

## 초임계 CO<sub>2</sub>에 의한 셰일 및 사암의 물성변화 및 스웰링에 관한 연구

최채순, 송재준\*

### Swelling and Mechanical Property Change of Shale and Sandstone in Supercritical CO<sub>2</sub>

Chae-Soon Choi, Jae-Joon Song\*

**Abstract** In this study, a method is devised to implement a supercritical CO<sub>2</sub> (scCO<sub>2</sub>) injection environment on a laboratory scale and to investigate the effects of scCO<sub>2</sub> on the properties of rock specimens. Specimens of shale and sandstone normally constituting the cap rock and reservoir rock, respectively, were kept in a laboratory reactor chamber with scCO<sub>2</sub> for two weeks. From this stage, a chemical reaction between rock surface and the scCO<sub>2</sub> was induced. The effect of saline water was also investigated by comparing three conditions (scCO<sub>2</sub>-rock, scCO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-rock and scCO<sub>2</sub>-brine(1M)-rock). Finally, we checked the changes in the properties before and after the reaction by destructive and nondestructive testing procedures. The swelling of shale was a main concern in this case. The experimental results suggested that scCO<sub>2</sub> has a greater effect on the swelling of the shale than pure water and brine. It was also observed that the largest swelling displacement of shale occurred after a reaction with the H<sub>2</sub>O-scCO<sub>2</sub> solution.

The results of a series of the destructive and nondestructive tests indicate that although each of the property changes of the rock differed depending on the reaction conditions, the H<sub>2</sub>O-scCO<sub>2</sub> solution had the greatest effect. In this study, shale was highly sensitive to the reaction conditions. These results provide fundamental information pertaining to the stability of CO<sub>2</sub> storage sites due to physical and chemical reactions between the rocks in these sites and scCO<sub>2</sub>.

**Key words** CCS(carbon capture & storage), Laboratory experiment, Supercritical CO<sub>2</sub>, Rock properties, Swelling

**초 록** CO<sub>2</sub> 저장에 따른 암반 물성의 변화 분석은 지중저장소 정밀 모니터링을 위해 필수적인 요소로서 이에 대한 다양한 각도의 시험 수행과 모델링이 요구된다. 하지만 국내의 경우는 대부분 모델링 연구에 집중되고 있으며, 수치모델에서 필요로 하는 입력자료 대부분이 문헌에 기반을 둔 가정치를 사용하고 있다. 따라서 본 연구에서는 실험실 규모의 CO<sub>2</sub> 주입 환경을 모사하는 기술을 고안하고, 초임계 CO<sub>2</sub>와 반응하는 저류층 암반의 거동 분석을 위해 암석 시료를 이용한 역학적 물성 변화 위주의 실험실 시험을 실시하였다. 시험 대상은 저류층 내에서 덮개암 및 저장층 역할을 하는 셰일 및 사암으로 하였으며, 층간 결합력이 약해 팽창성이 높은 것으로 보고된 셰일에 대해서는 추가적으로 초임계 CO<sub>2</sub>에 의한 팽창성을 검토 하고자 하였다. 반응 전 후의 변형 거동 과 물성 변화 관찰을 위해 파괴 및 비파괴 분석 시험을 실시하였다. 단축압축시험 결과 분석을 위해 균열단형, 균열개시, 불안정한 균열 성장 구간을 찾아서 검토하였으며, 선형탄성 구간에서의 탄성계수 및 포아송비를 비교 분석하였다. 그리고 비파괴 시험 중 탄성과 속도 측정 시험을 통하여 초임계 CO<sub>2</sub>에 의한 암석 내부물성변화를 추정하였다. 실험결과, 초임계 CO<sub>2</sub> 및 염수, 물 등 반응 조건이 변화함에 따라 암석의 변형거동 양상은 크게 달랐으며 물성 변화도 관측되었다. 덮개암 역할을 하는 셰일의 경우 사암에 비해 반응조건에 따라 물성이 민감하게 변화하였는데 셰일의 이와 같은 특성은 저류층의 안정성에 영향을 미칠 것으로 판단되었다. 본 연구의 결과는 앞으로 추가 실험을 통해 저류층의 지중저장 능력 및 안정성에 영향을 미치는 주요변수들의 상호관계를 규명하는데 기초적인 자료로 활용될 수 있을 것이다.

**핵심어** 이산화탄소 포집 및 저장(CCS), 실내시험, 초임계 CO<sub>2</sub>, 암석물성, 팽창성

**Received:** Aug. 20, 2012

**Revised:** Aug. 24, 2012

**Accepted:** Aug. 24, 2012

**\*Corresponding Author:** Jae-Joon Song

Tel) +8228809043, Fax) +8228718938

E-Mail) songjj@snu.ac.kr

Seoul National University, 599 Gwanak-ro Gwanak-gu,  
Seoul, Korea

### 1. 서론

CO<sub>2</sub>의 대염수층내 저장은 CO<sub>2</sub> 포집 및 저장기술의 일환으로 지중저장 분야에서의 각광받는 기술로 대두되고 있다. 하지만 저류층에 주입된 CO<sub>2</sub>에 의한 암석 조직의 손상과 2차 광물의 생성은 저류층 암석의 공극률 및 강도와 같은 물리, 역학적 성질 변화를 야기시킬 수 있기 때문에 그 기술의 위험성이 존재한다. 최근의 연구(Ko et al., 2011, Shao et al., 2011b)에 의하면 이러한 암석물성 변화는 비교적 짧은 시간안에 발생할 수 있으며 염분의 농도, 온도, 압력 등 여러 가지 변수에 의한 영향을 받는다고 하였다. 따라서 CO<sub>2</sub>저장 저류층의 단기 및 장기적 안정성을 예측하기 위하여 CO<sub>2</sub>에 의한 암석의 물성 및 역학적 성질 변화에 관한 실내실험 연구가 요구 되지만 이러한 연구는 아직 많지 않다(Guen et al., 2007).

이에 본 연구는 초임계 CO<sub>2</sub>에 의한 암석의 광물학적 변화를 유도하고 반응 전 후 암석 시험편의 역학적 성질 변화를 비교, 분석 하고자 먼저 실험실 규모의 CO<sub>2</sub> 주입환경 모사를 위한 방법을 고안하였다. 고온고압반응기의 온도 및 압력을 각각 80°C~100°C 와 10 MPa로 유지시켜 초임계 환경을 구현한 후 반응기 챔버 내에 암석 시료를 넣고 약 2주간 초임계 CO<sub>2</sub>에 노출 시켜서 암석 표면에서의 광물학적 변화를 유도하였다. 이 때 시험 대상 암석은 저류층 내에서 덮개암 및 저장층 역할을 하는 셰일 및 사암으로 하였다. 암석 표면에서의 초임계 CO<sub>2</sub> 및 염수에 의한 광물의 변화는 Fig. 1과 같이 주입된 초임계 CO<sub>2</sub>가 저류층의 물 또는 염수에 용해되고 이 유체가 부력에 의해 상승할 때 덮개암의 하부면 또는 저장층 상부 면에서 작용할 수 있기 때문에 중요하다 할 수 있다(Shao et al., 2011b). 이와 같이 현장조건을 고려하여 초임계 CO<sub>2</sub> 및 염수와 암석 시험편

을 2주간 반응 시킨 후 반응 전과 반응 후의 시료에 대해 파괴 강도 및 공극률 등 물성 변화를 관찰 하고자 파괴 및 비파괴 시험을 실시하였다. 파괴시험에는 단축 압축시험을 실시하여 암석의 파괴 및 변형거동을 분석 하였으며, 비파괴 시험에는 탄성과 속도를 측정하여 반응 전 후의 암석내부 물성변화를 추정하였다.

