



하이드레이트 펠릿의 비평형 분해과정 수치해석

강 정 호,¹ 남 진 현,² 김 찬 중,³ 송 명 호^{*4}

NUMERICAL ANALYSIS OF NON-EQUILIBRIUM HYDRATE PELLET DECOMPOSITION

Jung Ho Kang,¹ Jin Hyun Nam,² Charn-Jung Kim³ and Myung Ho Song^{*4}

The prediction of hydrate pellet decomposition characteristics is required to design the regasification process of GTS (gas to solid) technology, which is considered as an economic alternative for LNG technology to transport natural gas produced from small and stranded gas wells. Mathematical model based on the conservation principles, the phase equilibrium relation, equation of gas state and phase change kinetics was set up and numerical solution procedure employing volume averaged fixed grid formulation and extended enthalpy method are implemented. Initially, porous methane hydrate pellet is at uniform temperature and pressure within hydrate stable region. The pressure starts to decrease with a fixed rate down to the final pressure and is kept constant afterwards while the bounding surface of pellet is heated by convection. The predicted convective heat and mass transfer accompanied by the decomposed gas flow through hydrate/ice solid matrix is reported focused on the comparison of spherical and cylindrical pellets having the same effective radius.

Key Words : 가스 하이드레이트(Gas hydrate), 펠릿 분해(Pellet decomposition), 수치 해석(Numerical simulation), 물질 전달(Intrinsic kinetic)

1. 서 론

가스 하이드레이트는 포집 수화물(clathrate hydrate)의 일종으로 저온, 고압 환경에서 객체분자인 gas와 주체분자인 물의 물리화학적 결합으로 형성된다. 가스 하이드레이트는 얼음 혹은 드라이아이스와 유사한 외관을 가진 고체로 흔히 불타는 얼음(burning ice)이라 불리기도 한다. 1810년 Sir Humphrey Davy에 의해 처음 발견된 이후 현재까지 130 중 이상의 가스 분자들이 물분자와 결합하여 하이드레이트를 형성하는 것으로 보고되었다[1]. 초기의 학문적인 호기심에서 출발한 하이드레이트 연구는 1934년 Hammerschmidt가 천연가스 수송관이 막히는 사고의 원인이 관내에서 생성된 가스 하이드레이트임을 밝힘으로써 산업계의 관심을 받기 시작했다.

이후 1967년 구 소련에서 육상 퇴적층에 부존되어 있는 하이드레이트의 존재가 최초로 보고되었고[2], 1969년부터는 서 시베리아에 위치한 Messoyakha field에서 가스 하이드레이트를 분해하여 천연가스를 생산하기에 이르렀다. 천연으로 존재하는 가스 하이드레이트는 90 % 이상이 메탄으로 형성되어 통상 메탄 하이드레이트(methane hydrate)라고도 일컬으며, 알래스카나 시베리아 같은 동토의 석유, 천연가스 저류층 및 석탄층 인접 지역이나 심해지역 퇴적층 특히 대륙사면에서 많이 발견되고 있다. Makogon[3]과 Kvenvolden[4]은 메탄 하이드레이트의 부존량이 1016 m³에 달한다고 추산하였으며, 현재까지 축적된 시추경험을 반영하여 계산하면, 하이드레이트 형태로 지구표면 가까이 매장되어 있는 메탄의 에너지 환산 총량은 가장 보수적으로 추정하여도 석유, 석탄 및 천연가스를 포함하는 화석 연료 총 잔존 매장량의 2배를 초과할 것으로 평가된다[4,5].

최근에는 대표적 온실가스인 이산화탄소를 연소 생성물로부터 분리, 하이드레이트로 고체화하여 열역학적으로 안정한 해적퇴적층 및 대염수층에 저장하는 기술, 그리고 직접 이산화탄소를 천연 메탄 하이드레이트층에 주입하여 메탄과 치환

1 학생회원, 서울대학교 대학원 기계항공공학부

2 정회원, 국민대학교 기계자동차공학부

3 정회원, 서울대학교 기계항공공학부

4 교신저자, 동국대학교 기계공학과

* Corresponding author, E-mail: songm@dgu.edu

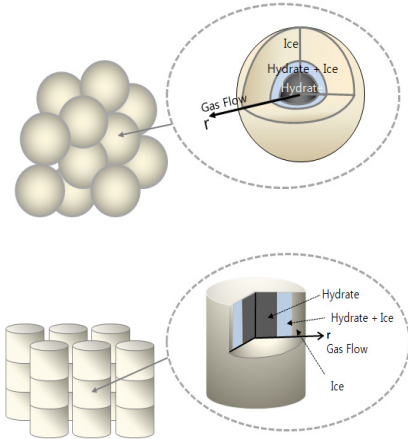


Fig. 1 Physical domain of hydrate pellets

하는 기술 등의 개발이 적극적으로 시도되면서 가스 하이드레이트 연구의 전환점을 맞이하고 있다[6-9]. 또, 천연가스를 고체인 하이드레이트 펠릿 형태로 수송/저장하는 GTS(Gas To Solid)기술이 기존의 액화 천연가스(LNG)기술의 경제적인 대안으로 평가되고 있다. 천연가스 하이드레이트(Natural Gas Hydrate)는 압축 천연가스(CNG)에 비해 체적당 가스 저장 밀도가 크고 LNG에 비해 상대적으로 유리한 온도 및 압력 조건에서 저장과 수송이 가능하여 특히 중소형 가스전 개발을 위한 NGH기술의 상용화가 활발히 진행되고 있다[10].

