

온도 변화에 따른 철산화물의 용해 및 흡착 특성

안현경 · 이인형*

Effect of Temperature on Dissolution and Adsorption of Iron Oxide

Hyun Kyoung Ahn and In Hyoung Rhee*

요 약 암모니아 대신 에탄올아민은 원자력 발전소 2차계통수에서 pH를 증가시켜 철 부식을 억제하고, 증기발생기 전열관의 건전성을 제고하기 위해 사용하고 있다. 에탄올아민은 암모니아와 물리화학적 성질이 다르므로, 증기발생기에 유입되는 부식생성물의 용해와 흡착, 이온성 불순물의 잠복현상에 미치는 영향이 다르다. 본 연구에서는 온도가 증가함에 따라 암모니아와 에탄올아민이 부식생성물에 대한 용해와 흡착, 이온성 불순물의 잠복현상에 미치는 영향을 조사하였다. 2차 계통수의 pH 제어제로서 에탄올아민은 암모니아보다 증기발생기 슬러지의 철산화물에 많이 흡착되어 철산화물의 용해도를 증가시키므로 퇴적된 슬러지의 양을 감소시키며, 또한 슬러지에 흡착된 불순물의 양을 감소시켜 잠복 현상을 억제할 것으로 판단된다.

Abstract Ethanolamine (ETA), instead of ammonia, increases pH in the secondary system water and inhibits the corrosion of iron, which improves the integrity of the steam generator tubes. The different physicochemical properties of ETA from ammonia provide the different effect on the dissolution and adsorption of corrosion products entering the steam generator and thus on the hideout returns of ionic impurities in the steam generator sludge pile. The objective of this study was to investigate those properties with increasing temperature. ETA is more adsorbed onto the iron oxides, which increases the solubility of them and also lowers the hideout returns due to the reduced impurities adsorbed.

Key Words : Iron Oxide, Dissolution, Adsorption, Steam Generator, Ethanolamine

1. 서 론

원전 2차계통수의 pH 제어제는 증기 발생기에서 침전물의 생성 및 퇴적을 억제한다. pH 제어제로 암모니아를 사용하였으나 암모니아의 pH가 낮아 부식생성물이 생성되어 증기발생기로 유입되어 부식생성물의 퇴적으로 인해 전열관의 부식을 촉진시킨다[1-3]. 암모니아 대신 에탄올아민을 도입하여 2차 계통수의 pH를 증가시켜 부식을 억제하고 증기발생기로 유입되는 부식생성물의 양을 줄여 전열관의 부식을 억제시키고 있다[4-6]. 그러나 에탄올아민은 암모니아와 물리화학적 성질이 다르므로, 증기발생기에 유입되는 부식생성물의 용해와 흡착, 이온성불순물의 잠복현상에 미치는 영향이 다르다[7-9].

본 연구는 암모니아와 에탄올아민이 온도가 점차 높아짐에 따라 부식생성물에 대한 용해와 흡착, 이온성불순물의 잠복현상에 미치는 영향을 조사하는데 있다.

2. 실험 방법

NH₃ 및 ETA 용액에서 Fe₃O₄, NiO, Cr₂O₃의 용해 및 흡착, 이온성 불순물 흡착 특성을 조사하기 위해, ETA 2 ppm 용액과 NH₃ 1.3 ppm 용액, 그리고 두 용액에 NaCl 0.5 ppm, Na₂SO₄ 0.5 ppm을 첨가한 혼합용액을 제조하였다. 4가지 용액 30 ml에 Fe₃O₄, NiO, Cr₂O₃를 주사기로 시료채취 가능한 밀봉용기에 각각 0.6g씩 첨가하고, 25°C 또는 75°C 항온조에서 교반하면서 6, 12, 18, 24, 30, 36시간 후 시료를 채취하였다. 고온에서도 위의 4가지 용액 1 l에 Fe₃O₄, NiO, Cr₂O₃를 각각 20g씩 첨가하여 고온·고압 반응기에 넣고 260°C 또는 300°C까지 가열하여 6시간 동안 유지하며 평형시킨 뒤 시료를 채취하였다. 그리고 ETA, NH₃, Na⁺, Cl⁻, SO₄²⁻는 이온 크로마토그래피, Fe, Ni, Cr의 금속 양이온은 원자흡광광도기로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 금속산화물의 용해

*순천대학교 신소재화학공학부
전화 : 041-530-1506, Email: ihrhee@sch.ac.kr

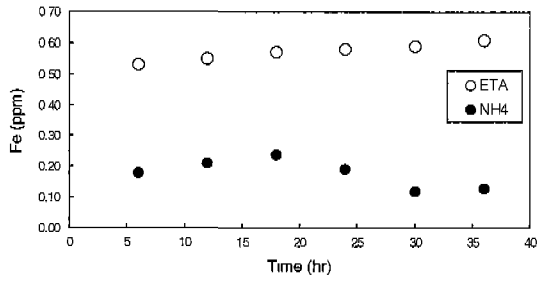


그림 1. 75°C에서 ETA 및 NH₃에 의한 철산화물 용해.