특히 셰일에 대해서는 반응 조건별로 나타나는 팽창 변위를 비교 분석 하였다. 셰일은 셰일 내 포함된 스멕타이트(smectite), 버미큘라이트(vermiculite), 몬모릴로나이트(montmorillonite)와 같은 점토 광물의 층간 결합력이 약해 다른 이온이나 물 분자가 이 층간에서 자유롭게 교환될 수 있어 팽윤성(swelling)이나 팽창성(expansion)이 매우 높은 것으로 보고되고 있다. 실례로 Alemu et al. (2011)은 셰일 내 포함된 녹니석(chlorite)이 초임계 CO<sub>2</sub>와 반응 하면 팽창성 광물 중 하나인 스멕타이트(smectite)를 형성한다고 보고한 바있다. 시험 결과에 의하면 반응 전 시료에 포함되어 있던 녹니석(chlorite)과 일라이트(illite)와 같은 점토 광물이 팽창성 점토 광물인 스멕타이트(smectite)를 형성 시키며 5주 반응 후에는 약 2/3 정도 가량의 점토광물이 팽창성 점토 광물로 변화 된다고 분석하였다.

본 연구에서 수행한 실내실험은 저류층의 지중저장 능력 및 안정성에 영향을 미치는 주요변수(온도, 압력, 염수의 농도, 염수-초임계CO<sub>2</sub>-암석 반응에서의 광물학적 변화에 의한 암석의 역학적 성질 변화)들의 상호관계를 규명하는데 기초적인 자료로 활용될 수 있을 것이다.

### 2. 실험 방법

#### 2.1 초임계 CO<sub>2</sub> 주입환경 구현

본 연구에서 수행한 CO<sub>2</sub>의 초임계 상태 구현에는 최대압력 및 온도범위가 각각 15 MPa과 350°C인 고온고압반응기(Reaction Engineering 社)를 이용하였다. 기존의 고온고압반응기를 이용한 실내 시험 연구들(Okamoto et al., 2005, Shao et al., 2011a)이 작은 사이즈의 직육면체 암석 시료(1×1×1 cm) 또는 암석 파우더를 반응시키기 위하여 작은 용량의 고온고압반응기를 사용한 것에 비해 본 시험에서는 사이즈가 큰 암석 코어 시료(D: 38 mm, H: 70 mm)뿐만 아니라 동시에 많은 개수의 시료를 반응시킬 수 있도록 대용량의 반응기(30 L)를 사용한 것이 특징이다. 사이즈가 큰 시료를 반응시키는 이유는 본 연구에서 역학적 성질 변화 관찰을 위해 단축압축시험을 실시하였는데 이 때 요구되는 시험편의 적정 크기가 정해져 있기 때문이다. 하지만 대용량

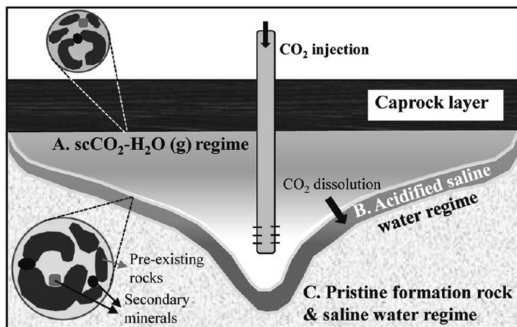


Fig. 1. Schematic diagram of potential CO<sub>2</sub>-brine-rock interaction in a saline formation (Shao et al., 2011b)

의 반응기를 사용할 때 CO<sub>2</sub>기체를 챔버 내에 직접 주입하여 8 MPa 이상의 압력을 형성하여 조절할 경우 소모되는 기체 CO<sub>2</sub>의 부피가 지나치게 많아지는 문제점이 발생하였다. 따라서 작은 부피로 많은 양의 기체 CO<sub>2</sub>를 발생시키는 고체 CO<sub>2</sub>(드라이아이스)를 반응기 챔버 내부에 직접 넣어 승화되는 CO<sub>2</sub>로 반응기 내부압을 상승시켜 압력을 조절하는 방식으로 실험을 진행하였다. 본 연구에서는 실제 저장부지와 비교하여 상대적으로 짧은 기간 동안 반응시켜야 하는 실내 실험의 시간적 한계를 극복하기 위하여 일반적인 주입환경(50°C)보다 높은 온도인 90~100°C에서 챔버 내부압력을 10 MPa로 유지시켜 반응실험을 실시하였다. 이 때 챔버 내부압을 10 MPa로 상승시키기 위한 고체 CO<sub>2</sub>의 양은 van der Waals의 상태 방정식을 이용하여 추정하였다. 실내실험의 시간적 한계를 극복하기 위한 방안들은 기존의 실내실험 연구들(Alemu et al., 2011, Suto et al., 2007, Kaszuba et al., 2003)에서 제시 되었으며, 빠른 반응 모사를 위해 암석 시험편의 사이즈를 최대한 작게 하여 CO<sub>2</sub>에 노출되는 표면을 증가시키거나, 반응온도가 높을수록 규산염광물이 반응하는 속도가 증가하는 성질을 이용하여 80~250°C의 온도조건에서 반응시키는 방법으로 보고하고 있다.

그리고 본 연구에서는 실제 저장부지의 현장조건을 고려하여 염수의 유무 및 농도에 의한 영향을 파악하고자 초임계CO<sub>2</sub>-암석(이후 Case C), 초임계CO<sub>2</sub>-물-암석(이후 Case WC), 그리고 초임계CO<sub>2</sub>-염수(IM)-암석(이후 Case BC)과 같이 세 가지 경우의 주입환경을 모사하여 그 영향을 분석하였다. 추가적으로 같은 온도 조건 하에 초임계 CO<sub>2</sub>가 용해되지 않은 물(이후 Case W)과 염수(이후 Case B)에도 암석을 2주간 반응시켜 초임계 CO<sub>2</sub>가 암석의 물성 변화에 미치는 정도를 명확히 파악하고자 하였다. 물과 염수를 고려한 초임계 CO<sub>2</sub>영향 평가 시험 방법은 Shao et al. (2011a)가 제시한 바와 같이 암석 시험편을 증류수 또는 염수에 포화시키고 이 포화 용기를 고온고압 반응기 챔버 내에 넣은 후 챔버 내부를 90~100°C 및 10 MPa의 온도, 압력조건으로 상승시켜 초임계 환경으로 유지시키는 방식으로 하였다(Fig. 2).

