

퇴적층에서의 가스 하이드레이트 생성 특성

이 재형¹⁾, 이 원석²⁾, 김 세준³⁾, 김 현태, 허대기

Formation characteristics of gas hydrate in sediments

Jaehyoung Lee, Wonsuk Lee, Sejoon Kim, Hyuntae Kim, Daegi Huh

Key words : Gas hydrate(가스 하이드레이트), Flowrate(유속), Memory effect(기억효과), Pore size(공극크기)

Abstract : Some gases can be formed into hydrate by physical combination with water under appropriate temperature and pressure condition. Besides them, it was found that the pore size of the sediments can affect the formation and dissociation of hydrate. In this study, formation temperatures of carbon dioxide and methane hydrate have been measured using isobaric method to investigate the effects of flow rates of gases on formation condition of hydrate in porous rock samples. The flow rates of gases were controlled using a mass flow controller. To minimize Memory effect, system temperature increased for the dissociation of gas hydrates and re-established the initial saturation. The results show that the formation temperature of hydrate decreases with increasing the injection flow rate of gas. This indicates that the velocity of gas in porous media may act as kinds of inhibitor for the formation of hydrate.

1. 서론

최근 차세대 청정 에너지원으로 관심이 증대하고 있는 심해퇴적층 메탄 하이드레이트 개발 및 대표적 온실가스인 이산화탄소 대량폐기방법과 관련하여 가스 하이드레이트의 물성에 대한 다양한 연구가 국내에서 수행되어 왔다. 이들은 주로 하이드레이트의 평형조건과 관련된 연구¹⁾⁻²⁾, 관 유동에서의 가스 하이드레이트 생성방지 연구³⁾, 메탄 하이드레이트 생산기법 연구⁴⁾⁻⁵⁾ 등으로 구분할 수 있다.

일반적으로 퇴적층에서의 가스 하이드레이트 평형 및 생성조건은 순수유체만 존재하는 경우와는 달리 모세관압력에 의해 변화하게 된다. 특히, 실험실에서의 하이드레이트 생성조건은 해리 조건과는 다르게, 측정하는 시스템이나 사용하는 물의 기억효과 등에 따라 실험결과가 바뀌고 동일 압력조건에서 낮은 온도 값을 보이는 것으로 알려져 있다⁶⁾. 이런 일종의 이력현상에 대한 정확한 이론은 현재까지 알려져 있지 않은 실정이라서 가스 하이드레이트의 생성조건은 정량화된 하이드레이트의 고유 물성자료로 사용되지 않는다. 그러나 메탄 하이드레이트 개발이나 이산화탄소의 대량저장을 위해서는 하이드레이트 생성 조건에 미치는 각종 인자들에 대한 고찰이 필요

하다. 이 연구에서는 퇴적층을 모사하는 다공질 매질에서 이산화탄소와 메탄가스를 사용하여 다공질 매질의 공극특성이 가스 하이드레이트 평형 및 생성 조건에 미치는 영향을 조사하였다. 또한 실험실에서 발생하는 시스템 의존성을 배제하고 물의 기억효과와 가스의 이동속도가 가스 하이드레이트 형성에 미치는 영향에 대해 실험을 통해 규명하고자 하였다.

2. 연구방법

2.1 실험장비

실험 장치는 크게 코어홀더, 가스와 염수 주입 장치, 그리고 온도 조절 장치로 구분된다. 코어홀더에는 퇴적층을 모사하기 위한 암석시료로 베레아 사암(Table 1)이 장착되며 내부에 주입되는 유체의 누출 방지 및 지하 응력 상태 모사를

-
- 1) 한국지질자원연구원 석유해저자원연구부
E-mail : ljh1155@kigam.re.kr
Tel : (042)868-3233 Fax : (042)862-7275
 - 2) 한국지질자원연구원 석유해저자원연구부
E-mail : wslee@kigam.re.kr
Tel : (042)868-3379 Fax : (042)862-7275
 - 3) 한국지질자원연구원 석유해저자원연구부
E-mail : sjkim@kigam.re.kr
Tel : (042)868-3214 Fax : (042)862-7275

