

## **Hydrothermal Behaviors and Long-term Stability of Bentonitic Buffer Material**

### **벤토나이트 완충재의 열수거동 및 장기건전성 연구**

**Jae Owan Lee** and Won Jin Cho

Korea Atomic Energy Research Institute, 1045 Daedeok-daero Yuseong-gu, Daejeon

[jolee@kaeri.re.kr](mailto:jolee@kaeri.re.kr)

**이재완, 조원진**

한국원자력연구원, 대전시 유성구 대덕대로 1045

(Received April 11, 2007 / Approved June 19, 2007)

#### **Abstract**

In hydrothermal reaction tests, smectite-to-illite conversion was identified using a domestic bentonite which is favorably considered as a buffer material, and its dependency on various hydrothermal conditions was investigated. The analysis results of the XRD and Si concentration indicated that the smectite-to-illite conversion was a major process of bentonite alteration under the hydrothermal conditions. The temperature, potassium concentration in solution, and pH were observed to significantly affect the smectite-to illite conversion. A model of conversion reaction rate was suggested to evaluate the long-term stability of smectite composing a major constituent of bentonitic buffer. It was expected from the evaluation results that the smectite would keep its integrity for very long disposal time under a normal condition, whileas it might be converted to illite by 50 percent after over  $5 \times 10^4$  year of disposal time under a conservative condition and consequently lose its swelling capacity as a buffer material of a repository.

---

**Key words:** bentonite, smectite, hydrothermal behavior, long-term stability

#### **요 약**

벤토나이트 완충재의 열수거동 실험에서는 고준위폐기물처분장 완충재로 유력하게 고려되고 있는 국산 벤토나이트를 대상으로 열수특성을 규명하고, 또 그 결과를 바탕으로 KRS 처분환경에서 벤토나이트 완충재의 장기건전성을 평가 하였다. 실험결과, 벤토나이트 완충재의 열수반

응은 주 구성광물인 �멕타이트의 일라이트화를 통해 진행되었으며, 온도, K<sup>+</sup>농도, pH는 이러한 일라이트화에 중요한 열수반응인자 역할을 하였다. KRS 처분환경에 대한 국산벤토나이트 완충재의 장기건전성을 분석한 결과, 정상상태에서는 벤토나이트 완충재가 오랜 기간 동안 방벽재 기능을 유지하였지만, 보수적인 조건에서는 약 5×10<sup>4</sup>년이 경과했을 때 벤토나이트 완충재를 구성하는 �멕타이트의 50% 이상이 일라이트로 전환되어 방벽재로서의 팽윤능력을 상실할 수 있음을 예상할 수 있었다.

**중심단어** : 벤토나이트, �멕타이트, 열수특성, 장기건전성

## I. 서론

고준위폐기물처분장에서 벤토나이트 완충재는 암반으로부터 지하수가 유입되는 것을 최소화 시키고, 폐기물로부터 지하수에 의해 용해된 핵종이 주위 암반으로 유출되는 것을 저지 시킨다. 또 폐기물로부터 발생하는 붕괴열을 주위 암반으로 발산시켜, 처분용기가 열응력을 받지 않도록 하고, 외부의 역학적인 충격으로부터 폐기물 및 처분용기를 보호해 주는 역할을 한다.

그러나 벤토나이트 완충재는 폐기물로부터 발생하는 붕괴열과 주위 암반으로부터 유입되는 지하수 화학조건 및 처분장이 위치하는 곳에서의 높은 압력 조건에서 아주 오랜 기간 동안 노출되면 그 물성이 저하되어 방벽재로서의 기능을 상실할 가능성이 있다. 그러므로 벤토나이트 완충재가 이러한 처분환경에서 어떤 열수반응 특성을 갖는지, 또 얼마나 오랫동안 장기건전성을 유지할 수 있는지를 예측하는 것은 처분장의 성능 및 안전성 평가에 매우 중요한 문제가 되고 있다.

벤토나이트 완충재에 대한 열수반응특성과 장기건전성평가는 최근에 많은 연구[1-8]가 진행되고 있다. 그러나 아직 열수반응 관련 현상들이 정확히 규명되어 있지 않고, 처분장 설계와 관련한 방벽재로서의 벤토나이트 장기건전성을 평가하는 데에 많은 불확실성이 있으며, 또 처분을 고려하고 있는 나라마다 처분개념과 완충재 물질도 서로 달라 그 연구결과를 자국의 벤토나이트 완충재 성능과 안전성 평가에 적용하는데도 한계가 있는 실정이다.

따라서 본 연구에서는 우리나라 고준위폐기물처분장 완충재로 유력하게 고려되고 있는 국산 벤토나이트를 대상으로 여러 가지 실험조건에서 열수반응 특성을 규명하고, 또 그 결과를 바탕으로 예상되는 실제 KRS (Korea Reference Disposal System) 처분환경에서 벤토나이트 완충재의 장기건전성을 평가하고자 하였다.

## II. 벤토나이트 완충재의 열수반응기구

고준위폐기물처분장에서 완충재는 폐기물로부터 발생하는 붕괴열과 지하수에 의한 포화속도에 따라 건조가열 (dry heating), 열수반응 (hydrothermal interaction), 수증기 상호작용 (water vapor interaction) 등을 통해 반응을 하지만 이 가운데 대부분의 처분환경에서는 열수반응을 한다[1].