## 2.2 초임계 CO<sub>2</sub>에 의한 세일의 팽창성 측정

각기 다른 환경(초임계 CO<sub>2</sub>, 초임계 CO<sub>2</sub>-물, 초임계 CO<sub>2</sub>-염수)에 반응 후 나타나는 세일의 팽창성을 검토하기 위하여 반응 전, 후의 시험편에 대해 세일의 층리에 수직인 축 방향으로의 변위를 측정하였다. 물에 의한 세일의 팽창성에 관한 연구(Wong, 1998, Hawlader

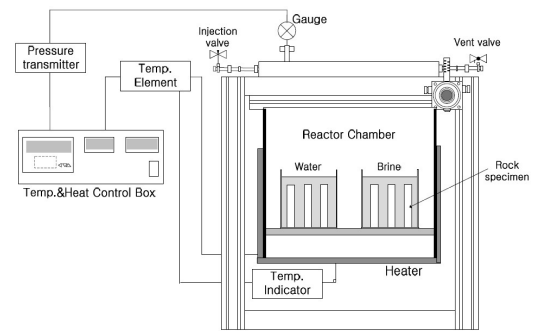


Fig. 2. A schematic of the experimental system for the interaction between the CO<sub>2</sub> and the brine

et al., 2003)에 의하면 시험편의 모든 방향에서의 구속압을 배제한 자유팽창시험을 실시할 경우 세일은 횡방향에 대한 축방향 팽창 변형률 비가 약 1.74~4.52 정도로 나타난다고 보고하고 있다. 본 연구는 고온고압반응기 챔버 내부에 암석 시험편을 넣어 구속이 없는 상황에서 초임계 CO<sub>2</sub>와 반응시키는 시험의 특성 상 자유팽창시험이라고 간주 할 수 있다. 따라서 그 영향이 더 크다고 보고된 세일의 층리에 수직인 축방향 팽창 변위를 측정하여 초임계 CO<sub>2</sub>에 의한 팽창 가능성을 분석하고자 하였다.

팽창 변위는 5가지 환경(Case W, B, C, WC, BC)하에 2주간 반응시킨 시험편에 대하여 반응 전 후의 높이를 측정하여 비교 분석하였다. 미세한 팽창 변위 측정을 위해서 암석 시료의 편평도 시험(flatness test)방법에 근거하여 시험을 실시하였다.

시험편의 윗면과 아랫면에 각각 16개의 점들을 표시하고 각 점들의 높이를 분해능이 0.001 mm인 다이얼게이지(Mitutoyo 社)를 이용해 측정하였다(Fig. 3). 측정시 오차 범위의 확인을 위해 3회 이상 측정하였으며 오차 범위는 약 ±0.003 mm로 나타났다. 최종적으로 시험편당 32개의 측정값들을 평균하여 축방향 팽창 변위 값을 도출하였다.

## 2.3 단축압축시험

단축압축시험을 통해 암석 시험편의 압축강도를 산정하였고 응력-변형률 곡선을 구하여 탄성계수 및 포아송비를 분석하였다. 대상 암석은 반응 시키지 않은 시험편(dry-rock)과 5가지 환경(Case W, B, C, WC, BC)하에 반응 시켰던 세일 및 사암 시험편들에 대해 모두 시험을 실시하였다. 이때의 축방향 압축력은 일본 Shimadzu사의 최대 재하중이 200t인 하중기를 사용하였다.

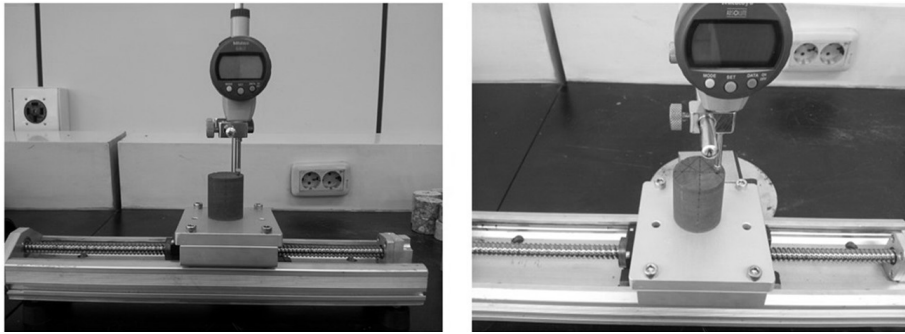


Fig. 3. A general view of the swell displacement measurement test with the dial gauge

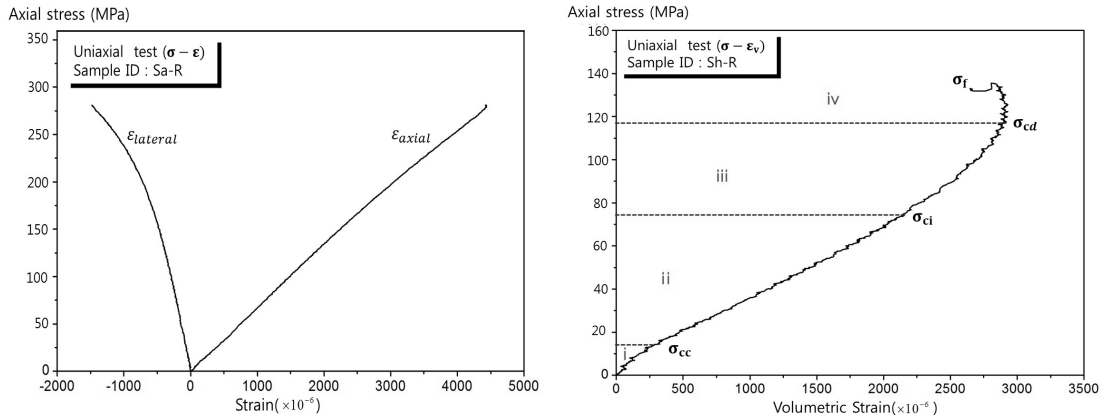


Fig. 4. The stress-strain and stress-volumetric strain curve in the uniaxial compression test

본 연구에서는 단축압축시험을 통해 반응전 후 시험편의 변형 파괴 거동 및 물성 변화 양상을 좀 더 정확하게 비교, 검토하고자 시험을 통해 얻은 응력-변형을 곡선을 통해 파괴과정을 네 개의 구간으로 나누어 분석하였다. 우선 Fig. 4와 같이 응력-체적변형을 곡선을 토대로 최대압축응력(peak stress,  $\sigma_f$ )까지 균열손상 단계별 응력수준을 균열단힘응력( $\sigma_{cc}$ ), 균열개시응력( $\sigma_{ci}$ ), 균열손상응력( $\sigma_{cd}$ )으로 구분하고 각 구간에서의 응력수준을 최대 응력에 대한 백분율로 나타내어 검토하였으며, 동일한 방법으로 각 균열손상 단계의 축방향 변형률과 횡방향 변형률을 최대강도 지점의 변형률로 정규화 하여 변형 거동 양상을 분석하였다. 위의 응력-체적변형을 곡선을 토대로 도출한 파괴 과정 구간을 응력-변형을 곡선에도 적용하였으며 이 때의 선형 탄성구간(구간 ii)에서의 접선 탄성계수 및 포아송비를 분석하여 반응 전 후의 암석 물성 변화를 검토 하였다. 그리고 시험 전 모든 시험편들에 대해 동일한 조건을 적용하기 위해 2주간 각 환경에 반응 시켰던 시험편들은 반응기



Fig. 5. Process for measuring the elastic wave velocity

챔버에서 꺼내  $105 \pm 2^\circ\text{C}$  의 건조기 속에서 24시간 정도 건조시킨 후 단축압축시험을 진행하였다.