본 연구는 GTS 기술의 마지막 단계인 하이드레이트 펠릿의 재가소화 공정 설계에 필요한 기초 자료를 구축하기 위해 수행되었다. 가스 하이드레이트의 분해는 미시적 관점에서는 최소한 두 종류의 분자들의 배열이 재편성되는 과정이며, 거시적으로는 열 및 물질 전달이 필수적으로 수반되는 상변화 과정이다. 이때 물질 전달은 분해된 가스와 하이드레이트의 현저한 밀도 차이로 인해 주로 발생한다. 하이드레이트 연구는 분자 배열 수준의 미시적 연구와 열역학적 평형, 상변화 속도론 및 열물리적 성질의 측정 등의 거시적 연구 모두가 병행되어야 한다[11]. 하이드레이트가 한 개의 핵에서 시작하여 충분히 느리게 성장한 경우가 아니라면 미시적 관점에서 가정하는 완벽하게 규칙적인 분자배열을 갖지 않는다. 결국 자연에 존재하거나 인공적으로 생성된 하이드레이트 덩어리의 특성은 완벽한 분자배열을 갖는 하이드레이트의 결정의 거동과 현저히 다를 수 있다. 따라서 하이드레이트를 이용한 천연가스의 고체화 저장 및 수송 기술의 상용화 과정에서, 개별적으로 계산되거나 측정된 유효 열 및 물질 전달계수 및 다공성 하이드레이트 펠릿의 공극률과 유동 투과도 등이 하이드레이트의 분해과정에 미치는 영향을 포괄적으로 고려하는 예측 모델을 수립하고 실제 분해실험의 측정결과를 반영

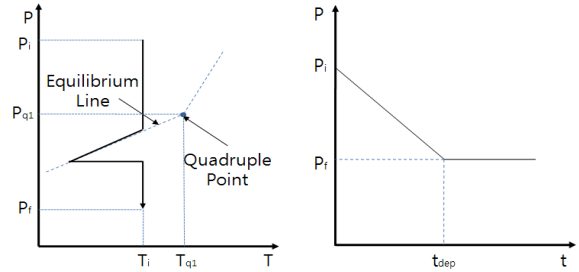


Fig. 2 Calculated domain of hydrate pellets

하여 최적화하는 단계가 필요하다.

본 연구에서는 다공성 매질을 통한 열 및 물질 전달과 실제 기체 상태방정식을 포함하는 가스 하이드레이트 펠릿 분해 과정의 수학적 모델을 개발하였다. 하이드레이트의 비평형 상변화 속도를 고려하기 위해 국지적으로 각 상의 체적비율을 계산하는 엔탈피 방법을 확장하여 적용하였다. 펠릿의 크기, 표면에서의 대류 열전달, 기체의 점도계산식을 변화시키며 구형 및 원통형 하이드레이트 펠릿의 분해과정에 대한 수치해석을 수행하고 예측결과를 비교 분석하여 보고하였다.

2. 수치해석

2.1 물리적 현상 및 가정

수학적 모델의 대상은 Fig. 1에 보인 바와 같이 구형 및 무한히 긴 원통형 하이드레이트 펠릿이 감압과 강제 대류에 의해 분해되는 과정이다. 초기에 다공성 펠릿은 하이드레이트 안정영역에 속하는 균일한 온도(T_i) 및 압력(P_i)의 분포를 가지며 초기 온도와 압력은 사중점(T_{q1}, P_{q1})에 비하여 각각 낮고 크다. 일정한 시간(t_{dep}) 동안 주변의 압력이 초기 값으로부터 주어진 최종 압력(P_f)까지 선형으로 감소하며 이후에는 일정하게 유지된다. 감압으로 인해 안정영역을 벗어난 하이드레이트가 얼음과 메탄으로 분해되기 시작하면서 상대적으로 비체적이 큰 기체의 반경방향 유동이 야기되고 잠열의 흡수로 매질의 온도가 감소한다. 대류 열전달의 영향으로 인하여 펠릿 표면의 온도는 내부에 비하여 높으며 다공성 매질의 유동저항으로 인하여 펠릿 내부의 압력은 표면에 비하여

Table 1 Summary of simulation conditions

Parameter	Explanation	Value
R_{eff}	Effective radius	0.02 m
K	Permeability	$1.0 \times 10^{-14} m^2$
h_{eff}	Heat transfer coefficient	100.0 W/m ² K
k_T	Kinetic constant	$0.0085 s^{-1} K^{-1}$



높기 때문에 하이드레이트의 분해는 표면에서 중심으로 진행된다. Table 1에 나타난 물리적 상황에 대하여 다공성 하이드레이트 펠릿의 분해 과정을 묘사하는 수학적 모델을 수립하기 위해 다음과 같이 가정하였다.

