

해저 퇴적토 내 유기성 메탄 회수를 위한 가스하이드레이트 치환기법 연구

신동현^a, 박대원^{b†}

A Study on Gas Hydrate Replacement Method for Organic Methane Recovery in Ocean Sediment

Dong Hyung Shin^a, Dae Won Park^{b†}

(Received: Oct. 8, 2018 / Revised: Oct. 27, 2018 / Accepted: Oct. 28, 2018)

ABSTRACT: In this study, the effect of physico-chemical factors (e.g., pressure, electrolyte, and organic matter) in the gas hydrate deposit on CH₄-CO₂ replacement process was investigated experimentally. The higher initial pressure during gas injection led the higher reaction rate at the first time, but finally it did not. Electrolytes and organic matter have some effects on reforming process after dissociation of gas hydrate. It is expected that further research using real marine sediments with actual gas hydrate will enable the development of technologies applicable to the characteristics of domestic seabed geology. Ultimately, it is expected that it will be possible to recover and utilize methane as an organic resource through application of domestic gas hydrate deposit in the Ulleung Basin, East Sea.

Keywords: Gas hydrate, Replacement, Carbon dioxide, Organic methane, Ocean environment

초 록: 본 연구에서는 압력, 전해질, 유기물 등 가스하이드레이트 부존 지역의 물리화학적 인자가 치환반응에 미치는 영향을 실험적으로 규명하였다. 가스 주입 시 초기 압력이 높을수록 초반 반응속도는 향상되었으나 시간이 지남에 따라 치환효율이 일정한 값으로 수렴하였다. 전해질과 유기물 등의 경우 가스하이드레이트 해리 후 재생성 과정에서 일부 영향을 미치는 것으로 밝혀졌다. 향후 실제 유기성 메탄 하이드레이트가 부존된 퇴적토를 활용한 추가 연구를 통해 국내 해저 지질특성에 적용 가능한 기술 개발이 가능할 것으로 기대된다. 궁극적으로 향후 동해 울릉 분지의 가스하이드레이트 매장 지역 현장 적용을 통해서 유기성 자원인 메탄을 회수하고 활용할 수 있을 것으로 예상된다.

주제어: 가스하이드레이트, 치환, 이산화탄소, 유기성 메탄, 해저 환경

1. 서 론

가스하이드레이트란 물 분자들이 수소결합을 통해 형성하는 3차원의 격자구조에 이산화탄소, 메탄,

아산화질소 등 분자량이 작은 객체 분자들이 화학적 결합 없이 물리적으로 포획되어 있는 얼음과 유사한 고체상 결정 화합물을 의미한다^{1,2)}. 이러한 가스하이드레이트는 해저환경과 같이 저온·고압 조

^a 서울과학기술대학교 에너지환경공학과 박사과정 (Ph.D Student, Department of Energy and Environmental Engineering, Seoul National University of Science and Technology)

^b 서울과학기술대학교 에너지환경공학과 교수 (Professor, Department of Energy and Environmental Engineering, Seoul National University of Science and Technology)

† Corresponding author(e-mail: daewon@seoultech.ac.kr)

건하에서 생성되며, 상평형 조건(메탄하이드레이트 상평형 조건, 온도: 4~13°C, 압력: 4~10 MPa)이 만족 되면 해리되지 않고 존재할 수 있다.

가스하이드레이트 중에서 포획된 가스의 95% 이상이 메탄으로 구성된 메탄 하이드레이트는 미래의 청정 에너지원으로 주목받고 있다. 국내의 경우 유기탄소 함량이 3.5% 정도로 매우 높고 저온·고압 상태로 가스하이드레이트 생성이 유리한 동해 울릉 분지에 LNG 환산량으로 약 8~10억톤에 해당하는 메탄 하이드레이트가 부존되어 있는 것으로 추정된다^{3,4)}. 이는 국내 천연가스 소비 30년분에 해당하는 양으로 252조원의 수입대체 효과와 동일한 규모이다.