#### 2.4 탄성파속도 측정 시험

본 연구에서는 Fig. 5와 같이 암석시험편의 건조 또는 포화 상태별로 4단계의 절차를 걸쳐 탄성파속도 측정 시험을 실시하였다. 그 이유는 Case W, B, WC, BC 시험편들의 경우 2주간 반응 후 반응기 챔버에서 꺼내었을 때 물 또는 염수에 포화된 상태로 존재하게 된다. 따라서 각 반응조건이 암석의 물성 변화에 미치는 영향을 정확하게 분석하기 위해서는 시험편의 건조 또는 포화

**Table 1.** Before and after the difference in the height and the maximum and minimum displacement of measured points

	Average height difference (mm)	Average max displacement (mm)	Average min displacement (mm)
Case W	0.048	0.057	0.040
Case B	0.037	0.049	0.028
Case C	0.066	0.090	0.040
Case WC	0.100	0.115	0.083
Case BC	0.040	0.056	0.023

된 상태에서의 탄성파속도 변화를 분석하는 것이 필요하다.

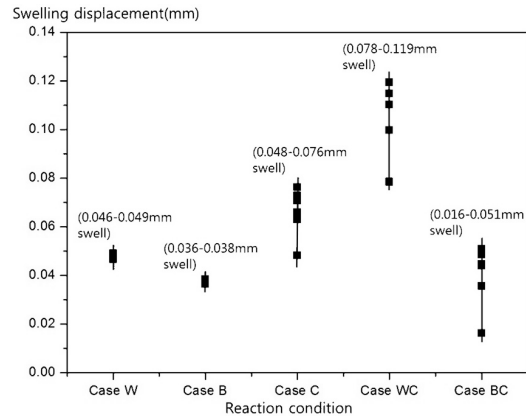
탄성파의 전파속도 변화에 대해서는 공극을 채우는 유체의 탄성적 성질과 공극률, 공극의 형태 등에 크게 좌우된다고 알려져 있다(Otheim et al., 2011). 특히 P파의 경우 S파에 비해 공극수의 영향에 좀 더 민감하게 변화하고 S파의 경우 유체를 통과하지 못하는 성질을 가지고 있기 때문에 본 연구에서는 P파 속도만 측정하는 방식으로 시험을 실시하였다. Fig. 5의 두 번째 단계는 시험편을 물 또는 염수가 담긴 용기에 넣고 이 용기를 진공포화기에 24시간 유지시켜서 시험편을 포화상태로 만든 후 탄성파속도 측정을 실시하는 방식으로 하였다.

### 3. 시험 결과

#### 3.1 셰일의 팽창변위 분석

팽창변위 분석을 위한 셰일 시험편의 개수는 Case W, B의 경우는 각각 3개, Case C, WC, BC의 경우는 각각 5개의 시험편을 대상으로 하였다. Table 1은 각각의 시험편에 대해 32개의 점들에서 측정된 높이들을 합산하여 반응 전의 평균 높이와 반응 후의 평균높이 차이를 비교한 표이다. 그리고 측정이 이루어진 점에서의 최대 변위와 최소 변위의 평균값을 추가적으로 나타내었다.

Fig. 6은 각 반응 조건에 따른 셰일의 팽창변위를 그래프로 나타낸 것이다. 그래프상의 한 개의 점은 시험편 한 개에서 측정된 팽창 변위를 뜻하며, 같은 반응조건상의 점들 중에서도 가장 상부에 위치한 점이 가장 큰 팽창변형을 나타낸 시험편에서 측정된 값이다. 먼저 초임계 CO<sub>2</sub>가 셰일의 팽창에 미치는 영향은 증류수 또는 염수 보다 큰 것으로 분석되었다. 가장 큰 팽창 변형의 발생은 초임계 CO<sub>2</sub>가 용해된 증류수에 반응한 5개의 시험편들에서 나타났으며 그 크기는 약 0.078~0.119 mm 정도로 나타났다. 이는 물만 존재하는 환경에 반응시



Case W: H<sub>2</sub>O, Case B: Brine, Case C: scCO<sub>2</sub>  
Case WC: H<sub>2</sub>O+scCO<sub>2</sub>, Case BC: Brine+scCO<sub>2</sub>

**Fig. 6.** Swelling displacement of shale according to the reaction condition

켰던 시험편들(Case W)의 팽창 변형이 약 0.046~0.049 mm 정도로 나타난 것에 비해 그 크기가 약 2배가 되는 것으로 초임계 CO<sub>2</sub>가 물에 용해되면서 물이 셰일의 팽창에 미치는 영향이 증대된 것으로 분석된다. 그리고 초임계 CO<sub>2</sub>가 용해된 염수 또한 순수한 염수와 반응 후 관찰된 팽창 변위보다 컸지만 그 영향이 증류수에 비해 작은 것으로 분석되었다. 기존의 연구결과(Izgec et al., 2007)와 비교했을 때 염수의 농도가 커질수록 물에 용해되는 CO<sub>2</sub>의 양이 작아지기 때문에 증류수에 비해 염수에 용해된 CO<sub>2</sub>가 팽창에 미치는 영향이 감소한 것으로 추정되었다.

그리고 Fig. 6에 나타난 바와 같이 초임계 CO<sub>2</sub>가 존재하는 Case C, WC, BC의 환경하에서 반응한 각 시험편들의 팽창 변형의 분산 정도가 물 또는 염수에 의한 시험편들의 팽창 변형 분산치 보다 더 큰 것으로 나타났으며 이는 CO<sub>2</sub>가 존재하는 환경에 반응 후 나타나는 셰일의 팽창이 균질하지 못한 것으로 분석되었다.

이러한 결과를 통해 초임계 CO<sub>2</sub> 및 초임계 CO<sub>2</sub>가 용해된 물 또는 염수에 의한 셰일의 팽창현상에 관해 시험편의 개수를 늘려 추가적인 데이터 확보뿐만 아니라 시간에 따른 팽창변위의 분석이 필요할 것으로 판단되었다.