- 하이드레이트의 분해에 수반되는 열전달과 기체의 유동은 1차원이며 반경방향으로만 발생한다.
- 하이드레이트와 분해된 기체 및 얼음의 물성치는 일정하다. 예외로 기체의 점성계수는 압력과 온도에 영향을 받으며, 밀도는 Redlich-Kwong 상태 방정식을 따른다.
- 하이드레이트 상을 구성하는 가스분자당 물분자 개수의 비인 Hydration number는 6.0으로 역시 일정하다.
- 얼음과 하이드레이트는 고정되어 유동에 참여하지 않는다.

2.2 지배 방정식

다공성 하이드레이트 분해를 위한 지배 방정식은 보존 방정식, 상태 방정식 그리고 상평형 관계에 따른 상변화 방정식으로 이루어진다. 펠릿 내부 임의의 장소에서 일어나는 하이드레이트의 분해와 이에 수반되는 잠열의 체적 방출, 대류 열 및 물질 전달과 압력의 변화를 다루기 위해 지배방정식은 체적평균법(Volume average formulation)을 적용하여 유도하였다. 체적평균법은 각 상에 적용되는 지배방정식을 형상에 관계된 길이수준(morphological length scale)보다는 훨씬 크고 계산 격자의 길이수준보다는 훨씬 작은 미소 체적에 대하여 적용하여 거시적인 지배방정식을 얻는 엄격한 수학적 방법이다[12]. 체적적분을 적용한 지배 방정식은 다음과 같다.

Continuity:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\epsilon_G \rho_G + \epsilon_I \rho_I + \epsilon_H \rho_H) + \frac{1}{r^2} \frac{1}{\partial r} (r^2 \epsilon_G \rho_G v_G) = 0 \quad (5)$$

Momentum:

$$-\frac{\partial P}{\partial r} = \frac{\mu}{K} v_G + 1.8 \frac{1-\alpha}{\alpha^3} \frac{1}{d} (\epsilon_G \rho_G v_G^2) \quad (6)$$

Energy:

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial t} (\rho C_P T) + \frac{1}{r^2} \frac{1}{\partial r} (r^2 \epsilon_G \rho_G v_G C_{PG} T) \\ & = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 k_{eff} \frac{\partial T}{\partial r}) + \rho_H \Delta H_H \frac{\partial \epsilon_H}{\partial r} + \frac{\partial}{\partial r} (\epsilon_G P) \end{aligned} \quad (7)$$

위 식에서 하첨자 G , I 그리고 H 는 각각 기체, 얼음 그리고 하이드레이트를 의미하며 v_G 는 다공 매질 내부에서 기체의 단면 평균 속도를 의미한다. 압력구배와 속도의 관계를 기술하는 운동방정식은 1차원 Darcy 항 외에도 2차원 Carman-Kozeny 항을 포함한다. 에너지 방정식에서 얼음과 하

이드레이트의 에너지는 비압축성 고체이므로 내부 에너지를 적용하고 기체의 에너지는 엔탈피를 적용하였다.

기체의 밀도는 Redlich-Kwong 상태 방정식을 사용하고 결정하였고, 기체의 점성계수는 압력과 온도에 대한 함수로 계산하였다. 각 상의 엔탈피 또는 내부 에너지는 열역학적 성질로 압력과 온도의 함수이지만 압력의 영향을 무시하면 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$h_G = c_{P, gas} CH_4 (T - T_{q1}) \quad (8)$$

$$u_I = c_{solid} H_2O (T - T_{q1}) \quad (9)$$

$$u_H = [c_{guest} CH_4 (T - T_{q1}) + M] C_H + [c_{host} H_2O (T - T_{q1}) + M] (1 - C_H) \quad (10)$$

하이드레이트의 상변화과정은 물리반응이므로 서로 다른 종류의 분자에 대한 내부에너지의 기준값은 임의로 결정할 수 있다. 하이드레이트의 분해가 완료되었을 경우, 매질의 최종 상태는 기체와 얼음이므로 계산의 편의상 $T=T_{q1}$ 에서의 메탄 기체의 총 엔탈피와 얼음의 내부 에너지를 0으로 설정하였다. 식 (10)의 M 과 N 은 각각 사중점 온도에서 하이드레이트를 구성하는 메탄과 물의 잠열을 의미한다. 같은 식에서 하이드레이트를 구성하는 메탄의 질량분율(CH)을 수화수(n)와 분자량으로부터 구하여 각 상의 에너지를 다시 적으면 다음과 같다.

$$C_H = \frac{\overline{M}(CH_4)}{n \cdot \overline{M}(H_2O) + \overline{M}(CH_4)} \quad (11)$$

$$h_G = C_{PG} (T - T_{q1}) \quad (12)$$

$$u_I = C_I (T - T_{q1}) \quad (13)$$

$$C_P = \frac{1}{\rho} (\epsilon_G \rho_G C_{PG} + \epsilon_I \rho_I C_I + \epsilon_H \rho_H C_H) \quad (14)$$

