

초임계상 이산화탄소 주입으로 인한 공극수 대체에 관한 공극 규모의 마이크로모델 연구

박보경¹ · 이민희² · 왕수균^{1*}

¹부경대학교 에너지자원공학과

²부경대학교 지구환경과학과

Pore-scale Investigation on Displacement of Porewater by Supercritical CO₂ Injection Using a Micromodel

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

¹Department of Energy Resources Engineering, Pukyong National University

²Department of Earth Environmental Science Engineering, Pukyong National University

ABSTRACT

A micromodel was applied to estimate the effects of geological conditions and injection methods on displacement of resident porewater by injecting scCO₂ in the pore scale. Binary images from image analysis were used to distinguish scCO₂-filled-pores from other pore structure. CO₂ flooding followed by porewater displacement, fingering migration, preferential flow and bypassing were observed during scCO₂ injection experiments. Effects of pressure, temperature, salinity, flow rate, and injection methods on storage efficiency in micromodels were represented and examined in terms of areal displacement efficiency. The measurements revealed that the areal displacement efficiency at equilibrium decreases as the salinity increases, whereas it increases as the pressure and temperature increases. It may result from that the overburden pressure and porewater salinity can affect the CO₂ solubility in water and the hydrophilicity of silica surfaces, while the neighboring temperature has a significant effect on viscosity of scCO₂. Increased flow rate could create more preferential flow paths and decrease the areal displacement efficiency. Compared to the continuous injection of scCO₂, the pulse-type injection reduced the probability for occurrence of fingering, subsequently preferential flow paths, and recorded higher areal displacement efficiency. More detailed explanation may need further studies based on closer experimental observations.

Key words : Micromodel, Supercritical CO₂, Areal displacement efficiency, Binary image, Injection methods

1. 서 론

18세기 후반 산업혁명 이후 급증한 화석연료의 사용으로 야기된 대기중 이산화탄소의 농도증가와 지구 온난화는 현재 인류가 직면한 가장 시급한 환경 문제 중 하나이다. IPCC(Intergovernmental Panel on Climate Change)나 IEA(International Energy Agency)가 발표한 이산화탄소 배출 시나리오는 현재의 기후를 유지하기 위해서 청정 에너지의 사용뿐만 아니라 대규모의 CO₂ 포집 및 격리(Carbon Capture and Storage) 기술의 개발과 적용이 불

가피함을 보여준다(Gielen et al., 2004; Metz et al., 2005). CO₂ 지중저장(Geological CO₂ sequestration)은 현재까지 제안된 가장 효과적이고 친환경적인 기술로서, 발전소, 제철소 등 대규모 배출원으로부터 포집된 이산화탄소를 지하 심부의 안정적인 지질구조 내에 주입하여 격리하기 위하여 상용화를 목표로 다양한 연구와 기술 개발이 진행되고 있다(Huh et al., 2011). 안정적인 CO₂ 지중저장을 위해서는 높은 공극률과 투과율로 대규모의 CO₂를 용이하게 주입 및 저장할 수 있는 다공질의 저장층과 저장된 CO₂의 상부 유출을 방지할 수 있는 저투과성의

*Corresponding author : sookyun@pknu.ac.kr

Received : 2016. 1. 25 Reviewed : 2016. 3. 13 Accepted : 2016. 3. 28

Discussion until : 2016. 8. 31

덮개압축이 필요하다. 생선이 진행중이거나 종료된 석유나 가스전, 심부 대염수층, 석탄층 등이 지중저장이 가능한 지질구조에 속하며, 그 중에서도 상대적으로 지역 편중성이 적고 막대한 저장 용량을 지닌 것으로 평가되는 심부 대염수층은 지중저장의 주요한 대상으로 활발한 연구와 적용이 다양한 규모에서 수행되고 있다(Metz et al., 2005; Wang, 2009; Kim and Kim, 2013).

심부의 지질구조 내부로 주입된 CO₂는 주변 환경에 의한 구조 포획, 잔류 포획, 용해 포획, 광물화 포획 등 다양한 자연 기작에 의해 장기간 안정적으로 격리되어야 한다. 이러한 포획 기작은 공극 구조 내 습윤성(wettability), 공극수와 CO₂간 계면장력, 공극수에 대한 CO₂간 용해도, 모세관 현상, 계면 물질 전달 등의 다양한 요소에 의해 영향 받으며, 특히, 습윤성과 계면장력은 CO₂의 공극수 대체 과정이나 저장 효율에 직접적인 영향을 미칠 수 있는 주요한 요소이다(Yang et al., 2008). 따라서 환경 변화에 따른 계면특성의 변화를 규명하기 위하여, 다양한 지화학적 변화(온도 및 압력 조건의 변화, 공극수의 염도 변화 등)와 CO₂-공극수 또는 CO₂-공극수-암석 표면 사이의 계면장력 간의 관계에 관한 연구가 다수 진행되었다(Aggelopoulos et al., 2010; Chiquet et al., 2007; Bachu and Bennion, 2008). 그러나 이러한 연구들은 지화학적 환경 변화에 따른 CO₂-공극수-암석 계 내에서의 계면장력이나 습윤성 변화를 규명하는데 기여하였지만, 공극 구조의 표면 특성 변화가 실제 미세 공극 구조 내에서의 CO₂ 거동에 미치는 영향을 시각적인 관찰을 통하여 정량적으로 분석하는데는 많은 어려움이 있었다. 따라서 투명한 재질을 이용하여 제작된 다공질 매체인 마이크로모델을 활용하여 지화학적 조건 변화에 따른 습윤성의 변화나 CO₂ 거동 또는 공극수의 잔류 특성을 관찰하는 연구가 다양하게 진행되고 있다. 마이크로모델은 Chatenever and Calhoun(1952)이 공극 구조 내에서의 유체 거동을 관찰하기 위한 연구에서 사용한 이래 다양한 분야의 연구에서 활용되고 있다. 마이크로모델은 연구의 목적이나 필요성에 따라 크기나 모양, 다공 구조의 패턴 등은 매우 다양하지만, 주로 실리콘 웨이퍼나 유리판과 같은 투명한 판을 이용하는 공통점이 있다. 실리콘 웨이퍼를 이용하는 마이크로모델은 일반적으로 판의 표면에 화학 용액, 가스, 빔 등을 이용하여 패턴을 형성하고, 유리판을 이용하는 마이크로모델은 실리콘 웨이퍼의 경우와 동일한 방식으로 유리판 위에 패턴을 식각하는 모델과, 두 장의 유리판 사이에 유리구슬 등 투명한 입자를 채워 공극 구조를 형성한 모델로 구분할 수 있다(Karadimitriou and Hassanizadeh,

2012). 선행 연구(Park et al., 2015)에서는 염도와 압력 조건이 scCO₂의 거동에 미치는 영향을 규명하기 위하여 두 장의 유리판 사이에 지름 1 mm의 유리구슬을 채운 마이크로모델을 제작하여 실험에 적용하였는데, 유리구슬은 표면이 매끄럽고 균일한 모양을 가지므로 상대적으로 매우 균일한 공극 구조를 형성하여 유리구슬 표면에 형성된 잔류상 공극수의 접촉각을 관찰하여 입자 표면의 습윤도 변화 연구에는 유용하였으나, 이러한 유리구슬 마이크로모델을 통하여 실제 토양이나 암석의 복잡한 공극 구조를 표현하기에 많은 한계가 있었다. 이러한 문제점을 부분적으로 개선하기 위하여 유리구슬 대신 규사를 이용한 마이크로모델을 제작하였다.

본 연구에서는 규사 마이크로모델을 이용한 초임계상 CO₂(scCO₂) 주입실험을 통하여 주입된 scCO₂의 거동과 공극수의 잔류 양상을 시각적으로 관찰하고, 그 결과를 분석하여 주요 환경 요인과 주입 조건이 scCO₂의 공극수 대체 과정에 미치는 영향을 정량적으로 규명하고자 하였다. 이를 위하여 공극수로 포화된 마이크로모델 내부로 scCO₂를 주입하고, scCO₂의 거동 양상과 공극수 대체 과정을 관찰하고, scCO₂로 대체되는 공극의 면적에 대한 화학 분석을 통하여 다양한 주입 환경이나 조건의 변화가 scCO₂의 저장 효율에 미치는 영향을 파악하였다.

