



석 기 범

에너지자원공학과



계면활성제에 의한 CO₂-염수 상대투과도 변화에 대한 실험적 연구

공 학 석 사 학 위 논 문

공 학 석 사 학 위 논 문

계면활성제에 의한 CO2-염수 상대투과도 변화에 대한 실험적 연구

지도교수 손 한 암

ATIONA

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함

2022년 2월

부경대학교대학원

에너지자원공학과

석 기 범

석기범의 공학석사 학위논문을 인준함

2022년 2월 25일



목 차	i
List of Figures	iii
List of Tables	V
Abstract	vi

Ι.	서 론1
Π.	이론적 배경
2.	.1. CO ₂ 의 주입성 ~~~~~ 4
2.	.2. CO ₂ -염수 상대투과도
	2.2.1. 상대투과도
	2.2.2. CO ₂ -염수 상대투과도
2.	.3. CO ₂ -염수 상대투과도에 영향을 미치는 인자
	2.3.1. 계면장력과 젖음성
	2.3.2. 점성도비와 모세관수
2.	4. 상대투과도 개선전략
	2.4.1. 공학적 CO ₂ 주입방법14
	2.4.2. 계면활성제에 의한 영향15
Ш.	실험시스템 구축 및 실험방법
3.	.1. 실험시스템 구축
	3.1.1. 유체 주입 시스템
	3.1.2. 코어홀더 시스템
	3.1.3. 엑스레이 스캔 시스템
	3.1.4. 시스템 제어부

List of Figures

Fig. 2.1.	Typical relative permeability curves8
Fig. 2.2.	Relative permeability curves of CO ₂ -brine system in Berea (Drainage)
Fig. 2.3.	Immiscible fluid invasion. Displacement boundary and efficiency
Fig. 2.4.	The effect of surfactant with different pressures and temperatures
Fig. 3.1.	X-ray flooding system (left), Core holder in X-ray scanning system (right) 18
Fig. 3.2.	Schematic of X-ray flooding system
Fig. 3.3.	Screenshot of X-ray scanning software22
Fig. 3.4.	Mercury injection porosimeter 26
Fig. 3.5.	Capillary pressure as a function of water saturation
Fig. 3.6.	Pore size distribution of Berea sandstone core
Fig. 3.7.	Experimental procedure of X-ray flooding test in CO ₂ -brine system
Fig. 3.8.	Immiscible fluid invasion. Displacement boundary and efficiency (S1 & S2)
Fig. 4.1.	Relative permeability curves of S1
Fig. 4.2.	Relative permeability curves of S2

Fig. 4.3.	CO ₂ saturation of S1 at different fractional flow				
Fig. 4.4.	CO_2 saturation of S2 at different fractional flow				
Fig. 4.5.	Drainage relative permeability curves on Berea sandstone				
	cores including S1 & S2 42				
Fig. 4.6.	Comparison of relative permeability curves on S1 between				
	baseline and 0.4 wt% case 44				
Fig. 4.7.	Comparison of fractional flow curves on S1 between baseline				
	and 0.4 wt% case 44				
Fig. 4.8.	Comparison of relative permeability curves on S1 between 0.1				
	wt% case and 0.4 wt% case 46				
Fig. 4.9.	Comparison of fractional flow curves on S1 between 0.1 wt%				
	case and 0.4 wt% case 46				
Fig. 4.10.	Comparison of relative permeability curves on S2 between				
	baseline and 0.1 wt% case 48				
Fig. 4.11.	Comparison of fractional flow curves on S2 between baseline				
	and 0.1 wt% case 48				
Fig. 4.12.	Maximum CO_2 saturation and endpoint CO_2 relative				
	permeability at higher CO ₂ rate (S2)50				
Fig. 4.13.	Comparison of imbibition on S1 with different surfactant				
	concentration				
Fig. 4.14.	Comparison of imbibition on S2 between baseline and 0.1 wt%				
	case 52				
Fig. 4.15.	Variation of residual trapped $scCO_2$ saturation with $scCO_2$				
	saturation for published Berea and this study during				
	steady-state53				

List of Tables

Table	2.1.	Summary of reviewed papers on relative permeability
		measurements 10
Table	3.1.	Measurements of fluid viscosity using micro-chip25
Table	3.2.	Properties of sample #1(S1) and sample #2(S2) 26
Table	3.3.	Injection rate conditions used in each process
Table	4.1.	Higher CO_2 rate corrected for temperature of core inlet with
		baseline 40
Table	4.2.	CO_2 rate corrected for temperature of core inlet with 0.1 wt%
		and 0.4 wt% surfactant concentration45
Table	4.3.	Higher CO_2 rate corrected for temperature of core inlet with
		0.1 wt% surfactant concentration 50

An experimental study on variation of CO₂-brine relative permeability affected by surfactant

Gi-Beom Seok

Department of Energy Resources Engineering, The Graduate School Pukyong National University

Abstract

As the discussion on greenhouse gas reduction is focused, interest in Carbon dioxide Capture and Storage (CCS) technology is increasing. In order to secure the economic feasibility of CCS technology, it is very important to improve injection efficiency. Factors that affect injection efficiency include the characteristics of the fluid and of the reservoir. In this study, relative permeability was studied to improve the injection efficiency (injectivity). Previous studies experimentally proved that interfacial tension between CO₂-water and contact angle of rock surface can be changed when a surfactant was used, thereby a simulation study presented that the injectivity could be improved. However, the use of surfactant has not been proved to improve the maximum CO2 saturation and endpoint relative permeability in the rock pores. This study experimentally demonstrated how quantitatively the maximum CO_2 saturation and endpoint relative permeability can be changed by surfactant. In this study, CO₂ relative permeability was measured at each different CO_2 and brine flow rate during the drainage and imbibition processes with/without surfactant, which is performed through a steady-state method in X-ray flooding system at 100 atm and 40°C. Here, CO_2 saturation was obtained using the X-ray values of two-dimensional images, and CO₂ relative permeability was calculated by differential pressure of both ends of the rock core. As a result, it was confirmed that adding a surfactant affect maximum CO_2 saturation and endpoint relative permeability, thus it was improved approximately by 50% and 180% compared to baseline, respectively. Therefore, previous simulation study that injectivity could be improved by surfactant have been practically verified through experimental results. This study is meaningful in that it quantitatively presents the change value of the CO_2 relative permeability by surfactants. Thus, it can be utilized to predict the change in injectivity using surfactant through further simulation study in various CO_2 storage fields.

Keywords : Carbon dioxide capture and storage (CCS), CO₂ relative permeability, injection efficiency, surfactant

I.서 론

전 세계적으로 기온 증가로 인해 수면이 상승하는 지구온난화 현상을 막 기 위해서는 온실가스를 감축시킬 필요가 있다. 온실가스 중 가장 많은 양 이 배출되는 CO₂를 줄이기 위해 고안된 다양한 방법 중 CO₂ 포집 및 저장 기술(Carbon Capture and Storage, CCS)이 유망한 기술로 인식되고 있으 며(IPCC, 2005; Chu 2009; Szulczewski *et al.*, 2012), 이에 CCS 기술을 사 용하지 않는다면 CO₂ 감축 목표에 도달하기 어렵거나 많은 비용이 소요될 것이라고 보고된 바 있다(IPCC, 2013).

CCS는 CO2를 포집하여 수송한 뒤 심부 지층으로 주입하여 저장하는 과 정으로 CO₂를 지층 내 저장하기 위해서는 몇 가지 조건이 필요하다. (1) CO₂가 초임계 상태(31℃, 73기압 이상 조건)로 저장되기 위해서는 심도가 800-1000 m 이상의 지층에 주입되어야 한다. 기체와 비슷한 낮은 점성도 와 액체와 같은 밀도의 특성을 나타내는 초임계 상태에서 CO₂ 저장효율이 극대화될 수 있기 때문이다(IPCC, 2005). 또한, (2) 많은 양의 CO₂가 저장 될 수 있도록 지층의 크기와 공극률이 크고 투과도가 높아야 하며, (3) 주 입된 CO₂는 부력으로 인해 상부로 이동(Lu et al., 2013; Plug and Bruining, 2007)하기 때문에 수직, 수평방향으로 CO₂의 이동을 방지하는 불투수층의 덮개암은 필수적이다(Raza *et al.*, 2016). 이러한 조건에 적합한 대상지층은 대표적으로 고갈된 유·가스전, 난채굴성 석탄층, 심부 대염수층 등이 있다. 고갈된 유·가스전과 석탄층은 일부 국가에만 집중되어 있지만 심부 대염수층은 세계 곳곳 광범위하게 분포되고 있다. 따라서, 심부 대염 수층은 전 세계적으로 저장용량이 가장 큰 것으로 추정되어 CCS 기술을 적용하기에 가장 용이한 구조가 될 수 있다(Bachu, 2003; IPCC, 2005; Benson et al., 2013; IEA, 2021).

- 1 -

CO₂ 저장 후보지를 결정한 상태에서 주입계획 수립 시 저장부지의 특 성 중 주입성이 매우 중요하며, 수송된 CO₂를 효율적으로 주입하는 것이 저장 프로젝트의 경제성을 증진하는 데 큰 역할을 한다. 주입성은 저장 대 상지층이 하나의 주입정을 통해 CO₂를 받아들일 수 있는 능력으로 주입성 이 높은 경우 동일한 주입유량으로 CO₂를 주입하여 주입정의 압력 상승을 최소화하거나 주입정의 압력 상승을 동일하게 유지한다면 상대적으로 더 많은 CO₂를 주입할 수 있다. 이를 인위적으로 주입성을 개선하기 위해 시 추공 주변으로 산 처리를 통한 웜홀의 증대법, 수평시추와 수압파쇄를 통 한 투과도의 증대, 계면활성제와 같은 화학첨가제 주입을 통한 CO₂의 상대

본 연구는 CO₂의 주입성을 증가시킬 수 있는 방법 중 대염수층에서 계 면활성제를 이용하는 것에 초점을 맞추었다. 대염수층의 젖음성은 기본적 으로 친수성이기 때문에 CO₂를 주입하더라도 최소수포화도를 줄이는 데 한계가 있으며, CO₂ 상대투과도가 낮기 때문에 주입성이 제한적이다. Kim and Santamarina (2014)는 계면활성제가 첨가될 경우 작은 공극으로도 CO₂가 유입되면서 최소수포화도가 낮아지고 CO₂ 포화도가 높아진다는 것 을 실험적으로 확인하였다. Park *et al.* (2019)은 Kim and Santamarina (2014)의 논문을 근거로 계면활성제가 첨가되면 CO₂의 포화도가 높아져 상 대투과도가 개선될 것이라는 가정을 세우고 이때 주입효율과 저장용량에 관한 시뮬레이션 연구를 발표하였다. 그 결과 주입정 주변의 상대투과도를 개선하는 것만으로 공저압력을 낮추고 궁극적으로는 총 주입량을 늘릴 수 있을 것이라는 결과를 얻었다. 그러나 계면활성제 주입 이후에 개선된 상 대투과도를 실측치가 아닌 가상의 곡선으로 사용하였다.

본 연구에서는 직접적인 실험을 통해 계면활성제 주입 시 CO₂-염수 간 의 상대투과도의 끝점(최대 CO₂ 포화도, CO₂ 끝점 상대투과도)이 얼마나

- 2 -

변화하는지에 대해 정량적으로 측정한 값을 제시하고자 하였다. CO₂ 상대 투과도 측정 과정에서 엑스레이 스캐너를 이용하여 공극 내의 CO₂ 포화도를 측정하였으며, 계면활성제가 첨가되지 않은 경우와 계면활성제를 사용하였 을 때 CO₂ 포화도와 상대투과도가 어떠한 영향을 받게 되는지 그 결과를 정량 적으로 제시하였다.



Ⅱ. 이론적 배경

2.1. CO₂의 주입성

주입성은 저장 대상지층이 하나의 주입정을 통해 CO₂를 받아들일 수 있 는 능력으로 정의할 수 있다. 주입정의 주입성 지수(injectivity index, II)는 주입유량과 압력상승의 비로, 식은 다음과 같다(Dake, 1983; Tawiah *et al.*, 2018).

$$II = \left(\frac{q}{P_{bh} - P_r}\right) = \frac{q}{\Delta P} \tag{1}$$

여기서, q는 체적주입유량, P_{bh} 는 공저압력, P_r 은 주입에서 외곽경계까지의 평균 저류층 압력이다.

