

에틸렌글리콜과 염이 포함된 메탄 하이드레이트의 상평형과 형성 거동

김동현^{*} · 박기훈^{*} · 차민준[†]

강원대학교 에너지-자원공학과
24341 강원도 춘천시 강원대학길 1
(2020년 6월 2일 접수, 2020년 7월 7일 수정본 접수, 2020년 7월 14일 채택)

Phase Equilibria and Formation Behaviors of Methane Hydrate with Ethylene Glycol and Salts

Dong Hyun Kim^{*}, Ki Hun Park^{*} and Minjun Cha[†]

Department of Energy and Resources Engineering, Kangwon National University,
1, Kangwondaehak-gil, Chuncheon-si, Gangwon-do, 24341, Korea
(Received 2 June 2020; Received in revised form 7 July 2020; Accepted 14 July 2020)

요 약

이 연구에서는 에틸렌글리콜과 염이 포함된 메탄 하이드레이트의 상평형과 형성 거동을 측정하였다. 염의 종류로는 염화나트륨(NaCl), 브롬화나트륨(NaBr), 아이오딘화나트륨(NaI)을 이용하였으며, 272~283 K의 온도 범위와 3.5~11 MPa의 압력범위에서 상평형 조건을 확인하였다. 5 wt% NaCl + 10 wt% MEG, 5 wt% NaBr + 10 wt% MEG, 5 wt% NaI + 10 wt% MEG의 순서로 메탄 하이드레이트의 억제 효과가 나타났음을 확인하였다. 에틸렌글리콜과 염이 포함된 메탄 하이드레이트의 형성 거동은 생성유도시간, 가스소모량과 성장 속도를 분석하여 확인하였다. 에틸렌글리콜과 염이 포함된 메탄 하이드레이트의 생성유도시간은 실험 조건에서 큰 차이를 보이지 않았지만, 에틸렌글리콜과 염의 첨가는 가스소모량과 성장 속도에 영향을 주었음을 확인할 수 있었다.

Abstract – In this study, phase equilibria and formation behaviors of methane hydrate containing mono-ethylene glycol (MEG) and salts (sodium chloride, NaCl; sodium bromide, NaBr; sodium iodide, NaI) are investigated. Equilibrium conditions of methane hydrate containing MEG and salts are measured in a temperature range 272~283 K and a pressure range 3.5~11 MPa. Hydrate inhibition performance in the presence of additives can be summarized as follows: methane hydrate containing (5 wt% NaCl + 10 wt% MEG) > (5 wt% NaBr + 10 wt% MEG) > (5 wt% NaI + 10 wt% MEG). Formation behaviors of methane hydrate with MEG and salts are investigated for analyzing the induction time, gas consumption amount and growth rate of methane hydrates. There are no significant changes in the induction time during methane hydrate formation, but the addition of MEG and salts solution during hydrate formation can affect the gas consumption amount and growth rate.

Key words: Methane hydrate, thermodynamic inhibitor, ethylene glycol, salt, phase equilibria, formation behaviors

1. 서 론

세계적으로 에너지 고갈에 대비하여 신재생에너지가 빠르게 성장하고 있는 추세이지만 석유와 천연가스의 사용 비율은 여전히 가장 큰 비율을 유지하고 있다. 미국 에너지관리청(U. S. Energy Information Administration)에 따르면, 2015년과 2040년 사이에 전 세계 에너지 소비량은 약 28%가 증가할 것으로 보고 있으며, 2040

년에도 지금과 큰 변화 없이 석탄, 석유, 천연가스가 주력으로 여전히 78 %를 차지할 것으로 전망된다[1,2]. 근해에서 생산할 수 있는 석유와 천연가스의 고갈에 따라 새롭게 개발되고 생산되는 유가스전의 경우에는 일반적으로 심해에 위치해 있는 경우가 많으며, 대표적으로 멕시코만(Gulf of Mexico)의 Cascade와 Chinook에 위치한 필드가 그 예라 할 수 있다[3,4].

멕시코만의 Cascade와 Chinook에 위치한 유가스전은 수심 약 2500 m보다 깊은 심해에 위치한 조건으로 알려져 있으며, 이러한 심해 유가스전의 시추(Drilling), 개발(Development) 및 생산(Production)을 위한 라인(Line), 밸브(Valve), 수송관(Pipeline) 등은 다양한 위험성에 필연적으로 노출되게 된다. 특히 심해저의 열역학적 조건(Thermodynamic Condition)은 유가스전 시추, 개발 및 생산 과정

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: minjun.cha@kangwon.ac.kr

^{*}Dong Hyun Kim and Ki Hun Park contributed equally to this work.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

중 가스 하이드레이트(Gas Hydrate)의 형성 조건을 만족하게 되는 경우가 많아 형성된 가스 하이드레이트는 수송관을 가득 채워 석유와 천연가스의 흐름을 막는다[3-5].

석유, 천연가스의 시추, 개발, 생산과정에서 형성될 수 있는 가스 하이드레이트는 주체 분자(Host Molecule)인 물 분자의 수소 결합(Hydrogen Interaction)으로 이루어진 격자(Lattice) 내에 객체 분자(Guest Molecule)가 포집되어 있는 물질을 말한다[6-8]. 일반적으로는 낮은 온도와 높은 압력의 열역학적 조건을 만족하는 상황에서 물과 가스가 존재하게 될 경우 가스 하이드레이트는 형성될 수 있으며, 석유 및 천연가스의 시추, 개발, 생산 과정에서 가스 하이드레이트 형성으로 인한 막힘(Plugging) 현상 문제를 해결하기 위해 엔지니어들은 가스 하이드레이트의 형성을 억제하기 위한 많은 노력을 기울이고 있다. 이에 따라, 시추액(Drilling Fluid) 내 또는 석유 생산과정 중 발생 가능한 가스 하이드레이트의 형성을 막기 위해 다양한 억제제가 투입되고 있다[6-9]. 투입되는 억제제의 종류로는 메탄올(Methanol), 에틸렌글리콜(Mono-Ethylene Glycol, MEG)과 같은 열역학적 억제제(Thermodynamic Hydrate Inhibitors, THI)와 소량 투입을 통하여 하이드레이트 핵 생성 및 성장 또는 입자의 뭉침을 억제하는 동역학적 억제제(Kinetic Hydrate Inhibitors, KHI) 또는 뭉침 방지제(Anti-Agglomerants, AA)가 있다[6-8]. 또한 최근에는 소량의 작은 입자들을 투입하여 하이드레이트 형성을 억제하고, 억제제를 회수할 수 있는 입자형 억제제도 보고되고 있다[10-13]. 하이드레이트 형성을 막기 위한 목적뿐만 아니라, 시추액 내에는 (1) 시추 및 개발, 생산 과정의 원활한 진행을 위해, (2) 유가스전 장비의 부식을 방지하기 위해, (3) 점토(Clay)의 팽윤현상(Swelling)으로 인한 피해를 막기 위해 메탄올, 에틸렌글리콜, 다양한 염(Salt)이 추가적인 억제제로 첨가되고 있다. 그러므로 다양한 억제제가 첨가된 상황에서의 가스 하이드레이트 상평형 연구와 하이드레이트의 형성 거동에 관한 연구는 심해저 유가스전의 시추, 개발, 생산 과정을 위해 필수적으로 이루어져야 하는 부분이라 할 수 있다[14,15].