2. 실험 장치

2.1. 마이크로모델

선행 연구에서 마이크로모델의 제작에 사용되었던 유리구슬 등 균일한 입자에 비하여, 규암을 파쇄하고 체가름하여 인위적으로 제조된 규사 입자(Kyungin Material Co.)는 실제의 토양 또는 암석의 불규칙하고 복잡한 공극 구조를 상대적으로 적절하게 표현할 수 있는 장점을 지닌다. 체분석을 통한 입도 분석의 결과, 구입 초기의 규사 입자는 직경 0.07~2.00 mm 범위의 다양한 입자가 혼재되어 있었으며, XRF 분석 결과는 규사 입자의 약 90%가 유리의 주 재료인 SiO₂(Silica)로 이루어졌음을 보여주었다. 또한 구입 초기에는 흰색, 유백색, 황색, 흑색 등 다양한 입자가 혼합되어 있으므로, 실험의 목적인 공극 내 거동 관찰에 용이하도록 비교적 투명한 입자만을 수선(hand-picking)하여 사용하였다(Fig. 1). 분리된 입자는 초음파세척기에서 5분간 세척하여 표면의 오염물질을 제거하고 40°C의 오븐에서 하루 동안 건조한 후, 다시 체가름하여 20번체(0.85 mm)를 통과하고 30번체(0.60 mm)에 걸린 입자를 마이크로모델 내부의 공극 구조를 형성하는

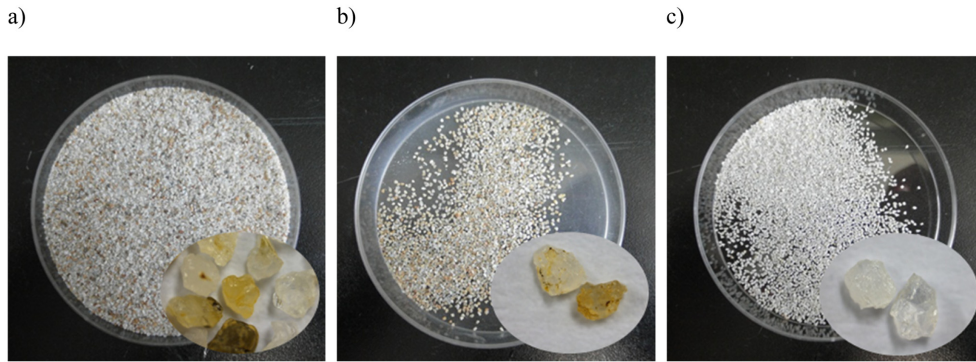


Fig. 1. Photographs of quartz sands; (a) Quartz sand prior to pretreatment, (b) Colored particles removed by hand picking, (c) Transparent and semi-transparent felsic particles applied in micromodels.

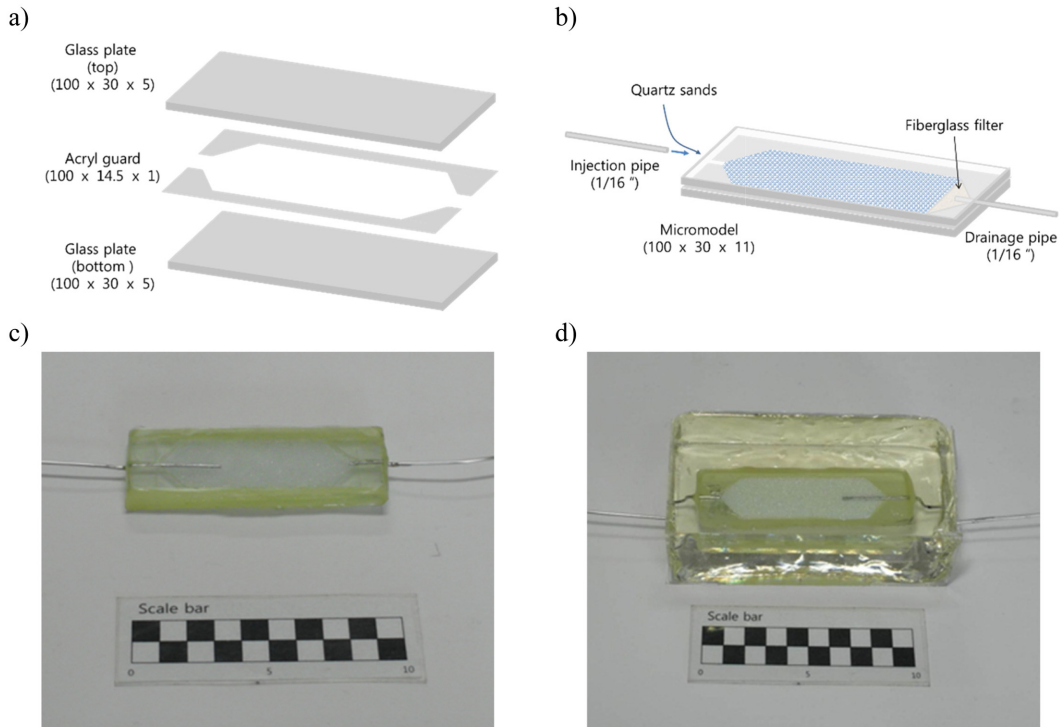


Fig. 2. Making procedure of micromodel; (a) two glass plates and two acrylic guards, (b) assembly of a micromodel with glass filter, quartz sands, and injection/drainage pipes, (c) a micromodel prior to epoxy reinforcement, (d) a completed micromodel.

데 사용하였다.

마이크로모델은 2장의 강화 유리판(10 cm × 3 cm × 0.5 cm) 사이에 1 mm 두께의 아크릴 테 2개를 좌우로 고정하여 생성된 긴 육각형 형태의 공간에 선별된 규사를 삽입하여 제작되었다(Fig. 2a). 볼텍스믹서(VM-10, WiseMix)를 이용하여 진동을 가하며 규사 입자가 촘촘하고 균일하게 자리잡도록 삽입한 후, 마이크로모델 양단에 지름 1/16"의 유입관과 유출관을 삽입하고 단단하게 고정하고(Fig. 2b), 마이크로모델의 측면을 에폭시 접착제로 접합하여 모

델의 내·외부를 완벽하게 차단하였다(Fig. 2c). 마지막으로 마이크로모델의 내·외부에 적용되는 100기압 내외의 높은 압력을 견딜 수 있도록 에폭시(EpoFix Kit, Struers)로 외부를 보강하였다(Fig. 2d). 제작된 규사 마이크로모델 내부 공극 구조는 길이 8 cm, 폭 2.8 cm, 높이 0.12 cm의 긴 육각형 형상으로, 공극의 부피는 $0.68 \pm 0.03 \text{ cm}^3$ 였으며, 공극률은 $31 \pm 1\%$ 로 측정되었다. 마이크로모델은 외부가 투명한 재질로 구성되어 있을 뿐만 아니라 내부가 투명 또는 유백색의 규사 입자로 채워져 있어, 공극 구조

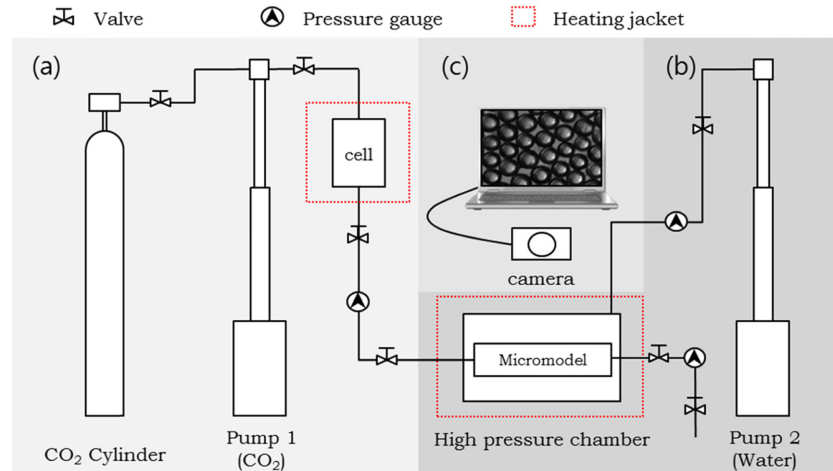


Fig. 3. The experimental set-up showing the streamline injection facilities; (a) CO₂ feeding system, (b) Confining pressure system, (c) Imaging system.

내를 유동하는 scCO₂와 공극수의 거동 또는 잔류 양상이 외부로부터 관찰될 수 있도록 제작되었다.

2.2. 실험 장치의 구성

개발된 마이크로모델을 활용하여 공극수로 포화된 다공성 매체 내부의 scCO₂ 거동을 관찰하기 위하여 설계된 실험 장치는 유체 주입 시스템, 구속압 시스템, 영상 관측 시스템으로 구성된다(Fig. 3). 마이크로모델 내부로 scCO₂를 주입하는 유체 주입 시스템은 CO₂ 실린더, 최대 10,000 psi(6.9×10^4 kPa)까지 가압 가능한 고압펌프 1(SFT-10, Supercritical Fluid Technologies, Inc.), 200 cm³ 용량의 고압셀, 밸브, 압력측정기(NS-300, Green Sensor), 마이크로모델을 1/8" 스테인리스강 튜브(316 L/TM)로 연결하여 구성된다(Fig. 3a). 구속압 시스템은 마이크로모델 외부에 고온·고압환경을 조성하여 마이크로모델 내부의 CO₂가 초임계상을 유지하도록 하는 동시에, 내부의 높은 압력으로 인해 마이크로모델이 파괴되는 것을 막기 위한 장치이다(Fig. 3b). 두께 4 cm의 알루미늄으로 제작된 직육면체 상자 형태의 고압챔버(40 cm × 20 cm × 17 cm) (Fig. 4)는 탈이온수로 채워진 고압펌프 2(260D Syringe Pump, Teledyne Isco), 밸브, 압력계와 1/8" 스테인리스강 튜브로 연결되어 내부에 높은 압력을 유지한다. 고압챔버의 상판에는 사파이어 재질의 지름 5 cm 창 1개와 지름 3 cm의 창 2개가 설치되어 내부에 설치된 마이크로모델을 외부로부터 관찰할 수 있도록 설계되었다. 마이크로모델 내부의 거동 및 잔류 현상을 관찰하고 정지 화상 및 동영상 촬영 및 저장하기 위한 영상 관측 시스템은 6:1 매크로 비디오 줌 렌즈(100-MZ6, Opto)를 부착한 고해상도

현미경 카메라(DA-Ri1-U3, Nikon)와 영상 관측 소프트웨어(NIS-Elements D, Nikon)가 설치된 컴퓨터로 구성된다(Fig. 3c). 마이크로모델의 제작과정과 실험 장치의 구성에 대해서는 선행연구인 Park et al. (2015)에 보다 상세하게 보고된 바 있다.

