

## 급속동결 전처리에 의한 유기이온교환 수지의 분쇄효과

임 성 팔 · 김 준 형 · 손 종 식\*

한국 원자력 연구소  
처리기술실, \*시설운영실  
대전 대덕연구단지 사서함 7호  
(1990년 7월 26일 접수)

### The Effect of Rapid Freeze Pretreatment on Grinding of Organic Ion Exchange Resins

Sung-Pal Yim, Joun-Hyeong Kim and Jong-Sik Son\*

Korea Atomic Energy Research Institute  
Radwaste Treatment Technology Dept.  
\*Radwaste Treatment Facility Dept.  
P. O. Box 7, Daeduk-Dangi, Daejeon, 305-353 Korea  
(Received July 26, 1990)

#### 요 약

급속동결 전처리가 유기이온교환 수지의 분쇄에 미치는 효과를 연구하였다. 습윤상태의 이온교환 수지를 고체탄산 또는 액체질소를 이용하여 급속동결하면 이온교환 수지의 내부구조가 물리적으로 파괴되며 일단 파괴된 수지는 다시 실온이 되어도 원래의 상태로 회복되지 않음을 발견하였다. 따라서 급속동결한 수지는 실온에서도 분쇄가 매우 용이하며 이 효과는 양이온교환 수지가 음이온교환 수지에 비하여 더 크게 나타났다. 아울러 음이온교환 수지의 경우, 급속동결 전처리 효과 뿐만 아니라 이온종류 역시 분쇄에 큰 영향을 미침을 관찰할 수 있었다.

**Abstract** : The effect of a rapid freeze pretreatment of organic ion exchange resins on their grinding properties was studied. It was found that the structure of ion exchange resins was defected by freezing pressure formed in the process of rapid freezing. The defected resins didn't recover their own structure after thawing and those could be easy to be broken at room temperature by small force. Therefore, organic ion exchange resins could be ground readily at room temperature after rapid-freezing the fully swelled resins using by solid carbon dioxide, or liquid nitrogen. The rapid freeze pretreatment of cation exchange resins was very effective on grinding in particular. However, the effect of the pretreatment of anion exchange resins on grinding was less than that of cation exchange resins. In case of anion exchange resins, the ionic form of resins affected the grindability remarkably.

## 1. 서 론

원자력 발전소 및 원자력 연구기관에서 많이 쓰이고 있는 겔상 미세구조를 갖는 직경 300~1,200  $\mu\text{m}$  크기의 입자형 유기이온교환 수지는 사용이 끝나면 소각처리하든지, 적당한 매질중에 넣어 고형화처리를 하여야 한다[1]. 이 때 분쇄하여 직경 20~100  $\mu\text{m}$  크기로 분말화한 후 소각하거나 고형화하면 연소가 쉬울뿐 아니라 고형화할 매질에 균일하게 분산되므로 좋은 품질의 고화체를 얻을 수 있다[2,3]. 또한 입자형 이온교환수지는 분쇄하여 분말화한 후 사용후 핵연료를 보관하기 위한 수조를 정화하기 위한 목적으로 이용되기도 한다. 그러나 유기이온교환 수지는 분지쇄간 가교결합에 의한 3차원 망상구조를 갖는 고분자 물질로 분쇄가 용이하지 않다. 그런데 유기이온교환 수지는 습윤상태에서 40~60%의 수분을 함유하고 있어, 만약 이온교환 수지를 급속동결하여 내부에 함유된 수분이 얼때 발생하는 팽창압에 의해 구조를 파괴할 수 있다면 분쇄를 보다 쉽게 하는데 도움을 줄 수 있을 것이다. 이에 관하여는 吉川[4] 이 액체질소를 이용하여  $-10^{\circ}\text{C}$  이하에서 이온교환 수지를 분쇄하는 방법에 관하여 특허로서 보고한 바 있으나 급속동결시의 효과가 명확하게 나타나 있지않다. 따라서 본 연구는 고체탄산과 액체질소를 사용하여 급속동결하였을 때 일어나는 이온교환 수지의 구조변화를 확인하고 급속동결에 의한 전처리과정이 분쇄에 미치는 효과를 실온에서 실험실용 불밀을 이용하여 관찰하였다.

## 2. 실험방법

### 2. 1. 시 료

실험에 주로 사용한 유기 양이온 및 음이온교환 수지는 Table 1과 같다.

