

'99 춘계학술발표회 논문집
한국원자력학회

국산벤토나이트에 함유된 유기물이 고준위폐기물처분장 완충재의
성능에 미치는 영향

**Effect of Organic Matter in Domestic Bentonite on the
Performance of Buffer Material in the High-level Waste Repository**

문지혜, 조원진, 이재완, 강철형, 전관식
한국원자력연구소
대전광역시 유성구 덕진동 150

요약

경주벤토나이트의 유기탄소의 함량을 측정하고, 이 유기탄소가 완충재의 성능에 영향을 미칠 가능성을 평가하였다. 경주벤토나이트의 총탄소와 유기탄소의 함량은 각각 3160~3600ppm 및 2400~2700 ppm의 범위에 있었으며, 벤토나이트가 물과 접촉하였을 때, 수용액 상의 총탄소의 농도는 25~50 ppm, 유기탄소는 4~13 ppm 수준이었다. 경주벤토나이트에 함유된 유기물이 고준위폐기물처분장 완충재의 성능에 미치는 영향은 중요하지 않은 것으로 나타났다.

Abstract

The organic carbon content of the Kyungju bentonite have been measured, and its effects on the performance of buffer are analyzed. The total carbon content and the organic carbon content were in the range of 3160 to 3600 and 2400 to 2700 ppm, respectively. The aqueous phase equilibrium concentrations of total carbon and organic carbon in bentonite-water mixture were in the range of 25 to 50 ppm and 4 to 13 ppm, respectively. The results indicate that the effect of organic matter in Kyungju bentonite on the performance of buffer material were insignificant.

I. 서 론

고준위방사성폐기물처분장은 지하 수백 미터 깊이에 있는 심부지층에 건설된다. 현재 제안되고 있는 고준위폐기물처분장의 설계개념[1,2]에 따르면, 처분동굴 바닥에 수직 처분공(borehole)을 굴착하고 폐기물을 넣은 처분용기를 정치시킨 후 처분용기와 처분공의 암반벽 사이의 공간은 완충재(buffer material)로 충전시킨다. 처분동굴 내의 처분공들이 모두 폐기물로 채워지면, 처분동굴과 연결터널들은 뒷채움재(backfill material)로 채운 후 입구를 플러깅재(plugging material)로 막아 폐쇄시킨다. 현재 완충재 및 뒷채움재의 후보재료로는 벤토나이트 또는 벤토나이트와 모래의 혼합물이 제안되고 있다. 벤토나이트(bentonite)는 화산재가 변화되어 생성된 가소성 점토를 나타내는 말로서, 주 구성광물은 몬모릴로나이트(montmorillonite)이며, 장석(feldspar) 및 소량의 석영(quartz) 등을 함유한다. 또한 벤토나이트의 주성분인 몬모릴로나이트의 층간이온(Na^+ , Ca^{2+})의 종류에 따라 Na-벤토나이트와 Ca-벤토나이트로 구분된다. 벤토나이트는 일반적으로 유기물을 함유하며, 완충재로 사용되기 위해서는 유기물의 함량이 낮아야 한다. 완충재의 유기물 함량이 관심의 대상이 되는 이유는 벤토나이트에 함유된 유기탄소가 처분장 내의 지하수에 용해되면 유기착화제(organic complexing agent)로서 금속핵종과 반응, 용해성 착화물을 형성하여[3,4] 방사성핵종의 이동성을 증가시킬 우려가 있기 때문이다. 또 벤토나이트 내의 유기물의 함량이 큰 경우, 점토광물의 역학적 특성을 저하시킬 수 있으며, 유기물이 미생물 대사의 영양소로 작용할 가능성도 있다. 따라서 완충재의 유기물의 함량은 가능한 한 낮은 것이 바람직하다. 캐나다 [1]와 스웨덴[2]에서는 완충재의 유기탄소 함량을 0.5% 미만으로 제안하고 있으며, 우리나라의 잠정적 완충재 성능기준(functional criteria)[5]도 동일한 유기탄소 제한치를 채택하고 있다.

여기서는 우리나라의 고준위폐기물처분장 완충재 후보물질로 제안되고 있는 국산벤토나이트에 대해 유기탄소의 함량을 조사하고, 이 유기탄소가 완충재 성능에 미치는 영향을 분석하였다.

