

고분자 촉매를 이용한 용존산소 제거

이 한수, 강 회석, 정 흥석, 안 도 회, 백 승 우
한국 원자력 연구소

요 약

고분자 촉매를 이용하여 용존산소를 제거하는 실험을 수행하였다. 고분자 촉매는 높은 비표면적과 좋은 금속의 분산도를 갖도록 제조하였다. 컬럼에서 제조된 촉매를 사용하여 용존산소-수소의 반응을 수행한 결과 용존산소를 35 ppb까지 감소시킴으로서 제조된 촉매의 용존산소 제거에의 적합성을 확인하였다. 컬럼에서의 촉매의 거동을 적절한 모델을 통하여 해석하였으며 또한 활성탄에 담지된 금속 촉매 및 현재 상용화되고 있는 Lewatit촉매를 이용하여 실험을 수행함으로써 촉매성능을 비교하였다. 활성탄의 경우 초기에 활성탄의 표면에 산소가 많이 흡착되어 있기때문에 이를 제거하기 위하여 전처리가 필요한 것으로 나타났으며 Lewatit촉매의 경우 가장 우수한 성능을 보였다.

1. 서론

가압경수로형 원자력발전소(PWR)에서 증기발생기는 열교환기로서 뿐만 아니라 원자로 계통과의 경계로서 터빈계통에의 방사능 오염을 막는 중요한 역할을 담당하고 있다. 따라서 2차측 수질관리에 있어서 증기발생기 튜브의 부식방지는 매우 중요시되고 있다. 가압경수로형 원자력발전소의 증기발생기 부식은 계통수중에 함유된 불순물에 기인하게 된다. 특히 용존산소는 공급수, 응축수 그리고 증기와 접하게 되는 계통에서의 부식진행에 있어서 중요한 원인으로 밝혀져 있다[1,2].

용존산소의 농도는 NRC나 NSSS의 규제치에 의하여 엄격하게 제한되고 있는데[3,4], 보통 100 ppb이하를 유지하도록 되어있으나 최근 규제가 더욱 강화되고 있는 실정이다.

용존산소를 제거하는 방법으로는 현재 많은 발전소들이 하이드라진을 계통수중에 주입시켜 용존산소와 반응시킴으로서 질소와 물을 생성시키고 따라서 용존산소의 농도를 조절하고 있다. 이러한 전취발성 화학처리법에서의 하이드라진과 용존산소의 반응은 온도에 매우 민감하다. 즉 이 반응은 온도가 증가할 수록 반응율이 증가하나 400°F이상의 고온에서는 하이드라진이 암모니아와 질소로 분해되고 100°F이하에서는 반응율이 5%/분 미만으로 반응속도가 매우 느리다. 따라서 저온 사용시 용존산소-하이드라진 반응의 활성화를 위해서 여러가지 촉매의 사용이 연구되고 있다.

최근 Lewatit촉매를 이용한 방법으로 용존산소 제거에 실효를 거둔바 있으나 이 경우 Lewatit촉매의 입자크기가 작아 촉매층을 통과할 때 압력이 많이 걸릴 뿐 아니라 촉매 자체를 외국의 수입에 의존해야 하기때문에 장기적인 측면에서 촉매의 국산화가 필요한 실정이다. 이와 같은 촉매의 필요성과 더불어 새로운 촉매개발로 인한 촉매탑 공정 설계 및 운전등에 관한 연구가 요구되고 있다. 본 연구에서는 촉매 고정층법을 이용하여 보충수중의 용존산소제거 공정개발을 위해 여러가지 촉매에 대한 컬럼 실험을 수행하여 각 촉매의 특성을 파악하고 또한 반응기 모델링을 통해 촉매탑의 거동을 해석하고자 한다.

2. 촉매탑 거동에 대한 이론적 배경

계통수중에 수소가 과포화 되어 있다면 용존된 산소-수소간의 반응은 산소의 농도에만 의존하게 되고 따라서 반응식은 1차식으로 된다. 컬럼내에서의 용존산소의 분산을 무시할 경우 용존산소에 대한 물질수지 식은 다음과 같이 간단히 표시된다.

$$-v \cdot (dC/dV) = k_l \eta_l C_s \quad (1)$$

여기서 v 는 물의 공급량, C_l 용존산소의 벌크에서의 농도, V 는 반응기의 부피, k_l 는 반응상수, η_l 는 effectiveness factor, C_s 는 촉매 표면에서의 용존산소 농도를 나타낸다. 정상상태에서 촉매표면에서의 물질전달 속도는 반응 속도와 같으므로 다음의 관계식이 성립된다.

