

## 이산화탄소의 지중저장 대염수층에서 과임계이산화탄소에 의한 장석의 지화학적 변화 규명

최원우 · 강현민 · 김재정 · 이지영 · 이민희\*

부경대학교 환경지질과학과

### Study for the Geochemical Reaction of Feldspar with Supercritical CO<sub>2</sub> in the Brine Aquifer for CO<sub>2</sub> Sequestration

Wonwoo Choi, Hyunmin Kang, Jaejung Kim, Jiyoung Lee and Minhee Lee\*

Department of Environmental Geosciences, Pukyong National University, 599-1 Daeyon 3 Dong, Namgu, Busan, 608-737, Republic of Korea

The objective of this study is to investigate the geochemical change of feldspar minerals by supercritical CO<sub>2</sub>, which exists at CO<sub>2</sub> sequestration sites. High pressurized cell system (100 bar and 50°C) was designed to create supercritical CO<sub>2</sub> in the cell and the surface change and the dissolution of plagioclase and orthoclase were observed when the mineral surface reacted with supercritical CO<sub>2</sub> and water (or without water) for 30 days. The polished slab surface of feldspar was contacted with supercritical CO<sub>2</sub> and an artificial brine water (pH 8) in the experiments. The experiments for the reaction of feldspar with only supercritical CO<sub>2</sub> (without brine water) were also conducted. Results from the first experiment showed that the average roughness value of the plagioclase surface was 0.118 nm before the reaction, but it considerably increased to 2.493 nm after 30 days. For the orthoclase, the average roughness increased from 0.246 nm to 1.916 nm, suggesting that the dissolution of feldspar occurs in active when the feldspars contact with supercritical CO<sub>2</sub> and brine water at CO<sub>2</sub> sequestration site. The dissolution of Ca<sup>2+</sup> and Na<sup>+</sup> from the plagioclase occurred and a certain part of them precipitated inside of the high pressurized cell as the form of amorphous silicate mineral. For the orthoclase, Al<sup>3+</sup>, K<sup>+</sup>, and Si<sup>4+</sup> were dissolved in order and the kaolinite was precipitated. In the experiments without water, the change of the average roughness value and the dissolution of feldspar scarcely occurred, suggesting that the geochemical reaction of feldspars contacted with supercritical CO<sub>2</sub> at the environment without the brine water is not active.

**Key words :** CO<sub>2</sub> sequestration, supercritical CO<sub>2</sub>, feldspar dissolution, geochemical reaction, brine aquifer

이산화탄소의 지중저장이 가능한 것으로 알려진 대염수층에서, 과임계이산화탄소 접촉에 의한 대표적 규산염 광물인 장석류의 지화학적 변화를 규명하기 위해 고압셀 실험을 실시하였다. 단일 시료광물인 사장석([Ca:Na<sub>2</sub>]O·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>)과 정장석(KAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>) 슬랩을 과임계이산화탄소를 형성하는 지중 조건을 재현한 고압셀 내부(100 bar, 50°C)에 고정시킨 후, 과임계이산화탄소와 30일 이상 반응시켰다. 고압셀 실험은 pH 8로 적정한 증류수(염수의 pH)를 포함한 과임계이산화탄소-염수-장석 반응과 염수를 제외한 과임계이산화탄소-장석 반응으로 구분하여 실시하였다. 반응 시간에 따른 장석의 표면 변화를 규명하기 위하여 광물 슬랩 평균 표면 거칠기 변화, 물 시료 내 용존 이온 변화, 반응 후 고압셀 내부에 형성된 침전물 성상을 규명하였다. 과임계이산화탄소-염수-장석 반응 실험 결과 사장석 표면의 평균 거칠기 값이 실험 전에는 0.118 nm에서 반응 30일 후에는 2.493 nm로 약 20배 이상 증가하였으며, 정장석 표면의 경우에도 표면 평균 거칠기 값은 0.246 nm에서 1.916 nm로 증가하였다. 이러한 표면 거칠기 변화는 SPM 이미지 사진에서도 관찰되어, 지중 대수층의 장석은 지중 주입된 과임계이산화탄소와 공극 내 존재하는 염수와 접촉하여 수 개월 이내에 용해/침전 반응이 진행될 것으로 판단되었다. 과임계이산화탄소에 의해 고압셀 내 물시료의 pH는 4로 떨어졌

\*Corresponding author: heelee@pknu.ac.kr

고, 사장석 슬랩 실험의 경우 물시료의 양이온 농도 분석 결과  $\text{Ca}^{2+}$ 와  $\text{Na}^+$  농도가 75 mg/L, 50 mg/L로, 가장 많이 용해되는 것으로 나타났으며, 정장석의 경우  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Na}^+$  순으로 용존 이온 농도가 높았다. 고압셀 안에 침전된 고상 물질의 성분 분석결과 사장석 실험의 경우 Ca를 다량 함유한 무정형의 규산염 물질이었으며, 정장석의 경우에는 카올리나이트가 침전됨을 알 수 있었다. 염수를 제외한 과임계이산화탄소와 장석만을 반응시킨 셀실험의 경우에는 반응 시간에 따른 광물 표면의 평균 거칠기 값의 변화나 광물 표면의 용해현상도 거의 나타나지 않아, 물이 없는 환경에서 광물과 과임계이산화탄소와의 반응에 의한 광물의 상변화 정도는 현저하게 낮을 것으로 판단된다.

