



탄산염암 저류층에 저염수주입공법과 폴리머공법의 복합 적용에 따른 오일 생산량 평가

이연경 · 김수연 · 이원석* · 장영호* · †성원모

한양대학교 자원환경공학과, *한국지질자원연구원

(2018년 7월 12일 접수, 2018년 9월 19일 수정, 2018년 9월 20일 채택)

Oil Production Evaluation for Hybrid Method of Low-Salinity Water and Polymer in Carbonate Oil Reservoir

Yeonkyeong Lee · Sooyeon Kim · Wonsuk Lee* · Youngho Jang* · †Wonmo Sung

Dept. of Earth Resources and Environmental Engineering, Hanyang University,
Seoul 04763, Korea,

*Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, Daejeon 34132, Korea

(Received July 12, 2018; Revised September 19, 2018; Accepted September 20, 2018)

요약

저염수 기반 폴리머공법은 기존의 폴리머공법과 저염수주입공법의 시너지 효과를 통해 오일회수율을 더욱 증진시킬 수 있는 기술로서, 공법의 효율성을 극대화하기 위해서는 폴리머의 특성을 고려한 저염수 설계가 필수적이다. 이에 본 연구에서는 탄산염암 오일 저류층에 저염수 기반 폴리머공법 적용 시, 주입수의 pH와 주입수 내 PDI(Potential Determining Ion) 이온 중 SO_4^{2-} 이온이 오일 생산량에 미치는 영향을 규명하고자 하였다. 우선, 주입수의 pH와 주입수 내 SO_4^{2-} 의 농도에 따른 폴리머 분자의 안정성 및 흡착 현상을 분석하였다. 그 결과, 주입수의 pH와 주입수 내 SO_4^{2-} 의 농도에 상관없이, 주입수 내 SO_4^{2-} 가 함유되어 있는 경우 폴리머 용액의 안정성이 확보되었다. 그러나, 폴리머 용액의 정체 현상 분석 결과, 주입수의 pH가 중성인 7일 때에는 SO_4^{2-} 이온이 폴리머의 흡착을 방해하여 SO_4^{2-} 의 농도가 높을수록 폴리머 흡착층의 두께가 더 얇은 것으로 나타난 반면에, 주입수가 pH 4로 산성인 경우에는 폴리머 용액을 주입함에 따라 폴리머의 흡착량이 증가하여 폴리머 용액의 유동성이 크게 낮아졌다. 다음으로, 저염수 효과에 의한 습윤도 변환을 살펴본 결과, 주입수가 중성일 때에는 SO_4^{2-} 의 농도가 높을수록 탄산염암 표면에 흡착되어 있던 오일의 탈착이 증가하여 암석의 습윤도가 친유성에서 친수성으로 크게 변환되었다. 반면에, 주입수가 산성일 때에는 용해와 폴리머 흡착의 복합적 작용으로 인해 전체 코어 시스템의 습윤도는 중성일 때에 비해 비교적 덜 변환되는 것으로 나타났다. 이에 따라 SO_4^{2-} 농도가 높은 중성의 저염수 기반 폴리머 용액을 주입할 경우 오일 생산량은 저염수주입공법에 비해 최대 12.3% 증진되어 보다 양호한 EOR(Enhanced Oil Recovery) 효과를 얻을 수 있는 것으로 평가되었다.

Abstract - Low-salinity water based polymerflooding (LSPF) is one of promising enhanced oil recovery (EOR) method that has the synergetic effect of combining polymer injection method and low-salinity water injection method. In order to maximize EOR efficiency, it is essential to design low-salinity water appropriately considering the properties of polymer. In this aspect, the main purpose of this study is to investigate the effect of pH and SO_4^{2-} ion which one of PDI (Potential Determining Ion) on oil production when applying LSPF to carbonate oil reservoir. First, the stability and adsorption of polymer molecule were analyzed in different pH of injection water and SO_4^{2-} concentration in injection water. As a result, regardless of pH and SO_4^{2-} concentration, when SO_4^{2-} ion was contained in injection water, the stability of polymer solution was obtained.

†Corresponding author:wmsung@hanyang.ac.kr

Copyright © 2018 by The Korean Institute of Gas

However, from the result of polymer retention analysis, in neutral state of injection water, since SO_4^{2-} interfered the adsorption of polymer, the adsorption thickness of polymer was thinner as SO_4^{2-} concentration was higher. On the other hand, when injection water was acidic as pH 4, the amount of polymer adsorption increased with the injection of polymer solution, so the mobility of polymer solution was greatly lowered. From the results of wettability alteration due to low-salinity water effect, in the case of neutral injection water injected, as SO_4^{2-} concentration was increased, more oil which attached on rock surface was detached, altering wettability from oil-wet to water-wet. On the other hand, in acidic condition, due to complex effect of rock dissolution and polymer adsorption, wettability of the entire core system was less altered relatively to neutral condition. Therefore, it was evaluated that better EOR efficiency was obtained when injecting low-salinity water based polymer solution containing high concentration of SO_4^{2-} with neutral condition, enhancing the oil production up to 12.3% compared to low-salinity water injection method.

