

## 열수 주입법에 의한 메탄가스 하이드레이트 펠릿의 해리 특성에 관한 실험 연구<sup>§</sup>

이승한\* · 윤용석\* · 성관제\*<sup>†</sup>

\* 동국대학교 기계로봇에너지공학과

### Experimental Study on the Dissociation Characteristics of Methane Hydrate Pellet by Hot Water Injection

Seung Han Lee\*, Yong Seok Yoon\* and Kwan Jae Seong\*<sup>†</sup>

\* Dept. of Mechanical, Robotics and Energy Engineering, Dongguk Univ.

(Received July 13, 2011 ; Revised August 19, 2011 ; Accepted August 19, 2011)

**Key Words** : Dissociation(해리), GTS(Gas-to-Solid), Methane Gas Hydrate(메탄가스 하이드레이트), Pellet(펠릿), Re-Gasification(재기화)

**초록**: GTS 기술은 천연가스 하이드레이트 생산, 해양수송 및 재기화의 3 단계로 구성되며, 대규모 재기화 플랜트의 효율적 운영을 위해서는 하이드레이트 펠릿의 재기화에 필요한 열수 온도와 유량의 정확한 예측이 필수적이다. 하이드레이트 펠릿이 열수에서 해리할 때 펠릿 표면에서 분출되는 가스는 주변 유동장과 열전달 특성에 영향을 미칠 것이며 본 실험에서는 가압된 용기내의 중저온 열수에서 해리하는 메탄가스 하이드레이트 펠릿의 용해특성을 연구하였다. 해리과정 중 변화하는 펠릿 형상을 관찰하고 해리 완료시간을 측정함으로써 하이드레이트 전환율, 열수 온도 및 유동속도가 해리에 미치는 영향을 파악하였으며, 펠릿 표면에서 분출되어 상승하는 메탄가스 기포류가 유발한 2 차유동이 열전달률을 증가시켜 해리 완료시간이 단축됨을 확인하였다.

**Abstract**: Gas-to-Solid (GTS) technology is composed of three stages: hydrate production, transportation, and regasification. For efficient operation of regasification plants, it is crucial to predict the temperature and flow rate of hot water necessary to dissociate the hydrate pellets. Dissociated gas escaping from the pellet surface, when in contact with hot water, will alter the flow field and consequently alter the heat transfer rate. Methane hydrate pellet dissociation characteristics in low- to moderate-temperature water were investigated by taking images of the changes in the hydrate pellets' shapes in a pressurized reactor and measuring the total time required for complete melting of the pellets. The effects of water temperature, hydrate conversion rate, and flow speed on the dissociation completion time were also investigated. Bubbling gas released from the pellet surface induced a secondary flow that enhanced the heat transfer rate and thus decreased the dissociation time. It was also found that a considerable flow rate was needed to significantly decrease the dissociation time.

#### - 기호설명 -

- $Q_w$  : 열수 체적유량 [ l/min ]
- $R_C$  : 하이드레이트 전환율 [ % ]
- $t_f$  : 펠릿의 해리 완료시간 [ s ]
- $T_w$  : 열수 온도 [ K ]
- $\tau = t / t_f$  : 무차원 시간

#### 1. 서론

가스 하이드레이트는 물 분자들의 격자구조에 기체 분자들이 포획되어 있는 결정성 화합물로서 낮은 온도와 높은 압력 조건에서 생성된다. 1810년 Humphrey Davy<sup>(1)</sup>에 의해 처음 발견된 이후 130종 이상의 가스분자들이 하이드레이트를 형성하는 것으로 알려졌으며, 포획되는 가스의 종류에 따라 I, II 와 H 형의 3 가지 구조가 존재하며 구조에 따라 물리, 화학적 및 기계적 물성치에 차이가 발생한다.<sup>(2)</sup> 메탄가스는 하이드레이트 I 형의 구조를 형성하며, Fig. 1 에 온도와 압력에 따른 정성적

<sup>§</sup>이 논문은 2011년도 대한기계학회 에너지 및 동력공학부문 춘계학술대회(2011. 6. 2., 한국발전교육원) 발표논문임

<sup>†</sup> Corresponding Author, seongkj@dongguk.edu

© 2011 The Korean Society of Mechanical Engineers

인 상평형도를 나타내었다. 메탄가스 하이드레이트는 온도와 압력에 의해 4 개의 3 상선과 1 개의 4 중점으로 구성된다. H-I-V(Hydrate-Ice-Vapor),  $Q_1$ (Quadruple point)과 H-L-V(Hydrate-Liquid water-Vapor) 선을 기준으로 압력이 높은 위쪽 영역은 하이드레이트가 안정적으로 존재하는 안정 영역이고 압력이 낮은 아래쪽 영역은 하이드레이트의 해리가 발생하는 불안정 영역이다.