**주요어 :** 과임계이산화탄소, 이산화탄소 지중저장, 장석 풍화, 지화학 반응, 대염수층

## 1. 서 론

지구온난화에 대처하는 국제협약 및 제재 방안들이 활발히 진행되고 있으며, 이산화탄소( $\text{CO}_2$ ) 배출량 감소 압력을 심하게 받고 있는 우리나라의 현실을 고려할 때,  $\text{CO}_2$ 의 대기 방출을 저감하기 위하여 대규모 배출원으로부터  $\text{CO}_2$ 를 회수하는 공정 기술과 대량으로 회수된  $\text{CO}_2$ 를 장기간 안전하게 격리(저장)시킬 수 있는 저장 기술의 개발이 시급하다(Holloway, 1997). 현재 국외에서는 해양저장, 지중저장, 지표 천부저장 등 다양한 분야에서  $\text{CO}_2$  저장 기술에 대한 연구가 진행되고 있으나, 현재까지는 다량의  $\text{CO}_2$ 를 안전하게 저장할 수 있는 방법으로 지하 심부 지질매체에 저장하는 지중저장기술이 가장 가능성이 있는  $\text{CO}_2$  저장 방법으로 부각되고 있다(Akimoto *et al.*, 2004; Bachu, 2000; Emberley *et al.*, 2004; Hitchen, 1996). 이산화탄소 지중저장 기술은 육상이나 해저에서 800~2000 m 심도에 존재하는 지층에 저장하는 기술로, 이러한 심도에 주입된  $\text{CO}_2$ 는 과임계 유체 상태로 존재하기 때문에 대수층 내 거동이 기상보다 느리고 일정한 시간이 경과되면 주변 암석이나 지중 유체와 반응하여 고착 또는 용해되어 저장/격리될 수 있다(Bachu *et al.*, 1995; Ortoleva *et al.*, 1998). 국외에서 주로 연구되고 있는 지중저장 대상 지역의 경우, 대부분 폐유전, 폐가스전 지역에서  $\text{CO}_2$  지중저장 실험이 이루어지고 있으나, 몇 개의 현장 지중저장을 제외하고는 파일럿 규모의 실험적 단계에 머물러 있다(Stevens *et al.*, 2000; Tore and John, 2004). 현재 국내에는 폐유전이 없으며 가스전도 매우 제한적으로 개발되고 있어서 국내 현실에 맞는  $\text{CO}_2$  지중 저장 부지로써 심부 대(염)수층(brine aquifer)이 중요한 지중대상지역으로 고려되고 있다. 이산화탄소의 대염수층 저장은 대수층 내 공극을 이용하는 공간적 포획뿐 아니라, 공극 내 존재하는 염수에 용해되어 용존상(dissolved phase)으로 저장되

기도 하며 주변 광물과 반응하여 새로운 광물을 형성함으로써 안정되게 포획되는 모든 포획과정을 포함하게 된다. 또한 염수보다 암석에 non-wetting한 상태의 염수와 전혀 다른 경쟁적 과임계상으로 존재하게 되어 공극 내 단순한 물리적 포획보다 훨씬 안정적인 포획이 가능하다. 불행하게도 기존의 국내외  $\text{CO}_2$  지중 저장에 대한 연구는 주로 대수층의 공극을 이용하는 공간적 트랩핑(spatial trapping)에 한정되어 있어서, 유전/가스전 공동에  $\text{CO}_2$ 를 저장하는 경우 지구물리 탐사방법(특히 탄성과 탐사법)에 의한 과임계 유체 상태의 공극 내  $\text{CO}_2$  거동 특성을 규명하는 지구물리학적 연구가 대부분이었고, 단순한 공간적 트랩핑보다 더 안전하고 저장능력이 많은 심부 대(염)수층 내에서 용존상(dissolution phase)으로 저장하는 방법이나 광물화(mineralization)하는 방법에 대한 지화학적 연구는 국내외적으로 매우 초보적인 단계에 있다(Bachu *et al.*, 1995). 따라서 지하 심부에서 발생하는 과임계 유체  $\text{CO}_2$ -암석-물 사이에 발생하는 지화학적 상변화 및 거동 변화에 대한 연구는 학문적으로도 매우 중요하며 저장 기술 개발을 위한 대수층 선정 및 안전성 확보차원에서 반드시 필요하다.

광물을 이용한 실온이나 고온상태에서의  $\text{CO}_2$  가스 제거나 포획에 대한 연구는 주로 Mg와 Fe를 주성분으로 하는 감람석(olivine) 계열의 염기성(mafic) 광물과 화합물을 대상으로 이루어져 왔으며, 실제 대염수층의 주요 암석인 사암에 존재하는 주 구성 광물에 대한 연구는 국외에서조차 거의 이루어진 바 없다(Prigiobbe *et al.*, 2009a and 2009b). 본 연구는  $\text{CO}_2$  지중 저장이 가능할 것으로 판단되는 국내 사암의 대표적 풍화 광물인 장석을 대상으로 실제 지하 저장 조건에서 과임계이산화탄소-염수-장석 상호 반응에 따른 장석의 지화학적 변화를 고압셀 실험을 통하여 규명함으로써, 실제 대염수층의  $\text{CO}_2$  지중 저장 시 가장 효율적이고 안전한 지중 저장 매체를 확보할 수 있는 지화학적 자료

를 제공하고자 하였다.

## 2. 실험 방법 및 내용

### 2.1. CO<sub>2</sub> 지중 저장 온도-압력 조건에서의 과임계 이산화탄소 상변화 실험

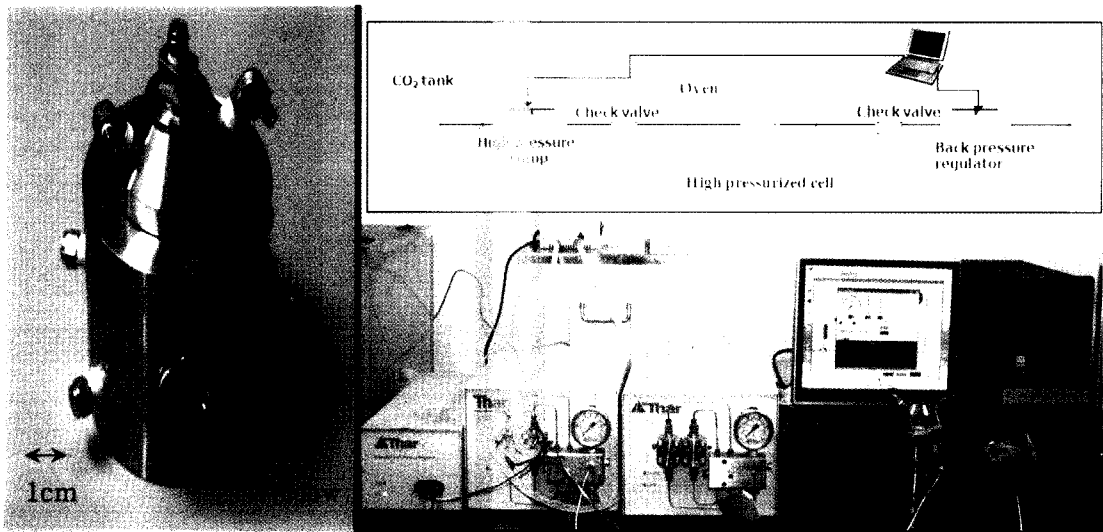
지질구조적인 측면에서 유개암(rock roof)이 존재하는 석유·가스층에 비하여 대염수층은 CO<sub>2</sub> 누출에 대한 위험성이 상대적으로 크므로 가스상으로 존재하기 보다는 과임계상으로 존재할 수 있는 지하 800 m보다 더 깊은 심부 지층에 저장하는 것이 바람직하다. 지하 심부에서 과임계상으로 존재하는 CO<sub>2</sub>에 의한 장석의 지화학적 변화를 규명하기위해서 실험실에서 과임계 CO<sub>2</sub> 상을 유지할 수 있는 고압-고온 조건을 형성하는 것이 필요하다. 본 실험에서는 지중 저장 깊이에 따른 압력-온도 조건에서 CO<sub>2</sub>의 상변화를 관찰하기 위하여, 열역학방정식에 의하여 이론적으로 제시된 CO<sub>2</sub>의 상

