고분자 분산제 주입을 통한 철산화물(Magnetite, Fe_3O_4) 입자의 분산 안정성 향상

송근동^{*,**} · 김문환^{**} · 이용택^{*,†} · 맹완영^{**,†}

*충남대학교 화학공학과, **한국원자력연구원 원자력재료개발부
(2013년 8월 16일 접수, 2013년 8월 28일 심사, 2013년 9월 5일 채택)

Improvement in the Dispersion Stability of Iron Oxide (Magnetite, Fe_3O_4) Particles with Polymer Dispersant Injection

Geun Dong Song^{*,**}, Mun Hwan Kim^{**}, Yong Taek Lee^{*,†}, and Wan Young Maeng^{**,†}

^{*}Department of Chemical Engineering, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

^{**}Department of Nuclear Material, Korea Atomic Energy Research Institute, Daejeon 305-353, Korea

(Received August 16, 2013; Revised August 28, 2013; Accepted September 5, 2013)

원자력발전소의 2차 계통수 중에 존재하는 철산화물(magnetite)은 열전달 튜브의 표면에 침착(fouling)되어 열전달 성능을 떨어뜨리거나 부식을 유발한다. 이와 같은 문제를 방지하기 위해, 원전 2차 계통수 중에 고분자 분산제(polymeric dispersant) 주입을 통해 철산화물의 분산 안정성 향상을 도모하는 연구를 수행하였다. 카르복실기(-COOH, carboxyl group)를 함유한 3종의 음 이온성 고분자(PAA, PMA, PAAMA)를 선정하였으며, 이들에 농도변화(1~1000 ppm)에 의한 마그네타이트 분산 특성을 평가하기 위해 침강시험, 투과율 측정, 입도 측정, 제타전위 측정을 수행하였다. 고분자 분산제는 수용액 중 철산화물 분산안정성에 큰 영향을 미쳤다. 분산제가 주입되면 분산 안정성이 향상되는 경향을 보였으나, 분산제 농도 증가에 따라 마그네타이트의 분산 안정성이 선형적으로 비례하여 증가하지 않았다. 이는 임계 분산제 농도 이상에서는 철산화물 사이의 응집(agglomeration)이 발생하기 때문인 것으로 사료된다. 분산안정성 향상 효과는 분산제-철산화물의 농도비(ppm, 분산제/마그네타이트)가 0.01~0.1 범위에서 현저하였다. 분산제 주입을 통한 철산화물 제거 효과를 최대화하기 위해서는 적용 환경 특성, 철산화물 농도, 분산제 농도 및 철산화물-분산제 농도비의 최적화가 필요한 것으로 판단된다.

The iron oxide (Fe_3O_4) particles in the coolant of the secondary system of a nuclear power plant reduce the heat transfer performance or induce corrosion on the surface of the heat transfer tube. To prevent these problems, we conducted a study to improve the dispersion stability of iron oxide using polymeric dispersant injection in simulated secondary system water. The three kinds of anionic polymers containing carboxyl groups were selected. The dispersion characteristics of the iron oxide particles with the polymeric dispersants were evaluated by performing a settling test and measuring the transmission, the zeta potential, and the hydrodynamic particle size of the colloid solutions. Polymeric dispersants had a significant impact on the iron oxide dispersion stability in an aqueous solution. While the dispersant injection tended to improve the dispersion stability, the dispersion stability of iron oxide did not increase linearly with an increase in the dispersant concentration. This non-linearity is due to the agglomerations between the iron oxide particles above a critical dispersant concentration. The effect of the dispersant on the dispersion stability improvement was significant when the dispersant concentration ratio (ppm, dispersant/ magnetite) was in the range of 0.1 to 0.01. This suggests that the optimization of dispersant concentration is required to maximize the iron oxide removal effect with the dispersant injection considering the applied environments, the iron oxide concentration and the concentration ratio of dispersant to iron oxide.

Keywords: magnetite, dispersion, polymer dispersant, zeta potential, iron oxide

1. 서 론

원자력 발전소 2차 계통 및 증기 발생기 내부로 유입되는 부식생성물은 전열관 표면에 침착(fouling)되어 열전달을 방해하거나, 부식성 불순물이 농축될 수 있는 틈새부식 환경을 조성하는 등 많은 재료 열화 문제를 야기하기 때문에 이들의 제거가 필요하다. 최근에는 고분자 분산제를 실시간으로 주입하여 부식생성물을 제거하는 방법이 대두되고 있다. 고분자 분산제는 침전된 철산화물이나 전열관 표면에 들

† Corresponding Author: Chungnam National University (Y. T. Lee)

Department of Chemical Engineering
99 Daehak-ro, Yuseong-gu, Daejeon 305-764, Korea
Tel: +82-42-821-5686 e-mail: ytle@gnu.ac.kr