이 제품은 한국원자력연구소내 조사후 시험시설과 방사성폐기물 처리시설에서 사용되는 수지로 실제 사용시에는 각각 질산과 수산화나트륨으로 이온종류를 H 형 및 OH 형으로 치환하여 사용한다. 본 연구에서는 양이온 교환 수지의 경우, Na 형과 H 형을 가지고 실험하였으며, 음이온교환 수지의 경우, Cl 형, OH 형 및  $\text{NO}_3$  형을 각각 사용하여 실험하였다. 이외에 미국 Rohm & Haas 사의 Amberlite

Table 1. Properties of Organic Ion Exchange Resins Used

Commercial name	Duolite C-20	Duolite A-101D
Manufacturer	Dia-Prosim	
Function	Cation exchange	Anion exchange
Skeleton	Styrene-divinyl benzene copolymer	Styrene-divinyl benzene copolymer
Functional group	$-\text{SO}_3\text{-Na}$	$-\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{-Cl}$
Exchange capacity	$>2.0 \text{ eq/l}$	$>1.2 \text{ eq/l}$
Particle size	0.3~1.2 mm	0.3~1.2 mm

IRN 77, 78, 150 및 국내 삼양사의 삼양 다이아 이온 SK1B도 함께 실험에 사용하였다. Amberlite IRN 77은 H 형의 강산성 양이온교환 수지이며 Amberlite IRN 78은 OH 형의 강염기성 음이온교환 수지이다. Amberlite IRN 150은 IRN 77과 IRN 78을 이온 당량비 1 : 1로 섞어 제조한 혼합이온교환 수지이다. Amberlite IRN 77, 78, 150은 현재 국내 원자력발전소에 가장 많이 쓰이는 제품이다. 국산 삼양다이온 SK1B는 Na 형 강산성 양이온교환 수지이다. 양이온교환 수지 Amberlite IRN 77, SK1B 및 음이온교환 수지 Amberlite IRN 78의 기능, 기본구조, 이온용량, 입자크기 등은 각각 양이온교환 수지 Duolite C-20 및 음이온교환 수지 Duolite A-101D와 거의 동일하며 단지 Amberlite IRN 77, 78의 경우 미국 원자력발전소 및 국내 원자력발전소에 사용시 요구되는 방사성안정성 시험을 거친 제품이라는 차이가 있다.

급속동결 전처리에 사용된 물에 완전히 팽윤된 Duolite C 20 수지의 Na 형, H 형 및 Duolite A-101D 수지의 Cl 형, OH 형,  $\text{NO}_3$  형의 수분함량은 각각  $45 \pm 2\%$ ,  $53 \pm 2\%$ ,  $52 \pm 3\%$ ,  $70 \pm 4\%$ ,  $45 \pm 2\%$  였다.

### 2. 2. 급속동결 전처리

물로 완전히 팽윤된 이온교환 수지 일정량을 취하여 여과지로 입자간 수분을 제거한 후 고체탄산 또는 액체질소를 직접 가하였다. 고체탄산의 경우 동량의 고체탄산을 분말(눈 상태)로 하여 수지와 균일혼합하였으며, 액체질소의 경우 수지층을 가급적 얇게한 후 액체질소를 부어 수지층이 완전히 잠

기도록 하였다. 급속동결한 다음 하루정도 방치하여 해빙한 후 분쇄시험을 하였다.

2. 3. 분쇄

실험에 사용한 실험실용 볼밀 및 분쇄조건은 다음 Table 2와 같다.

Table 2. Experimental Conditions

Ball mill			
Size	:	Diameter	76 mm
		Length	81 mm
Material	:		SiC
Balls			
Density	:	3.7 g/cm <sup>3</sup>	
Shape	:	Spherical	
Diameter	:	10 mm	
Material	:	SiC	
Loading volume	:	185 cm <sup>3</sup>	
Powder filling condition (U)	:	1	
Mill speed	:	104 rpm	
Grinding condition	:	Wet grinding	

Table 2에 나타낸 U 값은 다음과 같이 정의된다.

$$U = fc / (0.4 * J)$$

여기서 J는 볼밀용기 부피에 대한 충전된 볼의 겉보기부피의 비이며, fc는 볼밀용기 부피에 대한 분쇄할 시료의 겉보기 부피의 비이다. 0.4는 충전된 볼사이의 일반적인 공극률을 나타낸다. 본 실험에서 볼밀을 이용한 모든 분쇄는 습식조건에서 실시하였다. 단, Hardgrove 방법[6]에 의한 분쇄능은 이온교환수지를 건조하여 건식으로 측정하였다.

