JOURNAL OF RADIATION INDUSTRY

Original article

16(2) : 145-150 (2022)
https://doi.org/10.23042/radin.2022.16.2.145

고선량 감마선 조사에 의한 이온교환수지 특성 변화
2. 음이온교환수지 화학적 및 열적 특성 변화

임승주[1], 최왕규[2,*]

[1]한국원자력연구원 방사선연구부, [2]한국원자력연구원 해체기술연구부

Chemical and Thermal Characteristics of Anion Exchange Resin after Gamma Irradiation

Seung Joo Lim[1] and Wang Kyu Choi[2,*]

[1]Korea Atomic Energy Research Institute, Radiation Research Division, 29 Geumgu, Jeongeup 56212, Republic of Korea
[2]Korea Atomic Energy Research Institute, Decommissioning Technology Research Division, Yusung P.O. Box 105, Daejeon 34057, Republic of Korea

Abstract The anion exchange resin widely used in nuclear power plants was irradiated by gamma ray and the chemical and thermal characteristics were investigated. Gamma irradiation of resin resulted partly in oxidation and degradation of PS-DVB backbone and functional group. Carbon content increased with dose, while oxygen content decreased because of crosslinking of resin. But decrease of nitrogen content resulted from cleavage of C-N bond. Thermal degradation onset temperature of functional group and PS-DVB increased with dose. In addition, the amount of residue was increased by gamma irradiation. This show that gamma induced crosslinking of PS-DVB determined in chemical and thermal characteristics of anion exchange resin.

Key words: Gamma irradiation, Anion exchange resin, Chemical and thermal characteristics, Degradation, Crosslinking

1. 서 론

원자력발전소 등 방사성 물질을 취급하는 원자력시설은 핵종에 의해 주변의 부품 및 장치가 방사화되고 부식 산화물이 생성되어 주기적인 제염 작업이 요구된다. 일반적으로 사용되는 제염제는 옥살산 등의 유기착화제가 사용되고 있으며, 이론적인 요구량에 비해 과량이 사용되기 때문에 방사성 핵종이 함유된 제염 폐액이 다량 발생한다. 이러한 방사성 폐액을 처리하기 위해 제염 공정에 사용된 대부분의 유기제염제를 산화분해시킨 후 남아 있는 잔류 제염제를 대상으로 음이온교환수지를 이용하여 최종적으로 제거한다[1,2]. 음이온교환수지는 수계에 비용해성을 갖는 3차원 가교 구조의 고분자에 염기성의 흡착 기능기를 부여하여 유기착화제 등 음이온을 효과적으로 정화할 수 있다. 음이온교환수지에 의해 유기착화제가 분리되면 유기착화제와 결합하고 있는 핵종의 방사성 붕괴에 의해 지속적인 이온교환수지의 분해가 발생하고, 수분 등 주변 환경에 의해 분해 반응이 가속화된다. 이온교환수지에 대한 방사선의 손상은 화학적 결합구조의 파괴나 분해 등에 의해 비가역적인 결과를 나타내는데, 이로

http://www.ksri.kr/
Copyright © 2022 by
Korean Society of Radiation Industry
***Corresponding author.** Wang Kyu Choi
Tel. +82-42-868-2328 E-mail. nwkchoi@kaeri.re.kr
Received 3 June 2022 **Revised** 28 June 2022 **Accepted** 29 June 2022

인하여 이온교환수지 및 흡착 기능기의 분해가 발생하고 핵종 유출의 심각한 문제가 발생할 수 있음에도 불구하고 체계적인 연구가 이루어지지 않고 있는 상황이다[3-5].