저류층 조건에서의 주입성을 표현하기 위해 체적주입유량을 질량단위 $(Q_m = [M/T])$ 로 나타내면 다음과 같다.

$$II = \left(\frac{Q_m}{P_{bh} - P_r}\right) = \frac{m}{(t\Delta P)}$$
(2)

여기서, m은 CO2의 질량이며 t는 시간이다.

준정상상태(pseudo-steady state) 유동에서 주입유량은 다음과 같이 표 현된다.

$$q = 2\pi k k_{r_{con}} h \frac{(P_{bh} - P_r)}{\mu \left(\ln \frac{r_e}{r_w} - \frac{3}{4} + s \right)}$$
(3)

- 4 -

여기서,
$$q = \left(\frac{V}{t}\right) = \frac{m}{(t\rho)}$$
 (4)

이다. 또한 k는 절대투과도, k_{rco2}는 CO₂의 상대투과도, r_e는 저류층의 경계 까지의 거리, r_w는 주입정의 반경, s는 주입정의 손상지수, V는 CO₂의 부 피, m은 CO₂의 질량, t는 시간, h는 저류층의 두께, μ는 CO₂의 점성도, ρ 는 CO₂의 밀도이다.

준정상상태에서는 시간에 따른 압력의 변화 정도가 일정하며 주입/생산 정에 의한 압력변화가 경계에 영향을 미친 즉, CO₂ 주입정의 경우 충분한 시간 동안 주입이 진행된 이후에 나타난다. 이때 CO₂의 밀도와 점성도가 주입정의 압력의 함수라고 가정할 수 있다면 (3)과 (4)는 다음과 같이 정리 할 수 있다.

$$(P_{bh} - P_r) = \frac{m}{t} \left(\frac{\mu}{\rho}\right) \frac{\left(\ln\frac{r_e}{r_w} - \frac{3}{4} + s\right)}{2\pi k k_{r_{co2}} h}$$
(5)

식(5)를 식(2)에 대입하면 식(6)과 같다.

$$II = \frac{m}{(t^* \Delta P)} = \left(\frac{\rho}{\mu}\right) \frac{2\pi k k_{r_{02}} h}{\left(\ln \frac{r_e}{r_w} - \frac{3}{4} + s\right)} \tag{6}$$

여기서, 식(6)의 주입성 지수는 하나의 주입정을 기준으로 실제 저장용량에 얼마나 긴 시간 동안 주입성이 유지되는지가 또 하나의 변수이다. 주입성 이 높고 장기간 주입이 가능해야 결과적으로 많은 양의 CO₂를 안전하게 저장할 수 있다.

식(6)에서 주입성에 미치는 인자를 지질학적 조건, 다상유동 관련 조건, 지반역학적 조건, 지화학적 조건으로 크게 네 개의 범주로 생각할 수 있다. 지질학적 조건은 주입 이전의 저류층 원상태와 관련된 것이며, 다상유동 조건은 대수층의 경우 단일 상에서 초임계 상태의 CO₂가 들어가면서 달라 지는 조건이다. 지반역학적 조건은 CO₂ 주입에 따라 상승하는 압력에 의한 영향, 지화학적 조건은 CO₂의 용해도, 염 침전, 광물과의 반응과 이로 인한 침전에 의한 영향 등이 있다(IPCC, 2005; Hajiabadi et al., 2021).

이와 같이 주입성은 하나의 요인에 좌우되지 않고 복합적인 영향을 받기 때문에 대부분 인위적으로 개선하기 어렵다. 예를 들어 저류층의 크기나 두께, 유체의 밀도와 점성도를 인위적으로 개선하는 것은 불가능하지만 수 직정이 아닌 수평정을 사용하거나, 주입정의 관경을 크게 하고, 수압파쇄를 통해 주입정 주변의 절대투과도를 개선하거나 계면활성제와 같은 화학첨가 제를 주입하여 개선하는 방법이 있다. 이러한 방법을 개별적으로 사용하거 나 동시에 활용할 수 있으며, 이는 상대투과도 측정과 다상 유동 거동에도 영향을 미치게 된다. A 2

CH OL W

2.2. CO2-염수 상대투과도

2.2.1. 상대투과도

상대투과도(relative permeability, k_r)는 CCS에 영향을 미치는 암석의 특 성 중 하나다. 이 값을 통해 지층으로 주입된 유체가 얼마나 포화되고 잔 류하는지, 주입정을 통해 얼마나 잘 주입되는지 등 다양한 정보를 알 수 있으며, 현장에서 CCS 프로젝트를 진행하기 전 CO₂가 얼마나 저장되는지 예측하기 위한 시뮬레이션 입력 값으로도 사용된다. 따라서, 상대투과도에 대한 정확한 측정이 매우 중요하다(Bennion and Bachu, 2006; Bachu and Bennion, 2008; Benson *et al.*, 2013).

상대투과도는 절대투과도(absolute permeability)와 유효투과도(effective permeability)의 비로 정의된다. 여기서, 절대투과도는 단일상의 유체가 공 극 내 100% 포화된 암석의 투과도 값이며, 유효투과도는 2상 이상의 유체 가 공극 내 이동할 때 각 유체에 대한 유동의 능력을 정량적으로 나타낸 것이다. 상대투과도는 식(7)로 표현되며, 무차원의 값이다.

 $_{r} = \frac{Effective \ permeability}{Absolute \ permeability}$

(7)

상대투과도는 공극의 젖음성을 기준으로 배수과정(drainage)과 흡수과정 (imbibition)으로 구분된다. 일반적으로 공극은 친수성이며, 배수과정은 CO₂ 가 공극 내로 주입되면서 염수가 빠져나가는 상태, 흡수과정은 CO₂ 주입이 종료된 이후에 CO₂가 이동하면서 염수가 공극 내를 채우는 상태 즉, 대수 층 내에 CO₂가 자리 잡는 주입 후 단계를 가정한 것이다. 배수과정과 흡수 과정 상태에 따라 서로 다른 상대투과도를 보이는데, 이 차이를 이력 현상 이라 하며, 이력 현상으로 인해 공극 내에 CO₂가 안전하게 저장되는 기작 을 모세관 포획이라 정의한다.

Fig. 2.1은 물-가스 시스템에 대한 상대투과도 곡선을 나타낸 것으로 진 한 실선은 물에 대한 상대투과도 곡선, 연한 실선은 가스에 대한 상대투과 도 곡선이다. *S_{wir}와 S_{g,max}는* 배수과정 후 최소수포화도 또는 기체상의 최 대포화도, *S_{gr}*은 물이 다시 들어오는 흡수과정 후에도 공극 내에 포획되어 있는 잔류 가스 포화도이다.



Fig. 2.1. Typical relative permeability curves.

2.2.2. CO₂-염수 상대투과도

CO₂-염수 시스템에서 측정된 상대투과도는 오일-물 시스템에 비해 상대 적으로 자료가 부족한 상태이다. CO₂ 지중저장에 대한 관심이 높아지면서 수행된 대표적인 사례는 캐나다의 연구(Bachu and Bennion, 2008; Bennion and Bachu, 2005, 2008; Bennion and Bachu, 2006, 2007, 2010)와 스탠포드의 연구(Krevor *et al.*, 2011, 2012; Pini *et al.*, 2012; Pini and Benson, 2013; Reynolds and Krevor, 2015)가 있다.

Benson et al. (2013)과 Burnside and Navlor (2014)는 CO₂-염수 시스템 에 대한 상대투과도 결과를 정리한 바 있는데, 최소수포화도 또는 최대 CO2 포화도가 오일-물 시스템에 비해 낮으며 이때의 CO2 상대투과도 또 한 낮게 나타났다. 표준시료로 널리 사용되는 베레아 사암을 이용한 상대 투과도 결과(Perrin and Benson, 2010; Krevor et al., 2012; Akbarabadi and Piri, 2013; Chen et al., 2014; Niu et al., 2014)를 Fig 2.2와 Table 2.1 에 정리하였다. 대수층에 CO2를 주입할 때의 상대투과도는 시료를 염수로 포화시킨 뒤 CO2를 주입하면서 공극 내 포화도와 시료 양 끝의 차압을 통 해 측정하였다. 이에 따라 염수의 상대투과도는 1에서부터 시작하여 감소 하는 형태가 되며 CO₂의 경우 0에서 시작하여 증가하는 형태로 표현된다. CO2-염수 시스템에서 측정된 상대투과도 곡선은 Fig. 2.2에 표시된 것과 같이 CO₂ 포화도는 0.5 이하, CO₂ 상대투과도 또한 0.2 이하가 대부분이다. 다른 사례들에 비해 CO2 포화도와 CO2 상대투과도가 높게 측정된 Chen et al. (2014)은 20℃의 온도 조건에서 실험하였는데, 이는 동일한 압력 10 MPa에서 20℃일 때의 CO₂ 점성도는 0.0825 cp이지만 50℃일 때는 0.0278 cp로 크게 낮아지기 때문이다(NIST chemistry webbook, 2021).

- 9 -



Fig. 2.2. Relative permeability curves of CO2-brine system in Berea (Drainage).

Table 2.1.	Summarv	of	reviewed	papers	on	relative	permeability	/ measurements.

Deference	Fluids	Experimental	Rock	Flow	Capillary
Reference	system	conditions	(Berea S.S.)	rate	number
Perrin and Benson, 2010	CO ₂ - brine	50℃; 12.4 MPa	L: 15.24 cm D: 5.08 cm	1.2 ml/min	\sim 1.8 x 10 ⁻⁵
Krevor et al., 2012	CO ₂ - water	50℃; 9 MPa	L: 10 cm D: 5.08 cm	15 ml/min	10^{-8} to 10^{-7}
Akbarabadi and Piri, 2013	CO ₂ - brine	55℃; 11 MPa	L: 15.4 cm D: 3.76 cm	5 ml/min	$\sim 2.5 \text{ x } 10^{-6}$
Chen et al., 2014	CO ₂ - brine	20℃; 10.3 MPa	L: 60.91 cm D: 7.14 cm	8 ml/min	$< 10^{-6}$
Niu et al., 2014	CO ₂ - brine	50°C; 10 MPa	L: 20 cm D: 3.8 cm	0.2-20 ml/min	$< 10^{-6}$

2.3. CO2-염수 상대투과도에 영향을 미치는 인자

2.3.1. 계면장력과 젖음성

계면장력은 2상 사이의 계면에 내재하는 에너지를 설명하는데 사용된다. 이 에너지는 두 개의 비혼화성 유체를 분리하는 계면에 존재하는 압력차, 즉 모세관압이 원인이다. 유체-고체 계면일 경우, 유체-유체-고체 계면의 접촉각은 Young-Laplace 방정식을 통해 유체-유체와 유체-고체 사이의 계면장력의 균형을 특성화하여 정의된다(Iglauer et al., 2015).

 $\cos\theta = \frac{\gamma_{w,s} - \gamma_{nw,s}}{\gamma_{w,nw}}$

(8)

여기서, θ는 접촉각, s는 고체상, w는 습윤상 그리고 nw는 비습윤상이다. 일반적으로 암석은 친수성으로 접촉각은 비습윤상보다 습윤상에서 더 친화 적이다. 이때 CO₂-염수 시스템에서 습윤상은 염수이며, 비습윤상은 CO₂이 다.

오일-물 시스템과 달리, CO₂-염수 시스템에 대한 계면장력이 감소함에 따라 CO₂와 염수의 상대투과도가 크게 상승하며, CO₂ 끝점 상대투과도와 최대 CO₂ 포화도가 증가하게 된다(Bennion and Bachu, 2006a; Bennion and Bachu, 2006b).

