

# 가스하이드레이트 배가스 치환 시 주입유속의 영향에 관한 실험적 연구

\*이 동건<sup>1)</sup>, 이 주용<sup>2)</sup>, 이 민희, \*\*이 재형

## Experimental Study on Injection Rate Effects during Gas Hydrate Production using Flue Gas Swapping Method

\*Dong-gun Lee, Joo-yong Lee, Min-hui Lee, \*\*Jae-hyung Lee

**Key words** : Gas hydrate(가스하이드레이트), Production(생산), Swapping method(치환기법), Injection Rate(주입유속), Soaking Period(적심기간)

**Abstract** : In this study, gas hydrate production has been followed using swapping method to investigate the effect of injection rate of flue gas and soaking period in unconsolidated artificial sand sample. The results shows that recovery factor of methane gas decreases with increasing the injection rate of flue gas. This indicates that the velocity of flue gas in porous media may act as kinds of inhibitor for production of hydrate. Also recovery factor increases with increasing the soaking time.

### 1. 서론

2007년 한국지질자원연구원의 가스하이드레이트 탐사시추 결과, 동해 울릉분지 남부의 유망 I 지역의 UBGH-10에서 천부 가스하이드레이트 현물을 국내 최초로 발견하였다. 발견된 가스하이드레이트는 메탄함량이 99% 이상인 sI 구조이고 부존형태는 해저면에 괴상으로 존재하거나 퇴적층 공극 내에 존재하는 형태였다. 이렇듯 국내에 가스하이드레이트의 현물이 발견된 지역뿐만 아니라 매장 가능성이 높은 다른 유망지역 또한 미고결 퇴적층이 대부분으로 언급한 부존 조건에서 가스하이드레이트를 생산하기 위해서는 하이드레이트 저류층의 유체 유동특성의 규명과 생산기법에 따른 생산효율 분석이 매우 중요하다.<sup>1)</sup> 최근에 큰 관심을 얻고 있는 배가스 치환기법은 해리과정 없이 가스하이드레이트에 포획되어 있는 천연가스를 CO<sub>2</sub> 등의 온실가스로 대체하는 방법이다. 치환기법의 경우 가스하이드레이트의 해리 과정이 최소화되기 때문에 감압법, 열주입법, 역제 주입법등과 같은 기존의 방법에 비해 퇴적층의 안정성 문제가 크지 않고 천연가스 생산과 동시에 온실가스의 대량처리가 가능하다는 장점이 있다.<sup>2)</sup> 즉 생산기간동안 하이드레이트 저류층의 큰 온도와 압력변화 없이 안정영역 조건을 유지한 상태에서 객체 분자간의 치환 메커니즘을 이용하여 배가스를 지층에 격리시키고 메탄가스를 회수하기 때문에 치환

경적이고 지질학적·공학적인 안정성 면에서 우위를 갖는다고 할 수 있다.

기존의 순수 하이드레이트에 대한 치환기법 선행 연구에서 CO<sub>2</sub>만 이용한 치환 공정은 가스하이드레이트의 큰 격자에서만 치환이 가능하기 때문에 회수되는 메탄가스의 양에 제한적임이 밝혀졌다. 이를 보완하기 위해 작은 격자에 저장 가능한 물질(H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> 등)을 이산화탄소와 함께 이용하면 이러한 단점을 해결할 수 있을 것으로 예측하였고 이에 대한 후속 연구가 진행되었다. 산업 현장에서 배출되는 배가스가 1차적인 정제 공정을 거치게 되면 CO<sub>2</sub>와 N<sub>2</sub>가 주성분을 이루는 혼합 가스의 형태로 배출되는데 이때 배가스 자체를 치환기법에 이용한다면 N<sub>2</sub>를 분리하기 위한 공정이 필요 없어 경제적으로 큰 장점을 갖게 된다.<sup>2)</sup> 각각의 조건에서의 생산효율을 살펴보면 sI 구조의 하이드레이트에 CO<sub>2</sub>만 주입하여 치환할 경우, 약 64%의 메탄을 맞교환시킬 수 있고 배가스를 주입할 경우, 약 85%의 메탄을 배가스와 치환을 통하여 얻을 수 있는 것으로 보고되었다.<sup>3)</sup> 하지만 자연 상태에 집적되어 있는 하이

1) 과학기술연합대학원대학교 공학부 석유자원공학전공  
E-mail : dglee@ust.ac.kr

Tel : (042)868-3232 Fax : (042)868-3417

2) 한국지질자원연구원 석유자원기술정보센터

E-mail : jylee@kis.kigam.re.kr

Tel : (042)868-3219 Fax : (042)868-3417

드레이트 중 실질적인 생산이 가능할 것으로 예상되는 형태는 퇴적층 공극 시스템 안에 부존하고 있는 것으로 실제 퇴적층에서의 치환생산 거동을 규명하는 것이 매우 중요하다. 본 연구에서는 배가스 치환생산실험 시스템을 구축하여 하이드레이트 저류층의 공극 시스템에서 치환생산거동이 어떠한지 파악하고 배가스 주입유속과 적심기간이 메탄가스 회수율에 어떠한 영향을 미치는지 규명하고자 하였다.

