

공극 규모에서의 초임계상 이산화탄소 거동 가시화를 위한 마이크로모델의 개발과 적용

박보경¹ · 이민희² · 왕수균^{1*}

¹부경대학교 에너지자원공학과

²부경대학교 지구환경과학과

Development and Application of Micromodel for Visualization of Supercritical CO₂ Migration in Pore-scale

Bogyeong Park¹ · Minhee Lee² · Sookyun Wang^{1*}

¹Department of Energy Resources Engineering, Pukyong National University

²Department of Earth Environmental Sciences, Pukyong National University

ABSTRACT

Despite significant effects on macroscopic migration and distribution of CO₂ injected during geological sequestration, only limited information is available on wettability in microscopic scCO₂-brine-mineral systems due to difficulties in pore-scale observation. In this study, a micromodel had been developed to improve our understanding of how scCO₂ flooding and residual characteristics of porewater are affected by the wettability in scCO₂-water-glass bead systems. The micromodel (a transparent pore structure made of glass beads and glass plates) in a pressurized chamber provided the opportunity to visualize scCO₂ spreading and porewater displacement. CO₂ flooding followed by fingering migration and dewatering followed by formation of residual water were observed through an imaging system. Measurement of contact angles of residual porewater in micromodels were conducted to estimate wettability in a scCO₂-water-glass bead system. The measurement revealed that the brine-3M NaCl solution is a wetting fluid and the surface of glass beads is water-wet. It is also found that the contact angle at equilibrium decreases as the pressure decreases, whereas it increases as the salinity increases. Such changes in wettability may significantly affect the patterns of scCO₂ migration and porewater residence during the process of CO₂ injection into a saline aquifer at high pressures.

Key words : Micromodel, Supercritical CO₂, Visualization, Residual phase, Contact angle

1. 서 론

지구온난화를 해결하기 위하여 제시된 다양한 기술적인 대안 중에서, 대규모로 포집된 이산화탄소를 지하 수 km 깊이의 심부 지질구조 내에 주입함으로써 장기간 안정적으로 격리하려는 이산화탄소 지중저장(geological CO₂ sequestration)은 가장 현실적이며 환경친화적인 기술로서 다양한 분야에서 연구가 진행되고 있다(Bateman et al., 2005; IPCC, 2005; Bachu, 2008). 이산화탄소 지중저장에 적합한 지질 구조는 공극률과 투과율이 높은 다공질의

저류암과 상부 지층으로의 이산화탄소 유출을 차폐할 수 있도록 낮은 투과율을 가지는 덮개암으로 구성되어야 한다. 이러한 조건을 만족시키는 지질 구조로는 생산중이거나 고갈된 석유·가스전, 대염수층, 석탄층 등이 있는데, 대규모의 석유·가스전과 같이 지역적으로 편중되어 존재하는 지질 구조에 비하여 전세계적으로 고르게 분포되어 상대적으로 흔하게 발견되는 심부 대염수층은 우리나라에서도 이산화탄소 지중저장의 실현을 위한 주요 연구 대상으로 다루어지고 있다(Kihm and Kim, 2013).

이산화탄소 지중저장이 성공적으로 수행되기 위해서는

*Corresponding author : sookyun@pknu.ac.kr

Received : 2015. 6. 17 Reviewed : 2015. 7. 1 Accepted : 2015. 7. 2

Discussion until : 2015. 10. 31

이산화탄소가 저류층 내로 효과적으로 주입되어 확산된 후 안정적으로 저장되어야 하는데, 이산화탄소의 지중 거동과 분포, 단·장기적인 포획 기작은 저류층 내 암석-공극수-이산화탄소계에서의 상호 작용에 의해 지배된다(Arendt et al., 2004; Arts et al., 2004; Juanes et al., 2006). 이러한 상호 작용에는 계면장력, 습윤성, 모세관 현상, 계면 물질 전달 등이 있는데, 이 중 습윤성(wettability)은 모세관압, 상대투과도, 상분배 등 공극 내 유체 거동과 분포에 절대적인 영향을 미칠 수 있는 인자이다(Yang et al., 2008; Krevor et al., 2011). 특히, 저장 대상 지층의 공극 구조가 공극 표면에 대하여 친화도 높은 유체(wetting fluid)인 염수로 포화된 상태에서 상대적으로 비친화적 유체(non-wetting fluid)인 초임계상 이산화탄소(supercritical CO₂; scCO₂)가 공극 내로 침투하는데 필요한 모세관 통과 압력(capillary breakthrough pressure)은 이산화탄소 주입 과정에서 저류층에 대한 최대 주입 압력(maximum injection pressure)의 산정에 필요할 뿐만 아니라 상부 덮개암의 차폐능을 정량적으로 평가하는데 필수적인 정보로 활용된다(Dullien, 1992). 이러한 압력들은 공극 구조의 형태적 특성뿐만 아니라 접촉각으로 나타나는 CO₂-공극수-암석계의 습윤도에 의해 결정되며, 접촉각과 모세관압의 관계는 Young-Laplace 식으로 표현될 수 있다.

$$P_c = \frac{2\gamma \cos\theta}{r} \quad (1)$$

여기서, P_c 는 모세관압 또는 섞이지 않는 두 유체본 연구에서는 물과 scCO₂사이의 압력차 [FL⁻²]이며, γ 는 물과 이산화탄소 사이의 계면장력[FL⁻¹]이다. θ 는 고체 표면에서 물의 접촉각[°]이며, r 은 공극의 반지름[L]이다. 따라서 이산화탄소 지중저장의 수행 과정에서 염수로 포화된 저장 지층 내로 주입된 scCO₂의 거동과 공극수의 잔류양상을 예측하기 위해서는 공극 표면의 습윤성에 대한 정보가 반드시 필요하다. 그러나 이러한 정보가 접촉각과 같이 액체상-액체상 또는 액체상-고체상의 계면 특성으로 발현됨에도 불구하고, 저류암이나 덮개암의 공극 규모에서 CO₂-염수-암석계의 계면에서 일어나는 현상을 시각적으로 관찰하고 정량적으로 분석하는데 많은 어려움이 따른다. 따라서 특수한 장비나 실험 기술들을 활용하여 지하 심부 조건에서 온도, 압력, 염도 등 환경 인자가 암석과 CO₂, 공극수 사이의 계면 특성의 변화에 미치는 영향을 규명하기 위한 다양한 연구가 진행되고 있다(Massoudi and King, 1975; Bachu and Bennion, 2008; Jung and Wan,

2012; Chalbaud et al., 2009; Li et al., 2012), 특히, 계면장력 측정에 더하여 실제 공극 구조 내에서 일어나는 scCO₂의 거동과 습윤성 변화를 시각적으로 관찰하기 위한 연구에서는 투명한 재질로 제작된 '마이크로모델'이 활용되었다. 마이크로모델은 연구의 목적에 따라 다양하게 제작되는데, 주로 실리콘 웨이퍼(Kim et al., 2012; Wang et al., 2013)나 유리판(Er et al., 2010; Riazi et al., 2011) 표면에 화학 용액, 가스, 빔 등을 이용해 주어진 패턴을 식각하고 유리 재질의 상판을 붙여서 만들어진 인공 공극 구조를 활용하여 실험을 수행하였다. 이러한 마이크로모델 실험을 통하여 주입속도와 주입 유체의 점도에 따른 이산화탄소의 분배(Zhang et al., 2011), 공극수의 염도 변화에 따른 scCO₂-공극수-마이크로모델 표면 사이의 접촉각 변화(Kim et al., 2012), scCO₂-공극수 간 대체 거동의 형태분석(Wang et al., 2013) 등에 관한 연구가 수행되었다.