2. 벤토나이트

우리 나라에서 벤토나이트는 주로 경상북도 동해안 지역의 신생대 3기층에 분

포되어 있다. 이 연구에 사용된 벤토나이트는 경주시 양남면 소재 제29호 진명광산에서 산출된 것으로, 벤토나이트 원광을 미처리상태에서 분쇄한 후 200mesh ASTM 망채를 통과시켜 사용하였다(이하 경주벤토나이트라 한다). 벤토나이트의 화학적 조성은 대략 56.8 % SiO_2 , 20.0 % Al_2O_3 , 6.0 % F_2O_3 및 기타성분이 소량으로 구성되어 있다(표 1). 주요 교환 가능 양이온은 Ca^{2+} 로서 벤토나이트의 양이온 교환능은 57.6meq/100g이다. 벤토나이트의 광물조성은 몬모릴로나이트(70%)와 장석(29%)이 주성분이고, 소량의 석영(~1%)을 함유한다[6].

3. 벤토나이트중 유기탄소 함량 분석

경주벤토나이트와 외국산 벤토나이트의 유기탄소 함량을 상호 비교하기 위해 미국의 MX-80 벤토나이트(American Colloid Co.), 캐나다의 Avonlea 벤토나이트(Avonseal Co.) 및 일본의 Kunigel VI 벤토나이트(Kunimine Co.)도 함께 분석하였다.

벤토나이트의 탄소함량은 Carbon-Sulfur Analyzer(CSA 302, Leybold-Heraeus Co.)를 이용하여 분석하였으며, 유기탄소 함량은 총탄소 함량과 무기탄소 함량을 측정된 후 두 값의 차이로부터 구하였다. 먼저 벤토나이트 시료를 100°C에서 24시간 동안 가열하여 수분을 제거한다. 이 벤토나이트를 산소 분위기에서 고온(1000°C 이상)으로 연소하여 벤토나이트에 함유된 탄소 성분을 이산화탄소 기체로 변화시킨 후, 원소의 파장에 따른 적외선 흡수도를 측정하여 총탄소 함량을 정량하였다. 토양 중의 유기탄소는 시료를 산소분위기에서 575±25°C의 온도로 가열, 연소시키면 이산화탄소 기체로 변해 제거되고 시료 중에는 무기탄소만이 존재하게 된다[7,8]. 따라서 본 실험에서는 100°C에서 24시간 동안 건조한 벤토나이트 시료를 전기로에서 공기를 공급하면서, 600°C로 24시간동안 가열하여 유기탄소를 제거한 후 탄소(무기탄소)의 함량을 측정하였다. 이렇게 얻어진 총탄소 함량과 무기탄소 함량의 차로부터 벤토나이트 중 유기탄소의 함량을 구하였다.

경주벤토나이트에 함유된 총탄소 및 유기탄소 함량을 표 2에 나타내었다. 3배수로 측정된 총탄소 및 유기탄소 함량은 각각 3160~3600ppm과 2400~2700ppm의 범위에 있었으며, 산술평균값은 총탄소 함량이 3397ppm, 유기탄소 함량이 2600ppm이었다. 이 결과로부터 벤토나이트에 함유된 탄소는 주로 유기탄소로 존재한다는 것을 알 수 있었다. 이러한 경향은 외국산 벤토나이트(MX-80, Avonlea,

Kunigel VI)에서도 볼 수 있으며, 이들 벤토나이트의 총탄소함량은 2080~4720ppm, 유기탄소 함량은 1860~3610 ppm으로 경주벤토나이트와 큰 차이가 없었다. 즉, 경주벤토나이트 중 유기탄소 함량은 고준위폐기물처분장 완충재의 성능 기준치인 0.5wt%보다 훨씬 낮은 값으로 분포하였다.

4. 완충재의 성능에 미치는 유기물의 영향

가. 공학적특성

점토에 유기물이 다량 함유되면 점토의 공학적특성(engineering properties)을 저하시킨다. 즉 유기물의 함량이 높은 점토는 소성 및 수축성이 크고, 압축이 잘 되는 등 공학적 관점에서 여러 가지 문제점이 있다[9]. 압축점토의 건조밀도는 유기물 함량과 반비례 관계를 나타내며, 유기물의 함량이 증가하면 최적함수율이 증가하여 최대 압축강도(compressive strength)를 감소시킨다. 벤토나이트 중의 유기물은 휴믹산(humic acid)과 풀빅산(fulvic acid) 등 휴믹물질(humic substances)이 70~80wt%를 차지하고, 나머지 20~30wt%는 주로 단백질류, polysaccharides, fatty acids, alkanes 으로 구성된다[10]. 이들 유기물 중의 탄소의 함량은 약 50wt%[11]이므로, 앞 절에서 구한 유기탄소 함량으로부터 추정된 경주벤토나이트의 유기물 함량은 약 0.5wt% 정도라고 볼 수 있다. 이 정도의 낮은 유기물함량은 벤토나이트의 공학적 특성에 중요한 영향을 미치지 않는다[12].