이 연구에서는 다양한 염과 에틸렌글리콜이 일정한 비율로 포함되어 있는 수용액을 이용하여 메탄 하이드레이트의 상평형 조건을 측정하고 형성 거동을 확인하였다. 에틸렌글리콜이 포함된 상태에서 염화나트륨(Sodium chloride, NaCl), 브롬화나트륨(Sodium bromide, NaBr), 아이오딘화나트륨(Sodium iodide, NaI)이 첨가된 억제제 수용액-메탄 가스-메탄 하이드레이트의 세 가지 상에 대한 상평형 조건을 등적 과정(Isochoric Process)에서 압력-온도 추적 방법(Pressure-Temperature Trace Method)을 통하여 측정하였다. 실험적으로 측정된 상평형 조건을 순수 메탄 하이드레이트의 상평형 조건과 비교하여 억제제 수용액의 억제 효과(Inhibition Performance)를 분석하였다. 메탄 하이드레이트의 형성 거동을 이해하기 위하여 억제제 수용액이 포함된 메탄 하이드레이트의 생성유도시간(Induction Time), 가스소모량(Gas Consumption)과 성장 속도(Growth Rate)를 측

정하였다.

2. 실험

이 연구에서 사용한 실험 재료는 메탄(CH_4), 염화나트륨, 브롬화나트륨, 아이오딘화나트륨, 에틸렌글리콜을 사용하였으며, 실험 재료의 순도와 공급정보는 Table 1에 제시하였다. 이 실험에서는 염, 에틸렌글리콜 그리고 증류수를 일정한 비율로 섞어 메탄 하이드레이트의 억제 효과를 확인하였다. 실험에 사용된 억제제 수용액은 5 wt%의 염과 10 wt%의 에틸렌글리콜을 혼합하여 나머지(85 wt%)는 증류수로 이루어져 있으며 다음과 같다: (1) 5 wt% NaCl + 10 wt% MEG (2) 5 wt% NaBr + 10 wt% MEG (3) 5 wt% NaI + 10 wt% MEG 메탄 하이드레이트 형성 실험 이전에 염, 에틸렌글리콜 그리고 증류수를 충분히 교반시켜 염을 충분히 용해시켜 균질한 억제제 수용액을 준비한다.

위의 방법을 통해 만들어진 150 g의 억제제 수용액을 고압반응기(500 mL, 316 Stainless-steel)에 넣어 밀폐시키고 에틸렌글리콜이 채워진 항온수조에 배치한다. 고압반응기는 자력 교반기가 설치되어 있어 실험이 진행되는 동안 계속 교반할 수 있는 장치를 포함하고 있다. 고압반응기 내부의 온도와 압력을 저항 온도 센서(Resistance Temperature Detector, RTD)와 압력변환기(Pressure Transducer)를 통해 측정하며, 수집되는 데이터는 실시간으로 컴퓨터에 기록되었다. 온도 및 압력 센서의 정확도는 ± 0.1 K과 $\pm 0.1\%$ 이다. Fig. 1은 실험에 사용한 고압반응기와 주변 장치를 보여준다.

억제제 수용액에서의 메탄 하이드레이트 상평형 조건을 측정하기 위해 등적 과정(Isochoric Process)에서 압력-온도 추적 방법(Pressure-Temperature Trace Method)을 통하여 측정하였다(Fig. 2). 고압반응기에 압력을 충전하기 위하여 메탄 가스를 주입하며, 이 때 고압반응기 내부의 잔류공기를 제거하기 위하여 세 차례 배출-충전의 과정을 반복하였다. 메탄 가스가 주입된 고압반응기는 288.15 K의 온도로 맞춰진 항온수조에서 2 시간 동안 유지시킨다. 온도와 압력

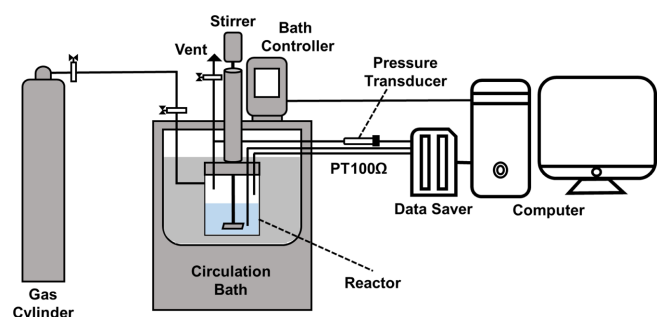


Fig. 1. Experimental apparatus for measuring methane hydrate phase equilibrium condition.

Table 1. Experimental materials

Chemical	Purity	Supplier
Methane (CH_4)	99.95 mol%	Korea Nano Gas
Sodium chloride (NaCl)	99.0 mol%	Sigma Aldrich
Sodium bromide (NaBr)	99.5 mol%	Sigma Aldrich
Sodium iodide (NaI)	99.5 mol%	Sigma Aldrich
Mono-ethylene glycol (MEG)	99.5 mol%	Tokyo Chemical Industry
Distilled water	-	Samchun

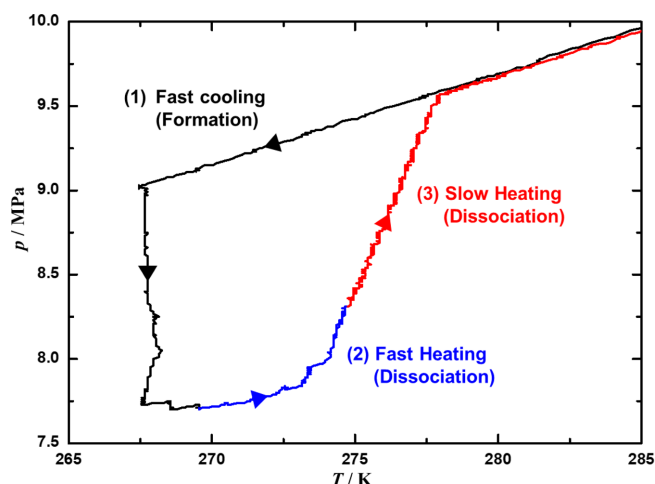


Fig. 2. Pressure and temperature trace data during methane hydrate formation and dissociation process.

