

# 가스하이드레이트의 특성 및 형성에측에 관한 연구

이호섭, 허대기\*, 성원모

한양대학교 지구환경건설공학부, 한국자원연구소 석유해저자원연구부\*

## Study on the Properties of Gas Hydrate and Forming Condition

Hoseob Lee, Dae-Gee Huh\* and Wonmo Sung

Hanyang Univ., KIGAM\*

### 서 론

하이드레이트는 Clathrate의 일종으로서 물 분자들이 수소결합으로 인하여 형성되는 Host 격자의 Cavity 내부에 Guest 라고 불리는 저분자 가스들이 갇히게 됨으로써 형성되는 얼음과 비슷한 고체의 일종이다. 하이드레이트를 형성하는 가스로는 메탄, 에탄, 프로판, 부탄과 같은 저분자 탄화수소가스 성분과 질소, 이산화탄소, 황화수소 등과 같은 성분들이 있다.

하이드레이트는 1810년 Humphry Davy경에 의해 밝혀졌으며 이후 백년 동안 하이드레이트를 형성할 수 있는 종의 종류 및 온도와 압력조건 등 학문적 관심사에 의해 연구가 진행되었다. 1934년 미국의 석유가스산업이 한창 번성할 때, Hammerschmidt는 파이프라인에서 플러깅 현상이 발생하는데 이는 얼음에 의한 것이 아니라 하이드레이트에 의한 것이라고 밝힘에 따라 산업적인 연구가 활발히 이루어졌다. 그리고 1960년대 중반 심해저나 영구동토층에 매장된 in-situ Hydrate를 발견하면서부터 새로운 연구의 전환기를 맞이하였다<sup>1)</sup>.

하이드레이트의 구조는 1950년대 von Stackelberg이 X-선 회절법을 이용하여 처음 밝혔으며, 크게 두 가지 형태의 구조, Structure-I 과 II를 형성하고<sup>2)</sup> 최근에는 Structure-H와 같은 형태도 발견되었다<sup>3)</sup>. Structure-I은 5각형이 12개로 이루어진 작은 Cavity( $5^{12}$ )와 5각형 12개와 육각형 2개로 이루어진 큰 Cavity( $5^{12}6^2$ )로 이루어졌으며 Structure-II는  $5^{12}$ 의 작은 Cavity와  $5^{12}6^4$ 의 큰 Cavity로 이루어졌다. 각각의 구조들이 가지는 물리적 특성은 Table 1에 나타내었다. 하이드레이트의 결정구조는 Cavity 안에 갇히는 Guest 가스의 크기에 의해 결정되어진다.

하이드레이트는 물의 어는점보다 높은 온도에서도 형성되는 특징 때문에 파이프라인, 노즐 등에서 플러깅 현상을 유발시키거나 심해저 유전개발시 Mud line, Choke, BOP 등을 막아 시추와 생산시에 심각한 문제를 야기한다<sup>4)</sup>. 하이드레이트를 구성하는 물과 가스분자들은 화학적 결합이 아닌 물리적 결합으로 이루어졌기 때문에 해리조건에서 쉽게 물과 가스로 해리된다<sup>5)</sup>. 이 때 해리된 가스의 부피는 하이드레이트로 존재할 때보다 약 170배로 팽창하므로 하이드레이트는 가스의 응집체라고 할 수 있다. 이러한 특성을 이용하여 천연가스나 이산화탄소의 저장과 하이드레이트 형태로 천연가스를 수송하는 방법이 연구 중에 있다.

