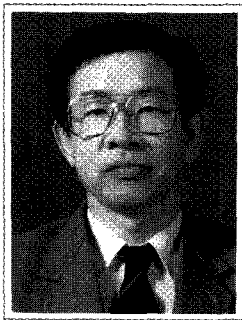


# 원전의 용존 산소 제거용 고효율 촉매 및 제거 장치

엄 희 문

한전 전력연구원 방사선환경그룹장



## 서론

상은 대기압하에서 물에는 약 8ppm의 산소가 녹아 있다. 수중 생물에게 용존 산소(dissolved oxygen: DO)는 호흡을 위하여 필수적인 물질이지만, 보일러 용수 중 용존 산소는 금속의 부식을 촉진하기 때문에 발전소에서는 용존 산소를 제거하여 사용한다.

특히 장기간 고온 고압에서 용수가 재순환 공급되는 원자력발전소

2차 계통 증기발생기에서는 배관의 부식을 억제하기 위하여 공급수의 용존 산소 허용 한계를 100ppb 미만으로 낮게 규제한다.

가열하거나 감압하는 물리적 방법으로도 용존 산소를 제거할 수 있으나, 저온에서 대량으로 규제치까지 용존 산소를 제거하는 데는 수소나 하이드라진을 사용하는 환원 제거법이 효과적이다.

그러나 상온에서 용존 산소와 이들 환원제 사이의 반응이 매우 느리고, 반응을 촉진하기 위하여 용수의 온도를 높일 경우는 에너지 소모가 너무 크기 때문에 환원 제거법에서는 이온 교환 수지에 팔라듐을 담지한 촉매를 사용한다.

팽윤된 수지 내에 분산된 팔라듐은 물과 접촉이 용이하고 활성이 높아 웨스팅하우스의 용존 산소 제거 공정 촉매로 사용되고 있다.

이온 교환 수지에 담지된 팔라듐 촉매는 귀금속의 유실을 억제하기 위하여 수지 공극(pore)보다 금속

입자가 커야 하므로 귀금속의 분산도가 낮을 수밖에 없다.

용존 산소 환원 반응은 귀금속 표면에서만 진행되므로 이온 교환 수지에 담지된 팔라듐 촉매에서 금속 입자 크기나 분산 상태를 조절하여 촉매 활성을 높이는 데에 한계가 있다.

더욱이 이온 교환 수지를 촉매로 사용하면, 촉매층 차압이 크게 증가하고 반응기도 고정층 이외 형태를 적용하기 어려워 용존 산소 제거 장치의 성능 개선과 시설비 절감에 한계가 있다.

전력연구원 방사선환경그룹의 연구진은 이온 교환 수지 대신 귀금속을 고도로 분산시키기에 적절하고 여러 형태의 반응기 제작이 가능한 활성 탄소 섬유 지지체(support)에 귀금속과 전이 금속 산화물을 담지한 용존 산소 환원 제거용 촉매를 개발하였다.

이 촉매는 영광 원자력 제1발전소의 용존 산소 환원 제거 장치에 충전되어 1년 이상 성공적으로 운

전되고 있다.

현장 적용 촉매식 용존 산소 제거 장치에서 용수 편류 문제의 보완을 제외하고는 특별한 유지 보수 없이 규제치 이하로 보급수의 용존 산소를 제거하여 운전되고 있다.

본 논문에서는 개발한 촉매 사용 시 용존 산소 제거 반응 속도식, 반응 기구, 파일럿 시험 결과 및 상용화 장치의 현장 적용 결과를 간략히 소개한다.

### 기술 개발 경위

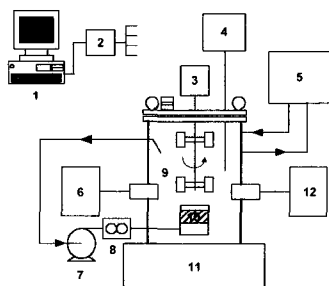
#### 1. 활성 탄소 섬유에 지지된 백금 촉매의 개발

환원제를 사용하는 용존 산소 환원 제거 촉매로는 이온 교환 수지에 지지된 팔라듐 촉매 외에도 활성탄에 담지된 귀금속 촉매가 있다[1].