평형도(phase diagram)를 바탕으로 기체상, 액체상, 과임계유체상태로 변화되는 임계점(critical point) 근처에서 6개의 각각 다른 온도-압력조건에서 고압셀 내 CO<sub>2</sub>의 상변화를 고압셀 내부의 이미지 분석을 통하여 분석함으로써, 실험 중 고압셀 내에서 CO<sub>2</sub>가 과임계유체로 유지할 수 있는 온도-압력조건을 결정하였다. 고압셀은 두께가 1.0 cm 인 스테인레스 재질이며, 내경이 5.6 cm, 세로 길이가 5.0 cm 인 원기둥형태의 셀(Thar 회사 제품, 100 ml in capacity)을 사용하였다. 이산화탄소의 주입과 셀 내부 고압 형성을 위해 유압펌프(P-50 pump, Thar 회사 제품)와 배출압력조절장치(Automated BPR, Thar 회사 제품)를 각각 셀에 연결하여 이용하였으며, 항온박스에서 실험을 실시하여 셀 내/외부 온도를 일정하게 유지하였다. 각각의 온도와 압력에 따른 이산화탄소의 상변화를 명확하게 관찰하기 위하여, 고압셀의 절반을 증류수로 채웠으며, 셀의 상부 빈 공간 내부 벽면에 극소량의 염색물질(Sudan IV; 탄소가

**Table 1.** Temperature and pressure conditions applied in the high pressurized cell for CO<sub>2</sub> phase change experiments

Case number	Temperature (°C)	Pressure (bar)	CO <sub>2</sub> phase calculated theoretically*
1	25	50	Gas
2	25	80	Liquid
3	35	60	Gas
4	35	100	Supercritical fluid
5	30	100	Liquid
6	32	100	Supercritical fluid

\*: from Span and Wagner (1996).

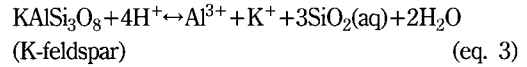
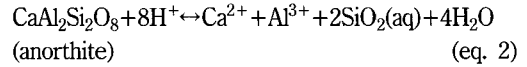
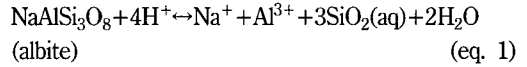


**Fig. 1.** High pressurized cell (left) and the experiments for supercritical CO<sub>2</sub> phase (right).

원 유기용매를 붉게 염색하는 염료)을 뿌려두어 기체 상의 이산화탄소가 액체상이나 과임계유체로 변하는 것을 셀 내부의 색변화로 구별할 수 있도록 하였다. Sudan IV는 탄소를 포함하는 유기용매를 염색시키고 형광을 일으키게 하는 염료로, 물과 반응하지 않아 자유상의 유기용매의 이동이나 분포를 물과 구분하여 시각화하기 위해 주로 사용되어 왔다. 셀의 외벽 중앙에는 이산화탄소 상변화를 영상화할 수 있는 투명한 사파이어 윈도우(직경 1cm)가 장착되어, 초정밀 사진기(Model: Canon400D)를 이용하여 실시간으로 셀 내부 CO<sub>2</sub>의 상변화 영상을 얻었다. 고압셀 내부에 형성되는 CO<sub>2</sub>의 상변화 실험을 위한 셀 내부 온도-압력 조건을 Table 1에 나타내었으며, Fig. 1은 CO<sub>2</sub> 상변화 규명을 위한 실험을 나타낸다.

## 2.2. 과임계이산화탄소 유체와 접촉한 광물의 지화학 반응 실험

지하 대수층에서 CO<sub>2</sub> 과임계 유체와 접촉하는 광물의 지화학적 변화는 이산화탄소의 저장능력뿐 아니라 안정성을 평가하는데 매우 중요한 변수이다. 이산화탄소 지층 저장이 가능한 국내 심부 대수층 중에서 가장 유력한 대상인 조립질 사암층에 분포하는 장석에 대하여 지층 저장 고압-고온 조건에서 과임계이산화탄소와 접촉하여 발생하는 광물 용해 및 침전과정을 고압셀 실험을 통하여 재현하였다. 심부 대수층수에 이산화탄소를 주입 시 염수의 pH가 낮아지며, 사암 내의 정장석의 용해/침전반응이 일어날 수 있다. 대표적인 사장석(plagioclase)인 albite(NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>)와 anorthite(CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>), 정장석(orthoclase:KAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>)의 용해반응은 다음과 같다.



