



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공 학 석 사 학 위 논 문

이산화탄소 지중저장 조건에서 초임계
이산화탄소-지하수-광물 반응에 대한 지화학적
변화 규명



2010년 12월

부 경 대 학 교 대 학 원

에너지자원공학과

고 민 정

공 학 석 학 학 위 논 문

이산화탄소 지중저장 조건에서 초임계
이산화탄소-지하수-광물 반응에 대한 지화학적
변화 규명

지도교수 왕 수 균

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함.

2010년 12월

부 경 대 학 교 대 학 원

에너지자원공학과

고 민 정

고민정의 공학석사 학위논문을 인준함.



주심 공학박사 엄정기 (인)

위원 이학박사 이민희 (인)

위원 공학박사 왕수균 (인)

목 차

List of Figures.....	i
List of Tables.....	iv
Abstract.....	v
1. 서 론.....	1
2. 실험 재료 및 방법.....	5
2.1. 지하수 pH 변화 실험 방법.....	5
2.2. 광물 표면 변화 실험 방법.....	8
2.3. 광물 풍화 실험 방법.....	13
3. 실험 결과 및 고찰.....	15
3.1. 지하수 pH 변화 실험 결과.....	15
3.2. 광물 표면 변화 실험 결과.....	16
3.3. 광물 풍화 실험 결과.....	38
4. 결 론.....	48
참고문헌.....	51
요 약.....	54
사 사.....	55

List of Figures

Fig. 1. Various techniques for CO₂ geological sequestration.

Fig. 2. Photographs of equipment: (a) ICP-OES, (b) IC.

Fig. 3. A method of measuring pH of CO₂-groundwater mixtures under high pressure high temperature condition.

Fig. 4. A Schematic diagram of the system of measuring pH of CO₂-groundwater mixtures under high pressure high temperature condition.

Fig. 5. Photographs of equipment: (a) SPM, (b) reflecting microscope.

Fig. 6. Photographs of pH-paper: (a) before the experiment, (b) after the experiment.

Fig. 7. The olivine surface change visualized from SPM images at different reaction time in a supercritical CO₂-groundwater-olivine reaction experiment: (a) before the experiment, (b) after 10 days, (c) after 20 days and (d) after 30 days.

Fig. 8. The chlorite surface change visualized from SPM images at different reaction time in a supercritical CO₂-groundwater-chlorite reaction experiment: (a) before the experiment, (b) after 10 days, (c) after 20 days and (d) after 30 days.

Fig. 9. The K-feldspar surface change visualized from SPM images at different reaction time in a supercritical CO₂-groundwater-K-feldspar reaction experiment: (a) before the experiment, (b) after 10 days, (c) after 20 days and (d) after 30 days.

Fig. 10. The operation principle of SPM.

Fig. 11. The roughness value on the location of olivine surface during the 30 days of supercritical CO₂-groundwater-olivine experiment.

Fig. 12. The roughness value on the location of chlorite surface during the 30 days of supercritical CO₂-groundwater-chlorite experiment.

Fig. 13. The roughness value on the location of K-feldspar surface during the 30 days

of supercritical CO₂-groundwater-K-feldspar experiment.

Fig. 14. The olivine surface change visualized from relecting microscope images at different reaction time in a supercritical CO₂-groundwater-olivine reaction experiment: (a) before the experiment, (b) after 10 days, (c) after 20 days and (d) after 30 days.

Fig. 15. The chlorite surface change visualized from relecting microscope images at different reaction time in a supercritical CO₂-groundwater-chlorite reaction experiment: (a) before the experiment, (b) after 10 days, (c) after 20 days and (d) after 30 days.

Fig. 16. The K-feldspar surface change visualized from relecting microscope images at different reaction time in a supercritical CO₂-groundwater-K-feldspar reaction experiment: (a) before the experiment, (b) after 10 days, (c) after 20 days and (d) after 30 days.

Fig. 17. The mineral surface change visualized from SEM images at different reaction time in a supercritical CO₂-groundwater-mineral reaction experiment. In all photos, the left-hand side is from before the reaction and the right-hand side after 30 days: (a) olivine, (b) chlorite, (c) K-feldspar.

Fig. 18. The change of dissolved ions in groundwater sample during the 30 days of supercritical CO₂-groundwater-olivine experiment.

Fig. 19. The change of dissolved ions in groundwater sample during the 30 days of supercritical CO₂-groundwater-chlorite experiment.

Fig. 20. The change of dissolved ions in groundwater sample during the 30 days of supercritical CO₂-groundwater-K-feldspar experiment.

Fig. 21. Result of the principle component analysis by SEM-EDS for the precipitant created from supercritical CO₂-groundwater-olivine reaction.

Fig. 22. Photographs of the precipitant created from supercritical CO₂-groundwater-chlorite reaction: (a) before drying, (b) after drying.

Fig. 23. Result of the principle component analysis by SEM-EDS for the precipitant created from supercritical CO₂-groundwater-chlorite reaction.

Fig. 24. The change in weight of olivine sample during the 30 days of supercritical CO₂-groundwater-olivine experiment.

Fig. 25. The changes in weight of dissolved ions in groundwater sample during the 30 days of supercritical CO₂-groundwater-olivine experiment.

Fig. 26. Photographs of olivine surface: (a) before the experiment, (b) 30 days after the experiment.

Fig. 27. Results of the principle component analysis using SEM-EDS before the supercritical CO₂-groundwater-olivine experiment.

Fig. 28. Results of the principle component 1 analysis using SEM-EDS at 30 days after the supercritical CO₂-groundwater-olivine experiment.

Fig. 29. Results of the principle component 2 analysis using SEM-EDS at 30 days after the supercritical CO₂-groundwater-olivine experiment.

List of Tables

Table 1. Analysis of Gwangalli groundwater sample.

Table 2. Composition of olivine by XRF analysis(weight percent).

Table 3. Composition of chlorite by XRF analysis(weight percent).

Table 4. Composition of K-feldspar by XRF analysis(weight percent).

Table 5. pH of Gwangalli groundwater-CO₂ at different temperature and pressure.

Table 6. The concentration of dissolved ions in groundwater sample during the 30 days of supercritical CO₂-groundwater-olivine experiment(mg/L).

Table 7. The concentration of dissolved ions in groundwater sample during the 30 days of supercritical CO₂-groundwater-chlorite experiment(mg/L).

Table 8. The concentration of dissolved ions in groundwater sample during the 30 days of supercritical CO₂-groundwater-K-feldspar experiment(mg/L).

Table 9. Relative mobility of selected elements in landscapes(Polynov, 1937).

Table 10. The weight of dissolved ions in groundwater sample during the 30 days of supercritical CO₂-groundwater-olivine experiment(mg).

Study on Geochemical Reactions in Supercritical CO₂-Groundwater-Mineral Systems

Minjeong Ko

Department of Energy Resources Engineering, Graduate School
Pukyong National University

Abstract

For better understanding on efficiency of geological sequestration of CO₂, geochemical reactions in supercritical CO₂-groundwater-mineral system were observed and analyzed for geochemical assessment. In this work, surface topographic measurement and cations concentration analysis were conducted to investigate dissolution of various minerals - olivine((Mg, Fe)₂SiO₄), chlorite((Mg, Fe, Al)₁₂(Si, Al)₈O₂₀(OH)₁₆) and K-feldspar(KAlSi₃O₈) - in supercritical CO₂ under CCS(Carbon Dioxide Capture and Storage) conditions. A high pressurized cell system was applied to create temperature and pressure conditions(323.15K, 10 MPa) in deep saline aquifers for sequestration. Groundwater collected from deep wells for hot springs at Gwangalli(800 m) located in Busan, Korea was applied for brine in the aquifer. During the 30 days of reaction experiments, dissolution of minerals was the predominant process and precipitation of secondary was not observed. SPM(Scanning Probe Microscopy) was applied to measure the roughness of mineral samples before and after the experiments. At every 10 days, changes in cations concentration in the groundwater solution analyzed using ICP-OES(Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometer). The results from SPM showed that the average roughnesses of the tested mineral surfaces significantly increased - from 1.27 nm to 17.35 nm for olivine; from 5.20 nm to 9.94 nm for chlorite; from 4.47 nm to 32.62 nm for K-feldspar. Every 10 days, changes in cations concentrations in groundwater solutions were analyzed using ICP-OES. For olivine, Ca²⁺ and Mg²⁺ concentrations in solution increased from 528.1 mg/L and 13.01 mg/L to 644.6 mg/L and 65.81 mg/L, respectively. For chlorite, Fe²⁺ and Na⁺ concentrations increased from 0 mg/L and 621.6 mg/L to 100.2 mg/L and 675.9 mg/L, respectively. For the case of K-feldspar, the changes in cations concentrations were smaller than that of other two minerals. It is noteworthy that concentration of K⁺, which is rich in K-feldspar, rarely increased after the 30-days of experiment. The results were analyzed as interfacial changes in CO₂-groundwater-mineral systems under high pressure and high temperature conditions. These changes could imply changes in porosity and permeability of aquifer materials and changes in composition of porewater in the early stage of geological sequestration of CO₂.

1. 서 론

지구온난화를 야기하는 주요한 요인 중 하나로 지목되는 이산화탄소의 대기 중 농도는 산업혁명 이후 화석연료의 사용으로 급속도로 증가하고 있다(Crowley, 2000). 이산화탄소의 사용이 지구 온난화와 기상 변화의 원인 중 하나인 것은 익히 알려진 바이며 이에 따라 세계 각국에서 이산화탄소 배출 규제를 강화하고 있는 추세이다. 대기 중 이산화탄소를 감축하기 위해서는 풍력이나 태양력과 같은 재생 가능한 청정에너지 사용이 필요하지만 이를 위한 실용화는 아직 어려운 실정이다(이영수 등, 2008).

이러한 현실 때문에 선진국들은 대기 중의 이산화탄소를 인위적으로 격리하기 위하여 이산화탄소 저장 방법에 대하여 활발한 연구와 기술개발을 수행하고 있다. 저장 방법은 크게 해양저장(ocean sequestration)과 지중저장(geological sequestration), 탄산염광물화(carbon mineralization), 산업재활용(industrial reuse)으로 나뉘어 있다. 그리고 지중저장은 다시 석탄층저장(storage in coal seams), 폐유전/폐가스전저장(storage in depleted oil and gas reservoirs), 심부 대수층저장(storage in deep aquifers) 등으로 구분할 수 있다(Fig. 1).

해양저장은 이산화탄소를 바다 속에 인위적으로 녹이는 방법이다(Fujika et al., 1995; Ozaki et al., 2001). 그러나 이 해양저장은 이산화탄소 용해가 수반하는 pH 감소로 인한 해양생태계 파괴에 대한 환경적 우려로 인해 국제적으로 그 연구와 실행이 금지되어 있다(Adams et al., 1997; Coffin et al., 2004).

이산화탄소 지중저장이란 이산화탄소를 고압으로 심부 지층 내에 주입하여 장기 간에 걸쳐 격리하는 방법이다(Hitchon et al., 1999; Fokker and van der Meer, 2003; Reeves, 2003). 이러한 방법 중 하나인 석탄층저장은 이산화탄소를 석탄층에 주입하는 방법이다. 그러나 이렇게 석탄층에 저장할 경우 석탄층으로부터 온실 가스 중 하나인 메탄이 발생하기 때문에 석탄층저장은 실효적인 이산화탄소의 처분방법은

되지 못한다. 따라서 최근 이산화탄소 지중저장 방법 중 폐유전/폐가스전저장과 대수층저장에 관한 연구가 활발하다(Bachu et al., 1995; Hitchen, 1996; Gale, 2003; Sayers et al., 2006).

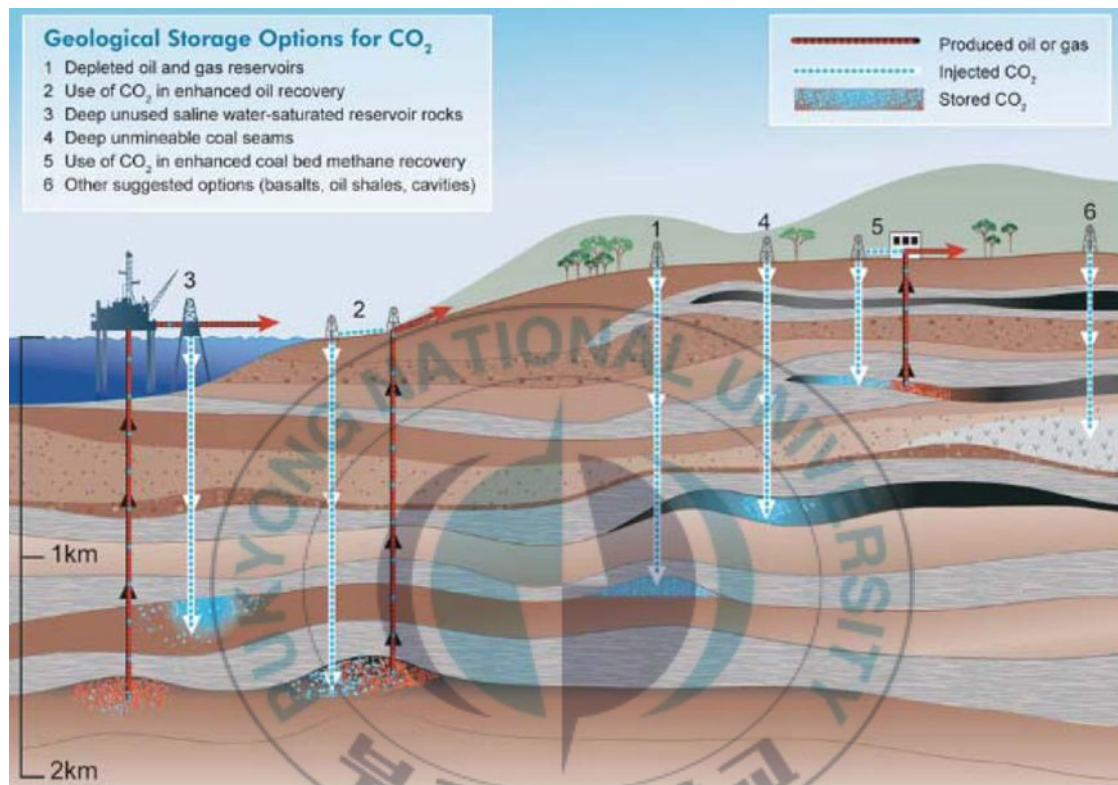


Fig. 1. Various techniques for CO₂ geological sequestration(IPCC Special Report on CCS, 2005).

우리나라의 경우, 이산화탄소 저장소로 활용 가능한 폐유전이나 폐가스전이 거의 전무하기 때문에 대량의 이산화탄소를 저장할 수 있는 심부 대수층을 대상으로 활발하게 연구되고 있다(이영수 등, 2008). 이산화탄소를 심부 대수층에 저장하는 경우, 주입된 이산화탄소는 지하수에 용해(hydrodynamic trapping)되거나 광물과 반응하여 탄산염광물로 침전(mineral trapping)된다. 즉, 지중저장은 주입된 이산화탄소-지하수-암석 반응 기작을 기본으로 이루어지게 된다.

이러한 방법으로 이산화탄소를 심부 대수층에 저장하는 경우 이산화탄소는 깊이 800 m 이하의 심부 대수층에 주입하게 된다(Law and Bachu, 1996). 이 심도이하가 되면 지층의 고온고압조건 31.1°C 및 73.8 bar 이상으로 인해 이산화탄소는 초임계상(Supercritical phase)으로 액체상 이산화탄소의 밀도와 기체상 이산화탄소의 점성을 갖게 되어 지하 심부에 저장하기 효율적인 상태로 변화하기 때문이다. 그리고 초임계상의 이산화탄소는 대수층 내 거동이 기상보다 느리기 때문에 어느 정도 시간이 경과되면 주변 암석이나 유체와 반응하여 고착 또는 용해되어 저장될 수 있다(Bachu et al., 1995; Ortoleva et al., 1998).

최근 국내에서도 이산화탄소 지중저장에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있지만 실질적 지구 화학적 적용에 대한 연구(김중휘 등, 2009; 최원우 등, 2009)는 아직 매우 부족하다. 따라서 이산화탄소 지중저장 시 발생하는 초임계 이산화탄소-지하수-암석과의 지화학적 반응에 관한 연구는 이산화탄소 지중저장의 신뢰성 제고와 실용화를 위하여 반드시 필요한 과제이다.

본 연구에서는 실제 지하 심부 800 m에 위치한 지하수와 고압셀을 사용하여 초임계 이산화탄소가 존재하는 지중조건의 범위인 50°C 및 100 bar에서 초임계 이산화탄소-지하수-광물과의 지화학적 반응 실험을 실시하였다. 실험은 크게 두 가지로 나누어 실시하였다.

첫 번째 실험에서는 초임계 이산화탄소-지하수의 지화학적 반응에 의한 이산화탄소가 용해된 지하수의 pH 변화에 대하여 실험을 실시하였다. 이산화탄소를 심부 대수층에 주입 시 지하수의 pH가 낮아짐에 따라 광물의 용해와 침전 반응이 일어나므로 이산화탄소가 용해된 지하수의 pH 변화는 광물의 풍화 속도를 평가하는데 매우 중요하다.

