

쉐일가스 생산을 위한 수압파쇄에 사용되는 화학물질

강병언 · 오경석[†]

인하공업전문대학 화공환경과
(2014년 9월 11일 접수; 2014년 9월 15일 수정; 2014년 9월 18일 채택)

Review on the chemicals used for hydraulic fracturing during shale gas recovery

Byoung-Un Kang · Kyeong-Seok Oh[†]

*Department of Chemical and Environmental Technology, Inha Technical College,
100 Inha-Ro, Nam-gu, Incheon 402-752, Republic of Korea
(Received September 11, 2014; Revised September 15, 2014; Accepted September 18, 2014)*

Abstract : Two key technologies of horizontal drilling and hydraulic fracturing are recognized to achieve the rapid growth of shale gas production, in specific, in the United States during last decade. The claims between environmentalists and oil companies have been debating in terms of water contamination. Nowadays, voluntary publication of chemicals from shale gas players are available in the website, FracFocus. This paper introduces chemicals that are currently used in hydraulic fracturing process. Among chemicals, guar gum and guar derivatives are dominantly consumed to increase the viscosity of hydrofracking fluids. The role of additional additives, such as breakers and biocides, is presented by explaining how they cut down the molecular structure of guar gum and guar derivatives. In addition, crosslinking agent, pH controller, friction reducer, and water soluble polymers are also presented.

Keywords : shale gas, hydraulic fracturing, guar gum, viscosity, gel

1. 서론

미국이 주도하고 있는 쉘가스(shale gas)의 개발은, 생산 기술이 획기적으로 발전하면서 세계적인 관심의 대상이 되고 있다. 2011년도에 나온 EIA Annual Energy Outlook 예상 매장량은 2,552 Tcf(trillion cubic feet) 로 약 110여년 동

안 사용이 가능한 양이다[1]. 엄청난 규모의 매장량을 토대로 볼 때, 앞으로 화학산업에 미치게 될 파급효과가 클 것으로 예상된다. 국내에서도 다양한 에너지 정책과 화학, 전력 산업에 미칠 영향들을 검토되었다[2].

최근 10여년에 걸쳐 쉘가스의 획기적인 발전을 가능케 한 기술을 꼽자면 대표적으로 2가지를 들 수 있다. 첫 번째가, 수평 드릴링(horizontal drilling)을 들 수 있다. 수평으로 뚫는 기술의 근원은 치과 치료에 사용된 기술이 응용되었다[3].

[†]Corresponding author
(E-mail: kyeongseok.oh@inhatc.ac.kr)

드릴을 수직 방향으로 진행한 후, 계속해서 수평 방향으로 진행할 수 있게 상업적으로 시도된 것은 1947년으로 보고되고 있다[4,5]. 그런데, 경제성 있는 공정으로 최근에 사용된 사례는 캐나다의 오일샌드 회수공정인 SAGD (steam assisted gravity drainage) 공정(그림 1)을 예로 들 수 있다[6]. 수직으로 내려가는 드릴링 기술은 계속해서 큰 커브를 이루어 진행하여 결국 수평으로 드릴링이 이어지는 기술이 가능해지면서 획기적인 발전의 기틀이 마련되었다고 할 수 있다. 두 번째는 수압파쇄(hydrodraulic fracturing) 기술의 발전을 들 수 있다. 셰일(shale)은 단단하고 매끄러운 퇴적암(fine-grained sedimentary rock)

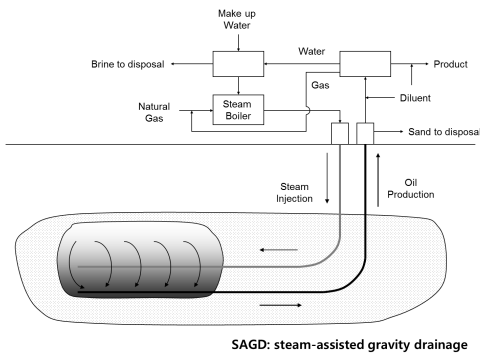


Fig. 1. Schematic diagram of SAGD (steam assisted gravity drainage) in Canadian oil sands, which is recognized to the successful example of large-scale horizontal drilling.

으로 투과율 (permeability, 투수율이라고 함)이 매우 작은 지질층으로 이루어져 있다. 셰일 내에 들어있는 가스는 단단한 구조의 셰일층을 파열(fracturing)하지 않고는 회수(recovery)하기 어렵다. 셰일가스와 함께 비교되는 것 중에 타이트 가스(tight gas) 라는 것이 있다. 셰일가스와 비교할 경우 타이트 가스는 지형의 투과율이 좀더 큰 값(0.1-10 mDa, miliDarcy)을 갖는다. 일반적으로 사람이 입으로 불어 공기가 통과하는 정도의 투과율을 약 1000 mDa로 간주된다[7]. 다시 셰일가스로 돌아와서, 직접적인 셰일가스의 생산이 되기 위해서는 셰일층을 잘 파쇄하고 연결된 유체의 흐름을 일정기간 동안 꾸준히 생산될 수 있도록 하는 기술이 필요하다. 수평드릴링 이후, 산(acid)을 주입하여 천공(perforation)을 만든다.

