



가스하이드레이트 포화율 및 감압률에 따른 해리특성 분석

†안승희 · 전보현*

한국가스공사 연구개발원, 인하대학교 에너지자원공학과
(2015년 4월 14일 접수, 2015년 6월 24일 수정, 2015년 6월 26일 채택)

The Analysis of Dissociation Properties According to Gas Hydrate Saturation and Depressurization Rate

†Seung-Hee An · Bo-Hyun Chon*

† R&D Division, Korea Gas Corporation, Ansan 426-790, Korea

*Dept. of Energy Resources Engineering, INHA University, Incheon 402-751, Korea

(Received April 14, 2015; Revised June 24, 2015; Accepted June 26, 2015)

요약

가스하이드레이트(GH: Gas Hydrate)는 전 세계적으로 약 10조 톤에 이르는 엄청난 양이 대부분 해양의 대륙사면에 부존되어 있으나(동토지역: 2%, 해양 대륙사면 98%), 현재까지 가스하이드레이트 저류층으로부터 상업화할 수 있을 만큼 가스를 회수하는 기술이 개발되어 있지 않은 실정이다. 일반적으로 회수하는 방법은 감압법, 열 자극법, 억제제 주입법 및 치환법 등으로 크게 나누어 볼 수 있으며, 본 연구에서는 가스하이드레이트 포화율과 감압률에 따라서 가스하이드레이트 해리시간 및 가스생산이 어떻게 달라지는 지, 그에 대한 특성을 분석하고자 하였다. 연구분석 결과 감압률과 해리시간의 상관 관계식을 도출($Y = 0.0004X^2 - 0.499X + 176.86$)할 수 있었고, 또한 감압률이 클수록 메탄생산량이 좋다는 것을 알 수 있었지만(감압률 40% 대비 50%에서 메탄가스생산량이 46.2% 향상), 감압률이 60%에서는 오히려 생산량이 줄어들었는데, 이는 가스하이드레이트 재형성에 기인한 것으로 판단된다.

Abstract - The gas hydrate of 10 trillion tons are buried under continental slope in the world(permafrost : 2%, marine continental slope: 98%), but technology for the the commercial gas recovery has not developed yet. There are normally four representative recovery methods: depressurization method, thermal stimulation method, inhibition injection method, and displacement method. This study focuses on change of dissociation time and gas production according to gas hydrate saturation rate and depressurization rate. It was found that the correlation between depressurization rate and dissociation time was like as $Y = 0.0004X^2 - 0.499X + 176.86$. It was also found that the bigger depressurization rate is, the better production is(methane gas is produced over 46.2% at depressurization rate 50% compared with 40%). However, on the contrary to this, it is presumed that gas production is decreased at 60% due to gas hydrate reformation.

Key words : gas hydrate, depressurization rate, dissociation time(or elapsed time), saturation rate

†Corresponding author: cupidash@kogas.or.kr
Copyright © 2015 by The Korean Institute of Gas