Key words : Low-salinity, Polymer, pH, SO_4^{2-} , Polymer Adsorption, Wettability, EOR, Carbonate

I. 서 론

폴리머공법은 전 세계적으로 많은 오일 저류층에 적용되어 온 대표적인 오일회수 증진공법으로서, 기술 적용이 용이하다는 장점이 있다. 이는 주입수에 폴리머를 추가함으로써 주입수의 점성도를 높이고 접촉효율을 개선하여 오일회수를 증진시킨다. 폴리머공법의 메커니즘은 오일의 분별유동(fractional flow) 증가, 오일과 염수간의 유동도비 감소, 염수의 비접촉 지역 감소의 세 가지로 요약된다[1].

폴리머로는 HPAM (Partially Hydrolyzed Polyacrylamide)이 오일 저류층 대상으로 가장 널리 사용되고 있으며, 비용이 저렴하고 물에 대한 용해성이 높다[2]. HPAM은 분자구조상 카르복실기(-COOH)를 가지고 있어 음전하를 띠며, HPAM 분자구조는 염수의 농도 및 이온 조성, pH에 매우 민감하다. 고염 환경에서 긴 사슬 구조의 폴리머 분자는 형태를 유지하지 못해 유체역학적 반경이 작아지고, 이로 인해 폴리머 용액의 점성도가 감소하고 폴리머의 흡착이 증가한다[3]. 특히, 염수에 함유된 Ca^{2+} 와 같은 2가 양이온은 음의 극성을 띠고 있는 폴리머 분자와 결합하여 침전되고, 이는 암석의 투과도를 감소시킨다[4]. 또한, 산성 염수 내 H^+ 이온은 폴리머 분자가 암석 표면에 흡착하는 것을 증가시킨다[3]. 이러한 요인들은 폴리머 용액 내 폴리머의 농도를 감소시켜 공법의 효율성을 감소시킬 뿐만 아니라, 추가적인 화학물질의 첨가에 따른 경제적 문제와 환경적 문제를 야기한다. 특히, 탄산염암 저류층의 경우, 전 세계 매장량의 60%가 탄산염암 저류층에 매장되어 있음에도, 지층수의 염도 및 지층수 내 Ca^{2+} 함유량이 높아 기존의 폴리머공법을 적용하는 데에 큰 어려움이 있다. 이에 대한 대안으로 저염수

주입공법과 융합한 저염수 기반 폴리머공법(Low-Salinity Polymerflooding, LSPF)이 대두되고 있다.

저염수 기반 폴리머공법은 폴리머 용액의 제조에 저염수를 사용함으로써 폴리머공법의 효율을 높이는 동시에 저염수주입공법의 효과를 통해 오일회수율을 더욱 증진시킬 수 있는 기술이다[5-7]. 또한, 저염수 기반 폴리머 용액을 주입하기 전, 저염수를 주입하여 습윤도를 변환시킴으로써 오일회수 증진효과를 더욱 향상시킬 수 있다[8]. 저염수 기반 폴리머공법의 효율성을 극대화하기 위해서는 폴리머의 특성을 고려한 저염수의 구성성분 설계가 필수적이다. 그러나, 저염수주입공법 메커니즘의 주요 인자인 PDI (Potential Determining Ion)가 저염수 기반 폴리머공법에서 작용하는 메커니즘에 대한 연구가 현재까지는 매우 부족한 상태이다. 탄산염암 저류층에서 PDI인 SO_4^{2-} , Ca^{2+} , Mg^{2+} 이온은 오일의 탈착을 유도하여 암석의 습윤도(wettability)를 친유성에서 친수성으로 변환시키는 역할을 한다[9-13]. 특히, SO_4^{2-} 이온은 Ca^{2+} 와 Mg^{2+} 가 오일과 결합할 수 있도록 암석의 표면 전위를 낮추는 중요 이온으로, 저염수로 주로 사용되는 해수에 다량 함유되어 있다[14-16]. SO_4^{2-} 는 HPAM 분자와 마찬가지로 음전하를 띠고 있기 때문에 폴리머 분자구조의 변형 및 폴리머의 흡착을 방지하여 저염수 기반 폴리머공법의 효율성을 높일 것으로 예상된다[4]. 이에 본 연구에서는 탄산염암 오일 저류층에 저염수 기반 폴리머공법 적용 시, 주입수의 pH와 주입수 내 SO_4^{2-} 이온이 폴리머 분자의 안정성 및 정제 현상에 미치는 영향을 분석하기 위해 코어 유동 실험을 통한 오일 생산량을 평가하였다.

II. 실험 시스템 및 시료 분석

본 연구에서는 탄산염암 오일 저류층에 저염수 기반 폴리머공법 수행 시, 주입수의 pH와 주입수 내 SO_4^{2-} 이온의 영향을 분석하기 위해 중동 지역의 암석 및 유체 물성을 바탕으로 Fig. 1과 같이 실험 시스템을 구축하였다. 자세한 실험 장치 및 구성에 대한 정보는 Fig. 2에 도시하였다. 저염수와 폴리머 용액 주입을 위한 2개의 ISCO 펌프와 봉압을 위한 1개의 ISCO 펌프를 사용하였다.

