

다공성 매질 내에서 메탄 하이드레이트의 분해에 의한 2 상 유동 해석

장동근* · 김남진* · 이재용* · 김종보**

Simulation of Two Phase Flow in Porous Media After Dissociation of Methane Hydrates

Dong Gun Chang, Nam Jin Kim, Jae Yong Lee and Chong Bo Kim

Key Words: Methane Hydrate(메탄 수화물), Porous Media(다공성 매질), Depressurization Method(감압법), Reservoir Simulation(저류층 모사)

Abstract

Gas hydrates are solid solutions when water molecules are linked through hydrogen bonding, create host lattice cavities that can enclose a large variety of guest gas molecules. The natural hydrate crystal may exist at low temperature above the normal freezing point of water and pressure greater than about 30 bars. A lot of quantities of natural gas hydrates exists in the earth. In many production schemes are being studied. In the present investigation, depressurization method is considered to predict the production of gas and the simulation of the two phase flow - gas and water - in porous media is being carried out. The simulation show about the fluid flow in porous media. They have a variety of applications in industry. Results provide the appearance of gas and water production, the pressure profile, the saturation of gas/ water/ hydrates profiles and the location of the production front.

기호설명

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

P_c : 모세관 압력 (Pa)
 P_e : 평형 압력 (Pa)
 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. 서론

천연 가스 하이드레이트는 물분자가 케버티(cavity)를 형성하고, 그 안에 상대적으로 많은 양의 가스를 함유하고 있는 고체상의 결정이다.

* 인하대학교 대학원

** 인하대학교 기계공학과

메탄 하이드레이트는 신 에너지 자원으로서 그리고 지구 온난화 등의 환경문제, 천연가스의 저장 및 운송 등 그 밖의 많은 의미를 갖는다. 이 논문에서는 이 물질에 대한 소개와 생산에 관련된 내용으로, 이 물질이 존재하는 장소인 다공성 매질, 저류층에서의 분해유동을 해석할 것이다.

1.1 메탄 하이드레이트의 화학적 구조 및 에너지 자원으로써의 관점

약 130 종 이상의 가스 분자가 물분자와 포접 화합물인 하이드레이트를 형성하게 되는데, 그 화학적 구조는 크게 구조 I, 구조 II^{(1),(2)}, 구조 H⁽³⁾ 하이드레이트로 구분된다. 구조 I 하이드레이트는 케버티 안에 메탄이나 에탄과 같은 작은 분자를 포함하며 자연적으로 형성된 가스 하이드레이트는 천연가스 내에 분자량이 큰 다른 탄화수소계 물질을 포함하지 않는 한 구조 I 하이드레이트를 형성한다. 즉 발견되는 천연가스 하이드레이트는 대부분이 메탄 하이드레이트이다. 이러한 하이드레이트의 분포는 전 세계에 고루 존재하며, 추정되는 저장량은 최소 $1.4 \times 10^{13} \text{ Sm}^3$ 에서 최고 $7.6 \times 10^{18} \text{ Sm}^3$ 으로 예상하는데,⁽³⁾ 현재 일반적으로 받아들여지는 가스 하이드레이트의 양은 $2.0 \times 10^{16} \text{ Sm}^3$ 으로 추정되고 있으며, 이 양은 가스 하이드레이트 내에 포함된 탄소량이 현재 화석 연료에 포함된 탄소량의 약 2배에 이르는 광대한 양이다.⁽⁴⁾ 이 점은 메탄 하이드레이트가 에너지 자원으로써의 충분한 가치가 있음을 말해준다. 또, 순수한 메탄 하이드레이트는 표준 상태에서 1 m^3 의 메탄 하이드레이트가 분해하여 172 m^3 의 메탄 가스가 나오는데,⁽⁵⁾ 이렇게 메탄을 상대적으로 적은 압력과 높은 온도에서 고 밀도를 유지할 수 있는 점이 천연가스의 저장 및 수송에 응용할 수 있는 점이다.

