

# Measurement of Properties of Domestic Bentonite for a Buffer of an HLW Repository

## 고준위폐기물 처분장의 완충재용 국내산 벤토나이트의 특성 측정

Yoo MalGoBalGaeBitNaLa\*, Choi Heui-ju, Lee Min-soo, and Lee Seung-yeop

*Korea Atomic Energy Research Institute, 111 Daedeok-daero 989 beon-gil, Yuseong-gu, Daejeon, Republic of Korea*

유맏고밭게빛나라\*, 최희주, 이민수, 이승엽

*한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 989번길 111*

(Received September 4, 2015 / Revised November 5, 2015 / Approved December 30, 2015)

The buffer in geological disposal system is one of the major elements to restrain the release of radionuclide and to protect the container from the inflow of groundwater. The buffer material requires long-term stability, low hydraulic conductivity, low organic content, high retardation of radionuclide, high swelling pressure, and high thermal conductivity. These requirements could be determined by the quantitative analysis results. In case of South Korea, the bentonites produced in Gyeongju area have been regarded as candidate buffer/backfill materials at KAERI (Korea Atomic Energy Research Institute) since 1997. According to the study on several physical and chemical characteristics of domestic bentonite in the same district, this is the Ca-type bentonite with about 65% of montmorillonite content. Through this study, we present the criteria for the performance evaluation items and methods when collecting new buffer/backfill materials.

Keywords: Domestic bentonite, Buffer, Geological disposal system, Engineered barrier, Ca-bentonite

\* Corresponding Author.

Yoo MalGoBalGaeBitNaLa, Korea Atomic Energy Research Institute, E-mail: [otbs0@hotmail.com](mailto:otbs0@hotmail.com), Tel: +82-42-866-6305

### ORCID

Yoo MalGoBalGaeBitNaLa <http://orcid.org/0000-0002-9461-8981>

Lee Min-soo <http://orcid.org/0000-0001-7928-2415>

Choi Heui-ju <http://orcid.org/0000-0001-9253-7697>

Lee Seung-yeop <http://orcid.org/0000-0002-0388-2315>

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 the original work is properly cited

심지층 처분시스템에서 완충재는 지하수 유입으로부터 처분용기를 보호하고, 방사성 핵종 유출을 저지하기 위한 중요한 방벽의 하나이다. 이에 완충재는 장기 건전성, 낮은 수리전도도, 낮은 유기물의 함량, 높은 핵종저지능, 높은 팽윤성, 높은 열전도도 등 기술적 요건을 충족시켜야 하며 이는 정량적 분석결과를 바탕으로 결정될 수 있다. 국내의 경우 한국원자력연구원에서는 1997년부터 경주지역에서 생산되는 벤토나이트를 완충재 후보물질로 연구를 지속하고 있다. 본 논문에서는 최근 동일 지역에서 생산된 벤토나이트(KJ-II)의 7가지 물리적 및 화학적 특성을 평가하였다. 분석 결과, 국내산 벤토나이트의 몬모릴로나이트 함량은 약 65% 정도이며, 벤토나이트는 Ca형 벤토나이트이다. 본 논문을 통해 완충재 후보물질의 성능평가 항목과 분석 방법에 대한 기준을 제시하고자 하였다.

중심단어: 국내산 벤토나이트, 완충재, 심지층 처분시스템, 공학적방벽, Ca형 벤토나이트

## 1. 서론

최근 사용후핵연료 공문화위원회는 원자력 발전을 통해 발생한 사용후핵연료의 관리를 위한 권고안을 발표하였다. 발표된 권고안의 핵심 중 하나는 2051년부터 CANDU 사용후핵연료의 처분을 시작하도록 권고한 것이다. 한국원자력연구원에서는 고준위폐기물 혹은 사용후핵연료의 심지층 처분에 대한 연구를 1997년부터 지속하고 있으며, 스웨덴 KBS-3 처분개념[1]을 국내 심부 지하 환경을 반영하여 개발하였다[2].

심지층 처분 개념의 핵심은 처분용기를 이용하여 수만년 이상 방사성 핵종의 누출을 방지하고, 그 이후에는 완충재를 비롯한 공학적방벽과 천연방벽을 이용하여 방사성 핵종의 이동을 지연시킨다는 것이다. 현재 한국원자력연구원에서는 제안한 처분 개념은 지하 수백미터 깊이에 위치한 처분터널 바닥에 처분공을 굴착하고, 처분용기를 넣고, 주변을 완충재로 채우는 개념이다. 이때, 처분용기와 처분공 사이에 채워지는 완충재는 처분용기를 처분공에 고정시키는 역할뿐만 아니라, 암반의 전단거동과 같은 물리적 충격으로부터 처분용기를 보호하고, 처분용기를 부식시키는 산소나 황화수소와 같은 산화제의 침입 방지를 꾀하고 있다. 또한 처분용기가 기밀을 상실하여 핵종이 유출되더라도, 완충재는 핵종의 확산을 느리게 하거나 고정화시키는 목적도 갖고 있다[3].

처분장의 방벽재로써 요구되어지는 완충재의 성능은 처분용기를 외부 진동에 흔들림 없이 고정할 수 있는 높은 팽윤성, 물질이동을 억제하기 위해 낮은 수리전도도, 양이온 형태의 금속이온을 고정화할 수 있는 높은 이온흡착력, 미생물의 번식을 억제할 수 있는 낮은 유기물의 함량과 높은 팽윤압,

처분용기로부터 열을 발산하기 위한 높은 열전도도를 가져야 한다[4, 5]. 각국에서 이러한 요건에 부합하는 점토광물로서 벤토나이트가 고려되고 있으며, 나라에 따라 벤토나이트 완충재 또는 벤토나이트를 기반으로 모래, 제올라이트, 기타 광물재료와 혼합한 물질의 완충재가 후보물질로서 연구되고 있다[6].

벤토나이트는 몬모릴로나이트를 다량 함유하는 스펙타이트 군에 속하며, 이 군에 속하는 모든 광물은 연접한 층상구조와 팽윤 특성을 가진다(Fig. 1). 2:1층 관상구조를 이루는 벤토나이트는 실리카 4면체 2개 층과 그 사이에 8면체 알루미늄수산기 1개 층이 있다. 실리카 4면체 혹은 알루미늄 8면체 내에서 동형치환에 의해 발생된 음이온은 전기적으로 중성을 만들기 위해 층간 사이에 양이온( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  등)을 흡수함으로써 전기적 균형을 이루게 된다[10]. 몬모릴로나이트는 주로 알루미늄 8면체의 내부치환에 의해 충전하가 발생하는 광물이다. 벤토나이트는 층간사이에 존재하는 교환성 양이온의 종에 따라 Na형 벤토나이트와 Ca형 벤토나이트로 구분되고, 층간 수화에 의해 팽윤하여 부피 팽창이 이루어진다. 이러한 벤토나이트의 팽윤성으로 처분용기와 처분공 사이 공간의 밀봉역할을 하여 주변암반으로부터 유입되는 지하수를 차단해주는 역할을 하게 된다.