이를 시발점으로 높은 압력(사례: Marcellus Shale에서는 69,000 kPa의 수압이 사용되었다 [8])의 물을 투입한다. 이렇게 높은 압력의 물을 사용한다고 하여 수력파쇄(hydrofracturing 혹은 hydroflacking이라고도 함)라고 한다[9]. 물을 사용한다고 하지만, 다양한 용도의 화학 첨가제가 함께 사용된다. 수압파쇄를 위한 용도별 첨가제들에 대한 내용을 그림 2에 나타내었다.

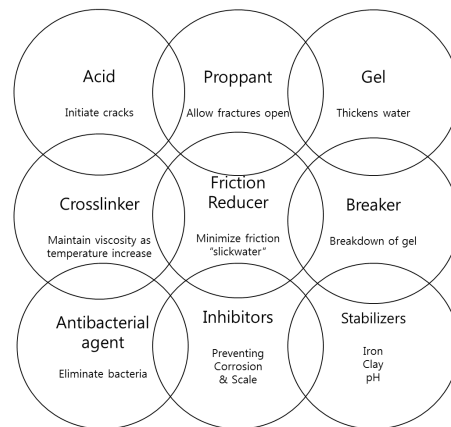


Fig. 2. Various chemicals in hydraulic fracturing process to produce shale gas. Illustration is intended to emphasize the usages of chemicals in various purposes.

수압파쇄 공정을 통해서 셰일가스를 생산할 경우, 가장 관심의 대상이 되는 것이 필요한 물의 양과 수질오염과 관련된 환경문제이다. 수질오염과 관련하여, 초기에 지상으로 나오는 물은 지층에 포함된 물질이 물과 함께 나온다. 이 경우를 방출수(flowback)라고 하며, 방출수에는 자연적으로 존재하는 방사성 물질, 염, 중금속, 그리고 탄화수소가 포함된다. 중금속에는 수은, 납, 비소 등이 포함되어 있으며, 탄화수소에는 다환방향족 탄화수소(PAH, polycyclic aromatic hydrocarbons)과 휘발성 물질들이 포함되어 있다 [8]. 이와는 다르게, 수압파쇄에 사용된 물이 셰일층에 투입된 후 가스와 함께 다시 지상으로 나오게 된다. 이를 생산수(produced water)라 칭하는데, 이 분야는 석유공학에서 오랫동안 잘 연구되어온 분야이다. 현재, 셰일가스를 생산하고 있는 석유회사들은 수압파쇄 공정에 사용되는 첨가

제를 포함한 화학물질들이 지하수 오염에 관해서는 크게 유해하지는 않는다고 주장하고 있다. 일례로, 엑손모빌사(ExxonMobile)는 회사 홈페이지에 셰일가스 생산에 사용되는 화학물질에 대해서 다음과 같이 설명하고 있다[10]. 사용되는 유체의 98-99.5%가 물이며, 화학첨가제는 비교적 적은 0.5-2%가 사용된다고 보고하고 있다[11]. 화학첨가제의 주된 역할은 파열생성(fracturing)된 곳에 유입되는 유체와 파열층간의 마찰을 줄이고, 프로판트(proppant)라는 암반지지 물질을 잘 전송하는 것이다. 파열(fractured) 공간으로 전송된 프로판트로 인해, 흐름을 유지할 수 있는 파열된 틈이 그대로 유지되어 셰일가스의 지속적인 생산이 가능하게 된다. 그리고 사용되는 화학물질도 친환경적이라는 것을 강조하기 위하여, 식품에 사용되는 화학첨가제와 성분이 같음을 강조하고 있다[10].

본 논문에서는 셰일가스를 생산하기 위한 수압파쇄에 사용되는 화학물질들이 어떤 것이 사용되는가를 살펴보았다. 수압파쇄에 사용되는 유체의 점성을 높이기 위해 첨가되는 물질인 구아검(guar gum)과 구아유도체(guar derivatives)에 대해서 분자구조에 대해서 설명하였다. 이어서, 수압파쇄에 사용되는 유체의 점성을 더욱 높이기 위해서 사용되는 추가적인 가교결합에 대해서 소개하였다. 이후, 수압파쇄 공정의 지속적인 셰일가스 생산을 위해서 필요한 다양한 첨가제들에 대해서 용도별로 정리하였다. 또한, 향후 구아검(guar gum)의 사용량이 많아짐으로 인한 대체제로 가능성이 있는 수용성 고분자들에 대해서 소개하였다.

