

전해질이 메탄 하이드레이트 평형조건과 안정 영역에 미치는 영향

류병재* · 서유탉 · 강성필 · 이 훈†

*한국자원연구소 석유 · 해저연구부
한국과학기술원 화학공학과
(1999년 8월 5일 접수, 2000년 3월 6일 채택)

Effect of Electrolytes on Methane Hydrate Equilibrium Condition and Stability Field

Byong-Jae Ryu*, Yu-Taek Seo, Seong-Pil Kang and Huen Lee†

**Petroleum & Marine Division, Korea Institute of Geology, Mining & Materials
Department of Chemical Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology
(Received 5 August 1999; accepted 6 March 2000)*

요 약

메탄 하이드레이트 생성에 대한 삼상 평형 조건 연구가 NaCl 3 wt% 수용액, MgCl₂ 3 wt% 수용액에서 실험을 통해 이루어졌다. 이들 평형조건을 순수한 물에서의 평형조건과 비교하였다. 실험의 온도와 압력 범위는 NaCl 3 wt% 수용액인 경우에 274.16-287.96 K, 2,920-18,090 kPa 그리고, MgCl₂ 3 wt% 경우에 272.86-286.41 K, 2,910-11,840 kPa이었다. 고체상의 메탄 하이드레이트, 액상의 물 및 기상의 메탄으로 이루어진 삼상 평형 실험결과를 van der Waals-Platteeuw 모델을 기본으로 한 예측결과와 비교하였다. 메탄 하이드레이트는 고압과 저온의 평형 조건이 만족되는 심해의 천부 퇴적층에서 안정하게 존재할 수 있으며, 동해 남부 지역에 대한 지구물리학적 탐사 결과로부터 메탄 하이드레이트 안정 영역이 온도, 압력 그리고 geothermal gradient에 의해 존재할 수 있음이 밝혀졌다. 탐사지역의 수심 1,100 m 지역에서의 메탄 하이드레이트 안정영역의 두께는 해저면으로부터 약 400 m에서 550 m까지로 전해질의 성분에 따라 조금씩 변하는 것으로 밝혀졌다.

Abstract – Three-phase equilibrium conditions for forming methane hydrate were experimentally obtained in aqueous single electrolyte solutions containing 3 wt% NaCl and 3 wt% MgCl₂. The experimental temperature and pressure ranges were 274.16-291.11 K and 2,500-19,050 kPa for pure water, 274.16-287.96 K and 2,920-18,090 kPa for NaCl 3 wt% solution, 272.86-286.41 K and 2,910-11,840 kPa for MgCl₂ 3 wt% solution, respectively. The experimental three phase equilibria consisting of solid methane hydrate, liquid water and gaseous methane were compared with the predicted values calculated from the van der Waals-Platteeuw based model. Methane hydrate could be stable under specific temperature and pressure condition that occurs in the ocean floor sediments. Geophysical survey was implemented in the southern area of the East Sea, and the methane hydrate stability field was determined by simultaneously considering temperature, pressure and geothermal gradient obtained from the survey and well data. In the study area, methane hydrates might possibly exist in the sediments below the water depths of about 100 m, and the length of stability field appeared to be located at about 440 m beneath the seafloor and varied with the type of electrolytes.

Key words: Methane, Hydrate, Equilibrium, Stability Field, Electrolyte, NaCl, MgCl₂

1. 서 론

가스 하이드레이트(gas hydrate)는 함유 화합물(inclusion compounds)의 일종으로서, 고압과 저온의 조건 하에서 물 분자로 형성되는 동공(cavity) 내에 메탄, 이산화탄소, 질소 등의 저 분자량 가스분자가 물리적으로 결합하여 생성하는 안정된 결정체를 일컫는다. 저온과 고압의 조건에서 수소 결합을 하는 주체 분자(host molecule)인 물 분자의 고체상 격자(lattice) 내에 하이드레이트 형성자 또는 객체 분자(guest molecule)인 가스

분자가 포집되는 것으로 현재 100개 이상의 가스분자가 하이드레이트를 형성하는 것으로 알려져 있다[1]. 메탄 하이드레이트는 가스 하이드레이트의 한 종류로 포획된 가스의 대부분이 탄화수소 화합물 중 가장 단순한 물질인 메탄으로 구성되어 있으며, in-situ 가스 하이드레이트의 대부분을 차지한다.

가스 하이드레이트는 외관상으로는 얼음과 비슷한 고체 포유물이지만, 결정구조는 확연히 다른 모습을 보인다. 순수한 메탄 하이드레이트는 물 분자 46개에 8개의 메탄 분자가 포획되어 구조-I을 형성하는 결합체로, 그의 분자식은 CH₄ · 5.75 H₂O로 표시된다. 구조-I은 6개의 14-hedra(5¹²6²=12 pentagonal face & 2 hexagonal face; large cavity)와 2개의

†E-mail: hlee@hanbit.kaist.ac.kr

12-hedra($5^{12}=12$ pentagonal face; small cavity)로 구성되어 있으며, 직경 5.2 \AA 미만인 메탄, 에탄, 질소, 이산화탄소 등이 이 구조-1을 이룰 수 있다[1].