이러한 용해반응에 의해 일정 시간 후 장석 표면은 심하게 풍화되어 소멸되거나 다른 광물로 변화되게 되는데, 이러한 광물의 용해 및 침전반응이 향후 CO<sub>2</sub> 지층 저장 대역수층의 공극율을 변화시켜 과임계이산화탄소의 거동을 변화시킬 수도 있다. 그러나 낮은 온도 및 압력 조건(지표면 대기 중)에서 장석의 풍화반응은 매우 천천히 진행되는 것으로 알려져 왔으며(Strazisar *et al.*, 2006; Xu *et al.*, 2005), 실제 CO<sub>2</sub>를 저장하게 되는 지하 심부의 고온-고압조건에서의 반응 속도에 대한 연구는 거의 수행된 바 없다. 본 실험에서는 사암을 구성하는 대표적 광물 중 비교적 반응성이 높은 장석류를 대상으로 지층 조건에서 과임계이산화탄소-염수, 그리고 염수를 포함하지 않는 과임계이산화탄소 접촉에 의한 장석의 용해/침전 반응을 재현하였다.

실험에 사용한 사장석과 정장석은 미국 Ward 회사로부터 구입하였으며, 장석 시료들의 XRF(X-Ray Fluorescence Spectrometer; Shimadzu XRF-1700) 분석 결과를 Table 2와 Table 3에 나타내었고, 분석결과 사장석 시료는 Ca 성분이 많은 anorthite 계열로 나타났다. 단일광물 시료의 표면을 1000번과 2000번 샌드페이퍼로 연마한 후 DAPV 디스크(Sturvers 회사 제

**Table 2.** Results of XRF analysis for plagioclase used in the experiments

Material Name	Plagioclase			Average	Standard deviation
	(1/3)	(2/3)	(3/3)		
SiO <sub>2</sub>	50.96	50.95	51.00	50.97	0.0748
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20.59	20.60	20.58	20.59	0.0287
TiO <sub>2</sub>	0.14	0.15	0.14	0.14	0.0038
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.96	6.97	6.97	6.97	0.1123
MnO	0.12	0.12	0.12	0.12	0.0064
MgO	5.40	5.44	5.42	5.42	0.0200
CaO	11.76	11.77	11.77	11.76	0.0627
Na <sub>2</sub> O	2.71	2.70	2.68	2.70	0.0050
K <sub>2</sub> O	0.34	0.34	0.34	0.34	0.0130
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.0015
LOI	0.57	0.57	0.57	0.57	0.0000
Total	99.55	99.61	99.59	99.58	-

**Table 3.** Results of XRF analysis for orthoclase used in the experiments

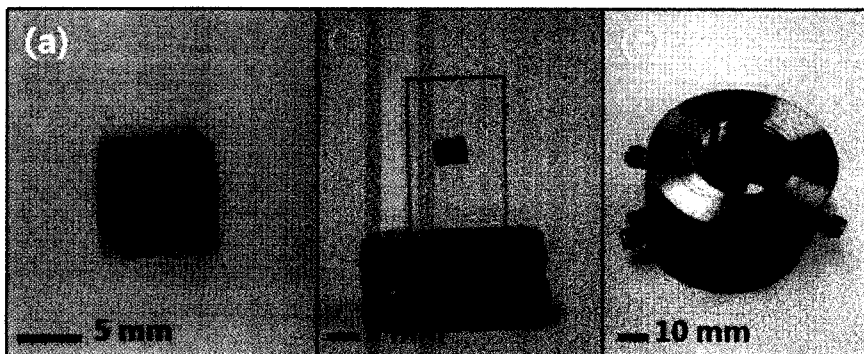
Material Name	Orthoclase			Average	Standard deviation
	(1/3)	(2/3)	(3/3)		
SiO <sub>2</sub>	68.94	68.93	68.97	68.95	0.0488
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16.20	16.22	16.20	16.20	0.0227
TiO <sub>2</sub>	0.01	0.01	0.01	0.01	0.0020
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.00	0.09	0.00	0.00	0.0275
MnO	0.01	0.01	0.01	0.01	0.0042
MgO	0.01	0.00	0.00	0.01	0.0017
CaO	0.11	0.11	0.11	0.11	0.0077
Na <sub>2</sub> O	1.24	1.20	1.22	1.22	0.0054
K <sub>2</sub> O	12.32	12.32	12.32	12.32	0.0456
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.0042
LOI	0.58	0.58	0.58	0.58	0.0000
Total	99.42	99.48	99.43	99.41	-

폼)와 다이아몬드 페이스트(6, 3, 1 μm 크기)를 이용하여 폴리싱 한 뒤, 다이아몬드 절단기를 이용하여 슬랩(5 mm×5 mm)으로 제작하였다. 먼저 반사현미경(Optioto2-Pol, Nikon 회사 제품)으로 폴리싱한 광물 슬랩 표면을 관찰하여 표면 거칠기가 적은 5개 지점을 정한 후, 각 지점을 중심으로 각각 20 μm×20 μm 면적에 대한 SPM(Scanning Probe Microscope; MultiMode TM SPM, Digital Instrument) 분석을 실시하여, 해당 면적 내 약 1000개 이상의 점원들의 높이 값을 해당 면적의 기준면 높이에 대한 RMS(Root Mean Square) 값으로 나타낸 평균 거칠기값(Roughness value: RV)을 구하였으며, 해당 면적 표면에 대하여 이미지 촬영을 실시하였다. 분석이 끝난 광물 슬랩을 슬라이드글라스에 붙여 슬랩 고정대에 고정시킨 후 고압셀 내부에 장착하였다(Fig. 2).

첫 번째 실험은 스테인레스 강철 재질인 고압셀

(307 ml in capacity) 안에 염수와 같은 pH 8로 적정시킨 증류수 200 ml 를 주입하여 광물 슬랩이 완전히 침전되게 하였으며, 유압펌프와 배출압력조절장치를 이용하여 셀 내부 압력을 100 bar 로 유지시킨 후, 가스상의 CO<sub>2</sub>(순도 99.99%)를 주입하여 셀 내부 빈 공간을 과임계이산화탄소 유체로 채웠다. 고압셀을 50°C의 항온 박스 내부에 고정시켜 셀 내/외부 온도가 50°C가 유지되도록 하였다. 과임계이산화탄소-염수-장석 반응 효율을 높이기 위하여 고압셀을 100 rpm의 속도로 30 일 동안 회전시켜 실험을 실시하였다. 두 번째 실험은 염수를 포함하지 않는 장석과 초임계이산화탄소의 반응을 알아보기 위해 장석 슬랩이 장착된 고압셀 내부에 과임계이산화탄소 유체만을 채우고, 셀 내부를 100 bar 와 50°C 조건을 유지시키며 30 일간 반응시켰다.

