



석유회수증진 폴리머 용액의 유변학적 특성과 주입도에 대한 온도 영향 분석 연구

NE AND OCEN

Analysis of Temperature Effect on Rheological Characteristics and Injectivity of Polymer Solution for Enhanced Oil Recovery

1945 지도교수 임종세

2019년 2월

한국해양대학교 대학원

해양에너지자원공학과

강 판 상

석유회수증진 폴리머 용액의 유변학적 특성과 주입도에 대한 온도 영향 분석 연구

Analysis of Temperature Effect on Rheological Characteristics and Injectivity of Polymer Solution for Enhanced Oil Recovery

1945 지도교수 임종세

2019년 2월

한국해양대학교 대학원

해양에너지자원공학과

강 판 상



본 논문을 강판상의 공학박사 학위논문으로 인준함.





한국해양대학교 대학원

List	of	Tables	 ··· iv
List	of	Figures	 ··· vi
Abst	rac	:t	 x vii

AND USE AND US	1
제 2 장 석유회수증진 폴리머 용액 특성	10
2.1 연구대상 폴리머 1	10
2.2 폴리머 용액 유변학적 특성	11
2.3 폴리머 주입법 문제점 2	20
2.3.1 폴리머 분해	20
2.3.2 폴리머 정체 2	21
2.3.3 낮은 주입도	24
제 3 장 Shear thinning 거동에 대한 온도 영향 분석	25
제 3 장 Shear thinning 거동에 대한 온도 영향 분석	25 25
제 3 장 Shear thinning 거동에 대한 온도 영향 분석 2 3.1 연구사례 2 3.2 실험 조건 및 방법 3	25 25 32
제 3 장 Shear thinning 거동에 대한 온도 영향 분석 2 3.1 연구사례 2 3.2 실험 조건 및 방법 3 3.2.1 폴리머 용액 조건 3	25 25 32 32
제 3 장 Shear thinning 거동에 대한 온도 영향 분석	25 25 32 32 32 34
제 3 장 Shear thinning 거동에 대한 온도 영향 분석 2 3.1 연구사례 2 3.2 실험 조건 및 방법 3 3.2.1 폴리머 용액 조건 3 3.2.2 폴리머 용액 제조 3 3.2.3 폴리머 용액 여과도 측정 3	25 25 32 32 32 34 35
제 3 장 Shear thinning 거동에 대한 온도 영향 분석 2 3.1 연구사례 2 3.2 실험 조건 및 방법 3 3.2.1 폴리머 용액 조건 3 3.2.2 폴리머 용액 제조 3 3.2.3 폴리머 용액 여과도 측정 3 3.2.4 폴리머 용액 shear viscosity 측정 4	25 25 32 32 34 35 40

제	4	장	완화시	간이	∥ 대힌	: 온도	영향	분석		53
2	4.1	연구	사례	•••••			•••••	•••••		53
2	4.2	실험	조건	및	방법	•••••			(62
4	4.3	측정	결과	및	분석	•••••	•••••	•••••	(63

제 5 장 다공질 매체 내 폴리머 용액의 유변학적 특성에 대한 온도 영향

분석
5.1 실험 조건 및 방법 ~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~
5.2 Unified Viscosity Model
5.3 겉보기 점도 측정 결과 및 분석 84
5.4 Shear Thickening 특성 인자의 온도 영향 분석 113
5.5 EPD 영향 요소 분석 114
5.6 EPD와 물리적 분해 연관성 분석 ······ 117
5.7 폴리머 용액 유변학적 특성에 대한 물리적 분해 영향 분석 121
5.7.1 shear thinning
5.7.2 완화시간
5.7.3 겉보기 점도
off of th

제 6 장 저류층 조건에서 폴리머 주입법 성능 대한 온도 영향 분석 128

6.1 연구방법	128
6.1.1 물 점도의 온도 영향	133
6.1.2 폴리머 용액 겉보기 점도의 전단율 영향	134
6.1.3 폴리머 용액 겉보기 점도의 온도 영향	134
6.1.4 EPD와 폴리머 물리적 분해 영향	136
6.2 시뮬레이션 결과 및 분석	144
6.3 현장 적용에 관한 고찰	153

제	7	장	결	론		157
---	---	---	---	---	--	-----



참고문헌	 160
	100

부록 A: 여과도 시험 측정 자료	····· 177
부록 B: shear viscosity 측정 및 추정 자료	····· 187
부록 C: 진동 물성 시험 측정 자료	····· 198

감사의	글		209
-----	---	--	-----





List of Tables

Table 1 Screening criteria for polymer flood(Kang et al., 2016a) 4
Table 2 Defining relationship associated with viscosity of polymer solution(Kang,
2011)
Table 3 Empirical constants in Lee correlation for $Flopaam^{TM}3630S(Lee et al., 2009)$
Table 4 Conditions of polymer solutions and experiments in this research 33
Table 5 Measured filtration ratio 39
Table 6 Empirical constants in Lee correlation for FlopaamFlopaam 44
Table 7 Empirical constants in Kim(2010) correlation for Flopaam TM 3630S(Kim <i>et al.</i> ,
2010)
Table 8 Empirical constants in Kim(2017) correlation for Flopaam TM 3630S(Kim <i>et al.</i> ,
2017) 62
Table 9 Measured constants of WLF model 69
Table 10 Revised constants in Kim correlation(Kim <i>et al.</i> , 2017) for Flopaam TM 3630S
70
Table 11 Condition of core flood 80
Table 12 Measured differential pressure depending on flow rate in C-1 85
Table 13 Measured differential pressure depending on flow rate in C-2 87
Table 14 Measured differential pressure depending on flow rate in C-3 89
Table 15 Measured differential pressure depending on flow rate in C-491
Table 16 Measured differential pressure depending on flow rate in C-593
Table 17 Measured differential pressure depending on flow rate in C-695

Table 18 Measured differential pressure depending on flow rate in C-7 97
Table 19 Measured differential pressure depending on flow rate in C-8 99
Table 20 Measured differential pressure depending on flow rate in C-9 101
Table 21 Measured differential pressure depending on flow rate in C-10 103
Table 22 Measured differential pressure depending on flow rate in C-11 105
Table 23 Measured differential pressure depending on flow rate in C-12 107
Table 24 Measured temperature at inlet and outlet for C-13 109
Table 25 Measured differential pressure depending on flow rate in C-13
Table 26 Matched shear thickening parameter for each coreflood experiment
depending on temperature 113
Table 27 Comparison of UVM parameter for shear thinning between before and
after occurrence of mechanical degradation
Table 28 Comparison of relaxation time between before and after occurrence of
mechanical degradation 124
Table 29 Input data and condition of simulation 132
Table B1 Summary table for result of measured and estimated shear viscosity \cdots 187





List of Figures

Fig.	1 Behavior of injected fluid in case of $M > 1$ (Glatz, 2013) 2
Fig.	2 Behavior of injected fluid in case of $M \leq 1$ (Glatz, 2013)
Fig.	3 Schematic illustration of polymer flood(El-hoshoudy et al., 2017)
Fig.	${f 4}$ Typical well temperature-depth profiles in the case of injection(Ruddock et
	al., 2007)7
Fig.	5 Molecular chain structure of HPAM(Kang et al., 2016b) 10
Fig.	${f 6}$ Example of shear viscosity of polymer solution depending on shear rate \cdots 12
Fig.	7 Rheological behavior of polymer solution in porous media 17
Fig.	8 Cone & plate type and Couette type of rheometer spindle(Sorbie, 1991) 19
Fig.	9 Types of polymer retention(Thomas, 2016) 22
Fig.	10 Rheological behavior of polymer solution by power law model and Carreau
	1945
	model26
Fig.	model
Fig. Fig.	model2611 Data fitting by Martin model for Flopaam™3630S at 25℃ (Lee, 2009)2912 Comparison of measured value and estimated value of λ for
Fig. Fig.	model 26 11 Data fitting by Martin model for Flopaam [™] 3630S at 25℃ (Lee, 2009) 29 12 Comparison of measured value and estimated value of λ for 26 Flopaam [™] 3630S at 25℃ (Lee, 2009) 29
Fig. Fig. Fig.	model 26 11 Data fitting by Martin model for Flopaam [™] 3630S at 25℃ (Lee, 2009) 29 12 Comparison of measured value and estimated value of λ for 29 13 Water viscosity depending on temperature in the range of 20~90℃ 31
Fig. Fig. Fig. Fig.	model
Fig. Fig. Fig. Fig. Fig.	model
Fig. Fig. Fig. Fig. Fig. Fig.	model
Fig. Fig. Fig. Fig. Fig. Fig.	model
Fig. Fig. Fig. Fig. Fig. Fig. Fig.	model — 26 11 Data fitting by Martin model for Flopaam TM 3630S at 25°C (Lee, 2009) — 29 12 Comparison of measured value and estimated value of λ for Flopaam TM 3630S at 25°C (Lee, 2009) — 29 13 Water viscosity depending on temperature in the range of 20~90°C — 31 14 Relationship between $\mu_s(T)/\mu_s(T_{ref})$ and T_{ref}/T in the range of 20~90°C — 31 15 Schematic diagram of preparation of polymer solution — 34 16 Picture of preparation of polymer solution — 35 17 Schematic diagram of filtration test — 36 18 Picture of apparatus and system of polymer solution filtration for enhanced

Fig.	9 Picture of failure of filtration test using apparatus and system of polymer	
	solution filtration for enhanced oil recovery	37
Fig.	20 Result of filtration test (P-1, polymer 500 ppm, NaCl 1,000 ppm)	37
Fig.	21 Picture of rheometer in this research	40
Fig.	22 Schematic diagram of cross section of double gap spindle(National Institute	<u>,</u>
	of Standards and Technology, 2018)	41
Fig.	3 Typical results of transient test	42
Fig.	4 Method for derivation of shear thinning characteristic parameters and	
	temperature model	43
Fig.	25 Data fitting using Martin model for NaCl 1,000 ppm	45
Fig.	26 Data fitting using Martin model for NaCl 3,000 ppm	45
Fig.	27 Data fitting using Martin model for NaCl 5,000 ppm	46
Fig.	28 Data fitting using Martin model for NaCl 7,000 ppm	46
Fig.	29 Data fitting using Martin model for NaCl 10,000 ppm	47
Fig.	0 Relationship between $ \mu (T)/ \mu (T_{ref})$ and T_{ref}/T	48
Fig.	B1 Method for estimation of shear viscosity at reference temperature	49
Fig.	2 Method for estimation of shear viscosity depending on temperature	50
Fig.	3 Comparison between measured and estimated shear viscosity	52
Fig.	4 Example of apparent viscosity depending on relaxation time(RT) in porous	
	media	53
Fig.	5 Measured relaxation time depending on temperature(Kim et al., 2010)	55
Fig.	Measured relaxation time depending on polymer and NaCl concentration	
	(Kim <i>et al.</i> , 2010)	55
Fig.	77 Typical plot of result of oscillatory test	56
Fig.	8 Result of strain sweep test(Flopaam [™] 3630S 1,000 ppm, NaCl 1,000 ppm,	
	25°C)	63

Fig.	39 Measured G' and G'' for Flopaam TM 3630S 500 ppm, NaCl 1,000 ppm at 25,	,
	50, 70℃(P-1)	64
Fig.	40 Measured relaxation time for NaCl 1,000 ppm	64
Fig.	41 Measured relaxation time for NaCl 3,000 ppm	65
Fig.	42 Measured relaxation time for NaCl 5,000 ppm	65
Fig.	43 Measured relaxation time for NaCl 7,000 ppm	65
Fig.	44 Measured relaxation time for NaCl 10,000 ppm	66
Fig.	45 Comparison between measured relaxation time and estimated data using	
	Kim(2010) correlation ·····	67
Fig.	46 Comparison between measured relaxation time and estimated data using	
	Kim(2017) correlation	68
Fig.	47 Method for estimation of relaxation time depending on temperature	70
Fig.	48 Comparison between measured relaxation time and estimated data using	
0'	to comparison sectored network relation time and commuted data doing	
0'	Kim(2010) and revised Kim(2017) correlation	71
Fig.	Kim(2010) and revised Kim(2017) correlation	71 74
Fig. Fig.	 49 Procedure for measurement of apparent viscosity by core flood	71 74 76
Fig. Fig. Fig.	 Kim(2010) and revised Kim(2017) correlation	71 74 76 76
Fig. Fig. Fig. Fig.	 Kim(2010) and revised Kim(2017) correlation	71 74 76 76 77
Fig. Fig. Fig. Fig. Fig.	 Kim(2010) and revised Kim(2017) correlation	71 74 76 76 77 83
Fig. Fig. Fig. Fig. Fig. Fig.	 Kim(2010) and revised Kim(2017) correlation	71 74 76 76 77 83 85
Fig. Fig. Fig. Fig. Fig. Fig. Fig.	 Kim(2010) and revised Kim(2017) correlation	71 74 76 76 77 83 85 85
Fig. Fig. Fig. Fig. Fig. Fig. Fig. Fig.	 Kim(2010) and revised Kim(2017) correlation	71 74 76 76 77 83 85 85
Fig. Fig. Fig. Fig. Fig. Fig. Fig. Fig.	 Kim(2010) and revised Kim(2017) correlation	71 74 76 76 77 83 85 86 86
Fig. Fig. Fig. Fig. Fig. Fig. Fig. Fig.	 Kim(2010) and revised Kim(2017) correlation	71 74 76 76 77 83 85 85 86 86 88
Fig. Fig. Fig. Fig. Fig. Fig. Fig. Fig.	 Kim(2010) and revised Kim(2017) correlation	71 76 76 77 83 85 86 86 88

Fig.	59 Apparent viscosity for C-3 polymer flood	90
Fig.	60 Differential pressure variation depending on location in core for C-3	
	polymer flood	90
Fig.	61 Apparent viscosity for C-4 polymer flood	92
Fig.	62 Differential pressure variation depending on location in core for C-4	
	polymer flood	92
Fig.	63 Apparent viscosity for C-5 polymer flood	94
Fig.	64 Differential pressure variation depending on location in core for C-5	
	polymer flood	94
Fig.	65 Apparent viscosity for C-6 polymer flood	96
Fig.	66 Differential pressure variation depending on location in core for C-6	
	polymer flood	96
Fig.	67 Apparent viscosity for C-7 polymer flood	98
Fig.	68 Differential pressure variation depending on location in core for C-7	
	polymer flood ·····	98
Fig.	69 Apparent viscosity for C-8 polymer flood	100
Fig.	70 Differential pressure variation depending on location in core for C-8	
	polymer flood ······	100
Fig.	71 Apparent viscosity for C-9 polymer flood	102
Fig.	72 Differential pressure variation depending on location in core for C-9	
	polymer flood ······	102
Fig.	73 Apparent viscosity for C-10 polymer flood	104
Fig.	74 Differential pressure variation depending on location in core for C-10	
	polymer flood ······]	104
Fig.	75 Apparent viscosity for C-11 polymer flood	106
Fig.	76 Differential pressure variation depending on location in core for C-11	
	polymer flood]	106

Fig.	77	Apparent viscosity for C-12 polymer flood	108
Fig.	78	Differential pressure variation depending on location in core for C-12	
		polymer flood	108

- Fig. 81 Apparent viscosity for C-13 polymer flood 111
- Fig. 83 Deborah number and relaxation time in case of EPD occurrence 115
- Fig. 85 Comparison between Deborah number and DEPD 117

- Fig. 89 Retained viscosity ratio depending on flow rate of each core flood 119

Х

Fig. 94 Comparison of apparent viscosity between C-2 and effluent solution at 25° C

Fig. 96 Summary of findings related to entrance pressure drop in this research 126

- Fig. 97 Schematic illustration of well pattern(Schlumberger Oilfield Glossary, 2018) •
- Fig. 98 Schematic illustration of size and well pattern of reservoir model 130
- Fig. 99 Summary of simulation condition near injection well 131

- Fig. 103 Reservoir area with effective shear rate of 1 to 10 s⁻¹ at 5th layer (s-1)
- 1945
- Fig. 104 Comparison of apparent viscosity by addition of EPD data using UVM \cdot 138
- Fig. 106 Example of injection rate of polymer solution in case of EPD occurrence (S-3)



Fig. 110 Relationship between $T_{abs}\ln(\mu)$ of effluent polymer solution after Fig. 111 Summary for application method of S-1 simulation condition 142 Fig. 112 Summary for application method of S-2 simulation condition 142 Fig. 113 Summary for application method of S-3 simulation condition 143 Fig. 116 Comparison of injection rate of polymer solution between S-1 and S-2 146 Fig. 117 Comparison of cumulative injected volume of polymer solution between S-1 Fig. 118 Variation of reservoir temperature depending on injection period (5th layer) Fig. 119 Comparison of variation of polymer solution between S-1 and S-2 at the grid (13, 13, 5) in which injection well was installed 148 Fig. 120 Comparison of cumulative oil production between S-1 and S-2 148 Fig. 121 Comparison of injection rate of polymer solution between S-2 and S-3 Fig. 122 Comparison of cumulative injected volume of polymer solution between S-1 Fig. 123 Comparison of variation of polymer solution between S-2 and S-3 at the grid (13, 13, 5) in which injection well was installed 150 Fig. 124 Comparison of viscosity distribution of polymer solution between S-2 and Fig. 125 Comparison of cumulative oil production between S-2 and S-3 151 Fig. 126 Comparison of cumulative injected volume of polymer solution 152

Fig. 127 Comparison of cumulative oil production 152

- Fig. 129 Schematic illustration of molecular weight distribution of commercial EOR polymer(Glasbergen et al., 2015) ------ 154 Fig. Al Result of filtration test (P-2, polymer 500 ppm, NaCl 3,000 ppm) 177 Fig. A2 Result of filtration test (P-3, polymer 500 ppm, NaCl 5,000 ppm)178 Fig. A3 Result of filtration test (P-4, polymer 500 ppm, NaCl 7,000 ppm)178 Fig. A4 Result of filtration test (P-5, polymer 500 ppm, NaCl 10,000 ppm) 179 Fig. A5 Result of filtration test (P-6, polymer 1,000 ppm, NaCl 1,000 ppm) 179 Fig. A6 Result of filtration test (P-7, polymer 1,000 ppm, NaCl 3,000 ppm) 180 Fig. A7 Result of filtration test (P-8, polymer 1,000 ppm, NaCl 5,000 ppm) 180 Fig. A8 Result of filtration test (P-9, polymer 1,000 ppm, NaCl 7,000 ppm) 181 Fig. A9 Result of filtration test (P-10, polymer 1,000 ppm, NaCl 10,000 ppm) 181 Fig. A10 Result of filtration test (P-11, polymer 2,000 ppm, NaCl 1,000 ppm) 182 Fig. All Result of filtration test (P-12, polymer 2,000 ppm, NaCl 3,000 ppm) 182 Fig. A12 Result of filtration test (P-13, polymer 2,000 ppm, NaCl 5,000 ppm) 183 Fig. A13 Result of filtration test (P-14, polymer 2,000 ppm, NaCl 7,000 ppm) 183 Fig. A14 Result of filtration test (P-15, polymer 2,000 ppm, NaCl 10,000 ppm) ... 184 Fig. A15 Result of filtration test (P-16, polymer 3,000 ppm, NaCl 1,000 ppm) 184 Fig. A16 Result of filtration test (P-17, polymer 3,000 ppm, NaCl 3,000 ppm) ····· 185 Fig. A17 Result of filtration test (P-18, polymer 3,000 ppm, NaCl 5,000 ppm) 185 Fig. A18 Result of filtration test (P-19, polymer 3,000 ppm, NaCl 7,000 ppm) 186 Fig. A19 Result of filtration test (P-20, polymer 3,000 ppm, NaCl 10,000 ppm) ... 186 Fig. B1 Measured and estimated shear viscosity for 500 ppm FlopaamTM3630S in

1,000 ppm NaCl (P-1) ------ 188



xiii

Fig. B3 Measured and estimated shear viscosity for 500 ppm Flopaam[™]3630S in 5,000 ppm NaCl (P-3) ······ 189

- Fig. B12 Measured and estimated shear viscosity for 2,000 ppm Flopaam[™]3630S in
 - 3,000 ppm NaCl (P-12) ------ 193



Fig.	B15	Measured	l an	d est	timat	ed s	shear	viscos	sity f	or	2,000	ppm	Flopa	nam™	⁴ 3630S	in
	-	10,000 ppm	n Na	nCl (F	P-15)		•••••	•••••	•••••	•••••	•••••	•••••	•••••	•••••	•••••	•• 195
Fig.	B16	Measured	l an	d est	timat	ed s	shear	viscos	sity f	or	3,000	ppm	Flopa	nam™	¹ 3630S	in
		L,000 ppm	Na(Cl (P-	-16)	•••••	••••	•••••	•••••	•••••		•••••	••••••	•••••	•••••	•• 195
Fig.	B17	Measured	l an	d est	imat	ed s	shear	viscos	sity f	or	3,000	ppm	Flopa	nam™	¹ 3630S	in
	3	3,000 ppm	Na	Cl (P-	-17)	•••••	•••••	••••••	•••••	•••••		•••••	••••••		•••••	•• 196
Fig.	B18	Measured	l an	d est	timat	ed s	shear	viscos	sity f	or	3,000	ppm	Flopa	nam™	¹ 3630S	in
	Ę	5,000 ppm	Na	Cl (P-	-18)	•••••	•••••	•••••	•••••	•••••		•••••	•••••	•••••		•• 196
Fig.	B19	Measured	l an	d est	imat	ed s	shear	viscos	sity f	or	3,000	ppm	Flopa	nam™	¹ 3630S	in
	~	7,000 ppm	Na(Cl (P-	-19)							•••••	•••••			•• 197
Fig.	B20	Measured	l an	d est	timat	ed s	shear	viscos	sity f	or	3,000	ppm	Flopa	nam™	¹ 3630S	in
		L0,000 ppm	n Na	nCl (F	>-20)								•••••			•• 197
Fig.	C1	Measured	G'	and	G''	for	Flopa	.am™3	630S	50	0 ppn	n, Na	Cl 1,0	00 p	pm (P	-1)
-		•••••			2										_	100
				•••••				••••••					•••••		•••••	•• 199
Fig.	C2	Measured	G'	and	G''	for	Flopa	.am™3	630S	50	0 ppn	n, Na	Cl 3,0	00 p	pm (P	2)
Fig.	C2	Measured	G'	and	G''_1	for	Flopa	am™3	630S	50	0 ppn	n, Na	Cl 3,0	00 pj	pm (P	-2) -199
Fig. Fig.	C2 C3	Measured Measured	G' 	and and	G''	for for	Flopa Flopa	am TM 3	630S	50 50	0 ppn 0 ppn	n, Na ^ı n, Na ^ı	Cl 3,0	900 p 900 p	pm (P pm (P	2) 199 3)
Fig. Fig.	C2 C3	Measured Measured	G' G'	and and	G''	for for	Flopa Flopa	am [™] 3 am [™] 3	630S	500 500	0 ppn 0 ppn	n, Na n, Na	Cl 3,0 Cl 5,0	00 pj	pm (P pm (P	2) 2) 3) 3)
Fig. Fig. Fig.	C2 C3 C4	Measured Measured Measured	G' G' G'	and and and	G'' G''	for for for	Flopa Flopa Flopa	am™3 am™3 am™3	630S 630S	500 500	0 ppn 0 ppn 0 ppn	n, Na n, Na n, Na	Cl 3,0 Cl 5,0 Cl 7,0	00 p 00 p	pm (P pm (P pm (P	2) 2) 3) 3) 4)
Fig. Fig. Fig.	C2 C3 C4	Measured Measured Measured	G' G' G'	and and and	G" : G" :	for for for	Flopa Flopa Flopa	am TM 3 am TM 3 am TM 3	630S 630S 630S	500 500	0 ppn 0 ppn 0 ppn	n, Na n, Na n, Na	CI 3,0 CI 5,0 CI 7,0	00 pj 00 pj	pm (P pm (P pm (P	2) 2) 3) 3) 4) 4) 200
Fig. Fig. Fig.	C2 C3 C4 C5	Measured Measured Measured Measured	G' G' G'	and and and and	G" : G" : G" :	for for for	Flopa Flopa Flopa Flopa	am [™] 3 am [™] 3 am [™] 3 am [™] 3	630S 630S 630S	500 500 500	0 ppn 0 ppn 0 ppn 0 ppn 0 ppn	n, Na n, Na n, Na	CI 3,0 CI 5,0 CI 7,0 CI 7,0	000 p 000 p 000 p 000 p	pm (P pm (P pm (P	2) 2) 3) 3) 4) 4) 4) 200 P5)
Fig. Fig. Fig. Fig.	C2 C3 C4 C5	Measured Measured Measured Measured	G' G' G'	and and and and	G" : G" : G" :	for for for	Flopa Flopa Flopa Flopa	am TM 3 am TM 3 am TM 3 am TM 3	630S 630S 630S 630S	500 500 500	0 ppn 0 ppn 0 ppn 0 ppn 0 ppn	n, Na n, Na n, Na n, Na	Cl 3,0 Cl 5,0 Cl 7,0 Cl 10,	00 p 00 p 00 p 00 p	pm (P pm (P pm (P ppm (2) 2) 3) 3) 4) 4) 4) 200 P5) 201
Fig. Fig. Fig. Fig.	C2 C3 C4 C5 C6	Measured Measured Measured Measured Measured	G' G' G' G'	and and and and and	G" : G" : G" : G" :	for for for for	Flopa Flopa Flopa Flopa Flopa	am TM 3 am TM 3 am TM 3 am TM 3	630S 630S 630S 630S	500 500 500	0 ppn 0 ppn 0 ppn 0 ppn 0 ppn	n, Na n, Na n, Na n, Na	Cl 3,0 Cl 5,0 Cl 7,0 Cl 10, Cl 10,	iq 00 iq 00 iq 00 iq 000 i i 000,	pm (P pm (P pm (P ppm (ppm (2) 2) 3) 3) 4) 4) 4) 200 P5) 201 (P6)
Fig. Fig. Fig. Fig.	C2 C3 C4 C5 C6	Measured Measured Measured Measured Measured	G' G' G' G'	and and and and and	G" : G" : G" : G" :	for for for for	Flopa Flopa Flopa Flopa	am TM 3 am TM 3 am TM 3 am TM 3	630S 630S 630S 630S	500 500 500	0 ppn 0 ppn 0 ppn 0 ppn 0 ppn	n, Na n, Na n, Na n, Na	Cl 3,0 Cl 5,0 Cl 7,0 Cl 10, IaCl 1	00 p 00 p 00 p 000 p 1,000	pm (P pm (P pm (P ppm (ppm (2) 2) 3) 3) 4) 4) 200 P5) 201 (P-6) 201
Fig. Fig. Fig. Fig.	C2 C3 C4 C5 C6 C7	Measured Measured Measured Measured Measured	G' G' G' G' G'	and and and and and	G" : G" : G" : G" :	for for for for	Flopa Flopa Flopa Flopa Flopa	am [™] 3 am [™] 3 am [™] 3 am [™] 3 am [™] 3	630S 630S 630S 630S 630S	500 500 500 1,0 1,0	0 ppn 0 ppn 0 ppn 0 ppn 0 ppn	n, Na n, Na n, Na n, Na om, N	Cl 3,0 Cl 5,0 Cl 7,0 Cl 10, [aCl 1	(00 p) (00 p) (00 p) (000 p) (000,	pm (P pm (P pm (P ppm (ppm (2) 2) 199 3) 200 4) 4) 200 4) 200 P5) 201 (P6) 201 (P7)
Fig. Fig. Fig. Fig.	C2 C3 C4 C5 C6 C7	Measured Measured Measured Measured Measured Measured	G' G' G' G' G'	and and and and and and	G'' := G'' := G'' := G'' :=	for for for for	Flopa Flopa Flopa Flopa Flopa	am TM 3 am TM 3 am TM 3 am TM 3 am TM 3	630S 630S 630S 630S 630S	500 500 500 1,0 1,0	0 ppn 0 ppn 0 ppn 0 ppn 0 ppn 000 pp	n, Na n, Na n, Na n, Na om, N	Cl 3,0 Cl 5,0 Cl 7,0 Cl 10, [aCl 1 [aCl 3	900 p 900 p 900 p 9000 j 9000,	pm (P pm (P pm (P ppm (ppm (2) 2) 199 3) 200 4) 200 4) 200 201 (P6) 201 (P7) 202

- **Fig. C8** Measured *G*′ and *G*″ for Flopaam[™]3630S 1,000 ppm, NaCl 5,000 ppm (P-8)
- Fig. C9 Measured G' and G'' for Flopaam[™]3630S 1,000 ppm, NaCl 7,000 ppm (P-9)

- Fig. C12 Measured G' and G'' for FlopaamTM3630S 2,000 ppm, NaCl 3,000 ppm (P-12) 204
- Fig. C14 Measured G' and G'' for FlopaamTM3630S 2,000 ppm, NaCl 7,000 ppm (P-14) 205
- **Fig. C15** Measured *G*′ and *G*″ for Flopaam[™]3630S 2,000 ppm, NaCl 10,000 ppm (P-15) 206
- Fig. C16 Measured G' and G'' for Flopaam[™]3630S 3,000 ppm, NaCl 1,000 ppm (P-16) 206
- **Fig. C17** Measured G' and G'' for FlopaamTM3630S 3,000 ppm, NaCl 3,000 ppm (P-17) 207
- Fig. C19 Measured G' and G'' for FlopaamTM3630S 3,000 ppm, NaCl 7,000 ppm
- **Fig. C20** Measured G' and G'' for FlopaamTM3630S 3,000 ppm, NaCl 10,000 ppm (P-20) 208



석유회수증진 폴리머 용액의 유변학적 특성과 주입도에 대한 온도 영향 분석 연구

강 판 상

한국해양대학교 대학원 해양에너지자원공학과

폴리머 주입법은 점도가 높은 폴리머 용액을 저류층에 주입하여 유동도 비를 낮추고 접촉효율을 높이는 석유회수증진 기술 중 하나로 현장에 널리 적용되고 있다. 폴리머 주입법에서 주입 유체의 점도와 같은 유변학적 특성이 오일회수효율, 주입도 등에 큰 영향을 준다. 저류층과 같은 다공질 매체 내에서 점탄성 특성에 의해 shear thinning 특성, shear thickening 특성이 복합적으로 나타나는 석유회수증진 폴리머 용액의 유변학적 특성은 온도에 영향을 받는다. 따라서 이 여구에서는 주요 영향인자 중 하나인 온도가 석유회수증진 폴리머 용액의 유변학적 특성에 미치는 영향을 분석하고 온도에 따른 유변학적 특성 변화가 폴리머 용액 주입도에 미치는 영향을 파악하였다. 이를 위해 석유회수증진 폴리머의 다양한 용액 조건(폴리머 농도, 염도)에서 온도에 따른 유변학적 특성을 측정하였다. 온도에 따른 shear thinning 특성을 rheometer를 이용해 측정하고 Carreau 모델, Martin 모델, Lee(2009) 경험식을 적용해 분석하였다. 이를 통해 shear thinning 특성인자를 도출하였고 온도와 대상 폴리머 용액의 shear thinning 특성 관계식을 제안하였다. 도출한 shear thinning 특성인자와 관계식을 적용해 shear thinning 거동을 추정하고 측정값과



xvii

비교한 결과 오차는 7.75%(AARD)였다. Shear thickening 특성에 대한 주요 유체 물성인 완화시간에 대한 온도 영향을 rheometer와 cross-over 모델을 이용해 측정하였고 WLF 모델, Kim(2010, 2017) 경험식을 적용하여 분석하였다. 다양한 폴리머 용액 조건에서 완화시간의 온도 영향 특성 인자를 도출하였고 이를 적용해 추정한 완화시간은 측정값과 일치하는 것을 확인하였다. 또한, 코어유동 실험을 통해 온도에 따른 폴리머 용액의 shear thickening 특성 변화를 측정하였고 unified viscosity 모델을 적용해 분석하였다. 그 결과 온도가 낮으면 shear thickening에 의한 대상 폴리머 용액의 점도 상승 정도와 밀접한 관련이 있는 unified viscosity 모델 변수인 μ_{max} 가 높아지고 점도 상승 기울기와 관련이 있는 n2가 커지는 공통적인 결과를 얻었다. 또한, 온도에 따라 코어 전단부에서 추가적인 압력 손실이 발생하는 entrance pressure drop 현상이 발생하는 것을 발견하였고 이로 인해 폴리머 물리적 분해가 발생하였다. Entrance pressure drop 발생 정도는 대상 다공질 매체 내 용액의 shear thickening 특성을 나타내는 Deborah number와 밀접한 관계가 있는 것을 파악하였다. 실험으로 측정, 분석한 폴리머 용액의 shear thinning, shear thickening 특성을 현장 조건을 반영한 저류층 시뮬레이션에 적용한 결과 주입도는 온도에 따른 폴리머 용액의 유변학적 특성 변화에 의해 34.3%, entrance pressure drop에 의해 4.1% 감소하였다. 오일 누적 생산량은 온도에 따른 폴리머 용액의 유변학적 특성 변화에 의해 52.5%, entrance pressure drop에 의해 5.2% 감소하였다. 이 연구에서 제시한 실험과 분석방법을 적용한다면 온도에 따른 폴리머 용액의 유변학적 특성이 폴리머 주입법 성능에 미치는 영향을 파악할 수 있다. 또한, 저류층에 도달한 폴리머 용액 온도가 저류층 온도와 같도록 제어하여 폴리머 용액 주입도 감소 문제를 해결할 수 있는 단열법 또는 가열법 적용성 검토에 활용이 가능할 것으로 사료된다.

