지반복원 및 석유시추에 활용되는 바이오폴리머 용액의 특성 연구

Characterization of Biopolymer Solution Used for Soil Remediation and Petroleum Production

정종원* · S. Cao** · 안재훈***

Jung, Jong-Won*, Cao, Shuang**, and Ahn, Jaehun***

Abstract

Biopolymers are one of environment-friendly materials that can be completely degraded by microbes, not like other chemical products. It is more effective to saturate the pore of soils by biopolymer solutions than by water, and therefore biopolymers are used for soil remediation and petroleum production. Two types of biopolymers, alginic acid sodium salt (SA) and polyethylene oxide (PEO), are employed in this study to experimentally investigate the basic properties – contact angle, surface tension, viscous force – and flow characteristics of biopolymer solutions using microfluidic device. It was found that the contact angles of biopolymer solutions on a silicon dioxide plate were larger than that of water. The magnitudes of surface tensions of biopolymer solutions did not show a clear trend. The viscous force of biopolymer solutions were larger than that of water, and it increased with increasing concentration of solutions. The tests with a microfluidic device showed that the pore is better saturated by the biopolymer solutions with more concentration and more injection velocity. The results of this study provides basic properties of biopolymer solutions for flow analysis, and can be referenced for effective soil remediation and petroleum production using biopolymer solutions.

Key words : biopolymer, microfluidic device, contact angle, surface tension, viscous force

요 지

바이오폴리머는 일반 화학제품과는 달리 미생물에 의해 완전 분해될 수 있는 친환경 재료 중 하나이다. 바이오폴리머 용액은 물보다 지반의 공극을 포화시키는 데 더 효과적이며, 이에 따라 본 특성을 활용하여 지반복원, 석유시추 등을 효율적으로 수행하는 데에 활용되고 있다. 본 연구에서는 Alginic acid sodium salt(SA)와 Polyethylene oxide(PEO) 바이오폴리머 용액의 기본특성-접촉각, 표면장력, 점성력-을 실험적 기법을 통해 연구하고, 또한, 미세유체장치를 통해 농도와 주입속도에 따른 바이오폴리머 용액의 흐름특성을 분석하였다. 그 결과, 바이오폴리머 용액이 이산화규소 유리판에서 형성하는 용액방울의 접촉각은 탈염수에 비해 큰 값을 보였으며, 바이오폴리머 용액의 표면장력은 바이오폴리머 종류에 따라 탈염수보다 크거나 작은 값을 가졌다. 바이오폴리머 용액의 점성력은 실험된 용액 모두 탈염수에 비해 큰 것을 확인할 수 있었으며, 용액의 농도가 클수록 점성력이 큰 경향을 보였다. 미세유체장치를 이용한 실험으로부터 바이오폴리머 용액의 농도와 주입속도가 증가할수록 공극의 포화도가 증가하는 명확한 경향을 확인할 수 있었다. 본 연구의 결과는 바이오폴리머 용액의 흐름해석을 위한 기초자료를 제공하며, 또한 바이오폴리머 용액의 지반복원, 석유시추 적용에의 효율성 제고에 도움이 될 것으로 기대한다.

핵심용어 : 바이오폴리머, 미소유체소자 장치, 접촉각, 표면장력, 점성력, 포화도

1. 서 론

바이오폴리머(Biopolymer)는 바이오매스를 원료로 하여 만

들어진 재료로 일반적인 화학제품과 달리 미생물에 의해 물과 이산화탄소만으로 완전 분해되는 친환경 재료 중 하나이다. 바이오폴리머 용액은 점성 및 전단저항력이 높으며, 광범

*루이지애나 주립대학교 토목환경공학과 조교수(E-mail: jjung@lsu.edu)

Assistant Professor, Department of Civil and Environmental Engineering, Louisiana State University

**루이지애나 주립대학교 토목환경공학과 석사과정

Graduate Student, Department of Civil and Environmental Engineering, Louisiana State University

***교신저자. 정회원. 부산대학교 사회환경시스템공학부 부교수(Tel: +82-51-510-7627, Fax: +82-51-513-9596, E-mail: jahn@pusan.ac.kr)

Corresponding Author. Member. Associate Professor, School of Civil and Environmental Engineering, Pusan National University

Fig. 1. Application of Biopolymer to Oil Production (Delshad, 2014).

