

감압법을 이용한 메탄 하이드레이트 생산에 대한 연구

박성식*, 김남진**

*제주대학교 대학원 에너지공학과(pss5153@jejunu.ac.kr), **제주대학교 에너지공학과(jnkim@jejunu.ac.kr)

Study on methane hydrate production using depressurization method

Park, Sung-Seek* Kim, Nam-Jin**

*Dept. of Nuclear & Energy Engineering, Jeju National University(pss5153@jejunu.ac.kr),

**Dept. of Nuclear & Energy Engineering, Jeju National University(jnkim@jejunu.ac.kr)

Abstract

Gas hydrates are solid solutions when water molecules are linked through hydrogen bonding and create host lattice cavities that can enclose many kinds of guest(gas) molecules. There are plenty of methane(gas) hydrate in the earth and distributed widely at offshore and permafrost. Several schemes, to produce methane hydrates, have been studied. In this study, depressurization method has been utilized for the numerical model due to its simplicity and effectiveness. IMPES method has been used for numerical analysis to get the saturation and velocity profile of each phase and pressure profile, velocity of dissociation front progress and the quantity of produced gas. The values calculated for the sample length of 10m, show that methane hydrates has been dissolved completely in approximately 223 minutes and the velocity of dissociation front progress is 3.95 cm per minute. The volume ratio of the produced gas in the porous media is found to be about 50%. Analysing the saturation profile and the velocity profile from the numerical results, the permeability of each phase in porous media is considered to be the most important factor in the two phase flow propagation. Consequently, permeability strongly influences the productivity of gas in porous media for methane hydrates.

Keywords : 메탄 하이드레이트(Methane hydrate), 천연가스(Natural Gas), 염분(NaCl), 상평형(Equilibrium), 수송(Transportation)

기 호 설 명

	K_d : 분해상수($\text{Kg}/\text{m}^2 \cdot \text{Pa} \cdot \text{s}$)
	k_{rl} : l 상의 상대 유체 투과도
B : 용적계수 (ρ_{st} / ρ)	\dot{m}_l : 단위 부피당 l 상의 질량 생성률
C_l : l 상의 등온 압축계수 (Pa^{-1})	NH : 하이드레이트 수
g : 메탄 가스	P : 압력 (Pa)
H : 메탄 하이드레이트	P_c : 모세관 압력 (Pa)
k : 절대 유체 투과도 (m^2)	P_e : 평형 압력 (Pa)

투고일자 : 2010년 1월 8일, 심사일자 : 2010년 1월 12일, 게재확정일자 : 2010년 2월 8일
교신저자 : 김남진(jnkim@jejunu.ac.kr)

- S_l : l 상의 포화도 (무차원)
- t : 시간 (s)
- w : 물
- x : 거리 (m)
- Φ : 다공도
- Φ_{wg} : 단위 부피 당 물과 가스가 차지하는 부피
- μ_l : l 상의 점성계수
- Δx : 차분 거리 (m)

1. 서 론

메탄 하이드레이트란 저온·고압하에서 물 분자 속에 메탄가스 분자가 포획되어 만들어진 얼음과 비슷한 고체상의 결합체로서 95% 이상이 메탄가스로 이루어진 가스 하이드레이트의 일종이다.

자연적으로 형성된 메탄 하이드레이트의 경우 태평양과 대서양의 대륙사면 및 대륙붕, 남극대륙의 주변해역, 우리나라의 동해안 등지에서 분포가 확인되었으며, 그 매장량은 1조 탄소톤 이상으로 기존 화석연료의 매장량이 5천억 탄소톤, 대기중의 메탄가스가 3억 6천만 탄소톤임을 고려할 때 기존 화석연료의 2배에 이르는 막대한 양이라고 보고하였다¹⁾. 따라서 메탄 하이드레이트는 화석에너지를 대체할 수 있는 차세대 청정에너지 또는 대체에너지원으로서의 무한한 잠재력을 가지고 있어 새로운 에너지분야로 크게 주목을 받고 있다.