Corresponding Author: Korea Atomic Energy Research Institute (W. Y. Maeng)
Department of Nuclear Material

Daedeok-daero 989-111, Yuseong-gu, Daejeon 305-353, Korea
Tel: +82-42-868-2295 e-mail: wmaeng@kaeri.re.kr

러블은 부식생성물에 흡착되어 전기적 반발력을 일으킨다. 전기적 반발력에 의해 철산화물들은 계통수 내에 안정하게 분산되어지고 정화계통까지 쉽게 이동시킬 수 있어 부식생성물 제거가 용이하다. 고분자 분산제를 이용한 부식생성물의 제거방법을 적용하기 위해서는 발전소 수질환경 내 부식생성물의 분산 특성에 대한 연구가 필요하다. 원자력발전소의 경우, 증기 발생기 내로 유입된 부식생성물의 대부분은 마그네타이트(magnetite, Fe₃O₄) 미립자이며, 수질환경은 pH 9~10 정도의 염기성 환경이다[1-3].

마그네타이트 입자의 분산은 전기적 반발력을 결정하는 제타전위(zeta potential)가 주요한 척도로서 작용되며, 이는 수용액의 pH에 의존적이다. 마그네타이트의 제타전위는 0값을 갖는 등전점(isoelectric point) pH에서 산성 쪽으로 갈수록 양(positive)의 방향으로 상승하며, 염기성 쪽으로 갈수록 음(negative)의 방향으로 상승한다. 합성된 마그네타이트 상태에 따라 등전점의 차이가 있지만, 대부분 pH 6~8 사이에 형성된다. 그리고 수용액에 포함된 다른 이온들 또한 제타전위에 영향을 미친다. 이들은 입자 표면에 흡착되어 전기적 이중층을 형성하게 되는데, 양이온 흡착은 제타전위를 양의 방향으로 상승시키며, 음이온 흡착은 음의 방향으로 상승시킨다[5-9].

분산제로 사용될 고분자는 마그네타이트의 제타전위에 따라 수용액에서 해리되어지는 고분자의 음 이온성 또는 양 이온성을 고려하여 선택되어야 한다. 산성 환경에서 마그네타이트의 제타전위는 주로 양의 값을 형성하기 때문에 정전기적 효과 향상을 위해 양 이온성 고분자가 선택되어야 하며, 원자력 발전소 2차 계통과 같은 염기성 환경에서는 음의 값을 형성하기 때문에 음 이온성 고분자가 선택되어야 한다. 이로 인해 제타전위는 상승하게 되며 철산화물의 안정된 분산을 유도할 수 있다[10-14].

염기성 환경에서 마그네타이트 분산 향상을 위한 음 이온성 고분자는 대부분 작용기(functional group)로 산성기(acid group)가 함유되어 있으며, 카르복실기(-COOH, carboxyl group) 또는 술폰기(-SO₃H, sulfonic group)를 함유하는 고분자들이 대표적인 음 이온성 고분자들이다. 고분자에 함유된 작용기에 따라 마그네타이트 분산에 다소 많은 영향을 미치지만, 원전 불순물 규제 및 재질 부식에 대한 영향을 생각했을 때, 상대적으로 약산이며 원전에서 규제되는 불순물질이 없는 카르복실기를 함유한 고분자가 분산제로 적합하다[15].

본 연구에서는 원자력 2차 계통수를 모사한 염기성 환경에서 마그네타이트의 분산을 향상시키기 위해 카르복실기를 함유한 3종의 음 이온성 고분자(PAA, PMA, PAAMA)를 선정하여 이들의 첨가 농도가 마그네타이트의 분산 특성에 미치는 영향을 평가하였다. 분산 특성을 평가하기 위해 염기성 환경에서의 마그네타이트 침강 시험, 투과율 측정, 입도 분석, 제타전위 측정을 수행하였다.

2. 시약 및 시험 방법

2.1. 분산제 시약

본 연구에서는 카르복실기를 함유한 고분자 3종을 선정하여 이들의 첨가가 마그네타이트 분산 특성에 미치는 영향에 대해 연구하였다. 후보 고분자 분산제로 polyacrylicacid (PAA, 분자량 : 100000, 99.99%), polymethacrylicacid (PMA, 분자량 : 3000, 99.99%, sodium salt), polyacrylicacid-co-maleicacid (PAAMA, 분자량 : 3000, 99.99%)를 시그마알드리치(sigma aldrich)사에서 구입하여 사용하였다. 분산제로 사용될 고분자 구조를 Figure 1에 나타내었다. 마그네타이트는 입자 사이즈 50 nm 이하의 순도 98.99% 분말을 시그마 알드리치(sigma aldrich)사

Figure 1. The structure of anionic polymer.