위한 온도와 산성도 하에서 높은 안정성을 유지하기 때문에, 이와 같은 성질을 필요로 하는 다양한 분야에서 활용되고 있다. 예를 들어 지반공학 분야에서는, 바이오폴리머 용액은 지반의 공극을 채우는 충전효과를 가지고 있기 때문에 지반 공극의 오염물을 침출 및 고립시킴으로써, 오염된 지반의 복원에 활용되며(Li *et al.*, 1993; Martin *et al.*, 1996; Yen *et al.*, 1996; Stewart and Fogler, 2001), 불투수층 형성을 통한 투수 계수저하 및 전단강도증가 등의 지반 개량에 활용되고(Yang *et al.*, 1993, 1994; Karimi, 1997; Momeni *et al.*, 1999), 또한 높은 점성을 활용하여 석유 시추 시 채산성을 높이는데 사용된다(Needham and Doe, 1987; Chang, 1978; Needham and Doe, 1987; McCool *et al.*, 1991; Vossoughi and Buller, 1991; Eggert *et al.*, 1992; Hoefner *et al.*, 1992; Hejri *et al.*, 1993; Liang *et al.*, 1995; Al-Sarji *et al.*, 1999). 바이오폴리머 용액을 사용하여 석유 시추의 생산성을 높이는 예가 Fig. 1의 개념도에 제시되어 있다.

바이오폴리머 용액을 지반 공극에 주입 시 발생하는 분포 양상은 안정치환(Stable displacement), 점지현상(Viscous fingering), 및 모세관현상(Capillary fingering)의 대표적인 세 가지 형태로 설명할 수 있다(Fig. 2). 본 분포형태는 바이오폴리머 용액의 점성과 모세관력에 의해 결정된다. 즉, 점성비 M 과 모세관수 C 에 의해 결정되며, 본 값들은 다음과 같이 정의된다(Lenormand, 1990).

$$M = \frac{\mu_2}{\mu_1} \quad (1)$$

$$C = \frac{V_2 \mu_2}{\gamma \cos \theta} \quad (2)$$

여기서 μ_1 와 μ_2 는 공기 및 바이오폴리머의 점성을 나타내며, V_2 는 바이오폴리머의 공극으로의 주입속도를, θ 는 접촉각을, γ 는 표면장력을 나타낸다.

Fig. 2. Invading patterns of multiphase fluid flow in porous media: (a) Viscous fingering, (b) Stable displacement, and (c) Capillary fingering (Lenormand, 1990).

이와 같은 바이오폴리머를 지반 복원, 지반 개량, 석유채산성 증진 등을 위해 지반공학 분야에 효과적으로 적용 및 설계를 위해서는, 바이오폴리머의 기본적인 특성에 대한 이해가 요구되나, 현재까지는 그에 대한 연구가 진행되지 않은 상황이다.

이에 따라, 본 연구에서는 실험적 분석을 통해, 먼저 접촉각, 표면장력, 점성 등의 바이오폴리머 용액의 특성을 파악하고, 또한 미세공극에 주입 시 재료 내 공극에서의 흐름특성을 분석한다.

2. 바이오폴리머 용액의 기본특성

본 절에서는 실험적 방법을 통하여 바이오폴리머 용액의 접촉각, 표면장력, 점성을 측정 및 분석하였다. 바이오폴리머를 탈염수(Deionized water)에 용해시켜 5% 및 10% Alginic acid sodium salt(SA) 바이오폴리머 용액(PA-5, PA-10)과 5% 및 10% Poly ethylene oxide(PEO) 바이오폴리머(PEO-5, PEO-10)를 제조하여 실험에 사용하였다. Alginic acid sodium salt(SA) 및 Poly ethylene oxide(PEO)의 화학성분은 $(C_6H_8O_6)_n$ 및 $(C_2H_4O)_n + H_2O$ 로 구성되어 있으며, 그 화학적 구조는 Fig. 3에 보인 바와 같다.

