

# 열분해 및 촉매반응에 의한 Hydrazine의 Ammonia 전환율 연구

정현준, 이인형, 강신영, 장세빈  
순천향대학교 에너지환경공학과  
e-mail:jung@sch.ac.kr

## A Study on Ammonia Conversion rate of Thermal Decomposition & Catalytic reaction of Hydrazine

Hyun Jun Jung, In Hyaung Rhee, Sin Young Kang, Sae Bin Jang  
\*Dept of Energy & Environmental Engineering, Soonchunhyang University

### 요 약

본 논문에서는 열분해 및 촉매반응에 의한 Hydrazine의 Ammonia 전환율을 연구하였다. 원자력발전소 2차 계통은 물/증기 순환계통으로 기기 및 배관의 부식을 억제하고, 증기발생기(Steam Generator, SG)의 부식생성물 유입을 최소화하기 위해 전회발성처리법(All Volatile Treatment, AVT)을 적용하여 계통수의 pH를 약염기성으로 유지하고 있다. 또한 Hydrazine을 이용하여 계통수의 용존산소제거 및 환원성 분위기를 유지하고 있다. 현재 사용되는 AVT는 대부분 단일 아민(Ammine)으로 계통 전 영역에서 pH를 약염기성으로 유지하기 어렵다. 따라서 복합 아민을 이용하여 단일 아민의 상호단점을 보완한 수처리법을 적용해야한다. 하지만 복합 아민을 적용할 경우 추가 아민 주입설비, 설치부지, 시설 유지보수 및 관리가 요구되므로 기존 주입약품을 이용하여 아민을 공급할 수 있는 연구가 필요하다. 따라서 본 연구에서는 Hydrazine의 열분해 및 촉매반응을 이용한 Ammonia 전환율을 조사하였다.

### 1. 서론

#### 1.1 Hydrazine의 물리화학적 특성

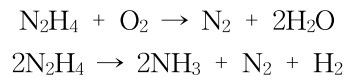
Hydrazine은 무색, 무취의 액체로 쌍극자 모멘트가 높아 물, 알코올, 암모니아 등의 극성 물질들과 잘 섞인다. 또한 강력한 환원제로 noble metal 등의 이온을 금속상태까지 환원시키며, 상온에서 점도가 낮고, 대기 노출시 암모니아와 질소로 빠르게 분해되므로 증기압을 측정하기 어렵다. 수용액상에서 암모니아보다 pKa 값이 낮고 약한 염기를 띠며, 유전상수가 높아 이온성 물질의 해리를 증가시킨다.<sup>[1][2][3]</sup>

[표 1] Hydrazine의 물리화학적 특성

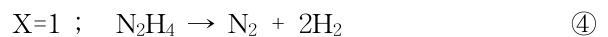
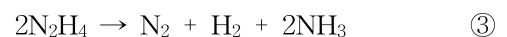
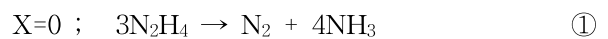
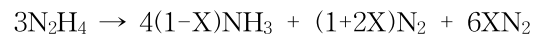
Item	Unit	N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O
Molecular weight	g	50.06
Meting/Boiling point	°C	2.01/114.2
Density	g/cm <sup>3</sup>	1.003(25°C)
Viscosity	cP	0.913(25°C)
Vapor pressure	mmHg	14.19(25°C)
Surface tension	mN/m	66.39(25°C)
Dipole moment	3.3356×10 <sup>-30</sup> C · m	1.84
Dielectric constant		51.7(25°C)
pKa		7.98(25°C)

#### 1.2 Hydrazine의 열 및 촉매 반응

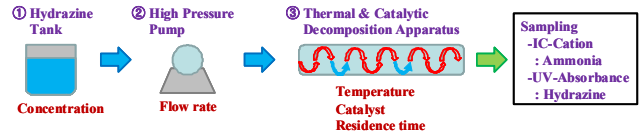
일반적으로 hydrazine은 용존산소와 반응하여 질소와 물을 생성하고 열분해 반응에 의해 암모니아, 질소, 수소를 생성한다.<sup>[4]</sup>



촉매에 의한 하이드라진의 분해 메커니즘은 첨가하는 촉매의 성질에 따라 다르다. 낮은 온도에서 등온 실험의 경우 몇 달에서 몇 년이 걸리기도 하고, 활성적인 촉매의 경우 강한 발열반응으로 인해 즉각적인 온도상승의 원인이 되고, 분해속도를 증가시킨다.



