Research Paper

The Effect of the Surfactant on the Migration and Distribution of Immiscible Fluids in Pore Network

Gyuryeong Park, Seon-Ok Kim, Sookyun Wang*

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

*Corresponding author : sookyun@pknu.ac.kr

ARTICLE INFORMATION

Manuscript received 04 January 2021

Received in revised form 03 February 2021

Manuscript accepted 05 February 2021

Available online 26 February 2021

DOI : <http://dx.doi.org/10.9719/EEG.2021.54.1.105>

Research Highlights

- Micromodels serve as effective tools to observe the behavior of fluids in porous media.
- The addition of surfactants can increase the displacement efficiency of an injecting fluid.
- The application of surfactants may improve the efficiency in geological CO₂ sequestration.

ABSTRACT

The geological CO₂ sequestration in underground geological formation such as deep saline aquifers and depleted hydrocarbon reservoirs is one of the most promising options for reducing the atmospheric CO₂ emissions. The process in geological CO₂ sequestration involves injection of supercritical CO₂ (scCO₂) into porous media saturated with pore water and initiates CO₂ flooding with immiscible displacement. The CO₂ migration and distribution, and, consequently, the displacement efficiency is governed by the interaction of fluids. Especially, the viscous force and capillary force are controlled by geological formation conditions and injection conditions. This study aimed to estimate the effects of surfactant on interfacial tension between the immiscible fluids, scCO₂ and porewater, under high pressure and high temperature conditions by using a pair of proxy fluids under standard conditions through pendant drop method. It also aimed to observe migration and distribution patterns of the immiscible fluids and estimate the effects of surfactant concentrations on the displacement efficiency of scCO₂. Micromodel experiments were conducted by applying *n*-hexane and deionized water as proxy fluids for scCO₂ and porewater. In order to quantitatively analyze the immiscible displacement phenomena by *n*-hexane injection in pore network, the images of migration and distribution pattern of the two fluids are acquired through a imaging system. The experimental results revealed that the addition of surfactants sharply reduces the interfacial tension between hexane and deionized water at low concentrations and approaches a constant value as the concentration increases. Also it was found that, by directly affecting the flow path of the flooding fluid at the pore scale in the porous medium, the surfactant showed the identical effect on the displacement efficiency of *n*-hexane at equilibrium state. The experimental observation results could provide important fundamental information on immiscible displacement of fluids in porous media and suggest the potential to improve the displacement efficiency of scCO₂ by using surfactants.

Keywords : geological CO₂ sequestration, immiscible displacement, surfactant, micromodel, displacement efficiency

Citation: Park, G., Kim, S.-O., Wang, S. (2021) The Effect of the Surfactant on the Migration and Distribution of Immiscible Fluids in Pore Network, v.54, p.105-115, doi:10.9719/EEG2021.54.1.105.

✉ Journal homepage: <http://www.kseeg.org/main.html>

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.
pISSN 1225-7281; eISSN 2288-7962/©2021 The KSEEG. Printed by Hanrimwon Publishing Company. All rights reserved.

연구논문

계면활성제가 공극 구조 내 비혼성 유체의 거동과 분포에 미치는 영향

박규령 · 김선옥 · 왕수균*

부경대학교 에너지자원공학과

*책임저자 : sookyun@pknu.ac.kr

요 약

대규모로 포집된 이산화탄소를 고갈된 석유·가스 저류층, 대염수층과 같은 심부 지질구조에 주입하는 이산화탄소 지중저장은 대기중 CO₂ 배출을 저감하기 위한 가장 유망한 기술 중 하나로 연구되고 있다. 이산화탄소 지중저장은 공극수로 포화된 다공성 지질 구조 내부로 초임계상 이산화탄소를 주입함으로써 그 흐름이 공극수와 비혼성 대체를 일으키며 진행된다. 따라서, 공극 구조 내에서 초임계상 이산화탄소와 공극수의 거동과 분포, 그리고 그 결과로 나타나는 대체효율은 두 유체의 상호작용에 의해 좌우되는데, 특히, 점성력과 모세관력은 지질 구조 내부의 환경 조건과 주입 조건에 의해 결정된다. 본 연구에서는 상온상 압조건에서 대체유체를 수적법에 적용하여 고온고압조건에서 계면활성제가 초임계상 이산화탄소와 공극수 간 계면장력에 미치는 영향을 산정하였다. 또한, 다공성 매체 내에서의 비혼성 유체의 거동과 분포 양상을 관찰함으로써 계면활성제 농도가 초임계상 이산화탄소의 대체율에 미치는 영향을 분석하였다. 이를 위하여 초임계상 이산화탄소와 공극수의 대체 유체로서 헥산과 탈이온수를 적용하는 마이크로모델 실험을 수행하였으며, 공극 구조 내로의 헥산 주입에 의한 탈이온수의 대체 과정을 정량적으로 분석하기 위하여 이미징 시스템을 통해 두 유체의 비혼성 대체 양상에 관한 이미지를 획득하여 분석하였다. 실험의 결과는 계면활성제의 첨가는 낮은 농도에서도 헥산과 탈이온수 간 계면장력을 급격하게 감소시키며 이후 농도가 증가함에 따라 일정한 값에 접근하는 양상을 보여주었으며, 이러한 변화는 다공성 매체 내부의 공극 규모에서 진입 유체의 흐름 경로에 직접적인 영향을 미침으로써 평형 상태에서 헥산의 대체율에도 동일한 효과를 나타내는 것으로 나타났다. 본 연구의 결과는 다공성 매체 내에서 일어나는 비혼성 유체의 대체에 관한 중요한 정보를 제공하며, 계면활성제의 적용이 이산화탄소 지중저장의 효율을 향상시킬 수 있는 가능성을 보여주었다.

주요어 : 이산화탄소 지중저장, 비혼성 대체, 계면활성제, 마이크로모델, 대체효율

1. 서 론

지구온난화는 현재 인류가 직면하고 있는 가장 시급한 환경 현안 중 하나로, 전지구적인 기후변화와 함께 해수면 상승, 극단적 기후 현상의 발생, 동식물의 멸종, 해수의 산성화, 영구 동토층의 용해 등 다양한 환경적 문제들을 야기하고 있다. 산업혁명이후 급격하게 진행된 대기중 온실가스 농도의 증가가 지구온난화를 야기하는 가장 중요한 원인 중 하나로 지목되고 있는데, 그 중 이산화탄소는 발생 규모면에서 다른 온실가스를 압도하여 이산화탄소의 발생과 대기중 방출을 저감하기 위한 다양한 연구가 활발하게 진행되고 있다. 이산화탄소 지중저장(geological CO₂ storage)은 화석연료의 연소 및 처리 과정에서 발생하는 이산화탄소를 대규모로 포집한 후, 고갈된 석유 및 가스 저류층, 대염수층과 같은 심부 지질 구조 내부로 주입하여 저장함으로써 장기간 안정적으로 격리하는 기술이며, 지금까지 제안된 가장 친환경적인 이산화탄소 저장 기술로 평가되고 있다(IPCC, 2005; Zuo

