초임계 이산화탄소 지하수-제올라이트 시료 반응계에서의 지화학적 및 광물학적 변화에 관한 실험적 연구

박은두¹ · 왕수균^{1*} · 이민희²

¹부경대학교 에너지자원공학과, ²부경대학교 지구환경과학과

Experimental Study on the Geochemical and Mineralogical Alterations in a Supercritical CO₂-Groundwater-Zeolite Sample Reaction System

Eundoo Park¹, Sookyun Wang^{1*} and Minhee Lee²

¹Department of Energy Resources Engineering, Pukyong National University, Busan 608-737, Republic of Korea

²Department of Earth Environmental Sciences, Pukyong National University, Busan 608-737, Republic of Korea

In this study, a series of autoclave experiments were conducted in order to investigate the geochemical and mineralogical effects of carbon dioxide on deep subsurface environments. High pressure and temperature conditions of 50°C and 100 bar, which are representative environments for geological CO₂ sequestration, were created in stainless-steel autoclaves for simulating the interactions in the scCO₂-groundwater-mineral reaction system. Zeolite, a widespread mineral in Pohang Basin where many researches have been focused as a candidate for geological CO₂ sequestration, and groundwater sampled from an 800 m depth aquifer were applied in the experiments. Geochemical and mineralogical alterations after 30 days of scCO₂-groundwater-zeolite sample reactions were quantitatively examined by XRD, XRF, and ICP-OES investigations. The results suggested that dissolution of zeolite sample was enhanced under the acidic condition induced by dissolution of scCO₂. As the cation concentrations released from zeolite sample increase, H⁺ in groundwater was consumed and pH increases up to 10.35 after 10 days of reaction. While cation concentrations showed increasing trends in groundwater due to dissolution of the zeolite sample, Si concentrations decreased due to precipitation of amorphous silicate, and Ca concentrations decreased due to cation exchange and re-precipitation of calcite. Through the reaction experiments, it was observed that introduction of CO₂ could make alterations in dissolution characteristics of minerals, chemical compositions and properties of groundwater, and mineral compositions of aquifer materials. Results also showed that geochemical reactions such as cation exchange or dissolution/precipitation of minerals could play an important role to affect physical and chemical characteristics of geologic formations and groundwater.

Key words : carbon dioxide, zeolite, high pressure and temperature, geochemical reaction, dissolution

본 연구에서는 지중 유입된 이산화탄소가 심부 지질구조 내 지하 환경에 미치는 지화학적 및 광물학적 영향을 규명하기 위한 일련의 고압셀 실험이 수행되었다. 실험을 통하여 이산화탄소 지중저장 조건에 해당하는 50°C와 100 bar의 고온·고압조건을 고압셀 내에서 구현하고, 초임계 CO₂-지하수-광물 시스템 내에서의 반응 실험을 실시하였다. 반응 실험은 최근 국내 이산화탄소 지중저장의 후보지로서 많은 연구가 진행되고 있는 포항분지에 널리 분포하는 광물 중 하나인 제올라이트와 지하 800 m에서 채취된 심지층의 지하수를 대상으로 수행되었다. 상온·상압 및 고온·고압 환경에서 30일간 진행된 CO₂-지하수-제올라이트 반응으로 야기된 광물과 지하수 시료의 지화학적 및 광물학적 변화는 XRD, XRF, ICP-OES 등의 분석을 통해 정량적으로 규명하였다. 실험의 결과는 초임계 이산화탄소의 용해로 조

This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided original work is properly cited.

*Corresponding author: sookyun@pknu.ac.kr

성된 산성 환경에서 제올라이트 시료의 용해 반응이 촉진되었음을 보여 주었다. 제올라이트 시료로부터 용출된 양이온 농도가 증가함에 따라 지하수 내 H^+ 가 소모되고, 반응 10일 이후에는 지하수의 pH가 10.35 까지 증가하였다. 또한 제올라이트 시료의 용해 반응으로 인해 지하수 내 용존 양이온의 농도는 전반적으로 증가하는 경향을 보였으나, Si는 산성조건에서 비정질 규산염으로 재침전되고, Ca는 양이온 교환과 방해석으로의 재침전으로 농도가 감소한 것으로 나타났다. 실험 과정을 통하여 초임계 이산화탄소의 유입이 대수층 내 구성 광물의 용해 특성, 지하수의 화학적 조성 및 물성, 대수층의 광물학적 조성 등에 변화를 발생시킬 수 있음을 보여주었다. 또한 광물상의 용해/침전과 양이온 교환 등 지화학적 반응들이 지중저장 관련 지층의 암석과 지하수의 물리적 또는 화학적 변화에 중요한 역할을 담당하고 있음을 보여주었다.