1930 년대에 천연가스 수송관의 막힘 현상이 천연가스가 관내에서 하이드레이트로 변환되는 것이 주원인이라는 사실이 밝혀지면서 산업계의 관심을 받기 시작하였고,<sup>(3)</sup> 1980 년대부터 가스 하이드레이트의 “자기보존 효과”(self-preservation effect), 즉 기준에 알려졌던 내용과 달리 메탄가스 하이드레이트의 안정영역(저온 및 고압 조건) 밖인 상압에서도 253K 이하의 조건이 충족되면 가스 하이드레이트 입자 표면에 생성되는 얼음 막으로 인해 가스 하이드레이트가 해리되지 않고 준 평형상태를 유지하는 것이 밝혀지면서<sup>(4,5)</sup> 해수 담수화 및 이산화탄소 격리와 저장 등 가스 하이드레이트의 상용화 연구가 활발해지고 있다.

이와 같은 준 평형상태의 자기보존 효과와 천연가스 하이드레이트가 자기 부피의 170 배에 해당하는 가스를 포획하는 특성을 활용하면 천연가스 수송 및 저장이 현재 보편화되어 있는 LNG 보다 경제적으로 훨씬 유리한 상황이 가능해진다. 즉, 가스전에서 추출한 천연가스를 LNG 대신 가스 하이드레이트로 변환하고 자기보존 효과 영역에서 수송 및 저장하는 Gas-to-Solid(GTS) 기술을 통해 LNG 기술로는 경제성이 떨어져 개발하지 못했던 중소형 가스전 개발이 경제성을 얻을 수 있게 된다.<sup>(6-9)</sup> GTS 기술은 천연가스 하이드레이트의 형성과 펠릿화, 수송과 저장 및 재기화 과정의 3 단계 연계기술로 구성되며 마지막 단계인 재기화 과정은 최종 소비자에게 안정적으로 가스를 공급 하기 위해 하이드레이트를 해리시켜 가스를 발생 시키는 과정으로서 안정영역에서 온도를 상승하여 3 상선 오른쪽으로 이동시켜 해리하는 열주입법, 압력을 낮추어 3 상선 아래 쪽의 불안정영역으로 이동시키는 감압법 및 억제제를 주입하여 상평형도 자체를 변화시켜 해리하는 억제제주입법 등이 있다.

본 논문에서는 열주입법 중 중저온 열수를 이용하여 메탄가스 하이드레이트를 재기화할 때 나타나는 펠릿의 해리 특성에 관하여 실험을 통하여 연구하였다. 하이드레이트 전환율, 열수 온도, 유속 및 유동장 영역 등이 하이드레이트 펠릿이

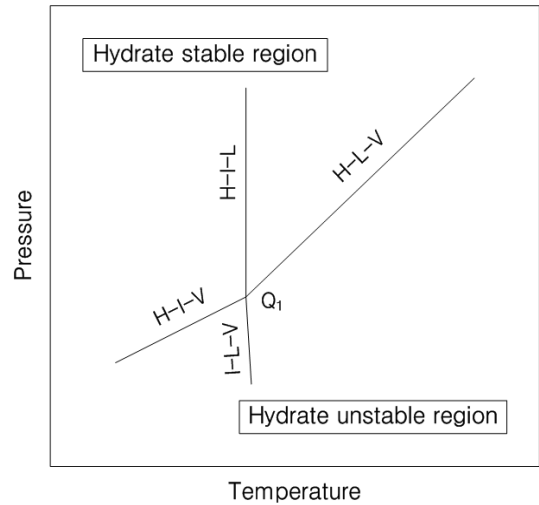
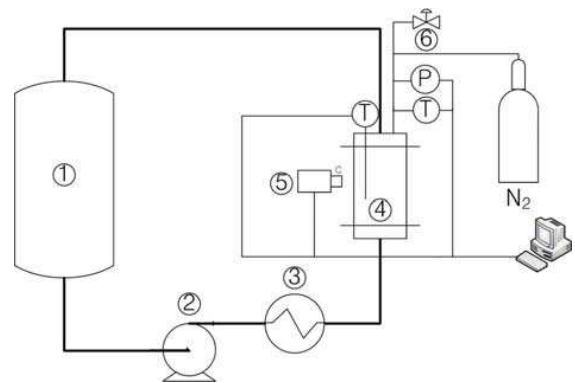


Fig. 1 Three-phase equilibrium curve for hydrate-liquid water-methane gas (H: hydrate, L: liquid water, V: vapor, I: ice,  $Q_1$ : quadruple point)



1. Hot water storage tank
2. High pressure circulation pump
3. Constant temperature water bath
4. Dissociation reactor
5. Stereo microscope
6. Back pressure regulator

Fig. 2 Schematic diagram of dissociation experiment apparatus

해리하면서 보이는 펠릿의 형상변화와 하이드레이트가 해리와 용해과정을 거쳐 완전히 물과 메탄가스로 분해될 때까지 걸리는 해리 완료시간에 미치는 영향을 파악하였다.

