연구논문

해수 기반의 나노-스마트 유체 합성 및 분산 안정성 평가

김지환¹ · 이정환^{2*}¹전남대학교 에너지자원공학과 석박사통합과정, ²전남대학교 에너지자원공학과 교수

Synthesis and Dispersion Stability Test of Seawater-based Nano-Smart Fluids

Jihwan Kim¹ and Jeonghwan Lee^{2*}¹Integrated PhD Program, Department of Energy and Resources Engineering, Chonnam National University, Gwangju, Korea²Professor, Department of Energy and Resources Engineering, Chonnam National University, Gwangju, Korea***Corresponding Author.** Jeonghwan Lee, jhwan@jnu.ac.kr, Department of Energy and Resources Engineering, Chonnam National University, Gwangju, Korea

Received

11 January 2022

Final version Received

15 February 2022

Accepted

22 February 2022

Abstract

In this study, nano-smart fluids available in high-temperature and high-salinity reservoirs were synthesized with surface-modified nanoparticles and potential determining ion(PDI)-controlled seawater to maximize oil production in carbonate reservoirs. Phase behavior observation and particle size analysis were also carried out to evaluate the dispersion stability of synthesized nano-smart fluids. Seawater was prepared based on the seawater composition of the Persian Gulf region and PDIs(K^+ , Mg^{2+} , and SO_4^{2-}) were added to the seawater. In addition, 0.05-3 wt% of surface-modified SiO_2 nanoparticles were dispersed in the smart water prepared as aforementioned. As a result of the dispersion stability test, it was confirmed that stable fluids without agglomeration and precipitation could be synthesized at the condition with room temperature of 25°C and high temperature of 80°C as well as in the salinity range of seawater when the nanoparticle concentration was 0.5 wt% or more.

Key words : Carbonate reservoir, Nano-smart fluid, Potential determining ion, Colloidal stability, Enhanced oil recovery

요약

본 연구에서는 탄산염암 저류층에서 오일 생산을 극대화하기 위해 전위결정이온(potential determining ion, PDI)을 조절한 해수에 표면개질(surface modification)한 나노입자를 첨가하여 고온·고염의 저류층에서 활용 가능한 기능성 나노입자 기반 스마트 유체(smart fluid)를 합성하였다. 또한 합성된 유체의 분산 안정성을 평가하기 위해 상변화 관찰 및 입도분석 특성을 분석하였다. 유체 합성에 있어 Persian Gulf 지역의 해수 조성을 참고하여 해수를 제조하였으며, 해수에 PDI인 K^+ , Mg^{2+} , SO_4^{2-} 를 첨가한 스마트 워터(smart water)에 0.05~3 wt%의 표면개질한 SiO_2 나노입자를 분산시켰다. 상변화 관찰 및 입도분석기를 통한 안정성 평가 결과, 나노입자 농도가 0.5 wt% 이상일 때 해수 염도 범위에서 또한 상온 및 80°C의 고온 조건에서 응집 및 침전되지 않는 안정한 유체를 합성할 수 있음을 확인하였다.