Table 1. Condition of Solution for the Settling Test and Transmission Measurement

Anionic polymer concentration (ppm)	0, 1, 10, 100, 1000
Magnetite (Fe ₃ O ₄) concentration (ppm)	1000
pH	9~9.5
Temperature	25 °C

Table 2. Condition of Solution for the Zeta Potential and Particle Size Measurements

Anionic polymer concentration (ppm)	0, 0.1, 1, 10, 100
Magnetite (Fe ₃ O ₄) concentration (ppm)	100
pH	9~9.5
Temperature	25 °C

에서 구입하여 사용하였다.

2.2. 시험 용액의 제조

분산 특성 평가를 위한 시험 용액은 염기성인 원자력 2차 계통 수질 환경을 모사하기 위해 0.01 M NaOH로 pH를 조절하였으며, 음 이온성 고분자의 첨가로 감소된 pH는 0.01 M NaOH를 추가로 첨가하여 9~9.5 사이를 유지시켰다.

침강 시험 및 투과율 측정 시험은 저 농도의 마그네타이트가 첨가될 경우, 육안 확인 및 투과율 비교가 어렵기 때문에 1000 ppm의 농도를 첨가하였다. 음 이온성 고분자는 Table 1과 같이 0, 1, 10, 100, 1000 ppm까지 첨가하였다. 제타전위 측정과 입도 측정은 분석기기 특성상 1000 ppm의 마그네타이트를 첨가한 용액에서 측정이 불가능하여, 시험 용액의 제조 시 마그네타이트 농도는 100 ppm으로 고정하였다. 음 이온성 고분자는 침강 시험과 투과율 측정 시험의 농도비(ppm, 분산제/마그네타이트)에 맞춰 Table 2와 같이 0, 0.1, 1, 10, 100 ppm까지 첨가하였다.

2.3 분산 성능 시험

2.3.1. 침강 시험(Settling Test)

음 이온성 고분자가 마그네타이트의 분산 거동에 미치는 영향을 육안으로 확인하기 위해 침강 시험을 수행하였다. 제조된 시험 용액 내 마그네타이트를 분산시키기 위해 약 15 min간 초음파장비를 이용하

Figure 2. Transmission curves for the test solution (the level of suspension in the measurement vial is along the x axis, and the light intensity [%] transmitted through the suspension is along the y axis).

였다. 분산된 마그네타이트 수용액의 초기 분산 상태와 24 h이 지난 후의 분산 상태는 사진촬영을 통해 비교하였다.

2.3.2. 투과율 측정(Transmission Measurement)

분산 거동을 정량화하기 위해 다중 광산란(multiple light scattering) 원리를 이용한 formulaction사의 투과율 측정 장치(turbiscan)를 사용하였다. 투과율 측정은 샘플 내부로 보내진 광자(photon)가 여러 개의 입자들과 산란을 일으키기 때문에 다중 광산란이라고 하며, 이때 측정된 투과율(transmission) 또는 후방 산란(back scattering)되는 양(flux, %)을 가지고 정량적 및 정성적인 분산 거동을 분석할 수 있다.

제조된 시험 용액은 측정용 유리병(vial)에 옮겨 담은 후 초음파 장비를 이용하여 15 min간 마그네타이트 입자를 분산시켰다. 투과율 측정은 24 h에 걸쳐 1 h에 한 번 씩 총 24회 측정하였으며, 측정된 투과율의 결과를 Figure 2에 나타내었다. X축은 측정용 유리병의 높이를 나타내며, Y축은 각 높이에 따른 투과율 값을 나타낸다. 각 시간대별로 측정된 모든 높이에서의 투과율 값을 평균 내어 용액 전체의 투과율로 나타내었으며, 2회 반복 시험을 진행하여 재현성을 확인하였다.

2.3.3. 제타전위 측정(Zeta Potential Measurement)

고분자 분산제가 마그네타이트의 제타전위에 미치는 영향을 평가하기 위해 전기영동(electrophoresis) 및 동적 광산란(dynamic light scattering) 원리를 이용한 BIC사의 제타전위/입도 분석기를 사용하였다. 제타전위 측정은 시료 셀 전극에 일정크기의 전기장을 걸어주어, 그 속에서 이동하는 마그네타이트의 전기영동속도를 측정한 후 분산매질의 점도 및 유전율의 관계를 통해 제타전위가 산출된다.

제조된 시험 용액들은 초음파를 이용하여 15 min간 수용액 내 마그네타이트를 분산시켰으며, 분산된 시험 용액을 측정용 셀(cell)에 옮겨 담은 후 3회 반복 측정하여 재현성을 확인하였다.

2.3.4. 입도 측정(Particle Size Measurement)

고분자 분산제가 수용액 상에 분산된 마그네타이트의 응집 거동에 미치는 영향을 분석하기 위해 시간차를 두고 입도 분석을 실시하였다. 입도 분석은 제타전위 측정에 사용된 장비와 같으며, 동적 광산란 원리

Figure 3. The results of the settling test by anionic polymer concentration : (a) PAA, (b) PMA, and (c) PAAMA (magnetite conc. 1000 ppm).

