

가스 하이드레이트와 파이프라인 유동 안정성

김용현¹⁾, 양성오²⁾

Hydrate Researches in the flow assurance

Yong Heon Kim, Sung-Oh Yang

Key words : gas hydrate(가스 하이드레이트), flow assurance(유체 유동안정성), attractive force(상호인력), agglomeration(응집현상), flow simulator(유동모사기)

Abstract :

Natural gas hydrate has been a major problem for its plugging nature in the pipeline. With the demand of deep-water production, the importance of flow assurance technology, preventing hydrate, asphaltene and wax in the pipeline becomes bigger.

Kinetic models combined with the flow simulator are being developed to explain the nature of hydrate plug formation in the pipeline. To simulate the hydrate plug formation, each stage including the nucleation, growth and agglomeration should be considered. The hydrate nucleation is known to be stochastic and is believed hard to be predicted. Recent publications showed hydrate growth and agglomeration can be observed rigorously using a particle size analyzer. However properties of the hydrate should be investigated to model the growth and agglomeration. The attractive force between hydrate particles, supposed to be the capillary force, was revealed to be stochastic. Alternative way to model the hydrate agglomeration is to simulate by the discrete element method. Those parameters, particle size distribution, attractive force, and growth rate are embedded into the kinetic model which is combined into the flow simulator.

When compared with the flowloop experimental data, hydrate kinetic model combined into a flow simulator showed good results. With the early results, the hydrate kinetic model is promising but needs more efforts to improve it.

Nomenclature

A : surface area, m^2
 d : diameter, m
 F_a : attractive force, N
 f : fractal dimension (=2.5)
 k : reaction coefficient
 r : reaction rate, g/sec
 T : temperature, K
 γ : shear rate
 μ : viscosity, cP
 ϕ : volume fraction

Subscripts

a : agglomerated
 eff : effective
 p : monomer particle
 r : relative

1) 한국석유공사 석유기술연구원
E-mail : kimyh@knoc.co.kr
Tel : (031) 380-2615 Fax : (031) 380-2619

2) 한국석유공사 석유기술연구원
E-mail : soyang@knoc.co.kr
Tel : (031) 380-2614 Fax : (031) 380-2619

1. 서론

1930년대 천연가스 수송 파이프라인 내에서 가스 하이드레이트가 막힘현상의 원인이 되는 것이 알려지면서 이를 억제, 제거하려는 연구가 진행되어 왔다. 이런 파이프라인 내 유동안정성이 심해지역에서의 석유개발이 진행됨에 따라 더욱 중요해지고 있으며 최근의 조사에서는 파이프라인 내 유동성을 저해시키는 물질로 가스 하이드레이트가 다른 물질인 왁스, 아스팔틴 등에 비해 10배 이상의 중요도¹⁾를 가지는 것으로 보고 되었다.

기존의 파이프라인 내 가스 하이드레이트 관련연구가 열역학적 생성억제가 대부분이었던데 비해 최근의 연구는 반응공학적이고 생성된 가스 하이드레이트의 제어분야이다¹⁾. 가스 하이드레이트가 파이프라인 내에서 생성되는 경우는 수분 제거 공정이 기능을 하지 못하는 경우, 화학적 저해제를 투입하지 못한 경우와 자연재해 등으로 인한 생산 공정의 정지 및 기동 단계 등이다. 파이프라인에서 생성된 가스 하이드레이트의 양을 시간에 따라 계산 가능하다면 막힘 현상이 일어날 시간과 위치를 예측가능하게 되며 관련 연구가 진행 중이다.

2. 파이프라인내 하이드레이트 형성

파이프라인 내 하이드레이트 막힘현상의 형성 메카니즘은 다음과 같을 것으로 추정된다. 생산 공정의 정지상태에서 기액 경계면을 중심으로 생성된 하이드레이트 핵종이 형성되고 막힘태로 성장하나 기동단계에서 파괴되어 액체상에 분산된다. 액상에서 성장과 응집현상이 동시에 일어나 유체유동성을 저하시키는 하이드레이트 덩어리를 형성하게 된다.