주요어: 석유회수증진; 온도; 폴리머 용액; 점도; 점탄성



xviii

Analysis of Temperature Effect on Rheological Characteristics and Injectivity of Polymer Solution for Enhanced Oil Recovery

Pan-Sang Kang

Graduate School of Korea Maritime and Ocean University Department of Ocean Energy & Resources Engineering

Abstract

Polymer flood which is he injection of viscous polymer solution into reservoir, is one of commercial technology for enhanced oil recovery by decreasing mobility ratio and increasing sweep efficiency. Rheological characteristics of injected polymer solution is primary influential factor on performance (injectivity and oil recovery) of polymer flood. The behavior of polymer solution in the reservoir shows complex rheological characteristics (shear thinning and shear thickening) by its viscoelasticity. In this research, temperature effect on rheological characteristics of polymer solution and was experimentally measured and analyzed in various solution conditions (polymer concentration and salinity). The effect of rheological characteristics of polymer solution depending on temperature on injectivity was analyzed using reservoir simulation. For shear thinning characteristics, it was experimentally measured using rheometer and analyzed using Carreau model, Martin model and Lee (2009) correlation. Model parameters and new correlation explaining the relationship between temperature and shear thinning characteristics were



suggested. The error between measured values and estimated values for shear thinning characteristics was 7.75% (AARD). Relaxation time is one of primary properties of fluid for quantifying shear thickening characteristics. Relaxation time depending on temperature was measured using rheometer with cross-over model and analyzed using WLF model and Kim (2010, 2017) correlation. Model parameters explaining the relationship between temperature and relaxation time were suggested. Estimated relaxation time matched well with measured relaxation time. Shear thickening characteristics depending on temperature was measured using core flood and analyzed using unified viscosity model. As a result, $\mu_{\rm max}$ and n_2 of unified viscosity model increased with decreasing temperature. The occurrence of entrance pressure drop at core inlet depending on temperature was found. After occurrence of entrance pressure drop, mechanical degradation of injected polymer solution occurred. Degree of entrance pressure drop and Deborah number which is one of primary influential factors on shear thickening characteristics in porous media was closely related each other. The findings of rheological characteristics of polymer solutions were applied to reservoir simulation. As a result, injectivity of polymer was decreased by 34.3% due to temperature effect on rheological characteristics and by 4.1% due to entrance pressure drop. Cumulative oil production was decreased by 52.5% due to temperature effect on rheological characteristics and by 5.2% due to entrance pressure drop. The experimental and analysis methods in this research can be applied to investigation of effect of rheological characteristics of polymer solution depending on temperature on performance of polymer flood. Furthermore, the results by these experimental and analysis methods can be applied to feasibility analysis of insulation or heating method for solving issue of injectivity loss of polymer flood.

KEY WORDS: Enhanced Oil Recovery; Temperature; Polymer Solution; Viscosity; Viscoelasticity



XX

제1장서 론

저류층 자체압력으로 오일을 생산하는 과정을 1차 회수(primary recovery)라 한다. 오일 생산이 이루어짐에 따라 저류층 압력이 낮아져 오일 생산성 정도가 감소하므로 주입정을 통해 물 등을 주입하여 저류층 압력 감소를 완화하고 생산정으로 오일을 밀어내는 과정을 2차 회수(secondary recovery)라 한다. 오일의 젂도가 너무 높아 다른 조치 없이 1차 회수에 의한 오일 생산이 불가능하거나 2차 회수 적용 후에도 경제적인 오일 생산이 불가능한 경우 석유회수증진(Enhanced Oil Recovery, EOR) 방법을 적용한다. EOR이란 저류층에 존재하지 않는 물질을 주입하여 오일의 생산량을 증가시키는 기술이다(Lake, 1989; Lim, 2007; Kang and Lim, 2011). 2차 회수 기술 중 물을 주입하는 수공법(water flood)은 비교적 낮은 비용과 적용이 간단한 장점이 있어 1차 회수 후 현장에서 널리 적용되어오고 있다. 일반적으로 수공법에 사용되는 물은 점도가 약 1 cp로 오일보다 낮기 때문에 유동도(mobility)가 더 높아 유동도 비(mobility ratio)가 높으므로 주입된 유체가 부존된 유체(오일)를 생산정으로 밀어내기보다는 먼저 앞질러 흐르게 되는 수지(fingering) 현상이 나타난다(Fig. 1). 유동도란 식(1)과 같이 대상 유체의 점도에 대한 유체투과도 (permeability)의 비로 유동도가 높으면 대상 다공질 매체 내에서 더 잘 흐른다.

$$\lambda = \frac{k}{\mu} \tag{1}$$

k: permeability λ : mobility μ : viscosity



1

유동도 비란 식(2)와 같이 주입 유체에 대한 부존 유체 유동도의 비를 의미한다(Sheng, 2011).

$$M = \frac{\lambda_1}{\lambda_2} \tag{2}$$



Fig. 1 Behavior of injected fluid in case of M > 1(Glatz, 2013)

수지 현상이 발생하면 주입유체가 부존유체에 접촉하는 비를 의미하는 접촉효율(sweep efficiency)이 낮아진다. 접촉효율이란 저류층 부피에 대한 주입유체의 저류층 접촉부피다. 점도가 낮은 유체를 주입하는 경우 수지 현상이 발생하여 접촉효율이 낮아 주입유체와 접촉하지 못한 오일(bypassed oil)이 저류층에 다량 남아있게 된다. 일반적으로 수공법은 10~40% OOIP(Original Oil In Place)의 오일 생산이 가능하다(Kang *et al.*, 2016a). 현장에서는 수지 현상을 완화하고 접촉효율을 높여 미접촉오일을 생산하기



위해 EOR 기술 중 하나인 폴리머 주입법(polymer flood)을 적용한다. 폴리머 주입법은 점도가 높은 폴리머 용액을 저류층에 주입하여 오일 생산량을 증진시키는 기술이다. 주입유체의 점도가 높아지면 식(2)와 같이 유동도 비를 낮출 수 있다. 유동도 비가 낮아지면 수지 현상이 완화되고 접촉효율이 높아져(Abu-Shiekah *et al.*, 2014) 주입유체가 저류층에서 더 많은 오일을 생산정으로 밀어낼 수 있다(Fig. 2, 3).



Fig. 2 Behavior of injected fluid in case of M < 1(Glatz, 2013)



Fig. 3 Schematic illustration of polymer flood(El-hoshoudy et al., 2017)



폴리머 주입법 적용이 적합하지 않은 저류층 조건이 있으므로 폴리머 주입법 적용의 적합성 파악을 위한 screening criteria가 제안되었다(Table 1).

parameter	screening criteria		
formation type	sandstone preferred		
oil viscosity	≤240 cp		
oil gravity	≥15.2 °API		
oil saturation	>residual oil saturation		
reservoir temperature	≤185 °F		
reservoir permeability	≥10 md		
salinity of formation water	≤20,000 ppm		
hardness of formation water	≤800 ppm		
194	5		

Table 1 Screening criteria for polymer flood(Kang et al., 2016a)

폴리머 주입법에서 주입 유체의 점도와 같은 유변학적(rheological) 특성이 오일회수효율, 주입도(injectivity) 등에 큰 영향을 주므로 관련 연구들이 많이 수행되어져 왔다. 특히 과거에는 폴리머 주입법이 미접촉오일만 생산이 가능한 것으로 알려져 왔으므로 미접촉오일 생산에 큰 영향을 미치는 폴리머 용액의 shear thinning 특성에 대해 중점적으로 연구가 수행되었다. Shear thinning이란 전단율(shear rate)이 높아지면 대상 유체의 점도가 감소하는 유변학적 특성이다. 기존 연구(Mungan, 1969; Nouri and Root, 1971; Mungan, 1972; Ferrer, 1972; Martin and Sherwood, 1975; Szabo, 1979; Ward and Martin, 1981; Nashawi, 1991)에서는 실험을 통해 폴리머 용액의 shear thinning 유변학적 특성에 대한 주요 영향요소가 폴리머의 분자량, 농도, 가수 분해도(degree of hydrolysis)와 용매의 양이온 종류, 양이온 농도, 온도인 것을 파악하였다.



Lee(2009)는 이러한 영향요소의 영향 정도를 분석하여 Carreau 모델(Carreau, 1972)을 이용해 폴리머 용액의 shear thinning 특성에 의한 점도를 추정할 수 있는 경험식을 제안하였다. Kang 등(2013, 2016b)은 Lee 경험식(2009)을 이용하여 추정한 폴리머 용액의 shear thinning 점도와 측정한 점도를 비교하였다. 온도에 따라 추정한 폴리머 용액의 shear thinning 점도 값이 측정값과 상대적으로 큰 오차가 있는 것을 발견하여 온도가 폴리머 용액의 shear thinning 특성에 미치는 영향에 대한 추가적인 분석이 필요함을 시사하였다.

저류층과 같은 다공질 매체 내에서 석유회수증진 폴리머 용액은 뉴턴 유체, shear thinning, shear thickening의 복합적인 유변학적 특성을 보인다. 여기서 shear thickening은 전단율이 높아지면 대상 유체의 점도가 증가하는 유변학적 특성이다. 매우 낮은 전단율 조건에서 폴리머 용액은 뉴턴 유체 특성을 보인다. 전단율이 높아지면서 폴리머 용액은 shear thinning 특성을 보이다가 일정 전단율 이상 조건에서 shear thickening 특성을 보인다(Maerker and Sinton, 1998). 이러한 특성은 석유회수증진 폴리머의 점탄성(viscoelasticity)에 기인한다. 점탄성이란 물체에 힘을 가했을 때 액체로서의 성질과 고체로서의 성질이 동시에 나타나는 물질의 특성이다. 과거에는 폴리머 주입법을 위해 분자량이 상대적으로 작은 폴리머를 사용하였고 이러한 폴리머는 shear thickening 거동이 잘 나타나지 않아 해당 유변학적 특성에 대한 분석은 크게 주목받지 않았다(Delshad et al., 2008). 그러나, 기술의 발전과 더불어 더 많은 오일회수를 위해 분자량 2천만 Dalton 이상의 폴리머 적용을 고려하기 시작했다. 분자량에 따른 폴리머의 용액 점도를 비교해보면 동일 농도 조건에서 분자량이 큰 폴리머 점도가 더 높으며, 분자량이 상대적으로 큰 폴리머의 용액은 shear thickening 거동이 크게 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 특성은 대상 폴리머 용액의 주입도, 접촉효율 향상에 의한 추가 오일회수에 영향을 미치므로 해당 특성이 주목받기 시작했다. 폴리머 용액의 점탄성 특성에 의한 shear thickening 특성은 완화시간(relaxation time)을 이용하여 정량화할 수 있다(Green and Willhite, 1998; Koh, 2015; Kim et al., 2017). Kim 등(2010)은 폴리머 용액의 완화시간에 각 요소들(폴리머 농도, 염도, 온도)이 미치는 영향을 분석하였다. 그 결과 폴리머 종류에 따른 영향요소와



완화시간의 관계를 도출하였다. 이 중 온도의 영향은 미미하다는 결론을 도출하였는데 이러한 분석은 온도에 따른 완화시간의 변화 정도가 적게 나타나는 10,000ppm NaCl 조건에서 분석을 수행한 것이다. 따라서 온도와 완화시간의 관계 파악을 위해서는 더 다양한 폴리머 용액 조건에서 추가적인 분석이 필요함을 시사하였다(Koh, 2015).

다공질 매체 내에서 온도에 따른 폴리머 용액의 유변학적 특성 변화는 폴리머 용액 주입도에 직접적인 영향을 미친다. 주입도는 식(3)과 같이 압력감소에 대한 주입유량 비이다.

$$I = \frac{q_i}{\Delta p} \tag{3}$$

Ι	: injectivity
q_i	: injection rate
Δp	: pressure drop

주입도가 높으면 유체 주입 시 압력감소가 낮은 상태에서 빨리 주입되는 것을 의미하므로 폴리머 주입법의 효율이 높아진다. 주입도는 대상 폴리머 주입법 프로젝트 비용에 큰 영향을 미치므로 대상 프로젝트의 성공 여부에 직접적인 관련이 있다(Zhong et al., 2017). 예를 들어 주입도가 약 40~60% 감소한 경우 수백만 달러의 손실을 발생시킬 수 있다(Lyons and Plisga, 2004). 주입도를 높이기 위해서는 주입유량을 높이거나 압력감소를 줄이면 되나 폴리머 용액은 점도가 높아 일반적으로 주입유량을 높이면 압력감소가 증가하여 주입도가 낮다. 일정 이상의 주입유량으로 높이면 주입정 근처에 불필요한 균열이 발생하여 상대적으로 고가의 폴리머 용액이 해당 균열에 우선적으로 흐르는 경향이 발생하므로 오일회수율이 낮아질 수 있다(Seright et al., 2009). 폴리머 용액의 주입도는 해당 용액의 유변학적 특성에 큰 영향을 받으므로(Luo et al., 2016) shear thickening 특성이 나타나는 폴리머 용액 조건에서는 주입정 근처에서 주입도 감소가 더 커진다. 주입정 근처에서 매우 높은 전단율이 발생하므로 폴리머 용액의 점도가 크게 높아지고 이는 주입도 감소로 직결된다. 이로 인해 폴리머 점탄성 특성이 주입도에 미치는 영향에



대한 연구가 수행되어 왔다(Seright, 1983; Seright *et al.*, 2009; Sharma, 2010; Dupas et al., 2013; Hincapie and Ganzer, 2015). 지상 또는 해상에서 제조된 폴리머 용액은 특수한 작업 공정을 거치지 않는다면 상온과 유사한 온도 상태이므로 고온인 저류층으로 고속 주입되면서 온도 변화를 겪게 된다. 저류층에 도달한 폴리머 용액은 지열을 제공받아 그 온도가 점차 저류층 온도와 같아지게 되므로 주입정과 거리가 먼 저류층에서 폴리머 용액의 온도 변화는 거의 발생하지 않는다. 주입배관에서 나와 저류층과 처음 접촉하게 되는 지점인 암석 접촉면(sandface)에서 폴리머 용액의 온도는 저류층 온도보다 낮은 상태가 될 가능성이 높다. Fig. 4는 주입 시 깊이에 따른 유체 온도 변화를 나타낸 것으로 액체는 기체와 달리 온도 변화가 크지 않다. 또한, 석유회수증진 폴리머는 수용성이기에 대부분의 용매가 되는 물의 큰 열용량으로 온도가 빨리 변하지 않는다.



저류층에서 왁스 집적, 이산화탄소 주입법(CO₂ flood) 연구 분야에서는 저온 주입유체가 저류층 또는 오일회수에 미치는 영향에 대한 분석이 이루어져 왔으나(Maloney, 2005; Muggeridge *et al.*, 2013; Wang *et al.*, 2016) 폴리머 주입도의 온도 영향에 대한 연구사례는 없다. 캐나다의 Pembina field(King and Adegbesan, 1997), Senex field(Cassinat *et al.*, 2002), 시베리아 동부 지역의 Verkhnechonskoye field(Grinchenko *et al.*, 2013), 인도의 Mangala field(Pandey *et al.*, 2012)에서 주입유체에 의해 주입정 근처의 온도가 낮아져 주입도가 낮아진 사례가 있다. 이와 같이 현장에서 저온 유체 주입에 의한 주입도 감소 문제가 발생하고 높은 점도에 의한 주입도 문제가 중요한 폴리머 주입법에서 이에 대한 영향 분석이 필요하다. 과거 대부분의 폴리머 주입법 적용 사례는 육상 유전에 집중되어 있으나 해양 유전의 노후화, 폴리머 주입법 기술 발전에 따라 해양 유전에서도 폴리머 주입법이 적용되고 있다. 해양 유전에서는 주입유체가 해저와 같은 저온환경에 노출된 긴 주입배관을 통과하며 주입유체의 온도 손실이 불가피하므로 저온 유체 주입에 의한 주입도 감소 영향 분석 연구는 향후 더욱 중요해질 수 있다.

폴리머 주입법의 성능에 큰 영향을 미치는 폴리머 용액의 유변학적 특성에 관한 연구는 활발히 이루어져 왔으나 상기한 바와 같이 온도에 따른 폴리머 용액이 유변학적 특성 변화 관련 연구는 충분히 이루어지지 않았으므로 기존 연구결과와 현장에서 실제로 작용하는 폴리머 용액의 유변학적 특성에는 큰 차이가 존재한다. 이 연구에서는 이러한 차이를 줄이기 위해 저온 폴리머 용액 주입 시 폴리머 주입법 성능에 미치는 영향을 파악하고자 한다. 이를 위해 현재 석유회수증진 목적으로 가장 많이 사용되는 상용 폴리머를 대상으로 다양한 용액 조건(폴리머 농도, 염도 등)에서 유변학적 특성(shear thinning, shear thickening)에 대한 온도 영향을 분석하고 이에 대한 유변학적 특성 변화가 주입정 근처에서 대상 폴리머 용액의 주입도에 미치는 영향을 분석하고자 한다.

2 장에서는 석유회수증진 폴리머 용액의 유변학적 특성과 폴리머 주입법 적용 시 문제점(또는 고려사항)에 관한 기존 연구결과들에 대해 서술하였다.

3 장에서는 폴리머 용액의 shear thinning 특성을 rheometer를 이용해 측정한



방법, 결과에 대해 설명하였다. 측정 결과를 기존 shear thinning 모델을 이용해 분석하고 shear thinning 특성에 대한 온도 영향 모델 도출 결과를 설명하였다.

4 장에서는 폴리머 용액의 점탄성 특성을 정량화하는 목적으로 사용되는 완화시간을 rheometer로 측정한 방법, 결과를 설명하였다. 측정 결과를 기존 완화시간 모델을 이용해 분석하고 완화시간에 대한 온도 영향인자 값 도출 결과를 설명하였다.

5 장에서는 다공질 매체 내에서 폴리머 용액의 shear thickening 특성을 코어유동 실험을 통해 측정한 방법, 결과를 설명하였다. 측정 결과를 기존 유변학적 모델을 이용해 분석하고 shear thickening 특성을 나타내는 인자에 관한 온도에 영향 분석 결과를 설명하였다. 또한, 저온 폴리머 용액을 다공질 매체 주입 시 발생하는 entrance pressure drop 현상에 대해 분석한 결과를 설명하였다.

6 장에서는 2, 3, 4 장에서 측정, 분석한 폴리머 용액의 shear thinning, 완화시간, shear thickening 특성에 대한 온도 영향, entrance pressure drop의 저류층 시뮬레이션 적용 방법을 설명하였다. 저온 폴리머 용액이 저류층에 주입될 경우 온도에 따른 폴리머 용액의 유변학적 특성과 entrance pressure drop 발생이 폴리머 주입법 성능에 미치는 영향 분석 결과를 설명하였다.

7 장에서는 이 연구에서 도출한 폴리머 용액의 shear thinning, 완화시간, shear thickening 특성에 대한 온도 영향과 이 영향이 폴리머 주입법 성능에 미치는 영향을 요약하였다.



9

제 2 장 석유회수증진 폴리머 용액 특성

2.1 연구대상 폴리머

Collection @ kmou

과거에 석유회수증진을 위한 폴리머로 PAM(polyacrylamide)을 일부 현장에서 사용했으나 PAM은 미네랄 성분과 흡착하려는 경향이 심하여 주입에 필요한 폴 리머 양이 많아지거나 낮은 주입도 등과 같은 각종 문제가 발생하였다. 주입된 폴리머의 흡착 정도를 낮추기 위해 PAM을 가수분해(hydrolysis) 시킨 것이 HPAM(hydrolyzed polyacrylamide)이다. 가수분해는 HPAM의 아마이드(amide) 그 룹(*CONH*₂)이 카복실(carboxyl) 그룹(*COO⁻*)으로 치환되는 과정으로 가수분해 정도(degree of hydrolysis)는 치환된 아미드 그룹의 몰분율(mole fraction)을 의 미한다. 상업적으로 판매하고 있는 대부분의 HPAM은 가수분해 정도가 15~ 35%로 알려져 있다. HPAM은 아크릴아마이드(acrylamide)와 아크릴산이 결합된 수용성(water-soluble) 공중합체(copolymer)로 분자사슬 구조는 Fig. 5와 같다.



Fig. 5 Molecular chain structure of HPAM(Kang et al., 2016b)

HPAM은 다른 폴리머에 비해 저렴하고 점도 상승 능력이 높으며 구매를 통한 확보가 쉬워 전 세계 현장에서 가장 널리, 많이 사용되는 폴리머다(Manrique *et al.*, 2007; Sheng, 2011; Standnes and Skjevrak, 2014; Kang *et al.*, 2016a; Kang

et al., 2016b). 또한, HPAM은 이외 가장 널리 사용되는 폴리머 중 다른 하나인 잔탄(xanthan)보다 점탄성 능력이 큰 것으로 알려져 있어(Wang et al., 2008) 이 논문에서 연구대상 EOR 폴리머는 HPAM으로 선정하였다. HPAM 중 Flopaam[™]3330S, Flopaam[™]3630S(SNF Floerger[®])는 현장에서 많이 사용되는 석유회수증진 폴리머 종류 중 하나다(Kim et al., 2010; Kang et al., 2016b). 이 2가지 폴리머의 분자량은 각각 8백만, 2천만 Dalton으로 Flopaam[™]3630S의 분자량이 Flopaam[™]3330S보다 2배 이상 크다. 폴리머 분자량 2천만 Dalton 이상인 경우 shear thickening 특성이 나타날 가능성이 높으므로(Delshad et al., 2008) 주입도 문제를 발생시킬 가능성이 크다. 그러므로 이 논문에서의 연구대상은 Flopaam[™]3630S로 선정하였다.

2.2 폴리머 용액 유변학적 특성

점도는 유동하는 유체에 작용하는 내부저항(Sutton et al., 2006; Kang, 2011)으로 석유회수증진 폴리머 용액의 물성 중 가장 중요하다(Sorbie, 1991; Sheng, 2011). 유체는 유변학적 특성에 따라 뉴턴(Newtonian) 유체와 비뉴턴(Non-Newtonian) 유체로 분류할 수 있다. 뉴턴 유체는 전단율(shear rate)이 변함에 따라 점도가 일정한 유체를 의미한다. 비뉴턴 유체는 전단율(shear rate)이 변함에 따라 점도가 변하는 유체다. 일부 문헌(Bird et al., 1977; Sorbie, 1991)에서는 비뉴턴 유체의 점도표기를 μ 대신 η 로 표기한다. 현재 석유공학 분야에서 점도를 대부분 μ 로 표기하고 사용하므로 이 논문에서는 뉴턴, 비뉴턴 점도표기를 μ 로 통일하였다. 폴리머 용액의 점도는 일반적으로 벌크(bulk) 상태에서 viscometer 또는 rheometer로 측정한다. 이렇게 벌크 상태에서 측정된 점도를 shear viscosity라 하고 통상적으로 일컫는 폴리머 용액의 점도는 shear viscosity를 말한다. 측정된 폴리머 용액의 shear viscosity는 Fig. 6과 같이 비뉴턴 특성을 나타낸다. Shear viscosity와 이후에 설명할 겉보기 점도(apparent viscosity) 외 점도 종류는 Table 2와 같다.





rate

 Table 2 Defining relationship associated with viscosity of polymer solution(Kang, 2011)

Symbol	Terminology	Definition
μ_I	inherent viscosity	$\mu_I = \frac{\ln \mu_r}{C_p}$
μ_R	reduced viscosity	$\mu_R = \frac{\mu_{sp}}{C_p}$
μ_r	relative viscosity	$\mu_r = \frac{\mu}{\mu_s}$
μ_{sp}	specific viscosity	$\mu_{sp}=\mu_r-1$
$ \mu $	intrinsic viscosity	$ \mu = \lim_{C_{p^{\rightarrow} \infty}} \mu_R$
~ .		

 C_p : polymer concentration

 μ_s : solvent viscosity
HPAM 용액의 점도는 다음과 같은 요소들에 의해 영향을 받는다.

첫째로, 전단율이다. Fig. 6과 같이 일정 전단율 이하 조건에서는 거의 뉴턴 유체와 같으나 그 이상의 전단율 조건에서는 점도가 낮아진다. 이렇게 전단율이 높아지면 점도가 낮아지는 현상을 shear thinning이라 한다. 일정 이상의 전단율 조건에서는 거의 뉴턴 유체와 같고 낮아진 점도는 용매의 점도보다 낮아지지 않는다.

둘째로, 폴리머 농도이다. 폴리머 농도는 폴리머 분자 간 상호 작용에 영향을 미쳐 폴리머 농도가 높아지면 용액의 점도는 높아진다.

셋째로, 폴리머 분자량이다. 폴리머 분자량이 크면 폴리머 분자사슬 크기가 크다. 폴리머 분자사슬이 커지면 용액의 점도는 높아지나 물리적 분해에 취약해진다.

넷째로, 용매의 양이온이다. HPAM의 분자사슬에서 카복실 그룹은 음의 전하가 나타난다. 낮은 양이온 농도 또는 염도 조건에서 음 전하 간의 척력으로 인해 분자사슬이 펴지게 되면 HPAM 용액의 점도는 높아진다. 높은 양이온 농도 또는 염도 조건에서는 카복실 그룹 주위의 양이온이 음 전하 영향을 줄여 HPAM 분자사슬이 펴지지 않고 수축하면 HPAM 용액의 점도가 낮아진다(Reichenbach-Klinke *et al.*, 2011). 일반적으로 저류층에 존재하고 주입된 폴리머 용액에 영향을 미칠 수 있는 양이온은 1가 양이온 중 Na^+ , K^+ 과 2가 양이온 중 Ca^{2+} , Mg^{2+} 이 있다. HPAM 분자사슬에 1가 양이온보다 2가 양이온이 더 강한 결합을 할 수 있어 2가 양이온이 용액 점도 감소에 더 큰 영향을 미치는 것으로 알려져 있다(Szabo, 1979; Zaitoun and Potie, 1983; Moradi-Araghi *et al.*, 1987; Koh, 2015).

다섯째, 온도이다. 온도가 높아지면 폴리머 분자와 분자사슬 간 활동성(activity)이 증가하여 분자 간 마찰력이 줄어들어 점도가 줄어든다. Arrhenius 식(식(4))으로 온도와 점도 관계 설명이 가능하다. 폴리머 마다 E_a 는 각각 다르고 E_a 값이 크면 해당 폴리머 용액 점도가 온도에 더 민감하게 변한다(Sheng, 2011).



$$\mu = A_p \exp(\frac{E_a}{RT}) \tag{4}$$

A_p	: frequency factor
E_a	: activity of polymer solution
R	: universal gas constant
T	: absolute temperature
μ	: viscosity

이와 같은 요소와 폴리머 용액의 점도의 관계를 분석한 다양한 연구결과들이 있다. Bird 등(1960)은 폴리머 용액의 점도와 전단율과의 관계를 나타낸 power law 모델을 제안하였다(식(5)). 뉴턴 유체는 n이 1이 되고 폴리머 용액과 같이 shear thinning 거동을 나타내는 유체는 n이 일반적으로 0.4~0.7로 1 이하다. 상기한 바와 같이 폴리머 용액의 점도는 일정 전단율 이하 조건 또는 이상 조건에서는 거의 뉴턴 유체와 같이 점도 변화가 없고, 전단율이 아무리 높아져도 용매 점도 이하로 내려갈 수 없으므로 power law 모델의 적용에 대한 한계가 있다.

1945

$$\mu = K \dot{\gamma}^{(n-1)}$$

(5)

K: flow consistency indexn: flow behavior index $\dot{\gamma}$: shear rate μ : viscosity

Collection @ kmou

Huggins 식은 specific viscosity, intrinsic viscosity, 폴리머 농도와의 관계를 나타낸다(Rodriguez, 1983)(식(6)).

$$\frac{\mu_{sp}}{C_p} = |\mu| + k' |\mu|^2 C_p \tag{6}$$



C_{p}	: polymer concentration
k'	: Huggins constant
$ \mu $: intrinsic viscosity
μ_{sp}	: specific viscosity

Kreamer 식은 relative viscosity, intrinsic viscosity, 폴리머 농도의 관계를 나타낸다(식(7))(Sorbie, 1991). Huggins 모델과 Kraemer 모델은 일반적으로 함께 사용하여 intrinsic viscosity를 도출하는 목적으로 활용한다.

$$\frac{\ln\mu_r}{C_p} = |\mu| - k'' |\mu|^2 C_p \tag{7}$$

C_{p}	: polymer concentration
$k^{\prime\prime}$: Kraemer constant
$ \mu $: intrinsic viscosity
μ_r	: relative viscosity

Mark-Houwink(Bird *et al.*, 1977) 모델은 폴리머 분자량과 intrinsic viscosity의 관계를 나타낸다(식(8)).

 $|\mu| = K' M^a$

(8)

- a, K' : polymer specific empirical constant
- *M* : molecular weight of polymer
- $|\mu|$: intrinsic viscosity

Collection @ kmou

Flory-Huggins 모델(Flory, 1953)은 식(9)와 같이 폴리머 농도, 염도, 전단율이 극히 낮은 조건에서 점도와의 관계를 나타낸다. 여기서 *C*_{sep}는 식(10)과 같다 (UTCHEM, 2000).

$$\mu^{0} = \mu_{W} (1 + (A_{p1}C_{p} + A_{p2}C_{p}^{2} + A_{p3}C_{p}^{3})C_{sep}^{Sp})$$

$$C_{sep} = \frac{C_{51} + (\beta_{p} - 1)C_{61}}{C_{11}}$$
(10)

$A_{p1}, A_{p2}, A_{p3}, S_p$: fitting constants
C_{11}	: water volume fraction in the aqueous phase
$C_{\!51}$: anion concentration
$C_{\!61}$: divalent concentration
C_{p}	: polymer concentration
$C_{\!sep}$: effective salinity of polymer solution
β_p	: fitting constants, typically 10 (Sheng, 2011)
μ^0	: shear viscosity at zero shear rate
μ_W	: viscosity of water

온도와 점도 관계를 나타낼 수 있는 식은 Arrhenius 식(식(4))을 변형한 식(11) 이 있다(Sheng, 2011).

1945

$$\mu = \mu_{ref} \exp[E_a(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}})]$$

Collection @ kmou

(11)

E_a	: activity of polymer solution
T	: absolute temperature
T_{ref}	: reference temperature
μ	: viscosity
μ_{ref}	: viscosity at T_{ref}

이러한 특성의 석유회수증진 폴리머 용액은 저류층과 같은 다공질 매체 내에서는 Fig. 7과 같이 뉴턴 유체의 유변학적 특성, 전단율이 높아짐에 따라 점도가 낮아지는 shear thinning 거동과 더불어 shear thickening 거동을 보인다.



Fig. 7 Rheological behavior of polymer solution in porous media

뉴턴 유체의 유변학적 특성 구간의 점도는 Newtonian viscosity, shear thinning 거동 구간의 점도는 shear viscosity, shear thickening 거동 구간의 elongational viscosity 또는 extentional viscosity라 점도는 하다. shear thickening은 전단율이 높아짐에 따라 점도가 높아지는 유변학적 특성으로 폴리머의 점탄성 특성에 의한 것으로 알려져 있다(Han *et al.*, 1995; Wang *et* al., 2001; Wu et al., 2007; Huh and Pope, 2008). 점탄성 특성은 물질에 힘을 가했을 때 탄성과 점성 특성이 동시에 나타나는 현상으로 진동 물성(oscillatory property)이라고도 한다. 여기서, 탄성은 일정 이하의 변형이 발생하더라도 원래대로 돌아가는 특성을 의미한다. Cone & plate(Fig. 8(a)), Couette(Fig. 8(b)) 종류 등과 같은 일반적인 viscometer나 rheometer로는 shear thickening 거동을 확인할 수 없고 코어유동(core flood) 실험과 같은 다공질 매체 시료를 이용한 특수 실험방법을 적용하여 확인이 가능하다. 저류층과 같은 다공질 매체 내에서 발생하는 점도는 공극률(porosity), 유체투과도 등에 영향을 받기 때문에



viscometer 또는 rheometer로 측정하는 폴리머 용액의 shear viscosity와 다르다. 다공질 매체 내에서 발생하는 점도를 겉보기 점도(μ_{app})라 하고 폴리머 주입법 설계 또는 평가를 해야 하는 엔지니어 입장에서는 shear viscosity보다 겉보기 점도가 더 중요한 정보다. 겉보기 점도를 측정하는 일반적인 방법은 코어유동 실험을 수행하는 것이다.







