

## 이산화탄소 지중저장 조건에서 초임계이산화탄소와 염수 반응에 의한 Ca-사장석, 각섬석, 감람석의 지화학적 변화 연구

강현민<sup>1</sup> · 박민호<sup>1</sup> · 박상희<sup>1</sup> · 이민희<sup>1\*</sup> · 왕수균<sup>2</sup>

<sup>1</sup>부경대학교 지구환경과학과, <sup>2</sup>부경대학교 에너지자원공학과

### Study for the Geochemical Reaction of Ca-feldspar, Amphibole and Olivine with Supercritical CO<sub>2</sub> and Brine on the CO<sub>2</sub> Sequestration Condition

Hyunmin Kang<sup>1</sup>, Minho Park<sup>1</sup>, Sanghee Park<sup>1</sup>, Minhee Lee<sup>1\*</sup> and Sookyun Wang<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Department of Earth Environmental Sciences, Pukyong National University, Busan, 608-737, Republic of Korea

<sup>2</sup>Department of Energy Resources Engineering, Pukyong National University, Busan, 608-737, Republic of Korea

The lab scale experiments to investigate the geochemical reaction among supercritical CO<sub>2</sub>-mineral-brine which occurs at CO<sub>2</sub> sequestration sites were performed. High pressurized cell system (100 bar and 50°C) was designed to create supercritical CO<sub>2</sub> in the cell, simulating the sub-surface CO<sub>2</sub> storage site. From the high pressurized cell experiment, the surface changes of Ca-feldspar, amphibole (tremolite) and olivine, resulted from the supercritical CO<sub>2</sub>-mineral-brine reaction, were observed and the dissolution of minerals into the brine was also investigated. The mineral slabs were polished and three locations on the surface were randomly selected for the image analysis of SPM and the surface roughness value (SRV) of those locations were calculated to quantify the change of mineral surface for 30 days. At a certain time interval, SPM images and SRVs of the same mineral surface were acquired. The secondary minerals precipitated on the mineral surfaces were also analyzed on SEM/EDS after the experiment. From the experiments, the average SRV of Ca-feldspar increased from 2.77 nm to 20.87 nm for 30 days, suggesting that the dissolution of Ca-feldspar occurs in active when the feldspars contact with supercritical CO<sub>2</sub> and brine. For the amphibole, the average SRV increased from 2.54 nm to 8.31 nm and for the olivine from 0.77 nm to 11.03 nm. For the Ca-feldspar, Ca<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Si<sup>4+</sup>, K<sup>+</sup> and Mg<sup>2+</sup> were dissolved in the highest order and Si<sup>4+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup> and Mg<sup>2+</sup> for the amphibole. Fe (or Mg) - oxides were precipitated as the secondary minerals on the surfaces of amphibole and olivine after 30 days reaction. Results suggested that Ca<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup> and Mg<sup>2+</sup> rich minerals would be significantly weathered when it contacts with the supercritical CO<sub>2</sub> and brine at CO<sub>2</sub> sequestration sites.

**Key words** : CO<sub>2</sub> sequestration, supercritical CO<sub>2</sub>, geochemical reaction, mineral weathering

이산화탄소 지중저장지에서 초임계이산화탄소(supercritical CO<sub>2</sub>)-광물-염수 반응에 의한 광물의 지화학적 변화를 규명하는 실내 실험을 실시하였다. 초임계CO<sub>2</sub>로 존재하는 지중저장 온도/압력조건(100 bar와 50°C)을 재현한 스테인레스 셀(용량 110 ml) 내부에 100 ml의 염수를 주입하였다. 염수는 부산 해안가 지하 800 m 깊이 지하수 채수장에서 채수한 염수를 사용하였으며, 실험 대상 광물로는 CO<sub>2</sub>와 반응이 잘 일어나는 것으로 보고된 Ca, Fe, Mg 성분이 풍부한 Ca-사장석, 각섬석, 감람석 시료를 사용하였다. 각 광물 시료를 슬랩(10 mm × 10 mm)으로 제작하여 표면을 폴리싱한 후 염수가 담긴 고압셀 내부 하부에 고정시키고 초임계CO<sub>2</sub>를 주입한 후 30일 동안 반응시켰다. 실험 전 광물 표면을 반사현미경과 SPM을 사용하여 영상화하였으며, 표면 당 3 지점을 임의로 선택하여 주변 면적(20 μm × 20 μm)의 표면거칠기값(SRV: surface roughness value)을 구하였다. 반응 후 일정 시간 간격으로 고압셀 내 광물 표면에 대하여 SPM 분석과 표면거칠기값 계산을 반복하여 초임계CO<sub>2</sub>-광물-염수 반응에 의해 변화된 광물 표면을 정량화하였으며, 염수에 용해된 양이온 종류와 농도를 분석하고, 광물 표면에 형성된 2차 광물 분석을 위해 SEM/EDS 분석을 실시하였다. Ca-사장석의 경우 초임계CO<sub>2</sub>가 용해된 염수와 반응하여 광물 표면의 평균 SRV는 30일 동안 2.77 nm

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

에서 20.87 nm로 증가하여 지화학반응에 의하여 상당한 광물 표면 풍화가 발생하였음을 알 수 있었다. 각섬석과 감람석의 경우에는 평균 SRV가 2.54 nm와 0.77 nm에서 각각 8.31 nm와 11.03 nm로 증가하였다. 반응에 의해 염수에 용해된 이온은 Ca-사장석의 경우  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  순이었으며, 각섬석의 경우에는  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  순으로 나타났다. 각섬석과 감람석 광물 표면에는 반응에 의해 철(또는 마그네슘)-(수)산화물이 2차 광물로 형성됨을 SEM/EDS 분석결과로 알 수 있었다. 실험 결과로부터  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ 이 풍부한 광물의 경우  $\text{CO}_2$  지중저장 시 초임계  $\text{CO}_2$ -광물-염수 반응에 의해 짧은 시간 내에 심한 풍화작용을 일으켜 광물의 물성 변화를 일으킬 수 있음을 입증하였다.