본 연구는 잔류상 공극수의 접촉각 측정을 통하여 고온·고압 환경(43°C와 ~1,300 psi)하에서 scCO₂-공극수-유리구슬계의 습윤성 특성을 규명하기 위한 목적으로 수행되었다. 이를 위하여, 유리판과 유리구슬로 제작된 마이크로모델을 이용하여 공극 규모에서 발생하는 scCO₂ 거동과 대체, 공극수의 잔류 양상에 대한 가시화 실험을 실시하였다. 또한, 관측 결과를 통하여 마이크로모델 내부의 염도, 압력 등 주입 조건의 변화가 잔류상 공극수의 접촉각에 미치는 영향을 정량적으로 분석하고자 하였다.

2. 실험 장치

2.1. 마이크로모델

본 연구에서 사용된 마이크로모델은 공극 구조 내부를 거동하는 scCO₂와 공극수를 관찰할 수 있도록 투명한 유리판과 유리구슬로 제작되었다. 또한, 심부 지질구조의 환경을 재현하기 위하여 모델의 내·외부에 설정되는 고온·고압 조건에서 파괴되지 않고 실험을 수행할 수 있도록 설계되었는데, 상세한 제작과정은 다음과 같다.

- 강화 유리판(10 cm × 3 cm × 0.5 cm) 위에 1 mm 두께의 아크릴 테 2개를 좌우로 고정하여 긴 육각형 형태의 공간을 생성한다(Fig. 1a). 접착제로는 실험 물질과 반응하지 않는 다목적 에폭시(General Purpose Epoxy, Permatex)를 사용하였다.
- 유출부에는 삼각형 모양의 유리필터를 설치하여 유리구슬의 파편 등 이물질로 인하여 실험이 진행되는 도중에 유출관이 막히는 현상을 예방하였다.

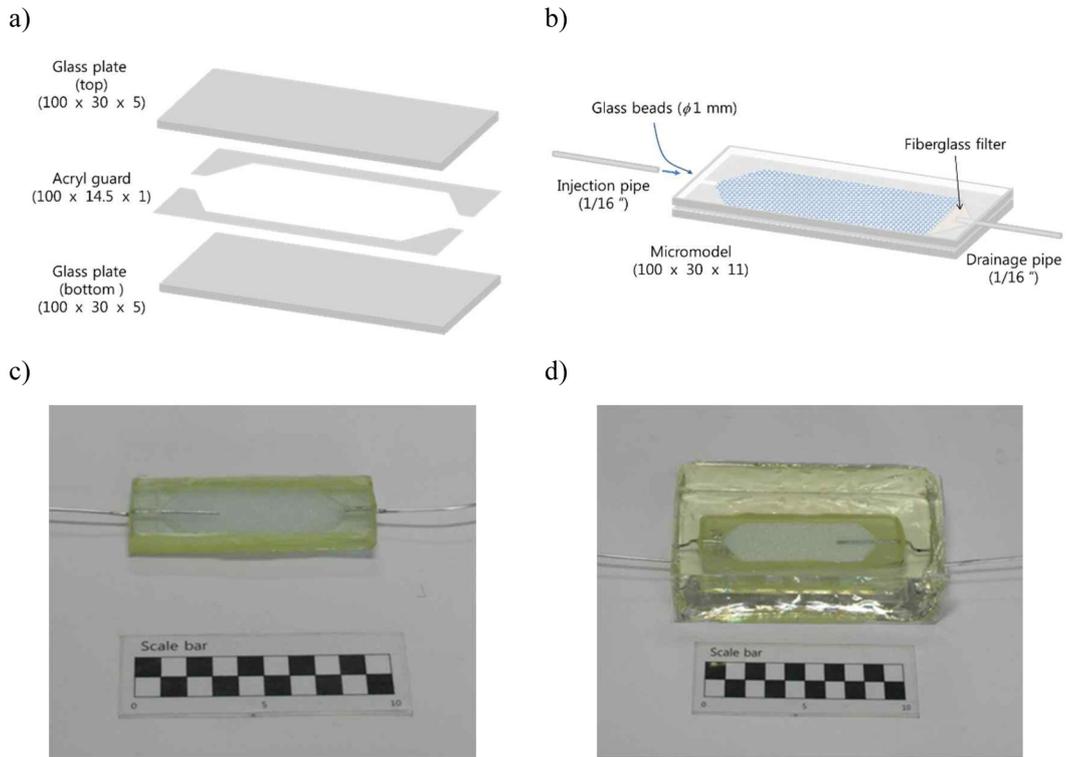


Fig. 1. Making procedure of micromodel; (a) two glass plates and two acryl guards, (b) assembly of a micromodel with glass filter, glass beads, and pipes, (c) a picture of micromodel prior to epoxy reinforcement, (d) a picture of a completed micromodel.

- 유리판과 아크릴 테로 형성된 공간 안으로 지름 1 mm의 유리구슬을 삽입한다. 이 때, 볼텍스믹서(VM-10, WiseMix)로 100 Hz의 진동을 가하여 유리구슬이 촘촘하고 균일하게 자리잡도록 조절하였다(Fig. 1b).
- 공간 내에 빈틈없이 유리구슬을 채운 후 마이크로모델 양단에 지름 1/16"의 유입관과 유출관을 삽입하고 에폭시 접착제로 단단하게 고정한다. 그리고 마이크로모델의 측면을 에폭시 접착제로 재차 접합하여 모델의 내·외부를 완벽하게 차단한다(Fig. 1c).
- 본 연구의 실험과정에서 마이크로모델의 내·외부에는 100 기압 내외의 높은 압력이 적용된다. 이러한 고압조건을 견딜 수 있도록 에폭시(EpoFix Kit, Struers)로 외부를 보강하였다. 에폭시는 수지와 경화제를 부피비 10 : 1로 유리비커에 담고, 유리막대와 자력교반기를 이용하여 혼합한 뒤 5분을 정치하여 공기방울을 제거한 후 마이크로모델을 고정한 아크릴 틀(14 cm × 4.6 cm × 10 cm)에 부어 응고시켰다. 12시간 동안 에폭시를 응고시킨 후 아크릴 박스로부터 에폭시로 보강된 마이크로모델을 분리하여 제작을 완성한다(Fig. 1d). 제작된 마이크로모델 내부 공극 구조는 길이 8 cm, 폭

2.8 cm, 높이 0.1 cm의 긴 육각형 형상으로서 평균 $1,450 \pm 20$ 개의 유리구슬이 구성하는 공극의 부피는 $0.69 \pm 0.02 \text{ cm}^3$ 였으며 공극률은 $35 \pm 1\%$ 로 측정되었다. 마이크로모델은 전체가 투명한 재질로 구성되어 있으며 내부의 유리구슬은 단층으로 배열되어 있으므로, 공극 구조 내를 유동하는 scCO_2 와 공극수의 거동 또는 잔류 양상이 외부로부터 관찰될 수 있도록 제작되었다.

