

HNO₃-N₂H₄계의 magnetite 용해반응

박정순, 원휘준, 최양규, 문제권

한국원자력연구원, 대전시 유성구 대덕대로 989번길 111

parkis@kaeri.re.kr

1. 서론

원자로의 가동년수가 증가함에 따라 증기발생기 수실을 포함한 1차 계통 내부에는 부식산화막이 형성되고 이에 따라 구조재질이 손상될 뿐만 아니라 부식 산화막내에 방사성핵종이 침적되어 방사선 준위가 증가하게 된다. 방사성핵종의 누적은 작업자의 방사선 장애로 인하여 유지 및 보수 시간과 비용을 증가 시킨다.

이러한 부식산화막은 금속 산화물의 형태로 존재하며 금속 산화물의 용해반응을 이용한 화학제염을 통해 원자력 발전소 증기발생기의 1차 계통 표면에 방사성 오염 산화막을 제거하여[1,2] 발전소의 유지, 보수시간과 비용을 절감시키게하며 작업효율을 향상시킨다.

화학제염제로는 H₂SO₄, HNO₃, HCl, HF 등의 무기산과 Oxalic acid, Citric acid 등의 유기산, EDTA, HEDTA등의 킬레이트제 등의 제염제가 단독으로 또는 혼합되어 사용되고 있다.

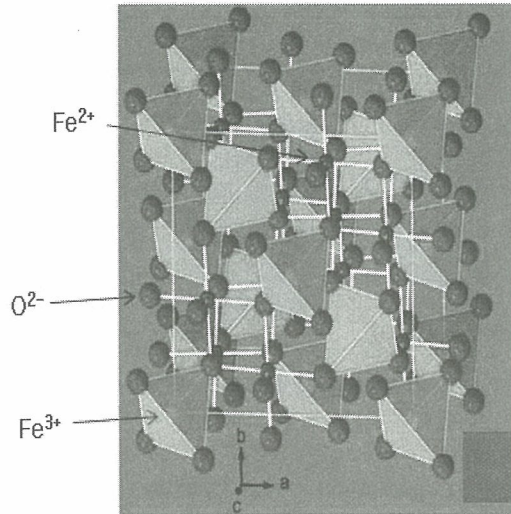
본 연구에서는 폐기물 발생량을 최소화하고 효과적인 제염공정에 대한 기술 연구로 HNO₃-N₂H₄ 혼합용액의 마그네타이트 용해에 관한 연구를 수행하였다.

2. 본론

2.1 마그네타이트의 용해반응

마그네타이트(Fe₃O₄)는 환원성 분위기에서 존재하는 철 산화물로 원자력 발전소의 합금철 재료가 부식됨에 따라 발생하는 화합물이다. 마그네타이트의 결정 구조는 역 스피넬, 산소 이온은 입방 최밀 충전, 단위 격자는 32개의 정팔면체 위치와 64개의 정사면체 위치로 이루어져 있으며 정팔면체 위치의 반과 정사면체 위치의 1/8을 철 이온이 점유한다[3].

마그네타이트의 결정구조를 Fig 1에 도시하였다.

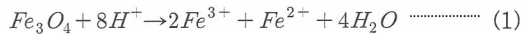


Fe²⁺ : 0.077 nm, Fe³⁺ : 0.067 nm, O²⁻ : 0.14 nm

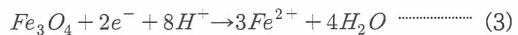
Fig. 1. 마그네타이트 결정구조.

마그네타이트의 용해반응은 다음과 같이 진행될 수 있다.

Acid dissolution



Reductive dissolution



2.2 실험

용해조건을 찾기위해 Hydrazine을 기초로 환원분위기를 맞추고 무기산인 HNO₃을 이용하여 pH를 조절하여 실험을 실시하였다. 실험장치로 소형 Autoclave를 제작하여 온도를 변화해 주며 시간에 따른 마그네타이트 용해반응을 알아보았다. 실험조건을 Table 1에 수록하였으며 실험장치는 Fig 2와 같다.

Table 1. 공정인자 및 제염제 조성.

