



## 해저 유동관내 하이드레이트 형성 방지를 위한 PVCap의 억제효과에 관한 실험 연구

김영민\* · 최준호\*\* · †이정환\*\*\*

\*한국지질자원연구원 석유해저연구본부, \*\*광성지엠(주) 기술연구소,  
\*\*\*전남대학교 에너지자원공학과 교수  
(2020년 7월 29일 접수, 2020년 10월 23일 수정, 2020년 10월 24일 채택)

## Experimental Study on the Inhibition Effect of PVCap to Prevent Formation of Hydrate in Subsea Flowline

Young-Min Kim\* · Jun-Ho Choi\*\* · †Jeong-Hwan Lee\*\*\*

\*Petroleum&Marine Research Division, Korea Institute of Geoscience and Mineral  
Resources, Daejeon 34132, Korea  
\*\*Institute of Technology, Gwang-Sung GM, Hwasung-si, Gyeonggi-do 18269, Korea  
\*\*\*Dept. of Energy and Resources Engineering, Chonnam National University, Gwangju  
61186, Korea  
(Received July 29, 2020; Revised October 23, 2020; Accepted October 24, 2020)

### 요 약

해양가스전의 다양한 생산환경에서 PVCap의 하이드레이트 억제 성능을 평가하고자 PVCap 농도, 과냉각 온도, 염수 농도, MEG 혼합 농도 변화에 따라 하이드레이트 지연시간을 측정하였다. 이를 위해 고압의 하이드레이트 반응 실험 장치를 제작하였으며, 하이드레이트 평형 조건 및 지연시간 측정결과를 선행 실험과 비교함으로써 실험장치의 신뢰성에 대한 타당성을 검증하였다. 과냉각 온도 6.1, 9.2, 12.1 °C 조건에서 PVCap 농도 0.1~1 wt%의 억제 성능을 분석한 결과, 과냉각 온도가 증가함에 따라 PVCap으로 인한 지연시간이 감소하였다. 염수 농도가 3 wt%에서 7 wt%까지 증가하였을 때, PVCap 폴리머 체인의 구조 저하가 발생하여 PVCap 0.5 wt% 조건에서 최대 78%까지 지연시간이 감소하였다. MEG 10 wt%와 PVCap을 혼합한 HHI(hybrid hydrate inhibitor)의 경우, 아억제(under-inhibition) 영향으로 PVCap 1 wt%에 비해 지연시간의 변화가 크지 않았으나, MEG 20 wt%인 HHI에서는 하이드레이트 억제 효율이 1.7배 증가하였다.

**Abstract** - This study presents the hydrate induction time of PVCap according to subcooling temperature, salt concentration, and MEG concentration in order to analyze the inhibition effect of PVCap in various production environments of offshore gas fields. A high-pressure hydrate generator was made for the hydrate formation experiments. It was verified that the apparatus had sufficient reliability by comparing the results of hydrate equilibrium conditions and induction time from the apparatus with published reference data. As the subcooling temperature increased from 6.1 °C to 12.1 °C, the induction time of PVCap concentration of 0.1~1 wt% decreased. When the salt concentration increased from 3 wt% to 7 wt%, the induction time was reduced by up to 78% under the condition of 0.5 wt% PVCap due to polymer structure degradation by salt effect. In the case of HHI (hybrid hydrate inhibitor) made by mixing MEG 10 wt% and PVCap, the change in induction time was not large compared to PVCap 1 wt% due to the under-inhibition effect. On the other hand, the hydrate inhibition efficiency of HHI with MEG 20wt% increased 1.7 times compared to PVCap.

†Corresponding author:jhwan@jnu.ac.kr

**Key words :** hydrate plugging, subsea flowline, PVCap, subcooling temperature, induction time, MEG concentration

## I. 서 론

천연가스(natural gas)의 수요 증가에 대응하기 위해 해양 가스전 개발이 점차 심해지역으로 확장되고 있다. 심해 지역에서는 유체 생산압력이 높고 해저 외기온도가 낮아 하이드레이트 플러깅(hydrate plugging) 발생 위험이 높다. 하이드레이트는 저온고압 조건에서 메탄, 에탄 또는 프로판과 같은 성분의 가스 분자와 물 분자가 물리적으로 결합되어 형성되는 고체 결정형 화합물이다[1]. 하이드레이트 플러깅 발생에 의한 유동관 막힘 현상은 생산량 감소 및 구조물 고장을 초래할 수 있기 때문에 천연가스 생산 과정에서 유동 안정성(flow assurance)을 확보하는 것이 중요하다. 유동관내 하이드레이트 억제를 위해 화학적 억제제 주입법이 사용되며, 그 중에서도 메탄올(methanol, MeOH), 모노에틸렌 글리콜(mono ethylene glycol, MEG)과 같은 열역학적 억제제(thermodynamic hydrate inhibitors, THI)가 주로 사용되어 왔다[2,3,4].

