

나노입자 기반 CO₂ 폼을 이용한 CO₂ 지중저장에 대한 기술적 고찰

손한암*

부경대학교 에너지자원공학과

Review of the CO₂ Geological Storage Using Nanoparticle-stabilized CO₂ Foam

Han Am Son*

Department of Energy Resources Engineering, Pukyong National University, Busan 48513, Korea

(Received: 13 January 2020 / Revised: 01 April 2020 / Accepted: 23 April 2020)

When CO₂ foam is injected into the saline aquifer, the relative permeability of CO₂ decreases and its viscosity increases, thereby reducing mobility in porous media and ultimately improving CO₂ storage with enhanced sweep efficiency. In general, surfactants were used to fabricate CO₂ foam. Recently, nanoparticles have been used to form stable foam than surfactant. This paper introduces CO₂ storage technology using nanoparticle stabilized CO₂ foam. If the surface of the hydrophilic nanoparticles is partially modified into a CO₂-philic portion, the particles have an affinity for CO₂ and water, thus forming a stable CO₂ foam even in deep saline aquifers under high temperature and high salinity conditions, thereby it can be stored in the pores of the rock. In terms of economics, injection method using nanoparticle-stabilized CO₂ foam is more expensive than the conventional CO₂ injection, but it is estimated that it will have price competitiveness because the injection efficiency is improved. From an environmental point of view, it is possible to inject chemical substances such as surfactants and nanomaterials into aquifers or reservoirs for specific purposes such as pollutant removal and oil production. However, some studies have shown that nanoparticles and surfactants are toxic to aquatic animals, so environmentally proven substances should be used. Therefore, further research and development will be needed to study the production and injection of nanoparticle-stabilized CO₂ foam that are environmentally safe and economically reasonable.

Key words : nanoparticles, CO₂ foam, CO₂ geological storage, sweep efficiency, deep saline aquifers

이산화탄소(CO₂)를 대염수층에 폼 상태로 주입할 경우 그대로 주입했을 때보다 CO₂의 상대투과도가 감소하고 점성도가 증가하여 유동도가 감소한다. 이로 인해 대염수층과의 CO₂와의 접촉효율이 증가하면서 궁극적으로 CO₂ 저장 효율이 향상된다. 일반적으로 CO₂ 폼 형성을 위해서 계면활성제를 사용하였는데, 최근에는 계면활성제만을 사용했을 때보다 안정적인 폼 형성을 위해서 나노입자를 이용한 연구가 많이 수행되고 있다. 이 논문에서는 나노입자 기반 CO₂ 폼을 이용한 CO₂ 저장기술에 대해서 소개하였다. 친수성 나노입자의 일부표면을 CO₂ 친화적인 부분으로 개질하면 입자는 CO₂와 물에 양친성을 나타내므로 고온, 고염도 조건의 심부 대염수층에서도 폼은 상대적으로 안정적인 상태를 유지할 수 있다. 경제적인 측면에서 나노기반 CO₂ 폼 주입공법은 일반적인 CO₂ 주입보다 비용이 증가하지만 주입 효율성이 향상되므로 가격 경쟁력이 있을 것으로 추정된다. 환경적 측면에서 살펴보자면 세계적으로 오염물질 제거, 석유생산 등 특수한 목적을 위해 대수층이나 저류층에 계면활성제나 나노물질 등의 화학물질 주입이 가능한 상황이다. 그러나 일부 연구에 의하면 나노입자나 계면활성제에는 수생동물에 영향을 줄 수 있는 독성이 있는 것으로 알려져 있기에 환경적 검증된 물질을 사용해야 할 것이다. 따라서 향후에도 추가적인 연구개발을 통해 환경적으로도 안전하면서도 경제적으로도 합리적인 나노기반 CO₂ 폼 제조 및 주입에 대한 연구가 필요할 것이다.

주요어 : 나노입자, CO₂ 폼, CO₂ 지중저장, 접촉효율, 심부 대염수층

This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided original work is properly cited.

*Corresponding author: hason@pknu.ac.kr

1. 서 론

이산화탄소(CO₂) 지중저장 기술은 대규모 배출원에서 포집한 CO₂를 육지나 해양의 심부지층에 영구적으로 저장하는 기술로서 효과적인 CO₂ 감축이 가능하기에 전 세계적인 관심이 높다. 이러한 CO₂ 저장이 가능한 지층은 유가스전, 석탄층, 심부 대염수층 등이 있으며, 이 중에서 심부 대염수층은 전 세계적으로 널리 분포되어 있고 대량의 CO₂를 저장할 수 있다는 장점이 있다. 이에 노르웨이, 영국 등 유럽국가들은 1996년부터 북해 Steiner 가스전 인근 대염수층에 CO₂를 주입하여 약 1600 만톤을 저장한 사례가 있다(Furre *et al.*, 2017). 이러한 심부 대염수층에서의 CO₂ 저장기술은 유가스전이나 대규모 석탄층이 부족한 우리나라에서도 꾸준한 관심을 갖고 연구해 왔으며 (Lee *et al.*, 2008; Shinn *et al.*, 2012; Park *et al.*, 2013; Wang *et al.*, 2016; Jeong *et al.*, 2017; Park *et al.*, 2019), 최근에는 포항 영일만 인근지역에서 만톤급 규모로 CO₂를 주입한 연구프로젝트가 수행한 바 있다(Kwon, 2018).

