



고갈 가스전에서 CO₂ 주입성 및 저장성 향상을 위한 알루미나 나노입자의 분산 특성 연구

조성학 · 송차영* · †이정환**

전남대학교 에너지자원공학과 학부연구생, *전남대학교 에너지자원공학과 박사과정,
**전남대학교 에너지자원공학과 교수

(2022년 12월 6일 접수, 2022년 12월 27일 수정, 2022년 12월 30일 채택)

A Study on Alumina Nanoparticle Dispersion for Improving Injectivity and Storativity of CO₂ in Depleted Gas Reservoirs

Seonghak Cho · Chayoung Song · †Jeonghwan Lee

Department of Engery and Resources Engineering, Chonnam National University
(Received December 6, 2022; Revised December 27, 2022; Accepted December 30, 2022)

요약

본 연구에서는 고갈된 가스전의 사암 저류층 또는 심부 대염수층 내 이산화탄소(CO₂) 주입효율 및 저장용량 증진을 위한 주입 첨가제로써 Al₂O₃ 나노유체를 합성하였다. 기반 유체로 탈이온수(deionized water, DIW)와 API Brine의 조성을 참고하여 제조한 염수를 사용하였으며, 양이온성 계면활성제인 CTAB (cetyltrimethyl-ammonium bromide)을 첨가한 Al₂O₃ 나노유체를 이용하여 유체를 합성하였다. 육안관찰, 동적광산란광도계(dynamic light scattering, DLS), 전자투과현미경(transmission electron microscope, TEM), 혼화성 시험(miscibility test)의 방법을 활용한 유체의 분산 안정성 평가 결과, 나노입자 농도가 0.05 wt% 이하 조건에서 70,000 ppm의 염수와 반응 후에도 응집 및 침전되지 않는 안정한 유체를 합성할 수 있음을 확인하였다.

Abstract - In this study, the Al₂O₃ nanofluid was synthesized as an additive for improving the injection efficiency and storage capacity of carbon dioxide (CO₂) in a depleted sandstone reservoir or deep saline aquifer. As the base fluid, deionized water (DIW) and saline prepared by referring to the composition of API Brine were used, and the fluid was synthesized by using Al₂O₃ nanofluid with CTAB (cetyltrimethyl-ammonium bromide), a cationic surfactant. After that, the dispersion stability was evaluated by using visual observation, dynamic light scattering (DLS), transmission electron microscope (TEM), and miscibility test. As a result, it was presented that stable nanofluid without agglomeration and precipitation after reaction with 70,000 ppm of brine could be synthesized when the nanoparticle concentration was 0.05 wt% or less.

Key words : CO₂ geological stroage, depleted gas reservoir, Al₂O₃ nanoparticle, colloidal stability

1. 서론

화석연료의 연소과정에서 발생한 온실가스는 전 세계 이상 기후 현상들의 주요 원인으로 지목되고 있다. Fig. 1과 같이 이산화탄소(carbon dioxide, CO₂)의 방출량이 증가하며 지구 온난화 현상이 심해지고 있

으며, 이를 안정화하기 위해 CO₂의 순 배출량이 0인 상태인 탄소 중립(net zero)의 도달이 필수적이다[1]. CO₂ 감축을 위한 현실적인 대안으로 탄소 포집, 활용 및 저장(carbon capture, utilization and storage, CCUS)이 연구되고 있다. CO₂ 지중 저장(CO₂ geological storage)은 퇴적층에 CO₂를 주입하여 저장하는 기술로 저장지층의 저장용량(capacity), 주입성(injectivity), 폐쇄성(containment) 세 가지 요소를 모두 만족하는 것이 중요하며, 이와 같은 관점에서 최근 생산이 종료된

†Corresponding author:jhwan@jnu.ac.kr

Copyright © 2023 by The Korean Institute of Gas

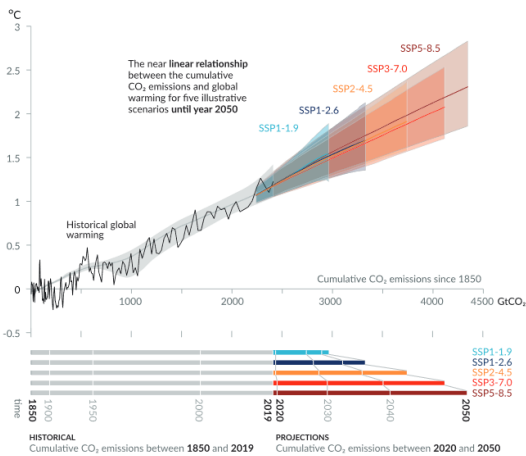


Fig. 1. Near-linear relationship between cumulative CO₂ emissions and the increase in global surface temperature[1].

동해가스전은 CO₂ 누출 경로가 없어 저장 안정성이 확보된 저장소로 평가받고 있다[2]. 이때, CO₂ 저장효율 증진을 위해 계면활성제(surfactant), 나노입자(nanoparticle) 등 다양한 첨가제에 대한 연구가 수행되고 있으며, 특히 나노입자를 활용한 나노첨가제는 CO₂와 유체 간 계면장력(interfacial tension, IFT)과 습윤도(wettability)를 변화시켜 저장효율 증진과 저류층 내 유동성 향상에 기여한다[3-4]. 또한 나노입자는 CO₂ 유체 내에서 다양한 기작을 통해 CO₂ 용해도를 증가시킬 수 있는 것으로 보고되고 있다[5].

