

핵자기 공명을 이용한 다공성 매체내 국소적 유체분포의 특성

김경희
대구대학교 화학공학과

Characterization of Local Fluid Distribution in Porous Media using NMR

Kyung-Hoe Kim
Department of Chemical Engineering, Taegu University, Kyungbuk, Kyungsan

서론

oil 회수[1], 지하수 오염[2] 및 토양에서 유해화학물의 확산[3]등과 같은 현상의 주요논점은 미시적 기준에서 다공성 매체내 유체흐름의 거동을 이해하는 것이다. 미시적 거동들은 다공성 암석에서 displacement process를 통제할 수 있기 때문에, 국소적 세공구조를 특정화할 수 있는 연구는 거시적 흐름거동에대한 중요한 정보를 줄것이다. 더욱이, 미시적 실험결과에서 얻어진 특성을 예측하기위한 포괄적 이론은 다공성 매체내 유체의 이동과 그 분포를 더 잘 이해하고 예측하는데 필요하다. NMR 기법은 resonating nuclei 근처의 국소적 구조배열과 상호작용에 매우 민감하다. 결과적으로, 이 기법은 미시적 기준에서 다공성 암석의 세공구조 및 유체의 이동을 설명하기위한 유일한 비파괴적 방법을 제시하고 있다. 세공구조를 특정화하기위해 NMR을 사용한 새로운 방법은 다공성 매체내에서 molecular self-diffusion이 세공의 경계때문에 방해를 받는다는 사실에 기초를 두고있다. 따라서, apparent diffusivity는 시간 의존적이며, 확산시간이 증가함에 따라 감소하는 경향을 보인다. 이러한 restricted diffusion (제한확산) 현상은 제한된 기하학적 구조내의 유체나 emulsion과같은 계에서 Pulsed Field Gradient (PFG) NMR법을 사용해서 관찰될 수 있다 [4].

이론

확산측정을 위해 여러가지 PFG NMR pulse sequence (펄스순서)들을[5,6] 사용할 수 있다. 예비연구를 통해, 관심있는 다공성계에 특별한 응용을 위해서 PFG stimulated echo sequence (자극반향순서)가 가장 좋은 방법임을 알수 있었다 [7]. 이 sequence는 다공성매체내 유체계의 확산계수를 측정하기위해서 비교적 넓은 범위의 확산시간을 허용하며, PFG 자극반향순서의 적용후에 magnetization decay (자성화 감쇠)는 다음식으로 표시된다 [8].

$$M = \frac{M_0}{2} \exp\left[-\frac{2\tau_1}{T_2} - \frac{\tau_2 - \tau_1}{T_1}\right] \times \exp\left\{-\gamma^2 D \left[\delta^2 \left(\Delta - \frac{\delta}{3}\right) \mathbf{g}^2 + \tau_1^2 \left(\tau_2 - \frac{\tau_1}{3}\right) \mathbf{g}_0^2 - \delta(t_1^2 + t_2^2 + \delta(t_1 + t_2)) + \frac{2}{3} \delta^2 - 2\tau_1 \tau_2 \right) \mathbf{g} \cdot \mathbf{g}_0 \right\} \quad (1)$$

여기서 Δ 는 diffusion time 이고 g 와 g_0 는 applied 및 internal gradient 이다. 이 펄스순서는 Fig. 1 에서 볼 수 있고, 이 순서를 사용하여 세공구조를 특정짓기 위한 정보를 제공위하여 두 종류의 실험이 수행되었다. 먼저, diffusion time Δ 는 일정하게 두고 applied pulse gradient g 를 변형시키면서 stimulated echo의 감쇠를 측정하였다. 여러 세공크기를 갖는 계에 대한 이같은 실험은 apparent diffusivity의 세공크기에 대한 의존성을 보여줄 수 있다. 작은 세공을 갖는 계는 restricted diffusion의 효과가 큰 반면, 큰 세공을 갖는 계는 free diffusion이나 unresrticted diffusion의 경우와 거의 유사한 경향을 보인다. 좁은 세공분포를 갖는 다공성 매체의 경우, apparent diffusivity D 는 단일값을 갖는 것으로 생각되나, 넓은 세공분포를 갖는 경우는 apparent diffusivity가 여러성분을 갖게 될 것이다. 따라서, 아래의 식들과 semilog plot을 사용하여, 위에 언급한 D 의존성의 linearity를 조사하므로써, 다공성 매체에서 세공의 좁은 분포와 넓은 분포를 구별할 수 있다.