## 2. 생산 시나리오

일반적으로 채래형 유가스전에서 1차 생산의 의미는 저류층 자체의 압력을 이용하여 탄화수소 유체를 지표로 회수하는 것을 의미하고, 2차 생산은 수공법 등과 같이 외부 에너지 공급에 의해 추가적인 생산을 유도하는 것을 의미한다. 본 연구에서 언급되는 1차 생산의 의미는 주입정에서 배가스를 일정 유속으로 하이드레이트 저류층에 유입시켜 생산정에서 메탄가스를 회수하는 과정을 의미한다. 이 때 메탄가스의 농도가 0ppm이 되어 더 이상의 배가스 주입이 의미가 없게 될 때를 1차 생산의 종료시점으로 규정하였다. 2차 생산은 1차 생산에서 회수되지 못하고 하이드레이트 격자 내에 잔존하는 메탄가스를 회수하기 위하여 생산정과 주입정을 모두 닫고 일정한 적심기간(Soaking-Period)을 부여한 후 추가 생산하는 과정을 의미한다. 이는 하이드레이트 저류층 내 유동체계를 정적인 상태로 만들어줌으로써 배가스 분자와 메탄 분자 간의 치환 반응을 촉진시켜 추가적으로 메탄가스를 회수하기 위한 것이다. 즉 적심기간을 부여한 횟수에 따라 n+1차 생산(n≥0)이 되며 해당 생산과정의 종료시점 역시 회수되는 메탄가스의 농도가 0ppm이 될 때이다.

## 3. 실험장비 및 방법

### 3.1 실험장비

가스하이드레이트 치환생산효율 분석 연구를 위하여 구축된 실험 시스템은 크게 퇴적층 모사용 고압 셀, 유체주입장비, 온도조절장치, 시스템 제어·계측 및 자료취득 장치, 생산가스분석장치로 구성되어 있다(Fig.3.1). 각 장치 구성에 대한 세부적인 내용은 다음과 같다.

#### 3.1.1 하이드레이트 저류층 모사용 고압 셀

최대 300기압에서도 운영 가능하며 직경 6cm, 길이 60cm 공간에 인공사질시료가 충전된다. 상·하부 엔드-캡(end-cap)에는 온도·압력센서용, 유체주입/배출용 포트가 있고 시료의 유출을 방지하기 위하여 7μm 공극크기의 필터가 장착되어있다. 항온은 냉각 재킷을 통해 이루어지며 열 손실을 줄이고 결로를 방지하기 위하여 고무발포보온재로 마감하였다.

#### 3.1.2 유체 주입 장비

하이드레이트 형성 및 생산을 위한 가스상 유체 주입은 가스정량주입기를 이용하였고, 수포화도 조절을 위한 물 주입은 등용매 펌프를 이용하였다.

#### 3.1.3 온도 조절 장치

고압 셀 내부 온도와 주입유체의 온도를 제어하기 위하여 항온순환수조를 사용하였고 온도에 의한 실험오차를 최소화하기 위해 모든 유동부에 고무발포보온재로 단열시켰다.

### 3.1.4 시스템 제어 계측 및 자료취득 장치

본 연구에서 구축된 실험 시스템 제어 및 계측 프로그램은 사용자 친화적으로 장비를 제어하고 자료취득이 가능하도록 개발되었다. 시스템에 연결된 모든 센서는 컴퓨터에 연결되어 데이터를 실시간으로 저장하게 하였다.