2.2. 실험 장치의 구성

개발된 마이크로모델을 활용하여 공극수로 포화된 다공성 매체 내부를 거동하는 scCO_2 를 관찰하기 위하여 설계된 실험 장치는 유체 주입 시스템, 구속압 시스템, 영상 관측 시스템으로 구성된다(Fig. 2).

2.2.1. 유체 주입 시스템

마이크로모델 내부로 scCO_2 를 주입하는 유체 주입 시스템은 이산화탄소 탱크, 최대 10,000 psi 까지 가압이 가능한 고압펌프 1(SFT-10, Supercritical Fluid Technologies, Inc.), 200 cm^3 용량의 고압셀, 밸브, 압력측정기(NS-300, Green Sensor), 마이크로모델을 1/8" 스테인리스강 튜브

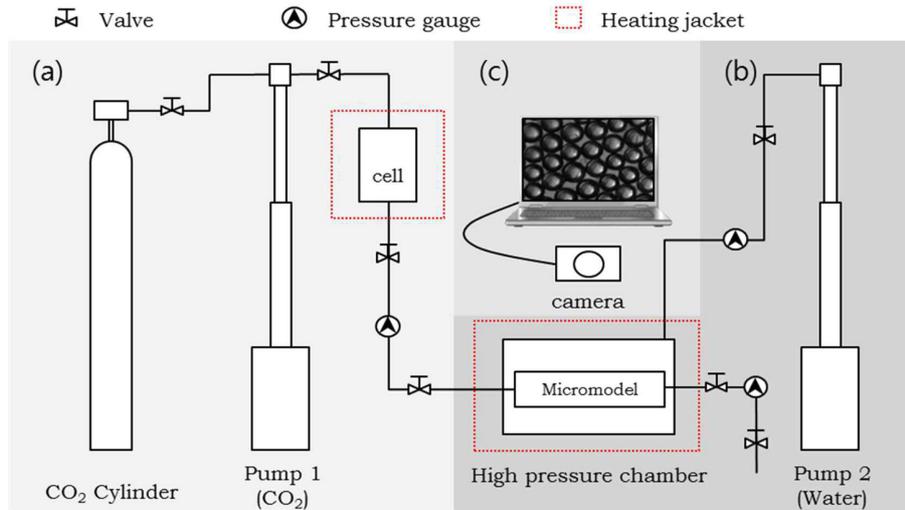


Fig. 2. The experimental set-up showing the streamline injection facilities; (a) CO₂ feeding system, (b) Confining pressure system, (c) Imaging system.

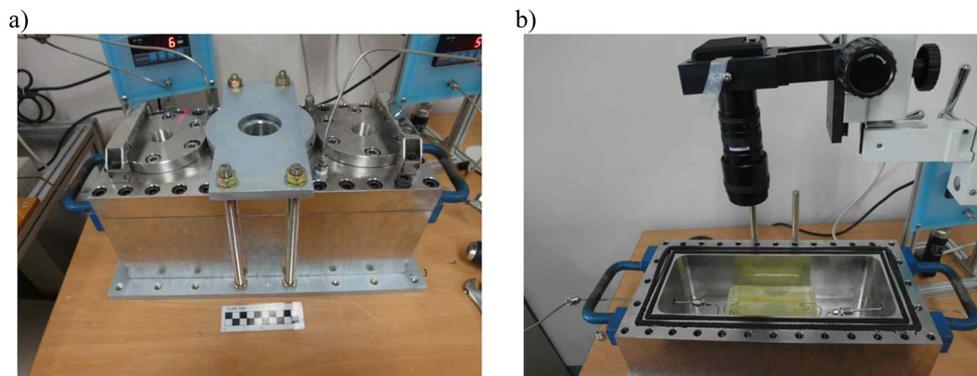


Fig. 3. High pressurized chamber; (a) exterior with sapphire windows and safety lock, (b) interior with a micromodel in it.

(316 L/TM)로 연결하여 구성된다(Fig. 2a). CO₂ 실린더 내에서 액체 상태로 존재하던 순도 99.9%의 이산화탄소는 고압펌프를 통하여 1,300 psi까지 가압된 후 고압셀에 저장된다. 고압셀의 외부는 온도조절기(TC200P, Misung Scientific Co.)가 부착된 발열덮개(Heating Jacket; Iwoo Scientific Co.)로 덮여 내부의 온도를 이산화탄소 임계 온도(31.1°C) 이상의 설정 온도로 유지함으로써 저장된 CO₂가 초임계상으로 변화될 수 있는 온도 조건을 조성한다. 고압셀 내부의 scCO₂는 고압펌프와 마이크로모델 전후에 연결된 밸브의 조절을 통하여 모델의 내부로 주입된다.

2.2.2. 구속압 시스템

구속압 시스템(Fig. 2b)은 마이크로모델 외부에 고온·고압환경을 조성하여 모델 내부의 CO₂가 초임계상을 유지하도록 하는 동시에, 내부의 높은 압력으로 인해 모델

이 파괴되는 것을 막기 위한 장치이다. 두께 4 cm의 알루미늄으로 제작된 직육면체 상자 형태의 고압챔버(40 cm × 20 cm × 17 cm) (Fig. 3)는 탈이온수로 채워진 고압펌프 2 (260D Syringe Pump, Teledyne Isco), 밸브, 압력계가 스테인리스강 튜브로 연결되어 내부에 높은 압력을 유지한다. 또한, 내부 온도가 CO₂ 임계온도 이상의 설정 온도에서 유지되도록 고압챔버 외부에도 온도조절기와 발열덮개를 설치하였다. 고압챔버의 상판에는 사파이어 재질의 지름 5 cm의 창 1개와 지름 3 cm의 창 2개가 설치되어 내부에 설치된 마이크로모델을 외부로부터의 관찰할 수 있도록 설계되었다.

2.2.3. 영상 관측 시스템

마이크로모델 내부의 유동 현상을 관찰하고 정지 화상 및 동영상상을 저장하기 위한 영상 관측 시스템은 6:1 배

크로 비디오 줌 렌즈(100-MZ6, Opto)를 부착한 고해상도 현미경 카메라(DA-Ri1-U3, Nikon)와 영상 관측 소프트웨어(NIS-Elements D, Nikon) 컴퓨터로 구성된다(Fig. 2c). 고압챔버 상판의 관측창 상부에 카메라를 설치하고, 이미징 소프트웨어를 이용하여 영상의 크기, 노출시간 등 촬영조건을 조절할 수 있도록 설계하였다.