Kuang(2020) 등은 포드 투 락 백운암(fond-du-lac dolomite)과 베레아 사암(berea sandstone) 시료를 대상으로 실리카(silicon oxide, SiO₂), 알루미늄(aluminum oxide, Al₂O₃) 나노입자를 이용하여 암석의 표면을 개질한 후, X-ray micro-CT를 통해 접촉각(contact angle) 측정 실험을 수행하였다. 포드 투 락 백운암의 접촉각은 초기 107°에서 65°로, 베레아 사암은 65°에서 50°로 전환되어 나노유체가 암석을 친수성(water-wet)으로 변화시키는 것을 확인하였다[6]. Bayat(2015) 등은 SiO₂, Al₂O₃, 티타니아(titanium oxide, TiO₂)와 같은 다양한 나노입자를 탈이온수(deionized water, DIW)에 분산시켜 나노유체를 합성하고 코어 유동실험을 진행해 오일 회수율을 분석하였다. 실험 결과 나노입자의 작용으로 인해 습윤도가 변화하여 오일 회수율이 증가하였고, 특히 석회암(limestone)에 대한 회수율은 Al₂O₃가 92.7%로 가장 높게 산출되었다[7]. 하지만 나노유체 제조 시 염수의 농도 조건에 따른 나노유체의 분산안정성을 고려하지 않았으며 CO₂ 용해 효율 증

진이 아닌 회수증진공법(enhanced oil recovery, EOR) 측면에서 진행된 연구이다. Ali(2021) 등은 Al₂O₃ 기반 나노첨가제를 이용하여 CO₂-염수(brine)-운모(mica) 간 접촉각 측정 실험을 수행하였다. 2 wt%의 염수에 유기산(organic acid)를 첨가한 후 Al₂O₃ 나노입자를 분산시켜 나노유체를 제조하였으며 CO₂-염수-운모 간 접촉각은 초기 65.1°에서 145.7°로 증가하여 암석이 소수성으로 변화된 것을 확인하였다. 하지만 저류층이 아닌 덮개암(cap rock)을 대상으로 진행된 실험이며, 저류층의 염도에 비해 낮은 기반 유체를 사용하였다[8]. 현재까지 나노유체를 저류층에 유동시키는 실험은 주로 EOR 분야에 관한 연구가 주로 이루어졌으며, 현장 조건의 염도와 온도를 고려하지 않은 한계가 있다. 따라서 저류층 환경에 적합한 고온, 고염 조건에서 분산안정성을 확보한 나노첨가제를 개발하는 것이 필수적이다. 본 연구에서는 사암 저류층 내 CO₂ 저장용량 증진을 위한 Al₂O₃ 나노유체를 합성하고, 합성한 유체의 분산안정성을 평가하고자 한다. 이를 위해 합성된 나노유체는 육안관찰, 동적광산란광도계(dynamic light scattering, DLS), 투과전자현미경(transmission electron microscope, TEM)을 통해 입자 간 응집 여부에 대한 분석을 진행하였으며, 추가적으로 혼화성 시험(miscibility test)을 통해 나노유체가 저류층 내에서 염수와 접촉했을 때의 분산안정성 유지 여부를 확인하였다.

II. 이론적 배경

2.1. CO₂ 저장 매커니즘

저장지층에 선주입된 나노유체는 지층 내 유체와 CO₂ 간 IFT를 변화시켜 유동성을 제어할 수 있으며, IFT 감소 효과와 암석 표면의 습윤도 변화를 통해 주입성 향상과 저장용량 증대를 기대할 수 있다. 심부 대수층(aquifer)에 주입된 CO₂는 밀도와 점성도 차에 의해 수지 현상(fingering)이 일어나 저장효율이 저하되나, 나노첨가제 주입 시 CO₂와 유체 간 IFT가 감소하여 주입성이 향상된다. [9]. 습윤도 변화는 나노유체가 저류층의 표면에 흡착되어 발생하며, 지층 내 CO₂의 이동양상과 저장용량에 영향을 미친다. 습윤도에 변화에 따른 지층 내 CO₂ 저장 시뮬레이션 결과 Fig. 2와 같이 지층의 습윤도가 친수성일수록 CO₂의 잔류 포획(residual trapping) 효과가 커지는 것이 확인되었으며, 저장용량 평가에 주요한 인자인 CO₂ 기둥(CO₂ plume)의 수직 깊이와 크기 또한 크게 나타났다[10]. 대수층에 주입된 나노입자는 큰 기체 방울을 깨뜨려 분산시키는 기체 방울 깨짐 효과(bubble breaking effect), 나노입자가 CO₂ 표면에 부착되어 이동을 돕는

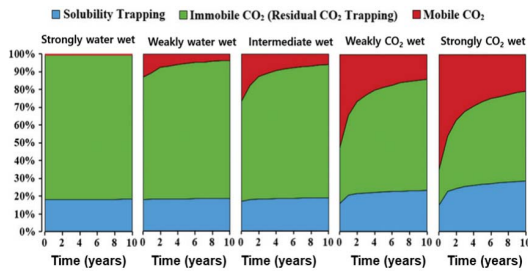


Fig. 2. Percentage of free and trapped CO₂ for the five different rock wettabilities investigated [11].

셔틀 효과(shuttle effect), CO₂가 용해될 수 있는 영역이 커지는 경계면 혼합 효과(boundary mixing effect)와 같은 기작을 통해 CO₂ 저장효율을 증진시킬 수 있다[5].