나. 핵종이동저지특성

벤토나이트에 함유된 유기탄소가 처분장 내의 지하수에 용해되어 유기착화제(organic complexing agent)를 형성하여, 완충재의 핵종이동저지특성을 저하시킬 가능성을 평가하기 위해, 벤토나이트에 함유된 유기탄소의 수용성을 측정하였다.

수용액 중의 탄소함량은 Total Organic Carbon Analyzer(Shimadzu, TOC-5000A)를 이용하여 측정하였다. 분석방법은 연소/비분산적외선기체분석법(combustion/non-dispersive infrared gas analysis method)에 의하였으며, 유기탄소의 함량은 총탄소의 함량과 무기탄소 함량의 차를 이용하여 구하였다. 물은 탈염수를 이용하였으며, P.F.A. 재질의 용기를 사용하였다. 총탄소 측정을 위한 표준

용액은 potassium hydrogen phthalate 2.125g을 탈염수를 이용하여 1ℓ로 만든 후 (1000 ppm, stock solution), 이를 희석하여 12.5ppm, 25ppm, 50ppm, 100ppm으로 만들어 검정곡선을 구하였다. 무기탄소 측정을 위한 표준용액은 sodium hydrogen carbonate 3.50g과 sodium carbonate 4.41g을 탈염수에 녹여 1ℓ로 만든 후(1000 ppm, stock solution), 이를 희석하여 12.5ppm, 25ppm, 50ppm, 100ppm으로 만들어 검정곡선을 작성하였다.

벤토나이트에 함유된 유기탄소가 물과 접촉하였을 때 용해되는 정도를 알아보기 위하여, 벤토나이트와 물을 반응시간, 온도를 변화시켜 가면서 반응시켰다. 반응시간에 따른 유기탄소의 용해도 변화를 조사하기 위해, 벤토나이트/물 혼합액을 각각 1일, 2일, 3일, 7일, 15일 동안 교반하면서 반응시킨 후 수용액 중 유기탄소 함량을 측정하였다. 물은 탈염수를 사용하였으며, 물과 벤토나이트의 비가 50 : 1(vol./wt.)이 되도록 하였다. 반응온도는 20°C를 유지하였으며, 시료수는 각각 3배수로 하였다. 반응 종료 후 TOC analyzer로 분석하기 전에 측정한 pH 값은 대략 10.5 정도이었다. 반응온도가 유기탄소 용해도에 미치는 영향을 보기 위하여, 벤토나이트/물의 혼합액(water to clay ratio = 50 : 1, vol./wt.)을 각각 20°C, 40°C, 60°C 및 80°C로 온도를 미리 맞추어둔 오븐(Mechanical convection oven, KUKJE SCIEN Co. LTD)에서 7일간 반응시켰다. 시료수는 각각 3배수로 하였다. 반응이 끝난 시료는 원심분리기(HERMLE-Z283K)에 넣고 12,000rpm의 유속으로 20분간 원심분리시킨 후 상등액만을 취하여 수용액에 용해된 유기탄소의 함량을 측정하였다.

벤토나이트에 함유된 유기탄소가 물과 접촉하였을 때, 수용액 상으로 용해되어 나오는 정도는 반응조건에 따라 달라진다. 각 반응조건에 따른 수용액 상의 총탄소와 유기탄소의 농도를 그림 1 및 그림 2에 나타내었다. 여기서 보면, 벤토나이트에 존재하는 탄소는 유기탄소가 주를 이루고 있으나, 수용액상에 용해되는 탄소는 무기탄소가 대부분이고, 유기탄소는 상대적으로 소량만이 용해되는 것을 알 수 있다. 반응시간이 1~15일인 경우에 총탄소의 농도는 38.93~43.00ppm, 유기탄소의 농도는 4.20~6.98ppm으로 거의 일정하였다. 이로부터 벤토나이트에 존재하는 유기탄소의 용해반응은 교반조건 하에서 약 1일이 경과하면 평형에 도달함을 알 수 있었다. 벤토나이트/물 혼합액의 온도가 벤토나이트에 함유되어 있는 유기탄소의 용해도에 미치는 영향을 보면, 반응온도가 20°C~80°C인 범위에서 온도가 증가함에 따라 수용액 상의 탄소의 농도는 증가하는 경향을 나타내었다.