THI는 하이드레이트 형성조건을 보다 낮은 온도와 높은 압력으로 변화시켜 하이드레이트 형성 자체를 방지하는 역할을 한다. 일반적으로 THI 주입을 통해 하이드레이트 억제제를 안정적으로 유지하기 위해서는 최대 50 wt%의 고농도 주입이 필요하다[5]. 특히 심해 조건일수록 낮은 해수온도로 인해 대량의 억제제 주입이 요구되므로 높은 경제적 비용 부담과 환경오염을 초래하게 된다. 특히 억제제 구매비용뿐만 아니라 생산수를 처리하고 억제제를 재생시키는데도 많은 비용이 소모된다. 이러한 단점을 보완하기 위해 최근에는 THI를 이용한 하이드레이트 예방전략보다는 동역학적 억제제(kinetic hydrate inhibitors, KHI)를 이용한 하이드레이트 위험 관리전략(risk management)을 통해 해양 가스전의 유동안정성을 확보하고 있다. KHI는 하이드레이트 입자 형성(hydrate growth)은 허용하지만 입자간의 응집(agglomeration)을 방해하여 하이드레이트 플러깅 형성을 지연시키는 역할을 한다[6]. 특히 1 wt% 이하의 낮은 주입량으로도 하이드레이트를 억제할 수 있어 억제제 주입비용 절감 측면에서 THI를 대체할 억제제로 주목받고 있다[7,8].

하이드레이트 평형곡선(hydrate equilibrium curve)을 변화시키지 않는 KHI의 특성상 억제제 주입농도와 과냉각 온도(subcooling temperature)에 따라 KHI의 하이드레이트 억제 성능이 크게 변하게 된다.

THI는 과냉각 온도의 제한없이 주입농도에 따라 하이드레이트 억제가 가능하지만 과냉각 온도가 증가할수록 억제제 주입량이 증가하여 운영비용이 상승하게 된다. 반면, KHI는 주입량이 낮아 경제적 이지만 일반적으로 과냉각 온도가 12°C 이상으로 운용되는 조건에서는 억제 효율이 현저히 감소하게 된다[9]. 해양 가스전에서는 정상상태 생산뿐만 아니라 생산 중단(shutdown) 등이 발생하며, 이때 해저 유동관이 해저면의 수온에 노출되는 시간에 따라 생산유체의 열손실 정도와 과냉각 온도가 달라진다. 따라서 해저 유동관에서의 과냉각 온도는 해저면에서의 해수 온도와 밀접한 관련이 있으며, 다양한 과냉각 온도 조건에 따라 억제 효율을 정량적으로 분석하는 것이 중요하다.

KHI의 억제효율에 영향을 미치는 중요한 요인 중 하나는 주입농도이다. Park[10]은 약 6°C의 과냉각 조건에서 Poly-vinylcaprolactam (PVCap)의 농도를 0.1 wt%부터 10 wt%까지 변화시켜 하이드레이트 지연시간(induction time)을 측정하였다. 지연시간은 하이드레이트 형성 억제 실험에서 KHI의 억제 효율을 나타내는 지표로서, 지연시간이 증가할수록 KHI를 이용하여 하이드레이트 형성을 늦출 수 있다. Park[10]의 실험에서는 PVCap 농도가 1 wt% 이상인 경우 지연시간이 더 이상 증가하지 않았으며, 이를 통해 최적의 PVCap 농도를 1 wt%로 선정하였다. 선행연구에서는 과냉각 온도와 억제제 농도가 KHI 성능에 영향을 미치는 중요한 인자임을 확인하였으나, 과냉각 온도와 억제제 농도 중 하나만을 단일 변수로 설정하여 두 변수의 영향을 복합적으로 확인하기 어렵다는 한계점이 존재한다.

대표적으로 사용되는 KHI 종류에는 PVCap, Poly-vinylpyrrolidone (PVP) 등이 있다. PVP는 탄소원자를 주축으로 하는 5각형의 락탐고리로 구성되어 있는 반면에 PVCap은 고분자 원자를 주축으로 하는 7각형의 락탐고리로 구성되어 있다. PVCap은 PVP에 비해 하이드레이트 형성 억제 효과가 높은 것으로 알려져 있다. 수용성 폴리머인 KHI의 특성상 염도에 따라 억제제 기능이 약화될 수 있다. 해양 가스전에서 생산된 지층수는 일반적으로 고염도의 특성을 보이기 때문에 가스전의 생산환경도 PVCap의 억제 성능에 영향을 미친다. Sloan과 Matthews[11]은 다양한 분자량을 갖는 PVCap을 대상으로 염도가 억제제 성능에 미치는 영향을 분석하였다. 최대 7wt%의 염도 조건까지 실험을

수행하였으며, 염도변화에 따라 억제제가 적용될 수 있는 과냉각 온도 범위가 상이함을 확인하였으나 KHI의 억제 성능을 과냉각 온도의 변화만으로 제시했다는 한계가 있다. KHI 사용의 목적은 하이드레이트 플러깅을 지연시키는 것이므로 억제 성능을 분석하기 위해서는 하이드레이트 지연시간을 측정하는 것이 중요하다.

KHI를 이용한 하이드레이트 위험 관리전략의 현장 적용 사례가 증가함에 따라 최근에는 THI를 이용해 하이드레이트 플러깅을 방지하고 있는 해양 가스전에서도 THI와 KHI를 함께 주입하는 방식의 하이브리드 억제제(hybrid hydrate inhibitor, HHI)에 대한 관심도 높아지고 있다. HHI를 적용할 경우, 기존에 사용하던 THI의 주입농도를 낮추고 KHI 등의 첨가물을 혼합함으로써 기존에 사용되던 주입설비를 유지함과 동시에 하이드레이트 생성을 방지 및 지연시킬 수 있다는 장점이 있다. Huff 등[12]은 메탄올과 KHI를 혼합하여 하이드레이트 생성 실험을 수행한 바 있다. 실험 결과를 기반으로 HHI의 경제적 효율성을 분석한 결과, 25% KHI/75% 메탄올을 사용하면 순수 메탄올에 비해 최대 40%의 비용 절감 효과가 발생하는 것을 확인하였다. Kim 등[13]은 해저 유동관의 하이드레이트 플러깅 위험 방지를 위한 억제제 주입량 산정을 위해 100 bar 조건에서 MEG 20 wt% 조건에서 PVCap 농도별 지연시간을 측정하였다. 하이드레이트 플러깅 방지를 위해 30 wt%의 MEG가 필요한 조건에서 PVCap 0.2 wt%를 MEG 20 wt%에 첨가할 경우, 동일한 억제성능을 보여 MEG 주입농도를 10 wt% 절감하였다. 이와 같이 HHI의 억제성능은 혼합비율에 따라 달라지나 선행연구에서는 HHI를 구성하는 KHI와 THI의 다양한 농도 조건을 고려하지 않았다.