III. 실험 방법 및 절차

3.1. Al₂O₃ 나노유체의 합성

Al₂O₃ 나노입자는 저류층 내 암석의 습윤도와 오일의 IFT를 변화시킬 수 있어 EOR 공법에 주로 사용된다. 나노유체의 합성을 위해 Sigma aldrich社의 Al₂O₃ dispersed in isopropanol(20 wt%, 45~60 nm)을 사용하였으며, 유체 제조과정에서 분산안정성을 높이기 위해 양이온성 계면활성제인 CTAB (cetyltrimethyl ammonium bromide)을 첨가하였다. 계면활성제가 용매 속에 녹아있을 때 친수성 부분은 수화하여 물 쪽으로, 소수성 사슬은 표면의 바깥으로 배열하게 되는데, 이때 계면활성제의 농도를 증가시키면 용액의 표면이 계면활성제로 포화되고 용액 내에서 구형의 화합체인 미셀(micelle)이 형성되게 된다. 미셀이 처음으로 형성되기 시작하는 농도를 임계 미셀 농도(critical micelle concentration, CMC)라고 하며, CTAB의 CMC는 0.9~1.0 mM/L로 알려져있다[12]. Fig. 3은 입자 표면에서 양이온성 계면활성제의 거동을 나타낸 것으로, CTAB과 같은 양이온 계면활성제의 경우 양(+)으로 대전된 머리 부분의 정전기적 반발력으로 인해 Al₂O₃ 입자와 서로 반발하여 머리 부분이 입자 바깥쪽으로 향하게 된다. 이를 통해 입자 표면의 대전을 조절함으로써 결과적으로 제타 전위의 증가로 인해 정전기적 반발력을 높여 분산 안정성을 높일 수 있다[13]. 나노입자 표면의 대전이 작을수록 입자 간 반발력이 약해져 응집하여 침전하는 특성이 있다. pH 변화에 따라 입자 표면의 대전량의 변화가 발생하며, 입자 표면에 반대이온(counterion)의 흡착이 지속적으로 일어나면

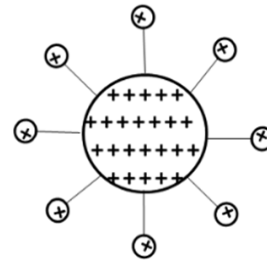


Fig. 3. CTAB(Cationic surfactant) adsorption on the particle surface [13].

Table 1. nanofluid synthesis condition

Parameter	Value
Brine concentration (ppm)	0, 35,000
NaCl : CaCl ₂	80:20
Base fluid pH	2
Al ₂ O ₃ : CTAB	1 : 1
Al ₂ O ₃ concentration (wt%)	0.005, 0.01, 0.05, 0.1, 0.5

전체 대전이 0이 되는 등전점(isoelectric point)에 도달한다. 알루미나 입자의 등전점은 pH가 7~8 인 지점에서 형성되기 때문에 이를 고려하여 염산(HCl)을 이용하여 유체의 pH는 2로 조절해 합성한 입자의 대전을 증가시켜 침전을 방지하였다[14].

본 연구에서 사용한 유체의 합성 조건을 Table 1과 같이 나타내었다. 유체는 일반적인 해수의 농도로 알려진 35,000 ppm의 염수와 비교군인 DIW를 선정하였다. 염수 제조 시 미국석유허회(american petroleum institute, API)의 염수 조성을 참고하여 제조하였으며 이후 CTAB과 Al₂O₃ 원액을 농도별로 혼합하여 나노유체를 합성하였다. Al₂O₃와 CTAB 농도는 Kang (2008), Molsan(2017), Baharuddin(2019) 등의 선행 연구 조사 결과를 바탕으로 일반적으로 사용되는 0.01 ~ 0.1 wt%를 포함하여 0.005, 0.01, 0.05, 0.1, 0.5 wt%를 선정하였다. 합성한 유체의 CTAB의 첨가 유무에 따라 첨가 시 C, 미첨가 시 NC를, 기반유체의 종류에 따라 염수에 합성한 SW와 DIW를 이용하여 표기하였다. 상온(25°C)조건에서 24시간 교반한 유체는 초음파처리를 통해 물리적으로 나노입자를 분산, 부유시켜 응집하는 것을 방지하였으며, 나노유체의 증발을 방지하기 위해 플라스틱 랩을 이용하여 시료를 밀봉하였다[14].

3.2. 분산 안정성 평가

나노유체를 합성한 후 네 가지의 분산안정성 평가를 진행하여 나노첨가제의 안정성을 확인하였다. 안정성 평가로는 유체의 외관상 변화를 확인하는 육안 관찰법, 나노입자의 평균 크기를 확인하는 DLS, 나노유체가 염수와 접촉 후에도 안정성을 유지하는지 확인하기 위한 혼화성 시험, 전자현미경을 이용하여 나노입자의 크기와 응집 여부, 형상을 확인할 수 있는 TEM 측정을 통해 평가를 수행하였다(Fig. 4).

(1) 육안관찰법

유체의 분산안정성은 시간에 따른 나노유체의 외관상 변화가 없을 때 확보된다[15]. 따라서 나노 유체 합성 후 고온(100°C)과 상온 조건에서 7일간 육안 관찰을 통해 나노입자의 응집으로 인한 침전 여부를 확인한다.

(2) 동적 광산란법

DLS는 나노미터에서 수 마이크로 미터 크기의 입자의 평균 크기와 분포를 분석하고 예측하는 방법이다. 시료 내 입자에 충돌한 빛의 산란 강도를 측정하여 입자 크기와 분포를 예측한다. DLS 분석은 합성 직후, 1일차, 3일차, 5일차, 7일차에 진행하였다. DLS 측정 시 빛이 입자에 부딪히면서 브라운 운동이 활발하게 일어나게 되며, 이로 인해 입자 크기가 실제보다 크게 나타날 수 있다[13]. Souza 등(2016)이 수행한 TEM, DLS를 이용한 입자 크기 측정 결과, 입자크기의 평균값(mean), 중앙값(median)은 DLS 측정 시 TEM의 2배 이상의 값으로 나타났다. 따라서 본 연구에서 DLS 분석 시 200 nm를 기준으로 분산안정성을 평가하였다. 이는 DLS 측정 시 200 nm의 입자크기는 실제 100 nm 크기임을 의미한다[16].

(3) 혼화성 시험

혼화성 시험은 저류층에 주입된 나노유체가 다양한 농도의 염수와 접촉했을 때 나노유체의 분산안정성 유지 여부를 알아보기 위해 제안된 시험법이다. 나노유체가 고염의 저류층과 접촉한 직후 입자의 응집 여부를 확인하기 위한 방법으로, 산처리 공법에 사용하는 유화산(emulsified acid)의 형태 유지능력을 확인하기 위한 액적 시험법(droplet test)을 모사하여 수행한다[17]. 합성 후 7일이 경과한 나노유체를 35,000, 70,000, 100,000 200,000 ppm의 Brine에 1 : 1 비율로 혼합하여 10분간 교반 후, DLS 측정을 통해 입자의 크기를 측정하였다.

