

열염수주입법을 이용한 메탄 하이드레이트 해리의 실험적 연구

안태웅, 이호영, 강주명
서울대학교

An Experimental Study on Dissociation of Methane Hydrate by Hot-Brine Injection

Taewoong Ahn, Hoyoung Lee, Joo Myoung Kang
Seoul National University.

1. 서론

천연가스 하이드레이트를 에너지로 활용하기 위해서는 고체 상태인 하이드레이트로부터 천연가스를 분리하는 것이 필수적이다. 천연가스 하이드레이트 저류층으로부터의 가스생산은 하이드레이트의 해리를 전제로 하며, 이 연구는 하이드레이트 생산 방법 중 열주입법의 하나인 열염수주입법(hot-brine injection)에 대한 연구이다. 열염수를 하이드레이트층에 주입하면 열과 염(salt)으로 인한 하이드레이트 안정영역의 이탈과 변형에 의해 하이드레이트 해리가 시작되고 하이드레이트의 상변화가 발생하면서 다공성 매질 내 유동양상이 복잡해진다. 다공성 매질 내에서 하이드레이트 해리에 의한 가스 및 물의 다상 유동은 천연가스 생산에 직접적인 영향을 미치므로 생산 예측을 위해서는 해리에 의한 다상 유동 특성 파악이 매우 중요하다.

이 연구의 목적은 열염수주입법 적용 시 가스하이드레이트의 해리에 따른 다공성 시료 내부 온도-압력 변화, 가스-물의 생산량, 해리속도 등의 분석을 통하여 하이드레이트 해리 양상을 파악하는 것이다. 특히 이 연구에서는 열염수 주입 시 현실조건에 가까운 하이드레이트 해리의 모사가 가능한 장비를 제작·사용하여 결과를 도출하였다.

2. 연구 방법

2.1. 실험 시스템

심해저 천연가스 하이드레이트층 조건과 열염수 주입에 의한 하이드레이트 해리 현상을 실험적으로 모사할 수 있는 실험 시스템을 구축하였다. 다공성 시료에서의 실험에 대부분 사용되어 왔던 기존의 코어홀더 타입 장비의 한계를 극복하기 위해 심해저 미고결 퇴적층 조건의 모사와 열염수 주입 시 현실조건에 가까운 하이드레이트 해리의 모사가 가능한 장비를 제작하였다. 제작된 장비는 미고결 시료의 패킹(packaging)과 장착이 가능하고, 현실조건에 가까운 1-D 열염수주입법의 적용이 가능하다.

Fig. 1에 실험 시스템의 개략도를 나타내었다. 실험 장비의 구성은 크게 미고결 시료 장착용 고압용기, 유체 주입 장치, 유체 유량 측정 장비로 구분된다.

하이드레이트 해리의 1차원적 모사를 위해 고압용기는 축을 따라 12개의 블록(block)으로 나뉘며, 각 블록은 4개의 열전모듈(thermo-electric module) 세트와 2개의 온도센서(RTD)가 장착되고, 1개의 압력탭을 가진다. 4개의 열전모듈 세트는 1개의 열전모듈 컨트롤러에 연결되어 함께 구동하여 해당 블록의 온도를 조절한다. 온도센서는 미고결 시료의 중심과 가장자리의 온도 측정을 위해 각각 1개씩 2개가 장착된다. 각 블록의 온도조절은 다음과 같이 이루어진다. 하이드레이트 형성 시에는 열전모듈 컨트롤러가 가장자리 온도 센서가 형성 온도가 되도록 열전모듈을 냉각/가열하고(형성모드), 열염수 주입 시에는 주입된 열염수가 블록의 중심에 도달할 때의 온도를 중심 온도센서가 측정하여 열전모듈 컨트롤러 인식시키고, 컨트롤러는 가장자리 온도센서가 중심온도와 같아지도록 열전모듈을 가열/냉각시켜 온도

조절을 하게 된다(해리모드). 12개 블록의 전체적인 온도조절은 연결된 PC 프로그램을 통해 이루어진다. 온도센서와 압력탭은 주입부부터 차례대로 #1부터 #12까지의 번호를 가진다.

