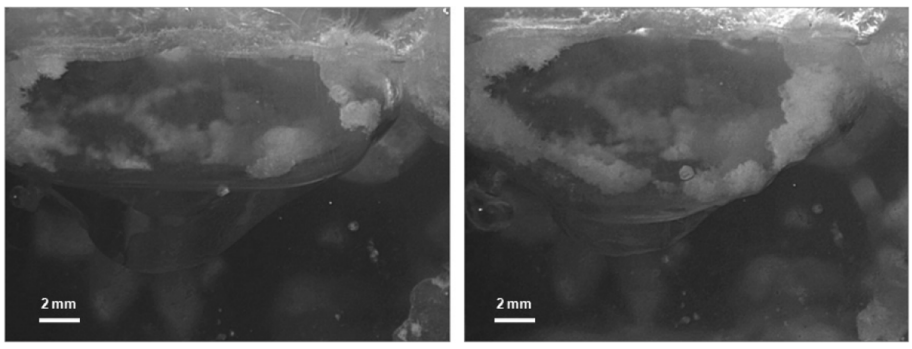
이는 액상 계면에서의 물질이동이 SF_6 액상에서 수용액상으로의 물질 확산(mass diffusion)은 일어나지만 그 역은 일어나지 않는, 즉 단방향 확산(one-way diffusion)임을 보여주는 것이다. 수용액의 물이 SF_6 액상으로 확산되지 못하는 이유는 SF_6의 비중이 5.1로 물의 5배가 넘기 때문에 그만큼 밀도가 훨씬 더 높은 SF_6 액상으로 물 분자들이 이동할 수 없기 때문으로 판단된다.

기/액 계면에 하이드레이트 막이 생성된 후, 하부 SF_6 액상에서부터 상승한 기포가 수용액을 지나 기/액 계면의 막에 도달하면 수용액상의 SF_6 기포 표면이 하이드레이트 껍질(shell)로 전환된다. Fig. 6은 계면에 도달한 기포의 표면이 하이드레이트 껍질로 전환되는 과정을 촬영한 사진이다. 본 실험 조건에서는 기포 표면이 하이드레이트로 전환되기까지 1분도 걸리지 않았다.

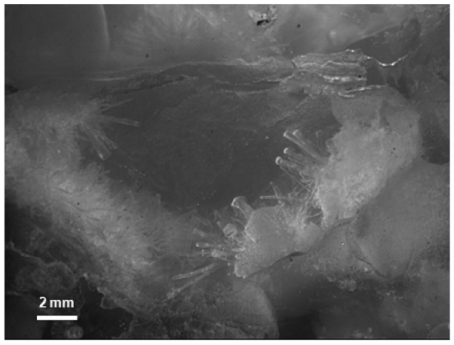
하이드레이트 껍질이 생성된 후에도 다시 한 번 표면의 색이 변하는 장면이 관찰되었는데 이를 Fig. 7(a)~(c)에 나타내었다. Fig. 7(a)에서 보는 바와 같이 이미 생성된 껍질 표면에 하이드레이트 껍질이 중첩되며, 중첩되는 껍질의 생성이 완료된 뒤에도 (c)에서 또 다시 하이드레이트 껍질이 생성됨을 관찰 할 수 있었다. 이는 다공성의 하이드레이트 껍질을 통한 내부 SF_6 기체와 외부 수용액의 지속적인 접촉으로, 시간이 지남에 따라 껍질이 두꺼워지는 현상으로 생각되어 진다. 하이드레이트 껍질이 생성되고 중첩되는 과정에서 모든 껍질들의 성장이 기포의 위쪽에서 시작되어 아래쪽 방향으로 진행됨이 관찰되었다. 이는 수용액의 낮은 SF_6 기체 분자 농도에 비해, 기/액 계면 위쪽의 기상으로부터 풍부한 SF_6 기체가 물질이동과 확산으로 계면의 막을 관통해 아래로 주입됨으로써, guest molecule의 근원(source)이 되는 기포 위쪽에서부터 껍질이 생성되는 것으로 사료된다.