3. 실험 방법

3.1. 실험 준비

공극수로는 25°C의 탈이온수(18.2 MΩ·cm)에 염화나트륨(NaCl, ACS reagent grade, Junsei)을 용해시켜 제조한 염수(1~6 M)를 대기 중에서 1시간 이상 정치하여 사용하였다. 주사기를 이용하여 모델 내부로 염수를 주입하여 포화시킨 후, 모델을 고압챔버의 중앙 관측창 아래에 수평으로 설치하고 고압챔버의 상판을 닫는다. 고압셀에는 모델에 주입했던 공극수와 동일한 농도의 염수를 20 ml 넣은 후 덮개를 고정하고, 스테인리스강 연결 튜브도 염수로 채워 압력조절 과정에서 공기가 주입되지 않도록 유의한다. 고압챔버와 고압셀 외부의 발열덮개 온도를 각각 50°C와 80°C로 설정하고 12시간 동안 정치하여 내부의 CO₂가 열적 평형상태에서 초임계상으로 유지될 수 있는 온도 조건을 형성한다.

3.2. 실험 과정

실험 준비가 완료되면 고압챔버와 마이크로모델의 내부 압력을 실험 조건으로 설정한다. 고압챔버의 경우, 고압펌프 2를 통하여 증류수를 고압챔버 내부로 주입하면서 밸브 조절을 통하여 내부 압력을 조절한다. 마이크로모델의 경우, 고압펌프 1을 통하여 액체상 CO₂를 고압셀로 주입하면 미리 주입된 공극수가 고압셀 하부에 연결된 튜브를

통하여 모델 내부로 유입되면서 압력을 상승시킨다. 이때, 고압챔버의 압력이 마이크로모델 내부보다 대략 200 psi 정도 높은 상태를 유지하도록 하면서 마이크로모델과 고압챔버 내부의 압력을 설정 압력까지 교차적으로 상승시킨다. 이는 마이크로모델 외부의 압력이 내부에 비하여 과도하게 높은 경우에는 마이크로모델 내부의 유리구슬이 파괴되고, 반대의 경우에는 마이크로모델이 파괴되는 현상이 발생하기 때문으로, 압력밸브를 이용한 압력조절에 세심한 주의가 요구된다. 고압챔버와 마이크로모델의 내부 압력이 설정 압력기반 실험 압력은 각각 1,450 psi (100 bar)와 1,300 psi(90 bar)에 도달하면 압력 설정을 위해 주입된 유체에 의해 변화된 온도가 안정화 되도록 30 분 동안 정치한 뒤 실험을 개시한다. scCO₂를 모델 내부로 주입하기 위하여 고압펌프 1을 통하여 고압셀로 액체상 CO₂를 주입한다. 고압셀 내 CO₂의 양이 증가함에 따라 남아있던 공극수가 앞서 주입되고, 이어 scCO₂가 모델 내부로 유입되면서 공극수의 대체가 시작된다. 모델 외부로 유출되는 공극수의 무게를 측정하여 유량을 환산하였다. 공극수의 대체가 완료되어 scCO₂와 공극수의 상분포가 안정화되면 모델의 전후에 연결된 밸브를 차단하여 동일한 압력 및 온도 조건하에서 시스템이 평형 상태를 이루도록 정치한다. 마이크로모델 내부에서 일어나는 scCO₂의 유입과 거동, 공극수의 배수와 잔류 현상들은 실험 전 과정에 걸쳐 동영상과 정지영상으로 관찰되고 저장된다.

3.3. ImageJ를 이용한 접촉각 측정

촬영된 영상의 분석에는 오픈소스 기반의 영상분석 프로그램인 ImageJ(National Institute of Health, USA)를 활용하였다. 유리구슬 표면에서 발견되는 잔류상 공극수의 접촉각 측정을 위해서는 ImageJ에 Drop_analysis plugin을 설치하여 사용하였는데, Drop Snake Plugin은

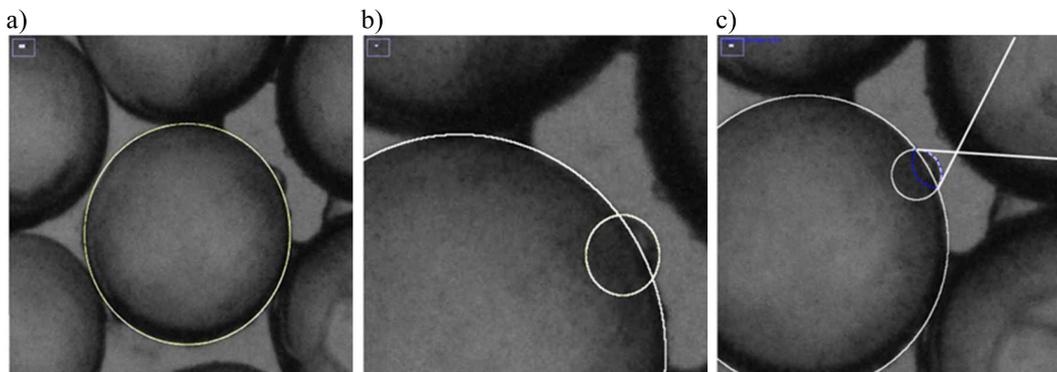


Fig. 4. Contact angle measuring procedure of scCO₂-porewater on the surface of glass beads using ImageJ; (a) boundary of the surface of a glass bead, (b) extended circle for a droplet-type residual porewater (c) contact angles measurement using ImageJ.

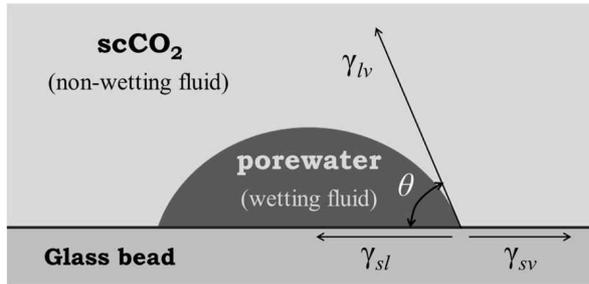


Fig. 5. Relationship among interfacial tensions in scCO₂-porewater-glass beads system.

정확한 접촉각 측정을 위하여 명암의 차이를 이용하여 물방울과 고체 표면 사이의 경계면을 탐색하기 때문에 명암 차이가 명확하게 촬영된 이미지의 사용이 요구된다. ImageJ를 이용하여 유리구슬 표면에 놓인 잔류상 공극수의 접촉각을 측정할 때는 Fig. 4에 나타난 바와 같다. 측정된 접촉각은 scCO₂-공극수-유리구슬계에서 세가지 상(phase)이 모두 만나는 경계점에 작용하는 세 개의 계면장력에 대한 평형관계를 나타내는 것으로, Young의 관계식으로 표현될 수 있다(Fig. 5).

