

Trickle Bed에서의 용존산소 제거반응

이 한수, 강 회 석, 정 흥 석, 안 도 회, 백 승 우, 이 성 호, 김 광 락
한국 원자력 연구소
대전시 유성구 덕진동 150

요 약

Trickle bed를 이용하여 고분자 촉매에 의한 용존산소 제거반응을 수행하였다. 고분자 촉매는 폴리스티렌-디비닐 벤젠의 공중합체로 이루어진 담체를 제조하여 백금 용액을 함침시킨 후 수소로 환원하여 제조하였다. trickle bed는 수소 및 산소로 포화되어 있는 물을 향류식으로 접촉할 수 있도록 설계하였다. 이 경우는 액상 실험 장치와 달리 포화기가 없기 때문에 장치는 비교적 단순하였으나 컬럼내에 축적되는 액상의 축적이 중요한 운전변수로 나타났다. trickle bed에서의 용존산소 제거 거동을 semi-empirical relation으로 나타내어 실험치와 비교한 결과 예측된 모델과 매우 잘 일치하는 것으로 나타났다.

1. 서론

원자력 발전소 계통내에 들어있는 계통수의 수질관리는 계통의 건전성을 유지하기 위해서 매우 중요하다. 계통수의 수질관리를 위한 항목들은 pH 조절, 용존산소의 제거, 나트륨, 염소등 불순물 제거, 전기전도도의 측정 및 조절, 고형물 제거등 여러가지가 있으며 이중 용존산소의 제거는 계통내의 부식과 관련되어 그 농도가 100 ppb로 엄격히 제한되어 있으며 최근 규제가 더욱 강화된 실정이다[1,2].

용존산소의 제거방법은 하이드라진을 이용하는 방법이 가장 보편화 되어 있으며 이외에 감압, 혹은 가열에 의한 탈기법이나 촉매반응을 이용한 촉매법등이 개발되고 있다. 이 중 촉매에 의한 용존산소 제거방법은 산소-수소간의 반응을 이용한 것으로 생성물이 물로서 다른 부반응물이 생성되지 않고 용존산소의 농도를 쉽게 감소시킬 수 있다는 점에서 최근 많은 관심의 대상이 되어 왔다.

촉매법은 사용되는 반응기의 형태에 따라 두가지로 나뉠 수 있는데 용존산소를 반응시키기 위해 수소를 물에 용해시키는 액상촉매공정과 용존되어 있는 산소를 기상의 수소와 반응시키는 trickle bed의 형태가 있다. 액상촉매공정의 경우 용존되어 있는 산소를 제거하기 위하여 용존수소를 사용함으로써 액상에서 반응이 전부 이루어 진다. 하지만 액상에서의 반응물을 기상으로 전이시키는 경우 반드시 기-액의 두상이 존재하여야 하며 이 경우 trickle bed가 사용된다. trickle bed에서는 연속상이 기상으로 되어있기 때문에 액체의 거동이 어떻게 촉매층에 잘 분배되는지가 매우 중요하며 따라서 액체의 분배기의 design이 중요하다. 또한 액체의 hold up이 물질전달에 영향을 미치고 또한 압력강하에 영향을 미치므로 매우 중요한 design 변수로 알려져 있다. trickle bed에 관련된 변수 및 그 거동에 대한 검토는 참고문헌에 정리되어 있다[3,4].

본 연구는 용존산소제거공정의 국산화를 위하여 고유촉매를 제조하고 이를 trickle bed공정에 적용시켜 촉매의 성능을 검토하고자 한다. 또한 모델링을 통한 semi-empirical 식을 도출하고 실험 결과와 비교하여 도출된 식의 타당성을 입증하고자 한다. 이와 더불어 도출된 식 및 관련 변수로부터 trickle bed의 반응탑 설계시에 활용될 수 있는 방안을 제시하고자 한다.

2. 촉매탑 거동에 대한 이론적 배경

2.1 trickle bed내에서의 물질전달 모델링

반응기내에서 f 분율로 액상 반응이 일어나고 따라서 1-f 분율로 기상반응이 일어난다면 반응기 내에서의 물질수지식은 다음과 같다.

$$- \nu_1 (dC_1 / dV) = k_l \eta_1 x f C_s + k_g \eta_g x (1-f) C_g \quad \dots\dots\dots (1)$$

정상상태에서의 C_s 및 C_1 과의 관계로부터 다음의 관계식이 유도될 수 있으며,

$$C_s = C_1 / [1 + k_l \eta_1 f x / \{ K_{sa} (1 - x + x f) \}] \quad \dots\dots\dots (2)$$

또한 C_g 와 C_1 의 관계식은 다음과 같이 된다.