주요어 : 이산화탄소, 제올라이트, 고온 · 고압, 지화학 반응, 용해

1. 서 론

지구온난화의 주범으로 지목되는 대기 중 이산화탄소 배출을 저감하기 위한 다양한 방안 중에서 이산화탄소 지중저장은 지금까지 제시된 가장 현실적인 기술로서 이에 대한 다양한 규모의 연구와 실증이 이루어지고 있다(IPCC, 2005). 이산화탄소 지중저장은 대규모 배출원으로부터 화석연료의 연소 이전 또는 이후에 이산화탄소를 대량으로 포집하여 지하 수 km의 안정적인 지질구조 내에 주입 · 격리하는 기술로서, 생산중이거나 생산이 끝난 유 · 가스전, 심부 대염수층, 석탄층, 암염층, 지하공동 등이 장기적인 이산화탄소 저장 또는 격리가 가능한 지질구조로 제안되고 있다(Bachu, 2003; Wang, 2009). 이들 구조 중 지질연대에 걸쳐 석유나 가스를 안정적으로 보유해 온 견고한 구조의 유 · 가스전은 이산화탄소 지중저장을 위한 최적지로서, 북미의 웨이번(Weyburn)이나 알제리의 인살라(In Salah) 등에서는 이러한 지질구조를 대상으로 상업용 규모의 지중저장 프로젝트가 수행되고 있다(Bachu, 2008; Boit et al., 2012; Middleton et al., 2012). 그러나 우리나라의 경우처럼 이산화탄소 지중저장에 활용될 수 있는 안정적인 유 · 가스전을 확보하는 것이 거의 불가능한 상황에서는 지하 심부에 존재하는 피압 대염수층을 유력한 대안으로 주목하고 있다(Bachu, 2003; Kuhn et al., 2012).

지난 십여 년 동안 국내의 관련 연구진들은 육상과 인근 해양의 퇴적분지를 대상으로 저장대상 지층의 물성과 지질구조를 파악하고 저장가능량을 산정하는 등 지중저장 후보지 탐색을 위한 다양한 노력을 경주해왔다(Egawa et al., 2009, Hong et al., 2009, Kim et al., 2012). 그 중에서 영일만 일대에 분포하는 포항 분지는 지금까지 조사된 국내 육상퇴적분지 중에서 저장대상 지층과 덮개암층이 교반되며 잘 발달되어 있고

공극률과 투과율 등 수리지질학적 요건이 상대적으로 우수한 곳으로서, 향후 실현될 국내 이산화탄소 지중저장을 위한 유망한 후보지 중의 하나로 활발히 연구되고 있다(Kim et al., 2013; Park et al., 2013). 포항분지는 크게 장기층군과 연일층군으로 구분되는데, 특히 장기층군에 분포하는 화산쇄설성 퇴적암층에는 제올라이트가 집중적으로 부존되어 국내 제올라이트 산출량의 대부분을 차지하고 있으며, 추가적인 개발 잠재성도 풍부한 곳으로 알려져 있다(Fig. 1) (Noh, 1989; Yoon, 2010; Noh, 2003). 이 지역의 제올라이트는 대개 2 km 미만의 얇은 매몰조건에서 다양한 압

Fig. 1. Geologic map and locations where zeolite deposits are found in Yeonil-Gampo area (modified from Noh (2003)).

Table 1. Chemical composition of the zeolite sample used in the experiments (wt.%)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	LOI	total
55.88	13.80	10.40	8.31	0.74	0.59	0.32	8.37	98.40

층에 부존되어 있으므로, 향후 포항분지를 대상으로 이산화탄소 지중저장이 이루어지는 경우 저장의 대상지 층이나 상부 지층 내에서 이산화탄소와 접촉하여 다양한 광물학적 및 지화학적 반응이 야기될 수 있는 개연성이 높은 광물 중 하나이다.

따라서 본 연구에서는 천부대수층 내 상온·상압 환경을 모의하는 배치 실험과 이산화탄소 지중저장이 구현되는 심지층 내 고온·고압 환경을 모의하는 고압셀 실험을 통하여 이산화탄소-지하수-제올라이트 반응계에서 발생하는 지화학적 및 광물학적 상호작용을 정성적 및 정량적으로 규명하고자 하였다. 이를 위하여 이산화탄소의 주입과 지하수로의 용해로 조성된 산성 환경이 대표적 알루미늄 규산염 광물인 제올라이트에 미치는 영향을 파악하기 위한 실험을 수행하고, 반응 후 지하수와 제올라이트에 야기된 지화학적 및 광물학적 변화를 정량화하기 위한 분석을 실시하였다. 본 연구의 결과는 이산화탄소 지중저장이 수행되는 대상 지층 또는 주변 지질구조에서 예상되는 유체의 거동과 공극 구조 내에서의 미시적인 변화를 이해하는데 도움이 될 수 있을 것으로 판단된다.

2. 실험 재료 및 방법

2.1. 실험 재료

제올라이트는 (Si,Al)O₄의 사면체가 정점 산소에 의해 3차원 골조형태를 이루며 형성된 공간에 물분자와 교환성 양이온이 포함된 구조로 이루어져있다(Fig. 2). 제올라이트의 일반적인 화학조성은 W_mZ_nO_{2n} · nH₂O로 나타나는데, 화학식 W에는 주로 Na와 Ca가 포함

되며, 추가로 K, Mg, Ba, Li 등이 포함되는 경우도 있다. 화학식의 Z는 Si와 Al로 구성되는데, 광범위하게 나타나는 Si와 Al의 구성비에 따라 다양한 종류의 제올라이트가 자연계에 존재하는 것으로 보고되고 있다(Kim, 1992).