심해저 또는 동토지역에 매장되어 있는 메탄 하이드레이트를 생산하기 위해서는 고체상태로 존재하는 메탄 하이드레이트의 분해를 전제로 한다. 따라서 메탄 하이드레이트를 생산하는 방법으로는 감압법, 증기 및 열수주입법, 메탄올 또는 글리콜 주입법, 염수주입법, 연소법 등이 있으나 이 중에서 경제성이 가장 좋은 감압법에 대한 연구가 진행되어 오고 있다. Verigin et al.²⁾은 다공성 매질의 1차원에서 감압법을 모델링하여 분해영

역과 분해되지 않은 영역을 나누기 위해 동경계(moving boundary)조건을 사용하였고 유동하는 상은 가스로서 한정하였다.

Holder and Angert³⁾의 수치해석 모델은 상부가 가스, 저류층이 투과되지 않는 메탄 하이드레이트 층으로 되어있다고 가정하고, 저류층의 압력을 낮추기 위해서 자유가스 영역으로부터 하나의 가스정을 통해서 생산함으로써 감압하였다. Burshears et al.⁴⁾ 모델은 위의 Holder and Angert³⁾ 모델의 연장으로 단일 가스성분의 하이드레이트가 아니라 다양한 성분의 하이드레이트라고 발표하였으며, Yousif et al.⁵⁾의 연구에서는 semi-infinite의 동경계조건을 이용하는 Verigin et al.²⁾의 연구와 비슷한 감압모델을 적용하였으며, Messoyaka field의 실 예에서처럼 아주 느린 감압을 모델링하기 위해 등온조건을 이용하였다.

또한 시스템의 압력은 하이드레이트 분해의 평형압력 보다 약간 낮게 가정하였고, 질량 및 운동량 수송 방정식이 동경계 조건을 이용하였으며 물과 가스의 유동을 동시에 풀었다. 또한 실험적인 연구로 Bae et al.⁶⁾은 감압법과 열주입 및 자극법에 의한 하이드레이트 해리 및 생산실험을 수행하여 하이드레이트 해리속도를 비교하였고 또한 하이드레이트의 적정 소킹(soaking) 시간을 측정하였다. Lee et al.⁷⁾는 감압법과 열자극법을 이용하여 하이드레이트 가스생산실험을 수행하여 두 가지 방법을 비교하였다.

또한 감압법과 열자극법을 혼용한 기법을 통하여 하이드레이트 가스 생산실험을 수행하여 가스 회수율, 에너지효율을 측정하고 비교하였다.

본 연구에서는 한국에서 발견된 메탄 하이드레이트 매장지역인 동해 남부지역에서 실제로 측정된 평형 데이터를 이용하여 감압법으로 메탄 하이드레이트를 생산할 경우 1차원 저류층 모사라는 수치해석 기법을 이용하여 물과 가스의 유동을 예측하고자 한다.

2. 다공성 매질에서 분해 유동 모델

2.1 지배방정식

각 상에 대한 연속방정식은 다음과 같다.

$$\frac{\partial(\rho_g V_g)}{\partial x} + \dot{m}_g = \frac{\partial(\phi \rho_g S_g)}{\partial x} \quad (1)$$

$$\frac{\partial(\rho_w V_w)}{\partial x} + \dot{m}_w = \frac{\partial(\phi \rho_w S_w)}{\partial x} \quad (2)$$

$$-\dot{m}_H = \frac{\partial(\phi \rho_H S_H)}{\partial t} \quad (3)$$

$$S_g + S_w + S_H = 1 \quad (4)$$

Darcy 방정식으로 표현되는 1상의 운동량 방정식은 아래와 같다.

