

비등온 TGA 방법에 의한 이온교환수지의 고온 분해 특성 해석

여선옥, 양희철, 조용준, 은희철, 전종선*, 김위수*
 한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 덕진동 150-1번지
 *주)에네시스, 대전시 유성구 구암동 328번지
sunoky@kaeri.re.kr

1. 서론

페이온교환수지는 유기성 고체폐기물이므로 감용효과가 큰 소각방법으로 처리하는 것이 바람직하나 소각처리가 그리 용이하지 않다. 소각로 내에서 입자상의 난분해성 고분자 유기물인 이온교환수지는 소각로 하부로 떨어져 산소의 순환이 잘 이루어 지지 않는 회분(재)층에 고정탄소 화합물의 형태로 잔류하는 경향이 있어 완전한 분해처리가 쉽지 않다. 고온난류소각의 경우, 소각로 내 높은 온도 및 큰 기체의 유동 효과로 폐수지 입자의 분해효율을 증대시킬 수 있다. 그러나 이 경우에는 이온교환수지가 함유하고 있는 Cs, Sr 등의 방사성 핵종이 고온의 화염온도에서 쉽게 휘발하므로 이의 배출이 문제시 된다. 또 양이온교환수지는 분해될 때 산성가스인 SO₂를 과량 발생하여 소각로 장치를 부식시키고, 그 결과 이차폐기물인 산성폐수를 과량 발생시켜 감용비를 크게 저하시킨다. 소각과 마찬가지로 고온의 화염이 수반되는 플라즈마, 고온용융, 유리화 등도 이러한 문제점에서 자유롭지 못하여 경제성이 적다. 현재까지 페이온교환수지는 발생원에 보관되고 있거나, 특수한 용기(고건전성용기 등)에 담겨 저장되고 있는 실정이다. 따라서 앞에서 언급한 소각처리시의 여러 문제점을 배제하면서 소각과 같은 높은 감용 효과를 줄 수 있는 비화염 소각대체기술의 적용에 의한 페이온교환수지의 분해처리가 필요하다[1].

본 연구에서는 핵종의 휘발이 억제되고, SO₂와 같은 부식성 유해가스를 근원적으로 발생시키지 않는 비화염소각대체공정인 용융염산화공정의 개발에 필요한 기본 자료를 TGA 분석을 통해 구축하고자 하였다. 본 연구의 목적은 이온교환수지의 고온 열분해 및 산화분해에 대한 기본특성을 이해하는데 있으며, 또 앞으로 진행될 이온교환수지 분해반응의 Activation Energy 분석, 반응기구 규명 및 각 단계별 반응에 대한 반응속도론적 해석에 필요한 다양한 가열속도 및 산소분위기에 따른 이온교환수지 분해속도에 대한 Non-Isothermal TGA Data를 정리하는데 있다[2-4].