메탄 하이드레이트는 저온과 고압 하에서 안정하며, 체적 1 m^3 의 메탄 하이드레이트는 상온, 상압에서 172 m^3 의 메탄가스와 0.8 m^3 의 물로 해리된다[2]. 이처럼 소량의 하이드레이트로부터 대량의 천연가스를 얻어낼 수 있으며, 메탄의 연소 시 발생하는 이산화탄소의 양이 휘발유에 비해 0.7배에 불과하다는 사실은 청정 에너지원으로서의 가능성을 보여주고 있다[3]. 메탄 하이드레이트 내에 약 $1 \times 10^4 \text{ Gt}$ 의 메탄이 포함되어 있으며, 이는 유전, 천연가스전 및 컨덴세이트전에 포함된 메탄의 25배가 넘는 막대한 양이다[4]. 현재 국내의 천연가스 소비량은 지속적인 증가 추세를 보여 1996년도에는 920만 4천 톤이 소비되었고, 1997년에는 1천 165만 톤이 넘는 것으로 잠정 집계되었다. 특히 환경오염 방지를 위한 액화천연가스(LNG) 사용의무 확대와 고급연료에 대한 수요증대로 1987년 이후 연평균 58%의 증가율을 보이고 있다. 국내에서 사용되는 천연가스는 거의 전량이 해외에서 수입되고 있는 실정이다. 따라서, 석유자원에 비해 싼 가격과 적은 이산화탄소 배출량으로 인해 청정 에너지원으로 각광 받고 있는 천연가스의 국내 확보 필요성은 매우 중요하다. 1998년 동해에서 한국자원연구소에 의해 수행된 탄성과 탐사(seismic survey) 자료 상에서 메탄 하이드레이트의 부존을 지시하는 BSR(Bottom Simulating Reflector)이 확인되었다. 이는 메탄 하이드레이트로 포화된 퇴적층과 하위에 존재하는 물 또는 가스로 포화된 퇴적층 사이에서 밀도와 탄성파 속도의 차이에서 생기는 반사면으로, 안정 영역의 하한에서 나타나게 된다. 이러한 차원에서 메탄 하이드레이트의 평형조건과 안정영역을 규명해 통해 해저 퇴적층에서의 하이드레이트 부존 가능성을 밝히는 것은 매우 중요한 일이라 할 수 있다.

메탄 하이드레이트가 형성되어 해리되지 않고 안정하게 존재하는 영역을 안정 영역이라고 한다. 이처럼 안정되게 퇴적층에 부존하기 위해서는 온도와 압력 조건이 충족되어야 한다. 이들 온도, 압력은 메탄에 포함된 다른 가스의 종류와 양 그리고 지층수의 성분 등에 영향을 받는다. 따라서, 메탄 하이드레이트의 안정 영역을 규명하기 위하여 메탄 하이드레이트의 평형 조건, 수온 구배(hydrothermal gradient) 및 지열 구배(geothermal gradient) 자료가 요구된다. 본 연구에서는 실험을 통해 메탄 하이드레이트가 NaCl 3 wt% 수용액과 MgCl_2 3 wt% 수용액에서 안정하게 평형을 이룰 수 있는 조건을 먼저 구해주었고, 이 평형조건과 포항 남동쪽 약 50 km 해상에서 취득된 수심(=압력)에 따른 수온 및 인근지역의 지온 구배 자료를 이용하여 얻어진 결과를 이용해, 수심 약 280 m 이하에 분포된 천부 퇴적층에는 메탄 하이드레이트가 안정되게 부존될 수 있는 물리적 조건 즉, 온도와 압력이 충족되고 있음을 알 수 있었다.

2. 메탄 하이드레이트의 평형조건에 대한 열역학적 모델

총 N 개로 이루어지는 계에 N_i 개의 하이드레이트 형성자가 포함되어 있는 경우, 기상과 액상, 하이드레이트 상 사이의 열역학적 평형 조건은 다음과 같이 플러그시티를 이용해 표현할 수 있다.

$$f_i^V = f_i^L, \quad i=1, \Lambda\Lambda, N \quad (1)$$

그리고,

$$f_j^H = f_j^L, \quad j=1, \Lambda\Lambda, N_C \quad (2)$$

플러그시티 계수를 이용하여 기상에 대한 플러그시티를 표현하면 다음과 같다.

$$f_i^V = y_i \phi_i P \quad (3)$$

여기서, y_i 와 ϕ_i 는 계의 압력이 P 일 때 i 개의 성분에 대한 몰분율과 플러그시티 계수를 의미한다. 플러그시티 계수를 구하기 위해서, 본 연구에서는 modified Huron-Vidal second-order(MHV2) mixing rule과 함께 Redlich-Kwong-Soave 상태방정식(RKS-EOS)을 사용하였다[6, 7]. 과잉 기스 에너지를 구하기 위해서는 구조적인 매개변수로 R 과 Q 를 갖는 UNIQUAC 모델을 사용하였다[8]. 여러 문헌을 조사한 결과, 이 그룹 분배 상태방정식을 기초로 하는 모델이 저압 및 고압에서 뿐만 아니라 다성분계에서도 기-액 평형 계산을 훌륭히 수행하는 것으로 드러났다.

만일 각각의 상을 적절히 설명하는데 타당한 열역학적 모델이 있다면, 평형 조건을 계산하는 것이 가능해야 한다. 일반적으로 NaCl을 비롯한 전해질은 하이드레이트 격자내로 포획되지 않고 액상에만 존재하므로, 하이드레이트 상을 설명하기 위해서는 van der Waals-Platteeuw 모델이 적당하다[5]. 이 모델은 기-액 평형과도 연관되어 있으므로, 상기한 N_C 개의 식들은 오직 물 분자에 대한 식들만으로 대체될 수 있다.

$$f_w^H = f_w^L \quad (4)$$

하이드레이트 상에서 물 분자의 플러그시티는 다음의 식으로 주어진다.

$$f_w^H = f_w^{MT} \exp \left[- \frac{\Delta \mu_w^{MT-H}}{RT} \right] \quad (5)$$