**주요어** : 이산화탄소 지중저장, 광물 풍화, 지화학반응, 이산화탄소 포획

## 1. 서 론

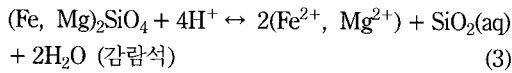
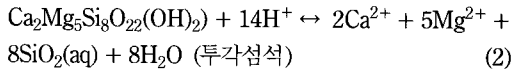
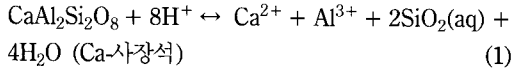
지구온난화 문제로 인한 대처방안이 세계적으로 활발히 연구되고 있는 가운데, 많은 과학자들이 대표적인 온실가스인 이산화탄소( $\text{CO}_2$ ) 농도 증가가 지구환경에 악영향을 미칠 것으로 전망하고 있다(Kim, 2009). 국제기후변화위원회(International Panel on Climate Change: IPCC) 제4차 보고서에서는 온실가스의 증가가 기온을 상승시키며, 홍수, 가뭄과 같은 기상재해를 일으키고, 해수면을 상승시키는 등 심각한 피해를 일으킬 것으로 경고하고 있다(IPCC, 2007). 우리나라의 경우, 아직까지는 이산화탄소의 배출량 감축의무를 면제받은 상황이지만 곧 배출량을 감축하거나  $\text{CO}_2$  배출권을 구입해야 하며, 따라서  $\text{CO}_2$ 의 대기 방출을 저감하기 위하여 대규모 배출원으로 부터  $\text{CO}_2$ 를 회수하는 기술과 대량으로 회수된  $\text{CO}_2$ 를 안전하게 장시간 저장시킬 수 있는 저장 기술의 개발이 시급하다(Holloway, 1997). 현재 국외에서  $\text{CO}_2$  저장에 대한 연구는 해양저장, 지중저장, 지표 천부저장 등 다양한 분야에서 진행되고 있으나, 지하 심부 지질매체에 저장하는 지중저장 기술이 가장 가능성이 있는 기술로 부각되고 있다(Akimoto *et al.*, 2004; Bachu, 2000; Emberley *et al.*, 2004; Hitchen, 1996; Choi *et al.*, 2009). 국제적으로 몇 개의  $\text{CO}_2$  지중저장 실증 프로젝트가 수행중에 있으며, 대표적으로 노르웨이의 Sleipner 가스전에서 운영되고 있는 대염수층(brine aquifer) 저장, 캐나다의 Weyburn 유전에서 수행하고 있는 EOR(Enhanced Oil Recovery) 저장, 알제리 In Salah 가스전에서 수행되고 있는 EGR(Enhanced Gas Recovery) 저장 등이 있다(Chae *et al.*, 2005; Wang, 2009).

육상과 해양의 심부 대염수층에  $\text{CO}_2$ 를 저장하는 기술은 지하 800 m 이상의 심도에  $\text{CO}_2$ 를 주입하여 초임계유체 상태로 지중 내 공극에 저장시키는 기술로서, 공극 내 포획된 초임계이산화탄소는 일정한 시간

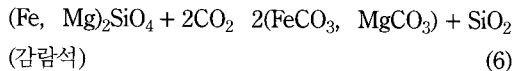
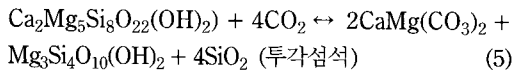
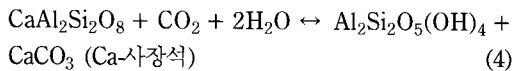
이 경과되면 주변 암석이나 지중 유체와 반응하여 고착 또는 용해되어 저장(격리)될 수 있다(Bachu *et al.*, 1995; Ortoleva *et al.*, 1998). 국내 지질학적 조건을 고려하는 경우  $\text{CO}_2$  지중 저장 부지로서 지하 심부에 존재하는 대염수층이 중요한 저장 후보지역으로 고려되고 있으나, 이에 관한 국내 연구는 이산화탄소 지중 저장과 관련된 모델링 연구에 그치고 있으며, 모델링에 필요한 입력자료 대부분이 기존의 연구 문헌을 이용한 수치를 사용하고 있는 실정이다(Son *et al.*, 2006; Lee *et al.*, 2008; Kim *et al.*, 2009). 지하 심부에 주입된 이산화탄소는 초임계상으로 존재하며, 일부는 공극을 채우고 있는 염수에 용해되어 주변 암석(광물)과 지화학반응을 일으킨다. 지중저장 암석의 지화학반응에 의해 공극 내에서 이산화탄소 초임계상의 잔류포화도(residual saturation ratio)가 바뀌어 공극 내 이동 변화를 가져올 수 있으며, 특정 광물의 용해뿐 아니라 재침전을 유도하여 대상 암석을 물성(예; 공극률, 압축강도 등)을 변화시킬 수 있다. 따라서 이러한 지화학반응의 정량적인 규명 없이 암석 내 이산화탄소의 거동 및 저장량을 예측하는 것은 불가능하다. 특히 국내 이산화탄소 지중저장 가능성이 큰 대염수층(brine aquifer) 내에서 초임계이산화탄소-암석-염수 사이에 발생하는 지화학적 변화에 대한 연구는 학문적으로도 매우 중요할 뿐 아니라 저장 대수층 선정 및 안전성 확보차원에서 반드시 필요하지만, 불행하게도 국내 이산화탄소 지중저장 대상 암석(광물)을 대상으로 지중 조건에서 지화학반응을 재현한 실험이나 이에 의한 대상 암석의 물성 변화를 정량적으로 규명한 연구는 거의 없다(Choi *et al.*, 2009).

현재 이산화탄소 지중 저장이 가능하다고 여겨지는 국내 퇴적분지는 경상분지, 포항분지, 충남분지, 태백산분지등이 있으며, 본 연구에서는 이들 분지의 암석을 구성하는 광물 중에서  $\text{CO}_2$ 와 반응성이 좋은 Ca, Fe, Mg 함량이 높은 Ca-사장석, 각섬석, 감람석의 지

화학반응을 지중저장조건에서 재현하였다. 대염수층에 초임계이산화탄소를 주입하는 경우 공극 내 염수의 pH가 낮아져 위에서 이들 광물들의 용해반응이 아래와 같이 일어날 것으로 예상된다(Gunter *et al.*, 1997; Wolery *et al.*, 1992).



이러한 용해반응에 의해 일정 시간 후 광물 표면은 심하게 풍화되고 용해된 성분들은 주입된 이산화탄소와 반응하여 2차 광물을 생성하기도 하는데, 위의 광물들과 이산화탄소가 반응하여 형성되는 대표적 2차 광물 형성 반응은 아래와 같다(Gunter *et al.*, 1997; Lackner *et al.*, 1997; O'Connor *et al.*, 2000; Xu *et al.*, 2004).



위에서 언급한 광물의 지화학적 반응은 결국 CO<sub>2</sub> 저장 대염수층의 공극율을 변화시켜 이산화탄소의 저장능력 및 거동에 영향을 미치게 되는데, 본 연구에서는 고온/고압 조건(50°C, 100 bar)에서 실제 지하 심

부 염수를 이용하여 초임계 CO<sub>2</sub>-염수-광물 상호 반응에 따른 광물의 지화학적 변화를 실내 고압셀 실험을 통하여 규명하고자 하였다.