3.1.1 철산화물 용해 특성

온도가 75°C일 때 Fe₃O₄는 그림 1과 같이 ETA가 중심금속이온인 철이온과 5-고리 배위결합을 형성하므로 NH₃ 보다 ETA에서 용해도가 높았다.

온도가 260, 300°C일 때 Fe₃O₄는 그림 2와 같이 NH₃ 보다 ETA에서 용해도가 높았다.

3.1.2 니켈산화물 용해 특성

온도가 25°C일 때 NiO는 그림 3과 같이 ETA의 고리, 구조 배위결합 현상 성질 때문에 ETA보다 NH₃에서 용해도가 높았다.

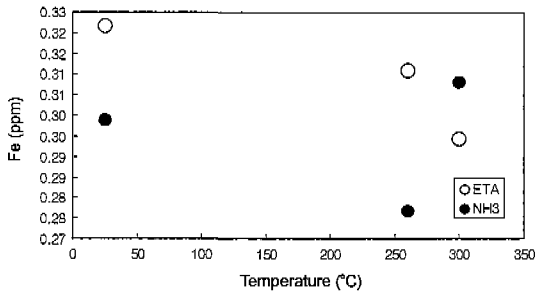


그림 2. 온도, 압력 증가시 ETA 및 NH₃에 의한 철산화물 용해.

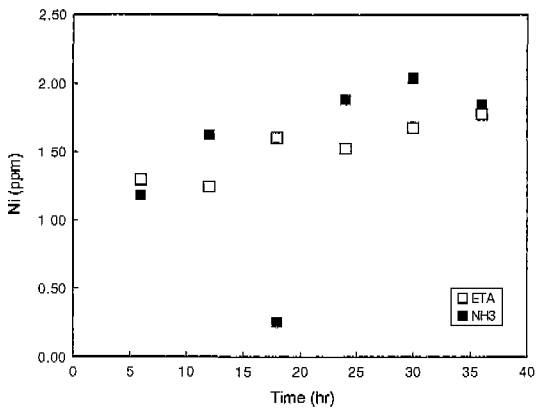


그림 3. 25°C에서 ETA 및 NH₃에 의한 니켈산화물 용해.

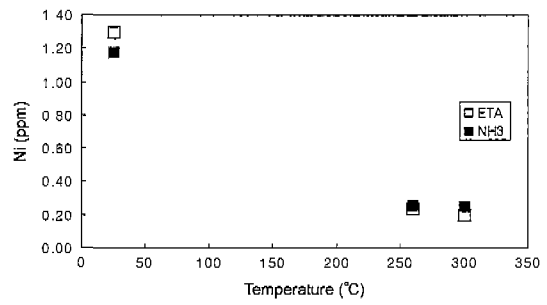


그림 4. 온도, 압력 증가시 ETA 및 NH₃에 의한 니켈산화물 용해.

온도가 260, 300°C일 때 NiO는 그림 4와 같이 ETA와 NH₃에서의 용해도가 비슷하다.

3.1.3 크롬산화물 용해 특성

온도가 25°C일 때 Cr₂O₃는 그림 5와 같이 ETA의 고리구조 배위결합 형성 성질 때문에 NH₃보다 ETA에서의 용해도가 높았다.

3.2 금속산화물의 흡착

3.2.1 철산화물 흡착 특성

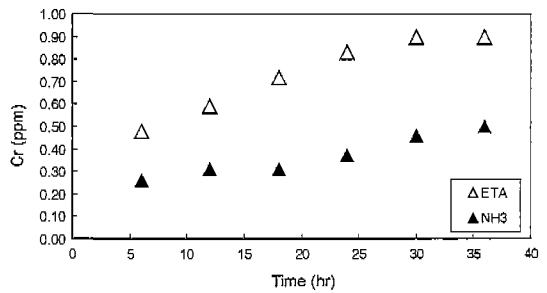


그림 5. 25°C에서 ETA 및 NH₃에 의한 크롬산화물 용해.