I. 서론

미래에너지로 각광받고 있는 가스하이드레이트 (GH: Gas Hydrate)는 전 세계적으로 동토 지역(2%) 및 해양의 대륙사면(98%)에 10조 톤 이상 부존되어 있는 것으로 추정되고 있다[1]. 가스하이드레이트가 엄청난 양의 부존 및 환경 친화적인 차세대 에너지원임에도 불구하고 지반붕괴 및 환경오염 등의 피해 없이 안전하게 회수생산하기 위한 기술이 아직 연구단계에 있어서 전 세계적으로 기술을 개발하여 활용하기까지는 더 많은 연구투자비와 개발기간이 요구되고 있는 실정이다. 이와 관련 일본 및 미국 등 선진국은 기술개발을 활발히 진행하고 있으며 일본의 경우 최근 난카이트로프 해상에서 가스하이드레이트 회수 시험생산(2013년 3월)을 수행하였다[2]. 국내의 경우 '05년부터 '15년까지 1~3단계에 걸쳐 가스하이드레이트개발 1차 사업을 수행하고 있다. 1단계에서는 동해안 울릉분지에서 가스하이드레이트가 부존되어 있는 지역을 찾기 위해 탐사하였으며 2단계에서는 가스하이드레이트가 부존되어 있는 예상 지역을 시추하여, 실제적으로 육안으로 확인하는 성과를 거두었다(2007년)[3]. 또한 동해안 울릉분지의 가스하이드레이트 부존 재확인 및 부존량 재평가를 종합적으로 실시하여 약 6.2억톤의 가스하이드레이트가 매장되어 있는 것으로 추정하였으며 '14년 상반기에는 동해안 울릉분지에서 시험생산을 위한 몇 군데의 후보지를 선정한 바 있다. 이러한 결과에 대해서 선진외국 전문가인 캐나다의 지질조사소 등과 공동연구를 통해 객관성 검증을 확보한 바 있다. '15년도 우리나라는 세계에서 두 번째로 해상 시험생산을 실시하고자 하였으나 출사문제, 해저지반 안정성 및 생산량에 대한 시뮬레이션 결과 등 몇가지 어려운 문제로 인하여 시험생산을 차후로 미루게 되었다. 이러한 문제점들을 해결하기 위하여 국내외적으로 공동 연구를 수행하였고 향후에도 지속적인 연구가 필요한 실정이며 회수생산 관련 최적의 방법을 도출하기 위한 연구도 계속 진행 될 것으로 판단된다. 본 연구에서는 이러한 생산량과 관련하여 가스하이드레이트의 포화율에 따라서 생산량의 변화를 분석하였으며 또한 감압률에 따라서 해리시간이 다르다라는 막연한 지식을 갖고 있을 뿐 실질적으로 상관관계를 도출한 적이 없는 실정이다. 이에 따라 감압률과 해리시간의 상관관계를 도출하고자 실험을 수행하여 상관관계식을 도출하였다.

II. 실험장치 및 실험방법

Fig. 1은 본 연구에서 이용된 Bench scale 규모의 해리 전과속도 측정 실험 장치의 개략도를 나타내고 있다. 이 실험장치는 수평 또는 수직으로 세워져 실험이 가능하도록 제작한 장치로써 본 연구에서는 수직으로 세워져 수행하였으며 다양한 인공퇴적층의 모사가 가능하도록 만들어졌다. 정압력 제어를 위하여 실린더 상단은 레귤레이터로 제어된 일정 압력으로 인공규사(하마 6# : 평균입자크기 380 μm)를 압축할 수 있도록 샌드프레스 방식으로 설계하였다. 가스주입 노즐은 인공규사 전체에 가스를 주입할 수 있도록 반응기의 상부와 하부에 분사 타입으로 설치하고자 10 μm 크기의 필터를 상, 하부에 콘 타입으로 설치하여 최대한 고르게 퍼지도록 설계하였으며 온도센서10개와 압력센서 10개를 위치별로 설치하여 각각의 위치에 대한 온도, 압력을 측정가능토록 하였다. 또한 컨트롤박스를 설치하여 유량제어 및 공급된 가스의 총량 그리고 온도 10포인트 및 압력 10포인트를 지시하도록 컨트롤러 및 지시계를 장착하여 pc와 통신할 수 있도록 하였다. 가스 밸브 시 인공규사가 빠져나오지 않도록 필터를 설치하였으며, 주입라인과 밸브라인을 분리하여 발생하는 흙탕물의 역류로 인한 밸브 손상 및 가스 누출을 최소화하고자 2-way 밸브를 사용하였다. 또한 순환장치의 제어방식을 프로그램 타입으로 바꾸어 온도를 20 단계까지 제어할 수 있도록 하였다.

실험순서는 미고결 인공규사가 채워진 반응기 내부에 가스하이드레이트의 형성 단계(formation), 실험장치의 반응기 온도를 조절하여 생성된 가스하이드레이트의 균질화 단계(annealing), 실험에 적합한 가스하이드레이트 포화율을 위해 추가적인 메탄가

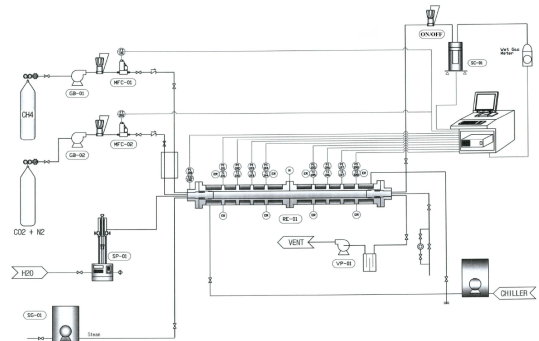


Fig. 1. Schematic diagram of the experimental set-up.

