

열염수주입법을 이용한 가스하이드레이트 해리의 실험적 연구

이호영, 안태웅, 강주명
서울대학교

An experimental study on the hot-brine injection method for gas hydrate dissociation

Hoyoung Lee, Taewoong Ahn, Joomyung Kang
Seoul National University

1. 서론

하이드레이트는 고체상으로서 다공성 매질의 물리적 특성에 직접적으로 영향을 미친다. 다공성 매질에서 하이드레이트 형성 및 해리에 대한 이해는 하이드레이트층에서의 유동 특성 파악을 위해 필수적이다. 하이드레이트층 개발을 위한 생산방법 적용으로 해리가 시작되면 하이드레이트는 상변화를 하여 gas와 물의 2상으로 분리되고 하이드레이트 포화도가 변하여 다공성 매질의 물리적 특성도 달라진다. 이에 따라 절대유체투과율, 상대유체투과율 등 유동 특성도 변하여 gas와 물의 유동 양상 또한 해리가 진행됨에 따라 달라진다. gas의 유동은 천연가스 생산과 직접적인 관계를 가지므로 정확한 천연가스의 생산량을 예측하기 위해서는 하이드레이트 해리 시 다공성 매질 내에서의 유동양상을 파악하는 것이 매우 중요하다. 하이드레이트 해리에는 감압법, 열주입법, 역체제주입법이 있는데, 이 연구는 열주입법 중 하나인 열수주입과 동시에 역체제인 염을 주입하는 열염수주입법 적용 시 천연가스 하이드레이트의 해리에 따른 다공성 시료 내부 온도압력 변화, 가스-물의 생산량, 해리속도 등의 분석을 통하여 하이드레이트 해리양상을 파악하는 것이다.

2. 실험장치 및 방법

실험장치

심해저 천연가스 하이드레이트층의 응력 조건과 열역학적 조건에서 메탄 하이드레이트의 형성이 가능하고, 하이드레이트가 형성된 다공성 시료에서 해리에 의한 다상 유동 실험이 가능한 실험 시스템을 구축하였다. 실험에 사용된 메탄 가스는 99.999%의 고순도이며, 염수는 해수의 평균 염도를 고려하여 3wt.%의 염화나트륨 수용액을 사용하였다. Fig. 1에 실험 시스템의 개략도를 나타내었다. 실험 장비의 구성은 크게 코어홀더, 유체 주입 장치, 유체 측정 장비, 온도 조절 장비로 구분된다. 코어홀더는 고무 슬리브 내에 다공성 시료를 장착하고, 시료 내부 주입 유체의 누출 방지 및 지하응력 상태 모사를 위한 삼축봉압의 조절이 가능하며, 시료 내부 온도와 압력 측정이 가능한 장비이다. 이 실험에서는 12MPa의 봉압을 적용하였다. 시료 내부 온도는 7 지점에서 RTD 온도 센서(Autonics, -99.9 - 99.9°C)에 의해 측정되고, 내부 압력은 4지점에서 압력변환기에 의해 측정된다. 유체 주입 장치는 메탄 gas와 염수를 정량 또는 정압으로 주입하는 장치이다. 유체 측정 장비는 하이드레이트 해리 시 코어홀더로부터 배출되는 메탄 gas와 염수의 양을 측정하는 장비이다. 배출되는 메탄 gas와 염수는 2상의 혼합 유체이므로 각각의 유량 측정을 위해 중력의 원리에 의해 gas와 액체를 분리하는 유체분리기를 장착하였다. 혼합유체가 유체분리기로 유입되면 염수는 중력에 의해 저장되고 메탄 gas는 유체분리기를 빠져나간다. 이때 염수의 양은 유체분리기의 눈금으로부터 시간에 따른 누적량

이 측정되고, 메탄 가스의 양은 가스 유량 측정기와 누적 가스 유량 측정기에 의해 시간에 따른 유량 또는 누적량이 측정된다. 온도 조절 장비는 하이드레이트의 형성 및 해리를 위한 코어홀더의 온도와 열염수의 온도를 조절하는 장치이다. 코어홀더의 온도 조절을 위해서는 재킷을 씌워 냉각 순환 펌프에 의해 냉각제가 순환할 수 있도록 하였고, 열염수의 온도 조절을 위해서는 정량·정압 펌프를 빠져나온 염수가 가열기(Itwo system, 0 - 599.9°C) 내부로 통과할 수 있도록 하였다. 이때 열염수의 주입 라인들은 대기중에 노출되어 열손실이 발생하므로 단열재로 감싸서 열손실을 최소화하였다. 유체 유동 시에도 내부 압력을 실험 압력으로 유지시키기 위해 배출부에 역압력 조절기를 장착하여 정량·정압 펌프로 압력을 조절하였다. 가스 유량 조절기, 가스 유량 측정기, 압력변환기로부터 측정되는 데이터들은 시간에 따라 컴퓨터 메모리에 저장되도록 하였다.