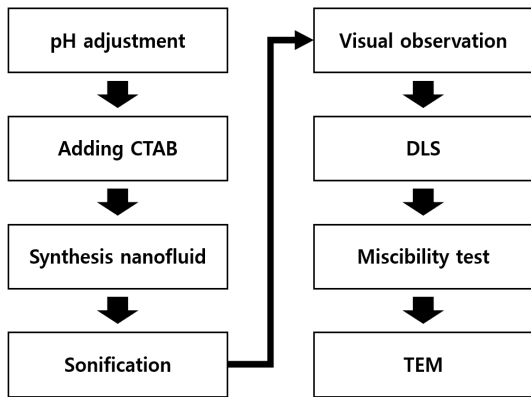


Fig. 4. Procedure for the synthesis and stability test of nanofluids.

(4) 투과전자현미경법

TEM은 전자의 입자선을 사용하여 표본을 투과시켜 고배율의 이미지를 얻는 현미경 기법이다. TEM과 같은 전자현미경은 나노입자의 정성분석, 즉, 형상을 분석하는 가장 대표적인 방법으로 사용되어져 왔다. TEM은 진공상태에서 분석이 진행되기 때문에 파우더 상태의 입자에만 적용되며, 입자의 결정학적 구조에 대한 정보를 제공할 수 있다. 본 연구에서는 DLS 측정 결과를 바탕으로 분산 안정성이 확보되었다고 판단된 0.1 wt% 유체를 이용하여 TEM 측정을 수행하였다.

IV. 실험 결과 및 분석

4.1. 탈이온수 기반 나노유체 분산안정성 평가 결과

Fig. 5는 DIW를 기반으로 한 C-DIW와 NC-DIW의 7일차 육안관찰 결과를 나타낸 것이다. C-DIW와 NC-DIW의 경우 모두 상온에서는 침전이 관측되지 않았으며, 0.5 wt% 농도의 유체는 백색으로 혼탁하게 나타났으나 비커 하단에 침전물이 형성되지 않아 응집이 일어나지 않은 것으로 판단하였다. 고온의 경우 계면활성제 첨가 여부에 관계없이 두 종류의 유체 모두 비커 하단에 나노입자가 응집하며 백색의 침전물이 형성되었다.

상온에서 C-DIW와 NC-DIW의 7일간 DLS 측정결과, CTAB을 첨가한 C-DIW는 Fig. 6과 같이 시간과 농도에 관계없이 평균 102.9 nm의 입자크기로 안정한 분포를 보였으며, NC-DIW는 평균 97.5 nm로 측정되었다(Fig. 7). 따라서 DIW에 합성한 나노유체는 상온에서 분산안정성을 확보한 것으로 판단된다(Table 2.)

Table 2. DIW-nanofluid stability in RT.

wt %	C-DIW	NC-DIW
0.005	O	O
0.01	O	O
0.05	O	O
0.1	O	O
0.5	O	O

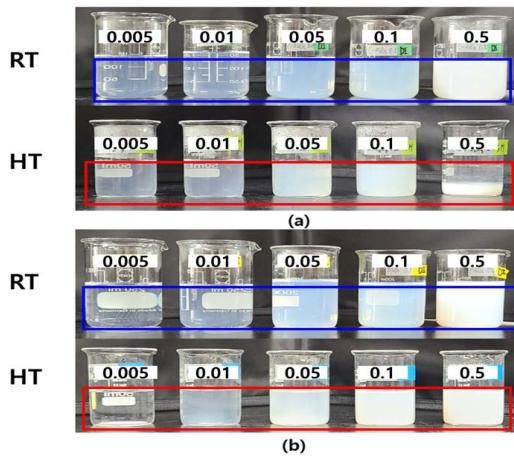


Fig. 5. Phase behavior of the synthesized nanofluids (a) C-DIW , (b) NC-DIW. (solid red box : aggregation, solid blue box : dispersion stability, unit : wt%)

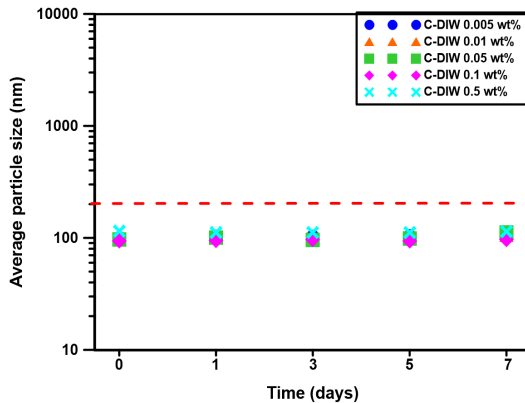


Fig. 6. Average particle size of C-DIW in RT.

Fig. 8과 **Fig. 9**는 고온 조건에서 DIW 기반 나노유체의 평균 입도크기를 나타낸 결과이며, 분산 안정성 확보 여부를 **Table 3**와 같이 나타냈다. C-DIW의 경우, 모든 농도에서 5일차까지 기준점인 200 nm 이하의 값으로 안정성을 나타냈으며 0.05, 0.1 wt% 유체의 경우 7일차에도 200 nm 이하로 측정되었다. NC-DIW의 경우 나노입자의 농도가 낮은 0.005, 0.01 wt% 유체의 경우 5일차부터 입자 크기 200 nm 이상으로 측정되었으나, 0.05 wt% 이상의 농도에서는 200 nm 이하의 값으로 측정되어 분산안정성을 확보한 것으로 분석된다.