현재 해외의 경우, 스웨덴, 핀란드, 스위스 등의 국가에서는 MX-80이라는 Na형 벤토나이트를 후보물질로 고려하고 있다[7]. 일본의 경우 자국에서 생산되는 Na형 벤토나이트를 연구하고 있으며[8], 스페인에서는 Ca형 벤토나이트인 Febex clay를 연구하고 있다[9]. 우리나라의 경우 한국원자력연구원에서는 경주 지역에서 생산되는 Ca형 벤토나이트를

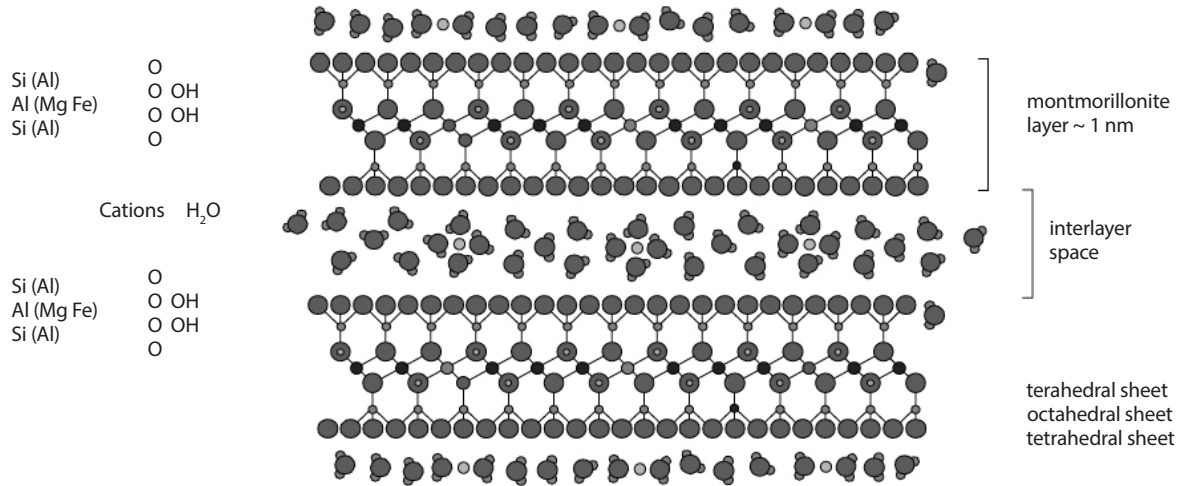


Fig. 1. Chemical structure of the montmorillonite layer (Ola Karland, 2010).

후보물질로 연구한 바 있으며[11], 최근 동일 지역에서 생산된 벤토나이트를 이용하여 완충재의 열-수리-역학적 복합거동 실증시험을 계획하고 있다.

본 논문에서는 새로이 생산된 벤토나이트의 물리적 및 화학적 특성을 평가하고, 기존의 벤토나이트의 물성과 비교하여 우리나라 벤토나이트의 기본 성분을 파악하고자 하였다. 또한 수행한 실험에 대해 체계적이고 신뢰도 있는 표준기준 또는 측정기기 및 분석방법을 구축하고자 하였다.

## 2. 실험재료

본 논문의 실험에 사용된 벤토나이트는 경주시 양남면 소재 광산에서 산출되었으며, 원광을 건조하여 분쇄한 후 20 mesh ASTM 망체를 통과한 분말상이다. 현재 우리나라 야외에서 채굴되는 벤토나이트는 대부분 Ca형 벤토나이트이며, 고준위폐기물처분장의 기준 완충재 물질로는 국내에서 몬모릴로나이트 함량이 비교적 풍부한 경주 벤토나이트가 제안되었다[11]. 한국원자력연구원은 2015년을 기준으로 이전까지 시험에 사용된 벤토나이트를 KJ-I, 이후부터 사용되고 있는 새로운 벤토나이트를 KJ-II로 명명하여 연구를 수행 중에 있다. 본 KJ-II 벤토나이트 분말은 20 kg단위로 포장되어 있으며, 실험의 신뢰성을 확보하고자 3개의 벤토나이트 포대에 각각 #2, #3, #4로 번호를 지정하였다.

## 3. 완충재 특성 시험법과 그 적용

### 3.1 수분함량 (water content)

수분함량은 벤토나이트의 건조 밀도를 파악하는데 중요한 요소이다. 일반적으로 논문들에서는 수분함량을 함수율( $m_w/m_t$ )과 함수비( $m_w/m_s$ )로 혼용하여 나타내고 있다. 여기서  $m_t$ 는 건조 전 벤토나이트의 무게( $m_s + m_w$ )이고,  $m_s$ 는 벤토나이트 고형분의 질량이며,  $m_w$ 는 물의 질량이다. 따라서 국내의 논문에서 표기하고 있는 수분함량(water content)이 함수율과 함수비 중 어떤 값을 적용하는지 반드시 확인하여야 한다. KJ-II 벤토나이트의 수분함량은 KS F 2306[12]에 의거하여 실내 온도 23°C 및 습도 34% 하에 측정된 값으로 약 11% 정도이다. 수분함량은 벤토나이트의 질량( $m_t$ )을 110±5°C에서 18~24 시간 건조한 후 측정된 벤토나이트 시료로부터 측정된 물의 질량( $m_w$ )을 질량( $m_t$ )로 나누어 산출하였다 (Table 1). 식 (1)은 함수율( $w \times c_1$ ), 식 (2)는 함수비( $w \times c_2$ )를 적용했을 때, 겉보기 밀도( $\rho_b$ )에서 각각의 건조밀도( $\rho_d$ )를 구하는 수식이다. 여기서  $\rho_d$ 는 건조밀도(dry density)이며,  $\rho_b$ 는 겉보기 밀도(bulk density)이다.

$$\rho_d = \rho_b(1 - w \times c_1) \quad (1)$$

$$\rho_d = \frac{\rho_b}{1 + (w \times c_2)} \quad (2)$$

Table 1. Initial water content

Samples	Weight of bentonite, g		Weight of water, g	Water content*, %	Water content**, %
	before dry	after dry			
# 2	100.00	89.01	10.99	10.99	12.35
# 3	100.00	89.12	10.88	10.88	12.21
# 4	100.00	88.99	11.01	11.01	12.37
Average				10.96	12.31

\* water content=(m<sub>w</sub>/m<sub>t</sub>)×100 (m<sub>w</sub>=weight of water, m<sub>t</sub>= total weight of bentonite)

\*\* water content=(m<sub>w</sub>/m<sub>s</sub>)×100 (m<sub>w</sub>=weight of water, m<sub>s</sub>= dry bentonite)