et al., 2013). 지중저장을 위해 주입된 이산화탄소는 심부 지층의 높은 압력과 온도 조건—임계압력 7.38 MPa, 임계온도 31.0 °C 이상—으로 인해 초임계상(supercritical phase)으로 변화되어 다공성 암석의 내부 공극을 채우고 있던 공극수를 대체하면서 거동하게 되는데, 그 과정에서 서로 혼합되지 않는 비혼성 대체(immiscible displacement)가 일어난다. 비혼성 대체 과정에서의 유체 거동은 다공성 매체의 수리지질학적 특성 뿐만 아니라 습윤성, 계면장력, 모세관압 등과 같은 다공성 매체와 다상 유체 간 상호작용에 의한 영향을 동시에 받는다(Yang *et al.*, 2005; Chalbaud *et al.*, 2010; Aggelopoulos *et al.*, 2010). 이러한 기작들 중에서 유체의 거동에 직접적인 영향을 미치는 점성력(viscous force)과 모세관력(capillary force)은 각각 유체의 점도와 입자 사이에서 발생하는 모세관압(capillary pressure)에 의해 결정된다. 모세관압은 습윤성 유체로 포화된 공극 구조 내로 비습윤성 유체가 진입하는데 필요한 공극 진입 압력(entry pore pressure) 또는 모세관 진입 압력(capillary entry pressure)을 결정하는 물리

적 특성으로서, 그 크기와 영향 인자와의 관계는 Young-Laplace 식으로 표현될 수 있다(Chiquet *et al.*, 2007; Chalbaud *et al.*, 2010; Aggelopoulos *et al.*, 2011).

$$P_c = \frac{2\gamma \cos\theta}{r} \quad (1)$$

여기서, P_c 는 모세관압[mN/m²], γ 는 습윤성 유체와 비습윤성 유체 사이의 계면장력[mN/m], θ 는 공극 표면과 두 유체의 경계면이 이루는 접촉각[°], r 은 공극목의 유효 반지름[m]이다. 또한, 비혼성 대체 과정에서 유체의 거동과 분포에 직접적인 영향을 미치는 점성력과 모세관력의 상대적 크기는 점성비(viscous ratio, M) 및 모세관수(capillary number, Ca)의 두 무차원수로 표현될 수 있다(Lenormand *et al.*, 1988; Lenormand, 1990; Wang *et al.*, 2013).

$$M = \frac{\mu_2}{\mu_1}; \quad Ca = \frac{\mu_2 v_2}{\gamma \cos\theta} \quad (2)$$

여기서, μ_1 과 μ_2 는 각각 초기 포화 유체와 진입 유체의 점도 [Pa·s]이며, v_2 는 진입 유체의 속도[m/s]이다. 본 연구에서는 공극수로 포화된 지질 구조 내부로 초임계상 이산화탄소를 주입하는 상황을 상정하고 있으므로, 공극수와 초임계상 이산화탄소를 각각 초기 포화 유체와 진입 유체로 고려하였다. 심부 지질구조의 환경 조건과 주입 조건에서의 점도, 유속, 계면장력 등을 식 (2)에 적용하여 산정된 점성비와 모세관수에 따라 공극 구조 내에서 일어나는 초임계상 이산화탄소와 공극수 간 비혼성 대체 양상은 세 가지 형태로 분류할 수 있다(Fig. 1). 안

Fig. 1. Log M - Log Ca phase diagram showing three immiscible displacement patterns of fluids in porous media and the area of the $scCO_2$ -porewater and hexane-deionized water displacement experiments (adapted from Lenormand *et al.*, 1988)

정 대체(stable displacement)는 점성력의 영향이 모세관력에 비해 큰 경우에 나타나는 현상으로, 상대적으로 점도가 높은 유체가 빠른 속도로 진입하여 공극을 포화시키고 있던 대부분의 유체를 밀어내며 그 공간을 차지하므로 높은 대체율(displacement efficiency)을 나타낸다. 모세관 핑거링(capillary fingering)은 모세관력의 영향이 점성력에 비해 큰 경우에 나타나는 현상으로, 진입 유체가 상대적으로 넓은 공극목을 통하여 공극 구조 내로 진행하는 선택적 흐름이 발생한다. 이 과정에서 진입 유체의 흐름이 모든 방향으로 확산되면서 고리 형태의 흐름 경로를 형성하고, 고리 내부에 초기 포화 유체가 잔류하게 됨으로써 안정 대체에 비하여 상대적으로 낮은 대체율을 나타낸다. 점성 핑거링(viscous fingering)은 진입 유체의 점도가 초기 포화 유체에 비하여 상당히 낮은 경우 나타나는 현상으로, 점성력이 높은 초기 포화 유체가 공극 구조 내에서 쉽게 유동하지 않음으로써 진입 유체에 의한 대체가 제한적으로 이루어져 대체율이 매우 낮게 나타난다. 이와 같이 주입 유체와 초기 포화 유체—본 연구에서는 초임계상 이산화탄소와 공극수—간 비혼성 대체 양상은 모세관력과 점성력의 영향을 받으며 진입 유속, 온도, 계면장력 등에 따라 진입 유체의 대체율이 달라지게 된다. 특히, 심부 지질구조와 같은 고온·고압의 환경 조건에서는 주입된 이산화탄소의 점도와 밀도 등 물리적 특성이 지속적으로 변화하여 유체 주입에 있어 어려움을 겪게 된다. 이러한 문제를 극복하기 위하여 이산화탄소 주입 과정에서 계면활성제를 활용함으로써 대체율과 저장효율을 향상시키기 위한 다양한 연구가 수행되고 있다(Dickson *et al.*, 2005; Kim and Santamarina, 2014).