두 번째 실험에서는 초임계 이산화탄소-지하수-광물과의 지화학적 반응에 의한 광물의 표면 변화와 광물의 풍화에 대하여 실험을 수행하였다. 광물의 표면 변화 실험은 감람석(olivine), 녹니석(chlorite), 정장석(K-feldspar)에 대하여 실시하였으며,

광물의 풍화 실험은 세 광물 중 반응성이 가장 크게 나타난 감람석에 대하여 실시하였다. 심부 대수층에서 초임계 이산화탄소가 용해된 지하수와 접촉하는 광물의 지화학적 변화는 이산화탄소의 저장능력뿐만 아니라 안전성을 평가하는데 매우 중요한 요소이다. 따라서 본 연구를 통하여 실제 심부 대수층에 이산화탄소를 주입 격리하는 경우 가장 안전하고 효율적인 저장 환경과 주입 이산화탄소의 성상과 거동 모의를 위한 기초적인 지화학적 자료를 제공하고자 하였다.



2. 실험 재료 및 방법

본 실험에서는 순도 99.99% 이산화탄소를 사용하였고, 지하수는 광안리 해안에 위치한 심부 800 m의 온천정으로부터 시료를 채취하여 사용하였다. 채취한 지하수 시료의 양이온 ICP-OES(Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometer; 7000DV, Perkin elmer)를 이용하여 분석하였고, 음이온은 IC(Ion Chromatography; ICS-1000, Dionex)를 이용하여 분석하였다(Fig. 2).

분석 결과 실험에 사용된 광안리 지하수는 Na^+ 와 Cl^- 성분이 높은 염수 기원의 지하수로 판명되었으며, pH meter(CPD-65N, Istek)를 사용하여 측정한 pH는 8.03이었다. 이러한 지하수의 분석결과는 Table 1에 정리한 바와 같다. 그리고 고온/고압에서 실험을 실시하기 위하여 고압셀(high pressurized cell)을 제작하였고, 이산화탄소를 고압셀에 주입하여 내부 압력을 조절하기 위하여 유압펌프(SFT-10, Supercritical Fluid Technologies)와 배출압력조절장치(26-1762-24, Tescom)를 사용하였다.

2.1. 지하수 pH 변화 실험 방법

고온고압조건하에서 초임계상의 이산화탄소와 반응한 지하수의 pH 측정 방법을 Fig. 3과 Fig. 4에 나타내었다. 실험에는 고압에서 활용 가능한 고가의 pH 측정기를 사용하지 않고, 비교적 경제적이고 용이한 pH 측정 범위가 3.2~5.6인 고감도 크로마토 용지(pH-paper, Adantec)를 사용하여 이산화탄소가 용해된 지하수의 pH 변화를 관찰하였다. pH 측정 크로마토 용지를 슬라이드 글라스에 부착 후 홀더에 장착하고, 사파이어 윈도우가 장착된 고압셀에 광안리 지하수를 채운 후 가열 맨틀(JM, Misung Scientific)과 온도 조절장치(TC200P, Misung Scientific)를 이용하여 고압셀의 내부 온도를 50°C로 유지하였다. 그리고 슬라이드 글라스 홀더를 윈도우를 통하여 외부로부터의 관측이 가능하도록 고압셀 내부에 장착하고, 유압펌프와 배출압력조절장치를 이용하여 이산화탄소를 고압셀 내부로 주입하여 내부 압력을 100 bar로

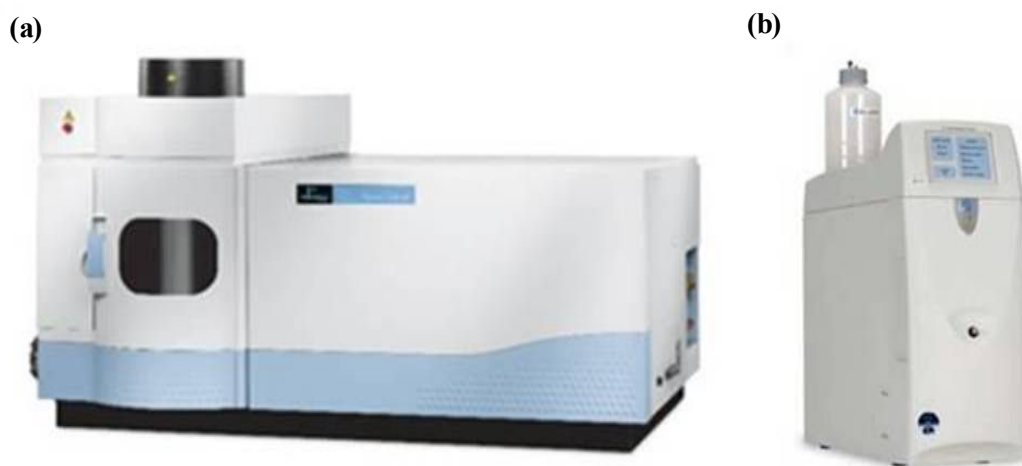


Fig. 2. Photographs of equipment: (a) ICP-OES, (b) IC.

Table 1. Analysis of Gwangalli groundwater sample.

Temperature(°C)	37
pH	8.03
pe	0.12
Ions concentration(mg·L ⁻¹)	
Fe ²⁺	0
Si ⁴⁺	7.83
Al ³⁺	8.09
Mg ²⁺	13.01
K ⁺	35.48
HCO ₃ ⁻	61.61
SO ₄ ²⁻	241.30
Ca ²⁺	528.10
Na ⁺	621.6
Cl ⁻	1719.85



Fig. 3. A method of measuring pH of CO₂-groundwater mixtures under high pressure high temperature condition.

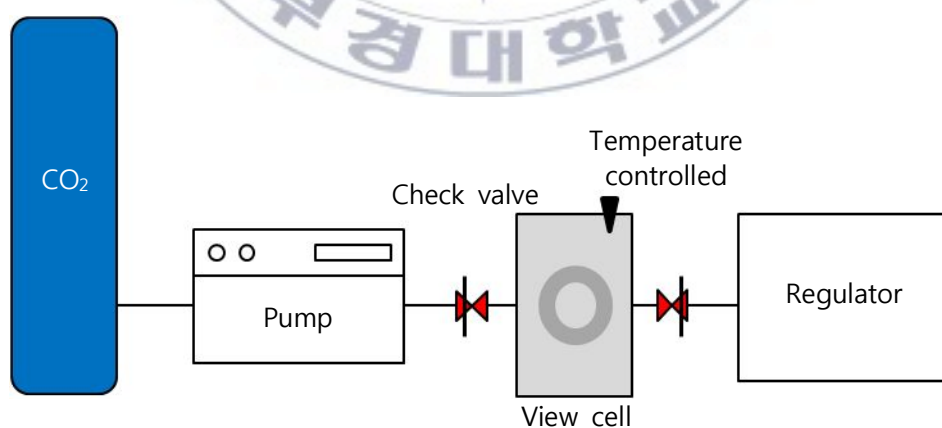


Fig. 4. A Schematic diagram of the system of measuring pH of CO₂-groundwater mixtures under high pressure high temperature condition.

유지하였다. 주입된 이산화탄소가 고온고압조건으로 인해 초임계상태로 상변화하고 시간이 지남에 따라 지하수에 용해되는 동안 고압셀의 윈도우를 통하여 pH 크로마토 용지의 색변화를 카메라(PL-150, Samsung)로 관찰하였다. 실험 종료 이후 고압셀을 개방하여 대기압에서 pH 측정기로 pH를 측정하였다.

2.2. 광물 표면 변화 실험 방법

이산화탄소 지중저장 환경에서 주입된 이산화탄소가 주입대상 지층의 구성암석에 미치는 지화학적 변화를 규명하기 위하여 대표적 초염기성암 중 하나인 감람석 그리고 이산화탄소 저장 후보지역 중 하나인 경상분지에 풍부하게 존재하는 사암과 셰일(Chang, 1975)의 주요 구성광물인 녹니석과 정장석에 대하여 초임계 이산화탄소-지하수-광물 반응 실험을 실시하여 광물 표면 변화를 관찰하였다. 실험에 사용한 광물 시료는 미국 Ward 사로부터 구입하였으며, Table 2, Table 3, Table 4는 광물 시료에 대한 XRF(X-Ray Fluorescence Spectrometer; XRF-1700, Shimadzu) 분석 결과를 정리한 것이다. 분석 결과 감람석은 Al과 Fe 성분이, 녹니석은 Mg와 Al 성분이, 정장석은 Al과 K 성분이 주요 조성 성분인 것으로 나타났다.

실험에 사용한 단일광물 시료의 표면을 1000번과 2000번 샌드 페이퍼로 연마한 후 DAP-V 디스크(Sturuers)와 다이아몬드 페이스트(6, 3, 1 μm 크기)를 이용하여 폴리싱 한 뒤, 다이아몬드 절단기를 이용하여 슬랩(1 cm $\times$ 1 cm)으로 제작하였다. 그리고 제작된 슬랩의 반을 금으로 코팅하여 지하수와 반응하지 않도록 함으로써 반응 전후 비교를 위한 참고면으로 활용하였다.

반응 이전의 광물 시료 표면에 대하여 SPM(Scanning Probe Microscope; MultiMode TM SPM, Digital Instrument)과 반사현미경(Optioto2-Pol, Nikon)을 이용하여 표면 거칠기가 비교적 적은 2개의 지점을 정한 후 영상 촬영을 실시하였다(Fig. 5). 또한, SPM을 사용하여 해당 면적의 기준면 높이에 대한 거칠기 값(Roughness value: RV)을 RMS(Root Mean Square)값으로 나타내었다. 광물 슬랩은 슬라이드 글

Table 2. Composition of olivine by XRF analysis(weight percent).

Material Name	Olivine(%)				Standard deviation
	Olivine 1	Olivine 2	Olivine 2	Average	
SiO ₂	45.51	45.49	45.50	45.50	0.0221
Al ₂ O ₃	14.35	14.36	14.33	14.35	0.0303
TiO ₂	2.64	2.64	2.65	2.64	0.0345
Fe ₂ O ₃	12.77	12.76	12.76	12.76	0.0366
MnO	0.19	0.19	0.19	0.19	0.0123
MgO	9.07	9.07	9.07	9.07	0.0011
CaO	7.44	7.44	7.44	7.44	0.0178
Na ₂ O	4.45	4.46	4.43	4.44	0.0045
K ₂ O	2.45	2.45	2.45	2.45	0.0177
P ₂ O ₅	0.76	0.76	0.76	0.76	0.0011
LOI	-0.06	-0.06	-0.06	-0.06	-
Total	99.55	99.54	99.52	99.54	-

Table 3. Composition of chlorite by XRF analysis(weight percent).

Material Name	Chlorite(%)				Standard deviation
	Chlorite 1	Chlorite 2	Chlorite 3	Average	
SiO ₂	25.93	25.98	25.97	25.96	0.0807
Al ₂ O ₃	19.09	19.09	19.09	19.09	0.0081
TiO ₂	3.66	3.66	3.66	3.66	0.0084
Fe ₂ O ₃	18.46	18.46	18.47	18.46	0.0850
MnO	0.04	0.04	0.04	0.04	0.0081
MgO	20.65	20.68	20.64	20.66	0.0195
CaO	0.91	0.91	0.91	0.91	0.0206
Na ₂ O	0.11	0.11	0.11	0.11	0.0006
K ₂ O	0.06	0.06	0.06	0.06	0.0098
P ₂ O ₅	0.55	0.55	0.55	0.55	0.0085
LOI	10.44	10.44	10.44	10.44	-
Total	99.91	99.97	99.94	99.94	-

Table 4. Composition of K-feldspar by XRF analysis(weight percent).

Material Name	K-feldspar(%)				Standard deviation
	K-feldspar 1	K-feldspar 2	K-feldspar 3	Average	
SiO ₂	68.94	68.93	68.97	68.95	0.0488
Al ₂ O ₃	16.20	16.22	16.20	16.20	0.0227
TiO ₂	0.01	0.01	0.01	0.01	0.0020
Fe ₂ O ₃	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 ₂ O	1.24	1.20	1.22	1.22	0.0054
K ₂ O	12.32	12.32	12.32	12.32	0.0456
P ₂ O ₅	0.00	0.00	0.00	0.00	0.0042
LOI	0.58	0.58	0.58	0.58	-
Total	99.42	99.48	99.43	99.41	-

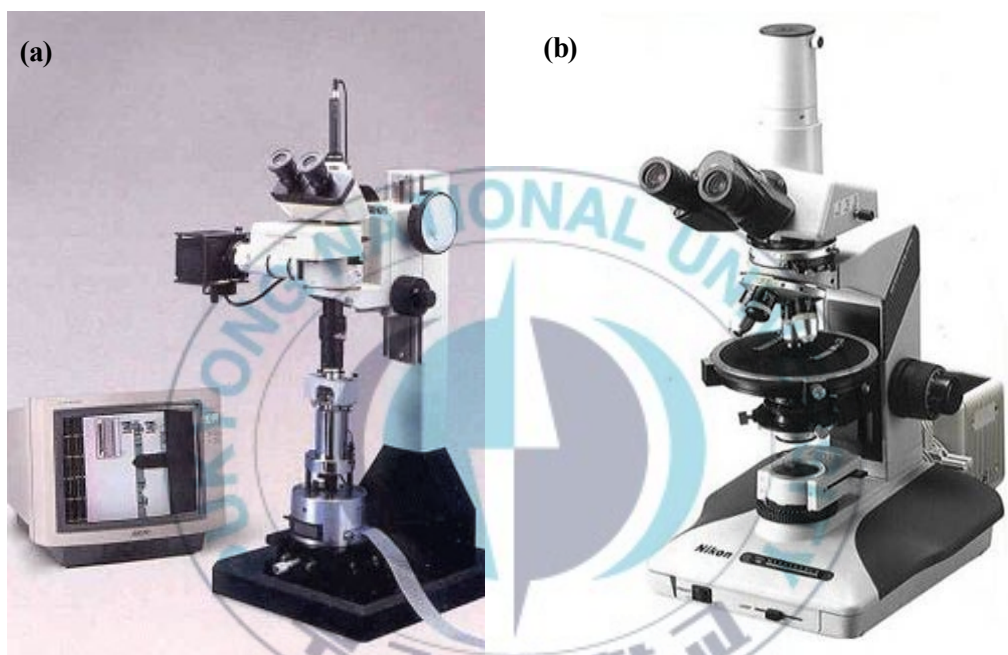


Fig. 5. Photographs of equipment: (a) SPM, (b) reflecting microscope.

라스에 붙여 고압셀 내부에 장착하고, 광안리 지하수 100 ml를 고압셀 내부에 주입하였다. 유압펌프와 배출압력조절장치를 이용하여 고압셀 내부로 이산화탄소를 주입하여 100 bar로 유지시킨 후 고압셀을 보온고에 보관하여 고압셀의 내부온도를 50°C로 유지되도록 하였다. 50°C와 100 bar로 고정된 고온고압조건하에서 초임계 이산화탄소-지하수-광물 반응을 시작하여 반응기간 30일 동안 10일 간격으로 광물 슬랩 시료를 고압셀에서 꺼내어 실험 전 설정한 2 지점에 대하여 SPM 계측과 반사현미경 촬영을 반복 실시하였다. 또한 10일 간격으로 고압셀 내부로부터 5 ml의 지하수 시료를 채취하여 ICP-OES로 지하수 내 용존 양이온의 농도를 분석하였다. 그리고 반응기간 30일 동안의 반응 실험이 종료된 이후에는 FE-SEM(Field Emission Scanning Electron Microscope; JSM-6700F, JEOL) 촬영을 실시하여 금 코팅이 된 비반응 표면과 코팅되지 않은 반응 표면 간의 표면 변화 비교를 수행하였다.

2.3. 광물 풍화 실험 방법

광물 표면 변화 실험에서 사용된 세 가지 광물 중 반응성이 가장 큰 것으로 나타난 감람석에 대하여 광물 풍화 실험을 수행하였다. 슬랩형태로 제작된 감람석 시료(크기; 3 cm × 4 cm × 0.5 cm, 무게; 19.5 g)를 제작한 후, 70°C의 건조기에서 24시간 건조시킨 후 반응 전 초기 건조 무게를 측정하였다. 고압셀 내부에 설치된 거치대에 광물 시료를 고정하고, 광안리 지하수 100 ml를 고압셀 내부에 주입하였다. 유압펌프와 배출압력조절장치를 이용하여 고압셀 내부로 이산화탄소를 주입하여 100 bar로 유지시킨 후 고압셀을 보온고에 보관하여 내부 온도를 50°C로 유지되도록 하였다. 50°C, 100 bar로 고정된 고온고압조건하에서 초임계 이산화탄소-지하수-광물 반응을 시작하여 총 30일 동안 10일 간격으로 광물 시료를 고압셀에서 꺼내어 반응 전과 같이 건조기에서 건조시킨 후 반응 후 건조 무게를 측정하고, 고압셀 내부의 지하수 5 ml를 시료 채취하여 ICP-OES로 용존 양이온의 농도를 분석하였다. 실험이 종료된 후 광물 표면에서의 침전물과 고압셀 내부의 침전물의 성분을 규명

하기 위하여 SEM-EDS(HITACHI, S-2700) 분석을 실시하였다.