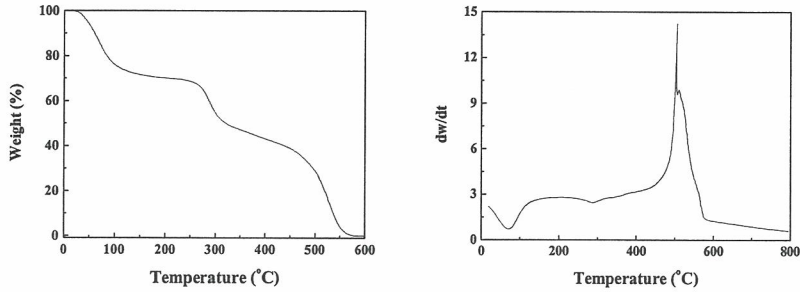
2. 실험 및 결과

다중 시료의 열중량 분석이 가능한 Proximate Analyzer (MAC-600, LECO Co.)를 이용하여 실험을 수행하였으며, Amberlite IRN-77(양이온교환수지) 및 IRN-78(음이온교환수지)를 시료로 사용하였다. 표 1에 약 50여회(같은 조건에서 2회)에 걸쳐 수행된 TGA 실험 방법을 나타내고, 결과의 한 예로서 양이온교환수지의 산소분위기에 따른 온도에 따른 무게감소 특성에 대한 TGA 및 DTA 그래프를 그림 1에 나타내었다. 양이온교환수지는 약 200°C 이하의 온도에서 수분을 배출하고, 약 300-500°C의 온도에서 가스화하는 휘발분을 배출한다. 고정탄소의 경우 질소분위기에서는 휘발되지 않으며, 산소와의 접촉에 의한 표면반응으로 분해되는데 이 반응은 산소와의 접촉이 좋으면 약 500°C 이상의 온도에서는 빠르게 일어난다.

표 1. 단계별 열중량분석시험방법

	시료무게(g)	산소농도(%)	운전온도(°C)	승온속도(°C/m in)	TGA시험 조건수
수분	0.5	0 (N ₂)	107	5, 10, 15, 20	4
휘발분		0 (N ₂)	107-950	5, 10, 15, 20	4
고정탄소		25, 50, 75, 100	0-1000	5, 10, 15, 20	16

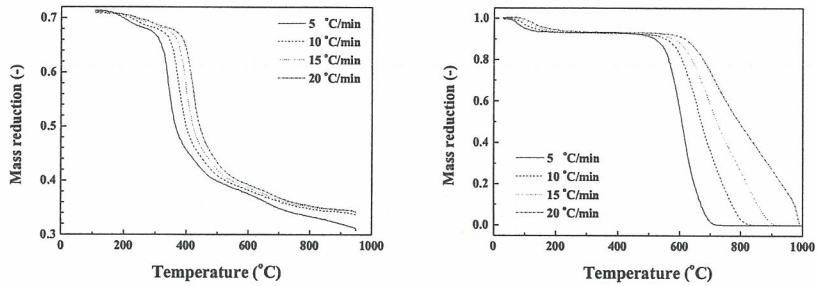
그림 2에 실험결과의 대표적인 다른 예로서 질소분위기에서 온도 증가속도에 휘발성분의 무게변화특성을 (a)에, 100% 산소분위기에서 승온 속도 변화에 따른 고정탄소 성분의 무게감량 특성을 (b)에 나타내었다.



(a) 열적감량곡선

(b) DTA 곡선

Fig. 1. 산소농도 100%와 5°C/min 승온속도에서 양이온수지교환수지 열중량분석 그래프



(a) 휘발분 (N_2)

(b) 고정탄소 (O_2 100%)

Fig. 2. 각 분위기에서 승온속도에 따른 양이온교환수지의 휘발분 및 고정탄소 감량곡선

3. 결론

이상과 같이 얻어진 비등온 TGA 시험 결과로부터, 시료로 사용된 양이온교환수지 및 음이온교환수지 모두가 산소가 없이 온도의 상승만으로 분해가 가능한 일정량의 휘발성 탄화수소 성분과 산소와 반드시 직접적인 접촉이 필요한, 즉, 기-고 계면반응(Gas-Solid Interfacial Reaction)에 의해서만 분해될 수 있는 탄화수소 성분으로 구성되어 있음을 알 수 있었다. 본 TGA 실험의 결과는 페이온교환수지의 탈휘발 반응에 의한 부분적 가스화 및 고정탄소성분의 기-고 접촉 산화분해반응에 대한 활성화 에너지와 온도 및 산소농도에 따른 분해반응의 속도를 결정하는데 이용될 것이다. 이로부터 페이온교환수지 분해처리를 위한 비화염 소각대체기술인 용융염분해공정 반응기의 설계 및 적절한 운전조건 설정에 필요한 기본 자료를 제공하게 될 수 있을 것으로 기대된다.

참고문헌

- [1] H.C. Yang et al., *Korean Chem. Eng. Res.*, 45 (2007) 329
- [2] T. Wanjun et al., *J. Therm. Anal. Cal.* 74 (2003) 61
- [3] E. Sima-Ella et al. *Fuel* 84 (2005) 1920.
- [4] H.C. Yang et al., *Thermochimica Acta*, 484 (2009) 77