JOURNAL OF RADIATION INDUSTRY

Original article

16(2) : 129-134 (2022)
https://doi.org/10.23042/radin.2022.16.2.129

고선량 감마선 조사에 의한 이온교환수지 특성 변화
1. 양이온교환수지 화학적 및 열적 특성 변화

임승주[1], 최왕규[2,*]

[1]한국원자력연구원 방사선연구부, [2]한국원자력연구원 해체기술연구부

Chemical and Thermal Characteristics of Cation 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 Chemical and thermal characteristics of cation exchange resin after gamma irradiation were investigated. Degradation of cation exchange resin predominantly occurred up to a dose of 500 kGy, while the balance of degradation and crossfiring reaction was maintained at a dose of 700 kGy. Carbon content decreased with gamma irradiation up to a dose of 500 kGy, but increased above dose. The change of oxygen content was oppositely observed to that of carbon. Surfer content consistently decreased because of degradation of sulfone group. Unlike chemical characteristics of gamma irradiated resin, degradation onset temperature of sulfone group and PS-DVB decreased with gamma irradiation. The amount of degradation residue of cation exchange resin resulted from gamma induced chemical characteristics of resin, not thermal characteristics.

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

1. 서 론

이온교환은 이온성 오염물질과 이온교환수지의 고체 표면에서 일어나는 가역적 화학양론적 상호작용으로 약 200년 전부터 체계적인 연구가 진행되었다. 수중의 이온성 오염물질을 제거하기 위해 초창기 이온교환수지는 clay, sand, charcoal 등 다양한 형태의 천연물질이 사용되었으나, 1930년대 유기이온교환수지의 합성법이 개발되어 원자력산업의 발전과 함께 다양한 이온교환수지가 합성되었다. 원자력산업은 1940년대부터 이온교환수지의 주요 사용처가 되어왔으며, 오늘날 원자로 일차계통의 냉각수 유지, 핵연료봉에서 분리된 핵종의 제거, 플루토늄 및 초우라늄 원소의 재생, 동위원소 생산, 폐기물 관리 등 광범위한 분야에서 사용되고 있다. 특히 원자력발전소 일차계통의 유지보수 과정에서 발생되는 각종 핵종을 제거하기 위해 양이온교환수지가 사용되는데 방사선 피폭에 의해 이온교환수지가 분해되어 핵종이 누출되는 사고가 발생하기도 한다[1-4].

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

상업용으로 생산되는 양이온교환수지는 대부분 술폰기(-HSO_3)를 갖고 있으며 polystyrene (PS)에 divinylbenzen (DVB)이 가교된 PS-DVB 기반의 이온교환수지가 유통되고 있다. PS-DVB 형태의 양이온교환수지에 대한 방사선 조사 안정성은 가교된 DVB의 함량에 의해 결정되는데, 일반적으로 이온교환수지의 가교도가 높을수록 방사선에 대한 분해 안정성이 높은 것으로 알려져 있다. 양이온교환수지는 음이온교환수지에 비해 방사선에 대한 내성이 강한 것으로 알려져 있으나 고선량의 방사선이 지속적으로 조사되는 경우 술폰기가 분해되어 이온교환용량이 감소하게 된다[5-7]. 또한 산소 및 습도가 높은 분위기에서 방사선에 노출될 경우 술폰기 및 PS-DVB backbone의 분해가 가속화되어 화학적 및 열적 특성이 변하게 된다. 그러나 고선량의 방사선 조사에 의한 양이온교환수지의 특성 변화 관련 연구결과는 아직 부족한 상황이다[8,9]. 원자력 시설에서 사용되는 양이온교환수지는 styrene과 DVB을 공중합 시킨 후 술폰기를 치환시킨 강산성 이온교환수지가 가장 널리 사용되고 있다. 이러한 양이온교환수지는 흡착기능기에 대한 열화 특성이 우수하여 120°C 정도의 고온에서도 사용이 가능하여 화학적 및 열적 안정성이 높은 것으로 보고되고 있으나, 방사선 조사에 의한 특성 변화에 대한 연구는 미진한 상황이다[10].