3. 실험 결과 및 고찰

3.1. 지하수 pH 변화 실험 결과

이산화탄소를 심부 대수층에 주입하는 경우 이산화탄소는 지하수에 용해되어 지하수의 pH 강하를 일으키며, 그 결과 심부 대수층 구성광물은 용해되거나 침전되어 화학적 풍화를 겪게 된다. 이러한 심부 대수층 구성광물의 용해와 침전은 이산화탄소 저장 시 이산화탄소의 거동과 저장능력을 평가하는데 중요한 요소이다. 따라서 본 실험에서는 광물의 용해와 침전 반응에 직접적인 영향을 미치는 요소인 고온고압의 지중저장 조건하에서 지중주입 이산화탄소와 반응한 지하수의 pH를 측정하기 위하여 지중저장이 가능한 지하 800 m 이하 심부의 고온고압조건 범위에 속하는 50°C와 100 bar 조건에 대하여 초임계 이산화탄소-지하수 반응 실험을 통한 지하수의 pH 변화를 pH 측정 크로마토 용지와 pH 측정기를 이용하여 관찰하였다. 이러한 환경에서 주입된 기체상의 이산화탄소는 초임계 상으로 변화하여 존재하고 일부는 지하수에 용해된다.

반응 전후 pH 측정 크로마토 용지의 색변화는 Fig. 6에 나타난 바와 같다. 실험 전 pH 측정기로 측정한 광안리 지하수의 pH는 8.03로 약염기성 영역에 포함되어 있었으나 실험 시작 1분 이후 pH 측정 크로마토 용지 색변화를 통하여 측정된 지하수의 pH가 약 3.6으로 감소하는 것을 관찰할 수 있었다. 실험 종료 이후 고압셀을 대기압 조건에서 개방하여 pH 측정기로 측정한 pH는 3.69로 나타나, 감압과정 중 과포화된 지하수로부터 이탈한 이산화탄소를 고려하면 pH 측정 크로마토 용지를 활용한 고온고압조건에서의 pH 측정이 비교적 신뢰성 있는 측정값을 생산할 수 있는 것으로 판단된다.

pH 변화에 대한 온도와 압력조건의 영향을 규명하기 위하여 조건을 변화시켜 pH 측정을 수행하였다. 20°C와 100 bar로 유지하며 고압셀 반응 실험을 수행한 후 고압셀을 개방하여 대기압에서 pH 측정기로 측정한 pH는 3.11로 나타났고, 대기압

상태에서 온도 20°C와 50°C인 지하수에 이산화탄소를 포화시킨 후 pH 측정기로 측정한 pH는 각각 4.12와 4.25로 나타났다(Table 5). 온도 및 압력 조건변화에 따라 측정된 pH를 비교한 결과, 온도가 감소할수록 이산화탄소 분자의 운동에너지가 감소하여 지하수에 용해되는 이산화탄소의 양이 많아지고, 압력이 증가할수록 이산화탄소 분자의 무질서도가 감소하여 지하수에 용해되는 이산화탄소의 양이 많아져 지하수의 pH가 낮아지는 경향을 잘 나타내었다.

Table 5로부터 온도는 낮고 압력은 높을수록 지하수에 용해되는 이산화탄소의 양이 증가하면서 pH가 낮아지는 것을 확인하였으며, 초임계 이산화탄소-지하수 반응에서 pH 측정 크로마토 용지의 색변화가 1분 이내에 변화하는 관찰을 통하여 초임계 이산화탄소를 심부 대수층에 주입하는 경우 주변 공극수로의 이산화탄소 용해 반응이 매우 빠른 속도로 진행되어 짧은 시간 내에 포화상태에 도달할 것으로 판단되며, 그 결과 이산화탄소 주입 지층의 구성광물과의 반응이 짧은 시간 내에 시작될 것으로 예상된다.

3.2. 광물 표면 변화 실험 결과

이산화탄소를 심부 대수층에 저장하는 경우 초임계 이산화탄소-지하수-광물 반응으로 이산화탄소는 지하수에 용해되거나 탄산염광물로 침전되며, 심부 대수층의 구성광물은 이산화탄소로 용해된 지하수에 용해되면서 주변 공극수의 지화학적 조성에 영향을 미친다. 따라서 본 실험에서는 이산화탄소-지하수-광물 반응에서 광물에 대한 화학적 풍화 양상을 규명하기 위하여 광물 시료의 표면 변화 실험을 실시하였다.

이산화탄소가 심부 대수층에 주입되면 주변 지하수에 용해되어 지하수의 pH 강하가 일어나며, 그 결과 광물의 용해가 촉진되거나 용해된 광물이온이 탄산염 광물로 재침전될 수 있다. 본 연구에서의 표면 변화 실험은 감람석, 녹니석, 정장석을 대상으로 수행되었으며, 각 광물에 대한 용해 반응식은 다음과 같다.

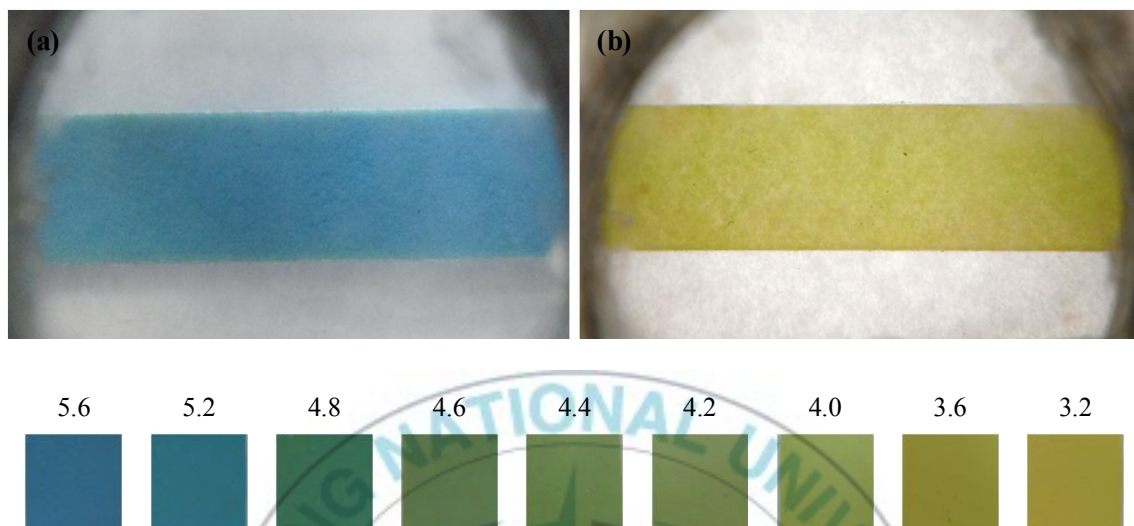
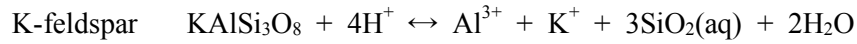
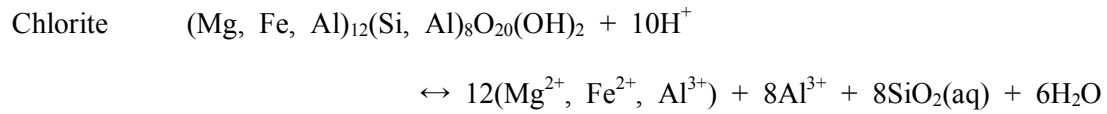
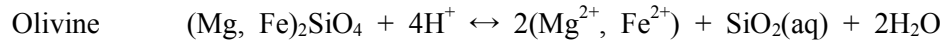


Fig. 6. Photographs of pH-paper: (a) before the experiment, (b) after the experiment.

Table 5. pH of Gwangalli groundwater-CO₂ at different temperature and pressure.

Temperature(°C)	Reaction pressure(bar)	Measuring pressure(bar)	Measuring method	pH
20	1	1	pH meter	4.12
50	1	1	pH meter	4.25
20	100	1	pH meter	3.11
50	100	1	pH meter	3.69
50	100	100	pH paper	3.6



이러한 지화학적반응으로 인해 광물은 지하수에 용해되거나 다른 광물로 변화되어 침전될 수 있다. 따라서 본 연구에서는 초임계 이산화탄소-지하수-광물 반응에 수반되는 화학적 풍화로 인한 광물 표면의 변화 정도를 규명하기 위하여 광물 시료 표면의 거칠기 변화를 관찰 측정하였다.

슬랩형태의 광물 시료 표면에서 금 코팅이 되지 않은 부분 중 거칠기가 비교적 작은 두 지점을 임의로 선정한 후, 각 지점을 중심으로 설정된 $20 \mu\text{m} \times 20 \mu\text{m}$ 의 면적에 대하여 반응 전 그리고 반응실험이 수행된 30일 동안 10일 간격으로 SPM 영상을 촬영하고, 그 결과를 Fig. 7, Fig. 8, Fig. 9에 나타내었다. 반응 시간 경과에 따른 SPM 영상으로부터 고온고압환경에서 초임계 이산화탄소가 용해된 지하수와 반응한 세 광물 모두에서 반응 10일 이후부터 광물의 표면의 거칠기가 증가하는 것을 관찰할 수 있었다. SPM은 광물 시료 표면을 좌우로 스캔하면서 표면의 높낮이에 따라 캔틸레버(cantilever)가 위아래 방향으로 움직이면서 발생하는 변위로 광물 시료 표면의 형상을 영상화하는 장비로, SPM에서 산출되는 거칠기는 캔틸레버가 광물 시료 표면을 좌우로 스캔할 때 상하로 움직이는 변위로 측정된다(Fig. 10). 감람석, 녹니석, 정장석 시료에 대하여 수행된 SPM촬영에서 해당 면적 내 512개 점원(pixel)들의 높이에 대한 RMS값으로 나타낸 거칠기값(Roughness value)의 변화를 각각 Fig. 11, Fig. 12, Fig. 13에 도시하였다. 감람석의 경우 거칠기는 반응 전 1.27 nm에서 30일 반응 후 17.35 nm로 증가하였으며, 녹니석의 경우 반응 전 5.20 nm에서 30일 반응 후 9.94 nm로 증가하였고, 그리고 정장석의 경우는 반응 전 4.47 nm에서

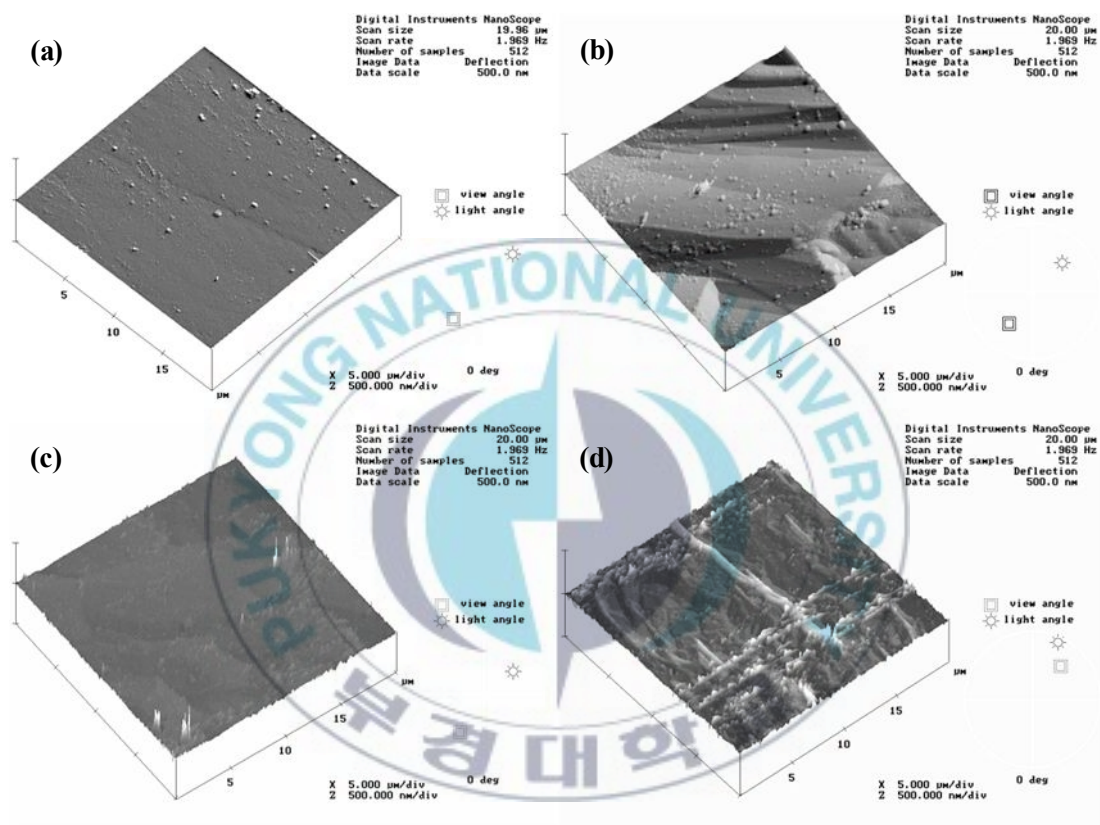


Fig. 7. The olivine surface change visualized from SPM images at different reaction time in a supercritical CO_2 -groundwater-olivine reaction experiment: (a) before the experiment, (b) after 10 days, (c) after 20 days and (d) after 30 days.

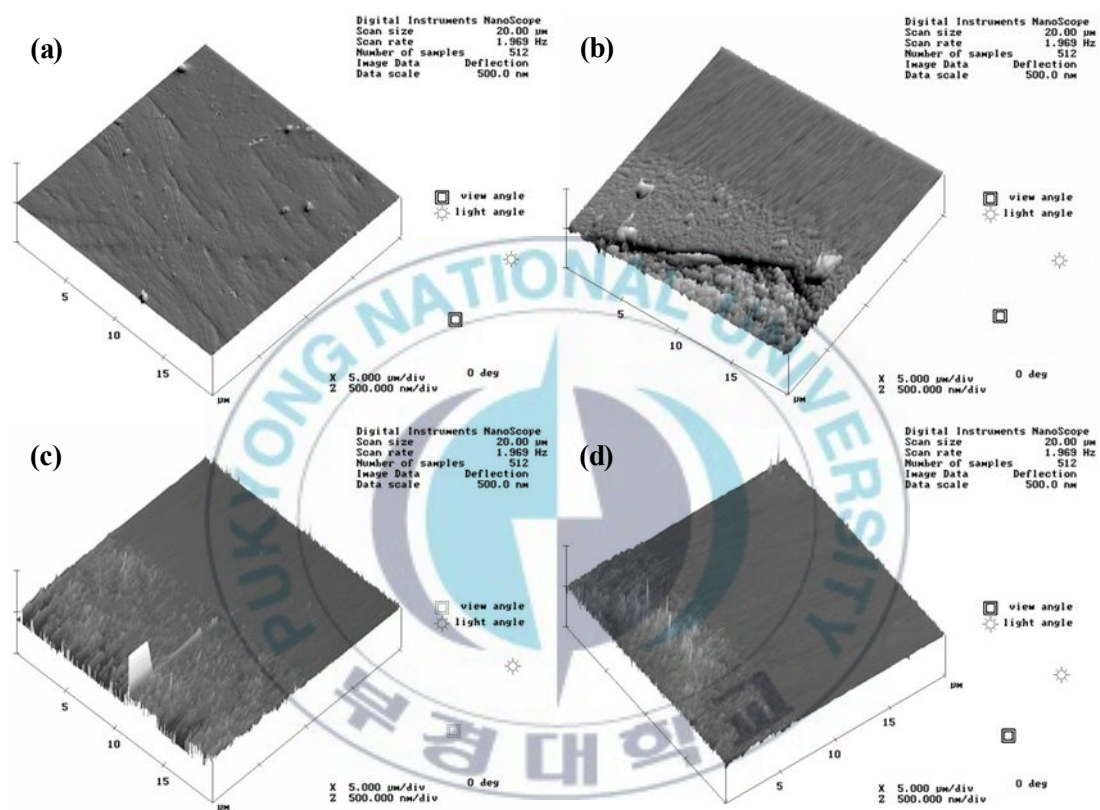


Fig. 8. The chlorite surface change visualized from SPM images at different reaction time in a supercritical CO₂-groundwater-chlorite reaction experiment: (a) before the experiment, (b) after 10 days, (c) after 20 days and (d) after 30 days.