Fig. 3. Chemical components of biopolymer: (a) Alginic acid sodium salt. (b) Poly ethylene oxide.

2.1 접촉각 (Contact angle)

바이오폐리머 용액의 접촉각을 측정하기 위하여, 직경 1 cm 정도의 바이오폐리머 용액의 방울과 탈염수의 방울을 모래와 유사한 표면 성분을 가진 이산화규소 유리위에 형성하였다. 두 시료의 이미지를 촬영한 후에 이미지해석 프로그램 ImageJ(<http://imagej.nih.gov>)를 이용하여 바이오폐리머 용액 및 탈염수의 유리표면과의 접촉각을 측정 하였다. Fig. 4는 접촉각의 개념도와 실제 촬영된 바이오폐리머 용액의 시료를 나타낸다. 모든 시험은 각각의 용액에 대해 3회 반복 수 행하였다.

바이오폐리머 용액과 탈염수의 시료에 대해 측정한 접촉각의 결과가 Fig. 5에 요약되어 있다. 그림에서 DI는 탈염수를, SA-5와 SA-10는 각각 5%와 10% 농도 SA를, 그리고 PEO-5

Fig. 4. Measurement of contact: (a) Contact angle, (b) Image of biopolymer droplet.

Fig. 5. Contact angle of deionized water and biopolymer solutions on glass.

와 PEO-10는 각각 5%와 10% 농도 PEO를 나타낸다. 본 그림으로부터 SA와 PEO 용액의 유리판 상에서의 접촉각 (37.2° - 40.6°)은 탈염수의 접촉각(33.9° - 34.6°)보다 다소 크지만, 모든 접촉각이 90° 미만의 값을 가지며, 따라서 연구에 사용된 바이오폐리머 용액의 이산화규소 유리에 대한 친화도는 여전히 큰 것을 알 수 있다. 바이오폐리머 용액의 농도에 따른 접촉각의 차이는 5%-10%의 농도 범위에서는 확인할 수 없었다.

2.2 표면장력 (Surface tension)

바이오폐리머 용액과 탈염수 시료의 표면장력 측정을 위해 Pendant drop 측정법을 이용하였다(Fig. 6). 시험 시 직경 1 cm 정도의 바이오폐리머 용액 방울과 탈염수 방울의 이미지를 촬영한 후, 식 (3)에 보인 Laplace's 공식을 이용하여 표면장력을 측정하였다(Rotenberg *et al.*, 1983).

$$\gamma \left(\frac{d\phi}{ds} + \frac{\sin\phi}{x} \right) = \frac{2\gamma}{R_o} + \Delta\rho g z \quad (3)$$

여기서, R_o 는 정점(점 O)에서의 바이오폐리머 용액의 반지름을, (x,z) 는 Cartesian 좌표를, (s,ϕ) 는 극좌표를 나타내며(Fig. 6(a)), γ , g , $\Delta\rho$ 는 각각 표면장력, 중력가속도, 두 유체 간의(본

Fig. 6. Measurement of surface tension: (a) Coordinate systems, (b) Image of Biopolymer droplet.

Fig. 7. Surface tension of biopolymer solution and deionized water.

연구에서는, 바이오폴리머와 공기 혹은 탈염수와 공기 간의) 밀도차를 나타낸다. 표면 장력은 각 시료 당 2회 측정하였다.

측정한 표면장력의 결과가 Fig. 7에 주어져 있으며, 본 그림 으로부터 SA 용액의 표면장력(77.25-78.15 mN/m)이 탈염수의 표면장력(73.05 mN/m)보다 다소 큰 값을 가지나, PEO 용액의 표면장력(61.80-68.75 mN/m)은 더 작은 것을 확인할 수 있다. 이 경우에도 마찬가지로 용액의 농도에 따른 표면장력의 크기 변화는 확인할 수 없었다.

