

하이브리드 방식의 용존산소 제거 장치개발

강덕원*, 김문수, 지준화, 김진태

한국전력연구원 원자력연구실
대전광역시 유성구 문지동 103-16

1. 서론

원자력발전소에서 원자로 냉각재 중의 용존산소 제어는 원자로 냉각재 계통에서의 전면 부식과 다양한 형태의 응력부식균열(SCC)을 완화시키는데 기여한다. 원자로 냉각재 계통 내에 용존되어 있는 산소는 발전소 기동 시에는 하이드라진 (N_2H_4)를 넣거나 인위적 배기를 통해 제거하고, 정상 운전 중에는 체적제어탱크(VCT)에 수소를 가압하여 제거시킨다. 계통 내로 유입되는 용존산소를 최대한 억제하기 위하여 대부분의 원자력발전소는 원자로 보충수 탱크 상층부에 질소를 주입하여 탱크로 유입되는 공기를 최대한 차단하고 있으나, 이 과정에서 일부 수중에 용해되어 들어가는 질소는 계통 내에서 NH_3 를 형성하여 화학체적제어계통(CVCS)의 이온교환수지탑에 치환됨으로서 기포화 되어있는 Li 계통으로 빠져나오게 하여 계통 pH에 영향을 미친다. 또한, 용해된 질소는 중성자에 의한 (n, γ)반응에 의해 C-14이 생성되는 선원향으로도 기여하게 된다. 원자로 보충수 계통의 주목적은 반응도 제어를 위한 붕산 용액의 희석수로 사용될 뿐만 아니라 타계통의 공급 수나 기기세정 및 제염 시에 사용된다. 원자로 보충수중의 용존산소 최소화는 원자로의 장기간 희석 운전에 따라 발생할 수 있는 잠재적 영향을 최소화시킬 수 있을 뿐 아니라 계통내 크러드(CRUD)침적을 억제하여 계통 방사선량의 저감화에도 기여하기 때문에 원자로 보충수 탱크수중의 용존산소 관리는 최근 들어 EPRI 1 차측 수화학 지침서 Rev.5에서 상세하게 다루고 있으며 원자력 발전소에 더욱 중요한 관리항목으로 부각되고 있다. 본 연구에서는 중공사 탈기모듈과 촉매가 담지된 활성탄소 섬유 카트리지를 연계한 하이브리드 형태의 실험실 규모의 탈기 시스템을 구축하여 용존산소 제거효율을 평가해 본 결과 99.8% 이상의 용존산소가 제거되는 매우 뛰어난 제거효율을 나타 내었다. 온도, 수소 등 다양한 조건 변화 시험을 수행해 본 결과, 온도에 의한 영향은 거의 없었고 금속 촉매의 산화를 막아 활성을

유지시켜 주는 수소의 초급량이 매우 중요한 변수임을 알 수 있었다. 차기 실험을 통해 규명해야 할 주요 공정 변수로는 활성탄 섬유에 담지시키는 금속촉매의 종류, 활성탄소섬유와 탈기막의 상호배열, 처리 유량 및 온도와 공급되는 수소의 농도설정 등이 있으며 특히 농도가 금속 촉매의 활성에 미치는 영향평가가 집중적으로 수행될 예정이다.

2. 실험 및 결과

2-1. 촉매 선정배경 및 시험목적

이 실험은 수소를 환원제로 사용하는 용존산소 제거를 위한 실 규모 촉매공정에서 ACF에 담지된 백금 촉매를 적용할 수 있는지 여부를 평가하기 위해 수행하였다. 소형 회분식 반응기에서는 ACF에 담지된 백금 촉매의 활성이 매우 높지만, 장치를 상용화 수준으로 키웠을 때도 활성이 높게 얻어지는지 여부를 검증하기 위해서이다. 촉매의 설치와 교체가 용이하도록 제조한 카트리지 형태의 백금 촉매를 용수 유량이 10 ml min^{-1} 인 파일럿(pilot) 반응시험장치에 충전하여, 용존산소의 환원제거 반응에서 촉매 성능과 활성변화(durability) 및 촉매층을 통과한 처리수의 오염 여부를 조사하였으며 ACF가 담지된 백금 촉매가 충전된 용존산소 환원제거 장치의 설계와 제작에 필요한 각종 매개변수들을 결정하였다.