본 연구에서는 고선량의 감마선 조사에 의한 양이온교환수지의 화학적 구조 변화 및 열적 분해 특성 변화를 연구하였다. 이온교환수지는 방사성 핵종을 취급하는 원자력시설에서 많이 사용되기 때문에 방사선에 의한 이온교환수지의 변화 특성을 고려하여 취급하여야 한다. 특히 원자로 일차계통에서 발생되는 방사성 핵종 중 코발트에 의한 이온교환수지의 열화가 심각하게 발생되기 때문에 ^{60}Co 선원을 이용하여 고선량의 감마선 노출에 의한 이온교환수지의 특성 변화를 연구하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 양이온교환수지 감마선 조사

본 연구에서는 감마선 조사에 의한 열화 특성을 평가하기 위해 Rohm & Haas사에서 판매하는 원자력 등급의 양이온교환수지인 Amberite IRN77을 구입하였으며 판매사에서 제공한 물리화학적 특성은 Table 1과 같다. 핵종 및 유기착화제가 흡착된 이온교환수지는 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 77.

Parameter	IRN 77
Ionic form	H + form
Matrix	gel
Copolymer	styrene-DVB
Particle size (μm)	650 ± 50
Ion exchange capacity (eq L^{-1})	≥ 1.9
Moisture content (%)	49~55
Operating pH	0~14
Max. operating temperature (°C)	150

2.2. 시험 및 분석

감마선 조사에 따른 이온교환수지의 화학적 및 열적 특성 변화를 평가하기 위해 적외선 스펙트럼 분석(IR), 전계방출형 주사전자현미경 분석(FE-SEM), 에너지분산 분광분석(EDS), 열중량 분석(TGA) 실험을 수행하였다. IR 분석은 ALPHA (BRUKER, USA) 기기를 이용하여 IR spectrum을 측정하였다. IR spectrum의 변화를 비교하기 위해 spectrum의 변화가 거의 없는 1460 cm^{-1} (CH_3 stretching)의 파장을 기준으로 정규화하여 감마선 조사에 의한 변화를 분석하였다. FE-SEM 분석은 Merlin Compact (Carl Zeiss, Germany) 기기를 이용하였으며, EDS 분석을 위해 AZtec Energy_X-MaxU (OXFORD, England) 기기를 이용하여 측정하였다. 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 양이온교환수지의 IR spectrum 변화는 Fig. 1과 같다. 원자력시설에서 보관하고 있는 이온교환수지는 일반적으로 공기 중에 장기간 노출되기 때문에 감마선과 산소에 의한 이온교환수지의 분해 및 가교반응이 발생한다. Fig. 1에서와 같이 1030 cm^{-1}에서 sulfoxide인 S=O stretching, 1410 cm^{-1}에서 sulfate인 S=O

stretching이 관찰되어 IRN77의 핵종 흡착기인 술폰기를 확인하였고, 1450 cm^{-1}에서 methyl group의 alkane인 C-H bending이 관찰되어 PS-DVB의 비닐기가 확인되었다. 또한 1120 cm^{-1}에서 secondary alcohol인 C-O stretching, 1155 cm^{-1}에서 aliphatic ether인 C-O stretching, 1600, 1630 cm^{-1}에서 conjugated alkene인 C=C stretching이 관찰되어 감마선 및 산소에 의한 비닐기의 알코올, 에테르, 불포화결합이 확인되었다. 감마선을 300, 500 kGy으로 조사한 경우 분해반응이 가교반응에 비해 우세하게 발생하여