문헌[2]에 의하면, 벤토나이트 완충재가 열수반응 조건에서 방벽재로서의 그 기능을 상실하는 메커니즘은 두 가지로 알려져 있다. 그 중 하나는 벤토나이트의 주 구성광물을 이루는 팽윤성의 �멕타이트 (smectite)광물, 즉 몬모릴로나이트 (montmorillonite)가 비팽윤성의 점토광물인 일라이트 (illite)로 변환되는 일라이트화 (illitization)이다. 이론적으로, 몬모릴로나이트는 입자구조상 팔면체 판에 있던 Si<sup>4+</sup>가 Al<sup>3+</sup>로 치환되어 입자표면에 음전하가 증가하고, 그 결과로서 K<sup>+</sup>가 입자 층간 (interlayer)에 끼고 동시에 K<sup>+</sup>이온 주위의 물분자가 이탈되면서 일라이트가 될 수 있다. 그러나 몬모릴로나이트의 일라이트화는 점토결정 내의 Si<sup>3+</sup>가 Mg<sup>2+</sup>또는 Fe<sup>2+</sup>로 치환되거나, Fe<sup>3+</sup>

가  $Fe^{2+}$ 로 환원되는 등 복잡하게 일어난다. 벤토나이트 완충재의 방벽재 기능으로서 팽윤성의 상실을 초래하는 반응 중 또 하나는 주위 암석이나 벤토나이트 자체로부터 용해된 지하수 중의 실리카가 벤토나이트 완충재에 침전되어 굳어지는 실리카화(silicification)이다. 이 반응은 벤토나이트 완충재의 팽윤성을 크게 저하시켜 처분장 내 틈새를 메우는 벤토나이트의 밀봉기능을 상실케 한다. 그러나 대부분의 고준위폐기물 처분환경에서 일어나는 열수반응은 일라이트화에 의해 일어나는 것으로 알려져 있다.

고준위폐기물처분장과 관련하여 지금까지 수행된 일라이트화 연구는 열수반응실험을 통하여 처분환경 인자가 일라이트화에 미치는 영향과 일라이트화 반응속도론을 조사하여 처분환경에 따른 벤토나이트 완충재의 장기건전성을 예측하는 일들이 주로 수행되어 왔다. Allen 등 [3]과 Wood [4]는 200℃ 및 300℃의 온도와 30 MPa의 압력에서 벤토나이트와 물을 60일간 반응시킨 결과, 몬모릴로나이트 내 나트륨이 칼슘과 철로 제한적으로 치환되고, 소량 용해된 것을 제외하고는 벤토나이트에 거의 변화가 없다고 하였다. 또 Wyoming 벤토나이트-모의지하수 반응에서도 이와 비슷한 실험결과가 보고되었다 [5]. Eberl & Hower [6]는 스멕타이트의 일라이트로의 전환에 관한 반응속도론적 연구를 수행하여, K-포화 스멕타이트 중 80%가 일라이트로 전환되는데 필요한 활성화 에너지가 82 kJ/mol, 이 활성화에너지를 기준으로 100℃에서의 일라이트화에 걸리는 시간은 약  $10^4 \sim 10^5$ 년이라고 하였다 [7]. 그러나 Anderson [8]은 스멕타이트의 열수반응실험을 통해  $K^+/(Na^+ + Ca^{2+} + Mg^{2+})$ 의 비가 낮아수록 일라이트화가 느리게 진행됨을 밝혀내고, 이와 비슷한 조성을 갖는 심부지하수 조건에서는 스멕타이트의 일라이트화가 상당히 느리거나 전환이 거의 없을 것으로 예측했다.

### III. 실험

#### 가. 시료

열수반응실험에 사용된 시료는 경주 벤토나이트와 그것으로부터 분리 정제한 몬모릴로나이트 (참고:

스멕타이트를 그룹명으로 하는 점토광물)이다. 벤토나이트는 광산에서 채취한 원광을 건조 분쇄한 뒤 ASTM 200 메쉬 체를 통과한 것을 사용하였다. 이 체를 통과한 벤토나이트 분말의 입도분포는 그림 1과 같다. 그림 2는 경주 벤토나이트의 X-선 회절분석(XRD) 패턴으로서, 이 벤토나이트는 몬모릴로나이트(70%), 장석(K-feldspar, plagioclase)(20.1%), 석영(quartz)(1.7%) 및 그 밖의 불순물로 구성되어 있다. 또한, 양이온교환능(cation exchange capacity)과 산도(pH)는 각각 61.7 cmol/kg과 8.3으로 나타났다.

벤토나이트로부터의 몬모릴로나이트 정제는 침전법(sedimentation method)으로 실시하였다. 정제 몬모릴로나이트의 X-선 회절분석 패턴 및 SEM(Scanning Electron Microscope) 분석결과는 각각 그림 3, 4와 같다. 화학조성은 표 1에 수록하였으며, 양이온교환능은 96.5 cmol/kg이었다. 표 1의 분석데이터를 이용해서 Mackenzie [9] 방법으로 계산한 정제 몬모릴로나이트의 구조 원소의 함량은 표 2에 수

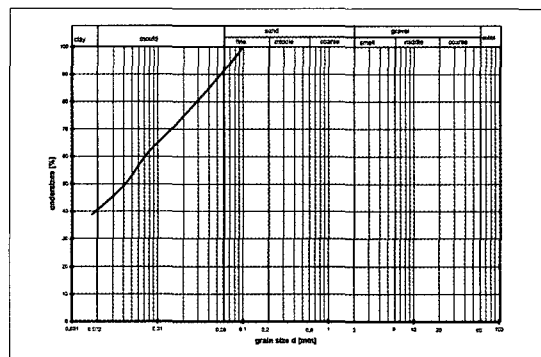


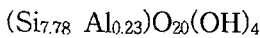
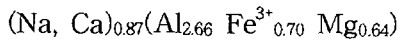
표1. XRF로 분석한 몬모릴로나이트의 화학조성 (%).

