

온도의 영향에 따른 니켈페라이트의 입자 크기 분포 연구

안현경¹, 이인형^{1*}, 정현준¹, 박병기¹

A Study on Effect of Temperature on Particle Size Distribution of Nickel Ferrite

Hyun-Kyoung Ahn¹, In-Hyoung Rhee^{1*}, Hyun-Jun Jeong¹ and Byung-Gi Park¹

요 약 PWR 정지화학 조건에서 모사실험하여 니켈페라이트 입자의 거동을 조사하였다. 농도가 Li 0.1 ppm, B 2000 ppm인 모사실험 용액의 온도는 300 °C에서 0.625 °C/min의 비율로 150 °C 까지 감소시킨 후 일정 시간 동안 150 °C를 유지하였고 이때의 압력은 2500psi 이하로 유지하였다. 수소 농도 5, 15, 25 cc/kg H₂O 일 때 온라인으로 입자 분포를 측정하였고 용해된 니켈 농도도 분석하였다. 실험결과 온도 감소 시 세 가지 수소 농도일 때 모두 총 입자 수는 큰 변화가 없었다. 그러나 온도가 감소하고 일정하게 유지될 때 입자는 작아졌다. 입자 크기 분포 변화의 정도는 H₂ 15cc/kg H₂O 일 때가 가장 크게 나타났다. 니켈 이온의 농도는 온도가 감소하고 수소 15 cc/kg H₂O 일 때 증가하였다. 이 결과 니켈 페라이트는 온도 변화 시, 수소 15 cc/kg H₂O 일 때 불안정한 것으로 보여 진다.

Abstract The particulate behaviors of nickel ferrite were investigated under the simulated PWR shutdown chemistry conditions. Temperature of the simulated water with concentration of 0.1 ppm Li and 2,000 ppm B was dropped from 300 °C to 150 °C with a rate of 0.625 °C/min and then constantly maintained at 150 °C under the pressure of 2,500 psi. The on-line particle counting and the concentration measurement of nickel dissolved were performed under 5, 15 and 25 cc/kg H₂O dissolved hydrogen. Experimental results showed that total particle count in the simulated water was not greatly changed for three hydrogen concentrations as temperature was decreased. However, particles were smaller as temperature was decreased and then maintained constantly. The degree of variation in particle size distribution was greater at 15 cc/kg H₂O dissolved hydrogen than any other dissolved hydrogen concentrations. Concentration of nickel ion was increased as temperature was decreased and was higher at 15 cc/kg H₂O dissolved hydrogen than any other dissolved hydrogen concentrations. These results show that nickel ferrite is unstable with temperature variation and at dissolved hydrogen concentration of 15 cc/kg H₂O.

Key Words : Nickel ferrite, Particle size, Particle distribution, PWR, Shutdown chemistry

1. 서론

발전소 물/증기 순환계통은 열에너지를 기계에너지로 변환하는 중요설비로 총 발전설비의 92.4%를 차지하고 있다[1]. 이러한 발전소 물/증기 순환계통의 주요 기기인 증기발생기/보일러는 금속산화물과 각종 불순물이 축적 되면 전열면이 손상되므로, 증기발생기/보일러 내부로 최소의 슬러지가 유입되고, 증기발생기 내부에서 금속산화물 입자가 형성되는 것을 억제하기 위해 수질관리를 하

고 있으며[1], 증기발생기 내부에 존재하는 슬러지를 배출하기 위해 Blowdown 및 Sludge Lancing 등의 물리적 방법을 이용하는 기술이 개발되어 있다[1]. 그러나 이러한 관리에도 불구하고 슬러지 성분인 금속산화물 농도는 운전 조건에 따라 매우 다르며(불순물 잠복 및 방출 현상), 아직까지 잠복현상에 대한 기본적인 메커니즘은 완전히 규명되고 있지 않다.

본 연구에서는 물/증기 순환계통 부식생성물의 물성 평가를 하기 위해 순환계통 기기들과 배관 부식생성물의

본 논문은 전력기반조성사업센터 연구과제로 수행되었음.