1.2 지구 온난화에 대한 관점

이 물질에 대한 연구는 에너지 자원으로써의 관점만큼이나 지구 온난화의 환경 문제로서의 관점도 중요하다. 가스 하이드레이트 내에 들어있는 탄소의 양은 대기 중에 있는 탄소 양의 약 3000배에 달한다.⁽⁴⁾ 같은 무게의 이산화탄소와 메탄이 100년이라는 기간동안 지구 온난화에 미치는 영향은 메탄이 이산화탄소의 약 20배에 이르는데, 이러한 메탄이 자연적인 현상, 즉 해수면의

하강이나 영구동토층에서 해수면의 상승 등, 혹은 기타 원인에 의해서 대기 중에 방출된다면, 지구 온도 상승으로 인한 지구온난화는 지구환경을 위태롭게 할 것이다. 따라서 이 물질에 대한 특성 연구가 이루어져야 할 것이다.

1.3 가스 회수 모델 (Model of Gas Recovery)

가스 회수 모델은 크게 세 가지로 분류된다. 첫 번째 형태는 열 주입법(thermal stimulation)으로, 수소결합을 깨고 가스를 방출하면서 저류층의 온도를 올리는데 필요한 에너지원을 공급하는 방법이다. 두 번째로 감압법(depressurization)이 있는데, 이것은 저류층의 압력을 평형압력 이하로 낮추어 분해를 유도하는 방법이다. 세 번째 방법으로 하이드레이트에 근접한 액상에 형성 억제제(inhibitor)를 주입하여 하이드레이트의 평형 조건을 변화시키는 방법이다.⁽⁵⁾

1.4 다공성 매질의 응용

메탄 수화물은 땅속 저류층(reservoir)에 존재하는 경우가 많고, 이 저류층은 석회암이나 사암으로 구성되며, 석회암의 경우 5~25%, 사암의 경우 10~40%의 다공도를 갖는 다공성 매질이다.⁽⁶⁾ 즉 다공성 매질에서의 유동이 중요한 상황이며, 다공성 매질은 요사이 산업적인 많은 응용성이 있다. 지하수 유동 해석, 다공성 히트 싱크의 열전달 해석, 나노 테크놀로지에서의 그 형상을 다공성 매질로 보아 해석하는 경우, 히트 파이프(heat pipe)의 해석, 주름형상 판형 열교환기의 해석 그리고 각종 화학 공정에서의 반응기 등 산업 전반에 걸쳐 그 응용성이 높다.

2. 다공성 매질에서 분해 유동 모델

2.1 Darcy 방정식⁽⁶⁾

Darcy 법칙은 일종의 현상학적인 법칙으로서 다공질 매질 내에서 선형 유동하는 유체의 체적 유동을 Q를 길이에 대한 압력구배와 유체 투과도 및 점성계수로 표현한 식이다.

$$\frac{Q}{A} = u = -\frac{k}{\mu} \frac{dp}{dl} \quad (1)$$

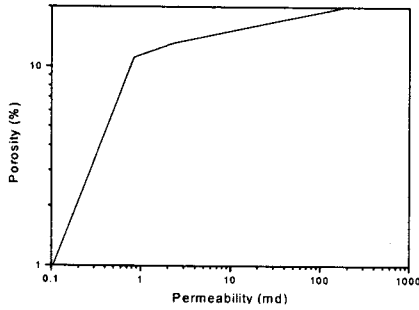


Fig. 1 Porosity - Absolute Permeability Relation

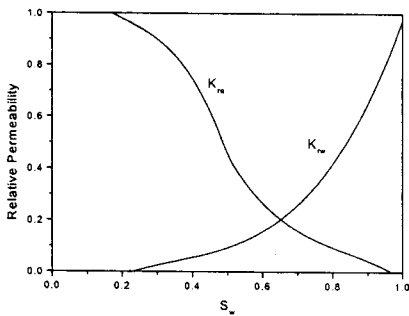


Fig. 2 Sw - Relative Permeability Relation

2.2 2상 유동 시 필요한 물성치

이번 모사에 사용된 다공질 매질의 공극율은 18.8%이다. 유체 투과율(Permeability)은 절대 유체 투과율(absolute permeability, k), 유효유체 투과율(effective permeability, k_e), 상대유체투과율(k_r) 세가지 종류가 있다. Fig. 1 은 이번 계산에서 사용된 공극율과 절대 유체 투과도와의 관계이고, Fig. 2는 이번 계산에 사용된 상대 유체투과도와 물의 포화도와의 관계를 나타낸다.