이 안정되면 3단계의 과정으로 실험(Fig. 2)을 수행하며, 다음과 같다: (1) 온도를 목표온도(메탄 하이드레이트 형성 온도)까지 빠르게 낮추고 하이드레이트를 형성시키는 단계(Fast Cooling, 2.0 K/h), (2) 온도를 빠르게 증가시키는 단계(Fast Heating, 1.0 K/h), (3) 온도를 천천히 증가시키는 단계(Slow Heating, 0.1 K/h). 상평형 점은 해리 단계에서 급격한 기울기 변화가 발생하는 지점으로 측정하였다[15].

메탄 하이드레이트의 형성 거동을 이해하기 위하여 억제제 수용액이 포함된 메탄 하이드레이트의 생성유도시간, 가스소모량과 성장 속도를 측정하였다. 메탄 하이드레이트 형성 실험도 동일한 억제제 수용액을 이용하여 실험을 진행하였다. 상평형 조건 측정 실험과 마찬가지로 메탄 가스를 충전 후, 10 MPa의 메탄 가스 압력에

서의 평형 온도보다 4 K 높은 온도에서 2 h 유지시켜준다. 온도와 압력이 안정된 후, 10 MPa의 메탄 가스 압력에서의 평형 온도보다 10 K 낮은 온도까지 온도를 냉각시켜주었다. 이는 메탄 하이드레이트 형성에 필요한 구동력(Driving Force)을 동일한 과냉각온도(Subcooling Temperature) 기준으로 설정하기 위해서이다. 해당 온도에서 충분한 시간을 유지하며, 메탄 하이드레이트 형성 실험을 완료한 후에는 온도를 293.15 K까지 올려 형성되었던 메탄 하이드레이트를 모두 해리시켜 기억효과(Memory Effect)의 영향을 없게 만들어주었다[6]. 메탄 하이드레이트 형성 실험을 3회 반복하였으며, 시간에 따라 기록된 온도와 압력 데이터를 통해 메탄 하이드레이트 형성 과정에서의 변화를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

에틸렌글리콜과 염이 포함된 억제제 수용액을 이용하여 측정된 메탄 하이드레이트의 상평형 조건은 272~283 K의 온도 구간과 3.5~11 MPa의 압력 구간에서 측정하였다. (1) 5 wt% NaCl + 10 wt% MEG, (2) 5 wt% NaBr + 10 wt% MEG, (3) 5 wt% NaI + 10 wt% MEG의 억제제 수용액에 대해서 측정된 메탄 하이드레이트의 상평형 데이터는 Table 2에 정리하였다. Fig. 3은 측정된 메탄 하이드레이트의 상평형 조건을 도식화하였다. 예상한 것과 마찬가지로, 억제제 수용액이 포함된 메탄 하이드레이트의 상평형 조건은 억제제가 포함되지 않은 순수 메탄 하이드레이트보다 온도(T)-압력(P) 그래프에서 왼쪽에 위치하고 있음을 확인할 수 있다. 더 낮은 온도와 높은 압력의 열역학적 조건에 위치한 억제제 수용액에서의 메탄 하이드레이트 상평형 조건을 비교해본 결과(5 wt% NaCl + 10 wt% MEG), (5 wt% NaBr + 10 wt% MEG), (5 wt% NaI + 10 wt% MEG)의 순서로 메탄 하이드레이트 형성 억제 효과가 좋게 나타남을 확인할 수 있었다.

Table 2. Measured phase equilibrium conditions and dissociation enthalpies (ΔH) of methane hydrates with 5 wt% salt and 10 wt% MEG aqueous solutions

Solution	p (Mpa)	T (K)	z	Slope	ΔH (kJ/mol)
5 wt% NaCl + 10 wt% MEG	3.75	272.1	0.9120	-8.669	65.73155
	5.51	275.85	0.8807		63.47563
	6.95	277.71	0.8581		61.84676
	7.96	278.85	0.8446		60.87376
	9.62	280.38	0.8266		59.57642
5 wt% NaBr + 10 wt% MEG	3.91	273.81	0.9107	-8.720	66.024
	5.31	276.57	0.8859		64.22605
	6.88	278.85	0.8618		62.47885
	8.49	280.59	0.8413		60.99263
	9.69	281.91	0.8299		60.16616
5 wt% NaI + 10 wt% MEG	4.26	275.03	0.9048	-8.857	66.62685
	5.70	277.54	0.8801		64.80801
	7.00	279.45	0.8611		63.40891
	8.44	281.05	0.8431		62.08344
	10.13	282.59	0.8271		60.90524
Pure CH ₄	3.72	276.7	0.9183	-8.578	65.49085
	5.77	280.9	0.8848		63.10172
	6.65	282.3	0.8726		62.23164
	8.88	284.7	0.8464		60.36313
	10.57	286.4	0.8332		59.42173

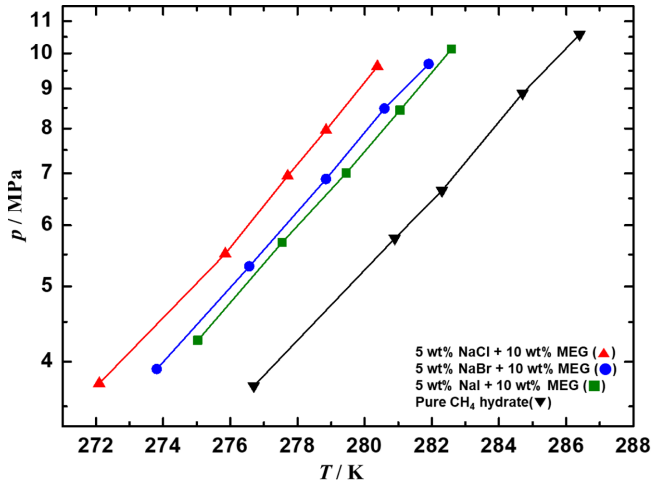


Fig. 3. Methane hydrate phase equilibrium condition containing 5 wt% NaCl + 10 wt% MEG(▲-red), 5 wt% NaBr 10 wt% MEG(●-blue), 5 wt% NaI + 10 wt% MEG(■-green), and pure methane hydrate(▼-black, [21]).