가스 하이드레이트의 핵형성을 정확하게 예측하기는 불가능하다.²⁾ 그림 2에서는 잘 제어된 실험에서도 핵생성을 재현하기가 어려움을 보여준다.

하이드레이트 성장핵이 생성되면 구동력에 의해 성장이 일어나게 되며 구동력은 평형압력의 차, 평형온도의 차, 또는 화학퍼텐셜의 차 등으로 표현된다. 하이드레이트 성장속도는 소모된 가스성분의 양으로 나타낼 수 있으며 다음과 같다.

$$-r_{gas} = -\frac{dm_{gas}}{dt} = A_s k_1 \exp\left(\frac{k_2}{T}\right) \Delta T \quad (1식)$$

여기서 A_s 는 반응이 일어나는 계면, k_1, k_2 는 반응속도상수, ΔT 는 구동력으로 사용된 평형온도와 계의 온도의 차이이다.

성장 중인 가스하이드레이트가 유체특성에 따라, 다른 하이드레이트 입자와 만나 응집하거나

분쇄될 수 있으며 이를 계산하기 위해서는 입도 분포식을 풀어야한다. Bishnoi 등의 초기연구^{3),4)}는 가스하이드레이트 성장에 필요한 기체의 소모량을 측정하였지만 실험이 장치특성에 의존하여 재현성이 부족하였고 해석된 입도분포식을 검증할 수 없었다. 이런 문제는 필연적으로 입도분석기를 도입하게 되었다.⁵⁾ 응집된 하이드레이트의 크기는 하이드레이트 입자간의 인력과 유체의 전단응력과 평형을 이루며 일정시간이 흐른 뒤에는 평형에 이르게 되며 이는 그림 1에 잘 나타나있다.⁶⁾

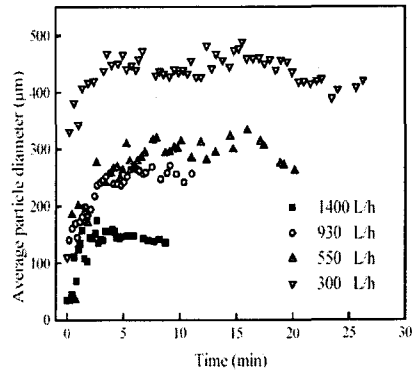


그림 1 평형셀 내 R12 하이드레이트 응집체의 평균크기⁶⁾

하이드레이트 입자의 응집현상은 하이드레이트가 포함된 유체의 점도를 증가시키게 되므로 유동성에 문제를 일으킨다. 액상의 탄화수소 상에 가스 하이드레이트가 생성되는 경우 유체의 상대점도는 다음과 같다.⁷⁾

$$\mu_r = \frac{1 - \phi_{eff}}{\left(1 - \frac{\phi_{eff}}{\phi_{max}}\right)^2} \quad (2식)$$

즉 유체의 상대점도(μ_r)은 입자의 최대 부피분율(ϕ_{max})와 실질 부피분율(ϕ_{eff})의 함수로 나타나며 유효 부피분율은 실제부피(ϕ)와 입자의 단위 크기(d_p)와 응집체의 크기(d_A)의 비이다.

$$\phi_{eff} = \phi \left(\frac{d_A}{d_p}\right)^{(3-f)} \quad (3식)$$

$$\left(\frac{d_A}{d_p}\right)^{(3-f)} - \frac{F_A \left(1 - \frac{\phi_{eff}}{\phi_{max}} \left(\frac{d_A}{d_p}\right)^{(3-f)}\right)^2}{d_p \mu_0 \gamma \left(1 - \phi \left(\frac{d_A}{d_p}\right)^{(3-f)}\right)} = 0 \quad (4식)$$