이 연구에서 얻어진 벤토나이트/물 혼합액에서의 수용액상의 유기탄소의 농도

는 실험조건에 따라 다소 차이가 있으나, 대체로 4~13ppm 수준으로 상당히 낮은 값을 나타내었으며, 이들은 심부지하수에 존재하는 자연적으로 존재하는 유기탄소의 양인 10~50ppm[13]에 비해 상대적으로 낮은 값이다. 이러한 사실로부터 경주 벤토나이트를 완충재로 사용하였을 때, 벤토나이트에서 용해된 유기탄소가 고준위 폐기물처분장 주위에 존재하는 심부지하수의 유기탄소 농도를 크게 증가시켜, 용해성 착화합물 형성을 촉진함으로써 방사성핵종의 이동을 가속화시킬 가능성은 낮은 것으로 생각된다

다. 벤토나이트 함유유기물과 미생물의 상호작용

고준위폐기물 처분 후 수백년 내지 천년까지의 기간은 처분용기 주변이 고방사선장(high radiation field)이며, 온도가 높아 완충재용 벤토나이트에 존재하는 유기물과 주변 미생물의 반응이 중요하지 않을 것으로 예상된다. 폐기물 처분 후 충분한 시간이 경과되어 온도와 방사선 준위가 낮아지면 완충재 중의 유기물과 미생물의 상호작용이 일어날 수도 있다. 미생물은 처분장(disposal vault) 내의 지하수에 영향을 미침으로써 간접적 영향을 미치게 된다. 즉, 유기착화제가 형성(generation)되어 금속핵종과 반응, 용해성 착화물을 형성하거나, 황 및 철 산화박테리아에 의해 낮은 pH 조건이 형성되어 방사성핵종의 이동성을 증가시키거나 폐기물의 안정성을 저하시키는 등 영향이 초래될 수 있다. 한편, 미생물 반응은 처분장내에 혐기성 환경을 형성하며 폐기물의 안정성(waste stability)을 증가시키고 방사성핵종의 이동성을 감소시킨다는 이점도 있다. 현재로는 장기간 경과후 처분장 내 화학적 환경하에서 미생물의 작용이 완충재에 미치는 영향을 정확히 예측하는 것은 불가능하므로, 일반적 관점에서 벤토나이트에 포함된 유기물과 미생물의 상호반응 가능성을 살펴보고자 한다.

폐기물 처분용기 재질로 구리를 사용하면, 벤토나이트에 포함된 유기물이 처분용기의 부식에 영향을 줄 수 있다. 구리의 부식은 지하수로부터 부식유발물질이 제공되면 일어나는데, 부식유발물질은 산화조건에서는 용존산소이고, 환원조건에서는 dissolved sulfide이다. sulfide는 지하수나 완충재로부터 공급될 수 있으며, 그 외 이론적으로는 지하수나 벤토나이트에 존재하는 sulfate가 미생물에 의해 환원되어 생길 수도 있는데, 이때 유기물의 분해가 필요하다. 또 유기물의 분해가 기체를 발생시켜, 처분장의 압력을 상승시키는 것도 생각할 수 있다. 토양에 존재하는 유기물은 미생물분해반응(microbial degradation)에 의해 분해되는데, 총유기탄소(total organic carbon) 중 미생

물 대사에 이용되는 유기탄소는 극히 일부분이다. 점토에 총유기탄소함량이 크더라도 미생물대사에 이용 가능한 유기탄소의 비율이 작으면 미생물 반응이 일어나기는 힘들다. 또 존재하는 이용 가능한 유기탄소도 대사반응으로 인해 급속히 감소한다. 실제 점토 중에 함유되어 있는 미생물대사에 이용 가능한 유기탄소량은 총 유기탄소량의 1% 미만이다[14].

이상과 같은 점을 고려할 때, 앞에서 기술한 바와 같이 낮은 유기물함량을 가진 국산 벤토나이트의 경우, 완충재에 미치는 미생물의 영향이 중요하지 않을 것으로 예상된다.