$$\ln[M(TE=0)/M_0] = -\gamma^2 D [A g^2 + B g_0^2 + C g \cdot g_0] \quad (2)$$

$$M(TE=0) = \frac{M_0}{2} \exp\left[-\frac{2\tau_1}{T_2} - \frac{\tau_2 - \tau_1}{T_1}\right] \quad (3)$$

$$A = \delta^2 \left(\Delta - \frac{\delta}{3}\right), \quad B = \tau_1^2 \left(\tau_2 - \frac{\tau_1}{3}\right), \quad C = -\delta(t_1^2 + t_2^2 + \delta(t_1 + t_2)) + \frac{2}{3} \delta^2 - 2\tau_1 \tau_2 \quad (4)$$

둘째로, 만약 g 를 일정하게 유지하고 diffusion time Δ 를 변화시키면 다른 형태의 echo decay를 얻을 수 있다. 그러한 측정들로부터 apparent diffusivity에 대한 diffusion time 의존성을 직접 관찰할 수 있도록 한다. Bulk fluid에서 확산계수는 시간에 독립적이고, 기하학적으로 제한된 매체에서 NMR에 의해 측정된 apparent diffusivity는 시간의 함수이다. 이 시간의존적인 거동은 세공구조를 특정화하기 위한 중요한 변수가 된다.

실험

모든 NMR 실험들은 85 MHz에서 작동되는 GE 2-Tesla CSI-II imager/spectrometer를 가지고 수행된다. 이 system은 31cm의 magnet bore와 20 G/cm shield gradient를 장착하고 있으며, 직경 1.75 in birdcage RF coil이 실험에 사용되었다. PFG stimulated echo sequence를 사용하여 8개의 다공성 매체를(다른 크기의 glassbead로 잘 충전된) 연구하였다. 8종류 시료의 bead size는 1-38, 45-63, 63-90, 90-125, 125-180, 180-250, 250-355, 500-710 μm 이다. 이 bead를 채로 쳐서, 0.06M NaOH 용액으로 세척한후, 증류수로 행구고, 다시 6M HCl로 세척한후, 증류수로 철저히 행궤낸다. 물이포화된 bead pack들은 NMR 측정전에 완벽하게 충전하기 위하여 원심분리기를 사용하였다. 과량의 물은 bead pack의 상부로부터 조심스럽게 제거된다.

결과 및 토론

(1) 세공크기 의존성과 restricted diffusion 의 관찰

Fig. 2는 8개의 크기가 다른 glass bead pack의 경우 g 의 함수로 echo attenuation을 보여주고 있으며, echo attenuation은 강한 세공의존성을 나타내고 있다. 큰 세공크기를 갖는 다공성 매체의 경우는 echo magnitude가 빨리 떨어지고, 작은 세공크기의 경우는 echo magnitude가 천천히 떨어진다. 이는 양성자가 작은 세공을 갖는 매체의 경우엔 더 많은 장애(barrier)를 겪게되어 apparent diffusivity가 더 작게된다는 사실과 일치한다. data들은 $\log(M/M_0)$ 대 g^2 의 plot에서 선형의존성을 가정하여 그려졌고, 이 경우 internal magnetic field g_0 는 무시되었다. 똑같은 sample에 대하여 diffusion time의 함수로서 echo amplitude를 측정하였다. Fig.3은 일련의 그러한 측정결과를 보여주고 있으며, 세공크기에 대한 강한 의존도를 찾아볼 수 있다. 이 세공크기 의존도는 작은 세공들에 있어서 더 많은 제한이 생기고, 따라서 restricted diffusion 효과는 더 작은 세공크기를 갖는 beadpack media의 짧은 diffusion time에서 관찰할수 있는 반면, 큰 세공크기를 갖는 beadpack의 긴 diffusion time에서 관측된다.

(2) 실험결과에대한 수치해석

큰 diffusion time에서 취해진 $\log(M/M_0)$ 대 g^2 의 유사한 data를 관찰해 보면, 그 기울기들은 긴 diffusion time에 대해서 더 이상 직선이 아니다. Fig.4는 125-180 um beadpack에 대한 4개의 다른 diffusion time에 대한 일련의 결과를 보여주고 있다. 분명히 그 기울기들은 큰 diffusion time에서 곡선으로 구부러져 있으며, 이 비선형 의존성들은 여러 가지 가능성으로부터 야기될 수 있다. 이런 beadpack data를 해석하는 작업은 각 시료에 대해 apparent diffusivity의 가장 좋은 수치해를 찾는 것이 초점이다. 그 시도로서 apparent diffusivity 값을 계산하기 위하여 parameter estimation method를 사용하였고, 그때 사용된 objective function은 아래와 같이 표현된다.

$$Obj Fcn = \{(M_i / M_1) - \exp[-\gamma^2 D(Ag_i^2 + Cg_i \cdot g_0)]\} \quad (5)$$