억제제 수용액이 포함된 메탄 하이드레이트의 상평형 조건을 순수 메탄 하이드레이트 상평형 조건과 비교하여 정량적인 억제 효과를 파악해보았으며, 이는 동일한 압력 조건에서 억제제 수용액이 포함된 메탄 하이드레이트의 상평형 온도와 순수 메탄 하이드레이트의 상평형 온도를 비교한 결과로 편차평균(Average Normalized Deviation, AND)을 통하여 식 (1)로 계산할 수 있다[15].

$$AND = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (T_{ref} + T_{exp}) \quad (1)$$

n 은 각 억제제 수용액에서 측정된 상평형 온도의 수를 나타내고, T_{exp} 는 측정된 억제제 수용액이 포함된 상평형 온도, T_{ref} 는 순수 메탄 하이드레이트의 상평형 온도를 나타낸다. 계산된 각 억제제 수용액에서의 상평형 온도 차이는 Fig. 4에서 도식화하였으며, 순수 메탄 하이드레이트의 상평형 온도를 기준으로(5 wt% NaCl + 10 wt% MEG)이 포함된 메탄 하이드레이트의 상평형 온도는 4.85 K의 억제 효과를, (5 wt% NaBr + 10 wt% MEG)과 (5 wt% NaI + 10 wt% MEG)이 포함된 메탄 하이드레이트의 상평형 온도는 3.59 K, 3.22 K의

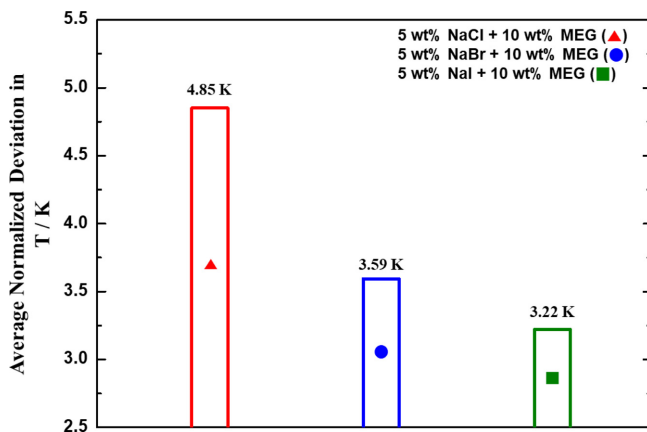


Fig. 4. Hydrate inhibition performance of mixed thermodynamic system compared to pure methane hydrate phase equilibrium condition.

억제 효과가 나타남을 확인하였다. 이는 억제제 수용액을 동일한 무게 비(Weight Fraction)로 준비하면서, 염의 분자량(Molecular Weight) 차이에 따라 발생한 억제제 수용액의 유효 농도(Effective Concentration) 차이에서 기인한 것으로 분석된다[16-21]. 이 실험에서 사용한 염은 억제제 수용액 내에서 모두 같은 Na⁺ 양이온(Cation)을 가지면서, Cl⁻, Br⁻, I⁻의 다른 음이온(Anion)을 포함하고 있다. 각 음이온은 모두 같은 -1의 전하(Charge)를 가지고 있기 때문에, 수용액 내에서의 유효 농도는 상평형 온도의 억제 효과에 크게 영향을 미쳤다. 이에 따라, 억제제 수용액에 이온화(Ionization)한 염의 유효 농도는 분자량이 작은 NaCl, NaBr, NaI의 순서로 농도 차이가 발생하였으며, 이에 따라 (5 wt% NaCl + 10 wt% MEG)이 포함된 메탄 하이드레이트의 상평형 온도에서 가장 큰 억제 효과가 나타난 것으로 보인다. 하지만 (5 wt% NaI + 10 wt% MEG)이 포함된 메탄 하이드레이트의 상평형 온도는 억제제 수용액 내 염의 유효 농도가 제일 낮음에도, (5 wt% NaBr + 10 wt% MEG)이 포함된 메탄 하이드레이트 상평형 온도와 비교해도 큰 차이를 보이지 않음(0.3 K 차이)을 확인하였다. 이는 가장 큰 이온 반지름(Ion Radius)을 가지는 I⁻ (206 pm)가 Br⁻ (182 pm), Cl⁻ (167 pm)에 비해 물의 수소 결합 구조를 깨뜨리는데 유리하기 때문이며, 비교적 낮은 유효 농도에도 효과적인 하이드레이트 억제 효과를 보이게 된 것이라 할 수 있다[16-21].

이 실험에서 측정된 에틸렌글리콜과 염이 포함된 메탄 하이드레이트 상평형 조건의 일관성(Consistency)을 평가하기 위하여 Clausius-Clapeyron 식을 이용하여 에틸렌글리콜이 염이 포함된 메탄 하이드레이트의 해리 엔탈피(Dissociation Enthalpy)를 계산해보았다[22]. Clausius-Clapeyron 식은 Clapeyron 식에서 (1) 하이드레이트, 용액의 물 부피가 거의 동일하고 시스템의 부피 변화가 가스의 물 부피에 의존한다는 가정, (2) 하이드레이트 상평형 곡선의 기울기가 온도와 압력에 따라 변하지 않는다는 가정을 이용하여 간단하게 정리된 식으로, 식 (2)로 표현할 수 있다.

$$\frac{d \ln(p)}{d \left(\frac{1}{T} \right)} = - \frac{\Delta H}{z \cdot R} \quad (2)$$

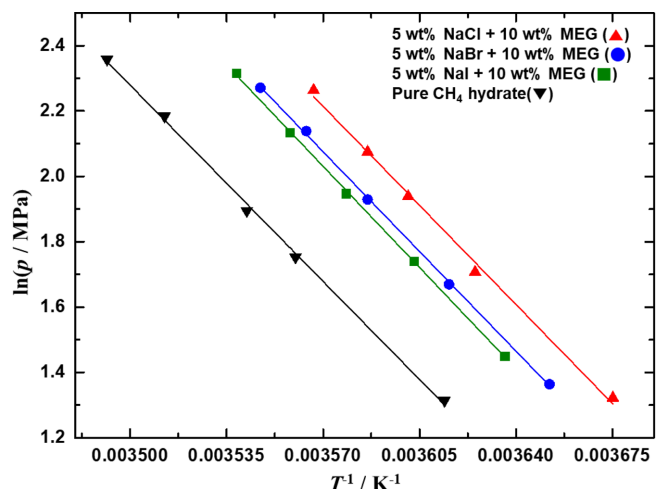


Fig. 5. Clausius-Clapeyron plots based on methane hydrate equilibrium data with 5 wt% NaCl + 10 wt% MEG(▲-red), 5 wt% NaBr + 10 wt% MEG(●-blue), 5 wt% NaI + 10 wt% MEG(■-green), and pure methane hydrate(▼).