$$v_l = \frac{kk_{rl}}{\mu_l} \frac{\partial p}{\partial x} \quad (5)$$

위의 방정식에서 압력과 3개의 포화도 총 4개의 미지수를 구하기 위해서 저류층 모사 방법을 이용하였고, 밀도 대신 용적계수 B를 사용하여 일반적인 다공성 매질에서의 3상 유동에 대해 전개할 경우 상 1에 대한 연속방정식은 다음과 같다.

$$\frac{(k\Delta y h)}{\Delta x} \frac{k_{rl}}{\mu_l B_l} (p_{i-1} - p_i) \quad (6)$$

$$+ \frac{(k\Delta y h)}{\Delta x} \frac{k_{rl}}{\mu_l B_l} (p_{i+1} - p_i)$$

$$= \frac{1}{\Delta t} \left[\left(\frac{V_p S_l}{B_l} \right)^{n+1} - \left(\frac{V_p S_l}{B_l} \right)^n \right]$$

좌변을 간략화하여 표현하면

$$\Delta a_l \Delta p^{n+1} = \frac{1}{\Delta t} \left[\left(\frac{V_p S_l}{B_l} \right)^{n+1} - \left(\frac{V_p S_l}{B_l} \right)^n \right] \quad (7)$$

이 된다. 위의 식을 풀기 위한 IMPES 방법은

압력에 대해서는 음해법(implicit method)를 포화도에 대해서는 양해법(explicit method)를 사용하는 방법이다. 이때 압력을 먼저 풀고 포화도를 나중에 풀게 된다. 식 (7)을 S_l^{n+1} 에 대해서 전개하고 식 (4)에 대입하면 다음과 같다.

$$1 = \frac{B_o^{n+1}}{V_p^{n+1}} \left[\left(\frac{V_p S_o}{B_o} \right)^n + \Delta t \left(\Delta a_o \Delta p^{n+1} \right) \right] \quad (8)$$

$$+ \frac{B_w^{n+1}}{V_p^{n+1}} \left[\left(\frac{V_p S_w}{B_w} \right)^n + \Delta t \left(\Delta a_w \Delta p^{n+1} \right) \right]$$

$$+ \frac{B_g^{n+1}}{V_p^{n+1}} \left[\left(\frac{V_p S_g}{B_g} \right)^n + \Delta t \left(\Delta a_g \Delta p^{n+1} \right) \right]$$

또한 등온압축계수개념을 도입하여 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$B_l^{n+1} = B_l^n [1 - c_l (p^{n+1} - p^n)] \quad (9)$$

위의 식을 식 (8)에 넣고 다시 정리하면

$$B_o^{n+1} \Delta a_o \Delta p^{n+1} + B_w^{n+1} \Delta a_w \Delta p^{n+1} \quad (10)$$

$$+ B_g^{n+1} \Delta a_g \Delta p^{n+1} = \frac{V_p^n c_t}{\Delta t} (p^{n+1} - p^n)$$

$$(C_t = C_f + C_o S_o^n + C_g S_g^n + C_w S_w^n)$$

이 된다. 여기서 V_p^n 은 공극의 부피, C_f 는 공극의 압축계수를 나타낸다. 위의 식이 최종 압력 식이 되고, 포화도를 풀 때는 식 (7)을 풀면 된다. 또한 식 (3)을 풀 때의 모델은 다음과 같다.

$$\dot{m}_g = k_d A_s (p_e - p) \quad (11)$$

$$\dot{m}_g = \dot{m}_H \frac{M_g}{N_H M_w + M_g} \quad (12)$$

식 (11)은 하이드레이트의 분해에 대한 반응식으로 Kim's 모델을 사용하였고⁷⁾, K_d 는

6.821×10.0^{-16} 이고, A_s 를 구하는 식은 다음과 같은 Parallel-Cylinder 모델을 이용하였다⁸⁾.