하이드라진 환원제뿐 아니라 용존 산소도 활성탄에 흡착되어 반응하므로 촉매 활성이 높으나, 탁도 성분 등의 불순물 유출로 인하여 용수의 2차 오염 때문에 활성탄을 지지체로 사용할 수 없다.

따라서 고가의 귀금속을 대신할 수 있는 합금 촉매의 탐색과 활성탄 대신 물질 전달 저항이 작은 메조포러스 물질의 지지체로서 사용 등이 연구되었으나 상용화에는 이르지 못하였다[2].

전력연구원 방사선환경그룹에서는 활성 탄소 섬유(activated



〈그림 1〉 회분식 내부 순환 반응 시험 장치도

1. 자료 취득 장치 2. A/D 변환기 3. magnet drive
4. 온도 제어기 5. 냉수기 6. 용존 산소 측정기
7. peristaltic 펌프 8. 유량계 9. 반응기
10. 촉매 고정층 11. 가열기 12. 용존 산소 측정기

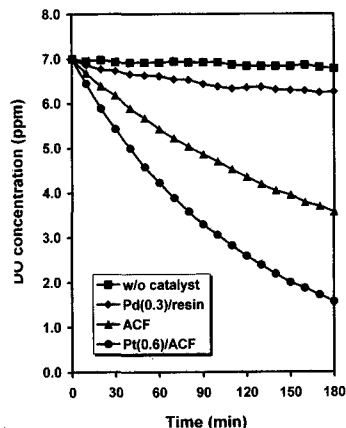
carbon fiber: ACF)가 용존 산소 환원 제거 반응에 활성이 있음을 발견하여 용존 산소 제거 활성이 우수한 촉매의 제조와 용존 산소 제거 장치의 적용 연구를 수행하였다.

여러 종류의 촉매를 제조하여 회분식 반응기 촉매의 성능을 비교하였다(그림 1).

하이드라진을 환원제로 사용하는 용존 산소 환원 반응에서 〈그림 2〉에 보인 것처럼 ACF에 담지된 백금 촉매가 상용 공정에서 사용하는 이온 교환 수지에 담지된 팔라듐 촉매보다 더 나은 활성을 보여 주었다.

ACF 자체로도 상용 팔라듐 촉매보다 활성이 높았으며, 백금을 담지하면 촉매의 활성은 더욱 개선되었다.

ACF에 담지된 백금 촉매에서 진행되는 하이드라진에 의한 용존 산소 제거 반응의 경로를 ACF가 전도성 물질이기 때문에 전기 화학적



〈그림 2〉 다양한 촉매의 용존 산소 환원 반응 활성 비교

(15.0°C,  $(DO)_0 = 7.0\text{ppm}$  and  $(N_2H_4)_0 = 14.0\text{ppm}$ )

방법으로 조사하기가 용이하다.