저분자량 가스에 의해 형성되는 하이드레이트 결정구조는 동공들의 종류에 따라 다양하게 존재하는데 일반적으로 s-I, s-II, s-H의 3가지 형태로 구분된다. 물 분자들이 형성하는 동공 내에는 1개의 가스 분자들이 포획될 수 있으며, 모든 구조에 공통적으로 존재하는 5¹²(5각형 12개로 이루어짐) 동공에 작은 가스분자가 포획되고, 이보다 큰 동공에는 보다 큰 분자가 포획된다. 메탄 하이드레이트의 경우 s-I 구조에 해당하며, 메탄 대신 이산화탄소가 포함된 이산화탄소 하이드레이트도 동일한 구조를 갖는 것으로 알려져 있다⁵⁾.

이러한 구조적 특성으로 인해 메탄 하이드레이트에 이산화탄소를 주입하여 메탄을 회수하고 이산화탄소 하이드레이트를 생성하는 것이 가능하다. 이러한 가스하이드레이트 치환 기술은 기존의 가스 회수기술인 감압법(Depressurization)^①, 열처리법(thermal injection)^②, 억제제 주입법(inhibitor injection)^③ 등에 비해 경제성이 높고 지반 침하 및 환경오염 방지 측면에서 효과가 높은 것으로 알려져 있으며, 최근 온실가스 저감과 청정에너지원 확보 측면에서 세계적인 주목을 받고 있다.

독일은 2014년까지 SUGAR(Submarine Gas hydrate

Reservoirs) 프로젝트 진행을 통해 가스하이드레이트 매장 지층을 대상으로 이산화탄소를 저장하고 메탄을 생산하기 위해 가스하이드레이트 개발, 분석, 운송과 관련된 종합적 연구를 추진하였다. 미국, 노르웨이, 일본은 2012년 3자간 국제 공동 프로그램을 통해 알래스카 ANS(Alaska North Slope)에서 최초의 이산화탄소-메탄 치환 현장시험을 진행하였다. 이를 통해 지층의 변형 없이 이산화탄소를 주입하고 메탄을 회수하는데 성공하였으며, 계속적으로 현장에서 수집한 자료의 품질관리, 보정을 통한 해석 작업을 진행 중이다⁶⁻⁸⁾.

우리나라도 역시 산업부를 중심으로 2005년부터 가스 하이드레이트 개발사업을 추진하고 있으나, 현장적용과 상용화를 위해서는 추가적인 연구가 필요한 상황이다. 특히 가스하이드레이트가 존재하는 해저 환경의 물리화학적 인자는 하이드레이트의 생성 및 상평형에 영향을 미치기 때문에 상기 조건을 고려한 연구가 필수적으로 수반되어야 한다. 따라서 본 연구에서는 압력, 전해질, 유기물 등 가스하이드레이트 부존 해저 환경의 물리화학적 인자가 치환기작에 미치는 영향을 규명하고 유기성 자원인 메탄의 회수율을 평가하고자 한다.

2. 실험방법

2.1. 고압셀 반응조

메탄 하이드레이트 생성(내경 60 mm, 높이 85 mm, 두께 15 mm) 및 치환용(내경 25 mm, 높이 40 mm, 두께 8 mm) 반응조는 실린더 형태의 반응조로써 부식에 강하고 내구성이 높은 SS316으로 제작하였다. 덮개는 가스 등의 유체를 주입하거나 센서를 장치할 수 있는 주입구가 뚫려 있어 시료의 삽입 또는 배출에 용이하게 설계하였다. 내부에 잔존하는 공기를 빼내

-
- ① 감압법: 천연가스 하이드레이트 층과 하위의 퇴적층 사이에 공극 또는 단열(fracture)이 존재할 때, 공극 또는 단열의 내압을 감소시켜 하이드레이트 해리를 촉진시켜 가스를 생산하는 방법
 ② 열처리법: 증기 또는 열수를 주입해서 천연가스 하이드레이트 저류층의 온도를 올려 하이드레이트를 해리시켜 가스를 생산하는 방법
 ③ 억제제주입법: 메탄을 등 하이드레이트 생성 억제제 주입을 통해 천연가스 하이드레이트를 해리시켜 가스를 생산하는 방법

기 위한 T형 밸브 및 압력 손실을 방지하기 위한 밸브들을 이중으로 연결하였다.