또한 하이드레이트는 탐사나 시추를 통하여 해저면이나 영구동토층과 같은 자연현상에서도 존재하는 것으로 밝혀졌고 그 매장량은 현재까지 확인된 지구전체 화석연료의 2배에 달하는 10,000 gigaton인 것으로 밝혀졌다<sup>4)</sup>. 자연상태에 매장된 하이드레이트는 주로 박테리아의 유기물 분해작용과 열분해작용으로 발생한 메탄가스로 이루어졌기 때문에 미래의 청정에너지원으로서의 잠재성이 크다. 한편, 해저면의 상승과 하강으로 인한 온도와 압력 변화에 쉽게 해리되어 대기중으로 메탄가스를 방출하는데 이 때 방출된 메탄가스는 이산화탄소보다 복사열 방출이 20배나 크기 때문에 지구온난화의 주요한 원인으로도 작용하고 있다<sup>6)</sup>. 하이드레이트는 물과

Guest 성분만으로 구성되어 있다는 특징과 혼합물에 의한 하이드레이트 형성시 하이드레이트 구성하는 성분들의 조성과 혼합물의 조성과는 다르기 때문에 해수를 탈염시키거나 혼합물에서 원하는 조성을 분리시키는 데도 응용될 수 있다<sup>7)</sup>.

하이드레이트의 형성을 방지하거나 해리시키기 위해서는 크게 세가지 방법으로 구분할 수 있다. 첫 번째는 하이드레이트가 형성되는 조건을 예측하여 운영조건을 형성온도 이상으로 높여주거나 압력을 형성압력 이하로 감압시키는 방법과 하이드레이트를 형성하지 못하도록 물을 제거하는 방법이다. 두 번째는 열역학적 방법으로 메탄올, 에탄올, 글리콜과 같은 친수성 화학물 또는 해수와 같은 전해질 수용액을 주입하여 하이드레이트 형성조건을 변화시키는 방법이다. 세 번째는 결정의 성장을 지연시키거나 형성된 하이드레이트 결정들의 결합을 방해하여 슬러리형태로 유동시키는 방법이 있다<sup>4)</sup>. 본 연구에서는 물과 가스가 결합하여 고체인 하이드레이트가 형성되고 해리되는 현상을 직접 관찰하고 물, 가스, 그리고 하이드레이트가 평형을 이루는 조건을 구하는 실험기기를 제작하였고 메탄 하이드레이트의 평형조건을 실험을 통하여 직접 구하였다. 또한, 하이드레이트 형성조건을 예측하기 위하여 Parrish-Prusnitz 방법<sup>8)</sup> 기초한 열역학 전산모델을 개발하였다. 이 전산모델을 활용하여 실제 천연가스에 대한 형성조건을 계산하여 파이프라인을 통한 천연가스의 수송시 하이드레이트 형성을 방지하거나 자연상태에 매장된 하이드레이트를 해리시켜 생산할 수 있는 기초를 제시하였다.

## 하이드레이트의 형성 및 해리의 실험연구

하이드레이트의 형성 및 해리되는 현상과 하이드레이트, 가스 그리고 물이 평형을 이루는 조건을 측정하는 실험기기를 제작하였고 전체적인 모식도는 Fig. 1과 같다. 실험기기는 하이드레이트를 형성 및 해리시키는 고압용 반응 Cell과 주변기기로 나눌 수가 있다. 실험기기에서 주요한 부분을 차지하는 고압용 Cell은 316 Stainless Steel로 제작되었고 부피는 56.52cc 이다. 하이드레이트의 형성과 해리되는 현상을 관찰할 수 있도록 Cell의 앞과 뒤에 사파이어 유리를 설치하였다. 이 때 사용된 사파이어 유리의 크기는 직경이 4cm이고 두께는 1.5cm로 허용 압력은 30MPa이다. 가스 Cylinder에서 나온 가스의 불순물을 제거하기 위해서 Line Filter를 설치하였고 역류를 방지하기 위해 Check Valve를 설치하였다. 이 실험에 사용된 가스는 Scientific Gas Production Co.에서 생산된 순도가 99.97%인 메탄가스이다.

하이드레이트 형성을 촉진시키기 위해서는 물과 가스의 경계면을 증가시켜야 한다. 이를 위하여 가스를 기포형태로 주입함으로써 기체의 표면적을 증가시키고 자석교반기를 이용하여 경계면을 증가시켰다. Cell의 온도를 등온상태로 유지하기 위해 저온항온순환수조를 이용하였으며 Cell 내 물과 가스의 경계면 온도를 K 형태 열전대를 통하여 측정하였고 오차가  $\pm 0.01^\circ\text{C}$ 인 수은 온도계를 이용하여 보정하였다. 이때 측정되는 온도의 오차는  $\pm 0.05^\circ\text{C}$  이다. 압력측정은 오차가  $\pm 50$  KPa인 Heise gauge를 이용하였고 High Pressure Equipment Co. 에서 제작된 Hand pump를 사용하여 조절하였다.