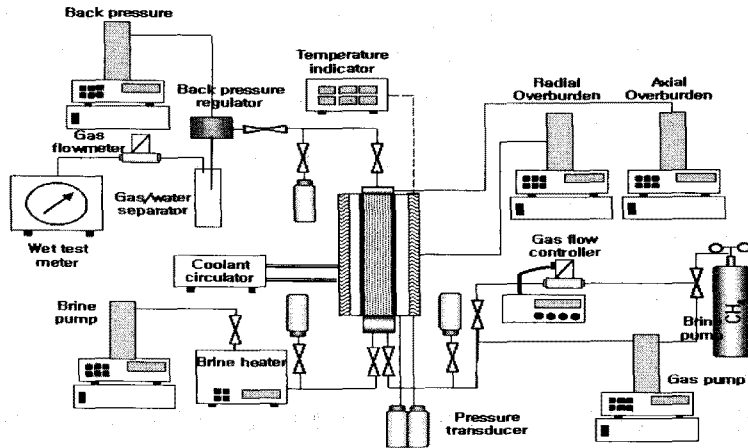


Fig.1. 실험시스템 개략도

실험방법

가. 메탄 하이드레이트의 형성

메탄 하이드레이트의 형성은 형성 과정 중 유체의 주입 또는 배출이 없는 등적 방법을 사용하였다. 형성 순서는 다음과 같다. 먼저 염수로 포화되어 있는 다공성 시료를 메탄 가스의 주입 압력을 점차적으로 높여가며 흘려주어 최소수포화율(irreducible water saturation)로 만든다. 그리고 초기 온도를 결정하여 유지시키고, 다공성 시료 내부에 메탄 가스를 주입하여 초기 압력까지 채운다. 이때 염수로의 메탄 가스의 용해와 메탄 가스 분자가 점차 안정되면 압력이 감소하게 되는데 평형이 될 때까지 메탄 가스를 주입하여 초기 압력을 설정한다. 다음으로 하이드레이트 형성을 위한 온도를 결정하여 코어홀더를 냉각시키고 온도를 유지시킨다. 등적 실험이므로 하이드레이트 형성 조건을 거치면서 시료 내부 압력이 급강하하게 되고 형성이 완료되면 일정해진다. 이 과정 중 다공성 시료의 공극 부피 내에서 메탄 하이드레이트의 포화도가 결정된다. 다공성 시료의 공극 부피 내 메탄 가스가 차지하는 부피와 하이드레이트 형성에 의한 압력 감소를 이용하여 하이드레이트 포화도를 계산할 수 있고, 그 식을 Eq. 1에 나타내었다(Sakamoto et al., 2005). 이 때 메탄 하이드레이트 1 m³에 포집되는 메탄 가스의 양은 172 m³이라고 가정한다. V_{wd} 는 공극 부피 중 메탄 가스가 차지하는 부피[m³]이고, ΔP 는 하이드레이트 형성에 의한 압력강하[MPa]이다. P_0 와 T_0 은 각각 표준 상태에서의 압력[MPa]과 온도[K]이고, T_f 는 하이드레이트 형성을 위해 설정한 온도[K]이다. A 는 시료의 단면적[m²], L 은 시료의 길이[m]이고, ϕ 는 시료의 공극률[-]이다.

$$S_h = \frac{V_{wd}}{172} \frac{\Delta P}{P_0} \frac{T_0}{T_f} \frac{1}{AL\phi} \quad (\text{Eq. 1})$$

