

다공질암에서의 하이드레이트 유동실험을 위한 실험장치 제작 및 형성 실험연구

†이 호 섭 · 강 현* · 성 원 모

한양대학교 지구환경시스템공학과, *(주)대우 인터내셔널 에너지개발팀*
(2002년 10월 14일 접수, 2002년 10월 29일 채택)

Experimental Study and Setup of Its Apparatus for the Formation of Hydrate in Porous Media

Hoseob Lee · Hyun Kang* and Wonmo Sung

Dept. of Geoenvironmental System Eng., Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

*Energy Development Team, Daewoo International Corp., Seoul 100-714, Korea

(Received 14 October 2002 ; Accepted 29 October 2002)

요 약

하이드레이트의 존재가 밝혀진 이후 지속적인 실험연구를 통해 평형조건, 열역학적 특성, 구조, kinetics 등 하이드레이트의 기본적인 물성에 대한 연구가 지속되어 왔다. 자연 상태에 존재하는 하이드레이트가 미래의 주요한 비재래형 에너지원으로 주목되면서 다공질 저류암 내에서의 하이드레이트 형성 및 해리 메커니즘 규명의 필요성이 요구되고 있다. 이에 본 연구에서는 다공질 암석코어를 사용하여 실험을 수행할 수 있는 실험장비를 제작하여 하이드레이트 형성실험을 수행하였다. 우선, 다공질암 공극 내에서의 하이드레이트 평형조건을 산출하고 기존의 실험결과와 비교함으로써 연구에 사용된 실험장비 및 실험방법의 타당성을 검증하였다. 또한 하이드레이트의 형성실험을 수행하여 압력 및 전기저항의 변화를 통해 다공질암 공극 내에서의 하이드레이트 형성현상을 관찰하였으며, 초기 물포화도가 하이드레이트 형성과정에 미치는 영향을 분석하였다.

Abstract - Since hydrate has been discovered on the earth, many numbers of experimental studies have been conducted for characterizing the fundamental properties of hydrates, such as equilibrium conditions, thermodynamic properties, structures, kinetics, etc. It is considered naturally occurred hydrates in porous rocks have a great potential as a future of unconventional energy resources, and the investigations of formation and dissociation of hydrates in porous media are required. In this study, an experimental apparatus was designed to perform experiments of hydrates in porous core. With the apparatus developed, firstly, isochoric experiments were conducted to find hydrate equilibrium conditions in porous media, and the results were compared with reference data to verify experimental apparatus and methods in this study. Secondly, experiment of formation was examined by observing the behaviors of pressure and electrical resistance and the effects of initial water saturation on formation were analysed.

Key words : methane hydrate, porous media, hydrate formation

1. 서 론

온실가스에 대한 규제조치 등의 환경적 문제에 의해 저탄소 연료 사용의 필요성이 점차 증대되고 있는 시점에서, 에너지 소비량을 감소시키지 않고 이산화탄소의 배출을 억제하는 유효한 방법 중 하나로는 석유 및 석탄에너지를 천연가스 에너지로 대체하는 방법이다. 화석연료 중 천연가스는 탄소 당 수소의 비가 크고, 단위 에너지 당 이산화탄소 배출량이 석탄이나 석유에 비해 적기 때문에 유력한 미래연료로 기대되며, 특히 21세기에 유망한 천연가스 자원으로서 주목되고 있는 것이 메탄 하이드레이트이다.

가스 하이드레이트는 포접화합물 (clathrate)의 일종으로, 물 분자들이 수소결합으로 인하여 형성되는 고체상 격자 (hydrogen-bonded solid lattice) 안에 하이드레이트 형성자 (hydrate former)인 저분자 가스들이 갇히게 됨으로써 형성되는 결합체이다. 가스 하이드레이트를 구성하는 물과 가스분자 사이는 화학적 결합이 아닌 물리적 결합으로 이루어졌기 때문에 온도 및 압력이 해리조건에 이르면 쉽게 물과 가스로 해리될 수 있다. 이 때 해리된 가스의 부피는 하이드레이트로 존재할 때보다 약 180배까지 팽창하므로 하이드레이트는 가스의 응집체로서 중요한 에너지원이라 할 수 있다[1,2,3].

현재 21세기의 천연가스 자원으로서 주목받고 있는 메탄 하이드레이트가 자원으로서 중요하다고 판명된 것은 최근의 일로, 그 이전에는 오히려 가스 수송용 파이프라인을 막는 방해물로 생각되고 있었다[4]. 1960년대 중반 막대한 양의 메탄 하이드레이트가 심해저 퇴적층 및 영구동토층에 존재하고 있다는 사실이 확인되면서 처음으로 천연가스로서의 중요성이 주목되기 시작하였다[4]. 탐사나 시추를 통해 밝혀진 천연 메탄 하이드레이트의 상태로 존재하는 메탄의 양은 약 10,000 기가톤으로 천연가스전, 컨덴세이트전 및 유전에 부존되어 있는 메탄 양의 약 25배에 달하는 막대한 양이며, 대륙주변부의 해저면 하부와 동토지역에서 석유나 천연가스, 또는 석탄층 등 메탄공급원이 인접해 있는 지역에 매장되어 있다[5].

