

# 수적(垂滴)법을 이용한 이산화탄소 지중저장 조건에서의 염수-이산화탄소 간 계면장력 측정

박규령 · 안혜진 · 김선옥 · 왕수균\*

부경대학교 에너지자원공학과

## Measuring Interfacial Tension between Brine and Carbon Dioxide in Geological CO<sub>2</sub> Sequestration Conditions using Pendant Bubble Methods

Gyuryeong Park · Hyejin An · Seon-ok Kim · Sookyun Wang\*

Department of Energy Resources Engineering, Pukyong National University

### ABSTRACT

This experimental study was aimed to estimate interfacial tension of brine-CO<sub>2</sub> by using a pendant bubble method and image analysis. Measurements were performed for wide ranges of temperatures, pressures, and salinities covering reservoir conditions in Pohang basin, a possible candidate for CO<sub>2</sub> storage operation in Korea. The profiles of CO<sub>2</sub> bubbles in brine obtained from image analysis with the densities of brine and CO<sub>2</sub> from previous studies were applied to Laplace-Young equation for calculating interfacial tension in brine-CO<sub>2</sub> system. The experimental results reveals that the interfacial tension is significantly affected by reservoir conditions such as pressure, temperature and water salinity. For conditions of constant temperature and water salinity, the interfacial tension decreases as pressure increases for low pressures ( $P < P_c$ ), and approaches to a constant value for high pressures. For conditions of constant pressure and water salinity, the interfacial tension increases as temperature increases for  $T < T_c$ , with an asymptotic trend towards a constant value for high temperatures. For conditions of constant pressure and temperature, the interfacial tension increases with increasing water salinity. The trends in changes of interfacial tension can be explained by the effects of the reservoir conditions on the density difference of brine and CO<sub>2</sub>, and the solubility of CO<sub>2</sub> in brine. The information on interfacial tensions obtained from this research can be applied in predicting the migration and distribution of injecting and residual fluids in brine-CO<sub>2</sub>-rock systems in deep geological environments during geological CO<sub>2</sub> sequestrations.

**Key words :** CO<sub>2</sub>, Brine, Interfacial tension, Pendant bubble method, Geological CO<sub>2</sub> sequestration

### 1. 서 론

지구온난화의 주범으로 지목되는 대기 중 이산화탄소의 농도를 저감시키기 위한 방안의 하나로 대단위의 배출원 으로부터 대규모로 포집된 이산화탄소를 고갈된 석유·가스전 또는 대염수층과 같은 심부 저류층 내로 주입함으로써 장기간 안정적으로 격리하려는 이산화탄소 지중저장에 대한 연구와 상업용 규모의 저장이 전세계적으로 활발하게 진행되고 있다(IPCC, 2005). 이산화탄소 지중저장이 효과적으로 수행되기 위해서는 지중주입된 이산화탄소가

저류층 내 공극 속으로 빠르고 안정적으로 확산되어야 한다. 이 때 저류층 내로의 이산화탄소의 주입과 분포는 저류층 내 공극수와 이산화탄소 간 계면장력, 습윤성, 모세관압 등의 상호작용에 의해 지배를 받게 된다(Yang et al., 2005; Chalbaud et al., 2010). 이 중 공극수와 이산화탄소 사이의 계면장력은 상대 투수율이나 모세관압 등 유체의 흐름과 분포에 직접적인 영향을 미칠 수 있는 중요한 물리적 특성이다. 염수로 포화된 지질구조 내로 주입된 이산화탄소가 공극 내로 진입하는데 필요한 모세관 진입압력은 Young-Laplace 식으로 표현된다(e.g. Chiquet

\*Corresponding author : sookyun@pknu.ac.kr

Received : 2016. 8. 30 Reviewed : 2016. 11. 30 Accepted : 2016. 12. 13

Discussion until : 2017. 2. 28

et al., 2007, Aggelopoulos et al., 2010).

$$P_c = \frac{2\gamma\cos\theta}{r} \tag{1}$$

여기서,  $P_c$ 는 모세관 진입압력[mN/m<sup>2</sup>],  $\gamma$ 는 염수와 이산화탄소 간의 계면장력[mN/m],  $\theta$ 는 염수-이산화탄소-암석 표면에서의 접촉각[degree],  $r$ 은 공극의 직경[mm]이다. 염수와 이산화탄소 간의 계면장력을 통해 이산화탄소의 주입과 분포에 대한 정보를 얻을 수 있는데 이 계면특성은 지하 심부의 온도, 압력, 염도 등 환경조건에 직접적인 영향을 받게 된다(Chiquet et al., 2007). 따라서 지하 심부 조건에서의 압력, 온도, 염도 등의 환경 인자가 공극수와 이산화탄소, 암석 간의 계면 특성의 변화에 미치는 영향을 규명하기 위해서 다양한 연구가 진행되고 있다(Chalbaud et al., 2010, Aggelopoulos et al., 2011, Shah et al., 2008). 특히, 계면장력 산정을 위한 이산화탄소 방울의 생성과 성장 및 탈착의 과정을 확인하기 위하여 수적법(pendant drop method) 또는 정적법(sessile drop method)이 이용되었다. 이러한 실험 방법들을 통하여 다양한 압력 조건하에서 시간에 따른 염수와 이산화탄소 간 계면장력의 변화(Yang et al., 2005), 이산화탄소 용해도가 계면장력에 미치는 영향(Bachu and Bennion, 2009), 압력 조건에 따른 물-이산화탄소-암석 간 접촉각의 변화(Esponzoza and Santamarina, 2010) 등에 대한 연구가 수행되었다. 이러한 선행 연구의 대부분은 고온·고압 조건 하에서의 이산화탄소 내로 물 또는 염수를 주입하며

수행된 것으로, 이는 이산화탄소에 비해 밀도가 큰 물 또는 염수를 주입함으로써 보다 안정적인 상태에서의 관찰이 이루어질 수 있도록 하기 위함이었다. 이와 달리 실제 이산화탄소 지중 저장을 모사하여 공극수 내로 주입되는 이산화탄소를 관찰하는 실험이 이루어진 사례는 많지 않다. 따라서 본 연구에서는 다양한 환경조건 하에서 염수 내로 주입되어 부력에 의해 상부로 이동하는 이산화탄소 방울을 대상으로 수적법을 적용하여 압력, 온도, 염도 등의 환경 인자가 염수와 이산화탄소 간의 계면장력의 변화에 미치는 영향을 규명하기 위한 실험을 수행하였다. 이를 위하여 고온·고압 조건에서 염수 내로 주입되는 이산화탄소 방울에 대한 가시화 실험을 실시하였고, 관측 결과를 통하여 이산화탄소의 크기와 면적 등 제원을 측정하고 계면장력을 계산함으로써 압력, 온도, 염도 등의 조건 변화가 염수와 이산화탄소 간의 계면특성에 미치는 영향을 정량적으로 분석하고자 하였다.