## 2. 실험 방법 및 내용

### 2.1. 실험에 사용된 고압셀 제작 및 실험 대상 광물과 염수 특성

이산화탄소를 대염수층에 저장하는 경우 지층의 공극 내 존재하는 CO<sub>2</sub> 상(phase)은 기체보다는 초임계 유체의 형태로 저장하는 것이 저장용량의 확보 및 이동속도 측면에서 안정하므로, 초임계상으로 존재할 수 있는 지하 800 m보다 더 깊이 존재하는 지층에 저장하는 것이 바람직하다고 보고되어 있다(Choi *et al.*, 2009). 본 실험에서는 지하심부 저장 지역의 온도/압력을 재현하기 위하여 110 ml 용량의 스테인레스강철 고압셀(high pressurized cell)을 제작하였다(두께 1.0 cm, 내경 5.6 cm, 체로 길이 5.0 cm인 원기둥 형). 유압펌프(P-50 pump; Thar 회사 제품)와 배출압력조절장치(Automated BPR; Thar 회사 제품)를 각각 셀에 연결한 후 자동압력제어 프로그램을 이용하여 이산화탄소의 주입과 셀 내부 압력을 조절하였으며, 자동 온도제어가 가능한 열선을 셀 외부에 설치하여 셀 온도를 일정하게 유지할 수 있도록 하였다. 셀 벽에는 사파이어 재질의 윈도우(직경 1 cm)가 장착되어 있어서 실험 중 셀 내부에서의 반응 변화를 영상화할 수 있도록 하였다. Fig. 1에 고압셀 실험 장치 사진을 나타내었다.

심부 대수층을 구성하는 대표적인 광물들 중에서 초임계이산화탄소와 반응성이 높다고 알려진 Ca-사장석, Mg와 Fe 성분을 포함하는 각섬석, 감람석을 고압셀 실험에 이용하였으며, 실험에 사용한 광물 시료들은 미국 Ward 회사로부터 구입하였다. 구입한 광물 시료들의



Fig. 1. Photographs of the experiment ((a) : a high pressurized cell and pH-paper holder used in the experiment and (b): instruments for the experiment).

**Table 1.** Results of XRF analysis for three minerals used in the experiments (unit: wt%)

Material Name	Ca-feldspar	Amphibole	Olivine
SiO <sub>2</sub>	50.97	47.59	39.32
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20.59	14.13	0.54
TiO <sub>2</sub>	0.14	1.14	0.01
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.97	15.68	9.26
MnO	0.12	0.21	0.12
MgO	5.42	7.55	48.62
CaO	11.76	7.33	0.19
Na <sub>2</sub> O	2.70	2.92	N.D.
K <sub>2</sub> O	0.34	0.93	0.02
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	N.D.	0.10	N.D.
LOI	0.57	2.21	1.72
Total	99.58	99.79	99.80

\* N.D. : < 0.01

XRF(X-Ray Fluorescence Spectrometer; Shimadzu XRF-1700) 분석 결과를 Table 1에 나타내었다. Ca-사장석의 경우 Ca 성분이 12%를 차지하였으며, 각섬석은 Fe 성분이 Mg 성분보다 약 2배 많았고, 감람석은 Mg 성분이 49%를 차지하는 것으로 나타났다.

초임계CO<sub>2</sub>-광물-염수 반응 실험을 위해서 실제 지하 800 m 깊이에서 채수한 지하수(부산 광안리 해안지역

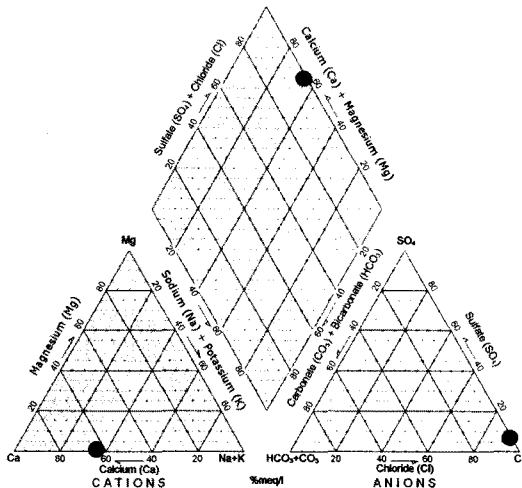
의 온천정에서 채수)를 이용하였으며, ICP/OES를 이용하여 실시한 지하수 성분 분석 결과는 Table 2에 나타내었으며, 이를 Trilinear diagram(Piper, 1944)에 도시하였다(Fig. 2). 분석 결과 Cl과 Na<sup>+</sup> 함량이 매우 높아 해수가 혼합된 염수(brine)와 유사한 지하수임을 알 수 있었다.

**2.2. CO<sub>2</sub> 지중 저장 온도/압력 조건에서 초임계이산화탄소에 의한 염수의 pH 변화 실험**

암석의 화학적 풍화는 물에 의해 가장 활발히 일어나며, 물의 지화학적 특성에 매우 민감하다. 물의 pH 변화에 의한 광물의 용해도 변화는 암석의 화학적 풍화 속도를 결정하는 중요 영향인자로서 CO<sub>2</sub> 지중 주입에 의한 염수의 pH 변화는 결국 대염수층의 광물 용해/침전현상을 발생시켜 저장된 CO<sub>2</sub>의 거동에 영향을 줄 것으로 판단된다(Faure, 1998). 따라서 본 연구에서는 CO<sub>2</sub> 지중저장 조건에서 이산화탄소 주입에 의한 주변 염수의 pH 변화를 규명하기 위한 고압셀 실험을 먼저 실시하였다. 고압셀 내부의 온도와 압력은 초임계이산화탄소가 존재하는 지중조건인 50°C, 100 bar로 유지하였다. 측정범위가 pH 3.2 - 5.6인 초정밀 pH 측정 크로마토용지(pH-paper; Advantec 회사 제품)를 고압셀 내부에 고정시킨 후 염수를 고압셀 내에 80 ml 주입하여 pH 측정 크로마토용지가 완전히 잠기도록 하였다. 이 후 초임계이산화탄소를 셀에 주입하여 염수와 접촉하게 하였고, 초임계이산화탄소에 의한 염수의 pH 변화는 셀에 장착된 사파이어 윈도우를 통하여 염수에 잠긴 pH-paper의 색변화를 고성능 카메라(Model: Canon 400D)로 영상화함으로써 접촉 시간에 따른 염수의 pH 변화를 실시간으로 측정하였다. 실험 후 pH 측정기(PDC-70N, ISTEK)를 이용하여 대기압 조건에서 염수의 pH를 측정한 결과와 pH-paper를 이용한 결과와 비교함으로써 압력변화에 따른 염수의 pH 변화를 확인하고자 하였다.