이 식에서

$$\frac{\Delta \mu_w^{MT-H}}{RT} = \sum_{m=1}^2 v_m \ln \left(1 + \sum_{j=1}^{N_C} C_{mj} f_j \right) \quad (6)$$

f_w^{MT} 는 하이드레이트 격자를 이루는 물 분자의 플러그시티이며, C_{mj} 는 Lang-muir 상수, v_m 는 하이드레이트 격자를 이루는 주체 분자당 종류 m 의 동공 개수를 가리킨다. N_C 는 객체 분자의 개수이며, f_j 는 상태방정식으로부터 계산되어진 기상 내 객체 분자의 플러그시티이다. Langmuir 상수를 계산하기 위해서는, 분자 단위 포텐셜 $w(r)$ 을 계산하는 Kihara 포텐셜을 사용하였다. Kihara 포텐셜에서 사용하는 세 개의 매개변수 a, σ, ϵ 중 a 는 문헌 값을 이용하였으며, 나머지 두 개의 매개변수 σ 와 ϵ 는 실험을 통해 얻어진 P-T data로부터 최적화하였다. 최적화된 매개변수를 Table 1에 나타내었다. $\Delta \mu_w^{MT-H}$ 는 화학 포텐셜 차이를 나타내며, 하이드레이트 격자 내에 객체 분자가 채워지지 않은 비어있는 격자를 이루는 물분자의 화학 포텐셜, μ_w^{MT} ,와 객체 분자가 채워져 있는 격자를 이루는 물분자의 화학 포텐셜, μ_w^H , 사이의 차이를 의미한다. 빈 하이드레이트 격자내 물분자의 플러그시티는 다음의 식으로 주어진다.

$$f_w^{MT} = f_w^{L^0} \exp \left[\frac{\Delta \mu_w^{MT-L^0}}{RT} \right] \quad (7)$$

여기서 $f_w^{L^0}$ 는 액상 물분자의 플러그시티이며 RKS-EOS를 이용하여 계산되어지며, 빈 하이드레이트 격자의 화학 포텐셜과 순수 액상 물의 화학 포텐셜간의 차이는 Holder에 의해 보고된 결과를 이용하였다[9].

$$\frac{\Delta \mu_w^{MT-L^0}}{RT} = \left(\frac{\Delta \mu_w^0}{RT^0} - \int_{T^0}^T \frac{\Delta h_w^{MT-L^0}}{RT^2} dT + \frac{\Delta v_w^{MT-L^0}}{RT} - \ln a_w \right) \quad (8)$$

Table 1. Optimized Kihara potential parameters for watermethane and water-carbon dioxide interaction

Parameter	CH ₄	CO ₂
$a(\text{\AA})$	0.300	0.720
$\sigma(\text{\AA})$	3.300	2.5935
$\epsilon/k(K)$	153.7	173.5

$\Delta\mu_i^0$ 는 실험을 통해 결정되는 값으로서, 기준 온도 T^0 와 절대 압력이 0인 상태에서 빈 하이드레이트 격자와 순수한 주체 분자사이의 화학 포텐셜 차이를 의미하며, $\Delta\mu_w^{MT-L^0}$ 와 $\Delta\mu_w^{MT-L^0}$ 은 각각 빈 하이드레이트 격자와 순수 액상 물 분자사이의 몰엔탈피, 몰볼륨의 차이를 의미한다. a_w 는 상태방정식으로부터 계산되는 물의 활동도를 의미하며, 활동도 계수, γ_w ,와 전해질을 포함하지 않은 상태인 물의 몰분율, x_w , 사이의 곱으로 표현된다. 엔탈피값의 차이에 대한 보정은 Holder에 의해 행해진 결과를 이용했으며, 하이드레이트에 대한 물리적 및 열역학적 기준값들은 Parrish와 Prausnitz에 의해 얻어진 결과를 이용하였다[10].

NaCl의 첨가로 인해 발생하는 효과를 고려하기 위해서는 RKS-EOS와 Debye-Hückel electrostatic contribution을 함께 사용하여 액상 물의 플게시티를 계산하였다. 플게시티 계수는 Aasberg-Petersen에 의해 제시된 모델을 사용하여 계산하였다[11].

$$\ln\phi_i^L = \ln\phi_i^{EOS} + \ln\gamma_i^{EL} \quad i=1, K, N \quad (9)$$

이 모델에서, i 성분의 플게시티 계수는 두 개의 분배항으로 나뉘어진다. ϕ_i^{EOS} 는 RKS-EOS에서 얻어지는 분배항이고, γ_i^{EL} 는 electrostatic interaction을 고려한 분배항이다. 물 분자에 대해 electrostatic interaction을 표현하기 위한 γ_i^{EL} 은 액상 물의 활동도로부터 계산되어지며, 전해질 수용액에서 물의 활동도는 통계학적 방법에 근거한 Pitzer 모델로부터 계산되어진다.

$$a_w = \exp\left[-\Phi(m_C + m_A) \frac{MW_w}{1000}\right] \quad (10)$$

$$\Phi = 1 + [z_C z_A] f^\phi + m_{CA} \left(\frac{2v_C v_A}{v_C + v_A} \right) B^\phi + m_{CA}^2 \left(\frac{2(v_C v_A)^{1.5}}{v_C + v_A} \right) C^\phi \quad (11)$$

$$f^\phi(T) = -A^\phi(T) \frac{\sqrt{I}}{1 + 1.2\sqrt{I}} \quad (12)$$

여기서 f^ϕ 는 Debye-Hückel 항이며, MW_w 는 물분자의 분자량, m 은 전해질의 몰랄 농도이다. Φ 는 삼투 계수이며, I 는 ionic strength이다. 첨자 C, A 및 CA는 각각 양이온, 음이온 그리고, 전해질 자신을 나타낸다. 전해질은 전하 z_C 의 양이온, v_C , 개와 전하 z_A 의 음이온, v_A , 개로 나뉘어 생각한다. 각각 이성분 및 삼성분의 ion interaction parameter를 나타내는 B^ϕ 와 C^ϕ 는 실험적으로 얻은 데이터를 regression하여 얻었다[12]. Debye-Hückel 항에 포함된 상수 A^ϕ 는 매우 작은 ionic strength에서의 삼투 계수에 대한 제한 값을 나타낸다.

$$A^\phi(T) = \frac{1}{3\sqrt{\pi}} \frac{2\pi N_A \rho_w(T)}{1000} \left(\frac{e^2}{\epsilon_w(T)kT} \right)^{3/2} \quad (13)$$

여기서 상수 e , ρ_w , ϵ_w , N_A 와 k 는 각각 물분자에 대한 elementary charge, density, static dielectric constant, 아보가드로 상수, 그리고 볼츠만 상수 등을 나타낸다. 물의 dielectric constant는 Englezos의 연구결과로부터 얻어진 값을 사용하였다[13].