$$C_g = C_1 / [\gamma + k_g \eta_g x (1 - f) / \{ K_{ga} (1 - x + x f) \}] \quad \dots\dots (3)$$

식 (2)와 (3)으로부터 식 (1)의 해를 구하면 다음의 관계식으로 나타내진다.

$$\begin{aligned} \Pi = & k_l \eta_1 f x / [1 + k_l \eta_1 f x / \{ K_{sa} (1 - x + x f) \}] \\ & + k_g \eta_g (1 - f) x / [\gamma + k_g \eta_g x (1 - f) / \{ K_{ga} (1 - x + x f) \}] \\ & \dots\dots (4) \end{aligned}$$

여기서 Π 는 다음을 나타낸다.

$$\Pi = \{ (\nu_1 / V) \ln (C_{in} / C_{out}) \}^{-1} \quad \dots\dots\dots (5)$$

2.2 액상반응식으로 표시된 semi-empirical 관계식

기상반응이 액상반응의 일정한 분율로 참여된다고 가정하면 반응기에서의 모델은 액상반응기 모델의 형태로 간략히 될수 있으며 이 경우 물질전달 계수와 반응기내의 유속과의 관계식을 이용하여 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\Pi = 1 / (k_l \eta_1 \xi) + 1 / (K U_i^n) \quad \dots\dots\dots (6)$$

이 경우는 (6)식의 왼쪽항이 실험으로 측정되는 값이며 오른쪽 항의 둘째항도 역시 실험 변수이다. 따라서 식 (6)의 왼쪽항을 유속의 역수에 대하여 도시하면 그때의 기울기와 절편으로부터 원하는 유효함수 및 유속에 대한 상수를 구할 수 있다.

3. 실험

실험에 사용된 고분자 담체촉매는 스티렌 및 디비닐벤젠의 공중합체를 제조한 후 백금용액을 함침시키고 다시 수소로 환원시켜 제조하였다[5,6] 제조된 촉매를 반응기에 넣고 물의 분산을 좋게 하기위하여 ceramic packing material 및 berl saddle로 촉매층의 상하 및 촉매층과 일부를 섞어서 충전하였다. 실험장치를 그림 1에 나타내었으며 반응기의 특성을 표 1에 나타내었다.

표 1 Trickle bed의 특성

Ceramic Packing Material 층(상단) 촉매층	66.9 g
고분자촉매 + Berl Saddle	41.56 g + 144.4 g
Ceramic Packing Material 층(하단) 촉매층 길이	50.2 g 14 cm
컬럼 직경	5 cm
공극율	0.488

4. 결과 및 검토

Trickle bed를 이용한 용존산소의 제거실험을 수행한 결과를 그림 2에 나타내었다. 계통수의 유속을 변화시키면서 용존되어 있는 산소의 반응 전환율을 계산한 결과를 식 (6)에 맞추어 도시하였는데 그림에서 보듯이 매우 잘 일치하는 것으로 나타났다. 즉 식 (6)에서 가정한 기상에서의 반응율이 액상에서의 반응율에 일정한 비율로 차지한다는 가정이 비교적 잘 맞고있음이 밝혀졌는데 따라서 식 (6)은 Trickle bed를 설계함에 있어서 매우 중요한 관계식이 될 수 있음을 보여준다. 즉 그림 2의 linear regression방법에 의하여 절편과 기울기 값을 구함으로써 원하는 유속 일 때의 전환율의 예측이 가능해지고 원하는 전환율의 값으로부터 반응기의 길이 및 단면적, 그리고 공극율과 유체의 유량과의 비를 알 수 있게 되며 이로부터 주어진 유량일 때, 그리고 주어진 컬럼의 단면적으로부터 마지막으로 컬럼의 길이를 예측할 수 있게 된다.

예를 들어 컬럼 상부로부터의 물의 유속을 5 cm/min로 할 때 그림 2의 x좌표는 0.2가 되고 이로부터 그림 2의 y좌표 값은 12.7의 값을 가지게 된다. 만일 원하는 전환율이 90%일 경우 $\ln(C_{in}/C_{out})$ 의 값은 2.30이 되며 유량대 단면적 \times 공극율 \times 컬럼 길이의 비가 0.034가 된다. 물의 유속이 5 cm/min으로부터 겉보기 유량은 컬럼의 직경이 10 cm인 경우 392 ml/min이 되고 컬럼의 공극율이 0.5라면 필요한 컬럼 길이는 294 cm 가 된다는 것을 알 수 있다. 다시 요약해서 정리하면 약 390 ml/min의 계통수를 직경 10 cm의 컬럼을 사용하여 trickle bed 방식으로 운전하여 용존산소 반응 전환율을 90 % 얻고자 한다면 컬럼 길이를 적어도 약 300 cm 정도로 design해야 한다고 예측할 수 있게 된다.