2.2. 메탄 하이드레이트 생성

치환 실험에 사용하는 메탄 하이드레이트는 얼음 입자에 메탄 가스를 주입하는 방법을 이용하여 생성하였다. 미리 냉동고에 얼려둔 액체 시료 50 g을 막자로 곱게 빻아 체로 친 후 미세한 얼음 입자만을 취하였다. 이를 메탄 하이드레이트 생성용 반응조에 옮겨 담은 후 덮개를 덮고 3~5회 메탄가스 주입과 배출을 반복하여 내부 공기를 제거해 준 후 4.0 MPa로 가압하고 저온(-30°C) 냉동고에 5일 이상 보관하여 메탄 하이드레이트를 생성하였다. 실험에 사용되는 모든 기구는 액체질소로 충분히 냉각 후 사용하여 메탄 하이드레이트의 해리를 최소화하였다.

2.3. 메탄-이산화탄소 치환

상기의 메탄 하이드레이트 생성 실험을 통해 만든 시료를 3 g씩 치환용 반응조에 옮겨 담은 후 덮개를 닫고 0.3°C 항온조에 반응조를 위치시킨 후 목표하는 치환 압력(3.5, 4.0 MPa)으로 이산화탄소를 주입하였다(Fig. 1). 이후 15분 동안 일정한 시간 간격으로 내부 기체를 진공기로 제거 후 밸브를 차단함으로써 치환반응을 종료시켰다. 전해질의 영향을 확인하기 위해 3.5% 농도의 KCl, CaCl₂, NaCl, MgCl₂ 수용액을 사용하였다. 유기물의 영향을 파악하기 위해서는 100 ppm 농도의 glucose, glycine, humic acid 현탁액을 사용하였다.

가스하이드레이트 치환을 확인하기 위해 순수한

물로 만들어진 메탄+이산화탄소 혼합 하이드레이트 시료를 시간별로 채취한 뒤 77K에서 미세분말로 분쇄하였다. 분말화된 샘플을 직경 1 cm, 높이 0.5 cm의 디스크로 펠렛화 하였다. 펠렛화 된 시료를 514.5 nm의 파장과 35 mW의 레이저 출력으로 방출되는 레이저가 장착된 라만 분광기(ARAMIS, Horiba Jobin Yvon)를 사용하여 분석하였다. 라만 스펙트럼은 가스 하이드레이트 샘플의 해리를 방지하기 위해 100K 및 대기압에서 얻어졌다.

2.4. 메탄 회수효율 분석

하이드레이트 치환 반응 종료 후의 반응조를 25°C 항온조로 옮겨 내부에 남아있는 가스하이드레이트를 완전히 해리시켰다. 해리를 통해 방출되는 기체를 포집한 후 가스 실린지로 100 μL 채취하여 열전도도 검출기를 부착한 가스크로마토그래피(GC-TCD, HP M600D)에 주입하였다. 일정한 시간 간격으로 이산화탄소와 메탄의 농도 변화를 관찰하여 메탄 회수 효율을 정량적으로 계산하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 메탄-이산화탄소 치환반응 규명

메탄 하이드레이트에 이산화탄소를 주입할 시 실질적인 치환반응이 일어나는 지 규명하기 위해 3.5 MPa에서 10, 20, 30초 간격으로 이산화탄소로 치환한 순수 메탄 하이드레이트를 저온 라만 분광기로 분석하였다(Fig. 2). 이산화탄소를 나타내는 2330~2335 cm⁻¹

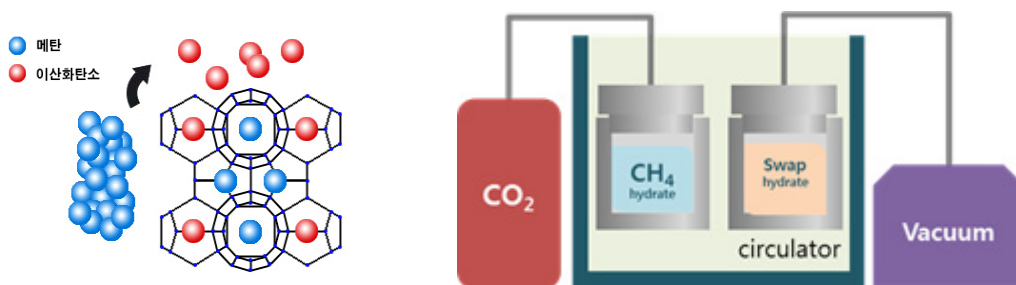


Fig. 1. Scheme of CH₄-CO₂ hydrate replacement.