3. 실험 방법

3.1. 실험 준비 및 수행

마이크로모델의 내부를 포화시키는 공극수로는 25°C의 탈이온수 또는 탈이온수에 염화나트륨(NaCl, ACS reagent grade, Junsei)을 용해시켜 제조한 염수를 사용하였다. 주사기를 이용하여 마이크로모델 내부로 공극수를 주입하여 포화시킨 후, 마이크로모델을 고압챔버의 중앙 관측창 아래 수평으로 설치하고 고압챔버의 상판을 고정한다. 고압셀에는 마이크로모델에 주입했던 공극수와 동일한 농도의 탈이온수 또는 염수를 20 ml 넣은 후 덮개를 고정하고, 스테인리스강 연결 튜브도 공극수로 채워 압력조절 과정에서 공기가 유입되지 않도록 유의한다. 고압챔버와 고압셀 외부의 발열덮개 온도는 각각 50°C와 80°C로 설정하고 12시간 동안 정치하여 내부의 CO₂가 열적 평형상태에서 초임계상으로 유지될 수 있는 온도 조건을 형성한다.

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 액상 CO₂를 고압셀로 주입하면 미리 주입된 공극수가 고압셀 하부에 연결된 튜브를

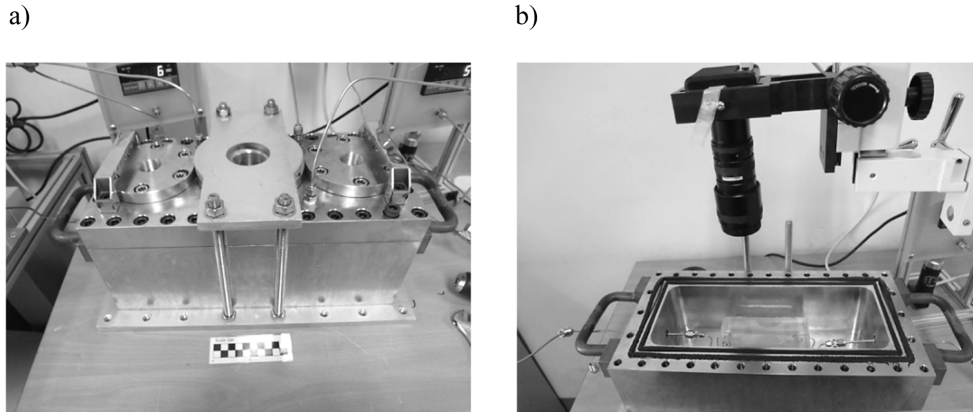


Fig. 4. High pressure chamber; (a) exterior with sapphire windows and safety lock, (b) interior with a micromodel in it.

통하여 모델 내부로 유입되면서 압력을 상승시킨다. 고압 챔버와 마이크로모델의 내부 압력이 설정된 압력에 도달하면 주입된 유체에 의해 변화된 온도가 안정되도록 30분 동안 정지한 뒤 실험을 개시한다. scCO₂를 모델 내부로 주입하기 위하여 고압펌프 1을 통하여 고압셀로 액체상 CO₂를 주입하면 고압셀 내부로 주입된 CO₂의 양이 증가함에 따라 공극수가 앞서 주입되고, 이어 scCO₂가 모델 내부로 유입되면서 scCO₂의 공극수 대체가 시작된다. 마이크로모델 내부로의 주입유량은 모델 외부로 유출되는 공극수의 무게를 측정하여 환산한다. 공극수의 대체가 완료되어 scCO₂와 공극수의 상분포가 안정화되면 모델의 전후에 연결된 밸브를 차단하여 동일한 압력 및 온도 조건 하에서 시스템이 평형 상태를 이루도록 정지한다. 마이크로모델 내부에서 일어나는 scCO₂의 유입과 거동, 공극수의 배수와 잔류 현상들은 실험 전 과정에 걸쳐 동영상으로 저장된다.

3.2. 이원화상의 분석을 통한 대체 면적비 계산

다양한 주입 조건 하에서 수행된 scCO₂ 주입 실험이 진행되는 동안 마이크로모델 내부의 공극에서는 규사 입자 표면에 대하여 비습윤성 유체인 scCO₂가 습윤성 유체인 공극수를 밀어내면서 포화도가 증가하는 대체현상이 관찰된다. 촬영된 동영상은 영상 관측 소프트웨어(NIS-Elements D)를 이용하여 0.1초 간격의 정지영상으로 추출되고 TIFF 파일로 저장된다. 본 연구에서는 scCO₂ 주입이 시작된 이후부터 대체가 완료되는 시점까지의 정지 영상을 10초 간격으로 재추출하여 이미지 분석에 활용하였다. 정지 영상에서 scCO₂ 대체가 발생한 공극은 공극수로 포화된 공극에 비하여 상대적으로 어둡게 나타나지만, 그 경계가 명확하게 드러나지 않는다(Fig. 5(a)와 (b)). 따라

서, 공극수로 포화된 초기의 공극과 scCO₂로 대체된 공극을 구분하여 나타낼 수 있도록 대체 과정의 이미지로부터 초기 이미지의 속성을 제거한 이원화상(binary image)을 제작하였다(Fig. 5(c)와 (d)). 이원화상 제작을 위해서는 촬영된 정지 영상으로부터 이미지 비교에 사용될 관찰면적(2.8 cm × 3.0 cm)의 자료를 추출하는데, 추출된 이미지는 640 × 512 픽셀의 크기를 가지며, 각 픽셀은 명도에 따라 가장 어두운 부분부터 가장 밝은 부분까지 0~255의 정수값으로 표현된다. scCO₂로 대체된 부분은 공극수로 채워진 부분보다 어둡게 나타나는 현상을 이용하여, 공극수로 포화된 이미지를 기준으로 scCO₂ 주입 이후 10초 간격으로 추출한 이미지와 명도를 비교하여 모든 픽셀에 대하여 그 차이를 계산하고, 명도의 차가 10보다 큰 부분은 흰색, 10보다 작은 부분은 검은색으로 나타내어 이미지를 이원화하였다. 이렇게 제작된 이원화상에서 흰색으로 나타난 영역의 픽셀수를 계산하여 이를 scCO₂에 의해 대체된 공극의 면적으로 정의하였다. 대체과정이 진행되는 동안 scCO₂에 의한 대체 면적비(areal displacement efficiency; $S_{r,scCO_2}$)는 상대포화도의 개념을 적용하여 다음과 같은 식으로 산정하였다.

$$S_{r,scCO_2} = \frac{\theta(t)}{\theta_s} \times 100 \tag{1}$$

여기서, θ_s 는 대체 과정이 완료되어 마이크로모델 내부의 공극이 최대한으로 scCO₂로 채워졌을 때의 대체 면적 [pixel]으로, 전체 공극의 면적에서 불감수 포화도(irreducible water saturation)에 해당하는 공극수가 차지하는 면적을 제외한 면적으로 정의한다(Fig. 6). $\theta(t)$ 는 임의의 시간에서 발생한 scCO₂의 공극수 대체 면적[pixel]을 나타낸다. 마이크로모델 내부를 채운 규사는 물에 친화적인 성질을

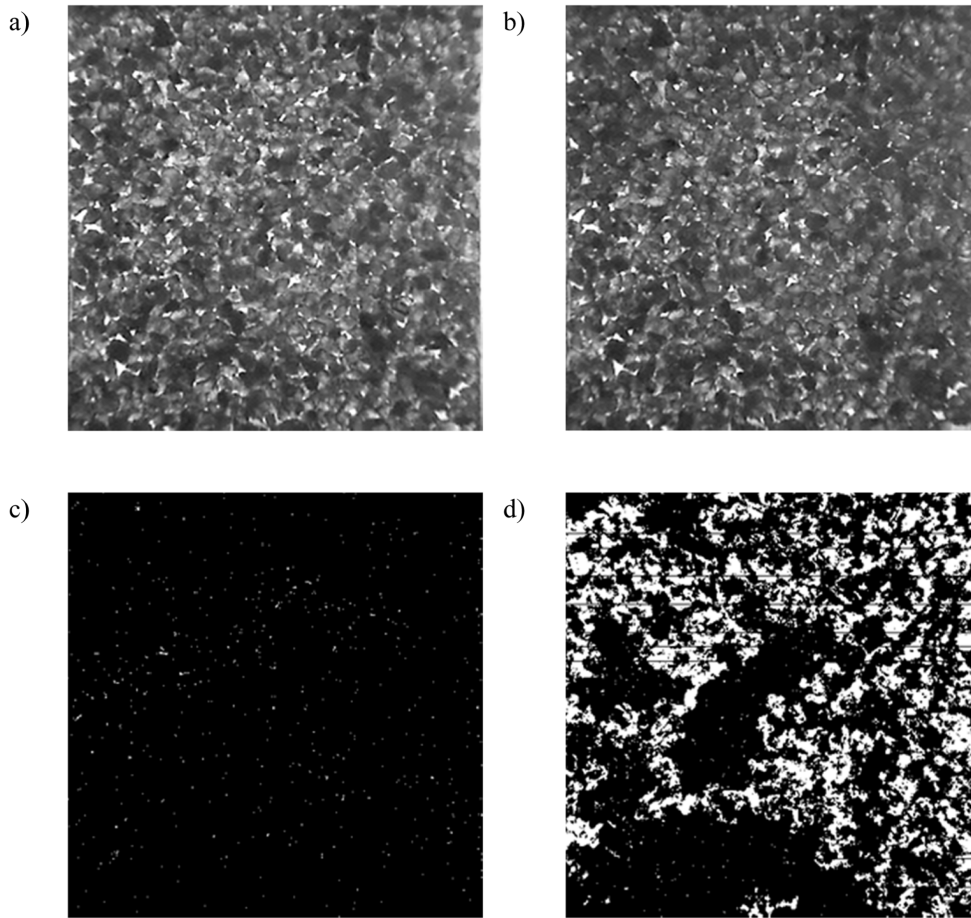


Fig. 5. Selected actual and binary images before and after the $scCO_2$ injection in the micromodel. In binary images (c and d), black areas indicate pores saturated with water while white areas indicate pores displaced by $scCO_2$. (a) Prior to the injection, all of pore space was saturated with deionized water., (b) After the completion of the injection, some part of pore water was displaced by $scCO_2$., (c) binary image of (a), (d) binary image of (b).