(4)식에서 보논바와 같이 응집된 하이드레이트 입자의 크기(d_A)에서 상호인력(F_A)은 응집 및 분쇄현상을 지배하는 주요 인자이다. 미세측정장치를 이용하여 측정된 입자간의 상호인력은 모

세관현상에 의한 인력이 지배적이지만 하이드레이트 입자 표면의 불규칙성으로 인한 분산성이 나타나게 된다.⁸⁾

3. 유체유동 모사기와 하이드레이트 형성모델

유체유동 모사기는 파이프라인 내 유체유동을 모사해주는 전산프로그램으로 유정의 설계단계 및 유지, 보수에 사용된다. 가스 하이드레이트 형성이 유체 물성에 크게 의존하므로 하이드레이트 형성 모델과 유체유동 모사기의 연계는 필연적이다.

유체유동 모사기에 연동된 하이드레이트 모델을 평가하기 위해서는 실제 조업 중인 파이프라인에 적용하는 것이 가장 효과적이지만 공개된 자료를 구하기가 어렵기 때문에 제어된 플로우루프에서 수행된 가스 하이드레이트 형성 실험⁹⁾이 대안이 될 수 있다. 일반적인 플로우루프 실험은 실험실에서 사용되는 정적장치와 유사한 실험으로 그림 2의 온도-압력 도표에서 보인바와 같이 온도감소에 의한 하이드레이트 핵형성, 하이드레이트 성장에 따른 압력감소, 일정한 양의 하이드레이트 형성 후 온도상승으로 유발된 하이드레이트의 해리 등이다.

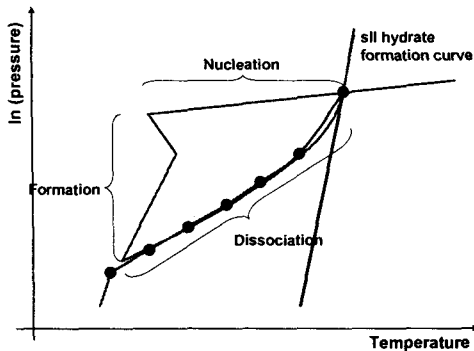


그림 2 플로우루프에서 하이드레이트 형성 및 해리실험의 일반적 온도-압력도표

Sloan 등¹⁰⁾은 텍사코의 플로우루프 실험을 통해 하이드레이트 모델을 검증한 바 있다. 멕시코만의 유정에서 얻어진 원유시료와 가스시료를 통한 실험과의 검증에서 얻어진 결과는 그림 4와 5와 같다. 그림 4의 온도-압력도는 일반적인 하이드레이트 정적실험과 유사하나 그림 5의 시간-압력도에서는 반응속도가 첨가된 하이드레이트 모델의 성능을 보여준다. 본 실험결과는 속도상수에 대해 하나의 매개변수를 이용하였으며 이는 실험실에서 얻어진 속도상수가 실제 파이프라인 내의 매개변수와는 다를 수 있음을 의미한다.

파이프라인내의 하이드레이트 슬러리는 유변학적 물성에 영향을 미친다. 유체 내 하이드레이트의 양이 증가하면서 상대점도가 증가하고 이는 펌프의 압력차이로 이어진다. 실험결과에서 의하면 바와 같이 층류에서는 비교적 좋은 결과를 보

이지만 와류에서는 비교적 편차가 크다. 유체유동모사기에서 계산된 표면적은 와류에서 비교적 정확하지 않은 것으로 알려져 있고 이로 인해 가스 하이드레이트의 성장속도가 적절히 예측되지 않을 수 있다.