2. 4. 분석

평균직경 100µm 이상의 입자에 대한 입도분석은 KS 표준체를 이용하여 습식분석하였으며, 100 µm 이하의 것은 Coulter Electronics사의 Coulter Multisizer를 이용하여 크기 및 분포를 측정하였다. 또한 이들 자료는 Rosin-Rammler 분포식 및 50% 평균직경(D50)을 사용하여 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3. 1. 급속동결 전처리

유기이온교환 수지는 이온교환작용을 하기 위하여

수지내부의 세공에 항상 물을 함유하고 있어야 한다. 일반적으로 완전히 습윤된 이온교환수지는 자기무게의 50~60% 정도의 수분을 내부에 함유하고 있다. 그런데 0°C에서 물이 얼음으로 되면 밀도는 0.999 g/cm<sup>3</sup>에서 0.910 g/cm<sup>3</sup>으로 작아진다. 즉, 약 10% 정도 부피가 늘어나며 어떤 밀폐된 용기에 담겨 있었다면 팽창압이 발생하여 용기에 전달될 것이다. 만약 용기가 팽창압을 견디지 못한다면 깨지거나 손상될 것이며 이때 용기에 가해진 압력을 얼음의 압축율로부터 계산하여보면 약 100 MPa 정도되는 큰 값을 알 수 있다. 따라서 이온교환 수지의 경우 수지의부로부터 내부로 수지내 수분이 얼기위한 조건을 만들어 준다면 수지는 밀폐된 상태에 가깝게 되므로 수지내부 세공에 함유된 물이 얼면서 큰압력이 발생하여 물리적인 작용에 의해 수지구조를 파괴하는 것이 가능할 것이다. 고체탄산이나 액체 질소를 사용하여 순간적인 동결로 이러한 조건을 만들 수 있었으며 Fig. 1과 같이 수지내부에 수많은



Fig. 1. Microphotograph of cation exchange resins with and without rapid freeze pretreatment(x 40), right:cation exchange resin without pretreatment, left:cation exchange resin with pretreatment.

균열이 발생한 것을 뚜렷이 관찰할 수 있었다. Fig. 1은 급속동결한 후 해빙한 다음 찍은 사진으로 일단 급속동결에 의해 구조가 파괴된 수지는 다시 실온으로 되어도 원래의 구조로 회복되지 않음을 알 수 있다. 그러나 일반 냉장고를 사용하여 냉각할 경우 위와 같은 현상이 관찰되지 않았는데, 이 까닭은 일반 냉장고는 냉각속도가 느리고 온도구배가 있기 때문에 내부수분이 얼때의 팽창압이 수지구조를 파

괴할 정도로 충분하지 않은 것으로 생각된다.

3. 2. 급속동결 전처리에 의한 분쇄효과

3. 2. 1. 유기 양이온교환 수지

Fig. 2는 Duolite C-20, Na 형 양이온교환 수지를 고체탄산으로 급속동결 전처리한 후 Table 2의 조건으로 분쇄한 결과와 전처리하지 않고 같은 조건에서 분쇄한 결과를 Rosin-Rammler 분포식을 이용하여 나타낸 것이다. 같은 분쇄조건에서 전처리하지 않은 수지는 20시간이나 분쇄하여도 입자크기가 크게 변화하지 않으며 2상 분포를 보이는데 비하여 전처리 한 수지는 30분간 분쇄하여 누적통과량 63.2%인 점에서 직경 57 $\mu$ m, 분포지수 4.25를 갖는 균일한 분말을 얻었다. 따라서 양이온 교환 수지를 급속동결 전처리하면 실온에서도 매우 쉽게 분쇄할 수 있으며, 입도분포 역시 매우 균일한 것을 얻을 수 있음을 확인할 수 있었다. Scieszka[5]는 분쇄지수를 다음과 같이 제한한 바 있는데

