

## 염수에서 실리카나노입자와 양성이온성 계면활성제를 이용한 석유회수증진에 관한 연구

손한암<sup>1),2)</sup> · 성원모<sup>2)\*</sup>

### Study on Enhanced Oil Recovery Using Silica Nanoparticles and Zwitterionic Surfactants in Brine

Han Am Son and Wonmo Sung\*

(Received 15 July 2016; Final version Received 10 October 2016; Accepted 21 October 2016)

**Abstract :** This study reports a colloidal dispersions by complex layer consist of silica nanoparticles, anionic polymer and zwitterionic surfactant. Coreflooding experiments were performed with colloidal dispersions to evaluate the oil recovery from Berea sandstone. The colloidal dispersions showed stable phase behavior in 3 wt% NaCl brine having weakened electrostatic repulsion. This stable behavior is because the electrostatic attraction did not increase, owing to the use of zwitterionic surfactant including both cationic ion and anionic ion. The size of particles in dispersions is less than 100 nm without aggregation. Thus, since these colloid dispersions could make stable fluidity as well as the reduction of interfacial tension in a sandstone containing brine, oil recovery could be increased.

**Key words :** Enhanced oil recovery, Silica nanoparticles, Anionic polymer, Zwitterionic surfactant, Brine

**요약 :** 이 연구에서는 실리카나노입자/음이온 폴리머/양성이온성 계면활성제를 혼합하여 콜로이드 분산액을 제조하고, 베레아 사암에서 코어주입실험을 통한 오일회수율을 분석하였다. 제조된 콜로이드 분산액은 정전기적 반발력이 감소하는 염도조건(NaCl 3 wt%)에서도 음이온과 양이온을 모두 보유하는 양성이온성 계면활성제를 사용했기에 정전기적 인력이 증가하지 않아 안정적인 상거동을 나타냈으며, 응집이 발생없이 100 nm 이내의 입자 크기를 가지는 것으로 나타났다. 따라서 염수를 함유하는 사암에서도 안정적으로 유동하면서 계면장력을 낮춰줄 수 있기에 오일회수를 증대시킬 수 있었다.

**주요어 :** 석유회수증진, 실리카나노입자, 음이온 폴리머, 양성이온성 계면활성제, 염수

## 서 론

최근 석유공학 분야에서 나노기술의 활용에 대한 관심이 증가하고 있다. 특히, 그 중에서 석유회수증진 분야에 나노 기술을 적용하는 연구가 활발히 진행되고 있다(Zhang *et al.*, 2010; Suleimanov *et al.*, 2011; Yoo *et al.*, 2011; Hendraningrat *et al.*, 2013). Suleimanov 등(2011)은 나노 유체에 의해 오일과 물 사이의 계면장력이 저하되기 때문에 오일회수가 증대됨을 확인하였다. Wasan과 Nikolov(2011)

는 오일이 잔류하는 고체표면으로 나노유체가 유입될 때, 고체표면과 오일 사이에서 나노입자가 표면막(Wedge film)을 형성하므로, 표면으로부터 오일이 용이하게 분리될 수 있음을 보였다. 또한 Hendraningrat 등(2013)은 나노입자를 함유한 유체가 암체로 유입될 때, 암체습윤도의 친수성을 강화시켜, 오일회수가 증진될 수 있음을 보였다. 이러한 연구들은 나노입자 자체만을 이용했을 때의 석유회수증진에서의 유용성을 증명한 것이다. 그러나 나노입자 그대로를 사용하는 것보다 입자의 표면을 개질하여 석유회수증진에 활용한다면 그 효과를 향상시킬 수 있다.

나노입자의 표면을 개질하는 대표적인 방법으로는 나노입자와 계면활성제를 혼합하여 사용하는 방법이 있다. Binks와 Rodrigues(2007a)는 음이온 실리카 표면에 양이온 계면활성제를 흡착시키고, 이를 오일/물 계면에서 위치시킴

1) 한양대학교 자원환경공학과

2) 한국지질자원연구원 석유해저연구본부

\*Corresponding Author(성원모)

E-mail; wmsung@hanyang.ac.kr

Address; Dept. of Natural Resources & Environmental Engineering, Hanyang University, Seoul, Korea

으로써 실리카 입자만을 사용했을 때보다 안정적인 에멀전을 형성할 수 있음을 확인하였다. 또한 Binks와 Rodrigues (2007b)는 동일한 메커니즘에 나노입자와 계면활성제의 이온을 변경하여, 실리카표면에 알루미늄이나 도입된 양이온 나노입자에 음이온 계면활성제를 흡착시키고, 이를 오일/물 계면으로 위치시켜 안정적인 에멀전을 형성했다. Binks와 Rodrigues 연구에서 실리카 표면에 흡착된 계면활성제는 실리카 표면상 소수성을 부여하므로 나노입자만을 사용했을 때보다 안정적으로 계면장력을 낮추어 줄 수 있음을 증명한 것이다.

나노입자의 표면을 제어하는 또 다른 방법으로 입자의 표면에 폴리머를 부여하는 방법이 있으며, 이를 위해서 poly acrylic acid(PAA)나 poly styrene sulfonate(PSS) 계열의 음이온 폴리머가 주로 사용되었다. Yang 등(2007)은 나노입자 표면에 음이온 폴리머인 PAA를 부여했을 때 슬러리 내에서 입자의 분산성을 강화시킬 수 있다는 것을 확인하였으며, PAA에 의해 표면 처리된 나노입자는 모래를 함유하는 다공성매체에서 표면 처리되지 않은 나노입자보다 10배 거리의 유동이 가능함을 확인하였다. Bagaria 등(2013)은 PAA, PSS 계열의 음이온 폴리머들을 공중합하여 나노입자 표면에 부여하였을 때, NaCl 8 wt%와 CaCl<sub>2</sub> 2 wt%를 함유하는 고염도 조건에서도 나노입자가 분산성을 유지함을 보였다.

