

## CO<sub>2</sub> 지중저장 주입정에서의 CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-시멘트 반응 운송 모델링

조민기<sup>1,2</sup> · 채기탁<sup>1\*</sup> · 최병영<sup>3</sup> · 유순영<sup>4</sup> · 김태희<sup>1</sup> · 김정찬<sup>1</sup>

<sup>1</sup>한국지질자원연구원 지구환경연구본부, <sup>2</sup>충남대학교 지구환경과학부,  
<sup>3</sup>고려대학교 지구환경과학과, <sup>4</sup>국가수리과학연구소 계산수리과학연구부

### Reactive transport modeling of the CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-cement reaction in a CO<sub>2</sub> injection well for CO<sub>2</sub> geological storage

Minki Jo<sup>1,2</sup>, Gi-Tak Chae<sup>1\*</sup>, Byoung-Young Choi<sup>3</sup>, Soonyoung Yu<sup>4</sup>, Taehee Kim<sup>1</sup>,  
and Jeong-Chan Kim<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Geologic Environment Research Division, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources

<sup>2</sup>Department of Geology and Earth Environmental Sciences, Chungnam National University

<sup>3</sup>Department of Earth and Environmental Sciences, Korea University

<sup>4</sup>Division of Computational Sciences in Mathematics, National Institute for Mathematical Sciences

CO<sub>2</sub> 지중저장에서는 대량의 CO<sub>2</sub>를 장기간 안전하게 저장하여야하기 때문에 CO<sub>2</sub> 누출이 발생할 경우 CO<sub>2</sub> 지중저장의 목적이 달성될 수 없을 뿐만 아니라 주변지역으로 CO<sub>2</sub>가 확산되어 보건/환경/생태에 큰 영향을 미칠 수 있다. CO<sub>2</sub> 주입시 주입정을 통한 누출의 가능성이 가장 높기 때문에, 본 연구에서는 관정 시멘트에 crack이 발생하였다는 가정 하에 crack으로 CO<sub>2</sub>가 누출될 경우 CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-시멘트 간에 발생할 수 있는 화학 반응을 지구화학 모델링을 통하여 예측하였다. 모델링 결과 CO<sub>2</sub>-plume이 진행됨에 따라 시멘트 페이스트를 구성하는 portlandite와 CSH(Calcium Silicate Hydrate)가 용해되고, 2차적으로 CSH의 침전과 calcite의 침전이 발생하는 것으로 예상되었다. 약 3년 후에는 침전물의 대부분을 calcite가 차지하고 약 30년까지 침전물의 대부분을 이루게 된다. 본 연구 결과는 CO<sub>2</sub> 누출 시 주입관정 내 시멘트에서 발생할 수 있는 화학적인 변화를 이해하고, 반응 모델은 누출을 방지하기 위한 시멘트 관련 연구/개발에 응용될 수 있을 것으로 기대된다.

**주요어** : CO<sub>2</sub> 지중저장, CO<sub>2</sub> 주입정, 시멘트, CO<sub>2</sub> 누출, 반응운송 모델링

CO<sub>2</sub> leakage from a geological formation utilized for CO<sub>2</sub> storage could result in failure of the facility and threaten the environment, as well as human safety and health. A reactive transport model of a CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-cement reaction was constructed to understand chemical changes in the case of CO<sub>2</sub> leakage through a cement crack in an injection well, which is the most probable leakage pathway during geological storage. The model results showed the dissolution of portlandite and CSH (calcium silicate hydrate) within the cement paste, and the precipitation of secondary CSH and calcite as the CO<sub>2</sub> plume migrated along the crack. Calcite occupied most of the crack after 3 year of reaction, which could be maintained until 30 years after crack development. The present results could be applied in the development of technology to prevent CO<sub>2</sub> leakage and to enhance the integrity of wells constructed for CO<sub>2</sub> geological storage.

**Key words** : Geological storage of CO<sub>2</sub>, injection well, cement, CO<sub>2</sub> leakage, reactive transport modeling

## 서 론

국가 온실가스 감축목표 제시(청와대 보도자료, 2009)

이후 CO<sub>2</sub> 지중저장 관련 연구가 국내에서 활발하게 진행되고 있다. CO<sub>2</sub> 지중저장 기술은 산업 생산에 의해 발생된 CO<sub>2</sub>를 지질 매체에 영구적으로 저장하는 기술로서, 탄소

\*Corresponding author: gtchae@kigam.re.kr

기반 경제를 유지하기 위해서는 불가피한 기술 옵션으로 연구 개발 되고 있다. 2020년 국가 온실가스 감축목표에서는 CCS (Carbon Capture and Storage) 도입강화를 명시하고 있으며, 이를 통해 2020년 BAU (Business As Usual) 대비 30%의 CO<sub>2</sub> 배출 감축을 목표로 하고 있다(녹색성장위원회, 2009). 이를 바탕으로 녹색성장위원회에서는 “CO<sub>2</sub> 포집, 저장, 처리기술”을 27대 중점기술의 하나로 선정하였으며, 2020년까지 개발하여야 할 핵심기술로 “주입시스템설계(제작(50만 tCO<sub>2</sub>/yr))”를 선정하여 기술개발 로드맵에 포함시킨 바 있다(녹색성장위원회, 2010). 안정적인 CO<sub>2</sub> 지중저장을 위해서는 무엇보다 대용량 CO<sub>2</sub> 지중저장을 위한 지층의 탐사/평가가 우선이다. 그러나 혹시라도 발생할 수 있는 CO<sub>2</sub> 누출될 가능성에 대비하여야 하며, 누출을 막을 수 있는 지질공학적인 연구도 함께 수행되어야 한다. 화산지대에서 자연적인 CO<sub>2</sub> 누출 사례에서 보듯이(Holloway, 1997; Lewicki et al., 2007), CO<sub>2</sub> 누출은 자칫 대규모의 인명 사고와 사회적 파장을 불러올 수 있으며, 이와 함께 CO<sub>2</sub> 지중저장의 목적 달성 실패, CCS 사업 전반에 대한 사회적인 반감 증대, CCS 포기에 따른 국가적인 손실이 발생할 수 있다(Bachu and Bennion, 2009).

CO<sub>2</sub> 지중저장시 주입관정, 주변 이용/폐 관정, 투수성 단층 또는 파쇄대 등을 통해 CO<sub>2</sub> 누출이 발생할 수 있다. 누출된 CO<sub>2</sub>는 상부의 대수층에 도달하여 먹는물 또는 생활/농업/공업용수 등으로 이용되는 지하수의 수질을 악화시킬 수 있으며, CO<sub>2</sub> plume이 토양층에 도달하여 통기대(vadose zone)에서 확산될 수 있다. 이 경우 CO<sub>2</sub>는 지표로 누출되어 대기 중으로 확산되거나, 주변 기층의 지하실에 농집될 수 있다. 또한 CO<sub>2</sub> plume은 호수의 기저를 통하여 호수 저층에 농집된 후 대기 중으로 빠져나올 수 있다(Fig. 1). 누출 경로 중 CO<sub>2</sub> 주입정에서의 누출은 가장 위험하며, 가장 가능성이 높은 누출 경로로 평가되고 있다(Bachu and Bennion, 2009). 관정을 통한 누출에는 케이싱(casing)과 시멘트(cement) 사이에 발생한 환형(annulus) 열극(crack)을 통한 누출(Fig. 2(a)), 케이싱의 단열부를 통한 누출(Fig. 2(b)), 시멘트 공극을 통한 확산 누출(Fig. 2(c)), 시멘트의 열극(cement crack)을 통한 누출(Fig. 2(d)), 시멘트와 암석 사이의 열극을 통한 누출(Fig. 2(e))로 구분할 수 있다. CO<sub>2</sub>의 누출을 방지하고 관정 기밀성(well integrity)을 담보하기 위해 시멘트 성능평가, 내산성/차폐 성능 개선 연구가 활발하게 진행되고 있다(Carey et al., 2007; Kutchko et al., 2007, 2008; Barlet-