$$IC = PC * 1,000 / EI \text{ (mg/J)}$$

여기서 PC는 분쇄후 75  $\mu$ m 이하의 크기를 갖는 분말의 양이며, EI는 분쇄에 소요된 동력이다. 위의 실험결과를 이 분쇄지수로 나타내면 전처리하지 않은 습윤상태의 수지는 4.3 x 10<sup>-5</sup> mg/J 인데 반하여 전처리하면 분쇄지수는 8.4 x 10<sup>-3</sup> mg/J로 단위에너지당 200배 정도 더 많은 양을 분쇄할 수 있음을 알 수 있다. 또한 Fig. 3은 습윤수지를 그대로 건조한 것과 전처리한 후 건조한 것을 Hardgrove 방법에 의하여 건조상태에서의 분쇄능을 측정할 값으로 전처리한 것이 분쇄능이 좋은 것으로 나타났으며 이는 건식분쇄의 경우도 전처리한 후 건조하여 분쇄하는 것이 매우 효과적이라는 것을 의미한다. 그러나 건조후 급속동결 전처리한 것은 분쇄에 전혀 효과가 없었다.

3. 2. 2. 유기 음이온교환 수지

유기 음이온 교환수지인 Duolite A 104, Cl 형에

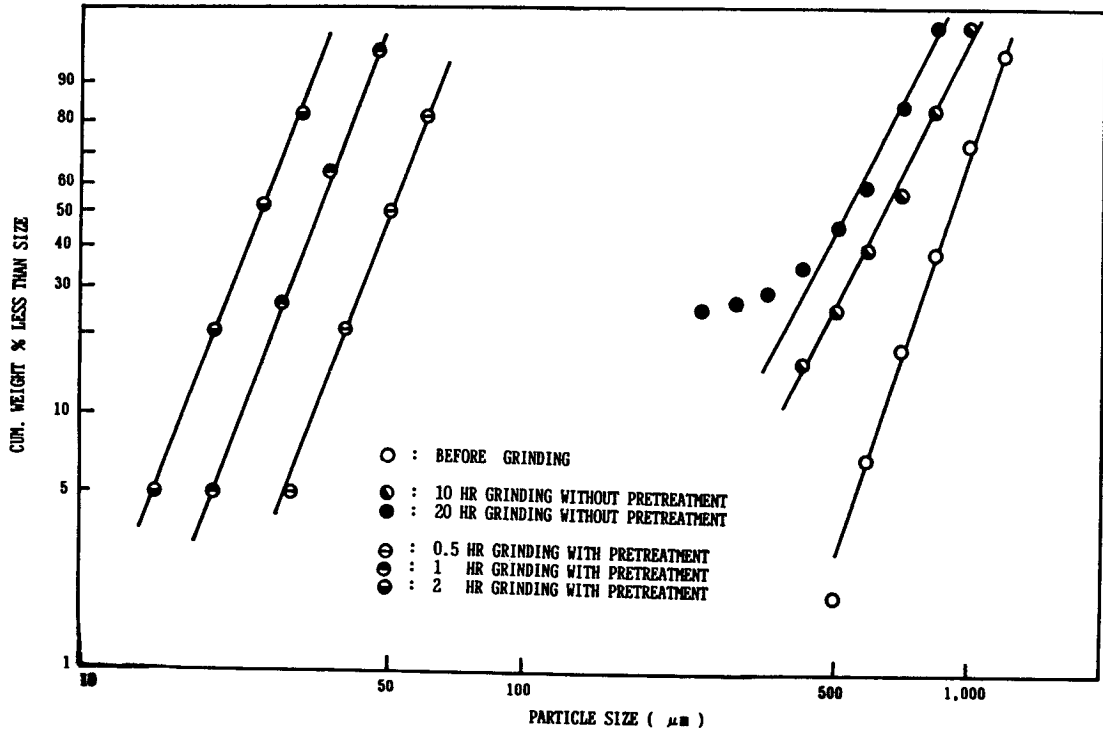


Fig. 2. Rosin-Rammler size distribution plots of cation exchange resins before and after grinding with or without pretreatment.

