

Syntheses of Simulated Cruds and Formation of Oxide Film for the Development of Decontaminating Agents

S. Inoue

103-16

EBARA Industrial Cleaning Co., Ltd
4-1 Egawa 1-chrome, Kawasaki-ku, Kawasaki, Japan

요 약

한국 PWR에 적용할 제염제를 개발하기 위한 연구의 초기단계로 산화물 혹은 수산화물을 사용하여 보다 간편하고 실제 크러드와 유사한 2가지 형태의 크러드를 합성하여 화학조성과 결정구조를 확인하였다. 합성된 모의 크러드에 대한 용해실험으로 Type 1과 2로 명명된 크러드에 대해 최종적으로 2가지 크러드의 합성방법 (CRUD 4 & 10)을 확립하였다. 한편, 산화피막 실험에서는 PWR의 운전조건에서 100시간 정도의 짧은 시간으로는 산화피막이 형성되지 않았음을 확인할 수 있어서 특정 이온을 첨가하는 실험 등을 통해 개선 중에 있다.

Abstract

As a preliminary stage for the development of decontaminating agents, two types of simulated cruds were synthesized more conveniently, and similarly to an actual crud using metal oxides or metal hydroxides. The prepared cruds were identified by chemical analyses using ICP-AES or SEM-EDX, and crystal structure analyses using XRD. In addition, the dissolution tests were also performed by known decontaminating agents, and CRUD 4 and 10 were chosen for type 1 and 2 respectively as a final crud. Besides, the oxide film on a base metal has not properly formed under PWR operating conditions for 100 hours, therefore, a new experiment such as adding particular ions is being considered to improve the formation of oxide film.

1. 서 론

새로운 제염제를 개발하기 위해서는 구성품 혹은 제염대상 내부의 오염된 산화막의 형태, 구조, 화학조성 및 생성과정을 파악한 다음, 분석된 자료를 바탕으로 모의 크러드를 제조하

거나 제염대상물의 재질로 구성된 시편에 산화피막을 형성하여 용해실험 혹은 부식실험 등의 일련의 과정을 필요로 한다. 하지만 한전 전력연구원 (KEPRI)에는 방사능을 띤 물질을 분석할 수 있는 실험실 (hot laboratory)이 구비되지 않아서 원전에서 채취한 크러드 혹은 SG (Steam Generator) 튜브를 직접 분석할 수 없는 상황이므로, 현재 제염대상으로 고려중인 구성품 혹은 SG 및 냉각재 부유물 등에 대한 자료를 분석하여 표 1에 나타내었다. 즉 니켈의 함량이 낮은 형태인 Type 1과 중요한 제염대상이 되는 SG 전열관과 수실의 크러드 조성을 반영한 Type 2로 나누어서 실험을 실시하였다. 앞으로 Type 1의 경우는 제염대상물의 모재에 인코넬을 포함하지 않는 구성품 혹은 계통에 사용될 제염제인 반면에 Type 2는 SG와 같이 인코넬을 함유한 재질에 적용할 제염제 개발을 위한 실험에 사용할 예정이다.

크러드를 합성하는 방법으로는 우선 일차계통 내에 존재하는 부식생성물의 주성분으로 알려진 니켈 페라이트를 ferrous nitrate와 nickel nitrate 몰비로 최종생성물의 몰비를 제어할 수 있는 침침법을 이용한 합성방법과 ferrous acetate와 nickel acetate를 oxalic acid의 혼합물의 가열에 의해서 ferrous nickel oxalate가 침전되고, 이 침전물에 열을 가함으로써 니켈 페라이트를 생성하는 방법 등이 보고되어 있다.

이번에 본 연구진은 보다 간편하고 실제 발전소의 크러드의 화학조성 및 결정구조에 유사한 모의 크러드를 합성하기 위한 다양한 시도를 하였고, 합성된 모의 크러드를 실제 제염제로 사용할 수 있는지의 여부를 결정하기 위한 용해실험을 실시하였다, 한편, 모의 크러드 제조보다는 훨씬 많은 시간이 소요될 뿐만 아니라 실제 운전조건을 모사하기 위해서는 고압용기를 필요로 하는 등의 문제가 있지만, 제염제의 선정 나아가서는 제염공정을 개발하기 위한 용해실험과 부식실험에 필요한 금속시편에 산화피막을 형성하는 실험을 실시하였고 그 결과를 발표하고자 한다.