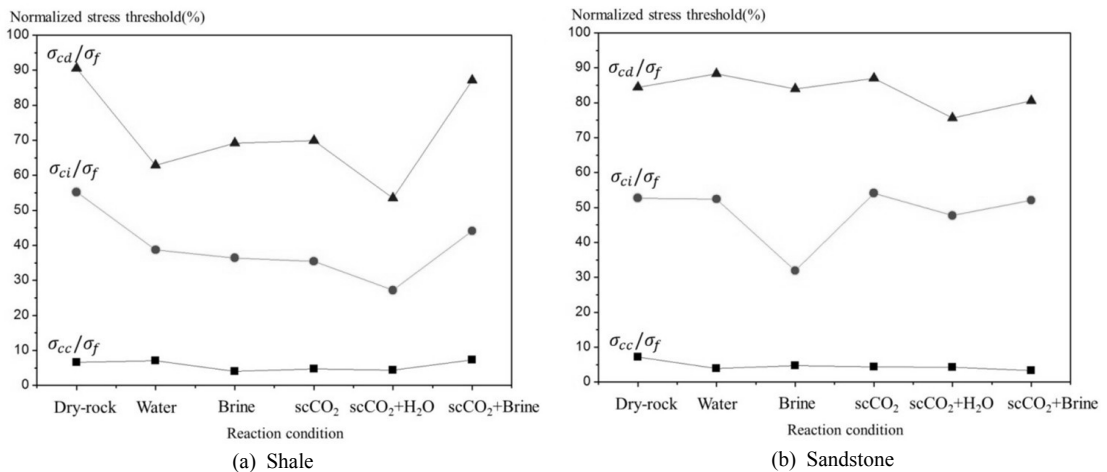
#### 3.2 단축압축시험을 통한 물성 변화 분석

##### 3.2.1 균열손상 단계별 응력수준 비교

Table 2에 응력-체적변형을 곡선으로부터 구한 각 시험편의 균열단점, 균열개시 및 균열손상응력 수준을 최

**Table 2.** The normalized values of the stress thresholds for shale and sandstone

Reaction condition	Peak stress, $\sigma_f$ (MPa)		Crack closed stress ( $\sigma_{cc}/\sigma_f \times 100$ , %)		Crack initiation stress ( $\sigma_{ci}/\sigma_f \times 100$ , %)		Crack damage stress ( $\sigma_{cd}/\sigma_f \times 100$ , %)	
	Shale	Sand stone	Shale	Sand stone	Shale	Sand stone	Shale	Sand stone
Case R	138.8	248.4	6.6( $\pm 0.39$ )	7.2( $\pm 1.19$ )	55.2( $\pm 1.82$ )	52.7( $\pm 5.73$ )	90.5( $\pm 2.71$ )	84.4( $\pm 3.13$ )
Case W	122.6	265.0	7.1( $\pm 1.51$ )	3.9( $\pm 0.02$ )	38.7( $\pm 6.91$ )	62.4( $\pm 2.26$ )	62.9( $\pm 9.18$ )	88.3( $\pm 2.14$ )
Case B	121.9	217.5	4.0( $\pm 0.17$ )	3.7( $\pm 0.35$ )	36.4( $\pm 2.17$ )	31.9( $\pm 0.14$ )	69.2( $\pm 0.66$ )	84.0( $\pm 0.03$ )
Case C	163.1	276.0	4.7( $\pm 0.68$ )	4.7( $\pm 0.52$ )	35.4( $\pm 6.88$ )	54.1( $\pm 1.91$ )	69.9( $\pm 7.42$ )	87.0( $\pm 5.13$ )
Case WC	145.5	262.1	4.4( $\pm 0.88$ )	3.4( $\pm 0.75$ )	27.2( $\pm 7.09$ )	47.7( $\pm 2.48$ )	53.5( $\pm 6.21$ )	75.6( $\pm 5.31$ )
Case BC	111.8	241.4	7.3( $\pm 0.88$ )	4.4( $\pm 0.26$ )	44.1( $\pm 12.1$ )	56.3( $\pm 5.86$ )	85.5( $\pm 10.9$ )	80.5( $\pm 5.80$ )



**Fig. 7.** Effects of reaction conditions on changes of the stress threshold in shale and sandstone

대 응력에 대한 백분율로 나타내어 거동 양상을 비교하고자 하였다. 각각의 응력수준들은 반응조건별로 5개 이상의 시험편들을 통해 얻어진 평균값이며 괄호안의 값은 표준편차를 나타낸다. 그리고 Fig. 7에 반응조건별 응력수준 변화를 용이하게 비교하기 위하여 응력수준들의 평균값을 그래프로 나타냈다.

세일은 각 구간에서의 응력수준의 증가 및 감소는 반응 환경에 따라 각기 다르지만 공통적으로 물, 염수 그리고 초임계CO<sub>2</sub>만 반응시킨 시험편들의 안정한 균열성장( $\sigma_{ci}/\sigma_f$ ) 및 불안정한 균열 성장( $\sigma_{cd}/\sigma_f$ )이 발생하는 응력 수준이 비슷한 것으로 나타났다. 그러나 초임계 CO<sub>2</sub>가 용해된 물에 반응한 시험편들의 각 구간에서의 응력수준 감소는 가장 눈에 띄었으며 특히 균열손상응력 수준이 최대 하중의 60%이하 정도로 나타났다. 이는 초임계 CO<sub>2</sub>가 용해된 물에 반응한 세일 시험편의 경우 최대하중의 60%수준의 응력만을 작용시키고 그 크기를 동일하게 유지시키면 균열이 계속적으로 전파되

어 일정시간 내 파괴가 발생할 가능성이 있다고 판단되었다(Chang and Lee, 2005, Jang et al., 2010).

사암의 경우 반응 후 시험편들의 초기 균열단층응력 수준이 반응시키지 않은 시험편과 비교했을 때 약 3~5%정도 감소하는 경향을 나타내었다. 하지만 이후의 균열개시응력과 균열손상응력 수준은 반응조건에 따라 약간의 차이는 보이지만 어떠한 경향성을 보이지는 않았다.

위에서 언급한 바와 같이 반응 조건에 따른 파괴과정 구간별 응력수준 변화는 사암에 비해 세일이 더 뚜렷이 나타났고 반응 후 세일 시험편들에서 나타나는 균열단층, 균열개시 및 균열손상응력 수준들의 표준 편차가 반응시키지 않은 시료에 비해 커지는 경향을 보였다 (Table 2). 이러한 변화는 각각의 환경에 반응 후 나타나는 세일의 물성변화가 일정하지 않으며 그 변동성이 크다고 분석되었다. 세일의 이와 같은 특성은 세일이 저류층의 덮개암 역할을 한다는 점에서 CO<sub>2</sub> 주입시 저

류층의 안정성에 영향을 미칠 것으로 판단되었다.

**3.2.2 균열전파 단계별 변형률 크기 비교**

본 연구에서는 균열전파 단계별 축방향 및 횡방향 변형률을 최대강도 지점의 변형률로 정규화시켜 변형거동 특성을 분석하였다.

물 또는 염수에만 반응 시킨 셰일과 사암 시험편들의 균열전파 단계별 축 및 횡방향 변형률이 최대강도까지 발생한 변형률에서 차지하는 비율은 반응시키지 않은 시험편들과 유사하였다. 따라서 초임계 CO<sub>2</sub>가 존재하는 환경(Case C, Case WC, Case BC)에 반응한 셰일과 사암의 균열전파 단계별 축, 횡방향 변형률 비율을 반응시키지 않은 시험편들의 변형률 비율과 비교하여 Fig. 8과 Fig. 9에 그래프 형태로 나타내었다.