2.1. 암석 시료 준비

Fig. 2의 암석 시료는 직경이 3.8 cm이고, 길이가 12.7 cm인 원기둥 형태의 코어이며, 코어 분석 실험을 통해 코어의 공극률과 절대투과도를 측정하



Fig. 1. LSPF experimental system.

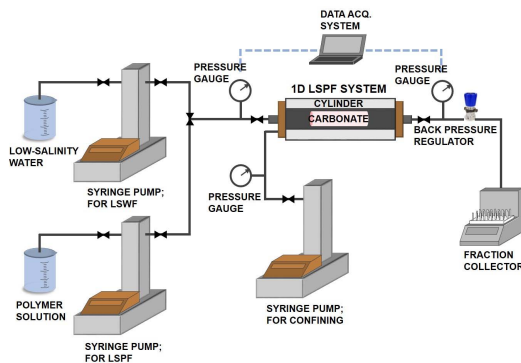


Fig. 2. Schematic diagram of experimental apparatus.

여 유사한 값의 물성을 가지는 3개의 코어를 선별하였다(Table 1). 그 결과, 실험에 사용된 코어의 공극률은 25~31%, 투과도는 24~26 md이다. 초기 저류층 상태를 형성하기 위해 건조된 코어를 지층수로 포화시킨 후 오일로 포화시켜 90°C의 항온항습기에 4주간 보관하였다[17]. 4주 후, 접촉각 측정을 통해 초기 습윤도를 측정하였다.

2.2. 유체 시료 준비 및 용액 제조

오일 시료는 국내 기업이 참여해 있는 유전에서 얻은 중동 지역의 오일을 사용하였다. 오일의 물성 분석 결과, 36.5°API의 비중과 25°C에서 3.43 cp의 점성도를 나타내는 경질 오일이다(Table 2). 지층수의 이온 조성은 중동 지역의 지층수를 바탕으로 설정하였다(Table 3). 지층수의 TDS(total dissolved solids)는 120,000 ppm으로 상당히 높은 편이다. 주입수의 경우, 페르시안 만의 이온 조성을 바탕으로 설정하였으며[18], 저염수 효과를 증진시키기 위해 주입수의 농도는 해수를 약 6 배 희석한 6,000 ppm으로 설정하였다. 주입수의 pH와 주입수 내 SO_4^{2-} 가 폴리머에 미치는 영향을 살펴보기 위해 pH와 SO_4^{2-} 의 농도를 달리하여 3가지의 주입수를 준비하였다. 산성 환경에서 폴리머 분자의 변형 및 흡착을 분석하기 위해 중동 지역 지층수의 pH를 참고하여 주입수의 pH는 7과 4로 설정하였다. 또한, 주입수 내 SO_4^{2-} 의 역할을 살펴보기 위해 주입수의 pH가 7일 때 SO_4^{2-} 이온의 농도를 1,000 ppm과 4,000 ppm으로 설정하였다. 폴리머 용액은 Table 3의 주입수를 바탕으로 3 가지 용액(IW-1, IW-2, IW-3)을 준비하였다. 폴리머로는 HPAM으로서 가수분해도가 25 ~ 30%이고, 분자량이 8 MDalton인 FLOPAAM 3330s를 사용하였다. 또한, 폴리머의 농도는 초기 유동도비(mobility ratio)가 1이 되는 300 ppm으로 설정하였다.

주입수를 제조하기 위해 우선, 증류수 1 L를 준비하였다. SO_4^{2-} 의 농도가 1,000 ppm 또는 4,000 ppm가

Table 1. Results of the routine core analysis of Desert Pink cores

Core samples	Pore volume (PV) (cm ³)	Porosity (%)	Permeability (md)
Core-1	43	31	25
Core-2	35	25	26
Core-3	42	30	24

되도록 Na_2SO_4 화합물을 교반기를 이용해 용해시킨 후 주입수의 농도가 6,000 ppm이 되도록 NaCl 화합물을 첨가하였다. 그 다음, pH 4인 산성의 주입수 제조를 위해 염수의 pH를 측정하면서 10% HCl 용액을 0.1 ml 첨가하였다. 준비된 주입수를 320 RPM으로 교반하면서 300 ppm의 건조된 폴리머를 천천히 넣는다. 약 3분 후, 교반 속도를 120 RPM으로 낮추고, 산소와 최대한 접촉하지 않도록 비닐 랩으로 밀봉하여 24시간 동안 교반한다. 폴리머가 충분히 용해되면 필터기를 이용하여 침전물을 걸러낸다. 제조된 폴리머 용액 IW-1, IW-2, IW-3은 각각 Core-1, Core-2, Core-3의 코어를 사용하여 코어 내 폴리머 용액 유동 실험을 수행하였다.

