

The Characterization of Spherical Particles in S/G Sludge

S/G 슬러지 중 구형입자의 특성측정

Hyung-Yeal Pyo, Yang-Soon Park, Sun-Dal Park, Yong-Joon Park and Kyoung-Kyun Park
Korea Atomic Energy Research Institute, DuckJin-dong 150, Yusung-gu, Daejeon

표형열, 박양순, 박순달, 박용준, 박경균
한국원자력연구소, 대전광역시 유성구 덕진동 150번지

nhypyo@kaeri.re.kr

Abstract

There should not be ion exchange resin particles in S/G sludge. The suspicious spherical resin particles observed in S/G sludge sample were characterized for particle size distribution under optical microscope using the micro-technique, for element analysis by the electron probe micro analysis (EPMA), and for molecular identification by the IR spectroscopy. The particle sizes are distributed from 1 to 200 μm for the sludge, while 40 to 500 μm for the spherical resin particles. The results of the elemental analysis showed different major impurities: Si, Al, Mn, Cr, Ni, Zn and Ti for the sludge particles, while Si, Cu, Zn for the spherical resin particles. However, both particles contain Fe as a matrix of hematite (Fe_3O_4). IR spectrum of the spherical particles was quite different from that of ion exchange resins used in S/G system. These results indicate that the spherical particles are not related to ion exchange resin particles and formed by the process of the sludge formation.

Key words : Spherical particles, S/G sludge, characterization, micro-technique

요 약

원자력 발전소의 증기발생기 슬러지 중에서는 이온교환수지가 발견되어서는 안 된다. 증기발생기 슬러지 시료 중에서 발견되어 이온교환수지 입자로 의심되는 구형 입자들의 특성을 측정하였다. 미세조작기술을 이용하여 광학현미경으로 입자 크기 분포를, EPMA로 구형입자의 성분을, 그리고 IR 분광 스펙트럼 비교에 의하여 이온교환수지 여부를 조사하였다. 슬러지의 입자 크기는 1 내지 200 μm 이었으나 구형입자는 40-500 μm 이었으며, 슬러지의 주요 불순원소가 Si, Al, Mn, Cr, Ni, Zn, 그리고 Ti이었으나 구형입자는 Si, Cu, Zn 이었다. 주성분은 두 경우 모두 철이었으며, IR 분광스펙트럼을 S/G 시스템에서 사용하는 이온교환수지의 경우와 비교했을 때 서로 다른 결과를 보였다. 이 결과들은 것은 증기발생기 슬러지 시료 중에서 발견된 구형 입자가 이온교환수지는 아니며 일반적인 슬러지가 생성되는 과정에서 작은 슬러지 입자들이 크게 뭉쳐서 생성된 것임을 나타내고 있다.

중심 단어 : 발전소 crude 중 구형입자, 특성조사, 미세조작기술

서 론

원자력 발전소의 증기발생기 시스템에서는 이온교환수지를 사용하여 물을 정화함으로써 시스템에 영향을 미칠 수 있는 부식 등을 억제하고 있다. 그러나 재질 부식 등을 완전히 방지할 수는 없으므로 슬러지가 생성된다. 슬러지의 조성은 증기발생기 시스템 내에서의 화학부식과 같은 화학반응 이력을 추정할 수 있는 정보를 제공한다. 더욱이 이온교환수지 입자가 슬러지 중에 존재하지 않는 것을 확인해야 한다. 우리 실험실에서는 원자력 발전소에서 의뢰하는 슬러지의 화학적 조성이나 입자 크기와 물리화학적 특성을 측정하고 있다. 구형 입자가 발견되면 이온교환수지가 증기발생기 내로 유입되었는지 여부를 확인하기 위하여 입자의 조성과 특성을 측정하고 있다. 슬러지 중에 아주 적은 양으로 존재하는 미세한 입자를 물리적으로 분류하여 특성을 측정하기 위해서는 경험을 바탕으로 한 미세조작 기술이 필요하다. 과학의 발전은 적은 양의 시료 중에 극미량으로 존재하는 물질을 정성 및 정량하거나 또는 불 균질 시료의 극소부위에 존재하는 흔적 량까지 분석하기를 요구하고 있다. 미세 입자를 다루기 위해서는 미세도구[1]가 필요하며, 이들을 능숙하게 다룰 수 있는 미세조작기술이 필요하다. 다양한 미세도구들을 이용하면 입체현미경 하에서 1-1000 μm 크기의 슬러지 입자들 중에서 구형입자들만을 채취, 분리 및 용해하고 ICP-AES 또는 ICP-MS 등을 이용하여 이들의 성분 및 함량을 분석 할 수 있다[2, 3].