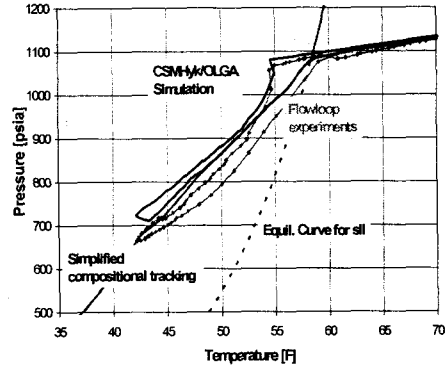


그림 3 Texaco의 플로우루프 실험, 온도-압력도표 (Petronius, 900rpm, 층류실험)⁹⁾

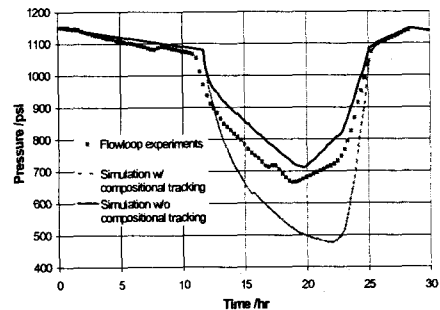


그림 4 Texaco의 플로우루프 실험, 압력-시간도표 (Petronius, 900rpm, 층류실험)⁹⁾

4. 결론

심해 석유개발이 활발히 진행되고 경제적, 기술적 이유로 파이프라인 내 가스 하이드레이트의 성장을 억제하기 보다는 제어하려는 요구에 따라 가스 하이드레이트 모델과 유체유동 모사기를 연동하려는 연구가 진행 중에 있다. 하이드레이트 형성모델과 유체유동 모사기의 결합은 입수가 가능한 제한된 실험결과와 비교되었을 때 완전하지는 않지만 좋은 가능성을 보였다.

References

- [1] Sloan, E. D., 2005, "Seven Industrial Hydrate Flow

- Assurance Lessons from 1993-2003", Proc. of 5th Int. Conf. on Gas Hydrate, 1420, Trondheim, Norway
- [2] Sloan, E. D., "Clathrate Hydrates of Natural Gases", 2nd Ed., (1998), Marcel Dekker, NY
- [3] Vysniauskas, A., and Bishnoi, P. R., "Kinetics of Methane Hydrate Formation", Chem. Eng. Sci, 1983; 38: 1061-1072
- [4] Vysniauskas, A., and Bishnoi, P. R., "Kinetics of Ethane Hydrate Formation", Chem. Eng. Sci, 1985; 40: 299-303
- [5] Courmil, M., and Herri, J-M., "Asymptotic Modelling of Crystallization in Two Layers Systems, Application to Methane Hydrate Formation in Batch Reactor", Proc. of 4th Int. Conf. on Gas Hydrate, 819-824, Yokohama, Japan (2002)
- [6] Chang, Chen and Guo, Proc. of 4th Int. Conf. on Gas Hydrate, Yokohama, Japan (2002)
- [7] Camargo, R. and Palermo, T., "Flow Properties of Hydrate Suspensions in Asphaltic Crude Oil", Proc. of 4th Int. Conf. on Gas Hydrate, 880-885, Yokohama, Japan
- [8] Yang, S. O., Kleehammer, D., Huo, Z., E. Dendy Sloan, and Miller, K. T., "Micromechanical Measurements of Hydrate Particle Attractive Forces", Journal of Colloid and Interface Science, Volume 277, Issue 2, 15(2004), 335-34
- [9] Matthews, P. N., Notz, P. K, Widender, M. W., and Prukop, G., "Flowloop Experiments Determine Hydrate Plugging Tendencies in the Field", Annals of New York Academy of Science, 2000; 330-338
- [10] Turner, D., Boxall, J., Yang, S., Kleehammer, D., Koh, C., Miller, K., and Sloan, E. D., "Development of a Hydrate Kinetic Model and Its Incorporation into the OLGA2000 Transient Multi-phase Flow Simulator", Proc. of 5th Int. Conf. on Gas Hydrate, 1231, Trondheim, Norway