

금속산화물의 흡착 특성 연구

안현경 · 정현준 · 이인형
순천향대학교 에너지환경공학과
kyoung772000@sch.ac.kr

A Study on Characteristics of Metal Oxides Adsorption

Hyun Kyoung Ahn, Hyun Jun Jeong, In Hyoung Rhee
Department of Energy Environmental Engineering,
Soonchunhyang University

요 약

본 논문에서는 불순물 잠복현상 규명에 필요한 금속산화물 용해 현상과 이온성 불순물의 금속산화물 흡착 현상 조사를 위해 산소 농도 변화 시 금속 산화물 형성 속도 및 구조/입자 크기 변화에 대해 조사하였다. 금속산화물 형성 속도 조사 결과 철산화물의 경우 산소농도가 높으면 산화물 생성속도가 30% 감소하였다. 금속산화물 구조/입자 크기 변화 조사 결과 철산화물의 경우 산소 농도가 2 L/min일 때 입자는 약간 커지는 경향을 보였다. 입자의 크기가 증가함에 따라 입자간 뭉침현상이 나타나므로 불순물의 침입이 가능하여 공침현상이 발생할 가능성이 증가할 것으로 판단된다. 따라서 산소의 농도에 따라 불순물이 침전물 속으로 숨어들 수도 있고 다시 빠져나올 수 있는 잠복현상의 가능성이 예측된다.

1. 서론

원전 2차계통수의 pH 제어제로 암모니아를 사용했으나 암모니아는 휘발성이 높아 습분분리/가열기 및 가열기 배수 계통에서 pH가 낮아 부식생성물이 많이 생성되어 증기발생기로 유입되어 슬러지 퇴적에 의한 전열관 부식을 촉진시켰다. 따라서 국외 원전에서는 휘발성이 다소 낮은 OH 작용기를 포함하는 아민류의 도입을 고려하고, 그 중에서도 에탄올아민이 가장 널리 사용되고 있어, 국내 원전에서도 에탄올아민(ETA, Ethanol Amine)의 도입되어 적용되는 단계이다. 에탄올아민 채택은 염기도 및 pH를 증가시키므로 부식 발생율이 감소하여 계통 재질의 부식생성물인 철 등의 농도가 낮아질 수 있다. 또한 계통수가 흐르는 계통의 표면 및 곡부, 증기발생기에 퇴적된 부식생성물의 양이 에탄올아민에 의해 감소할 수 있고, 이러한 슬러지에 잠복되는 이온성 불순물의 양이 적어 안정한 운전조건에서 평형농도가 낮아질 수 있다. 에탄올아민이 증기발생기에 퇴적된 금속산화물을 용해시켜 슬러지 양을 감소시키고, 에

탄올아민 존재시 이온성 불순물이 금속산화물에 흡착이 감소한다면, 증기발생기 내부에 슬러지 퇴적이 적어지고 불순물 잠복현상이 감소할 것이다. 따라서 본 연구에서는 불순물 잠복현상 규명에 필요한 금속산화물 용해 현상과 이온성 불순물의 금속산화물 흡착 현상 조사를 위해 산소 농도 변화 시 금속 산화물 형성 속도 및 구조/입자 크기 변화에 대해 조사하였다.