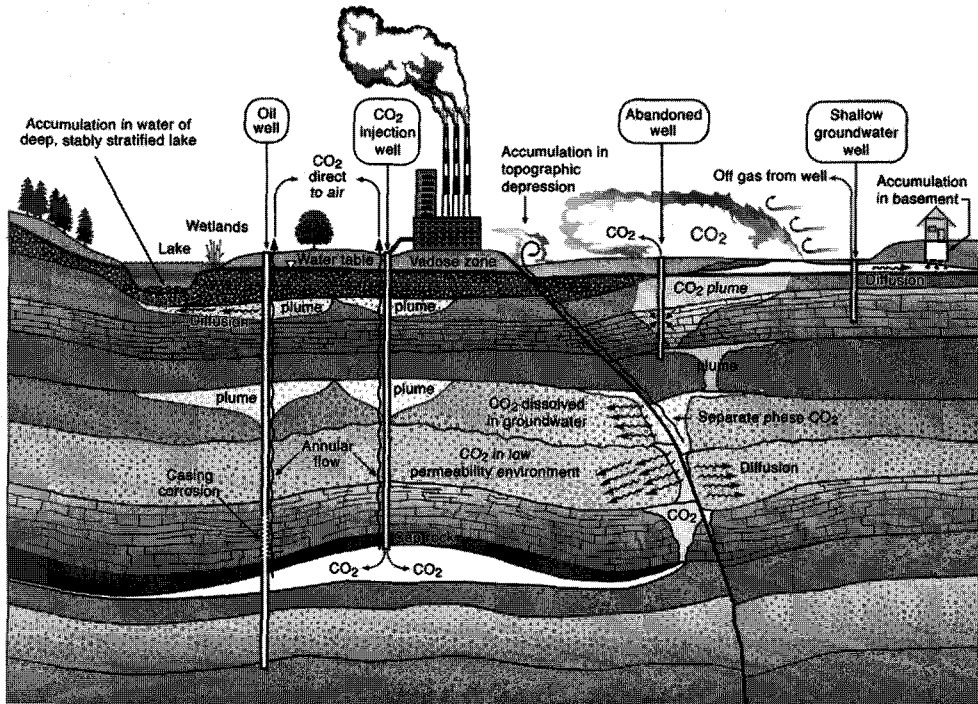


Fig. 1. Possible pathways of CO<sub>2</sub> leakage from underground storage sites (after Zhang et al., 2004).

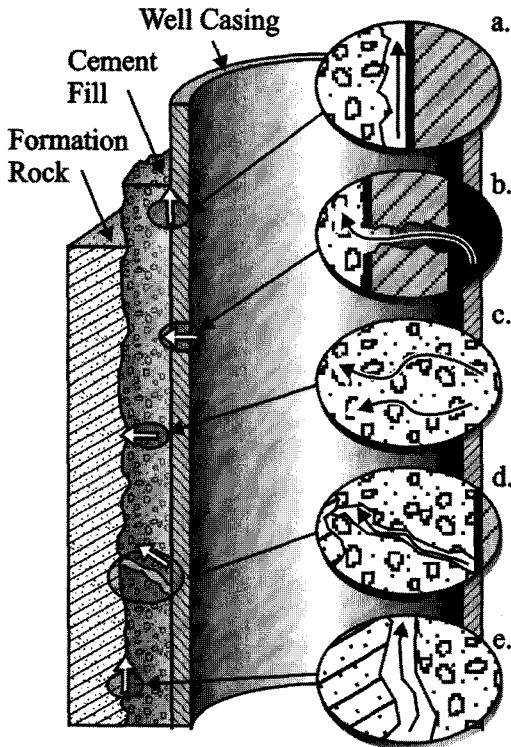
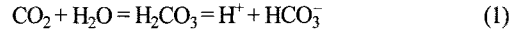


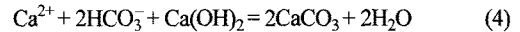
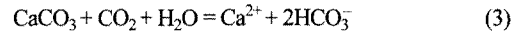
Fig. 2. Possible leakage pathways (a) between casing and cement (annulus), (b) through a casing as a result of corrosion, (c) through pore spaces in the cement as a result of cement degradation (diffusion), (d) through a crack in the cement, and (e) between cement and rock (modified after Gasda et al., 2004).

Gouédard et al., 2009; Bachu and Bennion, 2009).

CO<sub>2</sub> 주입 관정에 사용되는 시멘트의 변질은 CO<sub>2</sub> 주입 환경의 온도, 압력, pH, 지하수의 염농도 등의 영향을 받게 된다. CO<sub>2</sub> 지중저장의 경우 고온 고압의 지중환경에서 시멘트가 양생되고 이에 따라 시멘트의 미세구조와 시멘트 수화생성물(이하 시멘트 페이스트: cement paste)의 생성조건을 변화시킬 수 있다(Kutchko et al., 2007). CO<sub>2</sub> 주입 관정에 사용되는 포틀랜드 시멘트(portland cement)의 경우 CO<sub>2</sub>가 용해된 물과 접하면 portlandite와 CSH (Calcium Silicate Hydrate)의 용해 및 2차 광물의 침전으로 인해 구조적인 결함이 발생하는 것으로 알려져 있다(Nelson, 1990; Bachu and Bennion, 2009). 이는 CO<sub>2</sub>가 물에 용해 되었을 때 약산인 탄산이 생성되기 때문이다. 탄산은 수소 이온과 중탄산 이온으로 해리되어 물의 pH를 낮추게 되고 식 (1), 이 때 중탄산 이온은 portlandite(Ca(OH)<sub>2</sub>)와 반응하여 방해석(calcite)을 생성하게 된다(식 (2)).



CO<sub>2</sub>가 지속적으로 누출될 경우 침전된 방해석은 다시 CO<sub>2</sub>와 반응하여 용해 될 수 있다(식 (3)). 용출된 Ca<sup>2+</sup> 이온과 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 이온은 다시 portlandite와 반응하여 방해석을 침전시키고 물을 생성하여, CO<sub>2</sub>가 지속적으로 누출될 경우 장기적으로는 portlandite를 더 용해시킬 수 있게 된다(식 (4)). 특히 초임계(supercritical) CO<sub>2</sub>와 portlandite의 반응이 발생할 경우 수분의 존재 여부에 따라 반응속도가 배 이상 차이 나고, 수분이 높을수록 반응 속도가 빨라진다고 보고된 바 있다(Regnault et al., 2009).



이러한 일련의 반응에 의해 시멘트의 공극율과 투수율이 증가하며, 결국 시멘트의 강도도 감소하게 된다(Nelson, 1990; Kutchko et al., 2007). CO<sub>2</sub>와 시멘트의 반응으로 인해 시멘트의 투수율은 약 0.1 μD에서 0.1~1 mD까지 증가한다고 보고된 바 있다(Bachu and Bennion, 2009).

CO<sub>2</sub>가 시멘트로 누출되는 경로에 따라 CO<sub>2</sub>의 반응 운송 양상은 두 가지로 나눌 수 있다. 먼저 CO<sub>2</sub>가 시멘트의 공극을 통하여 확산되는 경우가 있다(Fig. 2(c)). CO<sub>2</sub>에 노출된 시멘트의 투수율은 0.5~5 μD로, 이렇게 낮은 투수율에서 CO<sub>2</sub>는 확산을 통해서 이동한다(Gonzalez, 2009). 이 경우 물/시멘트 비율과 공극을 등에 따라 2차 침전물의 생성과 공극율의 변화가 발생하는데, 물/시멘트 비율이 낮을 경우 탄산염 광물의 침전으로 불투수층이 생성되고 추가적인 CO<sub>2</sub>의 누출을 막게 된다(Kutchko et al., 2007, 2008). 이러한 현상은 30년간 CO<sub>2</sub>-EOR(Enhanced Oil Recovery)에 사용되었던 관정의 시멘트에 관한 연구에서도 확인된 바 있다(Carey et al., 2007). 또는 CO<sub>2</sub>의 degassing으로 인해 미세기포가 시멘트 내 공극에 생성되어 CO<sub>2</sub>의 누출을 막을 수도 있다(Bachu and Bennion, 2009). 반면, crack의 생성이나 시멘트 양생의 결점으로 인해 투수율이 높을 경우(Fig. 2(d))와 물/시멘트 비율이 높을 경우 CO<sub>2</sub>의 거동은 확산이 아닌 이류의 지배를 받는다. 또한 초임계 CO<sub>2</sub>와 시멘트의 반응으로 시멘트-케이싱의 결속이 파괴되어 미세환형(microannulus)이 생성되고 빠른 CO<sub>2</sub> 누출이 야기 될 수 있다(Barlet-Gouédard et al., 2009). 이 경우 시멘트에 탄산염 층이 형성되지 않고 모두 용출되어 시멘트의 투수율이 높아지고 궁극적으로 열극(crack)이 매워지

기 어려워 질 수 있다(Nelson, 1990; Scherer et al., 2005; Gonzalez, 2009). 따라서 CO<sub>2</sub> 주입관정에 이용되는 시멘트의 화학적 성질은 열극 발생 시 신속히 간극을 매울 수 있는 2차 침전물을 생성하고, 2차 생성물은 지속적인 CO<sub>2</sub> 누출로 인해 낮아진 pH 환경에서 안정적이어야 하며, 시멘트의 화학적인 변화는 시멘트의 물리적 특성에 영향을 적게 주어야 한다.