를 이용한다. 동적 광산란 원리는 분산매질에서 브라운 운동(brownian motion)을 하는 나노 입자들에 레이저 조사한 후 시간에 따른 산란광의 세기 변동을 분석하여 확산계수를 결정하고, 식 (1)의 스토크스-아인슈타인 관계(Stokes-Einstein relationship)를 이용해 이 확산계수로부터 입도를 산출할 수 있다. 실제로 용액 내의 입자는 구형이 아니며 동적이고 용매화되어 있다. 이로 인하여 입자의 확산 특성에 의해 산출된 입자는 동적이며, 용매화된 입자의 겉보기 크기를 나타낸다. 그러므로 동적 광산란법에 의해 결정된 입자의 직경은 유체역학적 직경(hydrodynamic diameter)이라는 표현을 쓰며, 이는 용매화를 가정하면서 측정되는 입자와 동일한 병진 확산계수를 지닌 구체의 직경이다.

$$d(H) = \frac{kT}{3\pi\eta D} \quad (1)$$

$d(H)$ = 유체역학적 직경(hydrodynamic diameter)

k = 볼츠만 상수(Boltzmann's constant)

T = 절대온도(absolute temperature)

η = 점도(viscosity)

D = 확산계수(diffusion coefficient)

입도의 측정은 초음파를 이용한 분산 직후 측정된 결과와 12 h, 24 h 후 측정된 결과를 비교하여 응집 거동을 분석하였다. 12 h과 24 h 후 측정은 초음파로 분산시킬 경우, 응집이 진행된 입자의 분리 및 깨짐이 발생함으로 손으로 10회 정도 샘플 병을 흔들어 분산시킨 후 분석을 실시하였다. 재현성 확인을 위해 각 조건 당 3회 반복 측정을 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 시험 결과

3.1.1. 침강 시험 결과

염기성 수용액 환경에서 음 이온성 고분자가 마그네타이트의 분산에 미치는 영향을 고찰하기 위해 이들의 종류 및 첨가 농도를 변화시켜 가며 침강 시험을 진행하였다. Figure 3은 음 이온성 고분자 첨가 농

Figure 4. The results of the time-dependent transmission measurement based on the anionic polymer concentration : (a) PAA, (b) PMA, and (c) PAAMA (magnetite conc. 1000 ppm).

도에 따른 마그네타이트의 침강 상태를 나타낸 그림으로, 왼쪽은 초음파로 분산시킨 직후 마그네타이트 수용액의 분산 상태이며, 오른쪽은 24 h이 지난 후의 분산 상태이다.

PAA를 첨가한 조건의 침강 시험 결과를 Figure 3(a)에 나타내었다. 초음파를 이용한 분산 직후 마그네타이트의 분산 상태는 모두 비슷하지만, 24 h이 지난 후 분산 상태는 PAA 첨가 농도에 따라 큰 변화가 있었다. PAA를 첨가하지 않은 조건보다 첨가한 조건에서 분산 상태는 향상되지만, 첨가 농도와 비례하여 분산 상태가 향상되지 않았다. PAA를 10 ppm 첨가한 조건에서 분산 향상 효과가 가장 우수하였으며, 그 다음으로 분산 향상 효과가 좋은 조건은 100 ppm을 첨가한 조건이었다. PAA 첨가 농도가 1 ppm, 1000 ppm 조건은 PAA를 첨가하지 않은 조건에 비해 미미하게 분산 상태가 향상되었다. PAA의 첨가 농도와 비례하여 분산성이 향상되는 구간은 10 ppm까지였으며, 그 이상의 농도에서는 첨가 농도가 증가함에 따라 10 ppm 첨가 조건에 비해 분산 상태가 감소하는 결과를 보여주었다.

PMA를 첨가한 조건의 침강 시험 결과를 Figure 3(b)에 나타내었다. PMA를 첨가한 조건에서도 첨가 농도와 비례하여 분산 상태가 향상되지 않았으며, PAA와 비슷한 경향을 보였다. 10 ppm의 PMA를 첨가한 조건에서 분산 향상 효과가 가장 우수했으며, 그 다음으로 첨가 농도가 100 ppm, 1000 ppm, 1 ppm 순으로 분산 향상 효과가 좋았다. 첨가 농도에 따라 분산 상태가 비례하는 구간은 PAA와 마찬가지로 10 ppm까지였다. 10 ppm 이상의 농도에서는 PMA의 첨가 농도가 증가함에 따라 분산 상태가 감소되는 결과를 보여주었으며, 감소되는 정도는 PAA 비해 상대적으로 작았다.