방사선에 의한 음이온교환수지의 손상은 흡착 기능기인 4차 암모늄기의 손상이 쉽게 발생하여 양이온교환수지에 비해 더 심각한 것으로 보고되고 있다. 음이온교환수지가 방사선에 조사되면 이온교환수지 색깔의 변화, 아민가스 발생에 의한 악취, 이온교환능의 감소, 팽윤도의 감소 등 화학적인 변화가 나타난다[6,7]. 일반적으로 이중 결합의 방향족 구조에서 방사선에 대한 내성이 강한 것으로 알려져 있어 현재 원자력발전소에서는 styrene과 divinylbenzene (DVB)을 공중합시킨 음이온교환수지를 사용하고 있다. PS-DVB 구조는 화학적으로 다소 불안정한 구조임에도 불구하고 방사선에 대한 내성이 강한 것으로 보고되어 전 세계 원전에서 가장 많이 사용되는 이온교환수지로 알려져 있다. 그러나 음이온교환수지는 PS-DVB 구조에 4차 암모늄 형태의 흡착 기능기를 갖고 있기 때문에 100 kGy 이상의 고선량에서 방사선에 의한 손상이 크게 나타난다. 이에 따라 지난 수십년간 방사선에 의한 음이온교환수지의 손상에 대한 연구가 진행되어 왔으나, 고선량 감마선 조사에 의한 화학적 및 열적 변화에 대한 연구는 미진한 상황이다[8-10].

본 연구에서는 원자력발전소에서 사용하고 있는 음이온교환수지의 화학적 및 열적 특성 변화를 평가하기 위해 ^{60}Co 선원을 이용하여 고선량의 감마선에 노출 후 이온교환수지의 물성 변화를 분석하였다. 음이온교환수지는 핵종이 결합된 유기착화제의 정화에 사용되므로 코발트 등의 감마 핵종에 의해 이온교환수지의 열화가 심각하게 발생되기 때문에 고선량 감마선에 의한 이온교환수지의 특성 변화를 연구하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 음이온교환수지 감마선 조사

본 연구에서는 감마선 조사에 의한 음이온교환수지의 화학적 및 열적 특성 변화를 분석하기 위해 Rohm & Haas사에서 판매하는 원자력 등급의 음이온교환수지인 Amberite IRN78을 구입하였으며 판매사에서 제공한 물리화학적 특성은 Table 1과 같다. 음이온교환수지는 상온상압의 조건에서 한국원자력연구원의 ^{60}Co (Nordinon, Canada) 선원을 이용하여 감마선을 조사하였다. 조사선량률은 10 kGy hr^{-1}이었으며 0, 300, 500, 700 kGy의 선량으로 조사하였다.

Table 1. Physicochemical properties of Amberite IRN 78

Parameter	IRN 78
Ionic form	OH-form
Matrix	gel
Copolymer	styrene-DVB
Particle size (μm)	630 ± 50
Ion exchange capacity (eq L^{-1})	≥ 1.2
Moisture content (%)	54~60
Operating pH	0~14
Max. operating temperature (°C)	60

2.2. 시험 및 분석

음이온교환수지의 감마선 조사에 의한 화학적 및 열적 특성 변화는 적외선 스펙트럼 분석(IR), 전계방출형 주사전자현미경 분석(FE-SEM), 에너지분산 분광 분석(EDS), 열중량 분석(TGA)을 통하여 분석하였다. 이온교환수지의 화학구조 변화를 위한 IR 분석은 ALPHA (BRUKER, USA) 기기를 이용하여 측정하였다. 감마선에 조사에 의한 변화를 비교하기 위해 spectrum의 변화가 거의 없는 1460 cm^{-1} (CH_3 stretching)의 파장을 기준으로 정규화 하여 IR spectrum을 분석하였다. 이온교환수지의 표면 변화 분석을 위한 FE-SEM 분석은 Merlin Compact (Carl Zeiss, Germany)을 이용하였으며, EDS는 AZtec Energy_X-MaxU (OXFORD, England)를 이용하여 분석하였다. TGA는 열중량분석기(SDT Q600, Waters, USA)를 이용하여 공기분위기에서 10°C min^{-1}의 승온 조건으로 25~800 °C의 온도 범위에서 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

감마선 조사에 따른 음이온교환수지의 IR spectrum 변화는 Fig. 1과 같다. 음이온교환수지는 원자력발전소에서 사용되는 유기흡착제 및 핵종과 결합된 유기흡착제의 제거를 위하여 사용된다. 코발트 등 핵종이 흡착된 이온교환수지는 공기에 노출된 상태로 보관되기 때문에 감

마선 조사와 산소 및 수증기의 반응에 의한 화학적 구조 변화가 발생한다. 1050 cm^{-1}에서 anhydride인 CO-O-CO stretching, 1220 cm^{-1}에서 vinyl ether인 C-O stretching, 1370 cm^{-1}에서 alcohol인 O-H bending이 관찰되어 감마선 조사에 의한 PS-DVB의 분해가 확인되었다. 또한 1470 cm^{-1}에서 PS-DVB methylene group의 alkane인 C-H bending이 관찰되었으며, 1545 cm^{-1}에서 nitro compound인 N-O stretching이 관찰되어 4차 암모늄기가 산화되었다. 또한 1600, 1650 cm^{-1}에서 conjugated alkene인 C=C stretching이 관찰되어 감마선 조사에 의한 이온교환수지의 산화 분해 및 불포화결합이 확인되었다. 이에 따라 음이온교환수지에 감마선이 조사되는 경우 4차 암모늄기 및 PS-DVB의 손상이 발생됨을 알 수 있었다.