Measure torque, T_{cp} for a set angular velocity, ω_{cp} Cone and plate viscometer (r = the cone/plate radius):

Shear rate (constant), $\dot{r}_{cp} = \frac{\omega_{cp}}{\theta_{cp}}$ Shear viscosity, $\eta(\dot{r}_{cp}) = \frac{3T_{cp}}{2\pi r^3 \dot{r}_{cp}}$



Measure torque, T_{co} for a set angular velocities of inner and outer cylinders (ω_{in} and ω_{out})

Couette viscometer (R_1 , R_2 = the inner/outer radii of the Couette cylinder):

Shear rate (constant),
$$\dot{r}_{co} = \frac{|\omega_{out} - \omega_{in}|R_1}{(R_2 - R_1)}$$

Shear viscosity,
$$\eta(\dot{r}_{co}) = \frac{T_{co}(R_2 - R_1)}{2\pi R_1^3 H |\omega_{out} - \omega_{in}|}$$

(b) Couette type

Fig. 8 Cone & plate type and Couette type of rheometer spindle (Sorbie, 1991)



2.3 폴리머 주입법 문제점

2.3.1 폴리머 분해

분해(degradation)란 폴리머 분자사슬이 끊어져 해당 폴리머 용액의 점도가 낮아지는 비가역적(irreversible) 현상이다(Sorbie, 1991). 2.2 장에서 서술한 바와 같이 전단율, 양이온, 온도 등의 요소들에 의해 변하는 용액의 점도는 가역적(reversible)으로, 분해에 의한 용액 점도 변화는 비가역적으로 구분된다. 폴리머 분해는 화학적/열적/물리적 분해로 분류할 수 있다. 화학적 분해란 각종 이온에 의해, 열적 분해란 고온 조건에 의해, 물리적 분해란 높은 전단응력에 의해 폴리머 분자 사슬이 끊어지는 현상이다. 이 중, 열적 분해와 화학적 분해는 서로 밀접한 관계가 있다. 그 외 미생물에 의해 폴리머 분자 사슬이 끊어지는 생물학적 분해가 있으나 HPAM의 경우 현장에서 큰 영향을 미치지 않으므로 이 논문에서는 관련 내용을 고려하지 않았다. 일반적으로 폴리머 주입법과 같이 대부분의 석유회수증진 현장 프로젝트 기간은 수년 혹은 수십 년이므로 저류층에 주입된 폴리머 용액의 점도가 장기간에 걸쳐 유지되는 것이 중요하다.

화학적 분해는 석유생산 현장에서 주로 O^{2-} 과 Fe^{2+} 에 의해 발생되는 것으로 알려져 있다(Pye, 1967; Shupe, 1981; Grollmann and Schnabel, 1982; Sorbie, 1991; Levitt *et al.*, 2011; Sheng, 2011). 폴리머 용액 제조 시 철저한 관리를 하지 않는다면 공기가 쉽게 유입되어 O^{2-} 의 농도가 쉽게 높아질 수 있다. 폴리머 용액 내 O^{2-} 의 농도가 높더라도 온도가 낮으면 분해 정도는 미미하다. 반대로, 폴리머 용액 내 O^{2-} 의 농도가 낮더라도 온도가 높으면 분해 정도는 매우 높아지는 것으로 알려져 있다(Sheng, 2011). 석유생산 현장의 설비들은 대부분 철로 이루어져 있으므로 Fe^{2+} 와 주입된 폴리머 용액은 서로 쉽게 접촉할 수 있고 저류층 구성광물 중 황철석(pyrite)나 능철석(siderite) 등이 존재하면 폴리머 용액에 Fe^{2+} 가 들어가 일부 폴리머가 침전되어 $Fe(OH)_3$ 이 생성될 수 있고 이로 인해 용액 내 유실된 폴리머 양만큼 점도가 감소한다. 폴리머 용액 내 O^{2-} 와 Fe^{2+} 가 함께 존재한다면 Fe^{2+} 가 산화되어 Fe^{3+} 가 되어



폴리머 분해가 크게 가속화된다. 또한, pH가 낮은 경우 Fe^{2+} 가 존재한다면 분해가 크게 가속화된다(Levitt *et al.*, 2011). 폴리머 용액 내 Fe^{2+} 가 존재하고 O^{2-} 이 존재하지 않는다면 분해는 거의 발생하지 않는다(Yang and Treiber, 1985; Seright *et al.*, 2010; Seright and Skjevrak, 2015).

이론적으로 아크릴아마이드는 90℃까지 안정적이고 무산소 환경에서는 120℃까지 열적 분해가 거의 발생하지 않는다(Ryles, 1983). 여기서 더 온도를 높인다면 아미드 그룹이 가수분해 되어 카복실 그룹으로 전환되고 폴리머가 분해에 더욱 취약해진다(Ryles, 1988). HPAM은 화학적 분해와 열적 분해는 서로 밀접한 관련이 있으므로 서로 혼용해서 사용하기도 한다.

물리적 분해는 전단 분해(shear degradation)라고도 한다. 물리적 분해는 전단율이 높아 폴리머 분자사슬이 끊어지는 현상으로 주입정 부근과 같이 높은 유속 조건에서 주로 발생한다. 물리적 분해가 발생하면 폴리머 용액 점도와 저항인자(resistance factor)가 감소한다(Seright, 1983). 저항인자는 식(12)와 같이 염수(또는 물) 유동도에 대한 폴리머 용액 유동도를 의미한다. 이론적으로는 저류층으로 폴리머 용액 주입 시 물리적 분해가 발생하지 않아야 하나 불가피하게 발생하는 어느 정도의 물리적 분해는 대부분의 현장에서는 용인하고 있다. 일부 문헌(Sheng, 2011)에서는 저항인자를 식(12)의 분모와 분자의 위치가 서로 바뀐 형태로 정의하기도 한다.

$$F_r = \frac{\lambda_b}{\lambda_p} \tag{12}$$

F_r	: resistance factor						
λ_b	: mobility of brine (or water)						
λ_p	: mobility of polymer solution						

2.3.2 폴리머 정체

폴리머 정체(retention)는 주입한 폴리머가 일부 저류층에 잔존하게 되는

현상으로 Fig. 9와 같이 흡착(adsorption), 물리적 정체(mechanical trapping), 수력학적 정체(hydrodynamic retention)로 분류할 수 있다(Kang, 2011). 폴리머 정체가 발생하면 주입된 폴리머 용액의 저류층 내 전진(propagation) 속도가 느려지거나(Manichand and Seright, 2014) 점도가 감소하여(Glasbergen *et al.*, 2015; Farajzadeh *et al.*, 2015) 오일회수효율이 낮아진다.



흡착은 폴리머 입자가 저류암 표면에 반데르발스(Van der Waales) 결합이나 수소결합으로 붙게 되는 현상으로 저류층에 폴리머가 정체하는 주요 원인이다(Sorbie, 1991). 폴리머가 저류층에 흡착하면 오일의 유효유체투과도는 큰 변화가 없으나 물의 유효유체투과도(effective permeability)는 감소한다(Bondor *et al.*, 1972; Schneider and Owens, 1982). 이러한 원인은 폴리머가 흡착된 저류암의 젖음성(wettability)이 보다 친수성(water-wet)으로 변하기 때문이다(Sheng, 2011). 오일에 대한 주입유체의 상대적 유동도가 낮아지므로 오일 생산에 유리한 조건이 이루어지나 주입도가 감소한다.

물리적 정체는 폴리머 입자크기에 비해 공극의 크기가 작거나 저류암의 유체투과도가 낮아서 폴리머 입자가 저류층에 정체하는 현상으로 유체투과도가 낮은 저류층에서 주로 발생한다(Szabo, 1975). 물리적 정체가 발생하면 유동통로인 저류층 공극을 막아 폴리머 용액 주입도가 낮아진다. 물리적 정체가 심해지면 현장 조건에 따라 저류층으로 폴리머 용액 주입이 불가능할 수 있다. 저류층 물성에 따라 적합한 폴리머 종류, 주입 조건을 설계한다면



물리적 정체 문제를 피할 수 있으므로 현장에서는 해당 문제가 발생하지 않는 조건에서 폴리머 용액을 주입하려고 노력한다.

수력학적 정체는 폴리머 입자가 유동하다가 저류암에서 움푹 들어간 부분에 정체되어 유동하지 못하는 현상으로 유량에 따라 정체하는 폴리머 양이 변한다(Chauveteau and Kohler, 1974). 수력학적 정체 메커니즘은 아직 밝혀지지 않은 부분이 많고 폴리머 정체에 미치는 영향이 매우 적은 것으로 알려져 있다(Sorbie, 1991; Zhang, 2015).

이와 같이 폴리머 정체는 대부분 폴리머 흡착에 의한 것으로 실험으로도 폴리머 흡착, 물리적 정체, 수력학적 정체를 구분하기는 매우 어려워 일반적으로 폴리머 정체 또는 흡착이라 통칭하기도 한다. 폴리머 흡착에 영향을 미치는 요소는 저류암, 염도, 폴리머 가수분해 정도, 농도, 분자량, 유체투과도, 온도로 분류할 수 있다. HPAM의 카복실 그룹이 저류암 표면에 있는 Ca²⁺와 강한 결합을 하므로 사암보다 탄산염암 저류층에서 흡착량이 많다(Smith, 1970; Szabo, 1979). 사암 저류층에서 염도가 높아지면 HPAM의 카복실 그룹과 사암 사이의 척력이 줄어들어 흡착량이 많아지는 경향이 있다(Smith, 1970; Martin et al., 1983). 폴리머 가수분해 정도가 크면 흡착량이 줄어드는 경향이 있다(Shah, 1981). 폴리머 농도가 높으면 흡착량이 많아지는 경향이 있다(Vela et al., 1976; Shah, 1978). 저 농도 조건에서는 물리적 정체가 없을 경우 폴리머 농도와 흡착량은○비례관계가 있다(Baijal, 1981). 폴리머 분자량이 크면 흡착량이 적은 것으로 도출된 연구결과(Shah, 1981; Lakatos and Szabo, 2001; Sheng, 2011)와 많은 것으로 도출된 연구결과(Lipatov and Sergeeva, 1974; Baijal, 1981; Gramain and Myard, 1981)가 있어 상반된 견해가 있다. 유체투과도가 클수록 폴리머 정체량이 줄어드는 경향이 있다(Vela et al., 1976). 낮은 유체투과도 조건에서는 물리적 정체(Denys, 2003)가, 그 이상의 유체투과도 조건에서는 흡착이 폴리머 정체에 가장 큰 영향을 미친다(Sorbie, 1991). 온도가 증가하면 저류암 표면의 음의 전하가 강해져 폴리머와의 척력이 증가하여 흡착량이 줄어드는 경향이 있다.



2.3.3 낮은 주입도

점도가 높은 폴리머 용액을 저류층에 주입할 경우 일반적으로 주입도가 낮다. 폴리머 용액의 주입도를 감소시킬 수 있는 요인은 다음과 같이 분류할 수 있다.

첫째는 폴리머 용액의 유변학적 특성이다(Sharma, 2010; Kulawardana *et al.*, 2012). 유체의 점도가 증가하면 주입압력이 증가하므로 압력차가 증가하여 주입도가 감소한다(식(3)). 유속이 빠른 주입정에서는 전단율이 높아 HPAM의 경우 shear thickening 특성이 나타난다면 주입도를 추가적으로 더 감소시킬 수 있다(Fig. 7).

둘째는 폴리머 정체다(Sorbie, 1991; Glasbergen *et al.*, 2015). 2.3.2 장에서 서술한 바와 같이 물리적 정체가 발생하면 폴리머 용액이 주입되는 공극을 막아 주입압력을 높일 수 있고 이 경우 주입정과 저류층 간 압력차가 증가하여 주입도가 감소한다. 흡착이 발생한 경우 물의 유효유체투과도를 감소시키므로 압력차가 증가하여 주입도가 감소한다.

셋째는 물의 불순물이다. 폴리머 용액의 용매인 물에 점토(clay), 잔존 오일(oil droplet)과 같은 불순물이 존재할 경우 주입정 근처 공극을 막아 주입도를 감소시킬 수 있다(Barkman and Davidson, 1972). 이러한 불순물이 있을 경우 물을 주입하는 수공법의 경우에도 주입도를 감소시킬 수 있으며 폴리머와 불순물의 반응에 의해 각종 침전물이 생길 경우 주입도 감소 문제가 더 심각해 질 수 있다(Glasbergen *et al.*, 2015).

넷째는 폴리머 불순물이다. 폴리머 제조 과정에서 다양한 불순물이 발생할 수 있다. 폴리머 중합(polymerization) 과정 중 설계한 분자량 보다 큰 폴리머나 micro gel 등이 생성될 수 있고 폴리머 건조 과정 중 불용성(insoluble) cross-linked 입자가 생성될 수 있다. 또한 폴리머 용액 제조 과정 중 균질하게 혼합되지 않아 fisheyes로 불리는 덩어리가 생성될 수 있다(Glasbergen *et al.*, 2015).



제 3 장 Shear thinning 특성에 대한 온도 영향 분석

3.1 연구사례

전단율, 폴리머 농도, 분자량, 양이온 농도, 온도가 폴리머 용액의 shear viscosity에 미치는 영향에 대한 많은 연구가 이루어져 왔다(Mungan, 1969; Nouri and Root, 1971; Mungan, 1972; Ferrer, 1972; Martin and Sherwood, 1975; Szabo, 1979; Ward and Martin, 1981; Tam and Tiu, 1990; Nashawi, 1991; Cheremisinoff, 1996; Choi, 2005; Levitt and Pope, 2008). 이러한 연구 결과들을 반영하여 비교적 최근 Carreau 모델(식(13)), Martin 모델(식(14))을 이용해 전단 율, 폴리머 농도, 양이온(Na⁺, Ca²⁺) 농도, 온도가 상용 폴리머(Flopaam[™]3330S, Flopaam[™]3630S, AN-125)의 shear viscosity에 미치는 영향을 정량적으로 분석 하였다(Lee, 2009; Lee et al., 2009). 여기서 Carreau 모델(Carreau, 1972; Bird et al. 1977)은 전단율과 폴리머 용액의 점도 관계를 분석할 수 있는 모델로 power law 모델을 개선하여 shear thinning 특성 분석에 현재 가장 널리 사용 되는 유변학적 모델 중 하나이다(Cannella et al., 1988). Carreau 모델은 일정 전단율 이상 혹은 이하 조건에서 power law 모델로 분석하지 못하는 폴리머 용액의 shear thinning 특성을 분석할 수 있다(Fig. 10). Carreau 모델에서 n, λ, μ_0 에 따라 대상 용액의 shear thinning 특성이 나타난다. 일반적으로 α 는 2 를 사용하고 μ_∞는 용매인 물의 점도 값을 사용한다.

$$\mu - \mu_{\infty} = (\mu_0 - \mu_{\infty}) [1 + (\dot{\lambda}\dot{\gamma})^{\alpha}]^{(n-1)/\alpha}$$
(13)

- n, α : polymer specific empirical constant
- $\dot{\gamma}$: shear rate, s⁻¹
- λ : polymer specific empirical constant, s
- μ : shear viscosity, cp
- μ_0 : viscosity at low shear limit, cp
- μ_{∞} : viscosity at high shear limit, cp



Fig. 10 Rheological behavior of polymer solution by power law model and Carreau model

Lee 경험식(Lee, 2009; Lee *et al.*, 2009)은 식(14)의 Martin 모델(Bird *et al.*, 1987)을 이용해 대상 폴리머 용액의 전단율, 양이온 농도, 온도에 따라 Carreau 모델 변수 n, λ, μ_0 를 추정할 수 있는 모델이다(식(15)~(19)). 이때, Lee 경험식에 서 변수 $a_1 \sim a_7$, $b_1 \sim b_6$, c_1 , d_1 , d_2 값에 따라 n, λ, μ_0 값이 달라지므로 이 연구에 서는 해당 변수들이 폴리머 용액의 shear thinning 특성인자로 분석하였다.

$$\ln(\frac{\mu_0 - \mu_{\infty}}{\mu_{\infty} C_p}) = K'' |\mu| C_p + \ln|\mu|$$
(14)

$$K'' = \exp[(a_1 \exp(a_2 C_1) + a_3 \exp(a_4 C_1))(\frac{C_1 + (a_5 C_2)^{a_6}}{C_1})^{a_7}] / |\mu|$$
(15)

$$|\mu| = \exp\left[\left(\frac{b_1 C_1 + b_2}{C_1 + b_3}\right) \left(\frac{C_1 + (b_4 C_2)^{b_5}}{C_1}\right)^{b_6}\right]$$
(16)

$$n = 1 - c_1 \ln\left(\frac{\mu_0}{\mu_{\infty}}\right)$$
(17)

$$\lambda = \left[d_1 \ln\left(\frac{\mu_0 - \mu_{\infty}}{\mu_{\infty} C_p}\right)\right]^{d_2} \tag{18}$$

$$\frac{|\mu|(T)}{|\mu|(T_{ref})} = \frac{T_{ref}}{T}$$
(19)

$a_1 \sim a_7$: empirical constants in equ.(15)
$b_1 \!\sim\! b_6$: empirical constants in equ.(16)
C_1	: Na^+ concentration, g/cc
c_1	: empirical constant in equ.(17)
C_2	: Ca^{2+} concentration, g/cc
C_p	: polymer concentration, g/cc
$d_1\!\sim\!d_2$: empirical constants in equ.(18)
<i>K</i> ″	: empirical constant in Martin model
n	: polymer specific empirical constant
T	: temperature, °C
T_{ref}	: reference temperature, $^{\circ}$ C
λ	: polymer specific empirical constant, s
$ \mu $: intrinsic viscosity, cc/g
μ_0	: Newtonian viscosity at a low shear rate, cp
μ_{∞}	: Newtonian viscosity at a high shear rate, generally
	solvent (water) viscosity, cp

Lee 경험식에서 Flopaam[™]3630S에 대한 경험상수는 Table 3과 같다.

Collection @ kmou

Equ. (15)		Equ. (16)		Equ	1. (17)	Equ. (18)		
a_1	1.69	b_1	8.009	c_1	-0.075	d_1	0.1009	
a_2	-70.33	b_2	0.01639			d_2	7.146	
a_3	5.66	b_3	0.00146					
a_4	7.232	b_4	0.3328					
a_5	276	b_5	0.5708					
a_6	2.915	b_6	-0.09762					
a ₇	-0.03668		RITIMEA	DUCEA	1/14.			

Table 3 Empirical constants in Lee correlation for Flopaam $^{TM}3630S$ (Lee et al., 2009)

폴리머 용액 제조, 여과도 측정, 점도 측정 과정은 해당 분야 전문가의 세밀한 관리가 요구되고 시간이 오래 소요되므로 Lee 경험식을 이용해 폴리머 종류, 농도, 양이온 농도, 전단율, 온도와 같은 비교적 간단한 정보로 폴리머 shear viscosity를 추정할 수 있다. Lee 경험식을 도출하기 까지 상당한 수준의 회귀분석을 수행해야 하므로 더욱 간단하고 빠르게 폴리머 용액의 shear viscosity를 추정할 수 있는 인공신경망 모델이 개발된 연구 사례가 있다(Kang *et al.*, 2013; Kang *et al.*, 2016a). Kang 등(2013, 2016a)은 개발한 인공신경망 모델의 정확도를 Lee 경험식과 비교하며 저 염도 조건, 분자량이 큰 Flopaam[™]3630S의 경우, 온도에 따른 Lee 경험식으로 추정한 점도의 정확도가 낮은 것을 발견하였다. 이러한 원인을 추정할 수 있는 요소는 다음과 같다.

첫째, Martin 모델(식(14))을 이용해 폴리머 농도와 ln((µ₀-µ∞)/µ∞ C_p)의 관계를 도출한 결과 저 염도 조건에서 측정값이 도출한 관계와 차이가 있다(Fig. 11).





Fig. 11 Data fitting by Martin model for Flopaam[™]3630S at 25℃(Lee, 2009) 둘째, Flopaam[™]3630S의 경우 추정한 λ이 측정값과 잘 맞지 않는다(Fig. 12).



Fig. 12 Comparison of measured value and estimated value of λ for FlopaamTM3630S at 25°C (Lee, 2009)

셋째, 식(19)는 온도변화율($\frac{T_{ref}}{T}$)이 온도에 따른 intrinsic viscosity 변화율($\frac{|\mu|(T)}{|\mu|(T_{ref})}$)과 같다는 가정이 요구된다. Rodriguez 등(2016)이 도출한 연구결과에 의하면 온도변화율이 온도에 따른 intrinsic viscosity 변화율과 같지 않았고 폴리머 종류마다 온도에 따른 intrinsic viscosity 변화특성이 달랐다. Lee 등(2009)은 식(19)를 정의하기 위한 근거가 제시하지 않았다. 또한, 기존 연구(Lee, 2009; Lee *et al.*, 2009)에서는 식(19) 도출과 검증을 위해 폴리머 농도 2,000 ppm, 염도(NaCl) 10,000 ppm 조건인 1가지 폴리머 용액 조건 만을 사용하여 다양한 조건에서 온도에 따른 폴리머 용액의 유변학적 특성 분석이 필요함을 시사하였다. Table 3의 점도 별 관계를 통해 intrinsic viscosity는 식(20)과 같이 표현할 수 있다.

$ \mu = \lim_{C_{p^{-\infty}}} \left(\frac{\mu}{\mu_s} - 1\right)$	$(1)/C_p$	JUCEAN

(20)

C_{p}	: polymer concentration
μ	: shear viscosity of polymer solution
$ \mu $: intrinsic viscosity
μ_s	: solvent viscosity

여기서 μ_s는 기존 문헌(Kestin *et al.*, 1978)에서 온도에 따른 물의 점도 자료를 이용하였다. 식(19)와 온도에 따른 물의 점도 값(Fig. 13)을 이용해 온도변화율에 따른 물의 점도 변화율의 관계를 파악하였다(Fig. 14). 그 결과 온도변화율과 온도에 따른 물의 점도 변화율이 같지 않았으므로 폴리머 용액 shear viscosity의 온도 영향을 나타내는 식(19)의 적합성에 대한 추가 연구가 필요하다고 판단된다.





Fig. 13 Water viscosity depending on temperature in the range of $20 \sim 90^{\circ}$ (Kestin *et al.*, 1978)



Fig. 14 Relationship between $\mu_s(T)/\mu_s(T_{ref})$ and T_{ref}/T in the range of $20{\sim}90{\rm °C}$

3.2 실험 조건 및 방법

3.2.1 폴리머 용액 조건

실험에 사용한 폴리머는 2.1 장에서 서술한 바와 같이 Flopaam[™]3630S를 사용하였고 폴리머 용액 조건은 Table 4와 같다. 세계 최대 규모로 폴리머 주입법이 적용되고 있는 중국의 경우 현장에서 적용된 폴리머 농도는 660~2,050 ppm 범위라는 조사 결과가 있고(Zhang, 2015), Saleh 등(2014)에 의하면 현장에 적용된 최고 폴리머 농도는 2,500 ppm이라는 보고가 있다(Kim et al., 2017). 이를 고려하여 설정한 폴리머 농도는 500~3,000 ppm이다. Zhang(2015)에 의하면 중국의 폴리머 주입법이 적용된 저류층의 염도는 2,127~84,128 ppm이다. 이 염도는 저류층에 존재하는 물의 염도로서 일반적으로 수공법을 적용하기 전에 측정된 것이다. 폴리머 주입법이 적용된 대부분의 저류층에 수공법이 적용되었기에 초기의 염도보다 많이 낮아지게 된다. 또한 폴리머 용액을 저류층에 주입하기 전에 낮은 염도의 물을 주입하는 과정인 preflush를 대부분 수행하므로 저류층의 염도는 preflush에 사용된 물의 염도에 가깝게 낮아지게 된다(Sheng et al., 2015). Preflush에 사용되는 물의 염도가 높으면 2.2 장에서 서술한 바와 같이 폴리머 용액의 점도가 낮아지므로 Sheng(2013)이 제시한 폴리머 주입법 적용이 적합한 최고 염도는 10,000 ppm이다(Kim et al., 2017). Preflush나 폴리머 용액 제조 시 사용되는 물에 염이 없으면 저류층에 일반적으로 존재하는 점토가 팽창하여 주입도를 급격히 감소시키므로 소량의 염은 존재해야 한다(Ayirala *et al*., 2010; Kang *et al*., 2016a). 이를 반영하여 저류층에 존재하는 가장 일반적인 염인 NaCl의 농도 1,000~10,000 ppm을 폴리머 용액 설정에 적용하였다. 효과적인 폴리머 주입법 적용이 가능한 저류층 최고 온도는 93.3℃로 알려져 있으나(Brashear and Kuuskraa, 1978; Chang, 1978; Goodlett et al., 1986; Taber et al., 1997), Sheng(2013)에 의하면 HPAM은 온도가 70℃보다 높으면 폴리머 열적/화학적 분해가 크게 심해진다. 그러므로 폴리머 주입법이 적용된 대부분의 저류층 온도는 93.3℃보다 훨씬 밑도는 실정이다(Sheng *et al.*, 2015; Kang *et al.*, 2016a). 이를 반영하여 이 연구에서 적용한 온도는 25, 40, 50, 60, 70℃로



설정하였다.

No.	Polymer Concentration (ppm)	NaCl Concentration (ppm)
P-1		1000
P-2		3000
P-3	500	5000
P-4		7000
P-5		10000
P-6	THE AND OCES	1000
P-7	MAN	3000
P-8	1000	5000
P-9		7000
P-10	[0]1 1045	10000
P-11	1945	1000
P-12	Of OF LI	3000
P-13	2000	5000
P-14		7000
P-15		10000
P-16		1000
P-17		3000
P-18	3000	5000
P-19		7000
P-20		10000

Table 4 Conditions of polymer solutions and experiments in this research

3.2.2 폴리머 용액 제조

실험에 사용한 Flopaam[™]3630S 분말을 물과 혼합하게 되면 폴리머 입자 간 쉽게 뭉치게 되어 micro gel이 생성될 수 있다. 생성된 micro gel은 저류층과 같은 다공질 매체 내에 주입할 경우 공극을 막아 주입도를 크게 낮추는 요인이 되고 해당 용액이 목표 농도로 균질하게 교반되지 않았음을 의미하므로 폴리머 용액을 충분히 교반하여 균질한 상태를 조성해야 한다. 그러나 교반속도를 지나치게 높일 경우 2.3.1 장에서 서술한 바와 같이 폴리머 분자 사슬이 끊어지는 물리적 분해가 발생할 수 있다. 또한, 교반 중 폴리머 용액이 산소와 오랫동안 접촉하게 되면 열적·화학적 분해에 취약해진다. 이러한 점을 고려하여 Fig. 15, 16과 같이 자력교반기를 이용하여 회전하는 용매인 염수 vortex의 가장자리에 천천히 폴리머를 넣어 교반하였고, 교반 중 폴리머 용액의 상단에 아르곤 가스를 주입하여 산소와의 접촉을 최소화하였다. 아르곤 가스는 공기보다 무겁고 매우 안정적인 가스이므로 폴리머 용액과 화학반응을 하지 않는다. Flopaam[™]3630S는 분자량이 매우 크므로 최소 2~3일간 교반을 수행해야 주입된 폴리머카 균질하게 혼합될 수 있다.



Fig. 15 Schematic diagram of preparation of polymer solution



Fig. 16 Picture of preparation of polymer solution

NE AND OCEAN

3.2.3 폴리머 용액 여과도 측정

3.2.2 장에서 서술한 바와 같이 폴리머 용액 교반을 철저히 했다고 하더라도 gel이 생성되는 등 폴리머 용액이 불균질해 질 수 있다. 대상 폴리머 용액의 균질도를 파악하기 위해 여과도(filtration ratio) 측정을 수행하였다. 이 실험은 Fig. 17과 같이 상단에 아르곤 가스를 15 psi 압력으로 가하여 여과지를 통과한 폴리머 용액의 부피를 시간에 따라 측정하는 방법이다. 이 연구에서 사용된 여과지의 공극크기는 5μm이고 측정장치는 한국해양대학교에서 개발한 '석유회수증진 폴리머 용액 여과도 측정장치 및 시스템' (특허 10-1450528, 2014)이다(Fig. 18). 한 종류의 폴리머 용액 여과도 측정 시 대상 용액 물성(점도, 균질도)에 따라 20분에서 2시간이 소요되므로 Table 3과 같이 많은 종류의 폴리머 용액 여과도 측정에 상당 시간이 소요된다. 그러므로 빈번히 발생하는 여과도 측정 실패한 경우를 신속히 파악해야 할 필요성이 있다. '석유회수증진 폴리머 용액 여과도 측정장치 및 시스템'은 기존 여과도측정장치에 비해 투명하게 제작되어 폴리머 용액 여과 과정을 쉽게 파악할 수 있어 Fig. 19와 같이 여과지가 실험 중 손상되거나 폴리머 gel이 집적된 것을 여과도 측정 중간에 신속히 파악할 수 있는 장점이 있다. 여과도





Fig. 18 Picture of apparatus and system of polymer solution filtration for enhanced oil recovery





Fig. 19 Picture of failure of filtration test using apparatus and system of polymer solution filtration for enhanced oil recovery

시간에 따른 여과된 폴리머 용액의 부피 측정 결과는 Fig. 20과 같다. 여기서 x축은 여과도 측정 누적시간, 왼쪽 y축은 여과 부피, 오른쪽 y축은 이전 측정점과 다음 측정점 사이의 시간차에 대한 여과 부피차의 비이다. 각 폴리머 용액 조건에서 시간에 따른 여과된 폴리머 용액의 부피 측정 자료는 부록 A에 나타내었다.



Fig. 20 Result of filtration test (P-1, polymer 500 ppm, NaCl 1,000 ppm)

오른쪽 y축에 해당되는 값이 상하로 변화하는 경향이 있다면 해당 용액이 균질도에 문제가 있다고 판단할 수 있으므로 해당 용액은 폐기하여 다시 용액을 제조하였고 측정한 결과 일정한 경향을 가지고 있는 것을 확인할 수 있었다.

측정값(Fig. 22, A1~A19)과 식(21)을 이용하여 여과도를 계산한 결과 Table 5와 같다. 일반적으로 균질한 폴리머 용액의 경우 1.0~1.2 사이의 값을 나타내는 것을 고려해 볼 때(Magbagbeola, 2008; Lee, 2009; Ehrenfried, 2013; Koh, 2015; Erincik, 2017), 실험에 사용된 폴리머 용액은 균질한 것으로 판단하였다.

$$filtration \ ratio = \frac{t_{200} - t_{180}}{t_{20} - t_{60}} \tag{21}$$

t_{20}) :	time	when	200	ml	of	fluic	l was	collected	l, s
t_{18}) :	time	when	180	ml	of	fluic	l was	collected	l, s
t_{60}	:	time	when	60 :	ml (of	fluid	was o	collected,	S
t_{20}	:	time	when	20	ml o	of	fluid	was o	collected,	S



No.	Polymer Concentration (ppm)	NaCl Concentration (ppm)	Figure No	Filtration Ratio
P-1		1000	20	1.158
P-2		3000	A1	1.182
P-3	500	5000	A2	1.118
P-4		7000	A3	1.122
P-5		10000	A4	1.077
P-6	1000	1000	A5	1.109
P-7		3000	A6	1.171
P-8		5000	A7	1.161
P-9	OPLE	7000	A8	1.132
P-10		10000	A9	1.045
P-11	101	1000	A10	1.148
P-12		3000	A11	1.004
P-13	2000	5000	A12	1.074
P-14		7000	A13	1.148
P-15		10000	A14	1.057
P-16		1000	A15	1.053
P-17		3000	A16	1.034
P-18	3000	5000	A17	1.018
P-19		7000	A18	1.071
P-20		10000	A19	1.035

Table 5 Measured filtration ratio



3.2.4 폴리머 용액 shear viscosity 측정

폴리머 용액의 shear viscosity를 측정하기 위해 rheometer인 DHR-1(TA Instruments)를 사용하였다(Fig. 21). 사용한 spindle은 double gap spindle(Fig. 22)로 Fig. 8과 같은 일반적인 spindle에 비해 시료와의 접촉면적이 상대적으로 넓으므로 낮은 전단율이나 점도 조건에서 정확한 shear viscosity 측정이 가능하다. 석유회수증진 폴리머 용액의 shear viscosity는 일반적으로 수십에서 수백 cp이다. 이는 보통 유변학에서 사용하는 시료에 비해 점도가 낮으므로 보다 정확한 shear viscosity 측정을 위해 해당 spindle을 사용하였다.



Fig. 21 Picture of rheometer in this research





Fig. 22 Schematic diagram of cross section of double gap spindle

폴리머 용액의 shear viscosity를 측정하기 전에 매번 transient test를 수행하였다. 폴리머 용액에 목표로 하는 전단율을 가했을 때 즉시 대상 용액의 유변학적 특성을 나타낼 수 있는 shear viscosity가 측정되지 않고 일정 시간인 transient time이 지난 후에야 측정된 값이 신뢰성을 가질 수 있다. Transient test는 일정 전단율을 가했을 때 시간에 따른 shear viscosity 변화를 측정하는 실험으로 이를 통해 폴리머 용액 shear viscosity가 신뢰성을 갖는 transient time을 측정할 수 있다. Fig. 23은 transient test 결과 중 하나로 처음에 측정값이 큰 변동을 보이다 안정화되어 일정한 값으로 수렴하는 것을 확인할 수 있다. 이 연구에서는 transient test 결과로 각 전단율 조건에서 20초 후 shear viscosity가 측정되도록 설정하였다. 그 이유는 Transient time을 30초 이상으로 설정할 경우 60℃ 이상 조건에서 폴리머 용액이 증발하여 신뢰성 있는 shear viscosity가 측정될 수 없었기 때문이다. 폴리머 용액이 증발하여 시료 부피가 감소하는 것은 shear viscosity 측정에 큰 문제가 아니지만 대상 시료에 첨가된 폴리머와 NaCl 농도가 변한다.





