

## 신에너지원으로서 가스 하이드레이트

류 병재, 정 태진, 선우 돈

한국자원연구소, 대전광역시 유성구 가정동 30

### 1. 서언

화학명으로 클라스레이트 하이드레이트 (clathrate hydrate)로 불리기도 하는 가스 하이드레이트는 물과 가스분자가 결합하여 고체상 (solid phase)으로 형성되어 있는 결합체를 뜻한다. 가스 하이드레이트에 대한 연구는 1810년 Sir Humphrey Davy가 클로린 (chlorine) 하이드레이트를 최초로 발견한 후 메탄, 에탄 및 프로판 하이드레이트의 존재가 1888년 프랑스의 Villard에 의해 처음으로 밝혀졌으며, 이후 꾸준히 연구가 되어 현재는 약 100개 이상의 분자가 하이드레이트를 형성한다는 사실이 밝혀졌다 (Sloan, 1990).

1930년대 시베리아에 건설된 천연가스 파이프라인이 막히는 사고가 자주 일어났으며, 그 원인이 파이프라인 내에서 물과 천연가스가 결합하여 형성된 하이드레이트에 의한 것이라는 사실이 1934년 Hammerschmidt의 연구에 의해 밝혀졌다. 이 연구 후 많은 학자들에 의해 하이드레이트의 억제에 대한 연구가 수행되었다. 최근에는 육상 및 해저 퇴적층 중에 메탄 하이드레이트가 부존 되어 있으며, 매장량도 막대한 것으로 알려졌다. 선진국에서는 미래의 대체 에너지원으로 메탄 하이드레이트를 활용하기 위한 연구가 활발히 수행되고 있다. 그밖에 가스 하이드레이트로 인해 환경 오염과 파괴 문제를 해결하기 위한 연구도 활발히 수행되고 있다.

### 2. 가스 하이드레이트 결정 구조

#### 2-1. 가스 하이드레이트의 결정 공동

가스 하이드레이트의 결정구조는 수소 결합으로 이루어진 물분자 (hydrogen-bonded water molecule)에 의해 형성된 다면체 (polyhedra)의 공동구조 (cavity)로 구성되어

있다. 공동은 Jeffrey (1984)에 의해 제안된 명명법에 의해  $n^m$  로 표기되는데, 예를 들면  $5^{12}6^2$ 는 12개의 5각형의 면 (pentagonal face)과 2개의 6각형의 면 (hexagonal face)으로 구성된 14면체의 공동을 의미한다. 현재까지 알려진 cavity의 유형은  $5^{12}$ ,  $5^{12}6^2$ ,  $5^{12}6^4$ ,  $5^{12}6^8$ ,  $4^35^66^3$  이다.

## 2-2. 가스 하이드레이트의 결정 구조

가스 하이드레이트의 결정구조에는 구조-I, 구조-II 및 구조-H가 있다. 구조-I은 3차원적으로 정점 결합 (vertex linking)을 하는 반면, 구조-II는 12면체가 면을 공유함 (face sharing)으로써 3차원적을 형성한다. 물분자의 배열상태 차이에 의해 물분자 내의 공극의 크기가 달라지며, 또한 이에 포획되는 가스의 종류 및 양 또한 달라진다. 격자 (lattice) 내 단위포 (unit cell) 축의 길이가 12.0Å인 구조-I에는 일반적으로 가스 분자의 직경이 5.2Å 미만인 메탄, 에탄, 질소, 황화수소, 이산화탄소 등이 포획된다. 반면에 프로판, 옥탄 등은 격자 내 단위포의 크기가 17.3Å 인 구조-II를 가지는 하이드레이트를 쉽게 형성한다.

1987년까지 n-butane 보다 큰 분자들은 하이드레이트를 형성하지 못하는 것으로, isopentane 혹은 methylcyclopentane 등의 하이드레이트는 구조-II에 속하는 것으로 알려져 왔다. 그러나 1987년 methylcyclopentane, neohexane, methylcyclohexane 및 adamantane와 같이 큰 guest를 가지는 분자들이 H-구조를 형성한다는 것이 밝혀졌다 (Ripmeester *et al.*, 1987).