두 실험 모두 실험 시작 후 10 일, 20 일, 그리고 30 일에 광물 슬랩 시료를 셀로부터 꺼내어 실험 전



**Fig. 2.** High pressurized cell for the experiment (a: a orthoclase slab, b: the slab held on the slide glass of the frame and c: a mineral slab fixed in the cell).

정해 두었던 슬랩 표면의 5 지점에 대하여 SPM 분석을 반복 실시하여 일정 반응 시간 후 광물 표면의 평균 거칠기도와 표면 이미지를 획득하여, 실험 전/후 광물 표면 변화를 비교하였다. 과임계이산화탄소-염수-장석 반응 실험의 경우, 반응 10 일, 20 일, 30 일 간격으로 셀 내부의 물 5 ml 를 샘플링하여 ICP/OES (Optima3300XL, Perkin elmer)로 용존 이온의 농도를 분석하였으며, 반응 30일 후 셀 내부에 침전물이 형성되는 경우 침전물의 성상을 규명하기 위하여 침전물에 대한 SEM/EDS(S-2700, HITACHI 회사 제품) 분석을 실시하였다.

3. 결과 및 토의

3.1. CO<sub>2</sub> 지중 저장 온도-압력 조건에서의 과임계 이산화탄소 상변화 실험 결과

특정 온도와 압력 조건에서 존재하는 평형상태의 이산화탄소의 상(phase)은 열역학 상태방정식을 풀면 예측할 수 있다(Span and Wagner, 1996; Vesovic *et al.*, 1990). 상온에서 이산화탄소는 기체로 존재하지만, 매우 낮은 온도(-50°C 이하)에서 고상으로 존재하며, 5.1 bar 이하에서는 바로 승화하여 기체 상태가 된다. 삼중점(triple point)인 -56.5°C와 임계점(critical point)인 31.1°C 사이에서 이산화탄소는 압력에 따라 액상과 기상으로 존재하고, 31.1°C보다 높은 온도에서는 압력이 73.9 bar 이상 되는 경우 과임계유체(supercritical fluid) 상태로 존재하게 된다(Kirk-Othmer, 1985; NIST, 2003). 이산화탄소를 지중 저장하는 지하 800 m 이상 지점에서 존재하는 이산화탄소는 과임계유체상일 것으로 판단되어, 본 실험에서는 과임계유체상이 형성되는 임계점(critical point) 주변 6 개의 온도-압력 조건을 고압셀 내에 재현하여 셀 내부에 형성되는 이산화탄소 상(phase)을 관찰하였다. 초정밀 사진기를 고압셀 투명한

도우 앞에 고정시켜 셀 내부 물위에 존재하는 기체상, 액상, 과임계상의 CO<sub>2</sub> 이미지를 촬영하였다(Fig. 3). 이미지 분석 결과 기상의 이산화탄소는 염료인 Sudan IV에 영향을 받지 않아 무색을 가지는 반면(Fig. 3(a)), 액상의 이산화탄소는 Sudan IV 염료에 육안으로도 쉽게 구분할 수 있는 붉은 형광색을 띄어 염료와 반응하지 않는 하부의 물과 뚜렷하게 구별됨을 알 수 있었으며(Fig. 3(b)), 과임계이산화탄소의 경우 가스상과 같은 유체의 흐름을 가지되 염료에 의해 옅은 노란 형광색을 나타내어 염료에 영향을 받지 않는 투명한 염수와 구분되는 것을 관찰하였다(Fig. 3(c)). 고압셀 실험에서 재현된 CO<sub>2</sub> 상의 압력-온도 값을 Span and Wagner(1996)가 제시한 상태방정식을 프로그램화한 CO<sub>2</sub> Tab™ (ChemicalLogic Corporation 제품) 코드로 작성한 CO<sub>2</sub> 상평형도(phase diagram)위에 도시한 결과, 주어진 압력-온도 조건에서 모든 CO<sub>2</sub> 상들이 고압셀 내부에서 적절하게 형성되었음을 확인하였다(Fig. 4). Table 1의

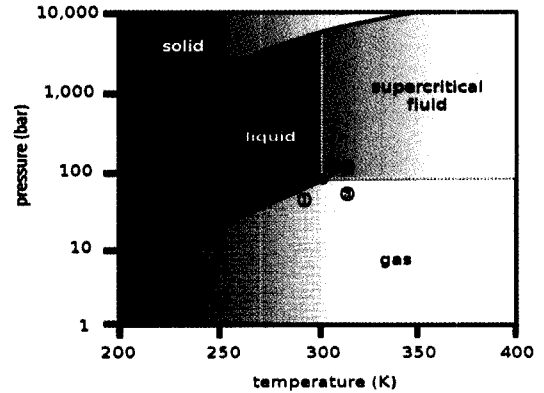


Fig. 4. CO<sub>2</sub> phases that exist in the high pressurized cell at different pressure and temperature conditions (6 conditions) were plotted on the CO<sub>2</sub> phase diagram (from Span and Wagner, 1996).

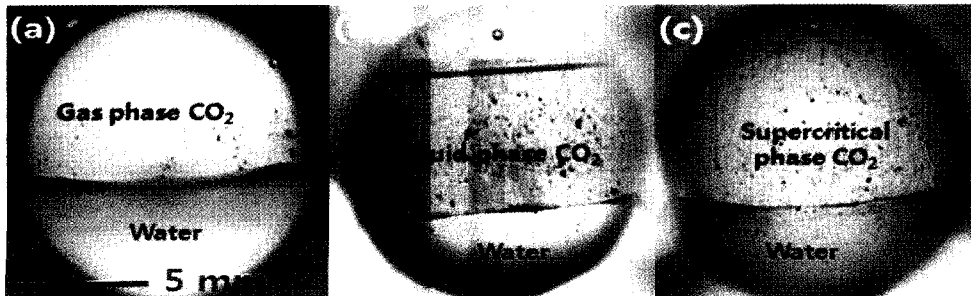


Fig. 3. Images for three phases of CO<sub>2</sub> existed in the high pressurized cell (a: gas phase CO<sub>2</sub>, b: liquid phase CO<sub>2</sub> and c: supercritical phase CO<sub>2</sub>).