주요어 : 탄산염암 저류층, 나노-스마트 유체, 전위결정이온, 분산 안정성, 석유회수증진

서 론

탄산염암 저류층에는 전 세계 석유 매장량의 60% 이상이 부존되어 있으나, 대부분 혼합성(mixed-wet) 또는 친유성(oil-wet)의 습윤도(wettability) 특성을 갖고 있다. 이러한 저류층에서는 오일이 암석 표면에 강하게 흡착되어 있기 때문에 1, 2차 회수율이 30~40% 수준에 불과하며, 막대한 양의 잔류오일이 남아있게 된다(Mohan *et al.*, 2011; Sharma and Mohanty, 2013). 최근 탄산염암 저류층에서 잔류오일을 추가적으로 회수하기 위해 기존의 수공법(waterflooding)에서 주입수로 사용되는 생산수(produced water, PW)나 지층수(formation water, FW)와 같은 염수의 염도와 전위결정이온(potential determining ion, PDI)의 농도를 조절함으로써 친유성 탄산염암의 습윤도를 개선하여 오일 회수를 증진시키는 스마트 워터(smart water) 주입법이 널리 시도되고 있다(Moosavi *et al.*, 2019). 또한 나노기술(nanotechnology)을 오일 회수증진(enhanced oil recovery, EOR) 분야에 접목한 나노-EOR은 저류층에 주입되는 유체에 첨가된 나노입자(nanoparticle)가 탄산염암 저류층 암석의 습윤도를 개선하고, 저류층 유체의 물성을 변화시킴으로써 잔류 오일의 회수율을 효과적으로 증가시킬 수 있는 신기술로 각광받고 있다(Son and Sung, 2016). 나노입자는 100 nm 미만의 매우 작은 크기로 인해 미세 공극 내까지 침투가 가능하므로 주입유체-오일 간 거시적 접촉 효율(macroscopic sweep efficiency)을 높일 수 있으며, 높은 가격에도 불구하고 비표면적(surface to volume ratio)이 큰 특성으로 인해 주입량이 적어 보다 낮은 주입 비용으로 효율적인 오일 회수증진 효과를 기대할 수 있다(Li *et al.*, 2018). 나노-EOR에서 가장 널리 활용되고 있는 SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 와 같은 나노입자들은 친환경적 소재로 지층에 손상을 주지 않는다(Sun *et al.*, 2017). 그러나 나노유체를 단독으로 사용하는 경우 고온·고염의 극한 저류층 환경에서 안정성이 저하되어 나노입자들이 응집되며, 암석 표면에 고착되어 생산성이 감소하는 문제가 발생한다(Ali *et al.*, 2018). 따라서 이러한 나노입자의 응집을 방지하기 위해 계면활성제의 첨가 또는 표면개질(surface modification) 등을 수행하여 콜로이드의 분산 안정성을 향상시킬 수 있는 기술이 필요하다(Mukherjee, 2013). 최근 나노-EOR과 스마트 워터 주입법을 결합하여 나노입자가 주입된 저류층 환경의 염도를 낮춰줌으로써 나노입자의 안정성을 확보할 수 있을 뿐만 아니라, 습윤도 개선을 통한 오일 회수 증진에서도 시너지 효과가 기대되어 이에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다(Kim and Lee, 2021). Sadatshojaei *et al.*(2016)은 K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , SO_4^{2-} 와 같은 PDI가 포함되어 있는 Bandar Abbas 지역의 지층수를 1,000~13,000 ppm

농도 범위로 희석한 저염수(low salinity water, LSW)에 친수성 SiO_2 나노입자를 100~5000 ppm 분산시킨 나노-스마트 유체를 합성하였다. 합성된 유체의 습윤도 개선 능력을 평가하기 위해 친유성 백운암 시료와 표면 반응 전후의 접촉각을 측정하였다. 실험 결과, 저염수와 반응시킨 백운암 시료의 경우 6,000 ppm 이하의 염도에서 접촉각이 최대 30° 변화한 반면, 나노-스마트 유체와 반응시킨 경우 13,000 ppm의 염도 수준에서도 최대 110° 변화하였다. Mahmoudpour and Pourafshary(2021)는 Iranian 저류층의 지층수를 희석하여 합성한 약 30,000 ppm 농도 범위의 염수에 PDI인 Mg^{2+} , Ca^{2+} , SO_4^{2-} 의 농도를 조절하고, TiO_2 , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, CaCO_3 , SiO_2 나노입자를 첨가하여 나노-스마트 유체를 합성하였다. 제타 전위 측정 결과, SiO_2 나노입자를 분산시켜 합성한 나노-스마트 유체만이 7일 이상 안정하게 유지되었다. 코어유동 실험을 통해 합성된 나노유체의 오일 회수증진 효과를 확인한 결과, PDI 농도만을 조절한 스마트 워터 중 가장 높은 회수율을 보인 SO_4^{2-} 가 2,300 ppm 첨가된 경우보다 SiO_2 나노입자를 0.1 wt% 첨가한 나노-스마트 유체의 경우 오일 회수율이 4.5% 증가하였다. 그러나 선행연구의 경우, 현장에서 저염수를 만들기 위해 엄청난 양의 담수를 이용해 생산수나 지층수를 희석하고 정제하기 때문에 주입 비용이 크게 상승하게 된다. 이에 반해 해수(seawater, SW)는 염도가 지층수의 절반 이하 수준으로 낮아 저염수에 비해 정제 비용이 저렴하며, 특히 저류층의 70%가 탄산염암으로 이루어져 있지만 담수가 부족한 중동 지역의 특성을 고려하면 저류층으로의 주입기반 유체로써 해수의 활용가치가 매우 높다. 또한 나노입자를 표면개질하여 해수 염도 범위에서 분산 안정성을 확보하고 해수의 PDI 농도를 조절함으로써 나노 EOR과 스마트 워터 주입법의 결합을 통한 시너지 효과를 극대화할 수 있을 것으로 기대된다. 따라서 본 연구에서는 중동 Persian Gulf 지역의 해수 조성을 참고하여 PDI 농도를 조절한 해수 기반의 기능성 나노-스마트 유체를 합성하고, 분산 안정성을 평가함으로써 탄산염암 저류층에서 EOR을 위한 주입 유체로써의 적용성을 제시하고자 한다.