**2.3. 지중저장 조건에서 초임계이산화탄소-광물-염수 반응 실험**

광물의 용해와 2차 침전 현상은 암석 내 공극특성과



**Fig. 2.** Trilinear diagram of groundwater sample (●).

**Table 2.** Chemical composition of the groundwater used in the experiment

Temp (°C)	pH	pe	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	SiO <sub>2</sub> (aq)	Al <sup>3+</sup>	Br <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	
			(mg/L)												
Ground water	37	8.03	0.12	1465.0	369.8	0.1	2549.0	243.4	0.0	0.0	0.0	1217.0	22011.0	2038.8	20.3

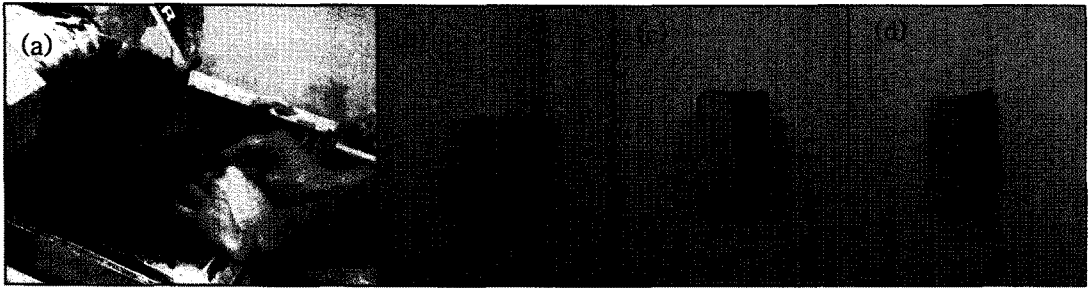


Fig. 3. Photographs of experiment process ((a): cutting to make the mineral slab, (b): a Ca-feldspar slab, (c): an amphibole slab and (d): an olivine slab).

물성을 변화시켜 주입된 초임계이산화탄소의 거동을 변화시킬 수 있으며 주입된 이산화탄소의 누출에도 직접적인 영향을 미칠 수 있다. 본 실험에서는 Ca-사장석, 각섬석, 감람석을 대상으로 지중저장 조건에서 초임계 이산화탄소에 의한 광물들의 용해반응을 규명하기 위하여 이산화탄소 접촉에 의한 광물의 표면 거칠기 변화 실험을 실시하였다. 초임계이산화탄소와 접촉 전 광물 표면의 거칠기 정도와 접촉 후 시간에 따른 거칠기 정도를 비교함으로써 이산화탄소에 의한 광물풍화를 측정하였다.

다이아몬드 절단기를 이용하여 실험에 사용할 광물을 슬랩 크기(10 mm × 10 mm)로 절단하고, 광물 슬랩 표면을 샌드페이퍼로 연마한 후 DAP-V 디스크(Sturvers 회사 제품)와 다이아몬드 페이스트를 이용하여 폴리싱하였다. 고압셀 실험에 의한 광물 표면 거칠기 변화를 확인하기 위하여 폴리싱한 광물 표면의 일부분을 금으로 코팅하여 실험 과정 동안 염수와 접촉이 차단되도록 함으로써 염수와 반응이 일어난 부분과 금으로 코팅되어 반응이 일어나지 않은 표면을 비교하였다(Fig. 3). 먼저 광물 표면을 반사현미경(OPTIPHOT-2POL; Nikon 제품)으로 관찰하여 폴리싱한 표면의 거칠기가 적은 3개 지점을 임의로 선정한 후, 각 지점을 중심으로 각각 20 μm × 20 μm 면적에 대하여 SPM(Scanning Probe Microscope; MultiMode TM SPM, Digital Instrument 제품) 분석을 실시하여, 해당 면적 내 512개 점원(pixel)의 높이 값을 해당 면적의 기준면 높이 값에 대한 RMS(Root Mean Square)값으로 나타낸 후 산술평균한 표면거칠기값(Surface Roughness Value: SRV)을 구하였다. 또한 해당 면적(20 μm × 20 μm) 표면에 대한 SPM 영상화를 실시하여 실험 전/후 광물 시료의 표면 특성 변화를 측정하였다. SPM 분석이 끝난 광물 시료를 시료 고정대에 고정시켜 고압셀 내부에 장착한 후 실제 염수 100 ml를 주입하여 광물 시

료 전체가 염수에 잠기게 하였다. 고압셀 내부 압력을 유압펌프와 배출압력조정장치를 이용하여 100 bar로 유지시키고 외부열선을 이용하여 셀 내부 온도를 50°C로 유지시켰다. CO<sub>2</sub> 기체(순도 99.99%)를 고압셀 내부에 주입하여 셀 내부 공간을 채움으로써 초임계상태의 CO<sub>2</sub>가 염수에 용해되게 하였다. 총 30일 동안 반응시켰으며, 10일 간격으로 염수에 잠긴 광물 시료의 표면 거칠기값과 영상이미지를 반응 전 실험과 같은 과정으로 구하였다. 반응 후 10일 간격으로 고압셀 내부의 염수 2 ml를 채수하여 ICP/OES(Optima3300XL, Perkin elmer)로 염수 내 용존 이온들의 농도를 분석하였으며, 실험이 끝난 후 광물 시료 표면에 침전된 2차 광물을 규명하기 위하여 풍화된 광물표면에 대하여 SEM/EDS(HITACHI S-2400) 분석을 실시하였다.

### 3. 결과 및 토의

#### 3.1. CO<sub>2</sub> 지중 저장 온도/압력 조건에서 초임계이산화탄소에 의한 염수의 pH 변화 실험 결과

지중조건(50°C, 100 bar)에서 초임계이산화탄소가 염수에 용해되면서 탄산(carbonic acid)을 형성하며 pH가 낮아지는데 고압셀 내부의 pH-paper의 색변화 결과로부터 염수는 약 5분 이내에 초기 pH 7.2로부터 pH



Fig. 4. Photographs of pH-paper in the high pressurized cell (before (a) and after (b) the supercritical CO<sub>2</sub>-brine reaction).