대염수층에 CO₂를 저장하는 메커니즘은 용해트랩, 구조트랩, 잔류트랩, 광물화 트랩이 있으며, 이중 구조트랩은 초기의 CO₂ 저장을 위해서 95% 이상 영향을 주는 것으로 알려져 있기에 매우 중요하다(Guo *et al.*, 2019). 구조트랩의 측면에서 살펴보자면, CO₂는 초임계상태에서도 높은 유동도(mobility)를 가지므로 대수층 상부로 빠르게 유동하여 초기에 암체 내 저장효율이 급감하는 문제가 있다. 따라서 저장효율을 향상시키고자 계면활성제를 이용하는 CO₂를 폼 형태로 주입하는 방법이 연구되었다 (Batot *et al.*, 2017; Belhaj and Al-Mahdy, 2015; Chen *et al.*, 2015). 북해를 대상으로 한 시뮬레이션 결과에 의하면 계면활성제를 이용하여 CO₂를 폼 형태로 주입할 경우에는 그대로 주입했을 때보다 270%까지 저장효율이 향상되는 것으로 나타났으며 (Vitoonkijvanich *et al.*, 2015), 다양한 연구를 통해서 CO₂ 폼의 저장효율은 이미 증명되었다 (Nguyen *et al.*, 2014; Singh and Mohanty, 2017; Yu *et al.*, 2012).

그러나 고온, 고염도의 조건하에서는 계면활성제가 CO₂와 물의 계면에서 쉽게 분리되어 안정적인 상거동이 어렵다. 이에 최근에는 계면흡착에너지를 높여 CO₂ 폼 안정성을 향상시키고자 나노입자를 사용하는 연구가 수행되고 있다. 이 논문에서는 현재까지 선행연구들을 바탕으로 나노입자가 폼 형성에 어떠한 영향을 주는지와 다공성 암석에서 나노입자 기반의 CO₂ 폼이 유동할 때

고려할 요소에 대해서 살펴보았다. 또한 이와 관련된 환경적인 요소와 현장주입방법, 경제적 타당성 등 실제적인 현장에 적용하기 위한 다양한 이슈들을 고찰하였다.

2. CO₂ 폼을 이용한 지층내의 저장효율성 향상

CO₂ 폼(foam)은 연속상인 물에 마이크로미터 규모의 구(sphere) 형태의 CO₂가 분산되어 있는 유체이다. 이러한 CO₂ 폼은 CO₂와 물의 계면에서 계면활성 물질로 안정화되기에 폼 형태를 유지할 수 있다. CO₂ 폼은 자연상태의 CO₂ 보다 공극내로 유동할 때에 상대투과도가 감소되며, 점성도는 증가한다. 이로 인해 CO₂의 유동도 ($\lambda_{rCO_2} = k_{rCO_2}/\mu_{CO_2}$, 여기서 k_{rCO_2} 와 μ_{CO_2})는 각각 CO₂ 상대투과도와 점성도 의미)는 감소하고, 지층과의 접촉 면적이 증가하며 CO₂ 저장효율은 향상된다. CO₂ 폼이 암석의 공극내에 유동할 때의 구체적인 메커니즘은 다음과 같다. 투과도가 좋은 큰 공극으로 폼 형태의 입자가 먼저 유입되다가 공극입구(pore throat)에서 여러 개의 입자끼리 응집하여 일시적으로 공극을 막는다(Fig. 1). 이로 인해서 투과도가 낮은 층으로 폼이 우회하여 유입되다가 높은 모세관압으로 인해 더 이상 유동하지 못하고 공극 내에 저장된다. 또한 고투과도 층의 공극입구에서 일시적으로 유입되지 못했던 폼은 공극내의 주입압력이 증가하면서 압축된 형태로 변형되어 좁은 공극입구로 재유입 되면서 지층내로 전파된다. 이러한 고투과도층 공극입구에서의 CO₂ 폼의 일시적 막힘(plugging)현상과 저투과도층 공극 내에서의 격리(trapping) 현상에 의해 유동과정에서의 압력이 상승하게 되고 이로 인해 상대투과도는 감소한다. 또한 점성도는 유동시의 공극표면과 폼과의 마찰력, 폼 입자간의 마찰력으로 인하여 전단응력이 낮은 조건에서는 높은 점성도를 나타내며, 주입압력이 상승할수록 전단응력이 증가하면서 점성도가 서서히 감소한다(Fig 2). 실제적으로 Liu (2015)의 연구결과에 따르면 폼을 형성했을 경우, CO₂의 점도가 약 2.1배 증가하였

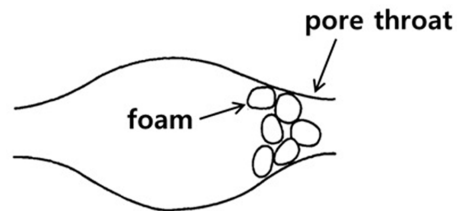


Fig. 1. Pore throat blocking by plugging (Civan, 2000).

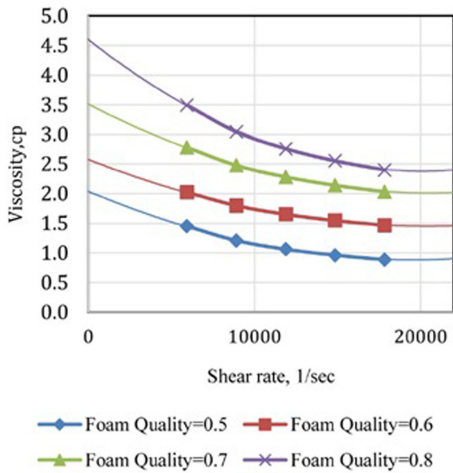


Fig. 2. Viscosity vs. Shear Rate for CO₂ foam with different foam quality (Xiao *et al.*, 2017; Nath and Xiao, 2017).