Pitzer가 전해질을 포함하는 용액에서 삼투 계수를 계산하는 방법에 대한 이론을 제시했었지만, 그의 매개변수들은 대부분 298.15 K 근처의 범위에서만 정확한 예측능을 보인다. Bakker는 같은 모델을 사용하여 NaCl, KCl 그리고 $CaCl_2$ 등의 다양한 전해질 계에서 이산화탄소 하이드레이트의 상평형에 대한 훌륭한 예측 결과를 보였으며[14], 온도범위를 273.15 K 보다도 낮은 범위까지 확장하였고 이를 위해 수정된 매개변수들을 사용하였다. NaCl과 $MgCl_2$ 에 대해서는 실험 범위에서의 다른 확장된 매개변수들이 알려져 있지 않기 때문에 본 연구에서는 298.15 K에서 정의된 매개변수들을 사용하였다.

3. 메탄 하이드레이트의 평형조건

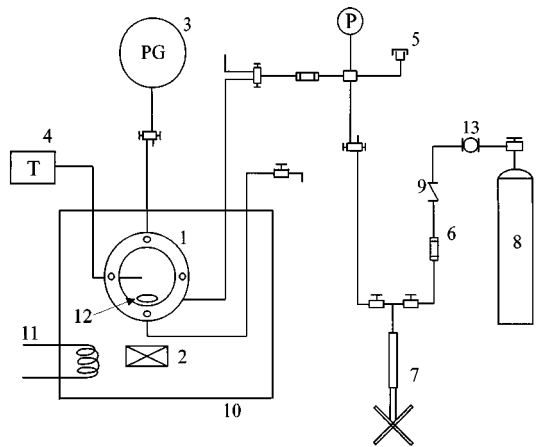


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus for the determination of phase equilibrium condition of gas hydrate.

- | | |
|-------------------------|-----------------------|
| 1. Equilibrium cell | 8. Gas cylinder |
| 2. Magnet | 9. Line filter |
| 3. Heise pressure gauge | 10. Bath |
| 4. Thermometer | 11. Cooler & Heater |
| 5. Rupture disc | 12. Magnetic spin bar |
| 6. Check valve | 13. Regulator |
| 7. High-pressure pump | |

3-1. 실험장치

메탄 하이드레이트의 형성과 평형 조건 실험을 위하여 사용된 기기는 Fig. 1에서 보는 바와 같이 크게 하이드레이트를 형성시키고 해리시키는 고압용 반응기와 주변 기기로 구성되어 있다. 고압용 반응기는 316 스테인레스 스틸(stainless steel)로 제작되었고 부피는 56.52 cc이며, 온도가 조절되는 수조 내에 놓인다. 하이드레이트가 형성되고 해리되는 현상을 관찰할 수 있도록 반응기의 앞과 뒤에 사파이어(sapphire)로 된 관측창을 설치하였다. 가스에 포함된 수분이나 이물질 등의 불순물을 제거하기 위하여 필터를 설치하였고 역류 방지용 밸브도 설치하였다. 메탄 하이드레이트의 형성을 촉진시키기 위해서는 물과 가스의 접촉면을 증가시켜 주어야 하며, 소형 magnetic bar를 사용하여 물과 가스를 혼합하였다. 반응기를 원하는 온도로 유지시키기 위해서는 저온, 항온 순환수조를 이용하였다. 반응기 안의 온도는 thermocouple을 이용하여 측정하였으며, 오차가 ± 0.01 K인 수은 온도계를 이용하여 보정하였다. 이때 측정되는 온도의 오차는 ± 0.05 K이다. 압력의 측정을 위하여 40 MPa까지 측정 가능한 Heise pressure gauge를 이용하였으며, 오차는 ± 50 kPa이다.

3-2. 실험방법

가스 하이드레이트 실험을 상평형 관점에서 볼 때 주어진 온도에서 형성 압력과 해리 압력이 서로 같아야 한다. 그러나 gas와 물이 결합하여 고체인 가스 하이드레이트가 형성되는 현상은 실험적으로나 이론적으로 복잡한 양상을 나타내기 때문에 가스 하이드레이트의 형성 조건은 정확하게 구하기가 힘들고 재현성이 있는 해리 조건과 다소 차이를 나타낸다. 평형 조건을 규명하는 방법으로는 등온 실험, 등압 실험 및 등적 실험을 들 수 있다. 본 실험에서는 등온 실험으로 형성된 메탄 하이드레이트가 완전히 해리된 상태를 평형 상태라고 규정하였으며, 실험방법은 다음과 같다.

반응기를 물이 담긴 저온, 항온 순환수조에 고정시키고 반응기에 수용액을 주입한 후 가스를 주입하였다. 항온 수조를 이용하여 실험하고자 하는 온도를 유지하면서 하이드레이트가 형성될 수 있다고 예측되는 압력보다 높은 압력으로 가스를 주입하였다. 이때, gas와 물의 접

측면을 증가시키기 위해 stirring을 행해 주면, 안개가 피어나는 것처럼 하이드레이트가 형성되면서 하이드레이트 층이 생겨난다. 하이드레이트가 형성되면 가스가 포획됨에 따라 압력이 감소하게 된다. 형성된 메탄 하이드레이트 층이 충분히 성장할 때까지 기다린 후 압력을 감소시켜준다. 이때 급격한 압력의 변화는 온도를 하강시키므로 주의하여야 한다. 압력을 감소시킨 후 반응기 전체가 평형 상태에 도달할 수 있도록 충분한 시간을 두고 관찰하여야 한다. 평형 상태에 도달하지 않았는데도 불구하고 압력을 감소시키면 해리 압력이 실제 압력보다 낮게 측정되는 오류를 범하게 된다. 이와 같은 방법으로 메탄 하이드레이트가 완전히 해리될 때까지 반복하여, 일정한 온도에서 메탄 하이드레이트의 해리 압력을 측정하였다.