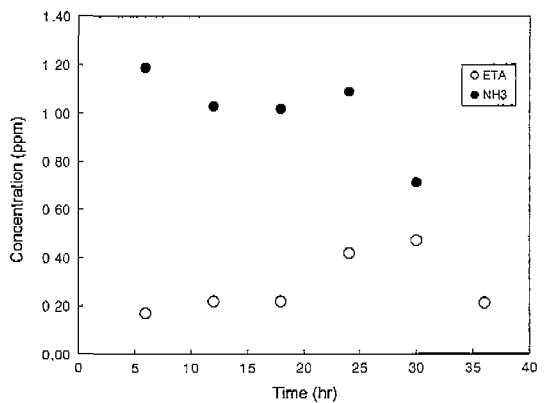


그림 6. 25°C에서 철산화물에 ETA 및 NH₃ 흡착.

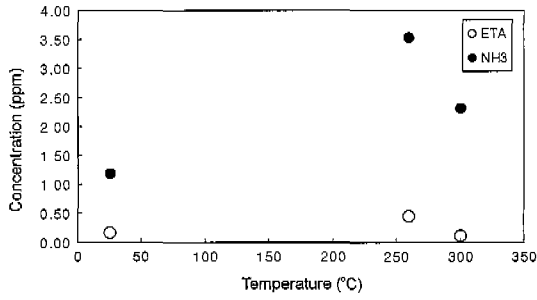


그림 7. 온도 압력 증가시 철산화물에 ETA 및 NH₃ 흡착.

온도가 25°C일 때 Fe₃O₄는 그림 6과 같이ETA가 킬레이트 리간드이므로 중심금속 이온과 강한 배위결합을 형성하므로 NH₃보다 ETA에서 흡착이 잘 일어나는 것을 보여준다.

온도가 260, 300°C일 때 Fe₃O₄는 그림 7과 같이 NH₃보다 ETA에서 흡착이 잘 일어나는 것을 보여준다.

3.2.2 니켈산화물 흡착 특성

온도가 25°C일 때 NiO는 그림 8과 같이 NH₃보다 킬레이트형 리간드인 ETA에서 흡착이 잘 일어나는 것을 보여준다.

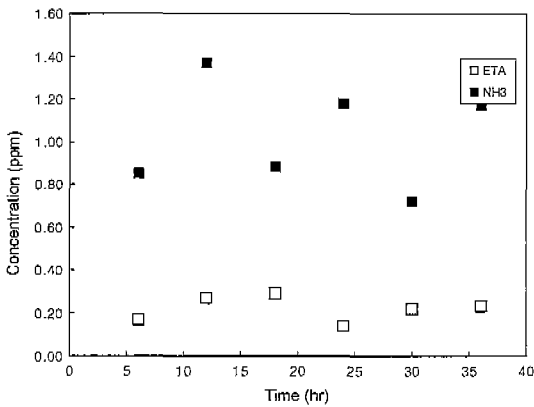


그림 8. 25°C에서 니켈산화물에 ETA 및 NH₃ 흡착.

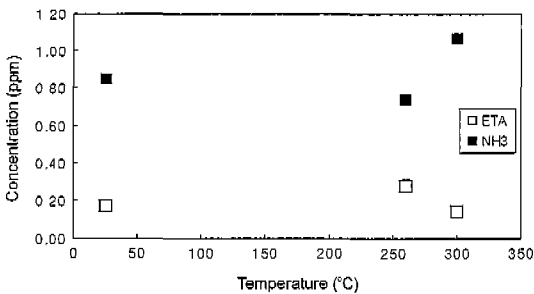


그림 9. 온도, 압력 증가시 니켈산화물에 ETA 및 NH₃ 흡착.

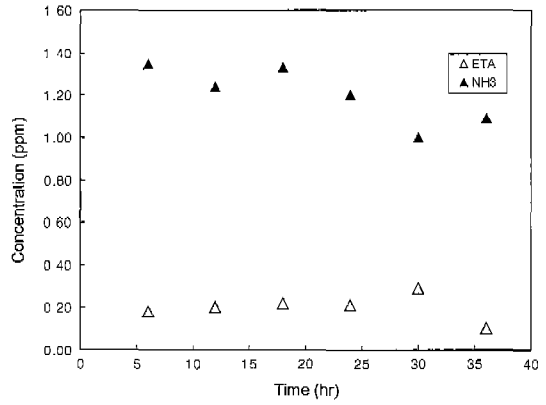


그림 10. 25°C에서 크롬산화물에 ETA 및 NH₃ 흡착.