Fig. 10과 **Fig. 11**은 합성 7일차 C-DIW, NC-DIW와 염수의 혼화성 시험 결과를 나타낸 것이다. 계면활성제 첨가 여부와 상관없이 두 유체 모두 염수와 반응 이후 입도 분포가 일정하지 않았으며, 입자크기 기준을 크게 초과하는 경향이 나타났다. 이는 기반유체인 DIW와 염수가 혼합하며 제타 전위(zeta potential)와 전하 밀도(charge density)가 변화하며 입자 간 응집이

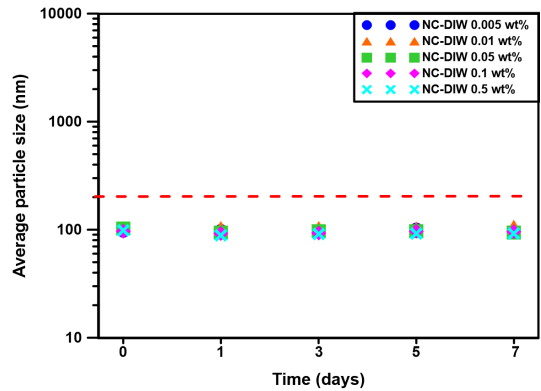


Fig. 7. Average particle size of NC-DIW in RT.

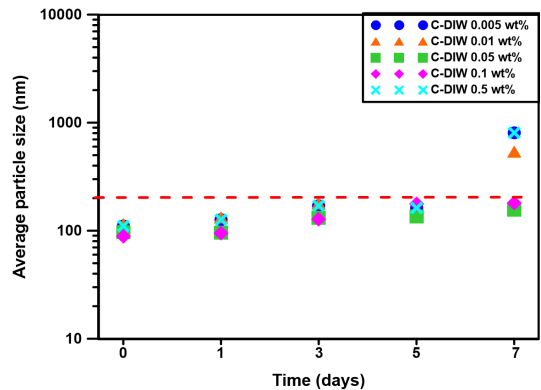


Fig. 8. Average particle size of C-DIW in HT.

Table 3. DIW-nanofluid stability in HT.

wt %	C-DIW	NC-DIW
0.005	X	X
0.01	O	X
0.05	O	O
0.1	X	O
0.5	X	O

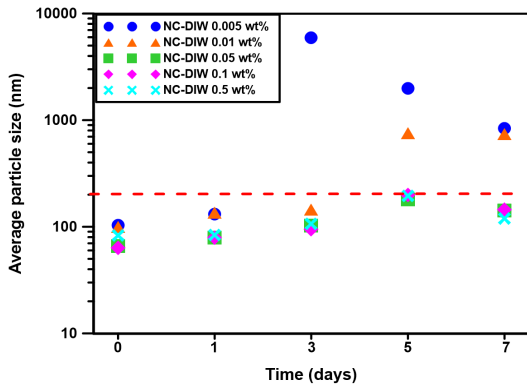


Fig. 9. Average particle size of NC-DIW in HT.

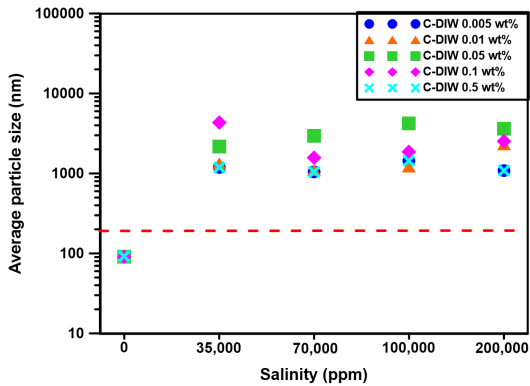


Fig. 10. Average particle size of C-DIW after miscibility test.

발생한 것으로 사료된다[18].

DLS 측정결과를 토대로 안정성을 확보했다고 판단한 0.1 wt%의 NC-DIW, C-DIW에 대한 TEM 측정 결과는 Fig. 12와 같다. DIW 기반 나노유체의 경우 상온에서는 응집성을 나타내지 않고 분산 안정성을 보

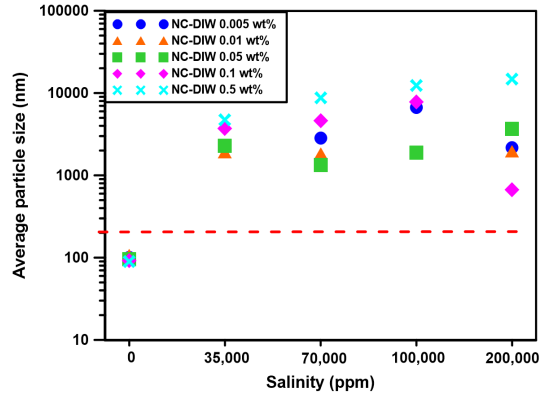


Fig. 11. Average particle size of NC-DIW after miscibility test.

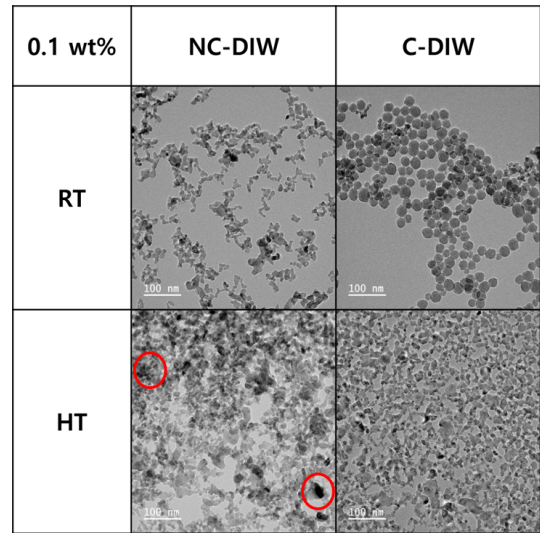


Fig. 12. TEM analysis of DIW base fluid (solid red circle : aggregation, scale bar : 100 nm).

였으나, 고온에서 CTAB을 첨가하지 않은 NC-DIW의 경우 입자 간 응집이 발생한 것을 확인할 수 있다.