3.6까지 낮아지고, 이 후로 일정하게 유지됨을 알 수 있었다. 지중조건에서 pH-paper를 이용하여 측정한 염수의 pH 값(3.6)이 대기압조건에서 pH 측정기를 이용하여 측정한 동일 염수의 pH 값(3.7)과 거의 일치하는 것으로 나타나 지중조건에 의한 pH 값의 변동은 거의 없는 것으로 나타났다(Fig. 4). 실험 결과 수 분 이내에 염수의 pH 값이 3.6까지 낮아져 짧은 시간 내에 초임계이산화탄소가 염수에 용해됨을 알 수 있었으며, 이러한 염수의 pH 감소에 의해 광물 풍화 반응은 증가할 것으로 판단되었다.

### 3.2. 지중저장 조건에서의 초임계이산화탄소-광물-염수 반응 실험 결과

먼저 Ca-사장석, 각섬석과 감람석 표면에 금도금한 경계부 주변 반사현미경 사진들을 초임계CO<sub>2</sub>-광물-염수 반응 실험 전/후로 비교하여 Fig. 5, Fig. 6, Fig. 7에 나타내었다. 사진을 분석한 결과 초임계CO<sub>2</sub>-광물-염수

반응에 의해 초임계이산화탄소가 용해된 염수와 반응한 세 광물 모두, 금으로 코팅되지 않은 오른쪽 표면은 반응 10일부터 뚜렷한 풍화현상을 나타내어 금 코팅된 왼쪽 표면과 비교했을 때 거칠기가 매우 증가한 것을 알 수 있었다. 각 실험 광물 표면의 특정 지점(금 코팅을 하지 않은 오른쪽부분에서 선택)에서 20 μm × 20 μm 면적에 해당하는 부분을 반응 시간별로 영상화한 SPM 분석 결과, 반응 10일부터 광물 표면의 거칠기가 증가한 것을 보다 확실하게 볼 수 있었다(Fig. 8, Fig. 9, Fig. 10). 보다 정량적인 광물 풍화 정도를 파악하기 위하여 각 광물 표면에 대하여 임의의 3지점 주변 면적(20 μm × 20 μm)에서 SPM으로 계산한 반응 시간에 따른 표면거칠기값을 Fig. 11에 나타내었다. Ca-사장석의 경우 표면 3지점의 표면거칠기값 평균이 실험 전에는 2.77 nm, 반응 10일 후에는 6.24 nm, 20일 후에는 11.06 nm, 그리고 30일 경과 후에는 20.87 nm를 나타내어, 20일에서 30일 동안에 10 nm

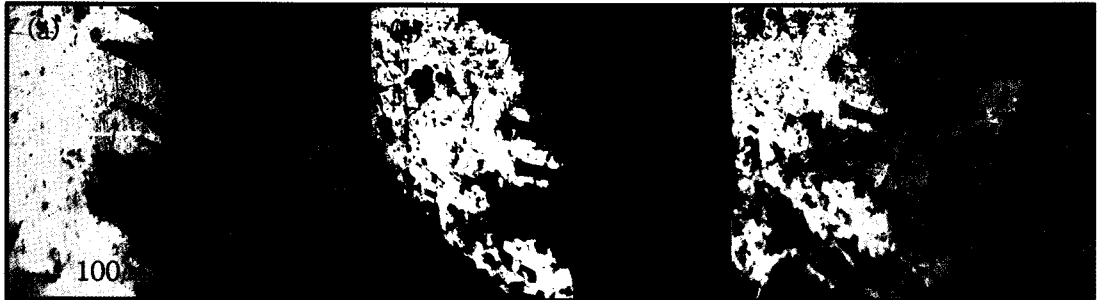


Fig. 5. Ca-feldspar surfaces visualized from reflecting microscope images (the light red color part was golden coated) at different reaction time in the experiment ((a): before the reaction, (b): 10 days and (c): 30 days).



Fig. 6. Amphibole surfaces visualized from reflecting microscope images (the light red color part was golden coated) at different reaction time for the experiment ((a): before the experiment, (b): 10 days and (c): 30 days).

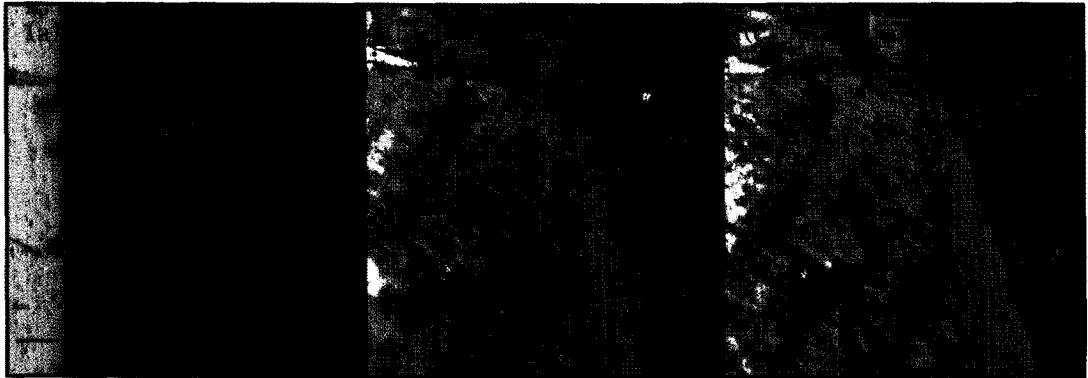


Fig. 7. Olivine surfaces change visualized from reflecting microscope images(the light red color part was golden coated) at different reaction time for the experiment ((a): before the experiment, (b): 10 days and (c): 30 days).

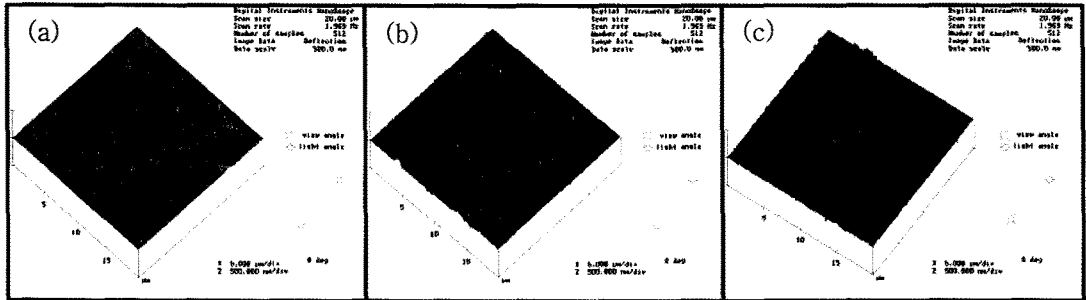


Fig. 8. Images of the Ca-feldspar surface (20  $\mu\text{m} \times 20 \mu\text{m}$ ) before (a) and after the experiment of supercritical CO<sub>2</sub>-brine-Ca-feldspar reaction ((b): 10 days and (c): 30 days).