반응 실험에 사용된 제올라이트 시료는 미국 점토광물학회(The Clay Minerals Society)로부터 구입한 것으로, 입자 크기와 비표면적이 비교적 유사한 균일 시료를 선별하기 위하여 100번체(지름 150 μm)를 통과한 입자들을 이용하였다. X선 형광분석(XRF; XRF-1700, Shimadzu)을 이용한 구성 성분 분석 결과에 따르면 실험에 사용된 제올라이트 시료는 전체 성분 중 SiO₂와 Al₂O₃가 약 4:1의 비율 (55.88% : 13.80%)로 구성되어 있었으며, 그밖에 Na₂O, CaO, Fe₂O₃, MgO, K₂O 등이 포함된 것으로 나타났다. 상세한 성분 분석 결과는 Table 1에 나타난 바와 같다. 시료의 구성광물과 결정 구조를 확인하기 위하여 수행된 X선 회절분석(XRD; X'Pert-MPD System, Philips)의 결과에 따르면 (분석 조건: X-선(CuKα, λ = 1.5406 Å), 출력(40 kV, 30 mA), 측정범위(5~80°(2θ)), 주사속도(4°/min)), 제올라이트의 회절선은 12.41°, 21.62°, 28.12°에서 나타났으며, 층간거리가 7.128Å인 [010] 결정면에서 가장 높은 강도를 나타내었다. 또한 회절 패턴의 29.34°, 35.90°, 39.35° 지점에서 방해석(calcite)의 피크가 함께 확인되었는데, X선 회절 패턴을 XRD 분석 프로그램(HighScore Plus, PANalytical)을 이용하여 실시한 정량 분석의 결과는 본 연구에서 사용한 제올라이트 시료에는 반응 이전의 일차광물로서 제올라이트와 방해석이 각각 81.7%와 18.3%의 비율로 혼재하고 있음

Fig. 2. Atomic structure of zeolite.**Table 2.** Groundwater chemistry used in the experiments (mg/L)

cations		anions	
Na	797.81	Cl	1,682.07
Ca	481.12	SO ₄	222.32
Si	17.60	NO ₃	149.68
K	11.98	Br	9.08
Mg	9.56	NO ₂	3.65
Al	0.03	PO ₄	2.43
Fe	0.00	F	0.92

을 보여주었다.

반응 실험을 위한 지하수는 포항분지와 유사한 해안지역 심지층의 지하수를 사용하기 위하여 부산광역시 수영구 광안동 소재 지하 800 m 깊이의 온천정을 통하여 채취된 지하수를 사용하였다. 지하수 시료의 초기 pH는 6.93이었으며, Table 2에 제시된 ICP-OES(7000DV, PerkinElmer)와 IC(ICS-1000, Dionex) 분석의 결과에 의하면, 본 실험에 사용된 지하수 시료는 정량 분석된 이온 중 Na와 Cl의 농도가 상대적으로 높은 해수 기원의 지하수로 판명되었다.

2.2. 실험 방법

일반적으로 이산화탄소 지중저장은 깊이 800 m 이하(육상의 경우)의 심부에서 이루어진다. 이는 이러한 심부 지층의 자연적인 온도와 압력 조건이 주입된 이산화탄소가 높은 밀도와 낮은 점도를 갖게 되는 초임계상으로 존재할 수 있게 함으로써 효율적인 이산화탄소의 주입과 저장이 이루어질 수 있기 때문이다. 이를 고려하여 본 연구에서는 반응 실험의 온도와 압력을 이산화탄소의 임계온도(31.1°C)와 임계압력(7.38 MPa) 이상의 50°C와 100 bar (10.0 MPa)로 각각 선정하였다. 이러한 심부 지층 내에서의 온도와 압력 조건을

실험실에서 재현하기 위하여 스테인리스강으로 제작된 100 mL 용량의 고압셀을 이용하였다(Fig. 3). 고압셀 재료와의 반응 가능성을 최소화하기 위하여 테프론으로 코팅된 고압셀 내부에 제올라이트 시료 6 g과 지하수 60 mL를 넣은 후, 고압펌프(SFT-10, Supercritical Fluid Technologies)와 역압력조절기(BPR-6000, Hiflux)를 이용하여 액체상 이산화탄소를 주입하고 고압셀 내부의 압력을 100 bar로 유지하였다. 또한 발열 자켓(heating jacket, Iwoo Scientific Corp.)으로 고압셀 내부의 온도를 50°C에서 안정화시키면서 주입된 이산화탄소가 초임계상으로 변화할 수 있는 실험 환경을 조성하였다. 이후 고압셀을 고압펌프로부터 분리하여 내부 온도가 50°C로 고정된 오븐에 안치하고, 실험 기간 동안 내부 압력을 100 bar로 유지하면서 최대 30일간 반응을 지속하였다. 온도와 압력 조건이 반응에 미치는 영향을 비교하기 위하여 상온 · 상압 조건에서 반응을 수행한 대조군은 상온에서 이산화탄소를 포화시킨 지하수에 제올라이트 시료를 넣고 밀봉하여 보관하였으며, 고온 · 고압 조건하에서 이산화탄소의 영향을 비교하기 위한 대조군은 이산화탄소 대신 헬륨을 이용하여 고압셀 내에 동일한 압력조건을 설정한 후 같은 온도 조건에서 함께 오븐에 보관하였다. 반응 실험의 4가지 실험 조

Fig. 3. (a) Experimental setups and (b) high pressure and high temperature cell coated with Teflon.