하이드레이트에 대한 실험연구는 1800년대 후반 프랑스의 Villard 등에 의해 메탄 및 에탄 하이드레이트의 존재가 밝혀진 것이 그 시작이다. 1934년 Hammerschmidt는 처음으로 파이프라인에서 하이드레이트 형성실험을 수행하였

고, 1937년 Deaton과 Frost에 의해 1980년대까지 하이드레이트 상평형 실험연구의 표준이 된 정적 평형조건 실험장비가 개발되었다[6]. 1970년대 및 1980년대를 거치며 하이드레이트의 열용량, 해리열, 열전도도 등 열역학적 특성에 대한 연구가 지속되었으며, 동시에 하이드레이트의 구조를 밝히기 위해 x-선 회절법을 시작으로 분말 x-선 회절법, 중성자 회절법을 거쳐 NMR, FTIR, Raman 등의 분광법에 이르기까지 다양한 방법을 사용한 실험이 이루어져 왔다. 1990년대에 들어와 Exxon, Texaco, Shell 등 대형 석유회사에 의해 pilot flow loops 및 wheel 장비를 사용한 하이드레이트 kinetics에 대한 연구가 수행되기도 하였다[4].

이러한 실험연구는 대부분 일반적인 탱크형 반응기 내에서 수행된 실험으로서, 하이드레이트의 기본적 물성 및 하이드레이트의 구조에 대한 연구에 초점이 맞추어져 왔다. 하지만, 자연상태의 하이드레이트 가스전으로부터 천연가스를 회수하기 위해서는 저류층 공극 내에서의 하이드레이트 형성 및 해리 메커니즘을 규명하는 연구의 필요성이 대두되었다. 이에 관한 실험연구로 Yousif 등이[7,8] berea 사암을 사용하여 하이드레이트의 형성 및 해리실험을 수행한 바 있다. 이에, 본 연구에서는 다공질 저류암의 공극 내에서 하이드레이트 실험을 수행할 수 있도록 실험장비를 설계·제작하였으며, 이를 활용하여 다공질암의 공극 내에서 메탄 하이드레이트의 평형조건을 도출하였다. 또한 형성실험을 수행하여 하이드레이트 형성현상을 관찰하였으며 초기 물포화도가 하이드레이트 형성과정에 미치는 영향을 분석하였다.

II. 실험장비

2.1 설계, 제작 및 교정

본 연구에서는 다공질 저류암의 공극 내에서 하이드레이트, 가스 및 물이 평형을 이루는 조건을 측정하고, 하이드레이트가 형성되는 현상을 규명하기 위한 실험장비를 설계 및 제작하였으며, 시스템의 전체적인 모식도 및 기기 구성은 Fig. 1과 같다.

실험과정동안 시스템의 온도를 제어하기 위해 코어홀더는 저온 항온순환기에 의해 온도가 제어되는 수조에 잠기게 된다. 하이드레이트 형성자 (former)로는 자연상태에 존재하는 하이드레이트의 대부분이 메탄하이드레이트이므로

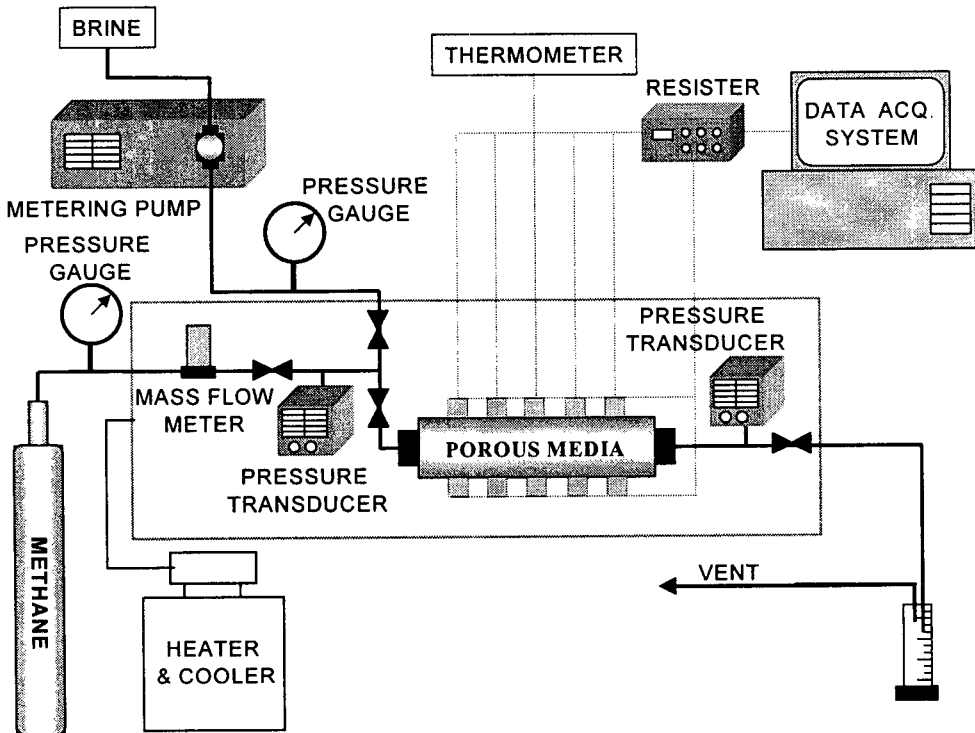


Fig 1. Schematic diagram of total system.