2. 수압파쇄에 사용하는 물질

2.1. 프로판트(Proppant)

수압파쇄(hydraulic fracturing)는 비전통적인 원유와 가스자원을 생산하기 위한 핵심기술 중의 하나이다. 석유자원인 경우 비전통적인 자원이라고 한다면, 오일셰일이나 오일샌드와 같은 자원을 말한다. 반면, 전통적인 가스유전에 비교하여 비전통적인 자원에는 타이트 가스(tight gas), 셰일가스(shale gas), 석탄층 메탄가스(coal bed methan), 가스하이드레이트(gas hydrate) 등을 들 수 있다. 수압파쇄 기술은 다음과 같다. 먼저, 수평관을 따라서 산(acid)을 이용하여 배열된 천공

(perforation)을 만들고, 이 천공에 고압의 물을 투입한다. 이를 위에서 언급한 수압파쇄라고 하며, 이 과정을 통해서 인위적인 파열틈새(fracture)가 만들어 진다. 지속적인 셰일가스의 생산을 위해서는 그 파열된 틈을 넓혀서 유체가 흐를 수 있도록 투과율을 유지시키는 것이 필요하다. 셰일가스 유체의 흐름을 원활하게 유지하기 위하여, 프로판트(proppant)라고 하는 물질을 사용한다. 프로판트를 사용하는 목적은, 수압파쇄 이후에 파열로 만들어진 지질층이 그 상태를 계속해서 유지하기 위해서는 압력강하가 일어나더라도 파열틈(fracture)이 그대로 유지되어야 한다. 따라서 프로판트를 이용하여 갈라진 틈에 이송시켜 정착시키면, 파열틈이 닫히지 않고 그대로 유지하게 된다. 초창기 수압파쇄에 사용된 프로판트는 크기가 일정하지 않은 모래를 사용하였으며, 현재는 약 85% 정도가 크기가 정해진 20/40 mesh 모래를 사용하고 있다[5]. 다른 재료로는 레진코팅 모래, 세라믹 재료, 그리고 고강도 재료가 쓰이고 있다. 고강도 재료로는 보오크사이트(bauxite)나 지르코니아가 사용되고 있다. 만약, 프로판트가 없을 경우에는 파쇄된 부분의 수압이 지속적으로 유지되지 않을 경우에는 가스 생산량이 급격히 낮아진다. 따라서 수압파쇄를 통해서 유체를 투입할 때, 프로판트를 잘 이송해 줄 수 있는가가 매우 중요한 요소가 되겠다. 이상적인 프로판트의 역할은 파열틈새(fracture)에서 최대값의 투과율(permeability)을 갖게 하는 것이다. 파열 투과율(fracture permeability)은 프로판트 알갱이의 원마도(roundness), 순도, 그리고 분쇄도(crush strength)에 의해 결정된다. 크기가 큰 프로판트 사용은 당연히 파열틈새(fracture)를 크게 만든다.

2.2. 젤화 유체 (Gelled fluids)

수압파쇄에 사용하는 유체가 점성을 갖게 되면 프로판트의 이송이 유리해 지며, 유체흐름은 난류흐름이 억제되고 층류흐름으로 된다. 점성을 갖기 위해서는 젤화 물질을 첨가한다. 디젤을 수압파쇄 기본 유체로 사용할 경우 물을 사용할 때와 비교하여 적은 양의 젤을 사용한다. 그런데, 디젤에는 발암성의 물질을 함유하고 있다는 단점이 있기에, 환경적인 측면에서 물을 수압파쇄 유체로 사용하는 경우가 지배적이다[4]. 단순히 물만 사용할 경우, 수압파쇄에 사용되는 유체의 낮은 점도성으로 인해 프로판트를 실어서 보내기가 어렵다. 따라

서, 유체의 점도성을 유지하기 위해서 선형 혹은 가지 달린 구조의 고분자 첨가제를 사용한다. 일반적으로 유체의 젤화는 온도, 압력, 투과율, 기공도, 영역두께(zone thickness)에 의해 정해진다. 먼저, 선형구조를 갖는 젤에 대해서 살펴보겠다. 주로 사용되는 것은, 구아검(guar gum)과 구아유도체(guar derivatives), 그리고 셀룰로오스 유도체(cellulose derivatives)가 있다. 구아검 고분자를 이루는 기본단위는 마노스(mannose)와 갈락토오스(galactose)로 이루어져 있으며, 마노스와 갈락토오스에 대한 화학적 구조는 그림 3에 나타내었다. 또한, 구아검의 일종인 구아란(guaran) 분자를 그림 4에 나타내었다. 구아검의 작용성 다당류로 알려진 구아란(guaran)은 (1→4)-β-글리코시드 결합에 의해 연결된 디-마노스(D-mannose)의 선형사슬로 구성되어 있다. 마노

스 골격에 붙은 곁가지는 (1→6)-α-글리코시드 결합을 통해 연결된 디-갈락토오스(D-galactose) 단위체이다. 여기서 주의할 점은, 구아검(guar gum)은 천연소재로 인도, 파키스탄에서 주로 생산되고 있다. 그 외의 나라로는 미국, 중국, 호주 등이 거론되고 있으나, 미국의 수입파쇄공정에 사용되는 구아검의 80%는 인도, 그리고 15%는 파키스탄에서 수입한다고 보고하고 있다[12].