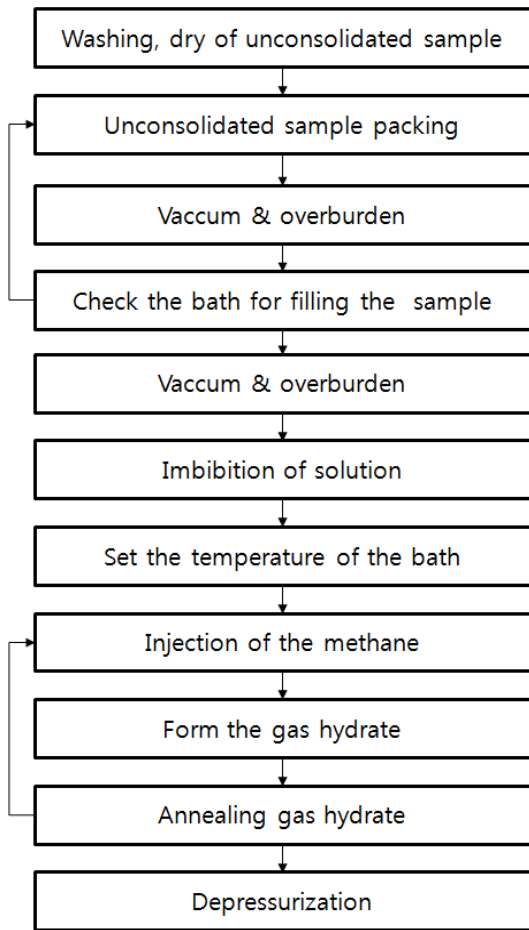


Fig. 2. The flowchart of the experiment.

스 주입과정을 통한 재형성 단계(reformation) 그리고 형성된 가스하이드레이트에서 메탄가스의 회수를 위한 해리 단계(dissociation)를 거쳤다.

실험장치의 반응기 내부에 미고결 인공규사(하마 #6)를 충전하고 반응기 상부 엔드피스(endpiece)와 인공규사가 밀착되도록 체결하였다. 반응기 내부에 잔류하고 있는 가스로 인하여 overburden 과정에서 발생할 내부 압력 제거를 위해서 잔류가스를 제거하는 탈기과정을 수행하였으며 인공규사의 압축을 위해서 overburden을 메탄가스의 주입압력과 동일한 약 9.5 MPa로 유지하였다. 가스하이드레이트 형성을 위하여 외부에서 챔버를 이용, 수용액을 상부 유입라인으로 주입하였다. 수용액 주입 후 가스하이드레이트를 형성하기 위해서 반응기의 내부 온도를 일

정하게 설정하였고(10 °C), 메탄가스를 질량유량계(Mass Flow Controller, MFC)를 통하여 일정한 유량으로 반응기 내부의 압력이 약 9.5 MPa 될 때까지 주입하였다. 반응기 내부로 주입된 메탄가스가 수용액과 충분히 접촉하도록 메탄가스의 주입시간을 2 시간 동안 실시하였다. 반응기 내부의 온도가 10 °C 상태에서 약 9.5 MPa 압력이 될 때까지 메탄가스 주입이 완료되면 1~10 °C 온도범위내에서 10 단계로 나눠 3회의 annealing 과정을 거쳐 가스하이드레이트 형성 및 균질화가 되도록 하였다. 또한 가스하이드레이트 포화율을 높이기 위해 annealing 과정 중 반응기 내부의 온도가 10 °C로 상승되었을 때 추가적인 메탄가스의 주입과정을 거쳤으며 이와 같은 과정을 반복하여 실험하고자 하는 가스하이드레이트 포화율에 도달할 수 있었다. 가스하이드레이트 형성 후, 공극 부피 내 메탄가스가 차지하는 부피와 가스하이드레이트 형성에 의한 압력강하를 이용하여 식(1)과 같이 가스하이드레이트 포화율(S_{GH})을 계산할 수 있었고 또한 내부압력과 온도가 안정되는 것을 확인 후 Sloan의 평형압력 도출 소프트웨어 프로그램을 이용하였다[4]. Fig. 2는 본 연구에서 수행된 실험 절차를 순차적으로 나타낸 실험공정 순서도이다.