하이드레이트 실험을 상평형 관점에서 고찰할 때 일정한 온도에서 형성압력과 해리압력이 서로 일치하여야 한다. 그러나 가스와 물의 결합으로 고체인 하이드레이트가 형성되는 현상은 실험적으로나 이론적으로 복잡한 양상을 나타냄으로써 하이드레이트 형성조건을 정확하게 측정하기가 어렵다<sup>9)</sup>. 평형조건을 측정하는 실험방법으로 등온실험, 등압실험, 그리고 등적실험 등이 있으며, 등온실험은 반응 Cell을 일정한 온도에서 하이드레이트를 형성할 수 있도록 가압한 후 온도를 유지하면서 압력을 서서히 감소하여 평형조건을 구한다. 등압실험은 일정한 압력에서 하이드레이트가 형성될 때까지 온도를 하강하고 하이드레이트가 형성된 후에는 온도를 서서히 상승시켜 평형조건을 측정한다. 등적실험은 Cell의 부피를 일정하게 유지하면서 온도를 감소시키

면 압력이 서서히 감소하게 되고 하이드레이트 형성조건에 도달하면 하이드레이트 형성에 의해 압력이 급격히 감소하게 된다. 하이드레이트 평형조건은 생성곡선과 온도를 서서히 상승하면서 형성된 해리곡선이 서로 교차하는 점의 온도와 압력으로 구한다. 이러한 등적실험은 하이드레이트의 생성 및 해리현상을 눈으로 직접 관찰할 수 없는 경우에도 사용할 수 있는 장점이 있다. 이번 실험에서는 등온실험을 통하여 하이드레이트 평형조건을 측정하고 다음과 같은 순서에 의해 행하였다.

실험순서는 우선 Cell에 증류수를 주입하고 메탄가스를 순환시킴으로써 불순물을 제거한다. 실험온도를 항온장치를 이용하여 고정시킨 후 하이드레이트를 형성할 수 있다고 예측하는 압력보다 높은 압력으로 메탄가스를 주입한다. 하이드레이트의 형성을 촉진하기 위해 자석교반기를 이용하여 가스와 물의 경계면을 증가시킨다. 하이드레이트가 형성될 때에는 물에서 마치 안개가 피어나는 것처럼 보이며 이들이 물과 가스의 경계면으로 상승하여 서로 결합함으로써 하이드레이트 층을 이루고 압력은 가스가 포획됨에 따라 감소한다. 형성된 하이드레이트 층이 충분히 성장할 때까지 기다린 후 Hand pump를 이용하여 압력을 서서히 감소시켜 준다. 그러나 급격한 압력의 강하는 온도를 변화시키므로 주의하여야 한다. 압력을 감소시킨 후 Cell 전체가 평형상태에 도달할 수 있도록 충분한 시간을 두고 관찰하여야 한다. 평형상태에 도달하지 않았는데도 불구하고 압력을 다시 감소시키면 해리압력이 실제의 압력보다 낮게 측정되는 오류를 범하게 된다. 위와 같은 방법을 하이드레이트가 완전히 해리될 때까지 반복하여 일정한 온도에서 하이드레이트의 평형압력을 측정하게 된다.

본 실험은 영구동토지대나 해저면의 퇴적층에 매장된 하이드레이트의 대부분을 차지하는 메탄 하이드레이트에 대하여 수행하였다. 반응 Cell의 온도를 1.2°C에서 17.5°C까지 변화시키면서 메탄 하이드레이트의 평형조건을 측정하였고 결과를 Table 2에 제시하였고 지금까지 발표된 기존의 실험값과 이번 실험에서 측정된 결과와 비교하여 Fig. 2에 도시하였다. 이 그림에서 나타난 바와 같이 잘 일치하므로 본 실험에 제작된 기기와 실험방법이 타당함을 확인하였다. 그리고 메탄은 에탄, 프로판과 같은 가스와는 달리 증기압의 임계점이 낮기 때문에 사중점이 나타나지 않으므로 하이드레이트의 형성온도에 제한이 없다.