Table 3. Experimental conditions applied in the autoclave reaction experiments

	groundwater-zeolite	CO ₂ -groundwater-zeolite	He-groundwater-zeolite	scCO ₂ -groundwater-zeolite
Conditions	ambient conditions		high temperature and pressure	
Temperature	18±2°C		50°C	
Pressure	1 bar		100 bar	
Presence of CO ₂	×	○	×	○
Duration	30 days			

건은 Table 3에 정리한 바와 같다.

정해진 반응 시간에 대한 실험 계획에 따라 반응이 끝난 시료들은 고압셀로부터 회수하고 원심분리기를 이용하여 지하수 시료와 제올라이트 시료를 분리하였다. 지하수 시료는 pH 측정기(pH/Ion S220, Mettler Toledo)를 이용하여 반응 전후 용액의 pH를 측정하고, ICP-OES를 이용하여 주요 양이온(Na, Ca, Si, Mg 등)의 용존 농도를 분석하였다. 원심분리기에 의해 분리된 고상의 시료는 자연건조 후 XRF, XRD와 SEM-EDS(S-2400, Hitachi)를 이용하여 반응이 진행되는 동안 입자상에서 일어난 지화학적 및 광물학적 변화를 관찰하였다.

또한, 제올라이트 시료로부터 용출된 양이온과 이산화탄소의 반응에 의해 생성된 침전물의 성상을 규명하기 위한 추가 실험을 수행하였다. 성분 분석에 필요한 충분한 양의 침전물을 획득하기 위하여 제올라이트 40 g과 지하수 400 mL를 시험관에 주입하고, 상온·상압 조건에서 롤러믹서를 이용하여 10일간 교반시켰다. 10일 이후 멤브레인 필터를 통하여 액상을 분리한 후, 500 mL/min의 유량으로 기체상 이산화탄소를 5분간 지하수에 분무하였다. 주입이 종료된 후에는 과포화된 이산화탄소를 안정화시키기 위하여 대기 중에서 1분간 정지한 후 밀봉하여 롤러 믹서에서 10일 동안 재교반시켰다. 이후 육안으로 확인된 침전물을 멤브레인 필터를 이용하여 액상으로부터 분리하고, 50°C로 유지된 오븐에 넣어 3일간 건조시킨 후, 고상의 침전물에 대하여 구성 성분과 결정 구조 분석을 위한 XRF 및 XRD 분석을 수행하였다.

3. 결과 및 토의

3.1. 지하수의 지화학적 변화

이산화탄소가 제올라이트 시료의 용해에 미치는 영향에 대한 분석의 일환으로 온도·압력 조건과 이산화탄소의 포함 여부를 달리한 4가지 실험 조건에서 제올라이트 시료와 반응한 지하수의 pH 변화를 측정하였다. 상온·상압 조건에서 반응 전 지하수의 초기 pH는 6.93으로 측정되었으며, 이 지하수에 기체상 이산화탄소를 포기하여 포화시킨 이후에는 pH 4.03의 약산성을 나타내었다. 고압셀 내에 지하수와 헬륨을 주입하여 50°C와 100 bar의 실험 조건을 형성하고 24시간 동안 정치시킨 후 측정된 지하수의 pH는 6.93으로 초기 지하수의 pH와 동일하였으나, 헬륨 대신 이산화탄소를 주입하고 24시간 정치시킨 후 측정된 지하수의 pH는 3.98로 나타났다. 이러한 pH 측정값들을 각각

Fig. 4. pH change in groundwater-zeolite reaction with and without CO₂.

상온·상압과 고온·고압 조건에서 이산화탄소 포함 여부에 따른 반응 실험의 초기 지하수 pH로 설정하고, 제올라이트 시료와의 반응 실험을 수행하였다.

반응 개시 10일 후 상온·상압 조건에서 지하수-제올라이트 시료 반응과 CO₂-지하수-제올라이트 시료 반응을 실시한 지하수의 pH는 각각 11.29와 10.46으로 증가하였으며, 고온·고압 조건에서 He- 또는 scCO₂-지하수-제올라이트 시료 반응 실험을 실시한 지하수의 pH 또한 각각 11.37과 10.35로 증가하였다. 평형상태에 도달한 10일 이후 반응 기간 동안 각 지하수 시료의 pH는 비교적 일정하게 유지되었다(Fig. 4). 반응 초기에 나타나는 지하수의 pH 증가는 지하수와 제올라이트 시료와의 반응이 진행됨에 따라 제올라이트 시료 내에 포함된 제올라이트와 방해석이 가수분해로 인해 용해됨으로써 염기성 양이온들이 용출되고 지하수 내에 용존하는 H⁺이 소모되어 산중화가 일어나기 때문으로 판단된다. 또한 반응 기간 동안 scCO₂-지하수-제올라이트 시료 반응 실험을 실시한 지하수의 pH는 10.35~10.42로 유지되어 상온·상압 조건의 CO₂-지하수-제올라이트 반응 실험에서의 지하수의 pH (10.44~10.66) 보다 다소 낮게 나타났다. 이는 CO₂ 용해도에 관한 선행 연구(e.g., Duan and Sun, 2003)에서 보고된 바와 같이, 본 실험에서 상정한 상온·상압 조건에 비하여 고온·고압 조건에서 훨씬 많은 양의 CO₂가 용해되었기 때문이다. 이러한 실험의 결과는 대수층에 포함된 제올라이트와 방해석 등과 같은 광물들은 다량의 이산화탄소가 대수층 내로 유입되었을 때 이산화탄소의 용해로 인한 토양 및 지하수 환경의 산성화를 단시간 내에 회복시켜 이로 인한 잠재적인 환경적 악영향을 억제할 수 있는 완충체로서 작용할 수 있음을 보여주었다.