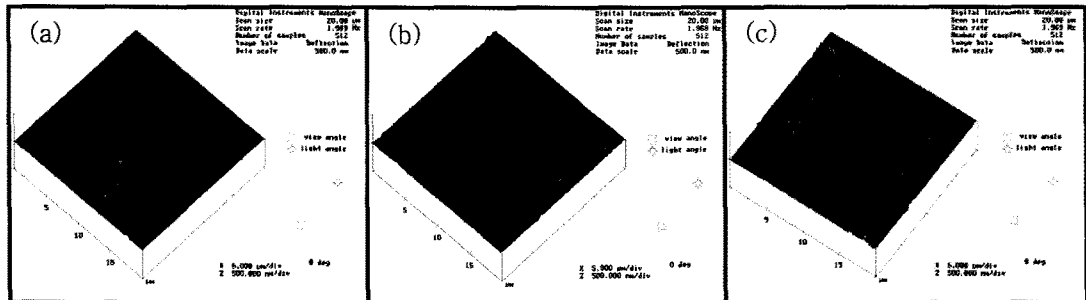


Fig. 9. Images of the amphibole surface (20  $\mu\text{m} \times 20 \mu\text{m}$ ) before (a) and after the experiment of supercritical CO<sub>2</sub>-brine-amphibole reaction ((b): 10 days and (c): 30 days).

이상 급격히 증가하였으며 총 30일 동안 10배 이상의 표면거칠기도 증가를 나타내었다(Fig. 11(a)). 이러한 결과는 30일 반응 후 Ca-사장석 표면 이미지 분석 결과와 일치하며(Fig. 5와 Fig. 8), 초임계이산화탄소가 용해된 염수와 반응 시 Ca-사장석의 용해반응이 매우 빠른 시간에 일어날 수 있음을 의미한다. 각섬석의 경우, 표면거칠기값의 평균이 실험 전에는 2.54 nm에서 10일

후에는 4.12 nm, 20일 후에는 5.36 nm, 30일 경과 후에는 8.31 nm로 반응 30일 동안 약 3배 이상 거칠기가 증가하였으며(Fig. 11(b)), 감람석의 경우에는 실험 전에는 0.77 nm에서 반응 30일 이후에는 11.03 nm로 14배 이상 증가하였다(Fig. 11(c)). 표면거칠기값을 구한 결과 광물 표면거칠기도 증가는 Ca-사장석, 감람석, 각섬석 순으로 나타났다.

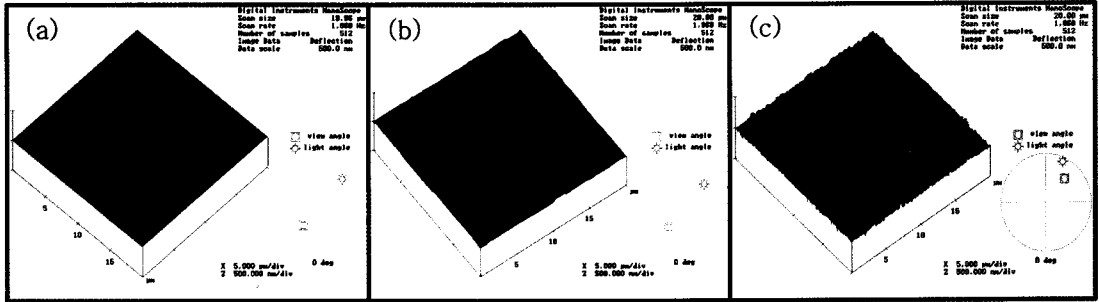
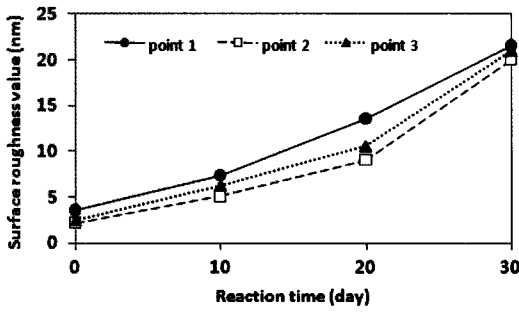
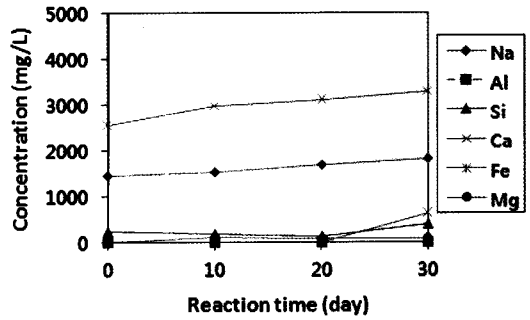


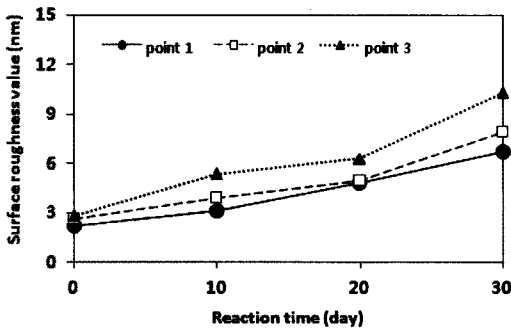
Fig. 10. Images of the olivine surface (20 μm × 20 μm) before (a) and after the experiment of supercritical CO<sub>2</sub>-brine-olivine reaction ((b): 10 days and (c): 30 days).



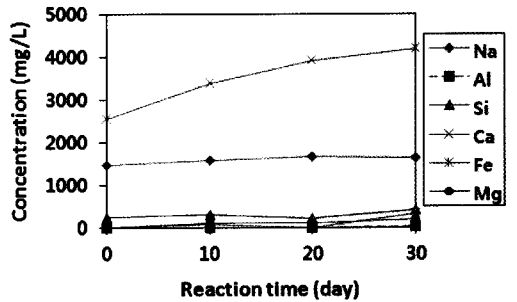
(a)



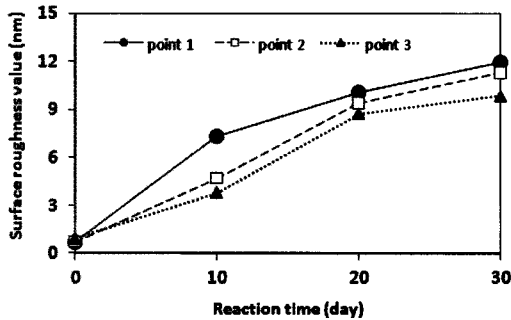
(a)



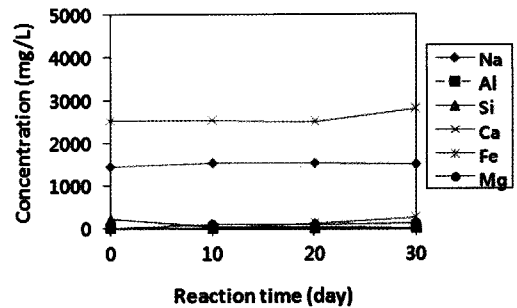
(b)



(b)



(c)



(c)

Fig. 11. The change of surface roughness values during the supercritical CO<sub>2</sub>-brine-mineral reaction ((a): Ca-feldspar, (b): amphibole and (c): olivine).