또한, 심부 지질구조의 환경조건에서 초임계상 이산화탄소와 공극수 사이에서 일어나는 비혼성 대체 양상을 시각적으로 관찰하기 위한 방법 중 하나로 투명한 2차원 마이크로모델(micromodel)을 활용한 연구가 활발하게 수행되고 있다(Cao *et al.*, 2016; Zheng *et al.*, 2017). 마이크로모델은 미시적인 공극 규모에서 유체의 거동과 분포를 직접 관찰함으로써 실제 지중저장이 이루어지는 지질구조에서 일어나는 이산화탄소의 거동을 분석하고 예측할 수 있다는 이점을 가진다(Zhang *et al.*, 2011; Kim *et al.*, 2012). 그러나 고온·고압의 지중저장 환경을 실험실에서 구현하기 위해서는 그 실험 절차나 장비의 구성이 매우 복잡할 뿐만 아니라 안정적인 실험 조건 유지의 어려움, 유리 재질로 제작된 마이크로모델 등 실험 장치의 파손으로 인한 위험성 등 실험을 수행하는데 많은 문제가 발생한다. 이를 극복하기 위하여 실험실 조건에서 지중저장 유체의 거동을 모의할 수 있는 대체 유체를 적용한 다양한 대안 연구가 수행되고 있다(e.g., Soroush *et al.*

al., 2013; Trivisan *et al.*, 2014; Kimbrel *et al.*, 2015). 상온·상압조건에서 대체 유체의 적용은 실제 초임계상 이산화탄소의 지중저장환경에 비해 실험 조건을 크게 단순화함으로써 상대적으로 많은 수의 반복 관찰 실험을 수행할 수 있는 장점을 지닌다. 물론, 대체 유체가 고온고압환경의 지질 구조 내에서 거동하는 초임계상 이산화탄소를 정확하게 모의할 수는 없지만, 비혼성 유체의 흐름과 대체 현상에 직접적인 영향을 미치는 계면장력, 점도, 유량 등 인자들의 조합으로 구성된 점성비와 모관수가 유사한 범위를 가지는 대체 유체를 선택하여 실험에 적용하는 경우에는 해당 유체들의 대체 양상에 있어 상당한 유사성을 나타낼 수 있으며, 이를 통하여 실제 환경에서의 거동에 대한 이해를 높일 수 있을 것으로 판단된다.

본 연구에서는 계면활성제가 지중저장조건에서의 초임계상 이산화탄소와 공극수 간 비혼성 대체 과정에 미치는 영향을 규명하기 위하여 상온·상압의 실험실 조건에서 두 유체의 거동을 모의할 수 있는 대체 유체를 선택하여 적용한 계면장력 산정 실험과 마이크로모형을 적용한 거동 관찰 실험을 수행하였다. 이를 통하여 계면활성제의 첨가가 두 비혼성 유체 사이의 계면장력에 미치는 영향을 규명하고, 다공성 매체 내에서 일어나는 비혼성 유체의 대체 과정과 대체율에 미치는 영향을 평형상태에서의 대체 면적으로 산정된 최종 대체율 비교와 함께 시간의 경과에 따른 흐름 경로에 대한 공극 규모에서의 관찰을 통하여 분석하고자 하였다.

2. 실험 재료

2.1. 초임계상 이산화탄소와 공극수에 대한 대체 유체

고온·고압 조건에서 거동하는 초임계상 이산화탄소와 공극수를 모의할 수 있는 대체 유체를 선정하기 위하여 기존 문헌에서 보고된 실제 지중환경 조건에서의 초임계상 이산화탄소와 공극수의 밀도, 점도, 계면장력 등(Grigull and Schmidt, 1979; Bachu and Bennion, 2009)을 식 (2)에 적용하여 두 유체에 대한 점성비와 모세관수의 범위를 산정하였다. 이를 기준으로 두 유체에 대한 점성비 및 모세관수와 유사한 범위를 가지며, 상온·상압 조건에서의 실험에 적합한 헥산(*n*-hexane, C_6H_{14})과 탈이온수를 각각 지중저장 환경에서의 초임계상 이산화탄소와 공극수에 대한 대체 유체로 선정하였다. 헥산과 탈이온수의 점도와 밀도는 기존 문헌에서 보고된 값을 적용하였다(Mekhtiev *et al.*, 1975; IAPWS, 2008). Fig. 1은 Lenormand *et al.* (1988)이 제시한 흐름 영역에 실제 지중저장이 수행되는 고온·고압 조건에서의 초임계상 이산화탄소-공극수와 상온·상압의 실험실 조건에서의 헥산-탈이온수 간 점성비

와 모세관수의 범위를 도시한 것으로, 두 쌍의 유체 모두 점성 평거리와 모세관 평거리가 주로 발생하는 영역 사이의 천이역에 해당하는 값을 가지는 것으로 나타나 대체 유체로 적용이 가능한 것으로 판단하였다. 다만, 헥산과 탈이온수가 모두 무색의 투명한 액체이기 때문에 비혼성 대체 과정에서 두 유체의 분포와 경계를 시각적으로 구분하기 위하여 헥산에는 Sudan IV ($C_{24}H_{20}N_{4}O$, Sigma Aldrich)를 첨가하여 붉은색으로 염색하고, 탈이온수에는 메틸렌블루 ($C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot 2 \sim 3H_2O$, Junsei)를 첨가하여 푸른색으로 염색하여 실험에 적용하였다.

2.2. 계면활성제

본 연구에서는 Kim and Santamarina (2014)가 이산화탄소 지중저장에서의 저장효율 제고를 위한 선행 연구에서 적용한 수용성, 비이온성 계면활성제인 SURFONIC POA-25R2(Huntsman)를 실험에 사용하였다. 탈이온수 내에 분산된 계면활성제 분자는 헥산-탈이온수 계면에 흡착하여 두 유체 간 계면장력을 감소시킴으로써 두 비혼성 유체의 거동 양상을 변화시킨다.

3. 실험 방법

3.1. 수적법을 이용한 헥산-탈이온수 간 계면장력 산정

3.1.1. 실험 장치 및 방법

본 연구에서는 탈이온수 내로 주입되는 헥산이 가는 주입관 끝에 매달려 형성하는 방울의 단면 제원을 측정함으로써 두 유체 사이의 계면장력을 측정하는 수적법(pendant drop method)을 적용하여 탈이온수 내 계면활성제 농도에 따른 헥산과 탈이온수 간 계면장력을 산정하였다(Andreas *et al.*, 1938; Arashiro and Demarquette, 1999). 본 실험에서는 0.1 MPa와 25°C의 상온·상압 조건에서 각각 0% ~ 0.2% 농도로 계면활성제가 첨가된 탈이온수 내로 주입된 헥산 방울의 제원 변화를 관찰하였다. Fig. 2(a)는 수적법 실험 장치를 표현한 것으로, 외부로부터 헥산 방울의 관찰이 가능한 셀(V셀)과 10 ml 용량의 주사기가 부착된 시린지 펌프를 1/16 " 관으로 연결하여 실험장치를 구성하였다. V셀 내부에 생성되는 헥산 방울의 제원 변화를 영상으로 관찰하고 기록할 수 있도록 V셀의 관측창 전면에는 고해상도 현미경 카메라(DA-Ri1-U3, Nikon)를 설치하였다. V셀 내부에 계면활성제가 첨가된 탈이온수를 채워 실험 준비를 완료한 후, 시린지 펌프를 이용하여 V셀 내부로 헥산을 주입하면서 주입된 헥산의 방울이 주입관 끝부분에서 형성, 성장, 탈착되는 과정을 카메라를 통하여 관찰하고 기록하였다.