ΔH_H 는 얼음이 하이드레이트로 분해될 때의 열이며, 전체 하이드레이트 질량에 대한 메탄 가스를 의미한다. 각 상에 대한 물성치는 Table 2에 정리 하였다. 밀도, 엔탈피 그리고 비열은 전달 방정식에서 중요한 변수로서 상태 변화 모델을 적용하여 다음과 같이 정의 될 수 있다.

$$\rho = \sum_k \epsilon_k \rho_k \quad (15)$$

$$h = \frac{1}{\rho} (\epsilon_G \rho_G h_G + \epsilon_I \rho_I u_I + \epsilon_H \rho_H u_H) \quad (16)$$

$$C_P = \frac{1}{\rho} (\epsilon_G \rho_G C_{PG} + \epsilon_I \rho_I C_I + \epsilon_H \rho_H C_H) \quad (17)$$



$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial t}(\rho C_P T) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r}(r^2 \epsilon_G \rho_G v_G C_{PG} T) \\ & = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r}(r^2 k_{eff} \frac{\partial T}{\partial r}) + \rho_H \Delta H_H \frac{\partial \epsilon_H}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial t}(\epsilon_G P) \end{aligned} \quad (18)$$

2.3 상변화 모델

보존 방정식 형태의 지배 방정식들 외에 기체, 얼음 그리고 하이드레이트 각 상의 체적분율 세 가지를 구하기 위해 추가로 세 개의 상변화 관계식이 필요하다. 첫째 관계식은 체적분율의 정의로부터 다음과 같이 적을 수 있다.

$$\sum_k \epsilon_k = 1 \quad (19)$$

둘째 관계식은 기체에 포함된 수분을 무시하고 얼음과 하이드레이트는 고정되어 있다는 가정으로부터 주어진 체적 내에 포함된 H₂O의 질량이 보존되는 사실에서 구한다.

$$\rho_{H_2O} = \rho_I \epsilon_I + \rho_H \epsilon_H (1 - C_H) = constant \quad (20)$$

마지막 관계식은 하이드레이트, 얼음 및 메탄의 상평형 관계에서 얻는다. 즉 다음의 삼중선 온도 이하에서는 얼음이 평형 상태로 존재할 수 없고 이상에서는 하이드레이트가 평형 상태로 존재하지 않는다.

Hydrate, ice and gas phase equilibrium line:

$$T_{eq}(P) = \frac{2148}{15.72 - \ln P} [K]$$

마지막 상변화 모델은 비평형 상태에서 분해속도에 대한 경험식으로 구성된다.

$$\frac{d\epsilon_H}{dt} = k_T (T_{eq} - T) \quad (21)$$

$$k_T = \frac{\overline{M}_H}{\rho_H} k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \frac{\epsilon_H}{\sqrt{2K}} \left. \frac{\partial f}{\partial T} \right|_{eq} \quad (22)$$

Clarke 와 Bishnoi[13]는 액체 물과 기체로의 분해 과정에서 실험적으로 $k_0=36\text{kmol}/(\text{m}^2\text{Pas})$ 이고, $E=81 \text{ kJ/mol}$ 로 결정하였다. 이때 k_T 크기($T=263.1 \text{ K}=0.5$ and $K=1.0\text{e-}12$)는 약 $0.0085 \text{ s}^{-1}\text{K}^{-1}$ 을 갖는다. 인공적으로 생성된 R11 하이드레이트의 공극률과 투과율은 $0.09\sim 0.5$ 과 $3.7\text{e-}11\sim 4.1\text{e-}15\text{m}^2$ 로 측정된다[14]. 그래서 본 연구에서는 이를 바탕으로 공극률, 투과율 그리고 k_T 값을 적용하여 해석하였다.

2.4 경계 조건 및 초기 조건

하이드레이트 펠릿의 초기조건은 압력 3000kPa, 온도 263.1K의 균일한 상태로 고정하였다. 계산의 시작과 함께 주위 압력은 초기 압력 3000kPa 에서 설정 압력 1000kPa 까지 2000s 동안 선형적으로 감소한다. 이 후 하이드레이트가 모두 분해될 때까지 최종압력을 유지한다. 이때 주위 온도는 263.1K로 일정하게 유지되며 하이드레이트 표면으로 대류 열 전달에 의해 열이 공급된다. 하이드레이트 중심 및 표면에서의 경계 조건은 아래의 식으로 나타낸다.

$$\nu_G = 0 \quad \text{at } r = 0 \quad (23)$$

$$P = P_S \quad \text{at } r = r_0 \quad (24)$$

$$\frac{\partial T}{\partial r} = 0 \quad \text{at } r = 0 \quad (25)$$

$$k_{eff} \frac{\partial T}{\partial r} = h_{eff}(T_S - T) \quad \text{at } r = r_0 \quad (26)$$

계산에 사용한 고정 격자계는 200개의 등간격 계산점을 사용하였다. 고정 격자계는 상변화면을 따라 이동하는 격자계에 비해 잠열의 체적 방출 등 복잡한 물리현상에 보다 쉽게 접근할 수 있으며, 계산시간이 짧은 장점을 갖고 있다. 하향완화 계수는 운동방정식, 에너지방정식 및 체적분율의 변화에 대하여 각각 0.05를 사용하였다.