최근에 Yoon 등(2016)은 실리카입자에 계면활성제와 폴리머를 모두 사용하였다. 음이온 폴리머인 PSS-co-MA를 사용하여 실리카입자의 분산성 향상시키면서도 양이온 계면활성제인 DTAB을 이용하여 계면장력 감소효과를 증대할 수 있었다. 이러한 실리카입자/폴리머/계면활성제가 혼합된 분산액을 오일을 함유하는 사암에 주입했을 때, 물만을 주입했을 때보다 오일회수율이 증가됨을 보였다. 그러나 Yoon 등의 연구는 염분을 함유하지 않은 조건에서 수행되었다는 한계가 있다. 일반적으로 사암 저류층은 3 wt%, 탄산염암 저류층은 8 wt%의 염도를 함유하고 있다(Oruori and Iliensikimama, 2010). 이러한 염도조건에서 콜로이드 분산액은 입자간 상호작용에 의해 응집이 발생하여 침전될 수 있다. 콜로이드 입자가 저류층에서 침전되면 그 유동양상을 예측하기 어려우며, 공극 내에서 잔류량이 증가하면서 투과도에 영향을 줄 수 있다. 이러한 이유 때문에 염수조건에서도 안정적인 상거동을 나타내는 콜로이드 분산액에 대한 연구가 반드시 필요하다.

이 연구의 목적은 염분을 함유한 조건에서도 침전이 발생하지 않는 실리카입자/폴리머/계면활성제를 혼합한 콜로이드 분산액을 만들고, 이를 이용하여 석유회수증진에서의 효과를 분석하는 데 있다. 이러한 목적을 위하여, 첫 번째로 염수에 실리카 입자, 음이온 폴리머를 혼합한 콜로

이드 분산액에서 서로 다른 종류의 양이온 계면활성제(cationic surfactant)와 양성이온성 계면활성제(zwitterionic surfactant)를 용해시켜 각각의 분산액의 상거동을 관찰하였다. 이 연구에서 사용한 양성이온성 계면활성제가 Yoon 등(2016)이 사용한 양이온 계면활성제보다 염수조건에서 적합함을 증명하고, 그 이유에 대해 제시하고자 하였다. 둘째, 콜로이드 분산액에서 음이온 폴리머와 양성이온성 계면활성제의 적정농도를 찾고자 하였다. 각각의 적정농도를 결정하는 것은 분산액의 상거동과 계면장력 감소효과와 관련이 있으므로 중요하다. 음이온 폴리머의 적정농도는 콜로이드 분산액의 침전여부를 통해서 결정하였고, 양성이온성 계면활성제의 적정농도는 임계미셀농도에 의해서 결정하였다. 셋째로, 오일을 함유하는 베레아 사암 내부로 1) NaCl 3 wt%의 염수, 2) 염수내 실리카입자를 분산시킨 분산액, 3) 염수내 실리카 입자/음이온 폴리머를 혼합 분산시킨 분산액, 4) 염수내 실리카 입자/음이온 폴리머/양성이온성 계면활성제를 혼합시킨 분산액, 5) 염수내 양성이온성 계면활성제를 용해시킨 용액을 각각 주입하는 실험을 통해 실리카입자, 음이온 폴리머, 양성이온성 계면활성제가 각각 석유회수증진 과정에서 어떠한 영향을 주는지 분석하고자 하였다.

## 연구방법

### 사용물질

이 연구에서 사용된 나노입자는 미국 Sigma-Aldrich의 Ludox CL-X이다. 이 나노입자는 22 nm 크기의 실리카입자로, 물에 45 wt%로 분산된 상태로 공급되었다. 실리카입자의 표면을 제어할 음이온 폴리머는 PSS-co-MA (Poly 4-styrenesulfonic acid-co-maleic acid sodium salt)를 사용하였고, 양이온 계면활성제로는 DTAB(Dodecyltrimethylammonium bromide)를, 양성이온성 계면활성제로는 TPS (3-(N, N-Dimethylmyristylammonio) propanesulfonate)를 각각 사용하였으며, 여기서 계면활성제 분자상 DTAB는 양이온을 가지고 있지만, TPS는 양이온과 음이온을 동시에 함유하고 있다. PSS-co-MA와 DTAB, TPS는 모두 미국의 Sigma-Aldrich로부터 구매하였다.

코어주입실험을 위해 사용된 암석시료는 미국 Berea Sandstone Petroleum Cores에서 구매한 직경 1.5 인치의 베레아 사암으로 30 cm 길이를 5 등분하여 사용하였다. 베레아 사암의 공극률은 20%, 투과도는 140 mD 이다. 저류층 유체로 25°C에서 10 cP의 점도를 가지는 일본 Shinetsu의 오일을 사용하였고, 염수로는 한국 OCI의 NaCl을 3 wt%로 용해시켜 사용하였다.