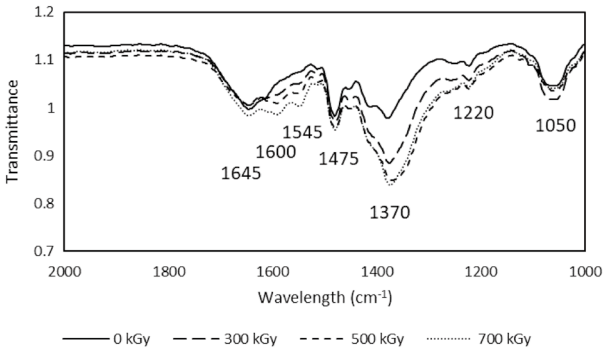

Fig. 1. IR spectra of gamma irradiated anion exchange resin.

감마선 조사에 따른 음이온교환수지의 표면 변화 사진은 Fig. 2와 같다. 음이온교환수지에 지속적으로 감마선이 노출되면 이온교환수지 표면이 손상되어 실금이나 흠집이 생기며 검붉은 색으로 색깔이 변하게 된다. 특히 음이온교환수지의 4차 암모늄기는 양이온교환수지의 술폰기에 비해 방사선 노출에 더 심각한 손상을 받기 때문에 흡착 기능기인 아민기가 분해되어 암모니아 가스를 생성하고 매우 역한 냄새를 발생시킨다. 감마선 조사에 의한 음이온교환수지의 물리적 균열 및 표면 변화를 관찰하였다. 양이온교환수지와 달리 감마선을 조사함에 따라 음이온교환수지 표면에 흠집 및 작은 손상이 관찰되었다. 또한 감마선을 조사하지 않은 경우에도 손상된 표면이 관찰되어 양이온교환수지에 비해 내구성이 떨어지는 것을 관찰할 수 있었다. 그러나 이온교환수지의 직경은 약 500 μm를 유지하여 감마선 조사에 따른 이온교환수지 직경 변화는 미미하였다. 한편 감마선 조사선량이 증가함에 따라