본 실험에서도 순도 99.995%의 고순도 메탄가스가 사용되었다. 또한 하이드레이트의 고체상 격자를 구성하게 되는 용액으로는 실제 저류층의 지층수가 염화나트륨을 함유하고 있기 때문에 1.5 wt%의 염화나트륨 용액이 사용되었다. 메탄가스는 실린더로부터 gas supply reservoir를 거쳐 코어로 유입되며, 염화나트륨 용액은 정량주입펌프에 의해 일정한 유량으로 유입된다. 압력, 온도, 전기저항 등 실험과정 동안 측정되는 모든 자료는 자료취득 시스템에 의해 실시간으로 측정되고 기록된다.

실험장비는 크게 코어홀더와 주변기기로 분리할 수 있으며, 주변기기 중 자료취득 시스템은 모든 자료를 실시간으로 받아들여 기록하게 된다. 저류층의 높은 온도 및 압력조건을 구현할 수 있도록 sus 316으로 제작된 코어홀더는 내부에 직경 38 mm, 연장 250 mm까지의 코어가 들어가도록 제작되었으며, 고화된 코어뿐만 아니라 고화되지 않은 코어도 사용할 수 있도록 설계되었다 (Fig. 2). 코어는 유입 및 유출부의 end plug에 의해 전체 시스템과 연결

되고, 코어의 옆면은 viton 슬리브에 의해 고정된다. 이 때, 슬리브는 봉압에 의해 코어에 밀착되어 코어 내에서 유체가 코어의 길이방향으로만 유동되도록 제어하는 역할을 한다. 봉압용 유체로는 전기전도성이 낮은 케로신을 사용함으로써 하이드레이트 형성 및 해리 시 전기저항의 변화에 대해 관찰이 용이하도록 하였다. 사용된 케로신의 순도는 99%이다. 시스템 내부의 정확한 전기저항 및 온도를 측정할 수 있도록 코어연장을 따라 아래위로 대칭되는 5쌍의 전기저항 측정용 포트 및 1개의 RTD 센서용 포트가 설치되어 있으며, 본 연구에서는 전기저항에 대해 3쌍의 포트를 사용하였다. 각 포트는 수조 또는 코어홀더 내 유체로부터의 영향을 배제하기 위해 절연재료를 사용해 코팅하였다.

디지털 기기 또는 자료취득 시스템으로부터 자료를 측정하여 저장하는 경우, 측정값의 실제값과 실험기기를 거쳐 자료취득 시스템 상에서 측정되는 값과의 차이를 정확하게 보정하여 실험값의 정확성을 구현해야 한다. 따라서 전체적인 실험시스템을 구성하기 이전에 각 실험기

기를 자료취득 시스템과 연결시켜 교정하는 과정을 거쳤다. 우선, 압력의 경우 최소누금간격 14 kPa인 압력테스트게이지를 사용해 교정하였다. 이 기기는 온도에 대해 보정되어있으며 0.25%의 정확도를 갖는다. 온도는 오차가 ± 0.01 K인 수은온도계를 사용하여 교정하였으며, 가스유량은 1000 ml/revolution의 용량, 최소누금간격 10 ml의 습식 가스유량계를 통해 교정하였다. 마지막으로, 2 ~ 10 k Ω 의 규격 저항단자를 전기저항기에 연결하여 전기저항을 교정하였다. 도시된 Fig. 3을 통해 각각의 자료들이 선형적으로 잘 적합하고 있음을 알 수 있다. 구체적으로는 R^2 결정계수를 통해 적합직선의 유효성을 판단할 수 있는데 이 계수의 값이 1에 가까울수록 더 유효한 관계이다.

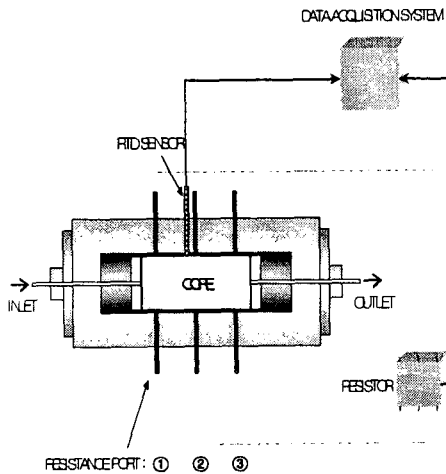


Fig 2. Schematic diagram of core holder.

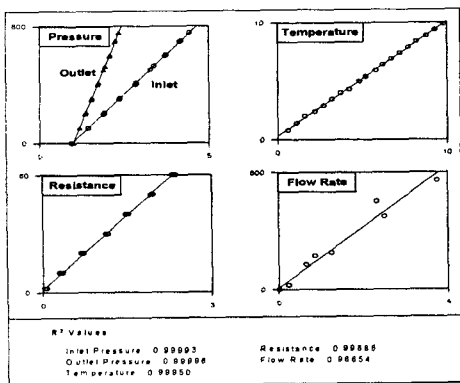


Fig 3. Calibration results of experimental equipments.