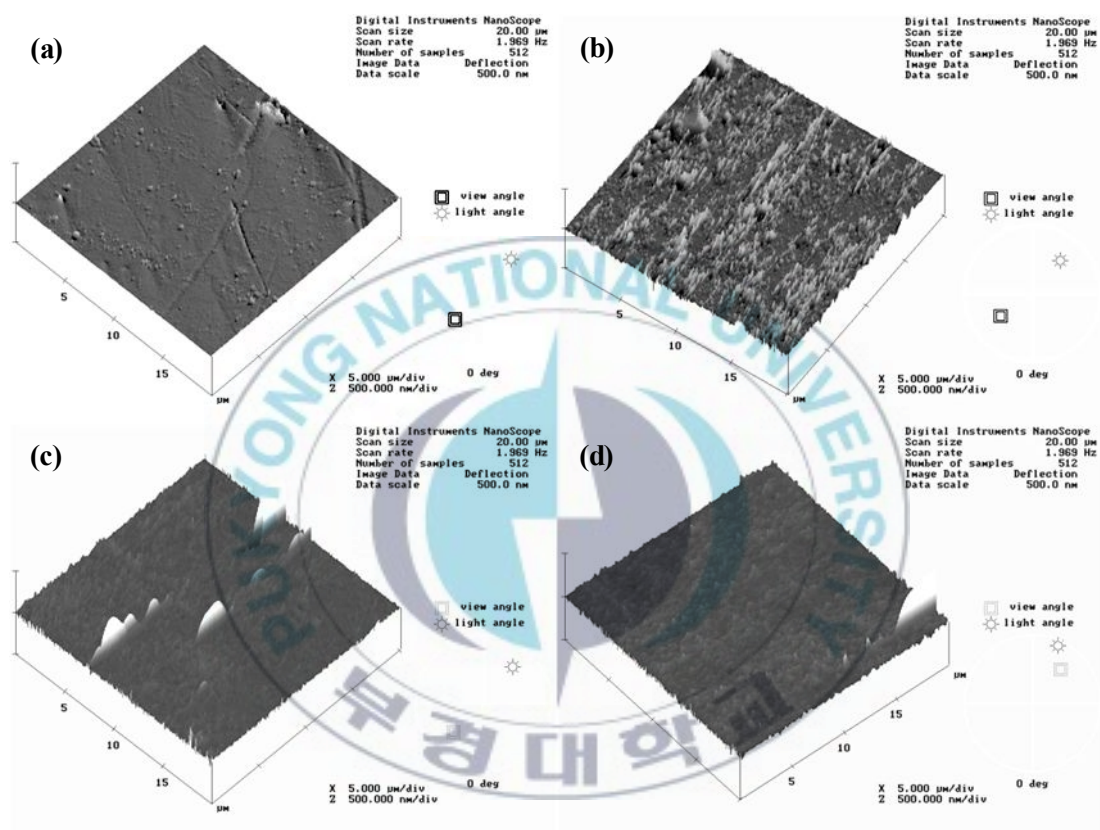


Fig. 9. The K-feldspar surface change visualized from SPM images at different reaction time in a supercritical CO₂-groundwater-K-feldspar reaction experiment: (a) before the experiment, (b) after 10 days, (c) after 20 days and (d) after 30 days.

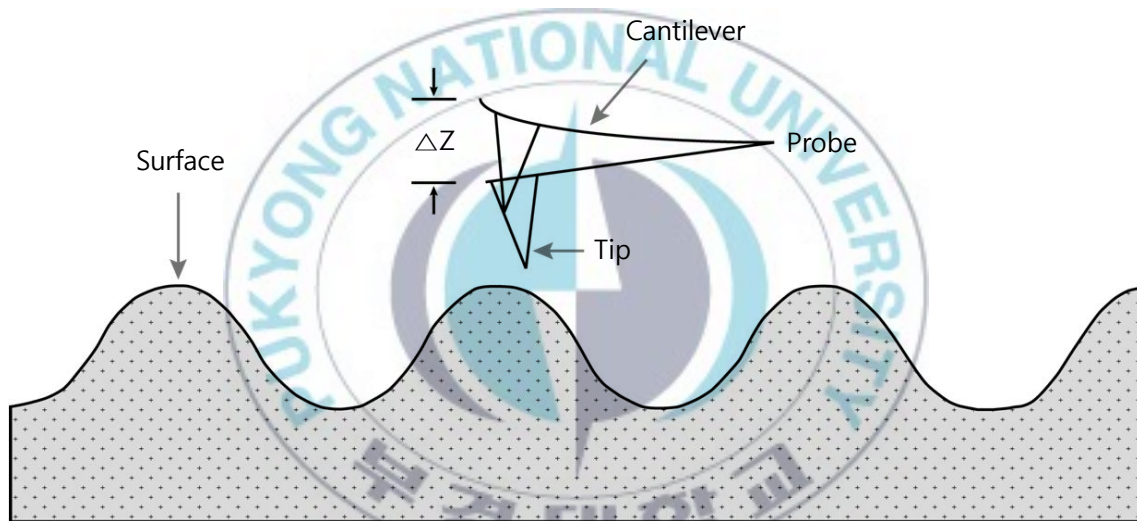


Fig. 10. The operation principle of SPM.

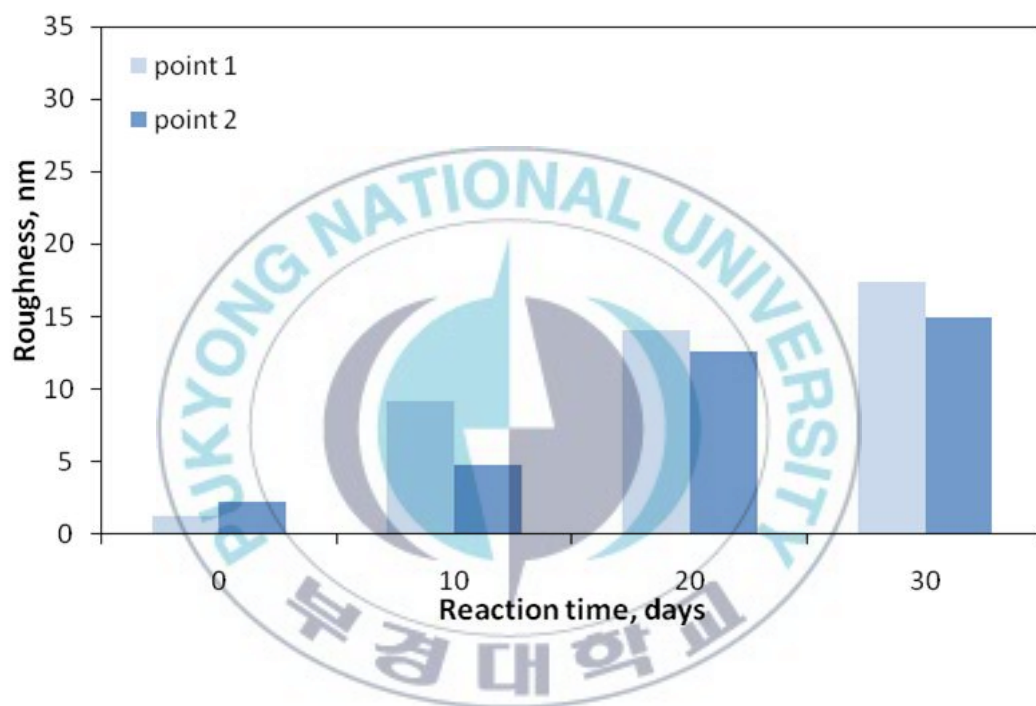


Fig. 11. The roughness value on the location of olivine surface during the 30 days of supercritical CO₂-groundwater-olivine experiment.

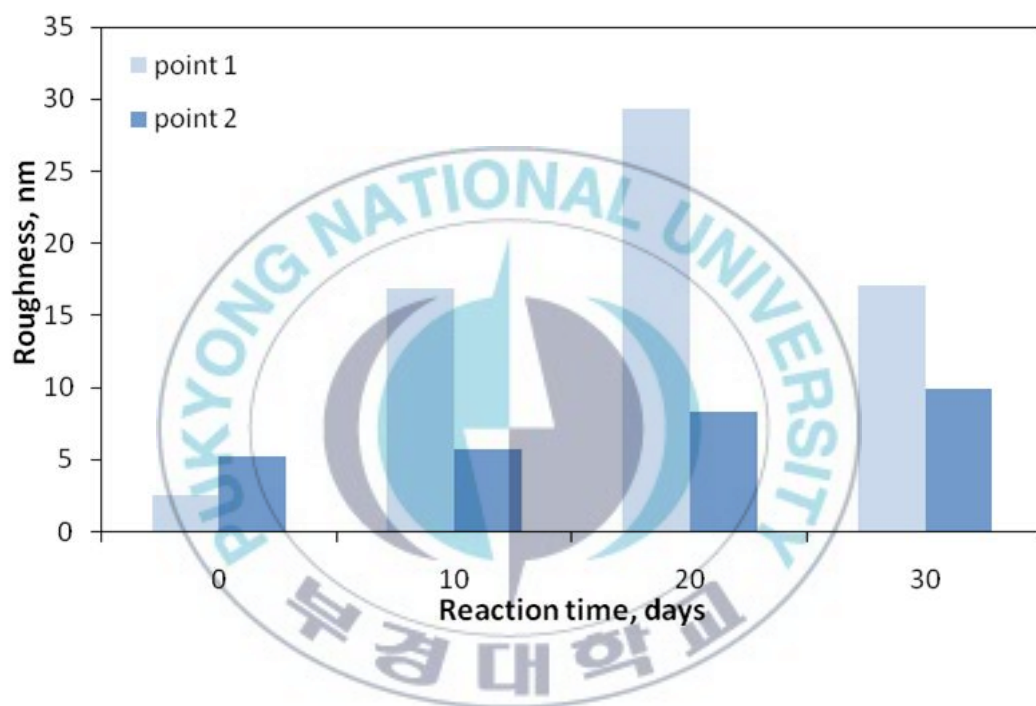


Fig. 12. The roughness value on the location of chlorite surface during the 30 days of supercritical CO₂-groundwater-chlorite experiment.

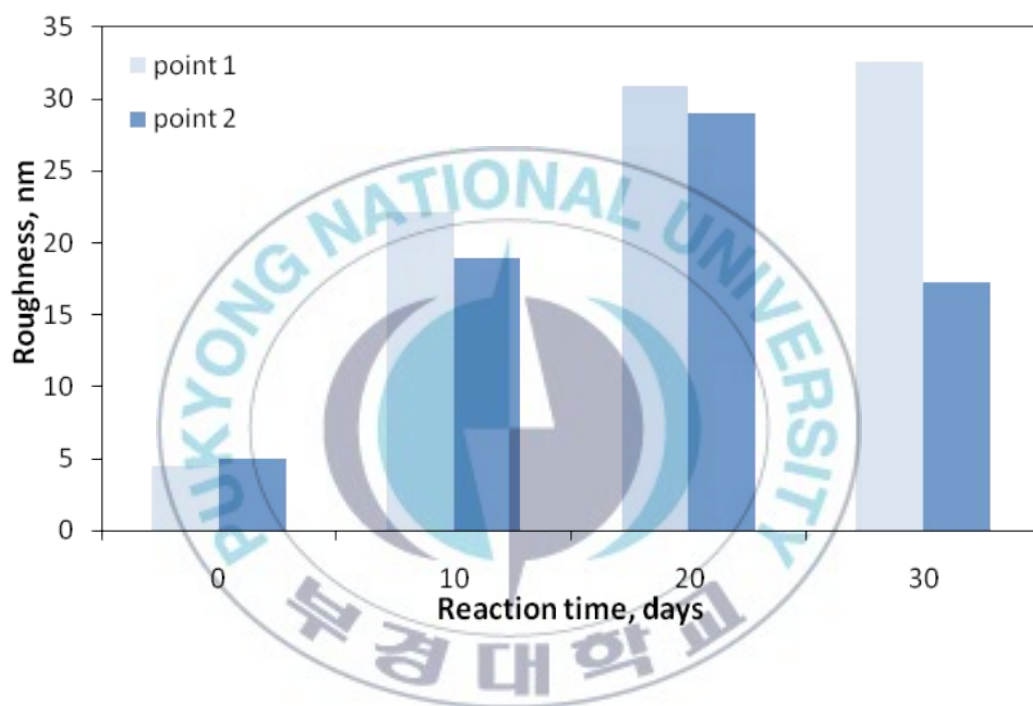


Fig. 13. The roughness value on the location of K-feldspar surface during the 30 days of supercritical CO₂-groundwater-K-feldspar experiment.

30일 반응 후 32.62 nm로 증가한 것으로 측정되었다.

광물 시료의 실험 전후 거칠기 변화를 정성적으로 이해하기 위하여 각 광물의 조성분석 결과와의 비교분석을 수행하였다. 세 광물의 XRF 분석 결과 감람석의 경우 반응성이 큰 Ca, Mg, Fe 성분이 7.44%, 9.07%, 12.77%(Table 2)로 구성되어 있었으며, 녹니석의 경우 Ca, Mg, Fe 성분이 0.91%, 20.65%, 18.46%(Table 3)로 구성되어 있었고, 정장석은 Ca, Mg, Fe 성분 모두가 0.1%이하로(Table 4) 거의 광물 내 존재하지 않았다. 따라서 이산화탄소가 용해된 지하수에 의한 반응 실험 이후 감람석과 녹니석의 경우 표면에 반응성이 큰 Ca, Mg, Fe 성분이 풍부하여 광물 시료 표면에 넓은 면적으로 풍화가 일어나 SPM에서 산출되는 표면 거칠기 값이 반응성이 큰 Ca, Mg, Fe이 성분이 광물 시료 표면에 적은 면적으로 차지하고 있는 정장석보다 크게 나타난 것으로 판단된다.

이산화탄소가 용해된 지하수에 의한 반응 실험 이전에 촬영한 SPM과 같은 지점의 광물 표면에 대한 반응 전과 총 30일 반응 동안 10일 간격으로 촬영한 반사현미경 영상(Fig. 14, Fig. 15, Fig. 16)과 30일 이후 반응 실험이 종료된 후 금으로 코팅되어 지하수와 반응하지 않은 부분의 광물 표면과 코팅 없이 지하수와 반응한 부분의 광물 표면을 각각 SEM으로 촬영하여 비교한 영상(Fig. 17)에서도 감람석과 녹니석이 정장석보다 풍화가 뚜렷한 것을 알 수 있었다.

광물 표면의 거칠기 변화 실험의 결과에 대한 정성적 분석과 함께 정량적 분석을 시도하기 위하여 표면 거칠기 실험이 종료된 후 채취된 지하수 시료 내에 용존되어있는 양이온의 농도 분석을 수행하였다. 반응 전 지하수와 반응 후 고압셀 내부의 지하수를 반응기간 30일 동안 10일 간격으로 매회 5 ml씩 시료를 채취하여 ICP-OES로 분석한 결과는 Fig. 18, Fig. 19, Fig. 20에 나타내었다.

감람석의 경우 지하수 내에 용존 되어 있는 Ca^{2+} 가 반응 전 528.1 mg/L에서 30일 반응 후 644.64 mg/L로 가장 많이 증가하였으며, Mg^{2+} 는 반응 전 13.01mg/L에서 30일 반응 후 65.81 mg/L로 증가하였다(Table 6). 지하수 내 용존 되어 있는 광물의

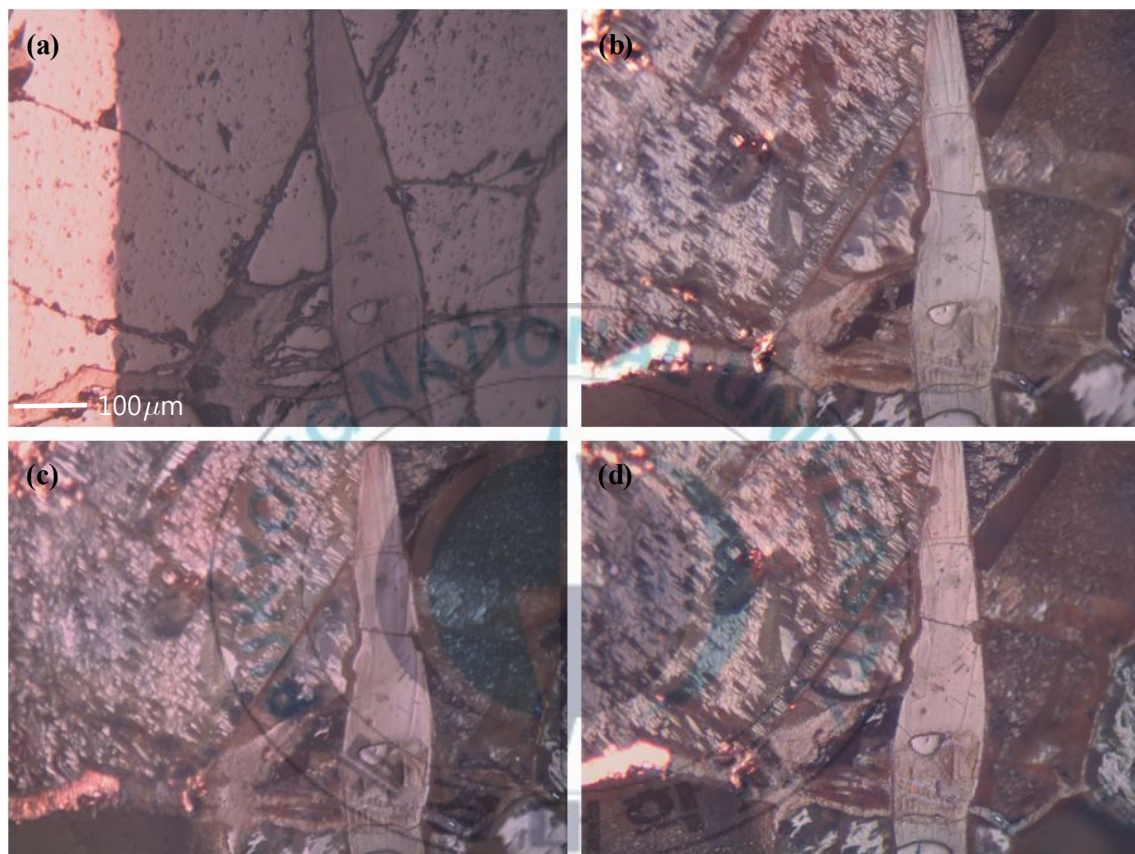


Fig. 14. The olivine surface change visualized from reflecting microscope images at different reaction time in a supercritical CO₂-groundwater-olivine reaction experiment: (a) before the experiment, (b) after 10 days, (c) after 20 days and (d) after 30 days.