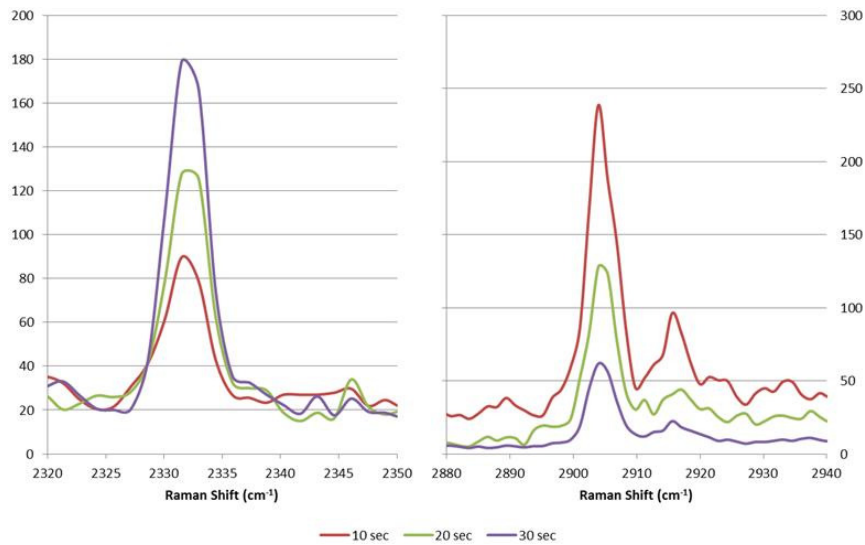


Fig. 2. Raman spectra for CH₄-CO₂ hydrate replacement.

영역에서는 시간이 지남에 따라 피크의 세기가 점진적으로 상승하는 것을 확인할 수 있다(좌측). 반면 메탄을 나타내는 2900~2910 cm⁻¹ 영역에서는 시간이 지남에 따라 피크의 세기가 계속적으로 감소하는 것으로 나타났다(우측). 이는 열역학적으로 메탄-이산화탄소 치환 반응이 자발적으로 발생할 수 있으며, 동일한 구조의 하이드레이트(s-I) 공동 내에 포함된 메탄 분자가 이산화탄소 분자로 전환되면서 메탄이 배출되고, 이산화탄소가 포집되는 것을 증명한다^{9,10}.

3.2. 압력에 따른 치환반응 비교

실험결과 순수한 증류수로 만든 메탄 하이드레이트를 0.3°C 항온조에서 3.5 MPa 및 4.0 MPa 압력의 이산화탄소를 충분히 공급할 경우, 10분 이내의 시간에 메탄 회수율이 최대치에 다다른 후 더 이상 치환 반응이 일어나지 않는 것으로 나타났다. 이는 메탄 하이드레이트의 구조적 특성에 기인한 것으로 판단된다. 즉, s-I 구조의 작은 동공(5^{12})에 자리 잡고 있는 메탄을 상대적으로 분자가 큰 이산화탄소가 치환하지 못하기 때문에 메탄의 100% 회수는 불가능한 것으로 사료된다. 상대적으로 분자 크기가 작은 질소(N₂)를 이산화탄소 기체와 혼합하여 메탄 하이드레이트에 주입한다면 보다 많은 양의 메탄을 회수할 수 있을 것으로 기대된다⁹⁻¹¹.

압력을 3.5 MPa에서 4.0 MPa로 상승시킨 경우 반

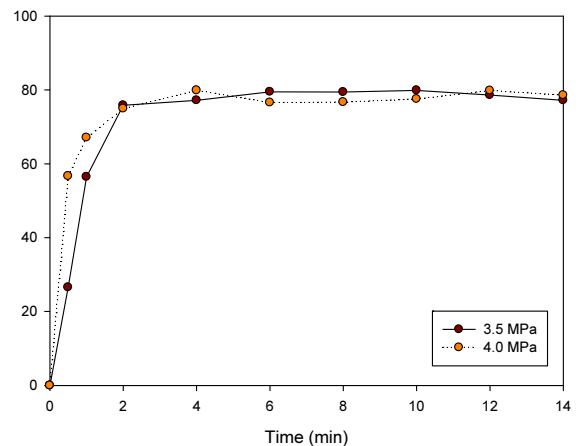


Fig. 3. Recovery ratio of methane at different pressure (0.3°C).