2. 본 론

2.1 크러드 합성방법

이번에 사용한 방법은 수산화물 혹은 산화물로부터의 크러드 합성은 언급된 크러드 조성을 바탕으로 수산화물 혹은 산화물의 비율을 결정한 다음, 압력용기 혹은 도가니에 넣고 전기로 (그림 1) 내에 PWR (Pressurized Water Reactor) 운전온도인 320 °C에서 크러드의 대표적인 결정구조인 니켈 페라이트가 형성되는 100시간 혹은 좀 더 시간을 연장하여 크러드를 합성하는 방법을 선택했다. 만약 원하는 화학조성과 결정구조를 지닌 크러드가 합성되지 않을 경우, hydrazine (히드라진) 등을 사용하는 환원 전처리 방법 또한 고려했다. 이들 방법을 크게 3가지로 나눠서 설명하였다.

첫째, 수산화물로부터 합성하는 방법은 니켈 수산화물은 상업적으로 구입이 가능한 물질이나 철과 크롬 수산화물의 경우는 구입할 수가 없으므로 구입가능한 초산니켈 (II), 초산철 (III), 초산크롬(III) 시약을 배합하여 증류수에 용해한 후 NaOH로 중화하였다. 용액의 pH가 중성부근이 될 때까지 증류수로서 수세를 하고, 붕산을 사용하여 pH를 7.2로 조절한 후 원심분리기에 의해 수분을 제거하여 수산화물을 준비한 다음, 압력용기 혹은 도가니에 넣고 320 °C로 조절된 전기로 내에서 100시간 반응하였다.

둘째, 산화물로부터 합성하는 방법으로서 Fe₃O₄, NiO, CrO₃ 혹은 Cr₂O₃의 각 시약을 배합한 다음, 수산화물을 사용한 경우와 동일하게 고압용기 혹은 도가니에 넣고 320 °C로 조절

한 전기로 내에서 100시간 반응함으로써 합성하는 방법이다.

셋째, 전처리를 실시한 산화물로부터 합성하는 방법으로서 산화물에 소량의 증류수를 가하고 히드라진으로 pH를 7.5로 조절한 다음, 온도를 70 °C로 조절하여 크러드를 합성하였다.

2.2 크러드 확인방법

위에서 언급한 방법에 의해서 제조된 크러드가 원하는 화학조성비와 결정구조로 합성된지의 여부를 다음 3가지 방법으로 확인한 다음, 제염제로서의 사용여부를 결정하기 위해 용해 실험을 실시하였다.

- (1) ICP-AES (model: Spectro-P, maker: Spectro Co.)에 의한 화학조성 분석
- (2) SEM-EDX (model: JSM 6400, maker: Jeol Co.) 에 의한 분석
- (3) XRD (X-ray diffractometer, model: Ultima+2200, maker: Rigaku Co.)에 의한 결정구조 분석
- (4) 용해실험

2.2.1 ICP-AES에 의한 화학조성 분석

이번에 사용한 크러드 합성방법과 염산과 질산으로 처리한 화학조성 분석결과를 정리하여 표 2에 나타내었다. Type 1의 경우, 수산화물을 사용한 CRUD 1과 2보다는 산화물을 사용한 CRUD 3과 4가 합성하고자 하는 크러드의 조성비에 근접하므로 산화물을 사용하기로 결정하고, 수산화물을 사용하는 방법 1과 2는 배제하였다. 그리하여 화학조성 실험으로부터 Type 1의 경우에는 CRUD 4가 가장 좋은 방법으로 결론을 내렸다.