$$A_s = (\phi_{wg}^3 / 2k)^{1/2} \quad (13)$$

2.2 감압 모델링

그림 1은 한국지질자원연구소에서 탐사를 수행한 동해지역의 메탄 하이드레이트 안정영역(HSZ)으로 해수깊이에 따른 온도와 압력이 변할 경우 메탄 하이드레이트 상변화특성을 나타낸 그래프이다. 본 연구는 깊이 약 1,100m 지점, 수평으로 1차원의 단위 단면적을 가진 형상에 대해서 계산을 수행하였으며, 감압에 의한 하이드레이트 분해가 일어날 경우, 그 평형점이 약 8°C에서 형성됨을 가정하였다. 시간이 0일 때 경계 $x=0$ 에서의 압력이 평형압력(6MPa)보다 아래로 떨어진 후 일정한 압력(3MPa)을 유지하면 하이드레이트의 분해가 시작되고 시스템을 통한 압력과 포화도의 분포가 이루어진다. 물과 가스는 압력구배에 의해 흐르게 되고, $x=0$ 인 경계점에서 생산되게 된다.

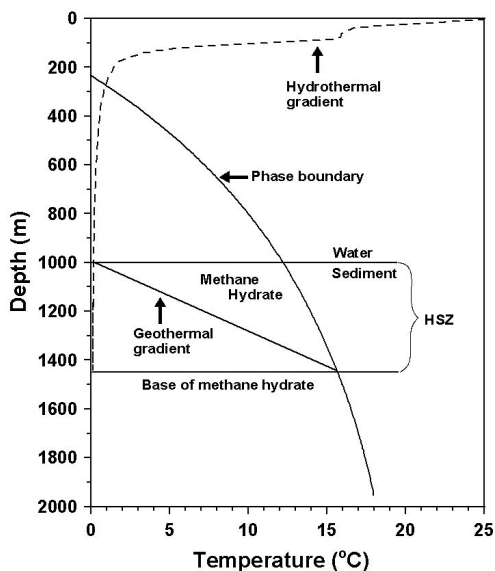


그림 1. 동해지역 하이드레이트 안정영역

2.3 계산 조건 및 풀이 방법

그림 2와 3은 본 계산에서 사용된 공극율과 각종 투과도와의 관계를 나타내고, 다공성 매질에 관련된 정보는 Berea Sandstone Core에 대한 정보를 이용하였다⁵⁾. 또한 초기 조건과 경계조건은 다음과 같다.

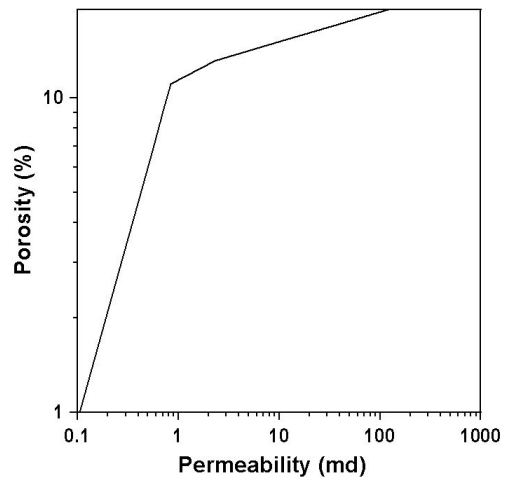


그림 2. 공극율과 절대유체투과율과의 관계

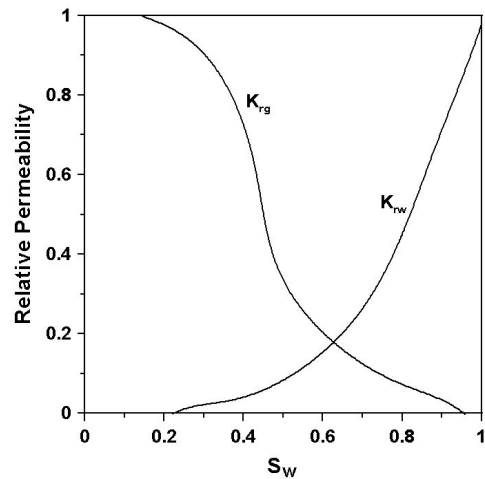


그림 3. 물의 포화도와 상대유체투과율의 관계

▷ 초기조건 ($i=1 \sim n, t=0$)

$$P_i = 11 \text{ MPa}, \quad S_H = 42.76\%, \quad S_W = 17\%, \quad S_g = 40.24\%$$