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{sv} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lv}} \quad (2)$$

여기서, γ_{lv} , γ_{sv} , γ_{sl} 는 각각 액체-기체, 고체-기체, 고체-액체 사이의 계면장력[mN/m]이며, θ 는 접촉각[°]이다. 측정된 접촉각 θ 가 60°보다 작으면 유리구슬의 표면은 물에 친화적(water-wet), 120°보다 크면 scCO₂에 친화적(gas-wet), 60° < θ < 120°인 경우에는 중간의 친화도(intermediate-wet)를 가지는 것으로 분류할 수 있으며, 접촉각의 측정을 통하여 계면장력의 변화를 예측할 수 있다(Mills et al., 2011).

4. 결과 및 논의

4.1. scCO₂의 공극수 대체 과정

공극 규모에서의 대체 및 배수 과정을 살펴보면 유리구슬 표면과 친화적 성질(wetting fluid)을 가지는 염수가 채우고 있던 공극 내로 염수에 비해 상대적으로 비친화적(non-wetting fluid)인 scCO₂가 주입됨에 따라 염수를 밀어내고 공극을 차지하면서 대체 면적을 확대해가는 과정을 관찰할 수 있다. Fig. 6은 1,300 psi와 43°C의 실험 조건에서 3 M의 NaCl 수용액으로 포화되어있던 마이크로 모델 내부로 scCO₂를 0.05 ml/min의 유량으로 주입하면서 시간의 경과에 따라 진행되는 대체 및 배수 과정을 나타

낸 것이다. 대체 과정을 기록한 정지 화상은 이원 화상(binary image)으로 변환된 후 주입 이전의 이미지와 비교하여 계량화된 밝기의 변화를 구분하였다. scCO₂로 채워진 공극은 염수로 채워진 공극에 비하여 상대적으로 어둡게 나타나므로, 그 경계를 곡선으로 이어 표시하면 scCO₂가 공극수를 대체한 면적이 구분될 수 있으며, 그 면적은 ImageJ를 이용하여 계산하였다. Fig. 6은 scCO₂ 주입전의 이미지와 비교하여 30, 120, 300초 동안의 주입이 이루어졌을 때 대체 면적이 관찰 면적의 5.8%, 40.3%, 72.4%로 증가하면서 하류부로 확산되는 양상을 잘 나타내고 있다. 또한, Fig. 6(c)와 (d)는 scCO₂ 전개 과정에서의 운지현상(fingering)과 scCO₂ front가 통과한 이후에도 비교적 넓은 영역에 걸쳐 공극수가 잔류하는 현상을 보여준다. 이는 본 연구에서 사용된 마이크로 모델이 비교적 균일한 크기와 모양의 유리구슬로 이루어져 있으나, 그 크기가 완전하게 균일하지 않을 뿐만 아니라 유리구슬의 배열이 완벽한 사방형 구조(rhombic packing)를 이루지 못하기 때문에 공극 구조에서의 미세한 차이가 선택류(preferential flow)를 발생시키기 때문으로 판단된다.

배수 과정이 완료된 이후 촬영된 scCO₂ 대체 영역에 대한 확대 영상은 공극의 대부분이 비친화적 유체인 scCO₂로 대체된 가운데, 친화적 유체인 공극수의 잔류상 존재 형태가 크게 3가지로 분류될 수 있음을 보여주고 있다. 잔류상 공극수는 유리구슬 표면에서 부착된 불룩한 물방울 형태(droplet type; Fig. 7a), 근접한 유리구슬의 표면 사이를 연결하는 교량 형태(bridge type; Fig. 7b), 그리고 접촉한 유리구슬 사이에 끼인 쐬기 형태(wedge type; Fig. 7c)로 관찰되었다. 이 중에서 물방울 형태의 잔류상 공극수는 다른 두 형태에 비하여 접촉각의 관찰이 용이할 뿐만 아니라 좌우 접촉각에 대한 측정값의 차이가 상대적으로 작게 나타나기 때문에, 본 연구에서는 주로 물방울 형태로 나타나는 잔류상 공극수의 관찰을 통하여 접촉각을 측정하였다. 1,300 psi와 43°C의 실험 조건에서 3 M NaCl 수용액으로 포화된 모델 내부로의 scCO₂ 주입이 완료된 후, 유리구슬 표면에서 6개의 물방울 형태 잔류상 공극수가 관찰되었고, 1개의 물방울에서 좌·우 1개씩 관찰된 총 12개 접촉각의 범위는 44.0°~59.3°, 평균값은 48.6°로 측정되어, 유리구슬의 표면은 scCO₂에 비하여 사용된 염수에 대해 친화적인 것으로 나타났다.