## 2. 실험 장치

본 연구에서는 압력, 온도, 염도 등 환경조건에 따른 염수와 이산화탄소 간 계면장력의 변화를 규명하기 위하여 고온고압 조건의 염수 내로 주입되는 이산화탄소 방울의 크기와 면적 등 제원의 변화를 관찰하였다. 이 관찰실험을 위하여 두 개의 고압펌프, 두 개의 고압셀, 히팅자켓, 압력계와 카메라, 영상 관측 소프트웨어로 구성되는 실험 장치를 설계하였다(Fig. 1).

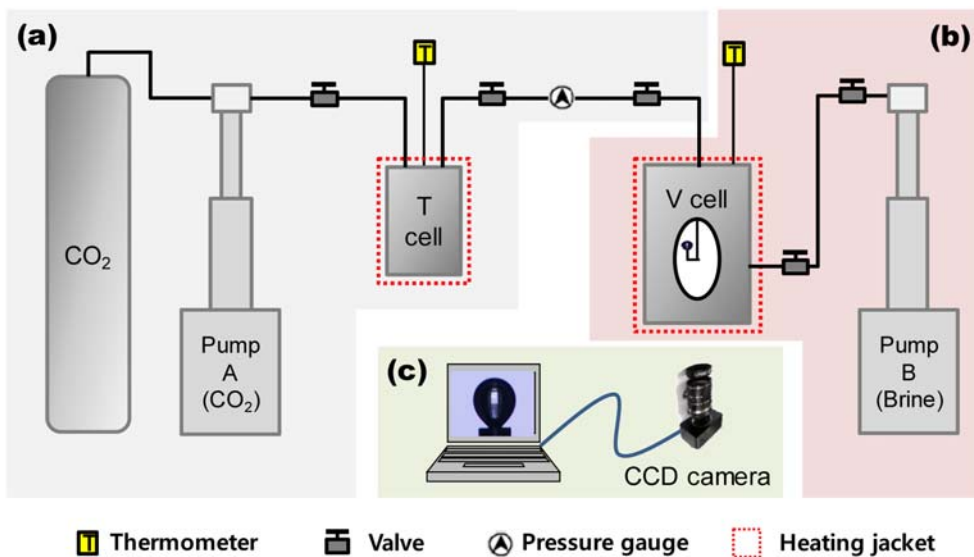


Fig. 1. Schematic diagram for experimental set-up; (a) CO<sub>2</sub> feeding system, (b) Confining pressure system, (c) Imaging System.

염수 내로 주입되는 이산화탄소의 압력과 온도 조건을 설정하기 위한 이산화탄소 주입 시스템은 이산화탄소 실린더, 고압펌프 A(SFT-10, Supercritical Fluid Technologies, Inc.), 200 mL 용량의 고압셀 (T셀), 밸브, 압력계(NS-300, Green sensor)를 1/8 inch 관으로 연결하여 구성된다. 실린더 내에 액체 상태로 존재하던 이산화탄소는 고압펌프를 통하여 설정 압력에 따라 T셀에 저장된다. T셀의 외부는 온도조절기(TC200P, Misung Scientific Co.)가 부착된 히팅자켓(Iwoo Scientific Co.)으로 덮어 온도를 조절하고, 내부에 설치된 온도계를 통하여 T셀 내부 온도를 측정하며 설정 온도를 유지한다.

설정된 압력 및 온도 조건하에서 이산화탄소 방울을 관찰하기 위한 구속압 시스템은 염수로 채워진 고압펌프 B(260D Syringe Pump, Teledyne Isco), 1 L 용량의 고압셀 (V셀), 밸브를 1/8 inch 관으로 연결하여 구성된다. V셀에는 외부로부터의 관찰이 가능하도록 사파이어 창 2개가 설치되어 있으며, 이산화탄소의 주입을 위하여 0.55 mm의 주입관을 내부로 연결하였다. V셀에도 온도조절기가 부착된 히팅자켓을 이용하여 내부에 저장된 염수를 T셀과 동일한 설정 온도로 유지하고, V셀의 내부 압력은 고압펌프 B를 이용하여 조절함으로써 T셀로부터의 이산화탄소 주입이 가능하도록 일정한 압력차를 유지한다. T셀에 저장된 이산화탄소는 T셀과 V셀 사이에 연결된 밸브의 조절을 통하여 V셀 내부로 주입된다.

염수로 채워진 V셀 내부에 생성되는 이산화탄소 방울을 관찰하기 위한 이미징 시스템은 고해상도 현미경 카메라(DA-Ri1-U3, Nikon)와 이미지 관측 프로그램(NIS-Elements D, Nikon)과 이미지 처리 프로그램(ImageJ, National Institutes of Health)이 설치된 컴퓨터로 구성된다. 고해상도 현미경 카메라는 지속적인 이산화탄소의 주입으로 V셀 내부에 생성되는 이산화탄소 방울의 크기와 형상 변화를 관찰할 수 있도록 V셀의 관측창 전면에 설치하고, 촬영된 영상은 컴퓨터에 저장하여 이후의 이미지 분석에 사용한다.

### 3. 실험 방법

#### 3.1. 실험 준비 및 수행

압력, 온도, 염농도 등 환경조건이 염수와 이산화탄소 간 계면장력에 미치는 영향을 규명하기 위하여 다양한 조합의 환경조건 하에서 생성된 이산화탄소 방울의 크기와 형상에 대한 관찰 실험을 수행하였다. 실험에서는 순도 99.99%의 액체상 이산화탄소를 사용하였으며, 상온의 탈

이온수에 염화나트륨(NaCl, ACS reagent grade, Junsei)을 용해시켜 제조한 NaCl 수용액을 염수로 사용하였다. 실험의 기본조건은 압력 8.96 MPa(1,300 psi), 온도 50°C, NaCl 농도 4 M로 설정하였으며, 압력 4.83 MPa(700 psi)~13.10 MPa(1,900 psi), 온도 20°C~80°C, NaCl 농도 0 M~6 M의 범위에서 반복 실험을 수행하였다. 현재 국내에서 이산화탄소 지중저장 관련 연구가 활발히 진행 중인 포항 분지의 지온 및 지압 증가율이 각각 37.5°C/km와 10 MPa/km로 보고되었는데(Song et al., 2010), 본 실험에서는 이를 참고하여 압력 및 온도 범위를 설정하였으며 대상지층의 깊이를 0.8 km~1.5 km로 가정하였다. 다음은 계면장력에 대한 압력의 영향을 규명하기 위한 실험의 절차와 방법을 기술한 것이다.