3.3. 실험결과 및 분석

동해에서 메탄 하이드레이트의 평형 조건은 해수와 지층수에 포함된 전해질의 성분에 따라 많은 영향을 받으므로, 전해질 중 대표적인 성분인 NaCl과 $MgCl_2$ 가 첨가되었을 경우에 대한 메탄 하이드레이트의 평형 조건을 측정할 필요가 있다. 따라서 본 실험에서는 NaCl 및 $MgCl_2$ 가 각각 3.0 wt% 포함된 용액과 Scientific Gas Production Co.에서 생산된 순도 99.97%의 메탄 가스를 사용하고 동해의 지질학적 특성을 감안해 반응기의 온도를 272.85 K에서 289.96 K까지 변화시키면서 메탄 하이드레이트가 형성된 후 해리되는 온도와 압력 조건을 구하였다. 본 실험에 이용된 기기와 방법에 대한 타당성은 Fig. 2에서 보는 바와 같이 본 실험에서 사용한 메탄 가스와 순수한 물을 이용하여 274.4 K에서 291.1 K까지 약 2 K 간격으로 변화시키면서 최대 19,050 kPa까지의 압력 범위에서 구한 평형 조건과 기존 외국에서 발표된 실험결과와의 비교를 통하여 이미 입증되었다[15-19].

NaCl 3.0 wt%의 용액에서 반응기의 온도를 274.16 K에서 289.96 K까지 약 2.0 K 간격으로 변화시키면서 메탄 하이드레이트의 평형조건을 구하였고, $MgCl_2$ 3.0 wt%의 용액에서는 272.86 K에서 286.41 K까지의 온도 범위에 대한 메탄 하이드레이트의 평형조건을 구하였다. Table 2와 Fig. 3, 4에 실험결과를 제시하였으며, Fig. 3과 4에서는 전해질이 첨가되지 않았을 때와 평형조건을 비교해 제시하였다. 그 결과 간극수(interstitial water)에 3.0 wt%의 NaCl이 함유된 퇴적층에서 메탄 하이드레이트가 형성되어 안정하게 존재하기 위해서는 274.16 K에서 29 기압, 283.16 K에서 76 기압 이상의 압력이 필요하며, 3.0 wt%의 $MgCl_2$

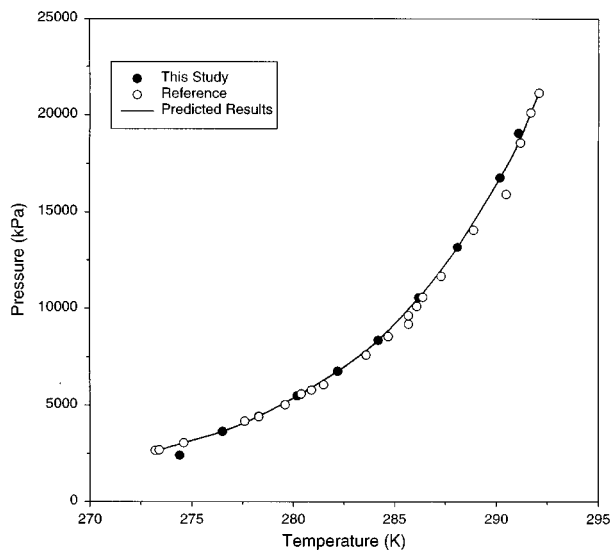


Fig. 2. Experimental equilibrium condition of methane hydrate in pure water[16].

Table 2. Three-phase H-Lw-V equilibria and for the binary water+methane system and for the two ternary water+NaCl+methane and water+ $MgCl_2$ +methane systems

System	T(K)	P(kPa)
Water+CH ₄	274.4	2410.0
	276.5	3640.0
	278.3	4425.0
	280.2	5470.0
	282.2	6760.0
	284.2	8350.0
	286.2	10550.0
	288.1	13150.0
	290.2	167450.0
	291.1	19050.0
Water+CH ₄ +NaCl 3 wt%	274.15	2920.0
	276.35	3580.0
	278.4	4550.0
	280.65	5640.0
	282.95	7648.0
	285.65	9750.0
	288.00	13765.0
	289.96	18090.0
Water+CH ₄ + $MgCl_2$ 3 wt%	272.85	2910.0
	277.35	4510.0
	280.65	6340.0
	283.05	8030.0
	285.45	10455.0
	286.40	11840.0

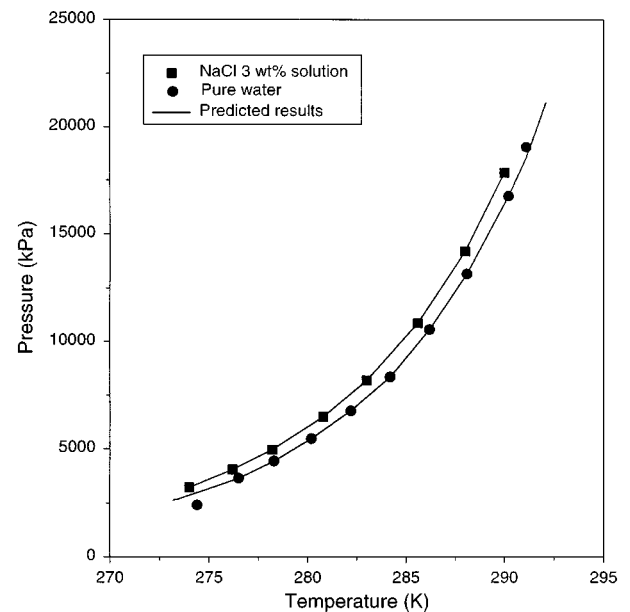


Fig. 3. Experimental equilibrium conditions of methane hydrate in NaCl 3 wt% solution.