참고문헌

1. Greenkorn, R.A.: "Flow Phenomena in Porous Media," Marcel Dekker, Inc., New York (1983)
2. Lesage S. and Jackson R.E., eds.: "Groundwater Contamination and Analysis at Hazardous Waste Site," Marcel Dekker, Inc., New York (1992)
3. Gerstl, Z., Chen., Y., Mingelgrin, U. and Yaron, B.: "Toxic Organic Chemicals in Porous Media," Springer-Verlag, New York (1989)
4. Packer, K. J. and Rees, C.: *J. Collid. Inter. Sci.*, **40** (2), 206 (1972).
5. Tanner, J. E. and Stejskal, E. O.: *J. Chem. Phys.*, **49**, 1768 (1968).
6. Karlicek, R. F. Jr. and Lowe, I. J.: *J. Mag. Res.*, **37**, 75 (1980).
7. Tanner, J. E.: *J. Chem. Phys.*, **52**, 2523 (1970).
8. Karger, J., Pefeofer H., and Heink, W.: *Adv. in Mag. Res.*, **12**, 1 (1988).

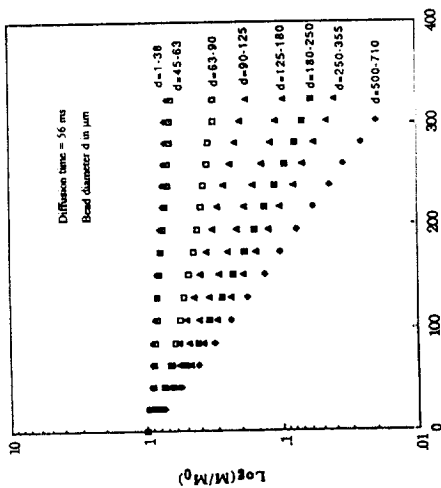


Figure 2 NMR diffusion measurements in 8 different size beadpacks. The diffusion time is fixed at $\Delta=56$ ms, and the gradient strength was varied

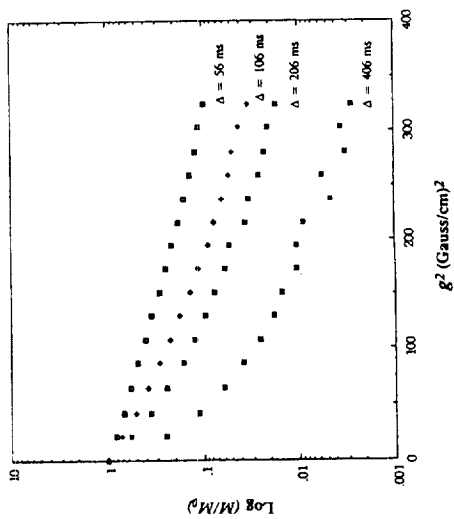


Figure 4 Comparison of echo attenuations among different diffusion time (Δ)'s in the 125-180 μ m beadpack

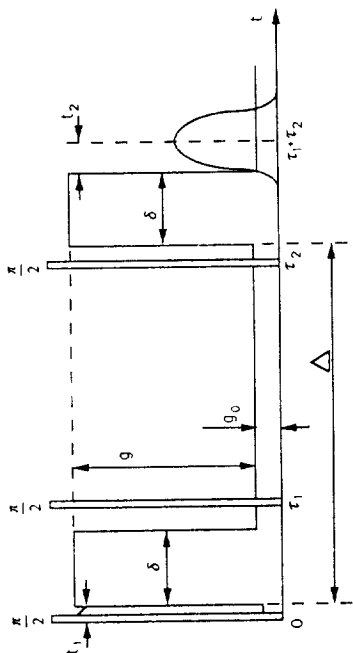


Figure 1 PFG-NMR stimulated echo sequence

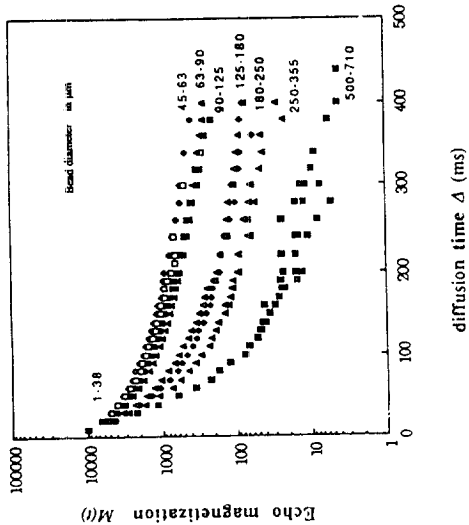


Figure 3 Echo amplitude decays as functions of diffusion time in glassbead packs