**콜로이드 분산액의 제조과정**

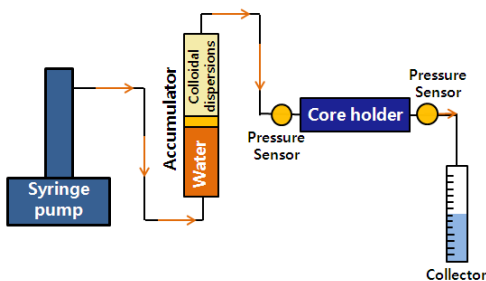
초순수(deionize water)에 3 wt% NaCl를 용해시키고, 실리카입자(Ludox CL-X)를 0.5 wt%의 농도로 분산시켰다. 이 용액에 0.5 wt%의 음이온 폴리머(PSS-co-MA)를 첨가한 뒤, 미국 Stacey Cochiara의 자성 교반기를 이용하여 800 rpm에서 5분간 혼합시켰다. 마지막으로 용액에 DTAB(0.1 wt%)과 TPS(0.15 wt%)를 각각 첨가하고 자성교반기를 이용하여 800 rpm에서 분산시킨 뒤, 미국 Branson의 초음파 교반기를 이용하여 3000 rpm에서 2분간 용액을 분산시켜 두 종류(DTAB 함유, TPS 함유)의 콜로이드 분산액을 제조하였다.

**콜로이드 분산액의 특성분석**

염도조건에서의 콜로이드 분산액의 분산성여부를 알아보고자 DTAB을 함유한 분산액과 TPS를 함유한 분산액을 각각 채취하고, 10 ml의 바이알에 보관하여 시간경과에 따라 분산액의 상분리 현상을 관찰하였다. 또한 PSS-co-MA, DTAB, TPS가 분산액에서의 정전기적 분산에 미치는 영향을 확인하기 위해 각각의 농도변화에 따른 제타전위를 미국 Malvern의 nano ZS-90을 이용하여 측정하였으며, 동적광산란(dynamic light scattering, DLS)법을 이용하여 DTAB과 TPS를 함유한 콜로이드 분산액에서 입자의 크기 분포를 측정하였다. 마지막으로, 콜로이드 분산액이 오일/물 계면에서 어떤 영향을 미치는지 분석을 위해서, 계면장력을 스웨덴 Biolin Scientific의 Theta tensionmeter을 이용하여 25°C에서 측정하였다.

**코어주입실험**

코어주입실험을 위한 장치는 미국 Teledyne ISCO의 시린지 펌프와, 미국 TEMCO의 축압기, 한국 Young-sung Tech의 코어홀더로 구성된다(Fig. 1). 코어홀더에는 베레아 사암이 장착되어 있으며, 축압기와 주입펌프는 코어홀더로 연결되어 있다. 실험 초기 조건을 조성하기 위해 베레



**Fig. 1.** A schematic diagram of coreflooding experimental apparatus(modified from Yoon et al., 2016).

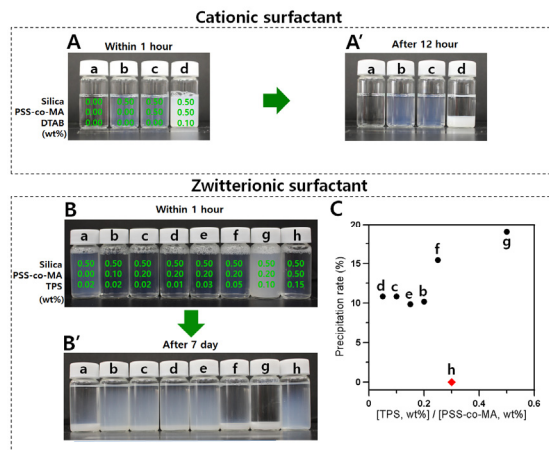
아 사암 내부로 NaCl 3%의 염수를 주입한 뒤, 염수가 더 이상 생산되지 않을 때까지 오일을 추가 주입하였다. 사암내부의 초기 오일/염수포화도는 염수와 오일의 주입량과 생산량의 차이로서 계산되었다. 코어주입실험을 위하여 콜로이드 분산액은 축압기를 통하여 1 cc/min(Darcy 속도 4.1 ft/day)로 주입되었다. 주입동안 압력변화를 관찰하기 위하여 코어의 양 끝단에 미국 Heise의 전자압력센서를 부착하고 실시간 모니터링 하였다. 실험은 대기압, 상온조건(25°C)에서 진행되었다.

**결과 및 해석**

**계면활성제 종류에 따른 콜로이드 분산액의 상거동**

이 연구의 첫 번째 목적은 염수조건에서 콜로이드 분산액(실리카입자와 PSS-co-MA가 분산된 상태)에 양이온 계면활성제와 양성이온성 계면활성제를 각각 투입하였을 때 어떠한 변화를 나타나는지를 확인하며, 그러한 변화가 나타나는 이유를 해석하는 것이다.

이러한 목적을 위하여 먼저, NaCl 3 wt%인 염수에 0.5 wt% 실리카입자와 0.5 wt% PSS-co-MA를 분산시킨 콜로이드 분산액을 만들고, 분산액에 양이온 계면활성제인 DTAB를 0.1 wt% 추가 주입한 후의 상거동을 관찰하였다(Fig. 2). 처음, 염수에 실리카입자를 주입했을 때에 투명한 푸른빛을 띠며, 안정적인 분산을 유지하였고(Fig. 2A의 b), PSS-co-MA를 추가로 주입했을 때에도 안정적인 분산을 유지하였다(Fig. 2A의 c). 그러나 DTAB를 주입할 때에는 즉시 희미한 흰색 빛



**Fig. 2.** Phase behavior of colloidal dispersions containing (A, A') cationic surfactant and (B, B') zwitterionic surfactant in brine (NaCl 3 wt%). (C) Precipitation rate with varying the concentration ratio of [TPS]/[PSS-co-MA].