3. 수학적 모델링

3.1 다공성 매질에서 2상 유동 지배방정식

3.1.1 감압 모델링(Depressurization Modeling)

Fig. 3은 한국 자원연구소에서 탐사를 행한 동

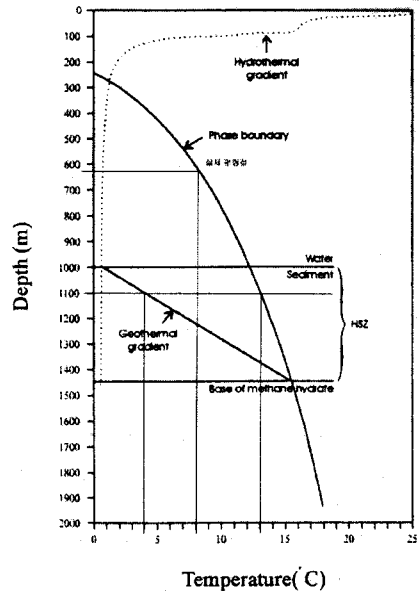


Fig. 3 HSZ of Southeast Sea in Korea

해 중부 해역에 대한 하이드레이트 안정영역(HSZ)을 나타내는 그래프이다. 여기서 감압법에 의해 메탄 하이드레이트의 분해를 모사 대상은 깊이 약 1100m 지점, 수평으로 1차원의 단위 단면적을 가진 형상에 대해서이며, 이 지점에서 압력은 대략적으로 11 MPa 정도이고, 감압에 의한 하이드레이트 분해가 일어날 경우, 그 평형점이 약 8°C에서 형성됨을 가정하여 모사를 행했다. 시간이 0일 때, 경계 $x=0$ 에서의 압력이 평형압력 p_e (=6 MPa)보다 아래로 떨어진 후 일정한 압력(=3 MPa)을 유지한다. 그러면 하이드레이트의 분해가 시작되고 시스템을 통한 압력과 포화도의 분포가 이루어진다. 물과 가스는 압력구배에 의해 흐르게 되고, $x=0$ 인 경계점에서 생산되게 된다.

3.1.2 2상 유동 지배방정식

연속방정식은 다음과 같다.

$$\frac{\partial(\rho_g V_g)}{\partial x} + \dot{m}_g = \frac{\partial(\phi \rho_g S_g)}{\partial x} \quad (2)$$

$$\frac{\partial(\rho_w V_w)}{\partial x} + \dot{m}_w = \frac{\partial(\phi \rho_w S_w)}{\partial x} \quad (3)$$

$$-\dot{m}_H = \frac{\partial(\phi\rho_H S_H)}{\partial t} \quad (4)$$

$$S_g + S_w + S_H = 1 \quad (5)$$

Darcy 방정식으로 표현되는 l 상의 운동량 방정식은 아래와 같다.

$$v_l = \frac{k k_{r_l}}{\mu_l} \frac{\partial p}{\partial x} \quad (6)$$

압력과 3개의 포화도(saturation) 총 4개의 미지수를 구한다.

3.2 저류층 모사(Reservoir Simulation)

위 식들을 풀기 위해 저류층 모사(Reservoir Simulation) 방법을 이용하였고, 밀도 대신 용적계수 B 를 사용하여 일반적인 다공성 매질에서의 3상 유동에 대해 전개하겠다.

3.1.1 연속 방정식(Continuity Equation)

상 l 에 대한 연속방정식은 다음과 같다.

$$\begin{aligned} & \frac{(k\Delta y h)}{\Delta x} \frac{k_{r_l}}{\mu_l B_l} (p_{i-1} - p_i) \\ & + \frac{(k\Delta y h)}{\Delta x} \frac{k_{r_l}}{\mu_l B_l} (p_{i+1} - p_i) \quad (7) \\ & = \frac{1}{\Delta t} \left[\left(\frac{V_p S_l}{B_l} \right)^{n+1} - \left(\frac{V_p S_l}{B_l} \right)^n \right] \end{aligned}$$