가 함유된 경우에는 274.16 K에서 31 기압, 283.16 K에서 80 기압 이상의 압력이 필요하였다. 이에 반해, 순수한 물에서의 경우 메탄 하이드레이트의 평형조건은 274.41 K에서 24.1 기압, 284.21 K에서 83.5 기압이다. 이들 실험결과들로부터 동일한 온도 하에서 전해질이 첨가되면 평형 압력이 높아짐을 알 수 있다. 이는 용액 속에 녹아 있는 전해질들이 물 분자들의 수소 결합을 방해하는 저해 효과(inhibition effect)를 내므로,

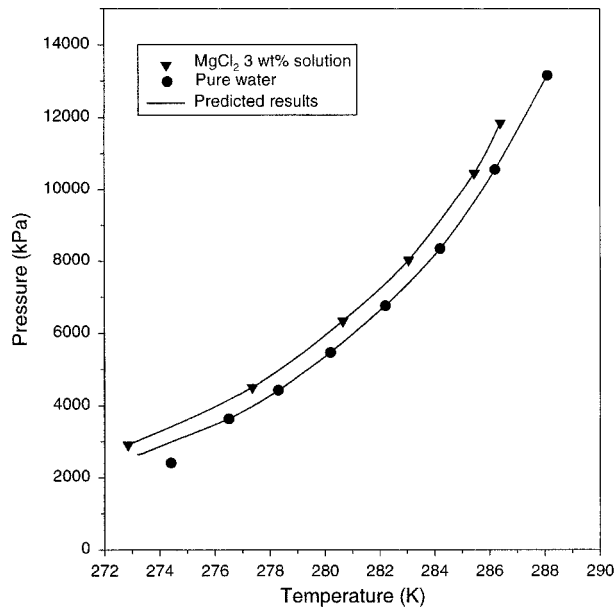


Fig. 4. Experimental equilibrium conditions of methane hydrate in MgCl_2 3 wt% solution.

하이드레이트가 형성되어지기 위해 더 높은 압력이 필요하게 되었기 때문이다. 또한 MgCl_2 의 저해효과가 NaCl 보다 훨씬 크기 때문에, MgCl_2 의 농도가 높은 지역에서는 메탄 하이드레이트가 안정하기 위해 더 높은 압력이 필요할 것이다.

Fig. 3, 4에는 열역학적 모델을 통해 예측한 결과도 함께 제시하였으며, 실험을 통해 얻은 값과 매우 잘 일치하는 것을 볼 수 있다. 이러한, 열역학적 모델은 실험을 통해 직접 얻지 못하는 온도와 압력 범위에까지 확장하여 평형 조건을 예측할 수 있기 때문에, 온도와 압력 그리고 전해질의 농도가 계절이나 지역에 따라 변하는 상태에서도 하이드레이트의 안정영역을 규명하기 위한 작업에 유용하게 쓰여질 수 있다. 지금까지 여러 문헌에서는 열역학적인 상태방정식을 이용하기 보다는 헨리 상수를 이용하여 물의 활동도를 이용하였다[20, 21]. 본 연구에서 사용된 모델은 기상의 퓨게시티와 물의 활동도를 계산하는데 상태방정식을 이용해 줌으로써 좀더 향상된 결과를 얻을 수 있었다[22]. Englezos에 의해 제시된 연구 결과에 의하면 고압에서 기상과 액상의 평형을 일관성 있게 설명해 주기 위해서는 상태 방정식을 이용하는 것이 바람직하며[23], 많은 연구가들에 의해 제시된 활동도를 1로 일정하게 놓고 예측하는 방법은 저압에서 액상의 거동을 설명하는데 적합하다고 하였다. 따라서, 심해저에서 메탄 하이드레이트의 상거동과 평형 조건을 올바르게 예측하기 위해서는 본 연구에서 사용된 상태 방정식을 이용하는 방법이 더 효과적일 것으로 보인다.

4. 메탄 하이드레이트의 안정 영역

메탄 하이드레이트가 해리되지 않고 안정하게 부존될 수 있는 영역을 메탄 하이드레이트 안정영역(methane hydrate stability field)이라 불린다. 일반적으로 안정영역 하한의 심도와 메탄 하이드레이트 층의 두께는 압력, 수온, 지온 및 전해질의 성분에 영향을 받으며, 수심이 약 300 m 인 지역의 경우 안정영역의 하한은 해저면 또는 해저면에서 그리 깊지 않은 곳에 위치한다. 안정영역의 하부에서는 과상의 하이드레이트가 발달되며, 상부에서는 메탄의 공급이 제한을 받는 관계로 미성숙된 하이드레이트가 나타난다[24].

이러한 메탄 가스 하이드레이트의 안정영역을 규명하는 데에는 무엇

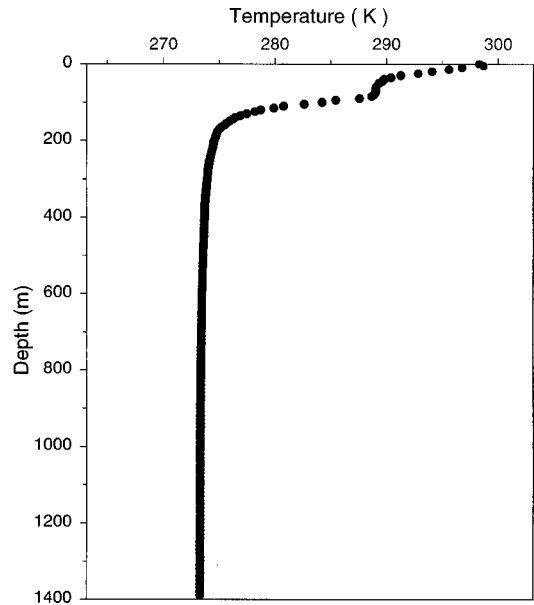


Fig. 5. Sea water temperature vs. depth[25].