본 보고서에서는 입체현미경하에서 다양한 미세도구들을 이용하여 슬러지 중의 미세 구형입자를 분리하고, 개별 입자의 화학반응을 육안관찰하고, 절단하여 내부 구조를 관찰하고, EPMA를 이용하여 입자별 원소조성을 측정하고, IR 분광스펙트럼을 측정하여 이온교환수지 여부를 확인한 경험을 기록하였다.

실험

1. 기기

슬러지 시료의 육안관찰과 크기분포 측정 그리고 입자의 선별분리는 입체현미경(LEICA, MZ6)과 광학현미경(LEICA, DMLP)을 사용하였다. 슬러지 입자 및 구형입자의 입자별 비과파 조성 분석은 EPMA(JEOL)를 사용하였다. 원소 조성은 슬러지를 microwave acid digestion system (Milestone Model Ethos Plus)과 혼산을 사용하여 용해하고 ICP-AES(JOBIN YVON Model JY 50 P, France)를 사용하여 분석하였다. 이온교환수지 여부를 확인하기 위하여 FT-IR (.SENS IR Technologies, Model Travel IR)을 사용하여 IR 스펙트럼을 측정하였다.

2. 시약

시료를 용해할 때 HNO_3 (Fisher, Trace Metal Grade, 70 %), HCl (Merck, GR, 32 %), 및 HF (Merck, Pro analysis, 48 %)를 정제하지 않고 사용하였다. 성분분석을 위한 표준물로는 ICP-AES용 표준용액(Spex plasma standard, 1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$, 2 % nitric acid solution)을 사용하였다.

3. 과정

3.1. 시료 전처리

슬러지 시료를 120 $^{\circ}\text{C}$ 에서 4시간 건조하여 무게 변화로부터 수분함량을 구하였다. 데시케이터에서 식힌 건조한 시료에 혼합산을 가하고 microwave acid digestion system에서 용액화 하였다. 동일한 과정으로 준비한 바탕용액과 함께 ICP-AES로 성분을 분석 하였다.

3.2. 슬러지 입자 크기 분포 측정

건조한 슬러지 분말 소량을 분산용액(flexible collodion-butyl acetate, 1:2)에 넣고 흔들어서 분산시켰다. 증류수에 소량의 분산 액을 점적하고 교반하여 희석된 분산 액을 준비하였다. 희석된 분

산 액을 microscope slide에 점적하고 건조시킨 다음 광학현미경과 digital image analyzer를 이용하여 슬러지 입자의 모양을 관찰하고 입자 크기 분포를 측정하였다.

4. 슬러지 내 구형입자 관찰

4.1. 슬러지 내 구형입자 채취 및 절단

눈금이 그려진 배양접시(Fig.1 참조)에 슬러지 입자를 분산시킨 다음, 미세탐침을 이용하여 슬러지 속에 존재하는 구형입자들을 선별하여 채취하였다. 선별한 구형입자의 모양을 Fig.1에 함께 나타내었다. 선별한 구형입자를 미세 칼로 절단하여 광학현미경으로 내부를 육안관찰 하였다.

4.2. 구형입자 비중 및 산과의 반응

선별한 구형입자를 증류수, CCl_4 등과 같이 밀도가 서로 다른 용액에 넣고 침강 여부를 관찰하여 비중을 측정하였다. 또한 입체현미경 하에서 입자들을 플라스틱 슬라이드 위에 놓고 여러 종류의 산을 가하면서 반응여부를 관찰하였다.