Fig. 2. Schematic diagram of experimental set-ups for investigating the effects of surfactant on (a) interfacial tension and (b) immiscible displacement.

3.1.2. 이미지 분석을 통한 계면장력 산정

주입관 끝부분에 형성된 핵산 방울은 계면장력의 영향으로 원형에 가까운 형상을 보이다가, 부피에 상응하는 부력의 증가로 형성된 상승 압력에 의해 점차 상하로 늘어진 형상으로 변화하고, 일정 시간이 경과하면 주입관 으로부터 탈착되어 상부로 이동하기를 반복한다(Fig. 3). 이상의 관측 실험을 통하여 측정된 핵산 방울의 제원을

Fig. 3. Sequential images of an evolving *n*-hexane bubble in deionized water at ambient pressure and temperature.

Fig. 4. Geometry of a pendant bubble used for estimating interfacial tension between two fluids.

식 (3)에 적용하여 탈이온수와 핵산 간 계면장력(γ)을 산정하였다(Andreas *et al.*, 1938; Arashiro and Demarquette, 1999).

$$\gamma = \frac{g \Delta \rho d_e^2}{H} \quad (3)$$

여기서, g 는 중력가속도[cm/s²], $\Delta \rho$ 는 공극수와 주입 유체 간 밀도 차[g/cm³], d_e 는 방울 단면의 최대 수평 지름[cm], $1/H$ 는 방울의 형상계수 $S(=d_e/d_s)$ 로 정의되는 함수(Table 1), d_s 는 방울의 상단으로부터 d_e 만큼 떨어진 수평 단면의 지름[cm]이다(Fig. 4). 본 실험에서는 핵산 방울이 탈착되기 직전의 이미지를 선택하여 분석에 사용하

Table 1. The equations for $1/H$ in Equation (3) as a function of S (Misak, 1968)

$1 / H$	$S (d_s / d_e)$
$(0.32720/S^{2.56651}) - 0.97553S^2 + 0.84059S - 0.18069$	0.40 ~ 0.46
$(0.31968/S^{2.59725}) - 0.46898S^2 + 0.50059S - 0.13261$	0.46 ~ 0.59
$(0.31522/S^{2.62435}) - 0.11714S^2 + 0.15756S - 0.05285$	0.59 ~ 0.68
$(0.31345/S^{2.64267}) - 0.09155S^2 + 0.14701S - 0.05877$	0.68 ~ 0.90
$(0.30715/S^{2.84636}) - 0.69116S^3 + 1.08315S^2 + 0.18341S - 0.20970$	0.90 ~ 1.00

였으며, 계면장력을 산정하는데 필요한 방울의 수평 단면 지름인 d_e 와 d_s 는 이미지 분석 프로그램(ImageJ, US National Institutes of Health)을 이용하여 측정하였다.

3.2. 대체 면적비 산정을 위한 마이크로모델 실험

3.2.1. 마이크로모델

2차원 공극 구조 내에서 거동하는 헥산과 탈이온수의 비혼성 대체 과정을 관찰하기 위하여 Micronit Microfluidic BV에서 제작된 마이크로모델을 사용하였다. 마이크로모델은 투명한 붕규산 유리판(borosilicate glass, 45 mm × 15 mm × 0.9 mm)에 공극 구조를 식각하여 제작되었으며, 마이크로모델 양 끝의 연결구를 통하여 유체의 주입과 배출이 이루어진다. 본 실험에서는 다양한 형태의 공극 구조로 제작된 마이크로모델 중에서 실제 다공성 매체와 유사한 공극 구조로 이루어진 실물형 공극 모델(physical network model)을 사용하였다. 본 연구에서 사용된 마이크로모델 내부 공극의 부피는 2.3 μL 이며, 공극률과 고유투수계수(intrinsic permeability)는 각각 0.57와 $2.47 \times 10^{-8} \text{ cm}^2$ 이다.

3.2.2. 실험 장치 및 방법

공극 구조 내로 헥산을 주입하고 탈이온수를 배출시키기 위한 실험 장치는 마이크로모델과 마이크로모델 홀더(Fluidic Connect PRO Chip Holder with 4515 Inserts, Micronit Microfluidic BV), 50 mL 용량의 주입용 주사기가 부착된 펌프 I(NE-300, New Era Pump System, Inc.), 10 mL 용량의 배출용 주사기가 부착된 펌프 W(NE-1010, New Era Pump System, Inc.)를 1/16 " 테플론 튜브로 연결하여 구성된다(Fig. 2b). 마이크로모델은 투명한 아크릴판 위에 수평으로 배치하였으며, 모델의 상부에는 카메라를 설치하고 아크릴판 하부에는 주광색의 LED 조명을 설치하여 공극 구조 내에서 일어나는 비혼성 대체를 관찰할 수 있도록 하였다.

헥산 주입에 앞서 펌프 W를 이용하여 마이크로모델로 연결된 테플론 튜브를 통하여 탈이온수를 주입하여 마이크로모델을 포화시킨다. 마이크로모델이 완전히 포화되면 펌프 I를 이용하여 0.01 mL/min의 유량으로 헥산을 마이크로모델 내부로 주입하고, 동시에 펌프 W를 이용하여 같은 유량으로 마이크로모델 내부의 탈이온수를 배출하였다. 헥산이 마이크로모델의 공극 구조 내로 유입되고 탈이온수가 배출되는 과정에서 발생하는 두 유체 간 비혼성 대체 과정을 고해상도 현미경 카메라를 통하여 관찰하고 기록하였다. 마이크로모델 내 헥산과 탈이온수의 분포가 평형상태에 도달하면 실험을 완료하고, 헥산과 염료 등 마이크로모델 내부의 표면 특성에 영향을

미칠 수 있는 물질이 잔존하지 않도록 고압펌프(260D Syringe Pump, Teledyne Isco)를 이용하여 메탄올(CH_3OH , Duksan), 아세톤(CH_3COCH_3 , Junsei), 탈이온수를 차례로 주입하여 세척한 후, 50°C의 오븐에서 24시간 이상 건조시켜 다음 실험을 준비하였다. 이상의 과정을 탈이온수 내 계면활성제 농도를 변화시키며 3회씩 반복적으로 수행하였다.