시간이 지날수록 하이드레이트로 전환되는 기포가 늘어나 수용액상에서 포도송이 형태의 거품 군집(foam clusters)을 이루며, 실험이 종료될 때 까지 군집은 계속 커진다. 하이드레이트 기포의 직경은 2 mm에서 8 mm까지 다양하였다.

본 실험에서는 시간이 지남에 따라 하이드레이트 껍질에서 수많은 균열(crack)이 관찰되었다. 이는 하이드레이트 생성 중 기포 내부의 압 변화로 인해 발생한 응력(stress)이 하이드레이트 껍질의 응력한계를 넘어서면서 필연적으로 발생하는 현상으로 사료된다. 또한 하이드레이트 결정의 성장이 진행됨에 따라 하이드레이트 껍질에 싸인 기포의 부피가 증가하는 것을 볼 수 있는데 이 때, 하부방향으로 부피가 증가함을 관측하였으며 Fig. 7(d), (e)에 나타내었다. 이는 하이드레이트 생성에 따른 반응기 내부압 감소로, 하이드레이트 기포의 부피가 외부압 변화에 맞춰 증가하기 때문이다. 그리고 반응기 내부가



(a) SF_6 gas bubble of inside wall of quartz window (b) after 40 sec from (a)



(c) after 20 min from (a)

Fig. 8. Sequential images of the SF_6 hydrate bubble growing during experiment 2. SF_6 gas is converted to the hydrate dendrites in the bubble.

www.kci.go.kr

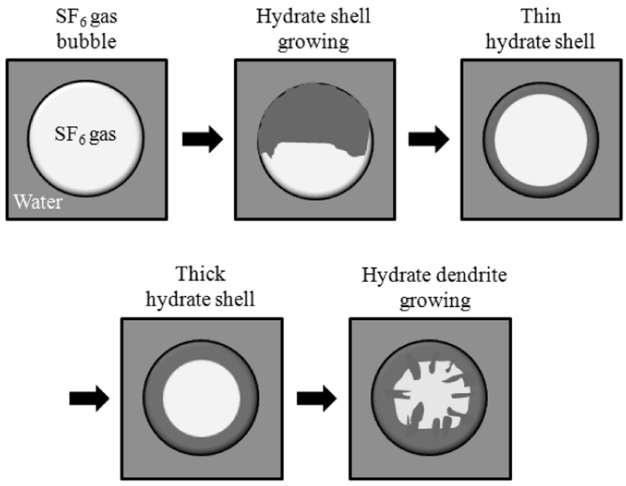


Fig. 9. Schematic of the proposed mechanism for hydrate formation from a SF_6 gas bubble.

아래위로 긴 타원형이기 때문에 좌우 내벽의 영향을 받지 않는 하부방향으로 부피가 늘어나는 것으로 사료된다.

Fig. 8은 발생하는 기포가 수압의 방해를 덜 받기 위해 석영창 내벽을 타고 상승해 단면이 내벽에 붙은 채로, 내부 관찰 가능한 반구형의 하이드레이트로 전환된 것을 촬영한 사진이다. 다공성껍질과 모세관력으로 인해 수용액이 객체분자가 풍부한 기포 내부로 공급되면서 껍질 안쪽에 Fig. 8에서 보는 바와 같이 내부방향으로 수지상이 성장한다. Fig. 9에 기포 내부 수지상이 성장하는 과정을 도식화하여 나타내었다.

4. 결 론

SF_6 기체의 하이드레이트 결정성장을 기체와 수용액의 2상과 SF_6 액상을 추가 생성시킨 3상의 조건에서 관찰하였다. 수행된 두 실험 조건하에서 하이드레이트의 결정성장은 각각 기/액 계면과 액상 계면에서 막이 생성되는 형태로 시작되었다. 두 실험 조건을 관찰한 결과는 다음과 같다.