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	MnO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	L.O.I	Total
58.21	18.31	7.85	0.91	0.15	3.19	0.04	3.31	0.21	0.10	7.49	99.75

표 2. 정제 몬모릴로나이트의 구조식 (structural formula).

Tetrahedral		Octahedral			Total cations Oct.	Inter. charge	Lattice charge		CEC (meq/100g)
Si <sup>4+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Mg <sup>2+</sup>			Oct.	Total	
7.77	0.23	2.66	0.70	0.64	3.99	0.90	0.64	0.86	96.5

록하였으며, 구조식 (structural formula)는 다음과 같다.



또, 몬모릴로나이트의 종류에 따른 팽윤도 측정을 위해서, CaCl<sub>2</sub>와 NaCl로 치환시킨 정제 몬모릴로나이트 CAM (Ca-포화 몬모릴로나이트)과 NAM (Na-포화 몬모릴로나이트)도 사용하였다.

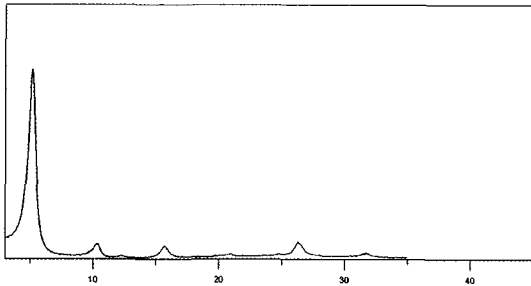


그림 3. 벤토나이트로 정제 몬모릴로나이트의 XRD 패턴.

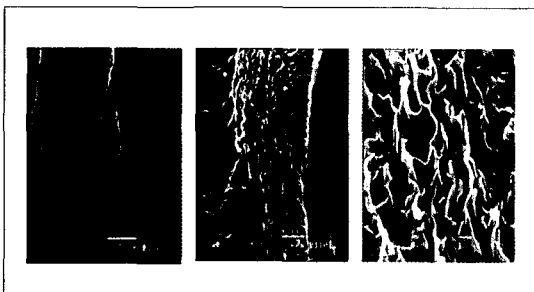


그림 4. 정제 몬모릴로나이트의 SEM 사진.

### 나. 열수반응실험

열수반응실험은 테프론 라이너 (Teflon liner)를 갖는 스테인레스 스틸 압력용기를 사용해서 회분식으로 수행되었다. 정제 몬모릴로나이트시료와 반응용액의 비는 1 g 대 20 mL로 하였다. 실험조건은 90℃, 140℃, 200℃의 온도, 0.1 M, 0.5 M, 1 M의 KCl 용액 및 1일, 3일, 7일, 15일, 28일, 60일, 80일, 120일의 반응시간 등을 조합해서 디자인 했다. 그 밖에 초기용액의 pH는 약염기의 경우는 KOH/KHCO<sub>3</sub> 용액을, 강염기의 경우는 KOH 용액을 사용해서 조정하였다. 각 실험에서 반응이 끝난 용기는 실험오차를 최소화하기 위해서 드라이아이스를 이용해 25℃로 급속 냉각하였다. 반응시료는 10,000 rpm에서 10분 동안 원심분리하고, 0.45 μm membrane 필터를 여과한 후, 상등액과 고체시료를 분리하여 용액 및 고체 분석에 사용하였다. 용액시료는 침전 방지를 위해서 시료채취와 동시에 1 M HNO<sub>3</sub> 강산용액을 소량 첨가한 뒤 ICP-MS로 분석하였다. 고체 반응시료는 XRD 분석을 위해 50℃에서 하루 동안 건조시킨 후 분석을 하였으며, 분석에 사용된 XRD 기기는 0.154056 nm Cu X-ray target 을 갖는 MXP18A RINT-2500 (MacScience Co. Ltd)이었다. 혼합 점층 스멕타이트/일라이트 (mixed interstratified smectite/illite)에서 일라이트 층의 비율을 나타내는 팽윤도 (expandibility; %I)는 saddle/001 방법 [10]으로 결정하였으며, XRD 패턴에서 saddle/001 peak intensity ratio (s/p ratio)는 그림 5와 같이 정의된다. 그리고 s/p ratio와 %I의 작업선 (working line)은 NEWMOD®

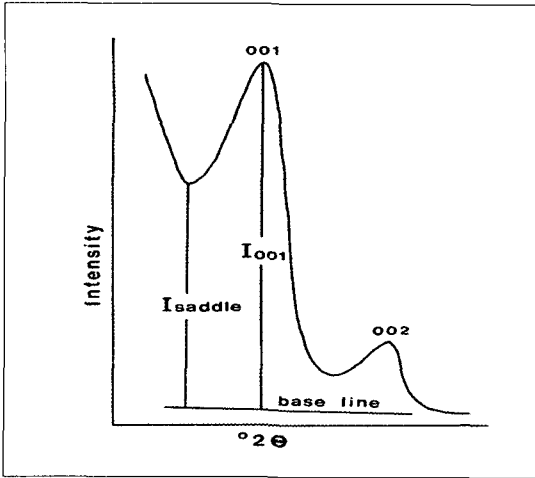


그림 5. saddle/001 peak intensity ratio의 정의 (intensity는 기준선 (base line)에서 피크까지의 높이로 결정).

program [11]을 사용하여 컴퓨터 시뮬레이션을 통해 결정하였다.