응시간 30초 이내에 압력 증가에 따른 메탄 회수율이 2.14배 높은 것을 확인할 수 있었다(Fig. 3). 하지만 시간이 흐름에 따라 압력 증가에 따른 뚜렷한 변화가 나타나지 않았으며, 반응시간 4분 이후부터는 77~78% 범위에서 근사한 값으로 수렴하였다. 따라서 현장 적용 시 적정 압력 선정과 주입시간 단축을 통해 위험요소를 완화함과 동시에 최대량의 유기성 메탄을 회수하는 것이 중요할 것으로 판단된다. 또한 일반적으로 s-I 하이드레이트의 이론적 최대 치환율(75%) 및 기존실험결과(50-68%) 보다 높은 값이 도출되었다. 이는 하이드레이트 해리 후 재성성, 하

이드레이트 외부 구조에의 기체 흡착, 고압에 따른 기체의 압축 및 고화 등의 영향으로 인해 나타난 것으로 판단된다.

3.3. 전해질 및 유기물에 따른 치환반응 비교

가스하이드레이트가 존재하는 해저환경에는 다양한 전해질과 유기물질이 존재한다. 일반적으로 전해질과 유기물질은 주변의 물과 친수결합을 통해 수화되는 과정을 거치기 때문에 가스하이드레이트 생성 속도 및 상평형에 영향을 미치는 것으로 알려져 있다^{12,13)}. 이러한 해저환경 인자들이 메탄 회수율에 미치는 영향을 파악하기 위해 전해질(KCl, CaCl₂, NaCl, MgCl₂)과 유기물(glucose, glycine, humic acid)가 존재하는 환경에서 치환실험을 진행하였다(Table 1).

실험결과 초기 1~4분 동안은 전해질 및 유기물에 의해 메탄 회수 시간에 영향을 받으나 점점 격차가 감소하는 것을 확인하였다. 또한 전해질과 유기물 중 glucose가 있는 조건에서는 메탄 회수율이 상대적으로 향상되는 것을 확인하였다. 이는 메탄-이산화탄소 치환과정에서 하이드레이트 동공을 구성하는 물 분자 간의 수소 결합이 일부 해리되고 상기 인자들이 물과 결합을 형성하여 구조를 일부 변형시키기 때문에 나타나는 현상으로 판단된다. 즉, 치환과정에서 메탄 하이드레이트 구조가 일부 해리되고 이산화탄소 하이드레이트로 재생성 되는 과정에서 전해질과 유기물이 하이드레이트 생성 속도를 저해하는 것으로 이해할 수 있다. 이산화탄소는 메탄 분자보다 크기가 상대적으로 크기 때문에 작은

동공에 위치한 메탄을 치환하는데 제약이 있으나 일시적인 구조 변경을 통해 동공 크기가 변화되고 이를 통해 치환이 가능해질 수 있다. 하지만 실제 해저 환경에서는 가스 하이드레이트가 해저 퇴적토 내부에서 생성되기 때문에 보다 구체적인 연구 결과를 획득하기 위해서는 향후 토양광물이 포함된 시료를 이용하여 추가적인 실험이 수행되어야 할 것으로 사료된다.

4. 결론

장기적으로 석유나 천연가스를 대체할 수 있는 미래청정 에너지 자원인 가스하이드레이트를 개발하기 위한 방법으로 메탄-이산화탄소 하이드레이트 치환 기법이 주목받고 있다. 이는 가스하이드레이트 내부의 메탄을 이산화탄소 및 질소 등 가스로 치환하는 방법으로 종래의 가스 회수법보다 높은 수율을 얻을 수 있을 뿐만 아니라 지구온난화 문제 해결에도 기여할 수 있고, 지층의 안정화 및 환경영향 측면에서도 유리하다. 해저 가스하이드레이트 부존 지역에 대용량의 이산화탄소를 저장할 수 있는 해양 CCS(Carbon Capture and Storage)와 연관된 세부 요소기술(이산화탄소 포집, 수송 등)과 연계한 연구 개발을 통해 장기 시험생산 기반 확보에 주력하고 경제성 향상 및 환경영향 평가 등을 고려한다면 가까운 미래에 유기성 자원인 메탄의 상업적 생산기법 도출이 가능해질 것으로 전망한다.