다음은 동일한 방법으로 Type 2의 크러드를 합성하는 방법으로써 다른 종류의 산화물을 사용 혹은 산화물 대신에 수산화물을 사용하거나 전처리를 하는 등의 변화를 가하면서 여러 종류의 크러드를 합성한 결과를 살펴보면, 동일한 산화물을 사용한 CRUD 5와 6 중에서는 CRUD 6이 보다 Type 2의 조성비에 근접하였고, 비교실험을 위해 용해하기 어려운 Cr_2O_3 을 사용한 CRUD 7과 8은 크롬의 농도가 너무 낮아 적당하지 않다고 판단되어 배제하였다. 그러나 CRUD 6 또한 여전히 합성하고자 하는 조성비와는 차이가 있어 사용하기에 적당하지 않다고 판단되어 환원 분위기로 전처리를 시도하였다. 방법 9의 경우, 반응시간을 210시간으로 연장한 반면에 방법 10은 동일하게 100시간 반응하여 비교한 결과 CRUD 10이 보다 간편하고 화학 조성비도 Type 2의 조성비에 근접하다고 결론을 내릴 수 있었다. 하지만 CRUD 10에 의해서 합성한 크러드의 조성은 Type 2의 조성과는 약간의 차이가 있으므로 새로운 시도로 Fe, Cr, Ni중에서 유일하게 시판되는 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 를 사용하고 환원 전처리 방법을 사용하여 시험한 결과, Type 2와 거의 유사한 CRUD 11과 12를 합성하였다.

2.2.2 SEM-EDX 분석

CRUD 7~10의 경우에는 크롬의 양에 해당되는 정도의 산불용분이 관찰되어서 이 성분이 크롬성분인지를 확인하기 위해 SEM-EDX로 분석을 실시하였고, 그 결과를 표 3에 나타내었다. 물론 이 방법에 의해서 정확한 화학조성을 알기는 어렵지만 산불용분이 크롬으로 구성된 물질임을 확인할 수 있었다.

2.2.3 XRD 분석

파우더 형태로 제조된 크러드에 대해서 앞서 언급한 화학조성분석과 SEM-EDX 실험결과를 바탕으로 크러드의 제조방법으로써 가능성이 높은 크러드에 대해 XRD 분석을 실시하여 제조된 크러드의 결정구조가 NiFe_2O_4 , FeCr_2O_4 등으로 되는지의 여부를 확인하였고 그 중에서 CRUD 10과 11의 XRD 스펙트럼을 그림 2에 나타내었다. 여기에서 알 수 있듯이 니켈 페라이트를 형성하기 위해 사용되고 남은 니켈 화합물 (nickel hydroxide 혹은 nickel oxide)이 크러드에 잔존하기 때문에 이들의 피크가 상대적으로 강하게 관찰되어 각종 페라이트 구조가 약하게 관찰되는 문제가 있지만, XRD 분석에 의해서 페라이트의 구조는 확인할 수 있었다.

2.2.4 용해실험

용해실험은 1 L-reaction flask에 각기 다른 방법으로 제조된 모의 크러드 약 100 mg, 선정된 제염제 500 mL, 온도 95 °C에서 용해실험을 실시하였다. 먼저 산화공정은 6시간과 8시간에 대해서 비교시험을 하였고, 제염공정은 8시간으로 한정하였다. 제조된 모의 크러드를 기존의 3종류의 약품에 의해 용해성을 확인하고, 이번에 제조된 크러드가 금후 실시할 새로운 제염제 개발에 사용가능한지 여부를 결정해야 한다. 이러한 용해실험 조건을 표 4에 나타내었다. 여기서 CITROX 공정은 citric acid와 oxalic acid를 이용하는 공정이고, AP (Alkaline Permanganate)는 산화공정을 나타내며, EBAFOSE-532B 공정은 EDTA (Ethylenediaminetetraacetic Acid)를 주 제염제로 하여 몇 가지 첨가제를 포함한 공정이다. 만일 모의 크러드가 제대로 합성되었다면 이미 실제 제염공정에 널리 사용되고 있는 CITROX 공정에 의해서 쉽게 용해되어야 하며, 제염공정 2와 1을 비교했을 때는 산화공정이 있는 제염공정 2가 1에 비해 잘 용해되어야 하므로 2>1 또는 3>2>1의 순서로 용해가 된다면 실험에 적용할 수 있는 크러드가 합성되었다고 판단하였다.