해양 가스전에서 KHI 주입농도는 하이드레이트 플러깅을 지연시켜야 하는 필요시간에 따라 상이하다. 특정 시간만을 대상으로 KHI 주입량을 산정하여 억제제가 과소주입되는 경우에는 하이드레이트 플러깅을 방지할 수 없으며, 과다하게 주입되면 비용적인 효율이 감소하게 된다. 따라서 가스전 운영상황에 따라 KHI 주입농도를 정량적으로 결정하기 위해서는 해양 가스전의 다양한 생산환경 및 억제제 주입 조건에 따라 하이드레이트 지연시간을 측정해야 한다. 이에 본 연구에서는 PVCap의 농도, 과냉각 온도, 생산수 염도, MEG 혼합비율 등에 따라 하이드레이트 억제 성능을 실험적으로 분석하고자 한다. 억제제 실험을 위해 하이드레이트 반응 실험 장치를 제작하고, 과냉각 온도 및 억제제 주입농도, 생산수 염도 조건, MEG와 PVCap의 혼합비율에 따라 하이드레이트 지연시간을 측정함으로써

해양 가스전에서 PVCap의 주입농도를 결정할 수 있는 실험적 기준을 제공하고자 한다.

## II. 하이드레이트 억제제 성능 평가 실험 설계

### 2.1. 하이드레이트 반응 실험 장치

본 연구에서 사용된 하이드레이트 반응 실험 장치는 100 bar 이상의 고압을 안정적으로 유지할 수 있으며 온도와 압력 유지가 용이한 스테인리스강(SUS316)의 재질로 제작되었다. 실험장치 전체 시스템에 대한 사진은 Fig. 1과 같다. 실험장치의 구성은 크게 부스터 펌프를 통한 가스 공급 및 유지, 하이드레이트 실험기기 내의 하이드레이트 형성, 하이드레이트 형성을 위한 온도 조절 및 주변기기 구분할 수 있다. 내부 용적이 350 cc인 하이드레이트 반응기의 내부의 온도는 100 ohm platinum RTD 센서를 통해 측정이 가능하며 압력전송기(pressure transmitter)를 반응기 전단에 설치하여 압력을 측정하였다. 또한 MFM (mass flow meter)을 통해 하이드레이트 생성 시 소모된 가스량을 미세하게 측정할 수 있다. 반응기 내부에는 교반용 임펠러(impeller)를 설치하였고 생성기 하단부의 마그네틱 드라이브(magnetic drive)를 통해 교반하여 하이드레이트 형성을 용이하게 이루어진다. 반응기 압력은 부스터 펌프를 이용하여 100 bar로 유지할 수 있으며, 온도는 최대 16.5°C/h의 냉각속도를 갖는 저온항온 순환기를 통해 조절 가능하다. 인적오차로 인한 실험결과 오류를 방지하기 위해 압력, 온도, 유량을 포함한 모든 실험 자료는 실시간으로 취득되어 자동으로 기록될 수 있도록 자료취득 시스템을 구축하였다.



Fig. 1. Hydrate generator.

## 2.2. 실험절차 및 방법

PVCap의 주입 농도와 과냉각 온도, 염도, MEG 농도에 따른 하이드레이트 지연시간을 분석하기 위한 실험절차를 Fig. 2와 같이 수립하였다. 먼저 반응기 내부의 습기와 표면 불순물을 완전히 제거하고 120 ml의 탈이온수(deionized water)에 PVCap을 농도별로 첨가하여 용액을 제조하여 반응기로 주입한다. 반응기를 체결한 후 진공 펌프를 이용하여 반응기 내부의 공기를 제거한다. 실험가스는 순도 99.99% 메탄( $\text{CH}_4$ ) 가스를 이용하였다. 하이드레이트 형성 실험은 정압 조건(constant pressure method)을 유지한 상태에서 온도 조절에 따른 하이드레이트 반응을 측정하였다. 온도 및 압력이 충분히 안정화된 후, 550 rpm으로 교반을 실시하였고 냉각기를 통해 반응기 온도를 목표온도까지 냉각 및 유지하여 하이드레이트 형성 반응을 확인하였다. 이때 하이드레이트 형성 시 반응기 내에 급격히 주입되는 메탄 가스량을 측정하여 지연시간을 산출한다. 하이드레이트 실험 결과의 정확도를 높이기 위해서는 기억 효과(memory effect)를 제거하는 것이 중요하다. 선행연구를 통해 하이드레이트 형성 실험 후 생성기를 상온에 2시간 동안 유지시키면 기억 효과가 완전히 제거되는 것을 확인하였다[14]. 이를 참고하여 실험을 종료한 후, 생성기 온도를 상온 2

5°C 조건에서 2시간 이상을 유지한 후 실험을 재개 하였다.