## 하이드레이트의 형성조건 예측을 위한 전산모델연구

하이드레이트 형성조건 예측 방법은 크게 네 가지로 분류될 수 있다. 첫째, 앞에서와 같이 실험을 통하여 직접 구하는 방법과 두 번째로 1947년 Katz 등이 여러 가지 가스성분과 비중에 대한 실험에 의해 산출된 그래프를<sup>10)</sup> 이용하는 방법이 있다. 세 번째는 앞의 그래프를 수식화하여 기체-고체의 평형상수( $K_{vs}$ )를 이용하여 형성조건을 예측하는 방법이 있다. 이 방법은 간편하고 빠르다는 장점이 있으나 다음과 같은 단점이 있다.

① 형성조건 예측범위가 가스조성으로 계산시 온도는 0°C에서 26°C사이이며, 압력은 700 ~ 14000KPa이고 가스비중에 따른 계산에서는 압력의 범위가 300KPa ~ 30000KPa로 제한적이다. 그러므로 메탄의 함량이 높거나 방지화확물이 첨가된 경우에는 사용하지 못하게 된다.

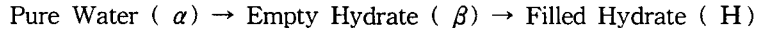
② 황화수소의 함량이 20%를 초과할 경우에는 사용하지 못한다.

③ 프로판과 동중부탄이 30%를 초과하는 경우에는 계산된 결과는 많은 오차를 발생한다.

마지막으로 van der Waals와 Plattuew가 Langmuir 가스흡착이론을 도입한 통계적 열역학적 방법을 제안하였고<sup>11)</sup> 이 이론을 기초로 하여 Parrish와 Prausnitz가 수정한 모델이 지금까지 가장 정확한 예측방법으로 알려져 있다. 이에 이번 연구에서는 통계적 열역학 방법을 이용하여 형성예측모델을 개발하고자 한다.

열역학적인 관점에서 하이드레이트의 형성 메커니즘을 고찰하면 순수한 물에서 하이드레이트

상으로 전이는 다음과 같은 두가지 단계로 구성된다고 가정할 수 있다.



위에서  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $H$ 는 각각의 상을 나타내 주고 Empty Hydrate는 물분자들이 이루는 Cavity 안에 가스가 포획되지 않은 상태로서 실제 자연현상에서는 존재하지 않고 계산상의 편의를 도모하기 위하여 사용되었다.

본 전산모델은 하이드레이트와 순수한 물 사이의 화학적 포텐셜차이를 통하여 형성조건을 계산하였으며 이는 아래와 같이 표현된다.

$$\mu^H - \mu^\alpha = (\mu^H - \mu^\beta) + (\mu^\beta - \mu^\alpha) \quad (1)$$

위의 식에서 오른쪽 첫 번째 항은 Guest 가스의 흡착에 의하여 물분자들이 이루는 격자들의 안정성을 나타내며, 두 번째 항은 물분자들이 격자를 형성하여 가스 분자를 포획할 수 있는지를 나타낸다. Langmuir 가스흡착 이론을 이용한 van der Waals와 Platteeuw는 격자만 이루어진 하이드레이트와 Guest 가스로 채워진 하이드레이트 사이의 화학적 포텐셜 차이를 다음의 식으로 표현하였다.

$$\Delta\mu^H = \mu^H - \mu^\beta = RT \sum_i \nu_i \ln(1 - \sum_k Y_{ki}) \quad (2)$$

여기서  $\nu_i$ 은 물분자 1개당 Cavity  $i$ 의 개수를 나타내고,  $Y_{ki}$ 는 Cavity  $i$ 가 Guest  $K$ 분자에 의해 채워질 확률을 의미하는 것으로서 다음과 같은 식으로 나타낼 수 있다.