III. 실험 과정 및 결과

3.1 하이드레이트 평형조건 도출 및 실험 장비 검증

상평형 관점에서 비추어볼 때 주어진 온도에서 형성압력과 해리압력이 서로 같아야 한다. 그러나 gas와 물이 결합하여 고체인 하이드레이트가 형성되는 현상은 특히 다공질압식의 경우에는 실험적으로나 이론적으로 복잡한 양상을 나타내기 때문에 하이드레이트 형성조건을 정확하게 구하기가 힘들고 재현성이 있는 해리조건과 다소 차이를 나타낸다[9]. 하이드레이트의 평형조건을 도출해내기 위한 실험방법으로는 등온실험, 등압실험, 및 등적실험으로 나눌 수가 있다. 이 중 등적실험은 하이드레이트의 생성 및 해리 현상을 압력변화를 관찰함으로써 육안으로 직접 관찰할 수 없는 경우에도 사용할 수 있는 장점이 있으며, 본 실험에서는 등적실험을 통해 하이드레이트의 평형조건을 측정하였다.

실험과정을 살펴보면, 먼저 코어홀더에 지름이 3.78 cm, 길이가 15.36 cm인 암석코어를 넣고 일정한 봉압을 가해준 후 진공펌프를 사용하여 불순물을 제거한다. 불순물이 제거된 코어에 펌프를 이용하여 원하는 압력으로 물과 가스를 주입한 후 저온 항온순환기를 이용하여 온도를 서서히 낮추면서 코어홀더의 압력과 온도를 측정한다. 코어홀더 내에 있는 암석코어의 공극 내에 하이드레이트가 형성됨에 따라서 압력이 급격하게 감소한다. 하이드레이트 형성과정이 완료되면 다시 온도를 서서히 올려주면서 하이드레이트를 해리시켜 압력변화를 측정한다. 이때 온도를 급격하게 올려주면 실제 해리온도보다 높게 측정하는 오류를 범할 수 있으므로 시스템이 평형상태에 도달할 수 있도록 충분한 시간을 두고 측정하여야 한다. 이렇게 측정한 하이드레이트 형성곡선과 해리곡선이 교차하는 점이 하이드레이트 평형점이 된다. Fig. 4는 등적실험을 수행하여 취득한 온도-압력 곡선이다. 하이드레이트의 형성곡선과 해리곡선이 만나는 점 D(4.43 MPa, 278.26 K)가 하이드레이트의 평형점이다.

이와 같은 실험과정을 다양한 온도 및 압력조건 하에서 수행함으로써 메탄 하이드레이트에 대해 다공질 저류압 공극 내에서의 하이드레이트 평형조건을 측정하였으며 그 결과를 기존의 실험값과 비교하여 Fig. 5에 나타내었다[4]. 그림에서 보는 바와 같이 기존의 발표된 실험값과 잘 일치함을 알 수 있다.

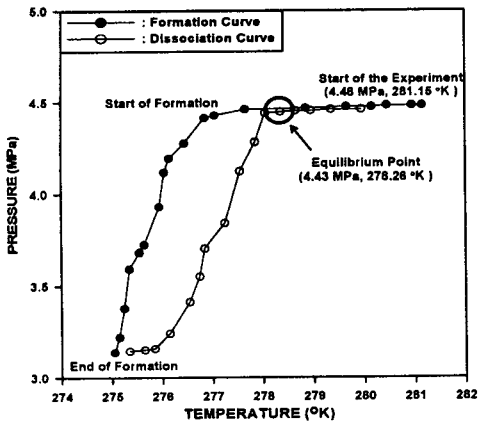


Fig 4. Temperature and pressure behaviors for the formation of methane hydrate.

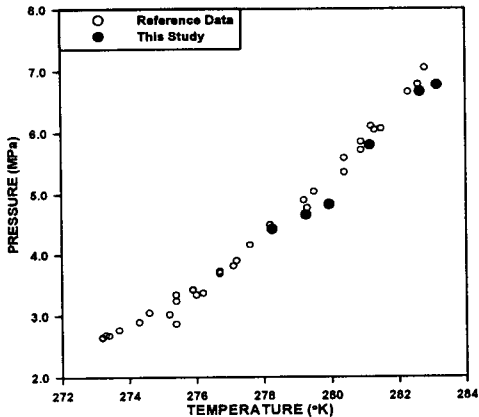


Fig. 5. Verification of experimental data.