메탄 하이드레이트의 해리 엔탈피를 간단하게 계산할 수 있다는 측면에서 유용하게 이용될 수 있다. Fig. 5는 Clausius-Clapeyron 식을 이용하여 측정된 상평형 조건으로부터 메탄 하이드레이트의 해리 엔탈피를 계산하기 위하여, 상평형 압력과 온도를 압력의 자연로그 값(y 축)과 온도의 역수(x 축)로 변환하여 표현한 그래프이다. 각 그래프의 기울기는 식 (2)를 통해 구할 수 있으며, Table 2에 나타나 있다. T 와 p 는 실험을 통해 측정된 에틸렌글리콜과 염이 포함된 메탄 하이드레이트의 상평형 점의 온도와 압력에 해당하고, z 는 측정된 상평형 조건에서의 압축성 인자(Compressibility Factor)를 나타낸다. 압축성 인자는 Soave-Redlich-Kwong (SRK) 상태방정식을 통하여 계산하였다[23]. R 은 기체 상수(Gas Constant)이고, ΔH 는 해리 엔탈피이다. Clausius-Clapeyron 식을 이용하여 계산된 메탄 하이드레이트의 해리 엔탈피는 Table 2에 정리하였으며, 그 값은 59.57~66.62 kJ/mol로 문헌에서 보고된 것과 유사한 값을 확인할 수 있다[22]. Clapeyron 식을 기반으로 한 계산에 비하면 더 큰 오차를 나타낼 것으로 예상되지만, 더욱 복잡한 계산법에 의존하는 Clapeyron 식의 기법에 비하여 훨씬 간단한 계산과정을 고려한다면 공학적인 목적에서 이 연구에서 측정된 에틸렌글리콜과 염이 포함된 메탄 하이드레이트 상평형 조건의 일관성을 평가하기에 충분하다고 판단된다.

억제제 수용액이 포함된 메탄 하이드레이트의 형성 거동을 이해하기 위하여 메탄 하이드레이트의 생성유도시간, 가스소모량과 성장속도를 측정하였다. 메탄 하이드레이트 형성 실험도 상평형 측정 실험과 동일한 억제제 수용액을 이용하여 실험을 진행하였으며, 고압 반응기에 10 MPa의 메탄 가스 압력에서 상평형 온도를 기준으로 10 K 낮은 온도까지 온도를 냉각시켜 메탄 하이드레이트 형성에 필요한 동일한 과냉각온도를 설정해주었다. 해당 온도에서 충분한 시간을 유지하며, 메탄 하이드레이트 형성 실험을 완료한 후에는 온도를 293.15 K까지 올려 형성되었던 메탄 하이드레이트를 모두 해리시켜 기억효과의 영향을 최소한으로 만들었다. 메탄 하이드레이트 형성 실험은 각 용액에 대하여 3회 반복하였으며, 시간에 따라 기록된 온도와 압력 데이터를 통해 메탄 하이드레이트 형성 과정에서의 변화를 관찰하였다.

Fig. 6(a)는 메탄 하이드레이트 형성 거동 실험에서 시간에 따른 온도와 압력 변화의 대표적인 모습을 보여준다. Fig. 6(a)의 메탄 하이드레이트의 형성 과정은 크게 다음의 세 가지 구간으로 나누어 볼 수 있다: (1) 냉각(Cooling), (2) 하이드레이트 핵생성(Hydrate Nucleation), (3) 하이드레이트 형성 및 성장(Hydrate Formation and Growth). 하이드레이트 핵생성 단계를 명확하게 파악하기 위하여 100분 이내의 온도와 압력 변화의 모습을 Fig. 6(b)로 표시하였다. 냉각 단계의 시작은 10 MPa의 메탄 가스 압력 조건에서의 상평형 온도를 기준으로 4 K 높은 시점으로 설정해주었으며, 시작 온도에서 냉각을 통해 온도가 상평형 온도를 지나는 시점부터 실험의 시작 시간으로 설정하였다. 상평형 온도를 지나는 시점부터 하이드레이트가 형성되기 시작하는 시점까지의 시간을 하이드레이트 생성유도시간으로 정의하였으며, 이를 식 (3)으로 계산하였다.

$$t_{\text{induction time}} = t_{\text{nucleation}} - t_{\text{initial}} \quad (3)$$

$t_{\text{induction time}}$ 는 하이드레이트 생성유도시간, $t_{\text{nucleation}}$ 는 핵이 생성되기 시작하는 시간, 그리고 t_{initial} 는 상평형 온도를 지나는 시간을 나타낸다. 하이드레이트 핵생성 단계는 생성유도시간을 지나는 시