나. 하이드레이트 해리 실험

열염수 주입에 의한 하이드레이트 해리 실험의 순서는 다음과 같다. 먼저 실험 시스템 압력을 결정하여 역압력을 배출부에 걸어준다. 그리고 주입할 염수의 온도를 결정하여 가열기로 가열을 시작하고 염수의 온도가 안정되면 초기 코어홀더의 온도와 압력을 기록하고 염수의 주입을 시작한다. 염수의 주입은 최종 유량을 결정하고 낮은 유량에서부터 최종 유량까지 서서히 증가시킨다. 코어홀더는 하이드레이트 형성 온도로 유지되고 있기 때문에 낮은 유량으로 염수를 주입할 경우 시료 내부에서 유동하는 동안 염수의 온도가 강하하여 해리가 일어날 수가 없다. 따라서 해리를 위해서는 일정 크기 이상의 유량이 요구된다 또한 다공성 시료의 공극을 고체상태인 하이드레이트가 채우고 있어 주입 초기부터 큰 유량으로 주입이 어렵기 때문에 유량을 낮은 유량에서부터 서서히 증가시켜야 한다. 해리의 진행 여부는 시료 내부 압력을 관찰함으로써 알 수 있다. 염수 주입 초기에는 공극 내 존재하는 하이드레이트에 의해 유동 시 시료 양단의 압력차가 크게 발생하게 되고 해리가 진행되면 염수의 유동이 원활해져 압력차가 점차적으로 감소하게 된다. 해리가 진행되는 동안 시료 내부의 온도와 압력, 배출되는 염수와 가스의 양을 측정한다. 염수의 최종 주입 유량에서 시료 양단의 압력차가 거의 변하지 않으면 해리가 완료되었거나 추가적인 해리의 진행이 없음을 가정하여 주입을 멈추고 실험을 종료한다.

3. 실험결과 및 고찰

1. 실험 조건

가. 다공성 시료

이 연구에서는 시료 전체에서 균질한 특성을 띄는 베레이(Berea) 사암을 사용하였다. 다공성 시료의 물성은 diameter가 3.79cm, 길이는 29.81cm, 공극률은 22.3%, 절대유체투과율은 6.5md, 최소수포화율은 49.9%이다.

나. 실험 조건

하이드레이트 형성을 위한 온도는 279.85K(Run#1A~Run#1D)와 277.45K(Run#2A~Run#2D)로 설정하였다. 염수의 온도는 가열된 염수가 주입 유량에 따라 하이드레이트 형성 온도로 설정된 다공성 시료 내부를 통과하면서 냉각되어 결정된다. 다시 말해 염수 가열 온도, 주입 유량, 코어홀더의 온도에 의해 결정된다. 이 실험에서는 가열 온도 343.15 - 365.15K 범위와 염수 주입 유량 0.6 - 10cc/min 범위에서 염수의 온도는 주입부에서 298.25 - 317.05K 범위로 결정되었다. 해리 실험을 위한 압력은 최초 염수 주입 시 1cc/min 이하의 작은 유량에서도 주입 압력이 10.7MPa 이상으로 상승하기 때문에 실험을 위해 약 6.86MPa(995psi)로 설정하였다.

Table 1. 하이드레이트 해리 실험 조건

Run No.	Heating temperature [K]	Brine temperature at inlet [K] (Maximum)	Range of brine injection rate [cm ³ /min]	Pressure at dissociation [MPa]	Initial temperature [K]
1A	353.15	314.25	1.5 - 10	6.92	279.85
1B	348.15	311.85	1.3 - 10	6.87	279.85
1C	343.15	308.65	0.9 - 10	6.87	279.85
1D	337.15	306.35	0.8 - 10	6.84	279.85
2A	363.15	316.75	0.6 - 10	6.87	277.45
2B	351.15	312.35	0.7 - 10	6.86	277.45
2C	363.15	317.05	0.7 - 10	6.85	277.45
2D	322.15	298.25	0.5 - 10	6.86	277.45

2. 열염수 주입에 의한 하이드레이트 해리 현상 고찰

열염수 주입에 의한 하이드레이트 해리 시 측정되는 온도압력 변화, 생산량 등의 데이터를 이용하여 하이드레이트 해리 현상을 고찰하였다. 결과들 중 대표적으로 Run #1B의 결과를 분석하였다. 최대 유량이 될 때까지 시간에 따라 염수 주입 유량을 변화시켰으므로 모든 결과를 공극부피로 무차원화된 염수 주입량에 대해 나타내었다(단위 PV로 표시).