Type 1의 크러드에 대한 용해실험 결과를 표 5에 나타내었다. CRUD 1과 2는 산화처리를 하지 않아도 80 % 이상이 용해될 정도로 너무 쉽게 용해될 뿐만 아니라 선정기준이 2>1 또는 3>2>1에도 부합되지 않으므로 크러드 합성방법으로 적절하지 않다고 결론을 지었다. 한편, CRUD 3과 4는 알려진 AP/CITROX 공정에 의해서 약 75 % 정도 제거되고 선정기준인 2>1 또는 3>2>1에 의해서 용해가 용이하게 되므로 CRUD 4로 결정했다.

Type 2의 크러드에 대한 용해실험 결과를 표 6에 나타내었다. CRUD 일부는 선정기준인 2>1 또는 3>2>1에 부합되지 않거나 너무 쉽게 용해되어 제염제의 개발을 위한 적절한 크러드가 아니라고 판단하였다. 반면에 CRUD 9와 10은 둘 다 제염제 선정기준에 적당하지만 CITROX 공정에 의해서 약 50 % 이상의 용해율을 나타내는 CRUD 10이 보다 나은 크러드라고 판단되어 최종적으로 선택하기로 했다.

2.3 산화피막 형성

용해실험을 실시하는 방법에는 앞서 언급한 바와 같이 제조된 모의 크러드를 사용하는 방법과 제염대상물의 주요 재질로 일정한 크기의 시편을 만들어서, 실제 발전소 운전조건하에

서 반응시킴으로써 시편에 산화피막을 형성하도록 하여, 이러한 시편으로 용해실험 및 부식 실험을 실시하는 방법이 있다. 또한 발전소에서 사용하는 순수를 사용했을 경우에는 최소한 1,000시간 (약 42일) 이상 반응해야 산화막의 형성을 무게로 감지할 수 있을 정도이지만 이번에는 산화막 형성에 대한 가능성을 살펴보기 위해 단지 168시간 (1주일) 반응하였다.

2.3.1 실험조건

다음에 실시할 용해실험과 부식실험을 염두에 두고 평판형과 U자형 시편을 준비하였다. 실험은 순수 ($>18 \text{ M}\Omega/\text{cm}$, Milli-Q)를 사용하였고, 이때 용존산소 농도는 8 ppm 이하로 알려져 있으므로 별도로 용존산소 농도를 측정하지 않았다. 사용한 고압용기 (CORTEST) 내의 압력을 $150 \pm 10 \text{ kg}/\text{cm}^2$ 로 유지되며, 온도는 $310 \pm 10 \text{ }^\circ\text{C}$, 처리시간은 168시간이었다. 동일한 조건하에서 시험하기 위해서 고압용기 내에 들어갈 수 있는 SUS 316으로 제작한 시편걸이를 제작한 다음, 40개의 시편을 걸어서 (그림 3-a) 고압용기 내에 시편걸이를 장착하였다 (그림 3-b). 이때 사용한 고압용기의 용량은 4,720 mL이며 시편걸이에 시편을 장착한 후 고압용기에 넣은 상태에서의 용량은 3,266 mL이었다. 물의 비체적 ($310 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 $1.4475 \text{ L}/\text{kg}$)을 고려하여 2,256 mL의 순수를 주입하였다. 한편, $310 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 물의 증기압은 $100 \text{ kg}/\text{cm}^2$ 이므로, 이 온도에서 $150 \text{ kg}/\text{cm}^2$ 를 유지하기 위하여 가온하기 전에 $25.6 \text{ kg}/\text{cm}^2$ $\{PV/(273+25)=50V/(273+310)$ 에서 V: 부피는 일정하므로 삭제하고 P: 압력을 계산}의 질소 가스를 주입하였다.