¹순천향대학교 에너지환경공학과

*교신저자: 이인형(ihrhee@sch.ac.kr)

접수일 08년 11월 05일

수정일 (1차 08년 11월 25일, 2차 08년 12월 10일)

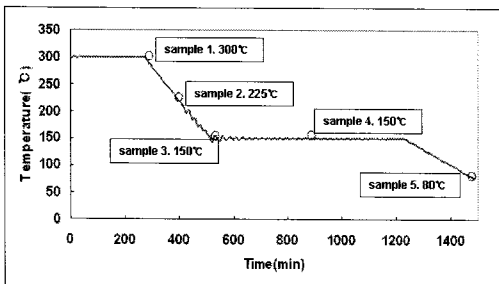
게재확정일 08년 12월 16일

대부분인 철분이 부식에 가장 큰 영향을 미치기 때문에, 수산화 조건 및 금속합금 종류에 따라 생성되는 부식생성물은 철분을 중심으로 하여 실험하였고, 또한 부식생성물은 온도에 의해서도 영향을 많이 받기 때문에 다양한 온도에서도 부식생성물 생성 실험을 하였다.

2. 실험재료 및 방법

실험설비는 시료 공급부, 고온-고압 반응기 및 온라인 분석장치로 구성하였다. 시료 공급부는 시료를 일정한 유속으로 고압 펌프로 공급하기 위한 시료 저장 탱크와 고압 펌프로 구성된다. 시료 저장 탱크에서 순수와 부식생성물을 모사하는 니켈페라이트를 섞어 저장하며 일정 시간을 대기시킨다. 고압펌프(Series III, LabAlliance)로 HPLC 펌프를 이용하였다. 고온-고압 반응기는 교반기를 설치하여 고온에서 시료가 계속 섞이도록 하였으며 냉각기를 설치하여 빠른 온도 조절을 가능하게 하였다. 온라인 시료 분석 장치로 고온에서 입도 분석이 가능한 입도 분석기(PC-2200, SPECTREX)를 설치하였으며 시료가 냉각된 후 pH(pH-250L, ISTEK), ORP(460cp, ISTEK), 및 전도도(460cp, ISTEK)를 온라인으로 측정할 수 있도록 구성하였다. 고온고압 반응기는 300℃까지 온도 조절이 가능하고, 압력은 대기압에서 5000psi까지 조절이 가능하다.

실험방법은 공급부의 시료 저장 탱크에 B 2000 ppm, Li 0.1 ppm, $NiFe_2O_4$ 6.25×10^{-3} ppm의 용액 6 L와 H_2 15 cc/kg을 주입하였고, 펌프를 이용하여 유속 2 mL/min로 반응시스템의 반응기로 유입하였다. 그리고 반응기 내부의 압력을 2500 psi로 유지하였고, 4시간 동안 300 ℃에서 유지, 4시간 동안 150 ℃로 감소, 12시간 동안 150 ℃에서 유지, 4시간 동안 80 ℃로 감소시키면서[3] Particle size 및 개수, pH, ORP, Conductivity를 측정하였다. 그리고 아래 그림 1과 같이 샘플을 채취하여 용액의 이온 농도를 ICP-MS로 분석하였다.



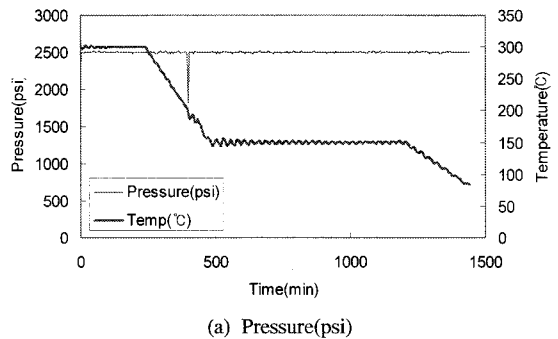
[그림 1] 용액 시료 채취 위치

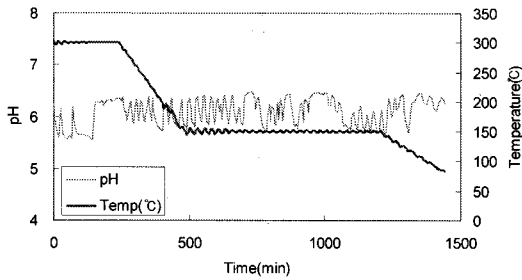
3. 실험결과

그림 2는 H_2 5 cc/kg일 때 pH, ORP, Conductivity, Particle size 및 개수 측정결과로 pH는 5.5 ~ 6.5, ORP는 70 ~ -200 mV, Conductivity는 10 ~ 25 μ S/cm였다. Particle size 및 개수는 4시간 동안 300 ℃ 유지 시 8 ~ 128 μ m의 다양한 입자들이 분포하였고 4시간 동안 150 ℃로 온도 감소 시 초반에는 31 μ m 이상의 큰 입자들이 존재하다가 후반에는 31 μ m 미만의 작은 입자들이 존재하는 것을 볼 수 있었다. 12시간 동안 150 ℃ 유지 시 입자크기는 큰 변화가 없었다.