2.3.2. 점성도비와 모세관수

CO₂-염수 시스템은 낮은 점성도의 CO₂ 때문에 오일-물 시스템보다 낮 은 점성력을 가지며, 모세관력에 의해 통제된다. 염수가 포화된 지층 즉, 심부 대염수층에 CO₂ 주입 시 염수가 밀려나는 치환 패턴은 다음 두 개의 무차원 값에 의해 지배된다(Lenormand *et al.*, 1988; Lenormand, 1990). 이 러한 치환 패턴은 점성도비(M)와 모세관수(C)와 관련이 있으며, 그 내용은 다음과 같다. 먼저, 점성도비는 지층에 포화되어 있는 유체(염수)의 점성도 (μ_w)에 대한 주입되는 유체(CO₂)의 점성도(μ_{co_2})의 비로 나타내며, 그 식은 다음과 같다.

$$M = \frac{\mu_{co_2}}{\mu_w} \tag{9}$$

그리고 모세관수는 다음 식과 같다.

$$C = \frac{\mu_{co_2} v_{co_2}}{\sigma_{co_2/w} \cos\theta}$$

(10)

여기서, v_{co_2} 는 주입되는 co_2 의 유속, $\sigma_{co_2/w}$ 는 CO_2 와 염수 간의 계면장력, $\cos\theta$ 는 염수의 접촉각이다.

이러한 점성도비와 모세관수의 관계에 따른 치환 패턴은 Fig. 2.3과 같이 구분할 수 있다. 점성력과 모세관력에 따라 모세관 수지(capillary fingering), 점성 수지(viscous fingering) 그리고 안정적인 치환(stable displacement) 상태로 구분된다. 모세관 수지는 유동성에 관계없이 낮은 주 입율 조건(logC < - 10)에서 발생한다(Zhang *et al.*, 2011). 점성 수지는 일반적으로 지층에 주입되는 유체가 이미 포화된 유체보다 낮은 점성도를 가질 때 발생하며, 이는 주입되는 유체가 우선적으로 흐르게 된다(Zheng *et al.*, 2017). 안정적인 치환은 두 유체가 비슷한 점성도를 가지고 시간당 주입량이 커질 때 발생하는데, 모세관 수지와 점성 수지 현상에서는 주입 된 유체가 손가락 모양 즉, 수지 현상이 일어나 일부에만 유동되어 포화도 가 낮지만 안정적인 치환에서는 전체적으로 유체 간 접촉효율(sweep efficiency)이 향상되어 주입되는 유체의 포화도가 높아진다. 이에 따라 CO₂-염수 시스템에서 CO₂의 점성도가 염수의 점성도보다 매우 작으므로 점성 수지의 영향을 받기 때문에 CO₂ 포화도가 낮게 측정되는 것으로 판단된다.



Fig. 2.6. Immiscible fluid invasion. Displacement boundary and efficiency (Zheng *et al.*, 2017).

2.4. 상대투과도 개선전략

앞에서 CO₂-염수 상대투과도의 일반적 특성과 이러한 상대투과도에 영 향을 미치는 인자들을 살펴보았다. 이번에는 이러한 인자들을 조절하기 위 해 제시된 기존 사례들을 살펴보고 화학적 첨가제를 사용하는 실험을 하게 된 이유를 설명하고자 한다.

2.4.1. 공학적 CO₂ 주입방법

공학적 CO₂ 주입이란 접촉효율을 높여 공극 내 CO₂ 포화도를 높이는 방법을 의미한다. Kim and Santamarina (2014)에 따르면 다음과 같이 4가지 방법으로 분류할 수 있다.

① CO₂ 점성도 조절

이미 활용중인 CO₂ 주입 석유회수증진 기법에는 폴리머를 이용하여 점 도를 높여주거나 계면활성제를 동시에 사용하는 방법이 있다(Enick and Ammer, 1998; Kovscek and Bertin, 2003; Farajzadeh *et al.*, 2009; Enick and Olson, 2012). 이러한 방법을 적용할 경우 주입된 CO₂가 큰 공극이 아 닌 좀 더 작은 공극으로 이동하면서 접촉효율을 개선시킬 수 있을 것으로 기대된다.

② 순차적 유체주입

CO₂와 염수 사이의 밀도, 점성도, 습윤성을 갖는 유체를 주입하면 수지 현상을 완화시킬 수 있다(Alvarado and Manrique, 2010). 또한 염수와 CO₂ 두 유체에 잘 섞이는 액체를 주입할 수 있는데 대표적으로는 아세톤 이 있다(Tanaka *et al.*, 1987; Pecar and Dolecek, 2005; Liu and Kiran, 2007). 이러한 유체를 CO₂ 주입 이전에 주입할 경우 접촉효율과 저장효율 을 개선시킬 수 있을 것으로 추정된다.

③ 미생물 이용

대수층에는 다양한 미생물이 활동할 수 있는데 특히 공극의 직경이 ~1 µm보다 클 때 미생물의 활동이 활성화 될 수 있다(Rebata-Landa and Santamarina, 2006; Bryant and Britton, 2008). 미생물의 활동은 주입된 CO₂를 더 작은 공극으로 우회시키는 방식으로 CO₂ 포화도를 높이게 된다. 특히, 10 mD ≤ k < 10 D인 퇴적암에서 가장 효과적일 것이라고 추정된 다(Rebeta-Landa and Santamarina, 2012).

④ 계면활성제 사용

높은 CO₂-물 계면장력 γ_{fl}은 작은 공극으로 주입되는 CO₂를 방해한다 (Chalbaud *et al.*, 2009). 따라서, 계면장력을 낮추면 작은 공극으로의 CO₂ 유동을 촉진하게 되며 CO₂-물 계면장력을 바꾸는 가장 확실한 방법은 계 면활성제를 사용하는 것이다(Da Rocha *et al.*, 1999; Ryoo *et al.*, 2003; Stone *et al.*, 2004; Dickson *et al.*, 2005). 계면활성제의 사용으로 CO₂와 물 사이의 계면장력을 낮추고 습윤성을 변화시켜 CO₂ 포화도를 높인다는 다수의 연구사례가 있다(Kim and Santamarina, 2014; Park *et al.*, 2017; Park *et al.*, 2020).

2.4.2. 계면활성제에 의한 영향

이전 연구를 통해 측정된 CO₂-염수 2상 유동 시스템에서는 CO₂ 포화도 가 대부분 0.5에 미치지 못하여 CO₂ 상대투과도 또한 낮게 나타난다. 이는 정상상태법으로 유동 실험한 다양한 베레아 사암에서 암석의 투과도가 높 고 낮음에 상관없이 나타났으며(Perrin and Benson, 2010; Krevor *et al.*, 2012; Akbarabadi and Piri, 2013), 비정상상태법으로 유동 실험한 사암이 나 탄산염암에서도 비슷한 결과를 얻었다(Bachu and Bennion, 2008). 이처 럼 CO₂를 100% 주입하더라도 최소수포화도를 줄이는 데 한계가 있다 (Müller, 2011; Krevor *et al.*, 2012; Jeong et al., 2017).

Fig. 2.4는 Kim and Santamarina (2014)에 의한 CO₂-물 사이의 계면장 력을 측정한 결과로 10 MPa일 때 CO₂-물 사이의 계면장력은 약 35 mN/m이지만 계면활성제 0.4 wt%가 첨가되면 5 mN/m 수준으로 크게 낮 아졌다. 동시에 물-CO₂-SiO₂ 사이의 접촉각은 20℃에서 70℃ 수준으로 크 게 높아져 습윤성에도 큰 영향을 미치는 것을 알 수 있었다. 결과적으로 계면활성제가 첨가될 경우 작은 공극으로도 CO₂가 유입되면서 최소수포화 도가 낮아지고 CO₂ 포화도가 높아진다는 것을 실험적으로 확인한 것이다.



Fig. 2.4. The effect of surfactant with different pressures and temperatures (Kim and Santamarina, 2014).

Park et al. (2019)은 Kim and Santamarina (2014)의 논문과 같이 계면 활성제가 첨가되면 CO2의 포화도가 높아져 상대투과도가 개선될 것이라는 가정을 세우고 이에 의한 시뮬레이션 연구를 수행하였다. 1.0 wt%의 계면 활성제가 포함된 물을 CO₂ 주입에 앞서 주입정에 주입하고 0.4 wt% 이상 의 계면활성제 농도를 보이는 격자에 한하여 개선된 상대투과도를 갖는다 고 가정하였을 때 주입성이 어떻게 변하는지를 시뮬레이션 하였다. 그 결 과 주입정 주변의 상대투과도를 개선하는 것만으로 공저압력을 낮추고 궁 극적으로는 총 주입량을 늘릴 수 있을 것이라는 결과를 얻었다. 그러나 계 면활성제 주입 이후에 개선된 상대투과도를 실측치가 아닌 가상의 곡선으 로 사용하였다. 즉, CO₂-염수 시스템에서 계면활성제 주입 시 CO₂ 포화도 가 증가하면 CO2 상대투과도가 개선된다는 근거가 없었기 때문에 계면활 성제에 의한 최대 CO₂ 포화도 변화를 임의로 설정하고, 그에 따른 CO₂ 끝 점 상대투과도를 추정하여 시뮬레이션을 진행할 수밖에 없는 한계가 있었 다. 따라서, 본 연구에서는 직접적인 실험을 통해서 계면활성제 주입 시 CO2-염수 간의 상대투과도의 끝점(최대 CO2 포화도, CO2 끝점 상대투과 도)이 얼마나 변화하는지에 대해 실험을 수행하였다.

CH OL Y

Ⅲ. 실험시스템 구축 및 실험방법

3.1. 실험시스템 구축

CO₂-염수 상대투과도 측정은 Fig. 3.1과 같이 한국지질자원연구원에 설 치되어 다수의 CO₂-염수 동시유동 연구(Oh *et al.*, 2013; Kim *et al.*, 2018) 에 활용된 바 있는 CO₂ 코어유동 통합스캔 시스템이 사용되었다. CO₂ 코 어유동 통합스캔 시스템은 시료 내 유체 유동 특성을 분석하기 위해 설계 및 제작되었고, 초임계 CO₂와 염수의 유동 특성을 엑스레이 스캔을 통해 분석할 수 있다. 이 시스템은 크게 유체 주입 시스템, 코어홀더 시스템, 구 속압 시스템, 후방가압 시스템, 엑스레이 스캔 시스템, 유체순환 시스템, 그 리고 시스템 제어부 등으로 구성된다(Fig. 3.2).



Fig. 3.1. X-ray flooding system (left), Core holder in X-ray scanning system (right).



Fig. 3.2. Schematic of X-ray flooding system.

3.1.1. 유체 주입 시스템

유체 주입 시스템은 CO₂와 염수를 주입할 수 있는 펌프(Chandler Engineering, model Quizix Q5000-10K) 모듈로 구성되어 있으며, 각각 두 개의 실린더로 구성된다. 실린더별로 용량은 9.3 mℓ이며, 압력이나 유량을 컴퓨터로 제어할 수 있다. 압력은 최대 68.9 MPa, 유량은 0-15 mℓ/min의 범위를 가진다. 염수 주입 펌프는 염수가 펌프로 공급된 후 시료로 주입되 지만 CO₂는 별도의 초임계 펌프(Scientific Systems Inc., SFC-24)를 통해 초임계 또는 액체 상태로 축압기(accumulator; Coretest Systems Inc., PA-081-CO₂)의 하부에 저장되고 다시 CO₂ 펌프에 공급되어 시료로 주입 된다.

3.1.2. 코어홀더 시스템

코어홀더 시스템(Coretest Systems Inc., 24 inch composite coreholder) 은 실험하고자 하는 시료를 장착할 수 있으며, 직경은 25 mm 또는 38 mm, 길이는 100-300 mm의 범위에서 사용할 수 있다. 시료를 장착할 때 구속압 유체와 시료 내 흐르는 유체가 서로 섞이지 않도록 시료를 TFT(Teflon-Foil-Teflon) 3중막으로 감싸며, 초임계 CO₂가 반응하지 않도 록 테플론 재질을 사용한다. 코어홀더 일부는 엑스레이가 투과할 수 있도 록 그라파이트와 알루미늄 성분으로 제작되었으며, 지중 내 온도 조건과 동일하게 실험하기 위해 가열 시스템이 부착되어 있어 최고 130℃까지 설 정할 수 있다.