2. 실험방법

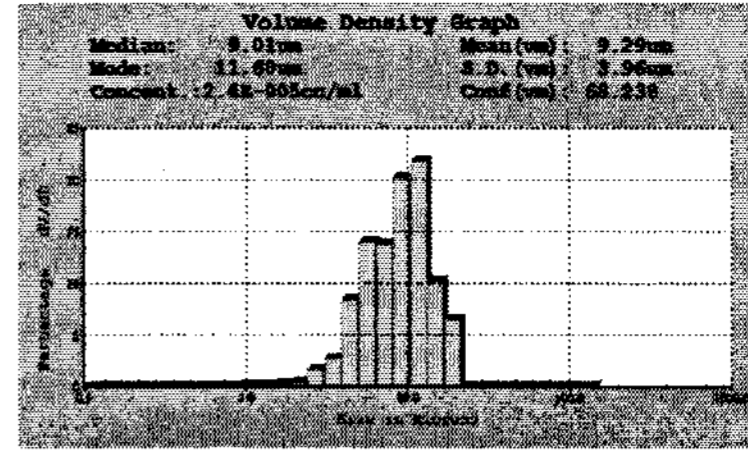
금속산화물 형성 속도 조사를 위해 밀봉 가능한 bottle에 증류수 1L를 넣고 금속산화물 Fe₃O₄, NiO, CuO를 각각 0.1g 씩 첨가한 후 교반시키면서 산소 농도를 각각 0, 1, 2, 3 L/min으로 조절하고 6, 12, 18, 24 시간 동안 반응시켜 syringe로 시료를 채취, 입도분석기(Laser Particle Counter, PC-220, SPECTREX)를 이용하여 시료의 입도분포도와 금속산화물 농도를 측정하였다.

금속산화물 구조 및 입자 크기 변화를 조사하기

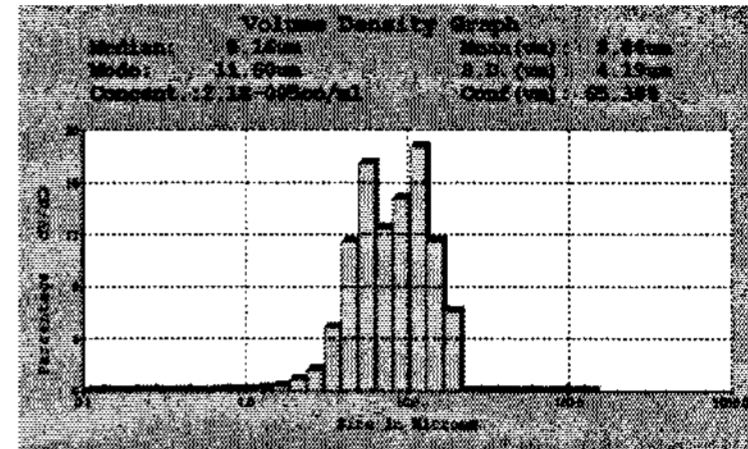
위해 금속산화물 형성 속도 조사와 같은 조건에서 24시간 동안 금속산화물을 반응시킨 후 bottle에 남아 있는 금속산화물의 수분을 제거하고 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope & EDXS, JSM-6400, JEOL Ltd.)을 이용하여 2500, 20000배율로 촬영하였다.

3. 결과

금속산화물 형성 속도 조사를 위해 Fe₃O₄, NiO, CuO 존재 시 산소 농도를 0, 1, 2, 3 L/min으로 조절하고 6, 12, 18, 24 시간 동안 반응시켜 시료를 채취, 입도분석기를 이용하여 시료의 입도분포도와 금속산화물 농도를 측정하였다. 측정 결과 Fe₃O₄일 때 산소농도가 0 L/min에서 6시간 경과 후 농도는 5.2×10^{-5} cc/ml 이었고, 산소농도 0 L/min에서 24시간 경과 후 농도는 3.0×10^{-5} cc/ml 으로 농도는 약간 낮아졌다. 산소농도 3 L/min에서 6시간 경과 후 농도는 2.4×10^{-5} cc/ml 이었고, 산소농도 3 L/min에서, 24시간 경과 후 농도는 2.1×10^{-5} cc/ml 으로 농도는 약간 낮아졌다. 금속산화물이 NiO 일 때 산소농도가 0 L/min에서 6시간 경과 후 농도는 2.9×10^{-8} cc/ml 이었고, 산소농도 0 L/min에서 24시간 경과 후 농도는 5.1×10^{-6} cc/ml 으로 농도는 증가하였다. 산소농도 3 L/min에서 6시간 경과 후 농도는 8.4×10^{-7} cc/ml 이었고, 산소농도 3 L/min에서 24시간 경과 후 농도는 2.0×10^{-6} cc/ml 으로 농도는 증가하였다. 철산화물의 경우 산소농도가 높으면 산화물 생성속도가 30% 감소하였고, 니켈산화물의 경우 산화물 생성속도가 30% 감소하였다.