5. 결론

Trickle bed를 이용한 용존산소 제거실험을 통하여 trickle bed의 거동을 조사하고 이 결과를 모델링에 의하여 평가하였다. 용존산소의 제거실험 결과 제조된 촉매가 충분히 반응에 사용되어 용존산소를 제거할 수 있는 것으로 나타났다. 모델링을 통하여 trickle bed의 실험 결과를 평가한 결과 모델링에서의 관계식이 잘 맞고 있음을 보여주었으며 이는 따라서 모델링에서의 가정 즉 기상에서의 반응율이 액상에서의 반응율에 일정한 비율로 기여한다는 가정이 비교적 타당하다는 것을 입증하였다. 유도된 관계식은 trickle bed의 설계시 중요한 관계식으로 활용될 수 있을 것이다.

Nomenclature

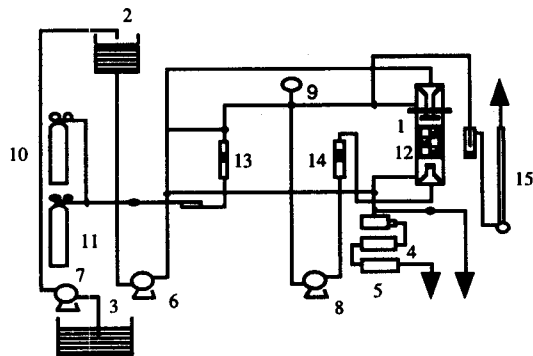
- C : concentration of dissolved oxygen
f : fraction of liquid phase reaction
K : constant in the flow rate relation with mass transfer
k : mass transfer coefficient
 K_{sa} : overall mass transfer coefficient
V : reactor volume
x : fraction of catalyst in packing material
 γ : constant related with Henry's constant
 η : effectiveness factor
 ν : volumetric flow rate

Supscripts

- l : liquid phase
g : gas phase

References

1. "Survey of PWR Water Chemistry," NUREG/CR-5116 (1989)
2. "PWR Secondary Water Chemistry Guidelines," EPRI NP-5056-SR (1987)
3. C.N. Satterfield, "Trickle-Bed Reactors," AIChE J., 21, 209(1975)
4. M. Herskowitz and J.M. Smith, "Trickle Bed Reactors: A Review," AIChE J., 25, 272(1983)
5. 강희석, 이한수, 정홍석, 국일현, 송명재, 손순환, "스티렌-디비닐벤젠 고분자 담체의 물성에 따른 촉매특성," J. of the Korean Nuclear Society, 27, 626(1995)
6. 강희석, 이한수, 정홍석, 안도희, 손순환, 정양근, 송명재, "다공성 고분자촉매 담체의 제조특성," J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry, 7, 715(1996)



- | | | |
|--------------------|--------------------|----------------------|
| 1. Trickle Bed | 6. Pump | 11. N ₂ |
| 2. Water Reservoir | 7. Pump | 12. Catalyst |
| 3. Water Tank | 8. Pump | 13. Flowmeter |
| 4. DH Meter | 9. Pressure Gauge | 14. Flowmeter |
| 5. DO Meter | 10. H ₂ | 15. Bubble Flowmeter |

Fig.1 Apparatus for the Trickle Bed

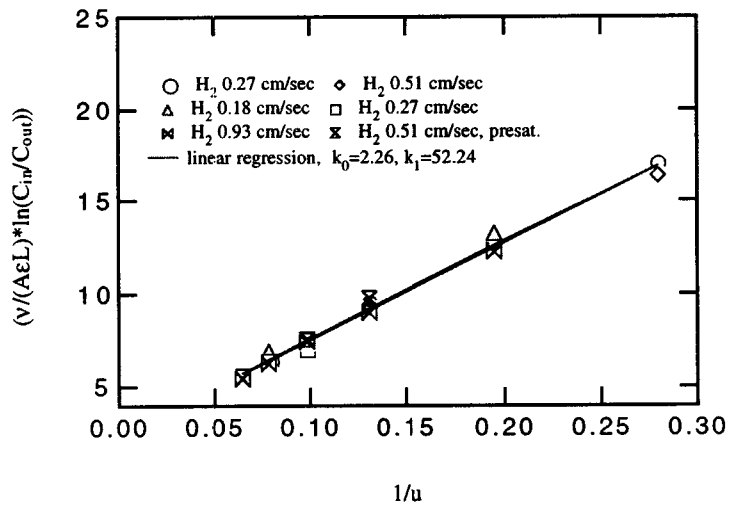


Fig. 2 Correlation of trickle bed data with model equation