Fig. 5. Cation concentrations in the groundwater used in the experiments at ambient conditions; (a) Na, (b) Ca, (c) Si, (d) Mg, and (e) K.

반응이 진행되는 동안 지하수로 용출된 양이온의 농도 변화를 정성적 및 정량적으로 규명하기 위하여 반응 기간에 따른 지하수의 용존 이온 농도를 분석하고, 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 30일간 상온·상압 또는 고온·고압 조건하에서 제올라이트와 반응한 지하수 내 용존 양이온의 농도 변화를 분석한 결과에 따르면, 반응 전과 비교하여 반응 후 지하수에서는 제올라이트의 주요 구성 성분인 Na와 Si의 농도는 증가한 반면에 방해석의 주요 구성 성분인 Ca와 초기 시료에 미량으로 존재했던 Mg의 농도는 감소하였는데, 이러한 증감 경향은 CO₂ 포함 여부에 관계없이 유사하게

나타났다. Fig. 5a에 나타난 바와 같이, 온도 및 압력 조건에 무관하게 CO₂가 포함된 실험에서 다른 양이온에 비하여 Na 농도의 증가가 훨씬 크게 나타나는데, 이는 CO₂의 용해로 조성된 산성 환경에서 제올라이트의 용해 반응이 촉진된 결과로 판단된다. Ca의 경우, 용존 농도는 주로 방해석의 용해/침전 반응에 의해 영향을 받을 수 있는데, CO₂가 포함된 실험에서 반응 초기 형성되었던 산성 환경이 시간이 경과함에 따라 제올라이트와 방해석의 용해로 인하여 pH 10~11의 염기성 환경으로 변화했기 때문에 지하수에 용출되었던 Ca가 다시 방해석으로 재침전되어 감소된 것으로

Fig. 6. Schematic diagram for the cation exchange between Na^+ and Ca^{2+} of zeolite.

판단된다. 이와 더불어, Na의 증가와 병행하여 Ca와 Mg 농도의 감소가 교차적으로 발생하는 것은 Fig. 6에 나타낸 바와 같이 제올라이트의 공동 구조(open channel) 내에 존재하는 교환성 양이온(Na^+)이 지하수에 용존하는 2가의 양이온(Ca^{2+} 와 Mg^{2+})과 치환되어 발생하는 양이온 교환(cation exchange)의 영향도 일부 포함되어 있는 것으로 해석될 수 있다(Im and Im, 2006). 반응 후 지하수에서 K의 농도가 다소 증가한 것으로 나타났으나, 제올라이트 시료의 구성 성분 중 K_2O 가 차지하는 비율이 0.32% (Table 1) 임을 고려할 때, 제올라이트 시료 내에 미량 또는 비정질 형태로 포함되어 있는 기타 물질의 용해로 인한 것으로 판단되었다.

제올라이트 시료의 용해 반응에 의하여 지하수 내 Na의 농도가 크게 증가한 반면에, 제올라이트의 또 다른 주요 구성 성분인 Si 농도의 증가량은 상대적으로 작게 나타났는데, 특히, CO_2 가 포함된 실험에서 그 증

가율이 훨씬 낮게 나타났다(Fig. 5c). 본 연구에서는 이러한 Na와 Si의 비화학양론적(non-stoichiometric) 농도 분포의 원인이 제올라이트 시료로부터 용출된 Si의 일부가 다량의 CO_2 가 용해된 지하수 내에서 침전물을 형성하였기 때문으로 추정하여 침전물의 성상을 규명하기 위한 추가의 실험과 분석을 수행하였다. 건조된 침전물에 대한 XRF 분석 결과, CO_2 -지하수-제올라이트 반응에서 생성된 침전물(Fig. 7a)은 SiO_2 (95.67%), Na_2O (3.96%), Al_2O_3 (0.32%), CaO (0.09%), Fe_2O_3 (0.02%)로 구성된 것으로 나타났으며, 결정형 확인을 위해 수행된 XRD 분석으로 부티의 X선 회절 패턴에서는 뚜렷한 피크를 보이지 않았다(Fig. 7b). 따라서 이 침전물은 제올라이트의 용해 반응으로 용출된 Si가 이산화탄소의 용해로 조성된 산성 환경에서 재침전된 비결정질의 규소 산화물(precipitated silica)인 것으로 판명되었다.

제올라이트 시료의 용해 반응에서 CO_2 의 영향을 배제한 온도만의 영향을 확인하기 위하여 CO_2 가 포함되지 않은 상태에서 30일 동안 고온·고압과 상온·상압 조건에서 제올라이트 시료와 반응한 지하수의 용존 이온 농도를 비교하였다. 비교의 결과, Na와 Ca의 농도 차이는 미미한 반면에 Si의 농도는 고온·고압 조건에서 더 높게 나타났는데, 이는 높은 반응 온도에서 제올라이트 시료의 용해 반응이 촉진되었음을 의미한다. 또한 CO_2 가 포함된 상태에서 제올라이트 시료의 용해 반응에 대한 압력의 영향을 확인하기 위하여 30일 동안 고온·고압과 상온·상압 조건에서 제올라이트와 반응한 지하수의 용존 이온 농도를 비교하면, 고온·고압 조건에서의 Na 농도가 상온·상압 조건에서의 결과에 비하여 두 배 가까이 높게 측정되었는데,

Fig. 7. (a) Photograph and (b) X-ray diffraction pattern of precipitate from CO_2 - H_2O -zeolite reaction.