3.2 형성실험

하이드레이트 형성실험에서는 전 과정동안 등온으로 유지시킨 상태에서 실험이 수행되었으므로, 압력변화가 가장 중요한 분석자료라 할 수 있다. 하이드레이트가 형성될 때, 물분자가 구성하는 고체상 격자 안에 하이드레이트 형성자인 저분자 가스가 약 1/180의 부피로 포집되기 때문에, 등적조건 하에서는 압력이 하강하게 되며 해리될 때는 반대로 압력의 상승현상이 나타난다. 이러한 압력변화를 통해 하이드레이트 형성현상을 정량적으로 분석하게 된다. 다른 중요한 자료는 하이드레이트가 형성될 때 관찰되는 전기저항의 변화이다. 하이드레이트는 얼음과 비슷한 비전도성 물질이기 때문에 전도성

이 높은 염화나트륨 용액으로 포화되어 있는 공극 내에 하이드레이트가 형성되면 상대적으로 전기저항이 높아지게 된다. 따라서 전기저항의 변화는 정성적으로 하이드레이트의 형성현상을 나타내는 간접적 지표가 된다.

3.1.1 형성과정

실험과정을 살펴보면, 우선 코어를 진공상태로 만들어 불순물을 제거한 뒤 1.5 wt%의 염화나트륨 용액과 메탄가스로 포화시킨다. 평형압력보다 충분히 높은 압력으로 메탄가스를 주입함으로써 하이드레이트 형성과정을 촉진시키고 하이드레이트의 형성으로 인한 더 이상의 압력변화가 없으면 형성과정이 종료된다.

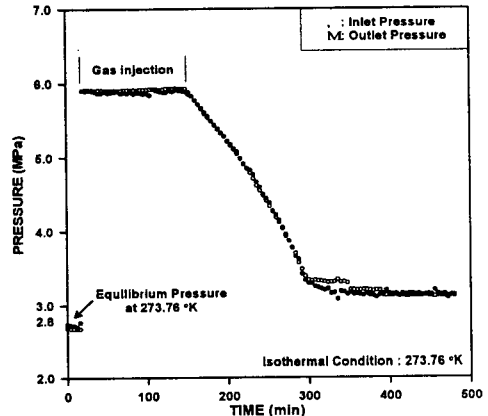


Fig. 6. Pressure behavior during hydrate formation.

형성실험을 수행한 결과, Fig. 6에 나타난 바와 같이 하이드레이트가 형성되면서 초기압력 6.0 MPa에서 3.2 MPa까지 약 2.8 MPa 하강하고, 동시에 Fig. 7의 전기저항은 각 포트별로 초기상태인 44 ~ 55 kΩ에서 51.5 ~ 69 kΩ으로 각각 7.5 ~ 14 kΩ 증가했음을 볼 수 있다. 가스 주입이 끝나고 하이드레이트 형성이 완료될 때까지 약 200분의 시간이 소요되었으며, 하이드레이트가 형성되는 동안 유출부와 유입부의 압력거동은 거의 동일하게 나타났는데, 이는 시료 전반에 걸쳐 하이드레이트가 비교적 균일하게 형성되었기 때문으로 사료된다. 또한 Fig. 7의 시간에 따른 전기저항 변화를 살펴보면, 하이드레이트 형성이 완료되었을 때의 전기저항보다 높은 전기저항 (최대 100 kΩ)을 나타내는 구간이 관찰되는데, 이러한 현상은 주입된 비전도성

의 가스가 하이드레이트 격자 안에 포집되어 하이드레이트를 형성하기 전 다공질암의 공극을 일시적으로 차지하여 전기저항값에 영향을 주기 때문인 것으로 분석된다.

형성된 하이드레이트의 양은 하이드레이트 형성에 사용된 가스량을 통해 계산할 수 있다. 가스가 주입되는 동안 하이드레이트 형성에 사용된 가스의 양은 가스유량계에 기록된 자료를 통해 알 수 있고, 가스 주입이 끝난 후 코어 내부에서 하이드레이트 형성에 사용된 가스량은 하강된 압력값을 다음의 실제기체 상태방정식에 대입하여 계산한다. 그 결과는 Table 1에 나타내었다.

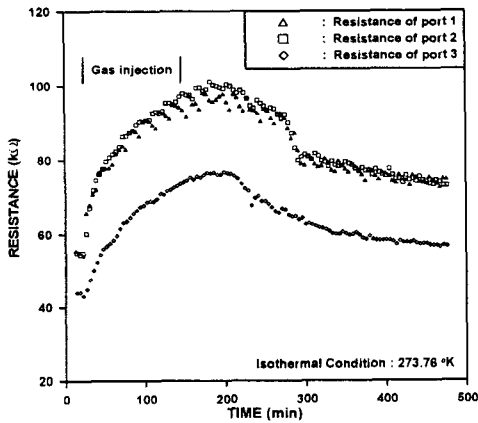


Fig 7. Resistance behavior during hydrate formation.

Table 1. Summary of experimental results for hydrate formation.

Temperature of the System, °K		273.76
Formation Pressure, MPa		6.0
Pressure Drop, MPa	Inlet	2.8
	Outlet	2.8
Resistance Increase, kΩ	Port 1	14.0
	Port 2	14.0
	Port 3	7.5
Gas Converted to Hydrate, g-mol	Gas Injection Period	0.2430
	Closed System Period	0.0271
	Total	0.2701

$$n_i - n_f = \frac{V}{RT} \left[\left(\frac{P}{z} \right)_i - \left(\frac{P}{z} \right)_f \right] \quad (1)$$

이 때 적용된 가정은 물의 부피는 압력에 의해 변하지 않는다는 것과 코어 내부의 압력은 균일하다는 것이다. 상태방정식의 인자 중 z-factor 값은 Abou-Kassem 관계식을 이용한 수치계산 프로그램을 통해 계산하였다[10].