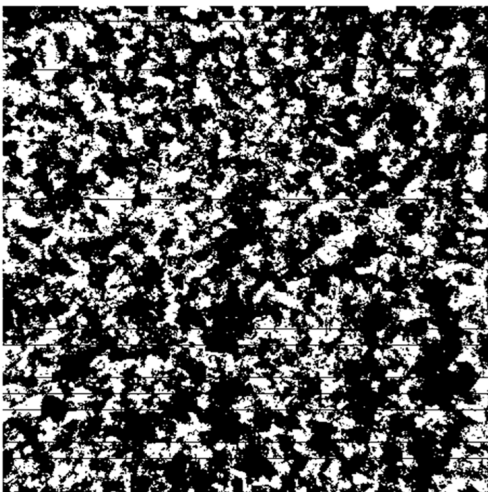


Fig. 6. The binary image of the observation area with the maximum saturation of $scCO_2$ in the micromodel. The maximum CO_2 saturation is estimated at 51.3% and the irreducible water saturation is measured at 48.7% of the pore space.

가지므로 $scCO_2$ 의 공극수 대체가 완료된 후에도 일부의 공극수가 잔류하는데, 실험에서 사용된 마이크로모델에 잔류하는 공극수의 양은 평균 0.37 g으로 전체 공극의 약 48.7%를 차지한다. 따라서 대체 면적비 100%는 $scCO_2$ 가 전체 공극의 51.3%를 대체하였음을 의미한다.

4. 실험결과 및 토의

4.1. $scCO_2$ 의 주입과 전개

습윤성 유체로 포화되어있는 마이크로모델 내부로 주입된 비습윤성 유체인 $scCO_2$ 의 대체 및 확산 형태는 공극 구조의 특성뿐만 아니라 밀도, 점도, 염도, 계면장력 등 공극수와 주입 유체의 물리적 특성, 유량 및 주입 방식 등 주입 조건, 온도 및 압력 등 환경 조건의 직접적인 영향을 받는다. 이러한 요인들이 $scCO_2$ 의 확산과 공극수

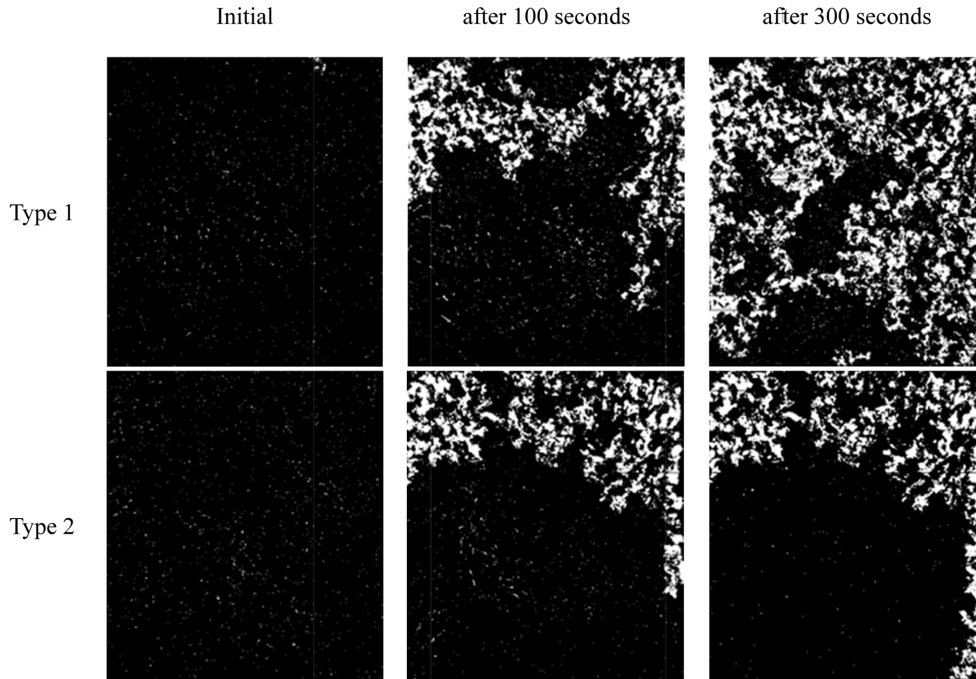


Fig. 7. Selected binary images for two representative patterns of scCO₂ plume evolution observed during the injection experiments (Experimental conditions: 1,300 psi, 40°C, and flow rate of scCO₂: 0.1 ml/min). Supercritical CO₂ was injected from the inlet (top). Micromodel was initially saturated with deionized water and the pore space was getting displaced with scCO₂ over observation time.

대체에 미치는 영향을 규명하기 위하여 CO₂가 초임계상으로 유지될 수 있는 1,300 psi(9.0 × 10³ kPa)와 40°C의 압력과 온도 조건이 설정된 마이크로모델의 내부를 탈이온수로 포화시킨 후 0.1 ml/min의 유량으로 scCO₂를 주입하며 침투와 전개 과정을 관찰하였다.

Fig. 7의 Type 1과 2는 scCO₂ 주입이 시작되기 이전과 주입 개시 후 100초와 200초가 경과한 시점에서 마이크로모델 내 관측영역에서의 scCO₂와 공극수의 분포에 대한 이원화상으로, 압력, 온도, 유량 등 다양한 주입 조건을 변화시키며 수행된 일련의 마이크로모델 실험에서 일반적으로 관찰되는 두 가지 형태의 공극수 대체 양상을 나타낸 것이다. Type 1의 경우, scCO₂ 주입이 지속됨에 따라 scCO₂ 흐름이 단면 전체에 걸쳐 안정적으로 전개되고, scCO₂로 대체된 면적이 하류부를 향하여 점진적으로 확대되는 양상을 보여준다. 이에 반하여, Type 2의 경우, scCO₂ 주입을 시작한 후 100초까지는 대체 과정이 단면 전체에 걸쳐 균일하게 발생하였으나, 이후 관찰 영역의 우측으로 좁고 긴 선택적 흐름 경로(preferential flow path)를 형성하여 하류부까지 연결된 이후에는 scCO₂로 대체된 면적이 추가로 확대되지 않은 채 scCO₂의 흐름이 지속되는 것으로 관찰되었다.

이러한 선택적인 흐름 경로의 발생은 공극 구조의 불균

질성과 함께 scCO₂와 공극수의 유체 특성에 영향을 받는다. 혼합되지 않는 두 유체 사이의 비혼성 대체(immiscible displacement) 양상은 무차원량인 모관값(capillary number; Ca)과 점성계수비(viscosity ratio; M)를 통해 표현될 수 있다(Cinar et al., 2009; Wang et al., 2013).

$$Ca = \frac{\mu_{nw} \times u_{nw}}{\sigma_{nw,w}} \quad (2)$$

$$M = \frac{\mu_{nw}}{\mu_w} \quad (3)$$

여기서, μ_w 는 습윤성 유체인 공극수의 점성계수[kg/sec · m], μ_{nw} 와 u_{nw} 는 각각 비습윤성 유입 유체인 scCO₂의 점성계수 [kg/sec · m]와 유속[m/s], $\sigma_{nw,w}$ 는 두 유체 사이의 계면장력[kg/sec²]이다. 모관값은 두 유체의 경계면에서 작용하는 계면장력에 대한 점성력의 상대적인 영향을 나타내는 값으로, Ca 가 낮은 조건에서 다공성 매체 내의 흐름은 모관력에 의해 지배되며, Ca 가 높은 조건에서의 흐름은 점성력에 의해 지배된다. 점성계수비는 다공성 매체를 포화시키고 있는 습윤성 유체의 점성에 대한 비습윤성 주입 유체의 점성비이다. $\log Ca > -1$, $\log M > 1$ 인 경우에는 주입 유체에 의한 핑거링(fingering) 현상이 발생하지 않는 안정적인 대체 과정을 나타내는데 반하여,

$\log Ca < -6$ 인 경우에는 모관력에 의한 핑거링 현상이, $\log M < -2$ 인 경우에는 점성력에 의한 핑거링 현상이 주로 발생한다(Lenormand et al., 1988; Zhang et al., 2011). 본 연구에서 설정된 실험의 기본 조건(1,300 psi, 40°C)에 대하여 이전 연구에서 보고된 물과 CO₂의 점성도는 각각 0.598 cp(Dandekar, 2006)와 0.033 cp(Heidaryan et al., 2011)이고, 물과 CO₂ 사이의 계면장력은 26.9 mN/m(Bachu and Bennion, 2008)이다. 이 값들을 적용하여 산정된 Ca 와 M 은 주입 유량의 크기에 따라 각각 9.48×10^{-9} ~ 5.68×10^{-7} 와 7.00×10^{-4} ~ 6.40×10^{-2} 의 값을 나타내며, 이러한 조건은 모관력에 의한 핑거링과 점성력에 의한 핑거링이 모두 발생할 수 있는 천이 영역에 해당한다. 실제로 본 실험 과정에서 마이크로모델 내부로 주입되는 scCO₂가 흐름이 상대적으로 용이한 공극을 따라

핑거링이 발생하여 하류부까지 선택적인 흐름 경로를 형성하는 경우를 다수 관찰할 수 있었다. 그러나 일단 핑거링과 선택적 흐름 경로가 발생하면 지속적인 CO₂ 주입이 이루어지더라도 대체 면적이 주변으로 확산되지 않는다. 본 연구에서는 CO₂ 주입 환경 또는 조건이 대체 면적비에 미치는 영향을 규명하기 위하여 소규모 영역에서 극단적인 핑거링과 선택적 흐름 경로가 발생한 경우는 영향 분석에서 제외하였다.