을 나타내기 시작했으며(Fig. 2A의 d), 12시간 경과 후에는 완전한 상분리가 발생하여 전체부피의 35%의 침전물이 발생함을 확인하였다(Fig. 2A'의 d). 이러한 현상의 원인은 염도에 의한 정전기적 반발력의 감소와 DTAB에 의해 증가된 정전기적 인력의 영향 때문인 것으로 보인다. 콜로이드상태에서 염도가 증가할수록 이온강도가 증가하게 되고, 이로 인해 전기이중층의 유효두께를 나타내는 Debye 길이는 감소하게 되어 입자와 입자간의 반발력이 감소하게 된다(Brant *et al.*, 2005). 이러한 상태에서 실리카입자와 PSS-co-MA에 반대이온(counterion)을 가지는 DTAB를 공급하게 되면, 강한 정전기적 인력에 의해 실리카입자들이 계면활성제간 서로 흡착하여 공유하면서 입자간 응집현상이 빠르게 나타날 수 있으며, 이러한 결과로 침전이 발생했을 것으로 예상된다(Fig. 3A).

이번에는 동일한 콜로이드 분산액(NaCl 3 wt%, 0.5 wt% 실리카입자, 0.5 wt% PSS-co-MA을 함유하는 분산액)에 양이온 계면활성제가 아닌 양성이온성 계면활성제인 TPS(0.15 wt%)를 추가로 용해시켰을 때의 상거동을 관찰하였다(Fig. 2B의 h). 그 결과, DTAB의 경우와 대조적으로 7일 경과 후에도 안정적인 분산을 유지하였다(Fig. 2B'의 h). 이러한 안정적 분산이 유지되는 이유는 양이온을 띠는 DTAB와는 다르게 TPS는 음이온과 양이온을 모두 함유하므로 음이온을 가지는 실리카입자들과의 정전기적 인력 작용에 큰 영향을 받지 않기 때문에 입자간의 응집이 발생되지 않고 입자간의 일정한 거리를 유지하면서 안정적인 분산이 이루어진 것으로 예상된다(Fig. 3B).

실제적으로 PSS-co-MA, DTAB, TPS가 정전기적 분산에 어떠한 영향을 미치는지를 확인하기 위하여 각각의 농도변화에 따른 제타전위를 측정하였다. 먼저, NaCl 3 wt% 염수와 0.5 wt% 실리카입자가 분산된 용액에 PSS-co-MA를 0.1-0.7 wt% 범위에서 부여하면서 제타전위 변화를 측

정하였다(Fig. 4A). 처음 PSS-co-MA가 부여하지 않았을 때의 제타전위는 약 -14.2 mV 이었다. PSS-co-MA의 농도가 증가할수록 제타전위가 음의 방향으로 증가되어 0.7 wt%를 부여했을 때는 -20.1 mV를 나타냈다. 이러한 결과는 PSS-co-MA가 추가됨에 따라 음이온성이 강화됨을 보여주며, 실험에서 PSS-co-MA를 0.1 wt%를 증가시킬 때마다 평균적으로 -0.85 mV씩 증대됨을 나타냈다. PSS-co-MA가 추가됨에 따라 음이온에 의한 척력이 강화되어 실리카 입자간의 반발력이 강화됨을 예상할 수 있었다. 이번에는 NaCl 3 wt%, 0.5 wt% 실리카입자와 0.5 wt% PSS-co-MA가 혼합된 분산액에 0.05-0.2 wt%의 TPS를 부여하면서, 그 농도변화에 따른 제타전위 변화를 관찰하였다(Fig. 4B). 그 결과, TPS 농도의 변화에도 제타전위가 2 mV 정도의 편차를 보일 뿐, 크게 변화하지 않는 것을 확인하였다(Fig. 4B의 TPS). TPS가 제타전위에 큰 영향을 주지 않았지만, TPS가 추가되기 전부터 이미 -19 mV인 강한 음이온성을 나타냈다. 이로 인해, 입자와 입자간의 충분한 척력이 유지되어 Fig. 2B'의 h에서와 같이 침전이 발생하지 않은 것으로 예상할 수 있었다. 그러나 이와는 대조적으로 분산액(NaCl 3 wt%, 0.5 wt% 실리카입자와 0.5 wt% PSS-co-MA가 혼합된 분산액)에 0.05-0.2 wt%의 양이온 계면활성제(DTAB)를 부여했을 경우에는 초기 -19 mV에서 -8 mV까지 제타전위가 상승하는 것이 나타났으며(Fig. 4B의 DTAB), DTAB 0.1 wt%의 농도에서는 DTAB가 없을 때보다 제타전위가 양의방향으로 약 47% 상승했다. 이러한 사실로 입자간의 강한 반발력을 나타내지 못하므로 응집될 가능성이 증대됨을 확인할 수 있었다.

Yoon 등(2016)은 증류수 조건에서 PSS-co-MA와 실리카에 DTAB를 흡착시켜서 콜로이드 분산액을 제조하였다. 그러나 이러한 콜로이드 분산액은 염수와 반응하면서 응집하여 침전물이 발생될 수 있다는 것을 이번 연구를 통해 실험적으로 확인하였다. 실제적으로 콜로이드 입자의 크기

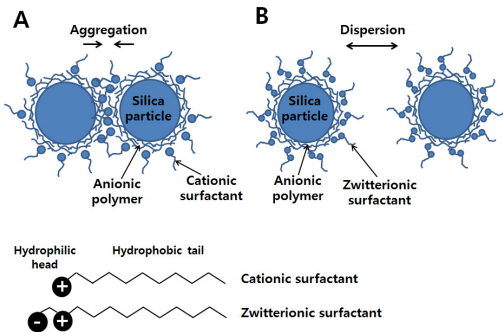


Fig. 3. Aggregation and dispersion of silica particle according to the type of surfactant in brine.