나노-스마트 워터 공법 메커니즘

나노-스마트 워터 공법의 주요 오일 회수 메커니즘은 PDI와 나노입자에 의한 암석 표면의 습윤도 개선과 주입 유체-오일 간 계면장력(interfacial tension, IFT) 감소와 같은 표면화학적 반응이다. 습윤도는 공극 내 2상 또는 다상 유체 시스템에서 암석 표면이 특정 유체와 우선적으로 접촉하려는 성질이다(Agbalaka *et al.*, 2008). 주입수 내의 PDI는 Fig. 1과 같이 암석 및 오일과의 반응을 통해 습윤도

를 개선시킨다. (+) 전하를 띄는 PDI는 (-) 전하를 띄며 친유성 탄산염암 표면에 강하게 흡착되어 있는 오일의 카르복시기와 결합하여 오일을 탈착시킨다. 또한 (-) 전하를 띄는 PDI는 암석 표면이 용해되며 생성되는 Ca^{2+} , Mg^{2+} 와 같은 양이온과 결합하며 오일의 카르복시기와 치환되면서 흡착된 오일을 탈착시킨다(Haroun *et al.*, 2012).

또한 나노입자가 저류층 내로 주입되면 Fig. 2와 같이 삼투현상에 의해 저류층 암석과 오일 사이에 침투하여 썸기 형태의 막(wedge film) 내에서 층층이 쌓이게 된다. 침투한 나노입자들 간 반발력으로 인해 더욱 깊게 오일과 암석 표면 사이로 침투하려는 힘, 즉 분리 압력(disjoining pressure)이 작용함으로써 오일과 암석 표면 사이의 결합을 약화시

Fig. 1. Oil displacement by potential determining ion on the carbonate surface (RezaeiDoust *et al.*, 2009).

Fig. 2. Mechanism of disjoining pressure in porous media for oil extraction (Zhang *et al.*, 2016).

Fig. 3. Oil droplet size before and after nanofluid injection (Agency for Technology and Science, 2020).

김으로써 습윤도가 개선되며, 이로 인해 오일이 탈착되어 회수율이 증진된다(Wasan *et al.*, 2011; Kopanichuk *et al.*, 2017).

저류층 암석의 습윤도는 일반적으로 암석-오일-주입유체 계에서 암석에 대한 오일의 접촉각(contact angle, θ)으로 구분할 수 있다. 친수성(water-wet)인 경우 θ 는 90° 미만으로, 오일이 암석 표면에 약하게 흡착되어 있으며, 친유성 경향을 보일수록 θ 값이 커지며 오일이 강하게 흡착된다(Al-Anssari *et al.*, 2016).

IFT는 표면적을 최소화하기 위해 유체상에서 섞이지 않는 다른 유체 표면으로 작용하는 단위 면적당 분자의 힘으로 정의된다(Manshad *et al.*, 2016). 다공성 매질에서 유체의 분포 및 이동을 추정하는 데 사용되며, 특히 잔류 오일의 포화도를 줄이기 위해서는 물/오일 사이에서 높은 모세관수(capillary number)와 낮은 IFT를 갖는 것이 필수적이다(Moghaddam *et al.*, 2015). Fig. 3은 나노유체 주입 전·후 공극 내 오일 액적(droplet) 크기 변화를 나타낸다. 나노입자가 주입수-오일 간 IFT를 감소시킴으로써 오일 액적 크기가 감소하며, 이로 인해 미세 공극을 통과할 수 있게 되어 오일 회수율이 증가하게 된다(Nowrouzi *et al.*, 2019).

실험방법 및 절차

표면개질된 나노 유체의 합성

나노 유체는 일반적으로 기반유체인 물, 에틸렌, 또는 염수와 같은 액체상에 고체상인 나노입자가 균질하게 분포하는 콜로이드 분산액(colloidal dispersion) 형태이다(El-Diasty and Ragab, 2013). 유체 내에서 나노입자가 안정하게 분산될수록 작은 입자 크기를 유지하며, 이로 인해 나노입자의 비표면적이 커지므로 오일과의 접촉 면적 또한 증가하여 오일 회수증진에 유리한 조건을 가질 수 있다. 나노 입자의 응집은 나노 입자 사이의 인력(attractive forces)과 척력(repulsive forces)의 합에 의해 발생하며, 주입 유체의 온도와 염도에 의해 결정된다. 이때 인력에 비해 척력이 크면 입자 응집을 방지하고 콜로이드 안정성을 향상시킬 수 있다(Jang *et al.*, 2019).