$$Y_{ki} = C_{ki}f_k / (1 + \sum_j C_{ji}f_j) \quad (3)$$

여기서  $C_{ki}$ 는 Langmuir 상수로서 Cavity내 가스와 물 분자사이의 상호작용을 나타내는 값으로서 Kihara 포텐셜에너지를 이용하여 계산한다. 그리고  $f$ 는 가스 성분의 퓨개시티로서 본 모델에서는 Peng-Robinson 상태방정식을 이용하여 계산하였다<sup>12)</sup>. 또한 식 (1)의 두 번째 항은 아래와 같은 Gibbs-Duhem 관계식에 의해 계산된다.

$$\frac{\mu^\beta - \mu^\alpha}{RT} = \frac{\Delta\mu(T_0, P_0)}{RT} - \int_{T_0}^T \frac{\Delta H}{RT^2} dT + \int_{P_0}^P \frac{\Delta V}{RT} dP - \ln x_w \gamma_w \quad (4)$$

여기서,  $\Delta H$ 와  $\Delta V$ 는 순수한 물과 가스로 채워지지 않은 하이드레이트 사이에서의 몰랄 엔탈피와 몰랄 부피의 차이를 의미한다.  $x_w$ 는 물의 몰분율,  $\gamma_w$ 는 물의 활동도계수로서 메탄올과 같은 방지화학물이 첨가된 경우에는 수정된 UNIQUAC 모델을<sup>13)</sup> 사용하여 계산하였다. 첨자 0은 기준상태를 의미한다.

이상과 같이 전개된 식을 이용하여 식 (2)와 식 (4)의 합, 즉  $(\mu^H - \mu^\alpha)$ 가 0 이하이면 하이드레이트의 형성조건을 만족하게 되고 0 보다 큰 경우에는 형성되지 않는다.

본 연구에서 개발된 전산모델을 활용하여 심해저나 영구동토층에 매장된 메탄하이드레이트와

파이프라인을 통한 천연가스 수송시 하이드레이트 형성조건을 계산하였으며 메탄올을 주입함에 따른 형성조건을 분석하였다. 메탄하이드레이트의 형성조건은 이번 실험을 통해 얻어진 결과와 비교하여 Fig. 2에 도시하였고 실험값과 잘 일치하였다. 이번 연구에 사용한 천연가스의 조성은 Table 3에 제시하였고 파이프 전구간에서의 온도는 279.8°K로서 등온상태로 설정하였으며 관입구에서의 압력은 6.9MPa, 관출구에서의 압력은 4.1MPa로 각각 설정하였다. 이와 같은 시스템에서 천연가스만을 유동시켰을 경우와 메탄올을 10wt%, 20wt%, 25wt%를 주입하였을 경우에 따른 하이드레이트 형성조건을 Fig. 4에 나타내었다. 이 그림을 살펴보면 파이프 전구간에서 하이드레이트가 형성됨을 볼 수 있었고 메탄올의 함량을 25wt%로 설정한 경우 전구간에서 하이드레이트가 형성되지 않음을 확인할 수 있었다.

## 결론

본 연구에서는 하이드레이트의 형성 및 해리조건을 관찰할 수 있는 실험기기를 제작하였고 통계적 열역학적 전산모델을 이용하여 파이프라인을 통한 천연가스 수송의 경우 또는 메탄올과 같은 방지화학물이 첨가된 경우에서의 하이드레이트 형성조건을 예측하였다. 이번 연구를 통해 얻은 결론은 다음과 같다.

1. 하이드레이트가 형성되고 해리되는 현상을 관찰할 수 있는 실험기기를 제작하여 메탄 하이드레이트의 평형조건을 측정하였다. 실험결과 기존의 발표된 실험값과 잘 일치함을 알수 있었다. 메탄은 다른 가스와는 달리 증기압의 임계점이 낮아 사중점이 존재하지 않으므로 형성온도에 제한은 없다.