- ① 고압펌프 A를 통하여 실린더에 저장되어 있던 액체상 이산화탄소를 T셀에 주입하여 내부압력을 5.52 MPa(800 psi)로 유지한다. 이 때, T셀의 외부를 히팅자켓으로 덮어 내부온도를 50°C로 유지한다.
- ② 고압펌프 B를 통하여 4 M NaCl 수용액을 V셀에 주입하여 내부압력을 4.83 MPa로 유지한다. 모든 실험에서 T셀과 V셀의 압력차를 0.69 MPa(100 psi)로 유지함으로써 이산화탄소 주입을 가능하게 한다. 이 때, T셀과 동일한 방법으로 V셀의 내부온도를 50°C로 유지한다.
- ③ T셀과 V셀의 내부온도와 압력 조건이 안정화될 수 있도록 일정 시간을 정지한 후, T셀과 V셀 사이의 연결관에 설치한 밸브를 조절하여 V셀의 내부로 연결된 주입관(지름 0.55 mm)을 통하여 이산화탄소를 주입한다.
- ④ 주입된 이산화탄소는 주입관 끝에 이산화탄소 방울을 형성하고 일정 크기 이상으로 성장하면 탈착되어 상부로 이동하기를 반복한다. 이러한 일련의 이산화탄소 방울의 생성, 성장 및 탈착 과정은 V셀에 설치된 관측창을 통하여 외부로부터 관측되고 기록된다.
- ⑤ 이상의 과정을 T셀과 V셀의 압력을 0.69 MPa(100 psi)씩 증가시키면서 반복적으로 실험을 진행한다.

온도와 염농도의 영향 규명을 위한 실험에서는 기본조건에서 해당 조건만을 변화시키며 동일한 방법으로 실험을 수행하였다.

#### 3.2. 이미지 분석을 통한 계면장력의 산정

본 연구에서는 0.55 mm의 주입관을 통해 고온·고압 환경의 염수 내로 주입되는 이산화탄소에 의하여 연속적

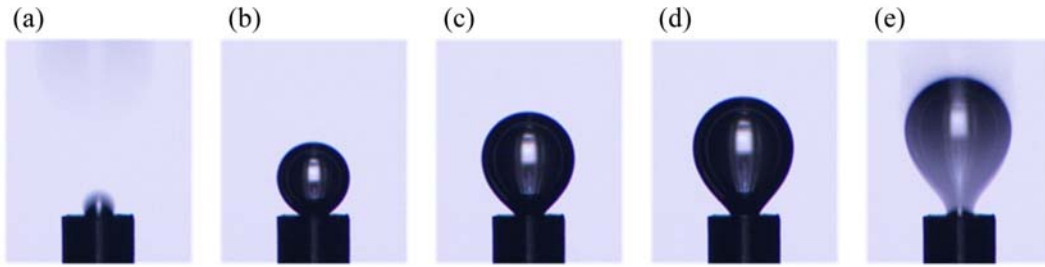


Fig. 2. Sequential images of an evolving CO<sub>2</sub> bubble in 4 M NaCl solution at 8.98 MPa and 50°C.

Table 1. The equations for 1/H as a function of S (Misak, 1968)

1/H	S (d <sub>s</sub> /d <sub>e</sub> )
(0.32720/S <sup>2.56651</sup> ) - 0.97553 S <sup>2</sup> + 0.84059 S - 0.18069	0.40 ~ 0.46
(0.31968/S <sup>2.59725</sup> ) - 0.46898 S <sup>2</sup> + 0.50059 S - 0.13261	0.46 ~ 0.59
(0.31522/S <sup>2.62435</sup> ) - 0.11714 S <sup>2</sup> + 0.15756 S - 0.05285	0.59 ~ 0.68
(0.31345/S <sup>2.64267</sup> ) - 0.09155 S <sup>2</sup> + 0.14701 S - 0.05877	0.68 ~ 0.90
(0.30715/S <sup>2.84636</sup> ) - 0.69116 S <sup>3</sup> + 1.08315 S <sup>2</sup> + 0.18341 S - 0.20970	0.90 ~ 1.00

으로 발생하는 이산화탄소 방울의 생성, 성장 및 탈착 과정을 시각적으로 관찰하고, 이를 동영상과 초당 3프레임의 정지영상으로 저장하였다. Fig. 2는 주입관의 출구에서 생성된 이산화탄소 방울이 지속적인 이산화탄소의 주입에 의해 부피가 증가하다가 관으로부터 떨어져 상승하는 반복적인 과정을 시간의 경과에 따라 나타낸 것이다. Fig. 2에 나타난 바와 같이, 주입관 출구에 형성된 이산화탄소 방울은 발생 초기 염수와 이산화탄소 간 계면장력의 영향으로 원형에 가까운 형상을 나타내다가(Fig. 2b), 늘어나는 부피에 상응하는 부력의 증가로 인하여 상승 압력을 받게 되고 점차로 상하로 늘어진 형상으로 변화한다(Fig. 2d). 이산화탄소 방울이 주입관으로부터 탈착되는 순간(Fig. 2e)에 대하여 정적 평형 상태(static equilibrium state)를 가정하면, 이산화탄소 방울 내 임의의 수평 단면에 대하여 작용하는 방울의 계면장력, 부력, 중력, 내부 압력의 수직 성분은 평형을 이루므로 다음과 같은 식으로 표현될 수 있다(Andreas et al., 1938).

$$2\pi x \cdot \gamma \sin\phi = (\rho_{brine} - \rho_{CO_2})gV + \pi x^2 p \quad (2)$$

여기서, x는 이산화탄소 방울 내 임의 단면의 반지름[m], V는 이산화탄소 방울의 부피[m<sup>3</sup>], ρ<sub>brine</sub>과 ρ<sub>CO<sub>2</sub></sub>는 각각 염수와 이산화탄소의 밀도[kg/m<sup>3</sup>], g는 중력가속도[m/s<sup>2</sup>], p는 이산화탄소 방울 내 임의 단면에 작용하는 압력[N/m<sup>2</sup>]이므로, 식 (2)로부터 염수와 이산화탄소 간 계면장력을 산정하기 위해서는 해당 압력 및 온도 조건에 해당하는 염수와 이산화탄소의 밀도에 대한 정보와 함께 이산화

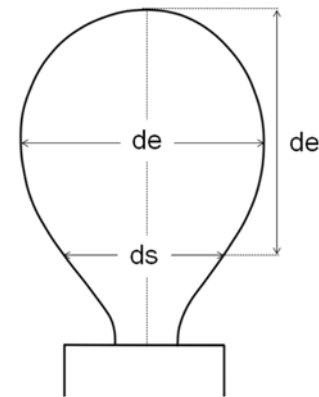


Fig. 3. Geometry of a pendant bubble used for estimating interfacial tension between two fluids.