본 연구에서는 해수 염도 범위에서 SiO_2 나노입자의 안정성을 확보하기 위해 Sigma Aldrich Korea社에서 취득한 LUDOX[®] TMA colloidal silica(SiO_2 , 22 nm) 나노입자를 실란(silane) 커플링제인 GPTMS((3-Glycidoxypopyl) trimethoxysilane)와 70°C 에서 24 시간동안 반응시켜 표면 개질함으로써 나노 입자사이의 척력을 증가시켰다. 실란 커플링제는 주로 $\text{RSi}(\text{OR}')_3$ 구조를 갖는다. 일반적으로 Si의 왼쪽에는 작용기(functional group)가 R로 표시되고 오른쪽에는 가수분해기(hydrolysable group)로서 OR' 로

Fig. 4. Reaction mechanism of the grafting process with experimental conditions (Bennetzen and Mogensen, 2014).

표시된다. GPTMS의 가수분해 과정은 식(1)과 같다(Song *et al.*, 2011).

가수분해 후, 가수분해기는 SiO_2 나노입자 표면의 자유 수산화기(free-OH group)와 공유결합을 형성하는 반면, 작용기는 개질된 나노입자 표면의 화학적 특성을 결정한다(Luo *et al.*, 2008). 작용기는 Fig. 4와 같이 pH 조건에 따라 다양한 경로를 통해 SiO_2 나노입자 표면에 그래프팅(grafting)된다. 높은 pH 조건에서는 실란 커플링제의 가수분해 및 축

합(condensation) 과정을 제어하기 어렵기 때문에 가수분해 및 그래프팅 과정은 일반적으로 pH 6~7 범위 내에서 이루어진다.

나노입자의 농도 범위는 나노 EOR 선행 연구에서 가장 일반적으로 사용하는 0.5 wt%를 기준으로 하여 0.05~3 wt%로 선정하였으며, GPTMS의 농도는 식 (2)를 통해 산출한 N_{theory} 값인 0.7 mmol/g SiO_2 로 선정하였다. N_{theory} 는 SiO_2 1 g당 최대로 결합할 수 있는 GPTMS의 몰 수(number of mols)를 나타내며, S 는 SiO_2 입자의 비표면적, 그리고 A 는 GPTMS 입자가 차지하는 표면적을 나타낸다(He *et al.*, 2013). 표면개질한 각 농도의 나노입자를 Table 1에 제시된 해수기반의 염수에 첨가한 후, 24 시간동안 자력교반을 통해 고르게 분산시켜 나노 유체를 합성하였다. 이때, 합성된 나노 유체의 나노입자 농도는 각 wt%별로 Table 1의 명명법에서 해수를 나타내는 SW 앞에 0.05, 0.1, 0.5, 1, 2, 3으로 표기하여 구분하였다.

$$N_{theory} = \frac{S}{(A \times 6.022 \times 10^{23})} \quad (2)$$

N_{theory} : maximum number of mols of grafted silane/g SiO_2

S : specific surface area of SiO_2 (140 m²/g)

A : surface area occupied by a silane molecule (32 Å²)

Table 1. Ionic composition and salinity of SW and SWs with PDI control

Ion	Na ⁺ (ppm)	Ca ²⁺ (ppm)	Mg ²⁺ (ppm)	K ⁺ (ppm)	Cl ⁻ (ppm)	SO ₄ ²⁻ (ppm)	TDS (ppm)
SW	18,000	650	2,160	0	31,932	4,450	57,192
SW_K1	18,000	650	2,160	524	32,286	4,450	58,192
SW_K3	18,000	650	2,160	1,573	33,237	4,450	60,192
SW_K5	18,000	650	2,160	2,622	34,188	4,450	62,192
SW_M1	18,000	650	2,415	0	32,555	4,450	58,192
SW_M3	18,000	650	2,926	0	34,044	4,450	60,192
SW_M5	18,000	650	3,456	0	35,534	4,450	62,192
SW_MS1	18,000	650	2,362	0	31,932	5,248	58,192
SW_MS3	18,000	650	2,766	0	31,932	6,844	60,192
SW_MS5	18,000	650	3,170	0	31,932	8,440	62,192
SW_KS1	18,000	650	2,160	449	31,932	5,001	58,192
SW_KS3	18,000	650	2,160	1,346	31,932	6,104	60,192
SW_KS5	18,000	650	2,160	2,244	31,932	7,206	62,192