#### IV. 실험결과 및 고찰

##### 가. 일라이트화 증거

스멕타이트의 일라이트화를 확인하기 위해서 여러 가지 분석기술들이 사용되고 있다. 예를 들어, XRD 분석, 용액 중 실리카농도 분석, IR 분석, TG/DTA 분석, EPR 분석, SEM/TEM 분석 등이 있다. 이 중 XRD와 용액 중 실리카농도는 다른 분석방법보다 고체와 용액에서의 일라이트화 변화를 확인하는데 보다 효과적이기 때문에 본 연구에서는 이 분석방법을 통해 열수반응 실험조건에 따른 스멕타이트 변화를 확인하였다.

모든 시료의 경우, XRD 분석은  $Ca^{2+}$ 로 이온교환하고 EG (ethylene glycol)로 용매처리 (solvation)한 뒤 실시하였다. 그림 6은 200°C, 0.5 M KCl용액의 열수조건에서 반응한 시료를  $Ca^{2+}$ 로 이온교환 시킨 것과 시키지 않은 XRD 패턴을 비교한 것인데, 두 패턴은 분명히 차이가 있음을 알 수 있다. 즉, 열수반응 후 스멕타이트 내 K-포화 (K-saturation)의 존재는 일라이트화를 확인하는데 혼란을 초래할 수 있음을 말해 주고 있다. 그러므로 열수반응 시료는 분석 전에  $Ca^{2+}$ 로 이온교환 시켜 K포화에 의한 영향을 배제시

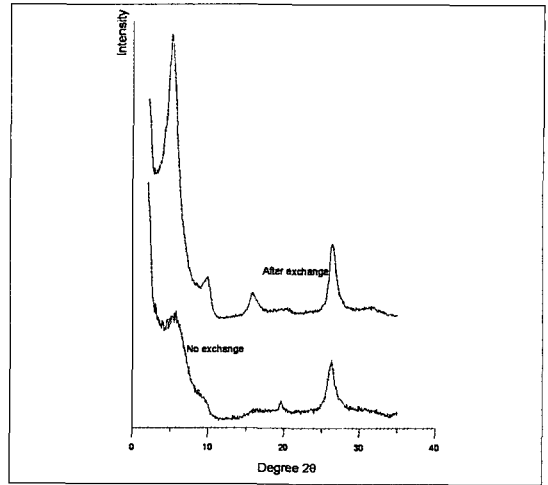


그림 6 나트륨으로의 이온교환 전후 XRD 패턴.

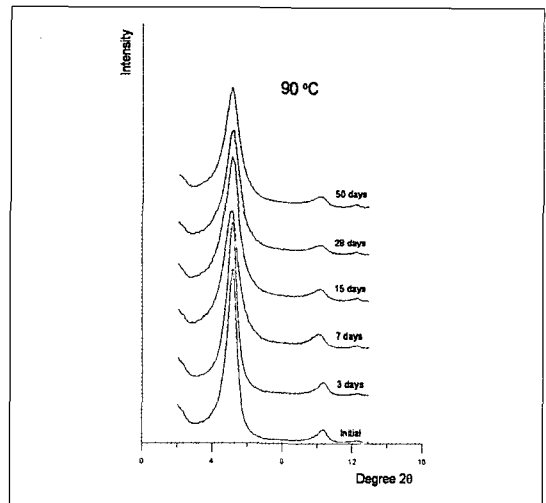


그림 7. 90 °C, 0.5 M KCl용액에서 시간에 따른 원시료와 반응물의 XRD 패턴.

킨 후 분석하여야 진정한 일라이트화를 확인할 수 있다. 그림 7 - 9는 0.5 M의 KCl 용액, 90°C, 140°C, 200°C의 온도에서 시간에 따른 XRD 패턴을 보인 것이다. 주어진 반응시간에 대해 각 시료의 피크의 위치, 세기, 너비를 비교한 결과, 90°C와 140°C에서는 거의 변화가 없었고, 대신에 200°C의 온도에서는 어느 정도의 두드러진 변화를 관찰할 수 있었다. 시간이 경과 할수록 피크의 강도가 감소하고 너비가 넓어졌다. 즉, 반응 후 시료의 피크세기는 감소하였고, 3일 이상이 경과했을 땐 그 감소가 두드러지게 나타났다. 피크의 너비도 관찰할 수 있을 정도로 커졌다. 이러

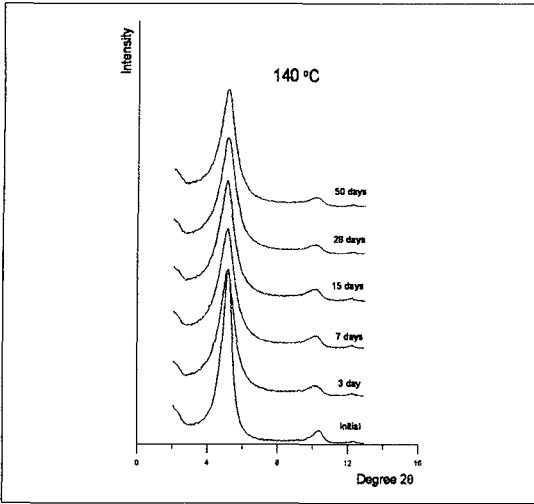


그림 8. 140 °C, 0.5 M KCl용액에서 시간에 따른 원시료와 반응물의 XRD 패턴.