## 2. 실험장치 및 실험방법

### 2.1 하이드레이트 펠릿 해리 실험장치

하이드레이트 펠릿의 해리 특성을 파악하기 위한 실험장치를 Fig. 2에 나타내었다. 실험장치는

온수 저장용기, 고압 순환펌프, 항온조, 해리 반응기, 배압 조정밸브와 입체현미경으로 구성 되어 있다. 반응기는 안지름이 120mm이고 높이가 420mm인 스테인리스 강 재질의 고압 용기로서 내부를 관찰할 수 있는 원형 가시창이 4개 설치 되어 있고, 내부온도와 압력을 측정할 수 있다. 반응기 내부에서 해리과정 중에 펠릿이 변화하는 형상을 입체 현미경(Nikon smz 1000)을 이용하여 기록하고 펠릿의 크기를 측정하였다. 반응기 내부압력은 배압 조정밸브(backpressure regulator valve)를 부착하여 절대압력 1MPa를 유지하였고 공급열수의 온도는 항온조와 열교환기를 이용하여 실험조건 온도로 유지하였다. 반응기에 공급하는 열수는 인버터로 주파수를 제어하는 인덕션모터로 구동되고 최고압력 3MPa에서 최고유량 10 l/min이 가능한 고압 자석 펌프를 사용하여 반응기의 실험조건 별 요구 유량을 공급하였다.

본 연구에서는 열수 유속과 펠릿 주변의 유동 영역 크기가 펠릿의 해리 특성에 미치는 영향을 파악하기 위하여 두 종류의 반응기 내부 유동 영역을 사용하였다. 하이드레이트 펠릿이 해리 되면서 생성된 메탄가스 기포가 일으키는 2차 유동이 구속 받지 않을 만큼 충분한 유동 영역을 제공하기 위해서는 안지름이 120mm인 반응기 전체 공간을 사용하였고, 2차 유동이 구속될 만큼 제한된 유동영역을 제공하기 위해서는 반응기 중심에 안지름이 70mm인 배관을 설치하여 전체 반응기 단면적의 약 1/3만 사용하였다.

2.2 하이드레이트 펠릿 제작

재기화 실험에 사용한 메탄가스 하이드레이트 펠릿은 50mm 직경의 구형으로서 Fig. 3 에 나타낸 펠릿 제작장치(pelletizer)를 이용하여 대기압, 253K 조건에서 메탄가스 하이드레이트 분말 30g 을 사용하여 압축 제작하였다. 실험에 사용한 하이드레이트 분말은 하이드레이트 반응기에서 얼음 슬러리와 273K 의 메탄가스로부터 생성 되었으며 전환율은 30~70% 이었다. 중심에 끈을 삽입한 지그 사이에 하이드레이트 분말을 주입하여 공압프레스로 지름이 50mm 인 구형 펠릿(Fig. 4)을 제작하여 253K 에서 보관하였다. 펠릿을 관통한 끈의 양 끝단에 자석을 부착하여 반응기 외벽에 위치한 자석으로 펠릿이 반응기의 가시창 높이에 위치 하도록 하였다. 하이드레이트 펠릿 표면에서 유출 되는 메탄 가스기포에 의한 2 차 유동의 영향을 기포가 발생하지 않는 경우와 비교하기 위하여 얼음분말을 이용하여 동일한 방법으로 얼음펠릿을 제작

Table 1 Hydrate dissociation environment conditions

Case	Temperature [K]	Flow rate [l/min]	Reactor, d [mm]
A-1	278	0.00	120
A-2	283		
A-3	288		
A-4	293		
A-5	298		
A-6	303		
B-1	288	0.00	120
B-2		3.87	
B-3		7.26	
C-1	288	0.00	70
C-2		4.06	
C-3		7.64	



Fig. 3 Pneumatic press and jig



Fig. 4 Hydrate pellet(d=50mm) with string and magnet attached

하였고 하이드레이트 해리실험과 동일한 조건에서 용해실험을 수행 하였다.

2.3 하이드레이트 펠릿 해리실험 조건

메탄가스 하이드레이트 펠릿 해리실험 조건을 Table 1 에 정리하였으며, 반응기 내부 압력은 1MPa 로 유지하였다. Case A 는 열수의 유동이 없는 경우로서 얼음 펠릿과 전환율이 36%와 76%인

하이드레이트 펠릿을 사용하였다. 반응기 내부의 열수 온도는 278~303K 범위에서 5K 씩 증가시켰는데, 이 온도 범위는 1MPa 에서 메탄가스 하이드레이트의 평형온도보다 높은 온도로서 해리영역에 해당한다. Case B 는 288K 열수에서 전환율이 58%인 펠릿으로 유량을 변화시키며 해리실험을 수행하였고, Case C 는 288K 열수에서 30% 전환율의 하이드레이트 펠릿을 안지름이 70mm 인 제한된 영역에서 세 가지 유량 조건하에 해리실험을 수행하였다.