Table 1은 하이드레이트 억제 성능 평가를 위한 실험 조건을 나타낸다. KHI의 경우, 하이드레이트 억제 성능이 우수하다고 알려진 상용 PVCap으로 Luvicap-EG(BASF 社)를 사용하였다. PVCap 농도는 일반적으로 사용되는 최대 농도인 1 wt%에서 구간을 세분화하여 실험을 진행하였다. 염수 제조를 위한 NaCl의 농도는 선행연구[11]를 참고하여 3 wt%에서 7 wt%까지의 범위로 설정하였다. 그리고 HHI를 제조하기 위한 MEG의 농도는 10 wt%, 20 wt%로 설정하여 각각 PVCap 억제 성능에 미치는 영향을 분석하였다.

과냉각 온도조건의 기준이 되는 하이드레이트 평형 곡선(hydrate equilibrium curve)은 콜로라도 광산대학(Colorado School of Mines)에서 개발된 하이드레이트 상평형 프로그램인 CSMHYD를 통해 도출하였다. CSMHYD은 하이드레이트 상에 대해서는 van der Waals와 Platteeuw의 방법을 이용하고, 다른 유체상들에 대해서는 Soave-Redlich-Kwong 상태방정식을 이용한 하이드레이트의 열역학적 상평형 예측 범용 프로그램이다. 실험압력인 100 bar에서 메탄( $\text{CH}_4$ ) 100%인 가스의 하이드레이트 평형온도는 13.6°C 이기 때문에 실험 시작온도는 평형온도

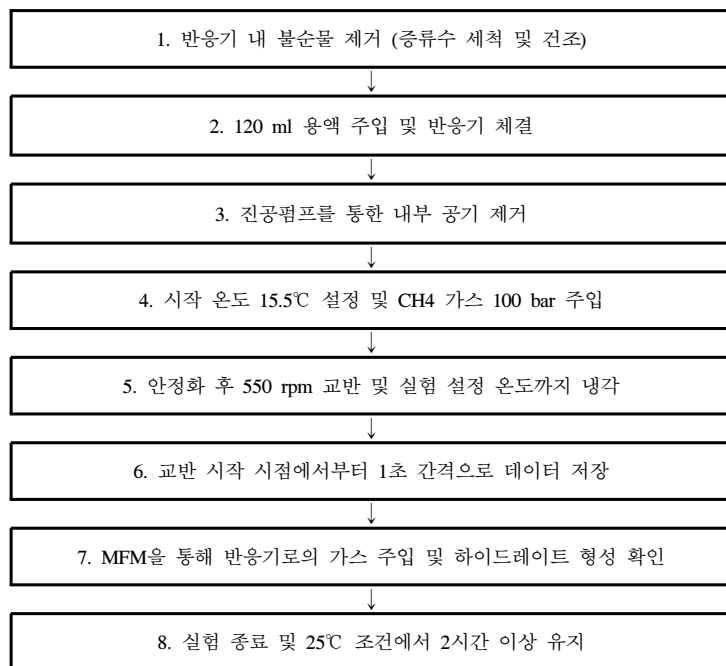


Fig. 2. Flowchart of hydrate formation experiment.

**Table 1.** Experimental conditions for hydrate formation

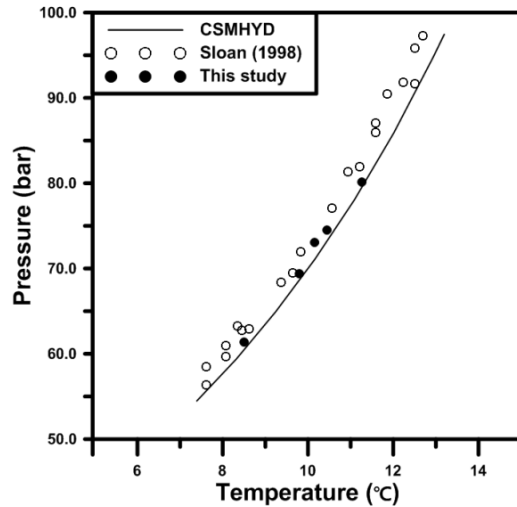
Parameter	Value
Pressure	100 bar
Inhibitor	PVCap (Luvicap-EG, BASF)
PVCap concentration	0.1, 0.25, 0.5, 0.75, 1.0 wt%
NaCl concentration	0(base), 3, 5, 7 wt%
MEG concentration	0(base), 10, 20 wt%
Subcooling temperature	6.1, 9.2(base), 12.1°C
Start temperature	15.5°C
Rotating speed	550 rpm

보다 높은 15.5°C로 설정하였다. 과냉각 온도는 하이드레이트 평형온도와 실험온도의 차이를 나타내는 지표로서, 실험에 사용된 PVCap의 유효 과냉각 온도 범위는 약 8~10°C 이다. 유효 범위를 포함하는 다양한 과냉각 온도 조건에서 PVCap의 하이드레이트 지연시간을 측정하고자 실험 조건을 6.1°C, 9.2°C, 12.1°C와 같이 약 3°C 간격으로 설정하였다. NaCl과 MEG 추가에 따라 변화되는 하이드레이트 평형온도를 고려하였으며, 이때 과냉각 온도는 9.2°C로 고정하였다.