보다도 온도와 압력 자료의 획득이 필수적이다. 메탄 하이드레이트 부존이 기대되는 동해의 울산 해역에서의 수심(=압력)에 따른 수온을 측정하기 위하여 투하식 XBT(expandable bathythermograph) probe가 사용되어 졌다. Fig. 5에서 보는 바와 같이 수심 150 m까지는 수온이 급격히 감소하나 그 이하에서는 아주 미약하게 감소하는 경향을 보이며, 또한 지역과 계절에 따른 변화가 수심 약 150 m 이하에서는 보이지 않는다[25]. 따라서 수심 약 150 m 보다 깊은 지역에 분포된 퇴적층에서는 메탄 하이드레이트의 안정영역이 압력의 변화가 없는 한 일정할 것으로 해석된다.

지온구배는 탐사지역에서 멀리 떨어져 있지 않은 지역의 시추공 자료를 이용하였으며, 심도가 100 m 깊어질 때마다 3 K씩 온도가 증가되는 경향을 보였다. 또한 메탄 하이드레이트의 phase boundary를 구하기 위하여 탐사지역과 지질 조건이 유사한 일본의 Oki Ridge와 Kita-Yamato Trough에서 수행된 ODP(Ocean Drilling Program) 연구에 의해 지표면 부근과 심도 약 500 m에 발달된 퇴적층의 간극수(interstitial water)의 염도(salinity)는 약 3.5%와 3.0%로 측정되었다[26]. 이 결과 Fig. 6에서 보는 바와 같이 NaCl 3 wt%로 가정하는 경우, NaCl 3 wt% 수용액의 phase boundary보다 낮은 온도와 높은 압력조건을 충족시켜주는 영역에서 메탄 하이드레이트가 안정하게 존재할 수 있으므로, 수용액의 phase boundary 곡선과 퇴적층의 온도를 나타내는 geothermal gradient가 만나는 점 까지가 메탄 하이드레이트의 안정 영역이 된다. 따라서, NaCl 3 wt% 수용액의 경우 수심이 약 1,100 m인 지역에 발달된 퇴적층에서 안정영역의 두께는 해수와 퇴적층의 경계면으로부터 심도 약 470 m인 것으로 해석할 수 있다. 그러나, Fig. 6에서는 전해질의 성분에 따라 메탄 하이드레이트 안정영역의 두께가 변하는 것을 또한 볼 수 있다. 순수한 물에서는 약 550 m 정도인 안정 영역의 두께가 NaCl 3 wt%의 수용액에서는 470 m로, 다시 MgCl_2 3 wt%의 수용액에서는 400 m 정도로 감소하는 것을 볼 수 있다. 이는 전해질의 종류에 따라 저해 효과가 다르기 때문이며, 저해 효과가 더 높은 전해질일수록 더 높은 메탄 하이드레이트의 평형 압력이 필요하게 된다. 따라서, MgCl_2 의 저해효과가 NaCl 보다 크기 때문에 메탄 하이드레이트가 안정하기 위한 phase boundary는 NaCl 의 상경계에 비해 왼쪽으로 이동하였으며, 따라서 geothermal gradient와 만나서 이루어지는 메탄 하이드레이트 안정 영역의 두께가 감소함을 알 수 있다. 이를 통해 볼 때, 메탄 하

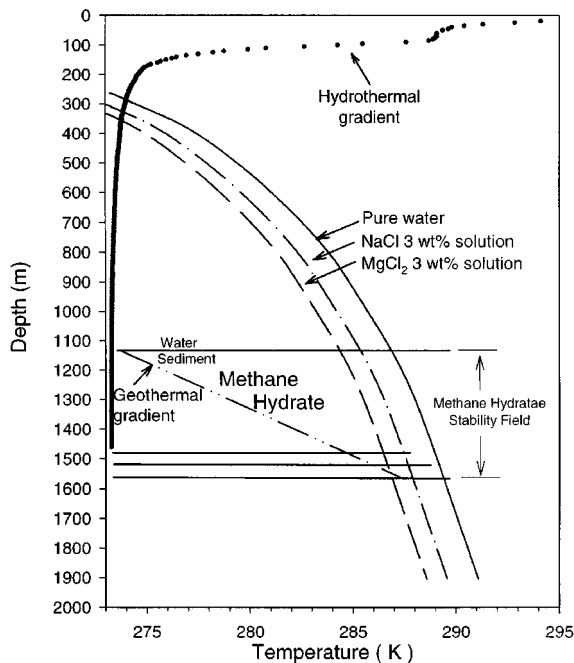


Fig. 6. Methane hydrate stability field in the East Sea.

(— : methane hydrate phase boundary in pure water, ----: methane hydrate phase boundary in 3 wt% NaCl solution,: methane hydrate phase boundary in 3 wt% MgCl_2 solution)

드레이트의 안정 영역을 규명하기 위해서는 온도, 압력의 자료에 더불어 전해질의 성분에 대한 매우 정밀한 자료 또한 요구되어 진다.

5. 결 론

우리 나라 동해의 염도와 지질학적 조건을 고려하여 NaCl 3.0 wt%의 수용액과 MgCl_2 3.0 wt% 수용액에서 메탄 하이드레이트의 평형 조건을 측정하였다. NaCl 3 wt% 용액의 경우 274.16-289.96 K 온도 범위에서 약 2 K 간격으로 8가지 온도 조건에서 메탄 하이드레이트가 형성되어 해리되는 압력을 구하였다. 또한 MgCl_2 3.0 wt% 용액에서는 272.86-286.41 K의 온도범위에서 6가지 온도에 따른 평형 조건을 측정하였다. 고체상의 메탄 하이드레이트, 액상의 물 및 기상의 메탄으로 이루어진 삼상 평형 실험결과는 van der Waals-Platteeuw 모델을 기본으로 한 예측 결과와 잘 일치하였다. 본 실험결과를 순수한 물에서의 메탄 하이드레이트 평형조건과 비교한 결과, 동일한 온도조건 하에서는 순수한 물에서의 평형 조건에 비해 용액의 염도가 증가하면 평형 압력도 높아짐을 알 수 있었다.