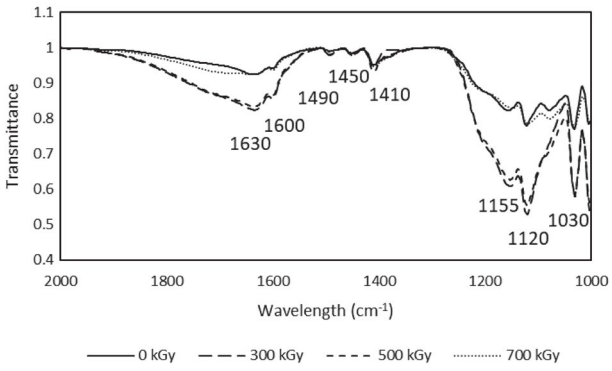

Fig. 1. IR spectra of gamma irradiated cation exchange resin.

C-O stretching, C=C stretching의 피크가 증가하였다. 반면 700 kGy로 조사한 경우 가교반응과 분해반응이 비슷하게 발생하여 감마선을 조사하지 않은 경우와 매우 유사한 IR spectrum을 나타내었다. 이에 따라 양이온교환수지에 감마선을 조사하는 경우 500 kGy까지 분해반응이 가교반응에 비해 다소 우세하게 나타나지만, 700 kGy로 조사하는 경우 분해반응과 가교반응이 비슷한 정도로 발생됨을 알 수 있었다.

감마선 조사에 따른 양이온교환수지의 표면 변화 사진은 Fig. 2와 같다. 양이온교환수지의 술폰기는 방사선 조사에 의해 상대적으로 쉽게 분해되는 것으로 알려져 있어 이온교환수지에 흡착된 핵종의 누출 가능성에 대한 면밀한 검토가 필요하다. 이에 따라 우선적으로 이온교환수지에 대한 방사선 손상 특성을 파악하여 핵종 누출 가능성에 대한 기초 자료로 사용하였다. Fig. 2와 같이 감마선 조사선량과 무관하게 이온교환수지 표면의 균열과 같은 물리적 변화는 관찰되지 않았다. 또한 이온교환수지의 직경도 약 500 μm를 유지하여 감마선 조사에 따른 표면 변화는 미미하였다. 그러나 감마선 조사선량이 증가함에 따라 이온교환수지의 색깔이 점차 검은색으로 변하여 분해 또