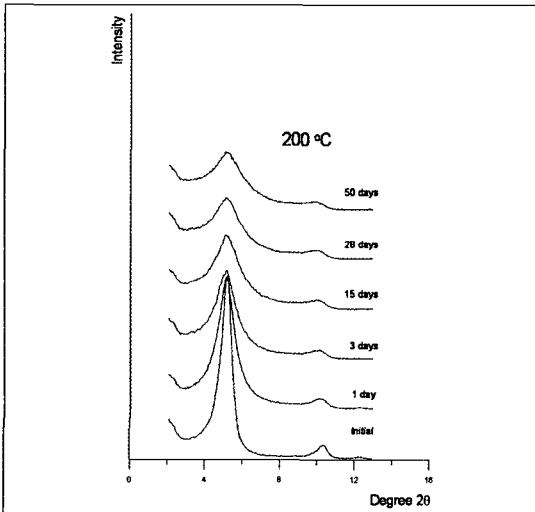


그림 9. 200 °C, 0.5 M KCl용액에서 시간에 따른 원시료와 반응물의 XRD 패턴.

한 피크 세기의 감소와 너비 증가는 스멕타이트 용해와 그 후에 일어난 일라이트화 (smectite-to-illite conversion) 반응에 의한 것으로 짐작된다. 표 3은 초기 및 반응시료의 팽윤도 (%) 변화를 보여주고 있다. 초기시료는 고온에서 0.5 M KCl용액과 열수반응했을 때 그 중 일부가 일라이트화 되고 있음을 알 수 있다. 90°C와 140°C에서는 팽윤도의 차이가 실험오차 범위 내에 있었으나, 200°C에서는 초기시료 보다 상당히 증가하였다.

표 3. 초기 및 반응시료의 팽윤도 (%) 변화 (반응용액: 0.5 M KCl용액).

반응시간 (day)	팽윤도 (%)		
	90 °C	140 °C	200 °C
3	12.7	13.4	20.6
7	10.7	12.7	25.5
15	10.7	12.0	33.8
28	11.5	13.8	35.7
50	11.0	12.7	38.7

(참고) 초기 스멕타이트 시료의 팽윤도: 5.8

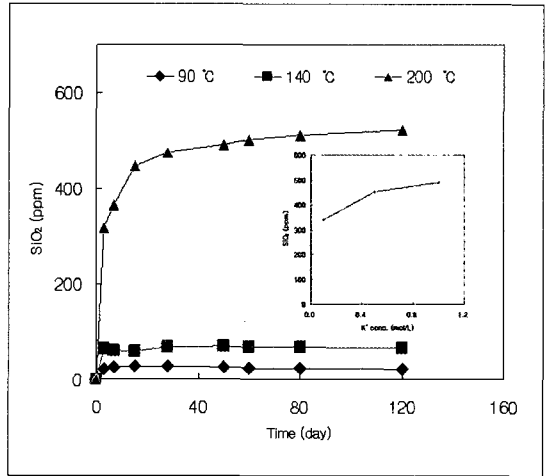


그림 10. 각 온도에 대한 용액 중 실리카 농도-반응시간의 관계 (KCl용액의 농도는 0.5 M; 내부그림은 K<sup>+</sup>농도에 따른 실리카 농도).

용액 중 실리카의 농도 변화는 그림 10에 도시하였다. 이 그림에서 보는 바와 같이, 90°C와 140°C의 열수반응의 경우 실리카 농도는 처음에는 빠르게 증가하다가 얼마 지나서 부터는 거의 일정한 값을 가졌다. 반면에 200°C 열수반응의 경우는 90°C와 140°C에서의 실리카 농도보다 훨씬 큰 값을 가리키며 2 단계의 변화를 보였다. 즉, 처음 15일 동안 실리카 농도가 빠르게 증가하다가, 그 후로는 아주 느린 증가 추세를 보였다. 이것은 Huang and Pevear[12]이 제안한 것처럼 1 단계에서 비결정성 실리카상 물질의 용해가 일어나고, 2 단계에서는 주로 스멕타이트의 일라이트화에 의해 일어나기 때문인 것으로 판단된다. 또, 그림 10의 내부그림은 28일 간의 반응시간에서 K<sup>+</sup> 농도에 따른 실리카농도의 변화를 보인 것으로, 스멕타이트의 일라이트화는 K<sup>+</sup> 농도가 증가할수록

커지고 그 결과 용액 중 실리카의 농도가 증가함을 보여 주고 있다.

**나. 열수반응 인자의 영향**

스멕타이트의 일라이트화 (smectite-to-illite conversion)에 대한 열수반응인자의 영향은 팽윤도 (%)와 스멕타이트/일라이트 혼합물에서의 층간배열 순서 (interlayer ordering)로 정의되는 Reichweite ordering (R)을 사용해서 그림 11 - 14에 도시하였다.