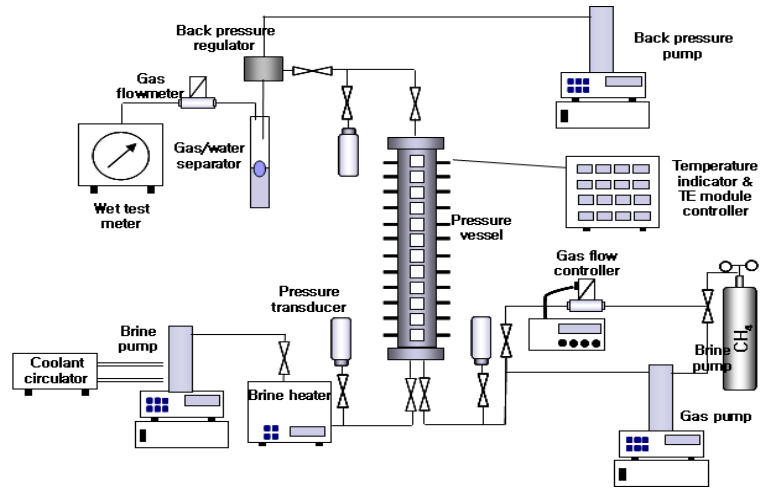


Fig. 1 실험 시스템 개략도

2.2. 실험 방법

가. 미고결 다공성 시료의 제작

하이드레이트가 부존하는 심해저 퇴적층의 다공성 매질 모사를 위해 미고결 다공성 시료를 제작하였다. 입자크기분포가 고르고 평균입자크기가 알려진 모래(HAMA)를 사용하였고, 모래 패킹을 위해서 가진력 조절이 가능한 진동기(vibrator)를 사용하였다. 채워진 모래가 패킹 과정 중, 또는 유체 유동 중 유동 파이프를 통해 밖으로 유실되는 것을 방지하기 위해 다공성 매질과 접촉하게 되는 주입부와 배출부에 다공성 필터를 부착하였다. 고압용기의 크기로 다공성 시료의 크기가 결정되고 패킹 중 채워 넣은 염수의 부피를 통해 다공성 시료의 공극부피가 측정된다. 또한 염수로 완전 포화된 상태이므로 염수를 정량으로 유동시켜 시료 양단의 압력을 측정하여 절대유체투과율을 측정한다.

나. 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 메탄가스의 주입 압력을 점차적으로 높여가며 흘려주어 최소수포화율(irreducible water saturation)로 만든다. 그리고 초기 온도를 결정하여 유지시키고, 다공성 시료 내부에 메탄가스를 주입하여 초기 압력까지 채운다. 이때 염수의 메탄가스의 용해와 메탄가스 분자가 점차 안정되면 압력이 감소하게 되는데 평형이 될 때까지 메탄가스를 주입하여 초기 압력을 설정한다. 다음으로 하이드레이트 형성을 위한 온도를 결정하여 열전모듈을 동작시켜 온도를 유지시킨다. 등적 실험이므로 하이드레이트 형성 조건을 거치면서 시료 내부 압력이 급강하하게 되고 형성이 완료되면 일정해진다.

다. 하이드레이트 해리 실험

열염수 주입에 의한 하이드레이트 해리 실험의 순서는 다음과 같다. 먼저 실험 시스템 압력을 결정하여 역압력(back-pressure)을 배출부에 걸어준다. 이 연구에서는 모든 실험에서 동일하게 6.89MPa를 적용하였다. 하이드레이트 형성 완료 후 시료 압력이 6.89MPa보다 낮으면 메탄가스를 주입하였고, 낮으면 시료 내부 메탄가스를 배출시켰다. 시료 내부 온도와 압력이 안정된 후 열전모듈 컨트롤러를 해리모드로 작동시키고 염수의 정량 주입을 시작한다. 해리의 진행 여부는 시료 내부 온도와 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.

다. 해리면이 시료의 끝에 도달하고 시료 양단의 압력차가 거의 변하지 않으면 해리가 완료되었거나 추가적인 해리의 진행이 없음을 가정하여 주입을 멈추고 실험을 종료한다.

3. 연구 결과

3.1 실험 조건

가. 다공성 시료

이 연구에서는 직경 7cm, 길이 59.7cm, 부피 816.45mL의 코어홀더에 입자들이 균질한 모래를 사용하였고, 시료의 물성은 공극률 35.5%, 절대유체투과율 244.9md, 최소수포화율 29.7%로 측정되었다.