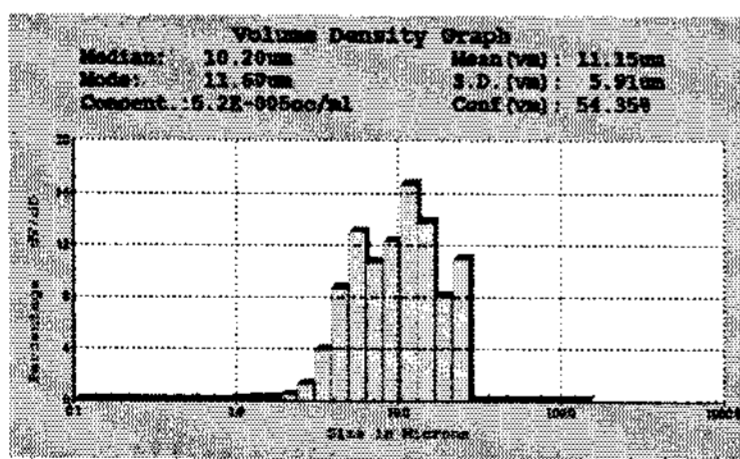
(c)



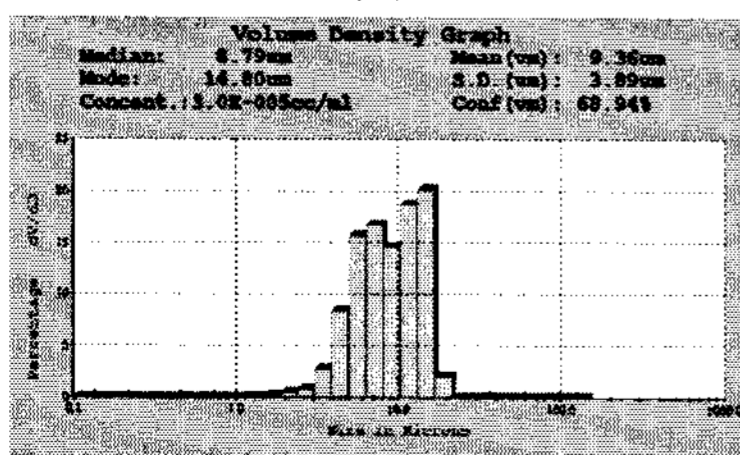
(d)

그림 1 Fe₃O₄의 입도분포도 (a) 산소농도 0 L/min, 6시간, (b) 산소농도 0 L/min, 24시간, (c) 산소농도 3 L/min, 6시간, (b) 산소농도 3 L/min, 24시간

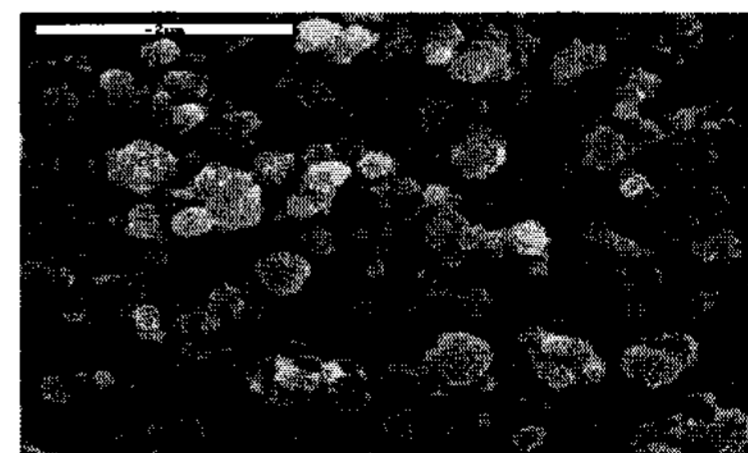
그림 2는 Fe₃O₄의 입자를 SEM을 이용하여 20000배율로 촬영한 것이다. 산소 농도가 0, 1 L/min 일 때 입자크기는 변화가 없으나, 산소 농도가 2 L/min 일 때 입자는 약간 커지는 경향을 보이며, 산소 농도가 3 L/min일 때 입자는 다시 작아진다. 또한 입자의 크기가 증가함에 따라 입자간 뭉침현상이 나타나는 경향이 있으며, 이러한 조건에서 불순물의 침입이 가능하여 공침현상이 발생할 가능성이 증가할 것으로 판단된다. 따라서 산소의 농도에 따라 불순물이 침전물 속으로 숨어들 수도 있고 다시 빠져나올 수 있는 잠복현상의 가능성이 예측된다.