3.2.2 Annealing Process

다공질암의 공극 내에서 가스와 물의 접촉을 증대시켜 보다 많은 양의 하이드레이트를 형성시키고 코어 전체에 걸쳐 균일한 분포를 얻기 위해 annealing process가 수행되었다. 하이드레이트를 해리시키기 위해 온도를 279.16 K까지 상승시킨 후 다시 실험조건인 273.76 K로 낮추어 하이드레이트를 형성시키는 과정을 2회 실시하였다. 자연상태의 천연가스 하이드레이트도 매우 오랜 기간에 걸쳐 기후변화에 의한 annealing process를 거쳤다고 볼 수 있으므로, 이러한 과정은 실제 현장조건을 반영하는 의미도 가지고 있다[8].

온도를 상승시키는 구간에서 압력이 온도에 의한 상승보다 더 높은 비율로 상승하고 전기저항은 하강하는 현상을 통해 하이드레이트가 해리되는 것을 확인할 수 있으며, 온도를 하강시키는 구간에서는 반대의 현상이 일어나는 것을 볼 수 있다(Fig. 8, 9). 그러나 annealing process가 수행된 후, 추가적인 하이드레이트의 형성으로 인한 압력 하강이나 하이드레이트의 재분배에 의한 유입 및 유출부 압력경도의 변화는 관찰되지 않았는데, 이를 통해서 하이드레이트가 비교적 균일하게 분포되어 있었음을 알 수 있다.

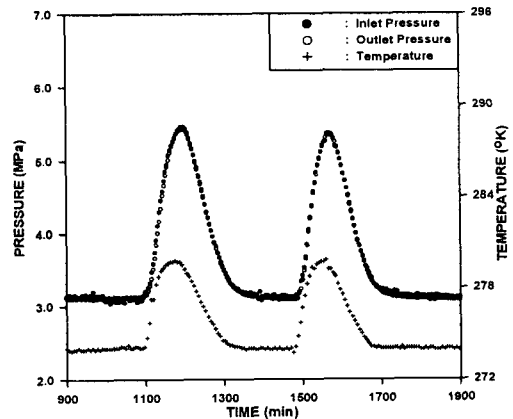


Fig 8. Temperature and pressure behaviors during annealing process.

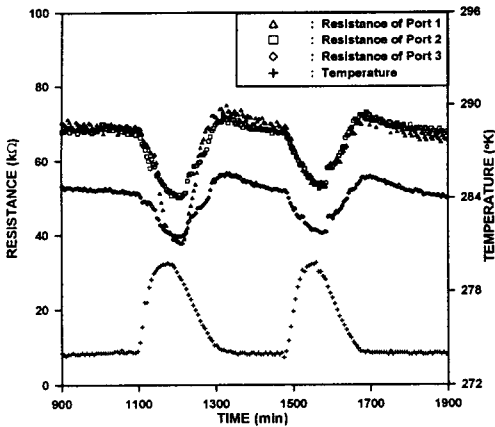


Fig 9. Temperature and resistance behaviors during annealing process.

3.2.3 초기 물포화도의 변화에 따른 하이드레이트 형성실험

다공질 저류암에서 초기 물 포화도 크기가 하이드레이트 형성과정에 미치는 영향을 분석하기 위하여 실험을 수행하였다. Table 2에 나타난 바와 같이 초기 물포화도를 0.7340에서 0.5615까지 변화를 주며 실험을 수행하여 측정된 유입부와 유출부의 압력거동을 Fig. 10 ~ Fig. 13에 나타내었다. Table 2에서 초기 물 포화도의 값이 적을수록 보다 많은 양의 가스가 주입됨을 알 수 있는데 이는 초기 물포화도가 작을수록 가스가 차지할 수 있는 공극의 부피가 크고, 또한 하이드레이트를 형성하기 위한 물과 가스의 접촉면적이 넓어지므로 보다 많은 양의 하이드레이트가 형성되기 때문이다. 또한 Fig. 10 ~ Fig. 13은 Fig. 7과는 달리 유입부와 유출부의 압력거동이 다르게 나타나고, 하이드레이트 형성 후의 양단의 압력차이가 크게 나타남을 알 수 있다. 이는 시료전반에 걸쳐 하이드레이트가 불규칙적으로 형성됨을 나타낸다. 또한 초기 물포화도가 상대적으로 높은 경우 Fig. 10과 11 ($S_w=0.7340, 0.6616$)에서는 유출부의 압력이 급격하게 하강하고 초기 물포화도가 낮은 경우 Fig. 12와 13 ($S_w=0.5890, 0.5168$)에서는 유입부의 압력이 급격하게 하강하는 현상이 나타남을 알 수 있다. 특히 Fig. 13은 유입부의 압력은 크게 감소하는 반면 유출부의 압력은 가스 주입압력에서 거의 변화가 없는데 이는 하이드레이트가 유입부 부근에서 많이 형성되었음을 나타낸다. 또한 그림과 Table 2에서 알 수 있듯이 초기 물화도가 작을수록 시료 양단의 압력차이가 크게 나타남을 알