본 연구의 목적은 주입된 CO<sub>2</sub>가 시멘트의 열극을 통하여 누출되었을 경우(Fig. 2(d)), 시멘트에서 발생하는 화학적 변화를 반응운송 모델링(reactive transport modeling)을 이용하여 예측하는 데 있다. 이 연구를 통하여 CO<sub>2</sub> 지중 저장에 사용되는 시멘트의 성능 평가 방법을 개발하고 향후 연구의 개념 모델을 수립하고자 하였다. 또한 이러한 모델을 이용하여 시멘트 성능을 개량하는 향후 연구의 기초를 마련하고 궁극적으로는 CO<sub>2</sub> 지중저장 프로젝트의 안전성 향상을 도모하고자 하였다.

## 연구방법

본 연구에서는 누출된 CO<sub>2</sub>가 관정 시멘트의 열극으로 유입되어 2차 침전물을 생성하는 현상을 지구화학 모델링 프로그램인 PHREEQC로 모사하였다. 앞서 설명한 바와 같이 CO<sub>2</sub>는 관정 케이싱과 시멘트 사이의 환형(annulus)를 통해 누출되거나 케이싱의 파손된 부분을 통하여 누출될 수 있다. 누출된 CO<sub>2</sub>는 시멘트 내 열극을 통하여 주변 대수층으로 누출될 수 있다(Fig. 2(d)). 본 연구에서는 열극을 채우고 있는 물과 시멘트와 CO<sub>2</sub>의 반응을 모사하였다. 시멘트 클링커(clinker)는 물과 수화반응을 거쳐 난용성의 시멘트 페이스트(cement paste)를 형성한다. 국내의 문헌에서는 시멘트 클링커와 시멘트 페이스트라는 용어를 구별하여 사용하지 않고, 특히 관정의 케이싱 외부의 시멘팅이라는 용어도 그라우팅이라는 용어와 혼용하고 있다. 용어 사용의 편의성을 위해서 본 논문에서도 필요한 경우에만 클링커와 페이스트를 구분하여 사용하기로 하고, 관정외부에 수화된 시멘트 페이스트도 시멘트로 지칭하도록 하겠다.

CO<sub>2</sub> 누출에 대한 모델링에 앞서 국내에서 생산중인 5개 종의 시멘트(A 社)의 화학조성을 근거로 시멘트 클링커 조성을 계산하였고(Table 1), 주변 지하수와 수화반응(양생: curing)을 하여 생성되는 시멘트 페이스트 조성을 계산하였다. 시멘트 클링커는 주로 C2S(2CaOSiO<sub>2</sub>), C3S(3CaOSiO<sub>2</sub>), C3A(3CaOAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), C4AF(4CaOAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 등 규산칼슘(calcium silicate) 상이고 미량의 석고(gypsum)과 brucite가

Table 1. Composition of cement produced in Korea.

Composition(%)	Type 1	Type 2	Type 3	Type 4	Type 5
Loss on ignition	0.6	0.6	0.9	0.8	0.7
Insoluble residue	0.1	0.2	0.1	0.1	0.2
C2S <sup>1)</sup>	27.0	31.9	11.4	52.2	18.9
C3S <sup>2)</sup>	48.2	46.2	63.9	29.2	60.1
C3A <sup>3)</sup>	8.2	5.6	7.2	3.2	1.6
C4AF <sup>4)</sup>	9.1	8.5	8.5	8.5	13.4
CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O <sup>5)</sup>	4.3	4.1	6.0	4.7	3.9
Mg(OH) <sub>2</sub> <sup>6)</sup>	2.3	1.9	2.2	1.9	1.4
Sum	99.8	99.0	100.2	100.6	100.2

<sup>1)</sup>C2S = 2CaO·SiO<sub>2</sub>; <sup>2)</sup>C3S = 3CaO·SiO<sub>2</sub>; <sup>3)</sup>C3A = 3CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;

<sup>4)</sup>C4AF = 4CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; <sup>5)</sup>calculated from SO<sub>3</sub> composition;

<sup>6)</sup>calculated from MgO composition.

포함된다. 이 중에서 C2S와 C3S의 비율이 가장 높으며, 이들의 조성비에 따라 시멘트의 종류 및 특성이 결정된다. 시멘트 클링커 및 페이스트의 화학반응식과 용해도곱 상수는 Table 2에 나타내었다. 1종 시멘트는 일반적인 콘크리트 공사용으로 보통 포틀랜드 시멘트(ordinary portland cement)라고 한다. 2종 시멘트는 중용열 포틀랜드 시멘트(low heat portland cement)라고 하고, 수화열 발생을 낮추고 장기강도를 증가시킨 시멘트이다. 3종 시멘트는 조강 포틀랜드 시멘트(rapid hardening portland cement)로 단기강도가 높아서 수중공사나 긴급한 공사에 사용된다. 4종 시멘트는 저열 콘크리트나 고유동/고강도 콘크리트에 사용되며, 5종 시멘트는 내황산염 포틀랜드 시멘트라고 알려져 있다.

## 시멘트 수화 반응

시멘트 클링커가 양생될 때 주변 지하수와 반응한다는 가정을 하였고, 이 때 반응하는 지하수는 관정 시멘트 외부 대수층에 존재하는 지하수로서 우리나라 퇴적암 지역의 지하수 조성으로 가정하였다. 지하수 성분은 영천 하양층군을 관통하는 터널의 침출수 자료(Chae et al., 2001) 중에서 심도가 가장 깊은 곳(365 m)에서 채수된 시료의 화학성분 데이터를 이용하였다(Table 3). 시멘트 수화반응에는 시멘트 클링커를 포함하여 C3AH6(katoite: 3CaOAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O), C4AH13(4CaOAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·13H<sub>2</sub>O), calcite, CSH0.8(Ca<sub>0.8</sub>SiO<sub>2.8</sub>H<sub>2</sub>O), CSH1.1(Ca<sub>1.1</sub>SiO<sub>3.1</sub>H<sub>2</sub>O), CSH1.8(Ca<sub>1.8</sub>SiO<sub>3.8</sub>H<sub>2</sub>O), dolomite, ettringite (Ca<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(OH)<sub>12</sub>·26H<sub>2</sub>O), fluorite, hydrotalcite (Mg<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>7</sub>·10H<sub>2</sub>O), lime, monosulphate

**Table 2.** Mineral phases and their reactions for PHREEQC input (after Choi et al., 2007).

Phases	Reaction	log K	
C2S	$\text{Ca}_2\text{SiO}_4$	$\text{Ca}_2\text{SiO}_4 + 4\text{H}^+ = \text{H}_4\text{SiO}_4 + 2\text{Ca}^{2+}$	37.173
C3S	$\text{Ca}_3\text{SiO}_5$	$\text{Ca}_3\text{SiO}_5 + 6\text{H}^+ = \text{H}_4\text{SiO}_4 + 3\text{Ca}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	73.867
C3A	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6 + 12\text{H}^+ = 2\text{Al}^{3+} + 3\text{Ca}^{2+} + 6\text{H}_2\text{O}$	113.046
C4AF	$\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$	$\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10} + 20\text{H}^+ = 2\text{Al}^{3+} + 2\text{Fe}^{3+} + 4\text{Ca}^{2+} + 10\text{H}_2\text{O}$	140.505
Brucite	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	$\text{Mg}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ = \text{Mg}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	16.298
CSH0.8	$\text{Ca}_{0.8}\text{SiO}_{2.8}\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ca}_{0.8}\text{SiO}_{2.8}\text{H}_2\text{O} + 1.6\text{H}^+ + 0.2\text{H}_2\text{O} = 0.8\text{Ca}^{2+} + \text{H}_4\text{SiO}_4$	11.080
CSH1.1	$\text{Ca}_{1.1}\text{SiO}_{3.1}\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ca}_{1.1}\text{SiO}_{3.1}\text{H}_2\text{O} + 2.2\text{H}^+ = 1.1\text{Ca}^{2+} + 0.1\text{H}_2\text{O} + \text{H}_4\text{SiO}_4$	16.720
CSH1.8	$\text{Ca}_{1.8}\text{SiO}_{3.8}\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ca}_{1.8}\text{SiO}_{3.8}\text{H}_2\text{O} + 3.6\text{H}^+ = 1.8\text{Ca}^{2+} + 0.8\text{H}_2\text{O} + \text{H}_4\text{SiO}_4$	32.700
Ettringite	$\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12}26\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12}26\text{H}_2\text{O} + 12\text{H}^+ = 2\text{Al}^{3+} + 3\text{SO}_4^{2-} + 6\text{Ca}^{2+} + 38\text{H}_2\text{O}$	56.900
Portlandite	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ = \text{Ca}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	22.555
Hydrotalcite	$\text{Mg}_4\text{Al}_2\text{O}_7\cdot 10\text{H}_2\text{O}$	$\text{Mg}_4\text{Al}_2\text{O}_7\cdot 10\text{H}_2\text{O} = 4\text{Mg}^{2+} + 2\text{Al}(\text{OH})_3 + 8\text{OH}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	73.800
Monosulphate	$\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{SO}_4(\text{OH})_{12}6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{SO}_4(\text{OH})_{12}6\text{H}_2\text{O} = 4\text{Ca}^{2+} + 2\text{Al}(\text{OH})_4^- + \text{SO}_4^{2-} + 4\text{OH}^- + 6\text{H}_2\text{O}$	-29.430
C3AH6	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{H}_{12}\text{O}_{12}$	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{H}_{12}\text{O}_{12} + 12\text{H}^+ = 2\text{Al}^{3+} + 3\text{Ca}^{2+} + 12\text{H}_2\text{O}$	78.944
C4AH13	$\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_7\cdot 13\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_7\cdot 13\text{H}_2\text{O} + 14\text{H}^+ = 2\text{Al}^{3+} + 4\text{Ca}^{2+} + 20\text{H}_2\text{O}$	107.254
Lime	$\text{CaO}$	$\text{CaO} + 2\text{H}^+ = \text{Ca}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	32.576