▷ 경계조건 ($t \geq 0$)

$$P_{1/2} = 3\text{MPa}, P_{n+1/2} = 11\text{MPa}$$

IMPES 방법을 사용하여 압력식을 풀 때는 Gauss-Seidel scheme을 이용하였고, 반복계산 중 최근의 정보를 이용하기 위하여 Newton method를 이용하였으며, 순서도를 그림 4에 표시하였다.

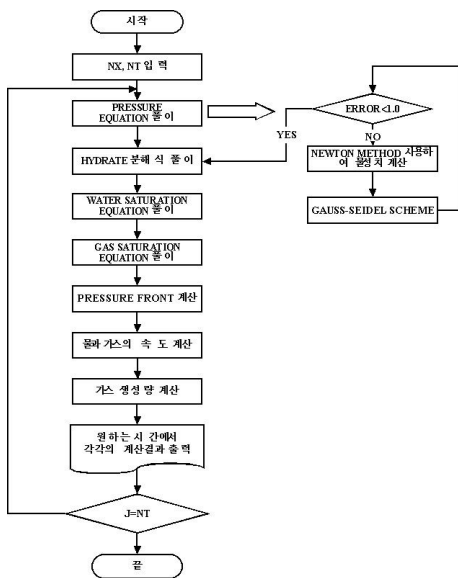


그림 4. 순서도

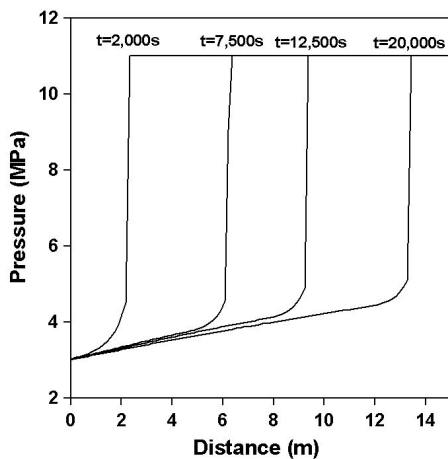


그림 5. 시간에 따른 압력분포

3. 결과 및 토의

3.1 압력 분포

그림 5는 4개의 시간대에 따른 압력분포를 나타낸 그림이다. 하이드레이트가 전혀 녹지 않은 구간에서는 다공도가 10.7%이고 물의 상대 유체투과도가 0으로 물은 흐르지 않는다. 따라서 압력변화도 거의 발생하지 않는다. 그러나 경계면에서 감압되어 하이드레이트가 녹기 시작하면서 압력구배에 의한 물과

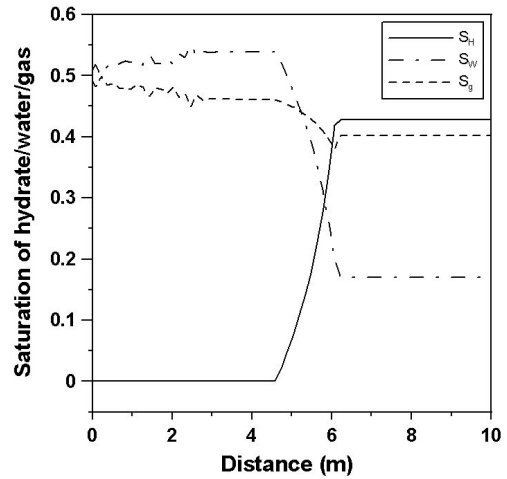


그림 6. 시간 7,500초에서의 포화도 분포

가스의 유동이 일어나게 된다. 그 형상은 분해가 일어나는 면에서 갑작스런 압력강하가 생기고 이후 분해된 영역에서는 완만한 압력구배를 갖게 된다.