3.2.3. 이미지 분석을 통한 헥산의 대체 면적비 산정

마이크로모델 내부에서 일어나는 비혼성 대체 양상을 분석하기 위하여 공극 구조 내 헥산과 탈이온수의 거동과 분포를 시각적으로 관찰하고 이를 이미지 관측 프로그램(NIS-Elements D, Nikon)을 이용하여 동영상으로 기록한 후, 0.11초 간격의 정지 영상으로 변환하였다. 정지 영상은 1280 × 1024 픽셀의 JPEG 파일로 저장한 후, 일정한 시간 간격으로 이미지를 추출하여 분석에 활용하였다. 먼저, 흑백의 이원화상 제작을 위한 특정 임계값 설정을 위하여, 정지 영상으로부터 추출된 RGB 이미지(Fig. 5a, b)를 명도에 따라 0부터 255까지의 색상값을 표현하는 그레이 이미지로 변환하였다. 그레이 이미지의 명암비를 증가시켜 탈이온수-헥산-공극 구조 사이의 경계

Fig. 5. Image processing procedure (W: water, H: hexane, G: glass); (a) a original RGB image before n-hexane injection, (b) a original RGB image after n-hexane injection, (c) the gray image of Fig. 5(a), (d) the gray image of Fig. 5(b), (e) the binary image of fig. 5(c), (f) the binary image of fig. 5(d), (g) the binary image of distribution for n-hexane in pore network, (h) the multicolor image of distribution for water (blue), n-hexane (red) and glass (black).

를 명확하게 구분하고, 블러링 처리를 통하여 명암비가 증가되며 발생하는 잡음을 제거하였다(Fig. 5c, d). 보다 선명해진 그레이 이미지에서 각 픽셀의 색상값이 임계값보다 낮은 부분에 1, 높은 부분에 0의 값을 부여하여 공극수를 표현하는 흰색 영역(1)과 유리 또는 헥산을 표현하는 검은색 영역(0)으로 구분되는 흑백의 이원화상을 생성하였다(Fig. 5e, f). 생성된 이원화상에서는 유리 와 헥산으로 채워진 영역이 모두 검은색으로 표현되므로 헥산 주입 이전에 공극수로만 포화된 마이크로모델에 대한 초기 이원화상(Fig. 5e)의 각 픽셀에 부여된 색상값으로부터 유체 간 대체가 이루어져 헥산과 공극수가 혼재하고 있는 이원화상(Fig. 5f)의 색상값을 빼줌으로써 잔류 공극수와 유리는 검은색으로 표현되고, 헥산은 흰색으로 표현되는 새로운 이원화상을 생성하였다(Fig. 5g). 이렇게 생성된 이원화상으로부터 헥산의 대체 면적비(E_D)는 다음과 같은 식을 적용하여 산정하였다.

$$E_D(t) = \frac{S_{wi} - S_w(t)}{S_{wi}} = \frac{S_{hexane}(t)}{S_{wi}} \quad (4)$$

이 대체 면적비는 전체 공극 면적 중 주입된 헥산이 공극수를 밀어내고 차지한 공극 면적의 비율에 해당한다. 여기서, t 는 헥산의 주입이 개시된 이후의 경과 시간, S_{wi} 는 헥산 주입 이전에 탈이온수로만 포화된 전체 공극의 면적, S_w 는 잔류 공극수가 차지하는 면적, S_{hexane} 은 헥산으로 대체된 면적이다. 헥산 주입 이전의 초기 이원화상(Fig. 5e)에서 흰색 영역을 구성하는 픽셀의 수를 전체 공극의 면적으로 정의하였으며, 헥산 주입 시점부터 두 유체 간 분포가 평형상태에 도달하는 시점까지 각 이원화상(Fig. 5g)에서 흰색 영역을 구성하는 픽셀의 수를 헥산으로 대체된 면적으로 정의하였다. 이러한 대체 면적비의 개념은 이산화탄소 지중저장이나 석유 또는 가스의 회수증진 과정에서 주입된 유체가 초기 포화 유체를 밀어내고 공극을 차지하는 효율을 평가하는 대체율의 개념으로 해석될 수 있다.

마지막으로, 헥산 주입 이전의 초기 이원화상(Fig. 5e)

에서 탈이온수로 채워진 영역을 파란색, 대체 과정에서의 각 이원화상(Fig. 5g)에서 헥산으로 대체된 영역을 빨간색으로 표시한 후, 두 이원화상을 중첩하여 공극 구조 내로 유입되는 헥산과 잔류하는 공극수의 거동과 분포를 시각적으로 구분할 수 있는 최종적인 삼색의 이미지를 완성하였다(Fig. 5h).

4. 결과 및 논의

4.1. 헥산-탈이온수 간 계면장력에 대한 계면활성제의 영향

Fig. 6은 0% ~ 0.2% 농도 범위의 계면활성제가 첨가된 탈이온수로 채워진 셀 내부의 주입관으로부터 탈착되기 직전 순간의 헥산 방울의 크기 변화를 나타낸 것으로, 탈이온수에 계면활성제가 포함됨에 따라 탈착 직전 헥산 방울의 크기가 크게 감소하였으며, 계면활성제의 농도가 증가함에 따라 그 변화량은 점차 감소하여 일정한 크기에 이르는 것을 관찰할 수 있다. 평형상태에서의 헥산 방울의 수직 단면적은 방울에 작용하는 중력, 계면장력, 부력에 의해 결정되며 헥산과 탈이온수 간 계면장력은 부력($\Delta\rho gV$, 여기서 V 는 방울의 부피)에 직접적인 영향을 미친다. 따라서 헥산 방울의 수직 단면적은 탈이온수 내 계면활성제 농도에 따른 계면장력의 변화를 예측하기 위한 지표로 활용될 수 있다. Fig. 7은 계면활성제 농도에 따라 변화하는 헥산 방울의 수직 단면적에 대한 관측 결과를 식 (3)에 적용하여 산정된 헥산과 탈이온수 간 계면장력의 변화를 나타낸 것으로, 탈이온수 내 계면활성제의 농도가 0%에서 0.2%로 증가함에 따라 두 유체 간 계면장력이 30.78 mN/m에서 4.90 mN/m로 감소한 것으로 나타났다. 계면장력의 감소 경향은 계면활성제 유무에 따라 상대적으로 큰 변화를 보였는데, 계면활성제가 첨가되지 않은 경우와 비교하여 0.025%의 농도로 계면활성제가 첨가된 경우 계면장력은 59.0% (30.78 mN/m $\rightarrow$ 12.62 mN/m) 감소한 것으로 계산되었다. 이후 계면활성제의 농도를 추가로 증가시킨 경우에는 계면장력

Fig. 6. Images of *n*-hexane droplets in deionized water before detachment at different surfactant concentrations. (P = 0.1 MPa, T = 25°C).

Fig. 7. Interfacial tension between *n*-hexane and deionized water at different surfactant concentrations (Experimental conditions: 0.1 MPa, 25°C); $\blacklozenge$: interfacial tension, $\diamond$: cross-sectional area of *n*-hexane bubble.