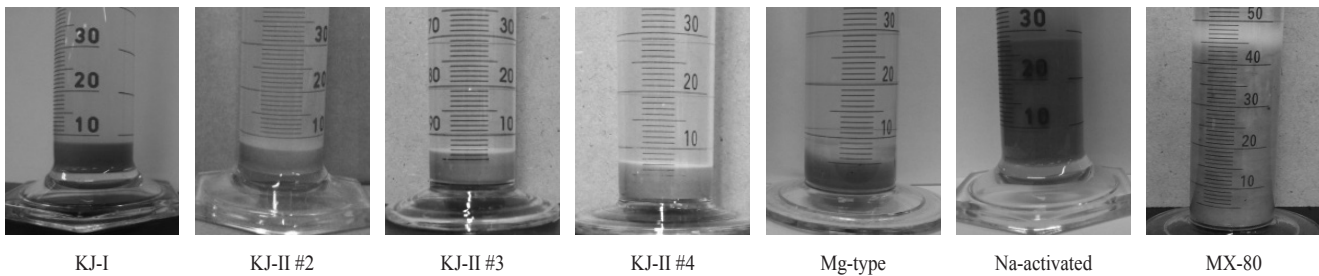


Fig. 2. Swelling index test from a variety of bentonite materials.

### 3.2 팽윤지수 (swelling index)

각각의 시료에 대한 팽윤지수(swelling index)는 ASTM D 5890[13]에 기초한 KS K 0764[14]에 의거하여 시험하였다(Fig. 2). 벤토나이트 점토분말은 105±5°C에서 충분히 건조한 다음, 2±0.01 g을 저울에 단다. 100 mL 실린더에 증류수를 90 mL 채운 후 0.1 g/10 min을 약 30초 동안 실린더에 들어 있는 증류수 표면 전체에 걸쳐 뿌리고, 최소 10분 이상 시간을 주어 벤토나이트 분말이 충분히 수화될 수 있도록 방치한다. 전체 2 g의 시료가 다할 때까지 위 과정을 반복한 후, 실린더 벽면에 부착된 입자를 씻어 넣으며, 실린더의 총 용액의 양이 100 mL가 되게 한다. 분말의 투입이 종료된 실린더는 마개를 밀봉한 후 최소 16 시간 이후에 수화된 벤토나이트의 수위를 측정한다. KJ-II 벤토나이트는 실내 온도 24°C, 습도 40% 하에서 시험하였다.

### 3.3 화학적 조성 (chemical composition)

점토의 총 화학적 조성 (Total chemical composition)을 분석하는 방법은 ICP-AES, IC-MS, AAS (Atomic Absorption

Spectroscopy) 그리고 XRF (X-ray Fluorescence spectroscopy) 등이 있다. 다른 습식 화학 분석 방법에 비해 XRF의 분석한계는 떨어질 수 있지만, 한 시료를 동시에 분석하여 모든 원소 분석이 가능한 장점이 있다[15]. 따라서 일반적으로 총 화학 분석 (Total chemical analysis)을 위해 XRF를 많이 사용하고 있다[16, 17]. KJ-II 벤토나이트의 화학적 조성을 확인하기 위하여 한국지질자원연구원의 XRF(Shimadzu/DI, XRF-1700)을 이용하였다.

### 3.4 입자 밀도 (particle density)

벤토나이트 입자의 밀도는 압축 벤토나이트의 공극률을 계산하는 데에 반드시 측정되어야 하는 인자이다. 본 논문에서는 고체 비중 측정 방법 KS M 0602[18]에 의거하여 점토 입자 밀도를 측정하였다. 사용한 기기들은 초정밀 저울 (METTLER TOLEDO; AB265-S/FACT 해상도 0.01 mg), 액상 교반기 그리고 초음파 세척기 등이다. 입자밀도를 측정하기 위해 필요한 초자 기구는 게이뤼삭형 비중병 25 mL 3개, 미니 마그네틱 바 3개, 50 ml 비이커 등이며, 시험 용액은 96.0% CaCl<sub>2</sub> 로 제조한 1.0 M 염 수용액이 사용되었다.



Fig. 3. Test process of particle density.

실험은 3단계로 진행되었다. 먼저 1단계에서는 비중병을 증류수로 채워 비중병의 부피를 측정하고, 2단계에서는 비중병을 1.0 M CaCl<sub>2</sub> 수용액으로 채워서 염 수용액의 밀도를 측정하였다. 그리고 3단계에서는 비중병에 벤토나이트 분말과 염 수용액을 채워서 벤토나이트 분말의 부피를 측정하였다. KJ-II 벤토나이트 #2, #3, #4 분말 시료에 대해 비중병으로 밀도를 측정해 보았다(Fig. 3). 게이워삭 비중병을 이용한 밀도 측정과정에서 주의할 사항은 다음과 같다:

- 첫째, 벤토나이트 분말과 1.0 M CaCl<sub>2</sub> 수용액의 완전한 혼합
- 둘째, 혼합이 완료된 후 용액 내 기포 제거
- 셋째, 게이워삭 비중병 모세관의 기포 제거

무게 측정에 앞서 비중병 외부의 물기 제거는 필수적이며, 각각의 시료에 대하여 3회 측정하였다.

### 3.5 비표면적 (specific surface area)

SKB에서 제시하고 있는 벤토나이트의 비표면적 분석은 BET 측정법이다. BET 측정 결과는 완충재 성능에 대한 직접적인 정보는 제공하지 않지만, 벤토나이트 종류를 구별하는 데이터로 활용이 가능하다[10]. 질소를 이용한 BET 측정은 다음과 같다. 먼저 시료 용기를 진공으로 만들고, 시료 표면에 질소가 물리적으로 흡착 될 수 있도록 진공상태에서 0.995 atm까지 질소 압력을 연속적으로 증가시켜서 흡착등온선을 기록한다. 그리고 다시 질소 압력을 진공상태로 되면서 탈착 등온선을 기록한다[5]. 일반적으로, 질소가스의 사용으로 측정된 비표면적은 몬모릴로나이트 함량이나 층간 양이온의 종류에 상관없이 20-100 m<sup>2</sup>/g clay의 범위 안에서 측정된다[10].

벤토나이트의 비표면적 측정을 위해 한국원자력연구원,

BET(BEL Japan, Inc. BELSORP-mini)를 활용하였으며, 측정법은 volumetric adsorption method를 이용하였다. 실험에는 Aluminum Oxide (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 표준시료가 사용되었고, correlation coefficient는 약 0.999였다. 벤토나이트의 비표면적 실험은 ISO 9277[22], KS A 0094[23] 참조가 가능하다. 한편, 팽창성 점토의 비표면적은 EGME (ethylene glycol monoethyl ether) method를 사용하기도 한다. 점토 층간의 면적들도 흡착 sites로 같이 고려한 측정법으로 유기분자가 점토 입자 표면에 단분자층으로 흡착한 것을 이용하여 흡착량에 분자점유면적을 곱해서 계산한다.