간단히 표시하기 위해 다음과 같이 표현하면

$$a_{l\ i+1/2} = \left(\frac{k_r}{\mu B} \right)_{l\ i+1/2} \frac{(kh\Delta y)}{\Delta x} \quad (8)$$

여기서 $B_{\bar{n}+1/2} = (B_{\bar{n}} + B_{\bar{n}+1})/2$ $\mu_{\bar{n}+1/2} = (\mu_{\bar{n}} + \mu_{\bar{n}+1})/2$ $kr_{\bar{n}+1/2} = (kr_{\bar{n}} + kr_{\bar{n}+1})/2$

$$\begin{aligned} & a_{l\ i+1/2}(p_{i+1} - p_i) + a_{l\ i-1/2}(p_{i-1} - p_i) \quad (9) \\ & = \frac{1}{\Delta t} \left[\left(\frac{V_p S_l}{B_l} \right)^{n+1} - \left(\frac{V_p S_l}{B_l} \right)^n \right] \end{aligned}$$

다시 간략화하여 표현하면

$$\Delta a_l \Delta p^{n+1} = \frac{1}{\Delta t} \left[\left(\frac{V_p S_l}{B_l} \right)^{n+1} - \left(\frac{V_p S_l}{B_l} \right)^n \right] \quad (10)$$

3.1.2 IMPES (Implicit Pressure Explicit Saturation) Method

IMPES 방법은 압력에 대해서는 implicit method를 포화도(saturation)에 대해서는 explicit method를 사용하는 방법이다. 이때 압력을 먼저 풀고 포화도를 나중에 풀게 된다.

식 (10)을 S_l^{n+1} 에 대해서 전개하고 식 (5)에 대입하면 다음과 같다.

$$\begin{aligned} 1 & = \frac{B_o^{n+1}}{V_p^{n+1}} \left[\left(\frac{V_p S_o}{B_o} \right)^n + \Delta t \left(\Delta a_o \Delta p^{n+1} \right) \right] \\ & + \frac{B_w^{n+1}}{V_p^{n+1}} \left[\left(\frac{V_p S_w}{B_w} \right)^n + \Delta t \left(\Delta a_w \Delta p^{n+1} \right) \right] \quad (11) \\ & + \frac{B_g^{n+1}}{V_p^{n+1}} \left[\left(\frac{V_p S_g}{B_g} \right)^n + \Delta t \left(\Delta a_g \Delta p^{n+1} \right) \right] \end{aligned}$$

등은 압축계수(isothermal compressibility) 개념을 도입하여 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$B_l^{n+1} = B_l^n [1 - c_l (p^{n+1} - p^n)] \quad (12)$$

$$c_l = -\frac{1}{B_l} \frac{dB_l}{dp} = -\frac{1}{B_l^n} \frac{\Delta B_l}{\Delta p} \quad (13)$$

이 식을 (11) 식에 넣고 다시 정리하면,

$$B_o^{n+1} \Delta a_o \Delta p^{n+1} + B_w^{n+1} \Delta a_w \Delta p^{n+1} \quad (14)$$

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

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

여기서 V_p^n 은 공극의 부피를, C_l 은 공극의 압축계수를 나타낸다. 위 식이 최종 압력식이 된다. 다음 순서인 포화도를 풀 때는 (10) 식을 풀면 된다.

3.2 최종 차분화 방정식

$$\begin{aligned} & \Delta t B_{gi} [a_{gi+1/2} P_{gi+1} - (a_{gi+1/2} + a_{gi-1/2} \\ & + \frac{(\phi S_g)^n}{\Delta t B_g^{n+1}}) P_{gi} + a_{gi-1/2} P_{gi-1} + \frac{m}{\rho_{gst}}]^{n+1} \quad (15) \\ & + C_g (\phi S_g)^n P_{gi}^n = (\phi S_g)^{n+1} - (\phi S_g)^n \end{aligned}$$

$$\Delta t B_{wi} \left[a_{wi+1/2} P_{wi+1} - (a_{wi+1/2} + a_{wi-1/2}) \right. \\ \left. + \frac{(\phi S_w)^n}{\Delta t B_w^{n+1}} P_{wi} + a_{wi-1/2} P_{wi-1} + \frac{\dot{m}}{\rho_{ust}} \right]^{n+1} \quad (16)$$