그림 11 - 13에서, 열수반응물의 팽윤도는 온도, K<sup>+</sup>농도, 초기용액의 산도 (pH)가 증가할수록 증가하였다. 온도의 경우, 140℃까지는 팽윤도가 두드러진 변화를 보이지 않았으나 200℃에서는 크게 증가함을 알 수 있었다. 팽윤도에 대한 K<sup>+</sup>농도의 영향은 0.5 M까지는 크게 나타났으나, 그 이상에서는 큰 증가가

없었다. 주어진 실험조건에서 팽윤도에 대한 초기용액 산도의 영향은 아주 크게 나타났다. 그림 14에서 보는 바와 같이, 반응시료는 높은 염기성 영역에서 90 % 이상이나 되는 팽윤도를 가졌다. 이것은 열수반응을 한 스멕타이트의 대부분이 다른 광물, 특히 일라이트로 전환되었음을 말해 준다. 그림 14에서는 스멕타이트의 종류에 따라 팽윤도가 어떻게 달라지는지를 보였으며, 내부의 작은 그림에서는 벤토나이트 완충재 구성물질이 팽윤도에 미치는 영향을 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이, 스멕타이트의 종류에 따른 팽윤도는 CAM (Ca-포화 정제스멕타이트) > ORM (정제스멕타이트) > NAM (Na-포화 정제스멕타이트) 순으로 나타났다. 그러나 그 값의 차이는 크지 않았다. 그리고 내부 상자 그림에서 보듯이, 벤토나이트의 다른 구성물질은 스멕타이트의 팽윤도를

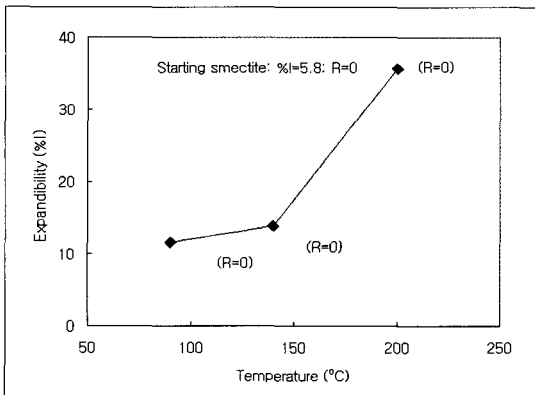


그림 11. 팽윤도에 대한 온도의 영향.

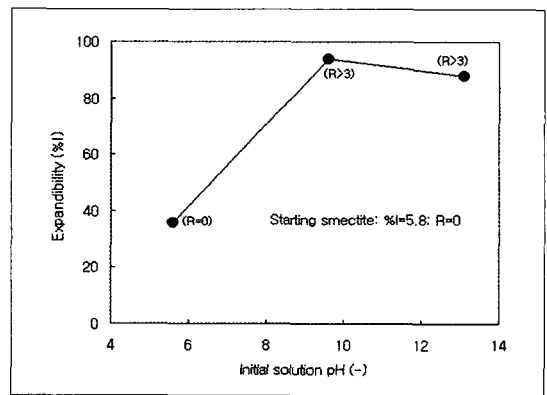


그림 13. 팽윤도에 대한 산도 (pH)의 영향.

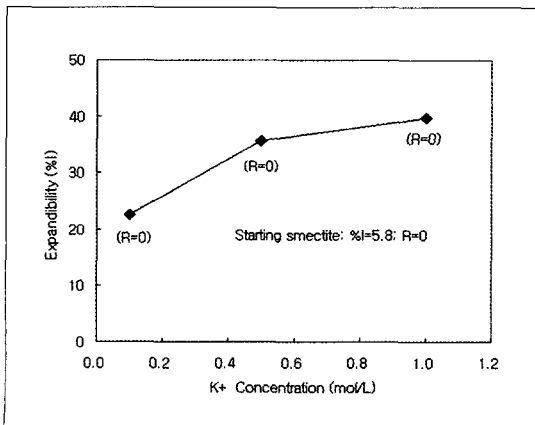


그림 12. 팽윤도에 대한 K<sup>+</sup>농도의 영향.

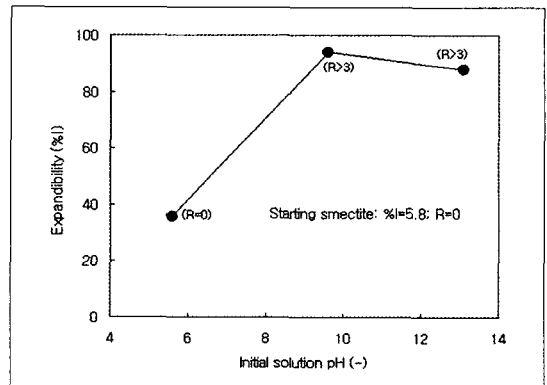


그림 14. 스멕타이트 층간이온과 벤토나이트 구성물질이 팽윤도에 미치는 영향(ORM-200, CAM-200, NAM-200은 200 ℃에서의 반응 시료).

감소시켰는데, 이것은 Anderson [8]이 설명했듯이 여러 가지 구성물질로부터 용해된 원소들이 스멕타이트의 일라이트화를 방해하여 더 낮은 팽윤도를 가지는 것으로 판단된다.

그림 11 - 14에는 각 열수 반응시료에 대한 Reichweite ordering (R)을 동시에 표시하였는데, 대부분 R=0로서 스멕타이트층과 일라이트층이 불규칙적인 배열 (randomly interstratified layer configuration)을 하였으나, 높은 염기성 용액에서는 R > 3의 큰 값을 가졌다. 즉, 정제스멕타이트는 높은 pH 영역에서 열수반응을 할 경우 스멕타이트층과 일라이트층이 규칙적인 배열 (ordered interstratified layer configuration)을 가짐을 알 수 있다.