Fig. 2는 열염수 주입량에 따른 시료 내부 압력 변화를 나타낸 것이고 Fig. 3는 다공성 시료의 구간별 압력차를 나타낸 것이다. Fig. 4와 Fig. 5는 염수 주입 유량과 온도 변화를 나타낸 것이다. 다공성 시료에서 하이드레이트가 해리되면 유체 유동이 원활해지므로 유동 압력이 감소하게 된다 따라서 압력 변화 관찰을 통해 해리 진행 정도를 간접적으로 파악할 수 있다. Fig. 2에서 약 11PV(주입유량 8.5cc/min) 부터는 시료 전체 압력이 급격하게 감소하고 점차적으로 일정하게 되는 것을 보여주고 있는데 이로부터 열염수 주입에 따라 해리가 어느 시점에서부터 급격하게 진행되고 서서히 완료되어가는 것을 알 수 있다. Fig. 3는 시료 구간별 해리 양상을 보여준다. 구간별 해리는 예상대로 Section A(P1-P2), Section B(P2-P3), Section C(P3-P4) 순으로 순차적으로 진행된 것을 알 수 있다. Section A에서는 열염수 주입 후 얼마 지나지 않아 압력차가 감소하므로 열염수 주입과 거의 동시에 해리가 시작된 것을 알 수 있다. Section B와 Section C에서 초기에 발생한 압력차 증가는 해리가 본격적으로 진행되기 전에 염수 주입량이 증가하였기 때문에 나타난 현상이다. 또한 전체적인 압력차가 Section A보다 Section B가, Section B보다 Section C가 큰 이유는 해리된 가스의 유동으로 인한 압력차의 증가 때문이다.

Fig. 6은 누적 가스 생산량(cumulative gas production)과 가스 생산 유량(gas production rate)을 나타낸 것이다. 해리 가스의 생산은 해리 진행 정도에 비례하여 나타난다 따라서 가스 생산 데이터의 관찰을 통해 해리 진행 정도를 파악할 수 있다. Fig. 6의 결과는 열염수 주입량이 증가함에 따라 어느 시점 이후 해리 가스 생산량이 급격한 증가와 감소를 보인 후 서서히 감소하는 것을 보여준다. 이로부터 해리 속도는 급격히 가속화 되는 시점이 존재한다는 것을 추측할 수 있다.

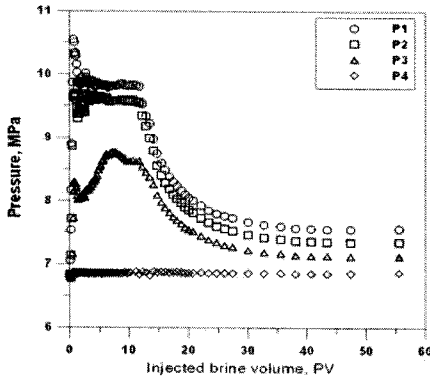


Fig. 2. 시료 내부 압력 변화(Run#1B)

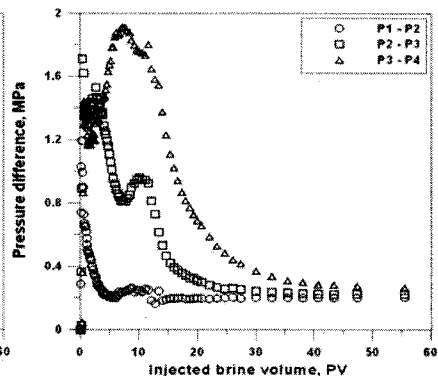


Fig. 3. 구간별 압력차(Run#1B)

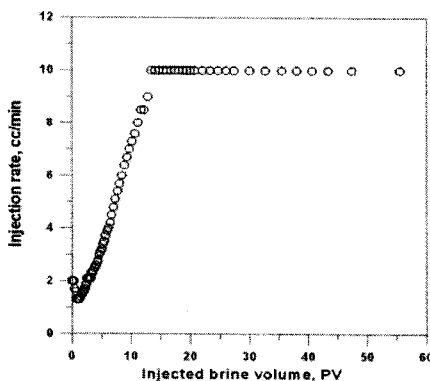


Fig. 4. 염수 주입 유량 변화(Run#1B)