3.2 포화도 분포

그림 6은 시간 7,500초에서의 포화도 분포를 나타낸 그림이다. 그림에서 볼 수 있듯이 하이드레이트 분해구간은 약 1.65m 정도로 형성되는데, 이 구간은 절대유체투과도의 값이 변화하는 구간이다. 이는 고체상태로 존재하는 하이드레이트가 녹아서 유효공극이 큰 값을 갖기 때문이다. 따라서 절대투과도

의 값도 이 영역에서는 유동방향으로 증가하는 값을 갖고, 유체유동을 용이하게 만든다. 가스와 물의 포화도 분포를 보면, 구배를 갖는 부분에서 진동현상을 볼 수 있는데 이는 물의 포화도가 증감할 때 그 변화에 반대되는 방향으로 물의 상대유체투과도가 변화하기 때문으로 생각된다.

즉, 그림 3에서 볼 수 있듯이 물의 포화도가 증가할 경우 상대유체투과도는 증가하게 되고 물의 흐름이 많아지게 된다. 이점이 또 공극 내에 물의 포화도를 낮추게 된다. 이렇게 반복적인 현상으로 인해 포화도의 분포가 진동의 현상을 갖는 것으로 사료된다. 물의 상대유체투과도는 물의 포화도가 50% 이하일 때 아주 낮은 값을 갖기 때문에 흐르지 못하고 공극의 50% 이상을 차지하게 되며, 최종 출구에서도 평균적으로 물과 가스의 부피비가 약 50% 정도로 나오고 있다. 또한 그림에서 볼 수 있듯이 분해면에서의 갑작스런 압력강하는 상대유체 투과도가 큰 가스의 유동을 빠르게 하고, 물은 상대적으로 느리므로 공극 내에 쌓여서 급격히 포화도가 증가함을 알 수 있다.

3.3 물과 가스의 속도 분포

그림 7과 8은 7,500초에서 각 지점마다 구해진 물과 가스의 속도를 보여준다. 속도에 영향을 미치는 인자는 절대유체투과도, 상대유체투과도, 유체점성계수, 압력차 등을 들 수 있으며, 각각의 요인이 속도에 미치는 정도는 다르다. 그림 5와 비교해보면 속도가 급상승을 보이는 구간은 압력이 급강하를 보이는 구간과 동일함을 알 수 있다. 압력의 급강하가 끝나고 거의 일정한 구배를 갖기 전까지 압력분포가 곡선부분을 보이는 구간에서 가스의 속도는 물의 속도보다 떨어지는 폭이 크고 더 일찍 시작된다. 이는 압력강하량이 점점 줄어들면서 속도에 영향을 미치는 요인에 상대유체투과도 변화의 요인이 더 크

게 반영됐기 때문이라고 생각된다.