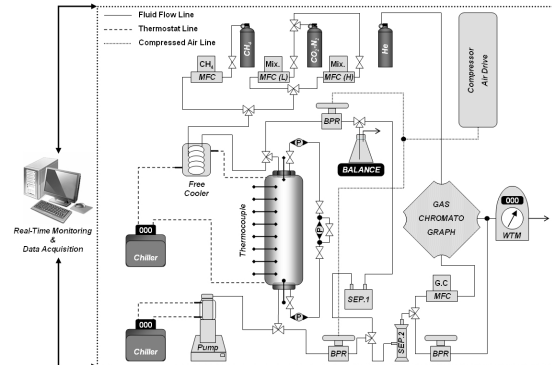


Fig. 3.1 Schematic diagram of apparatus

### 3.1.5 생산량 계측 및 분석 장치

생산가스의 체적을 측정하기 위하여 습식구적계를 사용하였고 치환/해리과정에서 생산되는 가스들의 조성과 농도를 정량적·실시간으로 분석하기 위하여 온라인 가스크로마토그래피를 이용하였다. 이는 30초 주기로 시료 분석이 가능하여 빠른 응답을 요구하는 치환 반응 초기를 정확하게 분석할 수 있다. 생산가스 분석에 앞서 정밀한 측정값을 얻기 위해 세 종류의 표준가스를 이용하여 교정하였다.(Table 3.1)

Table 3.1 Concentration of standard gas

Standard gas	Composition	Concentration
Type 1	CH <sub>4</sub>	1.03 [%mol/mol]
	CO <sub>2</sub>	19.9 [%mol/mol]
	N <sub>2</sub>	balance
Type 2	CH <sub>4</sub>	balance
	CO <sub>2</sub>	9.96 [%mol/mol]
Type 3	N <sub>2</sub>	35.1 [%mol/mol]
	CO <sub>2</sub>	1.9027 [%mol/mol]
	CH <sub>4</sub>	0.2481 [%mol/mol]
		balance

## 3.2 실험방법

### 3.2.1 가스하이드레이트 형성과정

하이드레이트 저류층을 모사하기 위하여 인공 사질시료를 사용하였다. 고압 셀에 충전하는 과정에서 소모된 시료와 초순수의 양을 통해 유효 공극률을 산출하였다. 충전이 끝난 고압 셀을 시스템에 장착하고 메탄가스를 주입하여 불감소 수포화도 상태로 만든다. 이 과정에서는 배출된 물의 무게를 측정하여 시료 내부의 초기 수포화도를 계산한다. 그 후 고압 셀의 주입·배출부 밸브를 잠그고 항온수조의 온도를 낮추어 하이드레이트를 형성시키고 어닐링 과정을 통해 점진적으로 하이드레이트 포화도를 증가시킨다.

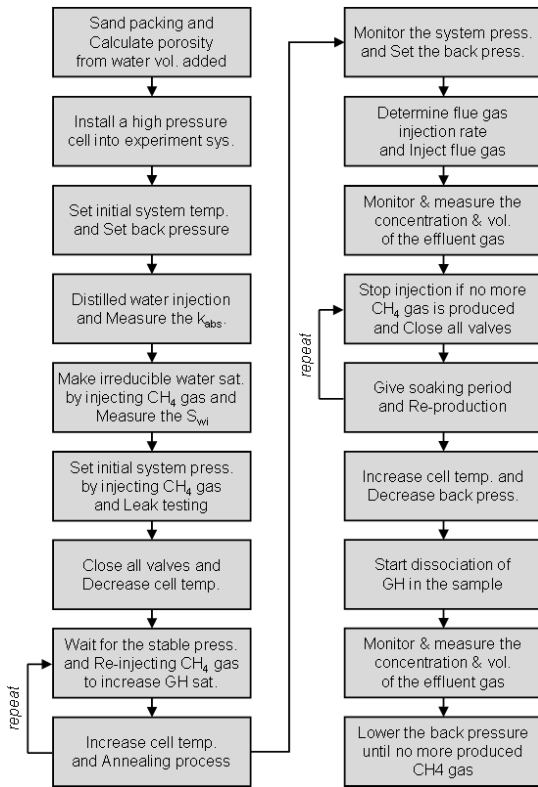


Fig. 3.3 General procedure for the experiment of swapping method

### 3.2.2 배가스 주입에 의한 1차 생산

하이드레이트 형성이 완료되면 본격적인 실험 수행을 위하여 배가스를 주입한다. 주입유속에 따른 생산성 변화를 규명하기 위하여 각 실험마다 일정한 시스템 압력·온도에서 주입유속만을 점진적으로 증가시켰다. 생산되는 가스의 조성을 30초마다 분석하여 각각의 가스들의 생산이 교차되는 시점을 파악하고 실시간으로 측정된 습식구적계의 데이터와 농도 데이터를 통해 회수된 각각의 가스 부피를 계산하였다.