*TDS : total dissolved solid

기능성 나노-스마트 유체 합성

기반 염수인 해수의 조성은 Derkani *et al.* (2018)의 연구에서 소개된 Persian Gulf의 실제 해수 조성을 참고하였으며, 선행 연구에서 5,000 ppm 이상의 PDI를 첨가하였을 때 공법의 효율이 감소하는 결과를 고려하여 PDI 농도 조절 시 KCl, MgCl₂, MgSO₄, K₂SO₄를 각각 1,000, 3,000, 5,000 ppm 첨가하였다(Moosavi *et al.*, 2019; Mahmoudpour and Pourafshary, 2021). Table 1은 합성된 염수들의 조성구 염도를 나타내며, 이 때 첨가한 시약인 KCl, MgCl₂, MgSO₄, K₂SO₄를 기반 염수인 SW뒤에 각각 K, M, MS, KS로, 그리고 첨가한 농도인 1,000 ppm, 3,000 ppm, 5,000 ppm은 각각 1, 3, 5로 축약하여 표기하였다.

Fig. 5는 PDI 농도를 조절한 해수기반의 나노-스마트 유체를 합성하고 분산 안정성을 평가하기 위한 실험 절차를 나타낸다. 먼저, GPTMS를 탈이온수로 희석한 SiO₂ 나노입자에 첨가하고 70°C에서 24시간 동안 유지한다. 이 과정에서 GPTMS는 가수분해되어 SiO₂ 나노입자의 표면에 그래프팅된다. 이는 콜로이드 안정성과 친수성인 SiO₂ 표면의 습윤도 변화에 유리하다. 표면개질된 나노유체를 반투과성 혼합 셀룰로오스 에스테르(esters)로 여과하고 탈이온수에 투석(dialysis)한다. 마지막으로, 나노유체를 PDI 농도를 조절한 해수 염도와 유사한 염수에 분산시켜 나노-스마트 유체를 합성한다. 유체 합성 후 상온에서 7일간 나

Fig. 5. Procedure for the synthesis and dispersion stability of nano-smart fluids.

노입자들의 응집으로 인한 침전 여부 및 합성된 유체의 색상 변화를 확인하는 상변화 관찰을 수행한다. 또한 산란시킨 빛이 유체를 통과하면서 나노 크기 분자들의 입도 분포를 측정하는 방법인 DLS(dynamic light scattering) 기법을 통해 상온(25°C) 및 고온(80°C)에서 입자 크기 분포를 측정함으로써 합성된 나노-스마트 유체의 분산 안정성을 평가한다. 이 때 사용한 입도 분포 측정기는 Anton Paar社의 Litesizer 500으로, 최대 80°C에서 0.3 nm~10 μm 범위의 직경을 가지는 입자들에 대해 입자 크기 측정이 가능하다.

실험 결과 및 분석

나노유체의 콜로이드 안정성은 시간에 따른 나노유체 외관의 변화가 없는 안정적인 분산을 의미한다(Kumar and Sharma, 2018). 합성된 나노유체의 분산 안정성을 평가하기 위해 합성 후 상온에서 7일간 육안 관찰을 통해 나노입자의 응집으로 인한 침전 여부를 확인하였다. Fig. 6은 해수에 나노입자만 첨가한 유체들의 합성 직후 및 24시간 경과 후 모습을 나타낸다. 이 때, 0.05SW, 0.1SW는 합성 후 24시간 이내 침전물이 생성되었으나, 0.5 wt% 이상의 나노입자 농도를 갖는 0.5SW, 1SW, 2SW, 3SW는 합성 7일 경과 후에도 육안상 변화가 발견되지 않았으며, 침전물 또한 생성되지 않았다.

Fig. 6에서 제시된 나노 유체들을 합성 7일 이후 상온에서 DLS를 통해 평균 입자 크기 분포를 측정하였다. 측정결과, 0.05SW와 0.1SW의 경우 평균 입자 크기가 각각 4825.3 nm, 1337.5 nm로 측정된 반면, 0.5SW, 1SW, 2SW, 3SW의 평균 입자 크기는 각각 35.98 nm, 35.23 nm, 35.08 nm, 35.06 nm로 측정되었다. 0.05SW와 0.1SW 샘플의 평

Fig. 6. Phase behavior of the synthesized nanofluids after 0 h (a) and 24 h (b).