으며, 상대투과도는 약 0.33배로 감소하므로 전체 유동도(mobility)는 약 0.15배 (6.99×10^3 mD/cp에서 1.08×10^3 mD/cp) 감소로 하는 것을 알 수 있었다.

3. 나노입자를 이용한 CO₂ 폼을 사용하는 이유

CO₂ 폼 형성을 위해서는 일반적으로 CO₂와 물에 양친성을 가지는 계면활성제를 많이 사용한다. 그러나 계면활성제는 고온, 고염도의 조건에서 쉽게 분해될 수 있기 때문에 장기간 동안 안정적인 폼 형태를 유지하기 어렵다는 단점이 있다. 이러한 계면활성제의 단점은 이전 연구에서 소개되었다(Belhajj and Al-Mahdy, 2015; Al-Mahdy, 2015). Belhajj and Al-Mahdy

(2015)는 염도 4 wt%에서 6개의 비이온성 계면활성제 (Brij 700, Triton X-100, Triton X-405, Zonyl FSO, Noigen N-10, Noigen N-20)와 2개의 음이온 계면활성제(Hitenol H-10, Hitenol H-20)를 이용한 계면안정성을 분석했다. 그 결과 Zonyl FSO와 Hitenol H-10을 제외한 모든 샘플에서 5분 이내에 폼 형태가 CO₂ 상과 수상으로 분리되었다. 또한 Chen *et al.* (2015)의 연구에 의하면 산화에틸렌 (Ethylene-oxide) 기반의 8개의 비이온 계면활성제를 사용하여 폼을 형성했을 때에는 온도가 증가할수록 물분자와 계면활성제 이온간의 수소결합이 약화되어 폼이 분해되며, 염도가 증가할수록 폼 안정성은 저해되는 것으로 나타났다. 가장 안정성이 우수한 C₁₂₋₁₄(EO)₂₂의 경우도 12 wt%의 염도와 76 °C 이상의 온도에서 쉽게 분해되었다. 최근 이산화탄소가 주입된 저장층의 온도와 염도가 각각 36-127 °C, 3-14 wt% 범위를 가진 것을 볼 때, 계면활성제만을 사용한 폼은 안정적인 거동이 어렵다고 볼 수 있다 (Table 1).

최근에는 계면활성제에 추가적으로 나노입자를 사용하기도 한다. 나노입자는 일반적으로 친수성인 표면특성을 보유한 실리카입자를 많이 사용하여 물에는 잘 분산되지만 액상이나 초임계상태의 CO₂에는 분산되기 어렵다. 하지만 나노입자 표면에 고분자나 계면활성제와 같은 첨가제를 첨부하여 CO₂에 친화적인 부분으로 개질하면 입자는 양친성을 보유하므로 계면사이에서 박막층을 형성하여 안정적인 폼이 형성된다(Fig. 3). 계면에서의 나노입자의 흡착에너지(E)는 $E = \pi R^2 \gamma_{gw} (1 - \cos\theta)^2$ 로서, 여기서 R 은 입자의 직경, γ_{gw} 는 CO₂-물의 계면장력, θ 는 계면에서의 입자의 접촉각을 나타낸다. 관계식에서 알 수 있듯이 계면에 한번 흡착한 입자를 탈착시키기 위해서는 입자직경의 제공에 비례하

Table 1. Operational and planned CO₂ storage sites (IEAGHG, 2015)

	Sleipner	Snohvit	K12-B	Goldeneye	Road	Tomakomai
Location	Norwegian North Sea			UK North Sea	Netherlands North Sea	offshore Hokkaido Island, Japan
Injection Start	1996	2008	2004	delayed	delayed	2016
Injection Depth	1012 m	~2600 m	~3800 m	~2500 m	~3500 m	1168 m / 2789 m
Porosity, Permeability	27-40%, 1~8 D	10-15%, 185-883 md	Mostly low (5-50 mD), High (300-500 mD)	8-28%, 400-1500 mD	5-13%, <0.1-207 mD (mostly<1mD)	20-40%, 9-25 mD / 3-19%, 0.01 mD-2.6 D
Initial reservoir conditions	36°C, 10 MPa	98°C, 29 MPa	127°C, depleted to 4 MPa	Depleted to 15.2 MPa	Depleted to ~4 MPa (from 34.9 MPa)	45°C, 10.7 MPa / 91°C, 35 MPa
Salinity	3.5-4.0 wt%	14 wt%	-	5.5 wt%	-	< 3.3 wt%

는 에너지가 필요하다. 따라서 폼을 CO₂와 물간의 상분리를 최소화하여 안정적인 폼 거동이 가능하다. Nguyen *et al.* (2014)은 계면활성제만을 사용했을 때와 계면활성제에 나노입자를 추가적으로 사용했을 때의 계면안정성을 비교하였다 (Fig. 4). 계면활성제만을 사용한 CO₂ 폼은 형성 후 20시간이 경과했을 때 상부

리가 나타났다. 그러나 계면활성제와 나노입자를 같이 사용한 경우는 10일 경과 후에도 안정적인 폼 형태를 유지했다. 이러한 높은 계면안정성은 나노입자의 높은 흡착에너지에 기인한 것이다.