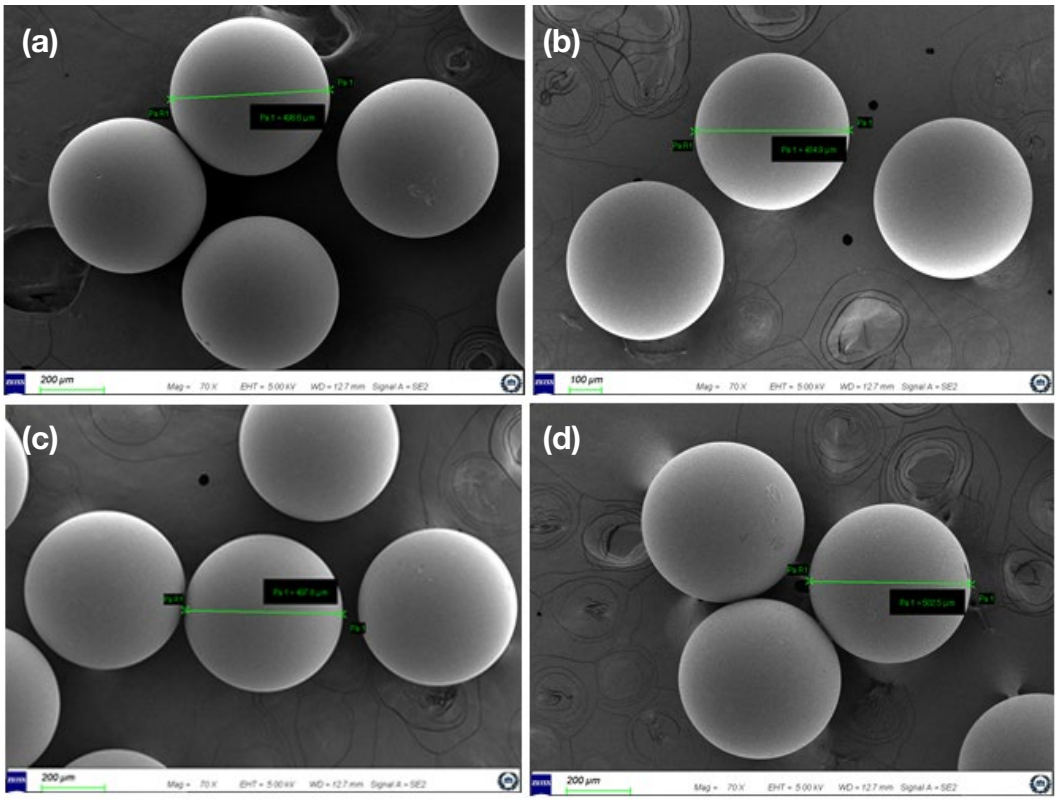

Fig. 2. FE-SEM images of gamma irradiated cation exchange resin. (a) 0 kGy, (b) 300 kGy, (c) 500 kGy, (d) 700 kGy.

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

Element (%)	Dose (kGy)			
	0	300	500	700
C	69.6	67.8	66.5	67.1
O	23.8	26.0	27.1	26.9
S	6.6	6.2	6.4	6.0

는 가교 등의 화학적 변화가 일어났음을 알 수 있었다(사진 미기재).

이온교환수지의 EDS 분석에 따른 원소함량 변화는 Table 2와 같다. 감마선 조사 후 이온교환수지의 구성 원소인 탄소, 산소, 황의 원소 비가 다소 변화되었다. 탄소 함량은 조사선량이 0, 300, 500, 700 kGy로 증가함에 따라 69.6, 67.8, 66.5, 67.1%로 변화하였다. 산소 함량은 탄소 함량과 반대로 감마선 조사선량이 0, 300, 500, 700 kGy로 증가함에 따라 23.8, 26.0, 27.1, 26.9%로 증감하였다. 이는 PS backbone에 생성되는 탄소라디칼의 결합에 의한 가교반응이 발생하며, 공기 중의 산소가 반응하고 하이드록실 라디칼에 의한 산화 반응으로 카르보닐기 또는 카르복실기로 산화되거나 PS backbone에 알코올기가 생성되었기 때문이다. PS의 G(S)/G(X)는 30°C에서 0.02로 분해반응보다 가교반응이 더 활발하게 발생하는 것으로 알려져 있는데, 본 연구에서는 조사선량이 증가함에 따라 가교반응과 분해반응이 비슷하게 발생하여 탄소 및 산소 함량이 약 3% 범위에서 증감한 것으로 생각된다. 황의 경우 감마선 조사선량이 0, 300, 500, 700 kGy로 증가함에 따라 6.6, 6.2, 6.4, 6.0%로 다소 감소하였다. 양이온교환수지에서 황은 $-SO_3H$ 흡착 기능기에 의해 나타나는 것으로 감마선을 조사함에 따라 이온교환수지의 술폰기가 계속해서 분해되어 점차 감소하는 것으로 분석되었다.

공기분위기에서 측정한 양이온교환수지의 열중량분석 결과는 Fig. 3와 같다. 감마선이 공기에 노출되어 전리되었을 경우, 공기 중 수분과 반응하여 다양한 라디칼이 생성된다. 이러한 라디칼은 감마선에 의해 생성되는 전자와 함께 이온교환수지를 분해하는 주요 원인이 된다. 본 연구에서 사용한 이온교환수지는 PS-DVB 구조에 $-SO_3H$ 기능기를 갖는 양이온교환수지로서 TGA 분석에 의해 250~350°C에서 분해되는 술폰기와 400~600°C에서 분해되는 PS-DVB 구조의 열적 분해 특성 변화가 명확하