2.3. 실험 방법 및 절차

코어 유동 실험은 폴리머공법과 저염수주입공법의 융합에 의한 시너지 효과를 살펴보기 위해 저염

Table 2. Crude oil properties

Oil gravity (°API)	Specific gravity	Viscosity at 25°C (cp)	Acid number (mgKOH/g)	Base number (mgKOH/g)
36.5	0.84	3.43	0.29	1.3

Table 3. Ion composition, total dissolved solids (TDS), and pH for the preparation of injection water

Ionic composition	Formation water (FW) (ppm)	Seawater (SW) (ppm)	Injection water (IW)		
			IW-1 (ppm)	IW-2 (ppm)	IW-3 (ppm)
Ca^{2+}	6,644	521	0	0	0
Mg^{2+}	547	1,094	0	0	0
Na^+	39,060	10,575	2,300	1,950	1,950
SO_4^{2-}	0	4,000	1,000	4,000	4,000
Cl^-	74,181	18,105	2,700	50	50
TDS	120,432	35,197	6,000	6,000	6,000
pH	7	7	7	7	4
10% HCl	-	-	0	0	0.1 ml

수를 2 PV (pore volume) 주입한 후에 폴리머 용액을 2 PV 주입하였다. 주입 속도는 다양한 속도에서의 유동 테스트를 통해 오일회수율이 가장 높게 나타난 0.2 cc/min으로 일정하게 설정하였으며, 실험은 25°C, 300 psia에서 수행하였다.

III. 결과 및 분석

3.1. 코어 조성 및 공극 분포 분석

저염수 기반 폴리머 용액 주입 시, 암석-오일-유체 간의 화학 평형이 바뀌면서 폴리머의 흡착과 습윤도 변환에 영향을 미친다. 이에 탄산염암 코어에 대한 성분 확인을 위해 Desert Pink 코어의 광물 조성을 분석하였다. X-ray diffraction (XRD) 결과, 코어가 99%의 Calcite (CaCO_3)로 구성되어 있음을 확인하였다(Fig. 3). 또한, X-ray fluorescence (XRF)를 통한 정량적 분석 결과, 코어 내 Ca^{2+} 함량이 Mg^{2+} 함량보다 매우 높았다(Table 4). 이는 코어가 돌로마이트화 되지 않았다는 것을 의미한다. Scanning electron microscope (SEM) 촬영을 통한 광물의 입자 형태 분석 결과, CaCO_3 광물 중 각진 형태보다는 비교적 둥근 입자 형태를 가지는 calcite로 구성되어 있음을 확인하였다(Fig. 4). 또한, 코어의 공극 분포를 살펴보기 위해 X-ray computed tomography (CT) 촬영을 수행하였다(Fig. 5).

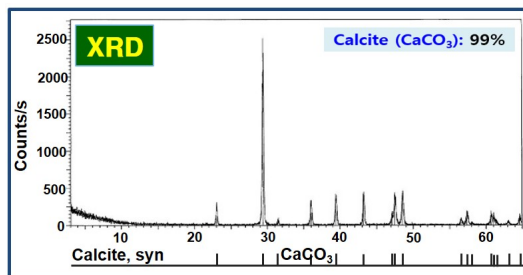


Fig. 3. X-ray diffraction (XRD) result for the core analysis.

Table 4. X-ray fluorescence (XRF) results for mineral composition

CaO	MgO	S	Loss on ignition (L.O.I.)
55.4%	0.27%	0.05%	44.18%

3.2. 폴리머 안정성 및 정제 현상 분석

코어 유동 실험을 수행하기 전, 폴리머 용액의 점성도와 제타전위 측정을 통해 PDI 이온의 농도 및 pH에 따른 폴리머 용액의 안정성을 분석하였다. 먼저, Brookfield 사의 점도계(Viscometer)를 사용하여 폴리머 용액 IW-1, IW-2, IW-3의 점성도를 측

정하였다. 폴리머 용액의 점성도 측정 결과, Table 5에서 볼 수 있듯이, 폴리머의 농도가 300 ppm으로 낮아 폴리머 용액의 점성도 측정값 간의 차이는 거의 없었으나, 그 양상 정도는 파악할 수 있었다. 주입수의 pH가 7일 때, SO_4^{2-} 의 농도가 1,000 ppm과 4,000 ppm인 폴리머 용액의 점성도는 각각 2.26 cp, 2.35 cp로 나타났다. 즉, SO_4^{2-} 농도가 높을수록 폴리머 용액의 점성도가 증가하였다. 이는 이온과 폴리머 분자 간의 척력이 강하게 작용하여 폴리머 분자의 변형이 억제되었기 때문이다. 반면에, 주입수의 pH가 4이고, SO_4^{2-} 의 농도가 4,000 ppm인 폴리머 용액의 점성도는 2.32 cp로, 주입수의 pH가 7일 때의 측정된 점성도 값과 거의 차이가 없었다.