Fig. 23 Typical results of transient test

상기한 바와 같이 측정된 transient time을 반영하여 온도 25, 40, 50, 60, 70℃, 전단율 0.01~1,000 s⁻¹ 조건에서 각 폴리머 용액에 대한 shear viscosity를 측정하였다.

3.3 측정 결과 및 분석

전단율 0.01~1,000 s⁻¹ 조건에서 측정한 shear viscosity를 하나의 데이터 세트로 가정하여 폴리머 용액 조건 20개, 온도 조건 5개 이므로 총 100개의 데이터 세트를 분석하였다.

Simplex method를 적용하여 각 데이터 세트에서 Carreau 모델(식(13))의 변수인 n, λ, μ_0 을 도출하였다. 각 폴리머 용액에서 도출한 n, λ, μ_0 값을 이용해 shear thinning 특성을 분석하는 방법은 다음과 같다(Fig. 24).





Fig. 24 Method for derivation of shear thinning characteristic parameters and temperature model

Reference temperature인 25℃ 조건에서 물 점도 값, 측정한 μ₀값을
 Martin 모델(식(14))에 적용해 K', |μ|를 구한다.

2) 1)의 과정에서 도출한 K'값을 Lee 경험식인 식(15)에 적용해 $a_1 ~ a_4$ 를 구한다.

 3) 1)의 과정에서 도출한 |µ|값을 Lee 경험식인 식(16)에 적용해 b₁~ b₃를 구한다.

4) Reference temperature인 25℃ 조건에서 물 점도 값, 측정한 *n*값을 Lee 경험식인 식(17)에 적용하여 *c*₁을 구한다.

5) Reference temperature인 25℃ 조건에서 물 점도 값, 측정한 λ값을 Lee 경험식인 식(18)에 적용하여 d₁, d₂를 구한다.

6) 각 온도 조건에서 물 점도 값, 측정한 μ₀값을 Martin 모델(식(14))에 적용해 대상 폴리머 용액 조건에 적합한 shear thinning 온도 모델을 도출한다.

43

Matlab Curve Fitting Toolbox(MathWorks[®])를 이용한 신뢰영역(trust-region) 기법(Moré and Sorensen, 1983)을 적용하여 각 폴리머 용액 조건에서 측정한 n, λ, μ_0 에 맞는 shear thinning 특성 인자 $a_1 \sim a_4$, $b_1 \sim b_3$, c_1 , d_1 , d_2 를 구하였다(Table 6). 이 연구에서 사용된 폴리머 용액에 2가 양이온은 첨가하지 않았으므로 2가 양이온 농도에만 영향을 받는 Table 3의 a_5 , a_6 , a_7 , b_4 , b_5 , b_6 는 구하지 않았다.

Equ. (15)		Equ. (16)		Equ. (17)		Equ. (18)	
a_1	1.74	b_1	8.364	c_1	-0.06375	d_1	0.11
a_2	-157.4	b_2	0.01542	OCEAN		d_2	5.421
a_3	5.61	b_3	0.00151				
a_4	5.3	KOR			SIT		

Table 6 Empirical constants in Lee correlation for Flopaam[™]3630S

각 데이터 세트에 Martin 모델(식(16))을 적용하여 |µ|를 도출하였다. 이 방법은 폴리머 농도에 따른 $\ln((\mu_0 - \mu_{\infty})/\mu_{\infty} C_p)$ 그래프를 도시하여 선형 회귀분석으로 도출한 직선 그래프(Fig. 25~29)의 y절편을 구하면 온도와 염도에 따른 $\ln|\mu|$ 를 구할 수 있다. 그 결과 기존 연구 결과(Lee, 2009)와 같이(Fig. 11) 저 염도 조건에서 $\ln((\mu_0 - \mu_{\infty})/\mu_{\infty} C_p)$ 와 폴리머 농도 간 관계와 측정값이 잘 맞지 않는 현상은 발견되지 않았다.



Fig. 26 Data fitting using Martin model for NaCl 3,000 ppm



Fig. 28 Data fitting using Martin model for NaCl 7,000 ppm



Fig. 29 Data fitting using Martin model for NaCl 10,000 ppm

이 연구에서는 25℃를 reference temperature로 가정하였으므로 해당 자료를 제외하고 측정한 |µ|를 이용해 Fig. 30과 같이 |µ|(T)/|µ|(T_{ref})와 T_{ref}/T 관계 를 나타내었다. 이 연구에서 제안하는 각 shear thinning 온도 모델(식(22))이 측 정한 |µ|(T)/|µ|(T_{ref})와 T_{ref}/T의 관계 특성을 잘 나타내는지 검토한 결과 Lee 경험식(식(19))보다 이 연구에서 제안하는 shear thinning 온도 모델이 측정결과 인 |µ|(T)/|µ|(T_{ref})와 T_{ref}/T의 관계 특성에 더 근접하는 것을 확인할 수 있었 다.

$$\frac{|\mu|(T)}{|\mu|(T_{ref})} = -1.942(\log(\frac{T_{ref}}{T}))^2 + 0.5039\log(\frac{T_{ref}}{T}) + 1$$
(22)

T : temperature, $^{\circ}$ C

- T_{ref} : reference temperature, $^{\circ}$ C
- $|\mu|$: intrinsic viscosity, cc/g



Fig. 30 Relationship between $|\mu|(T)/|\mu|(T_{ref})$ and T_{ref}/T

이 연구에서 도출한 shear thinning 특성인자(Table 6), 온도 모델(식(22))을 적 용해 reference temperature 조건인 25℃에서 shear viscosity를 추정하는 방법 은 Fig. 31과 같다.

Shear thinning 특성인자(Table 6), 염도 조건(Table 4)을 Lee 경험식(식(16))
 에 적용하여 |μ|를 추정한다.

2) Shear thinning 특성인자(Table 6), 염도 조건(Table 4), 1) 과정에서 추정한
 μ]를 Lee 경험식(식(15))에 적용하여 K"를 추정한다.

3) 1), 2) 과정에서 각각 추정한 |μ|, K"과 폴리머 농도 조건(Table 4), reference temperature 조건에서의 물 점도를 Martin 모델(식(14))에 적용하여 μ₀를 추정한다.

4) Shear thinning 특성인자(Table 6), 3) 과정에서 추정한 μ_0 , reference temperature 조건에서의 물 점도를 Lee 경험식(식(17))에 적용하여 n을 추정한 다.


5) Shear thinning 특성인자(Table 6), 3) 과정에서 추정한 μ_0 , 폴리머 농도 조 건(Table 4), reference temperature 조건에서의 물 점도를 Lee 경험식(식(18))에 적용하여 λ 를 추정한다.

6) 3) 과정에서 추정한 μ_0 , 4) 과정에서 추정한 n, 5) 과정에서 추정한 λ , reference temperature 조건에서의 물 점도를 Carreau 모델(식(13))에 적용하여 전단율 $0.01 \sim 1,000 \text{ s}^{-1}$ 조건에서 shear viscosity를 추정한다.



Fig. 31 Method for estimation of shear viscosity at reference temperature

이 연구에서 도출한 shear thinning 특성인자(Table 6), 온도 모델(식(22))을 적용해 온도에 따른 shear viscosity를 추정하는 방법은 Fig. 32와 같다.

Fig. 31에서 추정한 reference temperature 조건에서의 |μ|, shear thinning
 온도 모델(식(22))을 이용해 온도에 따른 |μ|를 추정한다.

2) 1) 과정에서 추정한 $|\mu|$, shear thinning 특성인자(Table 6), 염도



조건(Table 4)을 Lee 경험식(식(15))에 적용하여 온도에 따른 K"를 추정한다.

3) 1) 과정에서 추정한 |μ|, 2) 과정에서 추정한 폴리머 농도 조건(Table 4),
 온도에 따른 물 점도를 Martin 모델(식(14))에 적용하여 μ₀를 추정한다.

4) 3) 과정에서 추정한 μ_0 , shear thinning 특성인자(Table 6), 온도에 따른 물 점도를 Lee 경험식(식(17))에 적용하여 n을 추정한다.

5) 3) 과정에서 추정한 μ_0 , shear thinning 특성인자(Table 6), 온도에 따른 물 점도, 폴리머 농도 조건(Table 4)을 Lee 경험식(식(18))에 적용하여 λ 를 추정한다.

6) 3) 과정에서 추정한 μ_0 , 4) 과정에서 추정한 n, 5) 과정에서 추정한 λ , 온도에 따른 물 점도를 Carreau 모델(식(13))에 적용하여 전단율 $0.01 \sim 1,000 \text{ s}^{-1}$ 조건에서 온도에 따른 shear viscosity를 추정한다.



Fig. 32 Method for estimation of shear viscosity depending on temperature

Collection @ kmou

Fig. 31, 32와 같은 과정을 통해 추정한 shear viscosity는 측정값과 잘 맞는 것을 확인하였다(Fig. 33). 각 폴리머 용액 조건에서 shear viscosity에 대한 측정값과 추정값은 부록 B에 세부적으로 나타내었다.

식(23)과 같은 AARD(Average Absolute Relative Error, %)는 maximum average error percentage, average absolute percentage error or average absolute relative error(fraction form)으로도 알려져 있고 측정값에 대한 추정값의 정확도를 파악하는데 널리 사용되고 있다(Duchesne *et al.*, 2010; Torabi *et al.*, 2011; Jahirul *et al.*, 2013; Gheshlaghi *et al.*, 2014; Kang *et al.*, 2016b). 측정한 shear viscosity 값에 대한 추정값의 오차를 나타내는 AARD(Average Absolute Relative Error, %)를 계산한 결과 7.75%(AARD)이다.

AARD = -	$\frac{100}{n} \sum_{i=1}^{n} \left \frac{y_i - x_i}{x_i} \right $	(23)
n	: total number of data	
x_i	: measured data	
y_i	: estimated data	

3 장에서는 온도가 폴리머 용액의 shear thinning 특성에 미치는 영향을 파악하기 위해 폴리머 농도 500~3,000 ppm, NaCl 농도 1,000~10,000ppm 용액 조건에서 온도(25~70℃)에 따른 shear viscosity를 측정하였다. Carreau 모델, Martin 모델, Lee 경험식을 이용해 shear thinning 특성 인자인 $a_1 \sim a_4$, $b_1 \sim b_3$, c_1 , d_1 , d_2 와 shear thinning 온도 모델을 도출하였다. 도출한 shear thinning 특성 인자와 온도 모델을 이용해 shear viscosity를 추정하고 측정값과 비교하였다.

Collection @ kmou



Fig. 33 Comparison between measured and estimated shear viscosity



제 4 장 완화시간에 대한 온도 영향 분석

4.1 연구사례

완화시간은 다공질 매체 내에서 점탄성 폴리머 용액의 물성이 유동환경에 따라 변화했다가 다시 원래 물성으로 돌아오기까지의 시간으로 정의할 수 있다(Magbagbeola, 2008; Sheng, 2011). 다공질 매체 내에서 폴리머 용액의 겉보기 점도는 전단율에 따라 Fig. 7과 같고 완화시간이 달라짐에 따라 Fig. 34와 같이 겉보기 점도가 달라진다. Fig. 34는 기존 문헌(Magbagbeola, 2008)의 실험으로 도출한 겉보기 점도 특성 자료에서 완화시간을 각각 달리했을 경우 겉보기 점도 변화를 나타낸 그래프이다.



Fig. 34 Example of apparent viscosity depending on relaxation time(RT) in porous media



완화시간은 다공질 매체 내에서 폴리머 용액의 겉보기 점도가 shear thickening 거동이 나타나기 시작하는 유동조건(전단율)과 밀접한 관련이 있다. 또한, 주입정 근처에서 폴리머 용액의 주입도에 큰 영향을 미친다. 예를 들어 부록 B와 같이 낮은 전단율(0.1~1 s⁻¹) 조건에서 완화시간에 따른 겉보기 점도 변화는 크지 않다. 높은 전단율(100 s⁻¹ 이상) 조건에서는 완화시간에 따라 겉보기 점도가 수배에서 수십 배 이상 변할 수 있다. 이러한 겉보기 점도 변화는 대상 폴리머 용액의 주입도에 직접적인 영향을 미친다.

완화시간의 영향 요소는 폴리머 농도, 염도, 온도로 분류할 수 있다. 기존 연구들(Kang, 2001; Kim *et al.*, 2010; Koh, 2015; Kim *et al.*, 2017)의 실험에 의하면 폴리머 농도가 높거나 염도가 낮으면 완화시간이 길어지는 공통적인 연구결과가 있다. 완화시간의 온도 영향은 다소 차이가 있다.

Kang(2001)은 HPAM인 1255, 1275A 폴리머 2,000 ppm 조건에서 완화시간을 측정한 결과 온도(5~55℃)에 따라 완화시간이 1~2.5 s 사이의 값을 나타내었다. 온도에 따른 완화시간 경향은 없었고 35℃ 조건에서 완화시간이 제일 길었으나 그 이유에 대한 명확한 분석은 없었다.

Kim 등(2010)은 이 연구에서 사용한 폴리머와 동일한 Flopaam[™]3630S 2,000 ppm, NaCl 10,000 ppm 조건에서 온도에 따른 완화시간을 측정하였다. 그 결과 25~90℃ 범위에서 완화시간이 0.1~0.06 s 사이로 온도가 높아짐에 따라 완화시간이 짧아지는 경향이 있었으나 온도가 완화시간에 미치는 영향이 미미한 것으로 판단하였다(Fig. 35). 대상 폴리머 용액의 염도는 폴리머 주입법 적용이 적합한 최고 염도 조건에 속한다(Sheng, 2013). Koh(2015)에 의하면 이러한 높은 염도 조건은 온도에 따른 완화시간 변화를 파악하기에 부적합할 수 있으므로 추가적인 분석이 필요함을 시사하였다. Fig. 35는 25℃ 조건에서 폴리머 농도, 염도에 따른 완화시간 측정 결과로 폴리머 농도 2,000 ppm, NaCl 10,000 ppm (1 wt%) 조건에서는 완화시간이 매우 짧다. 따라서 온도에 따라 완화시간이 짧아지는 경향이 있다면 이 실험조건의 경우 온도에 따른 완화시간 변화를 파악하기 어려울 수 있다.





Fig. 35 Measured relaxation time depending on temperature(Kim et al.,



Fig. 36 Measured relaxation time depending on polymer and NaCl concentration at 25℃ (Kim *et al.*, 2010)

완화시간을 추정하기 위해 다양한 완화시간 모델이 개발되어 왔다.

Rouse 이론(Rouse, 1953)은 폴리머 물리역학 분야에서 자주 활용되는 이론으로 이상적인 사슬구조의 변형을 설명할 수 있다. 이를 적용한 Rouse 모델(Heemskerk *et al.*, 1984)은 폴리머를 N개의 구슬이 N-1의 elastic spring으로 연결된 사슬형태로 가정하고 진동 물성 시험 측정 결과와 fitting하여 완화시간을 구할 수 있다. 점탄성 특성은 진동 물성이라고도 불리는데 진동 물성 시험은 진동수(frequency)에 따라 G(elastic modulus), G'(viscous modulus)를 측정하는 것이다. 일반적인 진동 물성 시험 결과는 Fig. 37과 같다. 여기서 G, G'는 대상 유체의 점탄성 특성에 의한 탄성, 점성 정도를 의미한다. G', G'는 Rouse 모델(식(24), (25))과 매칭하여 완화시간을 구할 수 있다. Rouse 모델은 폴리머 농도, 분자량, 온도의 영향을 고려할 수 있으나 폴리머 분자 간 수력학적 상호작용(hydrodynamic interaction)과 염도를 고려할 수 없다(Magbagbeola, 2008).



Frequency

Fig. 37 Typical plot of result of oscillatory test

$$G' = \frac{cRT}{M} \sum_{p=1}^{N} \frac{\omega^2 \tau^2}{(1+\omega^2 \tau^2)}$$
(24)

$$G' = \frac{cRT}{M} \sum_{p=1}^{N} \frac{\omega\tau}{(1+w^{2}\tau^{2})}$$

$$c \qquad : polymer concentration$$

$$G' \qquad : elastic modulus$$

$$G'' \qquad : viscous modulus$$

$$M \qquad : polymer molecular weight$$

$$N \qquad : the number of beads of the polymer$$

$$R \qquad : gas constant$$

$$T \qquad : temperature$$

$$\tau \qquad : relaxation time$$

$$\omega \qquad : frequency$$

$$(25)$$

Rouse 이론을 이용한 bead-spring 모델(Ferry, 1980)이 있다(식(26)). Bead-spring 모델은 폴리머를 서로 연결된 *N* sub-molecule로 가정하여 폴리머 분자량, intrinsic viscosity, 온도 영향을 고려할 수 있다. 이 모델은 폴리머 분자 간 수력학적 상호작용을 고려할 수 없다.

$$\tau = \frac{6|\mu|\mu_s M}{\pi^2 p^2 RT} \tag{26}$$

M	: polymer molecular weight
p	: the number of sub-molecules of the polymer solution
R	: gas constant
T	: temperature
$ \mu $: intrinsic viscosity
μ_s	: solvent viscosity
τ	: relaxation time

Elastic dumbbell 모델(Haas and Durst, 1981)은 dumbbell 형태 폴리머의 탄성 특성과 용매의 점성 특성을 통합하여 분석한 것으로 폴리머 분자량, intrinsic viscosity, 온도 영향을 고려할 수 있다(식(27)). 이 모델은 폴리머 분자 간 수력학적 상호작용을 고려할 수 없다.

$$\tau = \frac{|\mu|\mu_s M}{RT} \tag{27}$$

M	: polymer molecular weight
R	: gas constant
T	: temperature
$ \mu $: intrinsic viscosity
μ_s	: solvent viscosity
au	: relaxation time

교차점(cross-over point) 모델(Munoz et al., 2003)은 진동 물성 시험 결과 G, G'가 교차한 진동수의 역수를 완화시간으로 선정하는 것이다. 완화시간은 물질의 탄성 특성과 밀접한 연관이 있고 이는 G'와 직접적인 관련이 있다. 대부분의 물질에는 점성과 탄성 특성이 동시에 존재하는데 일정 진동수 이상 조건에서는 점성보다 탄성 특성 정도가 커진다(Fig. 37). 완화시간은 탄성이 커지기 시작하는 시점과 밀접한 연관이 있으므로 G, G'의 교차점은 entanglement coupling 시작점으로 볼 수 있다(Magbagbeola, 2008). 교차점 모델은 대상 폴리머 용액의 모든 요소를 고려할 수 있으나 완화시간을 도출하기 위해서는 진동 물성 시험 수행이 필요하다. 교차점 분석 기법은 폴리머 용액의 모든 요소를 고려할 수 있고 실험 결과만 있다면 비교적 간편하게 활용이 가능하므로 기존 연구들(Lee, 2009; Lee et al., 2009; Ehrenfried, 2013; Koh et al., 2016; Erincik, 2017; Qi et al., 2017)에서 널리 활용되어져 왔다.

Kim 등(2010)은 폴리머 농도, 양이온 농도, 온도에 따른 완화시간을 도출하는 경험식을 제안하였다(식(28)). 여기서 경험상수인 A_1 과 A_2 는 각각 식(29), (30)으로 구하여 완화시간에 대한 염도 영향을 고려할 수 있으며, WLF



모델(Williams *et al.*, 1955)(식(31))을 이용해 완화시간에 대한 온도 영향을 고려할 수 있다.

$$\tau_r = A_1 C_p^2 + A_2 C_p + \tau_0 \tag{28}$$

$A_{1}, \ A_{2}, \ au_{0}$: empirical constants
C_{p}	: polymer concentration, g/cc
$ au_r$: relaxation time, s

$$A_1 = a_0 + a_1 \left[\frac{a_2 C_1 + a_3}{C_1 + a_4}\right] \left[\frac{(C_1 \exp(a_5 C_2)^{a_6})^{a_7}}{C_1^{a_8}}\right]$$
(29)

$$A_{2} = b_{0} + \left[\frac{b_{1}C_{1} + b_{2}}{C_{1} + b_{3}}\right] \left[\frac{(C_{1}\exp(b_{4}C_{2})^{b_{5}})^{b_{6}}}{C_{1}^{b_{7}}}\right]$$
(30)

$$C_{1} \qquad : Na^{+} \text{ concentration, g/cc}$$

$$C_{2} \qquad : Ca^{2+} \text{ concentration, g/cc}$$

$$a_{0} \sim a_{8} \qquad : \text{ empirical constants}$$

$$b_{0} \sim b_{7} \qquad : \text{ empirical constants}$$

$$\ln\left(\frac{\tau_r}{\tau_{r,ref}}\right) = \frac{-\alpha(T - T_{ref})}{\beta + T - T_{ref}}$$
(31)

lpha, eta	: empirical constants
Т	: temperature, K
T_{ref}	: reference temperature, K
$ au_r$: relaxation time, s
$ au_{r,ref}$: relaxation time at reference temperature, s

폴리머 Flopaam[™]3630S의 경우 식(29)~(31)에 사용된 경험상수 값은 Table

59

Collection @ kmou

7과 같고, Kim 경험식(Kim *et al.*, 2010)은 폴리머 농도, 염도, 온도 정보만을 이용해 간단히 대상 폴리머 용액의 완화시간을 구할 수 있다. 식(28)~(30)을 이용해 reference temperature 조건에서 폴리머 농도, 염도에 따른 완화시간을 추정할 수 있고 이를 WLF 모델인 식(31)에 적용하여 온도에 따른 완화시간 변화를 추정할 수 있다. 여기서 WLF 모델 변수인 *α*, *β* 값은 온도에 따른 완화시간 변화 정도를 나타낸다.

Equ. (29)		Equ	. (30)	Equ. (31)			
a_0	5271.1	b_0	10.00	α	5.32		
a_1	2.57	b_1	41.79	β	456.84		
a_2	-116.06	b_2	-0.847	DCITY			
a_3	2.79		0.001				
a_4	0.00136	b ₄ 19	45 1000				
a_5	1000	b_5	-6.46				
a_6	-83.25	b_6	1.00				
a_7	1.00	b_7	0.026				
a_8	0.79						

Table 7 Empirical constants in Kim(2010) correlation for FlopaamTM3630S(Kim et al., 2010)

기존 연구(Kim *et al.*, 2010)에서 WLF 모델 변수인 α,β 값을 도출하기 위해 Flopaam[™]3630S 농도 2,000 ppm, NaCl 10,000 ppm 조건에서 온도에 따른 완화시간 측정 결과만을 이용하였다. 온도가 높아짐에 따라 완화시간이

Collection @ kmou

감소하는 경향이라면 온도에 따른 완화시간 변화를 파악하기에 대상 폴리머 용액의 염도가 너무 높을 수 있으므로(Fig. 36) 더 낮은 염도 조건에서 추가적인 분석이 필요하다고 판단하여 최근 연구(Kim *et al.*, 2017)에서는 더 낮은 염도 조건에서 온도에 따른 완화시간을 측정하였다. 그 결과 온도가 높아짐에 따라 완화시간이 짧아지는 경향이 있어 기존 연구결과(Kim *et al.*, 2010)와 동일하였으나 온도에 따른 완화시간 차이가 0.5~5.8 s으로 측정되어 기존 연구결과인 0.1~0.06 s보다 크게 나타날 수 있는 것을 확인하였다. Kim 등(2017)은 완화시간 측정결과를 이용해 WLF 모델에 사용되는 α, β가 폴리머 농도, 염도에 따라 변할 수 있는 것을 발견하였고 이는 폴리머 용액 조건에 따라 온도에 따른 완화시간 변화 정도가 달라지는 것을 의미한다. 이러한 연구결과를 바탕으로 하여 Kim 등(2017)은 온도에 따른 완화시간 변화 정도를 나타내는 WLF 모델 변수 α, β와 폴리머 농도, 염도 간의 관계를 나타내는 경험식을 제안하였다(식(32), (33)). 이 경험식에 사용된 경험상수는 Table 8과 같다.

$$\alpha = A^{*_1} \frac{C_p^{\delta 1}}{C_s^{\epsilon 1}} + B_1$$

$$\beta = A_2^{*} \frac{C_p^{\delta 2}}{C_s^{\epsilon 2}} + B_2$$

$$A_1^{*}, A_2^{*}, B_1, B_2, : \text{empirical constants}$$

$$\alpha, \beta, \delta 1, \delta 2, \epsilon 1, \epsilon 2$$

$$\epsilon 2$$

$$(32)$$

 C_p : polymer concentration, wt% C_{s}

: NaCl concentration, wt%

Kim 경험식(Kim et al., 2017)은 기존 연구에 밝혀진 것에 비해 온도가 완화시간에 미치는 영향이 크고 폴리머 용액 조건에 따라 온도 영향이 달라질 수 있는 것을 발견하였다. 하지만 완화시간 측정 결과를 코어유동 실험과 같은 다공질 매체 내 실험 결과로 검증하지 않았고 온도에 따른 완화시간을 추정하기 위해서는 $au_{r,ref}$ 실험 결과가 필요한 한계가 있다.



Equ	1. (32)	Equ	. (33)
A_1^*	3.2329	A_2^*	344.43
B_1	0.0533	B_2	6.8612
$\delta 1$	1.029	$\delta 2$	2.792
$\epsilon 1$	0.7253	$\epsilon 2$	0.3804

Table 8 Empirical constants in Kim(2017) correlation for FlopaamTM3630S(Kim et al., 2017)



4.2 실험 조건 및 방법

실험에 사용한 폴리머 종류, 용액 조건, 용액 제조 방법, 여과도 측정방법, rheometer, 사용한 spindle은 3 장과 같다. 3 장에서 shear viscosity를 측정하는 방법은 한 방향으로 전단율을 발생시켜 폴리머 용액에 의한 저항력인 전단응력을 측정하는 것이다. 반면 진동 물성 시험은 한 방향이 아닌 진동을 발생시켜 진동수에 따른 *G*, *G*''를 측정하는 차이가 있다.

진동 물성 시험 전 변형률 변화 시험(strain sweep test)이 필요하다. 변형률 변화 시험은 일정 진동수 조건에서 *G*, *G*'를 측정하여 선형점탄성 영역이 나타나는 변형률 범위를 파악하는 것이 목적이다. Flopaam[™]3630S 1,000 ppm, NaCl 1,000 ppm, 25℃, 변형률 1~100% 조건에서 변형률 변화 시험 측정 결과(Fig. 38) 변형률 23% 이상 조건에서 선형점탄성 영역에 벗어나 변형률에 따른 *G*, *G*' 측정값이 점차 감소하는 것을 확인할 수 있다. 이는 변형률 23% 이하 조건에서의 변형률 변화 시험 결과가 신뢰성을 줄 수 있음을 의미한다. 이 실험 결과를 바탕으로 하여 변형률 10% 조건에서 진동 물성 실험을 수행하였다. 진동수 0.01~100 rad/s 조건에서 진동 물성 시험을 수행하여 *G*, *G*''를 측정하였고 교차점 모델을 적용하여 완화시간을 측정하였다.





Fig. 38 Result of strain sweep test(Flopaam[™]3630S 1,000 ppm, NaCl 1,000 ppm, 25℃)

1945

4.3 측정 결과 및 분석

각 폴리머 용액 조건에 따른 진동 물성 시험을 수행하여 G'과 G'을 측정한 결과는 부록 C에 나타내었다. 그 결과 각 폴리머 용액에서 온도가 높아지면 G'과 G'이 겹치는 진동수가 적어지므로(Fig. 39) 완화시간이 길어지는 것을 확인하였다(Fig. 40~44). 측정한 완화시간의 범위는 0.123~15.004 s 이었다. Fig. 44와 같이 염도가 높은 조건에서는 온도에 따른 완화시간 변화 정도가 매우 적지만 Fig. 40과 같이 염도가 낮은 조건에서는 그 변화가 큰 것을 확인하였다. 각 폴리머 용액 조건에서 온도에 따라 완화시간이 0.603~10.097 s의 차이가 발생했다.



Fig. 40 Measured relaxation time for NaCl 1,000 ppm





Fig. 41 Measured relaxation time for NaCl 3,000 ppm

Fig. 43 Measured relaxation time for NaCl 7,000 ppm

Collection @ kmou



Fig. 44 Measured relaxation time for NaCl 10,000 ppm

Kim 경험식(2010), 식(28)~(30), WLF 모델(식(31)), Table 7의 경험상수를 이용하여 완화시간을 추정하고 측정값과 비교한 결과는 Fig. 45와 같다. 기존연구(Kim *et al.*, 2010)에서는 식(28)의 경험상수 중 하나인 70 에 제시되지 않았으나 Flopaam[™]3630S 1,500 ppm, brine A(Na⁺ 15,400ppm, Ca²⁺ 2,540ppm, Mg^{2+} 2,100ppm)(Delshad *et al.*, 2008) 용액에 대한 완화시간 산출 결과가 있으므로 이를 역산한 결과 70는 0.8335인 것으로 도출하였다. 식(28)~(31)에서는 Mg^{2+} 를 고려한 항목이 없기에 70를 구하기 위해 Mg^{2+} 농도 값은 활용하지 않았다. 25℃ 조건에서 추정한 완화시간은 측정값과 유사한 것을 확인하였으나 그 이상 온도 조건에서는 측정값과 많은 차이가 발생하였다.





Fig. 45 Comparison between measured relaxation time and estimated data using Kim(2010) correlation

1945

부록 C와 같이 reference temperature인 25℃ 조건에서 측정한 완화시간, WLF 모델(식(31)), Kim 경험식(2017)과 Table 8의 경험상수를 이용하여 추정한 완화시간과 측정값을 비교하였다(Fig. 46). 4.1 장에서 서술한 바와 같이 Kim 경험식(2017)은 reference temperature 조건에서 측정한 완화시간을 이용해 온도에 따른 완화시간을 추정하는 방법이다. 이 연구에서는 reference temperature 조건으로 선정한 25℃ 조건에서 측정한 완화시간을 적용하였기에 Fig. 46에 25℃ 조건에서의 결과는 도시하지 않았다. 추정값과 측정값을 비교한 결과 잘 맞지 않는 것을 확인하였으므로 이 연구에서 측정한 결과에 적용하기 위해서는 기존 경험식들에 대한 수정이 필요한 것으로 판단하였다.



Fig. 46 Comparison between measured relaxation time and estimated data using Kim(2017) correlation

1945

Fig. 45와 같이 25℃ 조건에서는 Kim 경험식(2010)이 잘 맞으나 온도에 따른 완화시간 변화 거동 추정이 정확하지 않으므로 온도영향과 관련된 WLF 모델(식(31))을 분석하였다. 우선, 각 폴리머 용액 조건에서의 완화시간 측정값(Fig. 40~44), 식(31)에 신뢰영역 기법을 적용해 WLF 모델 상수인 α와 β를 구하였다(Table 9). 그 결과 α는 폴리머 용액 조건에 따라 큰 차이가 없었으나 β는 차이를 보였다. 특히 폴리머 농도가 다른 용액 조건인 A 그룹(P-1~5), B 그룹(P-6~10), C 그룹(P-11~15), D 그룹(P-16~20) 간 차이가 컸다. Table 9의 α와 β 값, Kim 경험식(2017)에 신뢰영역 기법을 통해 식(32), (33)의 A₁^{*}, A₂^{*}, B₁, B₂, α, β, δ1, δ2, ε1를 Table 10과 같이 구하였다.

Collection @ kmou

No.	Polymer Concentration (ppm)	NaCl Concentration (ppm)	Figure No.	α	β
P-1		1000	40	8.10408	164.600
P-2		3000	41	8.10380	154.483
P-3	500	5000	42	8.10402	157.634
P-4		7000	43	8.10394	155.564
P-5		10000	44	8.10402	154.167
P-6		1000	40	8.10403	188.837
P-7		3000	41	8.10403	191.154
P-8	1000	5000	42	8.10390	179.827
P-9	OPE	7000	43	8.10400	188.692
P-10		10000	44	8.10393	171.124
P-11	79	1000	40	8.10410	236.672
P-12		3000	41	8.10393	221.505
P-13	2000	5000	42	8.10423	239.846
P-14		7000	43	8.10402	227.336
P-15		10000	44	8.10404	234.214
P-16		1000	40	8.10813	258.976
P-17		3000	41	8.10511	278.041
P-18	3000	5000	42	8.10493	272.126
P-19		7000	43	8.10480	273.706
P-20		10000	44	8.10450	297.075

Table 9 Measured constants of WLF model



Equ	. (32)	Equ	1. (33)
A_1^*	3.364	A_2^*	467.32
B_1	8.104	B_2	134.871
$\delta 1$	7.264	$\delta 2$	0.983
$\epsilon 1$	0.894	$\epsilon 2$	0.012

Table 10 Revised constants in Kim correlation(Kim *et al.*, 2017) for Flopaam[™]3630S

이 연구에서 수정한 Kim 경험식(Kim *et al.*, 2017)의 경험상수를 이용해 완화 시간을 추정하는 방법은 Fig. 47과 같다.