균 입자 크기는 입자 간의 응집 및 침전으로 인해 0.5 wt% 이상의 나노입자 농도를 갖는 샘플들 보다 약 37~130배 이상 크게 나타난 것을 알 수 있다. 여기서, 100 nm 이상 나노입자로 구성된 큰 입자의 존재는 나노 유체가 분산 안정성을 갖지 못하는 것을 의미한다(Sun *et al.*, 2017). Fig. 7은

Fig. 7. Particle size distribution of 0.05SW and 0.5SW at 25°C.

Fig. 8. Average particle size of 0.5SW with time.

Fig. 9. Average particle size of stable nano-smart fluids

0.05SW와 0.5SW에 대한 입자 크기 분포를 나타낸다. 0.05 SW의 경우 대부분의 입자들이 1,000 nm 이상의 입자 크기를 가지며, 측정 한계인 10,000 nm 까지 입자 크기가 증가 하였으나, 0.5SW의 경우 모든 입자들의 크기가 20 ~ 100 nm 범위 내에 존재함을 확인하였다. 따라서 0.05SW와 0.1SW에서 관찰되는 침전물은 염에 의해 입자간 반발력이 저하된 나노입자의 응집으로 인해 형성된 것이며, 해수 염도 범위에서 안정한 나노-스마트 유체 합성은 나노입자 농도가 0.5 wt% 이상일 때 가능할 것으로 판단된다.

Fig. 8은 고온의 탄산염암 저류층 조건을 고려하여, 합성된 유체의 고온에서 장기 분산 안정성을 평가하기 위해 25°C 및 80°C에서 7일 동안의 시간에 따른 나노 유체의 평균 입자 크기를 비교한 결과를 나타낸다. 0.5 wt%의 나노입자 농도를 갖는 0.5SW 샘플에 대해 평균입자 크기를 비교한 결과, 80°C에서 입자 크기가 상온에서보다 최대 36.05 nm 증가하나 모두 100 nm 이하의 크기로 7일간 일정하게 유지됨으로써 표면개질된 나노입자로 합성한 유체가 저류층 온도 수준의 고온에서 장기적인 안정성을 확보할 수 있음을 확인하였다.

Fig. 9는 PDI 농도를 조절한 SW에 0.5 wt% 이상의 나노입자를 분산시킨 나노-스마트 유체의 평균 입자 크기를 합성 7일 이후 상온에서 측정한 결과이다. 이 때 수평축은 PDI 농도 조절에 따른 유체 종류를, 수직축은 평균입자 크기를 나타내며, SW_0는 나노입자만 첨가한 경우를 의미한다. 측정 결과 합성된 모든 나노-스마트 유체가 첨가한 PDI의 종류 및 농도에 관계없이 39 nm 이하의 평균 입자크기를 유지하였다. 따라서 PDI 농도를 조절하지 않았을 때와 마찬가지로 해수 염도 범위에서 합성된 나노-스마트 유체는 나노입자의 농도가 0.5 wt% 이상일 때 분산 안정성을 확보할 수 있을 것으로 판단된다. 또한 기반 염수인 SW의 PDI 농도를 조절하더라도 평균 입자크기가 PDI 조절 이전과 동일하게 유지되며, 이는 분산 안정성을 확보한 나노-스마트 유체가 합성되었음을 의미한다.

결 론

본 연구에서는 탄산염암 저류층에서 오일 생산 극대화를 위해 중동 Persian Gulf 지역의 해수 조성 기반의 나노-스마트 유체를 합성하였으며, 나노입자의 농도와 PDI 조절에 대한 분산 안정성을 평가하였다. 이를 통해 얻은 결론은 다음과 같다.

- (1) 해수 염도 범위에서 SiO_2 나노입자의 응집 방식을 위한 표면개질 반응에서 최적 GPTMS 농도는 0.7 mmol/g SiO_2 로 산출되었다. 유체 합성 24 시간 경과 후 나노입자 농도가 0.05, 0.1 wt% 일 때 육안상으로 응집 및 침전 형성이 확인되었으며, 0.5 wt% 이상일 때는 합성 7일 경과 후에도 응집 및 침전이 발견되지 않았다. 따라서 해수 염도 범위에서 안정한 나노-스마트 유체 합성은 0.5 wt% 이상의 나노입자 농도가 필요하다.
- (2) 고온에서 합성된 나노유체의 분산 안정성을 평가하기 위해 합성 이후 80°C로 유지하며 7일 간 0.5SW 샘플에 대한 평균 입자 크기 변화를 측정하였다. 측정 결과, 상온에서보다 입자크기가 최대 36.05 nm 증가하나 모두 100 nm 이하의 크기로 7일간 일정하게 유지되어 합성된 유체들이 저류층 온도 수준의 고온에서 장기적인 안정성을 확보한 것으로 판단된다.
- (3) DLS를 통한 입도분석 결과, 나노입자의 농도가 0.5 wt% 이상일 때 약 34~38 nm의 평균 입자 크기를 가지며, PDI 종류 및 농도 조절 이후에도 입자 크기가 변화 없이 일정하게 유지되어 매우 안정한 나노-스마트 유체가 합성되었음을 확인하였다.