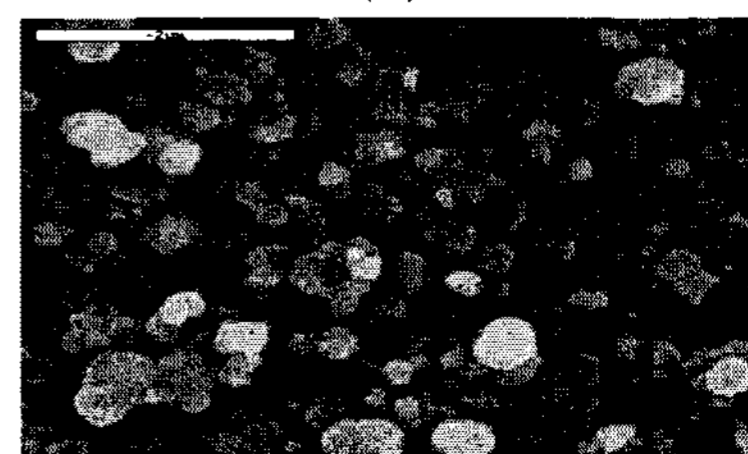
(a)



(b)



(a)



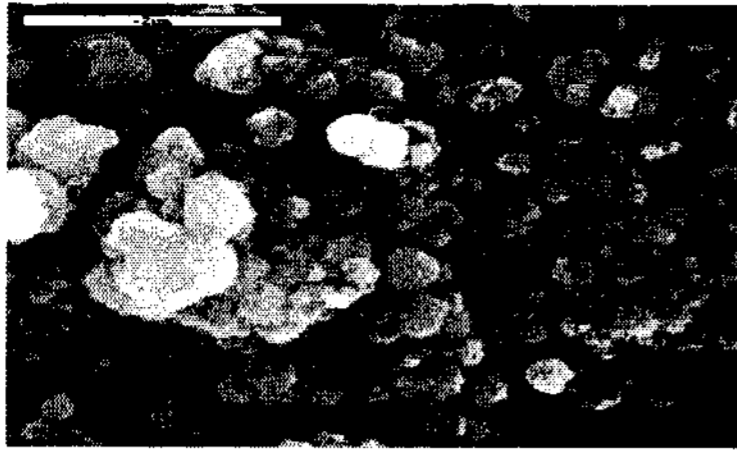
(b)