4.2. 주입 조건이 scCO₂의 공극수 대체 과정에 미치는 영향

4.2.1. 주입 환경의 압력과 온도

마이크로 모델 내부의 압력과 온도 등 환경 조건이 scCO₂의 공극수 대체 과정에 미치는 영향을 규명하기 위하여 다양한 압력 및 온도 조건에 대한 scCO₂ 주입 실

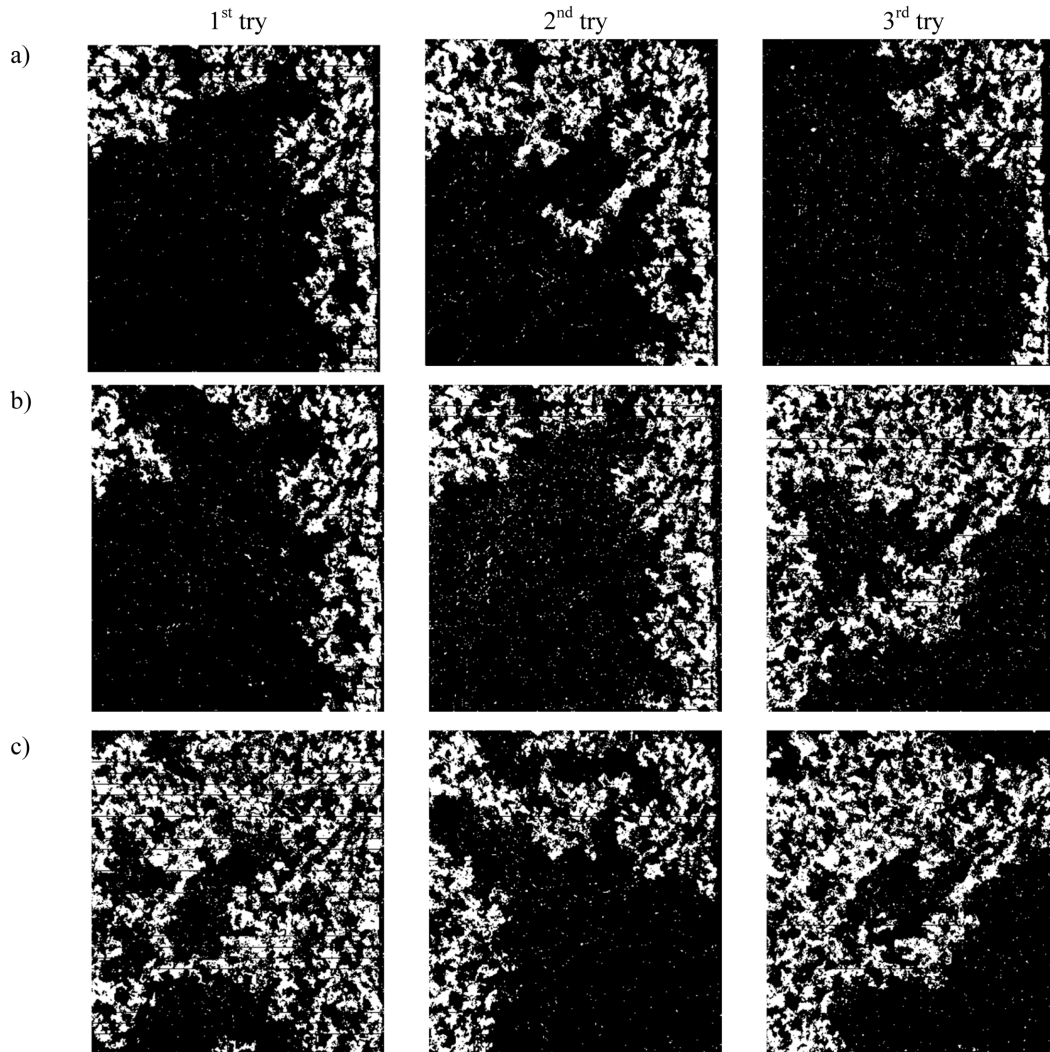


Fig. 8. Selected binary images from the scCO₂ injection experiments for various pressures (Experimental conditions: 40°C and flow rate of scCO₂: 0.1 ml/min). Pressure conditions : (a) 1,100 psi, (b) 1,200 psi, (c) 1,300 psi.

험을 수행하였다. 실험의 기본 조건으로 탈이온수로 포화된 마이크로 모델 내부에 1,300 psi와 40°C의 압력 및 온도 조건을 설정하고, 고압펌프를 이용하여 scCO₂를 0.1 ml/min의 유량으로 마이크로모델 내부로 주입하였다. 압력의 영향에 대한 실험에서는 1,100 psi(7.6 × 10³ kPa)와 1,200 psi(8.3 × 10³ kPa)의 압력 조건을 추가로 적용하였으며, 온도의 영향에 대한 실험에서는 20°C와 60°C의 온도 조건을 추가로 적용하여 각각 3회씩 반복 실험을 수행하였다. CO₂의 임계 온도(31.1°C)보다 낮은 20°C가 적용된 실험에서의 CO₂ 성상은 액체상(ICO₂)이었으며, 그 이외의 실험에서는 모두 초임계상(scCO₂)의 CO₂가 주입되었다.

Fig. 8은 각 압력 조건에서 3회씩 수행된 scCO₂ 주입 실험에서 공극수의 대체가 완료된 후 마이크로모델 내 관측영역에 대한 이원화상을 나타낸 것으로, 압력이 증가함에 따라 핑거링 현상이 비교적 약화되는 경향을 나타낸다. 마이크로모델 내부 압력의 증가는 CO₂의 점도와 물-CO₂ 간 계면장력의 감소를 야기하는데 반하여, 공극수의 점도에는 큰 영향을 미치지 않는다(Bachu and Bennion, 2008; Dandekar, 2006). 이러한 비습윤성 주입 유체의 점성 증가와 주입 유체-공극수 간 계면장력의 증가는 각각 점성력과 모관력에 의한 핑거링이 발생할 수 있는 가능성을 줄여주게 되며(Lenormand et al., 1988), 이는 압력 증가에 의한 점도와 계면 장력 값으로 산정된 *Ca*와 *M*의 증가를 통해 정량적으로 표현될 수 있다. Fig. 9는 이원화상에 대한 분석으로부터 산정된 최종 대체 면적비의 변화를 나타낸 것으로, 주입 환경의 압력이 증가함에 따라 최종 대체 면적비가 증가하는 경향을 보여주고 있다. 이러한 경향은 마이크로모델의 공극 구조를 이루는 규사 입자의 구성 성분 중 약 90%를 차지하는 SiO₂의 표면 특성 변화가 원인으로 판단된다. SiO₂의 표면에는 물과의 친화도에 결정적인 영향을 미치는 실라놀 그룹(silanol group, SiOH)이 존재하고 있으며, 이 실라놀 그룹의 구조 변화에 따라 SiO₂ 표면 특성이 변화하게 된다(Behrens and Grier, 2001). 자연상태 물의 pH 범위(5.7~7.7)에서 실라놀 그룹은 수소 이온을 잃고 음전하를 띠는 상태로 존재하므로 극성을 가진 물분자에 대하여 친화적인 성질을 나타낸다(Dove and Craven, 2005). 그러나 pH 3 이하의 산성 조건에서 실라놀 그룹은 수소 이온과 결합함에 따라 규소 입자 표면의 전하가 감소하고 결과적으로 친수성이 감소하게 된다(Kim et al., 2012). 따라서 주입 환경의 압력이 증가하여 공극수에 대한 CO₂의 용해도가 증가하면 더 많은 CO₂가 용해되어 공극수의 pH가 낮아지고 공극 구조 표면의 친수성이 감소된다. 친수성이 낮은

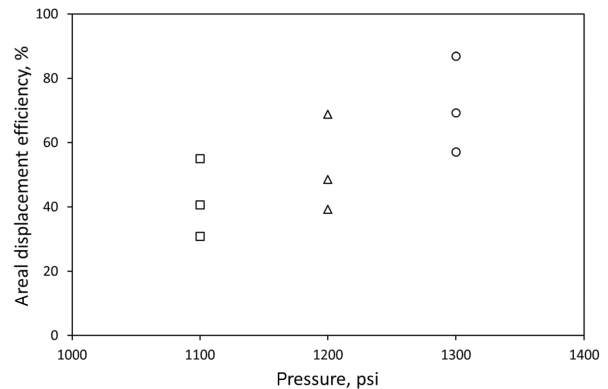


Fig. 9. Variation in the areal displacement efficiency of pore water with pressure (Experimental conditions: 40°C and flow rate of scCO₂: 0.1 ml/min).