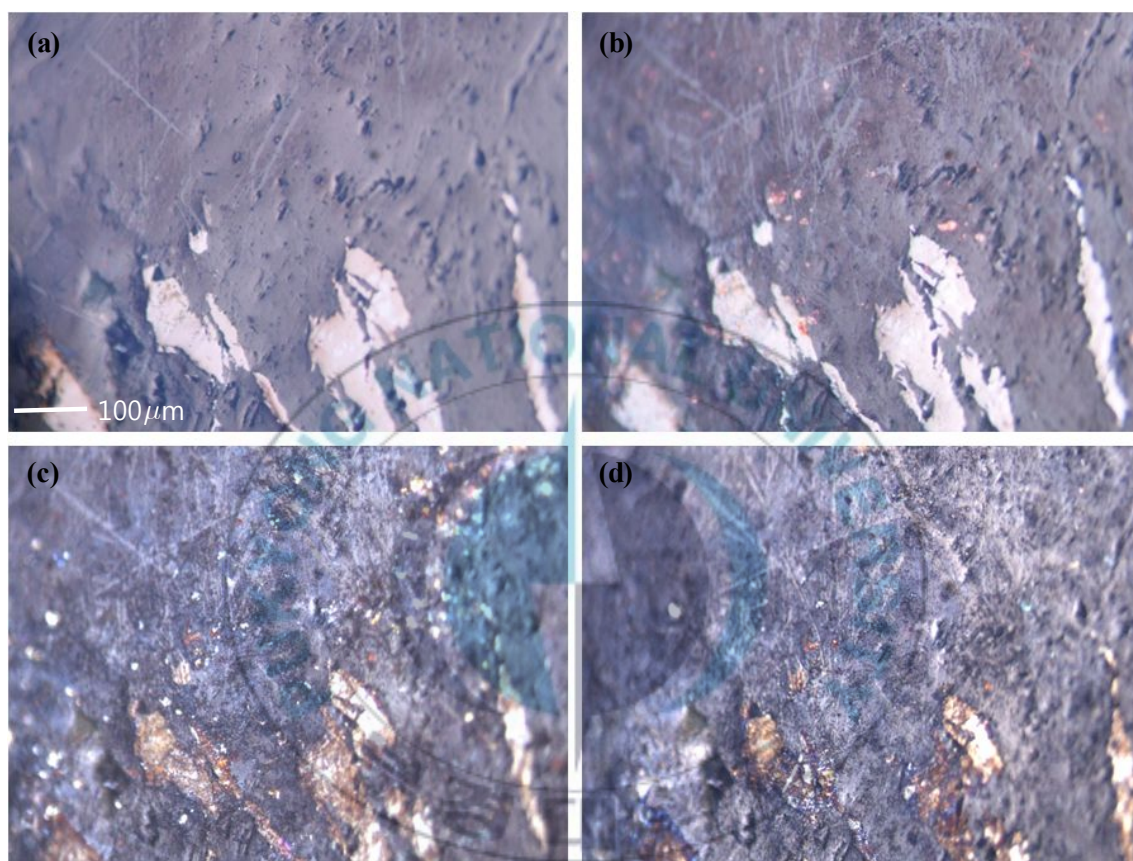


Fig. 15. The chlorite surface change visualized from reflecting microscope images at different reaction time in a supercritical CO₂-groundwater-chlorite reaction experiment: (a) before the experiment, (b) after 10 days, (c) after 20 days and (d) after 30 days.

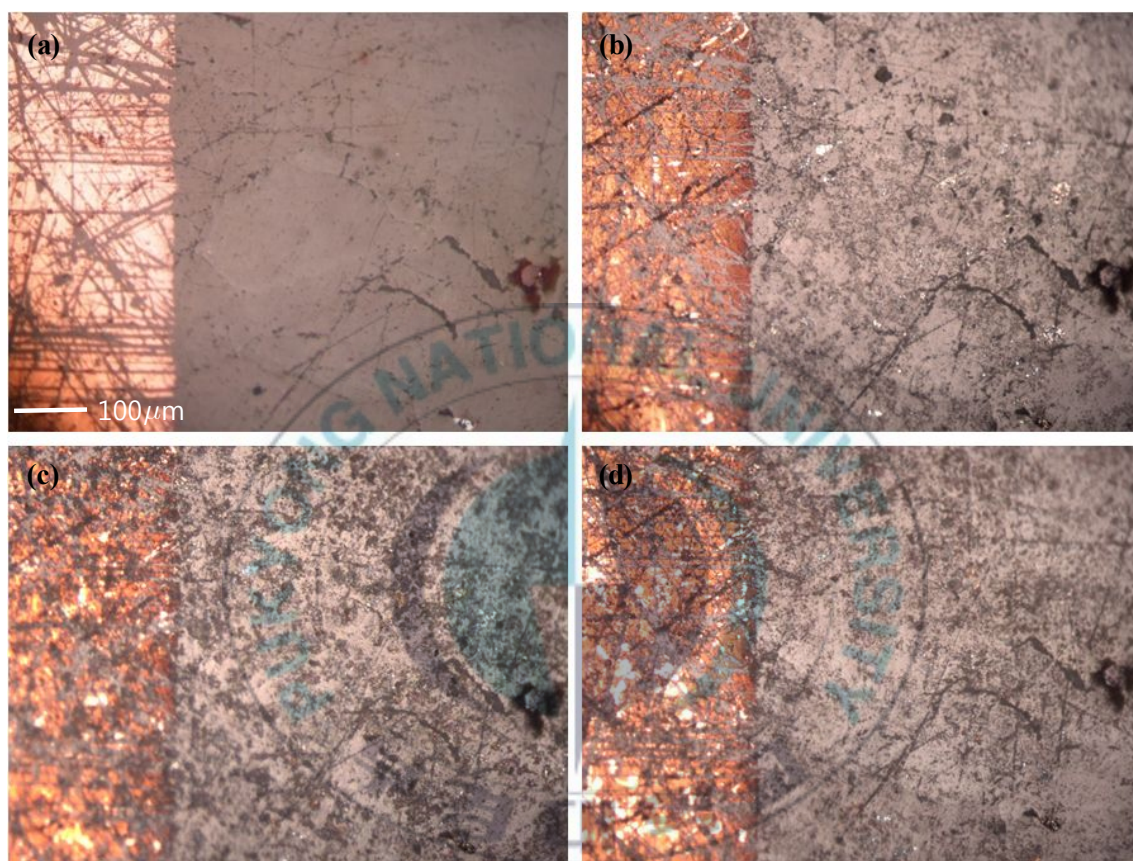


Fig. 16. The K-feldspar surface change visualized from reflecting microscope images at different reaction time in a supercritical CO₂-groundwater-K-feldspar reaction experiment: (a) before the experiment, (b) after 10 days, (c) after 20 days and (d) after 30 days.

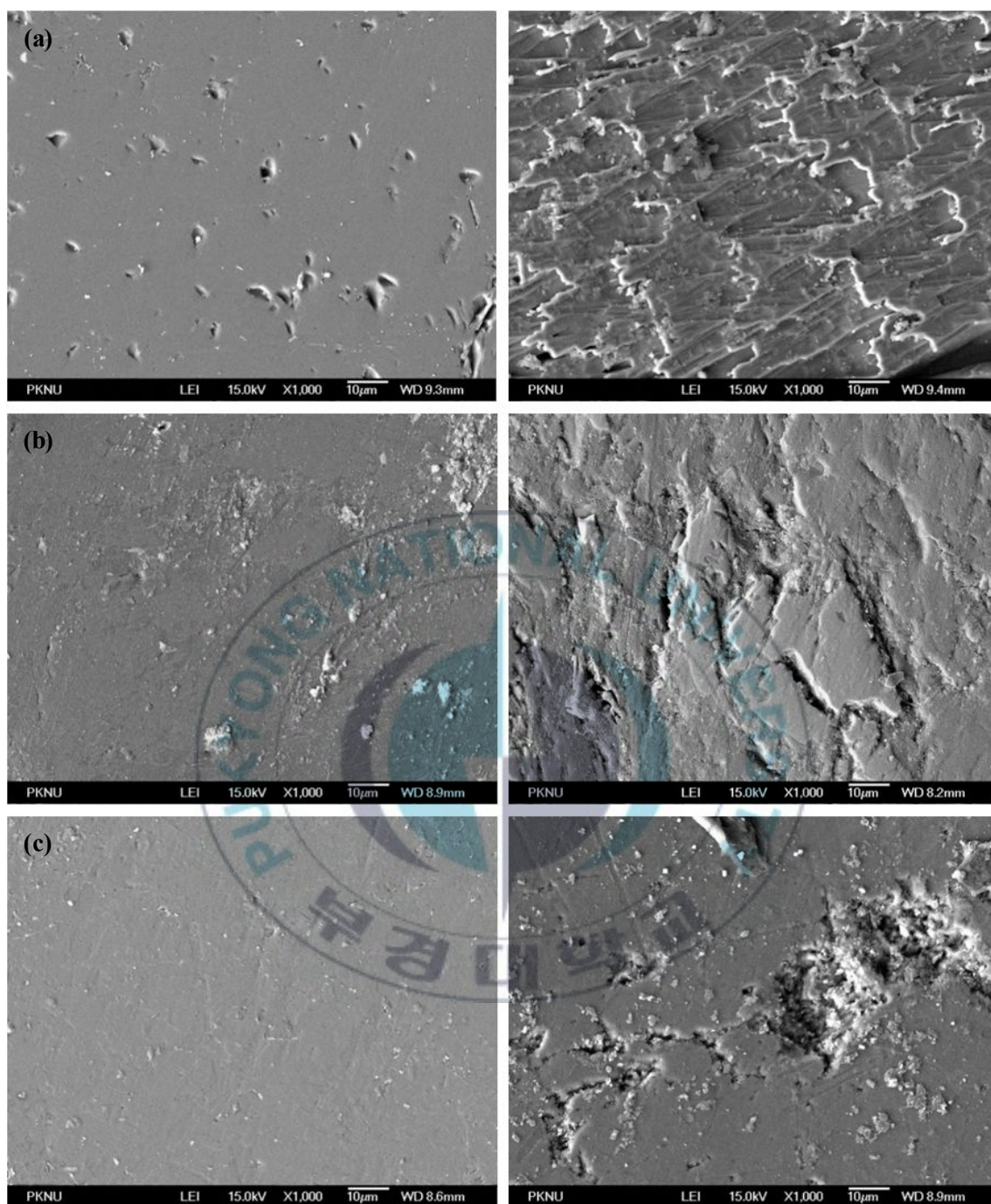


Fig. 17. The mineral surface change visualized from SEM images at different reaction time in a supercritical CO₂-groundwater-mineral reaction experiment. In all photos, the left-hand side is from before the reaction and the right-hand side after 30 days: (a) olivine, (b) chlorite, (c) K-feldspar.

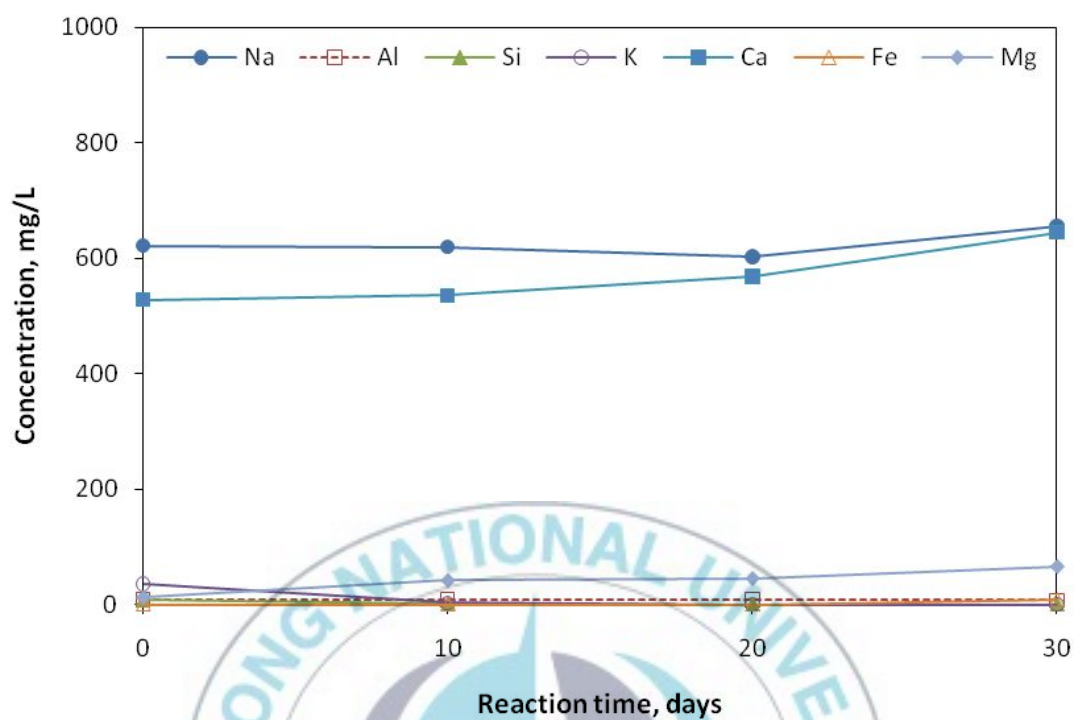


Fig. 18. The change of dissolved ions in groundwater sample during the 30 days of supercritical CO₂-groundwater-olivine experiment.

Table 6. The concentration of dissolved ions in groundwater sample during the 30 days of supercritical CO₂-groundwater-olivine experiment(mg/L).

Reaction time(days)	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Fe ²⁺	Na ⁺	Si ⁴⁺	K ⁺	Al ³⁺
0	528.1	13.01	0	621.6	7.83	35.48	8.09
10	535.5	41.93	0	619.5	1.61	3.16	8.03
20	568.7	45.61	0	602.7	0	0	8.09
30	644.6	65.81	8.34	655.8	0	0	7.54

양이온의 양은 Polynov의 이온 이동도로 설명할 수 있다. Table 9는 Polynov의 이온 이동도를 나타낸 것이며, 이동도가 가장 큰 것을 100으로 값이 클수록 수용성이 높은 이온을 뜻한다. 이 값은 Polynov(1937)가 화성암과 강물의 광물 잔류물(mineral residue)의 평균 화학 조성 성분을 질량백분율(weight percent)로 비교하여 구한 값으로 양이온 Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^{+} 순으로 수용성이 높은 것을 알 수 있다. 감람석의 XRF 분석 결과 Ca 성분이 7.44% 그리고 Mg 성분이 9.07%로 Mg 성분이 더 풍부하지만 Mg^{2+} 보다 Ca^{2+} 의 반응성이 더 크기 때문에 Ca^{2+} 의 농도 증가량이 더 높은 것으로 판단된다. 감람석을 구성하는 성분 중 Fe는 전체의 12.77%로 절대적으로 풍부하게 존재하고 있지만 반응 전 지하수 내에 존재하지 않던 Fe^{2+} 는 30일 반응 후 지하수 시료 내에서는 농도가 8.34 mg/L로 상대적으로 낮은 농도로 존재하였다. 30일 반응 후 감람석의 시료표면을 SEM-EDS 분석한 결과(Fig. 21)를 살펴보면 감람석 표면에 새롭게 형성된 침전물이 발견되는데, 이 침전물은 Fe 성분이 66.5 %로 함유된 철산화물인 것으로 분석되었다. Fe는 난용성의 산화물을 만드는 원소로 이 철산화물은 감람석으로부터 용출된 Fe가 감람석 표면에 재침전된 것으로 판단된다.

녹니석의 경우 반응 전 지하수 내에 존재하지 않는 Fe^{2+} 가 30일 반응 후 100.2 mg/L로 가장 많이 증가하였으며, Na^{+} 는 반응 전 621.6 mg/L에서 30일 반응 후 675.9 mg/L로 증가하는 것으로 나타났다(Table 7). 녹니석의 경우 30일 반응 후 지하수 내 양이온의 증가량이 감람석 보다 낮게 나타났는데, 녹니석의 구성성분 중 반응성이 큰 Ca 성분이 차지하는 비중이 0.91 %로 감람석에 비해 작기 때문인 것으로 판단된다. 또한 녹니석의 경우 30일 반응 후 고압셀 내에 침전물이 형성되어 이 침전물을 수거하여 건조한 후 SEM-EDS 분석을 실시하였다. 침전물 건조 전후의 모습(Fig. 22)을 관찰한 결과 Fe 성분이 풍부할 것으로 예상할 수 있는 붉은 색을 띄고 있었으며, SEM-EDS 분석 결과(Fig. 23) Fe 성분이 24.9%로 풍부하게 존재하는 것을 확인할 수 있었다. 녹니석은 Fe이 성분이 18.46%로 다량 포함되어 있으므로 이 Fe 성분이 낮은 pH의 지하수에 용해되어 과포화된 후 철산화광물로 침전된 것으로 판단

Table 9. Relative mobility of selected elements in landscapes(Polynov, 1937).