$$+ C_w (\phi S_w)^n P_{wi}^n = (\phi S_w)^{n+1} - (\phi S_w)^n$$

$$S_H^{n+1} = S_H^n - \frac{\Delta t B_H}{\rho_{Hst} \phi} \quad (17) \\ \times \frac{N_H M_w + M_g}{M_g} \times 16 \times \sqrt{\frac{\phi_{wg}^3}{2k} (p_e - P_{ig})}$$

$$\dot{m}_g = k_d A_s (p_e - p) \quad (18)$$

$$\dot{m}_g = \dot{m}_H \frac{M_g}{N_H M_w + M_g} \quad (19)$$

$$\dot{m}_H = \dot{m}_g + \dot{m}_w \quad (20)$$

(18)식은 하이드레이트의 분해에 대한 반응식으로 Kim's model을 사용하였고,⁽⁷⁾ Kd는 6.821×10.0^{-16} 이다. A_s 를 구하는 식은 Parallel-Cylinder model⁽⁸⁾을 이용하였다.

$$A_s = (\phi_{wg}^3 / 2k)^{1/2} \quad (21)$$

3.3 초기 및 경계 조건과 풀이 방법

▷ 초기조건 ($i=1 \sim n, t=0$)

$$p_i = 11 \text{ MPa,}$$

$$S_H = 42.76\% \quad S_w = 17\% \quad S_g = 40.24\%$$

▷ 경계조건 ($t \geq 0$)

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

계산 시 퇴적층에 관련된 정보, 즉 다공성 매질에 관련된 정보는 Berea Sandstone Core에 대한 정보를 이용하였다.⁽⁹⁾ IMPES 방법을 사용할 때 우선 압력 식을 풀 때는 Gauss-Seidel scheme을 이용하였고, 반복계산(iteration) 중 최근의 정보를 이용하기 위해 Newton method를 이용하였다.

4. 고찰 및 결론

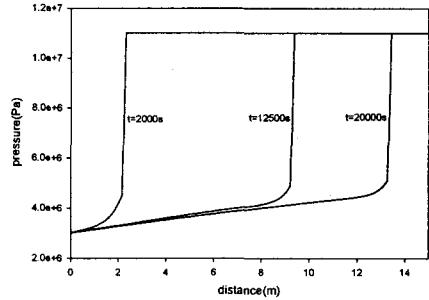


Fig. 4 Pressure Profile at time 2000, 12500, 20000 sec

4.1 압력 분포

Fig. 4는 3개의 시간대에 따른 압력 분포를 나타낸다. 하이드레이트가 전혀 녹지 않은 구간에서는 실제 다공도가 10.76% ($0.188 \times (1 - 0.4276)$)으로써 물의 상대 유체투과도가 0으로써 물은 흐르지 않으며, 이 구간에서의 압력변화는 거의 없다. 끝단에서 감압되어 하이드레이트가 녹기 시작하면서 압력구배에 의한 물과 가스의 유동이 일어나게 된다. 그 형상은 분해가 일어나는 면에서 갑작스런 압력강하가 생기고 이후 분해된 영역에서는 완만한 압력구배를 갖는다. 분해면에서의 갑작스런 압력강하는 분해 후 형성된 gas와 물의 유동에 많은 영향을 준다.

4.2 포화도(Saturation) 분포

Fig 5에서 보면 하이드레이트의 분해 구간은 약 1.8m 정도로 형성되는데, 이 구간은 실제 절대 유체투과도의 값이 변화하는 구간이다. 왜냐하면 고체 상태로 존재하는 하이드레이트가 녹아서 유효 공극이 큰 값을 갖기 때문이다. 따라서 절대 투과도의 값도 이 영역에서는 유동 방향으로 증가하는 값을 갖고, 유체 유동을 용이하게 만든다. gas와 물의 포화도 분포를 보면, 구배를 갖는 부분에서 진동현상을 볼 수 있는데 이 이유는 물의 포화도가 증감할 때 그 변화에 반대되는 방향으로 물의 상대유체투과도가 변화하기 때문으로 생각된다. 즉, 물의 포화도가 증가할 경우 상대유체 투과도는 증가하게 되고(Fig. 2에서) 물의 흐름이 많아지게 된다. 이점이 또 공극 내에