## 2-3. 메탄 하이드레이트의 일반적 특성

메탄 하이드레이트는 포획된 가스의 95% 이상이 탄화수소 화합물 중 가장 단순한 물질인 메탄으로 구성되어 있는 가장 일반적인 가스 하이드레이트이다. 순수한 메탄 하이드레이트는 물분자 46개에 8개의 메탄분자가 포획되어 있으며, 분자식은  $\text{CH}_4 \cdot 5.75 \text{H}_2\text{O}$ 로 표시된다.

메탄 하이드레이트는 온도와 압력의 변화에 매우 민감하다는 것이 큰 특징이다. 즉, 안정하게 존재할 수 있는 온도, 압력 조건에서 벗어나면 쉽게 분해된다. 따라서 메탄

하이드레이트가 부존된 지층에 대한 지질 온도계 및 압력계로 사용될 수 있다. 그밖에 메탄 하이드레이트의 특징은 일정한 조건 (고압, 저온) 하에서 가스를 고체상태로 저류할 수 있다는 것이다. 메탄 하이드레이트의 경우 이론적인 메탄가스 : 물의 용량비는 215 : 1 이다 (Okuda, 1996). 즉, 0°C 1기압 상태에서 1l의 물에 215l의 메탄가스가 함유되는 것을 의미한다. 가스 체적 1m<sup>3</sup>의 메탄 하이드레이트는 상온 상압에서 172m<sup>3</sup>의 메탄가스와 0.8m<sup>3</sup>의 물로 분해된다. 따라서 메탄 하이드레이트는 메탄가스를 고체상태로 저장한 창고라 할 수 있다.

### 3. 메탄 하이드레이트의 기원과 분포

#### 3-1. 메탄 하이드레이트의 기원과 산상

메탄 하이드레이트의 생성을 위해서는 대량의 메탄이 필요하다. 메탄은 탄화수소 화합물 중 가장 단순한 물질로 가장 흔하게 존재하는 물질이다. 메탄을 형성하는 기본적인 원소인 유기 탄소의 경우 메탄 하이드레이트의 상태로 가장 많이 존재한다.

메탄 하이드레이트 내의 메탄은 생물분해 기원하는 것과 열분해 기원하는 것이 있다. 전자는 미생물에 의한 유기물의 분해로 생성되는 것이고, 후자는 생물의 유해가 지온, 압력의 증가에 따른 속성작용 (diagenesis) 과정에서 생성된 것이다. 재래형 천연가스의 생성 원인은 열분해에 의한 것이다.

영구 동토지역의 유전/가스전에서 발견된 메탄 하이드레이트 내의 메탄은 대부분 열분해 기원 ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$  탄소동위원소 비 : -41‰ ~ -49‰; 탄화수소 내의 메탄 함량 : >99%)인 것으로 알려져 왔다 (Kvenvolden, 1996). 해저에서 산출된 하이드레이트는 대부분 가스 성분의 99% 이상이 메탄으로 구성되어 있으며, 생물분해 기원이다.

메탄 하이드레이트의 산상은 일반적으로 분산상 (desseminated), 단괴상 (nodular), 층상 (layered) 및 괴상 (massive)으로 분류된다 (Malone, 1985). 이러한 산상은 퇴적물의 구조, 자생 (authigenic) 탄산염 광물의 형성, 퇴적물의 단열 (fracture) 등 많은 요인들에 의해 좌우된다. 심부에 재래형 천연가스 저류층이 분포하는 시베리아, 알래스카 및 캐나다의 영구 동토지대의 메탄 하이드레이트는 대부분 괴상이다. 알래스카 북부 사면 (slope)에 부존되어있는 메탄 하이드레이트는 기존의 재래형

천연가스가 온도 하강으로 인해 하이드레이트 안정 영역 내에서 상변화를 한 경우이다. 반면에 해저 메탄 하이드레이트는 대부분 분상상 또는 단괴상으로 존재한다. 개발을 위해서는 괴상의 메탄 하이드레이트가 이상적이다.