$$S_{hyd} = \frac{V_{wd} \Delta P T_0}{172 P_0 T_f} \frac{1}{AL\Phi} \quad (1)$$

식(1)에서 가스하이드레이트 1 m³에 포집되는 메탄가스의 양은 172 m³이라고 가정하였고 Vwd는 공극 부피 중 메탄가스가 차지하는 부피[m³], ΔP는 가스하이드레이트 형성에 의한 압력강하[psi], P₀는 표준압력[psi], T₀는 표준온도[K], T_f는 가스하이드레이트의 형성온도[K], A는 시료의 단면적[m²], L은 시료의 길이[m], Φ는 시료의 공극률을 나타내고 있다.

III. 실험결과 및 고찰

Fig. 3은 수포화율 100% 및 가스하이드레이트 포화율 약 39%에서 실험을 한 결과로써 상부에서 하부까지 압력센서 10포인트의 압력 변화 거동을 나타내었다. P10의 압력을 제외한 나머지는 약 470 psi에서 안정화 되었고 이후 1차 감압과 30%의 감압률로 2차 감압 및 100% 감압을 수행하였다.

본 실험에서 가스하이드레이트가 형성될 때 압력이 sloan에서 제시한 가스하이드레이트 형성 압력보다 높은 곳에서 형성되었다. 따라서 본 연구에서

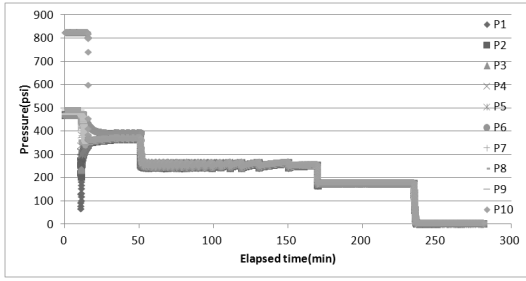


Fig. 3. The pressure behavior according to depressurization rate (ΔP 30%, SGH = 39%).

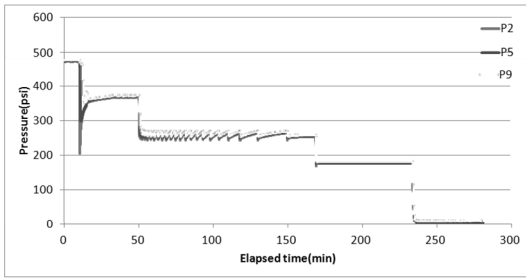


Fig. 4. The pressure behavior according to depressurization (ΔP 30%; SGH = 39%; P3, P5, P9).

추구하는 감압률(30%~60%)에 따라 해리시간의 완료 시점을 체크하여 해리 특성을 검토 분석하고 하였다. 즉, 가스하이드레이트가 형성되는 경계지점까지 감압을 하였고(1차 감압), 이 경계 지점으로부터 감압률에 따라 감압을 실시하고 압력변화를 검토하여 저류층 해리특성을 분석하고자 하였다(2차 감압). Fig. 3에서 보는 바와 같이 전 압력센서에서 감압이 진행되는 동안 압력변동이 발생되었음을 알 수 있는데 이는 상부에서 감압이 하부로 전파되는 동안 하부측에서 가스하이드레이트가 해리되면서 해리된 가스가 압력을 상승시켰으며, 상승된 압력은 설정한 감압 압력보다 높게 형성되어 밸브가 자동으로 개폐되면서 압력의 변동이 발생되었다. 이는 가스하이드레이트가 부존되어 있는 실제 현장에서도 가스하이드레이트 회수 생산시 이와 같은 현상이 발생할 수 있으리라고 예상된다. Fig. 4와 Fig. 5는 Fig. 3을 좀 더 자세히 분석하고자 10 포인트 압력측정 위치 중 상(P3), 중(P5), 하(P9)를 대상으로 선택한 것이다. Fig. 5를 보면 감압이 발생하는 지점(상부의 가스 밴트 지점)부터 하부로 갈수록 감압이 늦게 전파됨을 알 수 있었다. Fig. 6은 수포화율 100% 및 가스하