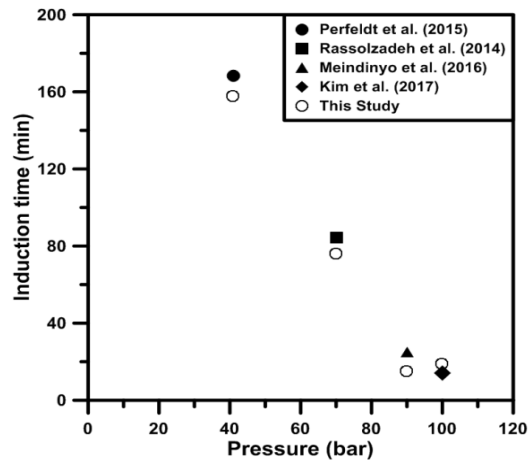
### III. 하이드레이트 실험 결과 및 분석

#### 3.1. 실험장치 타당성 검증

본 연구에서는 제작된 하이드레이트 생성 실험 장치의 타당성 검증을 위해 다양한 압력과 온도로 반복하여 평형조건을 도출하였다. 일정한 체적 하에서 온도 변화에 의한 압력 변화를 동시에 측정하면서, 형성곡선과 해리곡선이 서로 교차하는 점의 온도와 압력을 측정함으로써 평형조건을 도출하는 등적실험을 수행하였다. 이 방법은 하이드레이트의 형성 및 해리현상을 육안으로 관찰할 수 없는 경우에도 사용할 수 있는 장점이 있다. Fig. 3은 도출된 평형조건 실험 결과를 기존에 발표된 실험값[15]과 하이드레이트 상평형 프로그램인 CSMHYD의 결과값에 비교한 그림이다. 본 연구에서 제작된 실험 장치에서 측정된 하이드레이트 평형조건이 기존의



**Fig. 3.** Comparison of experimental data with published reference data



**Fig. 4.** Comparison of induction time with published reference data

실험결과 및 프로그램 결과값과 유사하게 측정되었었으며, 이를 통해 제작된 장치의 실험결과를 신뢰할 수 있을 것으로 판단하였다.

과냉각 온도와 지연시간과의 관계를 확인하기 위하여 다양한 압력 조건에서 하이드레이트 생성 실험을 수행하였다. Fig. 4는 선행문헌[3,16,17,18]에서 추출된 결과 데이터를 본 실험에서 측정된 지연시간과 비교한 그래프이다. Perfeldt 등[16]은 압

력 41 bar, 과냉각 온도 2.6°C 조건에서 168.8분의 지연시간을 보고하였으나 본 연구의 결과는 과냉각 온도 4°C에서 157.6분의 지연시간이 측정되었다. 측정된 지연시간과 11.2분의 차이를 나타내나 1.4°C의 과냉각 온도의 차이를 감안할 때 41 bar 실험 조건에서의 결과는 신뢰할 만한 수준으로 판단된다. 본 연구에서 대상으로 하는 70 bar 이상의 고압조건 실험에서 역시 10분 이내의 지연시간 오차를 나타내었다. Rasoolzadeh 등[17]은 압력 70 bar, 과냉각 온도 11.5°C에서 84.6분의 지연시간을 보고하였다. 동일 조건에서 측정된 본 연구의 결과는 75.6분으로 9분의 오차를 갖는다. Meindinyo와 Svartaas[18]는 압력 90 bar, 과냉각 온도 5.9°C의 조건에서 24.9분이며, 동일 조건에서 측정된 지연시간은 15.07분으로 9.83분의 차이를 나타냈다. Kim 등[3]은 압력 100 bar, 과냉각 온도 9°C에서 14.2분의 지연시간을 보고하였고 본 연구의 결과는 18.7분으로 4.5분의 지연시간 오차를 갖는다. 따라서 압력 조건을 상승시켜 실험을 진행한 결과, 다양한 과냉각 온도 범위에서 측정된 지연시간은 신뢰할 만한 오차수준이며 이로써 제작된 실험 장치의 타당성을 검증하였다.

### 3.2. 과냉각 온도 영향 분석

과냉각 온도와 억제제 농도를 변화하여 하이드레이트 억제 성능 평가 실험을 수행하였다. 이때 지연시간 측정 시간은 최대 100시간으로 설정하였으며 이 시간을 벗어나는 경우 물리적으로 의미가 없는 수치로 판단하였다. Fig. 5는 탈이온수에 0.1, 0.25, 0.5, 0.75 및 1.0 wt%의 PVCap을 첨가한 억제제 농도대비 지연시간을 과냉각 온도의 변화에 따라 그래프로 도시한 결과를 나타낸다. PVCap 농도가 증가할수록 전체적인 지연시간은 증가하는 경향으로 나타나며, 특히 PVCap 농도가 낮은 경우 지연시간의 증가폭이 매우 작게 나타남을 알 수 있다. 억제제가 첨가되지 않은 탈이온수 조건에서의 지연시간 결과에 비해 PVCap을 첨가 후 주입농도가 증가함에 따라 지연시간이 상승하는 것을 확인하였다. 여기서 지연시간의 상승은 하이드레이트 핵형성이 지연됨을 의미하며 억제제로서의 성능으로 표현할 수 있다.