① 구속압 시스템

구속압 시스템(Coretest Systems Inc., model PCI-112)은 심부 지층 공 극 조건과 동일하게 실험할 수 있도록 시료 외부에 압력을 가하는 시스템 이다. 압력을 높이기 위해 압축공기를 이용하며 가압 범위는 3-68 MPa를 가진다.

② 후방가압 시스템

후방가압 시스템(Coretest Systems Inc., model DBPR-005)은 시료 하류 부에서 압력을 제어하는 시스템으로 시료 출구부의 압력을 일정하게 유지 하기 위해 사용한다. 이 시스템에서는 디지털 방식과 밸브 방식 두 개의 방법이 있다. 디지털 방식은 시스템 제어부를 통해 원하는 압력을 입력하 는 방식이며, 밸브 방식은 게이지 눈금을 보고 수동으로 밸브를 조절하여 원하는 압력을 정하는 방식이다. 두 방식 모두 시료 끝에 배출되는 유체의 흐름을 막아 공극압을 조절한다.

③ 유체순환 시스템

유체순환 시스템은 시료로 주입된 유체(초임계 CO₂와 염수)가 투과되어 배출된 유체를 분리기(Coretest Systems Inc., PA-080-1L)로 이동시켜 밀 도 차에 따라 중력으로 분리된 후 다시 각각의 펌프로 공급되어 시료로 주 입하는 순환 시스템이다. 이 시스템을 통해 CO₂와 염수가 서로에 포화되어 두 유체 사이에 물질전달이 없는 상태로 유지할 수 있다.

3.1.3. 엑스레이 스캔 시스템

엑스레이 스캔 시스템은 전기로 생성되는 엑스레이 방출원(Varian Medical Systems, model NDI-160-20)과 엑스레이 신호를 받는 디텍터 (Sens-Tech, model XDAS-V2)를 이용하여 시료의 길이 방향을 따라 스캔 하는 시스템이다(Fig. 3.3). 스캔 출력은 최대 160 kV, 1-4 mA의 범위를 가진다. 엑스레이 디텍터에 따라 1차원(1D)과 2차원(2D) 스캔이 가능하며,

엑스레이의 스캔 값을 통해 시료 내 유체에 대한 포화도를 산정할 수 있 다. 이번 실험에서는 2차원 스캔을 사용하였으며, 해상도는 0.4 mm를 가진 다. 방사선 발생장치의 안전성을 위해 납으로 만들어진 차폐장치와 3개의 안전잠금장치가 있으며, 이외에도 비상정지 버튼 등 다양한 안전장치가 설 치되어 있다.

3.1.4. 시스템 제어부

시스템 제어부는 전체 시스템을 제어하는 기능(CO₂와 염수 펌프의 유량 또는 압력 제어, 구속압 제어, 후방압력 제어, 엑스레이 스캔 등)을 가지며, 각종 데이터를 저장할 수 있다. 그리고 시료 양 끝의 압력측정 센서와 온 도측정 센서의 자료, 구속압, 후방압력 등을 실시간으로 모니터링 할 수 있 다. Fig. 3.3은 제어 프로그램의 스크린샷으로 시료의 이미지를 확인할 수 있다.



Fig. 3.3. Screenshot of X-ray scanning software.

3.2. 실험 유체 및 암석

3.2.1. 실험유체

3.2.1.1. CO₂

실험에서 사용되는 CO₂를 초임계 상태로 만들기 위해 먼저 주입 펌프를 이용하여 CO₂를 가압하지만 주입 펌프에는 온도 조절 장치가 없기 때문에 액체 상태로 존재하게 된다. 이러한 액체 상태의 CO₂는 시료로 주입되기 전 가열 시스템을 지나기 때문에 온도변화가 일어나 초임계 상태로 변화한 다. 이때 주입 펌프와 코어홀더 간의 상이한 온도와 압력조건 및 상변화로 인해 CO₂의 부피 변화가 발생되면서 주입유량이 변하게 된다. 따라서, 이 실험에서는 CO₂-염수 상대투과도 측정 오차를 최소화하기 위해 주입 펌프 의 조건에서의 유량을 코어홀더 조건으로 보정하기 위해 다음과 같은 식을 사용하였다.

$$Q_{core \, holder} = \frac{\rho_{CO_2 pump}}{\rho_{core}} \, Q_{pump} \tag{11}$$

여기서, $Q_{coreholder}$ 는 코어홀더 조건으로 보정된 주입유량, ρ_{CO_2pump} 는 CO_2 주입 펌프 조건의 온도와 압력에 대한 CO_2 의 밀도, ρ_{core} 는 코어홀더의 온 도와 압력에 대한 CO_2 의 밀도, Q_{pump} 는 CO_2 주입 펌프의 주입유량이다.

3.2.1.2. 염수

이 실험에서는 엑스레이를 이용한 실험의 특수성을 고려하여 조영제로 아이오딘화 나트륨(Nal: Sodium Iodide)을 사용하였으며, 추가로 염화나트 륨을 사용하지 않았다. 아이오딘화 나트륨은 엑스레이를 흡수하는 성질을 가지고 있어 농도가 높을수록 서로 다른 유체를 더욱 쉽게 구분할 수 있 다. 베레아 사암 시료 #1에서는 15 wt%의 염수 농도조건에서 실험을 진행 하였으며, 베레아 사암 시료 #2에서는 염수 농도를 5 wt%로 설정하고 주 입분율에 따라 5 PV 수준에서 주입을 종료하였다.

3.2.1.3. 계면활성제

실험에서 사용된 계면활성제는 Huntsman社의 SURFONIC POA-25R2로 25℃, 대기압 조건에서 1.02 g/mℓ의 밀도를 가진다. 이는 0.4 wt%의 농도 로 계면활성제를 주입하였을 때 CO₂-물 시스템에서 계면장력과 접촉각에 어떠한 영향을 미치는지 실험으로 확인된 바 있다(Kim and Santamarina, 2014).

3.2.1.4. 첨가제에 따른 염수의 점성도 측정

실험에서 사용된 염수는 아이오딘화 나트륨 및 계면활성제가 첨가된다. 두 첨가제로 인해 유체의 점성도에 영향을 미치게 되며, 이를 측정하기 위 해 유체를 마이크로칩(Micronit, Enhanced oil recovery chip-uniform network)으로 유동시켜 마이크로칩 내부에 걸리는 압력을 이용하여 점성 도를 구하였다. 실험의 오차 범위를 구하기 위해 증류수로 먼저 확인하였 으며, 기존 연구에서 측정된 점성도(NIST, 2021)와 비교하였을 때 대부분 4% 안으로 나타났다. 마이크로칩을 이용한 점성도 측정 결과는 Table 3.1 에 정리하였다.

Sample	Fluid	Viscosity (cP)
	15 wt% brine	0.7599
S1	15 wt% brine + 0.1 wt% surfactant	0.7907
	15 wt% brine + 0.4 wt% surfactant	0.8198
 S 9	5 wt% brine	0.7027
 54	5 wt% brine + 0.1 wt% surfactant	0.7900

Table 3.1. Measurements of fluid viscosity using micro-chip.

3.2.2. 암석시료

3.2.2.1. 베레아 사암

이 실험에서는 균질하고 등방성을 가진 베레아 사암을 사용하였다. 직경 38 mm, 길이 120 mm로 성형하였으며, 2개의 시료를 사용하였다. 또한, 점 토광물로 인한 팽창(swelling) 현상을 최소화하기 위해 500℃의 고온에서 5시간 파이어링을 하였다.

3.2.2.2. 공극률 및 절대투과도

공극률을 측정하는 방법으로는 건·습식을 이용한 공극률 측정과 헬륨을 이용한 공극률 측정, 그리고 수은을 이용한 공극률 측정 등 다양한 방법이 있다. 이 실험에서는 건·습식 방식과 수은을 이용한 방법으로 공극률을 측 정하였다. 먼저 건·습식 방법으로 공극률을 측정한 결과는 Table 3.2와 같 다.
Sample	Diameter	Length	Porosity	k _{abs} (brine)	Pore volume
	mm	mm	%	mD	ml
S1	38.02	119.86	19.97	197	27.18
S2	37.96	120.09	20.35	242	27.66

Table 3.2. Properties of sample #1(S1) and sample #2(S2).

실험에서 사용된 베레아 시료의 절대투과도는 염수를 주입하여 측정하였으며, 시료 #1은 197 mD, 시료 #2는 242 mD로 측정되었다.

3.2.2.3. MICP 결과

모세관 수은 주입 시험(Mercury Injection Capillary Pressure, MICP)은 공극 크기 분포, 모세관압, 공극률 등을 측정하는 데 사용된다. 본 연구에 서는 Micromeritics社의 AutoPore V를 통해 측정하였다(Fig. 3.4).



Fig. 3.4. Mercury injection porosimeter.

실험에서 사용된 2개의 시료와 같은 암석 블록(1 ft³)에서 채취한 베레아 사암을 MICP로 측정한 결과, 시료의 밀도, 질량을 통해 계산된 전체 부피 는 약 1.04 ml이며, 공극을 통해 침투된 수은의 부피는 약 0.19 ml로 공극 률은 18.38%로 계산되었다.

Fig. 3.5는 공국 내 수은을 주입하였을 때 포화되는 수은에 상응하는 압 력 값을 CO₂-염수 시스템에 대한 값으로 보정하여 나타낸 것이다. 보정식 은 다음과 같다(Kim *et al.*, 2018).

$$\frac{P_{C,CO_2}}{P_{c,Hg}} = \frac{\sigma_{CO_2} \cos\theta_{CO_2}}{\sigma_{Hg} \cos\theta_{Hg}}$$
(12)

여기서, P_{c,CO_2} 는 CO₂의 모세관압(psia), $P_{c,Hg}$ 는 수은의 모세관압(psia), σ_{CO_2} 는 CO₂와 염수 간의 계면장력(mNm⁻¹), σ_{Hg} 는 수은과 공기 간의 계면 장력(mNm⁻¹), $\cos\theta_{CO_2}$ 는 CO₂-염수 시스템에서 측정된 접촉각, $\cos\theta_{Hg}$ 는 수 은-공기 시스템에서 측정된 접촉각이다. 본 실험에서는 σ_{CO_2} 의 값은 32.6 mNm⁻¹, σ_{Hg} 의 값은 485 mNm⁻¹로 사용하였으며, $\cos\theta_{CO_2}$ 와 $\cos\theta_{Hg}$ 의 접촉 각은 같다고 가정하였다.



Fig. 3.5. Capillary pressure as a function of water saturation.

CH OT IN

EK IN PC

Fig. 3.6은 실험에서 사용된 베레아 사암의 공극 직경에 따른 입도 분포 로 파란 실선은 공극의 누적 부피, 빨간 실선은 상대적인 공극 부피의 비 율을 나타낸 것이다. 베레아 사암의 공극 직경은 대부분 10-20 µm로, 조밀 한 암석인 세일(약 10 nm)과 탄산암(약 0.4 µm)에 비해 공극이 크다는 것을 알 수 있다.



Fig. 3.6. Pore size distribution of Berea sandstone core.

3.3. 실험방법

실험 순서는 Fig. 3.7과 같이 시료 준비, 코어홀더 장착, 베이스라인 측 정, 상대투과도 측정, 상대투과도 도시로 크게 다섯 개의 과정으로 구분할 수 있다. 시료 준비 과정은 실험에 사용되는 시료의 공극률을 측정하고 그 외에 실험기기 정비와 유체를 준비하는 과정도 포함되어 있다. 코어홀더 장착 과정은 시료를 기기 내 고정하기 위한 작업이며, 베이스라인 측정 과 정은 CO₂ 포화도와 CO₂ 상대투과도를 산정하는 데 필요한 기본 값을 구하 는 과정으로 각 주입분율에 따른 차압과 엑스레이 스캐닝을 통해 상대투과 도와 포화도를 측정하게 된다. 이를 통해 계면활성제에 의한 효과를 확인 하기 위해서는 계면활성제를 사용하지 않은 경우와 계면활성제를 사용한 경우 두 차례의 실험 결과를 비교해야 한다.



Fig. 3.7. Experimental procedure of X-ray flooding test in CO₂-brine system.