### 3.2.3 적심기간 부여에 의한 2차 생산

전술한 1차 생산과정에서 검지되는 메탄가스의 농도가 0ppm이 될 때 주입·배출부 밸브를 잠그고 적심기간을 부여하고 일정시간이 지난 후 다시 배가스를 주입하여 추가생산을 실시하였다. 모든 실험은 기본적으로 2차 생산까지는 실시하였고 경우에 따라서 적심기간의 횟수에 따른 생산효율이 어떠한 양상을 보이는지 확인하기 위하여 3차, 4차 생산까지 실시하였다.

### 3.2.4 하이드레이트 해리 및 생산 효율 분석

생산이 끝난 후 고압 셀 내의 하이드레이트를 전량 해리시켜 잔존하는 메탄가스의 부피를 구하고 각각의 생산과정에서의 메탄가스 회수율을 산출하였다. 전술한 실험방법의 개략적인 흐름도를 Fig.3.3에 나타내었다.

## 4. 실험결과

생산가스 중 주된 관심 대상인 메탄가스의 농도 변화를 각각의 주입유속별로 Fig.4.1에 도시하였고 이에 따른 실제 메탄 생산량과, 해리량, 기본적인 실험조건을 Table 4.1에 정리하였다. RUN #1에서 설정된 주입유속은 40sccm이고 1차 생산에서의 회수율은 29.6%이다. 여기서 회수율은 주입된 메탄 가스량과 각각의 생산단계에서 회수된 메탄 가스량, 해리시켜 생산된 메탄 가스량의 총 합들과의 관계로부터 산출할 수 있다. 1차 적심기간을 59시간 부여하여 2차 생산에서 17.20%를 더 회수하였고 32시간의 2차 적심기간을 거친 후에는 10.79%를 추가적으로 회수할 수 있었다. 해당 실험에서 1차 생산부터 3차 생산까지 소요된 시간은 약 255시간으로 가스분석기기 운용시간의 한계 때문에 메탄가스의 농도가 0.8477%가 되는 시점에서 생산을 중단하였다. RUN #2는 주입유속을 240sccm으로 설정하였고 RUN #1과 같이 3차 생산까지 실시하였다. 해당 실험에서는 1차 생산에서 3.66%, 2차 생산에서 1.19%, 3차 생산에서 0.14%의 회수율을 보였다. RUN #3의 경우 네 차례의 실험 중 가장 높은 주입유속인 960sccm으로 1차 회수율 5.72%, 2차 회수율이 1.04%로 나타났다. RUN #4에서 설정된 주입유속은 120sccm으로 2차 생산회수율을 살펴보면 예상대로 RUN #1보다는 낮은 회수율을 보였으나 RUN #3이나 RUN #4에서의 2차 회수율보다 높은 수치를 보여야함에도 불구하고 그러하지 못하였다. 그 이유는 Table 4.1에서 확인할 수 있듯이 RUN #2와 RUN #3에 적용된 1차 적심기간이 RUN #4에 비하여 각각 6.8배, 2.1배 가량이 높기 때문에 나타난 현상이라고 판단된다. RUN #4에서는 주입유속의 효과뿐만 아니라 적심기간의 효과에 대해서도 보다 면밀히 파악하고자 1차 적심기간을 12시간, 2차 적심기간은 24시간, 3차 적심기간은 81시간을 순차적으로 증진시켜가며 4차 생산까지 실시하였다. 실험결과 3차 생산까지는 적심기간이 증가할수록 전 생산단계보다 더 많은 양의 메탄을 회수할 수 있을 것처럼 보였으나 4차 생산의 결과에서 다시 생산량이 감소한 것이 확인되었다.

Table 4.1 Conditions and Results of experiment

RUN#	Inj.rate [sccm]	Soaking time[hr]			Production[scc]				Recovery Factor (%)			
		1st	2nd	3rd	1st	2nd	3rd	4th	1st	2nd	3rd	4th
1	40	59	32	-	14481.70	8413.00	5280.15	-	29.60	17.20	10.79	-
2	240	82	9	-	1713.10	556.66	66.44	-	3.66	1.19	0.14	-
3	960	28	-	-	2649.42	482.10	-	-	5.72	1.04	-	-
4	120	12	24	81	1885.53	78.30	384.70	255.32	4.11	0.17	0.84	0.49

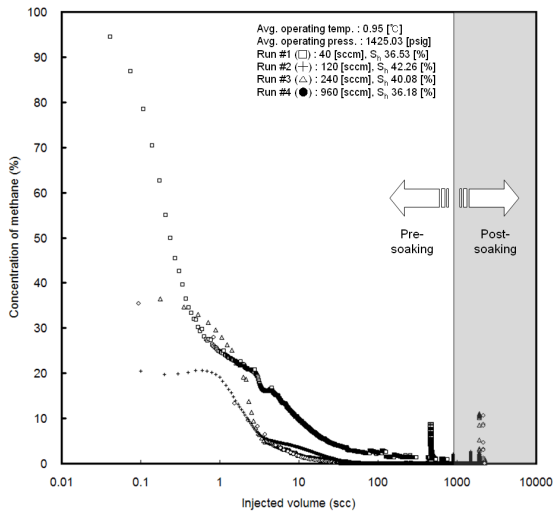


Fig.4.1 Concentration of CH<sub>4</sub> in effluent gas during injection of flue gas