위한 봉압 조절이 가능한 장치이다. 실험에 사용된 다공성 시료는 베레아 사암으로 암석매질 자체가 비교적 균질한 것으로 널리 알려져 있다. 또한 가스 하이드레이트 형성 시 발생하는 압력과 비저항 변화 측정 장비를 장착하고 있다. 주입 장치는 초기함수율의 설정과 본 실험을 위한 단상 또는 다상의 유체를 정량으로 주입하는 장치로 가스의 정량 주입을 위해서는 가스 정량 주입기를 사용하였고 염수의 정량 주입을 위해서는 액체 정량 주입 펌프를 사용하였다. 실험에 사용된 가스는 이산화탄소와 메탄이며 염수는 해수의 평균 염도를 고려하여 3%의 염화나트륨(NaCl) 용액을 사용하였다. 온도조절장비는 코어홀더의 온도조절 및 유지를 위한 장비이다. 이산화탄소 및 메탄을 이용한 실험장비는 약간의 차이를 보이며 세부내용은 다음에 나타나 있다.

Table 1 퇴적시료(베레아 사암) 물성

	유체투과율 (md)	공극율	비고
Core 1	10	0.142	CO ₂
Core 2	110	0.186	CO ₂
Core 3	660	0.233	CO ₂
Core 4	50	0.152	CH ₄

2.1.1 이산화탄소 하이드레이트

코어홀더에는 시료 1, 2, 3의 베레아 사암이 장착되었다. 냉각 순환 펌프를 사용하여 온도 조절을 하였고 냉각 순환 펌프는 설정된 일정 온도의 물이 코어홀더, 염수 주입 펌프, 그리고 이산화탄소 주입 펌프의 순서로 순환하도록 설계되었다. 코어홀더 외부와 이산화탄소 및 염수 주입 펌프 외부에 방은 장치를 장착하여 항온 기능이 최대화 되도록 하였다. 이산화탄소 유동 시 내부 압력 조절을 위해 배출부에 역압력 조절기를 장착하였다. 실험 장치 내부의 압력 변화는 압력측정기에 의해 실시간으로 컴퓨터에 저장되도록 하였다. 이산화탄소는 분자의 크기가 작고 침투력 및 확산력이 뛰어나 다공질 매질의 차폐를 위해 주로 사용되는 고분자 매질을 투과하는 특성을 띄게 되어 실험에 부정적인 영향을 미치게 된다. 그러므로 비저항을 측정하는 경우를 제외하고는 스웰링 현상을 방지하기 위해 다공질 시료 외부를 알루미늄 호일로 감쌌다.

2.1.2 메탄 하이드레이트

코어홀더에 유체투과율이 약 50md 정도인 시료 4를 장착하고 온도 조절 장치는 설정된 온도 조절을 위해 대형 항온기를 사용한 것을 제외하고는 이산화탄소의 경우와 동일하다.

2.2 실험방법

퇴적시료의 평균 공극크기의 효과를 살펴보기 위하여 시료 1과 2의 이산화탄소 가스 하이드레이트 평형조건을 퇴적시료가 없는 상태에서의 평형조건 문헌치와 비교하였다. 이후 하이드레이트

생성에서 나타난 비저항 반응을 측정하여 각 시료의 공극구조가 가스 하이드레이트 형성에 미치는 영향을 파악하였다. 마지막으로 가스 하이드레이트 형성조건에 미치는 가스의 유속효과를 관찰하였다. 이산화탄소와 메탄가스 각각 유사시료 및 동일한 장비를 사용하여 실험을 수행하였으므로 실험기구 의존성은 배제할 수 있다. 그리고 기억효과에 의한 하이드레이트 형성조건 변화를 살펴보기 위하여 실험은 다음과 같은 두 가지 경우로 수행된다. 첫째는 기억효과가 배제된 실험이다. 이것은 한번의 하이드레이트 형성 실험이 끝난 후, 다시 염수를 주입하고 이산화탄소를 주입하여 암석시료 내부의 초기포화도를 새로이 설정하는 것으로 이때 기억효과를 최소화하기 위하여 시스템 온도는 303K 이상으로 유지한다. 두 번째는 기억효과에 의한 유동속도 의존성의 변화를 측정하기 위한 실험이다. 이 경우는 첫 번째의 경우와 하이드레이트 형성 때까지는 동일한 과정이나 하이드레이트 해리 후 다시 실험을 반복할 때 추가적인 염수주입에 의한 초기포화도 설정이 없다는 차이점을 가지고 있다. 해리 시 시스템 온도는 평형점보다 3K 정도 높게 유지하였다.