3.3.1. 시료준비

건·습식 방법으로 공극률을 측정하는 방법은 시료의 직경과 길이로 암석 의 전체적인 부피를 구한 후 비커에 시료를 넣고 증류수를 부어준다. 시료 내 증류수로 100% 포화시키기 위해 시료가 담긴 비커를 진공 건조기에 넣 어 24시간 동안 진공상태를 유지해준다. 증류수로 포화된 시료를 꺼내 젖 은 수건으로 외부의 물기만 제거한 후 시료의 무게를 측정한다. 무게 측정 을 하고 다시 진공 건조기에 넣어 24시간 동안 60℃에서 건조한다. 건조된 시료를 꺼내 약 3시간 동안 식힌 뒤 건조된 시료의 무게를 측정한다.

공극률을 계산하기 위해 주어진 식은 다음과 같다.

$$\Phi = \frac{(M_{wet} - M_{dry}) \div \rho}{bulk \ volume \ of \ sample} \times 100 \tag{13}$$

여기서, Φ는 공극률, M_{wet} 은 포화된 시료 무게, M_{dry} 는 건조된 시료 무게, ρ 는 물의 밀도(25℃, 대기압), bulk volume of sample은 시료의 전체 부피 이다.

3.3.2. 코어홀더 장착시료를 코어홀더에 장착하는 과정은 다음과 같다.

- a. 시료를 플래튼(platens)의 양 끝에 중심에 맞춰 위치시킨다.
- b. 테플론 튜브에 넣고 가열하여 고정시킨다.
- c. 테플론 튜브 위에 호일로 감싸고 다시 테플론 튜브로 고정시킨다.
- d. 나사 클램프(screw clamps)로 각 플래튼의 오링(O-ring) 위아래에 장착시킨다.

e. 위의 모든 과정을 통해 고정된 시료를 코어홀더에 조립한 후 코어홀 더를 CO₂ 코어유동 통합스캔 시스템에 장착시킨다.

3.3.3. 베이스라인 측정

염수와 초임계 CO₂의 포화도를 산정하기 위해 엑스레이 스캐너를 사용 할 계획이다. 시료 내 포화된 CO₂를 산정하기 위해서는 시료 내 초임계 CO₂로 100% 채워진 엑스레이의 값과 CO₂가 용해된 염수로 100% 채워진 엑스레이의 값이 필요하다. 이때 염수는 스캔 화질을 높이기 위해 아이오 딘화 나트륨을 사용하였다. 최초 실험의 염수 농도는 15 wt%, 엑스레이 출력 값은 110 kV, 1.2 mA로 설정하였으며, 마지막 실험의 염수 농도는 5 wt%, 엑스레이 출력 값은 115 kV, 1.2 mA로 설정하여 2차원으로 스캔하 였다.

포화도는 시료의 암석 부분을 제외한 유체의 값만 필요하기 때문에 스캐 너를 통해 얻은 엑스레이 값을 다음과 같은 식으로 계산할 수 있다(Oh *et al.*, 2013).

$$Sco_2 = \frac{I_{exp} - I_{brinesat}}{I_{CO_2} - I_{brinesat}}$$
(14)

여기서, S_{CO_2} 는 초임계 CO₂의 포화도, I_{exp} 는 실험 중 얻은 엑스레이의 값, I_{CO_2} 는 시료 내 초임계 CO₂로 100% 포화시킨 후 얻은 엑스레이의 값, $I_{brinesat}$ 는 시료 내 CO₂가 용해된 염수로 100% 포화시킨 후 얻은 엑스레이 의 값이다. 2차원 스캔을 통해 얻은 엑스레이의 값은 16비트 회색조 영상 (16bit grey scale intensity)으로 0-65,535 범위를 가지며, 엑스레이의 값은 투과 정도에 따라 높은 값을 나타낸다. 즉, 엑스레이 방출원과 엑스레이 디 텍터 사이의 시료가 높은 밀도를 가질수록 엑스레이의 값은 낮게 측정된 다.

3.3.3.1. 초임계 CO2로 100% 채워진 시료의 베이스라인 측정

초임계 CO₂로 포화시키기 전, 건조 상태의 시료를 스캔한 후 Fig. 3.2에 서 CO₂ 펌프에서부터 코어홀더까지 연결되어있는 모든 라인의 공기를 제 거하여 초임계 CO₂로 채워야 한다. 코어홀더 양 끝 주입부와 출구부의 차 압이 안정될 때까지 시료 내로 초임계 CO₂를 순환시킨 후 엑스레이를 스 캔하여 그 값이 일정하게 될 때까지 반복 진행한다.

3.3.3.2. 염수로 100% 채워진 시료의 베이스라인 측정

코어홀더 양 끝 주입부와 출구부 중 염수 펌프와 연결된 라인에 있는 디 스크의 플러그를 제거하여 전 과정에서 채워진 초임계 CO₂를 완전히 제거 한 뒤 진공펌프를 연결한다. 진공펌프를 약 30분 이상 가동하여 염수가 채 워진 비커에 발생하는 공기방울을 관찰한 뒤 안정화 되면 시료 내 염수로 100% 포화시키기 위해 코어홀더보다 높은 곳에 염수가 채워진 비커를 최 소 30분 동안 두고 엑스레이 스캔을 진행한다. 이때 측정된 값은 CO₂가 용 해된 염수로 100% 채워진 엑스레이 값을 구할 때 CO₂와 염수가 서로 평 형 상태가 되었는지 비교하여 확인하기 위한 값이다.

3.3.3.3. CO₂가 용해된 염수로 100% 채워진 시료의 베이스라인 측정
염수가 채워진 비커와 연결된 라인을 제거한 후 플러그로 막아준다. 이
전 과정을 통해 시료에는 염수로만 포화되었지만 나머지 라인에는 공기가
존재하고 있으므로 주입 펌프를 사용하여 시료를 제외한 나머지 라인에 염
수를 주입하고 후방가압 시스템에 연결된 출구부로 공기를 제거한다. 모든

라인에 염수로 채워지게 되면 CO₂ 펌프를 사용하여 분리기로 CO₂를 주입 하고 후방가압 시스템을 통해 배출되는 염수의 양이 500 ml가 되어야 한 다. 그리고 분리기를 통해 CO₂를 순환시켜 CO₂와 염수가 서로 용해되어 평형 상태 즉, CO₂가 염수에, 염수가 CO₂에 더이상 서로 용해되지 않는 상 태가 될 수 있도록 최소 30분간 유지한다. 시료 내 CO₂ 포화도를 산정하기 위한 베이스라인을 구하기 위해 CO₂가 용해된 염수를 100% 주입하여 코 어홀더 양 끝 주입부와 출구부의 차압이 안정될 때까지 순환시킨 후 엑스 레이를 스캔하여 그 값이 일정하게 될 때까지 반복 진행한다.

3.3.4. 상대투과도 측정

3.3.4.1. 절대투과도

주입 펌프를 통해 단일상의 유체를 시료 내 일정한 유량으로 주입하여 각 유량에서의 차압이 정상상태가 되었을 때 그 값을 기록한다. 각 유량에 따른 차압을 그래프로 도시하였을 때 선형적으로 증가하는지 확인한 후 선 형의 기울기 값으로 다음 식에 대입하여 절대투과도를 구한다.

$$Q = \frac{k_{abs}A}{\mu} \frac{\Delta p}{\Delta l} \tag{15}$$

식(15)를 절대투과도에 관한 식으로 바꾸면 다음 식과 같다.

$$k_{abs} = \frac{Q\mu\Delta l}{A\Delta p} \tag{16}$$

여기서, Q는 유체의 주입유량, k_{abs} 는 절대투과도, A는 시료의 단면적, p는 압력, μ 는 유체의 점성도, 그리고 *l*은 시료의 길이다. 3.3.4.2. CO2-염수 상대투과도

주입 펌프를 통해 CO₂-염수 2상 유체를 시료 내 주입분율에 따라 일정 한 유량으로 동시 주입하게 된다. CO₂ 코어유동 통합스캔 시스템을 통한 배수과정은 시료 내 염수로 100% 포화시킨 후 CO₂의 주입분율을 단계적 으로 높여가고, 습윤상의 흡수과정은 CO₂가 시료 내 포화된 상태에서 CO₂ 의 주입분율을 조금씩 낮춰가며 측정하게 된다. 이때 각 주입분율에서의 차압이 정상상태가 되었을 때의 값을 Darcy의 방정식으로 CO₂-염수 상대 투과도를 계산할 수 있는데, 식은 다음과 같이 정리할 수 있다.

$$Q = \frac{kk_r A}{\mu} \frac{\Delta p}{\Delta l}$$

(17)

식(17)을 CO₂와 염수에 대한 상대투과도 값으로 나타내면 식(18), (19)와 같다.

$$k_{rCO_2} = \frac{Q_{CO_2}}{A} \frac{\mu_{CO_2}}{k} \frac{\Delta l}{\Delta p}$$
(18)

$$k_{rbrine} = \frac{Q_{brine}}{A} \frac{\mu_{brine}}{k} \frac{\Delta l}{\Delta p} \tag{19}$$

여기서, A는 시료의 단면적(cm²), k는 암석의 절대투과도(Darcy), l는 시료 의 길이(cm), p는 압력(atm), μ_{CO_2} 는 CO₂의 점성도(cP), μ_{brine} 은 염수의 점 성도(cP), Q_{CO_2} 는 CO₂의 주입유량(m ℓ /sec), Q_{brine} 은 염수의 주입유량(m ℓ /sec), k_{rCO_2} 는 CO₂의 상대투과도, k_{rbrine} 은 염수의 상대투과도이다.

3.3.4.3. 주입조건

CO₂-염수 상대투과도 실험의 배수과정(인위적으로 지층에 CO₂를 주입하 였을 때 일어나는 현상을 보는 과정)과 흡수과정(CO₂ 주입을 마치고 염수 가 자연스럽게 유입됐을 때 일어나는 현상을 보는 과정)에서 모세관수는 중요하다. 실험 특성상 흡수과정에서 염수를 인위적으로 주입하기 때문에 모세관수에 따라 적합한 주입유량으로 실험할 필요가 있다. Jerauld (1997) 은 베레아 사암에서 모세관수가 10⁻⁶보다 작을 때 비습윤상의 잔류포화도 가 줄어들지 않았다고 언급된 바 있으며, 이와 같이 모세관수를 고려하여 유동 실험한 다양한 사례들도 있다(Suekane *et al.*, 2008; Pentland *et al.*, 2011; Krevor *et al.*, 2012; Akbarabadi and Piri, 2013). 따라서, 본 실험에 서는 흡수과정 시 모세관수가 10⁻⁶보다 작은 주입유량으로 실험을 진행하 였으며, 실험에서 사용된 주입유량은 Table 3.3과 같다.

Sample	Process	Non-wetting	Wetting
	1 st drainage	~1 ml/min	
S1	1 st drainage higher rate	~3 ml/min	
	1 st imbibition		0.3 m <i>l</i> /min
S2	1 st drainage	~2 ml/min	
	1 st drainage higher rate	~15 ml/min	
	1 st imbibition		0.3 m <i>l</i> /min

Table 3.3. Injection rate conditions used in each process.

Fig. 3.9는 각 시료에 대한 모세관수와 점성도비에 따른 유체의 치환 패 턴을 표기한 것으로 검은 실선 박스는 1차 배수과정과 더 높은 주입유량에 대한 CO₂의 치환 패턴을 나타낸 것이다.



Fig. 3.8. Immiscible fluid invasion. Displacement boundary and efficiency (S1 & S2).

Ⅳ. 결과 및 분석

4.1. 계면활성제 적용 전 상대투과도 결과

Figures 4.1과 4.2는 CO₂-염수 시스템에서 2개의 시료에 대한 배수과정 의 상대투과도 측정 결과로 점은 실험을 통해 구한 상대투과도이며, 실선 은 실험값을 Brooks-Corey 보정식으로 나타낸 것이다. 그 결과, 시료 #1의 최대 CO₂ 포화도는 0.324, CO₂ 끝점 상대투과도는 0.104로 측정되었으며 (Fig. 4.1), 시료 #2의 최대 CO₂ 포화도는 0.485, CO₂ 끝점 상대투과도는 0.113로 시료 #2에서 최대 CO₂ 포화도와 CO₂ 끝점 상대투과도가 더 높게 측정되었다(Fig. 4.2).