PVCap이 주입되지 않은 탈이온수 조건에서 과냉각 온도 12.1°C를 기준으로 지연시간을 비교했을 때, 9.2°C에서는 5.7배, 6.1°C에서는 17.8배의 지연시간이 증가하였다. 특히 PVCap 농도 0.5 wt%에서 과냉각 온도가 감소할수록 지연시간의 증가가 크게 나타나며, 과냉각 온도 6.1°C에서 이러한 경향이

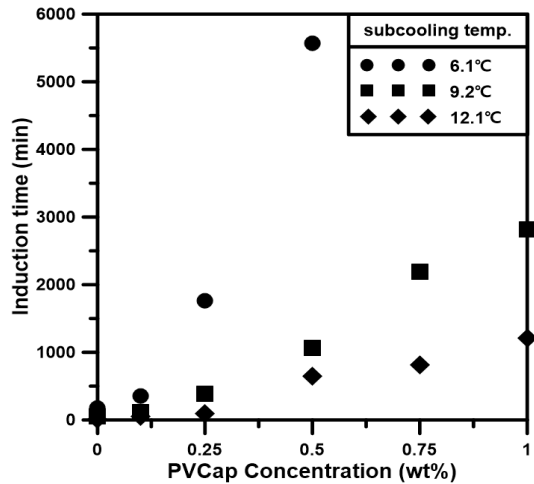


Fig. 5. Hydrate induction time with increase in subcooling and concentration of PVCap

뚜렷이 나타난다. 일반적인 상용 PVCap의 유효 과냉각 온도 범위는 8~10°C이다. 6.1°C의 과냉각 온도는 유효 과냉각 온도 범위보다 낮기 때문에 Fig. 5와 같이 PVCap의 하이드레이트 형성 억제 효과가 충분히 높게 측정되었다. 반면에 PVCap의 유효 과냉각 온도 범위보다 높은 12.1°C의 과냉각 온도 조건에서는 하이드레이트 형성반응이 촉진됨에 따라 억제 효과가 크게 감소하는 결과를 나타냈다. 또한 PVCap 농도 0.5 wt%, 과냉각 온도 12.1°C를 기준으로 지연시간 결과인 645분을 비교했을 때 9.2°C에서는 1,064분으로 1.6배, 6.1°C에서는 5,565분으로 8.6배까지 지연시간이 증가한다. 이는 하이드레이트 형성조건을 충족함에도 불구하고 과냉각 온도 증가에 따라 지연시간이 감소함으로써 하이드레이트 핵형성이 빨리 일어난다는 것을 의미하며, PVCap의 유효 과냉각 온도 범위에서 벗어난 과냉각 온도 조건에 따라 억제 성능이 크게 변화되는 것으로 확인된다.

### 3.3. 염수 영향 분석

염수의 농도에 따른 억제 성능을 분석하기 위해 3, 5, 7 wt% 농도의 염수 조건에서 PVCap 농도별 지연시간을 측정하였다. 상용 PVCap의 유효 과냉각 온도 범위인 8~10°C를 근거로 기 수행된 과냉각 온도 영향 분석 실험 중, 9.2°C의 과냉각 온도값을 기준으로 설정하고 염수 농도 변화에 따른 지연시간을 측정하였다. Fig. 6은 다양한 염수 농도 조건에 따른 PVCap의 지연시간을 나타낸 것이다. 염수

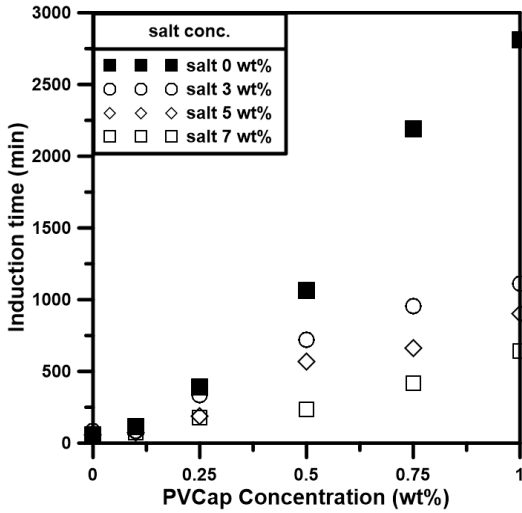


Fig. 6. Hydrate induction time with increase in concentration of salt at subcooling of 9.2°C

조건에서도 PVCap의 주입 농도가 증가함에 따라 지연시간이 상승하였으나 탈 이온수 조건에 비해 염수가 주입된 후 지연시간이 감소하였다. 전반적으로 염수 농도가 증가할수록 지연시간이 감소되는 경향이 나타나며, PVCap의 농도 0.5 wt%에서 탈이온수 대비 염수 3 wt%는 34%의 지연시간이 감소가 관찰된다. 또한 염수 5 wt%에서 48%, 염수 7 wt%는 78%까지 지연시간이 크게 감소하였다. 이러한 결과는 염수와 PVCap을 혼합할 경우 PVCap의 폴리머 체인이 끊기는 구조 저하(structure degradation)의 영향을 주기 때문에 PVCap의 억제성능이 약화된 것으로 판단된다.

### 3.4. MEG 영향 분석

PVCap과 MEG을 혼합한 HHI의 하이드레이트 지연시간을 분석하기 위해 MEG 10, 20 wt% 농도 조건에서 PVCap 농도별 지연시간을 측정하였다. 과냉각 온도를 9.2°C로 설정했을 때, MEG가 20 wt%를 초과하는 경우에는 실험온도가 0°C 이하이기 때문에 일반적으로 해저 유동관이 노출된 외기 조건보다 낮다. 따라서 최대 20 wt%의 MEG 농도까지만 실험을 수행하였다. Fig. 7은 MEG 농도 조건에 따른 PVCap 농도별 하이드레이트 지연시간 측정 결과를 나타낸 것이다. PVCap이 포함되지 않은 탈이온수에 MEG 10, 20 wt%가 혼합됨에 따라 하이드레이트 지연시간은 각각 91분, 157분으로 측정되었다.