이는 등압조건에서 온도가 높아짐에 따라 CO₂의 용해도가 감소됨에도 불구하고 압력의 영향으로 고온·고압 조건에서 더 많은 양의 CO₂가 지하수에 용해되어 형성된 산성 환경에서 제올라이트의 용해 반응이 촉진된 것으로 해석된다.

3.2. 제올라이트 시료의 광물학적 변화

상온·상압과 고온·고압 조건에서 CO₂-지하수-제올라이트 시료 반응에 의한 광물학적 변화를 규명하기 위하여 XRF 및 XRD 분석을 수행하였으며, XRF 분석을 통한 30일 반응 전후 제올라이트 시료의 구성 성분 변화는 Table 4에 나타난 바와 같다. 분석의 결과에 따르면 상온·상압 조건에서의 반응 실험 이후, 이산화탄소의 포함 여부와 무관하게, 제올라이트 시료의 구성 성분에서 SiO₂와 Al₂O₃의 함량은 반응전과 큰 차이를 보이지 않은 반면, Na₂O의 함량은 감소하고 CaO의 함량은 증가한 것으로 나타났다. 고온·고압 조건에서 반응 실험에서는, 이산화탄소의 포함 여부와 관계없이, SiO₂와 Na₂O의 함량은 감소하였고, Al₂O₃와

CaO의 함량은 증가한 것으로 나타났다. XRF 분석에서 가장 뚜렷하게 나타나는 고온·고압 조건에서의 SiO₂ 감소는 산성 환경에서 증가된 제올라이트 시료의 용해와 이후 진행되는 비정질 규소산화물로의 재침전의 영향이며, Na₂O와 CaO의 교차적인 증감은 제올라이트의 용해, 방해석의 침전, 제올라이트와 지하수 사이의 양이온 교환 등이 복합적으로 작용하여 발생한 현상으로 판단된다.

Fig. 8과 Table 5는 30일 동안의 반응 실험 전후 제올라이트 시료에 대해 수행된 XRD 분석의 결과를 나타낸 것이다. Fig. 8에 나타난 바와 같이 반응 전 시료와 비교하여 반응 후 X선 회절패턴에서 새로운 이차광물의 형성을 의미하는 새로운 피크는 발견되지 않았으나, 구성광물의 함량과 결정구조의 변화를 나타내는 일부 유의미한 변화를 보여주었다. 상온·상압과 고온·고압 조건에서 반응 실험을 실시한 제올라이트 시료의 반응 전후 XRD 피크의 위치(2θ)와 강도를 비교하면, 반응 전후 피크의 위치나 최대 피크를 나타내는 결정면은 변화가 없었으나, 반응 이후 제올라이트 피

Table 4. Changes in chemical composition of the zeolite samples used in the experiments (wt.%) (weight percentage change ratio in parenthesis)

	initial	groundwater-zeolite	CO ₂ -groundwater-zeolite	He-groundwater-zeolite	scCO ₂ -groundwater-zeolite
SiO ₂	55.88	57.03 (+2.1%)	56.28 (+0.7%)	52.81 (-5.5%)	53.63 (-4.0%)
Al ₂ O ₃	13.80	13.85 (+0.4%)	13.70 (-0.7%)	15.31 (+10.9%)	14.55 (+5.4%)
Na ₂ O	10.40	8.41 (-19.1%)	8.51 (-18.2%)	9.56 (-8.1%)	9.49 (-8.8%)
CaO	8.31	9.77 (+17.6%)	10.38 (+24.9%)	10.49 (+26.2%)	11.58 (+39.4%)
Fe ₂ O ₃	0.74	0.75 (+1.4%)	0.78 (+5.4%)	0.57 (-23.0%)	0.77 (+4.1%)
MgO	0.59	0.56 (-5.1%)	0.57 (-3.4%)	0.60 (+1.7%)	0.62 (+5.1%)
K ₂ O	0.32	0.32 (0.0%)	0.33 (+3.1%)	0.40 (+25.0%)	0.41 (+28.1%)
LOI	8.37	8.54 (+2.0%)	8.51 (+1.7%)	8.57 (+2.4%)	8.20 (-2.0%)
total	98.40	99.23	99.05	98.31	99.23

Table 5. Crystal characteristics and mineral composition of the zeolite samples used in the experiments

experimental conditions	reaction	minerals	weight %	position (2θ)	[HKL]	d-spacing (Å)
initial		zeolite	81.7	12.41°, 21.62°, 28.12°	[011]	7.13
		calcite	18.3	29.34°, 35.90°, 39.35°	[104]	3.04
ambient conditions	groundwater-zeolite	zeolite	79.0	12.46°, 21.68°, 28.18°	[011]	7.10
		calcite	21.0	29.39°, 25.96°, 39.40°	[104]	3.04
	CO ₂ -groundwater-zeolite	zeolite	73.8	12.44°, 21.65°, 28.16°	[011]	7.11
		calcite	26.2	29.37°, 35.94°, 39.38°	[104]	3.04
50°C and 100 bar	He-groundwater-zeolite	zeolite	76.8	12.45°, 21.67°, 28.17°	[011]	7.10
		calcite	23.2	29.38°, 25.95°, 39.49°	[104]	3.04
	scCO ₂ -groundwater-zeolite	zeolite	64.5	12.44°, 21.65°, 28.16°	[011]	7.11
		calcite	35.5	29.41°, 36.00°, 39.44°	[104]	3.03

Fig. 8. X-ray diffractograms of the zeolite sample used in the experiments (z: zeolite, c: calcite, ①: initial zeolite sample, ②: groundwater-zeolite sample, ③: CO₂-groundwater-zeolite sample, ④: He-groundwater-zeolite sample, ⑤: scCO₂-groundwater-zeolite sample).