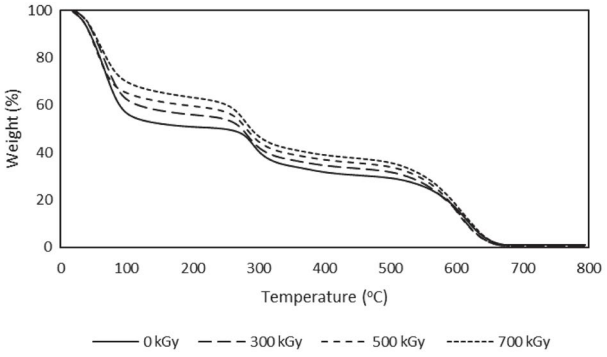

Fig. 3. TGA curves of gamma irradiated cation exchange resin.

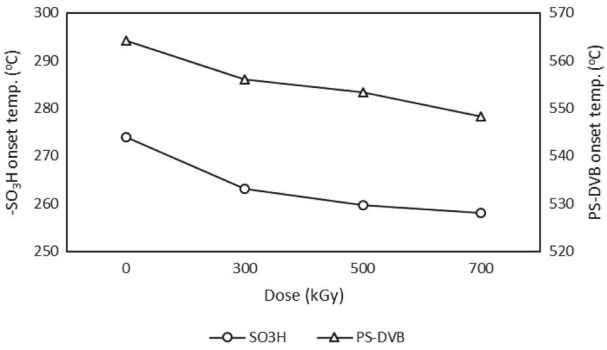

Fig. 4. Thermal degradation onset temperature of gamma irradiated cation exchange resin.

게 나타난다. Fig. 4에서 이온교환수지의 무게는 세 번에 걸쳐 감소되었다. 100°C에서 수분이 증발되어 40~50%의 무게가 감소되었으며, 250~300°C 부근에서 술폰기가 분해되어 60~70%까지 감소하였고, 400~600°C에서 PS-DVB가 분해되어 대부분의 이온교환수지가 분해되었다. 감마선 조사에 의한 수분의 무게감소는 이온교환수지의 가교반응으로 함수율이 감소하여 조사선량이 증가됨에 따라 무게감량의 정도가 감소하였다. 또한 감마선 조사선량이 증가함에 따라 이온교환수지의 무게감소가 줄어들었는데, 이는 감마선의 분해반응 또는 가교반응에 따른 열적 특성 변화가 화학적 특성 변화와 다르게 나타남을 보여주는 것이다. 감마선 조사에 의해 이온교환수지의 분해반응이 우세하게 발생하는 경우에 분해반응과 동시에 가교반응도 일부 발생하는데, 이온교환수지의 열적 특성 변화는 분해반응 보다 가교반응의 결과에 의존하여 나타남을 알 수 있었다. PS-DVB의 감마선 가교반응으로 방사선 분해에 대한 열분해 내성이 일부 발생하였으나, 분해온도가 증가함에 따라 이온교환수지가 완전히 산화분

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

Temperature (°C)	Dose (kGy)			
	0	300	500	700
600	16.3	15.5	15.2	17.8
700	0.9	0.7	1.1	0.8
800	1.0	0.7	1.1	0.8

해 되었다.