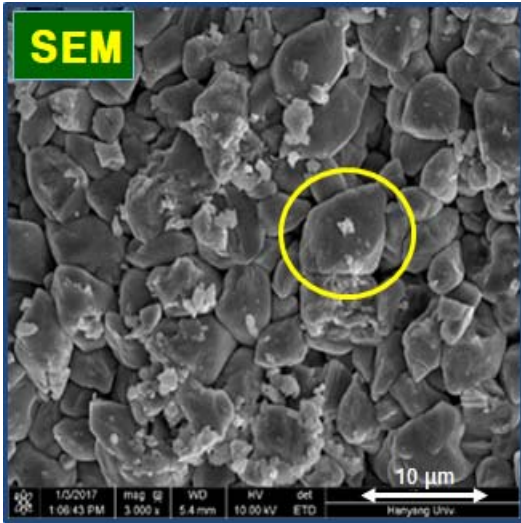


Fig. 4. Scanning electron microscope (SEM) result for the core analysis.

다음으로, 폴리머 용액의 안정성 분석을 위해 제

Table 5. Results of viscosity analysis

	IW-1	IW-2	IW-3
pH	7	7	4
SO_4^{2-} (ppm)	1,000	4,000	4,000
Viscosity at 200 rpm (cp)	2.26	2.35	2.32
Average zeta-potential (mV)	-30.40	-36.32	-31.73

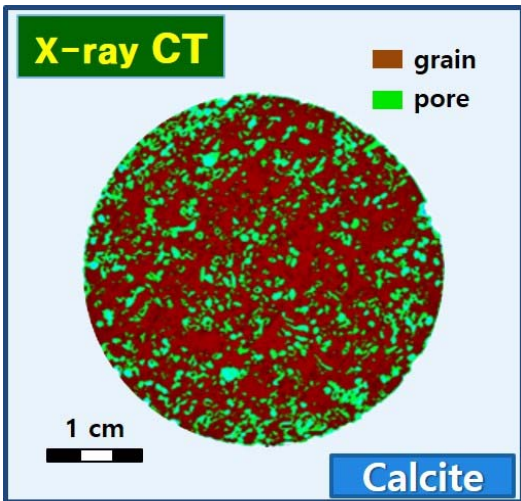


Fig. 5. X-ray computed tomography (CT) scanning result for the core analysis.

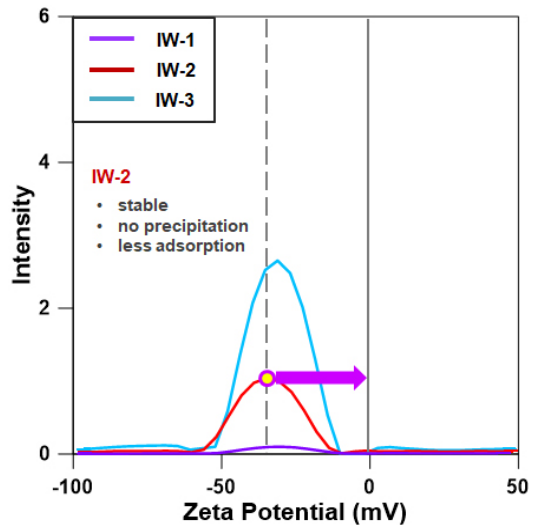


Fig. 6. Results of zeta potential measurement.

타전위를 측정하였으며, 그 결과는 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6은 제타전위에 따른 강도를 나타낸 것으로, 최대 강도를 나타내는 제타전위의 절댓값이 클수록 폴리머 용액이 안정함을 의미한다. 3가지 폴리머 용액(IW-1, IW-2, IW-3)의 모든 경우에서 최대 강도를 나타내는 제타전위 값이 -30 mV보다 작게 나타났다(Table 5). 즉, 주입수의 pH와 주입수 내 SO_4^{2-} 의 농도에 상관없이, 주입수 내 SO_4^{2-} 가 함유되어 있는 경우 폴리머 용액의 안정성이 확보됨을 알 수 있다.

폴리머 용액을 탄산염암 저류층에 주입하면, 지층수, 오일, 암석과의 반응에 의해 폴리머 분자의 변형 및 흡착이 발생하게 되고, 이로 인해 폴리머 용액의 점성도가 감소하게 된다. 이에 코어 유동 실험을 수행하면서 주입부와 배출부의 압력을 측정하였고, 압력차를 통해 폴리머 정체(retention) 현상과 관련된 인자들을 계산하였다(Table 6)[19]. 그 결과, 주입수의 pH가 7인 중성의 경우, IW-1과 IW-2에서 mobility reduction factor (R_m)는 각각 6.56, 3.00으로 나타났다. 이는 SO_4^{2-} 가 1,000 ppm인 IW-1에 비해 4,000 ppm인 IW-2일 때 폴리머 용액의 점성도는 높더라도 유동성은 더 양호함을 의미한다. 또한, IW-1과 IW-2의 permeability reduction factor (R_k)를 비교해 보면, SO_4^{2-} 의 농도가 낮을 때 R_k 가 약 2.5 배 크게 나타났다. 즉 average polymer adsorption thickness (ϵ)와 연관된 인자로, 폴리머 흡착층의 두께가 1.5 배 더 두껍기 때문이다. 즉, SO_4^{2-} 농도가 높을 때 폴리머 분자의 흡착량이 적었고, 이에 따라 투과도 감소가 작게 나타났다. 이로써 주입수 내 SO_4^{2-} 이온이 폴리머의 흡착을 방해하여 SO_4^{2-} 의 농도가 높아질수록 흡착층의 두께가 감소