나. 실험 조건

메탄 하이드레이트의 형성과 해리 실험 조건을 각각 Table 1과 Table 2에 나타내었다. 하이드레이트 형성을 위한 온도는 모든 실험에서 동일하게 약 279.4K로 설정하였고, 이에 대응하는 하이드레이트 평형 압력은 각각 약 5.7MPa이다. 하이드레이트 형성 전 초기 압력은 심해저 지층의 압력을 고려하여 약 10.1MPa로 설정하였다. 하이드레이트 해리 실험은 모든 실험에서 동일하게 6.89MPa에서 수행되었고, 염수의 온도는 289.45K - 296.35K 범위에서 결정되어 주입되었다.

Table 1. 하이드레이트 형성 실험 조건

Exp. Run	Sample	Initial pressure [MPa]	Initial temperature [K]	Hydrate formation temperature [K]	Pressure drop [MPa]	Hydrate saturation [%]
1	HAMA#8	10.11	287.15	279.55	3.63	15.4
2	HAMA#8	10.13	287.16	279.48	3.45	14.6
3	HAMA#8	10.13	287.18	279.46	3.62	15.3
4	HAMA#8	10.13	287.15	279.33	3.82	16.2

Table 2. 하이드레이트 해리 실험 조건

Experimental Run	Sample	Brine temperature (Maximum)	Brine injection rate [cm ³ /min]	Total gas produced [mL]	Running time [min]
1	HAMA#8	296.35	10	68466.2	368
2	HAMA#8	294.35	10	65112.4	399
3	HAMA#8	292.55	10	67470.2	311
4	HAMA#8	289.45	10	75531.0	462

3.2 열염수 주입에 의한 하이드레이트 해리 현상 고찰

열염수 주입에 의한 하이드레이트 해리 시 측정되는 블록별 온도-압력 변화, 누적생산량 및 생산유량 등의 데이터 관찰을 통하여 하이드레이트 해리 현상을 고찰하였다. 실험 1을 제외한 모든 실험에서 뚜렷한 하이드레이트 재형성(reformation) 현상이 관찰되었다. 따라서 하이드레이트 재형성 현상이 뚜렷이 관찰되지 않은 실험 1과 뚜렷이 관찰된 실험 2를 대표로 선정하여 결과를 분석하였다. Fig. 2부터 Fig. 4는 차례대로 실험 1에서부터 실험 4의 압력, 온도(시료중심), 가스 생산유량, 가스 누적생산량 추이 각각 비교하여 나타낸 것이다.

하이드레이트 재형성이란 해리된 가스가 물과 재결합하여 하이드레이트가 다시 형성되는 현상이다. 이 실험에서는 주입부 근처의 블록에서 해리된 가스가 주입된 염수와 같이 유동하여 아직 열염수에

의해 온도가 충분히 상승하지 않은, 다시 말해 해리면이 도달하지 않은 블록에서 발생하였다. 재형성 현상은 유체 유동 경로를 추가적으로 막게 되므로 내부 압력의 급격한 상승으로부터 알 수 있다. 실험 1에서는 4번 블록에서 약간의 재형성이 의심되나 뚜렷하지 않았고, 실험 2에서는 10번 블록의 압력 상승으로부터 10번 블록 이후에서 재형성이 발생하였다는 것을 유추할 수 있다(Fig. 2).

열염수 주입에 의한 해리 시 하이드레이트 재형성 현상 유무의 영향은 가스 생산유량과 가스 누적 생산량에서도 드러난다. 실험 1의 경우 열염수가 진행함에 따라 각 블록의 하이드레이트들이 순차적으로 해리되었기 때문에 가스 생산유량 변화가 비교적 크지 않다(Fig. 4). 블록별 온도 조절이기 때문에 여러 피크(peak)가 나타나지만 실제의 경우라면 거의 일정하게 나타날 것으로 사료된다. 실험 2의 경우 해리면이 11번 블록에 도달하는 시점(약 211분경)에서 생산 유량이 뚜렷한 피크(1037.8 mL/min at atmospheric pressure)를 보였고, 누적 생산량도 급격히 증가하였다.