2.3 점성(Viscosity)

바이오폴리머 용액과 탈염수의 점성 측정을 위해 회전식 점성 측정계(Digital Viscosity Tester Meter)를 이용하여 시험을 수행하였다. 시험은 용액에 회전자를 담근 후 6 rpm, 12 rpm, 30 rpm의 속도로 회전을 운전하는 과정을 통해 수행하였으며, 각 속도에 대한 회전력으로부터 점성을 계산하였다.

본 시험의 결과가 Fig. 8에 주어져 있으며, 이를 바탕으로 바이오폴리머 용액의 점성(0.00625-0.0218 Pa s)은 탈염수의 점성(0.00114 Pa s)보다 높은 값을 가지며, 또한 바이오폴리머의 농도가 증가함에 따라 점성이 함께 증가하는 것을 확인할 수 있다.

Fig. 8. Viscosities of biopolymer solution and deionized water.

3. 미세유체장치(Microfluidic Device)을 이용한 흐름특성 분석

바이오폴리머 용액의 지반 주입 시 공극 내에서 가지는 흐름특성을 파악하기 위하여, 미세공극을 가진 미세유체장치(Microfluidic device)에 용액을 주입하여 흐름에 따른 공극의 포화도를 분석하였다.

시험에 사용된 미세유체장치의 미세유체소자는 이산화규소 유리로 구성되어 있으며, 미세유체소자의 폭과 길이는 각각 10 mm 및 20 mm이다. 또한, 본 미세유체소자의 공극 간격 및 깊이는 각각 30 μ m 및 60 μ m에 해당하며, 600개의 700 μ m 직경 원반형 입자를 통해(Micronit Microfluidics BV, <http://www.micronit.com>) 유체흐름시험 시 형성되는 2차원 네트워크를 관찰할 수 있다(Fig. 9). 바이오폴리머 용액의 주입속도는 미세유체소자에 연결된 속도조절 펌프(Syringe Pump, Kats Scientific, NE-1010)를 통해 조절하였다.

미세유체장치를 이용한 흐름시험방법은 다음과 같다. 먼저, 미세유체소자를 알코올과 공기를 차례로 주입함으로써 공극을 깨끗하게 한 후, 25°C에서 자연건조 한다. 이후, 바이오폴리머 용액을 일정한 속도로 미세유체소자의 공극으로 주입한다. 각 주입속도 하에서 용액의 포화도가 일정한 값으로 수렴하는 것을 확인하기 위해, 초기 주입한 용액이 배출된 후에도 전체 공극 부피의 100 배에 해당하는 양의 바이오폴리머 용액을 추가로 주입하며 포화도를 관찰하였다. 바이오폴리머 용액을 주입하는 동안 2초 간격으로 이미지를 촬영하였으며, 해석프로그램 ImageJ를 통해 바이오폴리머 용액의 포화도를 분석하였다. Fig. 10은 미세유체소자를 통한 바이오폴리머 용액

Fig. 9. Test schematic: Microfluidic device including flow of biopolymer solution

Fig. 10. Images of saturation of biopolymer solution in pores.

Fig. 11. Fluids flow rate effects on saturation of deionized water and biopolymer solution in pores: (a) log scale (b) linear scale.

흐름의 예를 보여준다. 상기 언급된 시험과정을 5%와 10% 농도 SA 용액과 5%와 10% 농도 PEO 용액에 대해 0.0005-0.7 ml/min의 용액 주입속도 하에서 반복적으로 수행하였다.

Fig. 12. Characteristics of biopolymer solutions presented in $\log C$ - $\log M$ space.