탄소 방울의 형상과 제원에 대한 정보가 요구된다. 그러나 Fig. 3에 나타난 바와 같은 이산화탄소 방울의 비대칭성을 고려하여 단순화 가정을 적용한 식 (3)이 두 유체간의 계면장력을 산정하는데 실용적으로 적용되고 있다(e.g. Arashiro and Demarquette, 1999; Akiba and Ohmura, 2016).

$$\gamma = \frac{g\Delta\rho d_e^2}{H} \quad (3)$$

여기서, Δρ는 두 유체-본 실험에서는 염수와 이산화탄소-간 밀도 차[kg/m<sup>3</sup>], d<sub>e</sub>는 방울의 최대 수평 단면의 지름[m], 1/H는 방울의 형상계수 S(=d<sub>s</sub>/d<sub>e</sub>)의 함수로 정의되는 수정 계수(Table 1), d<sub>s</sub>는 방울의 상단으로부터 d<sub>e</sub> 만

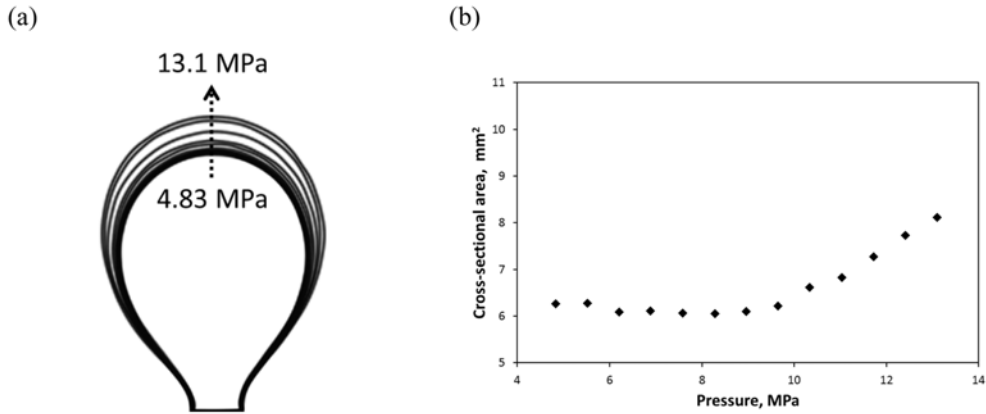


Fig. 4. (a) Contour images and (b) variations in cross-sectional area of CO<sub>2</sub> bubbles at different pressures (Experimental conditions: 50°C and 4 M NaCl solution).

큼 떨어진 하부에서의 수평 단면의 지름[m]이다(Fig. 2). 본 실험에서는 이산화탄소 주입이 개시된 이후부터 기록된 정지 영상 중에서 이산화탄소 방울이 주입관으로부터 탈착되기 직전의 영상을 선택하여 분석에 사용하였다. 식 (3)을 적용하여 계면장력을 산정하는데 필요한 이산화탄소 방울의 수평 단면 지름  $d_e$ 와  $d_s$ 는 실험을 통해 촬영된 영상을 이미지 해석 프로그램인 ImageJ를 이용하여 측정하였다. 압력, 온도, 염도 등 각각의 환경조건에 따른 이산화탄소와 염수의 밀도는 기존 문헌에서 보고된 값을 적용하였다(Grigull and Schmidt, 1979).

#### 4. 결과 및 토의

##### 4.1. 염수-이산화탄소 간 계면장력에 대한 압력의 영향

염수와 이산화탄소 간 계면장력에 미치는 압력의 영향을 규명하기 위하여, 4.83 MPa에서 13.10 MPa까지 0.69 MPa씩 증가시킨 압력 조건 하에서 50°C로 온도가 유지된 4 M의 NaCl 용액 내로 주입된 이산화탄소 방울의 제원 변화를 관측하였다. Fig. 4는 다양한 압력 조건에 대하여 탈착 순간 이산화탄소 방울 단면적의 변화를 나타낸 것으로, 4.83~9.65 MPa의 범위에서는 압력의 증가에 따른 단면적의 변화가 거의 나타나지 않았으나, 9.65~13.10 MPa의 범위에서는 압력이 증가함에 따라 방울의 단면적이 점차 증가하는 것을 관찰할 수 있었다. 압력과 단면적의 증가는 이산화탄소 방울에 작용하는 중력과 부력이 동시에 증가함을 의미하며, 평형상태에서의 이산화탄소 방울의 단면적 결과적으로는 부피은 방울에 작용하는 중력, 부력, 계면장력에 의해 결정된다. 따라서 압력 환경의 변화에 따른 염수-이산화탄소 간 계면장력의 변화는 이 두

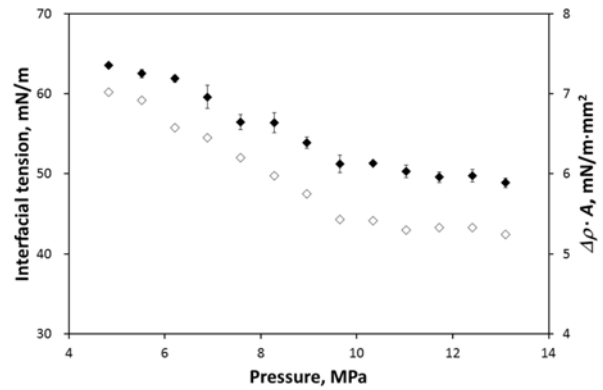


Fig. 5. Brine/CO<sub>2</sub> interfacial tension at different pressures (Experimental conditions: 50°C and 4 M NaCl solution); ◆: interfacial tension, ◇:  $\Delta\rho \cdot A$ ,  $\Delta\rho = \rho_{\text{brine}} - \rho_{\text{CO}_2}$ .

수직력-중력과 부력-의 순변화량,  $\Delta\rho \cdot g \cdot V$ 에 직접적인 영향을 받으므로, 선행 연구와 본 실험의 결과로부터 도출된 염수와 이산화탄소 간 밀도차와 이산화탄소 방울의 단면적의 곱,  $\Delta\rho \cdot A$ ,은 계면장력의 변화 예측을 위한 계수로 활용될 수 있다.

Fig. 5는 이산화탄소 방울에 대한 관측 결과를 식 (3)에 적용하여 계산된 압력 조건에 따른 계면장력의 변화를 나타낸 것으로, 압력이 4.83 MPa에서 13.10 MPa로 증가함에 따라 염수와 이산화탄소 간의 계면장력은 63.56 mN/m에서 48.87 mN/m로 감소하는 것으로 나타났다. 이러한 감소 경향은 상대적으로 낮은 압력 범위( $P \leq 9.65$  MPa)에서 보다 뚜렷하게 나타났으며, 그 이상의 압력 범위에서는 변화량이 점차로 감소하였다. 비압축성의 물 또는 염수에 비하여 이산화탄소는 압력이 증가함에 따라 밀도도 증가하는데, Table 2에 나타난 바와 같이, 본 연구에서의 압력 범위 내에서 압력이 9.65 MPa에서 13.10 MPa로 증

**Table 2.** Interfacial tension of brine/CO<sub>2</sub> system at various pressures, temperatures and NaCl concentrations