4.2. scCO₂-공극수-유리구슬 간 접촉각에 대한 압력의 영향

마이크로 모델 내부의 압력 변화가 유리구슬 표면에 대한 scCO₂와 공극수(탈이온수)의 습윤도-현상적으로는 잔

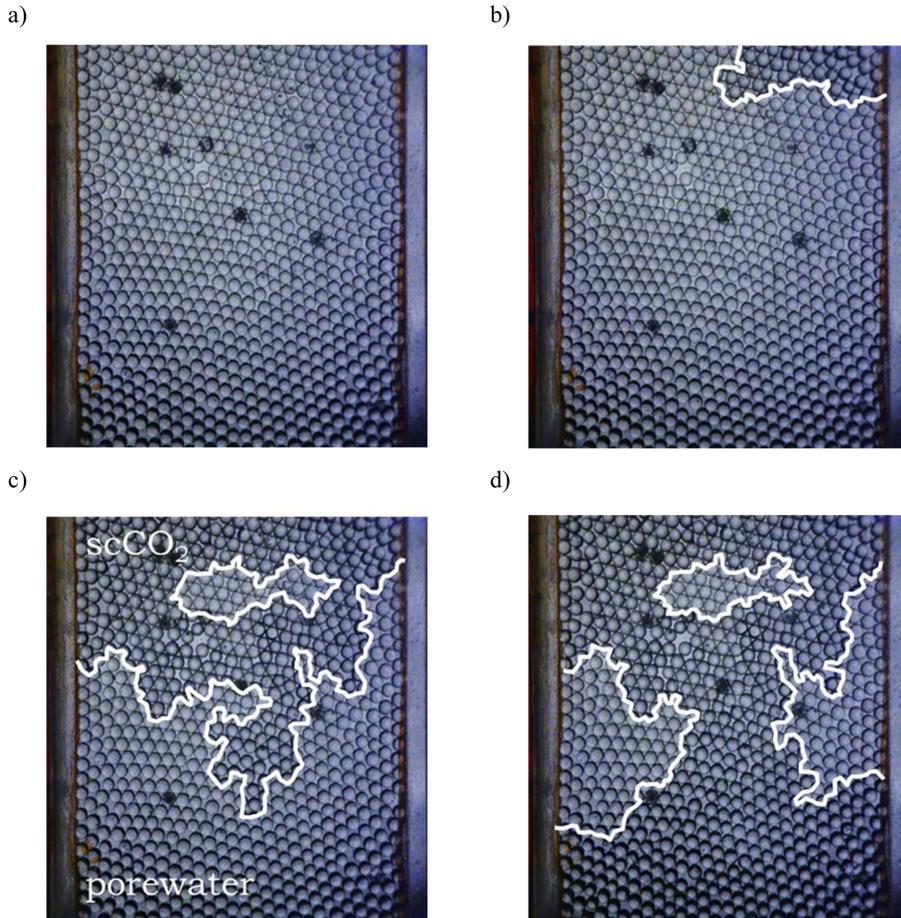


Fig. 6. Selected images during scCO₂ injection (Experimental conditions: 1,300 psi and 43°C, flow rate of scCO₂: 0.05 ml/min). Supercritical CO₂ was injected from the inlet (top). Micromodel was initially saturated with deionized water and the pore space was getting displaced with scCO₂ over observation time. (a) Prior to injection of scCO₂ (b) At 30 seconds after injection, 5.8% of observation area was filled with scCO₂ (c) At 120 seconds after injection, 40.3% of observation area was filled with scCO₂ (d) At 300 seconds after injection, 72.4% of observation area was filled with scCO₂.

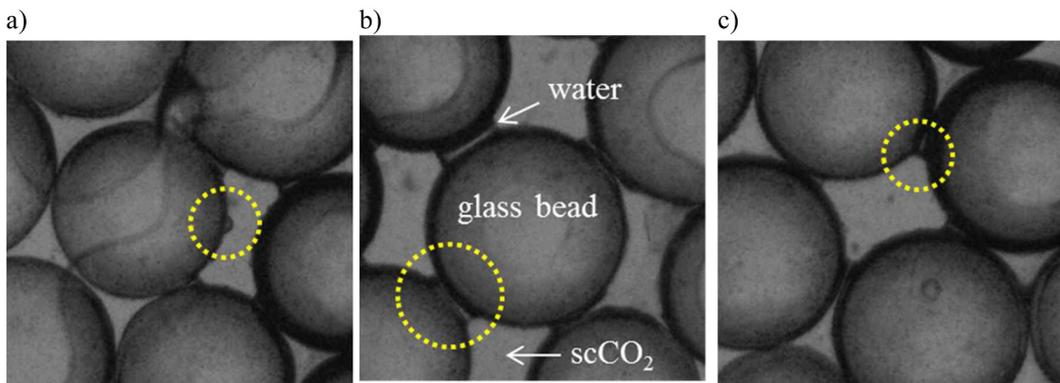


Fig. 7. Patterns of porewater in the residual phase on the surface of glass beads; (a) droplet type, (b) bridge type, (c) wedge type.

류상 공극수의 접촉각-변화에 미치는 영향을 규명하기 위한 관찰을 수행하였다. 이를 위하여 대체 및 배수 과정이 완료되어 유출관을 통하여 더 이상의 공극수가 배출되지

않는 동적평형상태에 도달한 마이크로모델 내부에서 가장 명확하게 관찰되는 물방울 형태의 잔류상 공극수를 선택 하고, 압력을 초기 1,300 psi에서부터 0 psi까지 1회당

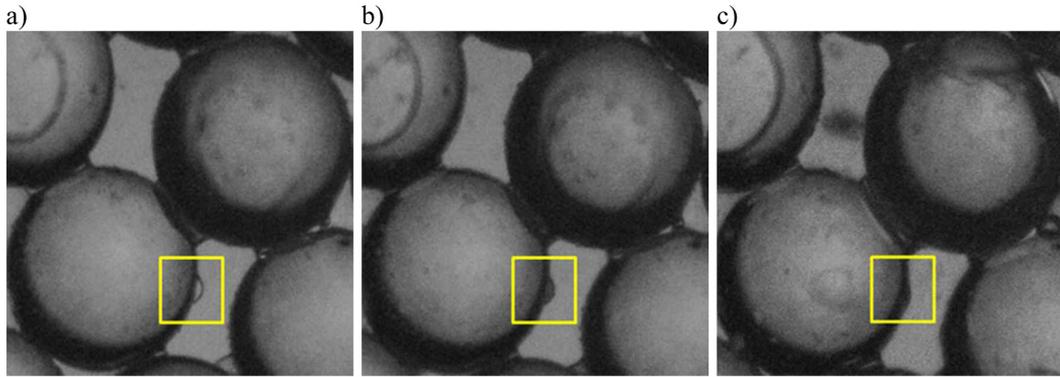


Fig. 8. Effect of pressure on contact angle of residual porewater (Experimental conditions: 43°C, deionized water); (a) 1,300 psi, (b) 700 psi, (c) 0 psi.

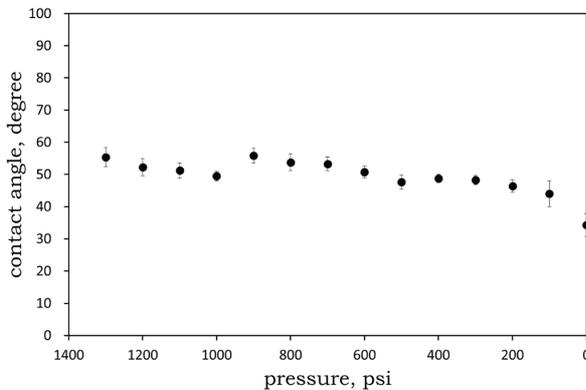


Fig. 9. Variation in the contact angle of residual porewater with pressure (Experimental conditions: 43°C, deionized water).

100 psi씩 감소시키면서 물방울의 형태를 관찰하고 접촉각을 측정하였다. Fig. 8에 나타난 바에 따르면 볼록한 물방울 형태의 잔류상 공극수가 압력이 감소함에 따라 물방울의 볼록한 정도-또는 중심의 높이가 감소하며, 부피 또한 다소 감소하는 것으로 관찰되었다. 이러한 시각적인 관찰 결과는 압력의 변화에 따른 scCO₂-잔류상 공극수-유리구슬 간 습윤도의 변화뿐만 아니라 공극수에 대한 CO₂의 용해도 변화에 기인하는 것으로 판단된다. 압력이 감소함에 따라 이산화탄소의 용해도가 감소하면서(Schaeff and McGrail, 2004), 잔류상 공극수 내부에 용해되어있던 있던 CO₂가 용출되면서 물방울의 부피가 감소한 것으로 판단된다. Fig. 9는 압력의 변화가 유리구슬 표면에서 scCO₂와 공극수의 습윤도 변화에 미치는 영향을 정량적으로 규명하기 위하여 각 압력에서 3회씩 측정된 접촉각의 평균값을 나타낸 것으로, 모델 내부의 압력이 1,300 psi에서 0 psi까지 감소함에 따라 유리구슬 표면에 대한 잔류상 공극수의 접촉각도 55.3°에서 34.3°로 감소하는 경향을 잘 나타내고 있다. 이는 고압 조건에서 공극수에 대한

CO₂의 용해도가 증가함에 따라 공극수의 pH는 감소하고, 산성화된 공극수가 공극 표면의 친수성과 반응하여 표면의 친수성을 떨어뜨리기 때문이다(Chiquet et al., 2007). 역으로 마이크로모델 내부의 압력이 감소하면 공극수와 유리구슬 표면간의 친화도가 증가-Eqn. 2에서 γ_{sl} 의 감소-하게 되고, 결과적으로 접촉각이 감소한 것으로 판단된다. 또한, 압력 1,000 psi 부근에서 나타난 접촉각의 일시적인 증가는 CO₂의 임계 압력($P_{CO_2}^{cr} = 1,070$ psi @ 31.1°C) 부근에서 상변이가 발생했기 때문이다.