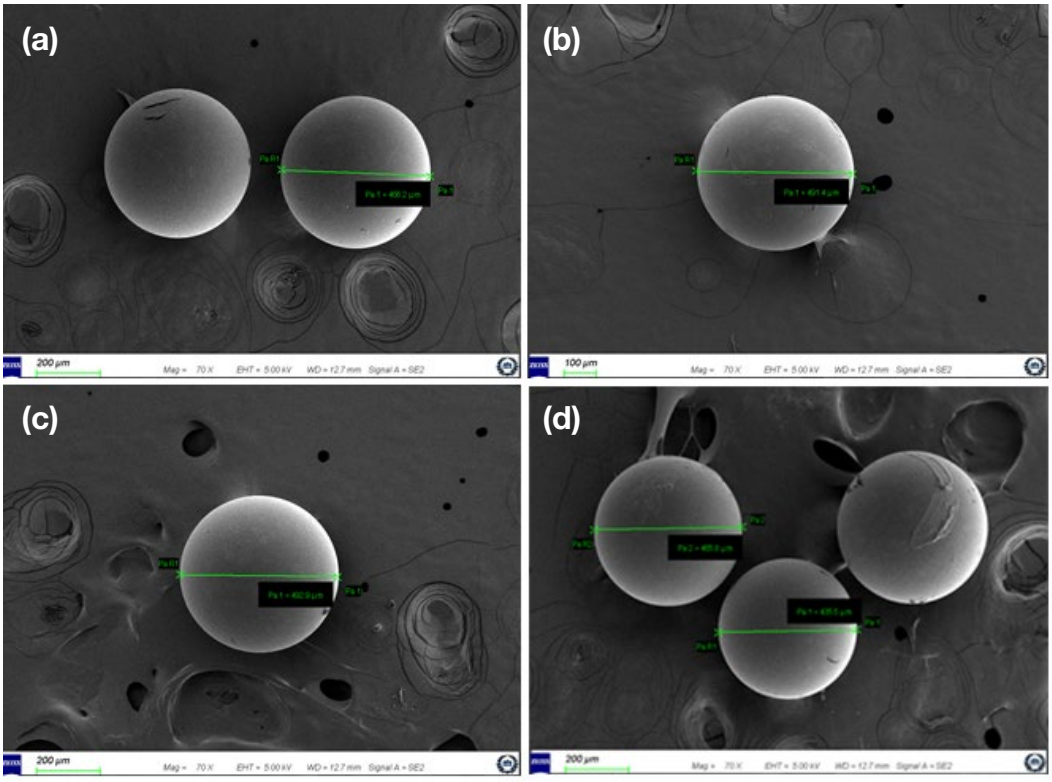

Fig. 2. FE-SEM images of gamma irradiated anion exchange resin. (a) 0 kGy (b) 300 kGy (c) 500 kGy (d) 700 kGy.

Table 2. Elemental change of anion exchange resin after gamma irradiation

Element (%)	Dose (kGy)			
	0	300	500	700
C	85.9	85.5	86.7	86.5
O	9.3	10.0	9.4	9.1
N	4.8	4.6	3.9	4.4

이온교환수지의 색깔이 점차 붉은색으로 변하고 심한 악취를 동반하여 산화 분해 반응이 일어났음을 알 수 있었다(사진 미기재).

감마선 조사에 의한 이온교환수지의 원소함량 변화는 Table 2와 같다. EDS 분석 결과 이온교환수지의 구성 원소인 탄소, 산소, 질소의 원소 비가 변화되었다. 이온교환수지의 탄소 함량 변화는 감마선 조사선량이 0, 300, 500, 700 kGy로 증가함에 따라 85.9, 85.5, 86.7, 86.5%로 증가되는 경향을 나타내었다. 산소 함량의 변화는 탄소 함량 변화와 반대의 결과를 나타내었으며, 감마선 조사선량이 0, 300, 500, 700 kGy로 증가함에 따라 9.3, 10.0, 9.4, 9.1%로 증가 후 다소 감소하였다. PS의 G(S)/G(X)는 30°C에서 0.02로 분해반응보다 가교반응이 더 활발하게 발생하기 때문에 조사선량이 증가함에 따라 탄소 함량이 증가하고 산소 함량이 감소한 것으로 생각된다. 질소 함량의 경우 감마선 조사선량이 0, 300, 500, 700 kGy로 증가함에 따라 4.8, 4.6, 3.9, 4.4%로 다소 감소하였다. 음이온교환수지에서 질소는 4차 암모늄기인 $-N(CH_3)_3$ 흡착 기능기에 의해 나타나는 것으로 감마선 조사에 의해 C-N 결합이 분해되어 이온교환수지의 아민기가 점차 감소하는 것으로 판단된다.

감마선 조사에 의한 음이온교환수지의 열중량 분석 결과는 Fig. 3과 같다. 전리방사선이 공기 중에 노출되면 다양한 라디칼을 생성하는데, 방사선 에너지와 라디칼 생성물에 의해 이온교환수지의 흡착 기능기가 분해된다. 음이온교환수지는 PS-DVB 구조에 $-N(CH_3)_3$ 기능기를 갖고 있어 유기착화제를 효율적으로 흡착하며 TGA 분석에 의해 4차 암모늄기의 분해가 분명하게 관찰된다. 일반적으로 TGA 분석에서 4차 암모늄기는 180~320°C에서 분해되고, PS-DVB는 400~600°C에서 분해되는 것으로 알려져 있다. Fig. 3에서 이온교환수지는 세 번에 걸쳐 분해되었다. 100°C에서 수분 증발에 의해 40~60%의 무게감

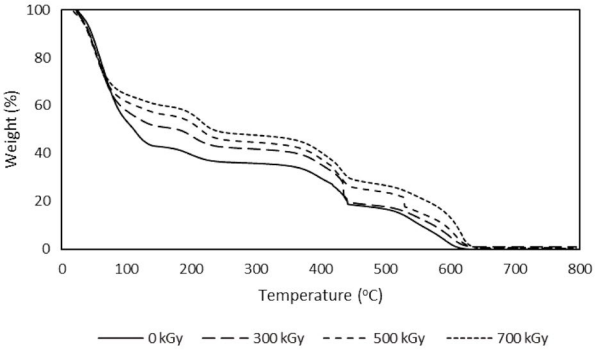

Fig. 3. TGA curves of gamma irradiated anion exchange resin.