Pressure (MPa)	Density_brine (kg/m <sup>3</sup> )	Density_CO <sub>2</sub> (kg/m <sup>3</sup> )	$d_e$ (mm)	$1/H$	$\gamma$ (mN/m)
4.83	1.221	0.100	2.484	0.936758	63.56
5.52	1.222	0.120	2.472	0.946289	62.53
6.21	1.222	0.142	2.457	0.967829	61.92
6.89	1.223	0.168	2.455	0.956138	59.63
7.58	1.223	0.199	2.421	0.958962	56.45
8.27	1.224	0.237	2.429	0.987225	56.38
8.96	1.224	0.282	2.462	0.961725	53.86
9.65	1.224	0.349	2.482	0.968761	51.24
10.34	1.225	0.406	2.558	0.976504	51.34
11.03	1.225	0.449	2.612	0.968614	50.31
11.72	1.225	0.492	2.716	0.934456	49.56
12.41	1.226	0.536	2.783	0.949055	49.76
13.10	1.226	0.580	2.845	0.952737	48.87
Temperature (°C)	Density_brine (kg/m <sup>3</sup> )	Density_CO <sub>2</sub> (kg/m <sup>3</sup> )	$d_e$ (mm)	$1/H$	$\gamma$ (mN/m)
20	1.231	0.842	3.307	1.151685	48.05
30	1.227	0.743	3.116	1.120908	51.66
40	1.225	0.478	2.812	1.043857	60.50
50	1.216	0.282	2.434	1.027377	55.77
60	1.214	0.233	2.443	1.007026	57.84
70	1.205	0.211	2.431	1.004536	57.90
80	1.199	0.187	2.426	0.984773	57.56
NaCl concentration (M)	Density_brine (kg/m <sup>3</sup> )	Density_CO <sub>2</sub> (kg/m <sup>3</sup> )	$d_e$ (mm)	$1/H$	$\gamma$ (mN/m)
0	0.986	0.282	2.423	0.974673	39.52
1	1.043	0.282	2.518	0.973459	46.07
2	1.101	0.282	2.453	0.964486	46.62
3	1.159	0.282	2.516	0.972785	52.98
4	1.216	0.282	2.393	1.084750	56.90
5	1.274	0.282	2.520	0.952507	58.85
6	1.332	0.282	2.470	0.981436	61.68

가하는 동안 이산화탄소의 밀도 변화( $\Delta\rho_{CO_2} = 0.067 \text{ kg/m}^3$ )가 가장 크게 나타난다. 이는 등온 조건에서 압력의 증가에 따른 이산화탄소 상변화의 영향으로, 임계압력( $P_c = 7.39 \text{ MPa}$ ) 이하의 압력 조건에서 압력에 비례하여 증가하던 이산화탄소의 밀도는 압력이 임계압력 이상으로 증가함에 따라 기체상의 이산화탄소가 초임계상으로 상변이하면서 밀도가 급격하게 증가하고 이후 점차 일정한 값으로 수렴하는 경향을 나타낸다(Chalbaud et al., 2010). 따라서 압력의 증가, 이산화탄소 밀도의 증가, 염수-이산화탄소 간 밀도차의 감소가 발생하는 저압력대( $P < P_c$ )에서는 계면장력이 감소하다가,  $P \geq P_c$ 의 고압력대에서는 밀도차가 급격하게 감소하면서 계면장력이 일정한 값으로 수렴한다. 이러한 계면장력의 변화 경향은 앞서 언급한 바와 같이  $\Delta\rho \cdot A$  값의 변화와 동일한 변화 양상을 나타낸다.

압력과 계면장력의 상호 연관성에 관해서는 압력의 증가에 따른 분자간 거리의 감소와 그로 인한 분자간 인력의 증가(Macleod, 1923), 물에 대한 이산화탄소 용해도의 증가로 인한 계면 에너지의 감소(Wiebe, 1941; Chalbaud et al., 2010; Li et al., 2012) 등이 원인으로 보고되고 있다.

#### 4.2. 염수-이산화탄소 간 계면장력에 대한 온도의 영향

온도의 변화가 염수와 이산화탄소 간 계면장력의 변화에 미치는 영향을 규명하기 위하여 압력 조건이 8.96 MPa인 4 M의 NaCl 수용액에서 온도를 20°C부터 80°C까지 10°C씩 증가시키면서 실험을 수행하였다. 이산화탄소 방울에 대한 이미지 분석의 결과, 이산화탄소 방울의 단면적은 20~50°C의 온도 범위에서 온도의 증가에 반비

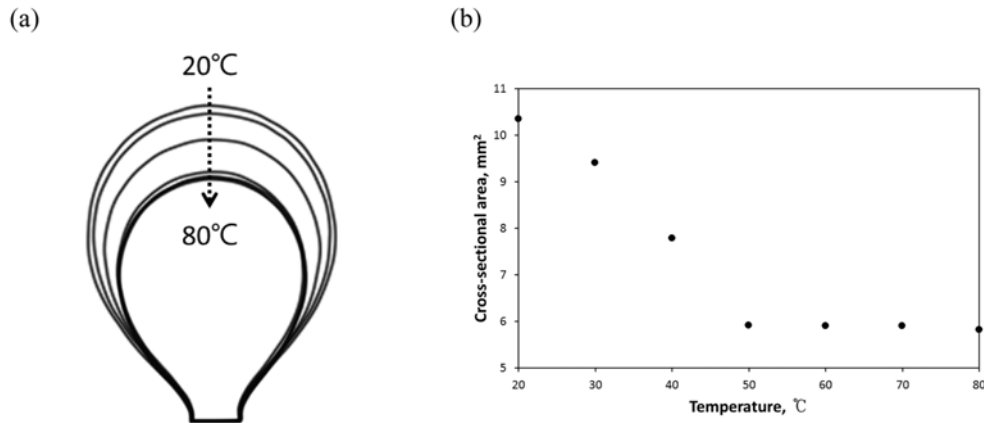


Fig. 6. (a) Contour images and (b) variations in cross-sectional area of CO<sub>2</sub> bubbles at different temperatures (Experimental conditions: 8.96 MPa and 4 M NaCl solution).

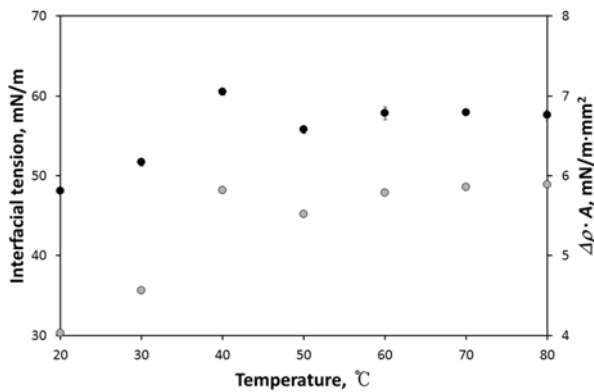


Fig. 7. Brine/CO<sub>2</sub> interfacial tension at different temperatures (Experimental conditions: 8.96 MPa and 4 M NaCl solution); ●: interfacial tension, ○:  $\Delta\rho \cdot A$ .