### 3.6 양이온교환능 (cation exchange capacity)

양이온교환능(CEC)은 벤토나이트의 핵종 흡착 특성에 영향을 미치는 교환가능한 양이온의 양을 파악하는 것이다. CEC는 비교적 매우 정확하게 알아낼 수 있으며, 그 결과는 XRD 분석으로부터 벤토나이트 내 측정된 몬모릴로나이트 함량을 검증하는데 이용될 수도 있다[10]. SKB와 POSIVA는 Karland, et al. 2006[5]와 Meier and Kahr 1999[19]에 따라 Cu-trien method를 표준방법으로 정하고, 벤토나이트 시료의 CEC분석을 하고 있다[10, 20]. 한편, 한국원자력연구원은 Barium chloride방법으로 bulk 벤토나이트의 CEC를 분석하였다[21].

### 3.7 광물조성 (mineral composition)

벤토나이트의 밀봉특성은 몬모릴로나이트와 물 사이의 상호작용과 밀접한 관계를 가진다. 그러므로 광물분석의 주요 목적은 몬모릴로나이트 함량과 팽윤능력을 알아내는 것이다. 부광물의 구성과 분포는 완충재의 장기적인 지하화적

진화과정에 영향을 미치는 것으로 알려진다[10].

KJ-II 벤토나이트 시료에 대하여 충남대학교 공동실험실 습관의 XRD(X-ray Diffractometer)로 분석하였으며, PDXL 프로그램을 이용하여 광물 조성을 분석하였다. XRD 측정 값은 입사된  $Cu/K\alpha$ -X선( $\lambda=1.54\text{\AA}$ )이 시료에 주사되어 내부 원자 공간으로 반사되는 각도를 측정하고 Bragg's law ( $n\lambda=2d \cdot \sin\theta$ )의해 계산된다.

#### 4. 결과 및 토의

본 연구에서는 벤토나이트의 기본물성을 확인하기 위하여 수분함량, 팽윤지수, 화학조성, 입자밀도, 비표면적, 양이온교환능 그리고 광물조성 분석 등의 시험들을 수행하였다. 각 항목에 대한 결과는 다음과 같았다.

KJ-II 벤토나이트의 수분함량( $m_w/m_t$ )은 약 10.96%, 함수비( $m_w/m_s$ )는 약 12.31%로 측정되었다. Leena Kiviranta, et al. 2011[20] 보고서에 따르면, Ca형 벤토나이트의 평균 함수비  $\leq 13\%$  (max. 15%)로 요구하고 있으며, 약 12.31%의 함수비를 가진 KJ-II 벤토나이트는 요구기준을 만족하였다.

KS K 0764[14]에 의거한 팽윤지수는 KJ-II 벤토나이트 #2, #3, #4는 각각 7 mL, 6 mL, 6.5 mL으로 평균 6.5 mL으로

나타났다. Table 2와 Fig. 2을 통해 KJ-II 벤토나이트와 2015년 이전까지 사용해 온 KJ-I 벤토나이트, 실험실에서 보유하고 있는 Mg형 벤토나이트(체코), Na-activated 벤토나이트(체코), MX-80 벤토나이트(미국)를 비교하였다. 실험결과 MX-80은 KJ-II 벤토나이트의 7.4배에 달하는 팽윤지수를 나타내고 있었다. Leena Kiviranta, et al. POSIVA 2011[20]에 따르면(Table 3), Ca-벤토나이트의 팽윤지수를 최소 10 mL/2 g 로 제시하고 있다. KJ-I과 KJ-II 벤토나이트는 각각 이에는 못 미치는 8 mL, 6.5 mL의 팽윤지수가 측정되었지만. 팽윤지수는 점토 광물의 물 투과성에 대한 팽윤 특성을 지수로 평가하여 그 효용성을 추정하는 정도의 데이터이므로, 향후 팽윤압을 측정함으로써 완충재로서의 활용성을

Table 2. Comparison of swelling index between domestic and oversea bentonites

Samples	Swelling Index (mL/2 g)
KJ-II (S.Korea)	6.5
KJ-I (S.Korea)	8
Mg-type (Czech Republic)	6
Na-activated (Czech Republic)	28
MX-80 (USA)	48

Table 3. Required values for buffer bentonite by types [20]

Test, unit	Average value for Na-bentonite	Single test, Min/Max value for Na-bentonite	Average value for Ca-bentonite	Single test, Min/Max value for Ca-bentonite
Water content, %	$\leq 13$	max. 15	$\leq 13$	max. 15
Swelling index, mL/2 g	$\geq 20$	min. 15	$\geq 15$	min. 10
Smectite content, %	$\geq 75$	min. 65	$\geq 75$	min. 65
Cation Exchange Capacity, meq/100 g	$\geq 70$	min. 60	$\geq 60$	min. 50
Hydraulic conductivity, m/s	$\leq 10^{-12}$	max. $10^{-11}$	$\leq 10^{-12}$	max. $10^{-11}$
Swelling pressure, MPa	$\geq 2$		$\geq 2$	
Thermal Conductivity, W/Km	$\geq 1.0$	min. 1.0	$\geq 1.0$	min. 0.9
Organic carbon, %	$< 1$		$< 1$	
Sulphur in sulphides, %	$\leq 0.5$		$\leq 0.5$	
Total sulphur, %	$\leq 1$		$\leq 1$	

Table 4. Chemical composition among KJ-I, KJ-II and MX-80

Oxides wt.%	Sample	KJ-II			KJ-I	MX-80 [15]
	# 2	# 3	# 4			
SiO <sub>2</sub>	58.81	58.31	58.70	56.80	61.3	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15.17	15.05	15.16	19.96	19.9	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.28	5.25	5.27	6.03	3.84	
CaO	5.72	5.69	5.67	2.59	1.36	
MgO	2.70	2.68	2.71	0.77	2.44	
K <sub>2</sub> O	1.27	1.27	1.27	0.93	0.57	
Na <sub>2</sub> O	1.06	0.98	1.02	1.25	2.08	
TiO <sub>2</sub>	0.67	0.67	0.67	0.83	0.16	
MnO	0.13	0.13	0.13	0.04	-	
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.21	0.21	0.21	0.11	-	
FeO	-	-	-	0.15	-	
Total, % (without Ig-loss)	91.02	90.24	90.81	89.46	91.65	
Ig-loss, %	9.34	9.28	9.22	9.17	-	

평가해 볼 필요가 있다.