4. 다공성 암석에서 나노입자 기반 CO₂ 폼의 유동성 저해 요소

계면흡착에너지를 높이기 위해 무조건 입자의 크기가 클수록 바람직한 것은 아니다. 입자가 액체 속에서 침전되지 않고 자유롭게 부유하는 브라운 운동(Brownian Motion)은 대략 직경 100 nm 이하에서만 가능하기 때문이다(Otterstedt and Brandreth, 1998). 브라운 운동은 스톡스-아인슈타인(Stokes-Einstein)의 확산계수(D_o) 식에 의해 좌우되며, $D_o = k_B T / 6\pi\eta r$ 로 나타낸다. 여기서 k_B 는 볼츠만 상수, T 는 용매의 온도, η 는 용매의 점성도, r 은 입자의 직경을 의미한다. 이러한 관계에서 볼 수 있듯이 입자가 작을수록 확산계수가 증가하여 자유롭게 유동이 가능하며, 입자가 클수록 확산성이 감소하여 입자끼리 응집될 수 있다. Kim *et al.* (2016)은 나노입자 크기와 CO₂ 폼 형성과

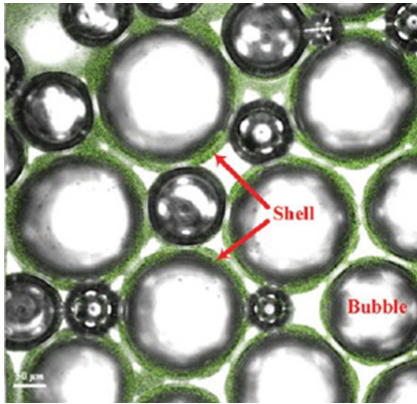


Fig. 3. Image of nanoparticle-stabilized CO₂ (Zhang *et al.*, 2016).

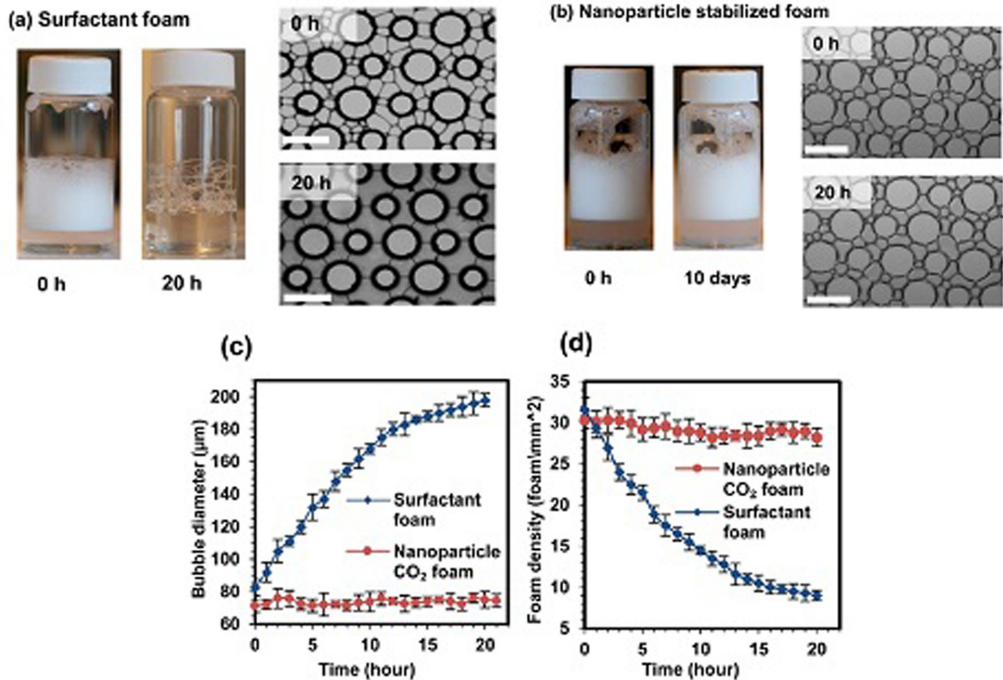


Fig. 4. Foam stability analysis: (a) surfactant foam, (b) nanoparticle-stabilized CO₂ foam, (C) foam coalescence measurement as a function of changes in the bubble diameter, and (d) foam quality measurement as a function of the bubble density (Nguyen *et al.*, 2014).

의 관계를 분석하였다. 이를 위해 0.5 wt% 염수에 다양한 크기(5 nm, 12 nm, 25 nm, 80 nm)의 실리카 입자를 분산시킨 후, CO₂와 함께 샌드팩에 주입하였다. 주입된 유체는 공극을 통해 유동하면서 CO₂ 폼이 형성될 때의 겔보기 점성도 변화를 확인하였다. 그 결과, 25 nm와 80 nm의 경우에는 변화가 없었지만 5 nm와 12 nm 입자를 사용했을 경우에는 CO₂ 폼을 형성하면서 점성도가 증가하는 것으로 나타났다(Fig. 5). 이러한 결과를 볼 때, CO₂와 물의 계면에서 흡착되기 위한 적정크기가 존재하며 25 nm 이내의 입자가 적절할 것으로 판단된다.