4.3. 구형입자 성분 분석

선별한 구형입자를 EPMA용 stab에 부착하고 EPMA를 이용 성분을 분석 하였다.

4.4. FT-IR 측정

슬러지 분말, 슬러지에서 채취한 구형입자, PE-filter로부터 채취한 구형입자, S/G 시스템에서 사용되는 이온교환수지와 PE-filer들을 별도의 조작 없이 FT-IR 스펙트럼을 측정하였다.

결과 및 고찰

1. 슬러지 입도분포

광학현미경으로 관찰 했을 때 대부분의 입자는 무정형이며 검은색을 띠고 있었다. Digital image analyzer를 이용하여 측정한 슬러지 입자의 크기 분포를 Fig. 2에 나타내었다. 크기가 $12 \mu m$ 이하인 입자가 대부분을 차지하고 있다. Table 1의 결과로부터 입자 크기에 따른 입자수, 그리고 누적된 입자수의 분율과 상대적 무게분율($=C_i \times d_i^3 / \sum(C_i \times d_i^3)$)을 구하여 그림 ***에 나타내었다. 여기서 C_i 는 크기가 d_i 인 입자수이다. 비록 입자수의 95% 정도가 $12 \mu m$ 이하의 크기를 가지지만 무게 분율은 큰 입자의 비중이 높은 것을 보여주고 있다. 이것은 입자들이 재결정이나 응집 등에 의해 점점 큰 입자로 변해가는 과정임을 의미한다.

2. 슬러지 성분

슬러지를 용해하여 ICP-AES로 분석한 결과를 Table 2에 나타내었다. 무정형 및 구형 입자들의 혼합된 분석결과이다. Fe이 70% 정도 존재하는 주성분이며 Ni, Mn, Cr, Si, Zn, Ti, S 등이 함께 존재하였다. Ni 및 Cr은 스텐레스강으로부터, Mn은 철 중의 불순물로서, 그리고 Ti는 열교환기 재질에 의한 것으로 보인다. Si, Zn 및 S가 존재하는 원인에 대해서는 추가적인 검토가 필요하다. 철은 S/G 시스템이 환원분위기를 유지하며 시료가 검은색을 띠는 것으로 보아 hematite의 Fe_2O_3 성분으로 추정되었으며 XRD 측정으로 확인할 수 있었다.

3. 슬러지 내 구형입자

3.1. 슬러지 내 구형입자의 모양

슬러지로부터 선별한 구형입자들의 모양을 Fig. 3에 나타내었다. 구형입자들의 크기분포는 40 내지 $500 \mu m$ 이었다. 구형입자들을 절단했을 때의 절단면 모양을 Fig. 3에 나타내었다. 입자 중에는 속이 비어있는 것과 비어 있지 않은 것이 함께 관찰되었다. 속이 비어 있는 것은 기체 방출이 입자들을 응집하는 seed 역할을 한 것으로 추정되며, 비어 있지 않은 것은 입자들의 응집에 의해 생성된 것으로 추정되지만 자세한 원인은 추가적인 검토가 필요하다.

3.2. 구형입자 비중 및 산과의 반응

구형입자를 밀도가 다른 여러 종류의 용액에 가하고 침강 여부를 관찰했을 때, 비중이 1.594 g/cm³인 CCl₄용액에서도 침강하였다. S/G 시스템에서 사용하고 있는 IRN 77(양이온교환수지)과 IRN 78(음이온교환수지)의 비중이 각각 1.28 및 1.08 g/cm³인 것과 비교하면 슬러지 속에서 선별한 구형입자가 이온교환수지보다 비중이 높은 것을 알 수 있었다. 그리고 상온에서 구형 입자에 질산, 염산, 황산 또는 불산을 가했을 때 질산, 염산, 또는 황산은 반응을 하지 않았으나 불산은 입자를 용해시키는 현상을 보였다. 이 결과는 hematite의 용해거동과 유사하며 불산에 의한 용해는 구형입자에 함유된 Si 성분에 의한 것으로 판단된다. 또한 이온교환수지는 강산 용액에서 흡착한 이온의 치환에 의해 swelling 정도의 변화 등에 의해 크기가 변할 수 있으나 이런 결과를 추정할 수 있는 현상을 발견할 수 없었다.