Fig. 47 Method for estimation of relaxation time depending on temperature

 1) 식(28)~(30)의 Kim 경험식(2010)에 Table 7의 경험상수, 폴리머 농도와 염도 조건(Table 4)을 적용하여 τ_{r,ref}를 추정한다.

70

🕖 Collection @ kmou

2) Kim 경험식(2017)의 수정한 경험상수(Table 10)를 Kim 경험식(2017)에 적용하여 α, β를 추정한다.

3) 1) 과정에서 추정한 τ_{r,ref}, 2) 과정에서 추정한 α, β를 WLF 모델(식(31))에 적용하여 온도에 따른 완화시간을 추정한다.

온도에 다른 완화시간 추정값과 측정값을 비교한 결과(Fig. 48) 2개의 Kim 경험식(Kim *et al.*, 2010; Kim *et al.*, 2017)을 각각 적용하여 추정한 값(Fig. 45, 46)보다 측정값에 근접하는 것을 확인하였다.



Fig. 48 Comparison between measured relaxation time and estimated data using Kim(2010) and revised Kim(2017) correlation

4 장에서는 온도가 폴리머 용액의 완화시간 변화에 미치는 영향을 파악하기 위해 폴리머 농도 500~3,000ppm, NaCl 농도 1,000~10,000ppm 용액 조건에서 온도(25~70℃)에 따른 완화시간을 측정하였다. 그 결과 동일한 폴리머 용액 조건에서 온도에 따라 완화시간이 0.603~10.097 s 차이가 발생할 수 있음을 확인하였다. 각 폴리머 용액 조건에서 완화시간의 온도 영향을 나타내는 WLF 모델의 변수 α와 β를 도출하기 위해 Kim 경험식(2017)의 A_1^* , A_2^* , B_1 , B_2 , δ_1 , δ_2 , ϵ_1 , ϵ_2 를 수정하였다. 이를 적용하여 온도에 따른 완화시간을 추정한 결과 측정값과 잘 맞는 것을 확인하였다.





제 5 장 다공질 매체 내 폴리머 용액의 유변학적 특성에 대한 온도 영향 분석

5.1 실험 조건 및 방법

일반적으로 HPAM 용액의 유변학적 특성에 대한 온도 영향 분석은 벌크 상태에서 수행해 왔으나(Lee *et al.*, 2009; Kim *et al.*, 2010) 다공질 매체를 이용한 코어유동 실험을 통한 분석이 이루어진 연구가 거의 없고 일정 온도 조건에서 다공질 매체 내 폴리머 용액의 유변학적 특성을 분석하였다. 벌크 상태 용액의 유변학적 특성을 분석하더라도 shear thickening 특성은 측정할 수 없다.

다공질 매체 내 겉보기 점도 측정 방법은 2가지로 나누어 수행하였다. 첫째는 다공질 매체 내에서 폴리머 용액의 겉보기 점도에 대한 온도 영향 분석을 위해 주입유체와 코어의 온도조건을 같게 유지시킨 경우이다. 둘째는 현장에서는 1 장에서 서술한 바(Fig. 4)와 같이 주입유체의 온도가 저류층 온도보다 낮을 가능성이 크므로 주입유체의 온도를 코어 온도보다 낮은 조건에서 연구를 수행하였다. 상기한 2가지 경우 주입유체의 온도와 코어의 온도 일치 여부 외의 실험순서와 방법은 동일하게 실험을 수행하였다(Fig. 49).

실험 대상 암석시료인 코어를 선정하기 위해 폴리머 주입법의 screening criteria를 참고하였다. 이 중 코어 선정에 필요한 screening criteria은 암상과 유체투과도다. 저류층 암상은 크게 사암, 탄산염암, 셰일로 분류할 수 있는데 폴리머 주입법은 사암에 적용하기 적합한 것으로 알려져 있다. 탄산염암이 부적합한 이유는 대부분의 석유회수증진 폴리머는 탄산염암 조건에서 정체량이 많다(Sheng *et al.*, 2015). 셰일 저류층이 부적합한 이유는 대상 저류층은 일반적으로 유체투과도가 매우 낮기 때문이다. 유체투과도가 너무 낮으면



폴리머가 저류층에 정체하는 현상이 심하여 주입도가 크게 낮아지므로 10~50 md 이하의 저류층에 폴리머 주입법 적용을 적합하지 않다고 알려져 있다(Brashear and Kuuskraa, 1978; Chang, 1978; Carcoana, 1982; Goodlett *et al.*, 1986; Taber *et al.*, 1997; Al-Bahar *et al.*, 2004; Saleh *et al.*, 2014). 이러한 이유로 인해 현장에서는 폴리머 주입법의 대부분이 사암 저류층에 적용되어 왔다(Sheng *et al.*, 2015; Kang *et al.*, 2016a). 그러므로 이 연구에서 사용한 코어는 유체투과도 10 md 이상인 사암 코어를 사용하였다.



Fig. 49 Procedure for measurement of apparent viscosity by core flood



실험에 사용한 코어유동 실험시스템(Fig. 50)은 대형 오븐 내부에 코어를 고정시키는 코어흘더(core holder)를 배치하였고 주입 유체를 가열하여 주입할 수 있는 실험 시스템이다. 코어흘더 내부에 코어와 직접적으로 접촉하여 고정시키는 슬리브 내부에 5개의 분압력 포트(partial pressure port)가 있으며(Fig. 51), 각 분압력 포트 간격은 약 5cm 이다. 따라서 일반적으로 코어유동 실험 시 코어 전단부와 후단부의 압력만을 측정하는데 해당 실험시스템은 코어의 5개 지점에 대한 압력을 측정할 수 있다. 코어유동 실험시스템과 압력, 온도센서의 위치는 Fig. 52와 같다. 실험에 사용한 원통형 사암 코어를 코어흘더에 장착하기 전에 지름과 길이를 측정하여 부피를 산출하였다.

각 유체를 주입하기 위해 260D(Teledyne ISCO) 실린지(syringe) 펌프 2기를 결합하여 연속적인 주입이 가능한 air valve continuous flow system을 사용하였다. 실험자료 측정에 사용한 압력센서(transducer)와 온도센서(thermocouple)는 각각 DXD(Heise[®])와 K-type(OMEGA[™])로 정확도는 각각 ±0.6psi, ±0.4℃이며, 실험자료 측정 전 사용한 모든 센서는 교정(calibration)을 수행하였다.

각 코어를 코어홀더에 장착 후 해당 코어홀더에서 누수 없이 견딜 수 있는 최고 압력이 약 2,000 psi 이므로 1,500 psi의 봉압(overburden pressure)을 가하였다. 봉압을 가한 후 6시간 이상 코어내부를 탈기시키고 주입할 폴리머 용액의 염도와 동일한 염수를 주입하였다. 주입 염수의 부피와 식(34)를 이용하여 공극률(φ)을 계산하였다. 여기서 V_b는 주입 염수 부피, V_c는 앞서 측정한 코어의 부피다.

$$\phi = \frac{V_b}{V_c} \tag{34}$$

 V_b : volume of injected brine, cc V_c : pore volume, cc

Collection @ kmou



Fig. 50 Picture of core flood system



Fig. 51 Schematic diagram of core holder and partial pressure port





Fig. 52 Schematic diagram of core flood system for polymer flood

1945

공극률 측정 후 주입할 폴리머 용액의 염도와 동일한 염수를 주입하였고, 측정 시 코어 전단부와 후단부의 압력을 측정하여 Darcy 방정식을 이용해 절대유체투과도를 계산하였다. 측정한 코어 크기, 공극률, 절대유체투과도와 코어유동 실험 조건인 폴리머 용액 조건, 온도 조건은 Table 11과 같다. 실험에 사용된 폴리머 용액 조건 선정을 위해 폴리머의 공극 막힘(plugging) 현상을 고려하였다. 공극 막힘 현상이란 분자량이 큰 폴리머가 공극 통로(pore throat)를 막는 현상으로 이 현상이 발생하면 주입 압력이 지속적으로 상승하여 코어유동 실험 수행이 불가능하다. 실험에 사용된 Flopaam[™]3630은 분자량이 2천만 Dalton으로 매우 크다. 기존 연구(Lake, 1989; Sorbie, 1991; Magbagbeola, 2008; Driver, 2017)에 의하면 폴리머의 hydrodynamic radius(Ω_p)가 공극보다 크면 공극 막힘 현상이 발생할 가능성이 크다. 여기서 hydrodynamic radius는 이 연구에 사용된 HPAM과 같이 사슬로 연결된 중합체를 이론적인



구(sphere)로 가정하여 Flory-Fox 식(Flory, 1953)으로 나타낼 수 있다(식(35)). 코어유동 실험에 사용된 폴리머 용액의 hydrodynamic radius를 구하기 위해 Martin 모델(식(14))을 이용하여 intrinsic viscosity를 구하였고 분자량은 Flopaam[™]3630S 분자량인 2천만 Dalton을 적용하였다.

$$\Omega_p = \left[\frac{\left[\mu\right]M}{\Phi}\right] \tag{35}$$

M	: molecular weight
$[\mu]$: intrinsic viscosity, cc/g
Φ	: universal constant, 2.1x10^{21} dl/g \cdot mol \cdot cm^3
$arOmega_p$: hydrodynamic radius, um

Oort 등(1993)은 수공법 적용 시 주입정 근처에서 공극 막힘 현상을 연구하여 Carmen-Kozeny 식(Dullien, 1979)을 이용해 고형물 입자크기와 유체투과도 자료로 입자크기/공극크기 비(F)를 산출할 수 있는 방법을 제안하였다. Guo(2017)는 기존 연구(Oort *et al.*, 1993)를 폴리머 주입법에 적용하여 입자크기/공극크기의 비가 0.345 이하일 경우 공극 막힘 현상이 발생하지 않는 것으로 파악하였다. 이 연구에서는 Oort 등(1993)이 개발한 식에서 고형물 입자크기 변수 대신 hydrodynamic radius로 교체하여 식(36)과 같이 코어유동 실험 조건에서의 입자크기/공극크기 비를 계산하였다(Table 11). C-13 실험 조건은 일정 온도 조건에서 실험하는 경우가 아니므로 hydrodynamic radius와 F는 실험 온도 조건인 40~70℃에서의 범위 값을 나타내었다. 그 결과 입자크기/공극크기 비의 최고 추정값이 0.26이므로 공극 막힘 현상은 발생하지 않을 것으로 예상하였다.

$$F = \frac{2\Omega_p}{0.95\sqrt{k}} \tag{36}$$

F	: particle/pore size ratio
k	: permeability, md
$arOmega_p$: hydrodynamic radius, um

Collection @ kmou

절대유체투과도 측정 후 압력을 측정하기 전, 5~10 PV(pore volume)의 폴리머 용액을 사전 주입(pre-injection)하였다. 절대유체투과도 측정 후 코어의 공극(pore)에는 염수만 포화되어 있으므로 폴리머 용액이 해당 염수와 접촉하게 되면 폴리머 농도 등이 변하여 측정값에 영향을 미칠 수 있다. 또한, 2.3.2 장에서 서술한 바와 같이 폴리머는 암석에 흡착하는 성질이 있으므로 폴리머가 흡착되지 않은 코어에 폴리머 용액을 주입하면 흡착현상에 의해 폴리머 농도가 변하여 측정값에 영향을 미칠 수 있다. 상기한 영향을 최소화하기 위해 이 연구에서 분석하고자 하는 폴리머(FlopaamTM3630S) 용액 조건, 온도 조건에서 사전 주입 후 압력을 측정하였다. 측정값이 일정 범위에 수렴하게 되면 유량을 바꾸고 1~3 PV 폴리머 용액을 사전 주입하여 측정값이 안정해질 때까지 기다린 후 압력을 측정하였다. 유량 변경 후 사전 주입을 하는 이유는 2.3.2 장에서 서술한 바와 같이 유량 변화에 따른 수력학적 정체에 대한 영향을 최소화하기 위해서이다. 동일한 코어 조건에서 폴리머 용액의 유변학적 특성을 분석하기 위하여 동일한 코어를 수차례의 실험에 사용하였다.

각 코어유동 실험 조건에서 측정한 전단부, 후단부의 압력값을 식(37)의 Darcy 방정식에 적용하여 겉보기 점도를 도출하였다.

1945

$$\mu_{app} = \frac{k}{\nu} \frac{\Delta p}{L}$$

(37)

- k : permeability, D
- L : length, cm
- Δp : pressure drop across porous media, atm
- ν : Darcy velocity, cm/s



experiment no.	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9	C-10	C-11	C-12	C-13
core no.	b-1 b-2		b	b-3 b-4		b-5		b-6		b-7			
rock type of core	Be sand	rea stone	Berea Bentheimer sandstone sandstone		Be sand:	Berea Berea Idstone sandstone		Berea sandstone		Berea sand stone			
diameter (cm)	3.	75	3.	72	3.	71	3.	73	3	.69	3.	78	3.63
length (cm)	30	.55	30.	.49	30	30.52 30.26		30.65		30.31		30.42	
porosity	0.	21	0.	19	0.	25	0.	20	0	.22	0.	23	0.21
pore volume of core (cm ³)	70).9	63	3.0	82	2.5	66	5.1	72.1		78	3.2	66.1
absolute permeability (md)	17	9.2	98	3.3	1,9	80.4	21	210.1 166.2		183.0		197.1	
polymer concentration (ppm)	1.000						2,000		500		1,000		1,000
NaCl concentration (ppm)			19	000	1	945	1,0	000	1,	000	10,	000	1,000
hydrodynamic radius of polymer (µm)	0.90	1.21	0.90	1.21	0.90	1.21	0.90	1.21	0.90	1.21	0.65	0.88	1.21~ 0.90
pore volume of pre-injection (PV)	7.28	9.31	6.98	8.51	4.29	5.64	6.53	9.61	7.18	9.52	6.97	9.22	9.93
temperature of injection fluid (℃)	70	25	70	25	70	25	70	25	70	25	70	25	25
temperature of core (℃)	70	25	70	25	70	25	70	25	70	25	70	25	70
F	0.14	0.19	0.19	0.26	0.04	0.06	0.13	0.18	0.15	0.20	0.10	0.14	0.18~ 0.13

Table 11 Condition of core flood



5.2 Unified Viscosity Model

Delshad 등(2008)은 폴리머 용액의 뉴턴 유체의 유변학적 거동, shear thinning 거동과 shear thickening 거동을 나타내는 UVM(Unified Apparent Viscosity Model)을 제안하였다(식(38)).

$$\mu_{app} = \mu_{\infty} + (\mu_0 - \mu_{\infty}) [1 + (\lambda \gamma_{eff})^a]^{(n-1)/\alpha} + \mu_{\max} [1 - \exp(-(\lambda_2 \tau_r \gamma_{eff})^{n_2 - 1})]$$
(38)

$n, \alpha, \lambda, \mu_{\max}, n_2$: polymer specific empirical constant
$\dot{\gamma}_{eff}$: effective shear rate, s^{-1}
λ_2	: proposed constant that is independent of data being
	matched, generally 0.01 (Magbagbeola, 2008)
μ_{app}	: apparent viscosity, cp
μ_0	: viscosity at low shear limit, cp
μ_{∞}	: viscosity at high shear limit, cp
$ au_r$: relaxation time, s

여기서 μ_∞ + (μ₀ - μ_∞)[1 + (λγ_{eff})^a]^{(n+1)/a} 항은 Carreau 모델(식(13))과 같은 형 태로 shear thinning 특성을 나타내고 τ_r는 완화시간이므로 3, 4 장에서 각각 측 정하고 분석한 대상 폴리머 용액의 shear thinning 특성과 완화시간 특성을 각 각 적용할 수 있다. 상기와 같은 코어유동 실험을 통해 측정한 겉보기 점도를 UVM과 매칭하여 각 코어유동 실험 조건에서 shear thickening 특성을 나타내는 μ_{max}, n₂를 구하였다. μ_{max}는 전단율이 높은 조건에서 겉보기 점도 최대값, n₂ 는 겉보기 점도 상승 기울기와 밀접한 연관이 있다(Magbagbeola, 2008). 유효전 단율(effective shear rate, γ_{eff})은 저류층과 같은 다공질 매체 내에서 발생하는 전단율로 식(39)를 이용해 계산할 수 있다(Cannella *et al.*, 1988). Cannella 등 (1988)에 의하면 대부분 *C*는 6.0 값을 갖는다. 이를 이용해 코어유동 실험 조건 인 유량을 전단율로 변환할 수 있다. *n*은 대상 폴리머 용액의 측정한 shear viscosity에 Carreau 모델을 적용하여 도출한 변수 값을 사용하였고 ν_w는 유량



값에서 대상 코어의 단면적을 나누어 구하였다.

$$\dot{\gamma_{eff}} = C[\frac{3n+1}{4n}]^{n/n-1}[\frac{\nu_W}{\sqrt{k\phi}}]$$
(39)

C	: empirical constant, generally 6.0 (Cannella et al., 1988)
n	: empirical constant
k	: absolute permeability, cm ²
S_w	: water saturation
ν_W	: Darcy velocity of water, cm/s
ϕ	: porosity

코어유동 실험 결과와 UVM을 이용해 폴리머 용액의 shear thickening 특성을 분석하는 방법은 Fig. 53과 같다.

1) 코어 전단부와 후단부 압력을 측정하여 △p를 구한다.

2) Table 11과 같이 측정한 코어 절대유체투과도, 길이, 코어유동 실험 주입 유량 조건, 1) 과정에서 측정한 △p를 Darcy 방정식(식(37))에 적용하여 µ_{app}를 구한다.

3) 3 장에서 Fig. 31, 32와 같이 추정한 n, 코어유동 실험 주입유량 조건, Table 11과 같이 측정한 코어의 절대유체투과도, 공극률 값을 이용하여 2) 과정 에서 구한 각 μ_{app} 값에 해당되는 유효전단율을 구한다.

4) 3 장에서 Fig. 31, 32와 같이 추정한 Carreau 모델 변수 n, λ, μ_o와 4 장에
 서 Fig. 47과 같이 추정한 완화시간을 UVM에 적용한다.

5) 3) 과정에서의 유효전단율에 따른 μ_{app} 와 μ_{max} , n_2 값을 수정하며 UVM을 이용해 추정한 μ_{app} 를 매칭한다.

82

🕖 Collection @ kmou



Fig. 53 Method for analysis of shear thickening characteristics





5.3 겉보기 점도 측정 결과 및 분석

C-1 조건에서 측정 결과 (기본 조건, 온도 70℃)

주입용액과 코어 온도를 70℃로 동일하게 유지시킨 상태에서 Table 11의 b-1 코어에 폴리머 농도 1,000 ppm, NaCl 농도 1,000 ppm 용액을 주입하여 측정한 압력 자료는 Fig. 54와 같다. x축은 사전 주입 후 압력 측정 시 실험 시간과 유량, 공극부피(pore volume)를 이용해 계산한 주입된 폴리머 용액 부피고 y축은 코어 전단부(P1)와 후단부(P7)의 압력차(differential pressure)를 나타낸다. 측정 결과에서 7.28 PV의 폴리머 용액을 사전 주입 하였으므로 폴리머 흡착 등과 같은 요인으로 인해 발생하는 압력 불안정 현상은 확인되지 않았다. 일부 측정 자료의 경향과 크게 벗어나는 소수의 압력차 자료는 센서 문제에 기인하므로 해당 그래프에서 제외하였다. 각 유량 조건에서 측정 압력 평균값은 Table 12와 같다. Darcy 방정식(식(37))과 코어 크기, 절대유체투과도, 측정한 압력차 자료를 이용해 겉보기 점도를 계산한 결과는 Fig. 55와 같다.

여기서 UVM (식(38))을 적용하여 겉보기 점도를 매칭하였다. Shear thinning 특성을 나타내는 첫째항(μ_∞ +(μ₀ - μ_∞)[1+(λγ_{eff})^a]^{(n-1)/α})에서 μ_∞는 해당 코어유동 실험 온도 조건인 70℃에서의 물 점도 값을 사용하였고 μ₀, λ, n은 해당 폴리머 용액 조건(FlopaamTM3630 1,000 ppm, NaCl 1,000 ppm)에서 Lee 경험식(식(15)~(18)), 도출한 shear thinning 온도 모델(식(22))과 경험상수(Table 6)를 이용한 추정값을 사용하였다. 완화시간(τ_r)은 수정한 Kim 경험식(Kim *et al.*, 2017)의 상수(Table 7)를 적용하여 추정한 값을 사용하였다. Fig. 55와 같이 측정한 겉보기 점도와 매칭한 식(38)의 UVM 변수 μ_{max}, n₂ 값은 각각 72 cp와 1.967이다.

각 분압력 포트에서 유량에 따른 압력차를 측정하였다(Fig. 56). 여기서 압력차는 각 해당 분압력 포트의 센서에서 측정값과 코어 후단부의 센서(P7)에서의 측정값의 차이를 의미한다. x축은 해당 측정값의 분압력 포트 위치를 나타내고 0%는 전단부, 100%는 후단부를 의미한다. Fig. 56과 같이 코어 위치에 따른 측정 압력 변화가 선형에 가까우므로 대상 코어가


균질(homogeneous)하고 폴리머가 공극에 정체하여 발생하는 막힘(plugging) 현상이 발생하지 않은 것으로 판단된다.



Table 12 Measured differential pressure depending on flow rate in C-1

flow rate (ml/min) 🌱 💡	differential pressure (psi)
0.03	1.3
0.05	2.5
0.07	4.1
0.10	6.4
0.30	38.4
0.50	86.9
0.70	146.3
1.00	227.4



Fig. 56 Differential pressure variation depending on location in core for C-1 polymer flood

C-2 조건에서 측정 결과 (기본 조건, 온도 25℃)

Table 11과 같이 C-1과 동일한 코어, 폴리머 용액 조건에서 주입유체, 코어 온도를 25℃로 낮추어 폴리머 용액을 주입하였다(C-2). C-1 실험이 끝난 후 주입유체와 코어 온도를 25℃로 낮춘 후 9.31 PV의 폴리머 용액을 사전 주입하였다. 상기와 같은 과정을 수행하여 각 유량 조건에서 측정 압력 평균값은 Table 13과 같다. C-1 조건과 같은 코어, 폴리머 용액 조건에서 주입유체와 코어 온도만을 바꾼 결과 압력차가 더 크게 발생하는 것을 확인하였다. 상기와 동일한 과정으로 겉보기 점도를 구하였다(Fig. 57). 유효전단율 약 370 s⁻¹ 조건에서 겉보기 점도가 비정상적으로 높았고 해당 측정값을 제외하고 매칭한 UVM 변수 μ_{max}, n₂ 값은 각각 235 cp와 2.1이다.

각 분압력 포트에서 유량에 따른 압력차를 측정한 결과(Fig. 58) 유량 1 ml/min (유효전단율 약 370 s⁻¹) 조건에서 전단부(P1)의 측정 압력이 다른 지점에서 측정한 압력 거동 보다 높게 측정되는 것을 확인하였다. 이와 같이 전단부에 추가적인 압력 감소가 발생하는 현상을 Entrance Pressure Drop(EPD)이라 한다(Seright, 1983).

1945

flow rate (ml/min)	differential pressure (psi)
0.03	8.3
0.05	18.7
0.07	29.4
0.10	52.4
0.30	275
0.50	454.5
0.70	678.4
1.00	1103.3



Fig. 58 Differential pressure variation depending on location in core for C-2 polymer flood

C-3 조건에서 측정 결과 (코어 유체투과도가 낮은 경우, 온도 70℃)

주입용액과 코어 온도를 70℃로 동일하게 유지시킨 상태에서 유체투과도가 98.3 md로 낮은 b-2 코어에 폴리머 농도 1,000 ppm, NaCl 농도 1,000 ppm 용액을 주입하였다. 상기와 같은 과정을 수행하여 각 유량 조건에서 측정 압력 평균값은 Table 14와 같다.

각 분압력 포트에서 유량에 따른 압력차를 측정하였다(Fig. 60). 그 결과 C-3 실험의 경우 1 ml/min 조건에서 EPD가 발생하는 것을 확인하였다. 상기와 동일한 과정으로 EPD가 발생한 조건에서의 측정값을 제외하고 겉보기 점도를 구하였고(Fig. 59) 매칭한 UVM 변수 μ_{max}, n₂ 값은 각각 172 cp와 2.0 이다.

Table 14 Measured differential pressure depending on flow rate in C-3	
flow rate (ml/min)	differential pressure (psi)
0.03	3.9
0.05	9.2
0.07	15.2
0.10 194	28.3
0.30	182.6
0.50	424.7
0.70	738.4
1.00	1201.8

Table 14 Measured differential pressure depending on flow rate in C-3





Fig. 60 Differential pressure variation depending on location in core for C-3 polymer flood

C-4 조건에서 측정 결과 (코어 유체투과도가 낮은 경우, 온도 25℃)

C-3과 동일한 코어, 폴리머 용액 조건에서 주입유체, 코어 온도를 25℃로 낮추어 폴리머 용액을 주입하였다. 상기와 같은 과정을 수행하여 각 유량 조건에서 측정 압력 평균값은 Table 15와 같다. 유량 0.7 ml/min 이상 조건에서는 전단부 측정압력이 계속 상승하다가 약 1,800 psi에서 다시 감소하였다. 주입압력이 봉압(1,500 psi)보다 높으면 주입유체가 코어 내부로 흐르지 못하고 코어 외곽으로 흐르는 것을 의미하므로 해당 자료는 분석에 활용하지 않았다.

각 분압력 포트에서 유량에 따른 압력차를 측정한 결과(Fig. 62) C-2, 3 보다 더 낮은 유량 조건(0.5 ml/min)에서 EPD가 발생하였다. 상기와 동일한 과정으로 EPD가 발생한 조건에서의 측정값을 제외하여 겉보기 점도를 구하였고(Fig. 61) 매칭한 UVM 변수 μ_{max}, n₂ 값은 각각 327 cp와 2.35 이다.

flow rate (ml/min)	differential pressure (psi)
0.03 19	45 19.7
0.05	45.6
0.07	88.3
0.10	181.6
0.30	723.1
0.50	1401.2

Table 15 Measured differential pressure depending on flow rate in C-4





Fig. 62 Differential pressure variation depending on location in core for C-4 polymer flood

C-5 조건에서 측정 결과 (코어 유체투과도가 높은 경우, 온도 70℃)

주입용액과 코어 온도를 70℃로 동일하게 유지시킨 상태에서 유체투과도가 1980.4 md로 높은 b-3 코어에 폴리머 농도 1,000 ppm, NaCl 농도 1,000 ppm 용액을 주입하였다. 0.3 ml/min 이하 유량 조건에서는 측정되는 압력차가 약 1.1~1.2 psi 이하였다. 압력센서의 정확도가 ±0.6 psi 이므로 대상 센서에 기인한 오차가 분석 결과에 큰 영향을 미치게 되므로 0.5 ml/min 이상 조건에서의 압력차 자료만 분석하였다(Table 16). 상기와 동일한 과정으로 겉보기 점도를 구하였고(Fig. 63) 매칭한 UVM 변수 μ_{max}, n₂ 값은 각각 27.1 cp와 1.92 이다.

각 분압력 포트에서 유량에 따른 압력차를 측정한 결과(Fig. 64) 실험한 유량 조건에서는 EPD가 발생하지 않았다.

flow rate (ml/min)	differential pressure (psi)
0.50	2.1
0.70 194	3.4
1.00	5.2

Table 16 Measured differential pressure depending on flow rate in C-5





Fig. 64 Differential pressure variation depending on location in core for C-5 polymer flood

C-6 조건에서 측정 결과 (코어 유체투과도가 높은 경우, 온도 25℃)

C-5와 동일한 코어, 폴리머 용액 조건에서 주입유체, 코어 온도를 25℃로 낮추어 폴리머 용액을 주입하였다. 0.07 ml/min 이하 유량 조건에서는 측정되는 압력차가 낮아 상기한 바와 같이 압력센서에 기인한 오차가 분석 결과에 큰 영향을 미치는 것을 방지하기 위해 0.1 ml/min 이상 조건에서의 압력차 자료만 분석하였다(Table 17). 상기와 동일한 과정으로 겉보기 점도를 구하였고(Fig. 65) 매칭한 UVM 변수 μ_{max}, n₂ 값은 각각 68.4 cp와 2.02 이다.

각 분압력 포트에서 유량에 따른 압력차를 측정한 결과(Fig. 66) 실험한 유량 조건에서는 EPD가 발생하지 않았다.

Table 17 Measured differential pressure depending on flow rate in C-6	
flow rate (ml/min)	differential pressure (psi)

flow rate (ml/min)	differential pressure (psi)
0.10	1.5
0.30	5.6
0.50	11.7
0.70	17.4
1.00	F CH 27.1





Fig. 66 Differential pressure variation depending on location in core for C-6 polymer flood

C-7 조건에서 측정 결과 (폴리머 농도가 높은 경우, 온도 70℃)

b-4 코어에 C-1~6 실험 보다 폴리머 농도가 2,000 ppm으로 높은 용액을 주입하였다. 상기와 같은 과정을 수행하여 각 유량 조건에서 측정 압력 평균값은 Table 18과 같다. 상기와 동일한 과정으로 겉보기 점도를 구하였고(Fig. 67) 매칭한 UVM 변수 μ_{max}, n₂ 값은 각각 292.2 cp와 1.97 이다.

각 분압력 포트에서 유량에 따른 압력차를 측정하였다(Fig. 68). 그 결과 EPD가 발생하지 않았다.

flow rate (ml/min)	differential pressure (psi)
0.03	8.2
0.05	19.4
0.07	31.8
0.10	54.3
0.30	259.3
0.50	480.5
0.70	683.8
1.00	971.3

Table 18 Measured differential pressure depending on flow rate in C-7





Fig. 68 Differential pressure variation depending on location in core for C-7 polymer flood

C-8 조건에서 측정 결과 (폴리머 농도가 높은 경우, 온도 25℃)

C-7과 동일한 코어, 폴리머 용액 조건에서 주입유체, 코어 온도를 25℃로 낮추어 폴리머 용액을 주입하였다. 상기와 같은 과정을 수행하여 각 유량 조건에서 측정 압력 평균값은 Table 19와 같다. 여기서 0.7 ml/min 이상 유량 조건에서는 전단부 측정압력이 봉압(1,500 psi)보다 높아져 상기한 바와 같은 이유로 측정하지 않았다.

각 분압력 포트에서 유량에 따른 압력차를 측정한 결과(Fig. 70) C-8 실험의 경우 0.1, 0.3, 0.5 ml/min 조건에서 EPD가 발생하였으므로 해당 조건에서의 측정값을 제외하고 겉보기 점도를 구하였고(Fig. 69) 매칭한 UVM 변수 μ_{max}, n_o 값은 각각 748.6 cp와 2.15 이다.



Table 19 Measured differential pressure depending on flow rate in C-8

flow rate (ml/min)	differential pressure (psi)
0.03	51.5
0.05	105.1
0.07	168.4
0.10	284.0
0.30	912.3
0.50	1478.1





Fig. 70 Differential pressure variation depending on location in core for C-8 polymer flood

C-9 조건에서 측정 결과 (폴리머 농도가 낮은 경우, 온도 70℃)

b-5 코어에 C-1~8 실험 보다 폴리머 농도가 500 ppm으로 낮은 용액을 주입하였다. 0.1 ml/min 이하 유량 조건에서는 측정되는 압력차가 낮아 압력센서에 기인한 오차가 분석 결과에 큰 영향을 미치는 것을 방지하기 위해 0.3 ml/min 이상 조건에서의 압력차 자료만 분석하였다(Table 20). 상기와 동일한 과정으로 겉보기 점도를 구하였고(Fig. 71) 매칭한 UVM 변수 μ_{max}, n₂ 값은 각각 18.4 cp와 1.86 이다.

각 분압력 포트에서 유량에 따른 압력차를 측정한 결과(Fig. 72) 실험한 유량 조건에서는 EPD가 발생하지 않았다.

Table 20 Measured differential pressure depending on now rate in C-9	
flow rate (ml/min)	differential pressure (psi)
0.30	7.5
0.50	16.4
0.70	27.8

46.6

194

1.00

Table 20 Measured differential pressure depending on flow rate in C-9





Fig. 72 Differential pressure variation depending on location in core for C-9 polymer flood

C-10 조건에서 측정 결과 (폴리머 농도가 낮은 경우, 온도 25℃)

C-9와 동일한 코어, 폴리머 용액 조건에서 주입유체, 코어 온도를 25℃로 낮추어 폴리머 용액을 주입하였다. 0.03 ml/min 이하 유량 조건에서는 측정되는 압력차가 낮아 압력센서에 기인한 오차가 분석 결과에 큰 영향을 미치는 것을 방지하기 위해 0.05 ml/min 이상 조건에서의 압력차 자료만 분석하였다(Table 21). 겉보기 점도를 구하였고(Fig. 73) 매칭한 UVM 변수 μ_{max}, n₂ 값은 각각 43.6 cp와 1.95 이다.