레하여 감소하다가, 50°C 이상에서는 변화가 거의 없이 수렴하는 것으로 나타났다(Fig. 6). 이러한 단면적 변화는 압력에 대한 실험의 결과와 상반되는 경향을 나타내고 있으므로, 이로 부터 도출되는 염수-이산화탄소 간 계면장력의 변화 또는 이러한 현상의 원인 또한 압력의 경우에 대비하여 설명될 수 있을 것으로 판단된다.

측정된 이산화탄소 방울의 제원 변화와 각각의 온도와 압력 조건에 대한 이산화탄소와 염수의 밀도를 적용하여 계산된 계면장력은 온도 조건이 20°C에서 80°C로 증가하는 동안 48.05 mN/m에서 57.56 mN/m로 증가하는 경향을 보여주었다(Fig. 7). 압력 실험의 경우와는 반대로, 온도 실험의 경우에는 상대적으로 낮은 온도 범위( $T < 40^\circ\text{C}$ )에서는 계면장력이 급격하게 증가하다가, 이산화탄소가 액체상에서 초임계상으로 상변이가 이루어진 높은 온도 범위( $T > T_c = 31.1^\circ\text{C}$ )에서는 온도의 증가에 대한 계면장력의

변화량이 점차 감소하여 일정한 값으로 수렴하는 경향을 나타내었다. 등압 조건에서의 이산화탄소 밀도는 20°C~50°C의 온도 범위에서 급격하게 감소하다가 이보다 높은 온도 범위에서는 일정한 값으로 수렴하는 경향을 나타낸다(Table 2). 따라서 염수-이산화탄소 간 밀도차의 증가가 발생하는 낮은 온도 범위에서는 이에 비례하여 계면장력이 선형적으로 증가하다가, 임계 온도를 상회하는 높은 온도 범위에서는 밀도차가 최대값으로 수렴하면서 계면장력 또한 일정한 값으로 수렴한다. 이러한 경향은 물 또는 염수에 대한 이산화탄소의 용해도 변화와 온도와의 관계로도 설명될 수 있다. 이산화탄소의 용해도는 온도가 증가함에 따라 감소하다가 30°C~80°C의 온도 범위에서 일정한 값으로 수렴하는 경향을 나타내므로(Duana and Sun, 2003), 용해도와 상반되는 거동 양상을 나타내는 계면장력의 변화는 이 범위의 온도를 중심으로 증가후 수렴의 변화 경향을 나타낸다. 또한, 40°C 부근에서 발생하는 계면장력의 급격한 변화는 액체상에서 초임계상으로의 상변이 때문으로 판단된다.

### 4.3. 염수-이산화탄소 간의 계면장력에 대한 염농도의 영향

염농도의 변화가 염수와 이산화탄소 간 계면장력의 변화에 미치는 영향을 규명하기 위하여 압력과 온도는 각각 8.96 MPa와 50°C로 고정시킨 상태에서 NaCl 농도를 0 M부터 6 M까지 1 M씩 증가시키면서 실험을 수행하였다. Fig. 8에 나타난 실험 결과에 따르면, NaCl 농도가 증가함에 따라 탈착 직전에 포착된 이산화탄소 방울 이미징으로부터 측정된 단면적의 크기는 다소 증가하는 경향을 나타내었으나, 그 변화량은 전체 측정값 평균의 5% 이내로 크지 않았다. 염수 내 NaCl 농도의 증가는 염수의 밀

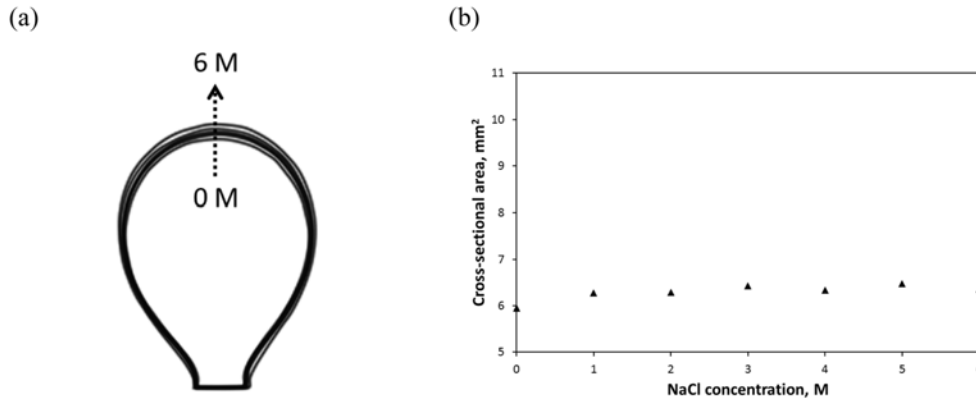


Fig. 8. (a) Contour images and (b) variations in cross-sectional area of CO<sub>2</sub> bubbles at different NaCl concentrations (Experimental conditions: 8.96 MPa and 50°C).

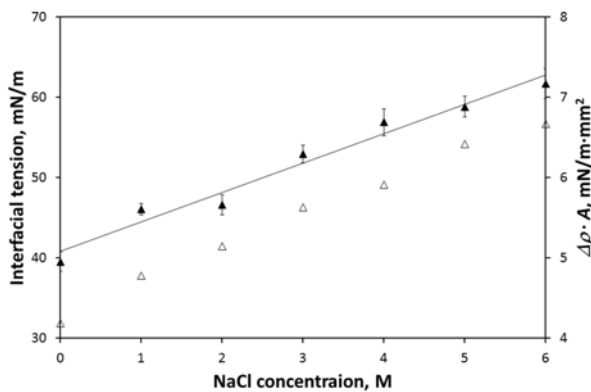


Fig. 9. Brine/CO<sub>2</sub> interfacial tension at different NaCl concentrations (Experimental conditions: 8.96 MPa and 50°C); ▲: interfacial tension, △:  $\Delta\rho \cdot A$ .

도 증가와, 결과적으로, 염수와 이산화탄소 간 밀도차의 증가를 의미하므로, 염농도가 증가하는 조건에서 밀도차의 증가에도 불구하고 방울 단면적의 변화가 미미하다는 점은 이러한 조건하에서 염수-이산화탄소 간 계면장력이 증가하고 있음을 암시한다.

Fig. 9는 압력과 온도가 일정한 조건( $P=8.96$  MPa,  $T=50^\circ\text{C}$ )에서 서로 다른 NaCl 농도의 염수 내에서 발생한 이산화탄소 방울을 대상으로 계산된 염수-이산화탄소 간 계면장력은 NaCl 농도가 0 M~6 M로 증가할 때 39.52 mN/m에서 61.68 mN/m로 증가하는 것으로 나타났다. 압력 또는 온도 영향 실험에서는 임계 압력이나 임계 온도 주변에서 이산화탄소의 상변이에 의하여 계면장력의 변화 경향이 차이를 나타내었다. 그러나 주입된 이산화탄소의 성상에 영향을 미치지 않는 염농도 영향 실험에서는 이전과 같은 급격한 변화는 나타나지 않았으며, 염수의 NaCl 농도 증가에 비례하여 계면장력이 선형적으로 증가하였다.