4.2. 염수기반 나노유체 분산안정성 평가 결과

Fig. 13은 염수를 기반으로 한 C-SW와 NC-SW의 7 일차 육안관찰 결과를 나타낸 것이다. C-DIW, NC-DIW와 유사하게 상온에서 C-SW와 NC-SW 모두 0.5 wt% 이하에서는 침전이 형성되지 않은 것을 확인할 수 있었으며 0.5 wt% 유체는 혼탁했으나 비커 하단에 침

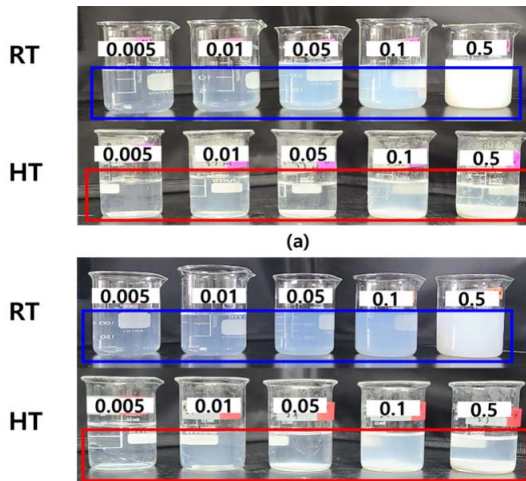


Fig. 13. Phase behavior of the synthesized nano-fluids (a) C-SW, (b) NC-SW. (solid red box : aggregation, solid blue box : dispersion stability, unit : wt%).

전물이 형성되지 않았다. 고온의 경우 두 가지 유체 모두 CTAB 첨가 유무와 상관없이 모든 농도에서 침전물이 생성되어 나노입자가 응집된 것으로 분석된다.

상온에서 C-SW와 NC-SW의 7일간 DLS 측정결과, CTAB을 첨가한 C-SW의 경우, Fig. 14와 같이 3일차 0.005 wt%를 제외하면 DLS 측정 기준인 200 nm 이하로 측정되었다. 기준을 초과한 0.005 wt%의 경우에도 201 nm로 기준에서 크게 벗어나지 않아 상온에서의 안정성을 확보한 것으로 판단된다. NC-SW의 경우 Fig. 15와 같이 나노입자의 농도가 낮은 유체에서 0일차, 1일차의 입도가 크게 측정되었으며 0.01 wt% 이상 농도에서는 7일차까지 200 nm 이하의 값을 나타냈다. 따라서 염수에 합성한 나노유체는 상온에서 분산안정성을 확보하였다(Table 4).

고온에서 C-SW와 NC-SW의 7일간 DLS 측정결과, 염수 기반 나노유체의 평균 입자 크기는 Fig. 16, Fig. 17과 같이 측정되었으며, CTAB 첨가 유무와 농도 조건에 상관없이 불안정한 입도분포를 보였다(Table 5). C-SW의 경우, 0.01 wt% 이하의 농도에서는 200 nm 이하로 측정되었으나 7일차에는 모든 농도에서 기준을 초과하였다. NC-SW의 경우 7일차에서 최소 30.52 nm, 최대 46,003 nm의 불안정한 입도 분포를 나타내어 분산안정성을 확보하지 못하였다.

Fig. 18, Fig. 19는 합성 7일차 C-SW, NC-SW와 염수의 혼합성 시험 결과를 나타낸 결과이다. C-SW와 NC-SW 모두 0.01 ~ 0.1 wt% 조건에서 70,000 ppm 이하의 염수와 반응 시 200 nm 이하의 입도 크기가 측정

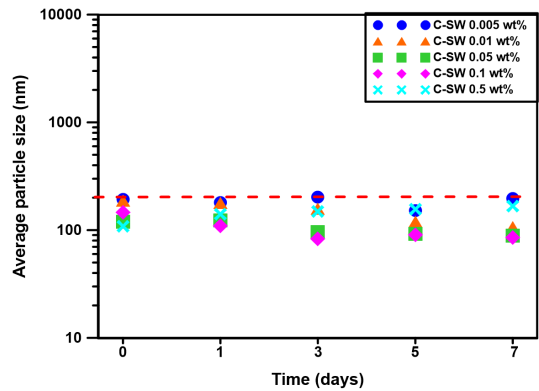


Fig. 14. Average particle size of C-SW in RT.

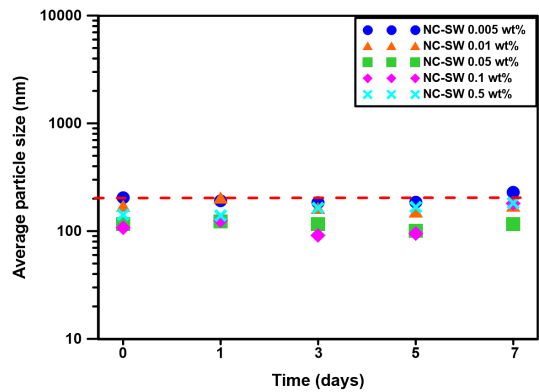


Fig. 15. Average particle size of NC-SW in RT.

Table 4. SW-nanofluid stability in RT.

wt %	C-SW	NC-SW
0.005	O	O
0.01	O	O
0.05	O	O
0.1	O	O
0.5	O	O

되었으며 염도가 높은 100,000, 200,000 ppm에서는 DLS 측정 기준을 초과하였다. 따라서 염수기반 나노유체는 70,000 ppm 이하의 염수와 접촉 후에도 입도분포를 유지하며 분산안정성을 확보한 것으로 사료된다.

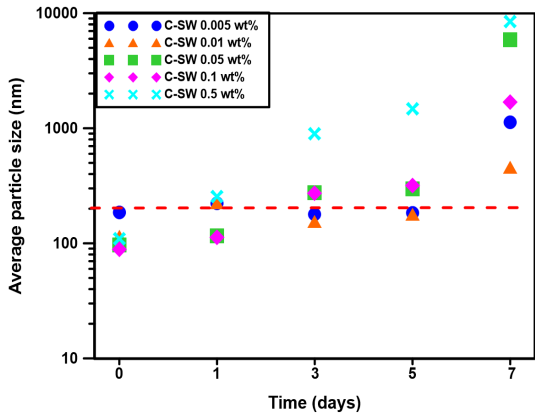


Fig. 16. Average particle size of C-SW in HT.