PAAMA를 첨가한 조건의 침강 시험 결과를 Figure 3(c)에 나타내었다. PAAMA 또한 다른 두 음 이온성 고분자를 첨가한 조건과 같이 24 h 후 10 ppm을 첨가한 조건에서 분산 향상 효과가 가장 우수했으며, 첨가 농도에 비례하여 분산 상태가 향상되는 구간은 10 ppm까지였다. 그 이상의 농도에서는 다른 두 음 이온성 고분자를 첨가한 조건에 비해 상대적으로 분산 상태가 급격히 감소하는 결과를 보여주었다. 특히 1000 ppm을 첨가한 조건에서는 응집으로 인해 대부분의 마그네타이트가 침강되어 분산제를 첨가하지 않은 조건과 비슷한 결과를 보여주었다.

3.1.2. 투과율 측정 결과

분산 상태를 정량화하기 위해 투과율 측정을 수행한 후 분산 상태를 비교하였다. 투과율 측정 결과를 Figure 4에 나타내었다. 24 h 동안 진행된 투과율 측정 결과를 보면 초기에는 마그네타이트의 침전이 진행되지 않아 투과율이 0%에 가까운 값을 나타내지만 시간이 흐름에

Figure 5. The results of transmission measurement after 24 h (magnetite conc. 1000 ppm).

따라 침전이 진행되어 투과율이 점차적으로 증가하였다.

PAA를 첨가한 조건의 투과율 측정 결과를 Figure 4(a)에 나타내었다. 첨가 농도에 따른 24 h 후 투과율을 비교해 보면 분산제를 첨가하지 않은 조건이 약 78%였으며, 1 ppm을 첨가한 조건이 약 72%로 분산제를 첨가하지 않은 조건에 비해 투과율이 미미하게 감소하였다. 10 ppm을 첨가한 조건에서는 투과율이 약 20%로 가장 작은 투과율 값을 보였으며, 이는 다른 조건에 비해 분산 향상 효과가 우수한 결과를 나타낸다. 100 ppm을 첨가한 조건에서 투과율은 약 57%, 1000 ppm을 첨가한 조건이 약 73%로 10 ppm 이상의 농도를 첨가하였을 경우, 침강 시험의 결과와 유사하게 분산 상태가 감소하는 결과를 보여주었다.

PMA를 첨가한 조건의 투과율 측정 결과를 Figure 4(b)에 나타내었다. 첨가 농도에 따른 24 h 후 투과율은 1 ppm을 첨가한 조건에서 약 78%로 분산제를 첨가하지 않은 조건과 비슷한 결과를 보여주었으며, PMA 역시 첨가 농도가 10 ppm일 때 약 10%로 다른 조건에 비해 분산 향상 효과가 우수하였다. 그 이상의 농도에서는 PAA를 첨가한 조건과 유사하게 투과율이 증가하였지만, 100 ppm에서 약 30%, 1000 ppm에서 약 60%로 PAA를 첨가한 조건에 비해 증가 폭이 작았다. 이는 10 ppm 이상의 농도에서 분산성이 감소하는 정도가 PAA에 비해 상대적으로 작다는 결과를 나타낸다.

PAAMA를 첨가한 조건의 투과율 측정 결과를 Figure 4(c)에 나타내었다. 농도에 따른 24 h 후 투과율은 다른 두 음 이온성 고분자와 마찬가지로 PAAMA를 10 ppm 첨가한 조건에서 약 13%로 분산 향상 효과가 가장 우수하였다. 그 외의 조건에서는 약 77~79%로 분산제를 첨가하지 않은 조건과 비슷한 결과를 보여주었다.

모든 시험조건에서 24 h 후 측정된 투과율 결과를 Figure 5에 종합

Figure 6. The effects of increasing the anionic polymer concentration on the zeta potential of magnetite particles at 25 °C (magnetite conc. 100 ppm).

하여 나타내었다. 시험에 사용된 3종의 고분자 모두 농도비(ppm, 분산제/마그네타이트)가 0.01일 때 즉, 분산제의 첨가 농도가 10 ppm에서 다른 조건에 비해 분산 향상 효과를 우수하였으며, PMA가 분산제로 쓰였을 때 다른 고분자들에 비해 상대적으로 분산 향상 효과가 우수하였다.

3.1.3. 제타전위 측정 결과

음 이온성 고분자 첨가 농도에 따른 마그네타이트의 제타전위 측정 결과를 Figure 6에 나타내었다. pH 9~9.5의 염기성 수용액 조건에서 마그네타이트의 제타전위는 약 -35 mV를 나타내었으며, 음 이온성 고분자의 첨가 농도가 증가함에 따라 음의 방향으로 상승하는 결과를 보였다. 이는 마그네타이트 표면에 음 이온성 고분자의 흡착량 증가에 의한 것으로 판단된다. PAA의 경우 본 시험에서 첨가한 최고 농도인 100 ppm에서 마그네타이트의 제타전위가 약 -83 mV이며, PMA의 경우 약 -73 mV였다. PAAMA의 경우 100 ppm이 첨가된 조건에서 약 -54 mV로 가장 작은 변화를 보였으며, 제타 포텐셜의 크기는 PAA가 첨가되었을 시 가장 큰 변화를 보였다.