특정 온도-압력조건에서 이론적으로 구한 6 개의 CO<sub>2</sub> 상과 고압셀 내에서 재현된 CO<sub>2</sub> 상의 결과가 일치하는 것으로 나타나, 본 실험에 사용할 고압셀 내부에서 CO<sub>2</sub> 지중저장 온도-압력 조건이 성공적으로 유지되어 셀 내부에 과임계이산화탄소 유체가 형성되었음을 확인할 수 있었다. 본 실험은 특정 온도-압력조건에서 과임계이산화탄소 유체를 형성시키고 육안으로 확인할 수 있는 이미지를 확보한 실내 실험이란 점에서 의미가 있다.

**3.2. 과임계이산화탄소 유체와 접촉한 광물의 지화학 반응 실험 결과**

과임계이산화탄소-염수-장석 반응 실험과 과임계이산화탄소-장석 반응 실험에서 사장석과 정장석 슬랩 표면에 미리 선정하였던 특정 지점에 대하여 반응 시간 전/후 표면 SPM 이미지 사진을 Fig. 5, Fig. 6, Fig. 7에 나타내었으며, 반응 시간에 따른 평균 표면 거칠기 값의 변화는 Fig. 8에 나타내었다. 과임계이산화탄소-염수-장석 반응 실험 결과 과임계이산화탄소와 물에 의

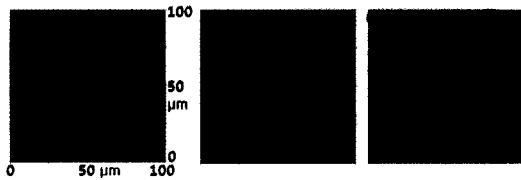


Fig. 5. Images of the plagioclase surface before (a) and after the experiment of supercritical CO<sub>2</sub>-brine water-plagioclase reaction (b: 20 days and c: 30 days).

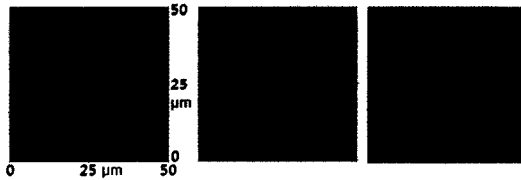


Fig. 6. Images of the orthoclase surface before (a) and after the experiment of supercritical CO<sub>2</sub>-brine water-orthoclase reaction (b: 20 days and c: 30 days).

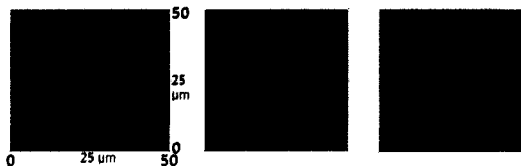


Fig. 7. Images of the orthoclase surface before (a) and after the experiment of supercritical CO<sub>2</sub>-orthoclase reaction (b: 20 days and c: 30 days).

해 사장석 표면이 풍화되어 30일 반응 후 표면이 상당히 거칠어지는 것을 알 수 있다(Fig. 5). 사장석 슬랩 표면 5 지점의 평균 거칠기 값이 실험 전에는 0.118 nm, 10일 경과 후에는 0.178 nm, 20일 경과 후에는 0.166 nm, 그리고 30일 경과 후에는 2.492 nm를 나타내어, 20일에서

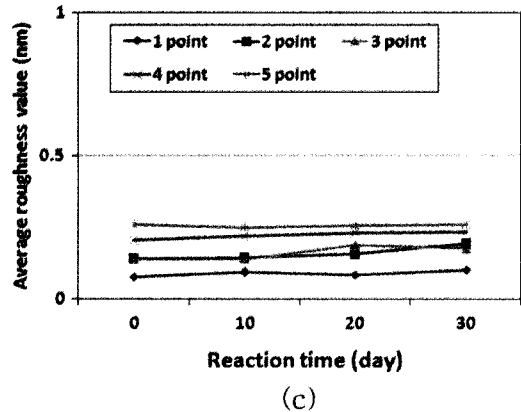
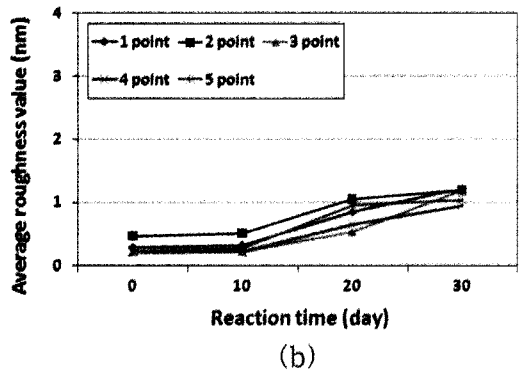
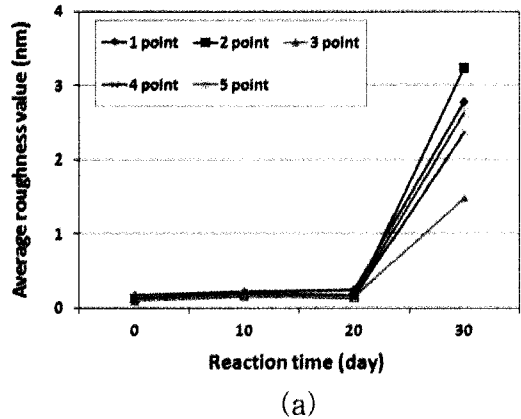


Fig. 8. The change of average roughness values during the supercritical CO<sub>2</sub>-brine water-feldspar reaction (a: plagioclase surface and b: orthoclase surface) and during the supercritical CO<sub>2</sub>-feldspar reaction (c: orthoclase surface).