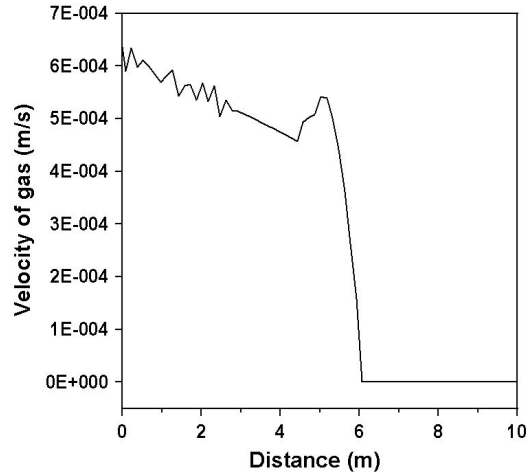


그림 7. 7,500초에서 가스의 속도

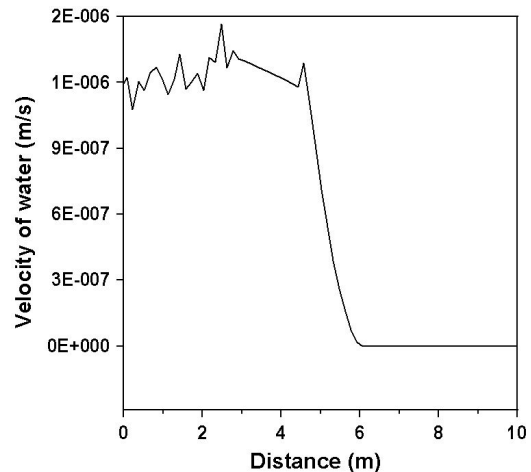


그림 8. 7,500초에서 물의 속도

즉, 그림 5에서 물의 포화도가 증가할수록 그림 3에서 물의 상대유체투과도가 증가하는 반면 가스의 상대유체투과도는 감소함을 보인다. 따라서 이 구간에서 가스의 속도는 감소가 일찍 시작되고 그 폭도 크다. 물론 위의 두 구간 모두에서 가스의 점성계수와 절대유체투과도도 변화하지만 그 변화량이 중요한 정도는 아니다. 다음으로 속도가 유동방향으

로 일정한 증가를 보이는 구간에서는 가스의 경우 압력이 감소하므로 마찰계수가 증가하는 영향이 크게 반영되어 속도가 증가함으로 판단할 수 있다. 물과 가스의 경우 모두 이 구간에서 유동방향으로 압력이 미세하게 증가하는 결과를 얻었는데, 이 영향으로 속도가 증가하는 것으로 사료된다.

또한 이 구간에서 하이드레이트와 물의 포화도가 변하지 않았으므로 절대유체투과도와 상대유체투과도는 그 영향이 없는 것으로 판단된다. 마지막으로 포화도 값이 진동을 보이며 변화하는 구간에서는 물의 포화도 값이 전체적으로 감소하므로 속도 또한 진동을 보이며 가스속도는 증가하고, 물의 속도는 감소하였다. 이는 그림 3에서 물의 포화도가 감소시 각 상의 상대유체 투과도 값의 변화를 보면 알 수 있다.

3.4 분해면 전파속도와 가스 생산량

그림 9와 10은 10m의 샘플에 대한 분해면의 전파속도와 시간에 따른 생산되는 가스의 양을 나타낸다. 계산결과 분해전파는 약 223분이상이 걸리고, 모두 분해되었을 때 생산된 가스량은 표준상태에서의 부피로 약 250m³의 결과를 얻었다.