수입파쇄공정에서 구아검의 농도는 0.12-0.96wt.%에서 사용되고 있다. 적은 양의 물질만으로도 젤화가 가능한 것은 원유의 흐름연구(flow assurance) 영역에서도 알려진 사실이다 [13,14]. 마노스로만 이루어진 선형의 폴리마노스(polymannose)는 물에 녹지 않는다. 반면, 마노스 골격위에 갈락토오스 곁가지 구조를 갖는 경우 물에 용해도가 높아진다. 웨일가스 수입파쇄에 사용되는 구아검 중에 마노스와 갈락토오스의 구성은 1.6:1 혹은 1.8:1 정도 된다고 알려진 사례가 있다[5]. 마노스와 갈락토오스 간의 몰비가 2:1 그리고 1.6:1 에 대한 단순화한 모식도를 그림 5에 나타내었다. 마노스와 갈락토오스 간의 몰비가 1.8:1 일 경우에는, 갈락토오스가 마노스에 곁가지결합 갯수가 2:1 보다는 많게, 그리고 1.6:1 보다는 적게 결합된 구조라고 예상할 수 있다. 실제적으로 마노스와 갈락토오스 간의 분포도는 일정하지 않으며, 구아유도체의 평균분자량은 2,000,000-4,000,000 g/mol의 값을 갖는다 [5,12]. 구아유도체는 구아 분말을 높은 온도와 높은 pH 조건에서 팽윤시켜 만든다. 이 조건하에서, 구아 분말을 이루는 나선형(helices) 구조가 선형으로 펼쳐지면서 골격(backbone) 고분자와 프로필렌 옥사이드(propylene oxide)가 반응하기 유리한 조건이 만들어진다[5,12]. 프로필렌 옥사이드와의 결합으로 만들어지는 구아유도체는 HPG(hydroxy propyl guar)이다. HPG는 대략 2-4wt.%의 비용해성 잔류물을 포함하고 있다. HPG는 고온에서 구아(guar)에 비해 안정하다. 이중유도체(double-derivatives)로 알려진 물질로는 CMHPG(carboxy methyl hydroxy propyl guar)와 CMHEC(carboxy methyl hydroxy ethyl cellulose)가 있다. 특이한 점은 구아유도체가 생분해성을 갖는다는 점이다[15]. 구아(guar)는 고분자물질로 구아 콩과식물의 씨(내배유, endosperm)에서 추출하여 얻는다. 구아검은 무독성으로 몸에서 소화되지 않지만 다양한 식품에 첨가제로 사용되고 있는 물질이다. 식용이 가능

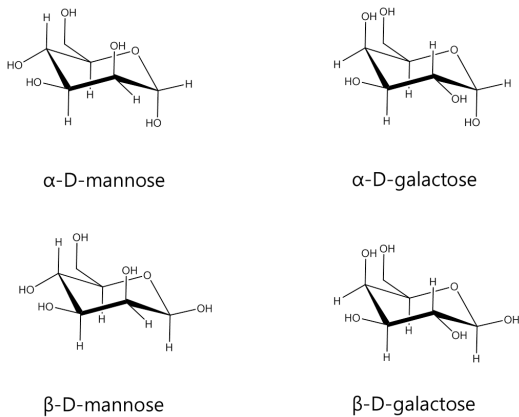


Fig. 3. Molecular structures of mannoses and galactoses.

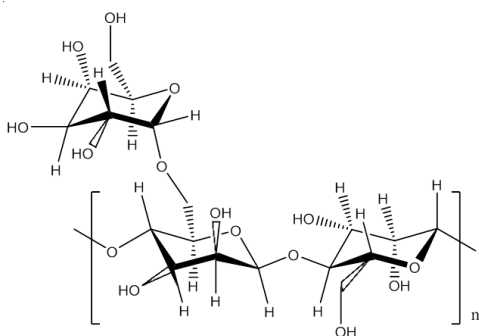


Fig. 4. Molecular structure of guar gum.