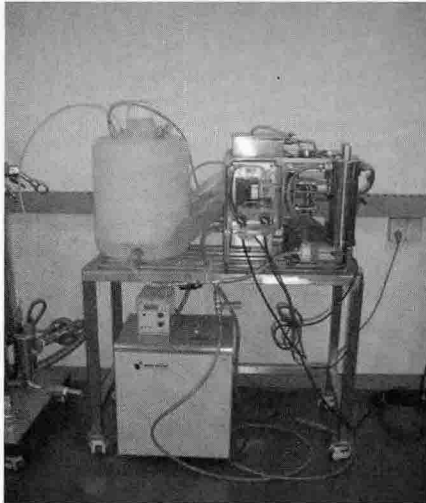
2-2. Prototype 백금 카트리지 촉매 제조

지지체는 기계적 강도가 우수한 일본 Kuraray사의 페놀계 ACF (FT300-15)를 사용하였으며, 백금 전구체 (precursor)로는 에탄올아민에 녹인 백금 화합물을 사용하였다. 에탄올아민 백금 화합물을 전구체로 사용하여 촉매를 제조할 때 촉매의 소성온도는 300°C 로 정하였다. 촉매는 침적법으로 제조하였으며 백금 화합물 일정량을 물에 녹인 후 ACF를 침적시켰다. 수분을 제거한 후 300°C 가열로에서 질소기체를 흘려 보내면서, 5시간 동안 가열하여 ACF에 담지된 백금 화합물의 유기성분을 제거하였다. 이 방법으로 백금 담지량이 1 wt%,

2 wt%, 3 wt%인 백금 촉매 세 종류를 제조하여 ACF 에 담지된 백금 촉매를 설치와 교체가

2-3. 촉매 환원반응을 이용하는 Lab 규모 시험장치 구성

그림 1 은 Semi-pilot 규모 시험용 촉매반응 장치의 구성도이다. 장치에 유입되는 물은 먼저 전처리 필터를 거쳐 불순물들을 제거한 2 개의 탈기모듈을 통과하는 동안 약 75%의 용존산소를 제거한다. 그 다음 탈기모듈에서 제거되지 못한 25%는 Pt 가 활성탄 표면에 담지된 활성탄소 섬유를 통과하도록 구성하였다. 활성탄 탭에 수소를 공급하기 위해 전기분해 장치를 이용하여 물을 수소와 산소로 분해시킨 후 분리된 수소를 물속에서 일정압 하에서 용해시킨 다음 촉매반응기를 거치며 용존산소 환원반응을 진행시켰다. 촉매반응기에는 ACF 에 담지된 백금촉매를 카트리지로 형식으로 가공하여 충전하였다. 탈기장치를 통과한 물은 2 단계인 활성탄 탭을 통과하는 동안 활성탄소 섬유 표면이 수소로 포화된 활성탄소 섬유표면에서 수소와 만나 용존산소를 제거토록 구성하였다.



3. Lab 규모 시험장치의 운전 결과

용이하도록 카트리지로 형태로 가공하였다.

용수에 녹아 있는 용존산소 농도가 7.0 ppm 일 때, 용존수소 농도에 따른 용존산소 제거율을 표 1 에 정리하였다. 파이롯 반응시험장치의 운전 결과로부터 처리수의 pH 가 용존수소 농도에 따라 달라지는 현상이 관찰되었다. 특히 수소농도가 6.9 이하에서는 용존산소 제거율이 99% 이상으로 나타났다. 용수의 pH 측정만으로 물에 녹아있는 용존수소의 농도를 추정할 수 있어, 수소 주입량을 제어하는 데 적절하게 활용할 수 있을 것으로 여겨진다. 즉, 현장에서 수소 공급량을 적정 수준으로 유지하는 데, 고가의 용존수소 측정기 대신 간편하고 재현성이 우수한 pH 측정기를 사용할 수 있을 것이다.

표 1). 수소 농도별 Pt(2.0)/ACF 카트리지로 촉매에 의한 DO 제거율

Concentration (ppm)			DO removal (%)	pH
Inlet DO	Inlet DH ^{a)}	Outlet DO		
7.0	0.6	3.64	54.5	7.8
7.0	0.8	2.36	70.5	7.5
7.0	1.0	0.002	99.9	6.9
7.0	1.2	- ^{b)}	100.0	6.1

4. 참고문헌

1. J. Judy, "Gas Transfer Membrane Performance at a Western Power Plant", Technical Report, Ecolchem Inc. (1998).
2. I.I. Olikier, "Deaeration", in The ASME Handbook on Water Technology for Thermal Power Systems, P. Cohen (ed.), chap. 15, ASME, USA (1989).
3. Hoechst Celanese Corp., "Membrane Contactor Technology for Gas Transfer of Ultrapure Water", Private Communication (1998).
4. 강덕원, 정근호외 2 명 "월성 원자로 차폐체 냉각계통내 용존산소 제거 연구", TR.97NS08.S2000.39, KEPRI (2000).