Table 1. Recovery Ratio of Methane with Electrolytes and Organic Matter (3.5 MPa, 0.3°C)

Time (min)		Recovery ratio (%)								
		0.5	1	2	4	6	8	10	12	14
Pure water		26.55	56.47	75.82	77.22	79.49	79.44	79.90	78.59	77.22
Electrolyte	KCl	29.53	58.14	74.86	79.59	78.81	79.56	77.89	77.03	80.10
	CaCl ₂	28.99	56.44	74.00	79.00	78.69	78.52	80.06	80.41	79.58
	NaCl	30.85	54.14	76.24	79.88	79.18	80.24	80.00	75.89	78.99
	MgCl ₂	30.11	54.39	74.58	81.10	78.66	80.94	79.40	75.54	79.27
Organic matter	Glucose	26.00	46.10	70.14	72.99	78.65	84.68	89.47	78.99	79.14
	Glycine	27.27	45.87	69.49	74.01	78.15	82.57	88.79	77.49	76.48
	Humic acid	27.57	45.25	72.38	73.70	78.97	81.92	86.23	81.14	76.03

References

1. Sloan, E.D. "Fundamental principles and applications of natural gas hydrates", *Nature*, 426, pp. 353~363. (2003).
2. Sloan, E.D., Koh, C.A., *Clathrate Hydrates of Natural Gases*, CRC Press, Taylor and Francis Group, Boca Raton, FL. (2008).
3. Lamorena, R.B., Kyung, D., Lee, W., "Effect of organic matters on CO₂ hydrate formation in Ulleung Basin sediment suspensions", *Environmental Science and Technology*, 45, pp. 6196~6203. (2011).
4. House, K.Z., Schrag, D.P., Harvey, C.F., Lackner, K.S., "Permanent carbon dioxide storage in deep-sea sediments", *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 103, pp. 12291~12295. (2006).
5. Park, Y., Kim, D.Y., Lee, J.W., Huh, D.G., Park, K.P., Lee, J., Lee, H. "Sequestering carbon dioxide into complex structures of naturally occurring gas hydrates", *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 103, pp. 12690~12694. (2006).
6. Lee, D., Lee, J., Lee, M., Lee, J., "Experimental study on injection rate effects during gas hydrate production using flue gas swapping method", *The Korean Society for New and Renewable Energy*, 10, pp. 196~199. (2008).
7. An, S., Park, S., Shin, S., Kim, B., Lee, J., "The status of the development of production technology of the gas hydrate", *The Korean Society for New and Renewable Energy*, 10, pp. 216~219. (2008).
8. Seo, Y., Kang, S., Lee, J., Cha, M., Lee, H., "Study of producing natural gas from gas hydrate with industrial flue gas", *The Korean Society for New and Renewable Energy*, 10, pp. 188~191. (2008).
9. Shin, K., Park, Y., Cha, M., Park, K., Huh, D., Lee, J., Kim, S., Lee, H., "Swapping phenomena occurring in deep-sea gas hydrates", *Energy and Fuels*, 22, pp. 3160~3163. (2008).
10. Lim, J., Lee, J., Park, S., Eom, K., Won, Y., "Raman spectroscopy and molecular modeling study on the CH₄ and SF₆ mixture gas hydrate growth behavior", *Clean Technology*, 19, pp. 476~480. (2013).
11. Moudrakovski, I., Ripmeester, J.A., Seo, Y., Kang, S., Lee, J., "¹³C NMR study on kinetics of methane hydrate replacement with carbon dioxide and nitrogen gas mixture", *The Korean Society for New and Renewable Energy*, 5, pp. 591~594. (2008).
12. Kyung, D., Lee, K., Kim, H., Lee, W., "Effect of marine environmental factors on the phase equilibrium of CO₂ hydrate", *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 20, pp. 285~292. (2013).
13. Kyung, D., Park, T., Lim, H., Kim, H., Lee, W., "Effect of electrolytes and soil minerals on nitrous oxide(N₂O) hydrate formation kinetics", *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 45, pp. 34~42. (2016).