3.3. 구형입자 성분

EPMA를 이용하여 슬러지로부터 선별한 구형입자 각각의 성분을 분석한 결과 중 대표적인 경우를 Fig.4 에 나타내었다. 검출된 원소들에 대하여 무게 백분율로 나타내었을 때, Fe가 65 내지 95%로서 주성분이며 Si가 많게는 20% 가까이 까지 존재하였다. 이 값은 슬러지 중에 0.2 % 정도 존재하는 것과 비교하면 매우 큰 값이며, 구형입자가 불산에 의해 용해되는 원인임을 시사한다. 일반 슬러지에 비하여 구형입자 중에 Si가 많이 존재하는 것은 구형 입자의 생성이 일반 슬러지의 생성과 다른 원인에 의한 것일 수 있음도 시사한다. 구형입자를 불꽃에 접촉시켜도 연소 등과 같은 변화를 보이지 않음으로써 이온교환수지와 같은 유기물도 아니며 활성탄과 같은 가연성 탄소도 존재하지 않는 것을 나타내었다. 따라서 산과의 낮은 반응성과 검은색으로부터 구형입자의 철 성분은 Fe₃O₄의 hematite 형태인 것으로 판단된다.

3.4. FT-IR 측정

슬러지로부터 선별한 구형입자를 분쇄하여 얻은 분말, 분쇄하지 않은 구형입자, 일반 슬러지, 혼합 이온교환수지, 양이온교환수지 그리고 PE-filter에서 채취한 입자 (Fig. 5)의 FT-IR 스펙트럼을 측정한 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 혼합이온교환수지, 양이온교환수지 그리고 PE-filter에서 채취한 구형입자들은 699, 742, 1052, 1245, 1600, 1725 cm⁻¹에서 흡수 피크를 보이며 이들은 각각 유기 탄화수소 화합물의 C-C, =C-H, C-H, C=C, C=O 결합[4]에 기인하는 것을 보이고 있다. 그러나 구형입자(분말 및 입자)와 슬러지는 위와 같은 유기 탄화수소 화합물에 해당하는 적외선 흡수 피크를 보여주지 않았다. 이것은 슬러지 중에 존재하는 구형입자는 이온교환수지와는 다른 입자이며 이온교환수지 성분도 함유하고 있지 않음을 나타낸다.

결 론

S/G 슬러지에서 발견된 구형입자가 이온교환수지 입자로 의심되었으나 비중, 산과의 반응, 성분 분석, FT-IR 스펙트럼 측정 등의 결과는 비정형의 일반 슬러지와 크게 다르지 않은 hematite 성분의 입자임을 보였다. 일반 슬러지 입자가 주로 1 내지 200 μm 크기를 보이는 것에 비하여 구형 입자들은 40 내지 500 μm로서 상대적으로 큰 크기를 보였다. 일반 슬러지보다 실리콘 함량이 높았으며 입자에 따라서는 내부가 빈공의 형태를 이루고 있었다. 이들이 구형을 띤 원인으로서, 속이 비어 있는 것은 기체 방울이 입자들을 응집하는 seed 역할을 한 것으로, 그리고 비어 있지 않은 것은 입자들의 응집에 의해 생성된 것으로 추정되지만 자세한 원인은 추가적인 검토가 필요하다.