Table 6. Polymer retention parameters

	IW-1	IW-2	IW-3
pH	7	7	4
SO_4^{2-} (ppm)	1,000	4,000	4,000
R_m^*	6.56	3.00	8.08
R_k^{**}	7.29	2.92	11.07
ϵ^{***} (μm)	0.06	0.04	0.07

* R_m : mobility reduction factor [19]

** R_k : permeability reduction factor [19]

*** ϵ : average polymer adsorption thickness [19]

하는 것을 알 수 있었다. 반면에, 주입수가 pH 4로 산성인 IW-3의 경우, SO_4^{2-} 의 농도가 4,000 ppm임에도 불구하고, pH가 7인 IW-2에 비해 R_m 과 R_k 가 각각 2.7 배, 3.8 배 크게 나타났다. 이는 저염수의 pH가 낮을수록 폴리머의 흡착이 증가하기 때문이다. 즉, Table 6에서 보듯이, 폴리머 분자가 흡착된 층의 두께는 0.07 μm 로, IW-2에 비해 1.75 배 증가하였다.

3.3. 습윤도 변화 분석

지염수 및 폴리머 용액 주입에 의한 습윤도 변화를 살펴보기 위해 습윤도를 나타내는 단순 지표로서 접촉각을 측정하였다. Fig. 7은 코어 유동 실험 전의 초기 접촉각과 유동 실험 후의 변화된 접촉각 결과를 나타낸 것이다. 결과에서 볼 수 있듯이, 초기 접촉각은 153.4°로, 탄산염암 코어가 강한 친유성을 띠고 있는 것으로 나타났으나, 폴리머 용액 주입 후 접촉각은 25.4°에서 38.4°의 범위로 크게 감소하였다. 즉, 폴리머 용액의 주입에 의해 친유성의 탄산염암 코어의 습윤도가 친수성으로 변환되었다. 이는 폴리머 용액 내 SO_4^{2-} 이온에 의해 탄산염암 표면에 흡착되어있던 오일이 생산되면서 암석의 습윤도가 변환되었기 때문이다. 한편, 폴리머 용액이 중성일 때에 비해 산성일 때 접촉각이 크게 감소하였다. 이는 산에 의해 암석이 용해되었기 때문이다[20].

또한, 암석의 습윤도는 오일-염수의 상대투과도에 영향을 미치므로, 상대투과도 곡선에서 끝점(end-point)의 이동을 통해 습윤도 변화를 살펴보았다. 이를 위해 코어 유동 실험 수행 시, 탄산염암 코어 내 염수와 오일의 포화율 변화를 통해 상대투과도 곡선의 끝점인 잔류오일포화율(S_{or})을 산출하였다. Table 7은 코어 유동 실험 전의 초기 오일 포화율(S_{oi})과 저염수 및 폴리머 용액 주입 후의 오일 포화율을 정리한 것이다. 주입수의 pH가 7일 때, 폴리머 용액 내 SO_4^{2-} 의 농도가 높을수록 S_{or} 이 크게



Fig. 7. Contact angle results showing wettability alteration after LSPF.

Table 7. Results of change in residual oil saturation (S_{or})

	IW-1	IW-2	IW-3
pH	7	7	4
SO_4^{2-} (ppm)	1,000	4,000	4,000
S_{oi} (%)	81.40	81.43	76.19
S_{or} (LSWF) (%)	19.51	17.86	17.64
S_{or} (LSPF) (%)	13.37	7.83	10.98
ΔS_{or} (%)	6.14	10.03	6.66

감소하였다. 이는 상대투과도 곡선이 오른쪽으로 이동함을 의미하므로, 암석의 습윤도가 친수성으로 변환되었다는 것을 알 수 있다. 반면에, 주입수의 pH가 4로 산성 환경(IW-3)일 때 IW-2에 비해 접촉각은 더 크게 변화하였으나, S_{or} 은 비교적 덜 감소하였다. 이는 접촉각은 코어의 주입부에서 측정된 반면에, 잔류오일포화율은 코어 전체에 대한 평균값을 나타내기 때문이다. 즉, IW-3의 경우, 산성에 의한 용해와 폴리머 흡착의 복합적 작용으로 인해 전체 코어 시스템의 습윤도는 pH가 7일 때에 비해 비교적 덜 변환된 것으로 나타났다.