XRF 방법을 통해 CaO와 Na<sub>2</sub>O의 함량을 분석함으로써 벤토나이트가 Ca형인지, Na형인지를 확인할 수 있었다. 분석 결과 KJ-II 시료들의 CaO는 3개의 시료 모두 5% 후반으로 평균 5.69%를 보였고, 기존의 KJ-I은 CaO 함량이 2.59%로 KJ-II에 비해 거의 절반수준이었다(Table 4). Na<sub>2</sub>O는 평균 1.02%로 1.25%로 나타나는 KJ-I보다도 낮은 수치가 나왔는데, Na형 벤토나이트로 널리 알려진 MX-80의 경우 CaO과 Na<sub>2</sub>O의 비가 1:1.5정도로 Na<sub>2</sub>O가 약간 높은 수준이었다. 이에 반해 KJ-I의 경우 CaO과 Na<sub>2</sub>O의 비가 2.05:1, KJ-II의 경우 CaO과 Na<sub>2</sub>O의 비가 5.5:1로 CaO의 함량이 월등히 높게 나타남으로써 경주지역에 분포하는 벤토나이트가 Ca형임을 확인할 수 있었다. 분석 시료는 KJ-II #2, #3, #4로 주 성분원소의 결과는 Table 4과 같다. Ig-loss는 강열감량으로 벤토나이트 점토를 가열했을 때 H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> 및 기타 휘발분(volatile matter)으로부터 기인한 손실분이다. 이때 철이나 황화물 등은 산화되어 오히려 질량이 증가할 수도 있다. CaO는 스멕타이트 층간 Ca 양이온과 대부분의 벤토나이트에 존재하고 있는 Calcite를 반영한다[15].

Table 5. Comparison of particle density and porosity between KJ-I and KJ-II

bottles No.	Samples	# 2	# 3	# 4	KJ-I
	g/cm <sup>3</sup>				
# 1		2.544	2.684	2.658	
# 2		2.619	2.594	2.648	2.74
# 3		2.610	2.678	2.653	
Average, g/cm <sup>3</sup>		2.591 ±0.041	2.652 ±0.050	2.653 ±0.005	
Porosity, %		38.3	39.7	39.7	41.6

지금까지 KJ-I 벤토나이트의 입자 밀도는 2.74 g/cm<sup>3</sup>으로 문헌자료[24]를 바탕으로 고려되었다. KS M 0602[18]을 바탕으로 측정 결과 KJ-II의 입자 밀도는 Table 5와 같이 평균 2.632 g/cm<sup>3</sup>으로 이 측정 결과를 토대로 계산한 공극률은 약 39.23%로 기존의 KJ-I 벤토나이트의 41.6%보다 2.37% 정도 낮았다.

앞서 3.5에서 언급된 바, 비표면적은 벤토나이트의 종류를 구별하는 데이터 정도로 활용이 가능하다. 비표면적

측정에서 KJ-I 벤토나이트는 BET 분석을 하지 않아 데이터를 비교할 수 없었고, 대신 Ola Karnland, 2010[10]을 바탕으로 MX-80, IBECO와 비교하였다(Fig. 4). MX-80은 전형적인 Na형 벤토나이트로 30 m<sup>2</sup>/g인 반면, Ca형 벤토나이트인 KJ-II와 IBECO 각각 61 m<sup>2</sup>/g, 59 m<sup>2</sup>/g으로 Na형 벤토나이트와 두 배 정도 차이가 있음을 확인할 수 있었다.

Barium chloride 방법으로 실험한 KJ-II의 CEC는 64.7 meq/100 g으로 나타났다. KJ-I의 CEC는 62.0 meq/100 g으로 약 2.7 meq/100 g의 차이를 보였다(Table 6). Cu-trien 방법으로 시험한 MX-80, IBECO의 평균은 각각 76 meq/100 g, 70 meq/100 g 이다[10]. CEC는 양이온을 흡착하거나 교환하는 물질의 능력을 나타내는 척도로서, 벤토나이트가 함유하고 있는 몬모릴로나이트의 함량, 입자 크기 및 층전하(layer charge) 분포에 따라 CEC가 크게 영향 받을 수 있다. CEC 측정법에 차이는 있으나, 국내 벤토나이트가 상대적으로 조금 낮은 CEC 값을 보인 이유는 몬모릴로나이트 함량이 조금 작고 몬모릴로나이트의 광물학적 특성이 일부 다르기 때문인 것으로 판단된다.

마지막으로 벤토나이트의 광물조성을 확인하기 위한 XRD 측정 결과, 몬모릴로나이트 함량이 대략 65% 정도됨을 알 수 있었고, 다른 부수광물들(8종류)의 존재도 확인할 수 있었다. 분석결과는 Fig. 5~6, Table 7에 있다. 몬모릴로나이트를 제외한 다른 주요 부수광물들로는 운모 34%, 석영 13.2%, 사장석 13.8%, 방해석 14% 및 홀란다이트(제올라이트 일종) 14% 등이 관찰되었으며, 미량광물로 철산화물인 적철석 7.0%, 할로이사이트 2.9% 및 백운석 0.1% 등이 확인되었다. 부수광물들 중에서 특별히 적철석(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)의 장기거동을 잘 관찰해야 하는데, 그 이유는 적철석이 용해되어 Fe가 몬모릴로나이트에서 치환되면 벤토나이트의 팽윤압이 일부 감소한다는 보고가 있기 때문이다. 또한, 산화상태인 적철석이 점차 환원되면서 황이온(S)과 결합하게 되면, 장기적으로 황철석(pyrite)과 같은 황화광물이 완충재 내부에서 발달할 수 있기 때문이다. 홀란다이트와 같은 부수광물은 흡착력이 좋은 제올라이트 계통으로써 양이온성 핵종들을 포획하여 이동 지연시키는데 상당한 도움이 될 것으로 사료된다. 다른 부수광물들도 지하처분환경에서 장기적으로 지하학적 반응에 의해 점진적인 변이(transition)를 일으킬 것이므로, 그들의 변이모델, 특징 및 역할 등을 장기적인 관점에서 면밀히 살펴보는 것이 필요할 것이다.

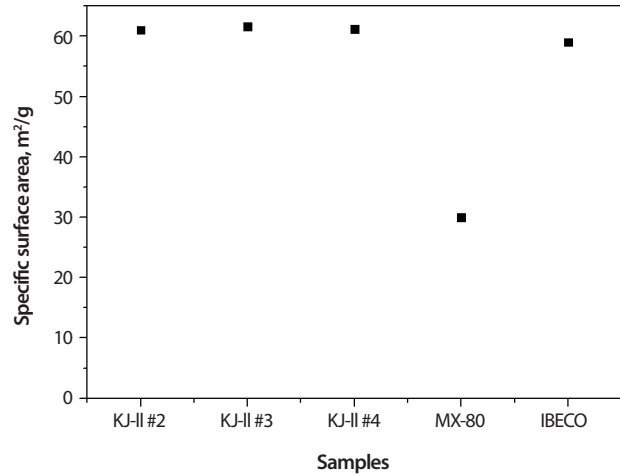


Fig. 4. Comparison of specific surface area between KJ-II and others.