**Table 3.** Chemical composition of groundwater reacted with various types of cement clinker during the curing process (after Chae et al., 2001).

Temperature(°C)	23.2
pH	7.7
Alkalinity (meq/L)	2.309
Na (mmol/L)	0.405
K (mmol/L)	0.036
Ca (mmol/L)	1.105
Mg (mmol/L)	0.387
Si (mmol/L)	0.681
F (mmol/L)	0.116
Cl (mmol/L)	0.124
SO <sub>4</sub> (mmol/L)	0.407

(Ca<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(OH)<sub>12</sub>6H<sub>2</sub>O), portlandite, geothite, magnesite, siderite를 침전 가능한 반응상(reactive phase)으로 가정하였다.

### CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-시멘트 반응운송 모델링

관정의 시멘팅은 3.2 cm 두께로 가정하였다. 호주 Otway project의 주입관정인 CRC-1의 경우, 주입구간의 관정 직경이 7 inch, 케이싱이 4.5 inch로 시멘팅 두께는

1.25 inch(약 3.2 cm)로 보고되었다(Gonzalez, 2009; Contraires et al., 2009). 또한 Bachu and Bennion (2009)는 CO<sub>2</sub> 주입 관정의 시멘트 두께를 3.2 cm로 가정하고 실험을 수행한 바 있다. 이러한 문헌 자료를 바탕으로 본 연구의 관정 시멘트 두께를 3.2 cm로 가정하였다. 그러나 CO<sub>2</sub> 주입관정의 시멘트 두께는 주입 조건에 따라 다양하게 적용된다. Otway의 CRC-2 관정의 경우 직경 8.5 inch로 굴착하고, 케이싱을 5.5 inch로 하여 시멘팅 두께는 1.5 inch(약 3.8 cm)이며, Barlet-Gouédard et al. (2009)는 8.5 inch 관정에 7 inch 케이싱을 가정하여 두께 0.75 inch(1.9 cm) 시멘트를 이용하여 실내실험을 수행한 바 있다. Barlet-Gouédard et al. (2009)은 일반적인 CO<sub>2</sub>-EOR에 이용되는 주입관정의 시멘팅 두께가 1.9 cm이라고 하였다.

누출 경로인 열극을 모델링으로 단순화하기 위하여 한 변의 길이가 0.032 cm인 정육면체 셀 100개를 나열한 시스템(system)을 가정하였다. 누출된 CO<sub>2</sub>는 관정 케이싱 벽면으로부터 주변 암석까지 계속하여 흐른다고 가정하였다. Bachu and Bennion (2009)의 실험에 의하면 시멘트 양생 후 비틀림(torsion)에 의해 생성한 열극 중 비교적 큰 열극의 경우 너비 0.02 cm, 길이 4 cm이고, 이 열극의 투수성(permeability)는 최대 1 mD로 측정되었다고 보고하였다. 이를 근거로 본 연구에서는 열극 내 permeability를 1 mD로 가정하였다. 셀의 크기를 고려해 셀과 셀 사이를

32,000초 동안 유체가 이송된다고 가정하였고, 총 모델링 시간은 11,111일 (30.4년)이다.

CO<sub>2</sub>의 주입은 148 atm (150 bar) 고정압력(fixed pressure)로 열극의 한 면에서 지속적으로 주입되었다. 148 atm이 주입될 경우 물 1L에 5 mole (약 222 g)의 CO<sub>2</sub>가 들어가게 되고 pH는 2.84가 된다. Toews et al. (1995)의 실험에 따르면 25°C, 150 atm에서 초임계 CO<sub>2</sub>와 물이 반응하였을 경우 pH는 2.82±0.02로 측정된 바 있다. 초임계 CO<sub>2</sub>와 물의 반응과 기체 CO<sub>2</sub>와 물의 반응에서 CO<sub>2</sub> 해리반응 상수는 크게 차이가 없는 것으로 알려져 있다(IPCC, 2005). 참고로 PHREEQC에서는 초임계 CO<sub>2</sub>의 용해반응은 다루어지지 않는다.

각 셀에서의 CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-시멘트의 반응에는 반응속도를 고려하지 않았다. 최병영 외 (2007)에서는 시멘트와 관련된 광물들의 용해/침전 반응은 반응속도가 매우 빠르고, 반응 속도에 관련된 자료가 부족하기 때문에 각 셀에서 열역학적 평형을 가정하고 반응운송 모델링을 수행한 바 있다. Regnault et al. (2009)에 의하면 고온고압(160 bar and 80, 120, 200°C)에서 portlandite의 용해 및 calcite 침전 반응은 수분의 함량에 따라 반응 속도가 결정된다. 초임계 CO<sub>2</sub>만 주입되는 경우 portlandite가 calcite로 변환되는 속도는 수분 함량이 0.01 H<sub>2</sub>O mol이 있는 경우에 비해 약 3배 가량 빠르게 나타난다. 이는 전기적으로 중성인 CO<sub>2</sub>가 Ca<sup>2+</sup> 이온을 반응에 참여시키지 못하기 때문인데, portlandite의 용해와 calcite 침전 반응에서는 H<sub>2</sub>O가 생성되므로(식 (1)과 (2)) 건조(dry) 초임계 CO<sub>2</sub>와의 반응이라도 수분 함량은 일정정도 증가하게 된다. Regnault et al. (2009)가 실험한 습윤(wet) 조건에서 portlandite는 약 60분 후 90% 이상 calcite로 변환된다. 본 연구에서 각 셀에서 CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O는 32,000초 머물게 되므로 식 (1), (2) 반응은 평형에 도달한다고 볼 수 있다. 그러나 portlandite 외 시멘트 페

이스트의 경우 반응속도에 대한 정보가 부족하여 이에 대한 추가적인 연구가 필요하다.

## 연구결과 및 토의

### 시멘트 수화 반응 결과

시멘트 클링커 5종의 수화 반응 결과 예측된 시멘트 페이스트의 성분은 Table 4에 나타내었고, 변화된 지하수의 성분은 Table 5에 나타내었다. 생성된 시멘트 페이스트는 brucite, C3AH6, calcite, CSH1.1, ettringite, portlandite, fluorite, goethite이며, 침전된 상(phases)들 중에는 portlandite (11.10~14.48 mol/L)가 가장 많고, CSH1.1(7.54~8.15 mol/L)와 C3AH6(1.03~1.61 mol/L)등 calcium hydrate 상이 많이 침전되었다(Table 4). 시멘트 종별로 생성된 페이스트는 큰 차이를 나타내지는 않는다. 대체로 portlandite가 가장 많이 침전되었는데, 많게는 5종 시멘트에서 경우 약 14.5 몰이 생성되고, 적게는 4종 시멘트에서 11.1 몰 생성된다(Table 4). 이는 CaO 함량이 5종에서 가장 높고(65.0%), 4종에서 가장 낮기 때문인 것으로 사료된다(63.0%). 시멘트 클링커의 CaO 함량이 2% 차이 나지만, 예측된 시멘트 페이스트 내 portlandite 함량은 약 3.4% 정도 차이 나는 것으로 계산되었다. CSH1.1의 경우 4종 침전물에서 가장 많이 생성되고 (8.2 몰), 1종 침전물(7.5 몰)에서 가장 적게 침전된다 (Table 4). 이는 시멘트의 SiO<sub>2</sub> 성분의 차이 때문인 것으로 사료된다. 4종 시멘트의 경우 25.9% 이고, 1종 시멘트의 경우 22.1%를 나타낸다. 따라서 4종 시멘트의 경우 CSH1.1의 침전으로 Ca<sup>2+</sup> 이온이 소모되므로 portlandite가 그만큼(3.4%) 적게 생성된 것으로 판단된다. Goethite의 경우 5종 침전물(2.7 몰)에서 가장 많이 침전된다(Table 4). 마찬가지로 시멘트 클링커에 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 함량이 5종 시멘트에서 가장 높기(4.4%) 때문인 것으로 판단된다. Portlandite는

Table 4. Composition of cement paste after curing.