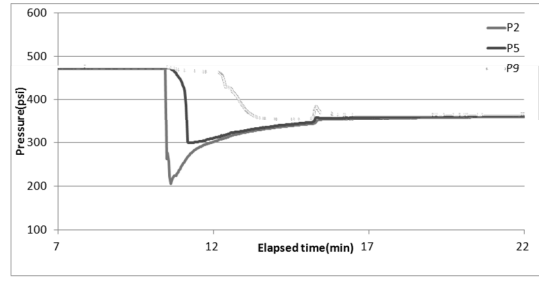


Fig. 5. The pressure behavior according to depressurization (ΔP 30%; SGH = 39%; P3, P5, P9).

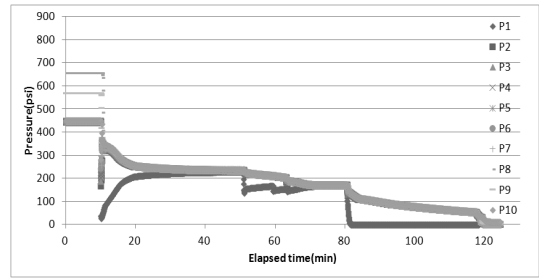


Fig. 6. The pressure behavior according to depressurization (ΔP 30%, SGH = 17%).

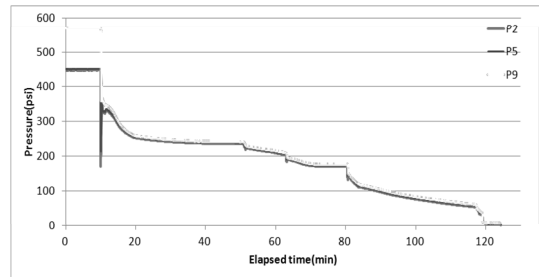


Fig. 7. The pressure behavior according to depressurization (ΔP 30%; SGH = 17%; P3, P5, P9).

이드레이트 포화율 약 17%에서 실험을 한 결과로써 상부에서 하부까지 압력센서 10 포인트의 압력 변화 거동을 나타내었다. P8, P9의 압력을 제외한 나머지는 약 450 psi에서 안정화되었고 이후 1차 감압과 30% 감압률로 2차 감압 및 100% 감압을 수행하였다.

Fig. 7 및 Fig. 8경우도 Fig. 6을 좀 더 자세히 분석하고자, 10포인트 압력 포인트 위치 중 상(P3), 중

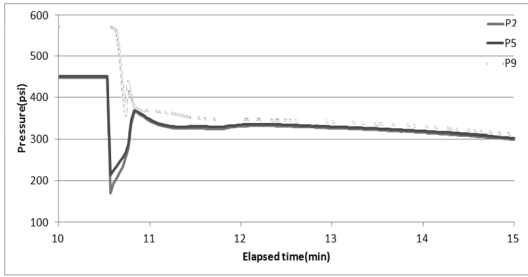


Fig. 8. The pressure behavior according to depressurization(ΔP 30%; SGH = 17%; P3, P5, P9).

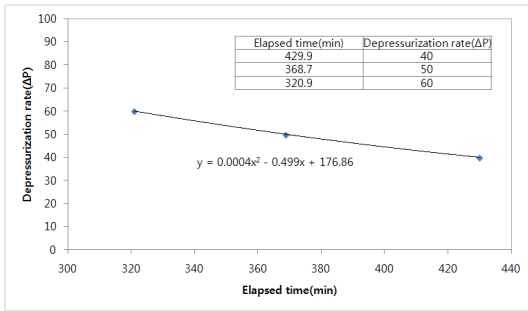


Fig. 9. The correlation between depressurization rate (ΔP %) and elapsed time(min).

(P5), 하(P9)를 대상으로 선택한 것이다. Fig. 5와 Fig. 8을 비교해 보면 그림에서 보는 바와 같이 가스 하이드레이트 포화율이 39% 저류층에서의 감압전과 시간이 포화율이 17% 저류층에서의 감압전과 시간보다 더디게 진행됨을 알 수 있었는데 이는 가스하이드레이트 포화율이 높을수록 해리를 하는데 많은 시간이 소요되는 것으로 판단된다.