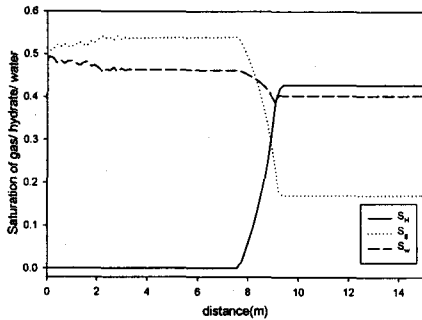


Fig. 5 Saturation Profile at time 12500s

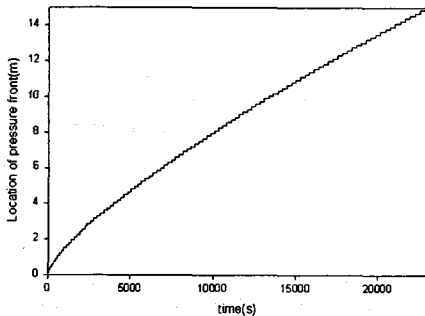


Fig. 6 Location of Dissociation Front

물의 포화도를 낮추게 된다. 이렇게 반복적인 현상으로 인해 포화도의 분포가 진동의 현상을 갖는다. 물의 상대 유체투과도는 물의 포화도가 50% 이하인 동안 아주 낮은 값을 갖기 때문에 흐르지 못하고, 공극의 50% 이상을 차지하게 된다. 최종 출구에서도 평균적으로 물과 가스의 부피비가 약 50% 정도로 나오고 있다.

분해면에서의 갑작스런 압력강하는 상대유체투과도가 큰 가스의 유동을 빠르게 하고, 물은 상대적으로 느리므로 공극 내에 쌓여서 급격히 포화도가 증가한다.

4.3 분해면 전파속도와 가스 생산량

Fig. 6과 Fig. 7은 분해면의 전파속도와 시간에 따른 생산되는 가스의 양을 나타낸다. 15m의 샘플에 대한 계산 결과 분해 전파는 약 380분이상이 걸린다. 다 분해되었을 때 생산된 가스양은 표준상태에서의 부피로 약 390m³이다.

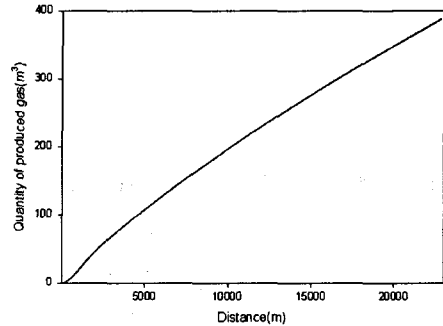


Fig. 7 Quantity of gas recovery

참고문헌

- (1) Davidson D. W., 1973, "Clathrate hydrate Water-A Comprehensive Treatise 2, pp. 115~ Plenum, New York.
- (2) Ripmeester J. A., Tse J. S., Rateliffe C. I. Powell B. M., 1987, "A new clathrate hydrate structure.", Nature 325, 135, 136.
- (3) Potential Gas Committee, 1981, "Potential supply of natural gas in the United States", Potential Agency, Colorado School of Mines, Gold Colorado, pp. 119.
- (4) Kvenvolden K. A., 1988, "Methane hydrate major reservoir of carbon in the shal geosphere?", Chem. Geol. 71, pp. 41~51.
- (5) E. Dendy Sloan, Jr., "Clathrate hydrate natural gas", Second edition, Colorado School Mines.
- (6) 강주명, 1994, "석유공학 개론", 서울대학교 출판사.
- (7) Kim, H. C. et al., 1987, "Kinetics of methane hydrate dissociation", Chem. Eng. Sci., 42, No. 1645.
- (8) Amyx, J. W., Bass, D. M. and Whiting, R. 1960, "Petroleum engineering-Physical properties McGraw-Hill Book Co., New York City, 98~194.
- (9) M. H. Yousif et al., 1991, "Experimental and theoretical investigation of methane-gas-hydrate dissociation in porous media", SPE Journal Reservoir Engineering, Feb.