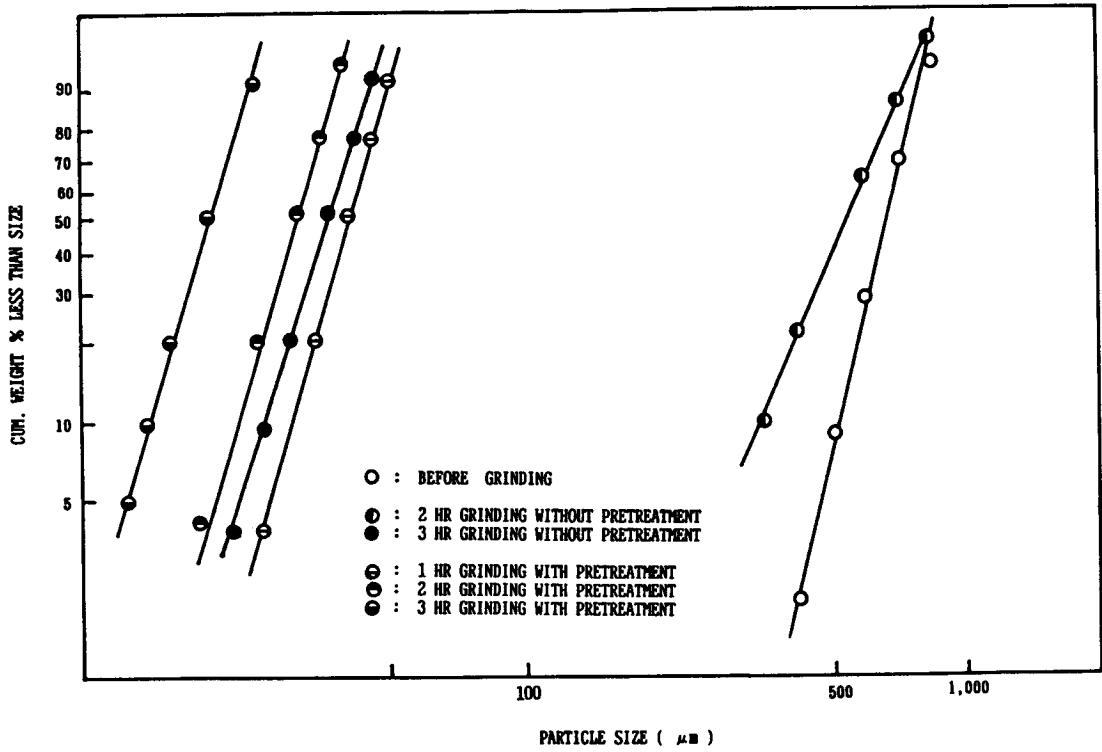


Fig. 3. Rosin-Rammler size distribution plots of anion exchange resins before and after grinding with or without pretreatment.

대하여 위와 같은 방법으로 실험한 결과를 Fig.2에 나타내었다. 분쇄지수는 습윤수지 그대로가  $1.1 \times 10^{-3} \text{ mg/J}$ 로 양이온 교환수지에 비하여 분쇄가 잘 되며 전처리한 후의 분쇄지수는  $3.3 \times 10^{-3} \text{ mg/J}$ 로 전처리하지 않은 것에 비하여 분쇄가 용이함을 나타내기는 하지만 양이온 교환수지에서와 같이 전처리효과가 그렇게 크지 않음을 알 수 있었다.

일반적으로 양이온교환 수지는 음이온교환 수지에 비하여 가교결합도가 높기 때문에 보통조건에서는 음이온교환수지보다 분쇄하기가 어려우나 가교결합에 의한 탄성의 감소로 인하여 급속동결시에는 수지내부의 세공을 따라 수지에 크게 충격을 주는 반면 음이온교환수지는 팽창압을 어느 정도 흡수할 수 있는 탄성을 갖고 있으므로 그 효과가 양이온교환수지보다 뚜렷하지 않은 것으로 사료되나 본 실험에 사용된 수지의 정확한 가교결합도 및 탄성에 관한 자료를 얻을 수 없었기 때문에 이를 규명하기 위하

여는 앞으로 더 연구가 진행되어야 할 것이다. 또한 양이온 교환수지와 마찬가지로 건조하여 Hardgrove법에 의한 분쇄능을 측정한 결과를 Table 3에 나타내었는데, 습윤상태에서와 달리 건조상태에서는 음이온 교환수지가 양이온 교환수지보다 분쇄하기 어려움을 보여주며 이 까닭은 건조상태에서의 수분 함량의 차이 때문인지, 또는 건조된 수지의 물성에 기인한 것인지 확인하지 못하였다. 아울러 습윤상태에서와 달리 급속동결 전처리효과가 전혀 나타나지 않거나, OH형의 경우처럼 미미하게 나타나는 원인 역시 확실하지 않으며 이에 대하여도 더욱 많은 실험이 필요하다.