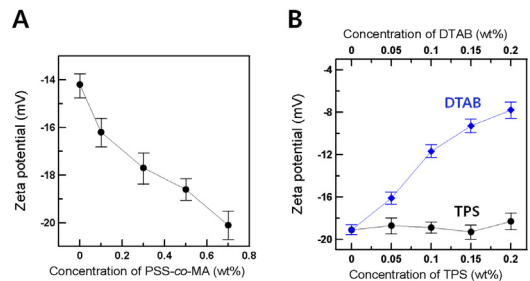


Fig. 4. (A) Zeta potential value of colloid dispersions with varying the concentration of PSS-co-MA in brine (NaCl 3 wt%). (B) Zeta potential value of colloid dispersions with varying the concentration of TPS and DTAB in brine (NaCl 3 wt%).

를 측정한 결과, TPS를 사용했을 때에는 콜로이드 입자의 크기가 10-100 nm의 범위를 보였으나, DTAB를 사용했을 때에는 1,000-10,000 nm의 크기를 보이는 것으로 나타났다(Fig. 5). Nelson(2009)에 의하면 대부분의 사암 저류층은 100-2,000 nm 범위에서 공극크기를 가지는 것으로 알려져 있기 때문에, 이러한 사실들을 고려할 때, DTAB를 함유하는 콜로이드 분산액이 염수조건의 저류층으로 주입될 경우에는 암석공극 내에서 침전물이 형성되면서 공극을 막아 투과도를 급격히 감소시킬 것을 예상할 수 있다. 그러므로 염수조건의 저류층에서는 양성이온성 계면활성제를 함유하는 콜로이드 분산액을 사용하는 것이 타당할 것으로 판단된다.

### 콜로이드 분산액에서 음이온 폴리머(PSS-co-MA)의 적정농도

이 연구의 두 번째 목적은 TPS를 함유하는 콜로이드 분산액에서 적절한 폴리머의 주입량을 결정하기 위한 것이다. 이러한 목적을 위하여, NaCl 3 wt%인 염수에 [TPS]/[silica]의 농도가 [0.02]/[0.5]인 조건에서 PSS-co-MA의 농도를 증가시키면서 상거동을 살펴보았다(Fig. 2B와 2B'의 a-c). PSS-co-MA가 없을 때에는 15%의 침전물이 생성되었지만(Fig. 2B'의 a), 0.1 wt%와 0.2 wt%의 PSS-co-MA를 첨가했을 때는 모두 8%의 침전물이 생성되는 것이 나타났다(Fig. 2B'의 b와 c). 이러한 결과는 PSS-co-MA가 분산액의 침전을 감소시킬 수 있다는 것을 보여주나, 0.2 wt% PSS-co-MA는 침전을 방지할 만큼의 충분한 양이 아니라는 것을 보여준다. 이번에는 염수(NaCl 3 wt%)에 [PSS-co-MA]/[silica]의 농도가 [0.2]/[0.5]인 상태에서 TPS의 증가함에 따라서 침전물의 생성여부를 관찰하였다(Fig. 2B와 2B'의 d-g). Fig. 2B'의 d-g와 같이 모든 영역에서 침전물이 발생했으며, 특히 TPS가 0.05-0.1 wt% (Fig. 2B'의 f와 g)에서 침전물이 급격

하게 증가함을 확인하였다. 그러나, PSS-co-MA의 농도를 0.5 wt%까지 증가시켰을 때(Fig. 2B'의 h)에는 TPS를 주입량을 0.15 wt%까지 투입했음에도 불구하고 침전이 전혀 발생하지 않는 것을 확인하였다. 이러한 실험결과를 이용하여 [TPS]/[PSS-co-MA]의 농도비에 따른 침전비율을 Fig. 2C에 나타냈다. 그 결과 PSS-co-MA가 0.2 wt% 이하(Fig. 2B' b-g)에서는 모든 영역에서 침전물이 발생하며, 특히 [TPS]/[PSS-co-MA] 농도비가 0.25 이상(Fig. 2B'의 f와 g)에서 침전이 급격하게 증가하는 것으로 나타났다. 그러나 PSS-co-MA의 농도를 0.5 wt%까지 증가시키면(Fig. 2B'의 h), [TPS]/[PSS-co-MA] 농도비가 0.3에서도 침전이 발생하지 않는 것을 확인하였다. 따라서 이 실험조건에서는 PSS-co-MA의 농도를 0.5 wt%는 첨가해야 안정된 콜로이드 분산액이 유지될 것으로 예상할 수 있었다.

### 콜로이드 분산액에서 양성이온성 계면활성제(TPS)의 임계미셀 농도

TPS의 임계미셀농도를 결정하기 위하여 콜로이드 분산액과 오일간의 계면장력을 측정하였다. 염수(NaCl 3 wt%)에 TPS를 용해시켰을 때, 0.1 wt% 이상에서는 계면장력 감소효과가 크게 나타나지 않기에 TPS 0.1 wt%의 농도에서 미셀이 형성되었음을 확인할 수 있었다(Fig. 6). 염수에 실리카(0.5 wt%)와 PSS-co-MA(0.5 wt%)를 함유한 경우에도 동일하게 TPS가 0.1 wt% 이상에서 계면장력이 유사하게 나타났기 때문에 미셀이 형성된 것으로 판단된다. 흥미로운 점은 염수에 TPS만을 용해시켰을 때보다 TPS와 더불어 실리카입자와 PSS-co-MA를 분산시켰을 때의 계면장력이 추가적으로 35%까지 감소되는 효과가 나타났다는 것이다. 이러한 이유는 PSS-co-MA 내에 polystyrene 부분이 소수성을 함유하고 있기 때문에 친수성이 강한 실리카입자의 표면을 일부 소수성으로 변화시켜 오일과 물의 계면에

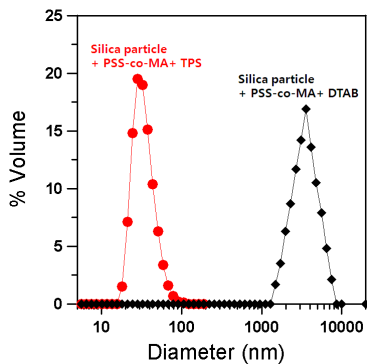


Fig. 5. Size of colloidal particles according to different types of surfactant.