2.3.2 실험결과

산화막을 형성하기 전·후의 중량차를 측정하였지만, 전체 40개의 시편에 대한 결과를 살펴보면, 이번에 실시한 실험조건하에서는 무게 변화가 아주 미미한 것으로 보아서 거의 산화막이 형성되지 않았다고 판단된다. 또한 이들 시편에 대한 SEM 관찰을 실시한 결과, 예상한 바와 같이 시편에 별로 산화막이 형성되지 않았음을 확인할 수 있었다.

PWR의 운전조건하에서 100시간 정도의 짧은 시간으로는 산화막의 형성을 기대할 수 없으므로 실험시간은 3,000시간 이상으로 늘리는 방법을 고려했으나 보유중인 고압용기로서는 이 정도의 시간으로 실험을 할 수가 없는 실정이어서, 현재 PWR의 운전조건에서 순도가 낮은 물을 사용하거나 특정한 금속이온을 가하는 방법 등에 의해서 짧은 시간 내에 산화막을 형성할 수 있는 방법을 고려하여 실험을 준비중에 있다.

3. 결 론

Type 1의 크러드에 대한 화학조성분석에 의해 초산염의 중화에 의해 생성된 수산화물을 사용한 CRUD 1과 2는 배제되었고, CRUD가 4가 Type 1의 조성비에 가장 잘 일치하였고, CRUD 4는 용해실험에서도 기존의 AP/CITROX 공정에 의해서 약 75 % 정도 용해되고 선정기준인 $2>1$ 또는 $3>2>1$ 의 순서로 용해가 되므로 모의 크러드로써 적절하다고 판단되었다. 이는 XRD 분석에서도 페라이트 결정구조를 관찰할 수 있어서 Type 1의 경우, CRUD 1~4에서 CRUD 4가 가장 적합하다고 판단되었다.

Type 2의 크러드에 대한 화학조성분석에 의해 CRUD 5~8은 니켈과 크롬의 농도에 의해

배제되었고, CRUD 9~12는 가능성을 나타내었다. 그러나 용해실험에서 CRUD 11과 12는 너무 쉽게 용해되어서 배제되어 남은 것은 CRUD 9와 10이었다. 화학조성분석에서 CRUD 10이 9에 비해 설정된 크러드 농도에 보다 잘 일치하였을 뿐만 아니라 용해실험 결과에서도 50 %가 넘는 용해율을 보여서 CRUD 10이 지금까지 합성된 크러드 중에서 Type 2의 크러드에 가장 적합하다고 판단되었다. 이는 XRD 분석에서도 비록 NiO의 피크가 아주 강하게 관찰되었지만 페라이트의 구조를 확인할 수 있어서 CRUD 10을 최종 크러드로 선정하였다.

산화피막의 형성에 관한 실험에서는 실험 전·후의 중량차를 측정된 결과, 이번에 실시한 실험조건하에서는 무게 변화가 거의 없었고, 또한 이들 시편에 대한 SEM 관찰에서도 시편에 별로 산화막이 형성되지 않았음을 확인할 수 있었다.

현재 Type 1에 대해서는 CRUD 4, Type 2에 대해서는 CRUD 10을 사용하여 새로운 제염제를 선정하는 실험이 진행중이며, PWR의 운전조건에서 순도가 낮은 물을 사용하거나 특정한 금속이온을 가하는 방법 등에 의해서 짧은 시간 내에 산화피막을 형성할 수 있는 방법을 고려하여 실험을 진행 중에 있다.

참고 문헌

1. 고리 4호기 안전주입계통 6" 역지밸브 손상원인 규명, TM99NP18.T2000.109, 전력연구원 (2000)
2. RCP 및 SG 제염공정 개발을 위한 타당성 조사연구, TR97NS09.S1999.58, 전력연구원 (1999)
3. A. E. Regazzoni and E. Matijeric, "Formation of uniform colloidal mixed cobalt-nickel ferrite particles", Colloidal Surfaces, B (1983), 189-201.