이와 같이 가스하이드레이트 저류층 감압시 감압이 이루어지는 지점에서부터 가스하이드레이트 저류층 하부까지 해리하는데 걸리는 시간과 포화율이 서로 상관관계가 있음을 보여주고 있다.

Fig. 9는 가스하이드레이트 저류층으로부터 메탄 가스를 회수하기 위해선 감압률과 해리시간과의 상관관계를 분석할 필요성이 있어서 이에 대한 연구를 수행한 결과이다. 감압율이 클수록 해리시간이 줄어드는 것으로 나타났으며 이러한 관계를 이용하여 감압률과 해리시간과의 상관관계식을 다음과 같이 도출할 수 있었다. 식(2)는 감압률 40%, 50%, 60%에서 해리시간을 토대로 실험한 결과를 통하여 도출한

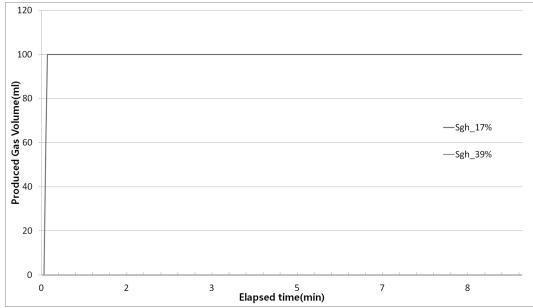


Fig. 10. The recovery rate of methane according to 1st depressurization.

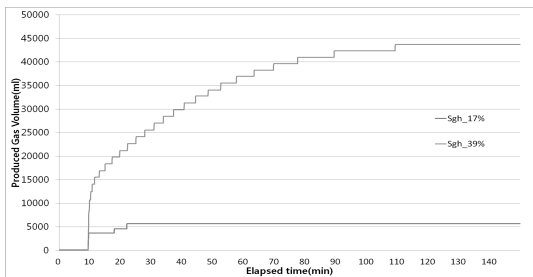


Fig. 11. The recovery rate of methane according to 2nd depressurization.

식이다.

$$Y = 0.0004X^2 - 0.499X + 176.86 \quad (2)$$

Fig. 10 및 Fig. 11은 가스하이드레이트 저류층의 포화율에 따라서 해리시 가스생산량이 어떻게 달라지는지 특성을 분석하기 위한 실험 결과를 나타낸 것으로서 Fig. 10은 1차 감압시 생산된 메탄가스량을 비교한 것으로서 가스하이드레이트 포화율이 17%인 저류층의 경우 해리가 감압 시작과 동시에 빠른 시간에 해리가 완료됨을 보여주고 있으나 39%인 저류층의 경우 아직도 해리가 진행되고 있음을 보여 주고 있다.

Fig. 11은 1차 감압에 이어 2차 감압시 메탄가스의 생산량 특성을 나타낸 것으로서 1차 감압시와는 확연히 다른 현상을 보여주고 있다. 가스하이드레이트 포화율 17%의 경우는 1차 감압시와 같이 빠른 시간에 해리가 완료되었지만 가스하이드레이트 포화율 39%의 경우는 해리시간이 경과될수록 더 많은 가스가 생산됨을 나타내고 있다. 이 두 결과를 분석

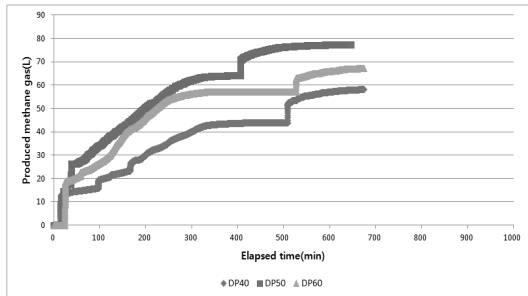


Fig. 12. The production rate of methane according to depressurization rate(ΔP %).