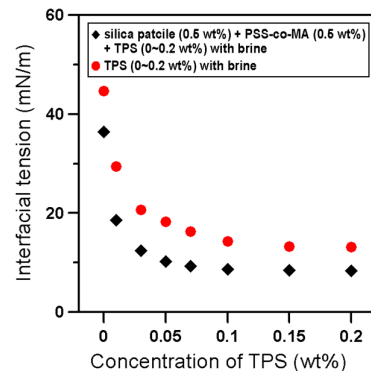


Fig. 6. Interfacial tension value of oil/water with varying the concentration of TPS in brine (NaCl 3 wt%).

서 실리카입자의 흡착을 향상시켰기 때문에 판단된다. 지금까지의 모든 결과를 바탕으로 염수 NaCl 3 wt%에 0.5 wt% 실리카, 0.5 wt% PSS-co-MA, 0.1 wt% TPS를 함유하는 콜로이드 분산액이 입자의 침전이 발생하지도 않으면서 미셀형성에 의한 계면장력효과도 최대가 됨을 확인하였다.

**코어주입 실험 결과 및 분석**

염수조건에서 각각의 실리카입자, 음이온 폴리머, 양성 이온성 계면활성제가 오일을 함유하는 사암코어 내로 유입되면서 어떠한 영향을 주는지를 알아보고자, 동일한 투과도 (138-140 mD)를 가지는 베레아 사암코어를 이용하여, 1) 염수(NaCl 3 wt%)를 주입하는 실험, 2) 염수에 0.5 wt%

실리카입자 분산액을 주입하는 실험, 3) 염수에 0.5 wt% 실리카입자와 0.5 wt% PSS-co-MA를 혼합한 분산액을 주입하는 실험, 4) 염수에 0.5 wt% 실리카입자, 0.5 wt% PSS-co-MA, 0.1 wt% TPS를 혼합한 분산액을 주입하는 실험, 5) 염수에 0.1 wt%의 TPS만을 분산시켜 주입하는 등 5가지 경우 실험을 수행하였다. 또한 주입동안의 오일회수량 및 코어 양 끝단의 압력차이, 코어내 분산액의 잔류량 등의 결과를 비교하였다(Fig. 7; Table 1). Fig. 7B에서 pressure drop은 코어 양 끝단의 압력 차이(주입압력과 배출압력의 차이)를 의미하며, 배출부는 대기압과 연결되어 있으므로, pressure drop은 실제적으로 주입압력의 변화로 보아도 무방하다.

실험결과 1) 염수(NaCl 3 wt%)를 주입하는 경우와 2) 염

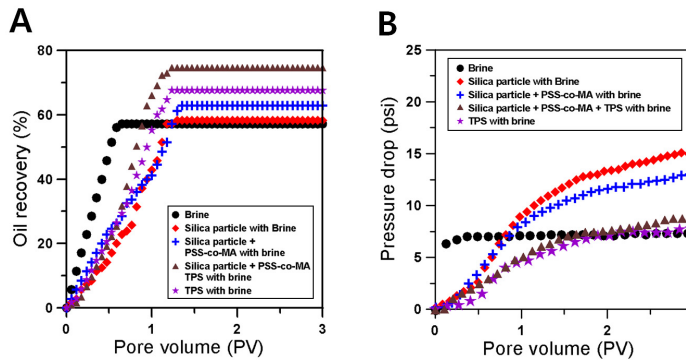


Fig. 7. (A) Oil recovery and (B) pressure drop during the injection of brine and various colloidal dispersions into Berea sandstone.

Table 1. Results of coreflooding experiments with various colloidal dispersions

No.	colloidal dispersions	Interfacial tension	Viscosity	Oil recovery	<sup>#</sup> C/C <sub>0</sub>	Result
1	3 wt% NaCl	44.1	1.0-1.03	57.1	0.99 (Retention 1%)	-
2	3 wt% NaCl + 0.5 wt% silica	41.8	1.0-1.03	58.2	0.87 (Retention 13%)	Increase of pressure drop and silica particle retention
3	3 wt% NaCl + 0.5 wt% silica + 0.5 wt% PSS-co-MA	36.3	1.0-1.03	62.8	0.93 (Retention 7%)	Reduction of silica particle retention
4	3 wt% NaCl + 0.5 wt% silica + 0.5 wt% PSS-co-MA + 0.1 wt% TPS	8.7	1.0-1.03	74.2	0.92 (Retention 8%)	Reduction of interfacial tension and pressure drop
5	3 wt% NaCl + 0.1 wt% TPS	14.3	1.0-1.03	67.7	0.94 (Retention 6%)	-

<sup>#</sup>C / C<sub>0</sub> : Normalized breakthrough concentration of particles, where C<sub>0</sub> is the concentration of particles in core inlet, and C is the concentration of particles in core outlet.