참고 문헌

1. A.S. Teetsov, "Preparation and use of needles and micropipets for handling very small particles", *Microscope*, 47, 63-70 (1999).
2. Dickey D. Huntamer, " Identification of Cleveland mine tailings in Hunters creek drainage,

- Stevens County, Washington", *Microscope*, Vol. 48, 93-105 (2000).
3. Sophie Sobaska, et al., "Microchemical Investigations of dust emitted by a lead smelter" *Environ. Sci. Technol.* (1999) 33, 1334-1339.
 4. Robert M. Silverstein, G. Clayton Bassler, Terence C. Morrill, "Spectrometric identification of organic compounds" John Willeys & Sons, 4th ed., 95-177 (1981)

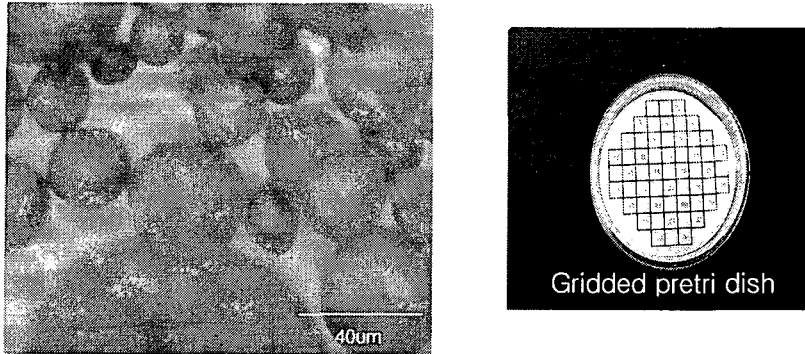


Fig. 1. 슬러지 중 구형입자들과 구형입자선택시 사용한 눈금접시

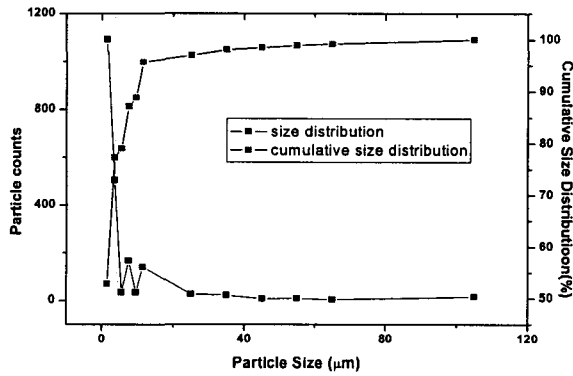


Fig. 2. 슬러지 입자 분포

Table 1. 슬러지 입자 측정 결과

size(um)	입자수	입자수 분율	누적 입자수	누적 입자수 분율	무게분율
1.5	1094	0.52901	1094	0.52901	0.00015
3.5	505	0.24420	1599	0.77321	0.00086
5.5	35	0.01692	1634	0.79014	0.00023
7.5	168	0.08124	1802	0.87137	0.00281
9.5	35	0.01692	1837	0.8883	0.00119
11.5	141	0.06818	1978	0.95648	0.00851
25	27	0.01306	2005	0.96954	0.01674
35	23	0.01112	2028	0.98066	0.03913
45	8	0.00387	2036	0.98453	0.02893
55	10	0.00484	2046	0.98936	0.06602
65	5	0.00242	2051	0.99178	0.05449
105	17	0.00822	2068	1	0.78094