의 감소량은 점차 감소하여 일정한 값으로 수렴하는 경향을 나타냈다. 이러한 두 유체 간 계면장력의 변화는 앞서 언급한 바와 같이 수직 단면적의 변화와 동일한 양상을 나타내는 것을 확인할 수 있다.

4.2. 헥산의 탈이온수 대체율에 대한 계면활성제의 영향

Fig. 8은 본 실험의 결과로부터 계산된 탈이온수 내 계면활성제 농도 변화에 따른 헥산의 대체 면적비를 나타낸 것으로, 이미지 분석 결과에 따르면 탈이온수 내 계면활성제 농도가 0%에서 0.2%로 증가함에 따라 평형상태에서의 헥산의 대체 면적비는 평균 67.01%에서 84.01%로 25.4% 증가한 것으로 나타났다. 그런데 이러한 증가 경향은 주로 계면활성제의 농도가 낮은 수준을 유지하는

Fig. 8. Variation in the displacement efficiency of *n*-hexane at different surfactant concentration (Experimental conditions: 0.1 MPa, 25°C and 0.01 mL/min); Solid symbols (e.g., $\blacksquare$) are averaged values of three attempts (represented as empty symbols, e.g., $\square$) for each surfactant concentration.

저농도 구간 (0.025% ~ 0.1%)에서 지속적으로 나타나며, 상대적 고농도 구간인 (0.1% ~ 0.2%)에서는 그 증가량이 크지 않았다. 이러한 결과는 탈이온수 내 계면활성제의 농도가 증가함에 따라 마이크로모델의 공극 구조로 주입되는 헥산의 대체율이 증가하는 것이 일반적인 경향이기는 하지만, 이러한 증가 추세가 계면활성제의 첨가 여부에 따라 크게 좌우되며 계면활성제의 농도가 일정 수준 이상이 되면 대체율이 추가적으로 크게 증가하지 않는다는 것을 의미한다. 이는 Fig. 7에서 나타난 계면활성제의 농도 변화에 따른 헥산-탈이온수 간 계면장력의 변화에서와 같이, 계면활성제 농도가 0.1%에서 0.2%로 두 배 증가하더라도 계면장력은 약 20%만 감소하며 일정한 값에 수렴하는 것으로 나타난 선행 실험의 결과가 주입 헥산의 비혼성 대체 과정에 영향을 미치고 그 영향의 정량적 결과가 대체율로 나타난 것으로 판단된다.

Fig. 9는 계면활성제가 혼합되지 않은 탈이온수와 0.2% 농도의 계면활성제가 혼합된 탈이온수로 포화된 공극 구조 내로 헥산을 주입하여 수행된 각 3회의 실험 중에서 최종적인 헥산의 대체 면적비가 중간값을 나타낸 실험에

Fig. 9. Images of distribution of *n*-hexane (red) and pore water (blue) at the equilibrium state in the displacement experiment at a surfactant concentration of (a) $E_d = 68.03\%$ for $C = 0\%$ and (b) $E_d = 83.42\%$ for $C = 0.2\%$ (Experiment conditions: 0.1 MPa, 25°C and 0.01 mL/min). Circle areas denote entrapped pore water in pore network. Boxes are marked for analysis on flow patterns of *n*-hexane in a single pore.

Fig. 10. Migration process of *n*-hexane at a single pore. (a) structure of the selected pore in micromodel, and the sequential progress of *n*-hexane and pore water displacement at a surfactant concentration of (b) 0% and (c) 0.2% (Experiment conditions: 0.1 MPa, 25°C and 0.01 mL/min). The difference of the color indicates the flow path of *n*-hexane on time change.

서 평형상태에 도달한 헥산과 공극수의 분포를 도시한 것이다. 그림에서 푸른색으로 표현되는 탈이온수가 붉은색으로 표현되는 헥산의 흐름 경로에 둘러싸여 폐쇄된 공극 영역 중 상대적으로 크기가 큰 영역을 흰색 점선으로 표시하였는데, 이 타원형의 영역이 탈이온수에 계면활성제가 첨가된 경우($C = 0.2\%$)에 비하여 첨가되지 않은 경우($C = 0\%$)에서 더 크고 많이 나타난 것을 확인할 수 있다. 이러한 경향은 계면활성제가 높은 농도로 포함된 경우에는 주입된 헥산이 대부분의 공극에 진입하여 상대적으로 더 많은 흐름 경로를 형성하며 공극수를 대체한 반면에, 계면활성제가 포함되지 않은 경우에는 헥산이 고리 형태의 흐름 경로를 형성하면서 흐름 경로에 둘러싸인 공극수가 흐름이 막혀 더이상 배출되지 못하고 잔류했기 때문인 것으로 판단된다.

Fig. 10은 공극 규모에서의 헥산과 공극수 간 대체 과정을 보다 자세하게 관찰하기 위하여 마이크로모델의 전체 공극 구조 중 일부에 해당하는 하나의 공극 구조를 선택하고 (Fig. 9에서 사각형으로 표시된 영역), 관찰 영역 내 헥산의 흐름을 시간의 경과에 따라 색상 차이를 두어 표현한 것이다. Fig. 10a는 선택된 관찰 영역의 공극 구조를 나타낸 것으로, 좌우측에 위치한 2개의 공극이 크기가 다른 4개의 공극목(pore throat)으로 연결되어 있다. 거시적인 흐름의 방향은 왼쪽에서 오른쪽을 향하므로, 관찰 영역 내로 유입된 헥산은 먼저 왼쪽 공극을 채운 다음 공극목 A ($2r = 0.05$ mm)와 C (0.15 mm)를 통하여 흐름이 확산되고 이어진 공극목 B (0.03 mm)와 D (0.18 mm)를 통하여 흐름이 진행될 수 있다. 공극목 A, B, C, D의 직경을 식(1)에 적용하여 계산된 모세관압

은 각각 1.22 mN/mm², 2.04 mN/mm², 0.41 mN/mm², 0.34 mN/mm²으로, 각각의 공극목에는 직경에 반비례하는 모세관압이 작용한다. 여기서, 헥산과 탈이온수 간 계면장력과 접촉각은 각각 30.78 mN/m와 60° 로 가정하였다.