### 3-2. 메탄 하이드레이트의 분포

메탄 하이드레이트가 생성되기 위해서는 저온, 고압 환경은 물론 물과 메탄의 고농축이 동시에 요구된다. 메탄 하이드레이트가 분해되지 않고 지하에 안정한 상태로 부존 되기 위해서는 0°C에서 26기압, 10°C에서 76기압 이상의 압력이 필요하다. 다시 말하면, 해저 온도가 0°C일 경우에는 260m 이상의 수심이, 해저 온도가 10°C인 경우에는 760m 이상의 수심이 필요하다 (Matsumoto *et al.*, 1994; Hyndman, 1992).

또한 메탄 하이드레이트는 일반적으로 빠른 퇴적률 (30m/10<sup>6</sup>year ~ 300m/10<sup>6</sup>year after Kvenvolden, 1985a ; 5m/10<sup>6</sup>year ~ 1,000m/10<sup>6</sup>year after Finley and Krason, 1986a), 0.5% 이상의 TOC (총 유기탄소 함량 ; total organic carbon), 10ml/l 이상의 메탄 농축이 가능한 퇴적환경에서 형성된다 (Matsumoto *et al.*, 1994). 그 외에 혼합가스의 성분, 물의 염도 및 퇴적물 공극의 크기 등이 메탄 하이드레이트의 생성 조건에 영향을 준다. 예를 들면 메탄과 이산화탄소가 혼합된 경우에는 조금 낮은 압력에서 메탄 하이드레이트가 형성되고, 염류와 알코올이 포함되면 보다 저온인 조건에서 메탄 하이드레이트가 생성된다. 퇴적물의 공극이 작을 경우에도 보다 저온인 조건이 필요하게 된다. 따라서 메탄 하이드레이트는 상기와 같은 조건을 만족시키는 영구 동토지대와 수심이 깊은 대륙사면에 한정되어 분포되어 있다.

## 4. 메탄 하이드레이트의 중요성

### 4-1. 에너지원으로서 중요성

석유와 천연가스는 1994년 전세계 총 에너지 소비의 63%를 차지하는 가장 중요한 에너지 자원이다 (BP, 1995). 특히 석유자원의 경우 에너지원뿐만 아니라 석유화학제품 생산을 위한 기본 요소로 현대 산업발전의 주된 역할을 하고 있다. 아직 석유 및 천연가스를 대체할 만한 획기적인 신 에너지원의 출현이 미비한 관계로 이들이 차지하는 높

은 비중은 앞으로도 당분간은 지속될 것이다. 특히 천연가스의 경우 기후협약 등 각국의 환경보호 정책과 삶의 질 향상에 따른 수요 증가로 폭발적인 수요의 증가가 예측된다. 그러나 석유와 천연가스는 몇몇 지역에 편중되어 있으며, 확인 매장량은 석유의 경우 1조 90억 barrel, 천연가스의 경우 141조 m<sup>3</sup>이다 (BP, 1995). 이상과 같이 현재까지 확인된 매장량으로는 21세기 중반까지밖에는 사용될 수 없다. 이 때문에 막대한 양이 부존 되어 있는 청정 에너지원인 메탄 하이드레이트는 21세기에는 에너지원으로서의 가장 중요한 위치를 차지할 것이다.

전세계에 부존 되어 있는 메탄 하이드레이트의 원시 매장량은 기존 천연가스의 확인 매장량의 수십배 이상에 달하는 막대한 양이다 (Matsumoto, *et al.*, 1994). 미국의 알래스카와 캐롤라이나 (Calolina) 해역 등에 5,400조 내지 11,300조 m<sup>3</sup>에 달하는 메탄 하이드레이트가 부존 되어 있다고 보고되었다. 또한 일본 지질조사소는 일본 주변해역에 일본 국내에서 100년 이상 사용할 수 있는 메탄 하이드레이트가 매장되어 있다고 발표하였다 (일본 통상산업성, 1996; 대외 기사자료).