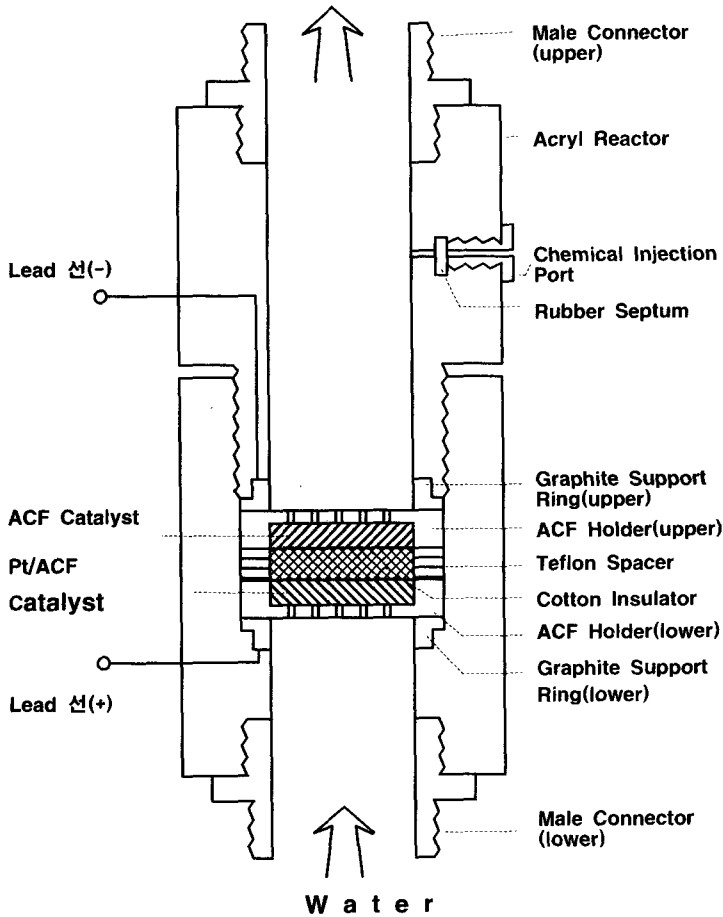
〈그림 3〉에는 반응 경로 조사와 백금과 ACF의 촉매 작용 조사에 사용한 반응기(electrochemical micro-reactor) 구조를 보였다.

이 장치를 사용하면 용존 산소 환원 제거 반응이 진행되는 동안 촉매 간 전위차와 전류의 흐름을 동시에 측정할 수 있다.

예를 들면 양극에 ACF를, 음극에 Co/ACF를 설치하여 코발트 산화물 표면에서 진행되는 촉매 반응 기구를 조사할 수 있다.

〈그림 4〉에는 하이드라진 첨가에 의한 용존 산소 환원 제거 반응 진행중에 Pt(1.2)/ACF와 ACF 촉매 사이 전위차 변화를 보였다.

용존 산소가 백금 표면에 음이온 상태로 흡착되므로, Pt/ACF 촉매



〈그림 3〉 촉매 전위와 전류 흐름 측정을 위한 연속 흐름식 촉매 반응기

는 ACF 촉매에 대하여 양으로 대전되어 있다. 하이드라진이 가해지면 흡착된 용존 산소가 환원되어 제거되고, 하이드라진에서 발생한 양성자가 백금에 흡착되어 Pt/ACF 촉매가 도리어 음으로 대전된다.

용존 산소의 유무, 하이드라진의 첨가량 조절, 촉매 전극의 다양한 조합 등 여러 가지 실험을 통하여, 백금은 하이드라진의 해리 흡착을

촉진하고, ACF는 용존 산소를 활성화하여 용존 산소 환원 반응이 촉진됨을 확인할 수 있었다[3].

전기 화학적 방법으로 유추한 반응 경로와 각 성분의 촉매 작용은 속도식으로 타당성을 검증할 수 있었다. 〈그림 1〉에 보인 회분식 반응기로 Pt(0.6)/ACF와 ACF 촉매에서 조사한 속도식 실험 결과를 〈그림 5〉와 〈그림 6〉에 보였다.

용존 산소의 반응 차수는 ACF와 Pt/ACF 촉매에서 모두 1/2차로 같다. 반면 하이드라진의 반응 차수는 ACF 촉매에서는 1인데 비해, Pt/ACF 촉매에서는 1/4로 낮아진다.