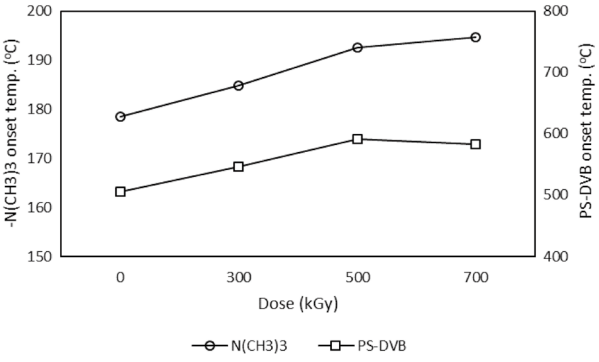

Fig. 4. Thermal degradation onset temperature of gamma irradiated anion exchange resin.

소가 관찰되었으며, 180~320°C 부근에서 4차 암모늄기가 분해되어 50~60%까지 감소하였고, 400~600°C에서는 PS-DVB가 분해되었다. 감마선 조사에 의한 수분의 무게감소는 이온교환수지의 가교반응으로 함수율이 감소하여 조사선량이 증가됨에 따라 무게감량의 정도가 감소하였다. 감마선 조사선량이 증가함에 따라 이온교환수지의 무게감소가 줄어들었는데, 이는 감마선 조사에 의해 가교반응이 관찰된 화학적 특성 변화와 유사한 결과를 나타내는 것이다. 이온교환수지가 감마선에 조사되었을 때 분해반응과 가교반응이 동시에 일어나는데, 열적 특성 변화에 대해서는 이온교환수지의 분해반응보다 가교반응에 의한 결과가 주로 반영되는 것으로 판단된다. 감마선 조사에 의해 PS backbone에 생성된 탄소라디칼이 재결합되어 가교됨으로써 방사선 분해에 대한 내성이 일부 증가되었으나 600°C 이상의 조건에서는 대부분 산화분해 되었다.

감마선 조사에 의한 음이온교환수지의 4차 암모늄기, PS-DVB의 분해시작 온도는 Fig. 4와 같다. 이온교환수

Table 3. Residue change of anion exchange resin after gamma irradiation

Temperature (°C)	Dose (kGy)			
	0	300	500	700
600	2.2	5.2	8.0	13.2
700	0	0.9	0.4	0
800	0	0.9	0.4	0.1

지의 4차 암모늄기의 분해시작 온도는 조사선량이 증가함에 따라 0, 300, 500, 700 kGy에서 178.4, 184.8, 192.5, 194.7°C로 증가하였다. PS-DVB의 분해시작 온도는 4차 암모늄기와 같이 조사선량이 증가함에 따라 0, 300, 500, 700 kGy에서 505.6, 546.9, 591.7, 582.4°C로 증가하였다. 음이온교환수지는 감마선 조사에 의한 손상이 심각하게 발생하는데, 본 연구에서는 이온교환수지의 가교반응에 의해 조사선량이 증가할수록 4차 암모늄기 및 PS-DVB의 분해시작 온도도 증가하였다. 음이온교환수지의 4차 암모늄기는 감마선 조사에 의해 질산으로 전환되어 이온교환수지의 분해를 촉진하는 것으로 알려져 있다. 또한 4차 암모늄기의 C-N 결합이 다른 분자결합에 비하여 상대적으로 약한 것으로 알려져 있어 TGA의 분해시작 온도만으로 음이온교환수지의 감마선 분해 내성이 증가한다고 결론지을 수 없을 것으로 판단된다.