(food-grade)하며 아이스크림 등에 점도와 탄성을 확보하기 위해서 사용되는 물질로 쓰인다 [5,8]. 구아검이 사용되는 분야는 화장품, 종이, 제약, 섬유, 접착제, 잉크, 페인트 등이 있다. 일반적으로, 무독성이며 에밀전 안정제, 농축액, 젤 화제로 사용된다. 이런 식물성의 구아검은 합성 고분자에 접목(grafting) 되어도 여전히 친환경적인 성질을 유지한다. 최근의 비닐(vinyl), 비닐리덴 모노머(vinylidene monomer)와 합성되어 사용되기도 한다. 또한, 가교결합으로 구아가 접목된 아크릴아미드계 음이온성 젤(Crosslinked guar-grafted-polyacrylamided based anionic gels), 양친매성 구아검 접목의 카프로락톤(amphiphilic guar gum grafted with poly(ϵ -caprolactone)), 광고분자성 구아검 메타크릴레이트(photopolymerizable guar gum methacrylate)등은 약물전달계(drug delivery system)에 사용되기도 하였다 [15].

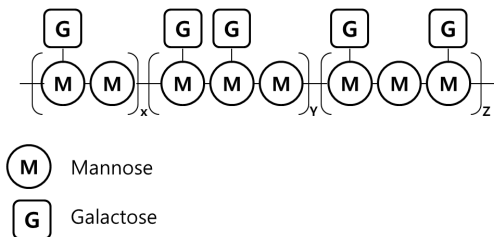


Fig. 5. Simplified illustration of guar gum. Molar ratio of mannose to galactose is known to the values between 1.6:1 and 2:1.

2.3. 구아검의 가교결합 (Crosslinking of guar gum)

선형구조의 젤에 비해서 가교결합 구조의 젤은

점성이 더욱 향상된다. 따라서, 적은 양의 물이 사용된다는 장점이 있다. 촉매 사용에 따른 비용이 더 들어가지만, 효율성에서는 가교결합 구조의 젤이 유리하다. 주로 사용되는 것은 금속이온-가교 구아(metal ion cross-linked guar)가 사용된다. 금속이온으로는 크롬, 알루미늄, 티타늄 등이 사용된다. 금속이온 가교 구아는 붕산(boric acid), 붕사(sodium tetraborate decahydrate), 에틸렌 글리콜(ethylene glycol), 그리고 모노에틸아민(monoethylamine)을 함유할 수도 있다. 구아의 갈락토오스 부분의 시스-하이드록시기(cis-OH) 쌍이 결합하는 반응으로 가교결합이 일어난다. 가교결합은 유변학 성질을 개선시키는 역할을 한다. 가교제의 선택은 pH, 온도, 고분자 형태에 의해서 선택되어 사용된다. 표 1에 가교결합을 위해 사용되는 금속이온별 적용되는 pH, 온도영역을 구분하였다. 붕산염(Borates) 이온은 가장 많이 사용되었다. 붕사(borax, sodium tetraborate decahydrate)와 붕산(boric acid)은 0.024-0.09wt.% 범위에서 구아의 가교결합에 참여한다. 콜마나이트(Colemanite)와 울렉사이트(ulexite)는 고온에서 사용되었다. 가교결합을 느리게 진행하기 위해서는 마찰압력을 낮게 유지한다[5,12].

2.4. 발포젤(Foam gel)

발포젤(Foam gel)은 쉐일가스의 수압파쇄에 사용하는 경우보다는 타이트 가스(tight gas)에 사용될 수 있으며, 그 이유는 타이트 가스 지질층이 물을 사용할 경우 지질층이 붕괴되기 쉽기에 고압의 수압파쇄 보다는 발포젤을 이용하는 것이 유리할 수 있다. 발포젤은 거품을 이용하여 프로판트(proppant)를 이송시킨다. 거품 발생을 위해 기체가 사용되며 주로 질소, 이산화탄소가 주된 기체로 사용된다. 발포젤을 이용할 경우, 많은 프

Table 1. Crosslinking condition of guar gum and guar derivatives when metal ions are attempted[5]

Metal ions	pH	Temperature
Titanates	3-11	160°C
Zirconate	3-11	200°C
Borates	8-11	160°C
Aluminum	3-5	65°C

로판트의 이송이 가능하기에 결과적으로 선형 젤 혹은 가교결합 젤을 사용하는 경우에 비해 유체 사용량이 75% 절약이 가능하다. 발포제(foam agent)도 함께 사용된다[4]. 발포제를 사용할 경우 유체의 손실이 발생된다. 이를 막기 위해서 분말의 모래(fine sand)가 첨가된다. 발포제(foaming agent)로는 디에탄올아민(diethanolamine)과 이소프로판올(isopropanol), 에탄올(ethanol), 2-부톡시에탄올(2-butoxyethanol), 그리고 글리콜 에테르(Glycol ether)가 사용된다. 계면활성제에 의한 젤(Surfactant-based gel)을 사용할 경우에는 브레이커(breaker)를 사용하지 않는다는 장점이 있다. 기대이상의 낮은 높은 전단(high-shear) 점도를 갖는다. 따라서 매우 작은 관에서도 마찰압력이 낮아진다. 온도, 전단속도(shear rate), pH, surfactant-cosurfactant 농도가 공정 인자가 된다. 아직까지는 깊이 있는 연구가 진행되지 않았기에, 이와 관련된 점도변화와 관련된 유변학에 대한 연구가 필요하다.