한 결과 가스하이드레이트 포화율이 클수록 해리시간이 오래 걸린다는 것을 보여주고 있다. 이는 보다 많은 양의 메탄가스가 물 분자에 포획되어 가스하이드레이트가 형성된 만큼 해리시 빠져나오는데 더 많은 시간이 소요되는 것으로 판단된다.

Fig. 12는 가스하이드레이트 저류층으로부터 메탄회수시 감압률을 크게 할수록 메탄가스 생산량이 좋아지는지 분석하기 위한 실험으로 써, 그림에서 보는 바와 같이 감압률이 40%에서 50%로 올라갈수록 메탄 생산량이 좋아졌으나 감압률이 60%로 증가할 때는 오히려 메탄생산량이 감소됨을 알 수 있었다. 이것은 60% 감압률의 경우 가스하이드레이트 해리를 촉진하기보다는 저해하여 가스하이드레이트 재형성을 유발시키고 가스가 빠져 나오는 통로를 좁게 형성함으로써 즉, 투수율을 떨어뜨리므로써 메탄가스 생산량을 나쁘게 만든 것으로 판단된다. 이러한 실험 결과는 매우 중요한 의미를 내포하는 것으로써 가스하이드레이트가 부존되어 있는 실제현장에서 메탄가스 회수시 감압률을 어떻게 적용할 것인가에 대한 단초를 제공하리라고 판단된다.

IV. 결론

본 연구에서는 가스하이드레이트 포화율과 감압률에 따라서 해리시간과 메탄가스 생산량에 어떠한 상관관계 있는지를 분석해 보았고 이에 대한 결과를 다음과 같이 요약할 수 있었다.

(1) 감압률이 클수록 상부층과 하부층과의 감압전달 속도 차이가 크게 나타났으며 이는 감압이 클수록 감압이 이루어지는 입구에서 압력전과가 훨씬 빨리 이루어 졌으나 하부에서는 그 만큼의 영향을 받

지 않았기 때문인 것으로 판단된다.

(2) 가스하이드레이트 포화율이 클수록, 저류층의 압력변동이 크다는 것을 알 수 있었는데 이는 해리시 가스하이드레이트 포화율이 높은 저류층 경우 포화율이 작은 저류층보다 많은 양의 메탄가스가 생산되었고 이 생산된 메탄가스가 저류층의 압력을 상승시키는 효과를 가져 온 것으로 추정된다.

(3) 가스하이드레이트 저류층의 포화율이 각각 17%와 39%로 2.3배 정도였지만 메탄가스의 생산량은 7.7배 정도로 차이를 보였다. 이는 높은 포화율을 가진 가스하이드레이트 저류층일수록 훨씬 높은 메탄가스를 회수 할 수 있음을 보여주고 있다.

(4) 비슷한 가스하이드레이트 포화율의 저류층에서 감압률(40%, 50%, 60%)에 따라 메탄가스 생산량이 어떻게 다른지 실험한 결과 감압률이 클수록 메탄가스 생산량이 증가(50% 감압률이 40% 감압률에 비하여 46.2% 향상을 보임)함을 보여 주었으나 60%의 감압률에서는 오히려 메탄가스 생산량이 떨어지는 것으로 나타났다. 이는 감압률을 너무 크게하면 가스하이드레이트가 재형성되는 현상이 발생하여 메탄가스 생산성을 감소시키는 것으로 판단된다.

(5) 감압률과 해리시간과의 상관관계를 도출하기 위하여 비슷한 가스하이드레이트 포화율 및 감압률 40%, 50%, 60%에서 실험을 수행한 결과 해리가 완료된 시간을 기준으로 다음과 같은 상관관계식을 도출할 수 있었다.

$$Y = 0.0004X^2 - 0.499X + 176.86$$

감사의 글

본 연구는 한국지질자원연구원의 연구비 지원으로 수행되었으며 지원에 감사를 드립니다.

REFERENCES

- [1] A Study on the Field Application for Gas Hydrate Production(II), KOGAS, (2013, 2014)
- [2] 第24, 26回 메탄하이드레이트開發實施 檢討會, (2013)
- [3] Studies on Gas Hydrate Development & Production Technology, KIGAM, (2013)
- [4] E.Dendy Sloan, Carolyn A.Koh, "Clathrate Hydrates of Natural Gases Third Edition", CRC Press, (2008)