바이오폐리머의 미세유체소자 공극 내 흐름에 따른 포화도의 결과가 Fig. 11에 주어지 있다. 그림의 결과로부터, 바이오폐리머 용액의 주입속도가 증가함에 따라 공극 내 용액의 포화도가 증가함을 알 수 있다. 또한, 농도가 큰 바이오폐리머 용액의 공극 내 포화도가 농도가 작은 경우보다 더 크게 나타나는 것을 파악할 수 있었다. 한편, 바이오폐리머 종류에 따른 포화도의 차이는 뚜렷하게 발견되지 않았다. 10% SA와 PEO 용액은 0.05 ml/min 수준에 이를 때까지 주입속도와 함께 공극의 포화도가 크게 증가하나, 이후 주입속도의 증가에도 포화도의 증가가 완만함을 알 수 있다. 보여주고 있다. 5% SA와 PEO 용액의 경우 0.1 ml/min까지 주입속도와 함께 공극의 포화도가 크게 증가하나, 이후 그 증가추세가 둔화됨을 확인하였다. 탈염수의 경우도 5% 용액의 경우와 마찬가지로 주입속도 0.1 ml/min 이상에서는 주입속도에 따른 포화도 증가가 둔해지는 경향을 보였다.

본 연구를 통해 측정된 바이오폐리머 용액과 탈염수의 기본 물성 및 흐름특성을 바탕으로, Eqn. (1)과 (2)에 주어지 점성비 $M\eta$ 와 모세관수 C 를 산정하였으며, 이 결과가 Fig. 12에 제시되어 있다. 본 그림의 결과를 Fig. 2와 비교하면, 연구에 사용된 모든 바이오폐리머 용액과 탈염수의 흐름특성은 전이영역(Transition region)내에 존재하는 것을 알 수 있다.

4. 결 론

본 논문에서는 지반공학분야에서 지반복원 및 석유시추에 활용되는 바이오폐리머 용액의 기본특성과 흐름특성을 실험적 기법을 통해 연구하였다. 연구 결과 Alginic acid sodium salt (SA) 및 Poly ethylene oxide (PEO) 용액이 이산화규소 유리판에서 형성하는 용액방울의 접촉각은 탈염수에 비해 큰 값을 보였으나, 용액의 농도에 따른 경향성은 나타나지 않았다. 바이오폐리머 용액의 표면장력의 경우, Alginic acid sodium salt (SA) 용액은 농도에 상관없이 탈염수에 비해 표면장력이 큰 것을 확인할 수 있었으나, Poly ethylene oxide

(PEO) 용액은 오히려 탈염수보다 작은 표면장력을 나타내었다. 바이오폴리머 용액의 점성력은 Alginic acid sodium salt (SA) 및 Poly ethylene oxide (PEO) 용액 모두 탈염수에 비해 큰 것을 확인할 수 있었으며, 또한 바이오폴리머 용액의 농도 증가가 점성력의 증가로 이어지는 것을 확인할 수 있었다.

미세유체장치를 이용한 흐름특성 실험을 통해서 바이오폴리머 용액의 농도와 주입속도가 증가할수록 공극의 포화도가 증가하는 명확한 경향을 확인할 수 있었다. 또한, 본 연구에 사용한 모든 바이오폴리머 용액과 탈염수의 흐름특성은 전이영역(Transition region)으로 구분되었다.

본 연구로부터 지반복원 및 석유시추에 활용되는 바이오폴리머 용액의 기본물성을 파악할 수 있었으며, 흐름특성 실험을 통해 바이오폴리머 용액의 농도와 주입속도가 높을수록 지반의 오염물질을 지반 내에서 제거하는 것에, 지반 공극 내의 석유를 밀어내는 것에 유리하게 됨을 할 수 있다. 본 연구의 결과는 바이오폴리머 용액의 흐름해석을 위한 기초자료를 제공하며, 또한 바이오폴리머 용액의 지반복원, 석유시추 적용에의 효율성 제고에 도움이 될 것으로 기대한다.

감사의 글

본 논문은 부산대학교 자유과제 학술연구비(2년)에 의하여 연구되었으며, 이에 깊은 감사를 드립니다.