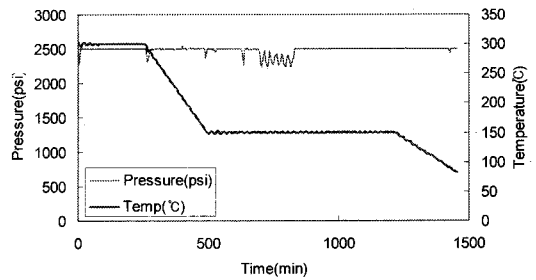
그림 3은 H_2 15 cc/kg일 때 pH, ORP, Conductivity, Particle size 및 개수 측정결과로 pH는 5.5 ~ 6.5, ORP는 70 ~ -200mV, Conductivity는 5 ~ 20 μ S/cm였다. Particle size 및 개수는 4시간 동안 300 ℃ 유지 시 1 ~ 31 μ m의 입자들이 분포하였고 4시간 동안 150 ℃로 온도 감소 시 초반에는 1 ~ 2 μ m의 입자들이 존재하다가 후반에는 1 ~ 2 μ m의 입자들이 나타나지 않는 것을 볼 수 있었다. 12시간 동안 150 ℃ 유지 초반에는 1 ~ 31 μ m의 입자들이 존재하지 않다가 후반에는 존재하는 것으로 나타났다.

그림 4는 H_2 25 cc/kg일 때 pH, ORP, Conductivity, Particle size 및 개수 측정결과로 pH는 6.0 ~ 7.0, ORP는 70 ~ -150 mV, Conductivity는 5 ~ 20 μ S/cm였다. Particle size 및 개수는 4시간 동안 300 ℃ 유지 시 31 ~ 63 μ m의 큰 입자들이 분포하였고 4시간 동안 150 ℃로 온도 감소 시 대부분 입자 크기는 31 ~ 63 μ m였고, 8 ~ 16 μ m의 입자들이 소량 생성되는 것을 볼 수 있었다. 12시간 동안 150 ℃ 유지 시 입자크기는 큰 변화가 없었다.

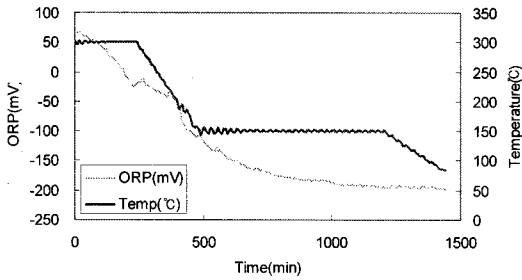




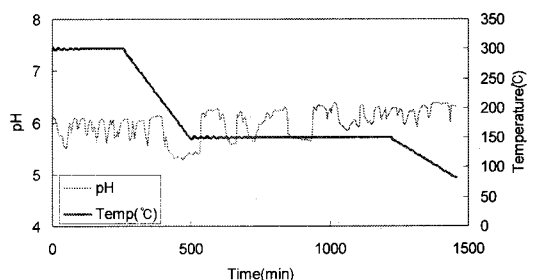
(b) pH



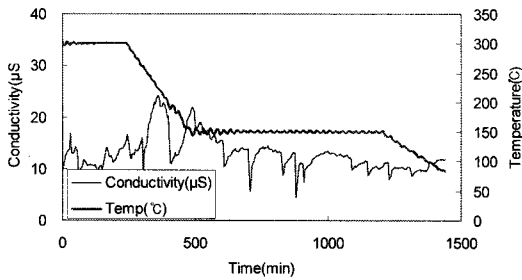
(a) Pressure(psi)



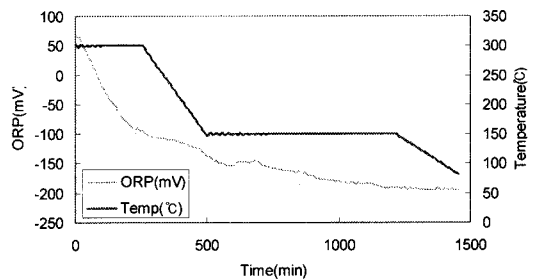
(c) ORP(mV)