3. 실험결과

3.1 가스 하이드레이트 평형조건과 공극크기

수은주입식 모세관압측정기를 사용하여 사용된 다공성 매질의 평균 공극크기를 계산한 결과 5000 nm 이상으로 하이드레이트 형성조건에 미치는 다공성 매질의 공극크기는 무시할 수 있으며, 퇴적시료가 없을때의 문헌치와 거의 유사한 값을 보였다(Figure 1). 이 결과는 공극의 평균 크기가 100nm 이상에서는 공극크기가 하이드레이트의 평형조건에 미치는 영향은 거의 없는 것으로 보고된 것⁷⁾과 일치하는 경향을 보인다.

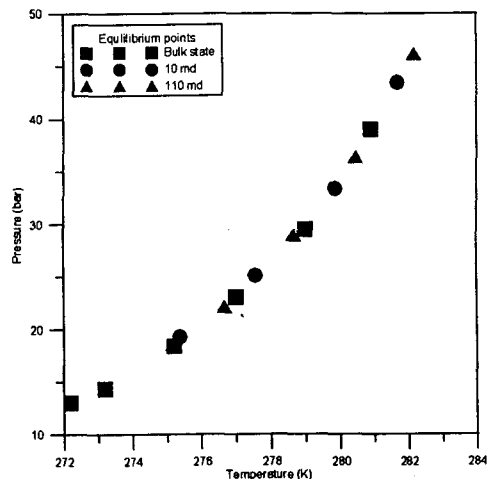


Fig. 1 이산화탄소 하이드레이트 평형조건결과

3.2 가스 하이드레이트 형성조건 공극구조 연관성

Figure 2는 일정온도에서 시료 1과 시료 3에서 압력을 증가시킬 때 따라 발생하는 저항값 증가를 도시한 것이다. 저항값의 증가는 하이드레이트 형성에 의한 것이므로 각 시료에서 하이드레이트가 최소 형성압력 이상의 여러 압력구간에서 발생하는 것을 알 수 있는데 이것은 다공질 매질의 비균질성에서 기인하는 것으로 생각할 수 있다. 일반적으로 자연발생적인 다공질 매질은 공극크기가 일정하지 않고 어느 정도의 분포를 갖는다. 이 연구에서 사용한 다공질 매질 역시 측정된 비균질계수 (Dijkstra-Parson's Coefficient) 값이 최소 0.11에서 최대 0.67값을 보이는데서 알 수 있듯이 공극크기의 비균질성을 띄고 있다. 따라서 최소 형성압력에서 공극구조 중 큰 공극에서부터 하이드레이트가 형성되고 압력이 증가해야 더 작은 크기의 공극에서 하이드레이트가 형성되는 과정을 거친다고 설명할 수 있다. 그러므로 가스 하이드레이트 형성 실험 시 단계적 압력증가방법을 사용하여 하이드레이트 형성량을 측정하면 해당 시료의 공극분포에 대한 간접적 예측이 가능함을 알 수 있다. 즉 해당시료의 공극 크기분포의 분산이 없다면 최소 형성압력에서 하이드레이트가 한번에 형성될 것이고 공극크기분포가 크다면 단계적으로 압력을 증가시킬 때마다 하이드레이트 형성이 조금씩 일어날 것임을 예측할 수 있다.

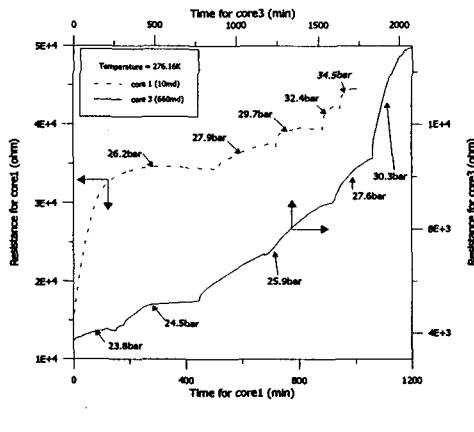


Fig. 2 이산화탄소 하이드레이트 형성시 내부 전기저항변화 실험

3.3 유속효과

3.3.1 기억효과 최소화 시 가스 하이드레이트 형성에 대한 유속효과

Figure 3과 4는 기억효과가 배제된 상태에서 주입 유량에 따른 가스 하이드레이트 형성 온도 측정 결과를 나타낸 것이다. 주입 유속이 증가할수록 하이드레이트 형성 온도가 이산화탄소와 메탄의 경우 모두 감소하는 경향을 보인다. 이것의 원인은 아직 뚜렷하지 않으나, 유동 속도가 증

가함에 따라 이산화탄소 분자가 고정상인 공극 사이의 염수를 빠른 속도로 지나쳐 가스 하이드레이트 형성을 위한 과포화도 만족되기 어렵워짐에 기인하는 것으로 사료된다. 이러한 결과는 주입 유속이 일종의 하이드레이트 형성 억제제 역할을 한다는 것을 의미한다.