30일 동안에 2 nm 이상 급격히 증가하였다(Fig. 8(a)). 이러한 결과는 30일 반응 후 사장석 표면의 이미지 변화 결과와 일치하며(Fig. 5), 사장석의 경우 과임계이산화탄소와 접촉 시 수 개월 이내에 광물의 풍화현상이 심각하게 일어날 수 있음을 의미한다. 정장석의 경우, 과임계이산화탄소-염수-정장석 반응에서는 평균 거칠기 값이 실험 전에는 0.275 nm에서 30일 경과 후에는 1.107 nm로 약 4 배 증가함으로써, 사장석 표면의 풍화보다는 심하지 않으나 상당한 정도의 광물 풍화가 발생하는 것을 알 수 있었다(Fig. 6 과 Fig. 8(b)). 물을 포함하지 않은 과임계이산화탄소와 장석만을 반응시킨 실험의 경우, 물이 관여하는 반응과는 다르게 반응 30일이 지나도 평균 거칠기 값의 변화가 크지 않으며(Fig. 8(c)), 반응 30일 동안 광물 표면의 풍화현상도 뚜렷하게 나타나지 않았다(Fig. 7). 이러한 결과로부터 물을 포함하지 않는 과임계이산화탄소-장석 반응에 의한 광물 풍화는 매우 낮은 것으로 판단되며, 이산화탄소 지층 저장 시 대염수층 공극을 채우고 있는 염수 대신 과임계이산화탄소 유체가 채우는 경우, 이산화탄소에 의한 광물의 용해과정과 새로운 광물 생성과정에 의한 이산화탄소의 광물화(mineralization)과정은 과임계이산화탄소-염수가 공존하는 경계부에서 활발하게 일어날 것으로 판단된다.

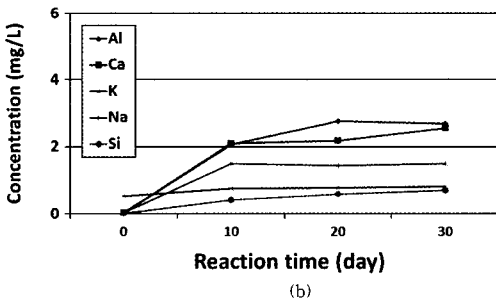
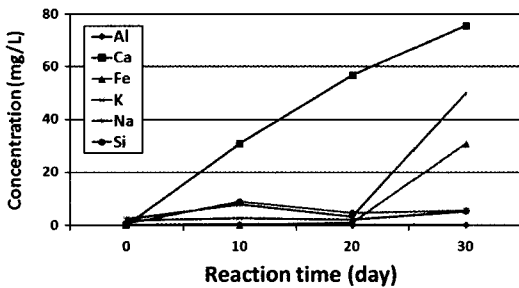


Fig. 9. The change of dissolved ions during the supercritical CO<sub>2</sub>-brine water-feldspar reaction (a: plagioclase and b: orthoclase).

과임계이산화탄소와 접촉한 장석의 용해과정을 규명하기 위하여 고압셀 내부의 물시료를 반응 시간별로 채취하여 용해된 이온들의 농도를 분석하여 반응 전 농도와 함께 Fig. 9 에 나타내었다. 과임계이산화탄소의 용해에 의하여 반응 10 일 이 후부터 물시료의 pH는 4로 떨어졌고, ICP/OES로 분석한 양이온 농도 결과를 보면 사장석의 경우 Ca<sup>2+</sup> 농도가 약 75 mg/L로 농도가 가장 높았고, 다음으로 Na<sup>+</sup> 가 50 mg/L로 높게 나타나, 과임계이산화탄소에 의해 Ca<sup>2+</sup> 와 Na<sup>+</sup> 이온이 가장 많이 용해되는 것으로 나타났으며 다음으로 Si<sup>4+</sup>, K<sup>+</sup>, Al<sup>3+</sup> 순이었다. Ca<sup>2+</sup>의 경우 반응시간에 선형적으로 비례하여 용해되는 것으로 나타났으며, Na<sup>+</sup>의 경우에는 일정 시간(약 30일) 이후에 용해가 활발히 일어났다(Fig. 9(a)). 정장석의 경우에는 Al<sup>3+</sup>와 Ca<sup>2+</sup> 농도가 각각 2.7 mg/L와 2.6 mg/L를 나타내었고, Na<sup>+</sup>는 1.5 mg/L, K<sup>+</sup>와 Si<sup>4+</sup>의 농도는 1 mg/L 이하를 나타내어, 정장석의 용해 반응은 사장석보다 낮게 나타났으며, 특히 K<sup>+</sup>가 풍부한 정장석임에도 불구하고 K<sup>+</sup>의 용출은 다른 이온들보다 높지 않았다(Fig. 9(b)).

과임계이산화탄소-염수-장석 반응의 경우 반응 시간이 증가함에 따라, 고압셀 하부에 침전물이 형성되었으며, 침전물을 채취하여 건조한 후 SEM/EDS로 얻은 이미지와 침전물의 주 성분비를 측정된 결과를 Fig. 10 과 Table 4에 나타내었다. XRD 및 EDS 분석 결과 고압셀 내부에 생성된 침전물은 사장석 반응 실험의 경우 Ca를 다량 함유한 무정형의 규산염 물질이었으며, 정장석의 경우에는 카올리나이트(Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>)가 생

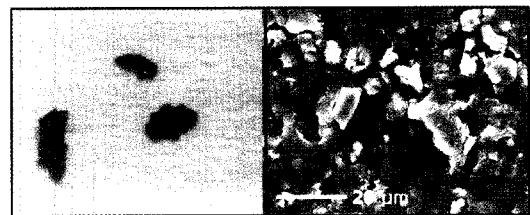
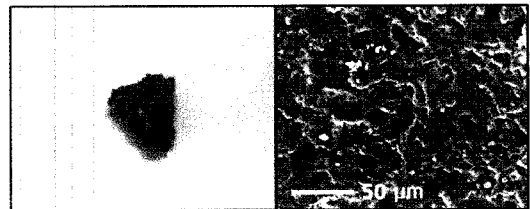


Fig. 10. Precipitates created inside the cell after the supercritical CO<sub>2</sub>-brine water-feldspar reaction (a: plagioclase and b: orthoclase).