본 연구를 통해 PDI를 조절한 해수 기반의 기능성 나노-스마트 유체를 합성하였으며, 합성된 유체가 분산 안정성을 확보함으로써 탄산염암 저류층에서 오일 회수 증진을 위한 주입 유체로써 사용될 수 있을 것으로 기대된다. 향후 표면화학적 특성 개선 및 코어유동 실험을 수행하여 오일 회수증진 효과를 검증할 예정이다.

사 사

이 논문은 2021년도 정부(교육부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업(NRF-2020R111A3060663). 또한 본 연구는 2021년도 산업통상자원부의 재원으로 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다(No. 20212010200010).

References

- Agbalaka, C.C., Dandekar, A.Y., Patil, S.L., Khataniar, S., and Hemsath, J., 2008. The effect of wettability on oil recovery: A review, *Proc. of the SPE Asia Pacific Oil and Gas Conference and Exhibition*, Perth, Australia, 20-22 October 2008.
- Agency for Technology and Science, 2020.02.24., <https://phys.org/news/2020-02-surface-tension-fluids-industrial.html>.
- Al-Anssari, S., Barifcani, A., Wang, S., Maxim, L., and Iglauer, S., 2016. Wettability alteration of oil-wet carbonate by silica nanofluid, *Journal of Colloid and Interface Science*, 461(1), p.435-442.
- Ali, J.A., Kolo, K., Manshad, A.K., and Mohammadi, A.H., 2018. Recent advances in application of nanotechnology in chemical enhanced oil recovery: Effects of nanoparticles on wettability alteration, interfacial tension reduction, and flooding, *Egyptian Journal of Petroleum*, 27, p.1371-1383.
- Bennetzen, M. and Mogensen, K., 2014. Novel applications of nanoparticles for future enhanced oil recovery, *proc. of the International Petroleum Technology Conference*, Kuala Lumpur, Malaysia, 10-12 Dec, 2014 IPTC-17857-MS.
- Derkani, M.H., Fletcher, A.J., Abdallah, W., Sauerer, B., Anderson, J., and Zhang, Z.J., 2018. Low salinity waterflooding in carbonate reservoirs: review of interfacial mechanisms, *Colloids Interfaces*, 2(2), p.1-43.
- El-Diasty, A.I. and Ragab, A.M.S., 2013. Applications of Nanotechnology in the Oil & Gas Industry: Latest Trends Worldwide & Future Challenges in Egypt, *Proc. of the North Africa Technical Conference & Exhibition*, Cairo, Egypt, 15-17 April 2013.
- Haroun, M., Hassan, S.A., Ansari, A., Kindy, N.A., Sayed, N.A., Ali, B., and Sarma, H., 2012. Smart Nano-EOR Process for Abu-Dhabi Carbonate Reservoirs, *Proc. of the Abu Dhabi International Petroleum Exhibition & Conference*, Abu Dhabi, UAE, 11-14 November.
- He, W., Wu, D., Li, J., Zhang, K., Xiang, Y., Long, L., Qin, S., Yu, J., and Zhang, Q., 2013. Surface modification of colloidal silica nanoparticles: Controlling the size and grafting process, *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 34, p.2747-2752.
- Jang, H., Lee, W., and Lee, J., 2019. Rheological characteristics of non-Newtonian GPTMS- SiO_2 nanofluids, *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 106(1), p.38-45.
- Kim, J. and Lee, J., 2021. Investigation of the mechanisms and technical trends of Nano-EOR in carbonate reservoirs, *Journal of the Korean Society of Mineral and Energy Resources Engineers*, 58(6), p.580-591.
- Kopanichuk, I.V., Vanin, A.A., and Brodskaya, E.N., 2017. Disjoining pressure and structure of a fluid confined