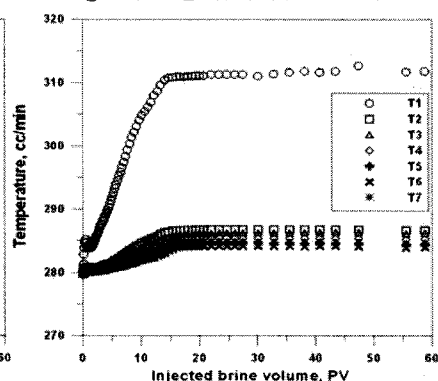


Fig. 5. 염수 온도 변화(Run#1B)

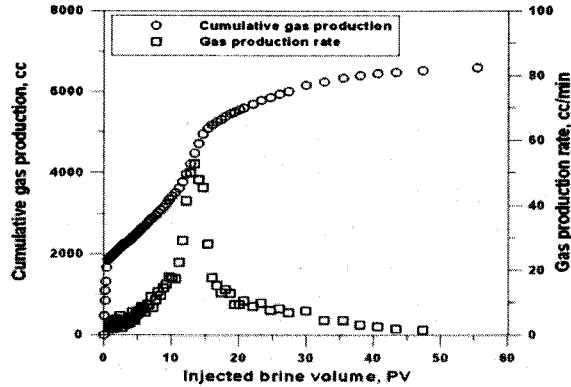


Fig.6.누적가스생산량과 가스생산유량(Run#1B)

3. 해리에 영향을 미치는 인자 고찰

가. 주입 염수 온도

주입한 염수의 온도는 코어홀더 온도에 의해 주입 유량에 따라 민감하게 변하므로 주입 염수 온도의 영향을 파악하기 위해서는 주입 유량 변화를 동일하게 맞추어 주는 것이 중요하다 Fig. 7은 Run #1A - #1D에서 주입을 수행한 염수 주입 유량을 나타낸 것이다 Fig. 8은 Run #1A - #1D에서 주입 염수의 온도를 나타낸 것이다.

Fig. 9은 Run #1A - #1D에서 열염수 주입량(단위: PV)에 따른 다공성 시료 내부 압력 변화를 나타낸 것이다. 모두 유사한 압력 변화 양상을 나타내었고, Run #1C를 제외하고는 하이드레이트 해리가 급격히 진행되어 압력이 급강하하는 시점이 약 11PV으로 거의 동일하게 나타났다. Fig. 10와 Fig. 11는 각각 가스 생산 유량과 누적 가스 생산 유량을 나타낸 것이다 가스 생산량 결과에서도 Run #1C를 제외하고 유사한 경향을 보였다 이처럼 최대 염수 온도가 306.35K - 314.25K 범위에서 주입 염수 온도가 해리에 따른 내부 압력과 해리 가스 생산에 미치는 영향이 미미한 이유는 Fig. 8에 나타난 염수 온도 범위가 하이드레이트 해리를 진행시키기에 충분히 높아 염수 온도의 영향이 상쇄되었기 때문인 것으로 사료된다. Run #1C에서 해리가 급격히 진행되는 시점이 지연된 결과는 Fig. 7에 나타난 것처럼 최대 주입 유량에 이르는 시점이 지연되었기 때문인 것으로 사료된다.

코어홀더 온도 277.45K, 염수 온도 범위 298.25K - 317.05K에서 수행된 Run #2A - Run #2D의 결과는 상이한 결과를 보였다. Fig. 12과 Fig. 13는 각각 염수 주입 유량과 주입 염수 온도를 나타낸 것이고, Fig. 14은 시료 내부 압력 변화를 나타낸 것이다. Fig. 15와 Fig. 16는 각각 가스 생산 유량과 누적 가스 생산 유량을 나타낸 것이다 Run #2A - Run #2C는 비교적 유사한 결과를 보였으나 주입 염수 온도가 298.25K로 상대적으로 낮은 Run #2D의 결과는 상이한 결과를 보였다. 시료 내부 압력 결과는 급격히 강하하는 다른 결과들에 비해 완만하게 강하하는 경향을 보였고, 가스 생산 유량은 한 시점에서 집중되어 크게 나타나지 않고 주입 염수량의 증가에 따라 서서히 감소하는 경향을 보였다 누적 가스 생산량은 급격히 증가하는 구간 없이 서서히 증가하는 경향을 보였다고로부터 주입 염수 온도가 낮으면 해리 속도가 느려진다는 것을 알 수 있다.