하이드레이트 재형성이 발생하는 이유는 해리면이 도달하기 전 블록들의 온도 및 압력 조건이 여전히 하이드레이트 형성이 가능한 조건하에 있고, 해리 메탄가스와 주입된 염수의 지속적인 공급이 이루어지기 때문이다. 재형성 현상은 공극 내 플러징(plugging)을 발생시키므로 열염수주입에 부정적인 영향을 미친다. 실제 하이드레이트 저류층에서 열염수주입법 적용 시에도 재형성의 가능성이 높을 것으로 사료되므로 재형성에 대한 방지 또는 저감 방법에 대한 연구가 요구된다. 주입정에서는 열염수 주입법을, 생산정에서는 감압법을 적용하는 융합적인 방법을 사용하거나, 열염수의 염도를 높이거나 하이드레이트 억제제를 첨가하여 주입을 하는 방법 등이 그 예라 할 수 있다.

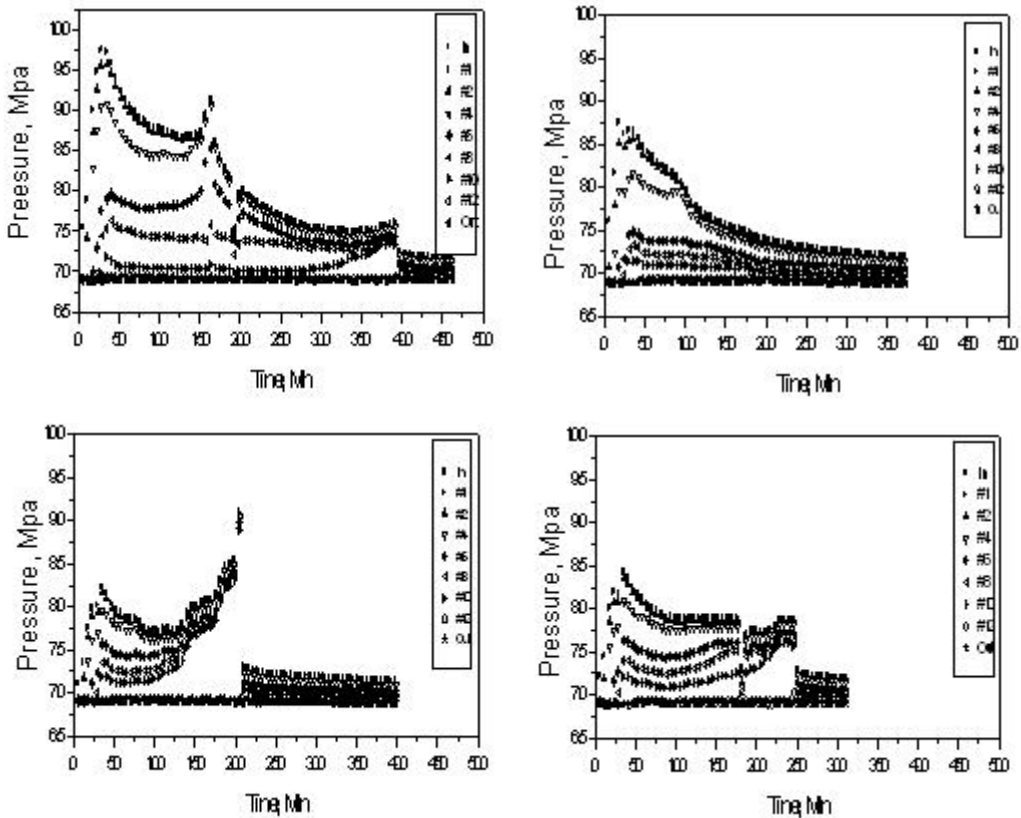


Fig. 2 해리에 따른 압력 추이(실험 1, 2, 3, 4)