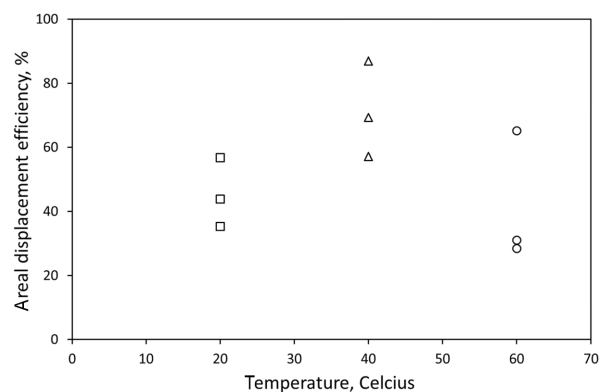


Fig. 10. Variation in the areal displacement efficiency with temperature (Experimental conditions: 1,300 psi and flow rate of scCO₂: 0.1 ml/min).

공극 구조를 포화시키고 있던 공극수는 비습윤성 주입 유체인 scCO₂에 의해 상대적으로 용이하게 대체됨에 따라 최종적인 대체면적비가 증가하는 경향을 나타내게 된다.

온도의 변화는 유체의 점성에 직접적인 영향을 미친다. Fig. 10은 각 온도 조건에서 3회씩 수행된 scCO₂ 주입 실험에서 공극수의 대체가 완료된 후 마이크로모델 내 관측영역에 대한 이원화상으로부터 산정된 최종 대체 면적비를 나타낸 것으로, 주입 환경의 온도가 증가함에 따라 최종 대체 면적비가 증가하는 경향을 나타낸다. 단, 60°C 실험의 경우, 핑거링 현상이 발생하여 대체 면적비가 현저하게 낮은 2회의 실험 결과는 경향 분석에서 제외하였다. 주입 환경의 온도 상승에 따른 대체 면적비의 증가 추세는 온도 변화에 따른 CO₂의 점성도 변화가 가장 주요한 원인으로 판단된다. Heidaryan et al. (2011)이 보고한 온도 및 압력 조건에 대한 CO₂의 점성도 산정 결과에 따르면, 1,300 psi의 압력 조건에서 온도 조건이 20°C,

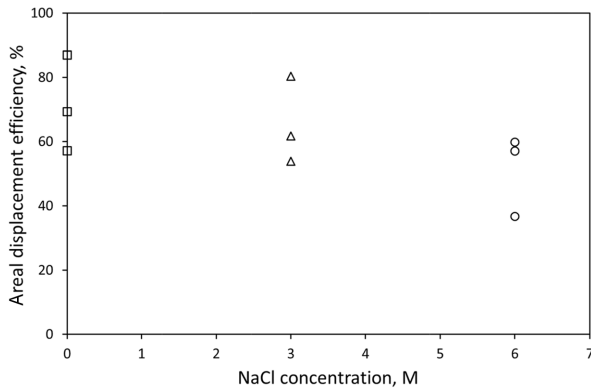


Fig. 11. Variation in the areal displacement efficiency with NaCl concentration in pore water (Experimental conditions: 1,300 psi, 40°C, and flow rate of scCO₂: 0.1 ml/min).

40°C, 60°C로 증가하면 CO₂의 점성도는 각각 0.0683 cp, 0.0333 cp, 0.0238 cp로 점차 감소한다. 이와 같이 낮아진 점성도로 인하여 마이크로모델 내 CO₂의 확산성이 증가되어 대체 면적비가 증가한 것으로 판단된다.

4.2.2. 공극수의 염도

공극수의 염도가 scCO₂의 공극수 대체 과정에 미치는 영향을 규명하기 위하여 탈이온수와 3 M, 6 M의 염수를 공극수로 사용하여 실험을 수행하였다. 적용된 염수는 탈이온수에 염화나트륨을 용해시켜 제조하였으며, 각 농도에 대하여 3회씩 반복 실험을 수행하였다. Fig. 11은 공극수의 대체가 완료된 후 마이크로모델 내 관측영역에 대한 이원화상으로부터 산정된 최종 대체 면적비를 나타낸 것으로, 공극수의 염도가 증가함에 따라 핑거링이 발생하는 경향이 더 뚜렷하게 나타나고, 그 결과로 최종 대체 면적비가 감소하는 추세를 나타낸다.

이러한 현상은 공극수의 염도가 공극수에 대한 CO₂의 용해도에 미치는 영향 때문으로 판단되는데, 본 실험 조건에 대하여 Portier and Rochelle(2005)이 제안한 염도에 대한 CO₂ 용해도 모델의 적용 결과에 의하면, 공극수의 염도가 0 M에서 3 M로 증가할 때 CO₂ 용해도는 0.035 mol/kg에서 0.023 mol/kg으로 34% 감소하는 것으로 나타났다. 따라서, 주입 환경의 압력 증가의 경우와는 반대로, 염도가 높은 공극수에 CO₂가 침투하여 용해되는 경우, 염도가 낮은 경우에 비하여 CO₂의 용해량은 감소하고 pH의 저하폭도 작게 나타난다. 이로 인해 높은 염도의 공극수에서 규사 입자의 표면은 CO₂가 침투되는 상황에서 상대적으로 높은 친수성을 유지하며 scCO₂의 공극수 대체를 약화시키는 것으로 판단된다.

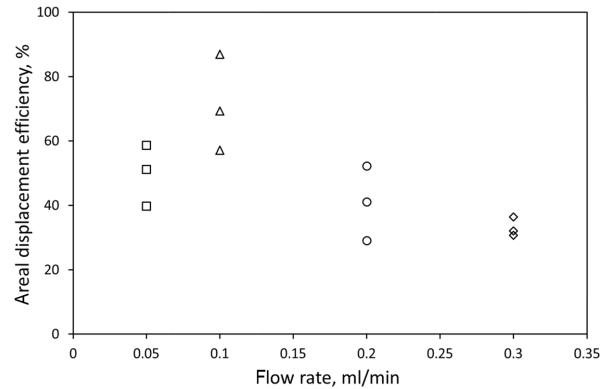


Fig. 12. Variation in the areal displacement efficiency with flow rate of scCO₂ injection (Experimental conditions: 1,300 psi and 40°C).

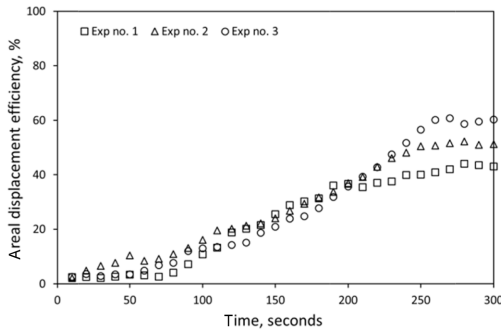
4.2.3. scCO₂ 주입 유량

scCO₂의 주입 유량이 공극수 대체 과정에 미치는 영향을 규명하기 위하여 scCO₂의 주입 유량을 0.05, 0.1, 0.2, 0.3 ml/min로 증가시키며 각각 3회씩 반복하여 실험을 수행하였으며, 대체 면적비에 관한 실험 결과는 Fig. 12에 나타낸 바와 같다. 주입 유량이 최소(0.05 ml/min)인 경우를 제외하면, 유량이 증가함에 따라 대체 면적비의 평균값이 최대 74.4%(0.1 ml/min)에서 35.8%(0.3 ml/min)까지 감소하는 추세를 나타내는 것으로 관찰되었다. 이러한 감소 경향은 유량이 증가함에 따라 마이크로모델 내에서 scCO₂가 빠르게 이동하면서 점성력의 영향이 점차 증가하여 점성력에 의한 핑거링이 국지적인 영역에서 발생할 수 있는 경향--미시적인 규모에서의 핑거링이 발생하면 주변 공극으로의 확산 대체(diffusive displacement)가 제한된다. --이 크게 나타나기 때문인 것으로 판단된다. Fig. 13은 각 유량에서 시간의 흐름에 따른 대체 면적비의 변화를 도시한 것이다. 유량이 증가함에 따라 최종 대체 면적비가 감소하는 추세를 나타내며, 최종 대체 면적비까지 도달하는데 걸리는 시간은 점차 짧아지는 것으로 관찰되었다. 또한, 유량이 가장 큰 0.3 ml/min 실험의 결과는 scCO₂가 빠르게 이동하며 핑거링과 선택적 흐름 경로를 형성한 이후에는 주입된 scCO₂가 더 이상 주변부로 확산되지 않는 선택류의 영향을 잘 확인할 수 있다. 이는 주입 유량이 증가함에 따라 scCO₂의 주입성은 증가하지만 저장 효율은 감소하는 것을 의미하며, 안정적인 CO₂ 지중 저장을 위해서는 최적화된 주입 유량의 조절이 필수적임을 시사한다.