표 1. Type 1과 Type 2의 크러드 화학조성

화학조성	Type	Type 1		Type 2	
		조성비 (%)	평균 (%)	조성비 (%)	평균 (%)
Fe		20~40	30	15~33	26
Cr		25~60	40	18~28	23
Ni		15~45	30	42~63	51

표 2. 크리드 제조방법 및 화학조성 분석결과

No	모의 크리드의 제조방법	Fe (%)	Ni (%)	Cr (%)	산불용분 (%)
	크리드 Type 1 제조				
1	수산화물의 압력용기 제조	22	44	34	<0.1
2	수산화물의 직접 가열제조	31	38	30	<0.1
3	산화물의 압력용기 제조 (Fe ₃ O ₄ , NiO, CrO ₃)	26	36	30	8
4	산화물의 직접 가열제조 (Fe ₃ O ₄ , NiO, CrO ₃)	30	40	30	<0.1
참고	조성비	30	40	30	-
	크리드 Type 2 제조				
5	산화물의 압력용기 제조 (Fe ₃ O ₄ , NiO, CrO ₃)	31	38	30	1
6	산화물의 직접 가열제조 (Fe ₃ O ₄ , NiO, CrO ₃)	33	61	4	2
7	산화물의 압력용기 제조 (Fe ₃ O ₄ , NiO, Cr ₂ O ₃)	26	50	<0.1	23
8	산화물의 직접 가열제조 (Fe ₃ O ₄ , NiO, Cr ₂ O ₃)	25	50	<0.1	25
9	전처리/산화물의 압력용기 제조 N ₂ H ₄ /(Fe ₃ O ₄ , NiO, CrO ₃)	22	48	12	18
10	전처리/산화물의 직접 가열제조 N ₂ H ₄ /(Fe ₃ O ₄ , NiO, CrO ₃)	24	49	2	25
11	전처리/혼합물의 압력용기 제조 N ₂ H ₄ /(Fe ₃ O ₄ , CrO ₃ , Ni(OH) ₂)	25	52	22	1
12	전처리/혼합물의 직접 가열제조 N ₂ H ₄ /(Fe ₃ O ₄ , CrO ₃ , Ni(OH) ₂)	26	48	26	<0.1
참고	조성비	26	51	23	

표 3. SEM-EDX에 의한 확인실험 결과

CRUD No.	모의 크러드의 제조방법	Fe (%)	Ni (%)	Cr (%)
7	수산화물의 압력용기 제조	34	45	21
8	수산화물의 직접 가열제조	36	40	24
9	산화물의 압력용기 제조 (Fe ₃ O ₄ , NiO, CrO ₃)	31	41	28
10	산화물의 직접 가열제조 (Fe ₃ O ₄ , NiO, CrO ₃)	29	42	29

표 4. 모의 크러드에 대한 용해실험 조건

No	제염제	농도 (%)	온도 (°C)	시간 (h)	참고
1	EBAFOSE-532B	3.0	95	8	
2	AP (KMnO ₄ + NaOH)	0.1	95	6	
	EBAFOSE-532B	3.0	95	8	
3	AP (KMnO ₄ + NaOH)	0.1	95	6	비교시험
	CITROX(옥살산 외)	7.5	95	8	

표 5. Type 1의 크러드에 대한 용해실험 결과

크러드 #	제염공정	시간 (h)	크러드 사용량 (mg)	용출금속 이온농도 (mg/L)			불용해물 (mg)	제거율 (%)
				Fe	Ni	Cr		
CRUD 1	EBAFOSE-532	8	108.0	29.0	44.6	27.0	12.0	88.9
	AP EBAFOSE-532	6	106.0	29.0	43.6	24.0	8.0	84.9
	8	3.8				8.0		
AP CITROX	6	102.0	30.0	39.0	28.8	9.0	85.3	
8	2.2				6.0			
CRUD 2	EBAFOSE-532	8	101.0	30.0	39.8	28.0	19.0	81.2
	AP EBAFOSE-532	6	104.0	34.7	43.4	29.4	6.5	93.8
	8	2.5				0		
AP CITROX	6	104.0	28.0	42.9	28.1	7.7	92.6	
8	2.6				0			
CRUD 3	EBAFOSE-532	8	101.0	28.6	3.04	1.1	76.0	24.8
	AP EBAFOSE-532	6	105.0	26.0	3.80	2.7	8.0	30.5
	8	0.8				65.0		
AP CCITROX	6	101.0	13.0	40.8	2.7	5.0	74.2	
8	28.5				21.0			
CRUD 4	EBAFOSE-532	8	105.0	26.4	1.24	2.5	79.0	24.8
	AP EBAFOSE-532	6	105.0	39.0	3.67	41.1	10.0	64.8
	8	0.4				27.0		
AP CITROX	6	101.0	41.0	33.4	41.1	13.0	76.2	
8	0.5				10.0			