3.1.4. 입도 분석 결과

음 이온성 고분자의 종류 및 첨가 농도가 마그네타이트의 응집 거동에 미치는 영향을 고찰하기 위해 시간에 따라 마그네타이트 입도를 분석한 결과를 Figure 7에 나타내었다.

Figure 7. The results of time-dependent particle size measurements based on the anionic polymer concentration : (a) PAA, (b) PMA, and (c) PAAMA (magnetite conc. 100 ppm).

PAA를 첨가한 조건에서 시간에 따른 입도 분석 결과를 Figure 7(a)에 나타내었다. PAA 1 ppm을 첨가한 조건, 즉 농도비가 0.01(ppm, 분산제/마그네타이트)일 때 시간에 따른 입도는 분산 직후 약 250 nm에서 24 h 후 약 260 nm로 변화가 거의 없었다. PAA가 0.1 ppm이 첨가된 조건에서는 분산 직후 약 300 nm에서 24 h 후 약 520 nm로 초기 입도에 비해 73% 정도 증가하였으며, PAA가 10 ppm 첨가된 조건에서는 분산 직후 약 250 nm에서 24 h 후 450 nm로 초기 입도에 비해 80% 정도 증가하였다. PAA가 100 ppm 첨가된 조건에서는 분산 직후 약 350 nm에서 24 h 후 470 nm로 초기 입도에 비해 28% 정도 증가하였다. 농도비가 0.01 (ppm, 분산제/마그네타이트) 이외의 조건에서는 시간이 흐름에 따라 입자들의 응집이 진행되는 결과를 보여주었다.

PMA를 첨가한 조건에서 시간에 따른 입도 분석 결과를 Figure 7(b)에 나타내었다. 투과율 측정 결과와 비교 하였을 시 농도비가 0.01 (ppm, 분산제/마그네타이트)에서 다른 고분자들에 비해 상대적으로 분산 향상 효과가 우수하였지만, 입도 분석 결과는 모든 조건에서 입도가 증가하는 결과를 보여주었다. 이는 마그네타이트 농도가 입도분석 장치의 측정농도 한계치인 100 ppm으로 투과율 측정 시험 마그네타이트 농도(1000 ppm)에 비해 1/10 수준의 농도이기 때문에 발생하는 문제로 판단되며, 추후 정밀한 입도 분석을 통해 연구를 진행할 예정이다.

PAAMA를 첨가한 조건에서 시간에 따른 입도 분석 결과를 Figure 7(c)에 나타내었다. 농도비가 0.01 (ppm, 분산제/마그네타이트)인 1 ppm의 PAAMA를 첨가한 조건에서 분산 직후 초기 입도는 약 300 nm이며, 24 h 후의 입도 역시 약 300 nm로 입도의 변화가 거의 없었다. 0.1 ppm을 첨가한 조건에서는 분산 직후 약 250 nm에서 24 h 후 약 400 nm로 초기 입도에 비해 60% 정도 증가하였으며, 10 ppm 첨가한 조건의 분산 직후 입도는 270 nm에서 24 h 후 380 nm로 초기 입도에 비해 40% 정도 증가하였다. 100 ppm 첨가한 조건에서 분산 직후 입도는 약 290 nm에서 24 h 후 약 450 nm로 초기 입도에 비해 55% 증가하는 결과를 보여주었다. PAAMA의 응집 거동 역시 PAA와 유사하게 농도비가 0.01 (ppm, 분산제/마그네타이트) 이외의 조건에서는 입자들의 응집이 진행되는 결과를 보여주었다.

3.2. 고찰

염기성 수용액 환경에서 음 이온성 고분자의 첨가가 마그네타이트 분산에 미치는 영향을 고찰하기 위해 침강 시험, 투과율 측정, 제타전위 측정, 입도 분석을 수행하였다.

제타전위 측정 결과 분산제 농도가 증가함에 따라 상승하는 경향을 보인다(Figure 6). 제타전위의 상승은 입자 간 반발력이 증가함을 나

Figure 8. Two different types of polymer adsorption on a particle.