Table 6. Comparison of CEC among KJ-II, MX-80 and IBECO

Samples	CEC, meq/100g	Reference
KJ-I	62.0	-
KJ-II	64.7	Barium chloride method [21]
MX-80	76	Cu-trien method [5, 19]
IBECO [10]	70	Cu-trien method [5, 19]

Table 7. Quantitative analysis for accessory minerals except montmorillonite in the KJ-II bentonite

Minerals	Volume %
Mica	34
Plagioclase	13.8
Hematite	7.0
Dolomite	0.1
Calcite	14
Quartz	13.2
Halloysite	2.9
Heulandite	14

Table 8에서 새로운 완충재가 도입 되었을 때, 몬모릴로나이트의 함량과 벤토나이트의 유형 확인 등을 포함한 필수적인 분석들을 위한 표준 시험법들을 정리하고, 완충재로



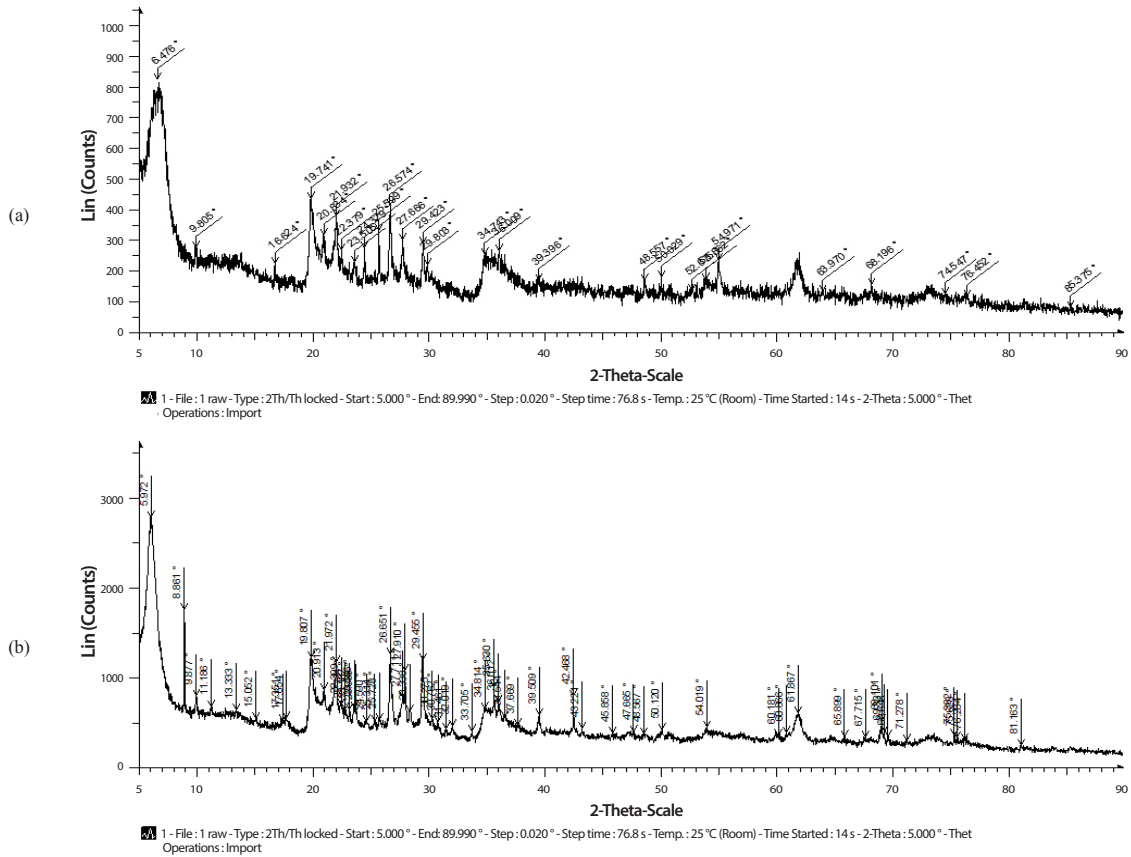


Fig. 5. XRD analyses for (a) bulk KJ-II sample and (b) accessory minerals-enriched KJ-II sample.

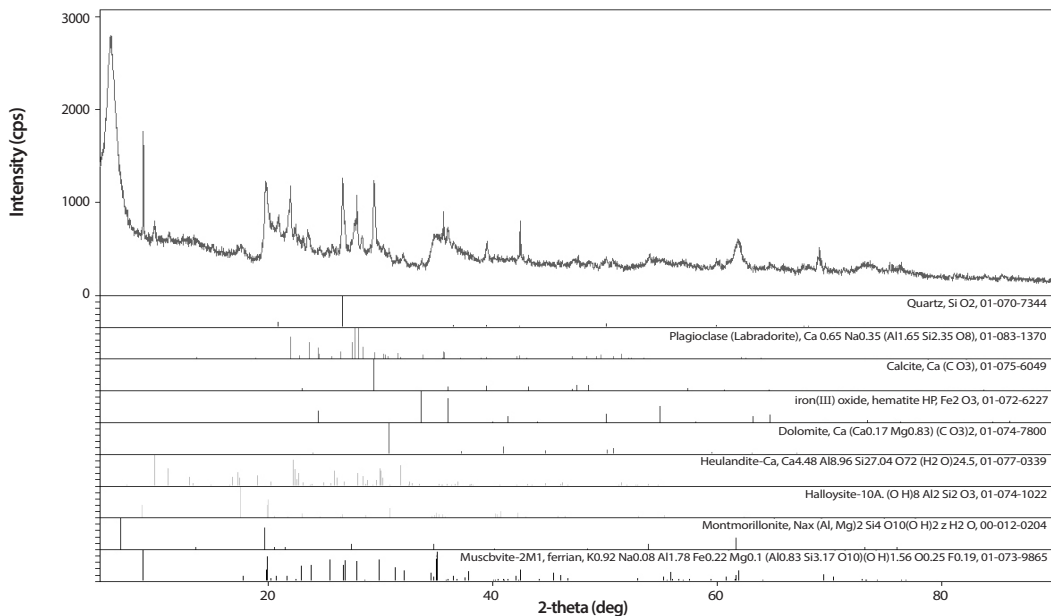


Fig. 6. Quantitative analysis for the XRD pattern obtained from the accessory minerals-enriched KJ-II sample.

활용이 가능한지 여부를 확인하는 간단한 성능평가 과정을 Fig. 7에 제시하였다. 또한, Appendix Table A-1에서 입자 밀도를 기준으로 실험 데이터와 계산으로부터 도출한 값을 비교하였다. 수분함량과 공극률이 각각 약 11%와 39.2%로 거의 동일함으로써 실험상의 오차가 거의 없음을 확인하였다. 마지막으로 Appendix Table A-2를 통해 2015년 이전에 시험에 활용한 KJ-I의 데이터와도 비교하였다.