5. 결론

우리 나라의 고준위폐기물처분장의 완충재 및 뒷채움재의 후보물질로 제안되고 있는 경주벤토나이트의 유기탄소 함량을 측정하고, 이 경주벤토나이트를 완충재로 사용했을 때 유기탄소가 완충재의 성능에 영향을 미칠 가능성을 평가하였다. 경주 벤토나이트의 총탄소와 유기탄소의 함량은 각각 3160~3600ppm 및 2400~2700ppm의 범위에 있었으며, 이 값들은 완충재의 유기탄소 성능기준치인 0.5wt% 보다 낮은 값이었다. 벤토나이트가 물과 접촉하였을 때, 수용액 상의 총탄소의 농도는 25~50ppm, 유기탄소는 4~13ppm 수준으로 무기탄소가 많이 용해되고, 유기탄소는 상대적으로 소량만이 용해되었다. 이 유기탄소 농도는 심부지하수에 존재하는 자연적으로 존재하는 농도에 비해 상대적으로 낮은 값이다. 따라서 국산벤토나이트에 함유된 유기물이 고준위폐기물처분장 완충재의 성능에 미치는 영향은 중요하지 않다고 할 수 있다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부의 원자력연구개발사업의 일환으로 수행되었습.

참고문헌

1. G. R. Simmons and P. Baumgartner, "The disposal of Canada's nuclear fuel waste: engineering for a disposal facility," Atomic Energy of Canada Limited Report, AECL-10715, COG-93-5 (1994).
2. SKBF/KBS, "Final storage of spent fuel - KBS-3," Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co. (1983).
3. E. A. Bondietti, S. A. Reynolds, and M. H. Shanks, "Interaction of plutonium with complexing substances in soil and natural waste," In: Transuranic Nuclides in the Environment, Proc. of Symposium, San Francisco, Ca, Nov. 17-21, 273-287 (1975).
4. G. W. Beall and B. Allard, "Chemical factors controlling actinide sorption in the environment," Oak Ridge National Laboratory report, CONF-790602-64 (1979).
5. W. J. Cho, J. O. Lee, K. S. Chun, and H. S. Park, "Analysis of functional criteria for buffer material in a high-level radioactive waste repository," J. of the Korean Nuclear Society, 31, 116 (1999).
6. W. J. Cho, J. O. Lee, D. S. Hahn, and K. S. Chun, "Basic Physicochemical Properties of Domestic Bentonite for Use as a Buffer Material in a High-level Radioactive Waste Repository," J. of the Korean Nuclear Society, (in press) (1999).
7. M. C. Rabenhorst, "Determination of organic and carbonate carbon in calcareous soils using dry combustion, Soil Sci. Am. J., 52, 965 (1988).
8. S. E. Allen, Chemical analysis of ecological materials, 2nd Ed., Blackwell Scientific Publications, London (1989).
9. T. W. Lambe and R. V. Whitman, Soil mechanics, John Wiley & Sons, New York, 1969.
10. M. Schnitzer, "Binding of humic substances by soil mineral colloids," In: Interaction of Soil Minerals with Natural Organics and Microbes," Soil Science Society of America, Inc., Madison, Wisconsin (1986).
11. D. W. Nelson and L. E. Sommers, "Total carbon, organic carbon and organic matter," In: Methods of Soil Analysis, Part 2, Chemical and

Microbiological Properties, 2nd Ed, American Society of Agronomy, Inc.,
Madison, Wisconsin (1982).

12. J. K. Mitchell, Fundamentals of Soil Behavior, John Wiley & Sons,
New York, 1976.
13. I. L. Means, A. S. Maest and D. A. Crear, "The organic geochemistry of
deep ground waters and radionuclide-partitioning experiments under
hydrothermal conditions," ONWI-448, Battelle Mem. Institute, OH (1983).
14. D. B. Nudwell, "Distribution and pool sizes of microbially available carbon
in sediment measured by a microbiological assay," Microbial, Ecol., 45, 47
(1987).

표 1 경주벤토나이트의 화학적 조성

Chemical constituents	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	FeO	SO ₃
wt %	56.80	19.96	6.03	2.59	0.77	0.93	1.25	0.15	1.28

표 2 벤토나이트의 총탄소 및 유기탄소 함량

unit : ppm

산지		외국			
		Kyungju	Avonlea	Kunigel VI	Wyoming
총탄소	시료1	3160			
	시료2	3430			
	시료3	3600			
	평균값	3397	3910	4720	2080
유기탄소	시료1	2400			
	시료2	2630			
	시료3	2770			
	평균값	2600	3610	2620	1860

