

## 화학반응 및 열처리에 의한 유기-실리카 복합이온교환수지의 안정화

김인태\*, 박근일, 김환영, 유재형(한국원자력연구소), 박환서(충남대), 김준형(한국원자력연구소)

### 요 약

기본매질인 다공성 실리카에 phosphonic acid 관능기를 갖는 폴리스타이렌을 부착시켜 고산성 조건에서 다가의 금속이온에 대한 흡착능을 향상시킨 이온교환체를 대상으로 Si, Na, P, Ti 등의 성분을 첨가하면서 반응시켜 얻은 생성물을 열처리한 후 열중량 및 XRD분석을 실시하여 유기관능기를 갖는 수지를 무기물화하여 안정화(고형화)하는 방안을 연구하였다.

### 1. 서론

특정이온에 대한 선택적 흡착제거 성능을 높이기 위하여 다공성 실리카의 기본매질에 착염성(chelating)의 phosphonic acid 관능기를 갖는 폴리스타이렌 계통의 폴리머를 부착시켜서 기존의 술폰산 및 아민계 유기이온교환수지로서는 힘들었던 극미량 오염물질의 제거 및 농축, pH가 매우 낮은 고도의 산성 용액으로부터 특정 방사성 이온의 제거와 같은 용도에 활용 가능하도록 개발된 미국 E사의 이온교환수지 (이하 'DPS 수지'로 칭함)를 미국에서는 사용후핵연료의 재처리시에 발생하는 질산을 함유하는 폐액으로부터 악티 및 란타늄 원소를 제거하는데, 한국에서는 원자력발전소의 저준위 폐액으로부터 핵분열 생성물질을 제거하는데 활용하기 위한 연구가 수행중이다. 핵종의 흡착/제거에 사용된 DPS 수지는 최종 처분을 위하여 안정한 형태로 처리되어야 하는데 단순열처리(1,000℃)를 통한 실험결과 부피가 상당히 감소되면서 경질의 무기분말로 가공이 가능하였으나 내침출성을 높이고 최종처분시의 안정성을 높이기 위해서는 monolithic한 고화체로 제조하는 것이 필요하므로 DPS수지에 여러 가지 성분을 첨가하면서 겔화(gelation)반응의 가능성을 검토하여 보았다. 또한 반응 생성물을 열처리하여 결정특성을 살펴보았다. 본 실험을 통해 적정 반응물질 및 조건을 도출하고 고화체를 제조하여 내침출특성, 기계적 물성 (미세경도, 압축강도), 미세구조 변화, 감량특성 등의 평가가 계속적으로 진행될 것이다.

### 2. 실험재료 및 방법

흡착실험을 거치지 않은 인수상태 그대로의 DPS 수지를 대상으로 Si, Na, P, Ti 등의 성분을 첨가하여 반응을 시키면서 DPS수지의 상태 변화를 육안 및 광학현미경을 통해 관찰하고, 반응 생성물을 대상으로 열중량분석을 실시하여 열처리에 따른 상변화 및 감량특성을 고찰하였다. 또한 1) 생성물질을 110℃에서 24시간 건조 후, 2) 건조생성물을 500℃ 및 1,000℃에서 1시간동안 열처리한 후에 각 물질을 대상으로 XRD분석을 실시하여 생성된 결정상을 분석하였다.

### 3. 결과 및 고찰

핵종 흡착실험에 사용되지 않은 인수상태의 DPS수지는 열중량 분석결과, 구성성분은 수분 38.8%, 유기물 11.3% 및 무기물 약 49.9%로서 핵종(또는 유해중금속) 흡착에 사용되는 관능기를 갖는 유기물의 양이 상대적으로 적었다. 상당량의 수분을 포함하는 인수상태 DPS수지를 다른 무기성분과 반응시켰을 때의 특성은 다음과 같았다.