$$k_l \eta_l C_s = K_s a (C_l - C_s) \quad (2)$$

여기서 $K_s a$ 는 전체물질전달계수를 나타낸다. 식(2)와 식(1)로부터 다음의 관계식을 얻을 수 있다.

$$-v \cdot (dC_l/dV) = C_l \{ (1/k_l \eta_l) + (1/K_s a) \} \quad (3)$$

식(3)의 경계조건은 다음과 같다.

$$\begin{aligned} C_l &= C_i \quad \text{at } V = 0 \\ C_l &= C_o \quad \text{at } V = V \end{aligned} \quad (4)$$

일반적으로 물질전달계수 $K_s a$ 는 유체의 속도와 관계가 있으며 그 관계식은 다음과 같다.

$$K_s a = K U_l^n \quad (5)$$

여기서 U_l^n 는 컬럼에서 액체의 걸보기 속도를 나타내며, K 는 상수를 나타낸다. 식(3),(4),(5)로부터 다음의 관계식을 얻을 수 있다.

$$(v/V \ln(C_i/C_o))^{-1} = 1/(k_l \eta_l) + 1/(K U_l^n) \quad (6)$$

식 (6)은 $1/U_l^n$ 에 대하여 선형으로 나타나지며 따라서 기울기 및 절편으로부터 $1/K$ 과 $1/(k_l \eta_l)$ 를 얻을 수 있다.

3. 촉매탑 실험

고분자 촉매의 담체는 스티렌-디비닐벤젠의 현탁중합법에 의하여 제조하였다. 촉매작용을 하는

금속으로서는 주로 백금이 많이 쓰이는데 이는 함침법에 의하여 담지되었다. 백금 담지된 촉매는 수소분위기 하에서 환원되었으며 제조된 촉매는 400 m²/g의 높은 비표면적을 갖고 있으며 함침된 백금의 양은 0.6%이었다.

반응장치는 수소를 미리 포화시키는 포화기와 실제 반응이 일어나는 촉매 충전탑으로 이루어져 있다. 포화기에서는 글래스 비드 및 세라믹 충전물로 채워져 수소가 쉽게 물과 접촉하여 포화될 수 있도록 되어 있으며 촉매탑에는 제조된 촉매 혹은 활성탄 담지 촉매, 그리고 Lewatit촉매 등을 채워 그 활성을 테스트 하였다. 용존수소와 용존산소는 각각 Hydran 202N과 DO-30A로 측정하였다. 표 1과 2에 제조된 고분자 촉매 및 여러가지 촉매의 물성과 촉매탑의 특성을 나타내었다.

4. 결과 및 검토

그림 1은 제조된 고분자 촉매를 사용하여 용존산소를 제거한 결과를 보이고 있다. 초기의 4.5 ppm의 용존산소 농도가 약 35 ppb까지 감소됨으로서 제조된 촉매가 충분히 용존산소를 제거할 수 있는 것으로 확인 되었다. 한편 촉매를 활성탄 담지 백금촉매로 교체하여 촉매탑에 충전시킨 결과도 그림 1에 나타내었는데 그림에서 보듯이 용존산소의 농도가 매우 천천히 감소하고 있음을 알 수 있는데 이는 촉기에 활성탄의 표면에 많은 산소가 흡착되어 있어 대부분의 용존된 수소가 이러한 흡착된 산소와의 반응에 소모되기 때문인 것으로 생각된다. 따라서 활성탄에 담지된 촉매를 사용하는 경우는 초기에 표면에 흡착된 산소를 제거하는 과정이 필요하다.

그림 2는 현재 공정에 사용되고 있는 Lewatit촉매의 거동을 나타낸 것이다. 용존산소의 제거되는 속도가 가장 우수한 것으로 나타났다. 그림 3은 이 실험 결과들을 식 (6)에 따라 플롯한 결과이다. 그림에서 보듯이 실험 결과가 모델의 결과와 잘 일치함을 알 수 있다.

5. 결론

보충수의 용존산소를 제거하는 방법으로 촉매충전탑을 사용하였다. 촉매탑에는 고분자 촉매를 제조하여 충전하였으며 컬럼실험을 통하여 제조된 촉매의 성능을 확인하였다. 제조된 촉매를 사용한 결과 4.5 ppm의 용존산소농도가 35 ppb로 감소함을 보였으며 따라서 제조된 촉매의 실제 촉매탑 적용 가능성을 확인 하였다.

활성탄 담지 백금촉매를 사용한 결과 초기 산소의 흡착을 제거하기 위한 전처리가 필요한 것으로 나타났으며 Lewatit의 촉매를 시험한 결과 가장 좋은 성능을 보였다. 이 결과를 제시된 모델에 적용시킨 결과 모델이 촉매충전탑의 거동을 잘 설명하고 있음을 알 수 있었다.