Element	Composition of igneous rocks	Composition of mineral residue, river water	Relative mobility
	% by weight	percent	
Cl	0.05	6.75	100.00
SO ₄	0.15	11.60	57.00
Ca	3.60	14.70	3.00
Na	2.97	9.50	2.40
Mg	2.11	4.90	1.30
K	2.57	4.40	1.25
SiO ₂	59.09	12.80	0.20
Fe ₂ O ₃	7.29	0.40	0.04
Al ₂ O ₃	15.35	0.90	0.02

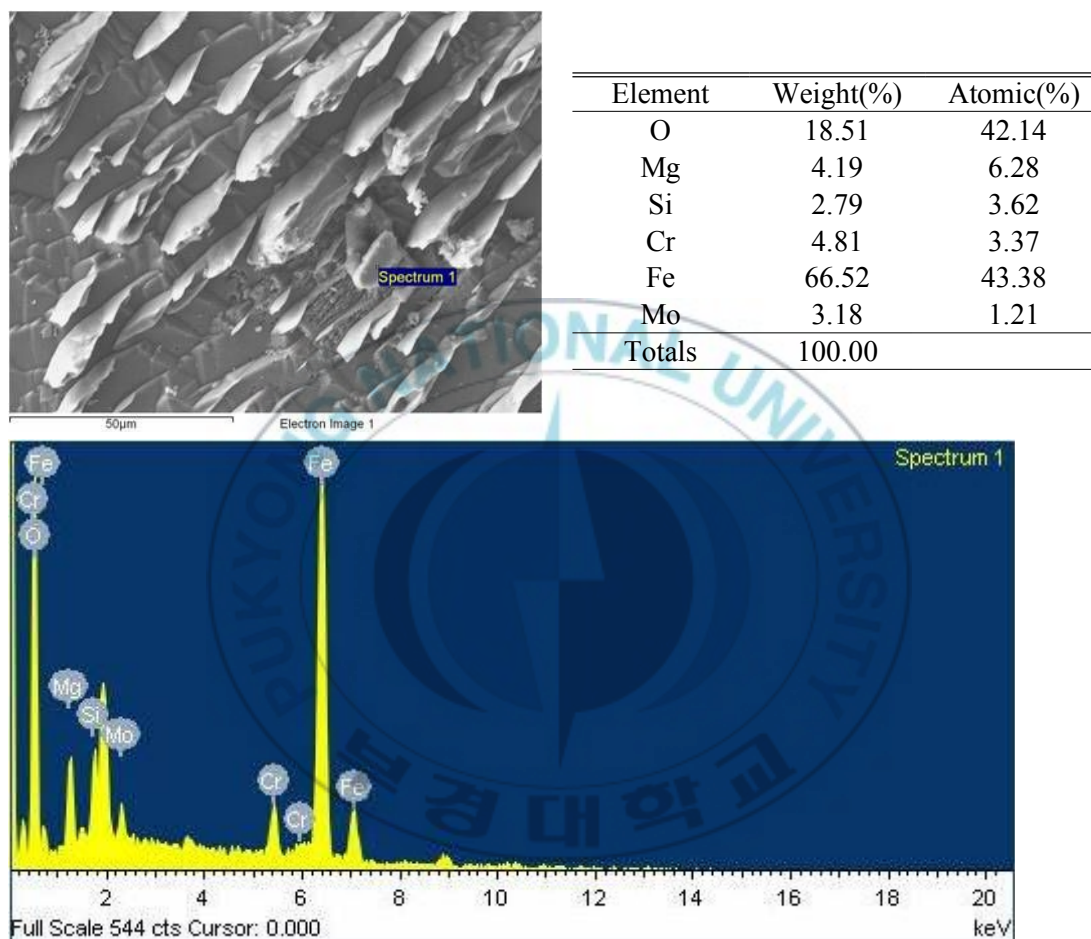


Fig. 21. Result of the principle component analysis by SEM-EDS for the precipitant created from supercritical CO₂-groundwater-olivine reaction.

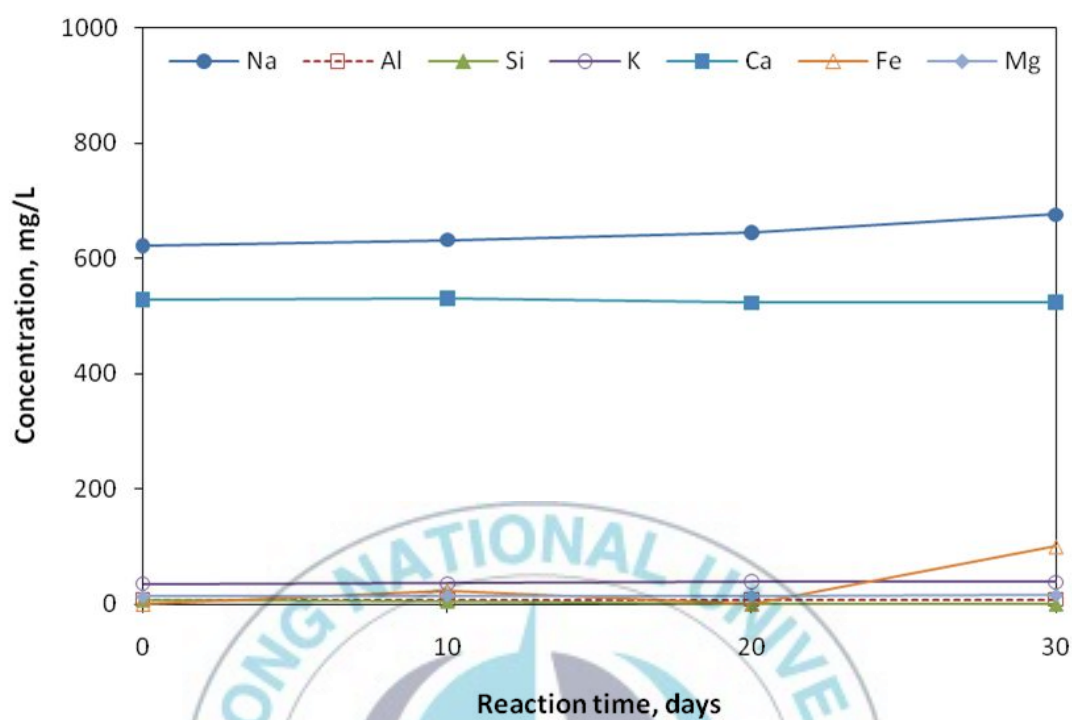


Fig. 19. The change of dissolved ions in groundwater sample during the 30 days of supercritical CO₂-groundwater-chlorite experiment.

Table 7. The concentration of dissolved ions in groundwater sample during the 30 days of supercritical CO₂-groundwater-chlorite experiment(mg/L).

Reaction time(days)	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Fe ²⁺	Na ⁺	Si ⁴⁺	K ⁺	Al ³⁺
0	528.1	13.01	0	621.6	7.83	35.48	8.09
10	530.9	14.84	23.98	632.1	5.22	36.03	8
20	522.5	14.35	0	644.3	0	39.49	7.96
30	523.4	15.32	100.2	675.9	0	38.55	7.97

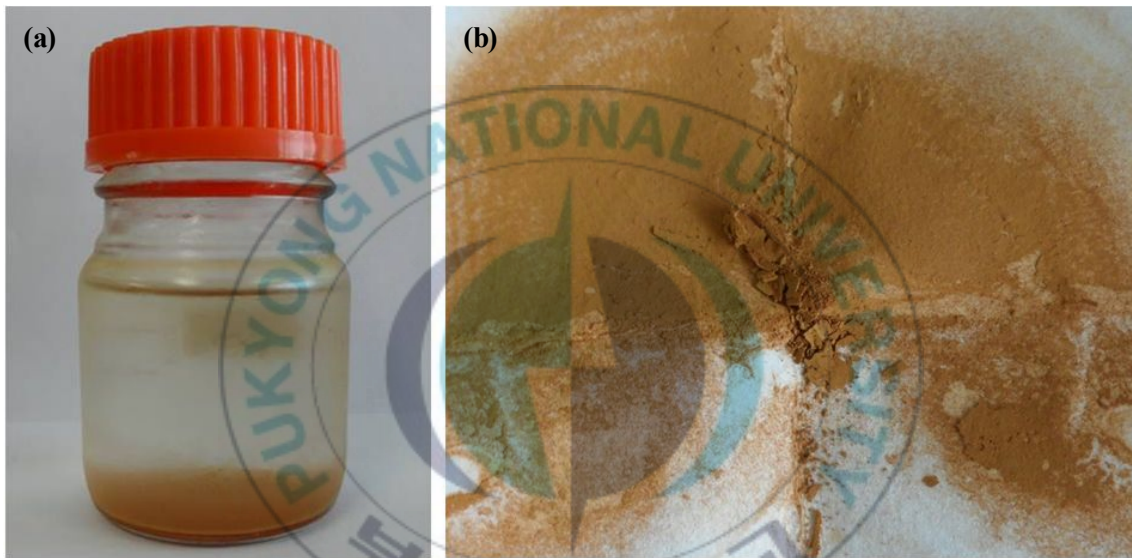


Fig. 22. Photographs of the precipitant created from supercritical CO_2 -groundwater-chlorite reaction: (a) before drying, (b) after drying.

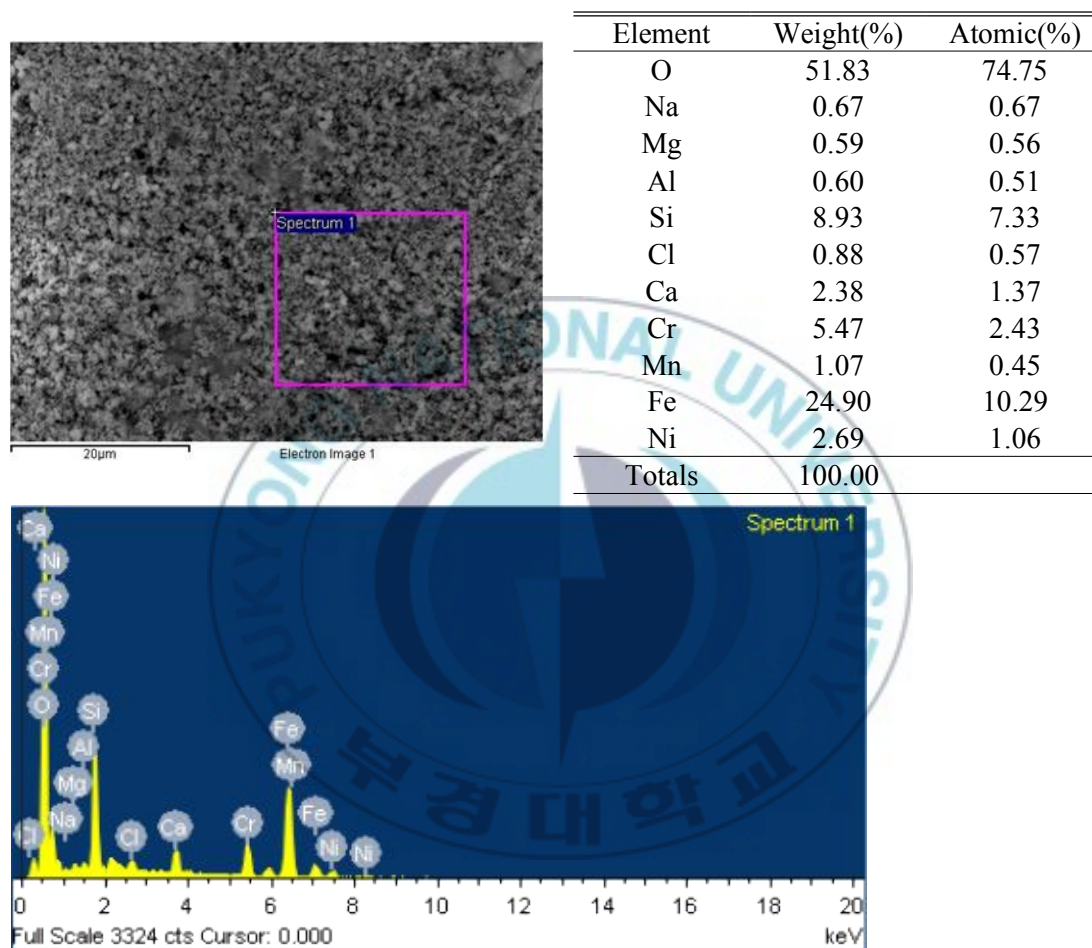


Fig. 23. Result of the principle component analysis by SEM-EDS for the precipitant created from supercritical CO₂-groundwater-chlorite reaction.

된다.

정장석의 경우 지하수 내에 용존 되어 있는 Na^+ 가 반응 전 621.6 mg/L에서 30일 반응 후 645.5 mg/L로 증가하였으며, K^+ 는 반응 전 35.48 mg/L에서 30일 반응 후 35.59 mg/L로 증가하는 것으로 나타났다(Table 8). 정장석은 감람석과 녹니석과 비교하여 30일 반응 후 지하수 내 양이온의 증가율이 낮게 나타났다. 특히, K^+ 가 12.32%(Table 4)로 풍부한 장석임에도 불구하고 K^+ 의 농도 증가율은 다른 이온들보다 높지 않았다.

이산화탄소가 용해된 지하수와 30일 반응한 후 지하수 내 양이온의 증가율은 감람석, 녹니석, 정장석 순으로, 반응성이 큰 Ca, Mg, Fe 성분이 풍부한 광물이 30일 반응 후 지하수 내 양이온의 증가율이 높게 나타났다.

초임계 이산화탄소-지하수-광물 반응 후, 광물의 표면 거칠기 증가와 지하수 내 용존 되어 있는 양이온의 농도 증가로부터 실험에 사용된 단광물 시료의 경우 광물의 화학적 풍화가 매우 빠른 속도로 진행될 수 있음을 확인할 수 있었다. 또한 이러한 광물의 풍화는 이산화탄소 지중저장의 대상이 되는 지역의 심부 대수층의 공극율을 변화시켜 이산화탄소의 저장능력 및 거동에 영향을 미칠 것으로 예측된다.

3.3. 광물 풍화 실험 결과

본 실험에서는 초임계 이산화탄소-지하수-광물 반응으로 야기된 광물의 화학적 풍화에 대한 정량적 분석을 수행하였다. 광물 풍화 실험은 광물 표면 변화 실험에서 반응성이 가장 큰 것으로 나타난 감람석을 대상으로 실시하였으며, 초임계 이산화탄소-지하수-감람석 반응 전후에 감람석의 무게 변화와 지하수 내 용존 양이온의 무게 변화와 비교를 통하여 광물 시료의 풍화를 정량적으로 분석하였다.

이산화탄소가 용해된 지하수와 반응하기 전 측정된 감람석 시료의 초기 건조 무게와 반응 후 총 30일 동안 10일 간격으로 측정된 감람석 시료의 건조 무게는 Fig. 24에 나타난바와 같다. 감람석 시료의 건조 무게는 반응 전과 비교하여 반응이후

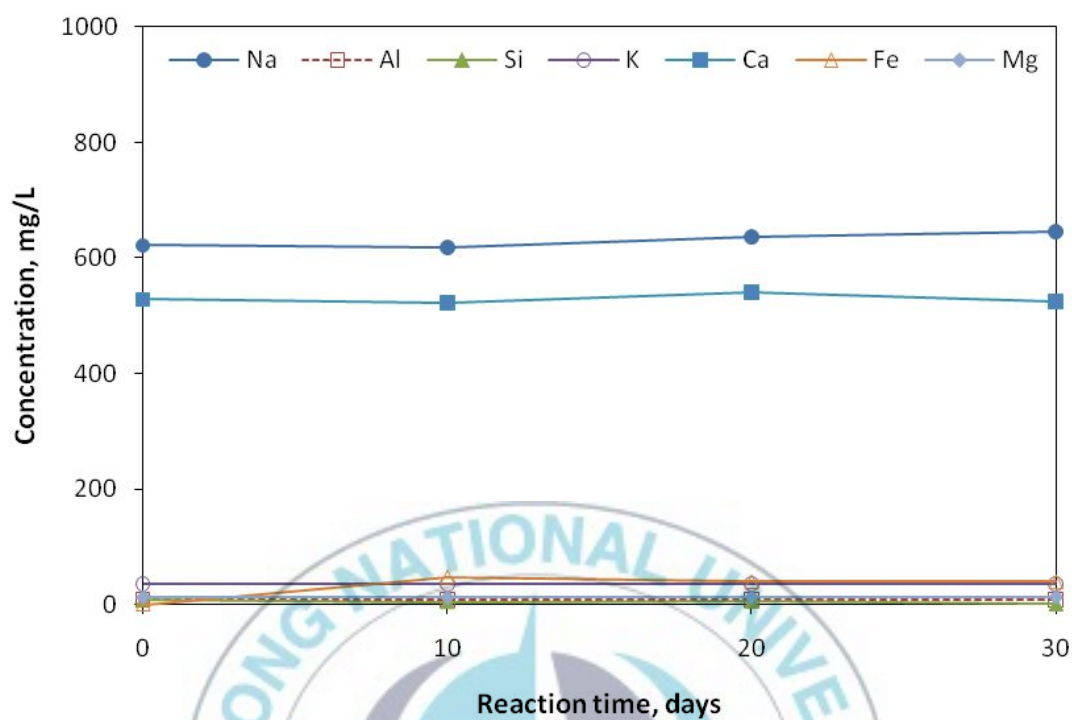


Fig. 20. The change of dissolved ions in groundwater sample during the 30 days of supercritical CO₂-groundwater-K-feldspar experiment.