Table 4.1은 시료 #1과 시료 #2의 1차 배수과정에서 CO₂를 100% 주입하 였을 때 주입유량에 따른 CO₂ 포화도와 CO₂ 상대투과도를 나타낸 것이다. 주입 펌프 기준으로 주입유량을 각각 1 mℓ/min(시료 #1)과 2 mℓ/min(시료 #2)일 때의 포화도와 상대투과도를 Figures 4.1과 4.2에 표시하였으며, 매우 균질한 베레아 사암을 사용한 것으로 고려하였을 때 주입유량에 따라 상대 투과도가 크게 영향을 받고 있음을 알 수 있다.



Fig. 4.2. Relative permeability curves of S2.

계면활성제를 활용하는 최초의 실험으로 수많은 시행착오를 겪었다. 특 히 CO₂를 장시간 주입 시 CO₂ 주입 펌프와 시료 내부의 온도 차이로 인해 염수의 CO₂ 용해도가 변하게 되면서 조영제로 사용된 아이오딘화 나트륨 이 침전되는 현상을 확인하였다. 이에 시료 #1의 경우 1 mℓ/min 주입 이후 2, 3 mℓ/min으로 주입하였지만 측정된 결과가 오염되었을 수 있다고 판단 하여 활용하지 않았다(Table 4.1). 시료 #2의 경우 5 PV 주입 후 주입분율 을 변경하였기 때문에 2 mℓ/min일 때의 포화도와 상대투과도가 일부 저평 가되었을 수 있다.

시료 #2 실험 시 주입유량에 따라 CO₂ 포화도가 크게 상승되면서 CO₂ 상대투과도 또한 큰 변화를 보였다. 2 mℓ/min일 때 CO₂ 포화도는 0.485에 서 15 mℓ/min일 때 0.603까지 상승하였는데 CO₂ 상대투과도는 0.113에서 0.363으로 3배 이상 상승하였다. 여기서 포화도가 높아지면 상대투과도가 증가하는 관계를 확인할 수 있다.

Table 4.1. Higher CO_2 rate corrected for temperature of core inlet with baseline.

		18	CH 9	Baseline		
	Injection rate	Injection rate				
Sample	at pump	inside core	S _{CO2}	k _{rCO2}	N_{w}	N _{CO2}
	(ml/min)	(ml/min)				
S1	1.00	0.81	0.3244	0.1040	2	1.3
S2	2.00	2.52	0.4850	0.1127	2.5	6
	4.00	5.05	0.5347	0.1822		
	7.00	8.84	0.5611	0.2552		
	12.00	13.90	0.5792	0.3148		
	15.00	18.94	0.6031	0.3603		

Figures 4.3과 4.4는 엑스레이를 사용하여 측정된 각 시료에 대한 CO₂ 포화도를 나타낸 것으로 x축은 주입부를 기준으로 측정된 시료의 길이, y 축은 CO₂ 포화도이다. 1 mℓ/min으로 주입된 시료 #1에 비해 2 mℓ/min으 로 주입된 시료 #2일 때의 CO₂ 포화도가 전반적으로 높은 분포를 보이고 있다. 같은 암석 블록에서 코어링한 2개 시료는 매우 유사한 공극률과 투 과도 결과를 보였으며, 실험 이후에 부분별로 샘플링한 시료에 대해 MICP 로 추가 분석을 시도하였으나 큰 차이 없는 것으로 나타났다. 이에 따라 두 시료에서 측정된 포화도의 차이는 주입량에 기인한 것으로 추정된다.



Fig. 4.3. CO₂ saturation of S1 at different fractional flow.



Fig. 4.4. CO₂ saturation of S2 at different fractional flow.

Fig. 4.5는 본 실험에서 측정된 상대투과도와 CO₂-염수 시스템에서 베레 아 사암으로 측정된 기존 실험 사례(Perrin and Benson, 2010; Krevor *et al.*, 2012; Akbarabadi and Piri, 2013; Niu *et al.*, 2014)를 비교하여 나타낸 것이다. 본 연구의 실험 결과는 문헌에서 확보한 상대투과도와 비슷한 경 향으로 나타났으며, 이를 통해 이 실험의 결과가 합당한 결과임을 검증하 였다.



Fig. 4.5. Drainage relative permeability curves on Berea sandstone cores including S1 & S2.

4.2. 계면활성제에 의한 영향

4.2.1. 시료 #1

배수과정에서 계면활성제 적용 전후의 각 유체에 대한 상대투과도를 Fig. 4.6과 같이 도시하였다. 베이스라인(계면활성제를 첨가하지 않았을 때) 에 비해 계면활성제를 첨가하였을 때 최대 CO₂ 포화도는 0.324에서 0.492 로 약 51.8% 증가하였으며, CO₂ 끝점 상대투과도는 0.104에서 0.291로 약 178.5% 개선되었다. 이러한 결과는 첨가된 계면활성제의 영향으로 인해 계 면장력이 감소하여 작은 공극으로 CO₂가 침투하면서 CO₂ 포화도가 증가하 고 결과적으로 상대투과도가 높아진 것으로 추정할 수 있다.

Fig. 4.7은 주입분율에 따른 CO₂ 포화도의 변화를 나타낸 것으로 점은 실험을 통해 구한 각 주입분율에 따른 CO₂ 포화도이며, 실선은 실험값을 Brooks-Corey 보정식으로 나타낸 것이다. 이를 통해 계면활성제 주입 후 CO₂ 포화도에 미친 영향을 확인하였다. x축은 CO₂ 포화도, y축은 CO₂ 주 입분율이며, CO₂ 주입분율이 0.0에서 1.0으로 갈수록 CO₂ 포화도가 높아지 게 된다. 같은 주입분율일 때 계면활성제가 첨가된 경우 CO₂의 포화도가 일관되게 높은 점을 확인할 수 있다. 이것은 Kim and Sanatamarina (2014)의 연구처럼 계면활성제로 인해 계면장력이 낮아지고 습윤성이 CO₂ 주입에 유리한 방향으로 변화하였으며, CO₂ 포화도가 높아지면서 Park *et al.* (2019)의 가정처럼 상대투과도가 개선될 수 있음을 확인한 것이다.



Fig. 4.7. Comparison of fractional flow curves on S1 between baseline and 0.4 wt% case.

Fig. 4.8은 계면활성제 농도가 0.1 wt%와 0.4 wt%일 때의 CO₂ 포화도와 상대투과도의 곡선을 나타낸 것으로 계면활성제 농도에 따라 상대투과도에 어떤 영향을 미치는지 비교하였다. Table 4.2는 계면활성제 농도가 0.1 wt%와 0.4 wt%일 때 끝점에서 측정된 CO₂ 포화도와 CO₂ 상대투과도를 나타낸 것으로 두 조건에 대한 계면활성제의 영향을 비교하였을 때 측정된 최대 CO₂ 포화도는 0.1 wt%와 0.4 wt%일 때 각각 0.493, 0.492로 거의 일 치하였으며, CO₂ 끝점 상대투과도는 각각 0.253, 0.291로 큰 차이 없었다. 이러한 결과는 계면활성제 농도가 0.1 wt%일 때 이미 CMC(Critical Micelle Concentration)에 도달하여 나타난 것으로 추정된다. Fig. 4.9는 이 두 경우에 대한 주입분율에 따른 포화도를 나타낸 것으로 0.1 wt%와 0.4 wt%의 포화도가 역전되는 현상이 관찰되었다. CMC에 이미 도달하였다고 가정하면 점성도비가 작아져서 CO₂가 공극으로 침투하기 어려운 상황이 된 것으로 추정할 수 있다. 이를 뒷받침하기 위해서는 계면활성제 농도에 따른 계면장력 측정실험이 추가적으로 필요하며, 이를 보완할 필요가 있다.

Table	4.2.	CO_2	rate	corrected	for	temperature	of	core	inlet	with	0.1	wt%
and C).4 wt	% su	rfacta	nt concen	tratio	on.	_					

Sample	Surfactant concentration	Injection rate at pump (m <i>l</i> /min)	Injection rate inside core (m\ell/min)	S _{CO2}	k _{rCO2}	N_{w}	N _{CO2}
S1	0.1 wt% 1.00		1.26	0.4934	0.2528	3.3	0.6
	0.4 wt%	1.00	1.22	0.4924	0.2907	4	0.6



Fig. 4.9. Comparison of fractional flow curves on S1 between 0.1 wt% case and 0.4 wt% case.

4.2.2. 시료 #2

Fig. 4.10은 배수과정에서 계면활성제를 첨가하지 않았을 때(베이스라인) 와 0.1 wt%를 첨가했을 때의 CO₂ 포화도와 상대투과도를 측정한 결과이 다. 시료 #1에서 0.1 wt%와 0.4 wt%의 계면활성제 농도에 대한 상대투과 도 결과에 큰 차이가 없었으므로 시료 #2에서는 0.1 wt%의 계면활성제 농 도로 실험을 수행하였다. 그 결과, 최대 CO₂ 포화도는 0.485에서 0.512로 약 5.6% 증가하였으며, CO₂ 끝점 상대투과도는 0.113에서 0.176으로 약 56.2% 개선되었다. 이러한 결과는 계면활성제의 영향으로 인해 최대 CO₂ 포화도가 일부 증가하였으며, 이에 따라 CO₂ 끝점 상대투과도가 개선되었 다는 것을 보여준다. 그러나 시료 #1과 비교했을 때 CO₂의 포화도와 상대 투과도에 계면활성제가 미치는 영향은 감소했다.

추가적으로 주입분율에 따라 계면활성제가 CO₂ 포화도에 어떠한 영향을 미치는지 비교하였다(Fig. 4.11). 그 결과, 동일한 주입분율일 때 계면활성 제가 적용된 경우의 CO₂ 포화도가 높게 형성되고 있었지만 그 차이는 시 료 #1에 비해 줄어들었다. 이러한 이유는 시료 #1보다 높은 주입유량으로 주입하여 주입압력이 상승하였고, 이로 인해 계면활성제의 상관없이 CO₂ 포화도가 시료 #1과 유사하게 증가하여 나타난 결과로 추정된다.



Fig. 4.11. Comparison of fractional flow curves on S2 between baseline and 0.1 wt% case.

Table 4.2는 CO₂ 주입유량을 2 ml/min에서 최대 15 ml/min으로 증가시 켰을 때의 CO₂ 포화도와 CO₂ 상대투과도를 정리한 것이다. CO₂ 주입유량 이 증가하면서 베이스라인(계면활성제 첨가가 없을 때)의 경우 CO₂ 포화도 가 0.485에서 0.603까지 높아졌으며, CO2 상대투과도 또한 0.113에서 0.360 까지 3배 이상 상승하였다. 계면활성제 농도 0.1 wt%의 경우 CO₂ 포화도 가 0.512에서 0.595까지 높아졌고 CO2 상대투과도 또한 0.176에서 0.391까 지 2배 이상 상승하였다. 이를 Fig. 4.12와 같이 나타내었으며, 파란색 실선 은 베이스라인, 빨간색 실선은 0.1 wt% 계면활성제가 주입된 경우의 값으 로 각각의 추가 주입유량에서 측정된 CO2 포화도와 CO2 상대투과도를 표 시하였다. 이때 0.1 wt%에서 측정된 상대투과도 곡선보다 베이스라인의 상대투과도 곡선이 좀 더 오른쪽 이동하였는데, 이는 실험조건에서 포화도 에 미치는 영향이 계면활성제 주입보다 주입유량에 의해 더 크게 나타난 것으로 판단된다. 또한, 수치적으로 비교하였을 때 15 ml/min을 기준으로 CO₂ 포화도는 0.603 (베이스라인), 0.595 (0.1 wt%)로 큰 차이 없었으며, CO2 상대투과도는 0.360에서 0.391로 약 8.5% 개선되었다. 이러한 결과는 높은 주입유량에서 주입압력이 증가하여 CO2 포화도에 영향을 준 것으로 추정된다. CH OL

		В	aseline		Surfactant 0.1 wt%				
	Injection	Injection		k _{rCO2}	Injection		k _{rCO2}	N_{w}	N _{CO2}
Somplo	rate at	rate inside	C		rate inside	S _{CO2}			
Sample	pump	core	SCO2		core				
	$(m\ell/min)$	(ml/min)			(ml/min)				
S2	2.00	2.52	0.4850	0.1127	2.50	0.5123	0.1760	2.6	1.6
	4.00	5.05	0.5347	0.1822	5.00	0.5478	0.2499		
	7.00	8.84	0.5611	0.2552	8.76	0.5550	0.3155		
	12.00	13.90	0.5792	0.3148	13.72	0.5695	0.3500		
	15.00	18.94	0.6031	0.3603	18.75	0.5954	0.3908		

Table 4.3. Higher CO_2 rate corrected for temperature of core inlet with 0.1 wt% surfactant concentration.