2. 파이프 라인을 통한 천연가스 수송의 경우 메탄올과 같은 친수성 방지화학물의 주입으로 인한 물의 활동도 변화를 수정된 UNIQUAC를 이용하여 하이드레이트 형성조건을 변화를 계산하였다. 그 결과 파이프라인 운용 시스템에서 하이드레이트 형성을 방지할 수 있는 정량적 분석을 할 수 있었다.

## 참고문헌

1. Sloan, E.D.: "Clathrate Hydrates of Natural Gases," Dekker, New York, (1990).
2. von Stackelberg, M. and Müller, H.G.: J. Chem. Phys., 19, (1951).
3. Metha, A.P. and Sloan, E.D.: AIChE J., 40, 9, (1994).
4. Sloan, E.D.: "Natural Gas Hydrates," J. Pet. Tech., Dec., (1991).
5. John, V.T., Papadopoulos, K.D. and Holder, G.D.: AIChE J., 31, 2, (1985).
6. Collett, T.S. and Cunningham, K.I.: U.S.G.S. Open File Rep. 150 88-389 (1988).
7. Englezos, P.: Ind. Eng. Chem. Res., 32, 7, (1993).
8. Parrish, W.R. and Prausnitz, J.M.: Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop., 11, 1, (1972).
9. Ohgaki, K., et al.: Journal of Chemical Engineering of Japan, 26, 5, (1993).
10. Katz, D.L.: Trans., AIME, 160, (1945).
11. van der Waals, J.H. and Platteeuw, J.C.: Adv. chem. Phys., 2, (1959).
12. Peng, D.Y. and Robinson, D.B.: Ind. Eng. Chem. Fund., 15, 1, (1976).
13. Sanders, Fredenslund, and Ramussen.: Chem. Eng. Sci., 41, 3, (1986).

Table 1. Physical constant of two possible water structures in hydrates

Property	Structure - I	Structure- II
Number of H <sub>2</sub> O molecules per unit cell	46	136
Number of small cavities per unit cell	2	16
Number of large cavities per unit cell	6	8
Cavity diameter/ Å		
small	7.95	7.82
large	8.60	9.46

Table 2. The experimental equilibrium conditions of methane hydrate

Temperature (°K)	Pressure (MPa)
274.4	2.41
276.5	3.64
278.3	4.43
280.2	5.47
282.2	6.76
284.2	8.35
286.2	10.55
288.1	13.15
290.2	16.75
291.1	19.05

Table 3. The composition of natural gas

Component	mole %
C1	90.6
C2	5.7
C3	2.6
i-C4	0.6
n-C4	0.5

Fig. 1. Schematic diagram of experimental equipment.

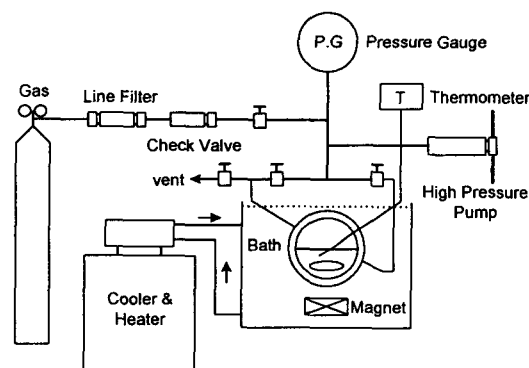


Fig. 2. Experimental and calculated results for methane hydrate forming conditions.

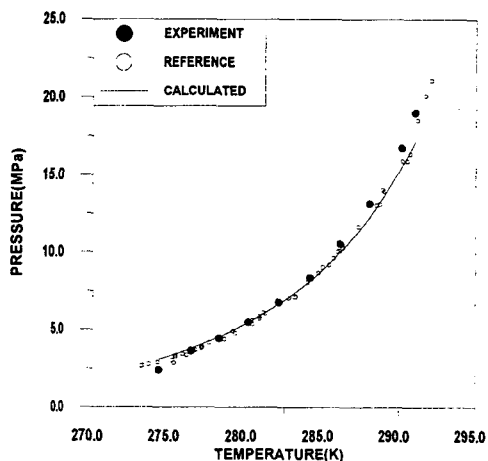


Fig. 3. Calculated results for the hydrate forming conditions for natural gas of Table 3.