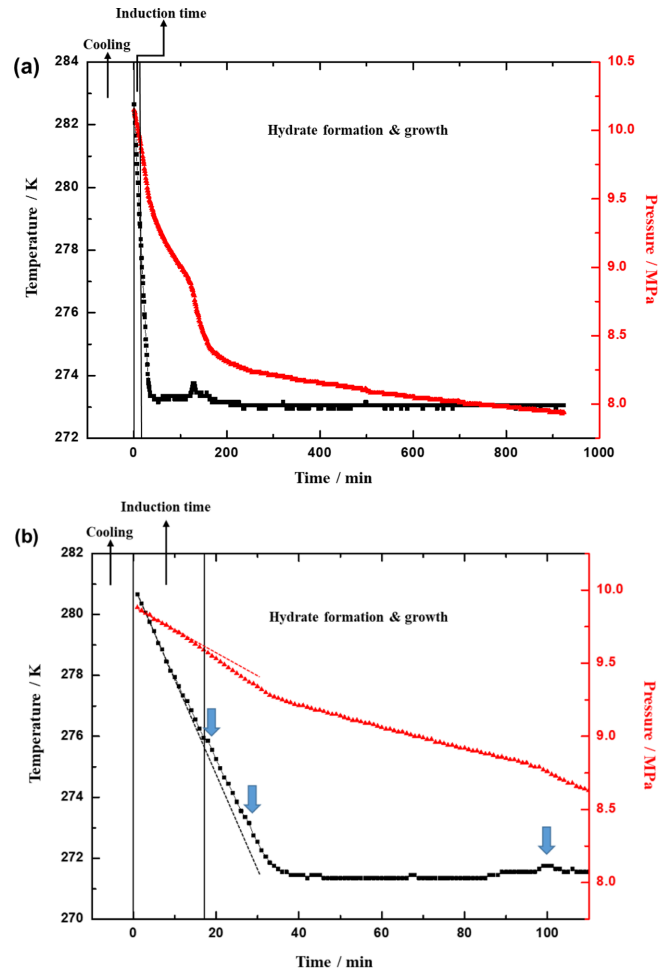


Fig. 6. Temperature (and pressure) - time diagram during the formation of methane hydrate containing 5 wt% NaCl + 10 wt% MEG (a) for the full range and (b) in the time range of 0-100 min (■-black, temperature; ▲-red, pressure; black dashed-line, temperature profile during the blank experiment; red dashed-line, pressure profile during the blank experiment).

점으로 정의하며, 하이드레이트 형성 및 성장의 단계를 핵생성 이후로 정의하였다[24].

억제제가 포함되지 않은 순수 메탄 하이드레이트와 (5 wt% NaCl + 10 wt% MEG), (5 wt% NaBr + 10 wt% MEG), (5 wt% NaI + 10 wt% MEG)가 포함된 메탄 하이드레이트에 대한 생성유도시간을 식 (3)에 의하여 각 실험에 대하여 측정하였으며, 그 결과는 Fig. 7과 Table 3으로 정리하였다. 각 실험의 결과는 3회 반복 실험을 통해 얻은 결과이며, 그림과 표는 평균값과 표준편차(괄호 안의 값)를 표시하고 있다. 모든 실험 조건에서 메탄 하이드레이트의 생성 시작은 상평형 온도[25]를 지나고 15분 내외가 지난 후에 시작된 것으로 확인 가능하며, 이는 10 K의 큰 과냉각온도에서 비롯된 결과라고 판단된다. 열역학적 억제제의 첨가에 따른 메탄 하이드레이트의 핵생성 영향을 면밀히 파악하기 위해서는 과냉각온도를 10 K보다 낮게 설정하여 반복 실험을 할 필요가 있다고 판단된다.

메탄 하이드레이트의 핵생성 이후부터는 하이드레이트 형성 및 성장 영역에 돌입하게 되며, 이 시점부터는 압력이 급격하게 감소하게 되고, 하이드레이트 생성으로 인한 발열반응(Exothermic Reaction)의 결과물로 반응기 내부의 온도가 일부 상승하는 결과가

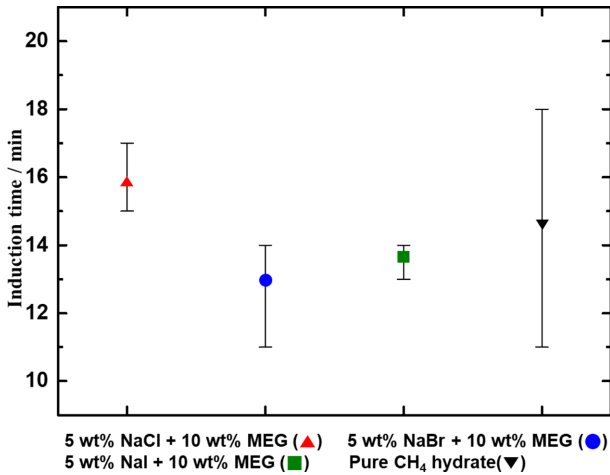


Fig. 7. Induction time of methane hydrates containing 5 wt% NaCl + 10 wt% MEG(▲-red), 5 wt% NaBr + 10 wt% MEG(●-blue), 5 wt% NaI + 10 wt% MEG(■-green), and pure methane hydrate(▼-black).

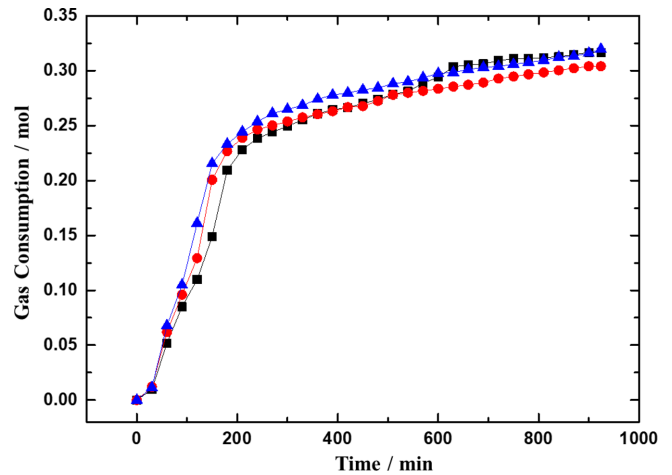


Fig. 8. Gas consumption curve of methane hydrate containing 5 wt% NaI + 10 wt% MEG(■-black, first-run; ●-red, second-run; ▲-blue, third-run).

나타난다(Fig. 6(a)). 하이드레이트의 핵생성은 Fig. 6(b)에서 확인할 수 있는 발열반응에 의한 온도 상승 모습으로 판단가능하며, 과냉각온도가 크다 보니 모든 실험에서 냉각 과정 중에 하이드레이트가 핵생성되는 모습을 확인할 수 있었다. 하이드레이트 성장 단계가 마무리 되어 감에 따라, 시간에 따른 압력감소의 그래프는 점차 완만하게 감소하게 된다.