	Type 1	Type 2	Type 3	Type 4	Type 5
Brucite	0.25	0.20	0.23	0.19	0.18
C3AH6	1.61	1.37	1.42	1.03	1.37
Calcite	$2.38 \times 10^{-3}$	$2.38 \times 10^{-3}$	$2.38 \times 10^{-3}$	$2.38 \times 10^{-3}$	$2.38 \times 10^{-3}$
CSH1.1	7.54	7.90	7.55	8.15	7.92
Ettringite	0.15	0.13	0.20	0.16	0.13
Portlandite	12.50	12.70	14.10	11.10	14.48
Fluorite	$4.27 \times 10^{-5}$	$4.17 \times 10^{-5}$	$4.39 \times 10^{-5}$	$3.97 \times 10^{-5}$	$4.33 \times 10^{-5}$
Goethite	1.86	1.80	1.80	1.72	2.68

**Table 5.** Chemical composition of groundwater after curing with various kinds of cement.

	Type 1	Type 2	Type 3	Type 4	Type 5
pH	12.40	12.40	12.40	12.40	12.40
Alkalinity (meq/L)	29.27	29.25	29.29	29.22	29.28
Na (mmol/L)	1.07	1.01	1.17	0.90	1.12
Ca (mmol/L)	14.33	14.34	14.31	14.37	14.32
Mg (mmol/L)	$3.59 \times 10^{-5}$	$3.59 \times 10^{-5}$	$3.59 \times 10^{-5}$	$3.59 \times 10^{-5}$	$3.59 \times 10^{-5}$
K (mmol/L)	0.10	0.09	0.10	0.80	0.10
Cl (mmol/L)	0.33	0.31	0.36	0.27	0.34
SO <sub>4</sub> (mmol/L)	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
F (mmol/L)	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08
Al (mmol/L)	$1.85 \times 10^{-2}$	$1.85 \times 10^{-2}$	$1.85 \times 10^{-2}$	$1.84 \times 10^{-2}$	$1.85 \times 10^{-2}$
Si (mmol/L)	$4.21 \times 10^{-3}$	$4.21 \times 10^{-3}$	$4.22 \times 10^{-3}$	$4.20 \times 10^{-3}$	$4.21 \times 10^{-3}$
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mmol/L)	$6.14 \times 10^{-6}$	$6.13 \times 10^{-6}$	$6.14 \times 10^{-6}$	$6.13 \times 10^{-6}$	$6.14 \times 10^{-6}$
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> (mmol/L)	$1.15 \times 10^{-3}$	$1.15 \times 10^{-3}$	$1.15 \times 10^{-3}$	$1.15 \times 10^{-3}$	$1.15 \times 10^{-3}$
Total carbon (mmol/L)	$6.62 \times 10^{-3}$	$6.62 \times 10^{-3}$	$6.62 \times 10^{-3}$	$6.62 \times 10^{-3}$	$6.62 \times 10^{-3}$

시멘트 양생 초기에 시멘트 페이스트의 침전핵으로 작용하여 시멘트 입자와 CSH 사이의 공간에 침전한다(Kutchko et al., 2007). 또한 철 수산화물인 goethite(1.72~2.68 mol/L)가 C3AH6보다 다소 많이 침전하는데(Table 4), 이는 시멘트 클링커 중 C4AF상을 구성하는 철로부터 기인한 것으로 생각된다. Kutchko et al. (2007)의 연구에 의하면 수화된 Class H 시멘트는 대부분 CSH와 portlandite로서 CSH는 전체의 70%의 질량을 차지하고, portlandite는 15~20%의 질량을 차지한다고 하였다. 본 연구의 모델링 결과를 질량으로 환산하면 CSH1.1은 34~41 wt.%, portlandite는 30~34 wt.%의 비율을 나타낸다. 그러나 CSH1.1 외에 C3AH6와 ettringite를 비정질의 calcium hydrate에 포함하면, calcium hydrate의 질량비는 58~64 wt.%까지 증가하여 Kutchko et al. (2007)의 결과와 유사해 진다. Kutchko et al. (2007)의 관찰 결과와 본 연구의 모델 결과가 차이는 것은 Kutchko et al. (2007)의 경우 주사전자현미경-후방산란영상이미지(Scanning Electron Microscope-Back Scattered Electron image detector, SEM-BSE) 분석에서 비정질 calcium hydrate (CSH, C3AH6, ettringite)를 모두 CSH로 여기고 질량비(70%)를 산출하였을 가능성이 있고, 본 연구에서는 열역학 데이터의 불확실성 또는 클링커 성분의 불확실성에 의해서 침전물의 양이 실제와 다르게 계산되었을 가능성이 있다.

시멘트 양생 모델링 결과, 결국 brucite를 제외한 모든

시멘트 클링커는 양생으로 시멘트 페이스트로 변화하는 것으로 계산되었다. 그러나 모델링 결과와는 달리 모든 시멘트 클링커가 시멘트 페이스트로 변화하는 것은 아니다. 즉 시멘트 페이스트 내에 시멘트 클링커가 잔류할 수 있는데, Kutchko et al. (2007)의 실험에서는 약 100 μm의 수화되지 않은 클링커(unhydrated cement grain)가 SEM-BSE (Scanning Electron Microscope-Back Scattered Electron) 이미지 상에서 관찰되었고, Barlet-Goudard et al. (2009)의 실험에서는 약 20~40 μm 크기의 C2S, C3S 시멘트 클링커가 관찰된 바 있다. 본 연구에서는 시멘트의 수화반응을 평형까지 계산하였으므로 모든 클링커가 페이스트로 양생된 결과로 나타났다. Kutchko et al. (2007)의 SEM 이미지에서는 클링커가 다량으로 관찰되었지만, CSH와 portlandite의 질량은 85~90%에 이르고 있으므로, 시멘트 페이스트의 대부분은 수화물인 것으로 판단된다. 시멘트 양생 후 잔류하는 시멘트 클링커가 CO<sub>2</sub>와의 반응에서 어떠한 역할을 하는지에 대해서는 본 연구에서는 다루지 않고, 차후 후속 연구에서 고찰하도록 하겠다.

한편, 시멘트 페이스트 생성 반응 후 지하수의 pH는 12.4까지 상승하며, 주요 용존 이온 중 Ca<sup>2+</sup> 이온의 농도가 약 14.3 mmol/L까지 증가하고, 알칼리도는 29.3 meq/L까지 증가한다(Table 5). 또한 calcium silicate의 수화반응, portlandite 침전 등으로 인하여 물분자가 침전물 내로 이동함으로써 Na, K, Cl 등 시멘트 수화 반응에 참여하지 않는