각 분압력 포트에서 유량에 따른 압력차를 측정한 결과(Fig. 74) 실험한 유량 조건에서는 EPD가 발생하지 않았다.

flow rate (ml/min)	differential pressure (psi)
0.05	3.8
0.07	5.9
0.10	10.2
0.30	45.4
0.50	92.7
0.70	140.0
1.00	203.8

Table 21 Measured differential pressure depending on flow rate in C-10





Fig. 74 Differential pressure variation depending on location in core for C-10 polymer flood

104

C-11 조건에서 측정 결과 (염도가 높은 경우, 온도 70℃)

b-6 코어에 C-1~10 실험 보다 염도가 10,000 ppm으로 높은 용액을 주입하였다. 0.1 ml/min 이하 유량 조건에서는 측정되는 압력차가 낮아 압력센서에 기인한 오차가 분석 결과에 큰 영향을 미치는 것을 방지하기 위해 0.3 ml/min 이상 조건에서의 압력차 자료만 분석하였다(Table 22). 겉보기 점도를 구하였고(Fig. 75) 매칭한 UVM 변수 μ_{max}, n₂ 값은 각각 10.1 cp와 1.89 이다.

각 분압력 포트에서 유량에 따른 압력차를 측정한 결과(Fig. 76) 실험한 유량 조건에서는 EPD가 발생하지 않았다.

Table 22 Measured differential pressure depending on flow rate in C-11

flow rate (ml/min)	differential pressure (psi)	
0.30	4.2	
0.50	8.3	
0.70	13.1	
1.00 194	21.0	
of of th		





Fig. 76 Differential pressure variation depending on location in core for C-11 polymer flood

C-12 조건에서 측정 결과 (염도가 높은 경우, 온도 25℃)

C-11과 동일한 코어, 폴리머 용액 조건에서 주입유체, 코어 온도를 25℃로 낮추어 폴리머 용액을 주입하였다. 0.03 ml/min 이하 유량 조건에서는 측정되는 압력차가 낮아 압력센서에 기인한 오차가 분석 결과에 큰 영향을 미치는 것을 방지하기 위해 0.05 ml/min 이상 조건에서의 압력차 자료만 분석하였다(Table 23). 겉보기 점도를 구하였고(Fig. 77) 매칭한 UVM 변수 μ_{max}, n₂ 값은 각각 19.5 cp와 1.96 이다.

각 분압력 포트에서 유량에 따른 압력차를 측정한 결과(Fig. 78) 실험한 유량 조건에서는 EPD가 발생하지 않았다.

flow rate (ml/min)	differential pressure (psi)
0.05	2.2
0.07	3.2
0.10	4.6
0.30	18.3
0.50	上日 36.7
0.70	56.1
1.00	86.5

Table 23 Measured differential pressure depending on flow rate in C-12





Fig. 78 Differential pressure variation depending on location in core for C-12 polymer flood

108

C-13 조건에서 측정 결과 (코어 온도와 주입유체 온도가 다른 경우)

주입유체 온도를 25℃, 코어 온도를 70℃로 설정한 상태에서 폴리머 용액을 주입하였다. 주입유량에 따라 코어 전단부(T1), 후단부(T2)에서 유체의 온도를 측정하였고 안정 상태에 이른 측정 온도는 Table 24와 같다. 유량이 높을수록 주입된 폴리머 용액이 코어 공극에서의 체류시간이 감소하여 온도 증가 정도가 감소하였고 코어 전단부와 후단부 간의 온도차가 감소하였다. 0.03 ml/min 이하 유량 조건에서는 측정되는 압력차가 낮아 압력센서에 기인한 오차가 분석 결과에 큰 영향을 미치는 것을 방지하기 위해 0.05 ml/min 이상 조건에서의 압력차 자료만 분석하였다(Table 25). 유량과 코어 내 폴리머 용액 위치에 따라 온도가 달라지므로 주입유체와 코어 온도의 중간값인 46.9℃로 가정하여 분석하였다. 46.9℃조건에서 rheometer를 이용해 shear viscosity, G', G'을 측정하였고(Fig. 79, Fig. 80) 이를 통해 μ_0 , n, λ , τ_r 을 구하였다. 도출한 각 변수들을 적용하여 겉보기 점도를 구하였다(Fig. 81). 매칭한 UVM 변수 μ_{max} , n_2 값은 각각 103.4 cp와 2.04 이다.

각 분압력 포트에서 유량에 따른 압력차를 측정한 결과(Fig. 82) 1.0 ml/min 조건에서 EPD가 발생하였다.

1945

flow rate	inlet	outlet	temperature	
now rate	temperature	temperature	difference	
(1111/11111)	(°C)	(°C)	(°C)	
0.03	27.4	57.5	30.1	
0.05	26.8	54.6	27.8	
0.07	26.7	51.8	25.1	
0.10	26.2	49.6	23.4	
0.30	25.9	46.4	20.5	
0.50	25.8	42.7	16.9	
0.70	25.3	39.9	14.6	
1.00	25.2	36.3	11.1	

Table 24 Measured temperature at inlet and outlet for C-13





Fig. 79 Measured shear viscosity for 1,000 ppm Flopaam[™]3630S in 1,000 ppm NaCl at 46.9℃ (C-13)



Fig. 80 Measured G' and G'' for 1,000 ppm FlopaamTM3630S in 1,000 ppm NaCl at 46.9°C (C-13)

flow rate (ml/min)	differential pressure (psi)
0.05	4.8
0.07	7.6
0.10	12.1
0.30	71.4
0.50	153.1
0.70	251.0
1.00	402.6

Table 25 Measured differential pressure depending on flow rate in C-13



Fig. 81 Apparent viscosity for C-13 polymer flood



Fig. 82 Differential pressure variation depending on location in core for C-13 polymer flood





5.4 Shear Thickening 특성 인자의 온도 영향 분석

각 코어유동 실험 결과와 매칭한 UVM의 shear thickening 특성 인자 n_2 , μ_{max} 를 Table 26에 나타내었다. 온도를 제외한 동일한 조건에서 온도가 낮으면 모든 n_2 , μ_{max} 값이 높아지는 특성이 있었다. 5.2 장에서 서술한 바와 같이 n_2 , μ_{max} 값은 shear thickening 특성에 의해 상승하는 겉보기 점도 기울기와 최대 겉보기 점도와 밀접한 연관이 있으므로 온도가 낮아지면 shear thickening 특성에 의한 겉보기 점도 상승 기울기가 높아지고 최대 겉보기 점도가 더 커지는 것을 의미한다. C-13 조건은 주입유체와 코어의 온도가 다른 경우이므로 이 분석에 사용하지 않았다.

 Table 26 Matched shear thickening parameter for each coreflood experiment depending on temperature

Core	Exper N	riment o.	Figur	e No.		2	$\mu_{ m max}$	(cp)
No. 2	25℃	70℃	25℃	70℃	25℃	70℃	25℃	70℃
b-1	C-2	C-1	59	1945 57 01 1	2.100	1.967	235.0	72.0
b-2	C-4	C-3	63	61	2.350	2.000	327.0	172.0
b-3	C-6	C-5	67	65	2.020	1.920	68.4	27.1
b-4	C-8	C-7	71	69	2.150	1.970	748.6	292.2
b-5	C-10	C-9	75	73	1.950	1.860	43.6	18.4
b-6	C-12	C-11	79	77	1.960	1.890	19.5	10.1

5.5 EPD 영향 요소 분석

C-2~4, 8, 13 조건에서 EPD 발생이 확인되었다. EPD는 온도, 염도, 유체투과도가 낮거나 폴리머 농도가 높거나 유속이 빠르면 발생하였다. 폴리머 용액 조건(폴리머 농도, 염도), 온도, 유속, 유체투과도가 EPD 발생에 영향을 미치므로 폴리머 용액 특성뿐만 아니라 저류층 특성, 주입환경이 복합적으로 영향을 주는 것으로 해석된다.

Deborah number (N_{De}) 는 대상 폴리머 용액의 점탄성 특성을 정량적으로 분석하는데 빈번하게 사용되는 변수 중 하나로(Delshad *et al.*, 2008; Magbagbeola, 2008; Lee, 2009) 대상 유체의 characteristic time (θ_l) 에 대한 체류 시간 (θ_n) 의 비로 정의할 수 있다(식(40)).

$N_{De} = rac{ heta_l}{ heta_p}$	MARTIME AND OCEANUL	(40)
N_{De}	: Deborah number	
θ_l	: characteristic time of fluid	
$ heta_p$: duration time of process	

Deborah number는 대상 물질의 탄성력에 대한 점성력의 비로 고려될 수 있으므로 Deborah number가 높으면 대상 물질의 거동에 탄성력이, Deborah number가 낮으면 점성력이 지배적인 영향을 미치는 것으로 해석된다. Deborah number는 식(41)과 같이 표현될 수 있다(Heemskerk *et al.*, 1984; Koh, 2015).

1945

$$N_{De} = \dot{\epsilon} \tau_r \tag{41}$$

N_{De}	: Deborah number
ϵ	: stretch rate, s ⁻¹
$ au_r$: relaxation time, s

Collection @ kmou

 ϵ 는 식(42), (43)을 이용해 구할 수 있다(Maerker, 1975; Maerker, 1976;



Seright, 1983).

$$\dot{\epsilon} = \frac{2f}{86400d_{ar}\phi} \tag{42}$$

$$d_{gr} = \frac{1-\phi}{\phi} \sqrt{\frac{150}{\phi}} k \cdot 1.0613 \times 10^{-14}}$$

$$d_{gr} \qquad : \text{ average grain diameter, m}$$

$$f \qquad : \text{ flux, ft/day}$$

$$k \qquad : \text{ permeability, md}$$

$$\dot{\epsilon} \qquad : \text{ stretch rate, s}^{-1}$$

$$\phi \qquad : \text{ porosity}$$

$$(43)$$

식(41)~(43)을 고려해보면, 완화시간은 폴리머 용액의 조건(폴리머 농도, 염 도)과 온도, ఉ는 유속과 대상 저류층 특성(공극률, 유체투과도)을 고려할 수 있 으므로 이 연구에서 도출한 EPD의 영향인자를 모두 고려할 수 있다. C1~13의 모든 유량 조건에서 Deborah number를 계산하였고 EPD가 발생한 조건과 발생 하지 않은 조건에서 Deborah number와 완화시간을 나타내었다(Fig. 83). 대체로 Deborah number가 높고 완화시간이 길면 EPD가 발생하는 경향이 있었다.





115

EPD가 발생한 C-2~4, 8, 13 실험 결과를 이용하여 Deborah number와 entrance pressure drop 정도(Degree of Entrance Pressure Drop, DEPD)를 비교하였다. 여기서 DEPD는 기존연구(Seright, 1983)를 참고하여 이 연구에서 제안한 식(44)를 이용해 도출하였다. 이 식은 EPD가 발생하여 측정된 압력($P_{measured}$)과 EPD가 발생하지 않은 구간에서의 압력 자료를 선형 회귀분석하여 도출한 y 절편($P_{corrected}$)의 차이 정도를 나타낸 값이다(Fig. 84).

$$DEPD = \frac{P_{measured} - P_{corrected}}{P_{measured}}$$
(44)

Deborah number와 DEPD의 관계를 비교한 결과 Deborah number가 높으면 DEPD도 큰 경향이 있었고 Fig. 88과 같이 상관계수(correlation coefficient)가 0.9695로 서로 밀접한 연관이 있는 것으로 파악되었다. 이를 통해 EPD는 대상 폴리머 용액의 점탄성 특성과 밀접한 연관이 있는 것으로 판단된다.



Fig. 84 Example of DEPD calculation for C-2



Fig. 85 Comparison between Deborah number and DEPD

5.6 EPD와 물리적 분해 연관성 분석

EPD는 폴리머의 물리적 분해와 연관이 있는 것으로 알려져 있다(Seright, 1983; Seright *et al.*, 2009). 이 연구에서는 C-2, 8, 13 조건에서 EPD와 폴리머 물리적 분해와의 연관성을 분석하고자 하였다.

각 조건에서 코어에 주입하지 않은 폴리머 용액과 EPD가 발생한 조건에서 배출된 폴리머 용액의 shear viscosity를 rheometer로 측정하였다(Fig. 86~88). 여기서 유량은 대상 코어유동 실험에서의 유량 조건을 의미한다. 측정한 shear viscosity를 이용해 점도 유지비(retained viscosity ratio)인 μ_d/μ_i를 구하였다(Fig. 89). 여기서 μ_i는 코어로 주입하기 전의 폴리머 용액의 측정 점도(분해가 발생하지 않은 폴리머 용액 점도), μ_d는 코어로 주입한 후 회수된 폴리머 용액의 측정 점도(분해가 발생한 폴리머 용액 점도)이다. 점도 유지비는 대상 폴리머의 분해 정도를 판단하는데 일반적으로 사용되는 변수 중 하나로(Shupe, 1981) 폴리머 분해 정도가 클수록 점도 유지비가 낮아진다.



Fig. 86 Measured shear viscosity for polymer solution before and after



Fig. 87 Measured shear viscosity for polymer solution before and after core flood (C-8)



Fig. 88 Measured shear viscosity for polymer solution before and after



Fig. 89 Retained viscosity ratio depending on flow rate of each core flood

C-2 조건의 경우 1 ml/min 조건에서 EPD가 발생하였고 해당 조건에서 폴리머 용액 점도가 크게 감소하여 점도 유지비가 약 0.47로 낮았으므로 해당 조건에서 폴리머 분해가 발생한 것으로 판단된다. C-8의 경우 0.1, 0.3, 0.5 ml/min 조건에서 EPD가 발생하였고 해당 조건에서 폴리머 용액 점도가 감소하여 점도 유지비가 각각 약 0.84, 0.48, 0.37로 낮았다. C-13의 경우 1 ml/min 조건에서 EPD가 발생하였고 해당 조건에서 점도 유지비가 약 0.74 이다. 이 연구에서 분석한 C-2, 8, 13 조건에서는 EPD와 폴리머 물리적 분해가 발생하는 유동 조건이 일치하였다.

C-2, 8, 13 조건에서의 DEPD와 점도 유지비 평균값을 비교하였다(Fig. 90). 그 결과 DEPD가 클수록 점도 유지비 평균값이 낮은 경향이 있었다. 이러한 결과는 EPD에 의한 압력감소 정도가 클수록 폴리머 분해에 의한 점도 감소가 더 커진다는 것을 의미한다.



Fig. 90 Comparison between DEPD and averaged μ_d/μ_i
5.7 폴리머 용액 유변학적 특성에 대한 물리적 분해 영향 분석

C-2, 8, 13 조건에서 물리적 분해가 발생한 배출 용액의 유변학적 특성을 측정하고 분석하였다.

5.7.1 shear thinning

측정한 shear viscosity(Fig. 86~88)에 simplex method를 적용하여 shear thinning 거동을 나타내는 변수인 μ_0 , n, λ 값을 각각 도출하였다(Table 27). 물리적 분해가 발생한 경우 n, λ 변화에 대한 경향은 없었고 물리적 분해가 발생한 유량 조건에서 μ_0 값이 낮아지는 특징이 있었다.

 Table 27 Comparison of UVM parameter for shear thinning between

 before and after occurrence of mechanical degradation

	flow rate (ml/min)	μ_0 (cp)	X	n
C-2	before coreflood	69.42	2.36	0.71
	1.0	34.04	3.01	0.72
C-8	before coreflood	560.68	5.37	0.57
	0.1	470.90	6.10	0.59
	0.3	275.65	5.20	0.55
	0.5	216.52	5.77	0.56
C-13	before coreflood	29.04	2.37	0.75
	1.0	21.58	2.36	0.74



진동 물성 시험을 수행하여 C-2, 8, 13 조건에서 물리적 분해가 발생한 경우 배출 용액의 G, G'을 측정하였다(Fig. 91~93). 물리적 분해가 발생한 경우 G, G' 모두 감소하는 경향이 있었다. 특히, G' 보다 G'의 감소 정도가 컸다. 측정한 G, G'에 교차점 모델을 적용하여 완화시간을 구한결과(Table 28) 물리적 분해가 발생하면 완화시간이 감소하는 경향이 있었다. G' 보다 G'의 감소 정도가 큰 것을 고려해 볼 때 물리적 분해에 의한 완화시간 감소는 G' 보다 G'의 감소가 더 큰 영향을 미치는 것으로 판단된다.



Fig. 91 Measured G' and G'' for 1,000 ppm FlopaamTM3630S in 1,000 ppm NaCl depending on flow rate of core flood(C-2)



Fig. 92 Measured G' and G'' for 2,000 ppm FlopaamTM3630S in 1,000 ppm NaCl depending on flow rate of core flood(C-8)



Fig. 93 Measured G' and G'' for 2,000 ppm FlopaamTM3630S in 1,000 ppm NaCl depending on flow rate of core flood(C-13)

	flow rate (ml/min)	$ au_r$ (s)	
C D	before coreflood	2.225	
	1.0	0.799	
	before coreflood	7.490	
	0.1	6.402	
C-8	0.3	4.100	
	0.5	2.840	
C 12	before coreflood	0.907	
C-13	1.0	0.749	

Table 28 Comparison of relaxation time between before andafter occurrence of mechanical degradation

5.7.3 겉보기 점도

C-2 조건에서 물리적 분해가 발생한 경우 배출 용액을 코어에 주입하여 압력을 측정하였고 측정값을 Darcy 방정식과 UVM에 적용하여 겉보기 점도를 구하였다(Fig. 94). C-2 실험 결과에 비해 배출 용액의 겉보기 점도가 낮아졌다. C-2 실험 결과에서 shear thickening을 나타내는 UVM 변수인 μ_{max}, n₂는 각각 235 cp와 2.1이고 배출 용액의 각 매칭 변수는 108 cp와 2.2이다. 배출 용액을 이용해 C-2 실험 시 EPD가 발생한 유량 1.0 ml/min 조건에서 분압을 측정하고 C-2 결과와 비교한 결과 배출 용액 조건에서 EPD가 발생하지 않았다(Fig. 95). 기존 연구결과(Seright, 1983; Seright *et al.*, 2009)에 의하면 EPD가 발생한 조건에서 배출된 용액을 다시 주입한 경우 EPD가 발생하지 않거나 EPD가 발생하는 정도가 적었다.

C-8 조건에서 사용된 코어는 파손되었고 C-13 조건에 재주입할 배출된 폴리머 용액량이 충분하지 않아 겉보기 점도를 측정하지 못했다.





Fig. 94 Comparison of apparent viscosity between C-2 and effluent solution



Fig. 95 Comparison of differential pressure variation depending on location in core between C-2 and effluent solution

5 장에서는 온도가 폴리머 용액의 shear thickening 특성에 미치는 영향을 파악하기 위해 코어유동 실험을 수행하여 겉보기 점도를 측정하였다. 측정한 겉보기 점도를 UVM과 매칭하여 shear thickening 특성 인자인 n₂,μ_{max}를 도출한 결과 온도가 낮으면 shear thickening 특성에 의한 폴리머 용액의 점도 상승 정도와 기울기가 커졌다. 또한, 온도 변화에 의해서도 전단부에서 추가적인 압력감소가 발생하는 EPD 현상이 발생하는 것을 발견하였고 EPD 발생과 연관된 발견사항 요약은 Fig. 96과 같다.



폴리머 용액을 이용한 코어유동 실험 시 EPD는 일정 유속 이상 조건에서 발생한다는 기존 연구결과(Seright, 1983; Seright *et al.*, 2009)와 더불어 주입 유체의 온도, 폴리머 농도, 염도와 코어의 절대유체투과도에 영향을 받는 것을 실험으로 확인하였다. 대체로 Deborah number가 높고 완화시간이 길면 EPD가 발생하는 경향이 있었다. Deborah number가 높으면 EPD 발생 정도인 DEPD가 큰 경향이 있었고 상관계수가 0.9695로 서로 밀접한 연관이 있는 것으로 파악되었다. 기존 연구결과와 같이 EPD가 발생한 조건에서는 폴리머 물리적 분해가 발생하는 것을 실험으로 확인하였고 DEPD가 클수록 폴리머 물리적



분해 정도가 컸다. 물리적 분해가 발생하면 shear thinning 특성인 μ₀ 값이 낮아졌고 완화시간이 짧아졌다. 겉보기 점도가 낮아졌으며 기존 연구결과와 같이 물리적 분해가 발생한 폴리머 용액을 코어에 재주입할 경우 EPD 현상이 발생하지 않았다.





제 6 장 저류층 조건에서 폴리머 주입법 성능에 대한 온도 영향 분석

6.1 연구방법

이 연구에서 온도가 폴리머 용액의 유변학적 특성에 미치는 영향을 실험으로 분석하였다. 도출한 shear thinning, 완화시간, shear thickening, EPD에 대한 온도 영향이 저류층에서 폴리머 용액 주입도, 오일 생산에 미치는 영향을 파악하기 위해 상용 저류층 시뮬레이션인 CMG STARS를 활용하였다. 현재 CMG STARS는 저류층에서 폴리머 주입법 설계, 평가를 위해 널리 사용되는 도구 중 하나이다(Sharma *et al.*, 2016; Skauge *et al.*, 2016; Behr and Rafiee, 2017; Long, 2017; Wang *et al.*, 2017; Al-Shakry *et al.*, 2018; Dukeran *et al.*, 2018).

연구순서는 우선 현장 사례를 분석하여 폴리머 주입법 적용이 적합한 저류층 모델을 만들고 20년간 폴리머 용액을 저류층에 주입하는 조건을 설정하였다. EPD, 물리적 분해, 주입 유체의 온도 영향에 따른 폴리머 용액 주입도와 오일 생산량 변화를 분석하였다.

저류층 모델을 만들기 위해 폴리머 주입법이 적용된 현장 사례와 관련 연구 사례를 조사하였다. 저류층 크기를 결정하기 위해 폴리머 주입법이 주로 적용된 현장에서의 well spacing, well pattern, 저류층의 net pay을 조사하였다. Well spacing은 주입정과 생산정 간 간격으로 폴리머 주입법이 적용된 현장에서 well spacing 범위는 492.1~1,017.1 ft이나 802.2~984.3 ft의 범위에 집중되어 있었다(Zhang, 2015). 이 연구에서는 well spacing을 919.2 ft로 가정하여 저류층 모델을 만들었다. Well pattern은 Fig. 97과 같이 주입정과 생산정의 배치 형태를 의미한다. Wang 등(2009)은 세계 최대 폴리머 주입법



적용 현장인 중국 Daqing 유전에서의 분석 결과 5-spot pattern의 경우 폴리머 용액 주입량이 inverted 9-spot보다 적고 line pattern에 비해 connectivity factor가 더 크므로 5-spot pattern이 폴리머 주입법의 현장 적용에 더 적합한 것으로 판단하였다. 하지만 5-spot pattern의 unit cell 범위로 저류층 모델링을 수행할 경우 주입정이 모델 경계면에 영향을 받을 수 있으므로 inverted 5-spot pattern으로 저류층 모델을 만들었다.



Fig. 97 Schematic illustration of well pattern(Schlumberger Oilfield Glossary, 2018)

1945

일반적으로 저류층 net pay는 탄화수소가 부존되어 생산이 가능한 저류층 두께를 의미한다. 폴리머 주입법이 적용된 현장의 net pay 범위는 12.1~54.8 ft이나 40~50 ft인 경우가 가장 많았다(Zhang, 2015). 이 연구에서는 net pay를 45 ft로 가정하였다. 상기한 well spacing, well pattern, 저류층 net pay를 고려하여 x, y축 길이 1,300 ft, 두께 45 ft의 저류층 모델을 만들었다(Fig. 98).

폴리머 주입법이 적용된 저류층 압력 범위는 727.7~2919.8 psi이나 1,450.4~2,900.8 psi에 현장 사례가 집중되어 있으므로 이 연구에서 저류층 압력은 2,000 psi로 가정하였다. 저류층 공극률, 유체투과도, 온도 조건은 코어유동 실험 조건(Table 11)을 각각 적용하였다.

저류층에는 물과 오일이 존재하고 포화도는 각각 0.4, 0.6으로 가정하였다. 폴리머 주입법 적용 현장의 오일 점도 범위는 2.3~285.2 cp이나 1~10 cp



조건에서 폴리머 주입법 적용 사례가 집중되어 있다(Wang *et al.*, 2009; Sheng *et al.*, 2015; Zhang, 2015). 이 연구에서는 오일 점도를 5 cp로 가정하였다. 물의 점도는 각 온도 조건에서의 물의 점도 값(Kestin *et al.*, 1978)을 사용하였다. 저류층의 염도는 주입되는 폴리머 용액의 염도와 같도록 가정하였다.





주입한 폴리머 용액의 점도는 코어유동 실험 조건(Table 11)을 각각 적용하였다. 폴리머 용액 주입속도는 일반적으로 대상 현장에서 적용 가능한 주입압력에 가장 큰 영향을 받는다(Sheng *et al.*, 2015). 폴리머 주입법이 적용된 현장 주입압력 범위는 1,450.4~2,973.2 psi이나 1,450.4~2,175.6 psi에 사례가 집중되어 있다(Zhang, 2015). 이 연구에서 폴리머 주입 조건은 최고 공저 압력(Bottm Hole Pressure, BHP) 2,000 psi로 설정하였다. 생산 조건은 최저 공저 압력 500 psi로 가정하여 20년간 폴리머 용액이 저류층에 주입되고 오일이 생산되는 것으로 가정하였다.

상기와 같은 요소들을 고려하여 만든 저류층 모델 입력값과 시뮬레이션 조건은 Fig. 99, Table 29와 같다. S-1은 b-1 코어를 이용한 코어유동 실험 C-1을 참고(Table 11)하여 설정한 base case로 저류층 온도(70℃)와 같은 온도의 P-6 폴리머 용액(폴리머 농도 1,000 ppm, NaCl 농도 1,000 ppm)을



주입한 경우이다. S-2는 b-1 코어를 이용한 코어유동 실험 C-2를 참고하여 저류층 온도와 다른 온도(25℃)의 P-6 폴리머 용액을 주입한 경우이다. 저류층 온도와 주입하는 폴리머 용액의 온도가 서로 다르므로 저류층 내 유체 온도가 지속적으로 변한다. 그러므로 폴리머 용액 겉보기 점도에 대한 온도 영향을 추가로 고려하였다. 코어유동 실험 C-2 측정 결과에서는 EPD와 폴리머 물리적 분해가 발생했으나 S-2 조건에서는 EPD와 폴리머 물리적 분해 영향을 고려하지 않았다. S-3은 S-2 조건에서 주입한 폴리머 용액에 의해 EPD와 폴리머 물리적 분해 발생 영향(Fig. 96)을 고려한 경우이다.



Fig. 99 Summary of simulation condition near injection well



simulation no.	S-1	S-2	S-3	
grid	25(x-a)	kis) x 25(y-axis) x 9	(z-axis)	
core flood no.1	C-1	C·	-2	
reservoir porosity		0.21		
reservoir permeability (md)		179.2		
reservoir pressure (psi)	2,000			
reservoir temperature (℃)	70			
oil viscosity (cp)		5		
polymer solution condition ²	AND AND	0 <u>CF</u> //P-6		
polymer concentration (ppm)		1,000		
NaCl concentration (ppm)		1,000		
temperature of injected polymer solution (°C)	70 70 8/ 01		5	
EPD+ mechanical degradation	0	x	0	
injection condition	max BHP	2,000 psi	max BHP 2,000 psi, monthly constant injection rate in consideration with EPD	
production condition	min BHP 500 psi			
¹ refer to Table 11				
² refer to Table 3				

Table 29 Input data and condition of simulation



6.1.1 물 점도의 온도 영향

Collection @ kmou

CMG STARS에서 온도에 따른 유체의 점도(μ) 변화는 식(45)를 이용해 대상 유체의 온도 영향을 나타내는 모델 상수인 *AVISC*, *BVISC*를 입력함으로써 적용할 수 있다.

$$T_{abs}\ln(\mu) = T_{abs}\ln(A \, VISC) + BVISC \tag{45}$$

A VISC, BVISC	: model parameters
T_{abs}	: absolute temperature, K
μ	: viscosity, cp

온도에 따른 물의 점도 변화를 입력하기 위해 Fig. 100과 같이 절대 온도값에 따른 *T_{abs}ln*(μ)를 나타내었다. 여기서 사용한 물의 점도 값은 관련 연구자료(Kestin *et al.*, 1978)를 이용하였고 도출한 기울기와 y절편을 이용해 물의 *AVISC*, *BVISC*를 각각 0.00222, 1782.3으로 구하였다. 물 점도의 온도 영향은 모든 시뮬레이션 조건에 적용하였다.



Fig. 100 Relationship between $T_{abs} \ln(\mu)$ of water and T_{abs}

6.1.2 폴리머 용액 겉보기 점도의 전단율 영향

S-1과 같이 저류층과 주입 유체의 온도가 같고 EPD가 발생하지 않은 조건에서는 대상 온도인 70℃ 조건에서 Fig. 53과 같은 방법으로 도출한 P-6 폴리머 용액의 겉보기 점도(Fig. 101)를 입력하였다. 폴리머 용액 겉보기 점도의 전단율 영향은 모든 시뮬레이션 조건에 적용하였다.



Fig. 101 Apparent viscosity of injected polymer solution

6.1.3 폴리머 용액 겉보기 점도의 온도 영향

Collection @ kmou

CMG STARS에서는 식(45)를 이용해 폴리머 용액 겉보기 점도에 대한 온도 영향을 고려할 수 있다. 70, 25℃ 조건에서 전단율, 절대 온도값에 따른 T_{abs}ln(µ)를 나타내었다(Fig. 102). 전단율에 따라 용액 겉보기 점도에 대한 온도 영향이 다르나 CMG에서는 이를 고려할 수 없고 AVISC, BVISC 값 각각 하나씩 입력이 가능하다. S-1 조건에서의 주입정, 생산정이 천공된 가운데 지층인 5번째 층에서의 시뮬레이션 결과(Fig. 103) 저류층 면적 대부분에서 주입유체에 대한 전단율이 1~10 s⁻¹인 것을 파악하였다. 이를 고려하여 대상 전단율 범위 내 값인 5 s⁻¹ 조건에서의 폴리머 용액 겉보기 점도에 대한 온도 영향을 입력하였다. Fig. 103의 5 s⁻¹ 조건에서 도출한 기울기와 y 절편을 이용해 대상 폴리머 용액의 AVISC, BVISC를 각각 0.000226, 3704.5로 구하였다.



Fig. 102 Relationship between $T_{abs}\ln(\mu)$ of polymer solution (FlopaamTM3630S 1,000 ppm, NaCl 1,000 ppm) and T_{abs} depending on shear rate



```
6.1.4 EPD와 폴리머 물리적 분해 영향
```

코어유동 실험 결과 중 분압 측정 결과 EPD는 주입배관과 코어가 접촉하는 지점인 전단부에서만 나타났다. 이러한 실험 결과는 EPD가 폴리머 용액 주입도에 영향을 미치고 폴리머 용액이 저류층 내부로 퍼져나감에 따라 발생하는 압력에는 영향이 없는 것을 의미한다. 폴리머 물리적 분해는 EPD 발생 직후 나타나는 현상으로 저류층 내 주입 유체의 점도에 영향을 미친다. 요약하면, EPD는 주입도, 폴리머 물리적 분해는 저류층 내 유체 거동에 영향을 미친다. 이러한 EPD와 폴리머 물리적 분해로 인해 발생하는 복합적인 영향을 시뮬레이션 내에서 구현하였다. 이를 위해 우선 EPD 발생한 조건에서의 측정 자료와 UVM을 적용해 겉보기 점도를 구하였다(Fig. 104). 이 경우 5 s⁻¹



조건에서 폴리머 용액 겉보기 점도에 대한 온도 영향을 분석(Fig. 105)하여 AVISC, BVISC를 각각 0.000209, 3731.7로 구하였다. 이와 같이 EPD가 발생한 경우 폴리머 용액의 온도에 따른 겉보기 점도 값을 입력하여 주입 유량을 구하였고(Fig. 106) 주입도를 분석하였다. 코어유동 실험결과와 같이 폴리머 용액이 저류층 접촉면과 닿은 직후 물리적 분해가 발생하므로 주입정을 지나 저류층에 유동하는 폴리머 용액은 분해가 발생한 후이다. 하지만 CMG STARS에서는 폴리머의 물리적 분해를 고려할 수 있는 기능이 없으므로 분해 저 폴리머 용액의 겉보기 젂도를 분해 후 감소된 겉보기 젂도로 바꾸어 입력하는 방법뿐이다. 폴리머 용액 겉보기 점도는 물리적 분해가 발생한 이후 측정한 배출용액의 겉보기 점도인 Fig. 94를 적용하였다. Fig. 94의 측정값은 25℃ 조건에서의 값이므로 폴리머 용액의 겉보기 점도에 대한 온도 영향을 적용하기 위해 70℃ 조건에서 분해가 발생한 용액의 shear viscosity(Fig. 107), 완화시간(Fig. 108)을 추가로 각각 측정하였다. 코어유동 실험을 수행하여 압력을 측정하였고 측정한 shear viscosity, 완화시간 값으로 μ_0 , n, λ , τ_r 값을 적용하여 겉보기 점도(Fig. 109)를 측정하였다. 이 결과를 이용해 전단율 5s⁻¹ 조건에서 절대 온도값에 따른 $T_{abs}\ln(\mu)$ 를 나타내었다(Fig. 110). 5 s⁻¹ 조건에서 도출한 기울기와 v 절편을 이용해 물리적 분해가 발생한 대상 폴리머 용액의 AVISC, BVISC를 각각 0.000846, 3071.5로 구하였다. 이때 해당 폴리머 용액은 이미 저류층에 주입된 이후의 상태이므로 주입 조건을 Fig. 106의 유량이 주입되도록 변경하였다.