#### 2.4 하이드레이트 해리실험 절차

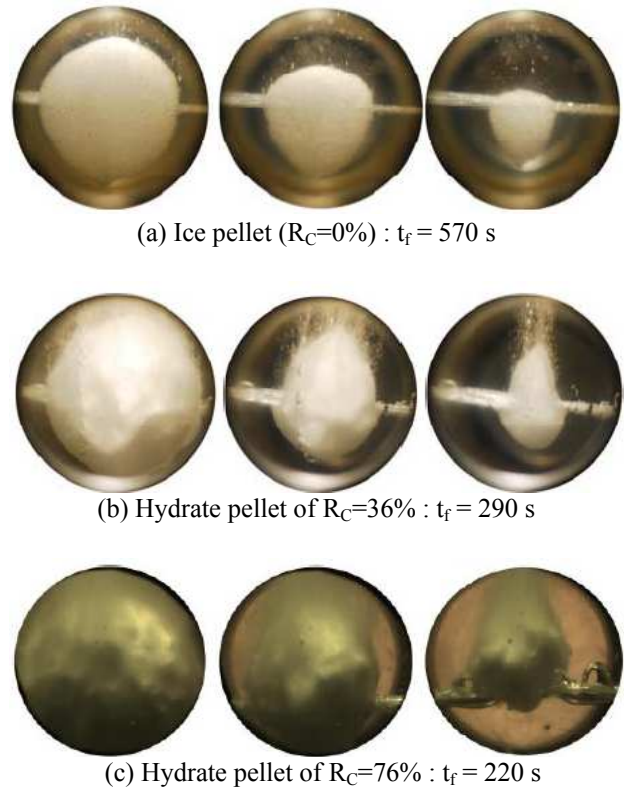
반응기 내부의 열수 유량이 0 인 Case A1~ A6 경우, 실험 조건에 해당하는 온도의 열수를 반응기의 80%까지 주입하고 펠릿을 수면 위에 위치시킨 후 반응기 상부를 밀폐하고 질소로 충전하여 반응기 내부 압력을 1MPa 까지 증가 시켰다. 반응기 내부 압력이 안정화된 후 반응기 외부의 자석을 이동하여 펠릿을 가시창 위치로 이동하였다. 펠릿의 해리 완료시간은 펠릿이 열수에 잠기는 순간부터 측정하였고, 매 10 초마다 입체 현미경으로 영상을 획득, 저장하였다. Case B 와 C 는 반응기, 열수 저장탱크와 항온조의 온도를 288K 로 유지하면서 펠릿을 가시창 높이에 고정하고 반응기 상부를 밀폐하였다. 반응기 내부 압력을 1MPa 로 증가시킨 후 실험조건에 해당 하는 유량을 순환시키면서 펠릿의 영상을 획득 하고 해리 완료시간을 측정하였다.

### 3. 해리실험 결과 및 토의

#### 3.1 해리과정 중 펠릿의 형상 변화

반응기의 가시창을 통하여 열수에서 해리되는 펠릿의 형상을 입체현미경으로 매 10 초마다 획득하였고 그 결과를 Fig. 5, 6, 7 에 나타내었다. 좌측은 해리 완료시간의 25%, 중앙은 50%, 우측은 75%가 지났을 때 촬영한 영상이다. 각 경우는 해리 시작 후 경과시간을 해리 완료시간  $t_f$  로 무차원화한 무차원 시간  $\tau$  가 각각  $\tau_I=0.25$ ,  $\tau_{II}=0.5$ ,  $\tau_{III}=0.75$  일 때에 해당한다.

반응기의 열수 유량이 0 이고 열수 온도가 288K 인 경우, 즉 실험조건 Case A-3 결과를 Fig. 5 에 나타내었다. Fig. 5(a)는 얼음 펠릿, Fig. 5(b), 5(c)는 각각 36%와 76% 전환율의 하이드레이트 펠릿을 해리한 경우이다. 해리과정 중 표면으로 유출된 메탄가스가 위로 상승하는 것을 관찰할 수 있으며 얼음 펠릿의 경우 얼음 분말로 제작하는 과정에서



**Fig. 5** Images of dissociating pellets with zero water flow rate at water temperature of  $T_w=288K$ :  $t = 0.25 t_f, 0.5 t_f, 0.75 t_f$  (from left to right)