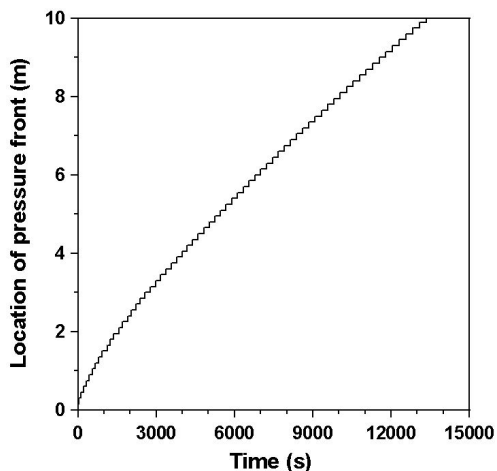


그림 9. 분해면의 전파속도

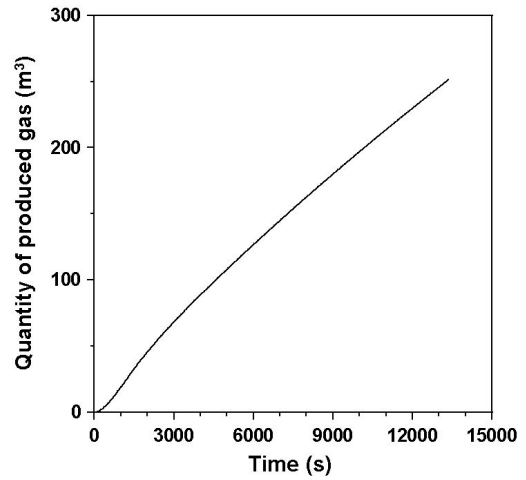


그림 10. 생산되는 가스량

4. 결 론

본 연구에서 동해안의 평형데이터를 기준으로 하여 10m의 다공성 샘플에 대해 감압법을 이용하여 메탄 하이드레이트를 생산할 경우 물과 가스의 유동을 모사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) 10m의 다공성 샘플을 감압법으로 하이드레이트가 완전히 녹는데 걸리는 시간은 약 223분 정도이고, 전파 속도는 분당 약 4.48cm로 진행되었다. 이때 생산되는 가스량은 시간에 대해서 거의 직선적인 비례관계를 알았다.
- (2) 메탄 하이드레이트 층에서 각각의 유체가 생산되어 나오는 x=0인 지점에서 정상상태를 유지하면서 물의 부피비는 약 50%정도 차지한다는 것을 알 수 있었다.
- (3) 메탄 하이드레이트는 분해가 시작될 때 초기에 갑작스런 압력강하를 보인 후에는 비교적 일정한 압력구배를 갖으나, 가스와 물의 포화도는 갑작스런 증가를 보이는데, 이때 상대유체투과도 값이 작은 물의 포화도가 더 큰 증가폭을 갖는 것을 알 수 있었다.
- (4) 분해 후 가스의 전파속도는 물의 속도보

다 평균적으로 수 백 배정도로 작은 값을 보임을 알 수 있었다.

후 기

이 논문은 2008년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(No. R01-2008-000-20575-0)

참 고 문 헌

1. Kvenvolden, K. A., Methane hydrate—a major reservoir of carbon in the shallow geosphere?, *Chem. Geol.*, Vol. 71, pp. 41–51, 1988.
2. Verigin, N. N., Khabibullin, I. L., and Khalivok, G. A., Linear problem of the dissociation of the hydrates of a gas in a porous medium, *Izvest. Akad. Nauk. SSR, Mekhanika Gaza* No. 1, pp. 174, 1980.
3. Holder, G. D. and Angert, P. F., Simulation of gas production from a reservoir containing both gas hydrates and free natural gas, SPE 11105 presented at 1982 SPE Annual Technical Conference and Exhibition, 1982.
4. Burshears, M., O'Brien, T. J., and Malone, R. D., A multi-phase, multi-dimensional, variable composition simulation of gas production from a conventional gas reservoir in contact with hydrate, SPE 15246 presented at 1986 SPE Unconventional Gas Technology Symposium, 1986.
5. Yousif, M.H., Abass, H.H., Selim, M.S., Sloan, E.D., Experimental and theoretical investigation of methane-gas-hydrate dissociation in porous media, *SPE Reservoir Engineering*, Vol. 6, No. 1, 69–76b, 1991.
6. Bae, J.Y, Sung, W.M. and Kwon, W. I., An Experimental Analysis of Hydrate Production using Multi-Well, Plate-Type Cell Apparatus, *Korean Chem. Eng. Res.*, Vol. 45, No. 3, pp. 304–309, 2007.
7. Lee, Y.S., Wang, J.H., Park, J.K. and Sung, W. M., Hydrate Production Performance Analysis with Multi-Well, Plate-Type Apparatus Using Depressurization and Thermal Methods, *Korean Chem. Eng. Res.*, Vol. 47, No. 1, February, pp. 133–140, 2009.
8. Kim, H.C., Bishnoi, P.R., Heidemann, R.A., Rizvi, S.S.H., Kinetics of methane hydrate dissociation, *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 42, No. 7, pp. 1645, 1987.
9. Amyx, J. W., Bass, D. M. and Whiting, R. L., *Petroleum engineering-Physical properties*, McGraw-Hill Book Co., New York City, pp. 98–194, 1960.