3.4. 오일회수율 분석

폴리머 용액의 정체 현상과 습윤도 변환은 오일 생산량에 직접적인 영향을 미친다. Figure 8은 코어 유동 실험 수행 시, 주입 시점에 따른 오일 생산량을 나타낸 것이다(Table 8). 이 그림에서 볼 수 있듯이, 저염수공법 후 오일회수율은 모든 경우(IW-1, IW-2, IW-3)에서 76~78%로 나타났다. 한편, 저염수 기반 폴리머공법 수행 후에는 저염수의 pH가 7일 때, IW-1과 IW-2의 추가 오일회수율은 각각 7.5%, 12.3%로 나타났다. 즉, 저염수 기반 폴리머 용액 내 SO_4^{2-} 의 농도가 높을수록 오일 생산량이 증가하였다. 이는 주입수 내 SO_4^{2-} 이온이 폴리머 용액의 안정성을 높여 폴리머 분자의 변형 및 흡착을 방지하고, 더 많은 오일의 탈착을 야기하여 습윤도를 더욱 크게 변환시켰기 때문이다. 반면에, 주입수의 pH가 4(IW-3)인 산성 환경에서는 폴리머 분자의 흡착이 크게 증가하여 IW-2의 12.3%에 비해 추가 오일회수율이 8.7%에 그쳤다. 따라서, 본 연구에서는 중성의 폴리머 용액 내 SO_4^{2-} 이온이 흡착된 오일의 탈착을 유도하여 습윤도를 변환시

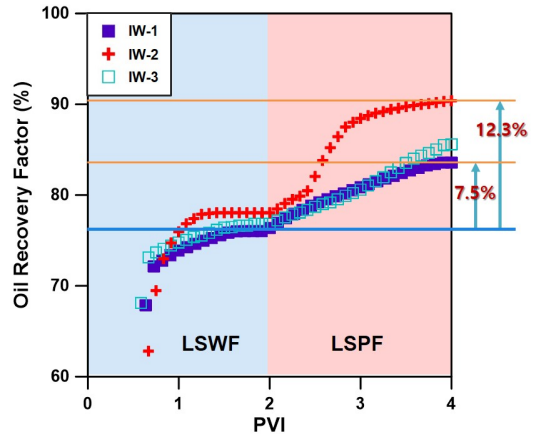


Fig. 8. Oil recovery results for low-salinity water-flooding (LSWF) followed by LSPF.

Table 8. Results of change in residual oil saturation (S_{or})

	IW-1	IW-2	IW-3
pH	7	7	4
SO_4^{2-} (ppm)	1,000	4,000	4,000
RF after LSWF (%)	76.03	78.05	76.84
RF after LSPF (%)	83.57	90.39	85.58

킬 뿐만 아니라, 폴리머 분자의 안정성을 높여 폴리머의 변형 및 흡착을 방지하는 역할을 함을 확인하였다. 또한, SO_4^{2-} 이온이 다량 함유된 중성의 폴리머 용액을 주입함으로써 오일회수 증진효과를 더욱 높일 수 있음을 확인하였다.

IV. 결론

본 연구에서는 탄산염암 오일 저류층에 저염수 기반 폴리머공법 적용 시, 주입수의 pH와 주입수 내 SO_4^{2-} 이온이 폴리머 분자의 안정성 및 정체 현상에 미치는 영향을 분석하기 위해 코어 유동 실험을 통하여 오일 회수증진 결과를 평가하였다.

(1) 점성도와 제타전위 측정을 통한 폴리머 용액의 안정성 분석 결과, 주입수의 pH와 주입수 내 SO_4^{2-} 의 농도에 상관없이, 저염주입수 내 SO_4^{2-} 가 함유되어 있는 경우 폴리머 용액의 안정성이 확보

됨을 확인할 수 있었다.

(2) 주입수가 중성으로 pH 7일 때, 주입수 내 SO_4^{2-} 의 농도가 높을수록 SO_4^{2-} 이온이 폴리머의 흡착을 방해하여 폴리머 흡착층의 두께가 더 얇은 것으로 나타났다. 그러나 주입수가 pH 4로 산성인 경우, 폴리머의 흡착 층의 두께가 증가하여 공극 내에서 폴리머 용액의 유동성이 크게 낮아졌다.

(3) 코어 유동 전후의 접촉각과 잔류오일포화율 측정을 통해 습윤도 변환을 분석하였다. 그 결과, 주입수가 중성일 때, 폴리머 용액 내 SO_4^{2-} 이온의 농도가 높을수록 탄산염압 표면에 흡착되어 있던 오일의 탈착량이 증가하여 암석 표면의 습윤도가 친유성에서 친수성으로 크게 변환되었다. 반면에, 주입수가 산성일 때에는 산에 의한 용해와 폴리머 흡착의 복합적 작용으로 인해 습윤도 변환 효과가 작은 것으로 나타났다.

(4) 저염수 기반의 폴리머 용액은 SO_4^{2-} 이온의 농도가 높은 중성일 경우, 오일 생산량은 저염수주입공법에 비해 보다 양호한 EOR 효과를 얻을 수 있는 것으로 평가되었다.

감사의 글

본 연구는 2018년도 산업통상자원부의 재원으로 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다(No. 20152510101980).