잔류된 소량의 공기가 유출되어 상승 하는 것을 관찰할 수 있다. 해리되어 표면을 통해 분출되는 메탄가스 양은 하이드레이트 전환율과 비례하고,  $t = 0.75 t_f$  에서 Fig. 5(b)와 5(c)를 비교해 보면 전환율이 높을수록 후반부까지 해리과정이 지속적으로 진행됨을 알 수 있다. 펠릿이 용해 과정을 통해 크기가 감소하면서 변화하는 형상은 얼음 펠릿과 하이드레이트 펠릿에서 정반대 양상으로 나타났다. 즉, 얼음의 경우 상반부의 용해속도가 빨라 상반부는 납작한 형상을 유지 하면서 용해되는 현상을 확인하였다. 하지만, 하이드레이트 펠릿의 경우 펠릿의 상반부와 하반부의 용해속도가 반대로 나타나 펠릿의 하반부가 상반부보다 빨리 용해하여 상반부가 뾰족한 원뿔체 형상으로 용해하였다. 이는 얼음과 하이드레이트의 열적물성치<sup>(10)</sup>가 비슷함을 고려할 때 해리과정에서 용해되어 생성된 얼음물과 분출되는 메탄가스가 유발하는 2 차 유동의 효과인 것으로 보인다. 즉, 분출되는 가스가 없는 얼음 펠릿의 경우 주변보다 차가운 얼음물이 펠릿 주변으로 하강하면서 주변 열수로부터 펠릿으로 유입되는 열유속을 차단하는 커튼효과로 인해 펠



(a) Water flow rate  $Q_w = 0.0$  l/min :  $t_f = 267$  s



(b) Water flow rate  $Q_w = 3.87$  l/min :  $t_f = 263$  s



(c) Water flow rate  $Q_w = 7.26$  l/min :  $t_f = 231$  s

**Fig. 6** Images of dissociating pellets of 58% conversion rate at water temperature of  $T_w = 288$  K

릿 하반부의 용해속도를 저하시켰고, 하이드레이트 펠릿의 경우 분출되어 상승하는 메탄가스가 일으킨 2 차 유동으로 인한 영향이 하강하는 열수물에 의한 효과보다 훨씬 더 큰 것으로 판명된다. 하이드레이트 전환율이 높은 펠릿(Fig. 5(c))과 낮은 펠릿(Fig. 5(b))에서 상승하는 메탄가스가 유발한 2 차 유동이 미치는 영향을 비교해보면, Fig. 5(c)의 경우 해리 후반부에는 펠릿 하반부가 훨씬 빨리 용해되어 거의 남아있지 않은 것을 관찰할 수 있다.

Fig. 6 에 전환율이 58%인 하이드레이트 펠릿을 288K 인 열수(실험조건 Case B) 에서 해리실험한 결과를 나타내었다. 열수 유량  $Q_w$  는 0, 3.87 과 7.26 l/min 이었다. 하이드레이트 펠릿이 해리되는 동안 형상변화는 유동이 있는 경우와 유동이 없는 경우가 동일한 특성을 보였다. 펠릿의 용해속도는 하반부에서 더 빠르고, 수평방향이 수직방향보다 빠르게 나타났다. 유량의 증가는 펠릿이 용해하는 형상에는 영향을 미치지 못하였지만 해리속도가 빨라져 해리 완료시간이 단축되었다.

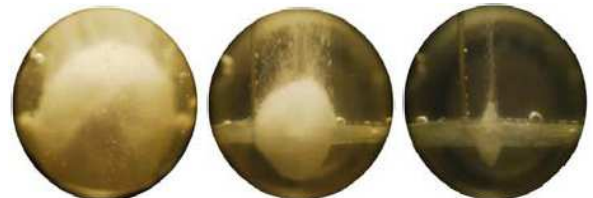
하이드레이트 펠릿이 해리하면서 분출된 메탄가스가 상승하면서 유발하는 2 차 유동이 주변



(a) Water flow rate  $Q_w = 0.0$  l/min :  $t_f = 393$  s

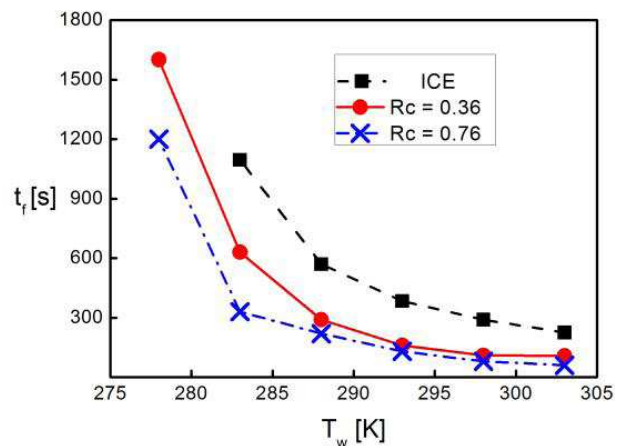


(b) Water flow rate  $Q_w = 4.06$  l/min :  $t_f = 236$  s



(c) Water flow rate  $Q_w = 7.64$  l/min :  $t_f = 168$  s

**Fig. 7** Images of dissociating pellets of 30% conversion rate at water temperature of  $T_w = 288$  K with flow passage diameter of  $d = 70$  mm