메탄 하이드레이트의 안정 영역의 규명을 위해서는 평형 조건과 더불어 온도와 압력 자료가 필수적이다. 동해 지역에서는 수심 150 m까지는 매우 급격한 수온의 변화가 나타났으나, 이보다 깊은 지역에서는 아주 미약하게 감소하는 경향을 보였다. 이러한 자료들을 바탕으로 동해지역에서는 수심이 약 1,100 m인 지역에 발달된 퇴적층에 안정영역의 하한은 해저면으로부터 심도 약 400-550 m에 위치하는 것으로 해석되었으며, 전해질의 종류에 따라 조금씩 변하는 것으로 밝혀졌다. 본 연구는 메탄 하이드레이트 부존 가능성을 단지 열역학적으로 판단하는 극히 초보적 연구 단계이며, 앞으로 정밀한 열역학적, 지질학적 조사 및 검증과 더불어 반드시 수정 보완되어야만 한다. 반면에 동해안을 대상으로 한 첫 번째 심도있는 연구라는 점에서 상당한 의의가 있다 하겠다.

감 사

본 연구는 한국과학재단의 특정기초연구(과제 번호: 98-0502-04-01-3) 지원에 의하여 수행된 것이며, 연구의 일부는 과학기술부의 지원을 통해 수행된 기관 고유 사업: 21세기 신에너지 자원 가스 하이드레이트 연구에서 얻어진 결과이므로 이에 감사드립니다.

사용기호

A^ϕ	: parameter of Pitzer's model
a	: activity
B^ϕ	: binary ion interaction parameter
C	: Langmuir constant [bar^{-1}]
C^ϕ	: ternary ion interaction parameter
e	: elementary charge
f	: fugacity [bar]
f^ϕ	: Debye-Hückel term
h	: enthalpy [J/mol]
I	: ionic strength
k	: Boltzman's constant [J/K]
m	: salt concentration in molarity
MW	: molecular weight
N	: number of components
N_A	: Avogadro's number
N_C	: number of clathrate hydrate-forming substances
P	: pressure [bar]
Q	: surface area parameter in UNIFAC model
R	: universal gas constant [J/mol]
v	: molar volume [m^3/mol]
x	: liquid phase mole fraction
y	: vapor phase mole fraction
z	: charge of ion

그리스 문자

Φ	: osmotic coefficient
ϵ	: static dielectric constant, maximum attraction potential
γ	: activity coefficient
ϕ	: fugacity coefficient
μ	: chemical potential
v	: number of cavities, number of ions
ρ	: density
σ	: Kihara potential parameter
$\omega(r)$: spherically symmetrical cell potential

상첨자

H	: clathrate hydrate phase
L	: liquid phase
L^o	: pure liquid water
MT	: empty
o	: standard state
V	: vapor phase

하첨자

A	: anion
C	: cation
i, j	: component i and j
m	: cavity type

w : water

참고문헌

1. Sloan Jr., E. D.: "Clathrate Hydrates of Natural Gases," Marcel Dekker, Inc., New York(1990).
2. Okuda, Y.: "Exploration Research on Gas Hydrates in Japan," In Proceeding of 5th Petroleum Exploration and Development Symposium(1996).
3. Matsumoto, Y., Okuda, Y. and Aoki, Y.: "Natural Gas Hydrate: Huge Amount of Natural Gas Resource in the 21th Century," Japanese Economic Science, Tokyo(1994).
4. Makogon, Y. F.: "Hydrate of Hydrocarbons," PennWell Publ., Tulsa, US (1997).
5. van der Waals, J. H. and Platteeuw, J. C.: *Adv. Chem. Phys.*, 2(1959).
6. Huron, M.-J. and Vidal, J.: *Fluid Phase Equilibria*, 3(1979).
7. Soave, G.: *Chem. Eng. Sci.*, 27(1972).
8. Anderson, F. E. and Prausnitz, J. M.: *AIChE J.*, 32(1986).
9. Holder, G. D., Gorbin, G. and Papadopoulos, K. D.: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 19(1980).
10. Parrish, W. R. and Prausnitz, J. M.: *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 11(1972).
11. Aasberg-Petersen, K., Stenby, E. and Fredenslund, A.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, 30(1991).
12. Pitzer, K. S. and Mayorga, G.: *J. Phys. Chem.*, 77(1973).
13. Englezos, P.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, 31(1992).
14. Bakker, R., Dubessy, J. and Cathelineau, M.: *Geochim. Cosmochim. Acta*, 60(1996).
15. Larson, S. D.: Ph. D. Thesis, University of Illinois(1955).
16. Lee, H. S.: Master Thesis, Hanyang University(1997).
17. Dholabhai, P. D., Englezos, P., Kalogerakis, N. and Bishnoi, P. R.: *Can. J. Chem. Eng.*, 69(1991).
18. Englezos, P. and Bishnoi, P. R.: *AIChE J.*, 34(1988).
19. Kang, S.-P. and Lee, H.: *J. Chem. Eng. Data*, 42(1997).
20. Deaton, W. M. and Frost Jr., E. M.: *U.S. Bureau of Mines Monograph*, 8(1946).
21. Englezos, P. and Hall, S.: *Can. J. Chem. Eng.*, 72(1994).
22. Yoon, J.-H.: Ph. D. Thesis, Korea Advanced Institute of Science and Technology(1996).
23. Englezos, P.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, 32(1993).
24. Max, M. D., Pellanbarg, R. E. and Hurdle, B.G.: "Methane Hydrate, A Special Clathrate: Its Attribute and Potential," Report of U.S. Naval Research Laboratory(1997).
25. Ryu, B.-J.: "Study on Gas Hydrate as a New Energy Resource in the 21th Century," Korea Institute of Geology, Mining & Materials(1999).
26. Sturz, A. A., Hanan, B. B. and Emanuele, G.: "Proceedings of the Ocean Drilling Program," Scientific Results, 127/128(1992).