#### 4-2. 석유자원 탐사에 있어서 중요성

안정 영역 내에서 얼음과 같은 상태로 존재하는 메탄 하이드레이트는 매우 낮은 투수율을 갖는다. 이 때문에 메탄 하이드레이트층은 하부에 부존 되어 있는 석유 또는 천연가스의 방출을 억제하는 좋은 덮개 (seal) 역할을 한다. 현재의 개발 대상은 메탄 하이드레이트 바로 아래 저류 되어 있는 자유가스 (free gas)이다. 따라서 메탄 하이드레이트는 석유자원 탐사에 있어 좋은 목표물 (target)이 되기도 한다.

#### 4-3. 환경적인 측면에 있어서 중요성

연구에 의하면 대서양 대륙 연변부에서 약 5° 이하의 경사를 가진 해저사면은 안정적이어야 함에도 불구하고 해저 산사태의 흔적들이 발견되었다. 이러한 것들은 거의 메탄 하이드레이트대에 국한되어 나타난다. 탄성과 탐사자료 해석결과에 의하면 산사태 흔적이 나타나는 깊이보다 아래에 있는 퇴적물에서는 메탄 하이드레이트의 부존 가능성이 적은 것으로 규명되었다. 이는 대륙 연변부에서 메탄 하이드레이트와 산사태는 밀접한 관계를 가지고 있다는 것을 시사한다.

메탄 하이드레이트에 존재하는 메탄의 양은 대기권에 있는 메탄의 약 3,000배에 달하는 막대한 것이다. 어떠한 지질작용이 퇴적물 내에 존재하는 메탄 하이드레이트의 안정도에 가장 큰 영향을 미치는지 그리고 어떻게 메탄이 대기로 방출되는지는 아직 충분히 연구되지 않았다. 그러나 해수면 하강에 의한 압력의 변화가 산사태를 야기시키고 이로 인하여 이산화탄소가 방출되면 대기는 온실효과에 의해 따뜻해 질 것이며, 대기 온난화가 가증될 경우 심각한 기후의 불안정이 초래될지도 모른다.

## 5. 메탄 하이드레이트의 탐사 및 개발

### 5-1. 메탄 하이드레이트 탐사

메탄 하이드레이트 시료를 직접 획득할 수 없는 경우 메탄 하이드레이트 부존을 간접적으로 확인할 수 있는 방법에는 다음과 같은 것들이 있다. 첫 번째는 물리검층으로 영구 동토지역에서와 해저에서 모두 이용된다. 두 번째는 메탄 하이드레이트 탐사에 있어서 가장 효과적인 방법으로, 탄성과 탐사자료 상에서 BSR (bottom simulating reflector)를 찾아내는 것이다. 이밖에 해저면 측사 탐사 (side scan sonar survey), 다중 채널 음향 측심기 (multichannel echo sounder) 탐사, MT (magneto-telluric) 탐사와 고해상 해저면 자력·중력 탐사 (high resolution sea-floor magnetic and gravity measurement)가 메탄 하이드레이트 부존을 확인하는데 이용되고 있다 (Max and Lowrie, 1996).