**V. 벤토나이트 완충재의 장기건전성 평가**

벤토나이트 완충재의 장기건전성은 스멕타이트의 일라이트화 반응속도식으로부터 평가된다. 지금까지 문헌에 보고된 속도론적 모델들은 대부분 지하매질의 속성작용 (diagenesis) 연구를 통해 제안된 것이고, 고준위폐기물의 처분환경을 대상으로 한 실험결과로부터 얻어진 모델은 Huang and Pevear[12]의 것을 제외하고는 그 적용에 있어 제한성을 갖고 있다. 본 연구에서는 앞서 기술한 열수반응 실험결과와 다음의 Huang 모델을 토대로 국산 벤토나이트 완충재의 장기건전성을 평가하였다.

$$-dS/dt = k \cdot K S^2 \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$k = A \cdot \exp(-E_a/RT)$$

여기서, S는 스멕타이트의 분율로서 S=1 - %I/100로 정의되며, k는 속도상수, A는 충돌계수, E<sub>a</sub>는 활성화에너지, R은 기체상수, T는 온도, K는 K<sup>+</sup>농도, 그리고 t는 반응시간을 나타낸다. 식 (1)을 적분하면,

$$\frac{1}{S} - \frac{1}{S_0} = k \cdot K t$$

$$= A \exp(-E_a/RT) \cdot K t \quad \dots\dots\dots (2)$$

$$S = \frac{S_0}{1 + S_0 k \cdot K t}$$

S<sub>0</sub>는 초기 스멕타이트 시료의 분율이다.

먼저 벤토나이트 완충재의 장기건전성에 미치는 열수반응인자의 영향을 보기 위해 식 (2)를 이용해서 민감도분석 (A=8.1×10<sup>-4</sup> s<sup>-1</sup>; E<sub>a</sub>=28 kcal/mol [12])을 하였다. 그림 15와 16은 각각 K<sup>+</sup>농도, 온도에 의한 민감도를 나타낸 것으로서, 열수반응 실험결과에서처럼, 벤토나이트의 주 구성광물인 스멕타이트의 장기건전성은 K<sup>+</sup>농도와 처분장 내 온도에 아주 민감함을 알 수 있다. 즉, K<sup>+</sup>농도가 커질수록 또 온도가 증가할수록 스멕타이트는 일라이트로 쉽게 전환되어, 팽윤성을 잃고 방벽재 기능을 상실한다.

KRS 처분환경[13]에 대한 국산 벤토나이트 완충재의 장기건전성은 정상조건 (normal condition)과 보수적인 조건 (conservative condition)으로 나누어 평가하였다. 정상조건은 처분용기-벤토나이트 블록 사이 경계면에서의 설계온도 95℃, 유성지역 지하수 중의 평균 K<sup>+</sup>농도 0.45 ppm으로 설정하였으며, 보수적

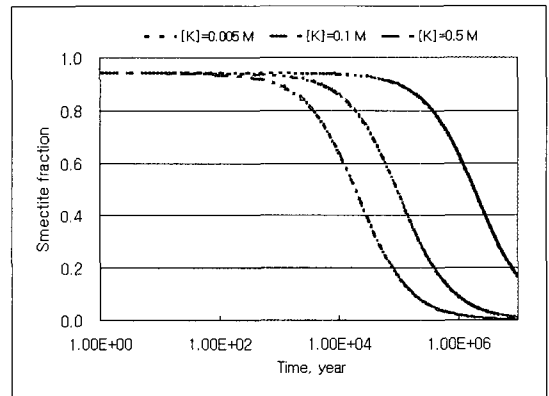


그림 15. 벤토나이트 완충재의 장기건전성에 대한 K<sup>+</sup>농도의 영향.

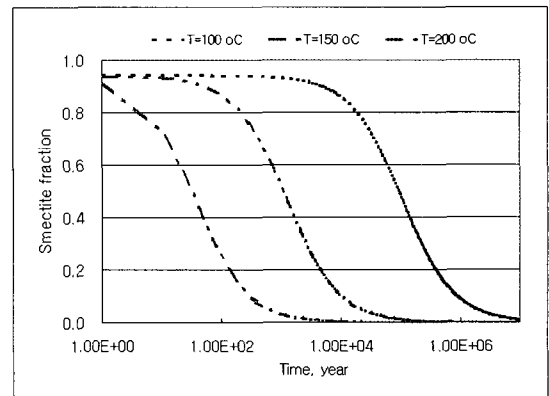


그림 16. 벤토나이트 완충재의 장기건전성에 대한 온도의 영향.



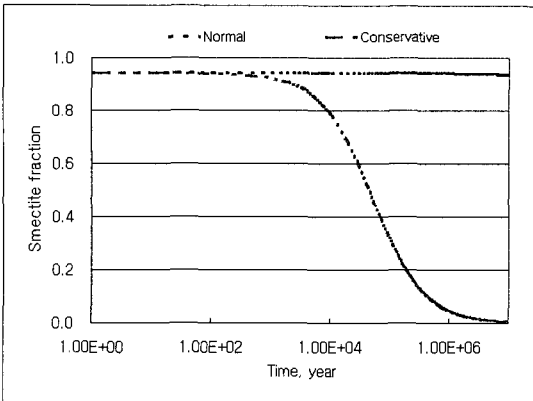


그림 17. 정상조건 및 보수적 조건에서의 벤토나이트 완충재의 장기건전성.