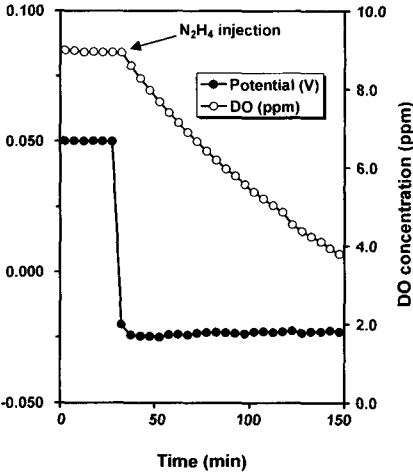
용존 산소는 주로 ACF에 해리 흡착하여 반응하므로 백금 담지 여부에 관계없이 반응 차수가 1/2이나, 하이드라진 반응 경로는 백금 담지에 따라 달라지므로 반응 차수가 달라진다.

ACF 촉매에서는 활성화된 산소와 하이드라진이 반응하므로 하이드라진 반응 차수가 1이나, Pt/ACF 촉매에서는 하이드라진이 백금 표면에서 양성자 네 개로 분해되어 활성화된 산소와 반응하므로 반응 차수가 1/4이다.

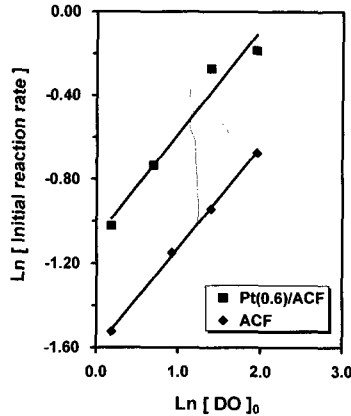
ACF만으로도 용존 산소가 활성화되어 하이드라진에 의해 용존 산소 환원 제거 반응이 촉진되나, 백금이 담지된 Pt/ACF 촉매에서는 백금 표면에서 하이드라진의 활성화가 촉진되어 환원 제거 반응이 더욱 빨라진다.

Pt/ACF 촉매는 장시간 사용하더라도 활성이 저하하지 않았으며, 기계적 안전성이 우수하여 불순물도 생성되지 않았다.

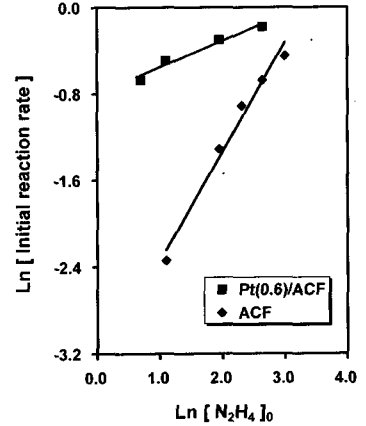
백금은 하이드라진뿐만 아니라 수소도 활성화될 수 있어, Pt/ACF 촉매는 수소를 환원제로 사용하는 용존 산소 환원 제거 반응에서도 활성이 역시 우수하였다.



〈그림 4〉 하이드라진 주입에 따른 Pt/ACF 촉매의 전위 변화(vs. ACF) ( $15.0^{\circ}\text{C}$ ,  $(\text{DO})_0 = 9.0\text{ppm}$  and  $(\text{N}_2\text{H}_4)_0 = 14.0\text{ppm}$ )



〈그림 5〉 ACF, Pt/ACF 촉매에서 용존 산소 반응 차수 ( $15.0^{\circ}\text{C}$ ,  $(\text{N}_2\text{H}_4)_0 = 14.0\text{ppm}$ )



〈그림 6〉 ACF 및 Pt/ACF 촉매에서 하이드라진 반응 차수 ( $15.0^{\circ}\text{C}$ ,  $(\text{DO})_0 = 7.0\text{ppm}$ )

## 2. 활성 탄소 섬유에 담지된 코발트 산화물 촉매의 개발

용존 산소에 의한 금속 배관이나 터빈의 부식은 원자력발전소뿐 아니라 기동 정지가 빈번한 복합 화력 발전소 안전 운전과 설비 수명에 큰 영향을 미친다.