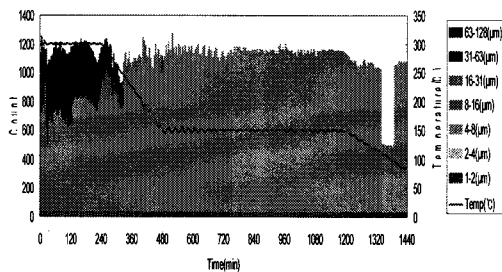
(b) pH



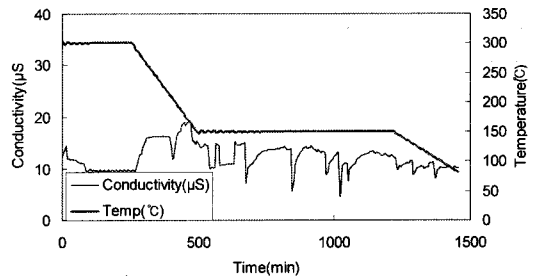
(d) Conductivity(μ S/cm)



(c) ORP(mV)

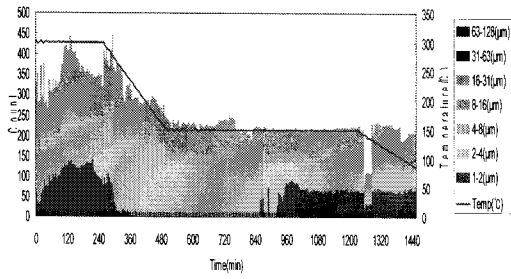


(e) Particle 크기 및 개수



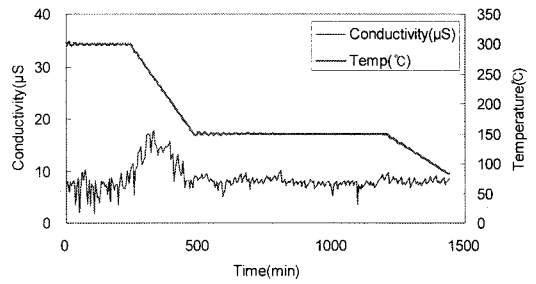
(d) Conductivity(μ S/cm)

[그림 2] 5 cc/kg의 수소농도에서 시간에 대한 (a) Pressure, (b) pH, (c) ORP, (d) Conductivity, (e) 입자 크기 및 분포

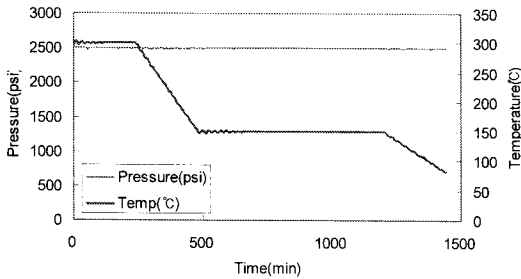


(e) Particle 크기 및 개수

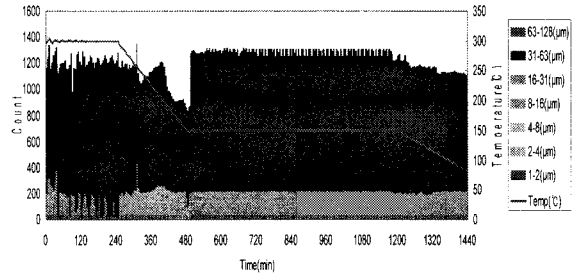
[그림 3] 15 cc/kg의 수소농도에서 시간에 대한 (a) Pressure, (b) pH, (c) ORP, (d) Conductivity, (e) 입자 크기 및 분포



(d) Conductivity(μ S/cm)

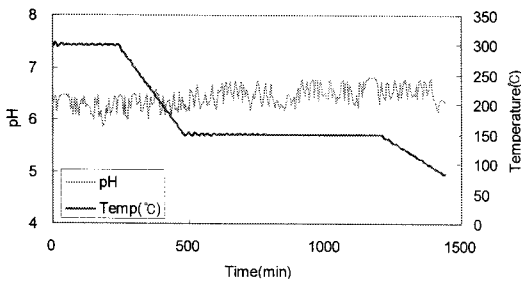


(a) Pressure(psi)