4. 요약 및 결론

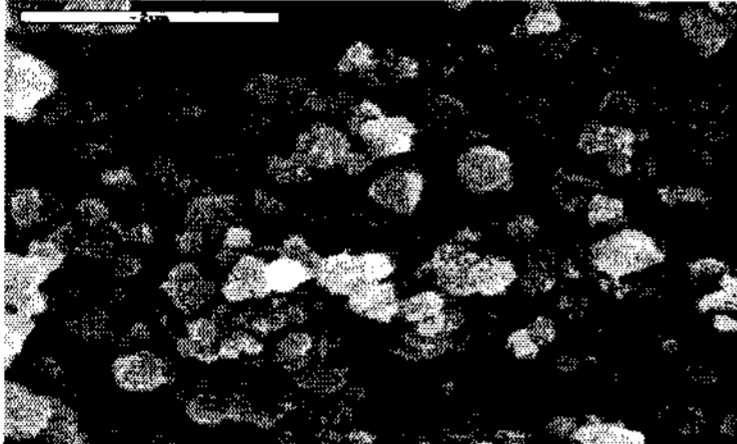
금속산화물 형성 속도 조사를 위해 금속산화물 존재 시 산소 농도를 0, 1, 2, 3 L/min으로 조절하고 6, 12, 18, 24 시간 동안 반응시켜 시료를 채취, 입도 분석기를 이용하여 시료의 입도분포도와 금속산화물 농도를 측정하였다. 측정 결과 철산화물의 경우 산소농도가 높으면 산화물 생성속도가 30% 감소하였고, 니켈산화물의 경우 산화물 생성속도가 30% 감소하였다. 금속산화물 구조/입자 크기 변화에 대해 조사하기 위해 SEM을 이용하여 20000배율로 촬영한 결과 철산화물의 경우 산소 농도가 0, 1 L/min일 때 입자크기는 변화가 없으나, 산소 농도가 2 L/min일 때 입자는 약간 커지는 경향을 보이며, 산소 농도가 3 L/min일 때 입자는 다시 작아진다. 또한 입자의 크기가 증가함에 따라 입자간 뭉침현상이 나타나는 경향이 있으며, 이러한 조건에서 불순물의 침입이 가능하여 공침현상이 발생할 가능성이 증가할 것으로 판단된다. 따라서 산소의 농도에 따라 불순물이 침전물 속으로 숨어들 수도 있고 다시 빠져나올 수 있는 잠복현상의 가능성이 예측된다.

참고문헌

[1] Handbook of Chemistry and Physics 3, 4, 1996-1997
 [2] Schindler, P., and Stumm, W., *The Surface Chemistry of Oxides, Hydroxides, and Oxide Minerals*, 1987
 [3] Stumm, W., and Morgan, J. J., *Aquatic Chemistry*, 2nd ed., Wiley, New York, 1981
 [4] Garrels, R. M., and Christ, C. L., *Solutions, Minerals and Equilibria*, Harper and Row, New York, 1965



(c)



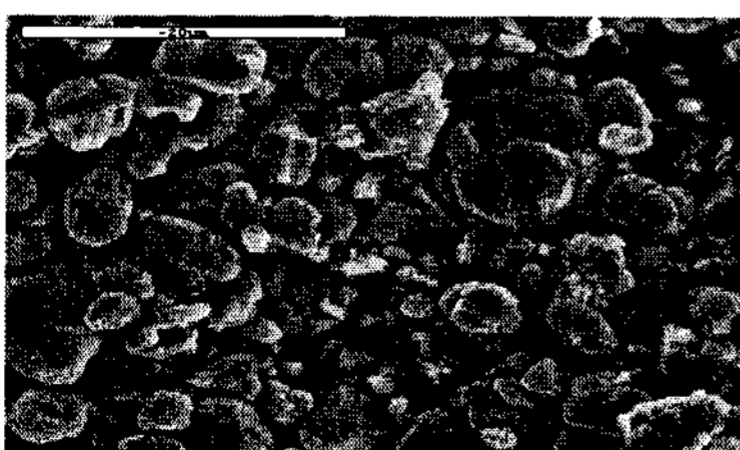
(d)

그림 2 Fe₃O₄에서 산소 농도가 (a) 0, (b)1, (c)2, (d)3 L/min (X 20000) 일 때

그림 3은 산소 농도가 0, 2 L/min일 때 NiO 입자를 2500배율로 촬영한 것이다. Fe₃O₄와 마찬가지로 산소농도가 2 L/min일 때 입자크기가 커지는 경향을 보이고, 입자의 뭉침현상이 증가하고 이로 인해 산소농도에 따라 불순물의 잠복 가능성이 있는 것으로 판단되나, Fe₃O₄보다는 잠복현상이 적을 것으로 사료된다.



(a)



(b)

그림 3. NiO에서 산소 농도가 (a) 0, (b)2 L/min (X 2500) 일 때