크의 강도는 반응 전에 비하여 다소 감소하고, 방해석의 강도는 미미하게 증가한 것으로 나타났다. 이러한 변화는 제올라이트와 방해석의 상대적 구성비의 변화를 의미하는 것으로, X선 회절 패턴을 이용한 반정량 분석의 결과에 따르면 (Table 5), 반응 전 81.7:18.3의 비율로 혼재되어 있던 제올라이트와 방해석은 고온·고압 조건하에서 수행된 30일 동안의 He- 또는 scCO₂-지하수-제올라이트 반응 이후 각각 76.8:23.2와 64.5:35.5로 변화하여, 상대적으로 제올라이트의 비율은 감소하고 방해석의 비율은 증가한 것으로 나타났다. 이러한 변화를 상온·상압 조건하에서 수행된 반응 결과 (79.0:21.0 또는 73.8:26.2)와 비교하면, 방해석은 지하수에 포함된 Ca²⁺가 HCO₃⁻와 결합하여 추가적으로 형성되고, 제올라이트는 가수분해로 인한 풍화과정을 통하여 정량적인 감소가 이루어짐으로써 결정형 광물의 총량에서 제올라이트와 방해석이 차지하는 상대적 구성비가 변화했다는 추론을 가능하게 한다. 한편, XRD 분석에서 나타난 제올라이트의 층간거리는 반응 전 (7.13 Å)과 반응 후 (7.10~7.11 Å) 유의미한 변화를 나타내지 않았다. 이는 제올라이트의 양이온 교환이 공동구조 내에서 일어나기 때문으로, 몬모릴로나이트와 같은 층상형 광물에서 결합 층간에 존재하는 양이온의 이동이나 치환, H₂O나 CO₂ 분자의 삽입 등으로 인해 발생하는 층간거리의 변화가 제올라이트에서는 나타나지 않기 때문으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구는 지중저장된 이산화탄소로 인해 심부 지질

구조 내에 조성된 산성 환경에서 발생하는 scCO₂-지하수-제올라이트 시스템 내에서 나타나는 지화학적 및 광물학적 변화를 규명하기 위해 수행되었다. 이를 위하여 분말 형태의 제올라이트 시료(제올라이트:방해석=81.7%:18.3%)를 대상으로 50°C와 100 bar의 조건에서 30일간의 고온·고압실험을 수행하고, 반응 전후 제올라이트 시료와 지하수 시료에 대한 XRF, XRD, ICP-OES 분석을 실시하여 반응에 따른 지화학적 및 광물학적 변화를 정량적으로 파악하였다. 이 실험적 연구의 결론은 다음과 같다.

- 30일 동안 수행된 scCO₂-지하수-제올라이트 광물 반응 실험에서 scCO₂의 용해로 조성된 산성 환경은 H⁺의 흡착과 가수분해로 인한 제올라이트 시료의 용해를 촉진하였다. 이 과정에서 지하수 내 용존 양이온(Na, Si 등)의 농도가 증가하고 반응 전 3.98이었던 지하수의 pH는 반응 10일 이후 10.35로 증가하는 산중화 및 염기성화가 나타났다. 이러한 결과는 지중저장된 이산화탄소가 누출되어 상부 지층으로 유입되는 경우, 제올라이트나 방해석 등의 광물들은 지하수의 pH를 염기성 상태로 유지함으로써 이산화탄소 유입으로 인한 토양과 지하수의 산성화와 이로 인해 야기될 수 있는 환경적 악영향을 억제하는 완충체로서의 역할을 담당할 수 있을 것으로 판단된다.
- 제올라이트로부터 용해된 Si는 이산화탄소가 유입되어 산성화된 환경에 의하여 비정질 규산염 광물로 재침전 하였으며, 제올라이트의 용해 및 재침전 작용은 지하수의 용존 이온 농도 변화를 고려하였을 때, 10일 이내에 빠르게 진행되는 것을 확인하였다. 이는 천부토양층으로 이산화탄소의 유입되는 경우, 짧은 기간 내에 용해 반응과 침전 작용이 발생하여 천부토양층의 물리적 특성을 변화시킬 수 있음을 암시한다.
- 30일간의 scCO₂-지하수-제올라이트 시료 반응 실험의 결과, 추가적인 이차광물의 형성은 확인되지 않았으나, 제올라이트 시료의 구성광물 함량비에는 용해와 침전으로 인한 변화가 나타났다. 이는 시료에 포함된 제올라이트는 용해에 의해 정량적으로 감소한 반면에 지하수 내에 용존하던 Ca가 방해석으로 침전하여 함량이 증가하였기 때문으로 판단된다.
- 반응 전후의 XRD 피크 패턴에 대한 비교에 따르면, 제올라이트의 층간 간격의 변화로 해석될 수 있는 피크의 이동은 발견되지 않았다. 이는 제올라이트와 지하수 사이에 발생하는 양이온 교환이 제

올라이트의 공동구조에서 일어나기 때문으로 판단된다.