2.5. 기타 첨가제(Other Additives)

2.5.1. 브레이커(Breakers)

브레이커(Breaker)는 끊는다는 뜻을 지니고 있기에 그 역할을 쉽게 예측할 수 있다. 수압파쇄 유체에 포함된 구아검의 결합을 끊는 역할을 한다. 그 결과로 유체의 점성이 낮아진다. 유체의 점성을 낮추는 이유는 프로판트와 연관이 있다. 프로판트가 파열틈새(fracture) 까지 도달하여 파열 단면사이에 정착될 경우 가장 이상적이라고 할 수 있다. 하지만, 점성이 높은 유체가 계속 공급될 경우, 오히려 프로판트가 유실되거나 구아의 불용성부분과 혼합되어 오히려 쉘일가스의 흐름을 방해하는 결과를 초래할 수 있다[4,5]. 따라서, 브레이커(breaker)를 이용하여 구아검을 이루는 길다란 사슬을 끊음으로 유체의 점성을 낮추는 것이 필요하다. 브레이커 종류와 농도, 반응시간 그리고 온도에 의해서 유체의 점성이 다른 형태로 감소한다. 브레이커의 사용은 수압파쇄 유체의 회수에도 도움을 준다. 브레이커는 수압파쇄 유체와 혼합하여 사용하거나, 독립적으로 사용될 수 있다. 구아검은 대략 6-10wt.%의 물에 녹지 않는 잔류물이 생긴다[12]. 수용성고분자가 결합이 끊기면서 불용성의 잔류물을 남기는 경우가 있다. 잠재적으로 불용잔유물은 유체의 흐름을 방해하

는 결과를 낳는다. 알려진 바로는 구아에 의한 불용잔유물은 셀룰로오스와 단백질이다[5]. 불용잔유물은 어떤 브레이커(breaker)로 처리하였는가에 영향을 받는다. 대략적으로, 구아에는 6.5-7.5wt.%의 불용잔유물이 있다[5]. 구아유도체는 이보다는 적은 양의 불용잔유물이 존재한다. 예를 들면, HPC의 경우에는 2-3wt.%, 그리고 CMHPG는 1-2wt.% 정도가 된다[5]. 그림4의 분자구조를 참조하면, 구아검은 마노스-마노스(mannose-mannose)간의 선형결합에 갈락토오스가 결합지결합으로 연결된 구조를 지니고 있다. 만약, 갈락토오스가 마노스에 결합지결합으로 연결되지 않은 상태에서, 6개 이상의 마노스가 선형으로 늘어서게 되면, 나선형(helices) 구조를 형성하는 것으로 보고 되었다[16]. 즉, 브레이커(breaker)에 의해서 길다란 고분자 사슬이 끊기는 것이 아닌, 접목된 결합인 마노스-갈락토오스(mannose-galactose)간의 결합이 끊기면서 마노스가 6개 이상 선형으로 길게 늘어선 구조를 갖게 된다면, 침전형태의 나선형(helices) 구조가 만들어지기 쉽다. 침전 구조물은 쉘일가스의 흐름을 방해하는 결과가 생길 수 있다[16]. 브레이커에 의해서 결합이 끊어질 경우, 마노스-마노스(mannose-mannose)간의 결합이 끊어지는 것이 유체의 점성을 낮추는데 더 유리하다는 것을 쉽게 예상할 수 있다. 녹지 않는 잔류물들은 파열틈(fracture)에 위치하고 있는 프로판트에 나쁘게 작용한다. 브레이커로는 대부분은 산화제(oxidizer)와 효소(enzyme)가 사용된다. 산화제로 과황산염(persulfates)과 과산화물(peroxides)이 사용된다. 고온에 오래 있을 경우에는 구아 고분자의 사슬이 산화제에 의해서 끊겨진 후 침전을 동반하기에 오히려, 쉘일가스의 흐름을 방해할 수 있다. 효소는 낮은 온도(50°C 이하)에서 점도를 낮추는데 효과적이다. 효소는 미생물이기에 고온에서는 활성을 잃게 되고 pH에 의해서도 영향을 받는다. 가장 많이 사용되는 효소로는 헤미셀룰레이스(hemicellulase)가 있다. 효소의 경우에도 구아검으로부터 결합이 끊긴 6개 이상의 마노스-마노스 결합으로 인해 침전이 발생하는 나선형 구조(helices) 등이 형성된다[5,14].