셰일의 경우 초임계 CO<sub>2</sub>가 존재하는 환경에 반응한

시험편들은 반응시키지 않은 시험편에 비하여 균열손상능력 수준 이전까지 발생한 변형이 상대적으로 미비한 것으로 분석되었다. 이 때 축방향 보다 횡방향 변형 비율의 차이가 더 크게 나타났으며 이는 균열손상능력 수준 이 후에 발생한 불안정한 균열들의 전파로 인해 대부분의 횡방향 변형이 발생하였음을 알 수 있다. 그리고 그 정도로 보아 초임계 CO<sub>2</sub>가 용해된 물에 반응한 셰일 시험편의 경우 최대강도까지 발생한 횡방향 변형률의 약 23%만이 균열손상능력 수준 이전에 발생하였으며 이는 반응하지 않은 시험편에 비해 상대적으로 연성특성이 강화되어 급격한 취성 파괴가 발생하지 않은 것으로 판단되었다.

사암의 경우 셰일과 비교하였을 때 각 반응 조건 별 변형 비율의 변화가 크지 않았으며, 초임계 CO<sub>2</sub>만 반응 시킨 사암 시험편의 경우 셰일과 다르게 변형 비율 변

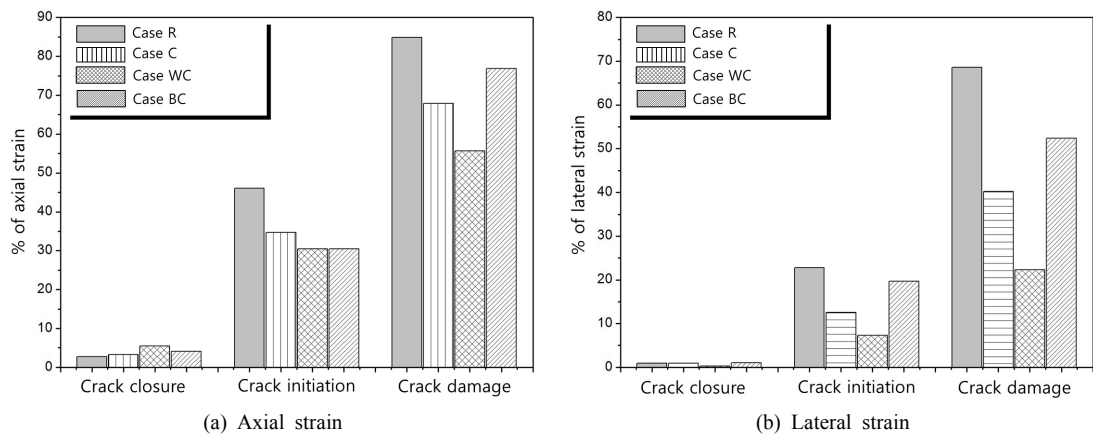


Fig. 8. Percentage of total axial and lateral strain corresponding to the stress thresholds of shale

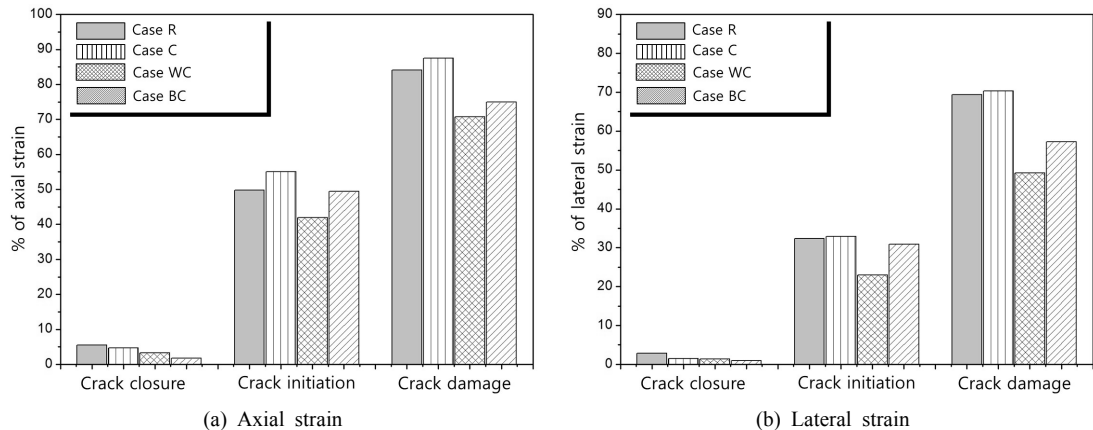


Fig. 9. Percentage of total axial and lateral strain corresponding to the stress thresholds of sandstone

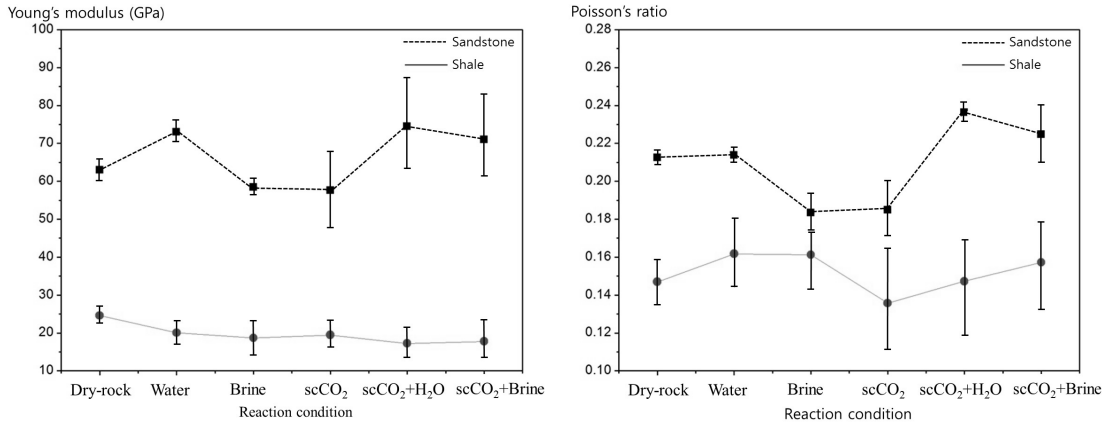


Fig. 10. Young's modulus and Poisson's ratio changes in the elastic region for shale and sandstone

Table 3. P-wave velocities measured by stages in dry and saturation conditions

Rock	Reaction condition	Before the reaction (P-wave, km/s)		After the reaction (P-wave, km/s)	
		1 (Dry condition)	2 (Saturation condition)	3 (Saturation condition)	4 (Dry condition)
Shale	Case W	3.55	4.38	4.28	3.50
	Case B	3.53	4.31	4.19	3.45
	Case C	3.62	•	•	3.74
	Case WC	3.36	4.10	3.21	3.07
	Case BC	3.24	4.04	3.19	2.94
Sandstone	Case W	5.48	5.58	5.59	5.48
	Case B	5.57	5.57	5.57	5.57
	Case C	5.32	•	•	5.38
	Case WC	5.67	5.67	5.67	5.67
	Case BC	5.68	5.68	5.68	5.68

화가 거의 나타나지 않았다. 그러나 세일과 공통적으로 초임계 CO<sub>2</sub>가 용해된 물에 반응한 시험편들에서 변형 비를 감소가 가장 눈에 띄었다.