연구의 결과는 지하 환경 내로 유입된 이산화탄소가 주변 지하수와 암석의 지화학적 및 광물학적 변화에 영향을 미칠 수 있음을 보여주었다. 또한 고온·고압 조건에서 수행된 scCO_2 -지하수-암석/광물 반응 실험의 결과는 이산화탄소 지중저장의 효율성과 안정성에 영향을 미치는 다양한 기작들을 이해하고 평가하는데 중요한 정보를 제공할 수 있을 것으로 판단된다.

사 사

이 논문은 부경대학교 자율창의학술연구비(2013년)에 의하여 연구되었습니다.

References

- Bachu, S. (2003) Screening and ranking of sedimentary basins for sequestration of CO_2 in geological media in response to climate change. *Environ. Geol.*, v.44, p.277-289.
- Bachu, S. (2008) CO_2 storage in geological media: Role, means, status and barriers to deployment. *Prog. Energ. Combust.*, v.34, p.254-273.
- Boait, F.C., White, N.J., Bickle, M.J., Chadwick, R.A., Neufeld, J.A. and Huppert, H.E. (2012) Spatial and temporal evolution of injected CO_2 at the Sleipner Field, North Sea. *J. Geophys. Res.*, v.117, B03309, doi:10.1029/2011JB008603.
- Duan Z. and Sun R. (2003) An improved model calculating CO_2 solubility in pure water and aqueous NaCl solutions from 257 to 533 K and from 0 to 2000 bar. *Chem. Geol.*, v.193, p.257-271.
- Egawa, K., Hong, S.K., Lee, H.J., Choi, T.J., Lee, M.K., Kang, J.G., Yoo, K.C., Kim, J.C., Lee, Y.I., Kihm, J.H. and Kim, J.M. (2009) Preliminary evaluation of geological storage capacity of carbon dioxide in sandstones of the Sindong Group, Gyeongsang Basin (Cretaceous). *J. Geol. Soc. Kor.*, v.45, p.463-472.
- Hong, S.K., Lee, H., Egawa, K., Choi, T., Lee, M.K., Yoo, K.C., Khim, J.H., Lee, Y.I. and Kim, J.M. (2009) Preliminary evaluation for carbon dioxide storage capacity of the Chungnam, Taebaeksan, Mungyeong and Honam basins. *J. Geol. Soc. Kor.*, v.45, p.449-462.
- Im, J. and Im, G. (2006) Characteristics and Applications Technology of Zeolites. Naeha Publishing, Seoul, 335p.
- IPCC (2005) IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage. Prepared by Working Group III of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge University Press, Cambridge, 442p.
- Kim, H., Song, I., Chang, C., Lee, H. and Kim, T. (2013) Relations between physical and mechanical properties of core samples from the Bukpyeong and Pohang basins. *J. Engin. Geol.*, v.23, p.329-340.
- Kim, K.H. (1992) Clay Mineralogy - Fundamentals in Clay Mineralogy, Jochang Publishing, Seoul, 190p.
- Kim, Y., Lee, K., Jo, S., Kim, M., Kim, J.S. and Park, M.H. (2012) A preliminary evaluation on CO_2 storage capacity of the southwestern part of Ulleung basin, offshore, East sea. *Econ. Environ. Geol.*, v.45, p.41-48.
- Kuhn, M., Tesmer, M., Pilz, P., Meyer, R., Reinicke, K., Forster, A., Kolditz, O., Schafer, D. and Clean-Partners (2012) CLEAN: project overview on CO_2 large-scale enhanced gas recovery in the Altmark natural gas field (Germany). *Environ. Earth Sci.*, v.67, p.311-321.
- Middleton, R.S., Keating, G.N., Stauffer, P.H., Jordan, A.B., Viswanathan, H.S., Kang, Q.J., Carey, J.W., Mulkey, M.L., Sullivan, E.J., Chu, S.P., Esposito, R. and Meckel, T.A. (2012) The cross-scale science of CO_2 capture and storage: from pore scale to regional scale. *Energ. Environ. Sci.*, v.5, p.7328-7345.
- Noh, J. (1989) Zeolite minerals(I): Applied mineralogical characteristics. *Miner. Sci. Ind.*, v.2, p.31-34.
- Noh, J. (2003) Study of utilization of natural zeolites as functional materials for water purification (I): Cation exchange property of domestic zeolites. *J. Mineral. Soc. Kor.*, v.16, p.135-149.
- Park, J., Lee, M. and Wang, S. (2013) Study on the geochemical weathering process of sandstones and mudstones in Pohang Basin at CO_2 storage condition. *Econ. Environ. Geol.*, v.46, p.221-234.
- Yoon, S. (2010) Tectonic history of the tertiary Yangnam and Pohang basins, Korea. *J. Geol. Soc. Kor.*, v.46, p.95-110.
- Wang, S. (2009) Geological carbon sequestration: Now and After. *KIC News*, v.12, p.21-30.

2014년 4월 11일 원고접수, 2014년 6월 10일 1차수정,
2014년 6월 19일 게재승인