수 있다. 이는 다공질 저류층 공극내에 하이드레이트가 형성되면 저류층의 투과도를 크게 감소시켜 시료 양단의 압력 communication을 방해하는 현상으로 해석할 수 있으므로 초기 물포화도가 작을수록 보다 많은 하이드레이트가 형성됨을 알 수 있다. 이는 Table 2에서 가스의 주입양에서 나온 결과와 동일한 결과를 나타낸다고 할 수 있다. 또한 annealing 과정을 수행한 결과 Table 2에 나타난 바와 같이 초기 물포화도가 0.5168인 경우에 시료양단의 압력차이가 1834 kPa에서 682 kPa로 크게 감소함을 알 수 있는데 이를 통하여 annealing 과정을 수행함에 따라 하이드레이트가 시료전반에 걸쳐 보다 균일하게 형성되었음을 알 수 있다.

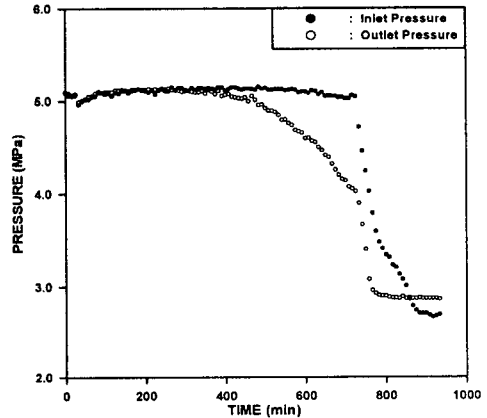


Fig 10. Pressure behavior during hydrate formation. ($S_w = 0.734$)

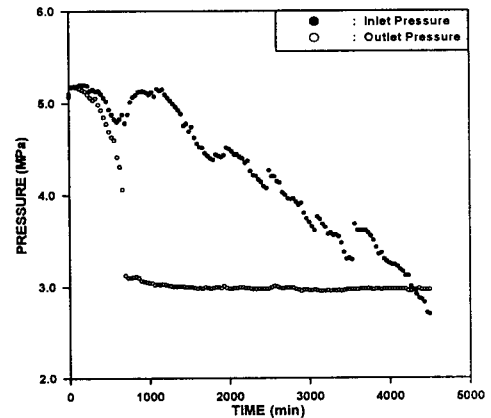


Fig 11. Pressure behavior during hydrate formation. ($S_w = 0.6616$)

IV. 결 론

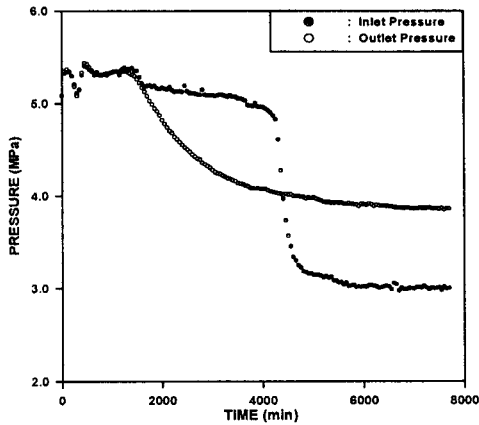


Fig 12. Pressure behavior during hydrate formation. ($S_w = 0.589$)

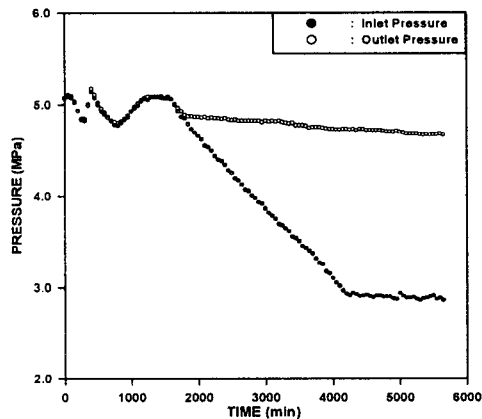


Fig 13. Pressure behavior during hydrate formation. ($S_w = 0.5165$)

Table 2. The effect of initial water saturation on hydrate formation.