이 과정에서 메탄 하이드레이트 생성을 통한 가스소모량과 메탄 하이드레이트의 성장 속도를 측정하여, 열역학적 억제제의 첨가에 따른 하이드레이트 형성 거동영향을 확인하였다. 가스소모량은 메탄 하이드레이트를 형성 과정에서 소모된 메탄가스의 양을 말하며, 하이드레이트 동공 내에 포집되면서 감소한 압력을 통해 계산 가능하다. 이는 상평형 온도를 지나는 지점에서의 온도와 압력, 하이드레이트의 성장이 끝나는 지점에서의 온도와 압력 정보를 식 (4)에 대입하여 처음과 마지막의 메탄 가스양을 구하여 계산하였다[24].

$$\text{Moles consumption } (\Delta n) = \left(\frac{P_i V}{T_i Z_i R} \right) - \left(\frac{P_f V}{T_f Z_f R} \right) \quad (4)$$

Δn 은 두 상태의 몰수의 차이를 나타내며 메탄 하이드레이트 형성 과정에서 소모된 메탄의 가스소모량을 보여준다. T_p , P_p , T_f , P_f 는 각각 메탄 하이드레이트 형성 중 상평형 조건을 지날 때의 온도와 압력, 하이드레이트가 모두 형성되었을 때의 온도와 압력의 값이다. V 는 메탄 가스가 차지하고 있는 고압반응기 내부의 부피, Z_p , Z_f 는 각 조건에서의 압축성 인자를 나타낸다. 식 (4)를 통해 계산된 하이드레이트 형성 과정에서의 시간에 따른 가스소모량은 Fig. 8과 같이 나타낼 수 있다. Fig. 8은 3회 반복 실험을 통해 측정된(5 wt% NaI + 10 wt% MEG)가 포함된 메탄 하이드레이트의 형성 거동으로, 하이드레이트 형성 실험의 일관성을 보여주고 있다. 일관성 있게

측정된 메탄 하이드레이트의 시간에 따른 가스소모량을 Fig. 9와 같이 도식화하였으며, Table 3에는 반복 실험을 통해 측정된 가스소모량의 정보와 표준편차(괄호 안의 값)를 나타냈다.

순수 메탄 하이드레이트의 경우 가장 가스소모량이 많이 된 것으로 확인되었으며, 최대 메탄 가스의 소모량은 약 0.974 mol로 측정되었다. (5 wt% NaCl + 10 wt% MEG), (5 wt% NaBr + 10 wt% MEG), (5 wt% NaI + 10 wt% MEG)가 포함된 메탄 하이드레이트의 가스소모량은 이보다 훨씬 적은 것으로 측정되었으며 그 결과는 각각 0.269 mol, 0.339 mol, 0.313 mol로 측정되었다. 이는 억제제 수용액이 포함된 메탄 하이드레이트의 형성 과정에서 하이드레이트의 형성에 따라 남은 수용액 내의 억제제의 유효농도가 상승하면서 점차 하이드레이트 성장 조건이 더 낮은 온도와 높은 압력 조건으로 이동하게 되면서 발생한 현상으로 파악된다. 이에 따라, 열역학적 억제제의 첨가는 한정된 수용액 부피 내에서 메탄 하이드레이트의 생성량과 가스소모량에 크게 영향을 끼친다는 사실을 확인하는 결과이다. 이에 따라 메탄 하이드레이트의 전환율(Yield)은 순수 메탄 하이드레이트의 경우 가장 높은 값인 67.2%, (5 wt% NaCl + 10 wt% MEG), (5 wt% NaBr + 10 wt% MEG), (5 wt% NaI + 10 wt% MEG)가 포함된 메탄 하이드레이트의 경우 20.6, 26.0, 24.0 %의 전환율을 가짐을 확인하였다. Table 3는 메탄 하이드레이트의 형성 과정 중 최대 가스 소모율(Maximum Gas Consumption Rate)을 측정할 결과와 표준편차(괄호 안의 값)로 가스소모량과 유사하게 억제제가 포함되지 않은 순수 메탄 하이드레이트의 최대 가스 소모율이 높은 것으로 확인되었다. 이는 열역학적 억제제의 첨가는 메탄 하이드레이트의 성장 속도에도 영향을 미친 것으로 판단된다.

심해저 유가스전 시추, 개발, 생산 과정에서는 가스 하이드레이트 생성 방지 뿐만 아니라 점토의 팽윤현상이나 수송관의 부식 방지

Table 3. Average induction time, gas consumption, and the maximum gas consumption rate of methane hydrates in salt and MEG systems (the values in parenthesis, the standard deviation)

Solution	5 wt% NaCl + 10 wt% MEG	5 wt% NaBr + 10 wt% MEG	5 wt% NaI + 10 wt% MEG	Pure
Induction time (min)	15.6 (0.9)	12.6 (1.1)	13.6 (0.4)	14.6 (2.4)
Gas consumption (mol)	0.269 (0.009)	0.339 (0.004)	0.313 (0.006)	0.974 (0.007)
Consumption rate (mol/min)	0.001177 (0.00006)	0.001317 (0.00003)	0.001307 (0.00007)	0.001903 (0.00019)

등 다양한 목적으로 염이나 에틸렌글리콜, 메탄올 등이 첨가되고 있다. 실제 유가스전의 시추, 개발, 생산에서는 다양한 복합 억제제가 사용되는 만큼, 이 논문에서 실험적으로 측정된 에틸렌글리콜과 염이 포함된 메탄 하이드레이트 상평형 조건과 메탄 하이드레이트의 생성 거동(생성 유도 시간, 가스 소모량과 최대 가스 소모율)은 심해저 유가스전과 관련한 산업 분야 전반에서 사용할 수 있는 중요한 열역학적 기초 데이터를 제공해줄 것으로 기대한다.

4. 결 론

이 연구에서는 하이드레이트 열역학적 억제제인 에틸렌글리콜과 염이 포함된 환경에서의 메탄 하이드레이트의 상평형 조건과 형성 거동에 대하여 알아보았다. 상평형 조건 측정 실험은 272~283 K의 온도 구간과 3.5~11 MPa의 압력 구간에서 측정하였으며, 실험을 통해 측정된 메탄 하이드레이트의 상평형 조건은 억제제의 첨가에 따라 메탄 하이드레이트의 억제 효과를 보이는 것으로 확인하였다. 또한, 메탄 하이드레이트 억제 효과는 다음의 순서와 같음을 확인하였다: 5 wt% NaCl + 10 wt% MEG > 5 wt% NaBr + 10 wt% MEG > 5 wt% NaI + 10 wt% MEG. 또한, Clausius-Clapeyron 식을 통하여 메탄 하이드레이트의 해리 엔탈피를 방정식을 계산하여, 측정된 상평형 조건의 일관성을 확인하였으며 메탄 하이드레이트의 해리 엔탈피를 구해보았고 59.57~66.62 kJ/mol의 값을 나타내었다. 열역학적 억제제가 포함된 메탄 하이드레이트의 형성 거동을 이해하기 위하여 생성유도시간, 가스소모량과 성장속도를 분석하였으며, 상대적으로 큰 과냉각온도(10 K)의 조건에서 메탄 하이드레이트의 생성유도시간에는 큰 차이가 없음을 확인되었다. 하지만, 열역학적 억제제인 에틸렌글리콜과 염의 첨가에 따라 메탄 하이드레이트의 형성 과정 중 가스소모량은 크게 감소하였음을 확인하였으며, 최대 가스소모율 또한 감소하여 성장속도에도 영향을 주었음을 확인하였다.