정상 운전중에는 증기 발생 계통수는 가열-냉각 과정을 거쳐 순환되므로 용존 산소가 상당량 제거된다. 그러나 기동 과정에서 대량 보충되는 용수는 가열할 수 없기 때문에 급수의 용존 산소 농도가 수천 ppb에 이르기까지 한다.

복합 화력 발전소에서는 보급수 중 용존 산소를 제거하기 위하여 하이드라진을 사용하지만 상온에서 반응 속도가 느려 효과가 적다. 하이드라진은 수소보다 환원제로서 고가이나, 복합 화력 발전소 증기발

생기 보급수에 주입되고 있으므로 하이드라진을 환원제로 사용하는 용존 산소 환원 제거용 촉매 개발도 시도하였다.

백금 촉매만으로도 상용 팔라듐 촉매보다 활성이 높지만, 더 저렴하면서 활성이 우수한 촉매 개발에 목표를 두었다.

〈그림 7〉에는 ACF에 담지한 금속 또는 금속 산화물 촉매에서 하이드라진에 의한 용존 산소 환원 제거 반응의 진행을 비교하였다.

전이 금속을 담지하여 제조한 촉매 중에서 코발트 산화물이 담지된 Co(0.36)/ACF 촉매의 활성은 초기 속도가  $2.7\mu\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{g-cat}^{-1}$ 로 매우 우수하였으며, 귀금속인 백금이 같은 몰 담지된 촉매의 초기 속도  $1.5\mu\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{g-cat}^{-1}$ 보다도 더 빨랐다.

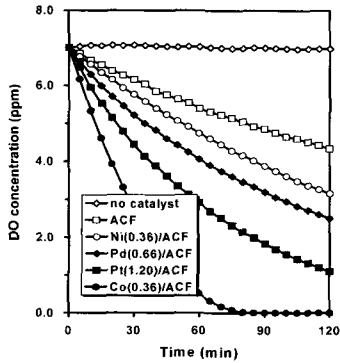
코발트 산화물 담지량 1.0wt%일 때까지는 담지량에 따라 촉매 활성이 증가하며, 담지량이 더 많아져도 촉매 활성은 더 이상 높아지지 않았다.

ACF에 담지된 코발트 산화물 촉매에서 용존 산소 환원 제거 반응은 백금 촉매와 다른 경로로 진행됨을 전기 화학적 방법으로 확인할 수 있었다.

〈그림 8〉에 보인 Co(0.36)/ACF와 ACF 촉매 사이 전위차 측정 결과에서 초기에는 용존 산소가 음이온 형태로 흡착되어 코발트 산화물이 양으로 대전되어 있다.

하이드라진이 가해지면 산소가 제거되어 순간적으로 음으로 대전되나 다시 양으로 전위차가 바뀐다.

용존 산소 농도, 하이드라진 첨가량, 촉매 전극 물질 등을 여러 방



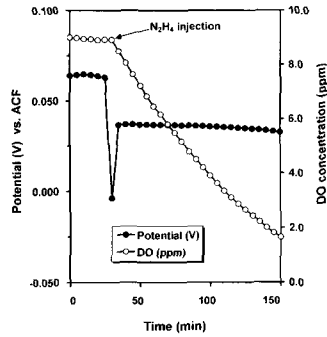
(그림 7) 귀금속 및 금속 산화물 담지 ACF 촉매의 활성 비교 (15.0℃,  $[DO]_0 = 7.0\text{ppm}$  and  $(N_2H_4)_0 = 14.0\text{ppm}$ )

법으로 달리 조합하여 실험한 결과에서 하이드라진이 먼저 코발트 산화물의 산소(lattice oxygen)와 반응하여 이를 제거함을 알 수 있었다. 이어 용존 산소가 코발트 산화물의 산소 빈자리(oxygen vacancy)에 채워지는 과정을 거쳐 용존 산소 제거 반응이 진행된다[4].