TGA 분석에 의한 음이온교환수지의 열분해 잔류물은 Table 3과 같다. 이온교환수지의 열분해 잔류물은 600°C에서 감마선 조사선량이 증가함에 따라 0, 300, 500, 700 kGy에서 2.2, 5.2, 8.0, 13.2%로 증가하였다. 이는 분해시작 온도 변화와 일치하는 결과로 감마선 조사에 의한 가교반응으로 잔류물이 증가한 것으로 판단된다. 700°C 이상에서는 PS-DVB의 대부분이 완전히 산화되어 조사선량과 무관하게 1% 이하로 관찰되었다. 감마선 조사선량이 증가함에 따라 가교반응에 의해 분해시작 온도 및 잔류물이 증가되어 열적 특성이 일부 향상된 것으로 분석되었다.

4. 결 론

현재 원자력시설에서 사용되고 있는 음이온교환수지에 고선량의 감마선을 조사하여 이온교환수지의 화학적 및 열적 특성 변화를 고찰하고 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 감마선 조사에 의해 PS-DVB backbone이 산화되어 CO-O-CO, C-O, O-H, C=C 등의 결합이 생성되었다. 또한 4차 암모늄기의 C-N 결합이 분해 및 산화되어 N-O 결합이 생성됨으로서 흡착 기능기의 손상이 확인되었다.
2. 감마선 조사에 의한 음이온교환수지의 탄소 함량은 300 kGy에서 다소 감소하였으나, 500 kGy 이상에서는 가교반응이 활발히 발생하여 증가되었다. 산소 함량은 탄소 함량 변화와 정반대의 경향을 보였으며, 질소 함량은 조사선량이 증가됨에 따라 4차 암모늄기가 분해되어 점차 감소하였다.
3. 음이온교환수지의 열중량 분석 결과 조사선량이 증가함에 따라 4차 암모늄기 및 PS-DVB의 분해시작 온도가 증가하였으며 분해 잔유물이 증가하였다. 감마선 조사에 의한 열적 특성 변화는 음이온교환수지의 일부가 분해되고 PS backbone이 가교된 화학적 특성 변화와 유사하게 나타났다. 그러나 4차 암모늄기가 분해되는 온도가 낮아 분해시작 온도의 증가만으로 감마선 분해 내성이 향상되었다고 해석하기는 어려운 것으로 판단된다.

사 사

본 연구는 2020년도 산업통상자원부의 재원으로 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구과제입니다. (No. 20203210100370)

참고문헌

1. Nash KL, Lumetta GJ, Clark SB and Friese JI. 2006. Significance of the nuclear fuel cycle in the 21st century. *ACS Symp*. **933**:167-173.
2. Nuclear Regulatory Commission. 2002. Release of radionuclides and chelating agents from full-system decontamination ion-exchange resins, NUREG/CR-6766, U.S. NRC, Office of Nuclear Regulatory Research, Washington, D.C.
3. Kao DY, Chen LC, Wen TJ and Chu CF. 2016. Study on leachable behavior of cation exchange resin. *J. Nucl. Sci. Technol*. **53**:921-927.
4. Stahlbush JR and Storm RM. 1990. A decomposition

mechanism for cationn exchange resins. *React. Polym.* **13**:233-240.
5. Devi PR, Bhatt H, Deo M, Verma R and Reddy A. 2014. Effect of gamma irradiation on the ion exchange capacity of polyaniline. *Radiat. Phys. Chem.* **96**:75-80.
6. Juang RS and Lee TS. 2002. Oxidative pyrolysis of organic ion exchange resin in the presence of metal oxide catalysts. *J. Hazard. Mater.* **B92**:301-314.
7. Wang P, Khayambashi A, Zu J and Wei Y. 2017. Study the radiation effects on 4-vinylpyridine-based porous resins in 99Tc adsorption. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **311**:301-306.
8. Panov AV, Alexakhin RM, Prudnikov PV, Novikov AA and Muzalevskaya AA. 2009. Influence of protective activity on 137cs accumulation by farming plants from soil after chernobyl accident. *Pedology J.* **4**:484-497.
9. Park Y, Lee YC, Shin WS and Choi SJ. 2010. Removal of cobalt, strontium and cesium from radioactive laundry wastewater by ammonium molybdophosphate-polyacrylonitrile (AMP-PAN). *Chem. Eng. J.* **162**:685-695.
10. Rhee IH. 1999. Binary and Tertiary Cation Exchanges: The effect of electrolyte anions on selectivity and adsorption capacity. *J. Kor. Sci. Env. Eng.* **4**:195-206.