나타내며, 이는 응집에 대한 저항이 커짐을 의미한다. 그러나 침강 시험 및 투과율 측정 결과에서 분산 향상 효과는 분산제 첨가 농도에 비례하여 선형적으로 증가하지 않았다. 농도비(ppm, 분산제/마그네타이트)가 0.01일 때까지 제타전위 크기가 증가함에 따라 분산 상태가 비례적으로 향상되었으나, 농도비가 0.01 이상에서는 제타전위는 상승하지만 분산 상태는 농도비 0.01조건에 비해 상대적으로 감소하는 경향을 보인다(Figures 3~5). 농도비가 0.01 이상일 경우 분산성이 상대적으로 감소하는 경향은 Figure 7에 보인 바와 같이 PAA와 PAAMA의 입도 변화에도 반영되었다. 농도비가 0.01인 경우, 시간 경과에 따라 입도 변화가 없어 응집에 대한 저항을 보여주지만, 농도비 0.01 이상에서는 시간 경과에 따라 입도가 증가하는 결과를 보였다. 이는 마그네타이트의 분산성 향상이 극대화되는 임계 분산제 농도가 존재하는 것을 의미하고, 임계 분산제 농도 이상에서 분산성이 감소하는 이유는 분산제가 마그네타이트의 응집을 유발할 수 있기 때문인 것으로 사료된다.

분산제 첨가 시 임계농도까지 분산성이 향상되는 이유는 정전기적 효과(electrostatic effects)에 기인한다. 마그네타이트 입자는 전기 이중층에 의한 정전기적 표면 전위(제타전위, zeta potential) 효과를 이용하여 입자 사이에 반발력을 부여하면 응집에 대한 저항성을 높여 안정한 콜로이드 시스템을 유도할 수 있다. 입자들 사이 반발력의 크기는 식 (2) (근사식)에 의해 도출된다. 입자 간 반발력의 크기가 증가할수록 더욱 안정한 분산을 유도할 수 있으며, 이는 제타 전위의 크기에 비례하여 증가한다. 따라서 염기성 환경에서 마그네타이트 표면에 음이온성 고분자의 흡착은 음(negative)의 값을 형성하는 마그네타이트의 제타전위를 더욱 상승시켜 이들의 응집 저항에 도움을 준다[5-9].

$$V_R = (\epsilon a \zeta^2 / 2) e^{-kh} \quad (2)$$

ζ = 제타 포텐셜

ϵ = 유전율(Permittivity $8.854 \times 10^{-12} \times 80 \text{ Fm}^{-1}$, Water)

a = 입자의 반지름

h = 입자간 거리

$k = 0.0382 \times 10^{10} (\text{cz}^2/\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$

(c : 전해질의 농도, z : 이온의 가수)

그러나 임계농도 이상에서 제타전위가 상승함에도 분산성이 감소되는 이유는 제타전위에 의한 정전기적 효과 외에 다른 상호작용이 존재하기 때문인 것으로 사료된다. Figure 13에 입자 표면에 흡착된

고분자들의 두 가지 형태를 나타내었다. 입자 표면에 흡착된 고분자들은 입자를 둘러싸아 코팅 막을 형성하여 응집에 대한 저항성을 부여할 수도 있지만, 표면을 모두 덮을 정도로 고분자 분산제의 농도가 증가하면 흡착된 고분자들에 의해 오히려 응집이 유도될 수도 있다. 이는 임계 농도 이상에서 서로 다른 입자 표면에 흡착이 농축된 고분자 사슬끼리의 상호작용에 의한 다리 놓기를 통해 입자의 응집이 유도되어 분산성이 감소하는 것으로 사료된다[17-19].

마그네타이트 입자의 분산에서 제타전위는 주요한 척도가 되지만 높은 농도의 고분자 분산제가 첨가될 경우 다른 응집 메커니즘이 작용하여 분산성이 감소한다. 그러므로 현장 적용 시에는 분산 효과가 극대화될 수 있는 분산제 종류, 철 산화물 농도, 분산제-철 산화물의 농도비를 고려하여 최적화된 조건을 결정한 후 적용되어야 한다.

4. 결 론

음 이온성 고분자가 마그네타이트의 분산에 미치는 영향을 알아보기 위해 침강시험, 투과율 측정, 제타전위 측정, 입도 측정을 수행하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 염기성 환경에서 마그네타이트의 분산성은 첨가되는 음 이온성 고분자의 농도에 따라 선형적으로 향상되는 것이 아니라, 특정 농도비를 이룰 때 분산효과가 극대화되었다. 본 시험에서는 농도비가 0.01 (ppm, 분산제/마그네타이트)일 때 분산 향상 효과가 현저하였다.

2) 염기성 환경에서 마그네타이트의 제타전위는 음 이온성 고분자 첨가 농도에 따라 음의 방향으로 상승하여 반발력 또한 증가하지만, 침강 시험 및 투과율 측정시험 결과 일정 농도 이상에서 제타전위의 크기와 분산성이 비례하지 않는 결과를 보였다. 이는 입자 표면에 과량으로 흡착된 고분자들의 가교에 의한 응집으로 인해 분산 상태가 감소하는 것으로 판단된다.