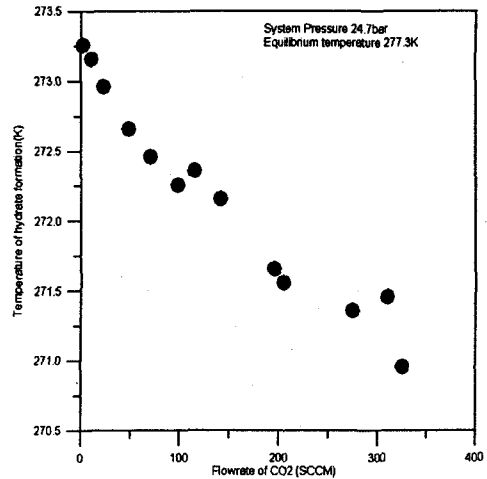


Fig. 3 일정압력에서 유속에 따른 이산화탄소 하이드레이트 형성온도(24.7bar)

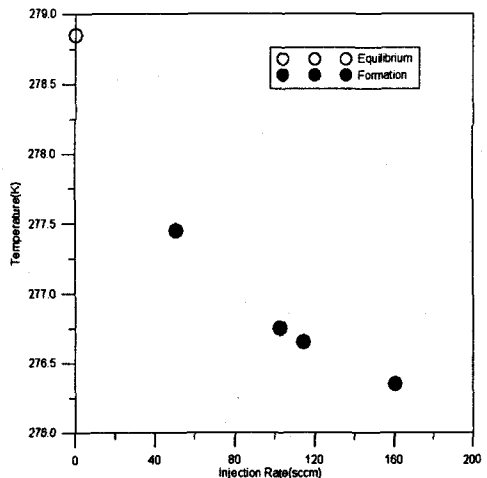


Fig. 4 일정압력에서 유속에 따른 메탄 하이드레이트 형성온도(50bar)

3.3.2 기억효과와 유속에 따른 가스 하이드레이트 형성조건

기억효과가 있을 경우, 유량 별 이산화탄소 하이드레이트의 형성 및 해리과정을 반복할 때의 횟수별 형성온도 변화가 Figure 5에 나타나 있다. 하이드레이트 형성해리 과정이 반복될수록 하이드레이트의 형성온도는 증가하여 평형온도로 수렴하는 것으로 관찰되었다. 이것은 일반 벌크(bulk)에서의 하이드레이트 형성 실험 결과와 일치하는 것으로 볼 수 있다. 하지만 유량이 커질수

특 평형온도로 수렴하는 정도는 약화되며 7번이상의 반복에 불구하고도 평형온도까지 수렴되지는 않았다.

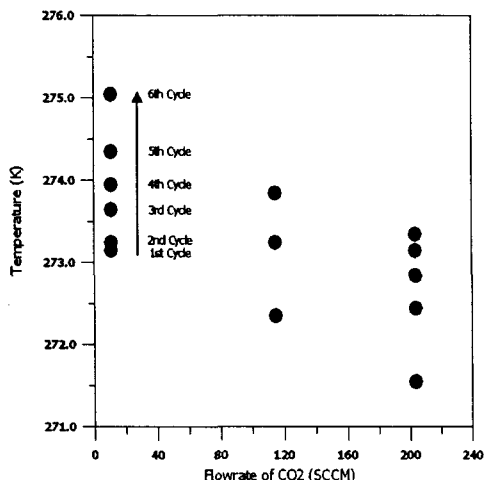


Fig. 5 일정압력에서 기억효과와 유속에 따른 이산화탄소 하이드레이트 형성온도

4. 결론

이 연구는 심해 퇴적층에의 이산화탄소 저장이나 메탄 하이드레이트 생산을 위한 기초 연구로 베레아 사암에서 하이드레이트 생성을 모사하는 실험연구를 수행하였다. 특히 기존에 잘 알려져 있지 않았던 하이드레이트 형성 조건에 미치는 가스 유속의 하이드레이트 형성에 대하여 분석하였다. 이로부터 얻을 수 있는 결론을 요약하면 다음과 같다.