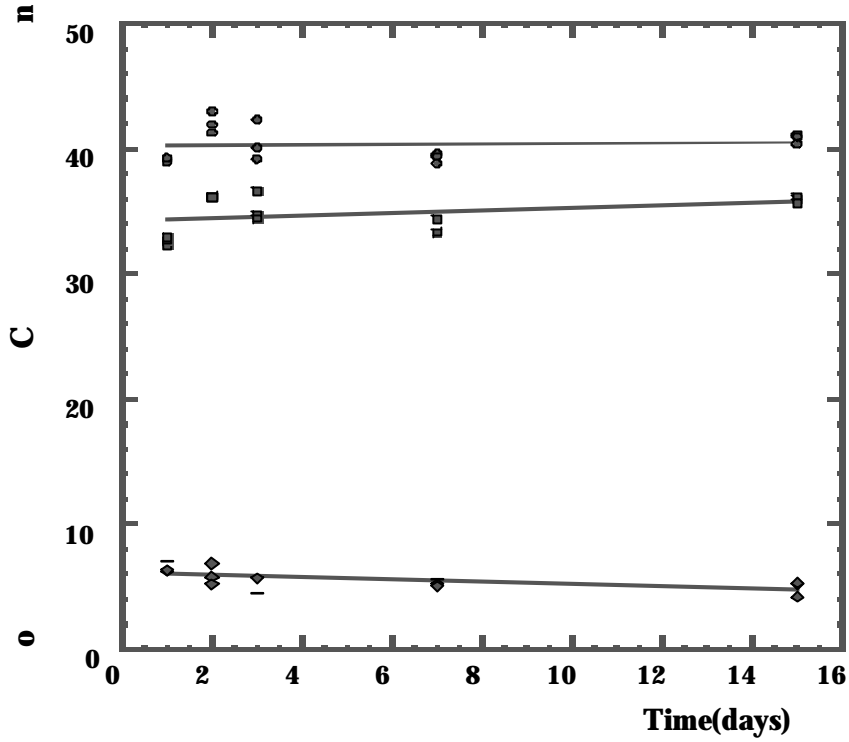


그림 1. 벤토나이트종의 유기탄소의 용해도와 반응시간의 관계
 (● 총탄소 ■ 무기탄소 ◆ 유기탄소)

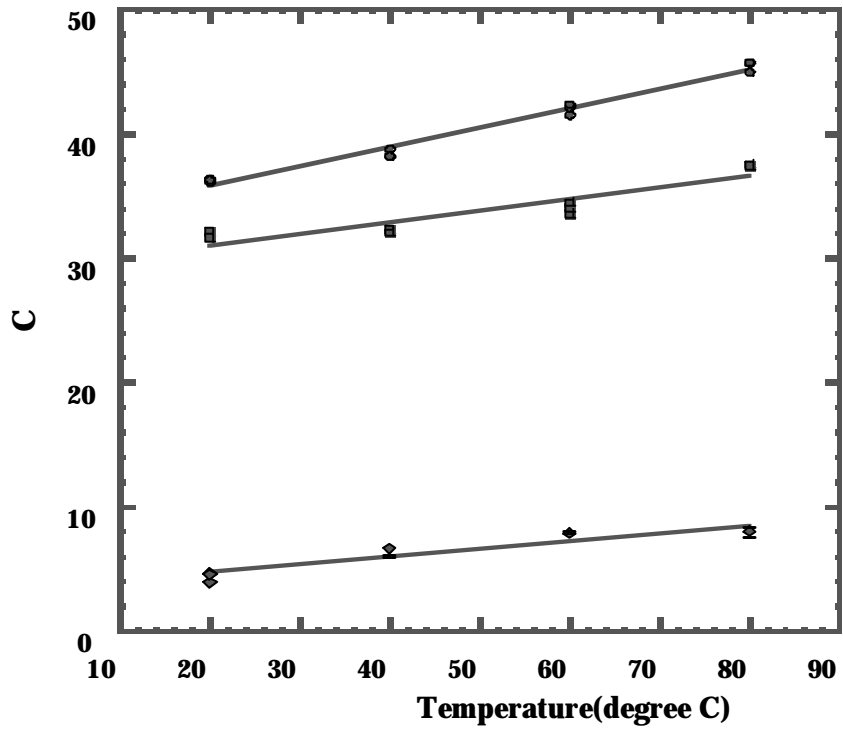


그림 2. 벤토나이트종의 유기탄소의 용해도와 온도의 관계
 (● 총탄소 ■ 무기탄소 ◆ 유기탄소)