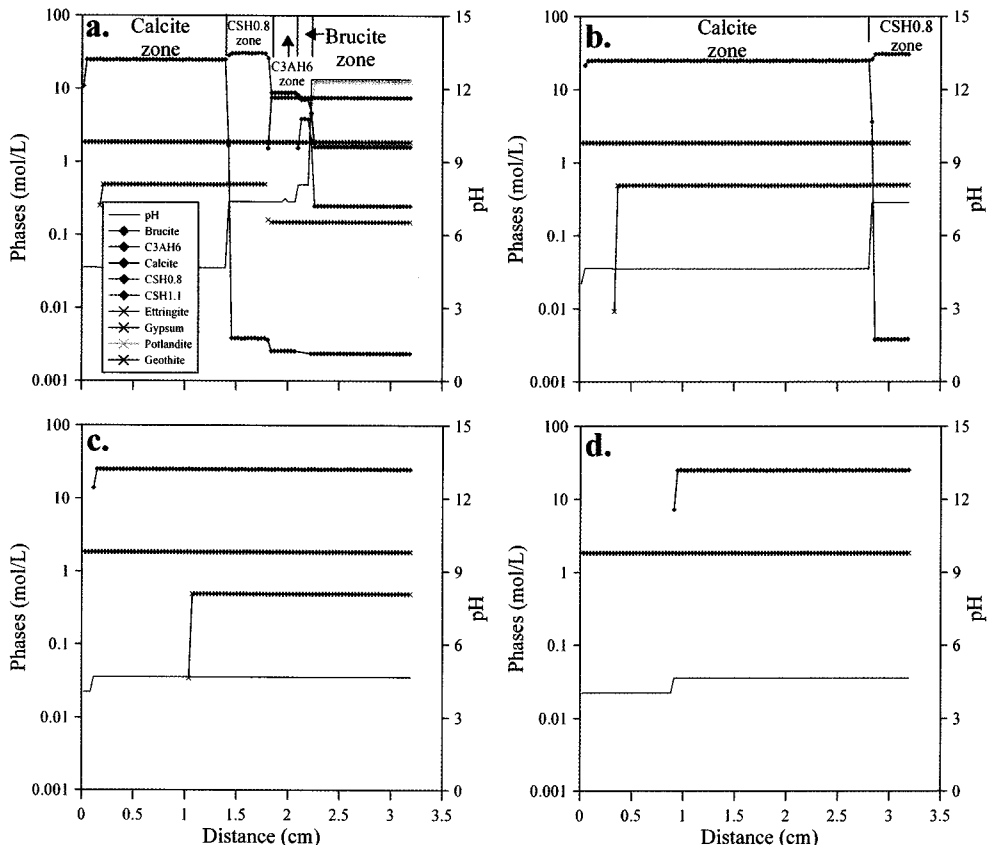
이온들의 농도가 증가하였다. 반면, 탄산염 이온 종들은 방해석의 침전으로 인해 감소하여 총탄소의 경우  $6.6 \times 10^{-3} \text{ mmol/L}$ 까지 감소하고, 탄산염 이온( $\text{CO}_3^{2-}$ )은  $1.2 \times 10^{-3} \text{ mmol/L}$ , 중탄산염 이온( $\text{HCO}_3^-$ )은  $6.1 \times 10^{-6} \text{ mmol/L}$ 까지 감소한다. 이와 같이 높은 pH, 알칼리도와 낮은 탄산염 이온 농도는 일반적인 지하수 관정의 착정/시멘팅 이후에 흔히 관찰된다.

**CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-시멘트 반응운송 모델링 결과**

CO<sub>2</sub> 주입 후 관정 시멘트 내 열극으로 CO<sub>2</sub>가 누출 될 경우 시멘트와 CO<sub>2</sub>의 반응을 모사한 모델링 결과를 Fig. 3과 4에 나타내었다. 대체로 시멘트 종류 간에 침전물의 종류와 양의 차이는 크지 않다. 시간에 따라 CO<sub>2</sub>-plume은 왼쪽에서 오른쪽으로 진행하면서, 각 시멘트 페이스트는 CO<sub>2</sub>가 포화된 물과 반응하여 다양한 2차 침전물을 생성한다. 그 결과 시멘트 페이스트는 대부분 용해되고 방해석

이 침전하여 열극을 채우게 된다. 약 30년이 지나면 방해석도 용해되는 것으로 예측되었다.

1종 시멘트를 예로 들면, CO<sub>2</sub> 누출 후 185일 후(약 6개월)에는 CO<sub>2</sub>-plume이 약 2.22 cm까지 이동한다(Fig. 3(a)). CO<sub>2</sub> plume은 주된 침전물의 상에 따라 4개의 구간으로 나눌 수 있다. 2.10-2.19 cm 구간에서 pH 8.07의 값을 나타내며, brucite 침전이 두드러진다(brucite zone), 1.84-2.06 cm 구간에서는 pH가 7.3을 나타내고 주로 C3AH6의 침전이 두드러진다(C3AH6 zone). 1.42-1.80 cm 구간에서는 pH는 7.3을 나타내고 주로 CSH0.8 이 침전한다(CSH0.8 zone). 1.40 cm 이하 구간에서는 pH가 4.64로 감소하고 침전물은 주로 calcite 이다(calcite zone)(Fig. 3(a)). Brucite zone에서는 brucite 보다 CSH0.8, C3AH6의 침전량이 더 많으나, 특징적으로 brucite의 변화가 뚜렷하기 때문에 본 논문에서는 brucite zone으로 설명하였다. 반응에 참여한 시멘트 페이스트 중 Mg<sup>2+</sup>이온을 함유하는 상은



**Fig. 3.** Mineralogical and pH profile calculated across a cement (type 1) crack reacted with CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O after (a) 185 days, (b) 370 days, (c) 1,111 days (3 years), and (d) 11,111 days (30 years).



brucite 밖에 없기 때문에 brucite 침전량의 증가는 CO<sub>2</sub>의 유입으로 인해 brucite의 용해가 발생하고, 이 때 증가된 Mg<sup>2+</sup> 이온이 plume과 함께 이동하다가 Mg<sup>2+</sup> 이온이 농집되고 brucite가 포화되는 구간(brucite zone: pH=8.07)에서 침전하는 것으로 사료된다. 이와 같이 증가한 brucite는 pH가 7.3으로 감소하는 구간에서는 모두 용해된다. C3AH6 zone에서는 pH가 7.3으로 낮아지고, C3AH6와 CSH0.8의 침전이 발생한다. CSH0.8의 침전량(약 7.5 mol/L)에 비해 C3AH6(8.9 mol/L)의 침전량이 다소 많기 때문에 C3AH6 zone으로 명명하여 설명하기로 한다. C3AH6에는 Al<sup>3+</sup>이온이 있으므로 Al<sup>3+</sup>의 양과 Ca<sup>2+</sup> 함량에 따라 침전량이 결정된다. 시멘트 페이스트 중에 Al<sup>3+</sup>을 포함하는 광물은 ettringite인데, ettringite는 C3AH6 zone에서도 양이 유지되므로 Al<sup>3+</sup>은 ettringite로부터 용출되었다고 보기 어렵고, 시멘트 페이스트에서도 C3AH6의 양이(1.16 mol)로 ettringite의 양(0.15 mol)보다 10배가량 높기 때문에 시멘트 페이스트 내 C3AH6의 용해로 증가된 Al<sup>3+</sup>이 plume과 같이 이동하다가 plume의 전반부에서 농집된 Al<sup>3+</sup>과 Ca<sup>2+</sup>, pH 등의 조건이 형성되어 침전되는 것으로 사료된다. 이후 CSH0.8 zone에서는 CSH0.8의 침전이 두드러지고 gypsum의 침전이 나타난다. CSH0.8은 증가된 Ca<sup>2+</sup> 이온과 SiO<sub>2</sub>로 인해 침전된다. ettringite의 용해로 증가된 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 이온에 의해 gypsum이 침전된다. Caclite zone에서는 침전된 CSH는 모두 용해된다. 이는 plume 전반부에 농집된 SiO<sub>2</sub> 또는 Al<sup>3+</sup>으로 인해 C3AH6와 CSH0.8이 침전됨으로써 SiO<sub>2</sub>와 Al<sup>3+</sup>이 모두 소모되고 남은 Ca<sup>2+</sup> 이온이 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 이온과 반응하여 calcite가 침전되는 것으로 사료된다. 이때 pH는 4.64로 낮는데, 그럼에도 plume의 이동에 따라 농집되는 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 이온의 농도가 높기 때문에 calcite 침전이 발생한다. Calcite zone에서는 gypsum의 침전외에 다른 침전물들은 모두 용해된다.

CO<sub>2</sub>-plume이 진행하면서 약 370일(약 1년) 후에는 goethite를 제외한 모든 시멘트 페이스트는 용해되고, 185일 후에 나타났던 brucite zone과 C3AH6 zone은 모두 사라지고, CSH0.8 zone만 일부 남아있다(Fig. 3(b)). CSH0.8 zone에서 pH는 7.3이고, CSH0.8 외에 gypsum도 침전하였다. CO<sub>2</sub>-plume의 후반부인 calcite zone에서는 185일 후와 마찬가지로 pH는 4.64로 낮고 calcite가 주를 이루고 있다. gypsum은 0.36 cm까지 침전되다가 0.36 cm 이하에서는 더 이상 침전 조건에 이르지 못하게 되어 용해된다. CO<sub>2</sub>가 주입되는 첫 번째 cell에서 pH는 4.04로 낮아지면서 calcite의 침전량이 줄어들기 시작한다.