3. 결과 및 토의

본 연구에서는 하이드레이트 형상에 따른 분해 특성의 차이를 고찰하였다. 고압과 저온 상태에서 메탄 기체의 밀도 변화를 정확히 계산하기 위하여 Redlich-Kwong 상태 방정식을 적용하여 해석하였다. 압력과 온도 변화에 따른 메탄 점도의 변화가 하이드레이트의 분해 속도에 미치는 영향에 대해서 연구하였다. 하이드레이트 펠릿의 형상은 생산 및 저장이 용이한 구형과 원통형의 형태로 한정하였다. 표면적에 대한 부피의 비로 정의되는 유효 반지름(effective radius)를 도입하여 이들 형상 간의 분해 특성을 정량적으로 비교하였다.

Table 2 Thermophysical properties of each phase

	ρ [kg/m ³]	C_P [J/kgK]	k [W/mK]	ΔH [KJ/kg]
Gas	-	2335	0.035	0
Hydrate	940	2085	0.5	-99.8
Ice	910	1970	2.35	0

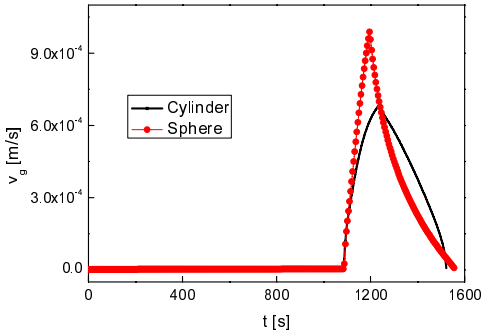


Fig. 3 Comparison with sphere and cylinder methane gas velocity at $r = R$

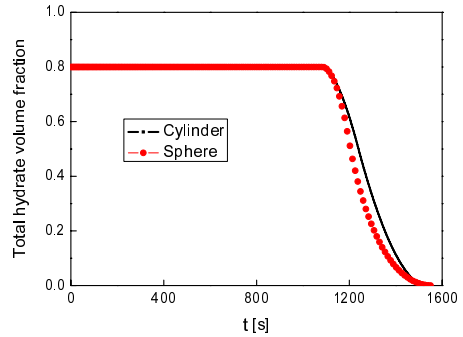


Fig. 5 Change of total hydrate volume fraction

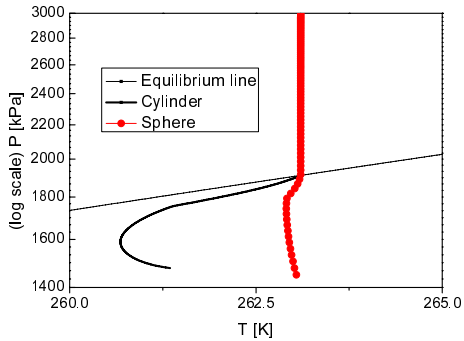


Fig. 4 Comparison with sphere and cylinder Pressure drop at $r = 0$

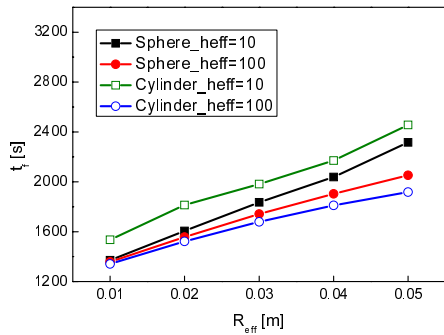


Fig. 6 The Time required for the completion of pellet decomposition is roughly proportional to pellet radius

3.1 펠릿 형상의 영향

본 연구는 인공적으로 제조한 가스 하이드레이트 펠릿의 저장 및 운송, 생성 및 재가스화 과정을 경제적이고 효율적으로 하기 위한 수학적 모델을 개발하는데 목적을 두고 있다. 따라서 이러한 목적에 가장 적합한 형상으로 판단되어지는 구형 및 원통형 하이드레이트 펠릿 형상에 대한 분해 특성을 수치 실험을 통하여 비교 분석하였다. 구형 및 원통형 하이드레이트 펠릿의 정량적인 비교를 동일한 유효 반지름을 갖는 구형(20 mm)과 원통형(13.3 mm)의 펠릿을 해석하였다.

Fig. 3과 Fig. 4는 각각 펠릿 표면($r = R_s$)에서의 기체 속도와 펠릿 중심에서의 압력에 따른 온도 변화를 비교한 결과이다. 예측 결과로부터 최대 기체 속도가 발생하는 시점은 형상의 영향을 거의 받지 않으나 최대 기체 속도의 크기와 기체 속도의 시간에 따른 변화는 펠릿의 형상에 현저한 영향을 받을 수 있다. 펠릿 형상의 차이는 외부로부터 유입되는 열량이 흡수되어 분해가 일어나며 하이드레이트와 얼음의 경계 유효 면적을 변화시켜 결국 최종 기체 속도의 크기와 분

해 완료 시간의 차이를 야기한다. 분해 초기에는 구형 펠릿이 원통형 펠릿보다 빠르게 분해되어 최고 기체 속도가 상대적으로 크지만, 분해 완료 시점에 도달할수록 분해 속도가 급격히 감소하는 경향을 나타낸다. 이러한 경향은 시간에 따른 하이드레이트 잔량을 예측한 Fig. 5에서도 잘 나타난다. 분해 초기에는 구형 펠릿의 분해 기울기가 급격히 변하나, 후반부에서는 원통형의 기울기가 원형의 기울기보다 더 급해진다.