지금까지 새로운 벤토나이트 완충재를 평가할 경우, 벤토나이트의 기본적인 물리적 및 화학적 특성을 파악하기 위해 신뢰할 만한 방법들과 그 처리 과정, 그리고 특성들의 정량적인 표기법 등이 체계적이지 못한 단점이 있어왔다. 왜냐하면 한 가지 특성치에도 몇 가지의 검사 방법이 존재하고, 표기 방법도 다양하기 때문이다. 따라서 본 논문에서는 이를 해결할 수 있도록 벤토나이트 완충재에 적합한 측정 방법들을 조사하고, 실제 시험을 통해 확인하였으며 추가적으로 특성치에 대한 표기방법들도 종합하여 정리하였다.

Table 8. Selected analysis methods according to the test

Test	Standard method or reference documents	
	SKB [10] or POSIVA [20]	KAERI
Water content	• Drying 105 °C for 24 h	• KS F 2306
Swelling index	• ASTM D 5890	• KS K 0764, ASTM D 5890
Chemical composition	• ICP/AES (Kumpulainen et al., 2011)	• XRF (Shimadzu/DI, XRF-1700)
Particle density	• Pycnometer with kerosene according to some geotechnical standard [5]	• KS M 0602
Specific surface area	• Standard BET technique (Micrometrics ASAP 2400)	• BET method (BELSORP-mini, volumetric adsorption method) • EGME method
Cation exchange capacity	• Cu-trien method [19]	• Barium chloride [21]
Mineral composition	• Standard XRD (software based on Rietveld refinement method)	• XRD (software based on PDXL)

### 5. 결론

본 연구에서는 고준위폐기물 처분장의 완충재로 고려되고 있는 국내산 Ca형 벤토나이트를 대상으로 기본 물성들을 측정하기 위한 다양한 물성 분석시험을 수행하고, 시험 방법에 대한 표준기준 또는 참고문헌을 제시하였다. 완충재 분석항목으로는 수분함량, 팽윤지수, 화학적 조성, 입자 밀도, 비표면적, 양이온교환능, 그리고 광물조성 등이었다. 제시된 표준기준들은 주로 국내의 토양 표준시험법에 따른 것이었으며, 실제 분석시험에서는 2종류의 국내산 Ca형 벤토나이트와 미국산 Na형 MX-80 벤토나이트를 함께 측정하여 그 차이를 비교하고자 하였다.

분석결과, 국내산 KJ-II 벤토나이트는 몬모릴로나이트 함량이 약 65%로 나타났으며, CaO과 Na<sub>2</sub>O의 함량비에서 5.5:1로 Ca형 벤토나이트임을 분명히 알 수 있었다. 이온교환능은 ≥60 meq/100 g 범위에 만족하는 64 meq/100 g였고,

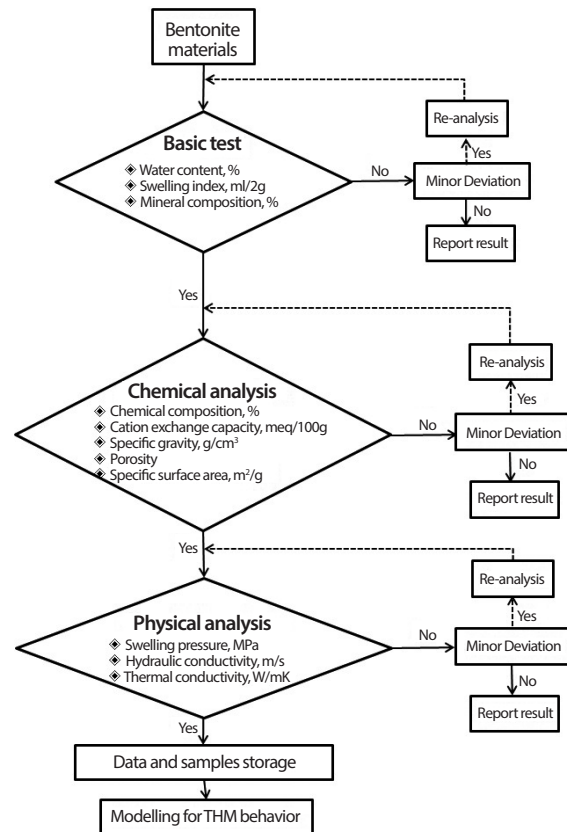


Fig. 7. Performance evaluation process of bentonite materials.

비표면적은 Ca형과 Na형으로 분류되는 벤토나이트의 유형에 따라 차이가 확실함을 확인할 수 있었다. 벤토나이트의 유형과 몬토릴로나이트의 함량은 고준위폐기물 처분장에 활용될 완충재로서의 가장 중요한 성질 중 하나인 팽윤성에 크게 영향을 주는 요소이다.

국내에서는 벤토나이트 완충재의 물리적 및 화학적 특성을 평가하는 데 있어서 일관되거나 상세한 시험 조건에 대해 종합적으로 기술된 적이 없었다. 또한 특성치에 대한 단위도 정확하게 통일되지 못하고, 문헌들마다 다른 수식이 적용되는 경우도 있었다. 이를 해결할 수 있도록 본 논문에서는 벤토나이트 완충재의 적합한 측정방법과 현재 국내 벤토나이트의 물리적 및 화학적 특성치를 제시하였다. 본 연구 결과는 향후 처분시스템의 열-수리-역학적 거동 시험 및 해석을 위한 기본 자료로 활용될 수 있을 것이다.

## APPENDIX

An arrangement for definition of basic properties and computational methods for integration of a numerical expression.

### 감사의 글

본 연구는 미래창조과학부의 원자력기술개발사업의 일환으로 수행되었습니다. 더불어 벤토나이트 비표면적 BET 측정에 도움을 주신 한국원자력연구원, 김연구 박사님께 감사드립니다.