**Fig. 8** Effect of water temperature and hydrate conversion rate on pellet dissociation time,  $t_f$

유동장의 크기에 따라 어떻게 용해현상에 영향을 미치는지를 파악하기 위하여 반응기 안지름을 120mm 에서 70mm 로 줄인 해리실험 결과를 Fig. 7 에 나타내었다. 하이드레이트 전환율은 30% 이고 열수온도는 288K 이었으며(실험조건 Case C) 유량은 0, 4.06 과 7.64 l/min 이었다. 열수 온도와 유량은 Fig. 6 에 나타낸 실험조건과 비슷하지만

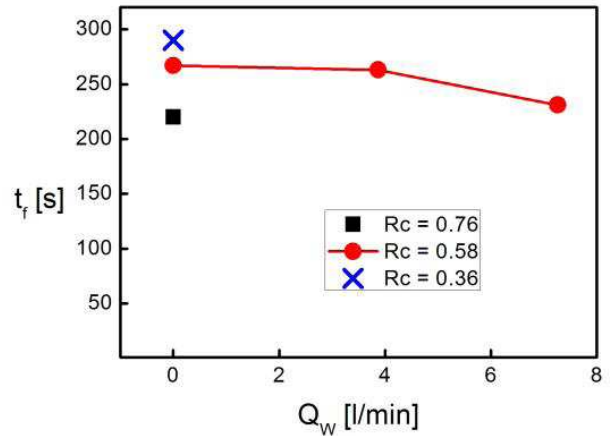
평균유속과 펠릿 주변의 유속은 증가하였다. 펠릿이 용해하면서 보이는 일반적인 형상에는 별 차이가 없었지만 세로방향의 장축과 가로방향의 단축의 비가 증가하여 보다 뾰족한 원뿔체 형상을 나타내었고, 평균 유속이 증가하여 해리 완료 시간은 단축되었다.

3.2 펠릿의 해리 완료시간

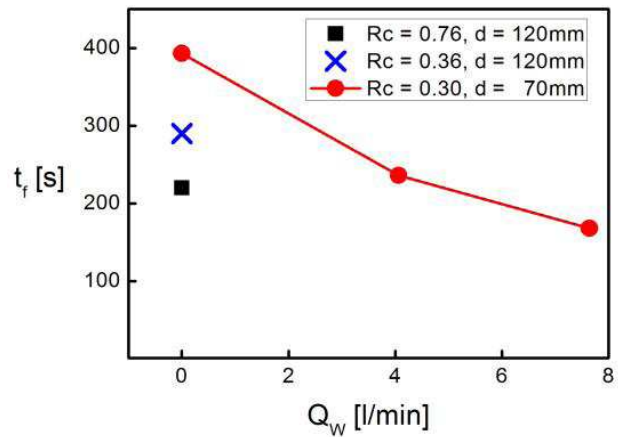
반응기에서 열수 주입법에 의해 용해하는 얼음 및 하이드레이트 펠릿의 해리 완료시간은 용해 되는 펠릿을 관찰하여 측정하였다. 유동이 없을 때 얼음 펠릿과 전환율이 각각 36%와 76%인 하이드레이트 펠릿이 열수 온도 278~303K 에서 용해하는 Case A1~A6 의 해리 완료시간을 Fig. 8 에 나타내었다. 해리 완료시간은 전 온도구간에서 하이드레이트 전환율이 높을수록 감소했다. 이는 얼음 용해 엔탈피가 하이드레이트 용해 엔탈피 보다 작음에도 불구하고 하이드레이트가 해리될 때 분출되는 메탄가스가 유발한 2 차 유동에 따른 열전달률의 증가가 더 큰 영향을 미친 것으로 판단된다. 전환율이 0 인 얼음과 전환율이 36%인 하이드레이트 펠릿의 해리 완료시간 차이보다 전환율 36%와 76% 펠릿의 해리 완료시간 차이가 훨씬 큰 이유는 단순히 용해 엔탈피의 크기 차이로는 설명할 수 없고, Fig. 5~7 에서 관찰된 메탄가스 분출 및 상승이 유발한 2 차유동으로 인해 증가한 열전달률의 영향이다. 즉, 가스 분출이 없는 얼음과 전환율 36% 하이드레이트 펠릿의 해리 완료시간 차이가 메탄가스 분출이 있는 전환율 36%와 76% 하이드레이트의 해리 완료시간보다 훨씬 크게 나타났다. 그러나, 전환율이 높을수록 해리 완료시간이 감소하는 경향은 290K 보다 높은 열수 온도 범위에서는 많이 둔화되었다. 이는 열수 온도가 290K 보다 높아도 추가 온도 상승으로 인해 증가한 하이드레이트 해리속도와 메탄가스 분출율이 열수 온도 290K 정도에서 작용하는 커튼 효과보다 큰 영향을 미치지 못하였기 때문인 것으로 보인다.