Fig. 4.12. Maximum CO_2 saturation and endpoint CO_2 relative permeability at higher CO_2 rate (S2).

4.3. 흡수과정 결과 비교

CO₂ 주입이 완료된 이후에는 모세관압에 의해 암석의 공극 내부로 다시 염수의 자발적인 유입이 발생할 수 있다. 이러한 흡수과정이 지속적으로 발생하면 CO₂ 포화도는 감소하게 되며, 최종적으로 공극 내에 포획되어 잔 류하는 최소 CO₂ 포화도만 남을 수 있다. 이러한 흡수과정에서 최소로 잔 류할 수 있는 CO₂ 포화도를 알아보고자 추가적인 실험을 수행하였다.

Fig. 4.13와 Fig. 4.14는 시료 #1과 시료 #2를 이용하여 흡수과정에서 계 면활성제의 농도에 따른 최소 잔류 CO₂ 포화도와 염수의 끝점 상대투과도 를 나타낸 것이다. 실험 결과, 시료 #1에서 측정된 베이스라인(계면활성제 가 없을 때)의 최소 잔류 CO₂ 포화도는 0.329, 염수의 끝점 상대투과도는 0.062로 나타났으며, 계면활성제 농도 0.1 wt%의 잔류 CO₂ 포화도는 0.3638, 염수의 끝점 상대투과도는 0.049, 농도가 0.4 wt%의 잔류 CO₂ 포 화도는 0.325, 염수의 끝점 상대투과도는 0.062였다. 즉, 계면활성제 첨가에 상관없이 흡수과정 후 공극 내에 포획되어 잔류하는 CO₂ 포화도와 염수의 상대투과도에 큰 차이가 없었다.

이번에는 시료 #2를 이용하여 CO₂를 최대한 주입한 상태에서 초기 CO₂ 포화도를 유사한 상태로 만들고 흡수과정 실험을 수행하였다. 그 결과, 베 이스라인(계면활성제가 없을 때)의 잔류 CO₂ 포화도는 0.399, 염수의 상대 투과도는 0.056이며, 계면활성제 농도가 0.1 wt%일 때의 잔류 CO₂ 포화도 는 0.384, 염수의 상대투과도는 0.052로 나타났다(Fig. 4.14). 이러한 결과는 계면활성제 첨가에 상관없이 공극 내 CO₂가 안정적으로 포획되어 유지되 는 포화도는 일정하다는 것을 의미한다.



Fig. 4.13. Comparison of imbibition on S1 with different surfactant concentration.



Fig. 4.14. Comparison of imbibition on S2 between baseline and 0.1 wt% case.

Fig. 4.15는 배수과정에서의 최대 CO₂ 포화도와 흡수과정에서의 공국 내 포획된 잔류 CO₂ 포화도의 관계를 나타낸 그래프이다. 시료 #1의 결과를 보면 계면활성제 주입 시 최대 CO₂ 포화도가 높아지고 그에 따라 잔류 CO₂ 포화도 또한 향상됨을 확인할 수 있다. 시료 #2에서도 계면활성제 주 입 후 최대 CO₂ 포화도와 잔류 CO₂ 포화도가 개선되었지만 시료 #1의 효 과보다는 작음을 알 수 있다. 또한, 이 실험의 결과를 이전 연구 (Akbarabadi and Piri, 2013)와 비교하였을 때 경향을 따라 거의 일치하였 으며, 구축된 시스템을 통해 계면활성제의 영향을 측정할 수 있음을 확인 하였다.



Fig. 4.15. Variation of residual trapped $scCO_2$ saturation with $scCO_2$ saturation for published Berea and this study during steady-state.

V.결 론

본 연구에서는 40℃, 100기압 조건에서 특정 계면활성제가 CO₂-염수 상 대투과도에 미치는 영향을 확인하기 위하여 실험시스템을 구축하고 베레아 사암을 이용한 실험을 수행하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) CO₂-염수 동시 유동 시 유체의 포화도를 측정할 수 있는 엑스레이 코어유동 시스템을 활용하여 계면활성제가 CO₂-염수 상대투과도에 미치는 영향을 확인하기 위한 실험방법을 계획하고 2개의 베레아 사 암에 대한 상대투과도를 정상상태법으로 측정할 수 있음을 확인하였 다.
- (2) 실험에서 활용한 베레아 사암을 기준으로, 계면활성제가 없는 경우와 계면활성제의 농도가 0.1 wt%와 0.4 wt%일 때의 2개 시료에 대한 CO₂ 포화도를 비교한 결과, 총 주입유량이 1 mℓ/min일 때 원래 0.324에서 계면활성제 첨가 후 0.493까지 높아졌으며, 총 주입유량이 2 mℓ/min일 때는 0.485에서 0.512까지 증가하여 최소 5.6%에서 최대 52.1%까지 개선되는 것을 확인하였다. 0.1 wt%와 0.4 wt%의 서로 다른 계면활성제 농도일 때 차이는 크지 않았는데, 이는 0.1 wt%에 서 이미 계면활성제가 CMC에 도달했기 때문으로 판단된다.
- (3) 계면활성제가 없는 경우와 계면활성제 농도 0.1 wt%와 0.4 wt%일 때의 상대투과도를 비교한 결과, 염수의 상대투과도는 거의 차이가 없었으나 CO₂의 상대투과도는 크게 상승하였다. 2개 시료에 대한 실 험결과, 총 주입유량이 1 mℓ/min일 때 원래 0.104에서 계면활성제 첨가 후 0.291까지 높아졌으며, 총 주입유량이 2 mℓ/min일 때는 0.113에서 0.176까지 증가하여 최소 56.2%에서 최대 179.5%까지 개

선되는 것을 확인하였다.

(4) 흡수과정 동안 계면활성제가 첨가되지 않은 베이스라인과 계면활성 제가 첨가된 조건에서 2개 시료를 통해 실험하여 비교한 결과, 베레 아 사암 시료 #1의 잔류 CO₂ 포화도는 원래 0.329에서 계면활성제 첨가 후 0.364, 0.325로 측정되었으며, 염수의 상대투과도는 0.062에서 0.049, 0.062로 나타났다. 베레아 사암 시료 #2의 잔류 CO₂ 포화도는 원래 0.399에서 계면활성제 첨가 후 0.384로 측정되었으며, 염수의 상 대투과도는 0.056에서 0.052로 나타났다. 이에 따라, 흡수과정이 발생 된 후에는 염수의 상대투과도와 잔류 CO₂ 포화도에 큰 차이가 없는 것을 확인하였다.

본 연구에서 수행한 실험은 계면활성제가 CO₂-염수 상대투과도에 미치 는 영향을 확인한 최초의 실험이다. 그러나 본 실험에서 활용된 시료는 가 장 기본인 베레아 사암에서 진행된 것으로 베레아 사암을 비롯한 현장 시 료에 대한 실험이 필요하다. 이러한 실험결과를 통해 시뮬레이션에 적용하 여 실제 지층에 CO₂를 주입하기 전 미리 예측할 수 있다. 기존 시뮬레이션 에서는 가정한 입력값을 활용하여 사용하였지만 이 실험을 통해 얻은 결과 를 이용하여 계면활성제가 어떠한 영향을 미치는지에 대한 추가적인 시뮬 레이션 연구를 수행할 예정이다.

참고문헌

- 1. Alvarado, V. and Manrique, E. (2010). Enhanced oil recovery: an update review. *Energies, 3(9),* 1529 1575.
- Akbarabadi, M. and Piri, M. (2013). Relative permeability hysteresis and capillary trapping characteristics of supercritical CO₂/brine systems: An experimental study at reservoir conditions. *Advances in Water Resources, 52,* 190 - 206.
- Bachu, S. (2003). Sequestration of CO₂ in geological media inresponse to climate change: Capacity of deep saline aquifers to sequester CO₂ in solution. *Energy Conversion and Management, 44(20),* 3151 - 3175.
- Bennion, B. and Bachu, S. (2005). Relative permeability characteristics for supercritical CO₂ displacing water in a variety of potential sequestration zones. SPE Annual Technical Conference and Exhibition, SPE 95547–MS.
- Bennion, D. B. and Bachu, S. (2006). The impact of interfacial tension and pore-size distribution/capillary pressure character on CO₂ relative permeability at reservoir conditions in CO₂-brine systems. SPE/DOE Symposium on Improved Oil Recovery, SPE 99325-MS.
- 6. Bennion, D. B. and Bachu, S. (2006). Dependence on temperature, pressure, and salinity of the IFT and relative permeability displacement characteristics of CO₂ injected in deep saline aquifer. SPE Annual Technical Conference and Exhibition, SPE 102138–MS.
- Bennion, D. B. and Bachu, S. (2007). Permeability and relative permeability measurements at reservoir conditions for CO₂-water systems in ultralow-permeability confining caprocks. EUROPEC/EAGE Conference and Exhibition, SPE 106995-MS.
- 8. Bachu, S. and Bennion, B. (2008). Effects of in-situ conditions on relative permeability characteristics of CO₂-brine systems.

Environmental Geology, 54(8), 1707 - 1722.

- Bennion, B. and Bachu. S. (2008). Drainage and imbibition relative permeability relationships for supercritical CO₂/brine and H₂S/brine systems in intergranular sandstone, carbonate, shale, and anhydrite rocks. SPE Reservoir Evaluation & Engineering, 11(03), 487 - 496.
- Bryant, S. and Britton, L. (2008). Mechanistic understanding of microbial plugging for improved sweep efficiency. SPE/DOE Symposium on Improved Oil Recovery, SPE 100048–MS.
- Bennion, D. B. and Bachu. S. (2010). Drainage and imbibition CO₂/brine relative permeability curves at reservoir conditions for carbonate formations. SPE Annual Technical Conference and Exhibition, SPE 134028–MS.
- Benson, S., Pini, R., Reynolds, C., and Krevor, S. C. M. (2013). *Relative permeability analysis to describe multi-phase flow in CO₂ storage reservoirs*, Global CCS Institute, Report No. 2 Relative Permeability.
- Burnside, N. M. and Naylor, M. (2014). Review and implications of relative permeability of CO₂/brine systems and residual trapping of CO₂. *International Journal of Greenhouse Gas Control, 23*, 1–11.
- Chalbaud, C., Robin, M., Lombard, J. M., Martin, F., Egermann, P., and Bertin, H. (2009). Interfacial tension measurements and wettability evaluation for geological CO₂ storage. *Advances in Water Resources*, 32(1), 98–109.
- 15. Chu, S., 2009. Carbon capture and sequestration. *Science*, *325(5948)*, 1599–1599.
- Chen, X., Kianinejad, A., and DiCarlo, D. A. (2014). An experimental study of CO₂-brine relative permeability in sandstone. SPE improved oil recovery symposium, SPE 169137–MS.
- Dake. L.P. (1983). Fundamentals of reservoir engineering. Amsterdam, Elsevier.
- 18. Da Rocha, S. R., Harrison, K. L., and Johnston, K. P. (1999). Effect

of surfactants on the interfacial tension and emulsion formation between water and carbon dioxide. *Langmuir*, 15(2), 419-428.