### 3.2.3 탄성계수 및 포아송비 분석

체적 변형을 곡선을 통해 얻은 균열전파 단계별 구간을 응력-변형률 곡선에도 적용하여 선형 탄성거동을 하는 구간에 대해 점탄성계수 및 포아송비를 분석하였다. Fig. 10은 세일과 사암의 각 반응 조건에 따른 탄성계수 및 포아송비 변화를 나타낸 것이다. 그래프의 가운데 점은 시험편들의 평균값을 나타내고 실선은 시험편들에서 얻어진 탄성계수 및 포아송비 값들의 범위를 나타낸다.

반응시키지 않은 세일과 사암 시험편들의 탄성계수는 평균적으로 각각 23 GPa과 64 GPa로 분석되었다. 하지만 각각의 환경에 2주간 반응시킨 후 나타난 탄성계

수의 변화는 세일과 사암 모두 일정한 경향성을 찾기 힘들었으며 포아송비 또한 뚜렷한 변화를 찾기 힘들었다. 하지만 공통적으로 세일과 사암 모두 반응 후 나타난 시험편들의 탄성계수 및 포아송비의 표준편차가 커지는 것을 확인할 수 있었다(Fig. 10의 실선 표시). 이러한 결과는 기존의 연구 결과(Rimmele et al., 2009)와 유사한 것으로서 Rimmele et al., (2009)은 초임계 CO<sub>2</sub>에 의해 사암의 공극률 및 투과율이 변하지만 탄성계수 및 포아송비 변화는 눈에 띄지 않았으며, 다만 각각의 시험편들에서 나타나는 강도, 포아송비, 탄성계수의 변동치가 크게 나타난다고 보고한 바 있다.

### 3.3 탄성파 속도 변화 분석

Table 3은 각각의 환경에 반응시킨 시험편들의 건조 및 포화상태별 P파 속도 측정 결과를 나타낸 것이다.



Case C의 시험편들의 경우 2주간 반응 후 반응기 챔버에서 꺼내었을 때 건조된 상태로 존재하기 때문에 두 번째와 세 번째 측정 단계를 거치지 않았다.

우선 사암의 경우 건조 및 포화상태에 따른 P파 속도의 변화가 나타나지 않았으며 각 환경에 2주간 반응시킨 시험편들에서도 반응 전과 반응 후의 속도변화가 관찰되지 않았다. 다만, Case C의 시험편들의 경우 2주간 반응 후 P파 속도가 미세하게 증가한 것으로 나타났으며 이러한 결과는 세일에서도 공통적으로 나타났다.

세일의 경우 사암과 다르게 각 측정단계 별 P파 속도의 변화가 뚜렷이 나타났다. 반응 전 물에 포화시킨 시험편(Case W, Case WC)들과 염수에 포화시킨 시험편(Case B, Case BC)들의 P파 속도는 건조된 상태에서 측정된 결과값에 비해 약 0.8 km/s정도 증가한 것으로 나타났다. 그리고 각 환경에 2주간 반응시킨 후 반응기 챔버에서 꺼내자마자 측정된 P파 속도(Table 3의 세 번째 단계)는 모든 시험편들이 물 또는 염수에 포화된 상태임에도 불구하고 반응시킨 환경에 따라 변화한 정도가 다른 것으로 분석되었다. 특히 CO<sub>2</sub>가 존재하는 환경에 반응시킨 Case WC와 Case BC의 시험편들의 경우 반응 전 포화상태에서 측정된 P파 속도에 비해 약 0.9 km/s정도 감소한 것으로 나타났다. 이는 Case W와 Case B 시험편들의 P파 속도 감소정도 보다 큰 것으로서 CO<sub>2</sub>가 용해된 물 또는 염수가 암석의 밀도와 내부 및 공극구조에 더 큰 영향을 미치는 것으로 추정되었다. 또한 P파 속도가 암석 내부의 공극수의 영향을 크게 받기 때문에 공극수의 물리적 성질이 CO<sub>2</sub>가 용해되면서 변화한 것으로 판단되었다. 그리고 각각의 시험편들을 24시간동안 건조시킨 후 측정된 P파 속도(Table 3의 네 번째 단계)를 반응 전 건조상태의 P파 속도측정 결과와 비교한 결과 또한 CO<sub>2</sub>가 존재하는 환경에 반응시킨 시험편들에서 더 크게 감소하는 것으로 나타났다. 추후 이러한 탄성과 속도 측정 결과를 바탕으로 탄성과 속도 변화의 정확한 원인과 메커니즘을 규명하기 위해서는 X선 단층촬영과 같은 시험을 통해 암석내부 단면관찰 및 공극구조의 변화를 분석해야할 것으로 판단되었다.

#### 4. 결론

본 연구는 초임계 CO<sub>2</sub>에 의한 암석의 역학적 성질 변화를 비교, 분석하고자 먼저 시험실 규모의 CO<sub>2</sub> 주입 환경 모사를 위한 방법을 고안하였다. 주입환경을 구현한 후 반응기 챔버 내에 세일 및 사암 시료를 넣고 2주간 초임계 CO<sub>2</sub>에 노출시켜서 암석 표면의 화학적 변화를 유도하였다. 그리고 염수의 유무를 고려하여 반응조

건을 달리한 후 각각의 환경에 2주간 반응시킨 시료의 파괴 강도 및 공극률 등 물성 변화를 관찰하고자 파괴 및 비파괴 시험을 실시하였다. 세일의 경우 초임계 CO<sub>2</sub>에 의한 팽창 가능성을 알아보기 위하여 층리에 수직항 방향의 팽창 변위를 추가적으로 측정하였다. 본 연구에서 얻어진 결과는 다음과 같다.