### 5-2. 메탄 하이드레이트의 개발

현재까지 메탄 하이드레이트 저류층 만을 대상으로한 상업적인 메탄가스의 생산은 이루어지지 않고 있다. 메탄 하이드레이트의 모든 생산방법은 하이드레이트의 분해를 전제로 하고 있다. 메탄 하이드레이트 저류층에 관련된 데이터 즉, 층후 및 넓이 등에 기초하여 생산정을 배치하고, 생산 개시 이후에는 온도 상승, 압력 감하 등의 방법을 이용 하이드레이트의 분해를 야기시킨다. 메탄 하이드레이트 분해를 위해서는 압력을 낮추고 온도 및 염도를 증가시키는 것이 기본이다. 저류층 내의 가스를 분리하고 생산하는 일반적인 방법에는 증기 또는 열수의 주입, 저류층의 압력 감하, 염수의

주입방법과 메타놀 (methanol) 또는 글리콜 (glycol) 등의 용매를 주입하는 방법이 있다. 생산기간 내에 가스생산을 안정적으로 유지시키기 위해서는 하이드레이트의 분해속도, 分解流域擴大 및 회수방법 등의 검토가 필요하다.

### 5-3. 개발에 따른 문제점

극지에서 메탄 하이드레이트를 생산할 때 우선적으로 고려될 문제는 지반 침하이다. 또한 동토의 용해는 지표의 생산설비에 막대한 피해를 줄 위험성도 있다. 따라서 생산 이전에 시뮬레이션을 충분히 수행하여 지반침하에 대비 필요한 대책을 강구하여야 하며, 생산 중에도 환경 모델링을 지속적으로 실시하여 저류층과 동토층의 거동 변화를 상시 감시하는 것 또한 중요하다. 그밖에 동토지역을 용해시키지 않도록 하는 이수의 처리기술이 개발돼야 한다.

해양에서도 극지의 경우와 같이 지반침하가 문제가 된다. 그러나 염수의 압입에 의한 생산방식을 전제로 할 경우, 실제 메탄 하이드레이트층 하부에서의 지층압력이 수압에 가까운 것이기 때문에 대규모의 지반침하는 일어나지 않을 것으로 사료된다.

## 6. 결론

천연 탄화수소 가스 하이드레이트중 가스 성분의 95% 이상이 메탄으로 구성되어 있으며 메탄이 포획된 메탄 하이드레이트가 지하에 부존 되기 위해서는 저온 고압의 환경이 필요하다. 예를 들면 해저온도가 0 °C일 경우는 260 m 이상의 수심이, 해저온도가 10 °C인 경우는 760 m 이상의 수심의 조건이 필요하다. 메탄 하이드레이트의 기저면에서 나타나는 것으로 알려진 bottom-simulating reflector (BSR)는 수심 400 m 이상의 깊이에서 관찰된다. 우리 나라에서는 수심이 얇은 황해 및 남해 지역보다는 수심이 깊으며 대륙사면이 발달한 동해지역이 상기 조건과 잘 부합된다. 따라서 우선적으로 동해부터 메탄 하이드레이트 조사 연구가 수행되어야 할 것이다.

## 참고문헌

BP, 1995, BP Statistical Review of World Energy.

- Hyndman R. D., 1992, "Ice" beneath the deep sea : Studies of methane hydrate layers beneath the continental slope off Vancouver Islands, Geoscience Canada, 19, 21-26.
- Jeffrey G. A., 1984, Inclusion compounds, Vol. 1, Acad. Press., edited by Atwood, J. L., Davies, J. E. D., MacNichol, D. D., 135p.
- Kvenvolden K. A., 1996, A review of the geochemistry of methane in natural gas hydrate, Organic Geochemistry, 997-1008.
- Matsumoto, R., Okuda, Y. and Aoki Y., 1994, Methane hydrate, 253p.
- Max M. D. and Lowrie A., 1996, Oceanic methane hydrates : a "frontier gas resource, Jr. Petrol. Geol. 19, 41-56.
- Okuda Y., 1996, Exploration research on gas hydrates in Japan, In Proceeding of 5th Petroleum exploration and development symposium, 62-98
- Ripmeester, J. A., Tse, J. A., Ratcliffe, C. I. and Powell, B. M., 1987, Nature, 325, 135
- Sloan, E. D., 1990, Cathrate hydrate of natural gases, Marcel Dekker, Inc., New York, 641p.