온도가 260, 300°C일 때 NiO는 그림 9와 같이 NH₃보다 ETA에서 흡착이 잘 일어나는 것을 보여준다.

3.2.3 크롬산화물 흡착 특성

온도가 25°C일 때 Cr₂O₃는 그림 10과 같이 NH₃보다 킬레이트형 리간드인 ETA에서 흡착이 잘 일어나는 것을 보여준다.

3.2.4 산화물에 대한 Na⁺, Cl⁻, SO₄²⁻ 흡착특성

3.2.4.1 철산화물에 대한 흡착 특성

온도가 25°C일 때 Fe₃O₄는 그림 11과 같이 정전기 척력에 의해 SO₄²⁻보다 Cl⁻가 잘 흡착되는 것을 보여준다.

온도가 75°C일 때 음전하를 띤 Fe₃O₄는 그림 12와 같이 Na⁺이온이 잘 흡착된다.

3.2.4.2 니켈산화물에 대한 흡착 특성

온도가 25°C일 때 음전하를 띤 NiO는 그림 13과 같이 Cl⁻이온이 잘 흡착되는 것을 보여준다.

온도가 75°C일 때 음전하를 띤 NiO는 그림 14와 같

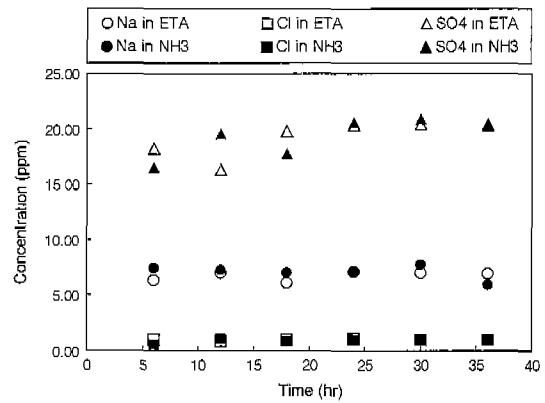


그림 11. 25°C에서 ETA 및 NH₃ 존재하 철산화물에 Na⁺, Cl⁻, SO₄²⁻ 흡착.

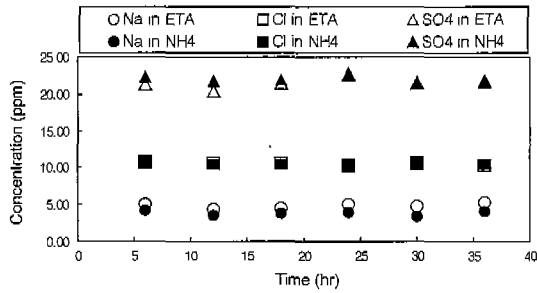


그림 12. 75°C에서 ETA 및 NH₃ 존재하 철산화물에 Na⁺, Cl⁻, SO₄²⁻ 흡착.

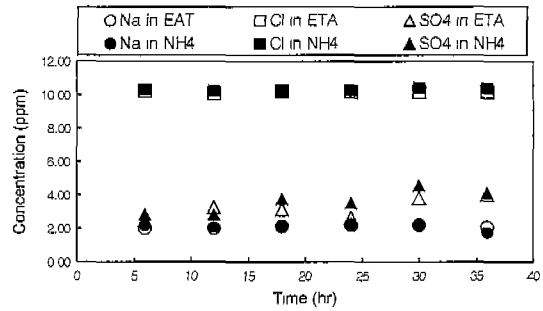


그림 15. 25°C에서 ETA 및 NH₃ 존재하 크롬산화물에 Na⁺, Cl⁻, SO₄²⁻ 흡착.

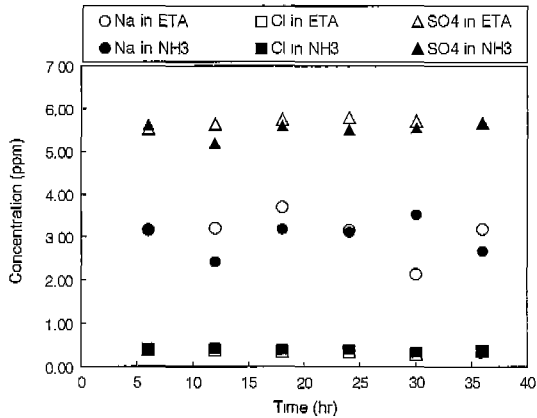


그림 13. 25°C에서 ETA 및 NH₃ 존재하 니켈산화물에 Na⁺, Cl⁻, SO₄²⁻ 흡착.