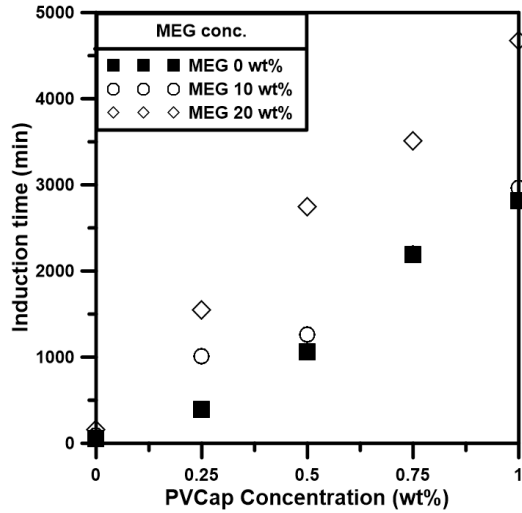


Fig. 7. Hydrate induction time with increase in concentration of MEG at subcooling of 9.2°C

MEG 농도에 관계없이 PVCap 농도가 1 wt%까지 증가함에 따라 하이드레이트 지연시간이 증가하였다. PVCap 0.25 wt% 농도조건에서 MEG 농도에 따른 지연시간 차이를 분석했을 때, MEG 농도가 증가함에 따라 지연시간이 비례적으로 증가하는 것을 확인하였다. 그러나 PVCap 농도가 0.5 wt% 이상인 경우, MEG 0 wt%와 10 wt%에서 지연시간의 차이가 거의 발생하지 않았다. Hemmingsen 등[19]는 실험을 통해 MEG 농도 변화에 따른 하이드레이트 플러깅 가능성을 3단계로 구분하였다. MEG 농도가 5 wt% 이하인 경우는 미억제(uninhibition) 상태로서 하이드레이트 응집체 크기는 크지만 비교적 건조한 상태의 플러그가 형성된다. MEG 농도가 5~20 wt%로 증가함에 따라 하이드레이트가 생성기 내벽에 더 많이 접촉되고, 유체 내에서 더 큰 플러그가 응집된다. 특히 MEG가 10~15 wt% 주입되면 하이드레이트 입자의 응집 강도가 증가하여 플러깅 가능성이 높아짐을 실험적으로 확인하였으며, 이를 아억제(under-inhibition) 상태로 설명하였다. 마지막으로 20 wt% 이상의 MEG가 주입되면 작은 하이드레이트 입자가 겔과 같은 구조를 형성하는 억제(inhibition) 상태로 구분하였다. MEG와 PVCap을 혼합하면 하이드레이트 지연시간이 증가되는 것은 선행연구[12,13]를 통해 확인되었다. 그러나 MEG 10 wt%와 PVCap을 혼합한 HHI의 억제 성능 평가 결과, 하이드레이트 지연시간의 변화가 크지 않은 것으로 측정되었다. 이는 Hemming-

sen 등[19]의 연구결과로부터 추정할 수 있듯이 HHI 제조에 따른 시너지 효과(synergy effect)가 MEG 10 wt% 조건에서 발생하는 아역제 영향과 서로 상쇄된 것으로 판단된다. 이로 인해 MEG 10 wt% 조건의 HHI에서는 MEG 0 wt%, 즉 PVCap만 주입하는 것에 비해 하이드레이트 억제 성능의 변화가 크지 않은 것으로 분석된다. 반면, MEG 20 wt%와 PVCap을 혼합한 실험 결과, 시너지 효과가 강하게 발생하여 PVCap만을 사용하는 경우에 비해 하이드레이트 지연시간이 크게 증가하였다. Fig. 7과 같이 MEG 20 wt%와 PVCap 1 wt%를 혼합한 HHI의 지연시간은 4,680분으로 PVCap 1 wt%에 비해 약 1.7배 상승한 것을 알 수 있다. 이에 따라 HHI도 해양 가스전의 하이드레이트 억제제로서 충분히 활용 가능성을 확인하였다.

#### IV. 결론

본 연구에서는 PVCap의 주입조건에 따른 하이드레이트 억제 성능을 평가하기 위해 하이드레이트 반응 실험 장치를 제작하였으며, PVCap 농도, 과냉각 온도, 염수 농도, MEG 혼합 농도 변화에 따라 하이드레이트 지연시간을 측정하였다. 연구를 통해 도출된 결론은 다음과 같다.

(1) PVCap 억제 성능 평가를 위해 내부 용적 350 cc의 고압 반응기를 포함하는 하이드레이트 반응 실험 장치를 제작하였다. 하이드레이트 평형조건 및 지연시간 측정 결과를 선행 실험과 비교하였으며, 신뢰 가능한 오차 수준을 확인함으로써 실험 장치의 타당성 검증을 완료하였다.

(2) 해저 유동관의 외기온도 영향을 분석하고자 과냉각 온도를 6.1, 9.2, 12.1°C로 설정하고 PVCap 농도 0.1~1 wt%의 하이드레이트 억제 성능을 분석하였다. 6.1°C의 과냉각 온도에서는 충분한 하이드레이트 형성 억제 효과를 보이는 반면 12.1°C 과냉각 온도에서는 최대 지연시간이 645분으로 억제 효과가 크게 감소하였다.

(3) 지층수 염도 영향을 분석하기 위해 NaCl 3, 5, 7 wt% 염수를 제조하여 PVCap 농도별 지연시간을 측정하였다. 염수 농도가 7 wt%까지 증가함에 따라 PVCap의 폴리머 체인의 구조 저하가 발생하였으며, PVCap 0.5 wt% 조건에서 최대 78%까지 하이드레이트 억제 성능이 약화됨을 확인하였다.