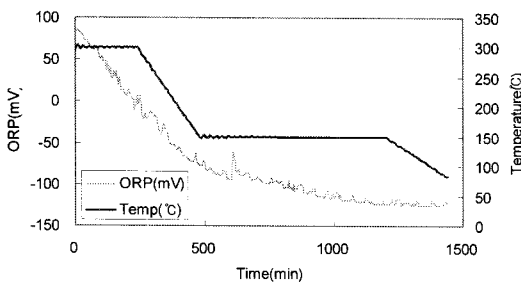
(e) Particle 크기 및 개수

[그림 4] 25 cc/kg의 수소농도에서 시간에 대한 (a) Pressure, (b) pH, (c) ORP, (d) Conductivity, (e) 입자 크기 및 분포



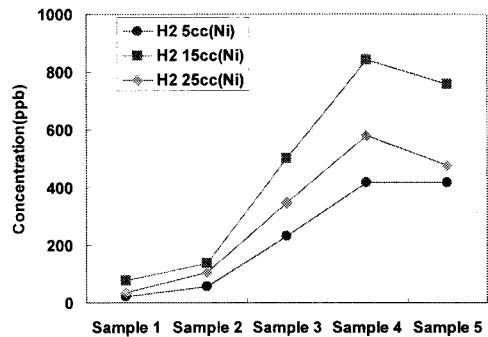
(b) pH

그림 5는 5, 15, 25 cc/kg의 수소농도에서 ICP-MS를 이용하여 용액에 포함된 Ni 성분의 농도 분석 결과이다. Ni의 농도는 온도를 150 °C로 유지하였을 때 증가하는 경향이 크게 나타났고, H₂ 15 cc/kg H₂O 일 때 가장 높게 나타났다.

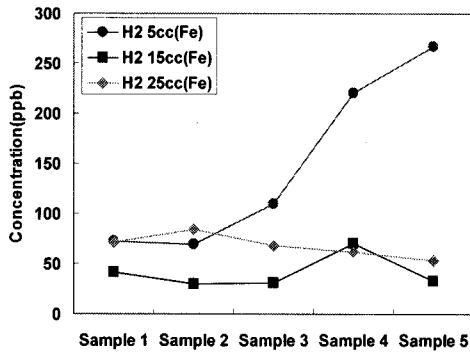


(c) ORP(mV)

그림 6은 5, 15, 25 cc/kg의 수소농도에서 ICP-MS를 이용하여 용액에 포함된 Fe 성분의 농도 분석 결과이다. 용해된 Fe의 농도는 5 cc/kg H₂O를 제외하고 온도가 감소함에 따라 일정하거나 오히려 감소하였다.



[그림 5] 5, 15, 25 cc/kg의 수소농도에서 ICP-MS를 이용하여 용액에 포함된 Ni 성분의 농도 분석 결과



[그림 6] 5, 15, 25 cc/kg의 수소농도에서 ICP-MS를 이용하여 용액에 포함된 Fe 성분의 농도 분석 결과

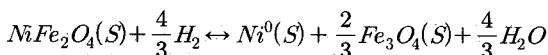
4. 결과 및 고찰

원전의 원자로냉각계통의 수산화 조건인 2000 ppm B의 농도에서 온도 및 수소 농도의 영향에 따른 니켈 페라이트의 입자 크기 분포의 변화 추이를 모사하였다.

온도 변화는 4시간 동안 300 °C에서 유지, 4시간 동안 150 °C로 감소, 12시간 동안 150 °C에서 유지, 4시간 동안 80 °C로 감소시켰고, 수소 농도를 5 cc/kg, 15 cc/kg, 25 cc/kg에서 입자 크기 분포를 관찰한 결과에 따르면 수소 농도에 따라 큰 차이를 보인다.

각각의 수소 농도에 대해 상온에서 측정된 pH, ORP, 전도도는 그림 2 (a),(b),(c),(d) ~그림 4 (a), (b), (c), (d)에서 비교할 수 있다. 그림 2(b), 3(b), 4(b)에서 볼 수 있는 바와 같이 상온에서 측정된 pH는 수소 농도와 상관없이 pH 6인 근처에서 동일한 값을 보임을 알 수 있다. 즉 Boric acid의 농도에 의해 결정되는 pH는 수소농도에 따라 크게 변하지 않음을 알 수 있다. 그러나 ORP는 그림 2(c), 3(c), 4(c)에서 볼 수 있는 바와 같이 수소 농도에 따라 차이를 보인다. 수소 농도가 낮아질수록 ORP는 양의 값쪽으로 접근하는 경향을 보인다.