양이온교환수지의 술폰기, PS-DVB의 분해시작 온도는 Fig. 4와 같다. 이온교환수지의 술폰기 분해시작 온도는 조사선량 증가에 따라 감소하여 0, 300, 500, 700 kGy에서 274.0, 263.2, 259.7, 258.1°C로 감소하여 감마선 조사에 의한 이온교환수지의 열화가 가속화됨을 알 수 있었다. 또한 이온교환수지를 구성하고 있는 PS-DVB의 분해시작 온도도 조사선량 증가에 따라 감소하여 0, 300, 500, 700 kGy에서 564.1, 556.0, 553.4, 548.3°C로 감소하였다. 감마선 조사에 의한 이온교환수지의 분해는 공기 중의 수분 및 산소에 의해 라디칼이 생성되어 유기고분자 표면에서 산화 및 환원반응의 결과로 나타나는데, 양이온교환수지의 경우 술폰기가 감마선 조사에 의해 황산으로 전환되어 이온교환수지의 분해를 촉진하는 것으로 알려져 있다. 이러한 열화 반응은 라디칼 생성 및 반응의 정도에 따라 열적, 동력학적 변화로 나타나며, 일반적으로 핵종을 흡착한 경우 흡착하지 않은 이온교환수지에 비하여 더 높은 감마선 내성을 나타낸다(Nash *et al*. 2006; Baidak and LaVerne 2010).

TGA 분석에 의한 양이온교환수지의 열분해 잔류물 결과는 Table 3과 같다. 이온교환수지의 열분해 잔류물은 600°C에서 PS-DVB의 80~90%가 분해되어 조사선량 증가에 따라 0, 300, 500 kGy에서 16.3, 15.5, 12.2%로 감소하였으며, 700 kGy에서 17.8%로 다소 증가하였다. 이는 감마선 조사에 의한 분해 및 가교반응의 화학적 변화 특성과 일치하는 것으로, 열적 특성 변화와 달리 이온교환수지의 화학적 변화 결과에 따라 잔류물이 발생됨을 알 수 있었다. 700°C 이상에서는 PS-DVB의 99% 이상이 분해되어 조사선량과 무관하게 1% 이하의 잔류물이 측정되었다. 감마선 조사선량이 증가함에 따라 가교반응에 의해 이온교환수지의 무게감소 축소와 잔류물의 일부 증가가 나타났으나, 술폰기와 PS-DVB의 분해시작 온도가 감소하여 감마선 노출 시간이 증가함에 따라 이온교환수지가 빠르게 분해되었다.

4. 결 론

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

1. 감마선 조사선량 300, 500 kGy에서는 분해반응이 가교반응에 비해 우세하게 발생하여 C-O, C=C 등의 양이온교환수지의 분해가 확인되었으나 700 kGy에서는 가교반응이 활발히 발생하였다.
2. 감마선 조사에 의하여 조사선량 500 kGy까지 탄소 함량이 감소하였으나 700 kGy에서 다소 증가하였다. 산소 함량은 탄소 함량 변화와 반대의 경향을 나타내었으며, 황 함량은 감마선 조사선량이 증가함에 따라 술폰기가 분해되어 지속적으로 감소하였다.
3. 화학적 특성 변화와 달리 조사선량이 증가함에 따라 술폰기 및 PS-DVB의 분해시작 온도가 감소하여 열적 안정성이 감소하였으나, 온도 증가에 의한 잔류물 발생은 IR 및 EDS 변화와 일치하였다.

사 사

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

참고문헌

1. Vejmelk P and Koster R. 1990. Leach studies of chelating agents and influence on radionuclide leaching from simulated LLW/ILW cement waste forms, Proceedings of Waste Management '90.
2. Draye M, Nsouli B, Allali H, Lemaire M and Thomas JP. 1997. Gamma-ray-induced modifications of the chemical structure of an ion exchange resin. *Polym. Degra. Stab.*

56:157-167.
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. Ito T, Nagaishi R, Kimura T and Kim SY. 2015. Study on Radiation Effects on (MOTDGA-TOA)/SiO_2-P Adsorbent for separation of platinum group metals from high-level radioactive waste. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **305**:419-427.
9. Iwai Y, Yamanishi T, Hiroki A and Tamada M. 2009. Radiation induced degradation in ion exchange resins for a water detritiation system. *Fusion Sci. Technol.* **56**:163-167.
10. Iwai Y, Hiroki A, Tamada M, Isobe K and Yamanishi T. 2010. Radiation deterioration of ion-exchange nafion N117CS membranes. *Radiat. Phys. Chem.* **79**:46-51.