(4) MEG와 PVCap을 혼합한 HHI의 지연시간 측정 결과, MEG 10 wt%의 HHI에서는 아역제 영향으로 지연시간의 변화가 크지 않았다. MEG 20

wt%인 HHI에서는 PVCap만을 사용하는 경우에 비해 하이드레이트 억제 효율이 증가하여 해양 가스전에서 억제제로서 충분히 사용 가능성을 확인하였다.

본 연구를 통해 도출된 하이드레이트 지연시간 측정 결과는 향후 해저 유동관의 하이드레이트 플러징 방지를 위한 PVCap 주입량 판단 근거로 활용할 수 있을 것으로 기대된다.

#### 감사의 글

본 연구는 2017년도 산업통상자원부의 재원으로 한국에너지기술연구원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다(No. 20172510102150). 또한 본 연구는 2020년도 정부(교육부)의 재원으로 한국연구재단(NRF)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다(No. NRF-2020R1I1A3060663).

#### REFERENCES

- [1] Carroll, J., *Natural Gas Hydrates A Guide For Engineers*, Gulf Professional Publishing, Elsevier, USA, 17-23, (2014)
- [2] Kim, J., Chang, D., Chang, K., and Noh, Y. "Determination of Hydrate Injection Rate for Flowline Based on Monte Carlo Method", *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, **44**, 62-72, (2016)
- [3] Kim, J., Seo, Y., Kang, S.P., Kim, H., Sohn, Y.H., and Chang, D. "Prevention of Methane Hydrate Re-formation in Transport Pipeline Using Thermodynamic and Kinetic Hydrate Inhibitors", *Journal of Petroleum Science and Engineering*, **154**, 114-125, (2017)
- [4] Park, J., Kim, H., Sheng, Q., Wood, C. D., and Seo, Y. "Kinetic Hydrate Inhibition Performance of Poly (vinyl caprolactam) Modified with Corrosion Inhibitor Groups", *Energy & Fuels*, **31**(9), 9363-9373, (2017)
- [5] Sloan, E.D., and Koh, C.A. *Clathrate Hydrates of Natural Gases*, 3rd ed., CRC Press, Florida, (2008)
- [6] Sum, A.K. "Prevention, Management, and Remediation Approaches for Gas Hydrates in the Flow Assurance of Oil/Gas Flowlines", Offshore Technology Conference, (2013)



- [7] Makogon, T.Y., Larsen, R., Knight, C., and Sloan Jr., E.D. "Melt Growth of Tetrahydrofuran Clathrate Hydrate and its Inhibition: Method and First Results", *Journal of Crystal Growth*, **179**, 258-262, (1997)
- [8] Kim, H.T., Kim, E.S., Kim, K.S., and Kang, S.P. "Smart Ionic Liquids for Hydrate Inhibition", *Journal of Korean Industrial Chemistry News*, **16**(1), 33-41, (2013)
- [9] Chin, Y.D., and Srivastava, A. "Advances in LDHs and Applications", *Offshore Technology Conference*, 1-19, (2018)
- [10] Park, H. "Inhibition Effect of Natural Clays, Water Soluble Polymers, and Ionic Liquids on Methane Hydrate Formation", Ph.D Dissertation, Kyungpook National University, (2016)
- [11] Sloan, E.D., Subramanian, S., Matthews, P.N., Lederhos, J.P., and Khokhar, A.A. "Quantifying Hydrate Formation and Kinetic Inhibition", *Journal of American Chemical Society*, **37**(8), 3124-3132, (1998)
- [12] Huff, T., Cook, S., Trebing, R., Glover, M., Garza, T., and Thieu, V. "Simple and Cost-effective Hydrate Prevention for Flowback After Hydraulic Fracturing: Kinetic Hydrate Inhibitor (KHI)/Methanol Mixture", *SPE Annual Technical Conference and Exhibition*, 1-6, (2013)
- [13] Kim, J.K., Shin, K.C., Cho, S.J., Lee, J.D., and Seo, Y.T. "Synergistic Hydrate Inhibition of Monoethylene Glycol with Poly(vinylcaprolactam) in Thermodynamically Underinhibited System", *Journal of Physical Chemistry B*, **118**(30), 9065-9075, (2014)
- [14] Wang, F., Luo, S.J., Fu, S.F., Jia, Z.Z., Dai, M., Wang, C.S, and Guo, R.B. "Methane hydrate formation with surfactants fixed on the surface of polystyrene nanospheres", *Journal of Materials Chemistry A*, **3**, 8316-8323, (2015)
- [15] Sloan, E.D. *Clathrate Hydrates of Natural Gases*, 2nd ed., CRC Press, Florida, (1998)
- [16] Perfeldt, C. M., Sharifi, H., von Solms, N., and Englezos, P. "Oil and Gas Pipelines with Hydrophobic Surfaces Better Equipped to Deal with Gas Hydrate Flow Assurance Issues", *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, **27**, 852-861, (2015)
- [17] Rasoolzadeh, A., Javanmardi, J., and Ansari-poor, G. "Experimental Study of Methane Hydrate Formation and Dissociation in the Presence of PVP and BMIM-BF<sub>4</sub>", *International Chemical Engineering Congress and Exhibition*, 1-4, (2014)
- [18] Meindinyo, R.E.T., and Svartaas, T.M. "Gas Hydrate Growth Kinetics: A Parametric Study", *Energies*, **9**(12), 1-29, (2016)
- [19] Hemmingsen, P.V., Li, X., and Kinnari, K. "Hydrate Plugging Potential in Underinhibited Systems", *International Conference on Gas Hydrate*, 1-12, (2008)