수에 0.5 wt% 실리카입자를 분산시켜 주입한 경우를 비교하면 회수율 차이는 크게 나타나지 않았다. 그러나 염수만을 주입했을 때보다 염수에 실리카를 분산시켜 주입했을 때의 압력이 약 200% 증가됨을 보였다. 이러한 결과가 나타난 이유를 확인하기 위하여, 주입액의 점도에 의한 영향과 코어 내에 주입액의 잔류에 의한 영향을 살펴보았다. 두 주입액의 점도 측정 결과 그 차이는 3% 미만으로 나타났다. 이러한 점도결과를 Darcy 식을 대입하여 계산하면, 실제적으로 압력에 3% 미만의 영향을 줄 것으로 예상되므로 점도에서 의한 영향을 무시할 만하다. 그러나 코어 주입전후의 콜로이드 농도변화를 측정한 결과, 염수만을 주입했을 경우에는 1%의 농도만 감소하였으나, 염수와 실리카를 분산시켜 주입했을 때는 13%가 감소하는 것으로 나타났다. 이러한 결과는 상당부분의 실리카입자가 코어 내에 잔류한 것을 의미하며, 암석코어 표면에 잔류하는 실리카입자가 투과도 감소를 시키면서 압력을 상승하는데 영향을 준 것으로 판단된다.

(실험2)에 추가로 PSS-co-MA를 함유한 콜로이드 분산액을 주입했을 때(실험3)에는(실험2)보다 회수율이 3% 정도 증가하고, 압력은 13% 정도 낮게 나타났다. 이러한 결과는, 폴리머를 부여할수록 제타전위를 음의방향으로 증가시키면서 입자-입자간의 분산성이 향상되었고, 이로 인해 공극내부로 원활한 유동이 이루어지면서 공극표면에 실리카입자의 잔류량이 감소할 수 있었던 것으로 보인다. 또한 소수성을 띠는 폴리머의 polystyrene에 의해 실리카가 오일/물의 계면에서 흡착이 향상될 수 있기 때문에 계면장력 감소효과가 나타나났던 것으로 판단된다. 실제적으로 음이온 폴리머를 사용 시에 계면장력이 상당부분 감소했고, 코어 내에서의 콜로이드 잔류량도(실험2)와 비교했을 때, 6% 감소함을 확인할 수 있었다.

이번에는 염수에 실리카입자, PSS-co-MA를 분산시킨 분산액(실험3)에 TPS를 추가로 용해시켰을 때 나타나는 결과를 확인하였다. (실험3)과 비교했을 때, 10% 이상 오일 회수가 향상되고, 압력은 최대 40%까지 감소함을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 (실험3)보다 계면장력이 75% 이상 현격히 감소했기 때문에 공극에서 오일이 물과 쉽게 혼합되어 유동하면서 압력이 감소하게 되고, 회수량도 증가하는 효과가 나타난 것으로 보인다. 또한(실험3)과 비교했을 때, 코어 내에 잔류하는 콜로이드의 양은 큰 변화가 없었으므로 양성이온성 계면활성제가 실리카입자의 잔류량을 감소시키지는 못한 것으로 보이지만, Fig. 2B'의 h에서 확인한 바와 같이 염수조건에서도 응집을 발생하지 않았기에 분산액의 원활한 유동이 가능했을 것으로 판단된다.

마지막으로 염수에 TPS만을 분산시켜 주입하였을 때(실험5)는(실험4)과 비교했을 때 압력차이는 크게 나타나지

않았으나 실험상으로 6% 정도 낮은 회수율을 보였다. 이러한 결과는(실험4)의 경우는 TPS와 더불어 PSS-co-MA와 실리카입자가 오일/물 계면에서 추가적인 계면장력감소 효과를 나타냈지만, (실험5) TPS에 의해서만 계면장력이 감소되었기 때문인 것으로 보인다.

## 결론

이 연구에서는 염분 함유조건에서 실리카입자/음이온 폴리머/양성이온성 계면활성제를 혼합한 콜로이드 분산액을 제조하였으며, 석유회수증진 실험을 수행하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. NaCl 3 wt%에서 실리카(0.5 wt%)와 음이온 폴리머인 PSS-co-MA(0.5 wt%)를 분산시킨 콜로이드 분산액에 양이온성 계면활성제인 DTAB(0.1 wt%)를 추가로 용해시켰을 때는 침전이 발생하였으나, 동일한 조건에서 양성이온성 계면활성제인 TPS(0.15 wt%)를 용해시켰을 때에는 침전이 발생하지 않았다. 이러한 결과는 염도에 의해 정전기적 반발력이 감소한 상태에서 반대이온(counterion)인 DTAB가 주입되어 정전기적 인력이 강화되었기에 응집이 발생한 것으로 판단되며, TPS는 음이온과 양이온을 모두 보유하므로 정전기적 인력이 강화되지 않았기에 응집을 방지할 수 있었다.
2. 염수조건에서 DTAB를 함유한 콜로이드 분산액은 응집이 발생하여 1,000-10,000 nm의 입자크기를 나타냈다. 이러한 콜로이드 분산액이 염수를 함유한 저류층으로 유입될 경우, 침전물을 발생시키면서 저류층의 투과도를 급격히 감소시킬 수 있다. 따라서 염수를 함유하는 저류층에서는 DTAB보다는 TPS를 함유하는 콜로이드 분산액을 사용하는 것이 바람직할 것이다.
3. 베레아 사암을 이용한 코어주입실험을 통해, 염수조건에서 실리카 입자와 PSS-co-MA를 같이 분산시켜 주입했을 경우에 실리카 입자만을 주입했을 때보다 코어 내에서의 잔류량은 콜로이드 잔류량이 감소했으며, 오일 회수량도 증가되는 것을 확인하였다. 이러한 이유는 콜로이드 입자의 분산성이 향상되었기 때문에 이로 인해 잔류량 감소되었고, 잔류량이 감소한 만큼 콜로이드 입자가 오일과 물의 계면으로 유입되어 소수성을 가지는 polystyrene에 의해 계면장력 감소효과가 나타난 것으로 판단된다.
4. 콜로이드 분산액(NaCl 3 wt%에 0.5 wt% 실리카 입자와 0.5 wt% PSS-co-MA 분산상태)에서 TPS를 0.1 wt% 주입했을 때 임계미셀농도에 도달했다. 0.1 wt% TPS를 함유하는 콜로이드 분산액을 코어에 주입했을 때에는