Fig. 104 Comparison of apparent viscosity by addition of EPD data using



Fig. 105 Relationship between $T_{abs}\ln(\mu)$ of polymer solution (FlopaamTM3630S 1,000 ppm, NaCl 1,000 ppm) in case of EPD occurrence



Fig. 106 Example of injection rate of polymer solution in case of EPD occurrence (S-3)



Fig. 107 Measured shear viscosity for effluent polymer solution after mechanical degradation at 70℃(C-2)



Fig. 109 Measured and estimated apparent viscosity for effluent polymer solution after mechanical degradation at 70℃(C-2)



Fig. 110 Relationship between $T_{abs}\ln(\mu)$ of effluent polymer solution after mechanical degradation(C-2)

상기와 같은 방법들로 각 폴리머 주입법 시뮬레이션을 수행하는 방법에 대한 요약은 다음과 같다.

S-1은 저류층 온도와 주입 폴리머 용액의 온도가 70℃로 서로 같은 조건이다. 이는 코어유동 실험 C-1 조건과 동일하고 주입유체에 의한 저류층 온도 변화가 없다. Fig. 111과 같이 S-1 조건에서 입력한 주입 유체의 유변학적 특성은 UVM을 이용해 구한 C-1 실험 조건에서의 겉보기 점도(Fig. 55)이다(Fig 111).





Fig. 111 Summary for application method of S-1 simulation condition

S-2는 저류층 온도(70℃)와 주입 폴리머 용액의 온도(25℃)로 서로 다른 조건이므로 주입 유체에 의해 저류층 온도가 변한다. Fig. 101과 같이 C-1(Fig. 55), C-2(Fig. 57)의 겉보기 점도를 식(45)에 적용하여 온도에 따른 겉보기 점도 변화를 도출하였다. 이를 S-2 조건에서 주입 유체의 유변학적 특성으로 입력하였다(Fig. 112).



Fig. 112 Summary for application method of S-2 simulation condition

Collection @ kmou

S-3은 저류층 온도(70℃)와 주입 폴리머 용액의 온도(25℃)로 서로 다르고 EPD와 폴리머 물리적 분해 영향을 고려한 조건이다. EPD와 폴리머 물리적 분해 발생 현상은 시뮬레이션 도구의 한계성으로 인해 2단계로 시뮬레이션을 수행할 수 있다.

1단계에서 C-1의 겉보기 점도(Fig. 55)와 EPD 발생한 조건에서의 측정값을 적용한 C-2의 겉보기 점도(Fig. 104)를 식(45)에 적용하여 온도에 따른 겉보기 점도 변화를 도출하였다. 이를 S-3 조건에서 주입 유체의 유변학적 특성으로 입력하고 폴리머 주입법 시뮬레이션을 수행하여 폴리머 용액 주입 유량을 Fig. 106과 같이 도출하였다.

2단계에서 C-1의 겉보기 점도(Fig. 55)와 물리적 분해가 발생한 C-2의 겉보기 점도(Fig. 109)를 식(45)에 적용하여 온도에 따른 겉보기 점도 변화를 도출하였다. 이를 S-3 조건에서 주입 유체의 유변학적 특성으로 입력하고 해당 유체가 1단계에서 도출한 유량으로 주입되도록 시뮬레이션 조건을 설정하였다(Fig. 113).



Fig. 113 Summary for application method of S-3 simulation condition



6.2 시뮬레이션 결과 및 분석

저류층, 주입 폴리머 용액 조건은 모두 동일하고 주입유체의 온도만 다를 경우 폴리머 용액 주입도와 오일 생산량을 비교하였다. S-1은 주입유체의 온도가 70℃, S-2는 25℃인 경우로 각 조건에서 주입도 파악을 위해 주입정과 생산정의 공저 압력을 나타내었다(Fig. 114, 115). 그 결과 주입정과 생산정의 공저 압력은 일정하게 같았다.



Fig. 115 BHP of production well in case of S-1 and S-2

144

S-1, 2 조건에서 폴리머 주입유량과 누적 주입량을 비교하였다(Fig. 116, 117). 그 결과 S-2의 주입유량과 누적 주입량이 S-1에 비해 적었다. S-1에 비해 S-2의 주입유량과 누적 주입량이 약 34% 적었다. 이는 다른 조건이 동일하더라도 주입유체의 온도가 낮으면 폴리머 용액 주입도가 낮아진다는 것을 의미한다. 이러한 원인을 파악하기 위해 주입정과 생산정이 천공된 5번째 층에 주입기간에 따른 저류층 온도 변화를 나타내었다(Fig. 118). S-1 조건에서는 저류층과 같은 온도의 유체를 주입하였기에 온도 변화가 없었다. S-2 조건에서는 주입기간이 지남에 따라 주입정 근방에서부터 저류층 온도가 감소하는 것을 확인하였다. 주입정이 천공된 격자에서 폴리머 용액의 점도 변화를 파악하였다(Fig. 119). 그 결과 동일한 폴리머 용액 조건임에도 주입정이 설치된 지점에서 온도차에 의해 폴리머 용액 점도차가 발생하는 것을 확인하였다. S-1에 비해 S-2 조건에서 대상 지점의 폴리머 용액 점도가 약 45% 높았다. 대상 주입정은 최고 2,000 psi의 유체를 주입할 수 있으므로 저류층보다 낮은 온도의 폴리머 용액을 주입할 경우 주입정 근방 온도가 감소하여 용액 점도가 증가하고 이로 인해 주입이 가능한 유량이 제한되는 것으로 판단된다. S-1, S-2의 누적 오일 생산량을 비교한 결과(Fig. 120) S-1에 비해 S-2의 누적 오일 생산량이 약 52.5% 적었다.





Fig. 116 Comparison of injection rate of polymer solution between S-1 and



Fig. 117 Comparison of cumulative injected volume of polymer solution between S-1 and S-2



(c) 15 years (d) 20 years Fig. 118 Variation of reservoir temperature depending on injection period $(5^{\rm th} \text{ layer})$



Fig. 119 Comparison of variation of polymer solution between S-1 and S-2 at the grid (13, 13, 5) in which injection well was installed



Fig. 120 Comparison of cumulative oil production between S-1 and S-2

저류층과 주입유체 온도가 다른 조건에서 EPD가 발생하지 않은 경우(S-2)와 발생한 경우(S-3)에 대한 폴리머 용액의 주입유량과 누적 주입량을 비교하였다(Fig. 121, 122). 그 결과 EPD가 발생하면 주입유량과 누적 주입량이 약 6% 감소하는 것을 확인하였다. 주입정이 천공된 격자에서 폴리머 용액의 점도 변화를 파악한 결과(Fig. 123) EPD가 발생한 경우 폴리머 용액 점도가 EPD가 발생하지 않은 경우에 비해 높은 것을 확인하였다. 코어유동 실험 조건에서 EPD는 전단부에 이상 압력감소가 발생하는 현상으로 EPD을 반영하 폴리머 용액의 겉보기 젂도 거동을 시뮬레이션에 입력한 경우 주입정에 더 높은 점도의 유체가 주입되는 것으로 해석되어 주입유량이 제한되기 때문인 것으로 판단된다. 폴리머 용액 주입이 종료되는 20년 시점에서 5번째 층의 저류층 내 주입 유체 점도 변화를 파악하였다(Fig. 124). 그 결과 EPD가 발생한 경우의 주입 유체 점도가 발생하지 않은 경우에 비해 낮았다. 이는 주입정을 지난 직후 폴리머 물리적 분해가 발생하여 용액 점도가 낮아졌기 때문이다. EPD 발생 여부에 따른 누적 오일 생산량의 변화를 파악하였다(Fig. 125). 그 결과 EPD가 발생한 경우 누적 오일 생산량이 약 11% 감소한 것을 확인하였다.



Fig. 121 Comparison of injection rate of polymer solution between S-2 and S-3 $\,$







Fig. 123 Comparison of variation of polymer solution between S-2 and S-3 at the grid (13, 13, 5) in which injection well was installed



Fig. 124 Comparison of viscosity distribution of polymer solution between



Fig. 125 Comparison of cumulative oil production between S-2 and S-3

S-1 조건에서의 누적 폴리머 용액 주입량과 오일 생산량 결과가 100%로 가정할 경우 S-2, 3의 결과를 각각 나타내었다(Fig. 126, 127). 동일한 저류층, 폴리머 용액 조건이라 할지라도 주입 유체 온도가 저류층 온도보다 낮을 경우 온도에 따른 폴리머 점도 변화로 인해 주입유량이 약 34.3% 감소하였고 EDP에 의해 4.1% 추가로 감소하였다. 오일 생산량은 온도에 따른 폴리머 점도 변화로 인해 52.5%, EDP에 의해 5.3% 추가로 감소하였다.



Fig. 126 Comparison of cumulative injected volume of polymer solution

1945



Fig. 127 Comparison of cumulative oil production

Collection @ kmou

6.3 현장 적용에 관한 고찰

폴리머 주입법을 현장에 적용하기까지 일반적으로 screening, 실험실 내 저류암 및 유체 물성 측정, 시뮬레이션 분석, 현장 시험, 상업적 적용 작업을 순차적으로 적용한다(Fig. 128).



Fig. 128 Staged process for polymer flood project evaluation and development adapted from Kaminsky *et al.* (2007)

현장에서 폴리머 주입도가 예상보다 낮은 경우가 빈번하므로 대부분의 경우 현장 시험 시 주입도를 파악하는 작업을 수행한다. 현재까지 현장에서 폴리머 주입도를 저하시키는 요소는 다양하고 복잡하므로 이를 파악하는데 불확실성이 크다. 이 연구결과에 의하면 저류층 온도보다 낮은 온도 조건의 유체를 주입할 경우 주입량과 오일 생산량이 감소되었으므로 주입유체의 온도를 저류층



온도까지 상승시킨 후 주입한다면 이러한 주입량, 오일 생산량 감소를 방지할 수 있다.

현장 시험 결과 폴리머 주입도가 낮아 이를 높일 필요가 있다면 폴리머 농도 변경 등과 같이 주입 유체의 조건을 변경하여 점도를 낮추는 방법이 있으나 이 방법은 저류층에 주입된 폴리머 용액의 오일회수 성능에 직접적인 영향을 미치고 현장 상황에 따라 적용이 불가능할 수 있다. 이와 같은 방법의 적용이 불가능할 경우 현장에서는 shearing과 균열 생성 방법이 주목받고 있다.

Shearing은 대상 폴리머 용액을 저류층에 주입하기 전 인위적인 물리적 분해를 발생시키는 작업이다. 석유회수증진에 사용되는 대부분의 폴리머 분자량은 Fig. 127과 같이 일정하지 않고 분자량 분포를 가진다. 분자량이 큰 폴리머 입자로 구성된 용액은 일반적으로 점도가 더 높고 shear thickening 특성이 크게 나타나므로 주입도 감소를 시키는 주요 원인일 수 있다. Shearing을 통해 분자량이 큰 폴리머를 잘게 쪼개어 분자량을 감소시킴으로써 대상 폴리머 점도 상승 능력을 떨어뜨려 주입도 향상을 도모할 수 있다. 하지만 shearing을 통해 분해된 폴리머는 다시 복구가 되지 않으므로 대상 폴리머의 점도 상승 능력을 영구적으로 상실시킨다.



Fig. 129 Schematic illustration of molecular weight distribution of commercial EOR polymer(Glasbergen *et al.*, 2015)



균열 생성 방법은 폴리머 용액을 매우 높은 압력으로 저류층에 주입하여 주입정 근처에 인위적인 균열을 발생시켜 주입도를 향상시키는 기술이다. 하지만 이 방법은 생성되는 균열에 대한 제어가 어려우므로 해당 기술의 적합성에 대한 의견이 많다. 저류층 온도까지 주입유체 온도를 상승시킨 후 대상 용액을 저류층에 주입할 경우 shearing에 의한 폴리머의 영구적인 점도 상승 능력 상실 문제와 균열 제어 문제가 없다.

저류층 온도까지 온도를 상승시킨 폴리머 용액 주입은 왁스(wax) 생성(precipitation)과 집적(deposition) 제어에 효과적일 수 있다. 왁스란 오일 성분 중 파라핀(paraffin)으로 구성된 고형물(Lim et al., 2013)로 저류층 온도 조건에서 오일로 존재하다가 왁스생성온도(Wax Appearance Temperature, WAT) 이하 조건이 되면 고형물로 생성, 집적된다. Kang 등(2014)에 의하면 WAT는 오일 특성에 따라 10~75℃로 그 범위가 넓다. 생산시스템에서 오일의 온도가 WAT 이하로 낮아지는 경우가 많아 지금까지 왁스는 오일 생산 시 제어, 해결이 필요한 중요한 문제 중 하나로 알려져 왔으므로 주입정에서 왁스 집적에 대한 연구 사례는 많지 않다. 캐나다의 Pembina field에서 수공법을 적용한 주입정 근처에 온도가 WAT 이하로 낮아져 왁스가 집적되어 주입도가 감소한 사례가 있다(King and Adegbesan, 1997). 캐나다의 Senex field에서도 왁스 집적 문제에 의해 주입도가 감소하여 고온수 주입법(hot water flood)을 적용에 대한 연구를 수행하였고 그 결과 주입도를 향상과 오일회수율이 최고 25% 높아질 것으로 예상되었다(Cassinat *et al.*, 2002). 시베리아 동부 지역의 Verkhnechonskoye field에서 저류층 온도가 WAT에 근접하여 수공법을 적용한 결과 주입정에 왁스 집적 문제로 주입도가 감소한 사례가 있다(Grinchenko *et* al., 2013). 인도의 Mangala field에서 WAT가 저류층 온도보다 약 6℃ 정도 낮아 주입유체 온도 제어를 하지 않을 경우 주입정 근처에 왁스가 집적될 가능성이 높았으므로 고온수 주입법 적용 계획을 세우고 이후 폴리머 주입법, ASP(Alkali-Surfactant-Polymer) 주입법 적용성을 분석하였다. 이후 온도를 제어한 폴리머 용액을 저류층에 주입하여 주입도에 대한 현장 시험 결과 성공한 사례가 있다(Pandey et al., 2012; Suresh Kumar et al., 2012; Zalawadia and Pawde, 2013). 이와 같이 현장에서 온도를 제어하지 않은 주입유체로 인해 주입도가 감소한 사례가 있고 폴리머 주입법의 경우 주입정 근처에 왁스가



집적된다면 추가적인 주입도 감소가 불가피하다. 온도를 저류층 온도까지 상승시킨 폴리머 용액을 저류층에 주입한다면 상기한 바와 같은 주입정 근처에서의 왁스 생성과 이로 인한 주입도 감소를 방지할 수 있다.

주입 용액과 저류층 온도 차에 따른 주입도 감소는 육상보다 해양 유전에서 더욱 해결이 필요한 중요 문제가 될 수 있다. 해상 플랫폼에서 준비한 폴리머 용액이 저류층에 주입되기까지 긴 주입관을 통과해야 하고 일반적으로 해저 온도는 낮으므로 공저에 도달하는 폴리머 용액 온도는 낮아질 가능성이 크다.

주입 폴리머 용액의 온도를 제어하는 방법은 지상 또는 해상에서 주입 용액의 가열, 주입관 단열수단 적용, 전기 에너지를 이용해 공저를 가열하는 EEOR(Electrical Enhanced Oil Recovery) 등과 같은 기술이 있다. 주입 폴리머 용액의 온도를 제어할 경우 소요되는 비용이 발생할 것이므로 각 현장에서 폴리머 주입도가 낮고 주입정 공저에서의 유체 온도가 저류층 온도와 차이가 날 경우 shearing이나 균열 생성 방법에 대한 적용 고려하기 전 주입 유체 온도 제어에 의한 오일 생산량 증가, 이익/비용, 폴리머 분해 등을 충분히 고려한 후 이를 적용한다면 대상 폴리머의 영구적인 점도 상승 능력 감소, 균열 제어 문제, 왁스 집적 문제를 피하고 주입도, 오일 생산량 상승을 도모할 수 있을 것으로 사료된다.

6 장에서는 3~5 장에서 측정하고 분석한 폴리머 용액의 shear thinning 특성, 완화시간, shear thickening 특성에 대한 온도 영향을 저류층 시뮬레이션에 적용하여 저온 폴리머 용액이 저류층에 주입된 경우 폴리머 주입법 성능에 미치는 영향을 파악하였다. 그 결과 온도에 따른 폴리머 점도 변화로 인해 주입도와 오일 생산량이 크게 감소하고 EDP에 의해 추가로 감소할 수 있음을 확인하였다. 이러한 연구결과를 통해 주입 폴리머 용액이 저류층에 도달할 시점에서 그 온도가 저류층 온도에 도달하도록 제어할 경우 저온 폴리머 용액 주입에 의한 폴리머 주입법 성능 감소 문제를 피할 수 있음을 파악하였다.


제7장결론

이 연구에서는 석유회수증진 목적으로 가장 많이 사용되는 상용 폴리머 중 하나인 Flopaam[™]3630S를 대상으로 폴리머 농도 500~2,000 pm, 염도(NaCl) 1,000~10,000 ppm, 온도 25~70℃ 조건에서 유변학적 특성(shear thinning, 완 화시간, shear thickening)에 대한 온도 영향을 측정, 분석하였다. 또한 이러한 특성이 저온 폴리머 용액을 저류층에 주입할 경우 폴리머 주입법 성능에 미치 는 영향을 파악하였다.

 폴리머 농도, 염도, 온도에 따른 100가지 균질한 폴리머 용액 조건에서 shear viscosity를 측정하고 분석하였다. simplex method를 이용해 측정값의 Carreau 모델 상수인 μ₀을 도출하였고 이 값을 Martin 모델에 적용하여 각 폴 리머 용액 조건에서의 |μ|를 구하였다. 온도에 따른 |μ|의 변화를 분석하여 shear thinning 온도 모델을 제안하였다.

 각 폴리머 용액 조건에서 simplex method를 이용해 Carreau 모델의 변수인 μ₀, λ, n, Martin 모델을 이용해 K', μ 를 각각 도출하였다. 그 결과에 신뢰 영역 기법을 적용하여 Lee 경험식(2009)의 shear thinning 특성 인자를 수정하 였다. 이 연구에서 도출한 shear thinning 특성 인자와 shear thinning 온도 모 델을 적용하여 각 폴리머 용액 조건에서 shear viscosity를 추정하였다. 측정값 과 추정값을 비교한 결과 오차는 7.75%(AARD)였다.

3. 각 폴리머 용액 조건에서 진동 물성 시험을 수행하였고 측정한 G, G'에 교 차점 모델을 적용하여 완화시간을 측정하였다. 그 결과 모든 조건의 폴리머 용액에서 온도가 높아지면 완화시간이 짧아지는 것을 확인하였다. 측정한 완 화시간의 범위는 0.123~15.004 s 이었다. 염도가 높은 조건에서는 온도에 따른 완화시간 변화 정도가 매우 적지만 염도가 낮은 조건에서는 그 변화가 큰 것 을 확인하였다. 각 폴리머 용액 조건에서 온도에 따라 완화시간이 0.603~



10.097 s의 차이가 발생했다.

- 4. 각 폴리머 용액 조건에서 완화시간의 온도 영향을 나타내는 WLF 모델의 변 수 α와 β를 도출하기 위해 Kim 경험식(2017)을 적용하여 A₁^{*}, A₂^{*}, B₁, B₂, δ1, δ2, ϵ1, ϵ2를 도출하였다. 이를 적용하여 완화시간을 추정한 결과 온도에 따른 완화시간 측정값과 잘 맞는 것을 확인하였다.
- 5. 다공질 매체 내에서 온도가 폴리머 겉보기 점도에 미치는 영향을 파악하기 위해 폴리머 농도, 염도, 유체투과도 조건에 따라 주입유체 온도를 달리하여 폴리머 용액을 암석시료에 주입하는 코어유동 실험을 13가지 조건에서 수행하 였다. 측정한 압력자료를 Darcy 방정식에 적용하여 겉보기 점도를 도출하였다. 겉보기 점도를 UVM과 매칭한 결과 동일한 암석시료, 폴리머 용액 조건에서 온도가 낮을 경우 shear thickening 특성에 의한 폴리머 용액의 점도 상승 정 도와 기울기가 컸다.
- 6. 코어유동 실험 시 폴리머 용액을 주입한 후 암석시료 위치에 따른 압력 변 화를 측정하였다. 그 결과 온도에 따라 전단부에 추가적인 압력 감소가 발생 하는 EPD 현상이 발생하는 것을 발견하였다.
- 7. 각 코어유동 실험 조건에서 Deborah number를 도출하고 완화시간, Deborah number, EPD와의 관계를 분석한 결과 대체로 Deborah number가 높고 완화시 간이 길면 EPD가 발생하는 경향이 있었다.
- 8. Deborah number와 EPD 발생 정도인 DEPD를 비교한 결과 서로 밀접한 연 관이 있는 것으로 파악되었고 Deborah number가 높으면 DEPD도 큰 경향이 있었다. 이를 통해 EPD는 대상 폴리머 용액의 점탄성 특성과 밀접한 연관이 있는 것으로 판단된다.
- 9. EPD가 발생한 코어유동 실험 조건에서 배출 용액에 대한 유변학적 특성 측 정과 분석을 수행한 결과 EPD가 발생하면 폴리머 물리적 분해가 발생하였고 DEPD가 클수록 점도 유지비 평균값이 낮아 EPD에 의한 압력감소 정도가 클 수록 폴리머 분해에 의한 점도 감소가 더 커졌다. EPD가 발생한 조건에서 배 출된 용액을 다시 주입한 경우 EPD가 발생하지 않았다.

10. 폴리머 주입법이 적용된 현장 사례와 코어유동 실험 결과를 적용하여 20년



간 폴리머 용액이 주입되는 저류층 시뮬레이션을 수행한 결과 동일한 저류 층, 폴리머 용액 조건이라 할지라도 주입 유체 온도가 저류층 온도보다 낮을 경우 온도에 따른 폴리머 점도 변화로 인해 주입유량이 약 34.3% 감소하였고 EDP에 의해 4.1% 추가로 감소하였다. 오일 생산량은 온도에 따른 폴리머 점 도 변화로 인해 52.5%, EDP에 의해 5.3% 추가로 감소하였다.

- 11. 이 연구에서 도출한 shear thinning 특성 인자, shear thinning 온도 모델, 완화시간 온도 영향인자는 석유회수증진 목적으로 가장 많이 사용되는 상용 폴리머 중 하나인 Flopaam[™]3630S의 shear viscosity, 완화시간 추정에 직접적 으로 활용할 수 있다.
- 12. 이 연구에서 제시한 실험과 분석방법을 적용한다면 온도에 따른 폴리머 용 액의 유변학적 특성이 폴리머 주입법 성능에 미치는 영향을 파악할 수 있다. 또한, 저류층에 도달한 폴리머 용액 온도가 저류층 온도와 같도록 제어하여 폴리머 용액 주입도 감소 문제를 해결할 수 있는 단열법 또는 가열법 적용성 검토에 활용이 가능할 것으로 사료된다.





참고문헌

- Abu-Shiekah, I., Glasbergen, G., Balushi, S., and Wunnik. J., 2014. Control Treatments for Conformance Water and Chemical Flooding: Opportunity and Risk Evaluation. SPE paper 169665 presented at SPE EOR Conference at Oil and Gas West Asia, Muscat, Oman, March 31-April 2.
- Al-Bahar, M.A., Merrill, R., Peake, W., Jumaa, M., and Oskui, R., 2004. Evaluation of IOR Potential within Kuwait. SPE paper 88716 presented at *Abu Dhabi International Conference and Exhibition*, Abu Dhabi, UAE, October 10-13.
- Al-Shakry, B., Shiran, B.S., Skauge, T., and Skauge, A., 2018. Enhanced Oil Recovery by Polymer Flooding: Optimizing Polymer Injectivity. SPE paper 192437 presented at *Kingdom of Saudi Arabia Annual Technical Symposium and Exhibition*, Dammam, Saudi Arabia, April 23–26.
- Ayirala, S.C., Uehara-Nagamine, E., Matzakos, A.N., Chin, R.W., Doe, P.H., Hoek, P.J., 2010. A Designer Water Process for Offshore Low Salinity and Polymer Flooding Applications. SPE paper 129926 presented at *Improved Oil Recovery Symposium*, Tulsa, Oklahoma, USA, April 24–28.
- Baijal, S.K., 1981. Polymer Molecules Interact With Porous Matrix. Oil & Gas J., 79(9), 106–107.
- Barkman, J.H. and Davidson, D.H., 1972. Measuring Water Quality and Predicting Well Impairment. SPE J., 24(7), 865–873.
- Behr, A. and Rafiee, M., 2017. Prediction of Polymer Injectivity in Damaged Wellbore by Using Rheological Dependent Skin. SPE paper 186054 presented



at *Reservoir Characterisation and Simulation Conference and Exhibition*, Abu Dhabi, UAE, May 8–10.

- Bird, R.B., Stewart, W.E. and Lightfoot, E.N., 1960. *Transport Phenomena*, John Wiley & Sons.
- Bird, R.B., Armstrong, R.C., and Hassager, O., 1977. *Dynamics of Polymeric Liquids*. Vol. 1, Fluid Mechanics, Wiley.
- Bird, R.B., Armstrong, R.C., and Hassanger, O., 1987, *Dynamics of Polymeric Liquids*. Vol. 2, Kinetic Theory, Wiley.
- Bondor, P.L., Hirasaki, G.J., and Tham, M.J., 1972. Mathematical Simulation of Polymer Flooding in Complex Reservoirs. *SPE J.*, 12(5), 369–382.
- Brashear, J.P. and Kuuskraa, V.A., 1978. The Potential and Economics of Enhanced Oil Recovery. SPE J., 30(9), 1231–1239.
- Cannella, W.J., Huh, C., and Seright, R.S., 1988. Prediction of Xanthan Rheology in Porous Media. SPE paper 18089 presented at *Annual Technology Conference and Exhibition*, Houston, Texas, USA, October 2–5.
- Carcoana, A.N., 1982. Enhanced Oil Recovery in Rumania. SPE paper 10699 presented at *Enhanced Oil Recovery Symposium*, Tulsa, Oklahoma, USA, April 4-7.
- Carreau, P.J., 1972. Rheological Equations from Molecular Network Theories. *Transactions of the Society of Rheology*, 16(1), 99–127.
- Cassinat, J.C., Payette, M.C., Taylor, D.B., and Cimolai, M.P., 2002. Optimizing Waterflood Performance by Utilizing Hot Water Injection in a High Paraffin Content Reservoir. SPE paper 75141 presented at *SPE/DOE Improved Oil Recovery Symposium*, Tulsa, Oklahoma, USA, April 13-17.
- Chang, H.L., 1978. Polymer Flooding Technology Yesterday, Today, and Tomorrow. *SPE J.*, 30(8), 1113-1128.

Chauveteau, G. and Kohler, N., 1974. Polymer Flooding: The Essential



Elements for Laboratory Evaluation. SPE paper 4745 presented at *Improved Oil Recovery Symposium*, Tulsa, Oklahoma, USA, April 22–24.

- Cheremisinoff, N.P., 1996. *Multiphase Reactor and Polymerization System Hydrodynamics*. Gulf Publishing Company.
- Choi, S.K., 2005. *A Study of a pH-sensitive Polymers for Novel Conformance Control Applications*, MS Thesis, The University of Texas at Austin, USA.
- Delshad, M., Kim, D.H., Magbagbeola, O.A., Huh, C., Pope, G.A. and Tarahhom, F., 2008. Mechanistic Interpretation and Utilization of Viscoelastic Behavior of Polymer Solutions for Improved Polymer–Flood Efficiency. SPE paper 113620 presented at *Symposium on Improved Oil Recovery*, Tulsa, Oklahoma, USA, April 20–23.
- Denys, K.F., 2003. *Flow of Polymer Solutions through Porous Media*, PhD Thesis, Delft University of Technology, Netherlands.
- Driver, J.W., 2017. *Tailoring Polymer Molecular Weight Distribution to Pore Size Distribution using Filtration and Mechanical Degradation*, MS Thesis, The University of Texas at Austin, USA.
- Duchesne, M.A., Macchi, A., Lu, D.Y., Hughes, R.W., McCalden, D., and Anthony, E.J., 2010, Artificial Neural Network Model to Predict Slag Viscosity Over a Broad Range of Temperatures and Slag Compositions. *Fuel Processing Technology*, 91(8), 831–836.
- Dukeran, R., Soroush, M., Alexander, D., Shahkarami, A., and Boodlal, D., 2018. Polymer Flooding Application in Trinidad Heavy Oil Reservoirs. SPE paper 191204 presented at *Trinidad and Tobago Section Energy Resources Conference*, Port of Spain, Trinidad and Tobago, June 25–26.
- Dullien, F.A.L., 1979. *Porous Media: Fluid Transport and Pore Structure*, Academic Press.
- Dupas, A., Henaut, I., Rousseau, D., Poulain, P., Tabary, R., Argillier, J.F., and



Aubry, T., 2013. Impact of Polymer Mechanical Degradation on Shear and Extensional Viscosities: Toward Better Injectivity Forecasts in Polymer Flooding Operations. SPE paper 164083 presented at *International Symposium on Oilfield Chemistry*, The Woodlands, Texas, USA, April 8-10.

- Ehrenfried, D.H., 2013. *Impact of Viscoelastic Polymer Flooding on Residual Oil Saturation in Sandstones*, MS Thesis, The University of Texas at Austin, USA.
- El-hoshoudy, A.N., Desouky, E.N., Elkadyb, M.Y., Al-Sabagh, A.M., Betiha M.A. and Mahmoud, S., 2017. Hydrophobically Associated Polymers for Wettability Alteration and Enhanced Oil Recovery Article Review. *Egyptian J. of Petroleum*, 26(3), 757–762.
- Erincik, M.Z., 2017. *New Discovery to Reduce Residual Oil Saturation by Polymer Flooding*, MS Thesis, The University of Texas at Austin, USA.
- Farajzadeh, R., Lotfollahi, M., and Bedrikovetsky, P., 2015. Simultaneous Sorption and Mechanical Entrapment During Polymer Flow through Porous Media. SPE paper 175380 presented at *Kuwait Oil and Gas Show and Conference*, Mishref, Kuwait, October 11–14.
- Ferrer, J., 1972. Some Mechanistic Features of Flow of Polymers through Porous Media. SPE paper 4029 presented at *Fall Meeting of the SPE of AIME*, San Antonio, Texas, USA, October 8–11.
- Ferry, J.D., 1980. *Viscoelastic Properties of Polymers*, 3rd Ed., Jhon Wiley & Sons.
- Flory, P.J., 1953. Principle of Polymer Chemistry, Cornell University Press.
- Gheshlaghi, B.K., Dehgani, M., and Parhizgar, H., 2014. Prediction of Kinetic Viscosity of Petroleum Fractions Using Artificial Neural Network. *Iranian J. of Oil & Gas Science and Technology*, 3(2), 51–65.
- Glasbergen, G., Wever, D., Keijzer, E., and Farajzadeh, R., 2015. Injectivity Loss in Polymer Floods: Causes, Preventions and Mitigations. SPE paper



175383 presented at *Kuwait Oil and Gas Show and Conference*, Mishref, Kuwait, October 11–14.

- Glatz, G., 2013. A Primer on Enhanced Oil Recovery, Stanford University, http://large.stanford.edu/courses/2013/ph240/glatz1/.
- Goodlett, G.O., Honarpour, M.M., Chung, F.T., and Sarathi, P.S., 1986. The Role of Screening and Laboratory Flow Studies in EOR Process Evaluation. SPE paper 15172 presented at Rocky Mountain Regional Meeting, Billings, Montana, USA, May 19-21.
- Gramain, P. and Myard, P., 1981. Adsorption Studies of Polyacrylamides in Porous Media. *J. of Colloid and Interface Science*, 84(1), 114–126.
- Green, D.W. and Willhite, G.P., 1998. Enhanced Oil Recovery, 4th Ed., SPE.
- Grinchenko, V.A., Anuryev, D.A., Miroshnichenko, A.V., Gordeev, Y.I., and Lazeev, A.N., 2013. Development History Case of a Major Oil-Gas-Condensate Field in a New Province. SPE paper 166887 presented at *Arctic and Extreme Environments Technical Conference and Exhibition*, Moscow, Russia, October 15-17.
- Grollmann, U. and Schnabel, W., 1982, Free-Radical-Induced Oxidative Degradation of Polyacrylamide in Aqueous Solution. *Polymer Degradation and Stability*, 4, 203–212.
- Guo, H., 2017. How to Select Polymer Molecular Weight and Concentration to Avoid Blocking in Polymer Flooding?. SPE paper 189255 presented at *Symposium: Production Enhancement and Cost Optimisation,* Kuala Lumpur, Malaysia, November, 7–8.
- Haas, R. and Durst, F., 1981. Viscoelastic Flow of Dilute Polymer Solutions in Regularly Packed Beds. *Rheological Acta*, 21, 566–571.
- Han, X.Q., Wang, W.Y. and Xu, Y., 1995. The Viscoelastic Behavior of HPAM Solutions in Porous Media and Its Effect on Displacement Efficiency. SPE



paper 30013 presented at *International Meeting on Petroleum Engineering*, Beijing, China, November, 14-17.