물 또는 EtOH 존재하는 DPS수지 용액상에 NaOH를 첨가하여 반응시킬 경우에는 NaOH

부가량이 증가함에 따라 수지는 응집하며 점착력이 있는 반죽상으로 전환되었다. 물 또는 EtOH 존재하는 DPS수지 용액상에  $P_2O_5$ 를 첨가하여 반응을 시킬 경우에는 NaOH와는 달리 응집현상은 없으며, 유기물의 분해가 일어남이 관찰되었다. 따라서  $P_2O_5$  양이 증가함에 따라 흑색 phase가 증가하고 그 자체의 점성에 의해 덩어리거나 화학적 응집 정도는 낮았다. DPS수지에 NaOH와  $P_2O_5$ 를 순차적으로 부가한 경우에는 수지는 NaOH와 반응하여 점착력이 있는 반죽상을 형성하는데 이 상태에서  $P_2O_5$ 를 부가시에는 균일성은 떨어지나,  $P_2O_5$ 의 부가량이 증가할수록 상대적으로 미세한 분말을 얻을 수 있었다. 그림 1과 2에 열처리조건에 따른 XRD 분석결과와 생성물의 열중량분석 결과를 나타내었다. DPS수지에 위와는 반대로  $P_2O_5$ , NaOH의 순서로 부가한 경우에는 수지는  $P_2O_5$ 와 반응하여 흑색 phase 형성하는데 이 상태에서 NaOH를 부가하여도 반죽상은 얻어지지 않으며 입자상으로 형성되었다. 이때 물이나 에탄올과 같은 용매가 없어도 충분한 혼합으로 균질한 분말을 얻을 수 있었다.

NaOH 또는  $P_2O_5$ 를 DPS수지(물 또는 EtOH 없음)와 접촉시킬 경우에는 급격한 반응에 의해 생성물의 불균일성이 커지므로 이를 제어하기 위해  $TiO_2$ 를 Na 또는 Ca의 두 성분 또는 수지와 혼합하여 반응시킬 경우에는 국부적으로 빠른 반응이 일어나기는 하지만 입자의 균일성을 증대시킬 수 있었다. 이때  $P_2O_5$ 의 양이 많을수록 급격한 반응이 우월하므로,  $P_2O_5$ 의 양을 줄여서 NaOH와 반응시에 발생하는 열을 이용하며, 다른 첨가제와 여분의 NaOH 그리고 수지와 반응 촉진시키는 수단으로 활용하는 것이 효과적일 것으로 보이며, 적절한 용매의 양 또한 균일성을 증진시키는 변수가 될 것이다. DPS수지를 titanium isopropoxide(Ti(IP))와 접촉시키면 Ti(IP)는 수지와 표면반응을 하며 생성물인 Ti-phosphate 화합물에 의해 입자간 응집이 일어나는 것으로 생각되었다. 이에 Ca를 첨가할 경우에는 XRD 분석자료로는 확인은 되지 않으나 열처리시 효과적으로  $TiO_2$ 계나 Ca-Ti계 산화물 매질 (CaTiO3 등) 내에 수지를 혼입할 수 있을 것으로 판단되었다.

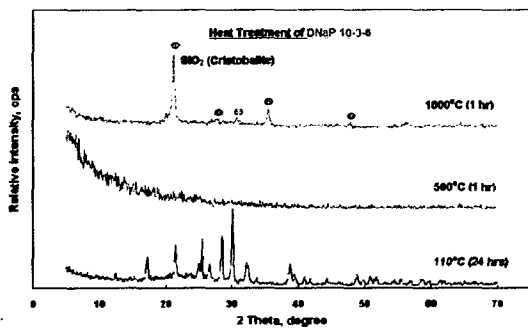


Fig. 1. XRD pattern of DPS-Na-P reaction product after different heat treatment

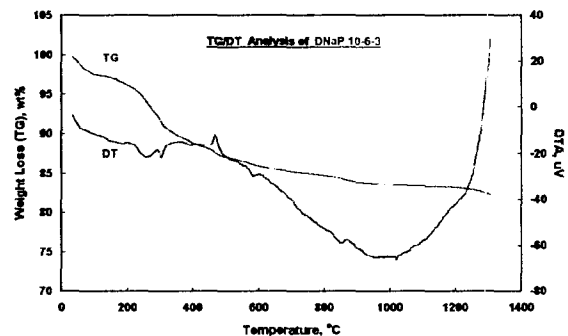


Fig. 2. Thermogravimetric curve of DPS-Na-P reaction product

#### 감사의 글

본 연구는 과학기술부의 원자력 연구개발사업의 일환으로 수행되었습니다

#### 인용문헌

- 1) R. Chiarizia, E.P. Horwitz and K.A. D'Arcy, CONF-960746-1, USA (1996).
- 2) J.V. Beitz and C.W. Williams, Metal ion coordination studies on a silica-based ion exchange resin before and after heating, Argonne National Lab., USA (2000).