Table 8. The concentration of dissolved ions in groundwater sample during the 30 days of supercritical CO₂-groundwater-K-feldspar experiment(mg/L).

Reaction time(days)	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Fe ²⁺	Na ⁺	Si ⁴⁺	K ⁺	Al ³⁺
0	528.1	13.01	0	621.6	7.83	35.48	8.09
10	522.4	12.98	47.6	618.3	4.29	35.59	7.94
20	540.6	13.09	39.33	636.1	5.1	35.54	7.96
30	524.3	13.52	39.01	645.5	0.26	35.59	7.92



Fig. 24. The change in weight of olivine sample during the 30 days of supercritical CO₂-groundwater-olivine experiment.

30일까지 19.5 g에서 19.32 g으로 변화하여 0.18 g 감소한 것으로 측정되었다. 한편 반응 전 지하수와 반응 후 고압셀 내부의 지하수를 반응기간 30일 동안 10일 간격으로 각각 5 ml씩 지하수 시료를 채취한 후 ICP-OES로 지하수 시료에 용존되어 있는 양이온 농도를 분석하였으며, 분석 결과를 반응 전 지하수 양과 반응 후 고압셀 내부의 지하수 양에 대한 양이온의 무게로 환산하여 Fig. 25에 나타내었다. 지하수 내 각 양이온의 무게는 Mg^{2+} 가 반응 전 0.99×10^{-3} g에서 30일 반응 후 54.3×10^{-3} g으로 가장 많이 증가하였고, Si^{4+} 는 반응 전 0.54×10^{-3} g에서 30일 반응 후 8.57×10^{-3} g으로 증가한 것으로 나타났다(Table 10). 그리고 감람석 시료의 XRF 분석 결과(Table 2) 감람석의 7.44%를 차지하고 있는 Ca^{2+} 는 반응 전 47.8×10^{-3} g에서 30일 반응 후 14.8×10^{-3} g으로 감소한 것으로 나타났으며, 12.77%를 차지하는 Fe^{2+} 는 반응 전과 30일 반응 후 모두 지하수에서 발견되지 않았다. 감람석의 실험 전후의 영상을 비교 관찰한 결과 붉게 산화된 감람석 표면이 육안을 통해서도 쉽게 관찰되었는데, 이는 감람석 표면에 철산화물이 생성된 것으로 판단할 수 있었다(Fig. 26). 감람석 표면 변화를 정성적으로 분석하기 위하여 SEM-EDS를 이용하여 감람석 시료 표면에 대한 반응 전후의 광물조성 변화를 비교분석하였다. 반응 전 감람석 시료 표면에 대하여 SEM-EDS분석 결과(Fig. 27) Fe 성분은 5.4%로 나타났고, Ca 성분은 발견되지 않았다. 30일 반응 실험이 종료된 후 감람석 시료 표면에 생성된 침전물에 대하여 SEM-EDS분석을 실시한 결과 Fig. 28에서는 Fe 성분이 60.12%로 나타났으며, Fig. 29에서는 Ca 성분이 6.61%로 나타났다. 이러한 분석결과를 통하여 초임계 이산화탄소-지하수-감람석 반응으로부터 감람석에서 반응성이 큰 Ca와 Fe 성분이 지하수 내에 용해되었다가 감람석 표면으로 재침전된 것으로 판단할 수 있었다.

초임계 이산화탄소-지하수-감람석 반응에서 지하수 내 각 양이온의 무게 변화와 감람석표면의 침전물로부터 감람석 시료의 Ca, Mg, Fe 성분이 반응성이 큰 것을 알 수 있었으며, 이산화탄소 저장 대상이 되는 지역의 광물 조성 성분이 Ca, Mg, Fe가 풍부할 경우 이산화탄소가 용해된 지하수와의 반응이 활발하게 진행 될 수 있을 것

으로 예측된다.



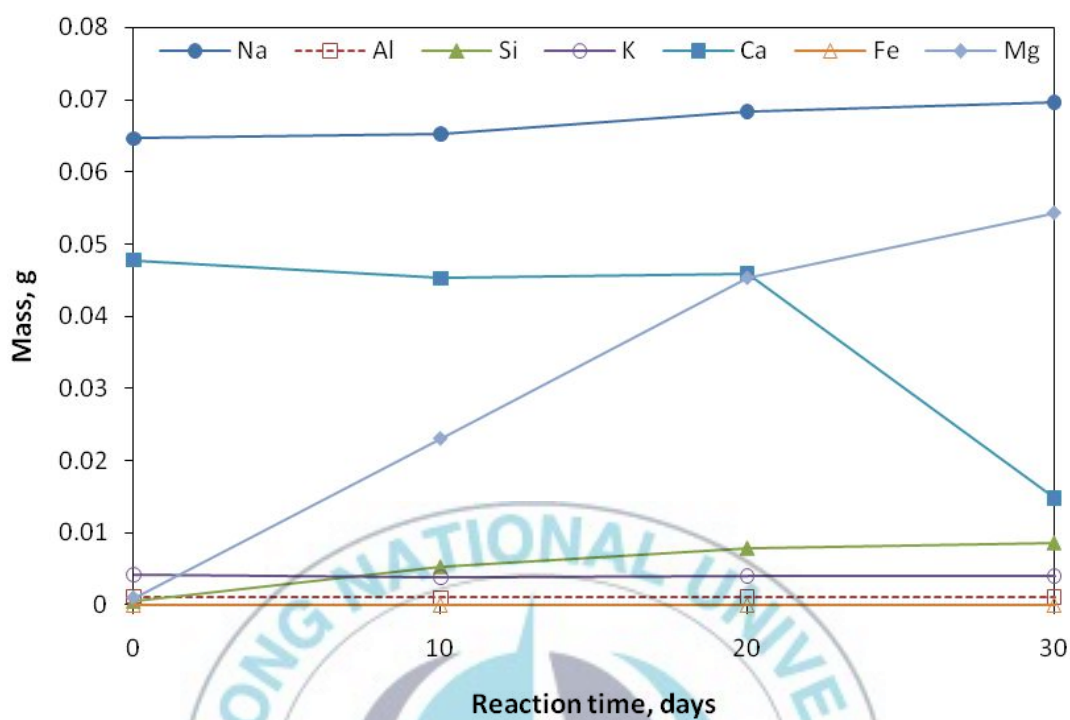


Fig. 25. The changes in weight of dissolved ions in groundwater sample during the 30 days of supercritical CO₂-groundwater-olivine experiment.

Table 10. The weight of dissolved ions in groundwater sample during the 30 days of supercritical CO₂-groundwater-olivine experiment(mg).

Reaction time(days)	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Fe ²⁺	Na ⁺	Si ⁴⁺	K ⁺	Al ³⁺
0	47.78	0.99	0	64.66	0.54	4.19	1.16
10	45.25	23.04	0	65.26	5.30	3.87	1.04
20	45.93	45.31	0	68.37	7.86	4.01	1.06
30	14.79	54.30	0	69.67	8.57	4.05	1.08

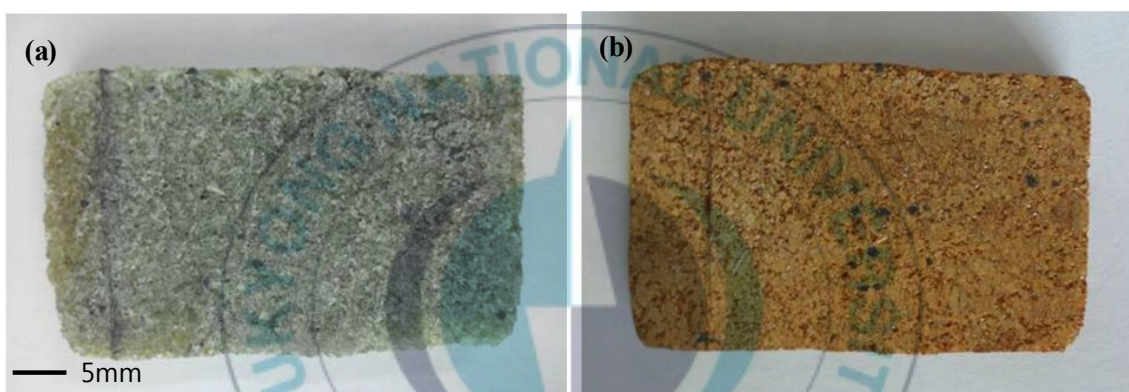


Fig. 26. Photographs of olivine surface: (a) before the experiment, (b) 30 days after the experiment.

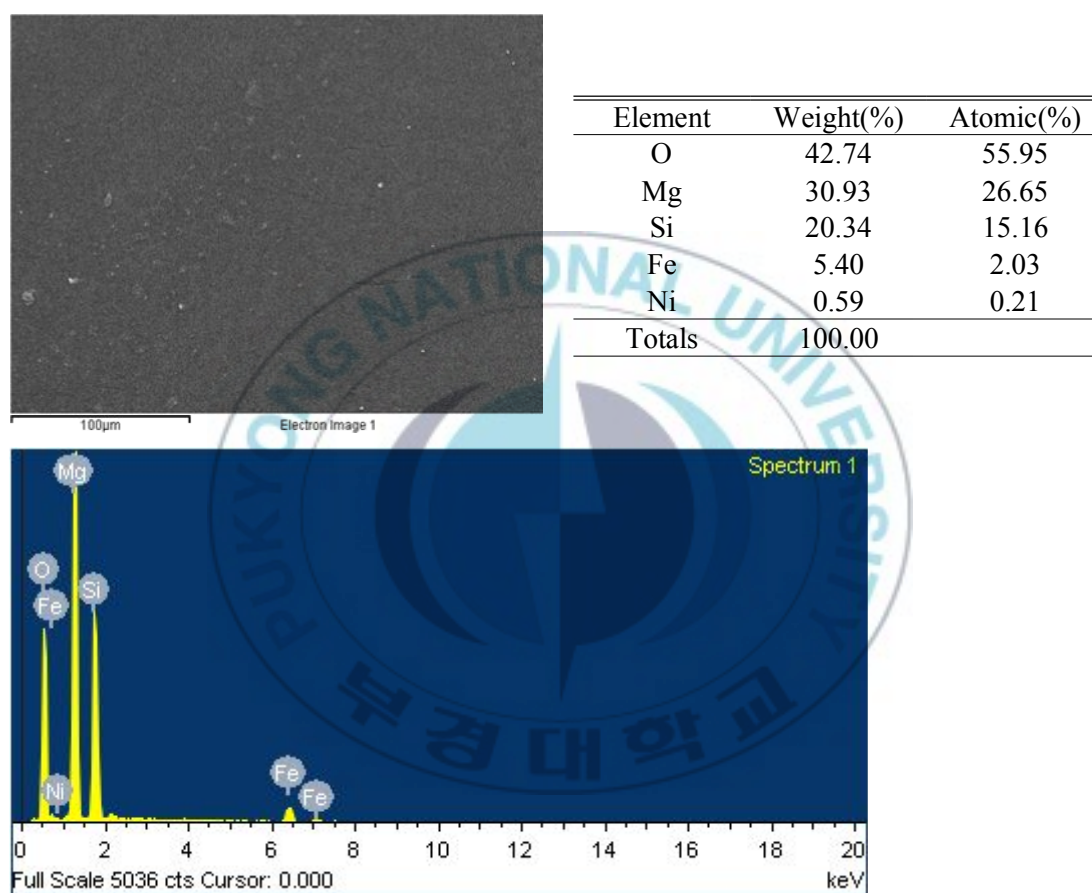


Fig. 27. Results of the principle component analysis using SEM-EDS before the supercritical CO₂-groundwater-olivine experiment.

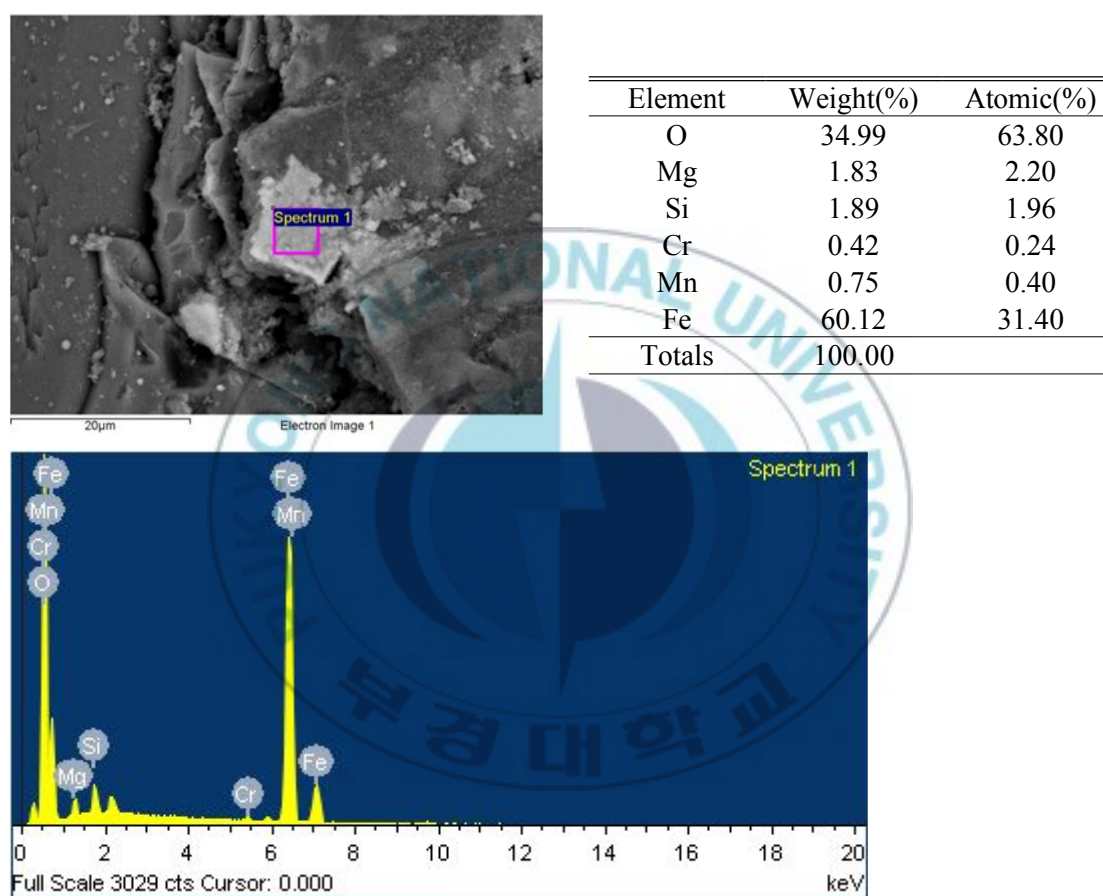


Fig. 28. Results of the principle component 1 analysis using SEM-EDS at 30 days after the supercritical CO₂-groundwater-olivine experiment.