그러나 작은 입자라도 입자 표면이 충분한 정전기적 척력을 발휘하지 못하면 반대전하를 가진 이온 간에 인력으로 인한 응집이 발생할 수 있다(San *et al.*, 2017). 특히 수상에 Ca²⁺가 용해되었을 경우, 입자표면에 존재하는 카르복시기 (-COOH)의 음이온부분과 결합하여 입자간 응집이 발생할 수 있다(Hu *et al.*, 2018). 일부연구에서 나노입자표면을 변환시킬 수 있는 실란커플링제(silane coupling agent)를 사용하여 응집을 방지하는 연구가 진행되었다(Jang *et al.*, 2018; Singh and Mohanty, 2017). 나노입자에 흡착된 실란커플링 물질은 입자표면에서 리간드(ligand)를 형성하므로 입체장애(steric hindrance)에 의해 입자간 응집되는 것을 일부 방지할 수 있다(Singh and Mohanty, 2017). 그러나 현재기술로는 10 wt% 이상의 고염도에서는 CO₂와 물의 계면사이의 나노입자가 쉽게 탈착될 수 있으므로 유체간의 상분리가 발생할 가능성이 높다. 이렇게 탈착된 나노입자는 암석의 공극표면에 흡착되어 잔류할 수 있다(Jones and Su, 2014). 이 경우

CO₂와 물로 상이 분리된 상태로 저장효율은 저감된 채 CO₂ 주입압력만 증가하게 된다. 따라서 향후에는 고온, 고염도 조건에서 높은 전단응력이 존재할 때에도 장기간 CO₂ 폼을 유지시키기 위한 계면화학분야의 기술개발이 지속적으로 필요할 것이다.

5. 계면활성제 및 나노입자 사용 시 환경적 요소

대수층이나 저류층에 화학물질을 주입하기 위해서는 환경적인 문제로 인한 제도적 규정을 살펴보아야 한다. 현재 계면활성제나 나노입자 등 화학물 주입에 대한 법적인 규정을 살펴보면, 미국 환경위원회에서는 대수층의 오염물질을 제거하기 위한 목적으로 화학첨가제의 사용을 부분적으로 허용하고 있다. 이에 텍사스 대학(University of Texas)은 계면활성제를 이용한 대수층 개선(Surfactant Enhanced Aquifer Remediation)의 연구프로젝트를 수행한 바 있다(Baran *et al.*, 1998; Fig. 6). 대수층의 오염물질을 제거하기 위한 목적 이외에 심부지층에 화학물질의 주입과 관련된 분야는 수압파쇄가 있다. 수압파쇄의 경우 지층을 파쇄할 때에는 프로판트와 더불어 폴리아크릴아마이드(polyacrylamide), 에틸렌글리콜(ethylene glycol) 등 화학첨가제를 전체 주입제의 0.5%로 주입하고 있다. 이러한 수압파쇄기법은 프랑스 등 일부지역을 제외하고는 대부분의 유럽과 북미국가들에서 허용되어 있는 상황이며, 사용하는 화학물질의 종류와 그 비율에 대해서는 정보를 공개하도록 하고있다(Vann *et al.*, 2014). 따라서 현재는 대부분의 국가에서 오염물질 제거, 석유생산 등 특수한 목적을 위해 대수층이나 저류층에 계면활성제나 나노물질 등의 화학물질 주입이 가능하며, 주입물질만을 공개하고 있는 상황이라고 볼 수 있다. 이러한 이유로 미국 에너지부에서는 CO₂ EOR과 더불어 지중저장을 위한 목적으로 나노입자 기반 CO₂ 폼에 대한 연구를 지원하여 뉴멕시코 주립연구소에서 연구를 수행한 바가 있다(Liu, 2015). 또한 최근에는 미국 와이오밍대학(University of Wyoming)에서는 대수층에서 CO₂의 저장효율성을 증대시키기 위한 목적으로서 나노입자 기반 CO₂ 폼에 대한 연구를 수행한바 있다(Guo *et al.*, 2019).

그러나 계면활성제나 나노입자 등의 독성에 대한 우려하는 의견도 있다. Clark and Santiso (2018)는 CO₂ 폼을 형성하는데 사용되는 계면활성제와 나노입자의 독성에 대해서 조사하였다. 12개의 음이온 계면

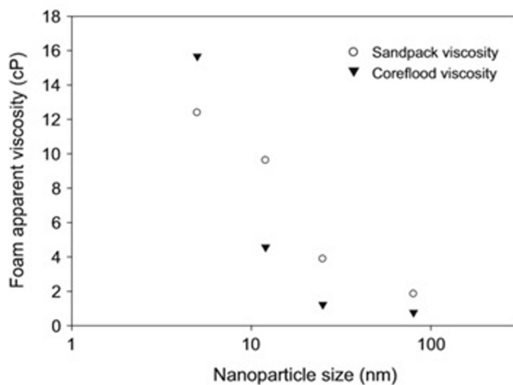


Fig. 5. Effect of nanoparticle size on foam viscosity (Kim *et al.*, 2016).

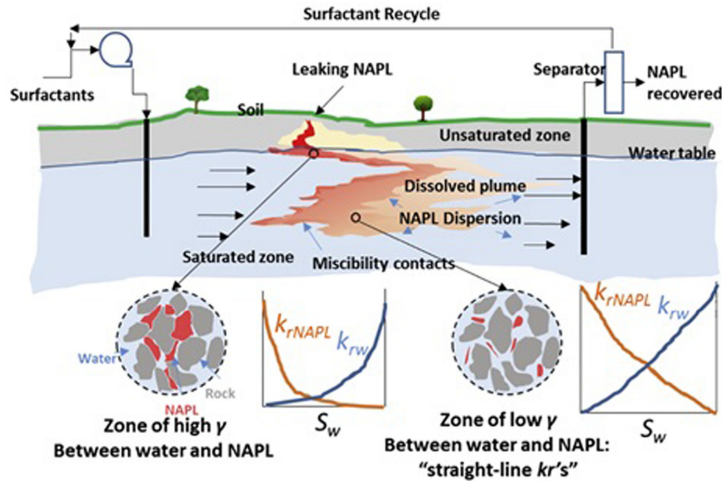


Fig. 6. Surfactant-enhanced NAPL(non-aqueous phase liquids) removal from groundwater resources with dynamically changing relative permeability curves(Babaei and Copty, 2019).