위 반응식은 반응조건과 첨가하는 촉매의 종류에 의존한다. 예를 들어 촉매로 Pt black을 사용할 경우 ③번의 반응식이 적용되고, 알칼리 첨가에 의해 수소의 농도가 약 60%까지 증가하면 ②번 반응이 된다.<sup>[5][6]</sup>



[그림 2] Hydrazine의 열분해 및 촉매실험 흐름도

## 2. 실험장치 및 방법

### 2.1 실험장치

열분해 및 촉매반응에 의한 hydrazine의 ammonia 전환율을 조사하기 위해 그림 1과 같이 실험장치를 구성하였다. hydrazine solution은 휘발과 대기 성분과의 반응을 억제하기 위해 밀봉된 tank 보관하며, high pressure pump에 의해 thermal & catalytic decomposition apparatus로 공급된다. 또한 내부의 압력을 제어하기 위해 유출라인 후단에는 back pressure regulator가 설치하고, 열분해 및 촉매반응이 완결된 용액은 cooler를 이용하여 상온으로 냉각시켰다.



[그림 1] Hydrazine의 열분해 및 촉매반응 장치

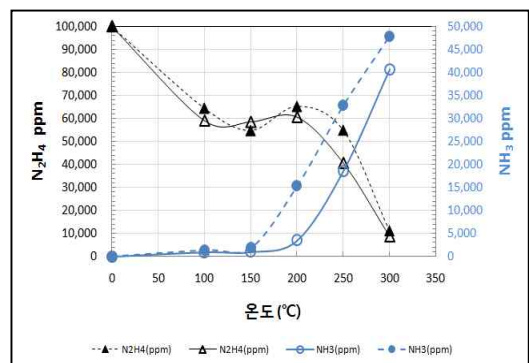
### 2.2 실험 및 분석방법

열분해 및 촉매반응에 의한 hydrazine의 ammonia 전환율을 조사하기 위해 10<sup>5</sup>ppm hydrazine 용액을 이용하였다. 또한 고압펌프 유량을 10mL/min, 가열 온도를 100~300℃, 내부 압력을 2000psi로 하였으며, 촉매 유/무에 따른 영향을 조사하기 위해 촉매로 Co, Ni를 사용하였다. 열 또는 열 및 촉매반응이 완결된 시료는 5℃이하로 냉각 후 포집하였다. 포집된 시료는 IC-Cation을 이용하여 ammonia를 UV-Absorbance를 이용하여 hydrazine을 분석하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 온도에 따른 hydrazine과 ammonia 농도

온도에 따른 hydrazine 및 ammonia 농도를 조사하기 위해 10<sup>5</sup>ppm의 hydrazine 용액을 이용하여 열분해 실험을 하였다. 이때 무촉매 또는 Co, Ni 촉매 조건하에서 반응시간을 1시간, 온도를 100~300℃로 하였다. 그림 3은 온도에 따른 hydrazine 및 ammonia의 농도로 각 온도에서 촉매가 존재하지 않을 경우 hydrazine 분해율은 200℃이하에서 40%, 250℃이상에서 60%, 300℃에서 90%가 분해되며, 이때 암모니아 생성율은 200℃이하에서 8%, 250℃에서 38%, 300℃에서 80%가 생성되었다. 100℃이하에서 hydrazine 농도는 일정하게 감소하였지만 ammonia 농도는 매우 낮았다. 이는 반응 초기 용액 중에 산소와 반응하여 질소와 물로 변환되었기 때문이다. 온도가 200℃이상에서는 hydrazine 농도가 급격히 감소하고 ammonia의 농도가 급격히 증가하였는데, hydrazine이 열분해 되어 질소와 암모니아 또는 수소로 변환되었기 때문이다.



[그림 3] 온도에 따른 hydrazine 농도(ppm)

## 4. 결론

본 연구에서는 열분해 및 촉매 반응을 이용한 hydrazine의 ammonia 전환율을 조사하였다. 시험결과 hydrazine의 ammonia 전환율은 온도, 촉매 유/무, 반응시간에 영향을 받았으며, 온도가 증가할수록 hydrazine의 분해율 및 ammonia 전환율은 증가하였

으며, 이때 촉매가 존재할 경우 더욱더 증가하였다. 따라서 원전 2차 계통 복합아민 수처리 기술 적용을 위해서 hydrazine의 열분해 및 촉매 반응을 이용한 다면 설비 추가 및 부지, 시설물 유지 및 보수 없이 안정적인 아민 공급이 가능하다.

#### 참고문헌

- [1] L. F., "THE CHEMISTRY OF HYDRAZINE", pp. 57-66, 1월, 1951.
- [2] MacLarren, "Use and Reactions of Hydrazine", Literature Report, 76, Mathieson Chemical Co., 1949.
- [3] MacLarren, "Automotive and Aviation Industries", 35, pp. 20-23, 1946.
- [4] Schmidt, Eckart W., "Hydrazine and Its Derivatives", John Wiley & Sons Inc, pp. 1231, 2001.
- [5] L. F., "THE CHEMISTRY OF HYDRAZINE", pp. 145-148, 1951.