CO<sub>2</sub> 주입 후 1,111일(약 3년) 이후에는 CSH0.8 zone도

모두 사라지고 시멘트 페이스트 내 열극의 모든 부분을 calcite와 goethite가 채우게 된다(Fig. 3(c)). gypsum의 경우 1.07 cm 까지 존재하다가 1.07 cm 이하에서는 용해 조건으로 변하여 상이 사라지게 된다. 약 11,111 일(약 30.4년) 후에는 0.8 cm까지 CO<sub>2</sub>-plume의 진행하였고, pH는 4.04로 낮아지면서 calcite는 모두 용해상태로 변화한다(Fig. 3(d)). 따라서 0.8 cm 이전은 goethite를 제외한 모든 상들이 용해된다. 그러나 열극의 2/3은 여전히 calcite로 채워지게 되고 침전된 calcite에 의해 CO<sub>2</sub>-plume의 진행이 느려질 경우 보다 장기간 동안 calcite가 열극을 채우고 있을 가능성이 있다. Carey et al. (2007)는 미국 텍사스의 SACROC site에서 CO<sub>2</sub>-EOR에 30년간 사용된 관정의 시멘트에 대한 분석을 수행한 바 있다. 30년 동안 사용된 시멘트는 관정 기밀성이 유지되었던 것으로 평가되었는데, 관정의 시멘트에서는 주로 calcite가 관찰되었고, aragonite, 비정질의 aluminosilica도 관찰되었다. 따라서 본 연구에서 예측된 3년, 30년 후의 시멘트 carbonation과 유사한 결과가 관찰되었다. 또한 본 연구 결과 철 산화물(goethite)의 침전이 예상되는데, Carey et al. (2007)의 결과에서 관찰되는 오렌지색의 침전물이 철산화물일 가능성이 있다. Carey et al. (2007)과 Bachu and Bennion (2009)에서 모두 비정질의 hydrate phase가 관찰이 되었는데, 본 논문의 모델링 결과 CSH는 대부분 3년 만에 모두 시멘트 열극에서 사라지는 것으로 예측되었다. 이는 모델링 결과와 다르게 CO<sub>2</sub>-plume의 전반부에 침전된 CSH가 열극을 막고 CO<sub>2</sub>의 유입을 차단하면서 CSH가 어느 정도 유지된 결과라고 생각된다. 본 연구의 모델에서는 열극 내에 침전물의 생성에 따른 열극의 변화와 CO<sub>2</sub> 유입의 변화를 고려하지 않았다. 또한 CSH의 생성이 calcite의 생성보다 느리게 반응한다면, CSH가 열극에 남아 있는 것으로 계산될 수도 있다. 따라서 보다 현실에 가까운 모델을 제시하기 위해서는 먼저 열극에 2차 침전물의 발생에 의한 열극내의 투수를 변화, 표면적의 변화, 각 반응상(reactive phase)에 대한 반응 속도에 대한 고려가 필요하다. 그러나 본 모델링을 통해서 CO<sub>2</sub> 누출에 따른 CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-시멘트 반응의 대체적인 경향과 반응의 방향, 중간 생성물과 최종 생성물(calcite)에 대한 예측은 대체로 CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-시멘트 반응실험/관찰 결과와 일치하였다. 따라서 향후 CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-시멘트 반응실험을 설계하고 수행하는 데 있어 본 모델링은 유용하게 사용될 수 있을 것으로 판단된다.

한편, 시멘트 종류별로 침전물의 양과 상(phase)은 크게 차이하지 않는다(Fig. 4). 다만 3종과 5종의 경우 최종적으로 생성되는 calcite의 양이 1, 2, 4종에 비해 높는데, 이는

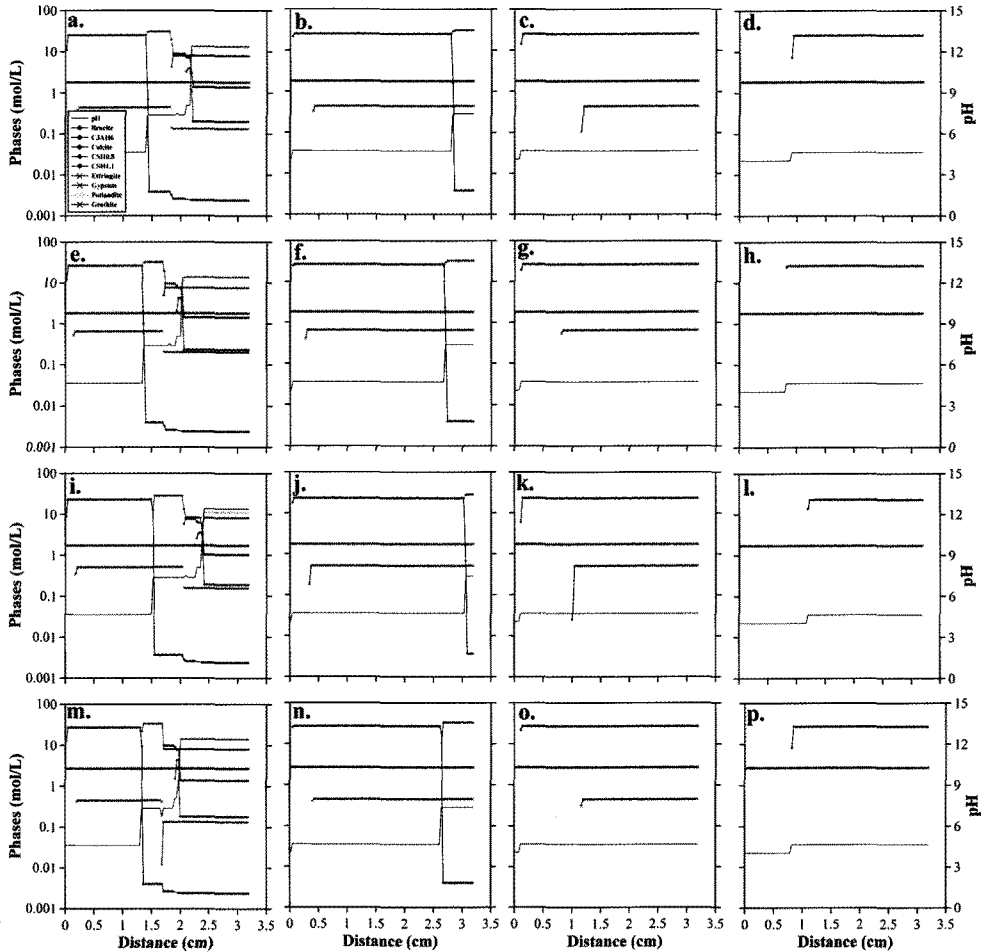


Fig. 4. Mineralogical and pH profile calculated across a cement (type 2 (a-d), type 3 (e-h), type 4 (i-l), type 5 (m-p)) crack reacted with  $\text{CO}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}$  after 185 days (a, e, i, m), 370 days (b, f, j, n), 1,111 days (3 years) (c, g, k, o), and 11,111 days (30 years) (d, h, l, p).

시멘트 페이스트에 침전된 portlandite의 양이 3, 5종은 14.1, 14.5 mol인데 비하여 1, 2, 4종은 모두 12 mol 이하이므로  $\text{CO}_2$ -plume의 진행에 따라 용해되는  $\text{Ca}^{2+}$  이온의 함량이 차이하기 때문인 것으로 판단된다(Table 4). 3종 시멘트(조강 포틀랜드 시멘트)와 5종 시멘트(내황산염 포틀랜드 시멘트)는 모두 C3S이 비율이 60% 이상(Table 1)인 시멘트로서 주입관정에 발생할 수 있는 열극에서의  $\text{CO}_2$  누출에 의한  $\text{CO}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$ -시멘트 반응에서 최종적으로 calcite의 양이 많이 생성되어 결과적으로 열극을 차폐 성능이 높을 것으로 예상된다. 따라서 C3S의 비율이 높아지도록 시멘트를 개발할 필요가 있을 것이다. 외국에서  $\text{CO}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$ -시멘트 반응 실험에 이용된 시멘트는 A class(Carey et al., 2007), G class (Bachu

and Bennion, 2009)과 H class(Kutchko et al., 2007; 2008), G와 H class는 C2S 30%, C3S 50%, C3A 5%, C4AF 12%로 calcium silicate의 비율이 높고 calcium aluminium이 낮은 시멘트이다. 이러한 실험을 바탕으로  $\text{CO}_2$  지중저장에 이용하기 위한 시멘트의 성능 개량이 활발하게 이루어지고 있으며(Barlet-Gouédard, 2009), 시멘트의 내산성 증가, 강도 유지 등  $\text{CO}_2$  주입환경에 적합한 각종 첨가물에 대한 연구개발이 진행되고 있다. 특히  $\text{CO}_2$  지중주입에 관련된 시멘트관련 핵심 특허는 주로 첨가물 질에 관련 되어있다. 따라서  $\text{CO}_2$  주입 관정의 시멘트에 관련된 연구는 시멘트에 Ca 성분의 증가에 따른 침전물 생성 증가, 내산성 증가와 첨가물에 따른 시멘트의 물리적 특성의 개선을 도모하여야 한다.