활성제를 조사한 결과 8개 물질에서 미생물이나 수생 동물에 영향을 줄 수 있는 독성이 있음을 확인했다. 또한 6개의 비이온성 계면활성제를 조사한 결과, 2개의 물질(Alkyl polyglycosides(APG), Tween 80) 에서만 독성이 없는 것으로 나타났다. 계면활성제와 마찬가지로 나노입자의 세포독성에 대한 연구도 수행되었다(Kim *et al.*, 2015). 20-200 nm의 크기를 가지는 실리카 입자를 10-500 $\mu\text{g/ml}$ 의 범위에서 3개의 세포(A549, HepG2, NIH/3T3)에 투여하여 생존율을 분석하였다. 그 결과, 실리카입자를 10 $\mu\text{g/ml}$ 로 투여 후 72시간을 관찰했을 때는 60 nm 크기의 입자에서만 90% 이상의 생존율을 보였으나, 그 외의 크기에서는 40-80%의 생존율을 보였으며, 체내침투 농도가 50 $\mu\text{g/ml}$ 이상에는 입자의 크기에 상관없이 생존율이 감소하여 최종적으로 모든 세포에서의 생존율이 60% 이내였다. 따라서 계면활성제와 나노입자를 사용할 경우에는 수생환경에 영향을 줄 수 있는 세포독성에 대한 연구는 매우 중요하며, 향후에도 이에 대한 연구가 지속적으로 수행될 필요가 있다.

6. 나노입자 기반 CO₂ 폼의 대역수층 주입 방법과 경제성

엑스모빌은 캐나다 알버타주에서 폼과 유사한 형태인 에멀전을 현장에서 형성 후 주입하는 실증테스트를 수행한 바 있다(Kaminsky *et al.*, 2010; Fig. 7). CO₂ 폼도 이와 유사한 방법으로 주입이 가능할 것이며, 그

과정은 다음과 같다. 먼저 주입정 주변에서 CO₂와 물에 양친성을 가진 나노입자를 물에 분산시킨다. 다음으로 나노입자가 분산된 물에 초임계 CO₂를 주입하고 대용량의 호모믹서를 이용하여 폼을 생성한다. 생성된 폼은 주입정을 통해 지층으로 유입된다.

현장규모에서 사용되는 CO₂ 폼은 충분한 경제성이 있어야 될 것이다. Sweatman *et al.* (2011)은 CO₂의 포집, 운송, 저장에 소요되는 비용을 세 가지 시나리오(최저, 중간, 최고)별로 분석하였다. 시나리오의 중간가격을 고려하여 산출했을 때 석탄 화력발전소부트의 ton 당 CO₂ 포집비용은 \$ 60-120, 수송비용은 \$ 2-10, 지층에 주입하는 비용은 \$ 5-10로서 총 \$ 70-140 (중간가격 \$ 95/CO₂ ton)가 필요할 것으로 추정한다.

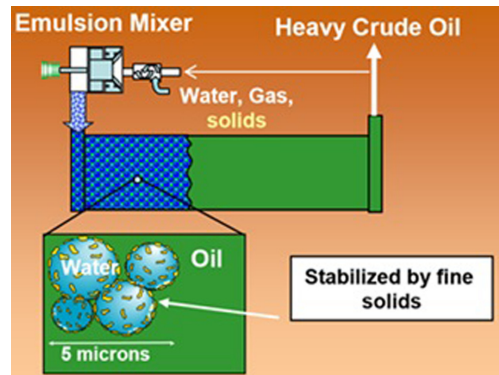


Fig. 7. Schematic of particle-stabilized emulsion process (Kaminsky *et al.*, 2010).

CO₂ 폼의 경우에는 폼 형성을 위해서 나노입자와 계면활성제가 추가적으로 필요할 것이다. 물에 나노입자와 계면활성제를 각각 0.5 wt%로 분산시키고, CO₂와 물의 질량비율을 1:2로 혼합시켜 1톤 CO₂가 함유된 폼을 만든다고 가정한다면, 일반적인 상용 나노입자의 경우 소요비용은 \$ 75/CO₂ ton (나노입자 \$ 6/kg로 산정), 계면활성제의 경우는 \$ 62/CO₂ ton (계면활성제 가격 \$ 5/kg로 산정)이다. 즉, CO₂ 폼 주입비용은 총 \$ 232/CO₂ ton으로 추정되며 CO₂를 그대로 주입했을 때보다 2.6배의 비용이 추가될 것으로 예상된다. 따라서 현실적에서는 그 저장효율이 2.6배 이상일 때 가격경쟁력이 있다고 볼 수 있다. Vitoonkijvanich *et al.* (2015)의 시뮬레이션 결과에 의하면 CO₂를 폼형태로 주입할 경우는 그대로 주입할 때보다 약 270%까지 저장효율이 향상되는 것으로 나타났기에 현실적에서 종합적인 비용은 큰 차이가 없을 것으로 추정된다.