또한, 열수 온도가 높을수록 열수에서 펠릿 으로 열유속이 증가하여 하이드레이트 전환율에 상관없이 해리 완료시간이 감소하였으나, 그 감소율은 열수 온도가 295K 보다 높아지면 급격히 떨어져 큰 차이를 보이지 않았다. 이는 앞에서 언급한 커튼 효과가 일정 열수 온도 이상 에서는 유사하게 작용한 결과로 보인다.

반응기에 흐르는 열수 유량이 하이드레이트 펠릿의 해리 완료시간에 미치는 영향을 Fig. 9 에 나타내었다. 안지름이 120mm 인 반응기 전체에서



(a) Reactor diameter of d=120mm



(b) Reactor diameter of d=70mm

Fig. 9 Effect of water flow rate on hydrate pellet dissociation time, t<sub>f</sub>

에서 하이드레이트 전환율이 58%인 펠릿을 해리 한 결과를 Fig. 9(a)에, 안지름을 70mm 로 축소하여 제한된 유동장에서 전환율이 30%인 펠릿을 해리 한 결과를 Fig. 9(b)에 나타내었고, 두 경우 모두 열수 온도는 288K 였다. 두 경우 모두 유량 증가에 따른 유속 상승으로 인해 대류 열전달이 향상되어 해리 완료시간이 감소하였다. 유량 증가에 따른 해리 완료시간의 감소 효과는 반응기 안지름이 70mm 인 경우가 120mm 인 경우보다 훨씬 크게 나타났다. 반응기 전체를 유동장으로 사용하였을 때 열수 유량을 0(Case B-1)에서 3.87 l/min(Case B-2: 평균유속=0.57cm/s)로 증가시키면 해리 완료시간이 267 초에서 263 초로 감소하는데 그쳐 별 영향이 없었고, 유량을 7.26 l/min(Case B-3: 평균유속=1.07cm/s)로 증가시키면 해리 완료 시간이 231 초로서 약 13%가 단축되는 효과가 있었다. 반면에 반응기 안지름을 70mm 로 제한시킨 경우 열수 유량을 4.06 l/min (Case C-2: 평균유속=1.76cm/s)로 증가시키면 해리 완료 시간이 유량이 0 일 때(Case

C-1) 393 초보다 40% 감소하였고, 유량을 7.64 l/min(Case C-3: 평균유속 =3.31cm/s)로 증가시키면 유동이 없는 경우와 비교하여 57% 감소하였다.

유량이 0 일 때 하이드레이트 전환율에 따른 하이드레이트 펠릿의 해리 완료시간을 Fig. 9 에 함께 나타내었는데, 반응기 단면적의 크기와 상관없이 하이드레이트 전환율이 클수록 해리 완료시간은 감소하였다. 그러나, 특이한 사항은 유동장 영역이 비교적 넓은 경우 (Fig. 9(a))에는 해리 완료시간이 하이드레이트 전환율 증가와 비슷하게 감소하였으나, 반응기 안지름을 70mm 로 축소하여 유동장 영역을 제한시킨 경우 (Fig. 9(b)) 30%와 36% 전환율 하이드레이트 펠릿의 해리 완료시간 차이가 103 초로서 비교적 큰 차이를 보인 반면 36% 전환율 펠릿과 그 두 배 이상인 76% 전환율 펠릿의 해리 완료시간 차이는 70 초로서 훨씬 작게 나타났다는 점이다. 이러한 사실은 하이드레이트 펠릿이 해리할 때 펠릿 표면으로 분출되는 기포가 상승하면서 일으키는 2 차 유동이 열전달률을 향상시키는 경향이 있는 것은 분명하지만 구체적인 향상 정도는 펠릿 주변의 유동장 영역 크기 등 다양한 인자의 영향을 받는 것으로서 엄밀한 추가 해석이 필요하다.

#### 4. 결론

직경 50mm 의 메탄가스 하이드레이트 펠릿과 얼음 펠릿을 1MPa 의 고압과 278~303K 의 중저온 열수에서 해리시키는 실험 연구를 통해 펠릿의 형상 변화를 관찰하고 해리 완료시간을 측정된 결과 다음과 같은 특성을 발견하였다.

(1) 메탄가스 하이드레이트 펠릿이 중저온의 열수에서 해리하면서 재기화할 때, 그 형상 변화는 하이드레이트 펠릿에서 해리되어 표면으로 분출되는 메탄가스 기포가 유발하는 2 차 유동으로 인해 하반부가 훨씬 빨리 용해되는 특징을 나타내었다. 특히, 펠릿이 상향 유동하는 열수에 놓인 경우는 그 경향이 더욱 강화되었고 이 경향은 하이드레이트 전환율이 높을수록, 상향 열수의 유속이 클수록 심하게 나타났다.