Molarity (M)	pH	Time (min)	Temp (°C)
$N_2H_4 : 7 \times 10^{-3}$ $HNO_3 : pH \text{ control}$	3	120	70-150
$N_2H_4 : 7 \times 10^{-3}$ $HNO_3 : pH \text{ control}$	3	10-240	150

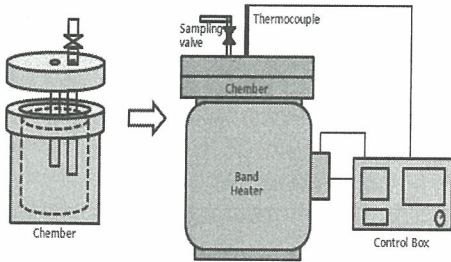


Fig. 2. 실험장치 모식도.

2.3 결과

Table 2와 Fig 3은 $7 \times 10^{-3}M$ N_2H_4 , pH 3인 조건에서 120min간 온도변화에 따른 마그네타이트에서 용해된 철이온의 농도변화이다. 본 계는 pH 3일 때 $100^\circ C$ 이하에서 마그네타이트의 용해가 거의 이루어지지 않는 반면에 용해온도가 $100^\circ C$ 를 넘음에 따라 일정시간에 용해되는 양은 점차 증가함을 보여준다.

Table 2. 온도에 따른 Fe^{2+} 농도변화.

Temp (°C)	농도(ppm)
	Fe
70	-
90	0.188
110	6.443
130	9.925
150	14.485

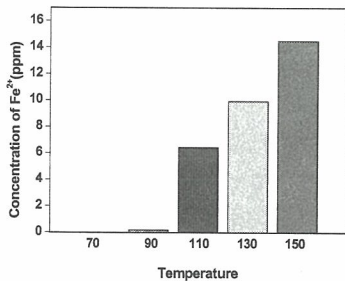


Fig. 3. 온도변화에 따른 Fe^{2+} 용해도

Fig 4는 같은 조건에서 온도를 $150^\circ C$ 로 고정하고 시간 경과에 따른 용해된 철이온의 농도변화를 나타낸 것이다. 시간경과에 따라 마그네타이트의 용해율은 증가되며 4시간이 경과되어도 마그네타이트의 용해속도는 감소되지 않음을 보여준다. 시간변화에 따른 결보기 용해속도는 $0.003mole/hr$ 이다.

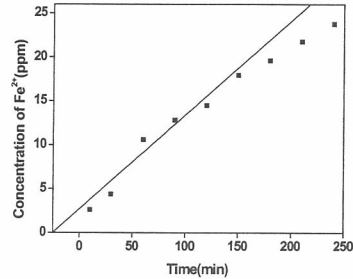


Fig. 4. 시간경과에 따른 Fe^{2+} 용해도.

3. 결론

1차 계통 무 착화성 화학제염제의 개발을 위한 기술연구로 $HNO_3-N_2H_4$ 의 마그네타이트 용해 연구를 수행하였다. 본 실험영역에서는 반응온도가 $100^\circ C$ 를 넘었을 때 마그네타이트의 용해가 진행되는 것으로 나타났다. 또한, 본 계는 시간이 경과하여도 용해반응이 계속 진행되었다. 차후 $HNO_3-N_2H_4$ 에 대한 심도있는 연구를 수행할 예정이다.

4. 참고문헌

- [1] D. W. Shoesmith, D. S. Mancey, D. C. Doern and M. G. Bailey, "Characterization and Dissolution of Deposited Magnetite Films on AISI 304 Stainless Steel Surfaces in EDTA and EDTA/Oxalate Solutions", Corrosion-NACE, Vol. 45, No. 2, PP.149-159(1989).
- [2] H. Tamura, N. Ito, M. Kitano and S. Takasaki, "A kinetic Model of the Dissolution of Copper(II) oxide in EDTA Solutions Considering the Coupling of Metal and Oxide Ion Transfer", Corrosion Science, Vol. 43, PP.1675-1691(2001).
- [3] P. Kofstad, "Nonstoichiometry, Diffusion, and Electrical Conductivity in Binary Metal Oxides", Wiley-Interscience, USA(1972).