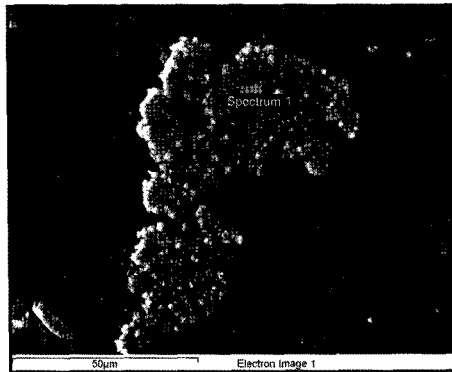
Fig. 12. Concentration change of dissolved ions in brine during the supercritical CO<sub>2</sub>-brine-mineral reaction ((a): Ca-feldspar, (b): amphibole and (c): olivine).



초임계이산화탄소에 의해 광물로부터 염수에 용해된 이온의 종류와 용해량을 규명하기 위하여 반응 시간별로 염수를 채취하여 용해된 이온들의 농도를 분석하여 반응 전 염수의 농도와 비교하였다(Fig. 12). ICP/OES를 이용하여 분석된 양이온 농도 결과, Ca-사장석의 경우 초기 염수의 Ca<sup>2+</sup> 농도는 2549 mg/L 이었으나 반응 10일 이후에는 2996 mg/L로 증가하였으며 30일 후에는 3307 mg/L로 약 30% 이상 용해도가 증가하였다(Fig. 12(a)). Na<sup>+</sup>는 반응시간에 따라 선형적으로 용해도가 증가하여 30일 후에는 반응 전 염수의 농도보다 24% 증가하였다(1819 mg/L). 염수의 K<sup>+</sup> 농도는 반응 전 370 mg/L에서 30일 후에는 461 mg/L로 증가하여 25% 용해도 증가를 나타내었으며, Si<sup>4+</sup> 농도는 243 mg/L에서 30일 후 398 mg/L로 증가하였다. Ca-사장석 광물의 7%와 5%를 차지하고 있으나 초기 염수에는 거의 포함되어 있지 않았던 Fe와 Mg 이온들은 반응 30일 후 농도가 각각 324 mg/L와 94 mg/L로

증가하여 다량의 Fe<sup>2+</sup>와 Mg<sup>2+</sup>가 이산화탄소에 의해 용해되는 것으로 나타났으며, Ca-사장석으로부터 용해되는 양이온은 Ca<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Si<sup>4+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup> 순이었다. 초임계이산화탄소를 제외한 염수-광물만의 반응 시 반응 30일 이후 염수의 양이온들의 농도는 초기 염수의 농도와 별 다른 차이를 보이지 않으며, 염수에 의한 광물의 용해도 변화는 거의 없었다. 실험 결과 초임계이산화탄소가 용해된 염수에 의한 Ca-사장석의 용해반응은 매우 빠르게 진행되고 있음을 알 수 있었다.

각섬석의 경우에는 반응 30일 후에 Ca<sup>2+</sup> 농도는 4176 mg/L로 64% 증가하였으며, Na<sup>+</sup> 농도는 1620 mg/L로 11%, Si<sup>4+</sup>와 K<sup>+</sup> 농도는 각각 413 mg/L와 402 mg/L로 각각 70% 와 9% 용해도 증가를 나타내었다(Fig. 12(b)). 30일 반응 후 염수의 Fe 와 Mg<sup>2+</sup> 농도는 각각 323 mg/L와 193 mg/L로, 각섬석의 경우 Ca<sup>2+</sup>, Si<sup>4+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> 이온들이 Ca-사장석보다 용해도 증가율이



Element	Weight%	Atomic%
O	33.15	60.33
Na	0.79	1.00
Al	1.19	1.28
Si	2.53	2.63
Cl	3.99	3.28
Ca	4.00	2.91
Fe	44.78	23.35
others	9.56	5.22
Totals	100.00	100.00

Fig. 13. Results of SEM image (left) and EDS analysis (right) for the precipitant created on the amphibole surface after the reaction ('Spectrum 1': the point for EDS analysis).



Element	Weight%	Atomic%
O	18.51	42.14
Mg	4.19	6.28
Si	2.79	3.62
Fe	66.52	43.38
others	7.99	4.58
Totals	100.00	100.00

Fig. 14. Results of SEM image (left) and EDS analysis (right) for the precipitant created on the olivine surface after the reaction ('Spectrum 1': the point for EDS analysis).

높게 나타나 더 많이 용해되는 것으로 나타났으며,  $\text{Na}^+$ 와  $\text{K}^+$ 는 Ca-사장석보다 용해도 증가율이 낮았다.

감람석의 경우 반응 30일 후에  $\text{Ca}^{2+}$  와  $\text{Na}^+$  농도는 2824 mg/L와 1528 mg/L로 각각 11%와 4%증가하여 Ca-사장석과 각섬석보다 용해도 증가가 낮았다.  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  농도는 각각 265 mg/L와 127 mg/L로 Ca-사장석의 농도보다는 높으나 각섬석보다는 낮았다 (Fig. 12(c)). 30일 반응 후 각섬석과 감람석 표면의 일부에서 2차 광물이 침전되었음을 반사현미경을 통하여 확인 할 수 있었으며, 이들에 대하여 SEM/EDS 분석을 실시한 결과를 Fig. 13과 Fig. 14에 나타내었다. 분석결과 각섬석과 감람석의 표면에서 다량의 철 성분이 함유된 철(수)산화광물이 침전되었음을 알 수 있었다(Fig. 13과 Fig. 14). 이러한 결과는 Ca-사장석보다 각섬석과 감람석으로부터 Fe와 Mg 용해가 더 많이 일어나지만 이 중 일부가 Fe(Mg)-(수)산화 광물로 표면에 재 침전되어, 반응 후 표면거칠기값의 증가율과 염수 중 Fe 농도는 Ca-사장석보다 오히려 낮게 나타나는 것으로 판단된다.