4.3. scCO₂-공극수-유리구슬 간 접촉각에 대한 염수 농도의 영향

공극수의 염도가 유리구슬 표면에 대한 염수와 scCO₂의 습윤도 변화에 미치는 영향을 규명하기 위하여 탈이온수와 1~6 M 농도의 NaCl 수용액을 공극수로 사용하여 실험을 수행하였다. 모두 7가지의 NaCl 농도에 대하여 수행된 실험은 모두 동일한 마이크로모델을 이용하여 수행되었으며, 이를 위하여 각 실험이 완료된 후에는 증류수를 이용하여 모델 내부를 세척하고 오븐에서 건조한 후 다음 실험에 사용하였다. 각각의 실험에서 최소 4개에서 최대 7개까지 물방울 형태의 잔류상 공극수가 발견되었으며, 동일한 물방울에 대하여 3회씩 접촉각 측정을 실시하였고 측정된 모든 접촉각에 대한 평균값을 해당 염도에 대한 잔류상 공극수의 접촉각으로 정의하였다. Fig. 10은 공극수의 NaCl 농도가 각각 1, 3, 5 M인 경우에 발생한 물방울 형태의 잔류상 공극수를 촬영한 이미지이다. 시각적인 관찰에서 염수의 농도가 높아짐에 따라 물방울의 모습이 미세하게나마 더 볼록한 것으로 관찰되었다. 이러한 차이를 정량적으로 분석하기 위하여 잔류상 공극수의 확대 이미지에 대한 ImageJ 분석을 수행하였는데, 분석의

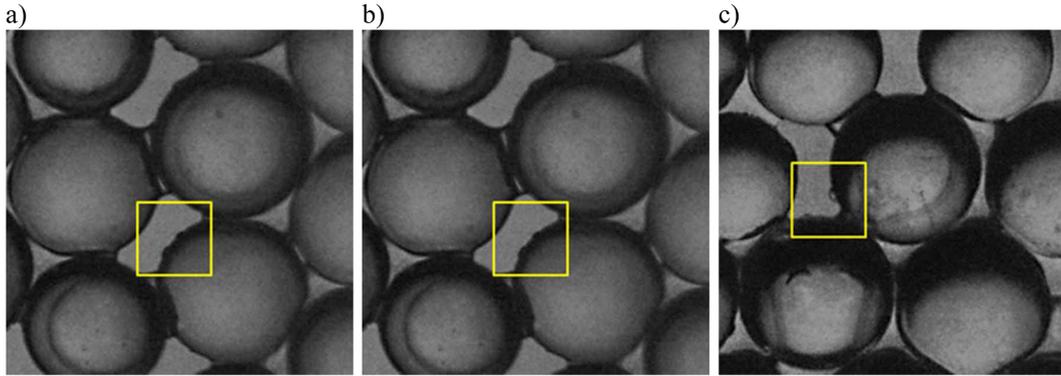


Fig. 10. Effect of salinity on contact angle of residual porewater (Experimental conditions: 1,300 psi and 43°C); (a) 1 M NaCl solution, (b) 3 M NaCl solution, (c) 5 M NaCl solution.

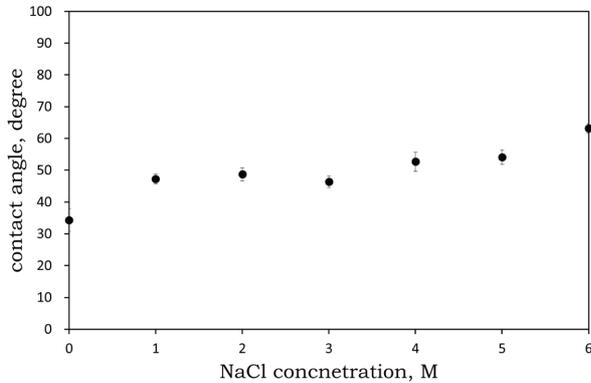


Fig. 11. Variation in the contact angle of residual porewater with salinity (Experimental conditions: 1,300 psi and 43°C).

결과는 공극수의 염도-NaCl 농도가 증가함에 따라 접촉각이 증가하는 경향성을 나타내었다(Fig. 11). 이는 Bachu and Bennion(2008) 등 선행 연구의 결과에서 보고된 바와 같이 공극수 내 염도가 증가함에 따라 scCO₂와 염수 사이의 계면장력이 증가하는데, 이러한 계면장력의 변화가 scCO₂-공극수-유리구슬계 내에서 작용하는 힘의 평형 관계에 영향-Eqn. 2에서 γ_w 의 증가-을 미쳐 접촉각이 증가하는 것으로 분석되었다.

5. 결 론

본 연구에서는 CO₂ 지중저장 과정에서 대상지층 공극 구조의 습윤성이 심부 지질구조로 주입된 scCO₂의 거동과 공극수의 잔류 특성에 미치는 영향을 규명하기 위한 실험을 수행하였다. 이를 위하여 유리판과 유리구슬 등 투명한 재질로 구성된 마이크로모델을 제작하고, 고온·고압환경이 조성된 고압챔버 내에 모델을 설치한 후 공극수로 포화된 모델 내로 이산화탄소를 주입하여 scCO₂의 거

동 및 대체, 공극수의 배수와 잔류 현상을 관찰하였다. CO₂ 주입 과정에 대한 관찰 결과, 본 연구에서 개발된 마이크로모델의 적용을 통하여 scCO₂가 마이크로모델의 공극 구조 내부를 거동하면서 공극수를 대체하고 확산되는 과정과 평형상태에 도달한 이후 남아있는 공극수의 잔류 양상을 명확하게 관찰할 수 있었다. 잔류상 공극수는 형태에 따라 물방울 형태, 교량 형태, 썩기 형태로 분류할 수 있었으며, 1,300 psi와 43°C 조건에서 수행된 실험에서 잔류상 공극수의 평균 접촉각은 48.6°로 측정되어 유리구슬의 표면이 공극수에 대해 친화적(water-wet)임을 보여주었다. 마이크로모델 내 압력의 변화가 scCO₂-공극수-유리구슬계에서의 습윤성에 미치는 영향을 규명하기 위한 실험에서는 압력이 1300 psi에서 0 psi로 감소함에 따라 잔류상 공극수의 접촉각은 55.3°에서 34.3°로 감소한 것으로 나타났다. 이는 압력의 변화가 CO₂의 용해도에 영향을 미쳐 공극수에 대한 유리구슬 표면의 친화도가 변화한 결과로 판단된다. 또한, 공극수의 염도 변화에 따른 접촉각 측정 실험에서는 공극수 내 NaCl 농도가 0 M에서 6 M까지 증가할 때 잔류상 공극수의 접촉각은 34.3°에서 63.2°로 증가하는 것으로 측정되었다. 이러한 현상은 염도의 증가가 scCO₂-공극수 간 계면장력을 증가시킨 것이 원인으로 분석되었다. 다만, 본 연구에서 수행된 마이크로모델 실험은 다공성 구조를 이루는 공극 내부에서의 scCO₂ 거동을 가시화하기 위하여 균일한 크기의 유리구슬을 활용한 것으로, 제시된 실험 결과를 이산화탄소 지중저장이 적용되는 실제 지질 구조에 직접적으로 적용하는 데에는 많은 한계를 가질 수 밖에 없다. 따라서 향후 연구에서는 실제 지질매질을 구성하는 암석 및 토양 입자들을 마이크로모델의 제작에 활용하여 이러한 간극을 줄이려는 노력이 이루어져야 할 것으로 판단된다.