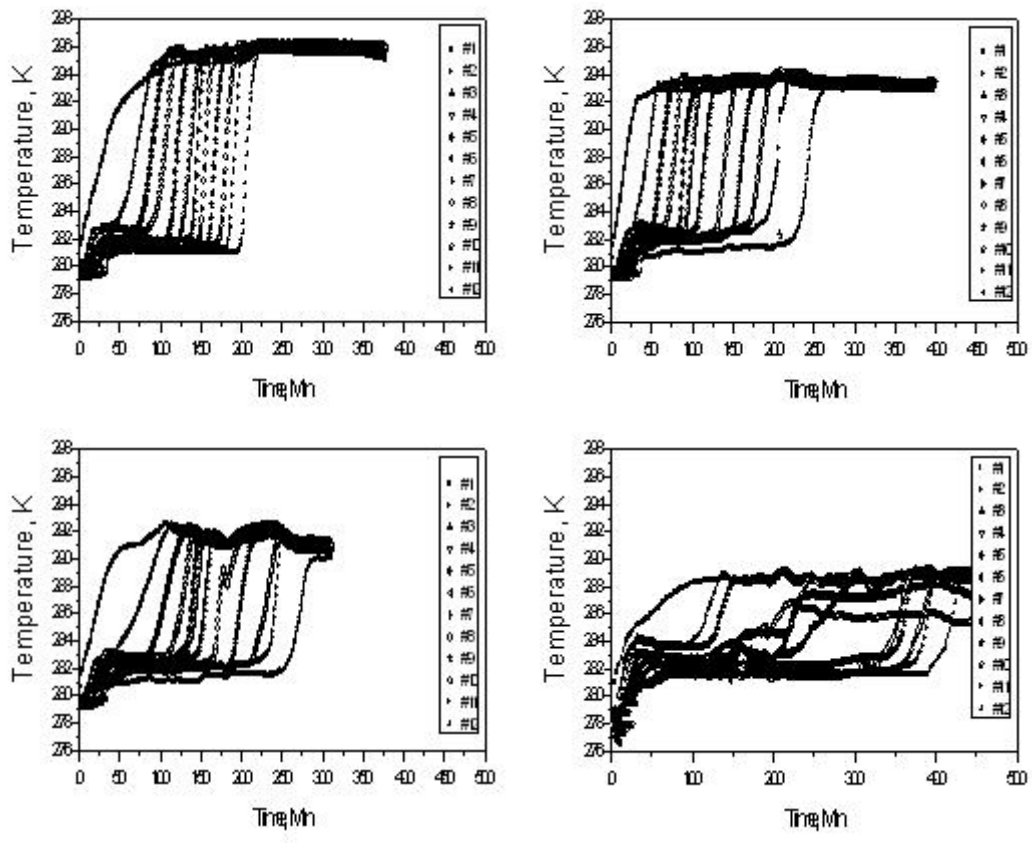


Fig. 3 해리에 따른 온도 추이(실험 1, 2, 3, 4)

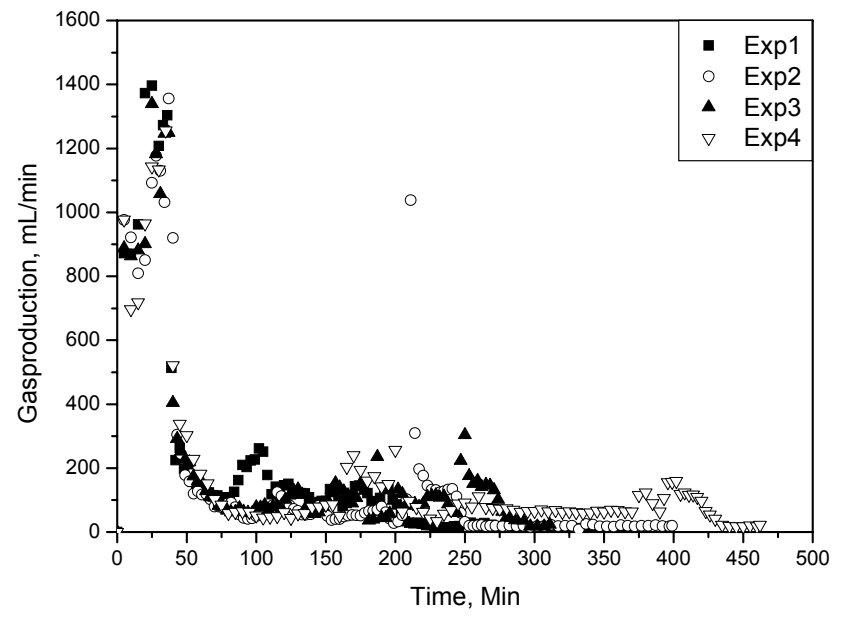


Fig. 4 해리에 따른 가스 생산량 추이(실험 1, 2, 3, 4)