단일 공극 규모에서 시간에 따른 헥산의 거동 양상을 살펴보면, 계면활성제가 혼합되지 않는 탈이온수 내로 헥산이 주입된 경우 헥산은 왼쪽 공극을 채운 후 공극목 A와 C로 나뉘는 기로에서 공극목 A에 비하여 상대적으로 직경이 큰 공극목 C로 진입하고 이어진 공극목 D를 통하여 흐름 경로를 형성하였다(Fig. 10b). 이에 반하여, 계면활성제가 0.2%의 농도로 혼합된 탈이온수 내로 주입된 헥산은 공극목 A와 C의 기로에서 상대적으로 직경이 큰 공극목 C 뿐만 아니라 직경이 작은 A로도 진입하고 이어진 공극목 D와 B를 통한 흐름을 진행시키면서 관찰 영역의 공극 구조 내에 존재하던 대부분의 공극수를 밀어내며 전방향으로 확산되는 것을 관찰할 수 있다(Fig. 10c). 이러한 경향은 계면활성제로 인한 헥산-탈이온수 간 계면장력과 공극 구조에 작용하는 모세관압의 변화와 관련된 것으로 판단된다. 공극 내로 유입된 유체의 압력이 연결된 공극목에 작용하는 모세관압보다 낮은 경우에는 주입 유체가 해당 공극목에 존재하는 공극수를 밀어내고 진입할 수 없기 때문에 유체의 흐름이 정체되지만, 지속적인 유입으로 유체의 압력이 점차로 증가하여 모세관압보다 높아지면 해당 공극목을 통하여 인접 공극으로 진입하며 흐름 경로를 형성한다. Kim and Santamarina (2014)의 선행 연구에 따르면, 공극수에 계면활성제가 포함되면 주입 유체와 공극수 간 계면장력이 감소하고, 이로 인하여 공극수의 흐름을 저해하는 모세관압이 감소한다. 따

라서 주입 유체의 진입이 용이해지며 그 과정에서 공극 내에 존재하던 대부분의 공극수를 대체하며 진행하기 때문에 주입 유체의 대체율이 증가하는 것으로 보고되었다. 본 실험에서 계면활성제가 혼합되지 않는 탈이온수로 포화된 공극 구조 내로 핵산이 주입되는 경우에는 단일 공극 내 핵산의 압력 증가가 빠르게 이루어지지 않기 때문에 공극목 A의 모세관압(1.22 mN/mm^2)을 초과하는 핵산의 압력이 형성되기 이전에 상대적으로 낮은 모세관압(0.41 mN/mm^2)이 작용하는 공극목 C를 따라 선택적으로 진입한다. 일단 핵산이 인접 공극을 따라 진입하기 시작한 후에는 단일 공극 내에 형성된 핵산의 압력이 급격하게 감소하기 때문에 공극목 C와 D로 이어지는 흐름이 나타난다. 이에 반하여 0.2% 농도의 계면활성제가 혼합된 탈이온수 내로 핵산이 주입되는 경우에는 양쪽 친매성(amphiphilic)인 계면활성제가 핵산과 공극수의 경계면에 흡착하여 계면장력을 현저하게 저하시키기 때문에 공극목에 작용하는 모세관압이 감소한다. 이에 따라 핵산은 상대적으로 직경이 큰 공극목 C와 D 뿐만 아니라 직경이 작은 공극목 A와 B에 존재하는 공극수도 함께 밀어내며 흐름 경로를 확장하기 때문에 잔류 공극수가 감소하는 것으로 판단된다.

단일 공극 규모에서 일어나는 핵산과 탈이온수의 비혼성 대체 양상을 전체 마이크로모델에 적용하여 살펴보면 (Fig. 9), 계면활성제가 혼합되지 않은 탈이온수로 포화된 공극 구조 내로 핵산이 유입되는 경우, 각각 공극목에 다양한 크기로 작용하는 모세관압의 영향으로 인하여 상대적으로 낮은 모세관압이 작용하는 큰 직경의 공극목을 따라 선택적인 흐름이 나타난다. 그 결과, 핵산의 흐름이 다양한 방향으로 분리되고 다시 만나기를 반복하면서 고리 형태의 흐름 경로를 형성한다. 그 과정에서 고리 형태의 흐름 경로에 둘러싸인 공극수는 배출되지 못하고 잔류하게 된다. 지속적인 핵산의 주입으로 유입구로부터 배출구까지 핵산의 흐름 경로가 형성되고 난 이후에는 주입된 핵산이 기형성된 경로를 따라 흐름을 이어가며 그대로 배출될 뿐 새로운 흐름 경로를 형성하지 못하기 때문에 상대적으로 많은 양의 공극수가 흐름 고리 안에 잔류하게 되고 최종적인 대체 면적비가 낮게 나타난다. 이와 비교하여 0.2% 농도의 계면활성제가 혼합된 탈이온수로 포화된 공극 구조 내로 핵산이 주입되는 경우에는 핵산이 상대적으로 직경이 큰 공극목을 통과하려는 선택적인 흐름이 감소하고 직경이 작은 공극목으로도 진입하며 더 많은 흐름 경로를 형성한다. 따라서 계면활성제가 혼합되지 않은 경우에 비하여 주입된 핵산은 더 많은 공극수를 대체하며 공극을 차지하게 되고 결과적으로 대체 면적비가 크게 증가하는 것으로 판단된다.

5. 결 론

본 연구에서는 이산화탄소 지중저장에서 계면활성제의 농도가 주입되는 초임계상 이산화탄소와 공극수 사이에서 일어나는 비혼성 대체 과정과 대체율에 미치는 영향을 규명하기 위하여 초임계상 이산화탄소와 공극수에 대한 대체 유체인 핵산과 탈이온수를 적용한 마이크로모델 실험을 수행하였다. 계면장력 실험에서는 탈이온수 내로 핵산을 주입하여 생성된 핵산 방울의 제원을 이미지 분석을 통하여 측정하고 식 (3)에 적용하여 두 유체간 계면장력과 계면활성제의 영향을 산정하였다. 또한, 유리판에 실제 암석의 공극 구조가 식각된 투명한 마이크로모델 내부를 탈이온수로 포화시킨 후 핵산을 주입하며 마이크로모델 내부에서 일어나는 핵산과 탈이온수의 비혼성 대체 과정을 시각적으로 관찰하였다. 실험을 통해 획득한 이미지를 분석하여 핵산의 대체 면적비를 산정하고, 탈이온수 내 계면활성제의 농도가 핵산과 탈이온수 간 대체 양상에 미치는 영향을 분석하였다. 계면장력 실험의 결과는 탈이온수에 계면활성제가 첨가됨에 따라 두 유체 간 계면장력이 크게 감소하였으나, 계면활성제의 농도가 일정 수준에 도달한 이후 추가적인 계면장력의 감소량은 크지 않은 것으로 나타났다. 또한, 탈이온수 내 계면활성제 농도가 핵산의 대체율에 미치는 영향을 규명하기 위한 실험의 결과는 계면활성제 농도가 0%에서 0.2%로 증가함에 따라 최종적인 핵산의 대체 면적비가 평균 67.01%에서 84.01%로 증가함을 보여주었다. 이는 탈이온수에 계면활성제가 포함됨에 따라 핵산과 탈이온수 간 계면장력과 모세관압이 감소하여 발생한 결과로 판단된다. 계면활성제가 포함되지 않은 탈이온수 내로 주입된 핵산은 상대적으로 모세관압이 낮은 공극목을 따라 흐름 경로를 형성한 반면에, 계면활성제가 포함된 경우에는 핵산이 전방향으로 흐름 경로를 형성하며 공극수를 대체하기 때문에 결과적으로 핵산의 탈이온수 대체율이 증가하는 것으로 나타났다. 본 연구에서 도출된 탈이온수 내 계면활성제 농도에 따른 핵산과 탈이온수 간 비혼성 대체 과정과 대체율의 변화 경향은 실제 이산화탄소 지중저장이 수행되는 심부 지질구조 환경에 적용되어 초임계상 이산화탄소와 공극수의 거동과 분포에 대한 기본적인 이해를 제공하고 주입 이산화탄소의 대체율을 제고하는데 활용함으로써 이산화탄소 지중저장의 저장효율을 향상시키는데 기여할 수 있을 것으로 판단된다.