- between nanoscale surfaces, *Colloids and Surface A: Physicochem Engineering Aspects*, 527(1), p.42-48.
- Kumar, R. and Sharma, T., 2018, Stability and rheological properties of nanofluids stabilized by SiO₂ nanoparticles and SiO₂-TiO₂ nanocomposites for oilfield applications, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 539, p.171-183.
- Li, K., Wang, D., and Jiang, S., 2018, Review on enhanced oil recovery by nanofluids, *Oil & Gas Science and Technology*, 73(4), 37p.
- Luo, K., Zhou, S., Wu, L., and Gu, A., 2008, Dispersion and functionalization of nonaqueous synthesized zirconia nanocrystals via attachment of silane coupling agents, *Langmuir*, 24, p.11497-11505.
- Mahmoudpour, M. and Pourafshary, P., 2021, Investigation of the effect of engineered water/nanofluid hybrid injection on enhanced oil recovery mechanisms in carbonate reservoirs, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 196, 107662p.
- Manshad, A.K., Olad, M., Taghipour, S.A., Nowrouzi, I., and Mohammadi, A.H., 2016, Effects of water soluble ions on interfacial tension (IFT) between oil and brine in smart and carbonated smart water injection process in oil reservoirs, *Journal of Molecular Liquids*, 223(1), p.987-993.
- Moghaddam, R.N. Bahramian, A., Fakhroueian, Z., Karimi, A., and Arya, S., 2015, Comparative study of using nanoparticles for enhanced oil recovery: wettability alteration of carbonate rocks, *Energy and Fuels*, 29(4), p.2111-2119.
- Mohan, K., Gupta, R., and Mohanty, K.K., 2011, Wettability altering secondary oil recovery in carbonate rocks, *Energy Fuels*, 25(9), p.3966-3973.
- Moosavi, S.R., Rayhani, M., Malayeri, M.R., and Riazi, M., 2019, Impact of monovalent and divalent cationic and anionic ions on wettability alteration of dolomite rocks, *Journal of Molecular Liquids*, 281, p.9-19.
- Mukherjee, S., 2013, Preparation and stability of nanofluids-A review, *IOSR Journal of Mechanical and Civil Engineering*, 9, p.63-69.
- Nowrouzi, I., Manshad, A.K., and Mohammadi, A.H., 2019, Effects of dissolved carbon dioxide and ions in water on the dynamic interfacial tension of water and oil in the process of carbonated smart water injection into oil reservoirs, *Fuel*, 243(1), p.569-578.
- RezaeiDoust, A., Puntervold, T., Strand, S., and Austad, T., 2009, Smart water as wettability modifier in carbonate and sandstone: a discussion of similarities/differences in the chemical mechanisms, *Energy Fuels*, 23(1), p.4479-4485.
- Sadatshojaei, E., Jamialahmadi, M., Esmaeilzadeh, F., and Ghazanfari, M.H., 2016, Effects of low-salinity water coupled with silica nanoparticles on wettability alteration of dolomite at reservoir temperature, *Petroleum Science and Technology*, 34(15), p.1345-1351.
- Sharma, G. and Mohanty, K., 2013, Wettability alteration in high-temperature and high-salinity carbonate reservoirs, *SPE Journal*, 18(4), p.646-655.
- Son, H. and Sung, W., 2016, Study on enhanced oil recovery using silica nanoparticles and zwitterionic surfactants in brine, *Journal of the Korean Society of Mineral and Energy Resources Engineers*, 53(5), p.498-505.
- Song, S.K., Kim, J., Hwang, K., and Ha, K., 2011, Spectroscopic analysis of silica nanoparticles modified with silane coupling agent, *Korea Chemical Engineering Research*, 49(2), p.181-186.
- Sun, X., Zhang, Y., Chen, G., and Gai, Z., 2017, Application of nanoparticles in enhanced oil recovery: a critical review of recent progress, *Energies*, 10(3), 345.
- Wasan, D., Nikolov, A., and Kondiparty, K., 2011, The wetting and spreading of nanofluids on solids: role of the structural disjoining pressure, *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 16(4), p.344-349.
- Zhang, H., Ramakrishnan, T. S., Nikolov, A., and Wasan, D., 2016, Enhanced oil recovery driven by nanofilm structural disjoining pressure: flooding experiments and microvisualization, *Energy Fuels*, 30, p.2771-2779.

김 지 환

현재 전남대학교 에너지자원공학과 석·박사통합과정
(本學會誌 第58卷 第6号 参照)

이 정 환

현재 전남대학교 에너지자원공학과 교수
(本學會誌 第58卷 第6号 参照)