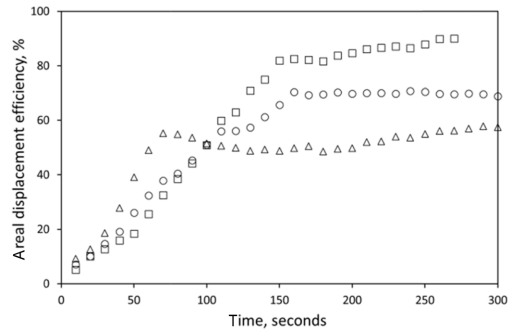
4.3. CO₂ 주입 방식이 scCO₂의 공극수 대체 과정에 미치는 영향

마이크로모델 내부로의 scCO₂ 주입 방식이 scCO₂의 공

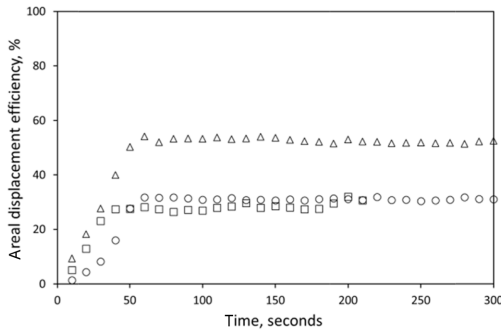
a) Flow rate = 0.05 ml/min



b) Flow rate = 0.1 ml/min



c) Flow rate = 0.2 ml/min



d) Flow rate = 0.3 ml/min

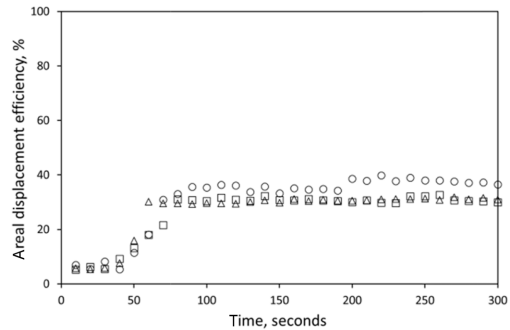
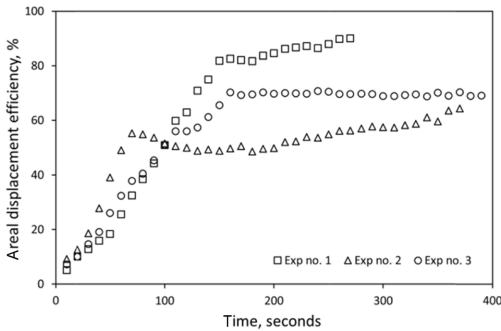


Fig. 13. Temporal changes in the areal displacement efficiency for various flow rates of scCO₂ injection (Experimental conditions: 1,300 psi and 40°C).

a)



b)

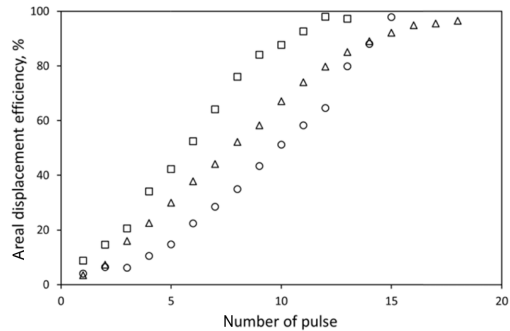


Fig. 14. Variation in the areal displacement efficiency with the injection type of scCO₂ (Experimental conditions: 1,300 psi and 40°C) (a) continuous injection, (b) pulse-type injection.

극수 대체 과정의 형태와 대체 면적비에 미치는 영향을 규명하기 위하여 탈이온수로 채워진 마이크로모델에 연속식과 펄스식으로 scCO₂를 주입하고 관찰 결과를 비교하였다. 연속식 주입은 실험 조건에 따라 조절된 유량(0.05~0.3 ml/min)으로 scCO₂를 지속적으로 주입하는 방식이며, 펄스식 주입은 마이크로모델의 배출구에 위치한 두 개의 밸브를 교차적으로 개폐함으로써 회당 약 0.03 ml의

scCO₂를 단속적으로 주입하는 방식이다. 두 종류의 실험 모두 1,300 psi와 40°C의 동일한 압력 및 온도 조건을 적용하였으며, 공극수로는 탈이온수를 사용하였다. scCO₂ 주입 횟수나 주입 시간의 경과에 따라 전개되는 scCO₂의 공극수 대체 과정은 현미경 카메라로 관찰되었다.

Fig. 14는 각 3회씩 수행된 연속식과 펄스식의 scCO₂ 주입 실험에서 각각 펄스 횟수와 주입시간에 대한 대체

면적비의 변화를 나타낸 것이다. 연속식 주입 실험(주입 유량 : 0.1 ml/min)의 경우, 주입이 진행됨에 따라 대체 면

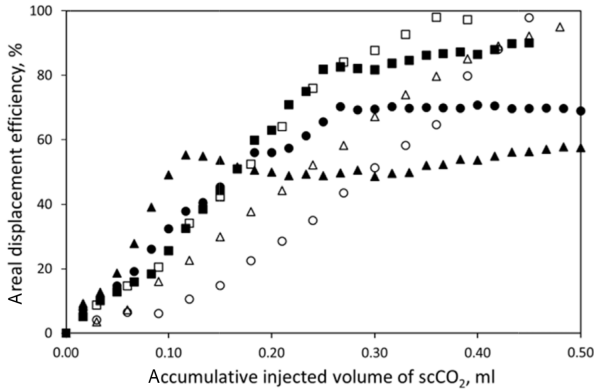
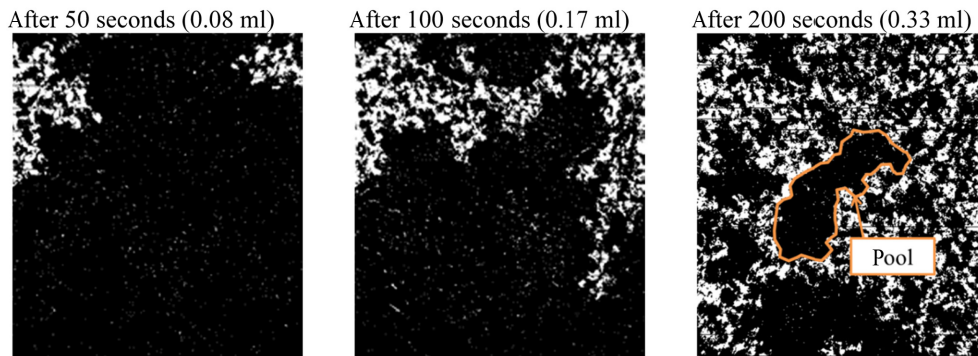


Fig. 15. Comparison of variations in the areal displacement efficiency with the injection type of scCO₂ (Experimental conditions: 1,300 psi and 40°C) in terms of accumulative injected volume of scCO₂. Open symbols □△○: Continuous injection; Closed symbols ■▲●: Pulse-type injection.

적비가 선형적으로 증가하다가 70~160초를 전후하여 평형상태에 도달하여 최종적인 대체 면적비는 64.3~90.0% (평균 74.5%)를 나타냈다. 이에 비하여 펄스식 주입(주입 유량 : 0.03 ml/pulse)의 경우 주입 회수가 증가함에 따라 대체 면적비가 지속적으로 증가하여 15회의 펄스 주입 이후에는 세 번의 실험 모두에서 95% 이상의 대체 면적비를 기록하였다. 두 방식으로 수행된 주입 실험의 결과를 비교하기 위하여 주입된 scCO₂의 부피를 기준으로 나타낸 Fig. 15는 scCO₂ 주입량이 20 ml에 다다를 때 까지는 두 방식 실험에서의 대체 면적비 변화가 큰 차이를 나타내지 않다가, 이후 주입이 지속됨에 따라 연속식 주입에서의 대체 면적비가 평형상태에 도달한 이후에도 펄스식 주입에서는 대체 면적비가 증가하여 상대적으로 높은 값을 나타내는 경향을 보여주고 있다. 이러한 비교 결과는 주입 과정이 진행되는 동안 주입된 scCO₂의 공간적인 분포 양상을 나타내는 이원화상을 통해 그 차이의 원인을 살펴볼 수 있다. Fig. 16(a)와 (b)는 각각 연속식과 펄스식으로 수행된 scCO₂ 주입 실험에 대한 이원화상이

a) Continuous injection



b) Pulse-type injection

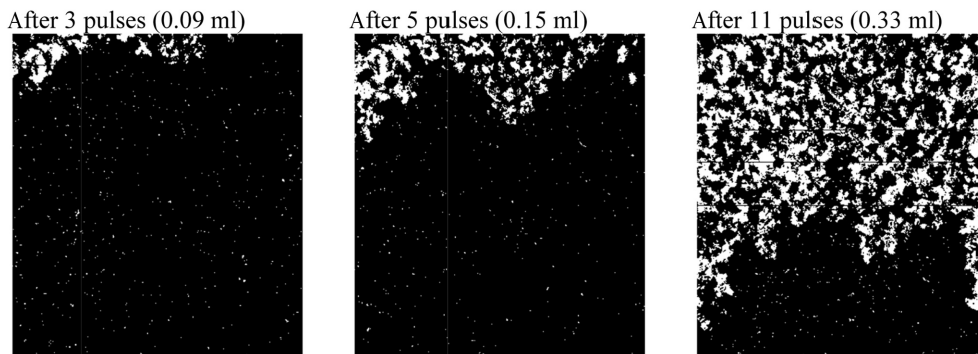


Fig. 16. Selected binary images during scCO₂ injection (Experimental conditions: 1,300 psi and 40°C). scCO₂ was injected from the inlet (top). Micromodel was initially saturated with deionized water and the pore space was getting displaced with scCO₂ over injection procedure. Numbers in parenthesis denote the accumulative injection volume. (a) Continuous injection of scCO₂ (b) Pulse-type injection of scCO₂.