인 조건은 온도 120℃, K<sup>+</sup>농도 1000 ppm으로 설정하였다. 이 때 보수적인 온도 120℃는 벤토나이트가 고온에 노출되었을 때 상변화가 일어나는 최소온도로 하였고, K<sup>+</sup>농도는 벤토나이트 및 처분장 주위 암석에 포함된 K-feldspar, quartz, illite, kaolinite, phyllosilicate로 부터의 K 용출을 고려하여 1000 ppm으로 정하였다. 계산결과는 그림 17에 도시하였다. 이 그림에서 보는 바와 같이, 정상조건에서는 국산 벤토나이트 내 스멕타이트의 일라이트화가 거의 일어나지 않기 때문에 오랜 기간 동안 방벽재 기능을 유지할 것으로 예상되나, 보수적인 조건에서는 약 5 × 10<sup>4</sup>년이 경과하면 벤토나이트 완충재를 구성하던 스멕타이트의 50 % 이상이 일라이트로 전환되어 방벽재로서의 팽윤능력을 상실할 수 있음을 예상할 수 있다.

## VI. 결 론

열수반응 시료의 X-선 회절과 용액 중 실리카농도 분석을 통해, 200℃, 0.5 M 이상의 KCl용액에서 스멕타이트의 일라이트화를 확인하였다. 열수 반응시료의 팽윤도는 온도, K<sup>+</sup>농도, 초기용액의 pH에 따라 증가하였으며, 특히 pH가 높은 염기영역에서는 90 % 이상의 팽윤도를 보였다. 스멕타이트 유형에 따른 팽윤도는 Ca-포화 정제스멕타이트 > 정제스멕타이트 > Na-포화 정제스멕타이트 순이었으며, 벤토나이트의 부 구성물질은 스멕타이트의 일라이트화를 방

해하고, 그 결과로서 팽윤도 값을 감소시켰다. 벤토나이트 완충재의 장기건전성 평가결과, 정상조건(온도 95℃, 지하수 중 평균 K<sup>+</sup>농도 0.45 ppm)에서는 국산 벤토나이트의 일라이트화가 거의 일어나지 않았고, 보수적인 조건(온도 120℃, 지하수 중 K<sup>+</sup>농도 1000 ppm)에서는 약 5 × 10<sup>4</sup>년 경과했을 때 벤토나이트 완충재를 구성하던 스멕타이트의 50 % 이상이 일라이트로 전환되어 방벽재 기능을 상실할 것으로 예상된다.

## 참고문헌

- [1] R.E. Grim, Clay Mineralogy, McGraw-Hill Book Co., New York (1968).
- [2] L.H. Johnson, J.C. Tait, D.W. Shoesmith, J.L. Crosthwaite, and M.N. Gray, "The disposal of Canada's nuclear fuel waste: engineering barrier alternatives," Atomic Energy of Canada Limited Report, AECL-10718, COG-93-8 (1994).
- [3] C.C. Allen, D.L. Lane, R.A. Palmer, and R.C. Jonston, "Experimental studies of packing material stability," In: G.L. McVay (Editor), The Scientific Basis for Nuclear Waste Management, Material Research Society, pp. 105-112 (1984).
- [4] M.L. Wood, "Experimental investigation of sodium bentonite stability in Hanford basalt," In: D.G. Brookins (Editor), The Scientific Basis for Nuclear Waste Management, Material Research Society, pp. 727-743 (1983).
- [5] Y.C. Yau, D.R. Peacor, E.J. Essene, J.H. Lee, L.C. Kuo, and M.A. Cosca, "Hydrothermal treatment of smectite, illite, and basalt to 460, "Comparison of natural with hydrothermally formed clay minerals," Clays and Clay Minerals, 35, pp. 241-250 (1987).
- [6] D. Eberl and J. Hower, "Kinetics of illite formation," Geol. Soc., Am. Bull. 87, pp. 1326-1330 (1976).
- [7] D.W. Oscarson and S.C.H. Cheung, "Evaluation of

- phyllosilicates as a buffer component in the dispersal of nuclear fuel waste," AECL-7812, AECL, Canada (1983).
- [8] D.M. Anderson (Compiler), "Smectite alteration," Proceedings of a Colloquium, State Uni. of New York at Buffalo, Karn Bransle Sakerhet Tekniskt Rapport, TR-83-03 (1983).
- [9] Mackenzie, "The Evaluation of Clay Mineral Composition with Particular Reference to Smectites," *Silicates Ind.*, V. 25, p. 12-18, p. 71-75 (1960).
- [10] A. Inoue, A. Bouchet, B. Velde, and A. Meunier, "Convenient technique for estimating smectite layer percentage in randomly interstratified illite/smectite minerals," *Clay. Clay Miner.* 37, 227-234 (1989).
- [11] R. C. Reynolds, "NEWMOD 1.0 or Windows, a computer program for the calculation of one-dimensional X-ray diffraction patterns of mixed-layered clay minerals," published by the authors, 8 Brook Road, Hanover, New Hampshire (1996).
- [12] W. L. Huang and J. M. Pevear, "An experimentally derived kinetic model for smectite-to-illite conversion and its use as a geothermometer," *Clays and Clay Minerals* 41, 162-177 (1993).
- [13] 강철형, 김진웅, 전관식, 박정화, 조원진, 최종원, 이재완, 이연명, 김승수, 황용수, 김성기, 권상기, "고준위폐기물처분기술개발/심지층처분시스템개발" KAERI/RR-2336/2002, 한국원자력연구소 (2002).