4. 열염수주입법의 효율성 고찰

실험 1을 제외한 모든 실험에서 하이드레이트 재형성이 관찰되었으므로 실제 열염수주입법 적용에 의한 하이드레이트 생산 시에도 재형성이 발생할 것으로 예상된다. 하이드레이트 재형성은 염수의 유동성을 급격히 저하시키므로 내부 압력 상승으로 인해 지속적인 염수의 주입이 어려워 질 수도 있다. 열염수주입법의 효율성을 높이기 위해서는 하이드레이트 재형성 시에도 염수의 주입을 지속시킬 수 있는 정도의 유체투과율이 요구된다. 염수의 지속적인 주입은 열염수주입법 적용을 위한 기본적인 요건이므로 유체투과율은 열염수주입법 효율성을 결정하는 가장 기본적인 인자라고 할 수 있다. 그러나 하이드레이트가 존재하는 다공성 매질에서의 (유효)유체투과율은 공극 내 존재하는 하이드레이트에 크게 영향을 받으므로 하이드레이트 포화도는 유체투과율과 함께 열염수주입법의 효율성을 결정하는 중요한 인자이다. 하이드레이트 포화도는 천연가스 하이드레이트 저류층의 가치를 결정하는 중요한 요소이나, 열염수주입법 적용 시에는 그 크기가 고려되어야 한다.

5. 결 론

이 연구에서는 현실조건에 가까운 하이드레이트 해리 모사가 가능한 실험 장비를 이용하여 열염수주입 실험을 수행하여 가스하이드레이트 해리양상을 파악하였고, 다음과 같은 결론을 도출하였다.

1. 열염수 주입 후 각 블록의 온도는 해리 전까지는 서서히 상승하다가 해리가 진행되면서 급격히 증가하였고, 이러한 온도추이의 관찰을 통해 해리면의 진행속도, 즉 해리속도를 파악할 수 있었다. 해리 가스의 생산은 재형성 유무와 그 정도에 따라 다양한 경향을 보였다. 재형성이 발생하지 않은 경우에는 해리가스가 꾸준히 생산되었고, 재형성 발생 경우는 한 시점에 집중적으로 해리가스가 생산되는 경향을 보였다.
2. 실험 1을 제외한 모든 실험(2 - 4)에서 미고결 시료의 후반부에 하이드레이트 재형성이 발생하였다. 전반부에서 해리된 메탄가스와 주입한 염수가 아직 해리면이 도달하지 않은 후반부에 지속적으로 공급되어 재형성이 발생한 것으로 사료된다. 재형성 현상은 공극 내 플러깅을 일으키고 하이드레이트 해리속도를 지연시키므로 열염수주입법 적용의 효율성을 떨어뜨린다. 실제 하이드레이트 저류층에서 열염수주입법 적용 시에도 재형성의 가능성이 높을 것으로 예상되므로 재형성 방지 방법에 대한 연구가 요구된다.
3. 이 연구를 통해 열염수주입법의 에너지 효율성 평가를 위한 중요하다고 사료되는 요소들은 하이드레이트 재형성 유무, 하이드레이트 포화도, 주입 염수 온도, 염수 주입 유량, 퇴적층의 물리적/열역학적 특성, 해리시간 등이다. 이러한 각 요소들은 상호 연관하여 영향을 미치므로 에너지 효율성 분석 시 함께 고려되어야 할 것으로 사료된다.

6. 참고문헌

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

Minagawa, H., Ohmura, R., Kamata, Y., Ebinuma, T., and Narita, H., 2005, "Water Permeability Measurements of Gas Hydrate-Bearing Sediments," Proceedings of the Fifth International Conference on Gas Hydrates, Trondheim, Norway, June 13-16

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

Tang, L.G., Xiao, R., Huang, C., Feng, Z.P. and Fan, S.S., 2005, "Experimental Investigation of Production Behavior of Gas Hydrate under Thermal Stimulation in Unconsolidated Sediment," Energy & Fuels, Vol.19, No.6, pp. 2402-2407