TPS를 함유하지 않는 콜로이드 분산액을 주입했을 때 보다 10% 이상 오일회수가 향상됨을 실험적으로 확인하였다.

## 사 사

이 연구는 미래창조과학부의 후원으로 한국지질자원연구원원의 주요사업인 “탄산염 저류층 특성화를 통한 복합 모델링 기술 개발(과제번호 16-3312)”의 일환으로 수행되었습니다. 후원에 감사드립니다.

## References

- Bagaria, H.G., Neilson, B.M., Worthen, A.J., Xue, Z., Yoon, K.Y., Cheng, V., Lee, J.H., Velagala, S., Huh, C. Bryant, S.L., Bielawski, C.W. and Johnston, K.P., 2013, “Adsorption of Iron Oxide Nanoclusters Stabilized with Sulfonated Copolymers on Silica in Concentrated NaCl and CaCl<sub>2</sub> brine,” *J. of Colloid and Interface Science*, Vol. 398, pp. 217-226.
- Binks, B.P. and Rodrigues, J.A., 2007a, “Synergistic Interaction in Emulsions Stabilized by a Mixture of Silica Nanoparticles and Cationic Surfactant,” *Langmuir*, Vol. 23, pp. 3626-3636.
- Binks, B.P. and Rodrigues, J.A., 2007b, “Enhanced Stabilization of Emulsions Due to Surfactant-Induced Nanoparticle Flocculation,” *Langmuir*, Vol. 23, pp. 7436-7439.
- Brant, J., Lecoanet, H. and Wiesner, M.R., 2005, “Aggregation and Deposition Characteristics of Fullerene Nanoparticles in Aqueous Systems,” *J. of Nanoparticle Research*, Vol. 7, pp. 545-553.
- Hendraningrat, L., Li, S. and Torsæter, O., 2013, “A Coreflood Investigation of Nanofluid Enhanced Oil Recovery,” *J. of Petroleum Science and Engineering*, Vol. 111, pp. 128-138.
- Nelson, P.H., 2009, A., “Pore-Throat Sizes in Sandstones, Tight Sandstones, and Shales,” *AAPG Bulletin*, Vol. 93, pp. 329-340.
- Oruwori, A.E. and Iliensikimama, S.S., 2010, “Determination of Water Salinities in Hydrocarbon Bearing Reservoirs of Some Niger Delta Fiels - Nigeria,” *Proc. of the 34th Annual SPE International Conference*, Calabar, Nigeria, July 31-August 7, pp. 1-10.
- Suleimanov, B., Ismailov, F. and Veliyev, E., 2011, “Nanofluid for Enhanced Oil Recovery,” *J. of Petroleum Science and Engineering*, Vol. 78, pp. 431-437.
- Wasan, D. and Nikolov, A., 2011, “The Wetting and Spreading of Nanofluids on Solids: Role of the Structural Disjoining Pressure,” *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, Vol. 16, pp. 344-349.
- Yang, G.C.C., Tu, H.C. and Hung, C.H., 2007, “Stability of Nanoiron Slurries and Their Transport in the Subsurface Environment,” *Separation and Purification Technology*, Vol. 58, pp. 166-172.
- Yoo, J., Park, C. and Kim, H.T., 2011, “Utilization of Nanotechnology in Enhanced Oil Recovery,” *The Korea Society of Mineral and Energy Resources Engineers*, Vol. 48, pp.794-801.
- Yoon, K.Y., Son, H.A., Choi, S.K., Kim, J.W., Sung, W.M. and Kim, H.T., 2016, “Core Flooding of Complex Nanoscale Colloidal Dispersions for Enhanced Oil Recovery by In Situ Formation of Stable Oil-in-Water Pickering Emulsions,” *Energy and Fuels*, Vol. 30, pp. 2628-2635.
- Zhang, T., Davidson, A., Bryant, S.L. and Huh, C., 2010, “Nanoparticle Stabilized Emulsions for Applications in Enhanced Oil Recovery,” *Proc. of the SPE Improved Symposium*, Tulsa, Oklahoma, USA, April 24-28, pp. 1-18.



### 손 한 압

2009 한양대학교 공과대학 지구환경시스템공학과 공학사  
2011 한양대학교 공과대학 자원환경공학과 공학석사

현재 한양대학교 자원환경공학과 박사과정 (한국지질자원연구원 박사과정 연구생)  
(E-mail; ssolddal@hanyang.ac.kr)



### 성 원 모

1979년 2월 한양대학교 자원공학과 학사  
1983년 3월 Penn State University 석유·가스공학 석사  
1987년 12월 Penn State University 석유·가스공학 박사

현재 한양대학교 자원환경공학과 교수  
(E-mail; wmsung@hanyang.ac.kr)