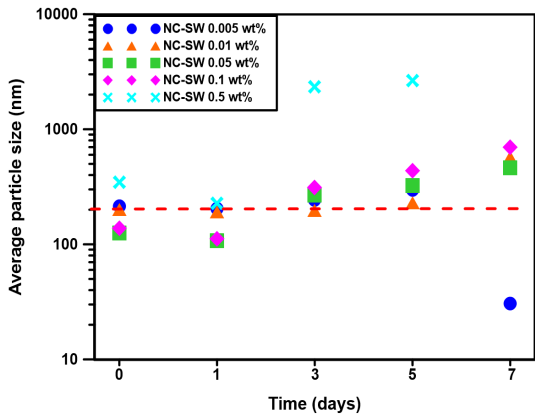


Fig. 17. Average particle size of NC-SW in HT.

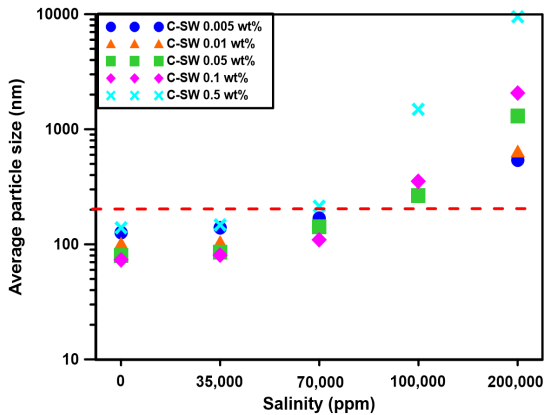


Fig. 18. Average particle size of C-SW after miscibility test.

Table 5. SW-nanofluid stability in HT.

wt %	C-SW	NC-SW
0.005	X	X
0.01	X	X
0.05	X	X
0.1	X	X
0.5	X	X

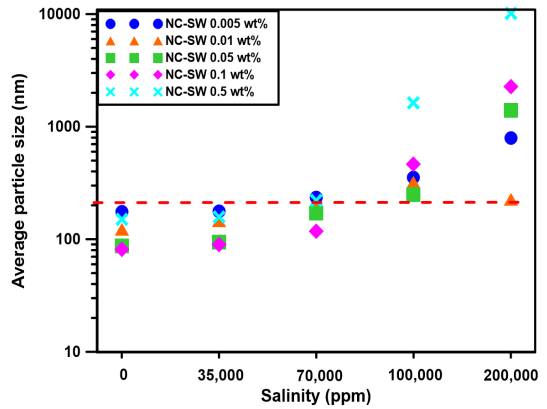


Fig. 19. Average particle size of NC-SW after miscibility test.

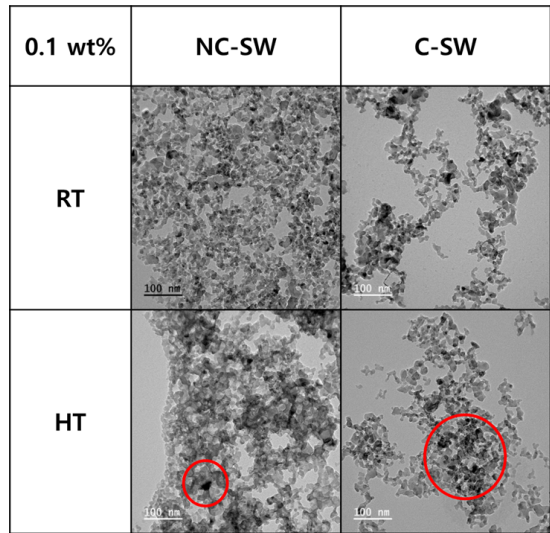


Fig. 20. TEM analysis of SW base fluid (solid red circle : aggregation, scale bar : 100 nm).

0.1 wt%의 NC-SW, C-SW에 대한 TEM 측정 결과는 Fig. 20과 같이 나타났으며 염수 기반 나노유체의 경우 상온에서 응집하는 현상을 띄지 않아 계면활성제의 첨가 유무와 관계없이 안정성을 갖는 것으로 판단되나, 고온 조건에서는 입자가 일부 응집되는 것을 확인하였다.

V. 결론

본 연구에서는 고갈된 가스전에 CO₂ 저장 시 주입성 및 저장성 향상을 위한 Al₂O₃ 나노유체를 합성하였다. 나노유체 제조 후 육안관찰, DLS, TEM 분석법, 유체 혼화성 시험을 수행하여 분산안정성을 평가하였으며, 이를 통해 도출한 결과는 다음과 같다.

(1) DIW에 합성한 나노유체의 육안관찰 결과, 상온에서는 침전물이 생성되지 않았으나 고온에서는 모두 침전이 관찰되었다. DLS 측정 결과, 합성된 유체는 상온에서 계면활성제 첨가 여부와 관계없이 분산안정성을 확보하였으며, 고온의 경우 0.05 wt% 이상의 유체는 입도 크기 200 nm 이하의 값으로 나타났다. 혼화성 시험 후, 나노유체는 염수와 반응 이후 응집하여 입도가 크게 측정되었다. TEM 측정 결과, CTAB을 첨가한 나노유체는 고온에서도 안정하게 나타났다.