설정된 실험 조건에서 염수의 염농도,  $M$ ,에 대한 염수-이산화탄소 간 계면장력의 변화율( $dy/dM$ )은 3.65 mN/m/M로 나타났는데, 이는 염농도의 증가에 비례하여 염수의 밀도가 증가하므로 염수와 이산화탄소의 밀도차 또한 증가함에 따라 계면장력이 선형적으로 증가하는 것으로 판단된다. 압력과 온도 조건 변화에 따른 이전의 결과와 마찬가지로 염농도가 염수-이산화탄소 간 계면장력에 미치는 영향은 염수에 대한 이산화탄소의 용해도와 관련되는데, 염수 내 염농도가 증가함에 따라 물 또는 염수에 대한 이산화탄소의 용해도는 감소하므로 이에 반비례하여 계면장력은 증가한 것으로도 판단된다. 선행 연구에 따르면 염농도의 증가에 대한 계면장력의 변화율은 주변 압력에는 큰 영향을 받지 않지만, 온도가 높을수록 증가하며 (Chalbaud et al., 2010), 염수 내 이온의 전자가 클수록 증가(Aggelopoulos et al., 2010)하는 것으로 보고되고 있다.

#### 4.4. 이산화탄소 지중저장에서의 의미

심부 지질구조 내부로 주입된 이산화탄소는 높은 밀도와 낮은 점도를 가지는 초임계상으로 존재할 때 가장 효율적으로 저장될 수 있다. 따라서 대부분의 이산화탄소 지중저장은 지층의 지하 심도에 따라 선형적으로 비례하는 지중 압력과 온도의 자연적인 증가로 인하여 이산화탄소가 초임계상으로 존재할 수 있는 지하 약 800 m 이하의 지질구조에서 이루어진다. 특히, 상업적 목적의 대규모 지중저장은 지표면으로의 누출 위험성 등 지중저장의 안정성과 신뢰성을 제고하기 위하여 이보다 깊은 지하 2~3 km 심도의 저장층을 대상으로 수행되는 것이 일반적이다. 이러한 심부 지질구조 내부에서 온도, 압력, 염도 등 환경 조건은 밀도나 용해도와 같은 잔류 공극수와 유입 이산화



탄소의 물리·화학적 물성에 영향을 미침으로써 두 유체 사이의 계면특성을 변화시킨다. 염수-이산화탄소 간 계면장력은 모세관 진입압력을 결정하는 중요한 요소일 뿐만 아니라 상대투과도, 잔류포화도 등에 다공성 매체 내 유체의 거동과 분포에 직접적인 영향 인자로서 이산화탄소 지중저장 과정에서 저류층의 저장능과 덮개암의 차폐능을 평가하는데 필수적인 정보를 제공한다.

앞선 절에서 설명한 바와 같이, 염수-이산화탄소 간 계면장력은 염수의 염도가 증가함에 따라 선형적으로 증가하는데 반하여, 압력과 온도의 증가에 대해서는 임계압력과 임계온도 이하의 저압력대( $P < P_c$ ) 또는 저온도대( $T < T_c$ )에서는 각각 감소 또는 증가하다가 점차적으로 일정한 값으로 수렴하는 경향을 나타낸다. 따라서, 이산화탄소 지중저장이 수행되는 지하 800 m - 수 km의 지질구조 내부의 압력과 온도는 필연적으로 임계압력과 임계온도를 상회하므로, 대상 지층의 심도에 따른 압력과 온도의 변화가 야기하는 계면장력의 차이는 미미하게 나타난다. 이에 비하여, 저류층 암석의 조성 성분의 차이에 의해 나타나는 공극수의 염도 차이는 상대적으로 계면장력에 더 큰 영향을 미칠 수 있다. 특히, 대염수층 내 공극수의 염도는 지층의 깊이에 비례하여 증가하며, 일부 초심부지층에서는 최대 400,000 mg/L 이상 염도의 공극수가 보고된 바 있으므로(Bachu and Bennion, 2009), 지중저장 지층의 심도가 깊어짐에 따라 염도의 영향은 보다 커지게 된다. 또한, 계면장력은 공극수의 염도 자체뿐만 아니라 염도를 구성하는 이온의 종류에 의해서도 영향을 받는다. 본 연구를 비롯하여 대부분의 관련 기존 연구에서 사용된 NaCl 염수의 경우와 비교하여  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ 와 같이 염수 구성 이온의 전자가 더 큰 경우, 염도에 대한 계면장력의 변화율이 훨씬 큰 것으로 보고되고 있다(Aggelopoulos et al., 2010). 그러므로, 공극수 내 염도 뿐만 아니라 이온의 종류와 구성이 함께 고려되지 않는 경우, 염수-이산화탄소 간 계면장력은 과소평가될 수 있다. 계면장력이 과소평가되면 이에 병행하여 식 (1)에 의해 계산되는 모세관 진입압력이 함께 과소평가된다. 모세관 진입압력은 공극 구조 내부로 유체가 진입하는데 필요한 최소 압력을 의미하므로, 모세관 진입압력이 커진다는 것은 이산화탄소가 공극 구조 내부로 주입되기 위하여 더 큰 압력이 요구된다는 것을 의미한다. 실제에 비하여 과소평가된 모세관 진입압력이 적용되는 경우, 저류층에서는 주입된 이산화탄소가 차지할 수 있는 공극이 제한적으로 고려되므로 저장용량이 과소평가될 수 있다. 또한, 덮개암으로의 진입 압력은 덮개암층 하부에 쌓인 이산화탄소에 작용하

는 부력에 의해 발생하므로 모세관 진입압력이 실제에 비하여 과소평가되면 덮개암의 차폐능 역시 과소평가될 수 있다. 따라서, 이산화탄소 지중저장의 효율성과 안정성을 평가하는 필수 인자 중 하나인 염수-이산화탄소 간 계면장력의 산정에 있어서 압력, 온도, 염도 등 저장 지층의 기본적인 환경 조건 뿐만 아니라 공극수의 구성 성분과 조합 등 현장 특성이 세심하게 고려되어야 할 것이다.