가스 하이드레이트 평형 조건에 미치는 평균 공극크기의 영향은 사용된 퇴적시료에서 무시할 수 있었으며 이는 기존의 문헌결과와 일치하였다. 하지만 온실가스 대량폐기나 메탄하이드레이트 생산의 대상이 되는 심해 퇴적층의 경우 점토크기의 퇴적물도 많이 발견되므로 이에 대한 추가 연구가 필요하다.

형성조건인 경우 평형조건과는 달리 해당 시료의 평균공극크기에 영향을 받는 것으로 측정되었으며 단계적 하이드레이트 형성결과로부터 공극크기 분포의 분산 정도를 정성적 추측이 가능하였다.

가스의 퇴적층 내부 유속이 증가할수록 일정 압력에서 형성 온도가 감소하는 경향을 뚜렷이 보였으며, 이는 기억효과의 유무에 관계없이 나타났다. 그러므로 가스의 빠른 주입 유속은 하이드레이트 형성 시 일종의 억제제 역할을 한다는 것을 알 수 있다.

이 결과는 해저 심부지층에서 발생한 메탄 가스가 해저면으로 이동하면서 이동 속도에 따라

하이드레이트로 성장되는 깊이가 변화할 수 있다는 것을 의미한다. 즉, 메탄 가스의 상승속도가 빠른 지점에서는 하이드레이트로 생성되지 않으나 추가적인 메탄 가스의 공급이 멈추게 되거나 유속이 감소하게 되면 그때부터 하이드레이트가 발생할 수 있는 가능성을 보여준다. 또한 이 결과가 액상 이산화탄소에도 적용 가능하다면, 이산화탄소 주입 시 주입된 이산화탄소는 방사유동 형태로 퇴적층으로 이동하게 되므로 생산정 근처에서 유속이 가장 빠르게 되고 하이드레이트 형성이 억제되는 효과가 예상되어 대량폐기를 위한 주입 효율 향상에 큰 기여를 할 수 있을 것으로 사료된다. 하지만 유속에 대한 하이드레이트 생성 촉진 및 억제 효과에 대한 정량적인 평가는 현 상태에서는 곤란하므로 이에 대한 추가 연구가 필요하다 할 수 있다.

References

- [1] Seo, Y.W., Lee, H., and Tsutomu Uchida, 2002, "Metane and carbon dioxide hydrate phase behavior in small porous silica gels: Three-phase equilibrium determination and thermodynamic modeling", *Langmuir*, 18, pp. 9164-9170.
- [2] Seo, Y. and Lee, H., 2003, "Hydrate Phase Equilibria of the Ternary CH₄ + NaCl + Water, CO₂ + NaCl + Water and CH₄ + CO₂ + Water Mixtures in Silica Gel Pores", *The journal of physical chemistry. B, Condensed matter, materials, surfaces, interfaces & biophysical*, v.107 no.3, pp.889-894.
- [3] Kwon O.K., Ryu S.S., and Sung W.M., 2001, "Numerical Modeling Study for the Analysis of Transient Flow Characteristics of Gas, Oil, Water, and Hydrate Flow through a Pipeline", *KJCHE*, Vol. 18, No. 1, pp. 88-93.
- [4] Sung W.M., Lee H.S., Lee H., and Lee C.S., 2002, "Numerical Study for Production Performances of Methane Hydrate Reservoir Stimulated by Inhibitor Injection", *Energy Sources*, Vol. 24, No. 6, pp. 499-512.
- [5] Sung W.M., Lee H.S., Kim S.J., and Kang H., 2003, "Experimental Investigation of Production Behaviors of Methane Hydrate Saturated in Porous Rock", *Energy Sources*, Vol. 25, No. 8, pp. 845-856.
- [6] Sloan, E. D. Jr., 1998, *Clathrate hydrates of natural gases*, Marcel Dekker, New York.
- [7] Uchida, T., Ebinuma, T., Satoshi, T., Nagao, J., Narita, H., 2002, "Effects of pore sizes on dissociation temperatures and pressures of methane, carbon dioxide, and propane hydrates in porous media", *Journal of Physical Chemistry B*, 106, pp. 820-826.