Initial water saturation	0.734	0.6616	0.589	0.5165
The volume of the gas injected (cc at s.c.)	1877.7	2160.4	2514.0	4641.4
ΔP at the end of hydrate formation (KPa)	144.8	55.2	875.6	1834.0
ΔP after the annealing processing (KPa)	62.1	186.2	420.6	682.6

본 연구에서는 berea 암석코어를 사용하여 다공질암의 공극 내에서 하이드레이트의 형성에 대한 실험을 수행할 수 있는 실험장비를 제작하였다. 실험장비의 주 시스템인 코어홀더는 저류층의 높은 온도 및 압력조건을 구현할 수 있도록 설계 및 제작하였다. 코어홀더에는 내부의 정확한 전기저항 및 온도를 측정하기 위해 대칭 되는 3쌍의 전기저항 포트 및 한 개의 온도 포트를 설치하였고, 코어 양단의 압력을 측정하기 위해 2개의 디지털 압력측정기를 부착하였다. 또한 봉압에 의해 공극 내에서 유체가 코어의 축방향으로만 유동되고, 저온 항온순환기를 사용하여 시스템의 온도를 조절할 수 있도록 제작하였다. 이 장비를 활용해 다공질암 공극 내에서의 하이드레이트 평형조건을 도출하고, 하이드레이트가 형성되는 현상을 관찰 및 초기 물포화도가 하이드레이트 형성과정에 미치는 영향을 분석함으로써 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 등적실험을 수행해 다공질암 공극 내에서의 하이드레이트 평형조건을 산출하였다. 실험을 통해 얻은 3개의 평형점을 기존의 실험값과 비교한 결과 양호한 일치를 보였고, 이를 통해 본 연구에 사용된 실험장비 및 실험방법의 타당성을 검증할 수 있었다.
2. 다공질암의 공극 내에서 하이드레이트의 형성실험을 수행한 결과는 압력 및 전기저항의 변화를 통해 하이드레이트의 형성현상을 분석하였다. 하이드레이트가 형성될 때 가스의 부피가 변함에 따라 압력은 하강하고, 하이드레이트의 낮은 전기전도성으로 인해 전기저항은 상승하는 것을 관찰할 수 있었으며, 하강된 압력을 통해 하이드레이트 형성에 사용된 가스의 양을 계산하였다. 하이드레이트가 형성되어있는 코어에 대해 코어 전체에 걸쳐 균일하게 하이드레이트가 분포되어 있는가를 확인하기 위해 annealing process를 수행하였다. 이 과정은 시스템의 온도를 변화시킴에 따라 하이드레이트가 해리되고 다시 형성되는 현상을 압력 및 전기저항의 변화를 통해 관찰하였다.
3. 다공질 저류암에서 초기 물포화도가 하이드레이트 형성과정에 미치는 영향을 분석하기

위하여 실험을 수행하였다. 초기 물포화도의 크기에 따라 유입부와 유출부의 압력거동이 다른 양상을 나타냈으며, 초기 물포화도가 작을수록 가스의 주입양 뿐만 아니라 시료 양단의 압력차이에 의해서 하이드레이트가 보다 더 많이 형성됨을 알 수 있었다. 이는 초기물포화도가 작을수록 가스가 주입될 수 있는 공극의 크기가 크고 또한 가스와 물이 접촉할 수 있는 면적이 넓어 하이드레이트가 보다 더 많이 형성되는 것으로 사료된다.

감 사

이 논문은 2001년 한양대학교 교내연구비 지원으로 연구되었으며 지원에 감사드립니다.

사 용 기 호

- n : number of moles of gas [g-mol]
- p : pressure [Pa]
- R : universal gas constant [Pa m³/K g-mol]
- T : temperature [K]
- V : volume [m³]
- z : gas deviation factor (z-factor)

하 첨 자

- i : initial condition
- f : final condition

참 고 문 헌

- [1] Sloan, E.D.: "Natural Gas Hydrates", *Journal of Petroleum Technology*, **43**(12), 1414-1417 (1991).
- [2] John, V.T., Papadopoulos, K.D. and Holder, G.D.: "A Generalized Model for Equilibrium Conditions for Gas Hydrates", *AIChE*, **31**(2), 252-259 (1985).
- [3] Sung, W., Huh, D., Ryu, B. and Lee, H.: "Development and Application of Gas Hydrate Reservoir Simulator Based on Depressurizing Mechanism", *KJChE*, **17**(3), 344-350 (2000).
- [4] Sloan, E.D.: "Clathrate Hydrates of Natural Gases", 2nd ed., Marcel Dekker, New York (1998).
- [5] Makogon, Y.F.: "Hydrates of Hydrocarbons", 2nd ed., PennWell Publ., Tulsa, Oklahoma (1997).
- [6] Deaton, W.M. and Frost, E.M. Jr.: "Gas Hydrates and Their Relation to the Operation of Natural-Gas Pipe Lines", U. S. Bureau of Mines Monograph 8 (1946).
- [7] Yousif, M.H., Li, P.M., Selim, M.S. and Sloan, E.D.: "Depressurization of Natural Gas Hydrates in Berea Sandstone Cores", *Journal of Inclusion Phenomena and Molecular Recognition in Chemistry*, **8**, 71-88 (1990).
- [8] Yousif, M.H. and Sloan, E.D.: "Experimental Investigation of Hydrate Formation and Dissociation in Consolidated Porous Media", *Society of Petroleum Engineers Reservoir Engineering*, **6**(4), 452-458 (1991).
- [9] Ohgaki, K., Makihara, Y. and Takano, K.: "Formation of CO₂ Hydrate in Pure and Sea Waters", *Journal of Chemical Engineering of Japan*, **26**(5) (1993).
- [10] Lee, J. and Wattenbarger, R. A.: "Gas Reservoir Engineering", SPE Textbook Series, Vol. 5 (1996).