다음은 습윤 음이온교환 수지의 이온종류에 따른 전처리효과 및 분쇄특성을 살펴 보았다. Fig. 3은 Cl형, OH형, NO<sub>3</sub>형에 대하여 전처리전후의 시간에 따른 평균입자크기 D50의 변화를 나타낸 것으로 분쇄조건은 Table 2와 같다. 급속동결 전처리는 각

Table 3. Changes of Hardgrove Index after Rapid Freeze Pretreatment

Sample	Hardgrove index
Dry Na type Duolite C-20,* No pretreatment	21
Dry H type Duolite C-20,* No pretreatment	20
Dry Na type Duolite C-20,* Rapid freeze pretreatment	35
Dry H type Duolite C-20,* Rapid freeze pretreatment	36
Dry Cl type Duolite A-101D,** No pretreatment	15
Dry OH type Duolite A-101D,** No pretreatment	15
Dry Cl type Duolite A-101D,** Rapid freeze pretreatment	16
Dry OH type Duolite A-101D,** Rapid freeze pretreatment	19

\* Moisture content : > 25%  
 \*\* Moisture content : > 10%

이온형태에서 모두 분쇄에 좋은 효과를 나타내었으며, 더욱 중요한 점은 음이온 교환 수지의 경우 이온형태가 분쇄에 큰 영향을 미친다는 사실이다. 그림에서 보면, 이온형이 NO<sub>3</sub>형인 음이온 교환 수지보다 쉽게 분쇄하기 위하여는 급속동결 전처리하여도 좋은 효과를 나타내지만 OH형으로 이온종류를 바꾼후 분쇄하는 것이 더욱 효과적이라는 것을 알 수 있다. 물론, OH형으로 치환한 다음 급속동결 전처리하면 더욱 효과가 클 것이다. 음이온교환 수지에 있어 OH형 수지가 Cl 및 NO<sub>3</sub>형 수지보다 분쇄가 잘되는 이유는 수지내 OH 기는 Cl 이나 NO<sub>3</sub>기보다 친수성이 커 수분함유량이 20%이상 차이가 날 정도로 수지내 세공에 많은 물을 함유하게되어 구조가 덜 치밀하게 되므로 외부 힘에 의해 쉽게 파괴되기 때문인 것으로 생각된다. 수지내 수분함유량이 큰 순서는 OH > Cl > NO<sub>3</sub> 순이며 분쇄가 용이한 순서 역시 이와 같은 OH > Cl > NO<sub>3</sub>순이었다. 양이온교환 수지의 경우도 H형이 Na형에 비하여 7%정도 수분을 더 함유하기 때문에 어느정도 분쇄가 더 잘 될 것으로 예측하였으나 본 분쇄조건에서는 Na형과 거의 비슷하였으며 보다 세밀한 측정을 통하여 이 차이도 관

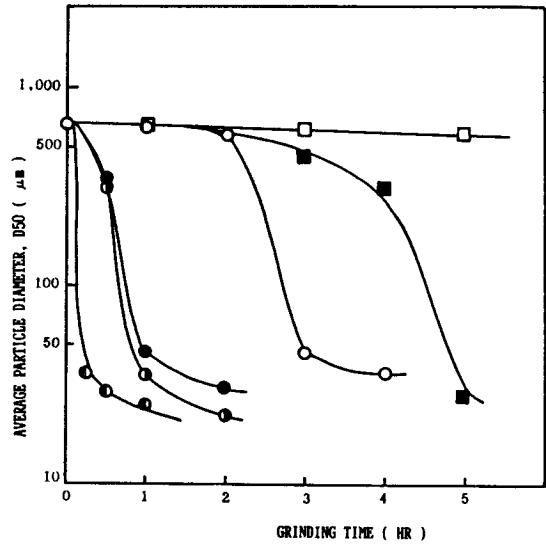


Fig. 4. Effects of ionic forms on grinding for anion exchange resin. ● ○ : H form ○ ● : Cl form □ ■ : NO<sub>3</sub> form □ ○ ● : Samples without pretreatment ■ ● ○ : Samples with pretreatment.

찰이 가능할 것으로 보인다.