7. 결 론

CO₂ 폼은 자연상태의 CO₂ 보다 암석층에서 유동할 때에 상대투과도가 낮으며, 점성도는 높다. 이로 인하여 유동도가 저감되고 궁극적으로 CO₂ 저장효율은 향상된다. 일반적으로 CO₂ 폼을 형성시키기 위해서 과거에는 계면활성제만을 사용하였다. 그러나 최근에는 CO₂ 폼 형성을 위하여 나노입자를 추가적으로 사용하고 있다. 나노입자는 CO₂와 물의 계면에서 박막층을 형성하여 계면안정성을 향상시킬 수 있으며, 고온, 고염도 조건에서 안정적인 폼형태를 유지할 수 있다. 현재까지의 연구결과로 볼 때 CO₂와 물의 계면에서 흡착되기 위한 나노입자의 크기는 25 nm 이내의 입자가 적절할 것으로 판단된다. 일반적으로 CO₂ 폼을 형성하기 위해서는 CO₂를 그대로 주입했을 때보다 대략 2.6배의 비용이 추가될 것으로 추정된다. 선행연구의 의하면 CO₂를 폼 형태로 주입하면 270%까지 저장효율이 향상되는 것으로 예상되기에 종합적인 비용은 큰 차이가 없을 것으로 판단된다. 그러나 CO₂ 폼을 위해 사용되는 계면활성제와 나노입자는 세포독성에 의해 수생환경에 영향을 줄 수도 있기 때문에 추가적인 연구를 통해 환경적 검증된 물질을 사용해야 할 것이다.

사 사

이 논문은 부경대학교 자율창의학술연구비(2018년)에 의하여 연구되었음

References

- Alzobai, S., Lotfollahi, M., Kim, I., Johnston, K.P. and DiCarlo, D.A. (2017) Carbon dioxide-in-brine foams at high temperatures and extreme salinities stabilized with silica nanoparticles. *Energy & Fuels*, v.31, p.10680-10690.
- Babaei M. and Copty, N.M. (2019) Numerical modelling of the impact of surfactant partitioning on surfactant enhanced aquifer remediation. *J. Contam. Hydro.*, v.221, p.69-81.
- Baran, J.R., Wade, W.H., Weerasooriya, V. and Pope, G.A. (1998) An overview of surfactant enhanced aquifer remediation. In Lagaly, C. (ed.) *Horizons 2000 – aspects of colloid and interface science at the turn of the millenium*. Progress in Colloid & Polymer Science, Steinkopff, p.74-84.
- Batot G., Fleury, M. and Nabzarm L. (2017) Reducing CO₂ flow using foams. *Energy Procedia*. v.114, p.4129-4139.
- Belhaj, A. and Al-Mahdy, O. (2015) Foamability and foam stability of several surfactants solutions: the role of screening and flooding. *J. Petrol Environ. Biotechnol.*, v.6, p.6-15.
- Bentham, M. and Kirby, G. (2005) CO₂ storage in saline aquifers. *Oil Gas Sci. Technol.*, v.60, p.559-567.
- Chen, Y., Elhag, A.S., Cui, L., Worthen, A.J., Reddy, P.P., Noguera, J.A., Ou, A.M., Ma, K., Puerto, M., Hirasaki, G.J., Nguyen, Q.P., Biswal, S.L. and Johnston, K.P. (2015) CO₂-in-water foam at elevated temperature and salinity stabilized with a nonionic surfactant with a high degree of ethoxylation. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v.54, p.4252-4263.
- Civan, F. (2000) *Reservoir formation damage: fundamentals, modeling, assessment and migration*, Gulf Publishing Company, Houston, Texas.
- Clark, J.A. and Santiso, E.E. (2018) Carbon sequestration through CO₂ foam-enhanced oil recovery: a green chemistry perspective. *Engineering*, v.4, p.336-342.
- Godec, M., Koperna, G. and Gale, J. (2014) CO₂-ECBM: a review of its status and global potential. *Energy Procedia*, v.63, p.5858-5869.
- Guo, F., Aryana, S.A., Wang, Y., McLanghlin, J.F. and Coddington, K. (2019) Enhancement of storage capacity of CO₂ in megaporous saline aquifers using nanoparticle-stabilized CO₂ foam. *Int. J. Green. Gas Con.*, v.87, p.134-141.
- Hu, X., Yutkin, M.P., Wu, J., Prausnitz, J.M. and Radke, C.J. (2019) Calcium ion bridging of aqueous carboxylates onto silica: implications for low-salinity waterflooding. *Energy & Fuels*, v.33, p.127-134.
- IEAGHG (2015) *Review of offshore monitoring for CCS projects*.
- Jang, H., Lee, W. and Lee, J. (2018) Nanoparticle dispersion with surface-modified silica nanoparticles and its effect on the wettability alteration of carbonate rocks. *Colloid. Surface. A*, v.554, p.261-271.
- Jeong, G., Huh, D., Ki, S. and Park, Y. (2017) Relative permeability characteristics for CO₂ and brine in in-situ core analysis. *J. Korean Soc. Miner. Energy Resour. Eng.*, v.54, p.655-663.