References

- Al-Sarji, H.H., Grattoni, C.A., Dawe, R.A., and Zimmerman, R.W. (1999) Pore-scale study of the flow of oil and water through polymer gels. Paper presented at the 1999 SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Houston, 3-6 October 1999.
- Chang, H.L. (1978) Polymer flooding technology-yesterday, today, and tomorrow. *Journal of Paint Technology*, Aug., 1113-1128.
- Delshad, M. (2014) Chemical enhanced recovery, SPE Training Courses, Society of Petroleum Engineers, Feb. 11-12, 2014, Houston, Texas.
- Eggert Jr., R.W., Willhite, G.P., and Green, D.W. (1992) Experimental measurement of the persistence of permeability reduction in porous media treated with xanthan/Cr(III) gel systems. *SPE Reservoir Engineering*, Feb., 29-35.
- Hejri, S., Jousset, F., Green, D.W., McCool, C.S., and Willhite, G.P. (1993) Permeability reduction by a xanthan/chromium(III) system in porous media. *SPE Reservoir Engineering*, Nov., 299-304.
- Hoefner, M.L., Seetharam, R.V., Shu, P., and Phelps, C.H. (1992) Selective penetration of biopolymer profile-control gels: experiment and model. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 7, 53-66.
- Karimi, S. (1997) A Study of Geotechnical Applications of Biopolymer Treated Soils with an Emphasis on Silt. PhD Thesis, Civil Engineering Department, University of Southern California, Los Angeles, CA.
- Lenormand, R. (1990) Liquid in porous media, *Journal of Physics: Condensed Matter*, Vol. 2, 79-88.
- Li, Y., Yang, I.C.Y., Lee, K.-I., and Yen, T.F. (1993) Subsurface application of *Alcaligenes eutrophus* for plugging of porous media. In: Premuzic, E.T., Woodhead, A. (Eds.), *Microbial Enhanced Oil Recovery-Recent Advances*. Elsevier, Amsterdam, pp. 65-77.
- Liang, J.-T., Sun, H., and Seright, R.S. (1995) Why do gels reduce water permeability more than oil permeability? *SPE Reservoir Engineering*, Nov., 282-285.
- Martin, G.R., Yen, T.F., and Karimi, S. (1996) Application of biopolymer technology in silty soil matrices to form impervious barriers. In: Jaksa, M.B., Kaggwa W.S., Cameron, D.A. (Eds.), *Proceedings of 7th Australia New Zealand Conference on Geomechanics, International Association of Engineering Geology and International Society for Rock Mechanics*, Adelaide, Australia, pp. 814-819.
- McCool, C.S., Green, D.W., and Willhite, G.P. (1991) Permeability reduction mechanisms involved in in-situ gelation of a polyacrylamide/chromium(VI)/thiourea system. *SPE Reservoir Engineering*, Feb., 77-83.
- Momeni, D., Kamel, R., Martin, G.R., and Yen, T.F. (1999) Potential use of biopolymer grouts for liquefaction mitigation. In: Leeson, A., Alleman, B.C. (Eds.), *Phytoremediation and Innovative Strategies for Specialized Remedial Applications*, Vol. 5 (6). Batelle Press, Columbus, OH, pp. 175-180.
- Needham, R.B. and Doe, P.H. (1987) Polymer flooding review. *Journal of Petroleum Technology*, Dec., 1503-1506.
- Rotenberg, Y., Boruvka, L., and Neumann, A. (1983) Determination of surface tension and contact angle from the shapes of axisymmetric fluid interfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*, 93, 169-183.
- Stewart, T.L. and Fogler, H.S. (2001) Biomass plug development and propagation in porous media. *Biotechnology and Bioengineering*, February 5, 353-363.
- Vossoughi, S. and Buller, C.S. (1991) Permeability modification by insitu gelation with a newly discovered biopolymer. *SPE Reservoir Engineering*, Nov., 485-489.
- Yang, I.C.-Y., Li, Y., Park, J.K., and Yen, T.F. (1993) The use of slimeforming bacteria to enhance the strength of the soil matrix. In: Premuzic, E.T., Woodhead, A. (Eds.), *Microbial Enhanced Oil Recovery-Recent Advances*. Elsevier, Amsterdam, pp. 89-96.
- Yen, T.F., Yang, I.C.Y., Karimi, S., and Martin, G.R. (1996) Biopolymers for geotechnical applications. *North American Water and Environment Congress*, Anaheim, CA, pp. 1602-1607.

Received June 5, 2014

Revised June 16, 2014

Accepted July 23, 2014