3) PAA와 PAAMA를 첨가한 조건에서 마그네타이트 입자의 시간에 따른 입도 분석결과 농도비가 0.01 (ppm, 분산제/마그네타이트)일 때 응집은 진행되지 않거나 천천히 진행되었다. 하지만 그 외의 농도에서는 시간이 흐름에 따라 응집이 진행되어 입도가 증가하는 결과를 보여주었다.

마그네타이트를 포함한 여러 금속산화물이 수질에 불순물로 함유되어 있을 때 이들의 분산을 이용한 제거를 위해서는 적용환경(수질 환경, 철농도)을 고려한 철-분산제 농도비의 최적화가 필요하다.

참 고 문 헌

1. K. Fruzzetti, Reducing Deposits in Steam Generators, *Nuclear Plant Journal*, March, 42 (2009).
2. I. Piirma, Polymeric Surfactants, Marcel Dekker, New York (1992).
3. K. Fruzzetti, Dispersant Application for Mitigation of Steam Generator Fouling, Paper presented at International Conference on Water Chemistry of Nuclear Reactor System (2008).
4. K. Fruzzetti, Steam Generator Management Program : Generic Plant Qualification and Application Plan for Dispersant Use During Steam Generator Wet Layup, EPRI TR-1022826 (2011).
5. S. J. Jung, S. I. Lee, and H. M. Lim, Effect of the Concentration of suspension and electrolyte on zeta potential, *J. Kor. Ceram. Soc.*, **40**, 293-300 (2003).
6. E. Tombacz, I. Y. Toth, D. Nesztor, E. Illes, A. Hajdu, M. Szekeres, and L. Vekas, Adsorption of organic acids on magnetite nano-

- particles, pH-dependent colloidal stability and salt tolerance, *Col. Surf. A*, **435**, 91-96 (2013).
7. E. Illes and E. Tombacz, The effect of humic acid adsorption on pH-dependent surface charging and aggregation of magnetite nanoparticles, *J. Col. Interf. Sci.*, **295**, 115-123 (2006).
 8. A. Hajdu, E. Illes, E. Tombacz, and I. Borbath, Surface charging, polyanionic coating and colloid stability of magnetite nanoparticles, *Colloids Surf. A*, **347**, 104-108 (2009).
 9. A. Hajdu, M. Szekeres, I. Y. Toth, R. A. Bauer, J. Mihaly, I. Zupko, and E. Tombacz, Enhanced stability of polyacrylate-coated magnetite nanoparticles in biorelevant media, *Col. Surf. B*, **94**, 242-249 (2012).
 10. G. J. Bahun, C. Wang, and A. Adronov, Solubilizing single-walled carbon nanotubes with pyrene-functionalized block copolymers, *J. Polym. Sci. Part A : Polym. Chem.*, **44**, 1941-1951 (2006).
 11. R. Bandyopadhyaya, E. Nativ-Roth, O. Regev, and R. Yerushalmi-Rozen, Stabilization of Individual Carbon Nanotubes in Aqueous Solutions, *Nano Lett.*, **2**, 25-28 (2002).
 12. V. C. Moore, M. S. Strano, E. H. Haroz, R. H. Hauge, and R. E. Smalley, Individually suspended single-walled carbon nanotubes in various surfactants, *Nano Lett.*, **3**, 1379-1382 (2003).
 13. M. F. Islam, E. Rojas, D. M. Bergey, A. T. Johnson, and A. G. Yodh, High Weight Fraction Surfactant Solubilization of Single-Wall Carbon Nanotubes in Water, *Nano Lett.*, **3**, 269-273 (2003).
 14. C. Richard, F. Balavoine, P. Schultz, T. W. Ebbesen, and C. Mioskowski, Supramolecular self-assembly of lipid derivatives on carbon nanotubes, *Science*, **300**, 775-778 (2003).
 15. K. Fruzzetti, The Use of Polymeric Dispersants in the Condensate/Feedwater Line during Long-Path Recirculation Cleanup at Pressurized Water Reactors, EPRI TR-1019237 (2009).
 16. 국윤환 외 3명, 콜로이드와 계면활성제, 77, 대광서림.
 17. B. J. Lee, M. A. Schlautman, and E. Toorman, Michael Fettweis, Competition between kaolinite flocculation and stabilization in di-valent cation solutions dosed with anionic polyacrylamides, *Water Research*, **46**, 5696-5706 (2012).
 18. G. J. McFann, K. P. Johnston, and S. M. Howdle, Solubilization in Nonionic Reverse Micelles in Carbon-Dioxide, *Aiche Journal*, **40**, 543-555 (1994).
 19. M. J. Rosen, Surfactants and interfacial phenomena, John Wiley & Sons Inc, New York (1978).