감 사

이 연구는 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구(NRF-2019R1F1A1058167)임.

References

- US Energy Information Administration, Energy Perspectives: Fossil fuels dominate U.S. energy consumption(2012).
- US Energy Information Administration, International Energy Outlook(2017).
- Farmer, P., Miller, D., Pieprzak, A., Rutledge, J. and Woods, R., "Exploring the subsalt, Oilfield Review," **8**(1), 50-64(1996).
- Markum, R., Perdigo, B., Cunningham, R., Greenberg, J., Schempf, J., Wimmer, C. and Gamboa, S., "Cascade and Chinook," PennWell Custom Publishing(2012).
- Nicholas, J. W., Dieker, L. E., Sloan, E. D. and Koh, C. A., "Assessing the Feasibility of Hydrate Deposition on Pipeline Walls-adhesion Force Measurements of Clathrate Hydrate Particles on Carbon Steel," *J. Colloid Interface Sci.*, **331**(2), 322-328(2008).
- Sloan, E. D. Jr. and Koh, C., "Clathrate Hydrates of Natural Gases," CRC press(2007).
- Sloan, E. D., "Fundamental Principles and Applications of Natural Gas Hydrates," *Nature*, **426**(6964), 353-363(2003).
- Sloan, E. D., Koh, C. A. and Sum, A. K., "Natural Gas Hydrates in Flow Assurance," Elsevier(2011).
- Mokhatab, S., Wilkens, R. J. and Leontaritis, K. J., "A Review of Strategies for Solving Gas-hydrate Problems in Subsea Pipelines," *Energy Sources, Part A*, **29**(1), 39-45(2007).
- Baek, S., Min, J. and Lee, J. W., "Inhibition Effects of Activated Carbon Particles on Gas Hydrate Formation At Oil-water Interfaces," *RSC Advances*, **5**(72), 58813-58820(2015).
- Cha, M., Baek, S., Morris, J. and Lee, J. W., "Hydrophobic Particle Effects on Hydrate Crystal Growth at the Water-Oil Interface," *Chemistry An Asian J.*, **9**(1), 261-267(2014).
- Baek, S., Min, J., Ahn, Y. H., Cha, M. and Lee, J. W., "Effect of Hydrophobic Silica Nanoparticles on the Kinetics of Methane Hydrate Formation in Water-in-Oil Emulsions," *Energy Fuel*, **33**(1), 523-350(2019).
- Min, J., Kang, D. W., Ahn, Y. H., Lee, W., Cha M. and Lee, J. W., "Recoverable Magnetic Nanoparticles as Hydrate Inhibitors," *Chem. Eng. J.*, **389**(1), 124461(2020).
- Choe, J., "Offshore Drilling Engineering," CIR publishing(2012).
- Park, K. H., Jeong, D., Yoon, J.-H. and Cha, M., "Experimental Measurements of Phase Equilibria Conditions for Methane Hydrates Containing Methanol/ethylene Glycol and NH₄Cl Solutions," *Fluid Ph. Equilib.*, **493**, 43-49(2019).
- Mohammadi, A. H., Afzal, W. and Richon, D., "Gas Hydrates of Methane, Ethane, Propane, and Carbon Dioxide in the Presence of single NaCl, KCl, and CaCl₂ aqueous solutions: Experimental Measurements and Predictions of Dissociation Conditions," *J. Chem. Thermodyn.*, **40**(12), 1693-1697(2008).
- Cha, M., Hu, Y. and Sum, A. K., "Methane Hydrate Phase Equilibria for Systems Containing NaCl, KCl, and NH₄Cl," *Fluid Ph. Equilib.*, **413**, 2-9(2016).
- Hu, Y., Lee, B. R. and Sum, A. K., "Universal Correlation for Gas Hydrates Suppression Temperature of Inhibited Systems: I. Single Salts," *AIChE J.*, **63**(11), 5111-5124(2017).
- Hu, Y., Lee, B. R. and Sum, A. K., "Universal Correlation for Gas Hydrates Suppression Temperature of Inhibited Systems: II. Mixed Salts and Structure Type," *AIChE J.*, **64**(6), 2240-2250(2018).
- Hu, Y., Lee, B. R. and Sum, A. K., "Universal Correlation for Gas Hydrates Suppression Temperature of Inhibited Systems: III. Salts and Organic Inhibitors," *AIChE J.*, **64**(11), 4097-4109(2018).
- Sabil, K. M., Witkamp, G. J. and Peters, C. J., "Estimations of Enthalpies of Dissociation of Simple and Mixed Carbon Dioxide Hydrates from Phase Equilibrium Data," *Fluid Ph. Equilib.*, **290**, 109-114(2010).
- Sun, S., Zhao, J. and Yu, D., "Dissociation Enthalpy of Methane Hydrate in Salt Solution," *Fluid Ph. Equilib.*, **456**, 92-97(2018).
- Soave, G., "Equilibrium Constants from a Modified Redlich-kwong Equation of State," *Chem. Eng. Sci.*, **27**(6), 1197-1203(1972).
- Chaturvedi, E., Patidar, K., Srungavarapu, M., Laik, S. and Mandal, A., "Thermodynamics and Kinetics of Methane Hydrate Formation and Dissociation in Presence of Calcium Carbonate," *Adv Powder Technol.*, **29**(4), 1025-1034(2018).
- Adisasmito, S., Frank III, R. J. and Sloan, E. D., "Hydrates of Carbon Dioxide and Methane Mixtures," *J. Chem. Eng. Data*, **36**(1), 68-71(1991).