1. 초임계 CO<sub>2</sub>가 세일의 팽창에 미치는 영향은 증류수 또는 염수 보다 큰 것으로 분석되었다. 본 연구에서 수행한 여러 가지 반응 조건들 중에서 가장 큰 팽창 변형의 발생은 초임계 CO<sub>2</sub>가 용해된 물에 반응한 시험편들에서 나타났다.
2. 파괴 및 비파괴 시험 결과 반응 조건에 따라 나타나는 세일 및 사암의 물성 변화 양상은 매우 다르며 그 변화 정도가 일정하지 않았다. 하지만 덮개암 역할을 하는 세일이 사암에 비해 반응조건에 따라 균열 손상응력 수준과 변형거동이 뚜렷하게 변화하는 것을 확인할 수 있었으며 그 정도로 보아 초임계 CO<sub>2</sub>가 용해된 물이 가장 큰 영향을 미치는 것으로 분석되었다. 세일의 이와 같은 특성은 저류층의 안정성에 영향을 미칠 것으로 판단되었다.
3. 선형 탄성거동을 하는 구간에 대해 접선탄성계수 및 포아송비를 분석하였다. 세일과 사암의 탄성계수와 포아송비 모두 각 환경에 반응한 후 변화하는 정도는 미비하거나 뚜렷한 변화양상을 나타내지 않았다. 다만 반응시킨 시험편들의 탄성계수와 포아송비 값들의 편차가 커지는 것으로 관찰되었으며 이는 반응 후 물성변화가 일정하지 않고 변동성이 큰 것으로 판단되었다.
4. 건조 및 포화 상태에 따라 네 단계에 걸쳐 탄성과 속도 측정 시험을 실시하여 암석의 내부 물성변화를 분석하고자 하였다. 세일의 경우에만 각 단계별 P파 속도의 변화가 관찰되었으며 변화정도를 분석해본 결과 CO<sub>2</sub>가 용해된 물 또는 염수가 암석의 밀도 및 내부조직구조 변화에 크게 영향을 미치는 것으로 분석되었다. 이러한 결과를 바탕으로 추후 X선 단층촬영을 통하여 암석 시험편의 단면 관찰 등을 통해 정확한 원인 및 메커니즘 파악이 필요할 것으로 판단되었다.

본 연구의 결과를 통해 세일이 사암에 비하여 반응조건에 의한 물성변화가 크다는 것을 확인하였지만 이러한 결과는 대상 시험편의 구성광물의 종류와 비율에 따라 달라질 수 있을 것이다. CO<sub>2</sub> 저장지층 특성화를 위한 실내시험이 이러한 암석 시험편 내 포함된 광물구성

성분뿐만 아니라 반응 조건에 따른 광물 용해 및 재결정 등 많은 변수의 영향으로 인해 연구의 어려움이 있다고 할 수 있다. 따라서 추후 이러한 변수들의 영향을 최소화 시켜서 실제 저장지층 조건을 고려한 온도 및 압력 범위에서의 암석 반응 시험과 CO<sub>2</sub> 저장 실증부지의 암석시료를 이용한 물성변화 규명에 대한 추가적인 연구가 진행되어야 할 것으로 판단된다.

## 감사의 글

이 논문은 2012년 국토해양부의 재원으로 한국해양과학기술진흥원의 지원을 받아 수행된 연구임(CO<sub>2</sub> 해양지중저장 기술개발)

## 참고문헌

1. Alemu, BinYam, L., Aagaard, P., Munz, I. A., Skurtveit, E., 2011, Caprock interaction with CO<sub>2</sub>: A laboratory study of reactivity of shale with supercritical CO<sub>2</sub> and brine, *Applied Geochemistry*, Vol. 26, pp. 1975-1989.
2. Chang, S. H., Lee, C. I., 2005, An experimental study on the determination of damage threshold in rock at different stress levels, *The journal of Korean society of explosives and blasting engineering*, Vol. 23, No. 4, pp. 31-44.
3. Guen, Y. L., Hellmann, R., Collombet, M., Gratier, J. P., 2007, Enhanced deformation of limestone and sandstone in the presence of high PCO<sub>2</sub> fluids, *Journal of Geophysical Research B: Solid Earth*, Vol. 112, B05421.
4. Hawlader, B.C., Lee, Y.N., Lo, K. Y., 2003, Three-dimensional stress effects on time-dependent swelling behaviour of shaly rocks, *Canadian Geotechnical Journal*, Vol. 40, pp. 501-511.
5. Izgec, O., Demiral, B., Bertin, H., Akin, S., 2007, CO<sub>2</sub> injection into saline carbonate aquifer formations I: Laboratory investigation, *Transport in Porous Media*, Vol. 72, No. 1, pp. 1-24.
6. Jang, B. A., Ji, H., Jang, H. S., 2010, The optimal method to determine damage threshold of rock using hwangdeung granite, *The journal of engineering geology*, Vol. 20, No. 1, pp. 89-100.
7. Kaszuba, J. P., Janecky, D. R., Snow, M. G., 2003, Carbon dioxide reaction processes in a model brine aquifer at 200°C and 200bars: implications for geologic sequestration of carbon, *Applied Geochemistry*, Vol. 18, No. 7, pp. 1065-1080.
8. Ko, M. J., Kang, H. M., Wang, S. K., Lee, M. H., 2011, The weathering process of olivine and chlorite reacted with the supercritical CO<sub>2</sub> on the sequestration condition., *Journal of the geological society of Korea*, V. 47, No. 6, pp. 635-645.
9. Okamoto, I., Li, X., Ohsumi, T., 2005, Effect of supercritical CO<sub>2</sub> as the organic solvent on cap rock sealing performance for underground storage, *Energy*, Vol. 30, pp. 2344-2351.
10. Otheim, T. L., Adam, L., Wijk, K. V., 2011, CO<sub>2</sub> sequestration in basalt: Carbonate mineralization and fluid substitution, *The reading edge*, Vol. 30, pp. 1354-1400.
11. Rimmele, G., Barlet-Gouedard, V., Renard, F., 2009, Evolution of the petrophysical and mineralogical properties of two reservoir rocks under thermodynamic conditions relevant for CO<sub>2</sub> geological storage at 3 km depth, *Oil & Gas Science and Technology*, Vol. 65, No. 4, pp. 565-580.
12. Shao, H., Ray, J. R., Jun, Y. S., 2011a, Effects of organic ligands on supercritical CO<sub>2</sub>-induced phlogopite dissolution and secondary mineral formation, *Chemical Geology*, Vol. 290, pp. 121-132.
13. Shao, H., Ray, J. R., Jun, Y. S., 2011b, Effects of salinity and the extent of water on supercritical CO<sub>2</sub>-induced phlogopite dissolution and secondary mineral formation, *Environmental Science and Technology*, Vol. 45, pp. 1737-1743.
14. Suto, Y., Liu, L., Yamasaki, N., Hashida, T., 2007, Initial behavior of granite in response to injection of CO<sub>2</sub>-saturated fluid, *Applied Geochemistry*, Vol. 22, Issue 1, pp. 202-218.
15. Wong, R. C. K., 1998, Swelling and softening behavior of La Biche shale, *Canadian Geotechnical Journal*, Vol. 35, pp. 206-221.

### 최재순



2010년 한양대학교 공과대학 건축공학과 공학사  
2012년 서울대학교 대학원 에너지시스템공학부 공학석사

Tel: 02-880-7232  
E-mail: ccsarchman@snu.ac.kr  
현재 서울대학교 에너지시스템공학부 박사과정

### 송재준



1993년 서울대학교 공과대학 자원공학과 공학사  
1995년 서울대학교 대학원 자원공학과 공학석사  
2000년 서울대학교 대학원 지구환경시스템공학부 공학박사

Tel: 02-880-9043  
E-mail: songjj@snu.ac.kr  
현재 서울대학교 에너지시스템공학부 부교수