**Table 4.** Results of SEM/EDS analysis for precipitates after the experiments

Element	Precipitate from the reaction of plagioclase		Precipitate from the reaction of orthoclase	
	Atomic %	Weight %	Atomic %	Weight %
O	51.05	34.16	60.31	47.07
Na	-	-	0.29	0.32
Mg	-	-	0.22	0.26
Fe	1.61	3.76	-	-
Ti	2.42	4.85	-	-
Al	0.28	0.31	30.81	40.55
Si	35.75	42.00	7.73	10.59
K	-	-	0.30	0.57
Ca	8.90	14.92	0.14	0.27
Total	100.00	100.00	99.80	99.63

성됨을 알 수 있었다. 이러한 결과들은 과임계이산화탄소와 물에 의해 장석으로부터 용해된 이온들이 고상으로 재 침전되며, 이러한 침전물이 결국 대역수층의 공극율을 변화시켜, 공극 내 과임계이산화탄소 이동을 변화시킬 수 있음을 암시한다.

#### 4. 결 론

이산화탄소 지중 저장 온도/압력 조건을 유지하는 고압셀 내부에서 수행된 과임계이산화탄소-염수-장석 반응 실험 결과 30일 반응 후 사장석과 정장석 모두 표면이 심하게 용해되어 광물 표면 거칠기가 증가하는 것을 알 수 있었으며, 물시료 분석 결과 사장석 실험의 경우 Ca를 다량 함유한 규산염광물이나 부정형 규산염 물질이 2 차 광물로 침전되었고, 정장석 실험에서는 카올리나이트가 생성되었다. 염수가 제외된 과임계이산화탄소-광물 실험의 경우에는 반응 30 일이 지나도 평균 거칠기의 변화가 거의 없었으며, 이미지 사진 분석 결과 광물 표면의 풍화현상도 뚜렷하게 나타나지 않았다. 실험 결과 사암으로 이루어진 대역수층을 대상으로 이산화탄소의 지중저장이 이루어지는 경우, Ca-사장석의 풍화가 두드러지게 나타날 것으로 판단되었다. 과임계이산화탄소-염수와 접촉한 장석의 용해/침전 반응에 의한 국내 조립질 사암층의 공극 변화를 규명하는 실내 실험과 고압셀 반응 실험에 대한 수치 지화학 평형 모델링을 진행 중이다.

사 사

이 논문은 2007년도 정부재원(교육인적자원부 학술

연구조성사업비)으로 한국학술진흥재단의 지원을 받아 연구되었음(KRF-2007-313-C00768). 본 논문을 세심하게 심사하여준 익명의 심사자들에게 감사드립니다.

#### 참고문헌

- Akimoto, K., Kotsubo, H., Asami, T., Li, X., Uno, M., Tomoda, T. and Ohsumi, T. (2004), Evaluation of carbon dioxide sequestration in Japan with a mathematical model, *Energy* 29, 1537-1549.
- Bachu, S. (2000), Sequestration of CO<sub>2</sub> in geological media: criteria and approach for site selection in response of climate change, *Energy Conversion and Management* 41, 953-970.
- Bachu, S., Gunter, W.D. and Perkins, E.H. (1995), Aquifer disposal of CO<sub>2</sub>-hydrodynamic and mineral trapping, *Energy Conversion and Management* 35, 269-279.
- Emberley, S., Hutcheon, I., Shevalier, M., Durocher, K., Gunter, W.D. and Perkins, E.H. (2004), Geochemical monitoring of fluid-rock interaction at CO<sub>2</sub> storage at the Weyburn CO<sub>2</sub>-injection enhanced oil recovery site, Saskatchewan, Canada, *Energy* 29, 1393-1401.
- Hitchen, B. (1996), Aquifer disposal of carbon dioxide, hydrologic and mineral trapping, Geoscience Publishing Sherwood Park, Alberta, Canada.
- Holloway, S. (1997), An overview of the underground disposal of carbon dioxide, *Energy Conversion and Management* 38, 193-198.
- Kirk-Othmer (1985), *Concise Encyclopaedia of Chemical Technology*, 3rd edition. Wiley, New York.
- NIST (2003), National Institute of Standards and Technology Standard Reference Database Number 69, Eds. by Linstrom, P.J. and Mallard, W.G.
- Ortoleva, P.J., Dove, P. and Richter, F. (1998), Geochemical perspective on CO<sub>2</sub> sequestration, U.S. Department of Energy Workshop on "Terrestrial Sequestration of CO<sub>2</sub>-An assessment of Research Needs", Gaithersburg, MD, May 10-12.
- Prigobbe, V., Costa, G., Baciocchi, R., Hanchen, M. and

- Mazzotti, M. (2009a), The effect of CO<sub>2</sub> and salinity on olivine dissolution kinetics at 120°C, *Chemical Engineering Science* 64, 3510-3515.
- Prigobbe, V., Hänchen, M., Costa, G., Baciocchi, R. and Mazzotti, M. (2009b), Analysis of the effect of temperature, pH, CO<sub>2</sub> pressure and salinity on the olivine dissolution kinetics. *Energy Procedia* 1, 4881-4884.
- Span, R. and Wagner, W. (1996) A new equation of state for carbon dioxide covering the fluid region from the tripple-point temperature to 1100 K at pressures up to 800 MPa. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 25, 1509-1596.
- Stevens, S.H., Fox, C.E. and Melzer, L.S. (2000), McElmo Dome and St. Johns natural CO<sub>2</sub> field: analogs for geologic sequestration, 5th International Greenhouse Gas Control Conference, 13-16 August, Cairns, Australia.
- Strazisar, B.R., Zhu, C. and Hedges, S.W. (2006), Preliminary modeling of the long-term fate of CO<sub>2</sub> following injection into deep geological formations, *Environmental Geosciences* 13, 1-15.
- Tore, A.T. and John, G. (2004), Demonstrating storage of CO<sub>2</sub> in geological reservoirs: The Sleipner and SACS projects, *Energy* 29, 1361-1369.
- Vesovic, V., Wakeham, W.A., Olchow, G.A., Sengers, J.V., Watson, J.T.R. and Millat, J. (1990), The transport properties of carbon dioxide, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 19, 763-808.
- Xu, T., Apps, J.A. and Pruess, K. (2005), Mineral sequestration of carbon dioxide in a sandstone-shale system, *Chemical Geology* 217, 295-318.

---

2009년 9월 3일 원고접수, 2009년 10월 11일 게재승인