다. 유사한 양의 $scCO_2$ 가 주입된 시점에서 각각의 이원화상을 비교하면, 펄스식 주입(Fig. 16(b))에서는 흰색으로 표현되는 $scCO_2$ 의 확산이 비교적 안정적으로 진행되는 데 반하여, 연속식 주입(Fig. 16(a))의 경우에는 주입 이후 100초를 전후하여 핑거링이 발생하고, 이렇게 형성된 선택적 흐름 경로들 사이에 $scCO_2$ 흐름의 직접적인 영향에서 배제된 영역(pool)이 발생하여 흐름이 우회됨에 따라 대체 면적비가 더 이상 증가하지 않게 된다. 이는 연속식 주입의 경우, 지속적으로 공급되는 주입압이 상대적으로 흐름이 용이한 공극 구조에 집중되어 핑거링과 이에 따른 선택적 흐름 경로가 비교적 용이하게 형성되는데 반하여, 펄스식 주입의 경우에는 주입압의 공급이 반복적으로 중단되어, 이 기간 동안 $scCO_2$ 의 응집력으로 인한 순간적인 역행 흐름이 발생하는 동시에 특정 공극 구조에 집중되었던 주입압이 주변으로 분산됨으로써 핑거링이 억제되고 보다 안정적인 확산을 유도하는 것이 원인일 것으로 추정된다. 그러나 펄스식 주입 방식이 확산 기작에 미치는 영향에 대한 보다 정확한 평가와 원인 규명이 이루어지기 위해서는 추가의 실험을 통한 자료의 축적과 정밀한 분석이 필요할 것으로 판단된다.

5. 결 론

본 연구에서는 마이크로모델을 이용한 $scCO_2$ 주입실험을 통하여 $scCO_2$ 의 거동과 공극수의 잔류 양상을 시각적으로 관찰하고, 그 결과를 분석하여 압력, 온도, 염도 등 매체 주변의 환경 조건뿐만 아니라 주입 유량, 주입 방식 등 주입 조건이 $scCO_2$ 에 의한 공극수 대체 효율에 미치는 영향을 정량적으로 규명하고자 하였다. 이를 위하여 규사 입자와 투명한 유리관을 이용한 마이크로모델을 제작하고, 고온 및 고압 환경에서 마이크로모델 내부로 주입된 $scCO_2$ 에 의해 발생하는 공극수 대체 과정을 관찰하였다. 대체 과정을 기록한 동영상으로부터 추출된 정지 영상은 이미지 보정을 통해 이원화상으로 변환하여 $scCO_2$ 로 포화된 공극을 그 이외의 공극 구조(공극수로 포화된 공극과 규사 입자)와 구분되게 함으로써 공극수가 $scCO_2$ 로 대체된 면적에 대한 정량적 분석을 가능하게 하였다.

주입 환경이 마이크로모델 내부로 주입된 $scCO_2$ 의 공극수 대체 과정에 미치는 영향을 규명하기 위하여 다양한 압력 및 온도 조건에서 수행된 $scCO_2$ 주입 실험의 결과에 따르면, 압력 또는 온도 조건이 증가할수록 대체 과정이 완료된 이후의 최대 대체 면적비가 증가하는 경향을 나타냈다. 이러한 결과는 각각 압력의 증가에 따른 규사

입자 표면의 친수성 감소와 온도의 증가에 따른 CO_2 의 점성도 감소가 원인으로 판단된다. 공극수의 염도가 $scCO_2$ 의 공극수 대체 과정에 미치는 영향을 규명하기 위한 실험의 결과에서는 염도가 증가함에 따라 최대 대체 면적비가 감소하는 경향을 나타냈다. 이는 공극수의 염도가 높을수록 CO_2 의 용해량이 감소하여 규사 입자 표면이 상대적으로 강한 친수성을 나타내기 때문으로 판단된다. 실제 CO_2 지중저장에서 중요한 운영 조건인 주입 유량의 영향을 파악하기 위한 주입실험의 결과는 유량이 증가함에 따라 최대 대체 면적비가 감소하는 것으로 나타났으며, 대체 면적비가 더 이상 증가하지 않는 평형상태에 도달하는데 걸리는 시간은 점차 짧아지는 것으로 관찰되었다. 또 다른 운영 조건인 주입 방식의 영향을 규명하기 위하여 $scCO_2$ 를 연속식과 펄스식으로 주입한 실험 결과의 비교에서, 펄스식 주입은 비교적 안정적인 확산과정이 진행되어 매우 높은 최대 대체 면적비를 나타낸 것에 비하여, 연속식 주입의 경우에는 핑거링과 선택적 흐름 경로가 발생하여 상대적으로 낮은 최대 대체 면적비를 나타내었다.

본 연구에서 사용된 마이크로모델은 다공성 매체 내로 주입된 $scCO_2$ 가 공극수를 대체하는 현상을 시각적 관찰을 통하여 정량적으로 분석하기 위하여 비교적 균질한 규사 입자를 사용하여 제작됨에 따라 비균질성의 실제 주입 지층 모의에는 뚜렷한 한계를 가진다. 또한 고압실험에 수반되는 제약 조건들로 인해 마이크로모델이 실제 지층의 공극구조와 비교하여 상대적으로 작은 규모로 제작됨으로써 마이크로모델 내벽 부근에서의 흐름 유도 및 교란 현상이 실험의 결과에 영향을 미칠 수 있을 것으로 판단된다. 그럼에도 불구하고 이러한 실험 결과는 다양한 환경적 요인과, 주입 조건의 차이가 이산화탄소 지중저장의 주입성과 대체 효율에 상당한 영향을 미칠 수 있으며, 효율적이고 안정적인 이산화탄소 지중저장을 위해서는 주입 환경이나 조건과 관련된 다양한 요소들에 대한 영향이 필수적으로 고려되어야 한다는 점을 시사한다.

사 사

본 연구는 2015년도 산업통상자원부 재원으로 한국에너지기술연구원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구과제(포항분지 해상 소규모 CO_2 주입실증 프로젝트: No. 20132010201760)의 결과 중 일부임을 밝히며, 연구 지원에 감사 드립니다.

References

- Aggelopoulos, C.A., Robin, M., Perfetti, E., and Vizika, O., 2010, CO₂/CaCl₂ solution interfacial tensions under CO₂ geological storage conditions: influence of cation valence on interfacial tension, *Adv. Water Resour.*, **33**(6), 691-697.
- 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.
- Behrens, S.H. and Grier, D.G., 2001, The charge of glass and silica surfaces, *J. Chem. Phys.*, **115**(14), 6716-6721.
- Chatenever, A. and Calhoun Jr, J.C., 1952, Visual examinations of fluid behavior in porous media-part I, *J. Petrol. Technol.*, **4**(6), 149-156.
- Chiquet, P., Broseta, D., and Thibeau, S., 2007, Wettability alteration of caprock minerals by carbon dioxide, *Geofluids*, **7**(2), 112-122.
- Cinar, Y., Amir, R., and Hamdi, A.T., 2009. Experimental study of CO₂ injection into saline formations, *Soc. Pet. Eng. J.* **14**, 588-594.
- Dandekar, A.Y., 2006, Petroleum Reservoir Rock and Fluid Properties, *CRC press*, New York, 460 p.
- Dove, P.M. and Craven, C.M., 2005, Surface charge density on silica in alkali and alkaline earth chloride electrolyte solutions, *Geochim. Cosmochim. Ac.*, **69**(21), 4963-4970.
- Gielen, D., Podkanski, J., and Unander, F., 2004, Prospects for CO₂ Capture and Storage, Energy Publications, Paris, France, 252 p.
- Heidaryan, E., Hatami, T., Rahimi, M., and Moghadasi, J., 2011, Viscosity of pure carbon dioxide at supercritical region: Measurement and correlation approach, *J. Supercrit. Fluid.*, **56**(2), 144-151.
- Huh, C., Kang, S., and Ju, H., 2011, Consideration of carbon dioxide capture and geological storage (CCS) as clean development mechanism (CDM) project activities: key issues related with geological storage and response strategies, *Korean Soc. Marine Environ. Energ.*, **14**(1), 51-64.
- Karadimitriou, N.K. and Hassanizadeh, S.M., 2012, A review of micromodels and their use in two-phase flow studies, *Vadose Zone J.*, **11**(3), doi:10.2136/vzj2011.0072
- Kim, 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.
- Lenormand, R., Touboul, E., and Zarcone, C., 1988, Numerical models and experiments on immiscible displacements in porous media, *J. Fluid Mech.*, **189**, 165-187.
- Park, B., Lee, M., and Wang, S., 2015, Development and application of micromodel for visualization of supercritical CO₂ migration in pore-scale, *J. Soil Groundw. Environ.*, **20**(4), 73-82.
- Metz, B., Davidson, O., De Coninck, H.C., Loos, M., and Meyer, L.A., 2005, IPCC special report on carbon dioxide capture and storage. Prepared by Working Group III of the Intergovernmental Panel on Climate Change, Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, 4
- Portier, S. and Rochelle, C., 2005, Modelling CO₂ solubility in pure water and NaCl-type waters from 0 to 300 C and from 1 to 300 bar: Application to the Utsira Formation at Sleipner, *Chem. Geol.*, **217**(3), 187-199.
- Wang, S., 2009, Geological Carbon Sequestration: Now and After, *Korean Ind. Chem. News*, **12**(2), 21-30.
- 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, *Energ. Fuel.*, **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.