2.5.2. 항균제(Biocides)

항균제(biocide)는 수압파쇄공정의 초기에 사용된다. 유기 고분자를 수압파쇄 유체로 사용할 경우 유체 내에서 박테리아의 서식이 발생할 수 있

다. 다당류의 구아검 같은 경우, 박테리아의 서식에 매체로 제공되기 때문이다. 어떤 경우에는 사용된 수압파쇄 유체인 고분자 사슬을 끊는 역할을 하기도 한다. 이렇게 진행될 경우 유체의 점성이 급격히 낮아진다. 낮아진 점성은 낮은 프로판트 이송으로 인해 수압파쇄 진행을 어렵게 한다. 따라서 유체에 항균제(biocide), 살균제(bactericide), 미생물 살생제(microbiocides)를 혼합하여 투입한다. 사용되는 항균제에는 4차 아민(quaternary amines), 아마이드(amides)와 알데하이드(aldehydes) 등이 있다[14].

2.5.3. pH 조절제

pH는 구아 물성에 많은 영향을 끼친다. 점도 변화와 점도안정화, 그리고 가교결합 금속이온의 호환성 등을 들 수 있다. 유체 선택과 관련되어 지형이 pH에 민감한 경우에는 투과율을 급격히 막는 결과가 발생할 수 있다. pH를 조절하는 물질로는 산, 염기가 사용되면 대표적으로는 다음과 같다. 탄산나트륨(Sodium carbonate), 탄산수소나트륨(sodium bicarbonate), 수산화나트륨(sodium hydroxide), 초산(acetic acid), 이초산나트륨(sodium diacetate), 아디프산(adipic acid), 포름산(formic acid), 푸마르산(fumaric acid), 염산(hydrochloric acid), 제1인산나트륨(monosodium phosphate) 등이 있다[14].

2.5.4. 마찰감소제(Friction reducer)

물과 혼합된 수압파쇄 유체는 최대 속도와 압력으로 주입(injection)한다. 이를 통해서 최적화를 이룬다. 당연히, 마찰로 인해 원하지 않은 결과가 생길 수 있다. 이를 막기 위해 마찰감소제를 사용한다. 주로 사용되는 물질로는 라텍스 고분자 혹은 아크릴아마이드 공중합체(acrylamide copolymer)가 사용된다. 간혹, 지용성 이온 액체, 양이온성 폴리아크릴레이트(cationic polyacrylate), 그리고 양이온성 마찰감소제(cationic friction reducer)가 사용된다[5].

2.5.5. 그 밖의 수용성 고분자

(Other water soluble polymers)

가장 많이 사용되는 수용성 고분자는 잔탄(xanthan), 폴리아크릴아마이드(polyacrylamide), 그리고 셀룰로오스 유도체이다. 잔탄은 수용성 고분자 중 가장 높은 점성을 갖게 한다. 천연재료로 배양공정을 통해서 생산된다. 가지결합이 많은

약 5,000,000 g/mol 의 분자량을 갖고, 3종류의 다당류인 마노스, 글루코오스(glucose), 그리고 글루쿠론산(glucuronic acid)로 이루어져 있다. 수용액에서 물과 고분자간의 수소결합이 강하고, 고분자간의 인력이 강하여 강한 점성을 나타낸다. 넓은 범위의 pH에서 냉,온수 및 브라인(brine)에 사용된다. 크롬이온에 의해서 가교가 일어나며, 산화제와 효소에 의해서 분해되는 성질을 갖는다. 주된 응용으로는 드릴링 유체로 사용된다. 점성이 매우 높아서 응력 이상의 압력을 통해 유체의 흐름이 일어난다. 두번째로는 폴리아크릴아마이드이며, 합성고분자이다. 선형고분자이며, 분자량이 10,000,000-20,000,000 g/mol 에 이른다. pH 의존성은 낮으며, 이온성이기에 염(salt)에 의한 점성의 변화가 생긴다. 초산(acetic acid), 아크릴산(acrylic acid)과 글리세린(glycerin)을 제외하고는 유기용매에 불용성을 띤다. EOR (enhanced oil recover) 에 사용된다. 분해될 경우에 불용잔유물이 없다는 장점이 있다. 세번째는 셀룰로오스이다. 셀룰로오스는 자연계에서 풍부한 물질이다. 분자간의 강한 수소결합으로 인하여, 물에 녹지 않는 불용성을 띤다. 3종류의 셀룰로오스가 원유 생산에 사용되며, 이는 carboxymethyl cellulose(CMC), hydroxyethyl cellulose (HPC), 그리고 carboxymethyl hydroxymethyl cellulose(CMHCC) 등이 있다[5].