#### 4. 결 론

본 연구를 통하여 고압과 대기압에서 측정된 pH 값에 큰 차이가 없다는 것을 밝혀내었고, 이산화탄소 지중저장에서의 지하 심부대수층에 초임계이산화탄소를 주입할 경우 초임계이산화탄소와 접촉하는 심부지하수의 pH는 단시간 내에 약 3.6 정도로 낮아져 주변 광물의 용해/침전 반응이 활발히 일어나게 됨을 알 수 있었다. 염수에 용해된 초임계이산화탄소에 의해 Ca-사장석, 각섬석, 감람석 모두 30일 이후에는 표면이 심하게 용해되어 표면거칠기가 증가하는 것을 확인함으로써 암석풍화 정도를 표면거칠기값의 변화로 정량화할 수 있었다. 지하수의 양이온 분석 결과 각섬석의 양이온 용해량이 높음에도 불구하고, 표면거칠기값의 증가율이 Ca-사장석에 비해 낮은 이유는 Fe 이온이 용해가 일어난 광물 표면에 산화(또는 수산화)광물의 형태로 2차 침전되었기 때문으로 판단되었다. 실험 결과 심부 대수층을 대상으로 이산화탄소의 지중저장이 이루어지는 경우,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  이온의 용해반응이 가장 활발하게 일어나며, 30일의 비교적 짧은 반응에 의하여 Ca-사장석, 각섬석, 감람석의 풍화가 두드러져 암석의 물성변화 및 초임계이산화탄소 거동 변화를 초래할 수 있을 것으로 판단되었다. 심부 대수층의 구성 광물에 대한 정량적인 용해량과 2차 광물 침전량을 규명하

는 실내실험과 실제 지중저장 지역의 암석의 지화학 반응에 의한 암석의 물성 변화(공극특성)에 대한 연구를 진행 중이다.

#### 사 사

이 논문은 2010년도 정부재원(지식경제부 기술혁신사업비: 2010T100100534)으로 한국에너지기술평가원의 지원을 받아 연구되었음. 본 논문을 세심하게 심사하여주신 심사자들에게 감사드립니다.

#### 참고문헌

- Akimoto, K., Kotsubo, H., Asami, T., Li, X., Uno, M., Tomoda, T. and Ohsumi, T. (2004), Evaluation of carbondioxide sequestration in Japan with a mathematical model, *Energy*, v.29, p.1537-1549.
- Bachu, S. (2000), Sequestration of  $\text{CO}_2$  in geological media: criteria and approach for site selection in response of climate change, *Energy Conversion and Management*, v.41, p.953-970.
- Bachu, S., Gunter, W.D. and Perkins, E.H. (1995), Aquifer disposal of  $\text{CO}_2$ -hydrodynamic and mineral trapping, *Energy Conversion and Management*, v.35, p.269-279.
- Chae, G., Yun, S., Choi, B., Kim, K. and Shevalier, M. (2005), Geochemical Concept and Technical Development of Geological  $\text{CO}_2$  sequestration for Reduction of  $\text{CO}_2$ , *Econ. Environ. Geol.*, v.38(1), p.1-22
- Choi, B., Chae, G., Kim, K. and Yun, S. (2009), Reactive transport modeling on the behavior of  $\text{CO}_2$  and  $\text{SO}_2$  injected into deep saline aquifer. *J. Geologic. Soc. Kor.*, v.45, p.473-484.
- Emberley, S., Hutcheon, I., Shevalier, M., Durocher, K., Gunter, W.D. and Perkins, E.H. (2004), Geochemical monitoring of fluid-rock interaction at  $\text{CO}_2$  storage at the Weyburn  $\text{CO}_2$ -injection enhanced oil recovery site, Saskatchewan, Canada, *Energy*, v.29, p.1393-1401.
- Faure, G., (1998), Principles and applications of geochemistry: A comprehensive textbook for geology students 2nd edition, Prentice Hall, 600p.
- Gunter, W.D., Wiwchar, B. and Perkins, E.H. (1997) Aquifer disposal of  $\text{CO}_2$  rich greenhouse gases: extension of the time scale of experiment for  $\text{CO}_2$  sequestering reactions by geochemical modeling. *Mineralogy and Petrology*, v.59, p.121-140.
- 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*, v.38, p.193-198.
- IPCC, (2007), climate change 2007: The physical science basis. Fourth assessment report, IPCC Secretariat, Genva, Switzerland.
- Kim, J., Kim, J. and Wang, S. (2009), Numerical sim-

- ulation of impacts of mineralogical compositions on efficiency and safety of geologic storage of carbon dioxide in deep sandstone aquifers. *J. Geologic. Soc. Kor.*, v.45, p.493-516.
- Kim, T., Kim, J. and Yum, B. (2009), Current status of CO<sub>2</sub> injection system for geologic sequestration in foreign countries. *J. Geologic. Soc. Kor.*, v.45, p.557-568.
- Lackner, K.S., Butt, D.P. and Wendt, C.H. (1997) Magnesite disposal of carbon dioxide. In: Proceedings of the 22nd International Technical Conference on Coal Utilization & Fuel Systems, Clearwater, Florida, p.419-430.
- Lee, Y., Park, Y., Kwon, S. and Sung, W. (2008), The feasibility study for CO<sub>2</sub> sequestration into deep saline aquifer at Gorae-V structure in Korea. *Journal of Korean Society for Geosystem Engineering*, v.45, p.381-393.
- 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.
- O'Connor, W.K., Dahlin, D.C., Nilsen, D.N., Walters, R.P. and Turner, P.C. (2000) Carbon dioxide sequestration by direct mineral carbonation with carbonic acid. In: Proceedings of the 25th International Technical Conference on Coal Utilization & Fuel Systems, Clearwater, Florida.
- PIPER, C. S. 1944. Soil and plant analysis. Interscience Pub. Co., New York. 368p.
- Son, H., Kwon, S. and Sung, W. (2006), Analytical approach of CO<sub>2</sub> sequestration in a deep confined aquifer. *Journal of Korean Society for Geosystem Engineering*, v.43, p.275-281.
- Wang S. (2009), A proposal for regulatiog the geological sequestration of carbon dioxide. *J. Geologic. Soc. Kor.*, v.45(5), p.569-577.
- Wolery, T.J. (1992), EQ3/6: Software package for geochemical modeling of aqueous systems: Package overview and installation guide (version 7.0). Lawrence Livermore National Laboratory Report UCRL-MA-110662 PT I, Livermore, California.
- Xu, T., Apps, J.A. and Pruess, K. (2004), Numerical simulation of CO<sub>2</sub> disposal by mineral trapping in deep aquifers. *Applied Geochemistry*, v.19, p.917-936.

---

2011년 1월 7일 원고접수, 2011년 4월 20일 게재승인