4. 결론

1. 10cc/min 이하 범위 내에서 열염수 주입 유량을 증가시킴에 따라 생산되는 가스 유량은 급격한 증가와 감소 후 점차적으로 작아진다 이와 같은 결과는 열염수주입법 적용 시 염수의 온도가 충분히 높을 경우 가스 생산 유량이 급격히 증가하고 감소하는 시점이 존재한다는 것을 의미한다. 이로부터 하이드레이트 해리 양상도 이와 같은 특성을 띠 것으로 예상된다
2. 해리에 의한 압력 변화와 가스 생산량 관찰 결과 주입 염수의 온도가 충분히 높을 경우 (306.35K - 314.25K, 312.35K - 317.05K) 염수 온도가 하이드레이트 해리 양상에 미치는 영향은 미미

한 것으로 나타났다. 이와 같은 결과는 열염수에 의한 해리의 진행이 펄라 영향이 상쇄되었기 때문인 것으로 사료된다.

3. 277.45K의 코어홀더 온도 조건에서 주입 염수의 온도가 298.25K 정도로 낮은 경우는 해리 양상에 영향을 미치는 것으로 나타났다. 해리에 따라 시료 내부 압력은 완만하게 강하하였고, 해리 가스의 생산은 한 시점에 집중되지 않고 비교적 서서히 증가하고 감소하였다 이로부터 낮은 주입 염수의 온도는 하이드레이트 해리 속도를 지연시킨다는 것을 알 수 있다.

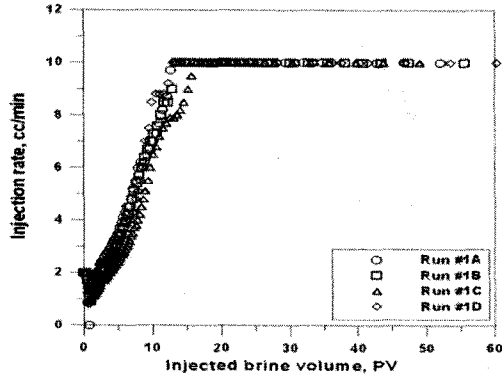


Fig.7. 염수주입 유량변화(Run#1A-Run#1D)

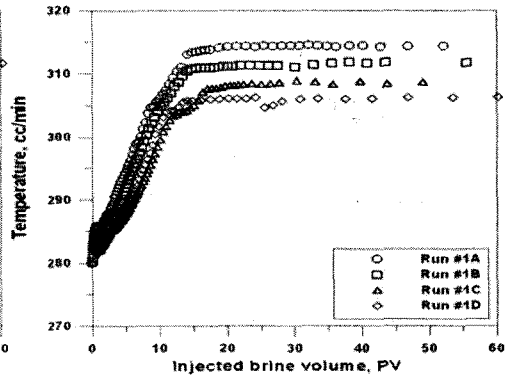


Fig.8. 주입부염수온도변화(Run#1A-Run#1D)