사 사

이 논문은 2012학년도 부경대학교 기성회계 학술연구비 지원사업의 지원을 받아 수행된 연구입니다(C-D-2012-0504).

References

- Arendt, B., Dittmar, D., and Eggers, R., 2004, Interaction of interfacial convection and mass transfer effects in the system CO₂-water, *Int. J. Heat Mass Transfer*, **47**, 3649-3657.
- Arts, R., Eiken, O., Chadwick, A., Zweigel, P., and van der Meer, L., 2004, Monitoring of CO₂ injected at Sleipner using time-lapse seismic data, *Energy*, **29**, 1383-1392.
- Bachu, S. and Bennion, B., 2008, Interfacial tension between CO₂, freshwater, and brine in the range of pressure from (2 to 27) MPa, temperature from (20 to 125) °C, and water salinity from (0 to 334000) mg·L⁻¹, *J. Chem. Eng. Data*, **54**(3), 765-775.
- Bachu, S., 2008, CO₂ storage in geological media: Role, means, status and barriers to deployment, *Prog. Energ. Combust.*, **34**, 254-273.
- Bateman, K., Turner, G., Pearce, J.M., Noy, D.J., Birchall, D., and Rochelle, C.A., 2005, Large-scale column experiment: study of CO₂, porewater, rock reactions and model test case, *Oil Gas Sci. Technol.*, **60**, 161-175.
- Chalbaud, C., Robin, M., Lombard, J.-M., Martin, F., Egermann, P., and Bertine, H., 2009, Interfacial tension measurements and wettability evaluation for geological CO₂ storage, *Adv. Wat. Resour.*, **32**, 98-109.
- Chiquet, P., Broseta, D., and Thibeau, S., 2007, Wettability alteration of caprock minerals by carbon dioxide, *Geofluids*, **7**(2), 112-122.
- Dullien, F.A.L., 1992, Porous Media-Fluid Transport and Pore Structure, Academic Press, San Diego, California, p. 574.
- Er, V., Babadagli, T., and Xu, Z., 2010, Pore-scale investigation of the matrix-fracture interaction during CO₂ injection in naturally fractured oil reservoirs, *Energy Fuel*, **24**, 1421-1430.
- IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change), 2005, Carbon dioxide capture and storage, Cambridge University Press, Cambridge, 431 p.
- Juanes, R., Spiteri, E.J., Orr Jr., F.M., and Blunt, M.J., 2006, Impact of relative permeability hysteresis on geological CO₂ storage, *Water Resour. Res.*, **42**, W12418.
- Jung, J.W. and Wan, J., 2012, Supercritical CO₂ and ionic strength effects on wettability of silica surfaces: equilibrium contact angle measurements, *Energy Fuels*, **26**(9), 6053-6059.
- Kihm, J.H. and Kim, J.M., 2013, Probabilistic preliminary evaluation of geologic carbon dioxide storage capacity of the hasandong formation, Gyeongsang basin, Korea, *J. Geol. Soc. Korea*, **49**, 373-388.
- Kim, Y., Wan, J., Kneafsey, T.J., and Tokunaga, T.K., 2012, Dewetting of silica surfaces upon reactions with supercritical CO₂ and brine: pore-scale studies in micromodels, *Environ. Sci. Technol.*, **46**(7), 4228-4235.
- Krevor, S., Pini, R., Li, B., and Benson, S.M., 2011, Capillary heterogeneity trapping of CO₂ in a sandstone rock at reservoir conditions, *Geophys. Res. Lett.*, **38**(15), L15401, doi:10.1029/2011GL048239.
- Li, X., Boek, E., Maitland, G.C., and Trusler, J.P.M., 2012, Interfacial tension of (brines+CO₂): (0.864 NaCl+0.136 KCl) at temperatures between (298 and 448) K, pressures between (2 and 50) MPa, and total molalities of (1 to 5) mol·kg⁻¹, *J. Chem. Eng. Data*, **57**, 1078-1088.
- Massoudi, R. and King Jr., A.D., 1975, Effect of pressure on the surface tension of aqueous solutions. Adsorption of hydrocarbon gases, carbon dioxide, and nitrous oxide on aqueous solutions of sodium chloride and tetrabutylammonium bromide at 25°C, *J. Phys. Chem.*, **79**(16), 1670-1675.
- Mills, J., Riazi, M., and Sohrabi, M., 2011, Wettability of common rock-forming minerals in a CO₂-brine system at reservoir conditions, Proceedings of the *International Symposium of the Society of Core Analysts*, Austin, Texas, 1-12.
- Riazi, M., Sohrabi, M., Bernstone, C., Jamiolahmady, M., and Ireland, S., 2011, Visualisation of mechanisms involved in CO₂ injection and storage in hydrocarbon reservoirs and water-bearing aquifers, *Chem. Eng. Res. Des.*, **89**, 1827-1840.
- Schaeff, H.T. and McGrail, B.P., 2004, Direct measurements of pH in H₂O-CO₂ brine mixtures to supercritical conditions, Proceedings of the *7th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies*(GHGT-7), Vancouver, Canada.
- Wang, Y., Zhang, C.Y., Wei, N., Oostrom, M., Wietsma, T.W., Li, X.C., and Bonneville, A., 2013, Experimental study of cross-over from capillary to viscous fingering for supercritical CO₂-water displacement in a homogeneous pore network, *Environ. Sci. Technol.*, **47**, 212-218.
- Yang, D., Gu, Y., and Tontiwachwuthikul, P., 2008, Wettability determination of the reservoir brine-reservoir rock system with dissolution of CO₂ at high pressures and elevated temperatures, *Energy Fuels*, **22**, 504-509.
- Zhang, C., Oostrom, M., Grate, J.W., Wietsma, T.W., and Warner, M.G., 2011, Liquid CO₂ displacement of water in a dual-permeability pore network micromodel, *Environ. Sci. Technol.*, **45**(17), 7581-7588.