3.2 펠릿 크기의 영향

유효 반지름(R_{eff})의 크기를 다르게 하여 펠릿 형상에 따른 대류 열전달 효과에 대한 결과를 Fig. 6에 나타냈다. 펠릿 크기에 따른 대류 열전달 효과를 비교/분석하기 위하여 공극률, 투과율, 초기 온도와 물질 전달 계수 등 다른 변수들은 고정된 상태에서 펠릿의 유효 반지름과 대류 열전달 계수만을 변화시켰으며, 변수는 Table 3에 정리하였다. 구형과 원통형 펠릿 모두 크기가 커질수록 최종 분해 시간이 늦어지는

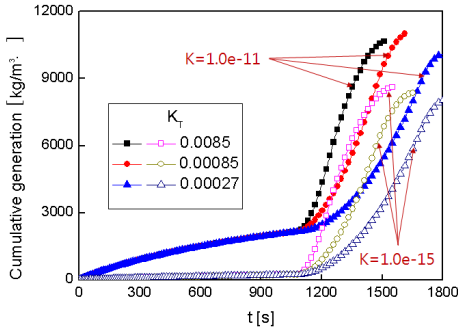


Fig. 7 Influence of permeability is significant only for small K of cylindrical pellet

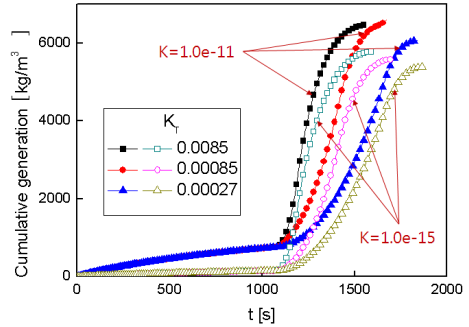


Fig. 8 Influence of permeability is significant only for small K of spherical pellet

것을 알 수 있다. 원통형 펠릿의 경우, 펠릿의 크기에 대해 대류 열전달의 효과가 확연히 나타나며, 열량이 커질수록 최종 분해 시간이 크게 줄어들게 된다. 이에 반해 구형 펠릿은 가장 작은 크기($R_{eff} = 0.01m$)인 경우, 열량과 관계없이 최종 분해 시간이 거의 같음을 알 수 있다. 크기가 커지면 원형 펠릿 또한 열전달에 의한 효과가 나타나지만, 원통형 펠릿보다 그 효과가 작다. 계산된 해석 결과에서 전체적으로 열전도가 큰 경우 원통형 펠릿이 구형 펠릿보다 최종 분해까지 걸리는 시간이 빠른 경향을 보이며, 열전도가 낮은 경우 늦는 경향을 나타낸다. 이 또한 형상에 따른 차이로서 경계면의 표면적과 그 경계면을 통과하는 열량에 의한 분해 정도의 효과가 반영된 결과라 생각된다.

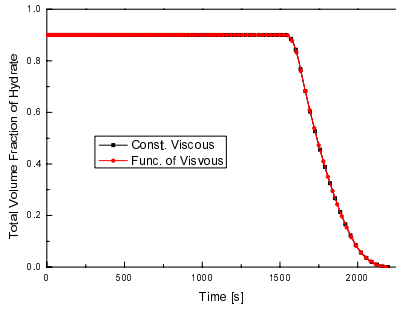
3.3 투과율의 영향

하이드레이트 펠릿의 분해는 하이드레이트 입자 크기, 펠릿 형태 및 크기, 펠릿 생성 시 가압 압력 등, 생성 단계에서의 여러 요인들에 의해 영향을 받게 된다. 펠릿 형태 및 크기에 대한 효과는 이미 앞에서 살펴보았으며, 이 장에서는 물질 전달량과 펠릿 생성 시 가압하는 압력에 영향을 받는 투과율에 대한 효과에 따른 경향을 고찰하였다. 펠릿의 생성은 고온 하이드레이트 입자들에 압력을 가하여 단단하게 뭉치는 과정으로 생성 압력에 따라 펠릿의 투과율과 공극률이 결정된다. 이번 수치 실험에서는 공극률은 0.2로 고정시킨 상태에서 투과율이 $1.0 \times 10^{-11} [m^2]$ 과 $1.0 \times 10^{-15} [m^2]$ 일 때, 물질 전달 계수는 0.0085, 0.00085 그리고 0.00027인 상태에 대하여 비교하였다. 하이드레이트 펠릿이 완전 분해되는 시점에서 계산이 종료되므로 투과율에 따라 하이드레이트에서 분해된 메탄 가스는 외부로 자유롭게 배출되지 못하고 펠릿 내부에 존재하게 되며 결과상의 가스 누적량에 차이로 나타난다. Fig 7