REFERENCES

[1] Needham, R. B., Perez, C. A. R., and Hidrovo, C., "Polymer Flooding Review", *Journal of Petroleum Technology*, **39**(12), 1503-1507, (1987)

[2] Sheng, J. J., "Modern Chemical Enhanced Oil Recovery: Theory and Practice", *Gulf Professional Publishing*, (2011)

[3] Choi, S. K., Sharama, M. M., Bryant, S. L., and Huh, C., "pH-Sensitive Polymers for Novel Conformance Control and Polymer-flood Applications", Presented at SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, Woodlands, Texas, USA, 20-22 April, (2009)

[4] Levitt, D. B., and Pope, G. A., "Selection and Screening of Polymers for Enhanced-Oil Recovery", Presented at SPE/DOE Improved Oil Recovery Symposium, Tulsa, Oklahoma, USA, 19-23 April, (2008)

[5] Khorsandi, S., Qiao, C., and Johns, R. T., "Dis-

placement Efficiency for Low-Salinity Polymer Flooding Including Wettability Alteration", *SPE Journal*, **22**(2), 417-430, (2017)

[6] Shiran, B. S., and Skauge, A., "Enhanced Oil Recovery (EOR) by Combined Low Salinity Water/Polymer Flooding", *Energy Fuels*, **27**(3), 1223-1235, (2013)

[7] Vermolen, E. C. M., Pingo-Almada, M., Wassing, B. M., Ligthelm, D. J., and Masalmeh, S. K., "Low-Salinity Polymer Flooding: Improving Polymer Flooding Technical Feasibility and Economics by Using Low-Salinity Makeup Brine", Presented at International Petroleum Technology Conference, Doha, Qatar, 20-22 January, (2014)

[8] Skauge, A., and Shiran, B. S., "Low Salinity Polymer Flooding", Presented at 17th European Symposium on Improved Oil Recovery, St. Petersburg, Russia, 16-18 April, (2013)

[9] Al-Shalabi, E. W., Sepehrnoori, K., and Delshad, M., "Mechanisms Behind Low Salinity Water Injection in Carbonate Reservoirs", *Fuel*, **121**, 11-19, (2014)

[10] Jalilian, M., Pourafshary, P., Sola, B. S., and Kamari, M., "Optimization of Smart Water Chemical Composition for Carbonate Rocks Through Comparison of Active Cations Performance", *Journal of Energy Resources Technology*, **139**(6), 9pages, (2017)

[11] Salamat, Y., Perez, C. A. R., and Hidrovo, C., "Performance Characterization of a Capacitive Deionization Water Desalination System with an Intermediate Solution and Low Salinity Water", *Journal of Energy Resources Technology*, **138**(3), 5 pages, (2016)

[12] Yousef, A. A., Al-Saleh, S. H., Al-Kaabi, A., and Al-Jawfi, M. S., "Laboratory Investigation of the Impact of Injection - Water Salinity and Ionic Content on Oil Recovery From Carbonate Reservoirs", *SPE Reservoir Evaluation & Engineering*, **15**(5), 578-593, (2011)

[13] Zhang, P., Tweheyo, M. T., and Austad, T., "Wettability Alteration and Improved Oil Recovery by Spontaneous Imbibition of Seawater Into Chalk: Impact of the Potential Determining Ions Ca^{2+} , Mg^{2+} , and SO_4^{2-} ",

- Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **301**(1-5), 199-208, (2007)
- [14] Fathi, S. J., Austad, T., and Strand, S., "Smart Water as a Wettability Modifier in Chalk: the Effect of Salinity and Ionic Composition", *Energy Fuels*, **24**(4), 2514-2519, (2010)
- [15] Sohal, M. A., Thyne, G., and Sogaard, E. G., "Review of Recovery Mechanisms of Ionically Modified Waterflood in Carbonate Reservoirs" *Energy Fuels*, **30**(3), 1904-1914, (2016)
- [16] Zhang, P., Tweheyo, M. T., and Austad, T., "Wettability Alteration and Improved Oil Recovery in Chalk: the Effect of Calcium in the Presence of Sulfate", *Energy Fuels*, **20**(5), 2056-2062, (2006)
- [17] Ahkami, M., Chakravarty, K. H., Xizrchos, I., Thomsen, K., and Fosbøl, P. L., "Determining Optimum Aging Time Using Novel Core Flooding Equipment", Presented at SPE Bergen One Day Seminar, Bergen, Norway, 20 April, (2016)
- [18] Gupta, R., Smith, G. G., Hu, L., Willingham, T., Lo-Cascio, M., Shyeh, J. J., and Harris, C. R., "Enhanced Waterflood for Carbonate Reservoirs - Impacts of Injection Water Composition", Presented at SPE Middle East Oil and Gas Show and Conference, Manama, Bahrain, 25-28 September, (2011)
- [19] Chauveteau, G., Denys, K., and Zaitoun, A., "New Insight on Polymer Adsorption Under High Flow Rates", Presented at SPE/DOE Improved Oil Recovery Symposium, Tulsa, Oklahoma, 13-17 April, (2002)
- [20] Hiorth, A., Cathles, L. M., and Madland, M. V., "The impact of pore water chemistry on carbonate surface charge and oil wettability", *Transport in Porous Media*, **85**(1), 1-21, (2010)