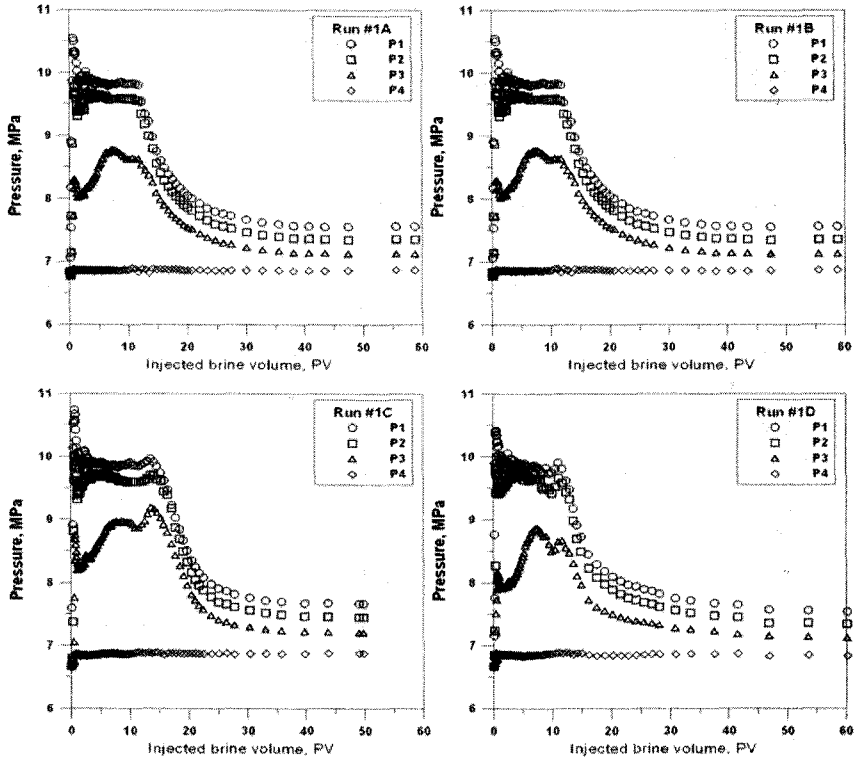


Fig.9. 시료 내부 압력 변화(Run #1A - Run #1D)

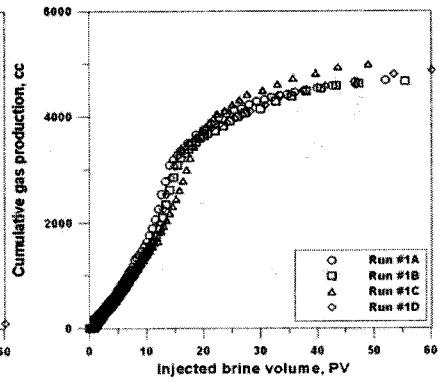
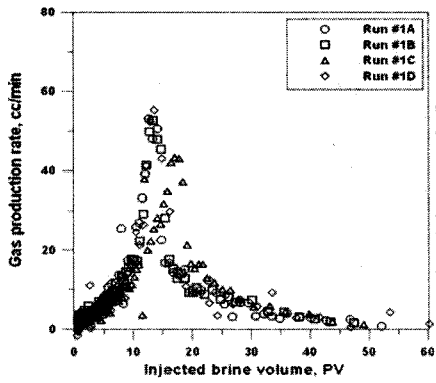


Fig. 10. 가스생산유량(Run#1A-Run#1D) Fig. 11. 누적가스생산량(Run#1A-Run#1D)

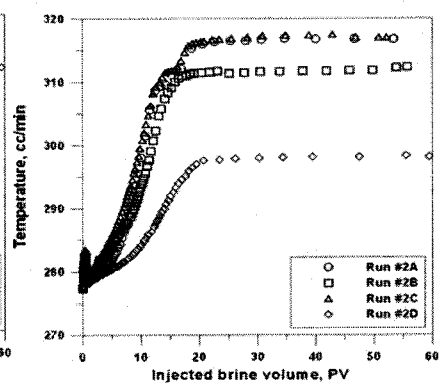
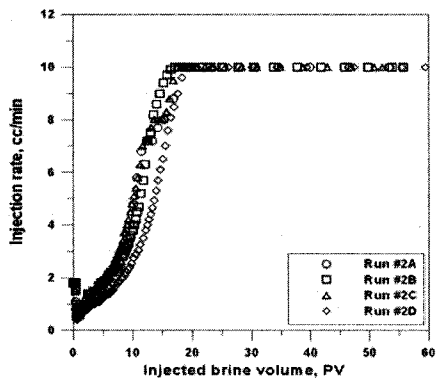
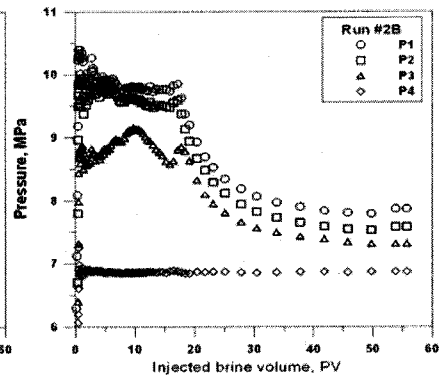
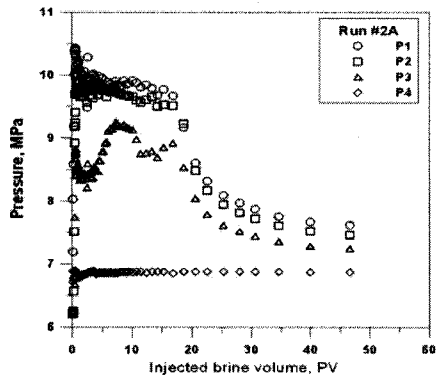