- Jones, E.H. and Su, C. (2014) Transport and retention of zinc nanoparticles in porous media: effects of natural organic matter versus natural organic ligands at circumneutral pH. *J. Hazard. Mater.*, v.275, p. 79-88.
- Kaminsky, R.D., Wattenbarger, R.C., Lederhos, J.P. and Leonardi, S.A. (2010) Viscous oil recovery using solids-stabilized emulsions. SPE-135284MS. Conference paper presented at the SPE Annual Technical Conference and Exhibition, SPE, Florence, Italy.
- Kim, I.Y. Joachim, E., Choi, H. and Kim, K. (2015) Toxicity of silica nanoparticles depends on size, dose, and cell type. *Nanomedicine*, v.11, p.1407-1416.
- Kim, I., Worthen, A.J., Johnston, K.P., DiCarlo, D.A. and Huh, C. (2016) Size-dependent properties of silica nanoparticles for Pickering stabilization of emulsions and foams. *J. Nanopart. Res.*, v.18, p.1-12.
- Kwon (2018) Demonstration-scale offshore CO₂ storage project in the Pohang basin, Korea. *J. Eng. Geol.*, v.28, p.133-160.
- Lee, Y.S., Park, Y.C., Kwon, S.I. and Sung, W.M. (2008) The feasibility study for CO₂ sequestration into deep saline aquifer at Gorae-v structure in Korea. *J. Korean Soc. Miner. Energy Resour. Eng.*, v.45, p.381-393.
- Liu, N. (2015) Nanoparticle-stabilized CO₂ foam for CO₂ EOR application. DOE project report (DE-FE-0005979), U.S. Department of Energy, 116p.
- Metin, C.O., Lake, L.W., Miranda, C.R. and Nguyen, Q.P. (2010) Stability of aqueous silica nanoparticle dispersions under subsurface conditions. *J. Nanopart. Res.*, v.13, p.839-850.
- Nath, F. and Xiao, C. (2017) Characterizing foam-based frac fluid using rheological model to investigate the fracture propagation and proppant transport in Eagle ford shale formation. SPE 187527MS. Conference paper presented at the SPE Eastern Regional Meeting Oil, Lexington, Kentucky, October 4-6.
- Nguyen, P., Fadaeim H. and Sinton, D. (2014) Pore-scale assessment of nanoparticle-stabilized CO₂ foam for enhanced oil recovery. *Energy & Fuels*, v.28, p.6221-6227.
- Otterstedt J.E. and Brandreth, D.A. (1998) Small particles technology, Plenum Press, New York and London, 500p.
- Park, J., Lee, M. and Wang, S. (2013) Study on the geochemical weathering process of sandstones and mudstones in Pohang basin at CO₂ storage condition. *Econ. Environ. Geol.*, v.46, p.221-234.
- Park, Y.C., Kim, S. Lee, J.H. and Shinn, Y.J. (2019) Effect of reducing irreducible water saturation in a near-well region on CO₂ injectivity and storage capacity. *Int. J. Green. Gas Con.*, v.86, p.134-145.
- Patil, P.D., Knight, T., Katiyar, A. and Vanderwal, P., Scherlin, J., Rozowski, P., Ibrahim, M., Sridhar, G.B., Nguyen, Q.P. (2018) CO₂ foam field pilot test in sandstone reservoir: complete analysis of foam pilot response. SPE 190312MS. Conference paper presented at the SPE Improved Oil Recovery, Tulsa, Oklahoma, April 14-18.
- Perera, M.S.A., Gamage, R.P., Rathnaweera, T.D., Ranathunga, A.S., Koay, A. and Choi, X. (2016) A review of CO₂-enhanced oil recovery with a simulated sensitivity analysis. *Energies*, v.9, p.481-502.
- Risal, A.R., Mana, M.A., Yekeen, N., Azli, N.B., Samin, A.M. and Tan, X.K., (2019) Experimental investigation of enhancement of carbon dioxide foam stability, pore plugging, and oil recovery in the presence of silica nanoparticle. *Pet. Sci.*, v.16, p.344-356.
- San J., Wang, S., Yu, J., Liu, N. and Lee, R. (2017) Nanoparticle-stabilized carbon dioxide foam used in enhanced oil recovery : effect of different ions and temperatures. *SPE Journal*, v.22, p.1416-1423.
- Shinn, Y.J., Yoo, D.G., Hwang, S., Park, Y.C. and Huh, D.G. (2012) A preliminary screening of CO₂ geological storage in Ulleung basin, Korea. *J. Korean Soc. Miner. Energy Resour. Eng.*, v.49, p.47-58.
- Singh, R. and Mohanty, K.K. (2017) Nanoparticle-stabilized foams for high-temperature, high-salinity oil reservoirs. SPE-187165MS. Conference paper presented at the SPE Annual Technical Conference and Exhibition, SPE, San Antonio, Texas, October 9-11.
- Sweatman, R., Crookshank, S. and Edman, S. (2011) Outlook and technology for offshore CO₂ EOR/CCS projects. OTC 21984. Conference paper presented at the Offshore Technology Conference, Houston, Texas, May 2-5.
- Vann A., Murrill B.J. and Tiemann, M. (2014) Hydraulic fracturing: selected legal issues. CRS Report.
- Vitoonkijvanich, S., Alsofi, A.M. and Blunt, M.J. (2015) Design of foam-assisted carbon dioxide storage in a North Sea aquifer using streamline-based simulation. *Int. J. Greenh. Gas Control.*, v.33, p.113-121.
- Wang, S., Kim, J. and Lee, M. (2016) Measurement of the scCO₂ storage ratio for the CO₂ reservoir rocks in Korea. *Energy Procedia*, v.97, p.342-347.
- Xiao, C., Balasubramanian, S.N. and Clapp, L.W. (2017) Rheology of viscous CO₂ foams stabilized by nanoparticles under high pressure. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v.56, p.8340-8348.
- Yu, J., An, C., Mo, D., Liu, N. and Lee, R. (2012) Foam mobility control for nanoparticle-stabilized CO₂ foam. SPE-129925MS. Conference paper presented at the SPE Improved Oil Recovery Conference, SPE, Tulsa, Oklahoma, April 24-28.
- Zhang, C., Li, Z., Sun, Z., Wang, P., Wang, S. and Liu, W. (2016) CO₂ foam properties and the stabilizing mechanism of sodium bis(2-ethylhexyl)-sulfosuccinate and hydrophobic nanoparticle mixtures, *Soft Mater.*, v.12, p.946-956.