## 결 론

본 연구에서는 CO<sub>2</sub> 지중저장에 이용되는 주입 관정의 시멘트 열극을 통하여 CO<sub>2</sub>가 누출될 경우 calcite의 침전물이 주로 발생하는 것을 지구화학 모델을 통하여 예측하였다. 이와 같은 결과는 외국에서 수행된 CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-cement의 반응 실험 결과와 유사하였다. CO<sub>2</sub>-plume이 진행됨에 따라 시멘트 페이스트가 용해되고 용해된 시멘트 페이스트로부터 Ca, Si, Al, Mg 등의 이온이 plume과 함께 이류하여 plume의 전반부에는 주로 CSH 등이 침전하고, 궁극적으로 모든 침전물은 calcite로 변화된다. 따라서 열극을 통한 누출을 방지하기 위해서는 CaO 함량 증가, 첨가물 등 calcite의 생성량을 증가시키는 시멘트의 개량이 필요하다. 또한 이러한 성분 변화에도 시멘트의 강도 등 물리적 성질은 크게 변하지 않아야 한다. 본 연구를 통하여 CO<sub>2</sub> 지중저장 주입정에서 발생할 수 있는 누출 시 열극을 메우는 화학적인 기작을 이해할 수 있었으며, 시멘트 성능개량에 모델링 결과가 유용하게 이용될 수 있을 것으로 기대된다.

## 사 사

본 연구는 한국지질자원연구원에서 수행중인 '초임계 CO<sub>2</sub> 지중주입을 위한 Pilot 주입정 설계 기술 개발' 과제의 일환으로 수행되었다. 아울러 논문의 심사와 조언을 해 주신 세분의 심사위원님들에게도 감사드립니다.

## 참고문헌

녹색성장위원회, 2009, 국가 온실가스 중기(2020년) 감축 목표 설정 추진계획, 녹색성장위원회, 24p.  
 녹색성장위원회, 2010, 27대 중점기술, <http://www.greengrowth.go.kr/www/policy/skill/skill.cms>.  
 청와대 보도자료, 2009, 2020년 국가온실가스 감축목표, 배출전망치 대비 30% 줄이는 것으로 확정, 청와대 보도자료 2009년 11월 17일.  
 최병영, 류시원, 장광수, 김건영, 고용권, 최종원, 2007, 지구화학 모델을 이용한 장기간의 강알칼리성 지하수암석의 반응 개념 모델링, 한국방사성폐기물학회지, 5(4), 273-281.  
 Bachu, S., and Bennion, D.B., 2009, Experimental assessment of brine and/or CO<sub>2</sub> leakage through well cements at reservoir conditions, Int. J. Greenh. Gas. Con., 3, 494-501.  
 Barlet-Gouédard, V., Rimmel, G., Porcherie, O., Quisel, N. and Desroches, J., 2009, A solution against well cement degradation under CO<sub>2</sub> geological storage environment, J. Greenh. Gas. Con., 3, 206-216.  
 Carey, J.W., Wigand, M., Chipera, S.J., WoldeGariel, G.,

Pawar, R., Lichtner, P.C., Wehner, S.C., Raines, M.A. and Guthrie Jr. G.D., 2007, Analysis and performance of oil well cement with 30 years of CO<sub>2</sub> exposure from the SACROC unit, West Texas, USA, Int. J. Greenh. Gas. Con., 1, 75-85.  
 Chae, G.T., Yun, S.T., Kim, S.R. and Hahn, C., 2001, Hydrogeochemistry of seepage water collected within the Yungcheon diversion tunnel, Korea: source and evolution of SO<sub>4</sub>-rich groundwater in sedimentary terrain, Hydrol. Process, 15, 1565-1583.  
 Contraires, S., Loizzo, M., Lecampion, B. and Sharma, S., 2009, Long-term well bore integrity in Otway: integrating ultrasonic logs, cement petrophysics, and mechanical analysis, Proceedings of 9th International Conference on Greenhouse Gas Control, Washington, DC, USA, 16-20 November, 3545-3552.  
 Gasda, S.E., Bachu, S. and Celia, M.A., 2004, Spatial characterization of the location of potentially leaky wells penetrating a deep saline aquifer in a mature sedimentary basin, Environ. Geol., 46, 707-720.  
 Gonzalez, M., 2009, Casing and Cementing, J. Petrol. Technol., 61(5), 84-90.  
 Holloway, S., 1997, Safety of the underground disposal of carbon dioxide, Energy Convers. Mgmt, 38, S241-S245.  
 IPCC (International Panel on Climate Change), 2005, IPCC special report on carbon dioxide capture and storage, Cambridge Univ. Pub. 431p.  
 Kutchko, B.G., Strazisar, B.R., Dzombak, D.A., Lowry, G.V. and Thaulow, N., 2007, Degradation of well cement by CO<sub>2</sub> under geologic sequestration conditions, Environ. Sci. Technol., 41, 4787-4792.  
 Kutchko, B.G., Strazisar, B.R., Lowry, G.V., Dzombak, D.A. and Thaulow, N., 2008, Rate of CO<sub>2</sub> attack on hydrated Class H well cement under geologic sequestration condition, Environ. Sci. Technol., 42, 6237-6242.  
 Lewicki, J.L., Birkholzer, J. and Tsang, C.-F., 2007, Natural and industrial analogues for leakage of CO<sub>2</sub> from storage reservoirs: identification of features, events, and processes and lessons learned, Environ. Geol., 52(3), 457-467.  
 Nelson, E.B., 1990, Well Cementing, Schlumberger educational services, Sugar Land, Texas, 487p.  
 Regnault, O., Lagneau, V. and Schneider, H., 2009, Experimental measurement of portlandite carbonation kinetics with supercritical CO<sub>2</sub>, Chem. Geol., 265, 113-121.  
 Scherer, G.W., Celia, M.A., Prevost, J.-H., Bachu, S., Bruant, R., Duguid, A., Fuller, R., Gasda, S.E., Radonjic, M. and Vichit-Vadakan, W., 2005, Leakage of CO<sub>2</sub> through abandoned wells: role of corrosion in cement. In: Benson, S.M., (Ed.), Carbon dioxide storage in deep geologic formations-Results from the carbon capture project, Vol 2: Geologic storage of carbon dioxide with monitoring and verification. Elsevier, London, UK, 827-850.  
 Zhang, Y., Oldenburg, C.M. and Benson, S.M., 2004, Vadose zone remediation of carbon dioxide leakage from geologic carbon dioxide sequestration, Vadose Zone Journal, 3, 858-866.

**조민기**

한국지질자원연구원 지구환경연구본부  
 305-350 대전광역시 유성구 과학로 92  
 충남대학교 지질학과  
 305-764 대전시 유성구 과학로 79  
 Tel: 042-868-3044  
 Fax: 042-863-3414  
 E-mail: viceslayer@nate.com

**채기탁**

한국지질자원연구원 지구환경연구본부  
 305-350 대전시 유성구 과학로 92  
 Tel: 042-868-3044  
 Fax: 042-863-3414  
 E-mail: gtchae@kigam.re.kr

**최병영**

고려대학교 지구환경과학과  
 136-701 서울시 성북구 안암동  
 Tel: 02-3290-3564  
 E-mail: choiby@korea.ac.kr

**유순영**

국기수리과학연구소 계산수리과학연구부  
 305-390 대전시 유성구 전민동 463-1  
 Tel: 042-717-5714  
 E-mail: s7yu.iamysy@gmail.com

**김태희**

한국지질자원연구원 지구환경연구본부  
 305-350 대전시 유성구 과학로 92  
 Tel: 042-868-3070  
 Fax: 042-863-3414  
 E-mail: katzura@kigam.re.kr

**김정찬**

한국지질자원연구원 지구환경연구본부  
 305-350 대전시 유성구 과학로 92  
 Tel: 042-868-3038  
 Fax: 042-863-3414  
 E-mail: jckim@kigam.re.kr