Fig. 12. 염수주입유량변화(Run#2A-Run#2D) Fig. 13. 주입부염수온도변화(Run#2A-Run#2D)



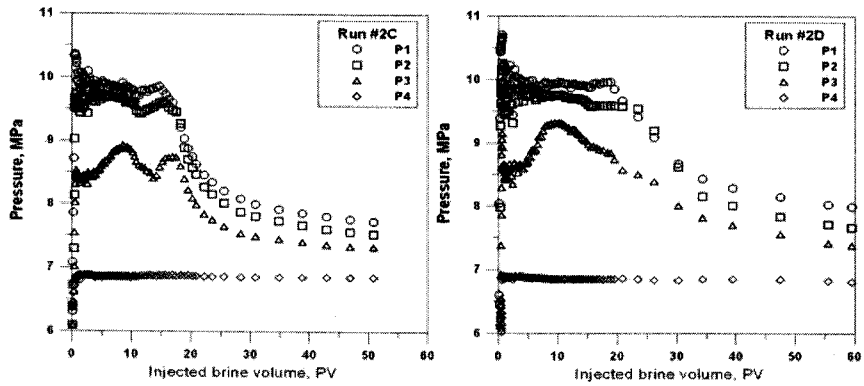


Fig.14. 시료 내부 압력 변화(Run #2A - Run #2D)

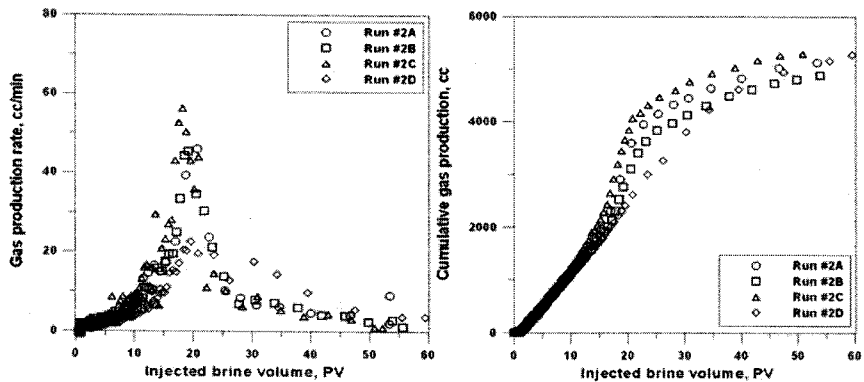


Fig.15. 가스생산유량(Run#2A-Run#2D) Fig.16. 누적가스생산량(Run#2A-Run#2D)

5. 참고문헌

1. Kamath, V.A., Holder, G.D., and Angert, P.F., 1984, "Three Phase Interfacial Heat Transfer During the Dissociation of Propane Hydrates," Chemical Engineering Science, Vol. 39, No. 10, pp. 1435-1442
2. Kamath, V.A., and Godbole, S.P., 1987, "Evaluation of Hot-Brine Stimulation Technique for Gas Production from Natural Gas Hydrates," Journal of Petroleum Technology, pp. 1379-1388
3. Masuda, Y., Ebinuma, T., Kurihara, M., Ouchi, H., Konno, Y., and Narita, H., 2004, "Numerical Analysis of Hydrate Dissociation Behavior in Sand-Packed Cores During Depressurization and Heating," AAPG Hedberg Conference, September 12-16, Vancouver, BC, Canada
4. Sakamoto, Y., Komai, T., Haneda, H., Kawamura, T., Tenma, N., and Yamaguchi, T., 2005, "Experimental Study on Modification of Permeability in a Methane Hydrate Reservoir and Gas Production Behavior by the Simultaneous Injection of Nitrogen and Hot Water," Proceedings of the Fifth International Conference on Gas Hydrates, Trondheim, Norway, June 13-16
5. Moridis, G.J., Collett, T.S., Dallimore, S.R., Satoh, T., Hancock, S., and Weatherill, B., 2004, "Numerical Studies of Gas Production from Several CH₄ Hydrate Zones at the Mallik Site, Mackenzie Delta, Canada," Journal of Petroleum Science & Engineering, Vol. 43, pp. 219-238