전도도는 수용액에 존재하는 이온의 농도에 의해 결정되는 값으로 그림 2(d), 3(d), 4(d)에서 볼 수 있는 바와 같이 수소 농도 및 온도변화에 따라 차이를 보이고 있다. 전도도는 전반적으로 수소 농도가 낮아질수록 높아지는 경향을 보인다. 수소가 존재하는 산성-환원 분위기에서 니켈페라이트는 수소와 다음과 같은 반응에 의해 니켈 금속과 마그네타이트로 분해가 된다.



니켈페라이트로부터 수소에 의해 분해된 니켈 금속과 마그네타이트는 용해도 보다 니켈철의 이온 농도가 낮다면 다시 이온으로 용해된다. 마그네타이트의 용해도는 수소농도의 1/3승에 비례하여 증가하는 경향을 보이기 때문에 수소농도에 대한 의존성이 작다. 그러나 니켈 금속의 용해도는 다음 반응식에 의해 결정되는데 수소농도와 밀접하게 관련된다. 니켈 금속의 용해 반응식을 보면 니켈 금속의 용해는 수소 기체를 발생시킴을 알 수 있다.



즉 수소 농도가 높아질 경우 니켈 금속으로 남아 있려는 경향이 강하지만 수소 농도가 낮아지면 니켈 금속은 니켈 이온으로 용해된다. 따라서 전도도가 수소 농도가 감소할수록 높아지는 경향은 니켈의 용해도가 증가하여 발생한 것으로 예측된다.

수소 농도의 변화에 따른 입자 크기 분포는 그림 2(e) ~ 그림 4(e)에서 볼 수 있다. 그림 2(e)에 보인 바와 같이 5 cc/kg의 수소 농도에서 온도가 300 °C에서 150 °C로 하강하는 동안에 입자의 크기는 주로 8 ~ 16 μm로 변화됨을 볼 수 있다. 15 cc/kg의 수소농도에서 측정된 입자 크기 분포도 그림 3(e)에서 볼 수 있는 바와 같이 300 °C에서 온도가 하강함에 따라 큰 입자와 아주 작은 입자는 점점 감소하고 중간 크기의 입자분포가 대부분을 차지하는 경향을 보이며 온도가 200 °C 근처에서 이러한 변화가 안정화되고 있음을 보이고 있다. 15 cc/kg의 수소 농도에서는 2 ~ 4 μm 사이의 입자가 약 200 °C이하의 온도에서 전체의 60%를 차지하고 있음을 보이고 있다. J. Chen 등에 의해 수행된 니켈페라이트의 용해 반응속도에 대한 실험 결과에 따르면 177 °C이하에서는 니켈페라이트의 용해율은 온도에 따라 크게 바뀌지 않지만 온도가 217 °C 이상이 될 경우 용해율이 지수함수적으로 증가하는 경향을 보였다. 5 cc/kg 수소 농도와 15 cc/kg 수소 농도에서 온도를 300 °C부터 하강시킬 때 약 200 °C 근처에서 입자 크기 변환이 거의 일정해지고 그 이하의 온도에서는 일정한 입자 크기 분포를 이루고 있다는 것은 니켈페라이트가 약 200 °C 전까지 빠르게 반응하여 니켈 금속과 마그네타이트로 분해되어 발생하는 현상으로 가정할 수 있을 것이다.

그러나 그림 4(e)에서 볼 수 있는 바와 같이 25 cc/kg의 수소 농도에서 입자 크기 분포는 온도가 하강할 때 약간의 변화는 보이지만 입자 크기 분포의 약 80%는 31 ~ 63 μm 사이에 존재하고 나머지 약 20%가 16 ~ 31 μm 사이에 존재하고 있음을 보인다. 이러한 결과로부터 25 cc/kg의 수소 농도에서는 니켈페라이트의 분해에 대해 온

도 변화가 상대적으로 적은 영향을 미친다고 볼 수 있다.

5. 결 론

본 연구에서는 부식생성물의 물성 평가를 하기 위해 배관 부식생성물의 대부분인 철분이 부식에 가장 큰 영향을 미치므로 철분을 중심으로 실험하였고, 또한 부식생성물은 온도에 의해서도 영향을 많이 받기 때문에 다양한 온도에서도 부식생성물 생성 실험을 하였다.