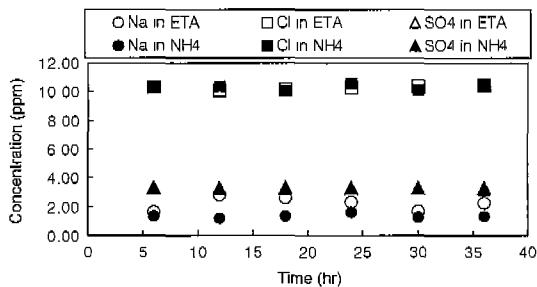


그림 14. 75°C에서 ETA 및 NH₃ 존재하 니켈산화물에 Na⁺, Cl⁻, SO₄²⁻ 흡착.

이 Na⁺이온이 잘 흡착되는 것을 보여준다.

3.2.4.3 크롬산화물에 대한 흡착 특성

온도가 25°C일 때 음전하를 띤 Cr₂O₃는 그림 15와 같이 Na⁺이온이 잘 흡착되는 것을 보여준다.

4. 요약 및 결론

금속 산화물이 Fe₃O₄인 경우 25°C에서 NH₃ 수용액,

75°C에서 ETA 수용액, 고온에서 ETA 수용액의 용해도가 높았다. NiO일 경우 25°C일 때 NH₃ 수용액에서 용해도가 높았고 고온에서 NH₃와 ETA 수용액은 비슷한 용해도를 보이며, Cr₂O₃인 경우 25°C에서 ETA수용액의 용해도가 높았다.

금속산화물 Fe₃O₄, NiO, Cr₂O₃는 25°C일 때 모두 ETA 수용액에서 흡착이 잘 되고, 75°C일 때는 ETA와 NH₃ 수용액에서 비슷한 양이 흡착된다. 고온일 때 Fe₃O₄, NiO은 ETA 수용액에서 흡착이 잘 된다.

ETA와 NH₃ 용액 중 Na⁺, Cl⁻, SO₄²⁻가 금속산화물에 흡착되는 양은 비슷하고, 금속산화물이 Fe₃O₄, NiO인 경우 25°C에서는 Cl⁻, SO₄²⁻의 흡착이 잘 된다. 75°C에서는 Na⁺의 흡착이 잘 되고, 고온일 경우 Cl⁻, SO₄²⁻가 흡착이 잘 되며, 금속산화물이 Cr₂O₃일 경우 25°C, 75°C, 고온 일 때 모두 Na⁺가 흡착이 잘 된다.

따라서 2차 계통수의 pH 제어제로서 ETA는 암모니아보다 증기발생기 슬러지의 철산화물에 많이 흡착되어 철산화물의 용해도를 증가시키므로 퇴적된 슬러지의 양을 감소시키며, 또한 슬러지에 흡착된 불순물의 양을 감소시켜 잠복 현상을 억제할 것이다.

참고문헌

- [1] Baes, C. F., Jr. and Mesmer, R. E. (1976), The Hydrolysis of cations, Wiley, New York, pp. 229-237.
- [2] Ciavatta, L. and Grimaldi, M. (1975), On the hydrolysis of the iron (II) ion in perchlorate media, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 37, 165
- [3] Erni, I., Oswald, N., Rich, H. W. and Schneider, W. (1984), Chemical characterization of iron (III) hydroxide-dextrin complexes, *Arzneim.-Forsch./Drug Res.* 34, 1555.
- [4] Garrels, R. M. and Christ, C. L. (1965), *Solutions, Minerals and Equilibria*, Harper and Row, New York.
- [5] Grant, M. and Jordan, R. B. (1981), Kinetics of sol-

- vent water exchange on iron (III). *Inorg. Chem.* 20, 55.
- [6] Hedström, B. O. A. (1953), The hydrolysis of the iron (III) ion Fe^{3+} , *Arkiv Kemi* 5, 1.
- [7] Knight, R. J. and Sylva, R. N., Precipitation in hydrolyzed iron (III) solutions, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 36, p. 591.
- [8] Schindler, P. and Stumm, W. (1987), "The Surface Chemistry of Oxides, Hydroxides, and Oxide Minerals", this volume, Chapter 4.
- [9] Schneider, W., Erni, I., Hametner, D., Magyar, B. and Steenwijk, F. van (1987), Iron (III) hydrolysis in alkaline sorbitol solutions: Evidence for cyclic hexanuclear hydroxocomplexes of iron (III), *Inorg. Chim. Acta, Bioinorg. Chem.*