- Heemskerk, J., Rosmalen, R., Janssen-van, R., Holtslag, R. J., and Teeuw, D., 1984. Quantification of Viscoelastic Effects of Polyacrylamide Solutions. SPE paper 12652 presented at Enhanced Oil Recovery Symposium, Tulsa, Oklahoma, USA, April 15-18.
- Hincapie, R.E. and Ganzer, L., 2015. Assessment of Polymer Injectivity with Regards to Viscoelasticity: Lab Evaluations towards Better Field Operations. SPE paper 174346 presented at *EUROPEC*, Madrid, Spain, June 1–4.
- Huh, C. and Pope, G.A., 2008. Residual Oil Saturation from Polymer Floods: Laboratory Measurements and Theoretical Interpretation. SPE paper 113417 presented at *Symposium on Improved Oil Recovery*, Tulsa, Oklahoma, USA, April, 20–23.
- Jahirul, M.I., Senadeera, W., Brooks, P., Brown, R.J., Situ, R., Pham, P.X., and Masri, A.R., 2013. An Artificial Neural Network (ANN) Model for Predicting Biodiesel Kinetic Viscosity as a Function of Temperature and Chemical Compositions. In Proceedings of *the International Congress on Modelling and Simulation*, Adelaide, Australia, December 1-6.
- Kaminsky, R.D., Wattenbarger, R.C., Szafranski, R.C., and Coutee, A., 2007. Guidelines for Polymer Flooding Evaluation and Development. paper 11200 presented at *International Petroleum Technology Conference*, Dubai, UAE, December 4–6.
- Kang, W.L., 2001. Study of Chemical Interactions and Drive Mechanisms in Daqing ASP Flooding. Petroleum Industry Press.
- Kang, P.S., 2011. Development of Artificial Neural Network Viscosity Model of *pH-Sensitive Polymer for Enhanced Oil Recovery*, MS Thesis, Korea Maritime and Ocean University, Korea.
- Kang, P.S. and Lim, J.S., 2011. Development of Artificial Neural Network



Viscosity Model of pH-Sensitive Polymer for Enhanced Oil Recovery. *J. of the Korean Society of Mineral and Energy Resources Engineers*, 48(2), 190–198.

- Kang, P.S., Lim, J.S., and Huh, C., 2013. A Novel Approach in Estimating Shear-Thinning Rheology of HPAM and AMPS Polymers for Enhanced Oil Recovery Using Artificial Neural Network. Proceedings of the 23rd International Offshore and Polar Engineering Anchorage, Alaska, USA, June 30–July 5.
- Kang, P.S., Lee, D.G., and Lim, J.S., 2014. Status of Wax Mitigation Technologies in Offshore Oil Production. Proceedings of the 24th International Society of Offshore and Polar Engineers, Busan, Korea, June 15–20.
- Kang, P.S., Lim, J.S., and Huh, C., 2016a. Screening Criteria and Considerations of Offshore Enhanced Oil Recovery. *Energies*, 9(1), 1–18.
- Kang, P.S., Lim, J.S., and Huh, C., 2016b. Artificial Neural Network Model to Estimate the Viscosity of Polymer Solutions for Enhanced Oil Recovery, *Applied Sciences*, 6(7), 1–15.
- Kestin, J., Sokolov, M., and Wakeham, W.A., 1978. Viscosity of Liquid Water in the Range -8°C to 150°C. *J. of Physical and Chemical Reference Data*, 7(3), 941-948.
- Kim, D.H., Lee, S., Ahn, C.H., Huh, C., and Pope, G.A., 2010. Development of a Viscoelastic Property Database for EOR Polymers. SPE paper 129971 presented at *Improved Oil Recovery Symposium*, Tulsa, Oklahoma, USA, April 24–28.
- Kim, Y.G., Kang, P.S., and Lim, J.S., 2017. Analysis of Relationship between Temperature and Relaxation Time of Polymer Solution depending on Polymer Concentration and Salinity for Enhanced Oil Recovery, *J. of the Korean Society of Mineral and Energy Resources Engineers*, 54(5), 512–520.

King, R.W. and Adegbesan, K.O., 1997. Resolution of the Principal Formation



Damage Mechanisms Causing Injectivity and Productivity Impairment in the Pembina Cardium Reservoir. SPE paper 38870 presented at *Annual Technical Conference and Exhibition*, San Antonio, Texas, USA, October 5–8.

- Koh, H.S., 2015. *Experimental Investigation of the Effect of Polymers on Residual Oil Saturation.* PhD Thesis, The University of Texas at Austin, USA.
- Koh, H., Lee, V.B., and Pope, G.A., 2016. Experimental Investigation of the Effect of Polymers on Residual Oil Saturation. Society of Petroleum Engineers. SPE paper 179683 presented at *Improved Oil Recovery Conference*, Tulsa, Oklahoma, USA, April 11–13.
- Kulawardana, E.U., Koh, H., Kim, D.H., Liyanage, P.J., Upamali, K., Huh, C., Weerasooriya, U., and Pope, G.A., 2012. Rheology and Transport of Improved EOR Polymers under Harsh Reservoir Conditions. SPE paper 154294 presented at *Improved Oil Recovery Symposium*, Tulsa, Oklahoma, USA, April 14–18.
- Lakatos, I. and Lakatos-Szabo, J., 2001. Effect of IOR/EOR Chemicals on Interfacial Rheological Properties of Crude Oil/Water Systems. SPE paper 65391 presented at *International Symposium on Oilfield Chemistry*, Houston, Texas, USA, February 13-16.
- Lake, L.W., 1989. Enhanced Oil Recovery, Prentice Hall.
- Lee, S.J., 2009. *Development of a Comprehensive Rheological Property Database for EOR Polymers,* MS Thesis, The University of Texas at Austin, USA.
- Lee, S.J., Kim, D. H., Huh, C., and Pope, G.A., 2009. Development of a Comprehensive Rheological Property Database for EOR Polymers. SPE paper 124798 presented at Annual Technical Conference and Exhibition, New Orleans, Louisiana, USA, October 4–7.
- Levitt, D. and Pope, G.A., 2008. Selection and Screening of Polymers for Enhanced-Oil Recovery. SPE paper 113845 presented at Symposium on

Collection @ kmou

Improved Oil Recovery, Tulsa, Oklahoma, USA, April 20-23.

- Levitt, D.B., Slaughter, W., Pope, G.A. and Jouenne, S., 2011. The Effect of Redox Potential and Metal Solubility on Oxidative Polymer Degradation. SPE paper 129890 presented at *Improved Oil Recovery Symposium*, Tulsa, Oklahoma, USA, April 24–28.
- Lim, J.S., 2007. 석유회수증진(EOR) 기술 동향. 석유, 23(1), 123-141.
- Lim, J.S., Kang, P.S., and Yu, S.R., 2013. Flow Assurance Technologies for Mitigating Wax Deposition in Subsea Petroleum Production System. *J. of the Korean Society of Mineral and Energy Resources Engineers*, 50(1), 278–296.

Lipatov, Y.S. and Sergeeva, L.M. 1974. Adsorption of Polymers, Wiley.

- Long, M.L., 2017. Single-Phase Flow of Aqueous Polymer Solutions Used in Enhanced Oil Recovery: An Experimental and Numerical Approach. SPE paper 189291 presented at *Annual Technical Conference and Exhibition*, San Antonio, Texas, USA, October 9-11.
- Luo, H.S., Delshad, M., Li, Z.T. and Shahmoradi, A., 2016. Numerical Simulation of the Impact of Polymer Rheology on Polymer Injectivity using a Multilevel Local Grid Refinement Method. *Petroleum Science*, 13(1), 110–125.
- Lyons, W. and Plisga, G., 2004. Standard Handbook of Petroleum and Natural Gas Engineering, Gulf Professional Publishing.
- Maerker, J.M., 1975. Shear Degradation of Partially Hydrolyzed Polyacrylamide Solutions. *SPE J.*, 15(4), 311–322.
- Maerker, J.M., 1976. Mechanical Degradation of Partially Hydrolyzed Polyacrylamide Solutions in Unconsolidated Porous Media. *SPE J.*, 16(4), 172–174.
- Maerker, J.M. and Sinton, S.W., 1998. Rheology Resulting from Shear-induced Structure in Associating Polymer Solution. *J. of Rheology*, 30(77), https://doi.org/10.1122/1.549898.



- Magbagbeola, O.A., 2008. *Quantification of the Viscoelastic Behavior of High Molecular Weight Polymers used for Chemical Enhanced Oil Recovery.* MS Thesis, The University of Texas at Austin, USA.
- Maloney, D., 2005. Effects of Paraffin Wax Precipitation during Cold Water Injection in a Fractured Carbonate Reservoir. *Petrophysics*, 46(5), 354–360.
- Manichand, R.N. and Seright, R., 2014. SPE J., 17(3), 314-325.
- Manrique, E.J., Muci, V.E., and Gurfinkel, M.E., 2007. EOR Field Experiences in Carbonate Reservoirs in the United States. *SPE Reservoir Evaluation & Engineering*, 10(6), 10, 667–686.
- Martin, F.D. and Sherwood, N.S., 1975, The Effect of Hydrolysis of Polyacrylamide on Solution Viscosity, Polymer Retention and Flow Resistance Properties, SPE paper 5339 presented at *Rocky Mountain Regional Meeting*, Denver, Colorado, USA, April 7–9.
- Martin, F.D., Hatch, M.J., Shepitka, J.S., and Ward, J.S., 1983. Improved Water-Soluble Polymers for Enhanced Recovery of Oil. SPE paper 11786 presented at *Oilfield and Geothermal Chemistry Symposium*, Denver, Colorado, USA, June 1–3.
- Moradi-Araghi, A., Cleveland, D.H., and Westerman, I.J., 1987. Development and Evaluation of EOR Polymers Suitable for Hostile Environments: II-Copolymers of Acrylamide and Sodium AMPS. SPE paper 16273 presented at *International Symposium on Oilfield Chemistry*, San Antonio, Texas, USA, February 4–6.
- Morě, J.J. and Sorensen, D.C., 1983. Computing a Trust Region Step. *Society* for Industrial and Applied Mathematics J. on Scientific and Statistical Computing, 4(3), 553–572.
- Muggeridge, A., Cockin, A., Webb, K., Frampton, H., Collins, I., Moulds, T. and Salino, P., 2013. Recovery Rates, Enhanced Oil Recovery and Technological Limits. *Philosophical Transactions A. Mathematical, Physical and Engineering*



Sciences, https://dx.doi.org/10.1098/rsta.2012.0320.

- Mungan, N., 1969. Rheology and Adsorption of Aqueous Polymer Solutions. J. of Canadian Petroleum Technology, 8(2), 45–50.
- Mungan, N., 1972. Shear viscosities of Ionic Polyacrylamide Solutions. SPE J., 12(6), 469-473.
- Munoz, M., Santamaria, A., Guzman, J., and Riande, E., 2003. Enhancement of the First Normal Stress Coefficient and Dynamic Moduli during Shear Thickening of a Polymer Solution. *J. of Rheology*, 47(4), 1041–1050.
- Nashawi, I.S., 1991. Laboratory Investigation of the Effect of Brine Composition on Polymer Solutions – Part 1: Partially Hydrolyzed Polyacrylamide (HPAM) Case. SPE paper 23533.
- Nouri, H.H. and Root, P.J., 1971. A study of polymer solution rheology, flow behavior and oil displacement processes. SPE paper 3523 presented at *SPE-AIME 46th Annual Fall Meeting*, New Orleans, Louisiana, USA, October 3-6.
- Oort, E., Velzen, J.F.G., and Leerlooijer, K., 1993. Impairment by Suspended Solids Invasion: Testing and Prediction. *SPE Production & Facilities*, 8(3), 178-184.
- Pandey, A., Suresh Kumar, M., Jha, M.K., Tandon, R., Punnapully, B., Kalugin, M. A., Khare, A., and Beliveau, D., 2012. Chemical EOR Pilot in Mangala Field: Results of initial Polymer Flood Phase. SPE paper 154159 presented at *Improved Oil Recovery Symposium*, Tulsa, Oklahoma, USA, April 14–18.
- Pye, D.J., 1967, Water Flooding Process, U.S. Patent no. 3,343,601.
- Qi, P., Ehrenfried, D.H., Koh, H., and Balhoff, M.T., 2017. Reduction of Residual Oil Saturation in Sandstone Cores by Use of Viscoelastic Polymers. *SPE J.*, 22(2), 447–458.

Reichenbach-Klinke, R., Langlotz, B., Wenzke, B., Spindler, C., and Brodt G.,



2011. Hydrophobic Associative Copolymer with Favorable Properties for the Application in Polymer Flooding. SPE Paper 141107 presented at *International Symposium on Oilfield Chemistry*, The Woodlands, Texas, USA, April 11–13.

- Rodriguez, F., 1983. *Principles of Polymer Systems.* Chemical Engineering Series, McGraw-Hill.
- Rodriguez, L., Mejia, A., Reynaud, S., Lespes, G., Favero, C., Antignard, S., Giovannetti, B., Gaillard, N., Dupuis, G., Loriau, M., Jouenne, S., Grassl, B., 2016. Monitoring Thermal and Mechanical Stability of Enhanced Oil Recovery (EOR) Acrylamide Based Polymers (PAM) Through Intrinsic Viscosity (IV) Determination Using a New Capillary Rheology Technique. SPE paper 179827 presented at *EOR Conference at Oil and Gas West Asia*, Muscat, Oman, March 21–23.
- Rouse, P.E., 1953. A Theory of the Linear Viscoelastic Properties of Dilute Solutions of Coiling Polymers, *The J. of Chemical Physics*, 21(7), 1272–1280.
- Ruddock, D., Clegg, J.D., and Lake, L.W., 2007. *Petroleum Engineering Handbook: Volume IV: Production Operations Engineering*, SPE.
- Ryles, R.G., 1983. Elevated Temperature Testing of Mobility Control Reagents. SPE paper 12008 presented at *Annual Technical Conference and Exhibition*, San Francisco, California, October 5–8.
- Ryles, R.G., 1988. Chemical Stability Limits of Water-Soluble Polymers Used in Oil Recovery Processes. *SPE Reservoir Engineering*, 3(1), 23–34.
- Saleh, L.D., Wei, M., and Bai, B., 2014. Data Analysis and Novel Screening Criteria for Polymer Flooding based on a Comprehensive Database. SPE paper 169093 presented at *Improved Oil Recovery Symposium*, Tulsa, Oklahoma, USA, April 12–16.

Schlumberger Oilfield Glossary, 2018.09.12., https://www.glossary.oilfield.slb.com. Schneider, F.N. and Owens, W.W., 1982. Steady-State Measurements of



Relative Permeability for Polymer/Oil Systems. SPE J., 22(1), 79-86.

- Seright, R.S., 1983. The Effects of Mechanical Degradation and Viscoelastic Behavior on Injectivity of Polyacrylamide Solutions. *SPE J.*, 23(3), 475–485.
- Seright, R.S., Seheult, J.M., and Talashek, T., 2009. Injectivity Characteristics of EOR Polymers. *SPE Reservoir Evaluation & Engineering*, 12(5), 783–792.
- Seright, R.S., Campbell, A., Mozley, P., and Han, P., 2010. Stability of Partially Hydrolyzed Polyacrylamides at Elevated Temperatures in the Absence of Divalent Cations. *SPE J.*, 15(2), 341–348.
- Seright, R. and Skjevrak, I., 2015. Effect of Dissolved Iron and Oxygen on Stability of Hydrolyzed Polyacrylamide Polymers. *SPE J.*, 20(3), 433-441.
- Shah, B., 1978. An Experimental Study of Inaccessible Pore Volume as a Function of Polymer Concentration during Flow through Porous Media, MS Thesis, University of Kansas, USA.
- Shah, D.O., 1981. *Surface Phenomena in Enhanced Oil Recovery*. Springer Science+Business Media.
- Sharma, A., 2010. Assessment of Polymer Injectivity during Chemical Enhanced Oil Recovery Processes, MS Thesis, The University of Texas at Austin, USA.
- Sharma, K.K., Mishra, S., Kumar, P., Pandey, A., Jain, S., Ghosh, P., Mishra, L., Koduru, N., Agrawal, N., and Kushwaha, M.K., 2016. Polymer Injectivity Test in Bhagyam Field: Planning, Execution and Data Analysis. SPE paper 179821 presented at *EOR Conference at Oil and Gas West Asia*, Muscat, Oman, March 21–23.
- Sheng, J.J., 2011. *Modern Chemical Enhanced Oil Recovery*, Gulf Professional Publishing.
- Sheng, J.J., 2013. *Enhanced Oil Recovery: Field Case Studies*, Gulf Professional Publishing.
- Sheng, J.J., Leonhardt, B., and Azri, N., 2015. Status of Polymer-Flooding



Technology. J. of Canadian Petroleum Technology, 54(2), 116-126.

- Shupe, R.D., 1981. Chemical Stability of Polyacrylamide Polymers, *J. of Petroleum Technology*, 33(8), 1513–1529.
- Skauge, T., Skauge, A., Salmo, I. C., Ormehaug, P. A., Al-Azri, N., Wassing, L. M., Glasbergen, G., Van Wunnik, J.N., and Masalmeh, S.K., 2016, Radial and Linear Polymer Flow-Influence on Injectivity. SPE paper 179694 presented at *Improved Oil Recovery Conference*, Tulsa, Oklahoma, USA, April 11-13.
- Smith, F.W., 1970. The Behavior of Partially Hydrolyzed Polyacrylamide Solutions in Porous Media. *J. of Petroleum Technology*, 22(2), 148–156.

Sorbie, K.S., 1991. Polymer Improved Oil Recovery, Blackie.

- Standnes, D.C. and Skjevrak, I., 2014. Literature Review of Implemented Polymer Field Projects, *J. of Petroleum Science and Engineering*, 122, 761– 775.
- Suresh Kumar, M., Pandey, A., and Jha, M.K., 2012. Polymer Injectivity Test in Mangala Field – A Significant Step towards Field Wide Implementation. SPE paper 155162 presented at *Oil and Gas India Conference and Exhibition*, Mumbai, India, March 28–30.
- Sutton, R.P., Kohse, B.F., Fanchi, J.R., and Lake, L.W., 2006. *Petroleum Engineering Handbook: Volume 1 : General Engineering*, SPE.
- Szabo, M.T., 1975. Some Aspects of Polymer Retention in Porous Media using a C14-Tagged Hydrolyzed Polyacrylamide. *SPE J.*, 15(4), 323-337.
- Szabo, M.T., 1979, An Evaluation of Water-soluble Polymers for Secondary Oil Recovery-part 1 and 2. *J. of Petroleum Technology*, 31(5), 553–570.
- Taber, J.J., Martin, F.D., and Seright, R.S., 1997. EOR Screening Criteria Revisited – Part 1: Introduction to Screening Criteria and Enhanced Recovery Field Projects. SPE Reservoir Engineering, 12(3), 189–198.

Tam, K.C. and Tiu, C., 1990. Role of Ionic Species and Valency on the Steady



Shear Behavior of Partially Hydrolyzed Polyacrylamide Solution, *Colloid and Polymer Science*. 268(10), 911–920.

Thomas, A., 2016, Polymer Flooding, Intech, http://dx.doi.org/10.5772/64623.

- Torabi, F. Abedini, A., and Abedini, R., 2011. The Development of an Artificial Neural Network Model for Prediction of Crude Oil Viscosities. *Petroleum Science and Technology*, 29(8), 1532–2459.
- UTCHEM, 2000, *Technical Documentation for UTCHEM 9.0*, The University of Texas au Austin.
- Vela, S., Peaceman, D.W., and Sandvik, E.I., 1976. Evaluation of Polymer Flooding in a Layered Reservoir With Crossflow, Retention, and Degradation. *SPE J.*, 16(2), 82–96.
- Wang, D., Xia, H., Liu, Z., and Yang, Q., 2001. Study of the Mechanism of Polymer Solution With Visco-Elastic Behavior Increasing Microscopic Oil Displacement Efficiency and the Forming of Steady "Oil Thread" Flow Channels. SPE paper 68723 presented at Asia Pacific Oil and Gas Conference and Exhibition, Jakarta, Indonesia, April 17-19.
- Wang, D., Han, P., Shao, Z., Hou, W., and Seright, R.S., 2008. Sweep-Improvement Options for the Daqing Oil Field. SPE Reservoir Evaluation & Engineering, 11(1), 18–26.
- Wang, D., Dong, H., Lv, C., Fu, X., and Nie, J., 2009. Review of Practical Experience by Polymer Flooding at Daqing. *SPE Reservoir Evaluation & Engineering*, 12(3), 470-476.
- Wang, Z., Khanzode, A., and Johns, R.T., 2016. A Parametric Study of Reservoir Cooling for Enhanced Recovery by Carbon Dioxide Flooding. *SPE J.*, 21(3), 839–852.
- Wang, D., Seright, R.S., Moe Soe Let, K.P., Bhoendie, K., and Paidin, W.R., 2017. Compaction and Dilation Effects on Polymer Flood Performance. SPE



paper 185851 presented at 79th EAGE Conference and Exhibition, Paris, France, June 12-15.

- Ward, J.S. and Martin, F.D., 1981. Prediction of Viscosity for Partially Hydrolyzed Polyacrylamide Solutions in the Presence of Calcium and Magnesium Ions. *SPE J.*, 21(5), 623–631.
- Williams, M.L., Landel, R.F., and Ferry, J.D., 1955. The Temperature Dependence of Relaxation Mechanisms in Amorphous Polymers and Other Glass-forming Liquids. *J. of the American Chemical Society*, 77(14), 3701–3707.
- Wu, W., Wang, D., and Jiang, H., 2007. Effect of the Visco-elasticity of Displacing Fluids on the Relationship of Capillary Number and Displacement Efficiency in Weak Oil-Wet Cores. SPE paper 109228 presented at Asia Pacific Oil and Gas Conference and Exhibition, Jakarta, Indonesia, October 30-November 1.
- Yang, S.H. and Treiber, L.E., 1985. Chemical Stability of Polyacrylamide Under Simulated Field Conditions. SPE paper 14232 presented at *Annual Technical Conference and Exhibition*, Las Vegas, Nevada, USA, September 22–26.
- Zaitoun, A. and Potie, B., 1983. Limiting Conditions for the Use of Hydrolyzed Polyacrylamides in Brines Containing Divalent Ions. SPE paper 11785 presented at *Oilfield and Geothermal Chemistry Symposium*, Denver, Colorado, June 1–3.
- Zhang, Y., 2015. Survey and Data Analysis of Polymer Flooding Pilot and Field Applications in China. MS Theses. Missouri University of Science and Technology, USA.
- Zalawadia, H. and Pawde, C., 2013. Case Study on Handling Paraffinic and Viscous Crude of Mangala Oil Field of Rajasthan–India. SPE paper 164670 presented at *North Africa Technical Conference and Exhibition*, Cairo, Egypt, April 15–17.



Zhong, H., Zhang, W., Fu, J., Lu, J., and Yin, H., 2017. The Performance of Polymer Flooding in Heterogeneous Type II Reservoirs—An Experimental and Field Investigation. *Energies*, 10(4), https://doi.org/10.3390/en10040454.





부록 A: 여과도 시험 측정 자료

부록 A는 상온(25℃) 조건에서 대상 폴리머 용액의 균질도를 파악하기 위해 여과도 시험 측정 결과로 각 폴리머 용액 조건에서 실험 시간에 따른 여과된 폴리머 용액의 부피 측정 자료이다. 여기서 x축은 여과도 측정 누적시간, 왼쪽 은 y축은 여과 부피, 오른쪽 y축은 이전 측정점과 다음 측정점 사이의 시간차 에 대한 여과 부피차의 비이다.



Fig. A1 Result of filtration test (P-2, polymer 500 ppm, NaCl 3,000 ppm)

177



Fig. A2 Result of filtration test (P-3, polymer 500 ppm, NaCl 5,000 ppm)



Fig. A3 Result of filtration test (P-4, polymer 500 ppm, NaCl 7,000 ppm)



Fig. A4 Result of filtration test (P-5, polymer 500 ppm, NaCl 10,000 ppm)



Fig. A5 Result of filtration test (P-6, polymer 1,000 ppm, NaCl 1,000 ppm)



Fig. A6 Result of filtration test (P-7, polymer 1,000 ppm, NaCl 3,000 ppm)



Fig. A7 Result of filtration test (P-8, polymer 1,000 ppm, NaCl 5,000 ppm)



Fig. A8 Result of filtration test (P-9, polymer 1,000 ppm, NaCl 7,000 ppm)



Fig. A9 Result of filtration test (P-10, polymer 1,000 ppm, NaCl 10,000 ppm)



Fig. A10 Result of filtration test (P-11, polymer 2,000 ppm, NaCl 1,000 ppm)



Fig. All Result of filtration test (P-12, polymer 2,000 ppm, NaCl 3,000 ppm)





Fig. A12 Result of filtration test (P-13, polymer 2,000 ppm, NaCl 5,000 ppm)



Fig. A13 Result of filtration test (P-14, polymer 2,000 ppm, NaCl 7,000 ppm)



Fig. A14 Result of filtration test (P-15, polymer 2,000 ppm, NaCl 10,000 ppm)



Fig. A15 Result of filtration test (P-16, polymer 3,000 ppm, NaCl 1,000 ppm)



Fig. A16 Result of filtration test (P-17, polymer 3,000 ppm, NaCl 3,000 ppm)



Fig. A17 Result of filtration test (P-18, polymer 3,000 ppm, NaCl 5,000 ppm)



Fig. A18 Result of filtration test (P-19, polymer 3,000 ppm, NaCl 7,000 ppm)



Fig. A19 Result of filtration test (P-20, polymer 3,000 ppm, NaCl 10,000 ppm)

부록 B: shear viscosity 측정 및 추정 자료

부록 B는 각 폴리머 용액 조건(Table B1)에서 측정한 shear viscosity와 추정 한 shear viscosity를 비교한 결과이다(Fig. B1~B19).

Polymer Figure No. of NaCl Concentration Concentration Measured and Estimated No. (ppm) (ppm) Data P-1 1000 B1 P-2 3000 B2 P-3 500 5000 B3 P-4 7000 B4 P-5 10000 B5 P-6 1000 B6 P-7 3000 B7 P-8 1000 5000 B8 P-9 7000 B9 P-10 10000 B10 P-11 1000 B11 P-12 3000 B12 P-13 2000 5000 B13 P-14 7000 B14 P-15 10000 B15 P-16 1000 B16 P-17 3000 B17 P-18 5000 3000 B18 7000 P-19 B19 P-20 10000 B20

 Table B1 Summary table for result of measured and estimated shear

 viscosity





Fig. B2 Measured and estimated shear viscosity for 500 ppm Flopaam[™]3630S in 3,000 ppm NaCl (P-2)





Fig. B4 Measured and estimated shear viscosity for 500 ppm Flopaam[™]3630S in 7,000 ppm NaCl (P-4)





Fig. B6 Measured and estimated shear viscosity for 1,000 ppm FlopaamTM3630S in 1,000 ppm NaCl (P-6)



Fig. B8 Measured and estimated shear viscosity for 1,000 ppm FlopaamTM3630S in 5,000 ppm NaCl (P-8)





Fig. B10 Measured and estimated shear viscosity for 1,000 ppm Flopaam[™]3630S in 10,000 ppm NaCl (P-10)




Fig. B12 Measured and estimated shear viscosity for 2,000 ppm FlopaamTM3630S in 3,000 ppm NaCl (P-12)





Fig. B14 Measured and estimated shear viscosity for 2,000 ppm FlopaamTM3630S in 7,000 ppm NaCl (P-14)





Fig. B16 Measured and estimated shear viscosity for 3,000 ppm FlopaamTM3630S in 1,000 ppm NaCl (P-16)





Fig. B18 Measured and estimated shear viscosity for 3,000 ppm FlopaamTM3630S in 5,000 ppm NaCl (P-18)





Fig. B20 Measured and estimated shear viscosity for 3,000 ppm Flopaam[™]3630S in 10,000 ppm NaCl (P-20)



부록 C: 진동 물성 시험 측정 자료

부록 C는 각 폴리머 용액 조건(Table C1)에서 진동 물성 시험을 적용해 G', G'를 측정한 결과이다(Fig. C1~B20).

Table C1 Summary table for result of measured G' and G'

No.	Polymer Concentration (ppm)	NaCl Concentration (ppm)	Figure No.
P-1	10.	1000	C1
P-2		3000	C2
P-3	500	5000	C3
P-4	6	7000	C4
P-5		10000	C5
P-6		1000	C6
P-7	[OII]	3000	C7
P-8	1000	5000	C8
P-9		0/ 0 7000	C9
P-10		10000	C10
P-11		1000	C11
P-12		3000	C12
P-13	2000	5000	C13
P-14		7000	C14
P-15		10000	C15
P-16		1000	C16
P-17		3000	C17
P-18	3000	5000	C18
P-19		7000	C19
P-20		10000	C20





Fig. C2 Measured G' and G'' for FlopaamTM3630S 500 ppm, NaCl 3,000 ppm (P-2)





Fig. C4 Measured G' and G'' for FlopaamTM3630S 500 ppm, NaCl 7,000 ppm (P-4)





Fig. C6 Measured G' and G'' for FlopaamTM3630S 1,000 ppm, NaCl 1,000 ppm (P-6)



Fig. C8 Measured G' and G'' for FlopaamTM3630S 1,000 ppm, NaCl 5,000 ppm (P-8)





Fig. C10 Measured G' and G'' for FlopaamTM3630S 1,000 ppm, NaCl 10,000 ppm (P-10)





Fig. C12 Measured G' and G'' for FlopaamTM3630S 2,000 ppm, NaCl 3,000 ppm (P-12)



Fig. C14 Measured G' and G'' for FlopaamTM3630S 2,000 ppm, NaCl 7,000 ppm (P-14)



Fig. C16 Measured G' and G'' for FlopaamTM3630S 3,000 ppm, NaCl 1,000 ppm (P-16)



Fig. C18 Measured G' and G'' for FlopaamTM3630S 3,000 ppm, NaCl 5,000 ppm (P-18)



Fig. C20 Measured G' and G'' for FlopaamTM3630S 3,000 ppm, NaCl 10,000 ppm (P-20)



감사의 글

박사과정을 마치게 되어 매우 기쁘고 생각하고 도움 주신 많은 분들에게 깊이 감사드립니다.

먼저 지도교수이신 임종세 교수님께 뜻깊은 지도에 대한 감사의 인사를 전하고 싶습니다. The University of Texas at Austin의 허천 교수님께 그 동안 해주신 많은 격려와 힘이 되는 조언들, 기회들을 주신 것에 대해 깊은 감사의 뜻을 전하고 싶습니다. 학과의 기둥이시자 사려가 깊은 조언을 많이 해주신 장원일 교수님께 감사드립니다. 항상 현실적이고 도움이 되는 조언을 아끼지 않으신 신성렬 교수님께 깊이 감사드립니다. 학과시절 제게 석유공학을 가르켜 주시고 박사 학위논문의 수준이 더 높아질 수 있도록 조언을 해주신 한국지질자원연구원의 김세준 본부장님께 깊이 감사드립니다.

박사과정 중 여러 조언과 자원처리에 대한 폭넓은 지식을 알려주신 유경근 교수님, 학위논문 심사 과정에 대한 친절한 조언을 해주신 정우근 교수님, 옆에서 항상 친절한 조언과 응원을 해주신 박채희 실장님과 안숙현 조교님, 여러 아이디어나 도움 주신 김지영 선배님, 하지호 선배님께 감사드립니다.

2006년 8월에 한국해양대학교 석유공학연구실에 입실한 이후 약 12년 동안 함께 지내면서 울고 웃으며 서로 도운 동건이, 후배지만 선배와 같은 통찰력과 카리스마, 도움을 주고 배려해 준 효진이, 항상 따뜻한 조언을 아끼지 않는 기하에게 감사의 인사를 전하고 싶습니다. 항상 남을 챙겨주던 선영이, 첫 부사수 승영이, 항상 남자다운 승렬이, 언제나 유쾌한 록상이, 자신만의 멋진 길을 가고 있는 이성민과 비룡이, 수줍음 많은 수진과 지수, 춤꾼 길성민, 기타맨 영규, 키는 작지만 대장부 같은 지유, 젠틀한 영일이, 똘똘한 남매 영준이와 서윤이, 새내기 서영이에게 감사드립니다.

이 외에 축하해 주신 분들에게 감사드립니다.