참고문헌

1. "Steam Generator Corrosion Studies," EPRI NP-2331 (1982)
2. G.J. Theus, "Material Degradation in Water Reactors," 1988 JAIF International Conference on Water Chemistry in Nuclear Power Plants, Tokyo, April (1988)
3. "Survey of PWR Water Chemistry," NUREC/CR-5116 (1989)
4. "PWR Secondary Water Chemistry Guidelines," EPRI NP-5056-SR (1987)

Table 1. Specification of prepared catalyst and column

Catalyst	material	styrene, divinyl benzene
	crosslinkage	40%
	specific surface area	459 m ² /g
	shape & type	sphere, macroreticular
	size	2 - 5 mm φ
	Pt content	0.6 wt%
Column	catalyst packed	45 g
	Length of catalytic bed	41 cm
	apparent volume of catalytic bed	160 ml
	water flow rate	100 ml/min.

Table 2. Specification of commercial catalysts

Catalyst	Description
Activated carbone	Engelhard 0.5% Pt-Carbon 1/16" pellet
Lewatit OC-1045	polystyrene matrix gelular bead, 0.25 - 0.5 mm Cl/dopped with palladium, 0.3 wt% quatenary amine functional group

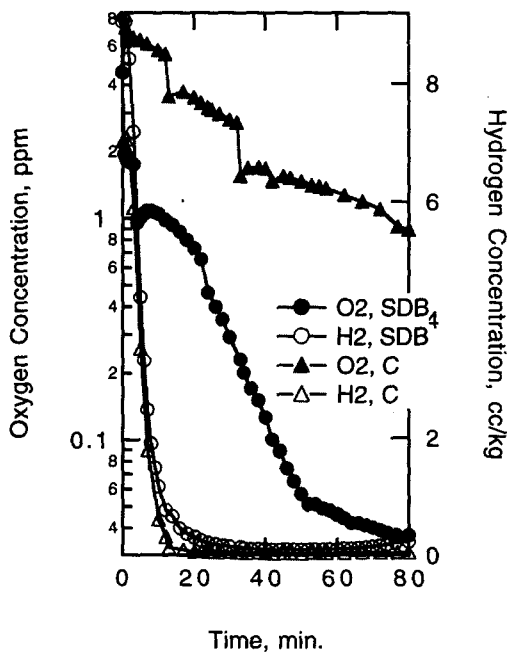


Fig. 1. Comparison of SDB and Activated Carbon Catalysts

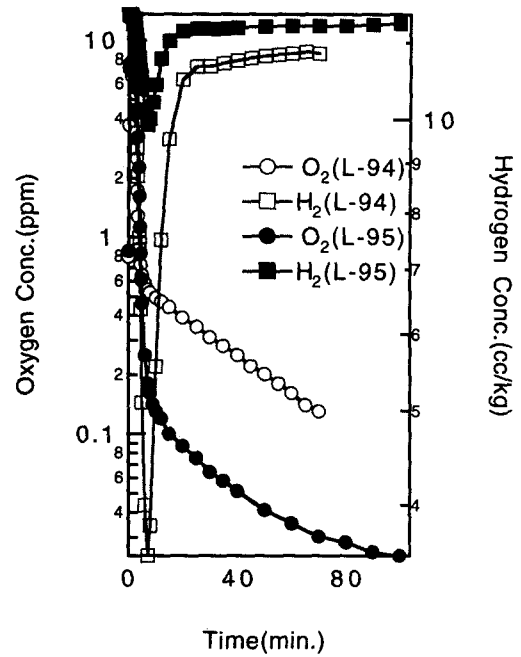


Fig. 2. Performance of Lewatit Catalysts

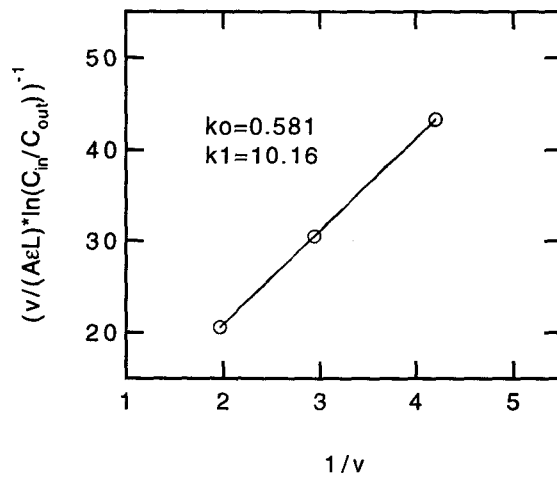


Fig. 3. Fitting of Experimental Results with Model