4.1. 2상(SF_6 기상/수용액상)에서의 하이드레이트 결정성장

(1) 하이드레이트 결정이 기/액 계면에서부터 금속 재질의 내벽을 따라 성장하였다. 모세관 현상에 의해 물이 하이드레이트 막을 투과하는 상승작용으로 수지상의 성장이 촉진되었다.

(2) SF_6 하이드레이트의 수지상 성장 방향은 일반적인 가스 하이드레이트의 성장 방향과는 달리 기/액 계면 위쪽으로 성장을 하며, 액상에서의 부유결정들도 나타나지 않는 차이점을 보였다.

(3) 상향 성장하는 SF_6 하이드레이트의 수지상들은 섬유상으로 기상 쪽으로 성장하였다.

4.2. 3상(SF_6 기상/수용액상/액상)에서의 하이드레이트 결정성장

1) 하이드레이트 생성으로 인해 반응기 내부의 압이 떨어져 하부의 SF_6 액상으로부터 자연적으로 기포가 발생하였다. 이로 인해 injection needle을 이용한 기존의 하이드레이트 기포 실험에 비해, 좀 더 용이한 하이드레이트 껍질의 형성과 성장의 관찰이 가능하였다.

2) 반응이 끝날 때까지 액상 계면의 하이드레이트 막 아래로, 결정의 하향성장이나 부유결정들이 발견되지 않았다. 이러한 현상은 액상 계면에서의 물질이동이 단방향 확산(one-way diffusion)이기 때문으로 사료된다.

3) 최상부의 기상에서는 실험 1에서 관측된 것과 같은 섬유상의 수지상이 발견되었다. 하이드레이트 생성이 진행됨에 따라, 상승한 기포가 기/액 계면의 하이드레이트 막에 도달하면 SF_6 기포 표면이 하이드레이트로 전환되며, 시간이 지날수록 하이드레이트로 전환된 기포가 늘어나 포도송이 같은 형태의 거품 군집을 이루며 성장하였다.

4) 하이드레이트 기포의 껍질은 중첩되어 생성되며 두꺼워진다. 또한, 껍질은 guest molecule가 풍부한 기포 위쪽에서부터 아래 방향으로 성장한다.

5) 시간이 지날수록 하이드레이트 껍질에는 수많은 균열이 형성된다. 이와 함께, 껍질에 둘러싸인 기포의 부피가 아래 방향으로 늘어나는 것이 관찰되었다.

감사의 글

본 연구는 지식경제부에서 지원하는 에너지자원 기술개발사업의 일환으로 이루어졌으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

[1] E.D. Sloan, “Clathrate hydrates of natural gases”, 2nd ed. (Marcel Dekkker, New York, 1998) p.45.
[2] K. Sugahara, M. Yoshida, T. Sugahara and K. Ohgake, “Thermodynamic and raman spectroscopic studies on pressure-induced structural transition of SF_6 hydrate”, J. Chem. Eng. 51 (2006) 301.
[3] Y.F. Makogon, “Hydrates of natural gas”, Chapter 2 (Penn Well, Tulsa, 1981).
[4] M. Sugaya and Y.H. Mori, “Behaviour of clathrate hydrate formation at the boundary of liquid water and a

www.kci.go.kr

fluorocarbon in liquid or vapor state", Chemical Engineering Science 51 (1996) 3505.
[5] S. Thomas and R.A. Dawe, "Review of ways to transport natural gas energy from countries which do not need the gas for domestic use", Energy 28 (2003) 1461.
[6] R. kumar, J.D. Lee, M. Song and P. Englezos, "Dynamics of methane-propane clathrate hydrate crystal growth from liquid water with or without the presence of n-heptane", Crystal Growth & Design 6 (2006) 1428.
[7] E. wilhelm, R. Battino and R.J. wilcock, "Low-pressure solubility of gases in liquid water", Chem. Rev. 77 (1977) 219.
[8] M.C. Fleming, "Solidification processing" (McGraw-Hill, New York, 1974).
[9] N.A. Gumerov and G.L. Chahine, "Dynamics of bubbles in conditions of gas hydrate formation", International Offshore and Polar Engineers 1 (1998) 66.

www.kci.go.kr