사 사

이 논문은 부경대학교 자율창의연구비(2019년)에 의해 연구되었음.

References

- Aggelopoulos, C.A., Robin, M., Perfetti, E. and Vizika, O. (2010) CO₂/CaCl₂ solution interfacial tensions under CO₂ geological storage conditions: influence of cation valence on interfacial tension. *Adv. Water Resour.*, v.33, p.691-697.
- Aggelopoulos, C.A., Robin, M. and Vizika, O. (2011) Interfacial tensions between CO₂ and brine (NaCl + CaCl₂) at elevated pressures and temperatures: The additive effect of different salts. *Adv. Water Resour.*, v.34, p.505-501.
- Andreas, J.M., Hauser, E.A. and Tucker, W.B. (1938) Boundary tension by pendant drops. *J. Phys. Chem.*, v.42, p.1001-1019.
- Arashiro, E.A. and Demarquette, N.R. (1999) Use of the pendant drop method to measure interfacial tension between molten polymers. *Mat. Res.*, v.2, p.23-32.
- Bachu, S. and Bennion, B. (2009) Dependence of CO₂-brine interfacial tension on aquifer pressure, Temperature and water salinity. *Energy Procedia*, v.1, p.3157-3164.
- Cao, S.C., Dai, S. and Jung, J. (2016) Supercritical CO₂ and brine displacement in geological carbon sequestration: Micromodel and pore network simulation studies. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, v.44, p.104-114.
- Chalbraud, C., Robin, M., Lombard, J.M., Martin, F., Bertin, H. and Eggermann, P. (2010) Brine/CO₂ interfacial properties and effects on CO₂ storage in deep saline aquifers. *Oil Gas Sci. Technol.*, v.65, p.541-555.
- Chiquet, P., Broseta, D. and Thibeau, S. (2007) Wettability alteration of caprock minerals by carbon dioxide. *Gelofluids*, v.7, p.112-122.
- Dickson, J.L., Smith Jr., P.G., Dhanuka, V.V., Srinivasan, V., Stone, M.T., Rossky, P.J., Behles, J.A., Keiper, J.S., Xu, B., Johnson, C. (2005) Interfacial properties of fluorocarbon and hydrocarbon phosphate surfactant at the water-CO₂ interface. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v.44, p.1370-1380.
- Grigull, U. and Schmidt, E. (1979) Properties of water and steam in Si-Unit. Second Revised and Updated Printing, Springer-Verlag, Berlin, 190 p.
- IAPWS, (2008, Release on the IAPWS Formulation (2008) for the Thermodynamic Properties of Seawater. The International Association for the Properties of Water and Steam, Berlin, Germany.
- IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change) (2005) IPCC special report on carbon dioxide capture and storage. Prepared by Working Group III of the Intergovernmental Panel on Climate Change, Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, 4.
- Kim, S. and Santamarina, J.C. (2014) Engineered CO₂ injection: The use of surfactant for enhanced sweep efficiency. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, v.20, p.324-332.
- Kim, Y., Wan, J., Kneafsey, T.J. and Tokunaga, T.K. (2012) Dewetting of silica surfaces upon reactions with supercritical CO₂ and brine: pore-scale studies in micromodels. *Environ. Sci. Technol.*, v.46, p.4228-4235.
- Kimbrel, E.H., Herring, A.L., Armstrong, R.T., Lunati, I., Bay, B.K. and Wildenschild, D. (2015) Experimental characterization of nonwetting phase trapping and implications for geologic CO₂ sequestration. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, v.42, p.1-15.
- Lenormand, R., Touboul, E. and Zarcone, C. (1988) Numerical models and experiments on immiscible displacements in porous media. *J. Fluid Mech.*, v.189, p.165-187.
- Lenormand, R. (1990) Liquids in porous media. *J. Phys.*, v.2, p.79-88.
- Mekhtiev, S.I., Mamedov, A.A., Khalilov, Sh.Kh. and Aleskerov, M.A. (1975) *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Neft. Gaz*, v.3, p.64.
- Soroush, M., Wessel-Berg, D., Torsaeter, O. and Kleppe, J. (2013) Investigating impact on flow rate and wettability on residual trapping in CO₂ storage in saline aquifers through relative permeability experiments. *Energ. Environ. Res.*, v.3, p.53.
- Trevisan, L., Cihan, A., Fagerlund, F., Agartan, E., Mori, H., Birkholzer, J.T., Zhou, Q. and Illangasekare, T.H. (2014) Investigation of mechanisms of supercritical CO₂ trapping in deep saline reservoirs using surrogate fluids at ambient laboratory conditions. *Int. J. Greenhouse Gas Control*, v.29, p.35.
- Wang, Y., Zhang, C.Y., Wei, N., Oostrom, M., Wietsma, T.W., Li, X.C. and Bonneville, A. (2013) Experimental study of crossover from capillary to viscous fingering for supercritical CO₂-Water displacement in a homogeneous pore network. *Environ. Sci. Technol.*, v.47, p.212-218.
- Yang, D., Tontiwachwuthikul, P. and Gu, Y. (2005) Interfacial interactions between reservoir brine and CO₂ at high pressure and elevated temperature. *Energ. Fuel*, v.19, p.216-223.
- Zhang, C., Oostrom, M., Grate, J.W., Wietsma, T.W. and Warner, M.G. (2011) Liquid CO₂ displacement of water in a dual-permeability pore network micromodel. *Environ. Sci. Technol.*, v.45, p.7581-7588.
- Zheng, X., Mahabadi, N., Yun, T., and Jang, J. (2017) Effect of capillary and viscous force on CO₂ saturation and invasion pattern in the microfluidic chip. *Journal of geophysical research*, v.122, p.1634-1647.
- Zuo, L., Zhang, C., Falta, R.W., and Banson, S.M. (2013) Micromodel investigations of CO₂ exsolution from carbonated water in sedimentary rocks. *Adv. Water Resour.*, v.53, p.188-197.