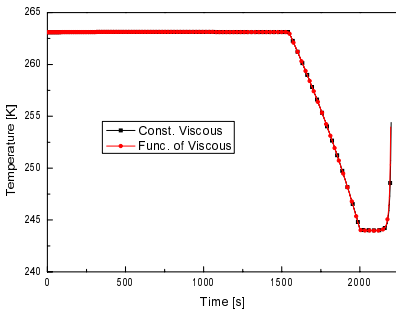
와 Fig. 8는 각 형상에 대하여 투과율과 물질 전달 계수의 변화 따른 누적된 가스 발생량을 비교하였다. 하이드레이트 펠릿이 최종분해 되는 시간까지 펠릿 외부로 배출되는 가스 누적량에 대한 결과이다. 형상에 따라 분해 경향에 대해 큰 차이가 없는 것을 알 수 있었다. 물질 전달량이 10배 증가할 때 최종 분해 시간이 약 100초 단축되는 결과를 나타냈다. 투과율이 $1.0 \times 10^{-11} [m^2]$ 일 경우, 다른 투과율에서의 결과와 다른 분해 경향이 나타났다. 압력이 상평형선 상까지 감소되는데 걸리는 시간인 약 1100초부터 하이드레이트 펠릿이 분해되기 시작한다. 이 전 시간까지는 공극 사이에 존재하는 잔존 가스가 내부와 외부의 압력 차에 의해 불려나가는 시점으로 이때의 가스량은 투과율에 밀접한 관련이 있다. 투과율 $1.0 \times 10^{-11} [m^2]$ 에서는 내부와 압력차에 의한 가스가 원활하게 배출되는 반면, $1.0 \times 10^{-12} [m^2]$ 이상 낮은 투과율에서는 기체의 유동이 자유롭지 못한 것을 알 수 있다. 또한 하이드레이트 펠릿이 완전 분해되는 시점에서 메탄 가스가 펠릿 내부에서 외부로 압력차에 의해 빠져나오게 되는데 펠릿 내의 모든 가스가 배출되기까지 걸리는 시간 또한 투과율에 큰 영향을 받게 되어 $1.0 \times 10^{-11} [m^2]$ 과 $1.0 \times 10^{-15} [m^2]$ 의 경우 펠릿 내부의 메탄 가스가 외부로 완전히 배출되기까지 약 2배의 시간이 더 소요되는 것을 알 수 있었다. 결국 투과율에 따라 압력차에 의한 가스의 유동 및 메탄 가스의 완전 배출에 걸리는 시간에 미치는 효과가

Table 3 System parameters of pellet size and convective heating

$R_{eff} [m]$	$K [m^2]$	$h_{eff} [W/m^2K]$	$k_T [s^{-1}K^{-1}]$
0.01	1.0×10^{-13}	10	0.0085
0.02			
0.03			
0.04		100	
0.05			



(a)



(b)

Fig. 9 Comparison with constant viscosity and function of pressure and temperature. (a) change of total volume fraction of hydrate. (b) temperature at r=0

크며, 이에 따라 가스가 분해되어 배출되는 경향에도 그 효과가 작용함을 알 수 있다.

3.4 기체 점도의 영향

압력과 온도의 변화는 기체 밀도에 영향을 줄 뿐만 아니라 다른 물리적 성질에도 영향을 미친다. 기체의 점도는 압력의 분포와 관련되어 상변화에 영향을 주는 중요한 인자이다. 메탄의 점성계수를 압력과 온도의 함수로 변화시키며 해석한 결과와 일정한 값을 사용하여 해석한 결과의 차이를 비교하였다. 점도를 함수로 주는 경우 압력 1000~5000kPa, 온도 220~270K의 범위에서 유효한 압력에 대한 2차, 온도에 대해 1차 다항식을 사용하였다. 이 상관식은 NIST의 자료와 비교할 때, 위의 범위에서 0.4% 이내의 오차를 갖는다.

$$\mu(P, T) = (-7.21 \times 10^{-10} P^2 + 1.12 \times 10^{-9} P + 3.32 \times 10^{-8}) T + (2.08 \times 10^{-7} P^2 - 1.42 \times 10^{-7} P + 1.27 \times 10^{-6}) \quad (27)$$

점도가 일정한 경우(1.0×10^{-3} Pa-s)와 위 식을 적용한 예측 결과를 Fig. 9에 비교하였다. Fig. 9의 (a)는 시간에 따른 하이드레이트 미분해 질량을, (b)는 시간에 따른 펠릿 중심($r=0$)에서의 온도변화를 비교한 그래프로 예측 결과는 거의 유사하다. 통상 메탄의 점도는 압력의 변화보다 온도 변화에 더 민감한데, 본 연구에서는 펠릿의 주위 온도가 263.1 K로 일정하게 유지되는 이유로 하이드레이트 펠릿의 분해과정에서 매질이 경험하는 압력과 온도의 범위에서 분해과정에 영향을 미칠 정도의 현저한 점도의 차이가 없음을 알 수 있다. 따라서, 점도를 상수로 가정하여도 타당한 예측결과를 얻을 수 있다.