## 5. 결 론

본 연구에서는 이산화탄소를 심부 지질구조 내로 주입하여 격리하는 이산화탄소 지중저장의 과정에서 압력, 온도, 염농도 등 저류층의 환경 조건이 염수-이산화탄소 간의 계면특성에 미치는 영향을 규명하기 위한 실험을 수행하였다. 실험 조건은 현재 국내에서 이산화탄소 지중저장 연구가 활발히 진행 중인 포항분지의 지온 및 지압 증가율과 이산화탄소 지중저장 대상지층의 심도를 고려하여 압력 4.83 MPa~13.10 MPa, 온도 20°C~80°C, NaCl 농도 0 M~6 M의 범위로 정하고, 압력 8.96 MPa, 온도 50°C, NaCl 농도 4 M을 기본조건으로 설정하였다. 이러한 고온·고압 조건의 염수 내로 기체상, 액체상 또는 초임계상의 이산화탄소를 주입하여 생성된 이산화탄소 방울의 성장 및 탈착 과정을 관찰하고, 이미지 분석을 통해 측정된 방울의 제원과 기존 연구에서 보고된 염수와 이산화탄소의 밀도를 적용하여 두 유체간 계면장력을 산정하였다. 압력의 변화가 염수와 이산화탄소 간의 계면장력에 미치는 영향을 규명하기 위한 실험에서는 압력이 4.83 MPa에서 13.10 MPa로 증가함에 따라 계면장력은 63.56 mN/m에서 48.87 mN/m로 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 계면장력의 변화는 이산화탄소의 임계압력을 경계로, 저압력대에서는 압력이 증가함에 따라 계면장력이 급격하게 감소하고, 고압력대에서는 압력의 증가에 대한 계면장력의 변화율이 점차 감소하여 일정한 값으로 수렴하는 경향을 나타내었다. 또한, 온도의 변화에 따른 실험에서는 온도가 20°C에서 80°C로 증가함에 따라서 염수와 이산화탄소 간의 계면장력은 48.05 mN/m에서 57.56 mN/m로 증가하였다. 상대적으로 낮은 온도 범위( $T < 40^\circ\text{C}$ )에서는 계면장력이 급격하게 증가하다가, 이산화탄소가 액체상에서 초임계상으로 상변이가 이루어진 높은 온도 범위 ( $T > T_c = 31.1^\circ\text{C}$ )에서는 온도의 증가에 대한 계면장력의 변화율이 점차 감소하여 일정한 값으로 수렴하는 경향을 나타내었다. 염농도의 변화에 대한 실험에서는 NaCl 농도가 0 M에서 6 M로 증가함에 따라 계면장력은

39.52 mN/m에서 61.68 mN/m로 선형적인 증가 경향을 나타내었다. 이러한 증감 경향은 압력, 온도, 염농도 등 환경 조건이 염수와 이산화탄소 간 밀도차와 염수에 대한 이산화탄소의 용해도에 영향을 미치고 결과적으로 계면장력의 변화를 야기하기 때문인 것으로 보고되고 있다. 본 연구에서 도출된 염수-이산화탄소 간 계면장력의 변화 경향은 실제 이산화탄소 지중저장이 수행되는 심부 지층의 환경에 적용되어 이산화탄소-염수-암석계 내에서의 주입 및 잔류 유체의 거동과 분포 예측에 활용될 수 있을 것으로 판단된다.

## 사 사

본 연구는 2015년도 산업통상자원부 재원으로 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구과제(포항분지 해상 소규모 CO<sub>2</sub> 주입실증 프로젝트: No.2013 2010201760)의 결과 중 일부를 밝히며, 연구 지원에 감사드립니다.

## References

- Aggelopoulos, C.A., Robin, M., Perfetti, E., and Vizika, O., 2010, CO<sub>2</sub>/CaCl<sub>2</sub> solution interfacial tensions under CO<sub>2</sub> geological storage conditions: influence of cation valence on interfacial tension, *Adv. Water Resour.*, **33**, 691-697.
- Aggelopoulos, C.A., Robin, M., and Vizika, O., 2011, Interfacial tension between CO<sub>2</sub> and brine (NaCl + CaCl<sub>2</sub>) at elevated pressures and temperatures: The additive effect of different salts, *Adv. Water Resour.*, **34**, 505-511.
- Andreas, J.M., Hauser, E.A., and Tucker, W.B., 1938, Boundary tension by pendant drops, *J. Phys. Chem.*, **42**, 1001-1019.
- Akiba, H. and Ohmura, R., 2016, Surface tension between CO<sub>2</sub> gas and tetra-*n*-butylammonium bromide aqueous solution, *J. Chem. Thermodyn.*, **92**, 72-75.
- Arashiro, E.A. and Demarquette, N.R., 1999, Use of the pendant drop method to measure interfacial tension between molten polymers, *Mat. Res.*, **2**(1), 23-32.
- Bachu and Bennion, 2009, Dependence of CO<sub>2</sub>-brine interfacial tension on aquifer pressure, temperature and water salinity, *Energy Procedia*, **1**(1), 3157-3164.
- Chalraud, C., Robin, M., Lombard, J.-M., Bertin, H., and Egerman, P., 2010, Brine/CO<sub>2</sub> interfacial properties and effects on CO<sub>2</sub> storage in deep saline aquifers, *Oil Gas Sci. Technol.*, **65**(4), 541-555.
- Chiquet, P., Broseta, D., and Thibeau, S., 2007, Wettability alteration of caprock minerals by carbon dioxide, *Geofluids*, **7**, 112-122.
- Duana, Z. and Sun, R., 2003, An improved model calculating CO<sub>2</sub> solubility in pure water and aqueous NaCl solutions from 273 to 533 K and from 0 to 2000 bar, *Chem. Geol.*, **193**, 257-271.
- Esponzoza, D.N. and Santamarina, J.C., 2010, Water-CO<sub>2</sub>-mineral systems: Interfacial tension, contact angle, and diffusion-Implications to CO<sub>2</sub> geological storage, *Water Resour. Res.*, **46**, W07537, doi:10.1029/2009WR008634.
- Grigull, U. and Schmidt, E., 1979, Properties of Water and Steam in SI-Units. Second Revised and Updated Printing, Springer-Verlag, Berlin, 190 p.
- IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change), 2005, Carbon dioxide capture and storage, Cambridge University Press, Cambridge, 431p.
- Li, X., Boek, E., Maitland, G.C., and Trusler, J.P.M., 2012, Interfacial tension of (Brines + CO<sub>2</sub>): (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<sup>-1</sup>. *J. Chem. Eng. Data*, **57**(4), 1078-1088.
- Macleod, D.B., 1923, On a relation between surface tension and density, *T. Faraday Soc.*, **19**, 38-41.
- Misak, M.D., 1968, Equations for determining 1/H versus S values in computer calculations of interfacial tension by the pendant drop method, *J. Colloid Interface Sci.*, **27**(1), 141-142.
- Shah, V., Broseta, D., Mournval, G., and Montel, F., 2008, Water/acid gas interfacial tensions and their impact on acid gas geological storage, *Int. J. Greenh. Gas Con.*, **2**, 594-604.
- Song, Y., Kim, H.C., and Lee, T.J., 2010, Geothermal development in Korea: Country Update 2005-2009, World Geothermal Congress 2010, Bali, Indonesia, April 25-29, 241 p.
- Wiebe, R., 1941, The binary system carbon dioxide-water under pressure, *Chem. Rev.* **29**, 475-489.
- Yang, D., Tontiwachwuthikul, P., and Gu Y., 2005, Interfacial interactions between reservoir brine and CO<sub>2</sub> at high pressure and elevated temperature, *Energ. Fuel.*, **19**, 216-223.