비고 :
 ○ 온도 : 95 °C, 용량 : 500 mL
 ○ 제거율 (%) = 100 - (불용해물 mg / 크러드 채취량 mg) × 100

표 6. Type 2 크러드 (CRUD 5~8)의 용해실험 결과

크러드 #	제염공정	시간 (h)	크러드 사용량 (mg)	용출금속 이온농도 (mg/L)			불용해물 (mg)	제거율 (%)
				Fe	Ni	Cr		
CRUD 5	EBAFOSE-532	8	101	27.2	9.6	4.4	75.0	25.7
	AP EBAFOSE-532	6 8	106	26.2	7.4	2.5 2.6	25.0 55.0	24.5
	AP CITROX	6 8	103	20.0	49.8	1.5 21.0	21.0 22.0	58.2
CRUD 6	EBAFOSE-532	8	101	48.4	1.2	2.2	68.0	32.7
	AP EBAFOSE-532	6 8	104	49.5	2.1	6.1 0.6	10.0 60.0	32.7
	AP CITROX	6 8	103	30.0	40.6	6.4 0.8	8.0 60.0	34.0
CRUD 7	EBAFOSE-532	8	104	39.7	3.5	<0.1	73.0	29.8
	AP EBAFOSE-532	6 8	102	37.2	3.9	12.5 <0.1	11.0 60.0	30.4
	AP CITROX	6 8	104	56.0	57.4	13.2 <0.1	11.0 37.0	53.8
CRUD 8	EBAFOSE-532	8	102	39.0	0.2	0.20	76.0	25.5
	AP EBAFOSE-532	6 8	103	38.0	0.6	12.0 0.1	13.0 63.0	26.2
	AP CITROX	6 8	103	50.0	48.6	11.6 0.1	14.0 41.0	46.6
비교 : ○ 온도 : 95 °C, 용량 : 500 mL ○ 제거율(%)=100-(불용해물 mg/크러드 채취량 mg)×100								

표 6. Type 2 크러드 (CRUD 9~12)의 용해실험 결과 (계속)

크러드 #	제염공정	시간 (h)	크러드 사용량 (mg)	용출금속 이온농도 (mg/L)			불용해물 (mg)	제거율 (%)
				Fe	Ni	Cr		
CRUD 9	EBAFOSE-532	8	103	31.0	0.3	0.7	89.0	13.6
	AP EBAFOSE-532	6 8	102	32.3	1.7	33.9 0.2	25.0 55.0	2.6
	AP CITROX	6 8	103	35.0	38.1	34.9 0.3	40.0 15.0	46.6
CRUD 10	EBAFOSE-532	8	102	31.9	0.4	0.6	85	16.7
	AP EBAFOSE-532	6 8	104	34.5	1.1	27.4 0.3	20.0 48.0	34.6
	AP CITROX	6 8	104	28.0	42.2	27.6 0.3	21.0 27.0	53.8
CRUD 11	EBAFOSE-532	8	104	31.6	61.8	2.9	39.9	61.6
	AP EBAFOSE-532	6 8	104	35.4	66.0	32.8 1.3	0 3.4	96.7
	AP CITROX	6 8	104	37.6	70.4	31.4 1.8	0 7.0	93.3
CRUD 12	EBAFOSE-532	8	104	33.6	58.5	7.0	38.0	63.5
	AP EBAFOSE-532	6 8	104	36.2	78.6	35.0 1.0	0 4.8	95.4
	AP CITROX	6 8	104	38.0	79.4	34.4 2.8	0 7.7	92.6