5. 결론

본 연구는 열 및 물질 전달과 비평형 상변화 모델을 고려한 다공성 가스 하이드레이트 펠릿 분해 과정에 대한 수학적 모델을 수립하고 수치실험을 수행하였다. 예측한 결과를 토대로 하이드레이트 펠릿의 형상과 크기, 투과도와 분해에 미치는 영향을 비교/분석하였고 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 펠릿의 분해는 열전달이 증가 할수록 펠릿의 크기가 작을수록 빠르다.
- 펠릿의 크기가 작을수록 표면에서의 대류 열전달이 활발할수록 분해가 완료되기까지 걸리는 시간은 펠릿 형상에 따라 영향을 작게 받으며 대류 열전달이 큰 경우 원통형 펠릿의 최종 분해 시간이 구형보다 짧았으며, 열전달이 작은 경우 그 반대 현상이 발생된다. 즉, 구형 펠릿 보다는 원통형 펠릿이 열전달의 영향에 민감하다.
- 투과율이 비교적 큰 경우 분해 완료시간에 대한 투과율의 영향은 현저하지 않다. 투과율이 $1.0 \times 10^{-11} [m^2]$ 보다 작은 경우 분해 완료시간은 현저하게 증가하므로 투과율이 작은 경우 정확한 값을 사용하여야 한다.
- 메탄의 점도는 압력과 온도의 변화에 무관하게 상수로 가정하여도 타당한 예측결과를 얻을 수 있었다.

후 기

본 연구는 지식경제부의 에너지자원기술개발사업 지원으로 이루어졌으며, 이에 감사드립니다.

Table 4 System parameters of permeability and kinetic constant

$R_{eff}[m]$	$K[m^2]$	$h_{eff}[W/m^2K]$	$k_T[s^{-1}K^{-1}]$
0.02	1.0×10^{-11} 1.0×10^{-15}	100	0.0085 0.00085 0.00027



참고문헌

- [1] 2007, Sloan, E.D. and Koh, C.A., "Clathrate Hydrates of Natural Gases," 3rd ed., Boca Raton: CRC Press.
- [2] 1965, Makogon, Y.F., "Hydrate formation in Gas-Bearing Layer in permafrost Conditions," *Gas Industry Journal*, Vol.5, pp.14-15.
- [3] 1988, Makogon, Y.F., "Natural Gas Hydrate: The State of Study in the USSR and Perspectives for Its Use," *Third Chemical Congress of North America*, June, Toronto, Canada.
- [4] 1988, Kvenvolden, K.A., "Methane Hydrate - A Major Reservoir of Carbon in the Shallow Geosphere?," *Chemical Geology*, Vol.71(1), pp.41-51.
- [5] 1994, Makogon, Y.F., "Russia's Contribution to the Study of Gas Hydrates," *Annals N.Y. Acad. Scie.*, Vol.715, pp.119-145.
- [6] 2002, Lee, J.W., Chun, M.-K., K.M., Kim, Y.J. and Lee, H., "Phase Equilibrium and kinetic Behaviour of CO_2 Hydrate in Electrolyte and Porous Media Solutions: Application to Ocean Sequestration of CO_2 ," *Korea J. Chem. Eng.*, Vol.19(4), pp.673-678.
- [7] 2003, West, O.R., Tsouris, C., Lee, S., McCallum, S.D. and Liang, L., "Negatively Bouyant CO_2 -Hydrate Composite for Ocean Carbon Sequestration," *AIChE J.*, Vol.49(1), pp.283-285.
- [8] 2004, Seo, Y.-T. and Lee, H., "Structure and Guest Distribution of the Mixed Carbon Dioxide and Nitrogen Hydrates As Reveal by X-ray Diffraction and ^{13}C NMR Spectroscopy," *J. Phys. Chem. B*, Vol.108(2), pp.530-534.
- [9] 2005, Seo, Y.-T., Moudrakovski, I.L., Ripmeester, J.A., Lee, J.-W. and Lee, H., "Efficient Recovery of CO_2 from Flue Gas by Clathrate Hydrate Formation in Porous Silica Gels," *Environmental Science and Technology*, Vol.39(7), pp.2315-2319.
- [10] 2003, Thomas, S. and Dawe, R.A., "Review of Ways to Transport Natural Gas Energy from Countries Which do not Need the Gas for Domestic Use," *Energy*, Vol.28(14), pp.1461-1477.
- [11] 2005, Lee, J.D., Susilo, R. and Englezos, P., "Methane-ethane and Methane-propane Hydrate Formation and Decomposition on Water Droplets," *Chemical Engineering Science*, Vol.60(15), pp.4203-4212.
- [12] 1983, Drew, D.A., "Mathematical modeling of two-phase flow," *Ann. Rev. Fluid Mechanics*, Vol.15, pp.261-291.
- [13] 2001, Clarke, M. and Bishnoi, P.R., "Determination of the activation energy and intrinsic rate constant of methane gas hydrate decomposition," *Canadian J. Chem. Eng.*, Vol.79, pp.143-147.
- [14] Berge, L.I., Gjertsen, L.H. and Lynse, D., "Measured permeability and porosity of R11 hydrate plugs," *Chemical Engineering Science*, Vol.53(9), pp.1631-1638.