(2) 35,000 ppm의 염수에 합성한 나노유체의 육안관찰 결과, CTAB의 첨가 유무와 관계없이 상온에서는 침전물이 형성되지 않았으나 고온에서는 모두 백색의 침전물이 관찰되었다. DLS 측정 결과에서는 상온에서 0.01 wt% 이상 조건에서 분산안정성을 확보하였다. 혼화성 시험 후, 합성된 나노유체는 70,000 ppm의 염수와 반응 후에도 분산안정성을 확보한 것으로 나타났다. TEM 측정 결과, 상온에서는 안정하였고 고온 조건에서는 일부 응집된 현상이 발견되었다. 따라서 염수 기반의 Al₂O₃ 나노유체의 합성이 가능한 것으로 판단된다.

(3) 유체 혼화성 시험 결과, 저류층에 주입하기 위한 Al₂O₃ 나노유체를 합성하기 위해서는 반드시 DIW가 아닌 염수에서 안정성을 확보해야 하며 이를 위해 향후 다양한 계면활성제를 활용한 나노유체의 합성이 필요하다.

(4) 합성된 Al₂O₃ 나노유체는 저류층에 직접 주입하기에는 적합하지 않으나, EOR 공법에서 사용되는 선주입(preflush) 방법을 사용하여 저류층의 염도를 낮춘 이후 적용한다면 새로운 CO₂ 저장효율 개선 공법으로 사용될 수 있을 것으로 기대된다.

감사의 글

본 연구는 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다(과제번호 20212010 200010). 또한, 본 연구는 국토교통부/국토교통과학기술진흥원의 지원으로 수행되었습니다(과제번호 RS-2022-00143541). 또한, 본 연구는 정부(교육부, 산업통상자원부)의 재원으로 K-CCUS 추진단의 지원을 받아 수행된 연구입니다.(KCCUS 20220001, 온실가스감축 혁신인재양성사업)

REFERENCES

- [1] IPCC, Summary for Policymakers In: Climate Change, (2021)
- [2] Min, B., "Introduction of Carbon Dioxide Capture, Utilization and Storage", *The Korean Society of Mechanical Engineers*, 61(6), 37-41, (2021)
- [3] Ali, M., Faraz, M., Kurma, N., Arain, Z., Memon, S., Keshavarz, A., Igauer, S., Saeedi, A., and Sarmadivaleh, M., "Effect of nanofluid on CO₂-wettability reversal of sandstone formation; implications for CO₂ geo-storage", *Journal of Colloid and Interface Science*, 559, 304-312, (2020)
- [4] Adil, M., Lee, K., Mohd, H., Shukur, M., and Manaka, T., "Effect of nanoparticles concentration on electromagnetic-assisted oil recovery using ZnO nanofluids", *Plos ONE*, 15(12), 1-15, (2020)
- [5] Wei, Yu., Tao, W., Park, A., and Mengxiang, F., "Review of liquid nano-absorbents for enhanced CO₂ capture", *Nanoscale*, 11, 17137-17156, (2019)
- [6] Kuang, W., Saraji, S., and Piri, M., "Nanofluid-Induced Wettability Gradient and Imbibition Enhancement in Natural Porous Media: A Pore-scale Experimental Investigation", *Transport in Porous Med*, 134, 593-619, (2020)
- [7] Bayat, A., and Radzuan Junin. "Transportation of Metal Oxide Nanoparticles Through Various Porous Media for Enhanced Oil Recovery." *Society of Petroleum Engineers*, 176365-MS, (2015)
- [8] Ali, M., Aftab, A., Awan, F., Akhondzadeh, H., Keshavarz, A., Saeedi, A., and Iglauer, S., "CO₂-wettability reversal of cap-rock by alumina nanofluid: Implications for CO₂ geo-storage", *Fuel Processing Technology*, 214, 106722, (2021)
- [9] Al-Ansari, S., Arif, M., Wang, S., Barifcani, A., Lebedev, M. and Iglauer, S., "Wettability of nano-

- treated calcite/CO₂/brine systems: Implication for enhanced CO₂ storage potential”, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 66, 97-105, (2017)
- [10] Al-Khdheawi, E.A., Vialle, S., Barifcani, A., Sarmadivalehand, M and Iglauer, S., “Influence of injection well configuration and rock wettability on CO₂ plume behaviour and CO₂ trapping capacity in heterogeneous reservoirs”, *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 43, 190-206, (2017)
- [11] Al-Khdheawi, E.A., Vialle, S., Barifcani, A., Sarmadivalehand, M and Iglauer, S., “Influence of CO₂-wettability on CO₂ migration and trapping capacity in deep saline aquifers”, *Greenhouse Gas Sci Technol*, 7, 328-338, (2016)
- [12] Molsan, M., Sulaiman, W., Ismail, A., and Jaafar, M., “Applications of Aluminium Oxide and Zirconium Oxide Nanoparticles in Altering Dolomite Rock Wettability using”, *Chemical Engineering Transactions*, 56, 1339-1344, (2017)
- [13] Kang, C., Hong, S., and Koo, J., “The Effects of the Surfactant Type on the Nanofluids Stability”, *Proceedings of the SAREK Conference*, 275-280, (2008)
- [14] Choi, I., “Preparation of Al₂O₃ nanofluid with high dispersion stability via nano disperser”, *Gyeong-sang National University*, (2018)
- [15] Kumar, R., and Sharma, T., “Stability and rheological properties of nanofluids stabilized by SiO₂ nanoparticles and SiO₂-TiO₂ nanocomposites for oilfield applications”, *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Aspects.*, 539, 171-183, (2018)
- [16] Souza, T., Ciminelli, V., and Mohallem, N., “A comparison of TEM and DLS methods to characterize size distribution of ceramic nanoparticles”, *Journal of Physics: Conference Series*, 733, 012039, (2016)
- [17] Song, C., and Lee, J., “A Study on the Preparation and Stability of Emulsified Acid for Carbonate Matrix Acidizing”, *Journal of The Korean Society of Mineral and Energy Resources Engineers*, 58, 568-579, (2021)
- [18] McElfresh, P., Wood, M., and Ector, D., “Stabilizing Nano Particle Dispersions in High Salinity, High Temperature Downhole Environments”, *Society of Petroleum Engineers*, 154758, (2012)