- Dickson, J. L., Smith, P. G., Dhanuka, V. V., Srinivasan, V., Stone, M. T., and Johnston, K. P. (2005). Interfacial properties of fluorocarbon and hydrocarbon phosphate surfactants at the water – CO₂ interface. *Industrial & Engineering Chemistry Research, 44(5),* 1370–1380.
- 20. Enick, R. M. (1998). A literature review of attempts to increase the viscosity of dense carbon dioxide. Morgantown, US Department of Energy.
- Enick, R. M. and Olson, D. K. (2012). Mobility and conformance control for carbon dioxide enhanced oil recovery (CO₂-EOR) via thickeners, foams and gels - A literature review of 40 years of research and pilot tests. SPE Improved Oil Recovery Symposium, SPE 154122-MS.
- 22. Farajzadeh, R., Andrianov, A., Bruining, H., and Zitha, P. L. (2009). Comparative study of CO₂ and N₂ foams in porous media at low and high pressure - temperatures. *Industrial & Engineering Chemistry Research, 48(9),* 4542 - 4552.
- Hajiabadi, S. H., Bedrikovetsky, P., Borazjani, S., and Manhani, H. (2021). Well injectivity during CO₂ geosequestration: A review of hydrophysical, chemical, and geomechanical effects. *Energy & Fuels*, *35*, 9240 9267.
- 24. IPCC, 2005. *Special report on carbon dioxide capture and storage.* Cambridge: Cambridge University Press.
- 25. IPCC, 2013. Climate change 2013 the physical science basis. Edited by Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge: University Press.
- 26. Iglauer, S., Pentland, C. H., and Busch, A. (2015). CO₂ wettability of seal and reservoir rocks and the implications for carbon geo sequestration. *Water Resources Research*, 51(1), 729–774.

- 27. IEA (2021). The world has vast capacity to store CO₂: Net zero means we'll need it. IEA, Paris.
- 28. Jeong, G. S., Lee, J., Ki, S., Huh, D. G., and Park, C. H. (2017). Effects of viscosity ratio, interfacial tension and flow rate on hysteric relative permeability of CO₂/brine systems. *Energy*, 133, 62–69.
- 29. Kovscek, A. R. and Bertin, H. J. (2003). Foam mobility in heterogeneous porous media. *Transport in Porous Media*, 52(1), 17 35.
- Krevor, S. C. M., Pini, R., Li, B., and Benson, S. M. (2011). Capillary heterogeneity trapping of CO₂ in a sandstone rock at reservoir conditions. *Geophysical Research Letters, 38(15)*,
- Krevor, S. C. M., Pini, R., Zuo, L., and Benson, S. M. (2012). Relative permeability and trapping of CO₂ and water in sandstone rocks at reservoir conditions. *Water Resources Research, 48,* W02532.
- 32. Kim, S. and Santamarina, J. C. (2014). Engineered CO₂ injection: The use of surfactants for enhanced sweep efficiency. *International Journal of Greenhouse Gas Control, 20,* 324–332.
- Kim, K. Y., Oh, J., Han, W. S., Park, K. G., Shinn, Y. J., and Park, E. (2018). Two-phase flow visualization under reservoir conditions for highly heterogeneous conglomerate rock: A core-scale study for geologic carbon storage. *Scientific Reports, 8(1),* 1 10.
- Lenormand, R., Touboul, E., and Zarcone, C. (1988). Numerical models and experiments on immiscible displacements in porous media. *Journal of Fluid Mechanics*, 189, 165 - 187.
- 35. Lenormand, R. (1990). Liquids in porous media. *Journal of Physics: Condensed Matter, 2(S),* SA79.
- Liu, K. and Kiran, E. (2007). Viscosity, density and excess volume of acetone+ carbon dioxide mixtures at high pressures. *Industrial* & Engineering Chemistry Research, 46(16), 5453–5462.

- Lu, J., Kordi, M., Hovorka, S. D., Meckel, T. A., and Christopher, C. A. (2013). Reservoir characterization and complications for trapping mechanisms at Cranfield CO₂ injection site. *International Journal of Greenhouse Gas Control, 18,* 361–374.
- 38. Müller, N. (2011). Supercritical CO₂-brine relative permeability experiments in reservoir rocks-literature review and recommendations. *Transport in Porous Media, 87(2),* 367–383.
- 39. Niu, B., Al-Menhali, A., and Krevor, S. (2014). A study of residual carbon dioxide trapping in sandstone. *Energy Procedia, 63,* 5522 5529.
- 40. NIST Chemistry WebBook (2021). *NIST standard reference database number 69*, NIST, DOI:https://doi.org/10.18434/T4D303.
- Oh, J., Kim, K. Y., Han, W. S., Kim, T., Kim, J. C., and Park, E. (2013). Experimental and numerical study on supercritical CO₂/brine transport in a fractured rock: Implications of mass transfer, capillary pressure and storage capacity. *Advances in Water Resources*, 62, 442 453.
- 42. Pečar, D. and Doleček, V. (2005). Volumetric properties of ethanol water mixtures under high temperatures and pressures. *Fluid Phase Equilibria, 230(1), 36–44.*
- 43. Plug, W. J. and Bruining, J. (2007). Capillary pressure for the sand CO₂ water system under various pressure conditions. Application to CO₂ sequestration. *Advances in Water Resources, 30(11),* 2339–2353.
- 44. Perrin, J. C. and Benson, S. (2010). An experimental study on the influence of sub-core scale heterogeneities on CO₂ distribution in reservoir rocks. *Transport in Porous Media*, 82(1), 93 - 109.
- 45. Pentland, C. H., El Maghraby, R., Iglauer, S., and Blunt, M. J. (2011). Measurements of the capillary trapping of super critical carbon dioxide in Berea sandstone. *Geophysical Research Letters, 3*, L06401.

- 46. Pini, R., Krevor, S. C. M., and Benson, S. M. (2012). Capillary pressure and heterogeneity for the CO₂/water system in sandstone rocks at reservoir conditions. *Advances in Water Resources, 38,* 48 - 59.
- 47. Pini, R. and Benson, S. M. (2013). Simultaneous determination of capillary pressure and relative permeability curves from experiments core-flooding with various fluid pairs. Water Resources Research, 49(6), 3516 - 3530.
- Park, T., Joo, H. W., Kim, G. Y., Kim, S., Yoon, S., and Kwon, T. H. (2017). Biosurfactant as an enhancer of geologic carbon storage: Microbial modification of interfacial tension and contact angle in carbon dioxide/water/quartz systems. *Frontiers in microbiology, 8*, 1285.
- 49. Park, Y. C., Kim, S., Lee, J. H., and Shinn, Y. J. (2019). Effect of reducing irreducible water saturation in a near-well region on CO₂ injectivity and storage capacity. International Journal of Greenhouse Gas Control, 86, 134-145.
- 50. Park, T., Yoon, S., Jung, J., and Kwon, T. H. (2020). Effect of fluid

 rock interactions on in situ bacterial alteration of interfacial
 properties and wettability of CO₂ brine mineral systems for
 geologic carbon storage. *Environmental Science & Technology, 54(23),* 15355–15365.
- Ryoo, W., Webber, S. E., and Johnston, K. P. (2003). Water-in-carbon dioxide microemulsions with methylated branched hydrocarbon surfactants. Industrial & Engineering Chemistry Research, 42(25), 6348-6358.
- 52. Rebata Landa, V. and Santamarina, J. C. (2006). Mechanical limits to microbial activity in deep sediments. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 7(11). Q11006.
- 53. Rebata-Landa, V. and Santamarina, J. C. (2012). Mechanical effects of biogenic nitrogen gas bubbles in soils. *Journal of Geotechnical*
and Geoenvironmental Engineering, 138(2), 128-137.

- 54. Reynolds, C. A. and Krevor, S. (2015). Characterizing flow behavior for gas injection: Relative permeability of CO₂-brine and N₂-water in heterogeneous rocks. *Water Resources Research*, 51(12), 9464 -9489.
- 55. Raza, A., Rezaee, R., Gholami, R., Bing, C. H., Nagarajan, R., and Hamid, M. A. (2016). A screening criterion for selection of suitable CO₂ storage sites. *Journal of Natural Gas Science and Engineering, 28,* 317 - 327.
- 56. Stone, M. T., Smith, P. G., da Rocha, S. R., Rossky, P. J., and Johnston, K. P. (2004). Low interfacial free volume of stubby surfactants stabilizes water-in-carbon dioxide microemulsions. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(6), 1962–1966.
- 57. Suekane, T., Nobuso, T., Hirai, S., and Kiyota, M. (2008). Geological storage of carbon dioxide by residual gas and solubility trapping. *International Journal of Greenhouse Gas Control, 2(1),* 58–64.
- Szulczewski, M. L., MacMinn, C. W., Herzog, H. J., and Juanes, R. (2012). Lifetime of carbon capture and storage as a climate-change mitigation technology. Proceedings of the National Academy of Sciences, 109(14), 5185–5189.
- Tanaka, Y., Matsuda, Y., Fujiwara, H., Kubota, H., and Makita, T. (1987). Viscosity of (water+alcohol) mixtures under high pressure. *International Journal of Thermophysics, 8(2),* 147–163.
- Tawiah, P., Duer, J., Bryant, S., Larter, S., O'Brien, S., and Dong, M. (2020). CO₂ injectivity behaviour – field observations from the quest CCS operations. *International Journal Greenhouse Gas Control 92*, 102843.
- Zhang, C., Oostrom, M., Wietsma, T. W., Grate, J. W., and Warner, M. G. (2011). Influence of viscous and capillary forces on immiscible fluiddisplacement: Pore-scale experimental study in a

water-wet micromodel demonstrating viscous and capillary fingering. *Energy & Fuels, 25(8),* 3493 - 3505.

62. Zheng, X., Mahabadi, N., Yun, T. S., and Jang, J. (2017). Effect of capillary and viscous force on CO₂ saturationand invasion pattern in the microfluidic chip. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth, 122(3),* 1634 - 1647.



계면활성제에 의한 CO2-염수 상대투과도 변화에 대한 실험적 연구

석 기 범

부경대학교 대학원에너지자원공학과

요 약

온실가스 감축에 대한 논의가 증가하면서 이산화탄소지중저장(CCS)기술에 대한 관심이 증가되고 있다. CCS 기술의 경제성 확보를 위해서는 주입효율 향상이 매우 중요하다. 주입효율에 영향을 미치는 인자는 유체의 특성과 저류층의 특성이 있으며, 본 연구에서 는 이 가운데 저류층의 특성 중 하나인 상대투과도 향상을 통한 주입효율(주입성) 개선 관련 연구를 수행하였다. 이전의 연구에서 계면활성제를 첨가하였을 때 CO2-물 사이의 계면장력과 암석 표면 위에서의 접촉각에 대한 실험결과와 이에 의해 주입성이 개선될 수 있다는 시뮬레이션 연구가 발표된 바 있으나 공극 내의 최소수포화도와 상대투과도 개선을 실험적으로 확인한 바가 없다. 따라서, 본 연구에서는 계면활성제에 의해 최대 CO₂ 포화도와 끝점 상대투과도가 정량적으로 얼마나 변화할 수 있는지 실험적으로 측 정하였다. 실험방법은 CO₂ 코어유동 통합스캔 시스템을 이용하여 100기압, 40℃ 조건에 서 CO2와 염수(계면활성제가 첨가된 경우, 첨가되지 않은 경우로 나누어 실험)를 각각 의 주입유량을 달리하면서 정상상태법으로 진행하였고, 배수과정과 흡수과정에서의 각 유량에 대한 CO2 포화도와 상대투과도는 2차원적 이미지의 엑스레이 값과 시료 양 끝 의 차압을 이용하여 산정되었다. 그 결과, 계면활성제를 첨가함으로써 끝점에서의 최대 CO, 포화도는 기존에 비해 최대 50%까지, CO, 상대투과도는 최대 180%까지 개선될 수 있음을 확인하였다. 이에 따라, 주입성이 개선될 수 있다는 이전의 시뮬레이션 연구가 실험을 통해 실제적으로 입증되었다. 이 연구는 계면활성제에 의한 CO₂ 상대투과도의 변화 값을 정량적으로 제시하는 것에 의미가 있으며, 향후 시뮬레이션 연구를 통해 현 장규모에서의 주입성 변화를 예측하는 데 활용될 수 있을 것이다.

주요어 : 이산화탄소지중저장(CCS), CO2 상대투과도, 주입효율(주입성), 계면활성제