실험 결과 온도가 감소하는 조건에서 수화학적 충격이 가장 큰 입자의 크기 분포가 크게 변화하며 150 °C 산성 환원 유지 조건에서 입자 크기 분포가 일정하게 유지됨을 확인하였다. 수소 농도가 15 cc/kg H₂O인 경우 온도가 감소하는 동안 및 150 °C 유지 조건에서 입자의 구성 성분 중 Fe과 Ni이 약 4:1 비율로 존재하였고, 5 및 25 cc/kg H₂O의 수소 농도에서는 온도가 감소하는 동안 Ni이 주성분으로 존재하였다.

입자 크기 및 분포에 pH가 미치는 영향은 온도가 감소함에 따라 입자의 PZC와 용액의 pH 차이가 증가하여 정전기적 척력이 증가하므로 크기가 큰 뭉쳐진 입자가 작은 입자로 깨진다. 온도가 300 °C에서 150 °C로 감소하는 동안 pH_T가 약 5.6에서 4.7로 감소함에 따라 NiFe₂O₄, Ni, 및 Fe₃O₄의 용해도 변화율의 차이로 입자가 파괴되어 다양한 크기의 입자로 변한다. 온도가 150 °C로 유지되는 동안 pH_T가 일정하므로 이러한 효과가 감소하는 것으로 판단된다.

부식생성물 입자의 방출[4][5][6]은 온도 감소에 의한 물리화학적 변화(수소 농도, 용액의 pH, PZC 등)의 영향으로 표면에 형성된 부식생성물 층이 불안정화 되어 발생한다. 본 실험에서 관찰된 입자 크기의 변화와 유사하다고 볼 수 있다. 온도가 300 °C에서 150 °C로 감소하는 구간에서 입자 크기가 작아지고 용액 중 Ni 이온의 농도는 점점 증가하므로 부식생성물 방출이 클 것으로 판단된다. 온도를 150 °C로 일정 하게 유지하는 구간에서 입자 크기 분포는 변화하지 않으며 Ni 이온의 농도는 크게 증가하므로 부식생성물 방출은 감소하고 입자의 용해가 증가할 것으로 판단된다.

참고문헌

- [1] F. Dacquait, et al(2002). "Corrosion Product Transfer in French PWRs during Shutdown", Int. Conf. on Water Chemistry in Nuclear Reactors Systems, Avignon, France.
- [2] Donald A. Palmer, Roberto Fern'andez-Prini, Allan H. Harvey(2004), "Aqueous Systems at Elevated Temperatures and Pressures", Elsevier.
- [3] 진효진(2006). "영광 3호기 제 9차 정지시 화학처리 수행결과", 영광원자력본부 제2발전소 화학기술부
- [4] 연제원, 최광순, 정용주, 김원호(2006). "Introduction on A Method to Simulate Heat Transfer Fuel Surface For Crud Formation Study", 한국원자력연구소 원자력화학연구부
- [5] DH. Chen, D. Chen, X. Jiao, Y. Zhao and M He(2003). Powder Technol.
- [6] D. Chen and X.-R. He(2001). "Introduction on A Method to Simulate Heat Transfer Fuel Surface For Crud Formation Study", Mater. Res. Bull. Vol. 36.

안 현 경(Hyun-Kyoung Ahn)

[정회원]



- 2001년 2월 : 순천향대학교 일반대학원 화학공학과(공학석사)

<관심분야>
수질관리, 수처리

이 인 형(In-Hyoung Rhee)

[정회원]

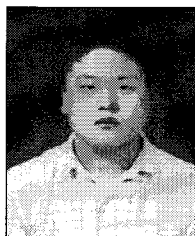


- 1990년 : Cornell University 토목환경공학(공학석사)
- 1996년 : Carnegie Mellon University 토목환경공학(공학박사)

<관심분야>
수질관리, 수처리, 계면화학

정 현 준(Hyun-Jun Jeong)

[준회원]



- 2007년 2월 : 순천향대학교 일반대학원 화학·환경공학과(공학석사)

<관심분야>
수질관리, 수처리

박 병 기(Byung-Gi Park)

[정회원]



- 1993년 2월 : 서울대학교 원자핵공학과 (공학석사)
- 1999년 2월 : 서울대학교 원자핵공학과 (공학박사)

<관심분야>
수질관리, 수처리