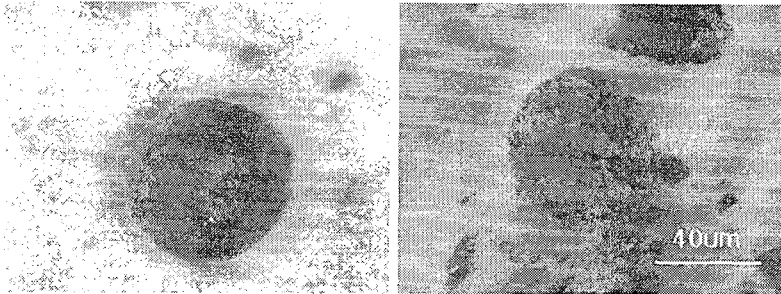


Fig. 3. 구형 입자 절단 모양

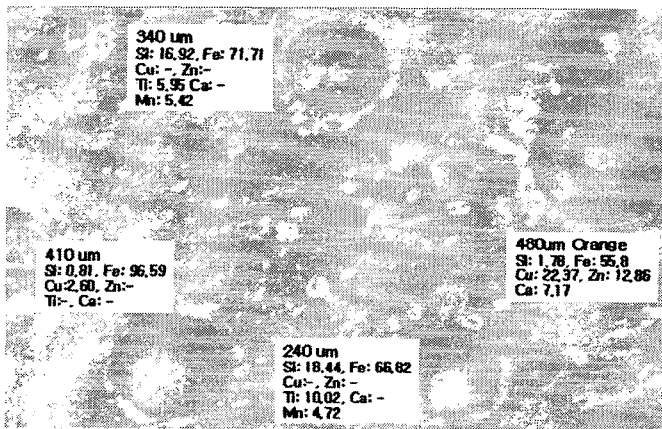


Fig. 4 구형입자들의 EPMA 성분분석 결과

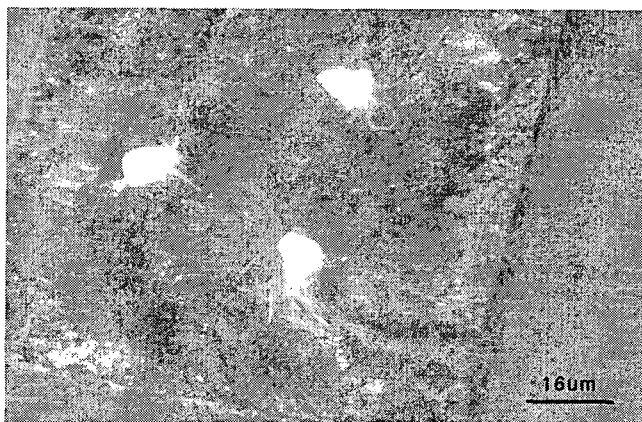


Fig. 5. 원전 사용 여과포 중의 뭉친 부분을 뜯어낸 모양

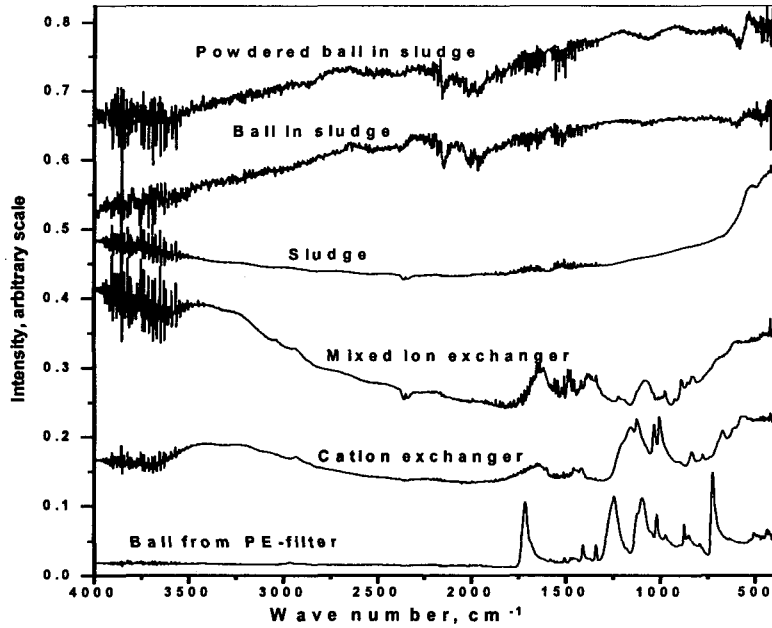


Fig. 6. FT-IR spectrum

Table 2. 슬러지 습식 분석 결과

	Fe	Ni	Mn	Cr	Si	Zn	Ti	S
wt %	70.5	0.84	0.59	0.30	0.20	0.16	0.14	1.67
	±0.5	±0.02	±0.03	±0.04	±0.02	±0.05	±0.02	±0.05