Table A-1. KJ-II buffer material properties and definition

Parameter	Definition	Value	Units	Notes
Water content-1	$w_1 = \frac{m_w}{m_t} \times 100$	11.549	%	
Water content-2	$w_2 = \frac{m_w}{m_s} \times 100$	13.057	%	Describes the amount of water in the bentonite.
Density of solid	$\rho_s = \frac{m_s}{V_s}$	2.632	g/cm <sup>3</sup>	
Water density	$\rho_w = \frac{m_w}{V_w}$	1.000	g/cm <sup>3</sup>	Normally is $m_w=1.00$ g/cm <sup>3</sup> .
Dry density	$\rho_d = \frac{m_s}{V_t}$	1.600	g/cm <sup>3</sup>	Describes the density of the bentonite when the entire voids are filled with gas.
Bulk density	$\rho_b = \frac{m_t}{V_t}$	1.809	g/cm <sup>3</sup>	
Density of saturation	$\rho_m = \frac{(\rho_w \times V_p) + m_s}{V_t}$	1.992	g/cm <sup>3</sup>	The density when the bentonite is fully saturated.
Degree of saturation	$S_r = \frac{V_w}{V_p} = \frac{\text{bulk density}}{\text{porosity}} \times w_1 = \frac{\text{dry density}}{\text{porosity}} \times w_2$	0.533	-	Describes the amount of the total pore volume which is filled with water.
Void ratio	$e = \frac{V_p}{V_s}$	0.645	-	The pore volume divided with the volume of the solid particles.
Porosity	$n = \frac{V_p}{V_t}$	0.392	-	The pore volume divided with the total volume of the sample. [ASTM D4404]

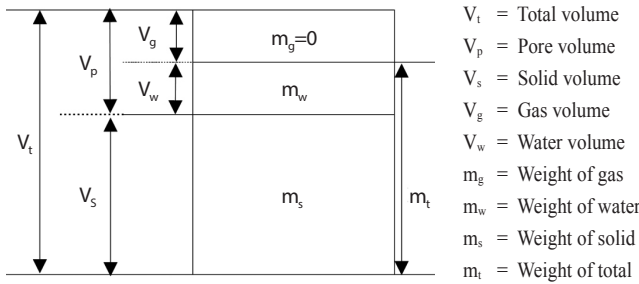


Fig. A-1. Arrangement for definition of basic properties.

Table A-2. Comparison material properties between KJ-I and KJ-II bentonites

Parameter	KJ-I	KJ-II	Units
Water content-1	12.3	11.55	%
Water content-2	14.1	13.06	%
Density of solid	2.740	2.632	$g/cm^3$
Water density	1.000	1.000	$g/cm^3$
Dry density	1.600	1.600	$g/cm^3$
Bulk density	1.825	1.800	$g/cm^3$
Density of saturation	2.016	1.992	$g/cm^3$
Degree of saturation	0.541	0.533	-
Void ratio	0.713	0.644	-
Porosity	0.416	0.392	-

## REFERENCES

[1] Swedish Nuclear Fuel Supply Co/Division KBS, Final Storage of Spent Nuclear Fuel-KBS-3, Svensk Kärnbränslehantering AB Report, Stockholm, (1983).

[2] J.Y. Lee, D.K. Cho, H.J. Choi, and J.W. Choi, "Concept of a Korean Reference Disposal System for Spent Fuels", *J. Nucl. Sci. Tech*, 44(12), 1565-1573 (2007).

[3] J.O. Lee and W.J. Cho, Thermal-hydro-mechanical Properties of Reference Bentonite Buffer for a Korean HLW Repository, Korea Atomic Energy Research Institute Report, KAERI/TR-3729 (2009).

[4] J.O. Lee, W.J. Cho, and S.K. Kwon, "Thermal-hydro-

mechanical Properties of Reference Bentonite Buffer for a Korean HLW Repository", *Tunnel and underground space*, 21(4), 264-273 (2011).

[5] O. Karnland, S. Olsson, and U. Nisson, Mineralogy and sealing properties of various bentonites and smectite-rich clay materials, Svensk Kärnbränslehantering AB Report, SKB TR-06-30 (2006).

[6] H.J. Choi, K.S. Kim, W.J. Cho, J.O. Lee, and J.W. Choi, et al., HLW long-term management system development: Development of engineered barrier system performance, Korea Atomic Energy Research Institute Report, KAERI/TR-3859 (2014).

[7] M.S. Lee, H.J. Choi, C.S. Lee, J.Y. Lee, and J.W. Lee, et al., State-of-the-art Report on the In-situ Demonstration Test of THM Coupled Process in the Engineered Barrier System, Korea Atomic Energy Research Institute Report, KAERI/AR-996/2013 (2013).

[8] Nuclear Waste Management Organization of Japan: Science and Technology Department, Development of repository concepts for volunteer siting environments, Nuclear Waste Management Organization of Japan Report, NUMO-TR-04-03 (2004).

[9] M.V. Villar, P.L. Martin, and J. M. Barcala, "Modification of physical, mechanical and hydraulic properties of bentonite by thermo-hydraulic gradients", *Eng. Geol.*, 81, 284-297 (2005).

[10] O. Karnland, Chemical and mineralogical characterization of the bentonite buffer for the acceptance control procedure in a KBS-3 repository, Svensk Kärnbränslehantering AB Report, SKB TR-10-60 (2010).

[11] J.O. Lee, Establishment of the concept of buffer for an HLW repository: An approach, Korea Atomic Energy Research Institute Report, KAERI/TR-5824/2014 (2014).

[12] KS F 2306: Test method for water content of soils (2000).

[13] ASTM D 5890: standard test method for swelling index of clay mineral component of geosynthetic clay liners (2011).

[14] KS K 0764: Test method for swell index of clay mineral component of geosynthetic clay liner: Immersion

methods in distilled water (2011).

- [15] L. Carlson, Bentonite Mineralogy, Part 1: Methods of Investigation- a Literature Review, Part 2: Mineralogical Research of Selected Bentonites, POSIVA, Working Report 2004-02 (2004).
- [16] K.Ufer, H. Stanjek, G. Roth, R. Dohrmann, and R. Kleeberg, et al., "Quantitative phase analysis of bentonite by the Rietveld method", Clay Miner. Soc., 56(2), 272-282 (2008).
- [17] S.S. Tahir and N. Rauf, "Removal of cationic dye from aqueous solutions by adsorption onto bentonite clay", Chemosphere, 63(11), 1842-1848 (2006).
- [18] KS M 0602: Measuring methods for specific gravity of solid (2010).
- [19] L.P. Meier and G. Kahr, "Determination of the cation exchange capacity (CEC) of clay minerals using complexes of copper(II) ion with triethylenetetramine and tetraethylenepentamine", Clays. Clay. Miner., 47(3), 386-388 (1999).
- [20] L. Kiviranta and S. Kumpulainen, Quality control and characterization of bentonite materials, POSIVA, Working Report 2011-84 (2011).
- [21] W.H. Hendershot and M. Duquette, "A simple barium chloride method for determining cation exchange capacity and exchangeable cations", Soil Sci. Soc. Am. J., 50, 605-608 (1986).
- [22] ISO 9277: 2010, Determination of the specific surface area of solids by gas adsorption-BET method (2010).
- [23] KS A 0094: Determination of the specific surface area of powders (solids) by gas adsorption method (2014)
- [24] J.O. Lee and W.J. Cho, Thermal-hydro-mechanical properties of reference bentonite buffer for a Korean HLW repository, Korea Atomic Energy Research Institute Report, KAERI/TR-3729/2009 (2009).