(2) 메탄가스 하이드레이트 펠릿이 완전히 해리하여 물과 메탄가스로 변환되는 해리 완료 시간은 열수 온도가 높을수록 감소하였으나 그 경향은 온도가 증가할수록 둔화되었다. 예를 들어 열수 온도가 280K 근처에서는 온도 1K 상승에 따라 해리 완료시간이 15% 이상 감소하였으나, 300K 부근에서는 5% 정도밖에 감소하지 않았다. 또한, 해리

완료시간은 메탄 하이드레이트 전환율 보다 열수 온도에 더 큰 영향을 받았으며, 메탄 가스 하이드레이트를 유동이 없는 열수에서 재기화 시킬 때 최적 온도조건은 288K~298K 의 범위로 나타났다.

(3) 메탄가스 하이드레이트 펠릿을 재기화하기 위해서 펠릿을 상향류의 열수에서 해리하면 정지한 열수에서보다 해리 완료시간을 단축시킬 수는 있으나, 해리 완료시간을 상당히 단축시키기 위해서는 최소한 수 cm/s 이상의 상향류 열수 유속이 보장되어야 한다.

(4) 압력 1MPa 에서 중저온의 열수로 메탄가스 하이드레이트 펠릿을 재기화할 때 해리되어 표면으로 분출되는 메탄가스의 양을 관찰하면, 하이드레이트 전환율이 70% 이상인 고전환율인 경우에는 펠릿이 완전히 용해될 때까지 지속적으로 메탄가스가 분출되지만 전환율이 50% 이하로 비교적 저 전환율인 경우에는 펠릿이 완전히 용해되기 전에 이미 메탄가스는 거의 해리되어 가스 분출량은 거의 없고 단순히 하이드레이트에서 얼음으로 변환된 펠릿을 용해 하는데 열수가 사용된다. 따라서, 열수를 사용 하여 하이드레이트 펠릿을 재기화하는 경우 하이드레이트 전환율에 따라 열수 공급 유량 및 펠릿이 열수에 노출되는 시간 등을 최적화 할 필요가 있다.

이상과 같은 결과는 GTS 기술의 최종단계인 재기화를 위한 대규모 재기화 장비의 설계 초기 단계에 장비의 규모 및 형상과 중저온 열수의 온도 및 유속을 결정하는데 기초자료로 활용할 수 있을 것이다.

#### 후 기

이 논문은 2008 년도 동국대학교 연구년 지원에 의하여 이루어졌음.

#### 참고문헌

- (1) Davy, H., 1811, "On Some of the Combinations of Oxymuriatic Gas and Oxygene, and on the Chemical Relations of These Principles, to Inflammable Bodies," *Phil. Trans. Roy. Soc. London*, Vol.101, Part I, pp. 1~35.
- (2) Sloan, E. D. and Koh, C. A., 2008, *Clathrate Hydrates of Natural Gases* (3<sup>rd</sup> edition), CRC Press, New York, pp. 53~102.
- (3) Hammerschmidt, E. G., 1934, "Formation of Gas Hydrates in Natural Gas Transmission Lines," *Ind. Eng. Chem*, Vol. 26, pp. 851~855.
- (4) Davidson, D. W., Garg, S. K., Gough, S. R., Handa, Y. P.,

- Ratcliffe, C. I., Ripmeester, J. A., Tse, J. S. and Lawson, W. F., 1986, "Laboratory Analysis of a Naturally Occurring Gas Hydrate from Sediment of the Gulf of Mexico," *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 50, No. 4, pp. 619~623.
- (5) Yakushev, V. S. and Istomin, V. A., 1992, "Gas Hydrate Self-Preservation Effect," *Physics and Chemistry of Ice*, (ed. N. Maeno and T. Hondoh), Hokkaido Univ. Press, Sapporo.
- (6) Gudmundsson, J. S., Mork, M. and Graff, O. Fr., 2002, "Hydrate Non-Pipeline Technology," *Proceedings of the Fourth International Conference on Gas Hydrates*, Yokohama, Japan.
- (7) Gudmundsson, J., Hueding, F. and Borrehaug, A., 1995, "Transport of Natural Gas as Frozen Hydrate," *Proceedings of the International Society of Offshore and Polar Engineering*, Netherlands.
- (8) Gudmundsson, J. and Borrehaug, A., 1996, "Frozen Hydrate for Transport of Natural Gas," *Proceedings of the Second International Conference on Gas Hydrate*, Toulouse, France.
- (9) Gudmundsson, J., Andersson, V., Levik, O. I. and Borrehaug, A., 1998, "Hydrate Technology for Capturing Stranded Gas," *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, Vol. 912, pp. 143~147.
- (10) Gupta, A., Kneafsey, T. J., Moridis, G. J. and Seol, Y., 2006, "Estimation of Composite Thermal Conductivity of Heterogeneous Methane Hydrate Sample Using iTOUGH2," *Proceedings TOUGH Symposium*, Berkeley, CA.