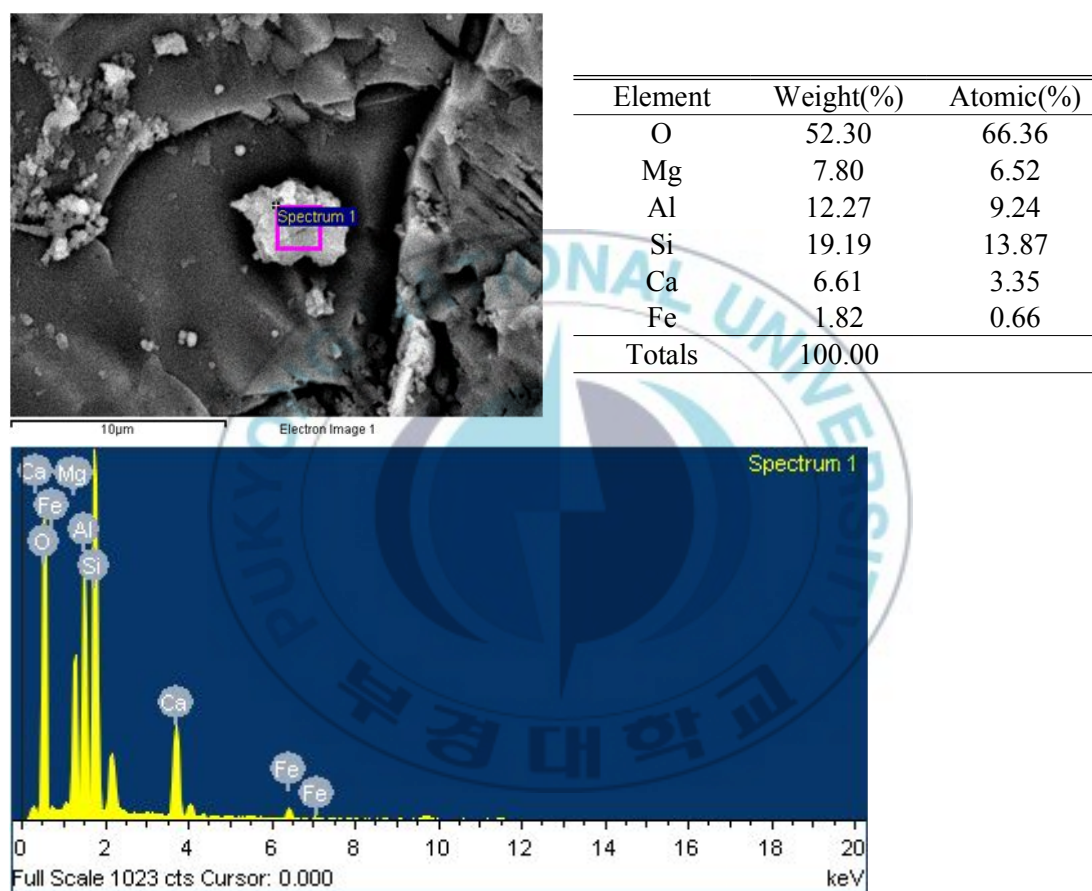


Fig. 29. Results of the principle component 2 analysis using SEM-EDS at 30 days after the supercritical CO₂-groundwater-olivine experiment.

4. 결 론

본 연구에서는 이산화탄소를 심부 대수층에 저장하는 경우 대상이 되는 지하 800 m 이하 심부의 고온고압조건 범위에 속하는 50°C와 100 bar의 조건에서 고압셀을 사용하여 초임계 이산화탄소-지하수-광물과의 지화학적 반응 실험을 실시하였다.

1. 초임계 이산화탄소-지하수 반응 실험을 통한 지하수의 pH 변화를 pH 측정 크로마토 용지와 pH 측정기를 이용하여 관찰하였다. 실험 전 pH 측정기로 측정한 광안리 지하수의 pH는 8.03이었으나 50°C와 100 bar 조건으로 유지하면서 pH 측정 크로마토 용지의 색변화를 관찰한 결과 pH는 3.6으로 감소하는 것을 관찰할 수 있었다. 실험 종료 후 고압셀을 대기압 조건에서 개방하여 pH 측정기로 측정한 pH는 3.69로 나타나, 감압과정 중 과포화된 지하수로부터 이탈한 이산화탄소를 고려하면 pH 측정 크로마토 용지를 활용한 고온고압조건에서의 pH 측정이 비교적 신뢰성 있는 측정값을 생산할 수 있는 것으로 판단되었다. pH 변화에 대한 온도와 압력 조건의 영향을 규명하기 위하여 조건을 변화시키며 pH 측정을 수행한 결과 온도는 낮고 압력은 높을수록 지하수에 용해되는 이산화탄소의 양이 증가하면서 pH가 낮아지는 것을 확인하였다. 초임계 이산화탄소-지하수 반응에서 pH 측정 크로마토 용지의 색변화가 1분 이내에 변화하는 관찰을 통하여 이산화탄소를 심부 대수층에 주입하는 경우 주변 공극수로의 이산화탄소 용해 반응이 매우 빠른 속도로 진행되어 짧은 시간 내에 포화상태에 도달하는 것으로 판단되며, 그 결과 이산화탄소 주입 지층의 구성광물과의 반응이 짧은 시간 내에 시작되는 것으로 예상된다.

2. 초임계 이산화탄소-지하수-광물 반응 실험을 통하여 광물 시료의 표면 변화 실험을 실시하였다. 반응 시간 경과에 따른 SPM 영상으로부터 고온고압환경에서 초임계 이산화탄소가 용해된 지하수와 반응한 세 광물 모두에서 반응 후 시간이 경

과함에 따라 광물 표면의 거칠기가 증가하는 것을 관찰할 수 있었으며, SPM으로부터 산출된 표면 거칠기 값은 정장석, 감람석, 녹니석 순으로 크게 나타났다. 이러한 표면 거칠기의 차이는 반응성이 큰 Ca, Mg, Fe 성분이 차지하고 있는 표면적의 차이에 기인하는 것으로 판단되며, SPM 촬영 지점과 같은 지점의 광물 표면에 대하여 반응 시간 경과에 따라 촬영한 반사현미경 영상과 30일 이후 반응 실험이 종료된 후 촬영한 SEM 영상에서도 세 광물의 화학적 풍화가 뚜렷하게 나타남을 관찰할 수 있었다. 광물 표면 거칠기 변화 실험 후 채취된 지하수 시료 내에 용존 되어있는 양이온의 농도 분석을 수행한 결과 감람석, 녹니석, 정장석 순으로 농도 증가량이 크게 나타났으며, 광물 시료의 조성 성분이 반응성이 큰 Ca, Mg, Fe 성분이 풍부할수록 용해되는 이온의 농도 증가량이 높은 것을 알 수 있었다. 초임계 이산화탄소-지하수-광물 반응 후, 광물의 표면 거칠기 증가와 지하수 내 용존 되어있는 양이온의 농도 증가로부터 실험에 사용된 단일광물 시료의 경우 광물의 화학적 풍화가 매우 빠른 속도로 진행될 수 있음을 확인할 수 있었다. 이러한 광물의 풍화는 이산화탄소 지중저장의 대상이 되는 지역의 심부 대수층의 공극율을 변화시켜 이산화탄소의 저장능력 및 거동에 영향을 미칠 것으로 예측된다.

3. 초임계 이산화탄소-지하수-광물 반응 실험을 통하여 광물 시료의 풍화를 정량적으로 분석하고자 광물 표면 변화 실험에서 반응성이 가장 큰 것으로 나타난 감람석에 대하여 광물 풍화 실험을 실시하였다. 이산화탄소가 용해된 지하수와 반응 실험 후 감람석 시료의 건조 무게는 반응 전과 비교하여 반응이후 감소하였다. 그리고 감람석과 반응 후 지하수 내 총 양이온의 무게는 반응 전과 비교하여 반응이후 20일까지는 늘어났고, 30일 이후에는 감람석표면에 Ca와 Fe 성분의 침전으로 줄어든 것을 알 수 있었다. 초임계 이산화탄소-지하수-감람석 반응에서 지하수 내 각 양이온의 무게 변화와 감람석표면의 침전물로부터 감람석의 Ca, Mg, Fe 성분이 반응성이 큰 것을 알 수 있었으며, 이산화탄소 저장 대상이 되는 지역의 광물 조성

성분이 Ca, Mg, Fe가 풍부할 경우 이산화탄소가 용해된 지하수와의 반응이 활발하게 진행 될 수 있을 것으로 예측된다.



참고문헌

- 김중휘, 김준모, 2009, 이산화탄소 지중 저장의 효율성 및 안정성에 대한 광물학적 조성의 영향 수치 모델링, 한국지하수토양환경, 97-98.
- 이영수, 박용찬, 권순일, 성원모, 2008, 국내 대륙붕 고래 V 구조 대염수층에서의 CO₂ 저장 타당성 분석 연구, 한국지구시스템, 45, 381-393.
- 최원우, 강현민, 김재정, 이지영, 이민희, 2009, 이산화탄소의 지중저장 대염수층에서 과임계이산화탄소에 의한 장석의 지화학적 변화 규명, 자원환경지질, 42, 403-412.
- Adams, E.E., Caulfield, J.A., Herzog, H.J. and Auerbach, D.I., 1997, Impacts of reduced pH from ocean CO₂ disposal: sensitivity of zooplankton mortality to model parameters, Waste Management, 17, 375-380.
- Bachu, S. Gunter, W.D. and Perkins, E. H., 1995, Aquifer disposal of CO₂-hydrodynamic and mineral trapping, Energy Conversion & Management, 35, 269-279.
- Chang, K. H., 1975, Cretaceous stratigraphy of Southeast Korea, Journal of the Geological Society of Korea, 11, 1-23.
- Coffin, R.B., Montgomery, M.T., Boyd, T.J. and Masutani, S.M., 2004, Influence of ocean CO₂ sequestration on bacterial production, Energy, 29, 1511-1520.
- Crowley, T.J., 2000, Causes of climate change over the past 1000 years, Science 289, 270-277.
- Fokker, P.A. and van der Meer, L.G.H., 2003, The injection wells. In: Gale, J. and Kaya, Y. (eds) Proceedings of the 6th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, Volume I. Elsevier Science Ltd., London, UK, 551-556.
- Fujika, Y., Ozaki, M., Takeuchi, K., Shindo, Y., Yanagisawa, T. and Komiyama, H., 1995, Ocean CO₂ sequestration at the depths larger than 3700m, Energy Conversion & Management, 36, 551-554.

Gale, J., 2003, Geological storage of CO₂: What's known, where are the gaps and what more needs to be done. In: Gale, J. and Kaya, Y.(des) Proceedings of the 6th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, Elsevier Science Ltd., Lon, UK, Volume I , 207-212.

Hitchen, B., 1996, Aquifer disposal of carbon dioxide, hydrologic and mineral trapping, Geoscience Publishing Sherwood Park, Alberta, Canada.

Hitchon, B., Gunter, W.D., Gentzis, T. and Bailey, R.T., 1999, Sedimentary basins and greenhouse gases: a serendipitous association, Energy Conservation and Management, 40, 825-843.

Holloway, S., 1997, An overview of the underground disposal of carbon dioxide, Energy Conversion and Management, 38, 193-198.

IPCC, 2005, IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage, Intergovernmental Panel on Climate Change, Working Group III.

Lasaga, A.C., 1998, Kinetic theory in the earth science, Princeton University Press, Princeton, New Jersey. p. 811.

Law, D.H.S. and Bachu, S., 1996, Hydrogeological and numerical analysis of CO₂ disposal in deep aquifers in the Alberta sedimentary basin, Energy Conversion and Management, 37, 1167-1174.

Ortoleva, P.J., Dove, P. and Richter, F., 1998, Geochemical perspective on CO₂ sequestration, U.S. Department of Energy Workshop on "Terrestrial Sequestration of CO₂-An assesment of Research Needs", Gaithersburg, MD, May 10-12.

Ozaki, M., Minamitura, J., Kitajimt, Y., Mizokami, S., Takeuchi, K. and Hatakenaka, K., 2001, CO₂ ocean sequestration by moving ships, Journal of Marine Science and Technology, 6, 51-58.

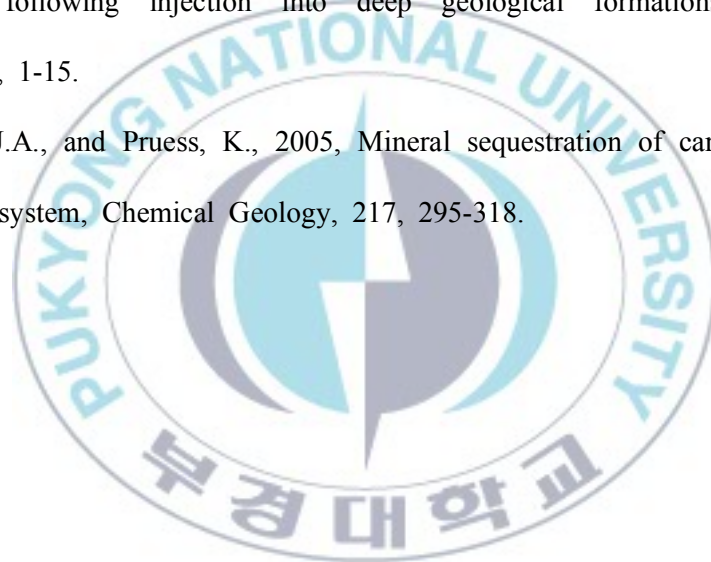
Polynov, B.B., 1937, The Cycle of Weathering, Murby, London.

Reeves, S., 2003, Coal-seq project update: field studies of ECBM recovery/CO₂ sequestration in coal seams. In: Gale, J. and Kaya, Y. (eds) Proceedings of the 6th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, Volume I. Elsevier Science Ltd., London, UK, 557-562.

Sayers, J., Marsh, C., Scott, A., Cinar, Y., Bradshaw, J., Hennig, A., Barclay, S., and Daniel, R., 2006, Assessment of a potential storage site for carbon dioxide: A case study, southeast Queensland, Australia, Environmental Geosciences, 13, 123-142.

Strazisar, B.R., Zhu, C., and Hedges, S.W., 2006, Preliminary modeling of the long-term fate of CO₂ following injection into deep geological formations, Environmental Geosciences, 13, 1-15.

Xu, T., Apps, J.A., and Pruess, K., 2005, Mineral sequestration of carbon dioxide in a sandstone-shale system, Chemical Geology, 217, 295-318.



요 약

이산화탄소 지중저장의 신뢰성 재고와 실용화를 위하여 이산화탄소 지중저장 시 발생하는 초임계 이산화탄소-지하수-광물과의 지화학적 반응 실험을 실시하였다. 초임계 이산화탄소-지하수-광물 반응에 수반되는 광물의 표면 변화 정도를 규명하기 위하여 SPM(Scanning Probe Microscopy)을 사용하여 광물 시료 표면의 거칠기 변화를 관찰 측정하였고, 광물 표면의 거칠기 변화 실험의 결과에 대한 정성적 분석과 함께 정량적 분석을 시도하기 위하여 ICP-OES(Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometer)를 사용하여 지하수 시료 내에 용존 되어있는 양이온의 농도 분석을 수행하였다. 실험은 단일 광물 시료인 감람석($(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$), 녹니석($(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Al})_{12}(\text{Si}, \text{Al})_8\text{O}_{20}(\text{OH})_{16}$), 정장석(KAlSi_3O_8)에 대하여 수행하였고, 광안리 해안에 위치한 심부 800 m의 지하수와 고압셀을 사용하여 초임계 이산화탄소가 존재하는 지중조건의 범위인 50°C 및 100 bar에서 실시하였다. 반응 시간 경과에 따른 SPM 영상으로부터 고온고압환경에서 초임계 이산화탄소가 용해된 지하수와 반응한 세 광물 모두에서 반응 후 시간이 경과함에 따라 광물 표면의 거칠기가 증가하는 것을 관찰할 수 있었으며, SPM으로부터 산출된 표면 거칠기 값은 정장석, 감람석, 녹니석 순으로 크게 나타났다. 지하수 시료 내에 용존 되어있는 양이온의 농도 분석을 수행한 결과 감람석, 녹니석, 정장석 순으로 농도 증가량이 크게 나타났으며, 광물 시료의 조성 성분이 반응성이 큰 Ca, Mg, Fe 성분이 풍부할수록 용해되는 이온의 농도 증가량이 높은 것을 알 수 있었다. 초임계 이산화탄소-지하수-광물 반응 후, 광물의 표면 거칠기 증가와 지하수 내 용존 되어 있는 양이온의 농도 증가로부터 실험에 사용된 단일광물 시료의 경우 광물의 화학적 풍화가 매우 빠른 속도로 진행될 수 있음을 확인할 수 있었다. 이러한 광물의 풍화는 이산화탄소 지중저장의 대상이 되는 지역의 심부 대수층의 공극율을 변화시켜 이산화탄소의 저장능력 및 거동에 영향을 미칠 수 있을 것으로 예측된다.

사 사

논문이 완성되기까지 많은 지도를 해주신 왕수균 교수님께 진심으로 감사드립니다. 늘 부족한 저에게 맛있는 밥 많이 사주신 거 정말 감사드립니다. 그리고 바쁘신 와중에 논문을 심사해주신 엄정기 교수님, 이민희 교수님께 감사드립니다. 또한 학부 때부터 많은 가르침을 주신 에너지자원공학과 교수님들께도 감사드립니다.

학부 때부터 4년 동안 같이 지내온 세상에서 가장 편한 서한나와 환경수리학연구실에 박은두, 남지은, 박미영 후배에게도 고마움을 전합니다. 그리고 환경수리학연구실 1호 졸업생이자 잘 나가는 박도현 선배님께 정말 진심으로 고마움을 전합니다. 선배 덕분에 저 많이 사람 됐습니다.

실험에 실자도 모르던 저에게 실험에 대해 많은 것을 가르쳐주신 환경토양연구실 강현민 선배님께도 감사의 마음을 전합니다.

나의 오랜 친구 문지원, 나의 전속 제빵사 이수연, 땀의 선두주자 수연이 어머니, 북극곰 여정민, 백이의 천사들 심표정과 손영룡, 대학에서 알게 된 검은색 박주희와 나의 간식담당 신선미에게 고맙다는 말과 앞으로도 함께하자는 말을 전하고 싶습니다. 그리고 돈까스를 사랑하는 교육자 영진오빠, 우주 최강 감자사라다 이양현 어머니, 찜찜뽕뽕 민효오빠, 유부남 상배선배께도 감사의 말을 전합니다.

마지막으로 나의 전부인 아빠 엄마께 이 논문을 바칩니다. 고맙고 사랑합니다.

2010년 12월 고 민 정 올림