비고 :

- 온도 : 95 °C, 용량 : 500 mL
- 제거율(%)=100-(불용해물 mg/크러드 채취량 mg)×100



(a)

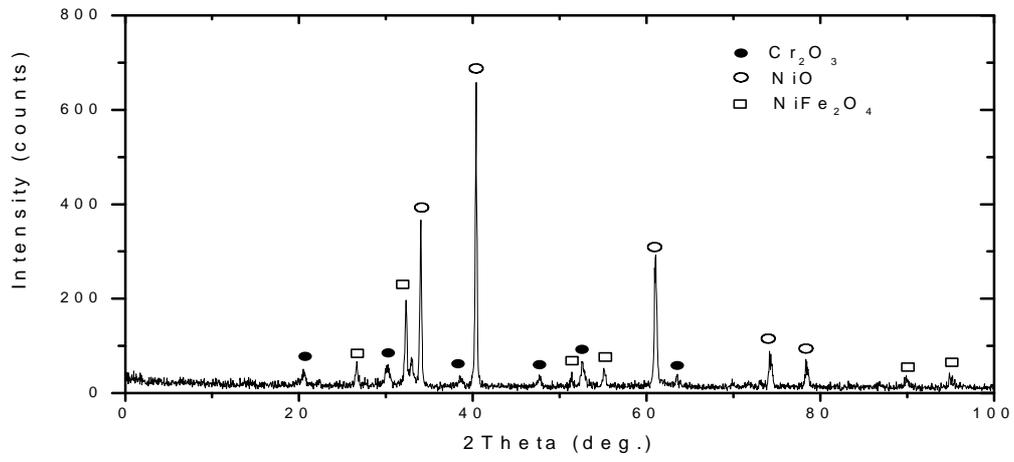


(b)

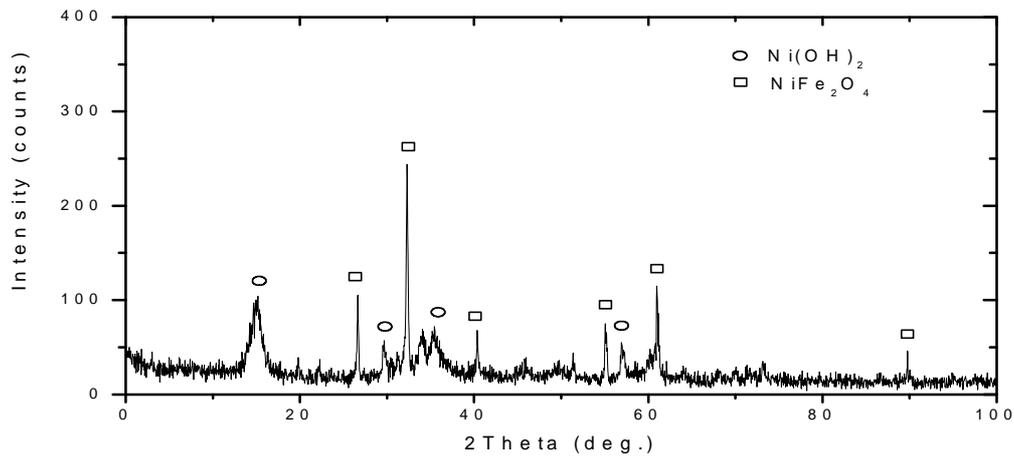


(c)

그림 1. 압력용기 혹은 도가니를 사용하여 전기로에서 크러드를 제조하는 모습
(a) 압력용기 (b) 도가니 (c) 전기로를 사용한 고온처리 모습



(a)



(b)

그림 2. XRD 스펙트럼 (a) CRUD 10, (b) CRUD 11



(a)



(b)

그림 3. 산화막을 형성하는 실험

(a) 시편걸이에 시편을 매달은 모습, (b) 고압용기에 시편걸이를 장착한 모습