3. 결론

비전통적인 가스 생산에는 타이트 가스, 쉘일 가스, 석탄층 메탄가스, 가스 하이드레이트가 있다. 단단한 퇴적암 구조를 지닌 암반으로 이루어진 퇴적암 지층에 가스가 갇혀 있는 경우에 쉘일 가스라 한다. 쉘일가스는 앞으로 화학산업에 많은 변화를 가져올 정도로 파급효과가 큰 자원이 되었다. 최근의 급격한 생산량의 증가는 2가지 기술에 의해서 급속도로 발전되었다. 경제성을 갖춘 수평 드릴링 공법과 수압파쇄(hydraulic fracturing) 기술의 발전이다. 수압파쇄를 통해 꾸준한 쉘일가스 생산을 위해서는 수압파쇄공정을 통해서 유체의 원활한 흐름을 얻을 수 있어야 한다. 이를 위해서 수압파쇄의 대부분을 차지하는 물에 추가적으로 다양한 화학물질이 추가되어 파쇄틈새(fracture)를 생성시키고 유지시킨다. 본 논문에서는 쉘일가스 생산에 사용되는 화학물질들

에 대해서 살펴보고, 부분별로 구분하여 설명하였다. 수압파쇄의 목적은 단단한 지질층 내부에 있는 셰일가스를 지상으로 이동시키기 위해 지질층의 투과율을 높이는 것이다. 이를 위해서 고압의 물을 사용한다. 만들어진 파열구조를 유지시키기 위해서는 프로판트(proppant)라는 물질을 이송시켜서 파열단면에 정착시켜서 압력이 강하될 경우에도 안정적인 지질층의 틈새가 계속 유지되도록 한다. 이러한 역할을 수행하는 프로판트를 지질층 내부로 이동시키기 위해서는 점성을 지닌 유체를 사용하는 것이 필수적이다. 지금까지 시도된 점성을 증가시킬 목적의 화학물질 중에는 구아검(guar gum)이 중요하게 사용되고 있다. 구아검에 대한 분자구조를 통해서, 브레이커(breaker) 혹은 항균제(biocides)가 수압파쇄 유체와 함께 투입될 때 마노스-갈락토오스(mannose-galactose) 간의 결합이 깨짐으로 인해 형성된, 길게 늘어진 선형의 마노스-마노스(mannose-mannose) 간의 구조가 오히려 침전을 일으키는 나선형(helices) 구조를 유도하게 됨을 소개하였다. 또한, 구아검으로부터 유도될 수 있는 물질의 합성을 통해서 새로운 유도체 개발과 더불어 수용성의 대체 고분자 개발을 통해서 향후 셰일가스 공정에 사용되는 물의 소비를 줄일 수 있을 것으로 기대한다.

References

1. U.S. Energy Information Administration (EIA), Annual Energy Outlook 2011.
2. Korea Energy Economics Institute, Shale gas perspective of technical development, Upcoming effect of chemical downstream, and political direction (2012).
3. J.S. Campbell, Flexible driving shaft, US Patent 459,152 (1891).
4. U.S. Energy Information Administration (EIA), Drilling Sideways: A Review of Horizontal Well Technology and Its Domestic Application (1993).
5. R. Barati, J.-T. Liang, A Review of Fracturing Fluid System Used for Hydraulic fracturing of oil and gas wells, *J. Appl. Polym. Sci.*, **131**, 40735 (2014).
6. A technical, economical, and legal assessment of North American Heavy oil, oil sands, and oil shale resources, US DOE DE-FC-06NT15569 (2007).
7. Shell technical report, <http://s03.static-shell.com/content/dam/shell-new/local/country/usa/downloads/onshore/abc002-tight-shaleinsert0623.pdf> (accessed on September 5th, 2014)
8. W.T. Stringfellow, J.K. Domen, M.K. Camerillo, W.L. Sandelin, S. Borglin, Physical, chemical, and biological characteristics of compounds used in hydraulic fracturing, *J. Hazard. Mater.*, **275**, 37 (2014).
9. P. Bajpai, J.P. Singh, A. Mandal, K. Ojha, The synthesis and characterization of a clean hydrofracturing fluid, *Pet. Sci. Technol.*, **28**, 1750 (2010).
10. <http://aboutnaturalgas.com/content/technology-and-process/hydraulic-fracturing-fluid/> (accessed on September 5th, 2014)
11. <http://fracfocus.org/> (accessed on September 5th, 2014)
12. http://www.ashland.com/Ashland/Static/Documents/AAFI/PRO_250-61_Guar.pdf (accessed on September 5th, 2014)
13. K. Oh, M. Jemmett, M. Deo, Yield behavior of gelled waxy oil: effect of stress application in creep ranges, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **48**, 8950 (2009).
14. K. Oh, M.D. Deo, Yield behavior of gelled waxy oil in water-in-oil emulsion at temperatures below ice formation, *Fuel*, **90**, 2113 (2011).
15. H. Kobayashi, Guar gum: A Versatile industrial plant polymer, *Adv. Mater. Lett.*, **3**, 265 (2012).
16. J. Weaver, E. Schmelzl, M. Jamieson, G. Schiffner, New fluid technology allows fracturing without internal breakers, in SPE Gas Technology Symposium, Calgary (2002).