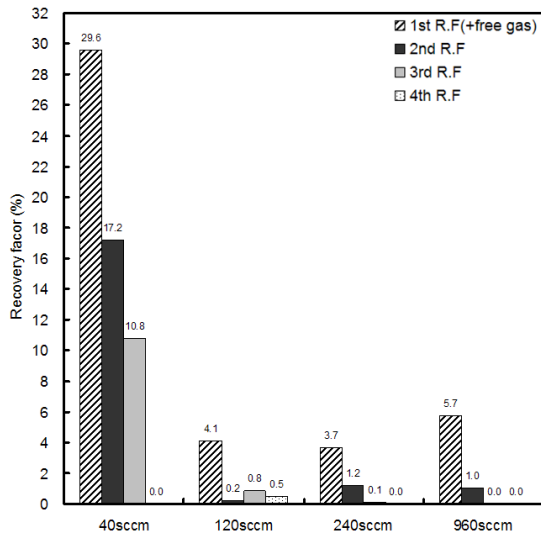


Fig.4.2 Recovery factor analysis

## 5. 토의 및 결론

모사된 가스하이드레이트 저류층을 등은 상태로 유지 시키고 생산운영압력을 일정 압력으로 유지시키면서 치환기법을 수행할 경우에, 시스템에 적용되는 주입유속과 적심기간이 미치는 영향을 알아보고자 하였다. 1차 생산에서 회수되는 메탄가스의 농도가 0%가 되는 것을 확인한 후 적심기간을 부여하여 등은등압에서 2차 생산을 실시하였으므로 이 과정에서 검지되는 메탄성분들은 치환 메커니즘에 의해서 회수되는 메탄가스임이 자명하다. 실험결과를 종합하면 다음과 같다. 먼저 주입유속이 커질수록 생산효율이 감소함을 확인하였는데 이는 하이드레이트와 배가스 간에 치환을 일으키는데 필요한 최소반응시간이 줄어들어 일종의 반응 억제제 역할을 하였기 때문이라고 사료된다. 또한 벌크 하이드레이트에서의 치환 생산 회수율(85%)과 비교했을 때 매우 저조한 수치를 보였는데 선행 연구와 달리 본 연구에서는 하이드레이트가 시료의 공극시스템 내에 형성

되어있고 이로 인해 배가스가 하이드레이트와 접촉할 수 있는 면적이 상대적으로 줄어 실험 셋팅 내의 유동 특성이 현저히 다른 관계로 생산효율의 감소에 영향을 주었을 것으로 판단된다. 2차 생산 이후의 생산프로파일을 분석해보면 적심기간이 부여되는 횟수와 지속되는 시간이 증가할수록 추가 생산이 가능함이 확인되었으나 증분되는 적심기간을 통해 n+1차 생산량이 n차 생산량을 증가하게 할 수 있을지의 여부와 이러한 효과가 반복적 발생하는지의 정확한 여부는 추가 실험을 통해 규명해야 할 부분이다. 전술한 내용들을 통해 얻을 수 있는 결론은 다음과 같다. 주입유속이 낮을수록 높은 회수율을 기대할 수 있음을 암시하지만 실제 현장에서 막연히 낮은 유속으로만 배가스를 주입하여 가스 생산을 한다면 상당한 기간이 소요되고 이에 따른 운영비용의 급격한 증가로 인해 경제적으로 타당하지 못할 수도 있으므로 최적의 주입유속과 적심기간을 고려하여 정량적인 생산계획을 수립하여야 할 것이다.

## 후기

본 연구는 지식경제부의 “가스하이드레이트 개발생산 연구”의 일환으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

## References

- [1] 산업자원부, 2005, “가스하이드레이트 개발 연구”, 연구보고서, 한국지질자원연구원, GAD 2000011-2005(6)
- [2] 산업자원부, 2006, “가스하이드레이트 개발 생산 연구”, 연구보고서, 한국지질자원연구원, NP2006-014-2006(1)
- [3] 산업자원부, 2007, “가스하이드레이트 개발 생산 연구”, 연구보고서, 한국지질자원연구원, NP2007-018-2007(1)