### 3. 2. 3. 냉매에 따른 영향

급속동결을 위한 냉매로는 고체탄산 (드라이아이스)와 액체질소를 사용하여 전처리효과를 관찰하였는데 모두 동일한 효과를 나타내었다. 단, 고체탄산은 액체질소에 비하여 동결온도가 높기때문에(고체탄산: -78.6°C, 액체질소: -186°C) 전처리시 취급 및 사용이 간편한 장점이 있었다.

### 3. 2. 4. 여러 상용 이온교환 수지에 대한 효과

Duolite C 20과 Duolite A 101 외에 원자력 발전소에서 많이 사용되는 Amberlite IRN 77, 78, 150 등과 일반적으로 많이 사용되는 국산 삼당다이온 SK1B를 가지고 급속동결 전처리한후 분쇄한 결과를 Table 4에 나타내었다. 이들은 모두 전처리하지 않고 같은 조건에서 분쇄하였을 때 거의 분쇄가 되지 않았으나 급속동결하면 표에서 알 수 있듯이 30분~1시간 정도의 분쇄로 평균크기 50μm 이내의 균일한 분말을 얻을 수 있었다.

Table 4. Results of Grinding after Rapid Freeze Pretreatment for Several Kinds of Ion Exchange Resins.

Commercial name	Particle size before grinding (D50, $\mu\text{m}$ )	Particle size after grinding (D50, $\mu\text{m}$ )
DIAION		
SK 1B*	297-1190	57.1 <sup>a)</sup>
Amberlite		
IRN 77*	300-1200	47.6 <sup>a)</sup>
IRN 78**	300-1200	49.5 <sup>a)</sup>
IRN 150***	300-1200	55.2 <sup>b)</sup>
		40.0 <sup>a)</sup>

\* Cation exchange resin, \*\* Anion exchange resin, \*\*\* Mixed ion exchange resin.

Grinding time is 1 hr.(a) or 30 min. (b).

Duolite C 20과 Duolite A 101 외에 원자력 발전소 등에서 많이 사용되는 Amberlite IRN 77, 78, 150 등과 일반적으로 많이 사용되는 국산 삼양다이온 SK1 B를 가지고 급속동결 전처리한후 분쇄한 결과를 Table 4에 나타내었다. 이들은 모두 전처리하지 않고 같은 조건에서 분쇄하였을때 거의 분쇄가 되지 않았으나 급속동결하면 표에서 알 수 있듯이 30분~1시간 정도의 분쇄로 평균크기 50  $\mu\text{m}$  이내의 균일한 분말을 얻을 수 있었다. 따라서 급속동결 전처리후 분쇄하면 대부분의 입자형 이온교환 수지는 쉽게 분말화할 수 있을 것으로 사료된다.

#### 4. 결 론

본 실험으로부터 얻은 결론은 다음과 같다.

1) 입자형 유기 이온교환 수지를 수분으로 완전히 팽윤된 상태에서 고체탄산 또는 액체질소로 급속동결하면 내부 구조가 파괴되며 이때 파괴된 이온교환 수지는 실온에서 원래의 상태로 구조가 회복되지 못함을 확인하였다.

2) 급속동결 전처리에 의하여 구조가 파괴된 이온교환 수지는 분쇄가 매우 용이하였다. 특히, 양이온교환수지의 경우가 음이온교환 수지의 경우보다 이 효과는 더 크게 나타났다.

3) 음이온교환 수지의 경우, 이온종류가 분쇄에 큰 영향을 미치며  $\text{OH} > \text{Cl} > \text{NO}_3$ 순으로 분쇄가 용이하였다.

#### 참 고 문 헌

1. International Atomic Energy Agency, "Treatment of Spent Ion Exchange Resins for Storage and Disposal", IAEA Technical Report Series No.254, Vienna (1985).
2. M. Valkiainen, Ulla Vuorinen and Paula Uotila, "The Interaction of Bituminized Ion-Exchange Resins with Different Leachants", *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 44,977 (1985).
3. C. Airola, K. Brodersen, S. Wingefors, M. Bonnevie-Svenden and H. Forsstrom, "Long-term Behavior of Bituminized Waste", *Waste Management*, 86, 501 (1986).
4. 吉川 孝三, 日本公開特許公報 (A) 61141947 (1986).
5. S. F. Scieszka, *Powder Technology*, 49, 191 (1987).
6. ASTM D-409, "Grindability of Coal by the Hardgrove Machine Method".