코발트 산화물이 하이드라진에 의한 용존 산소 환원 제거 반응에 특이하게 활성이 높은 이유는 산소 흡착량이 다른 전이 금속 산화물에 비해 많고, 동시에 코발트와 산소 원자간 결합 세기가 적절한 데 기인한다.

(그림 9)에는 산소 흡착량을 나타내는 양으로 대전된 전위차를 보였다.

이 전위차 값이 코발트 산화물에서 매우 높다. 이러한 설명은 Co



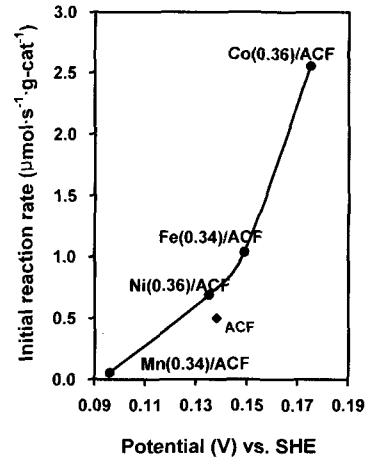
(그림 8) 하이드라진 주입에 따른 Co/ACF 촉매의 전위 변화(vs. ACF) (15.0℃,  $[DO]_0 = 9.0\text{ppm}$  and catalyst weight = 0.02 g)

/ACF 촉매에서 용존 산소의 반응 차수가 0.36이고, 하이드라진의 반응 차수가 1/2로 ACF나 Pt/ACF와 다른 점으로도 뒷받침된다.

코발트 산화물의 산소가 제거되기 때문에 용존 산소의 반응 차수가 낮다. 또 하이드라진 분자가 두 개로 나뉘어서 산소 원자 한 개를 환원시키기 때문에 반응 차수가 1/2이 된다. 그러나 Co/ACF 촉매는 수소에 의한 용존 산소 환원 제거 반응에 활성이 없다. 수소는 환원력이 약하여 상온에서는 코발트 산화물로부터 산소를 떼어내지 못하기 때문에 용존 산소 환원 제거 반응이 진행되지 못한다.

### 3. Pt/ACF 촉매를 이용한 용존 산소 환원 제거 파일럿 시험

원자력발전소에 개발된 용존 산



(그림 9) 금속 산화물 담지 촉매의 전위와 초기 반응 속도의 관계

소 환원 제거 공정을 적용하기 위해 파일럿 시험을 거쳤다. 촉매는 ACF에 백금을 2.0wt% 담지하여 설치와 교체가 용이하도록 (그림 10)에 보인 카트리지 형태로 제조하였다.

카트리지 촉면에 촉매가 충전되어 있어 바깥쪽에서 안쪽으로 용수가 통과되면서 반응한다. 카트리지 반응기는 용수와 촉매가 충분히 접촉하면서도 통수 차압이 작아 운전 편의성이 증진된다.

카트리지 촉매의 내경은 2.54 cm, 외경은 6.5cm이며, 길이는 25cm이다. 카트리지 한 개에 들어 있는 촉매 질량은 ACF와 백금을 모두 합하여 37.6g이다.

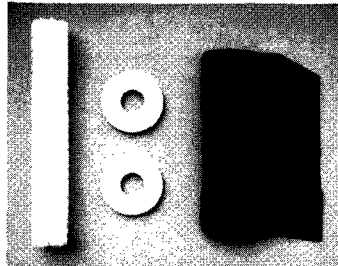
소형 반응기 실험 결과를 (그림 11)에 보인 파일럿 시험 장치로 검증하였다. 용존 수소 농도는 0.6~1.2ppm 범위에서 조절하였고, 배관 내 수소 압력은  $5\text{kg} \cdot \text{cm}^2$  이하로

유지하였다. 공급수의 용존 산소 농도는 7.0ppm으로, 유량은 2.0L·min<sup>1</sup>로 일정하게 유지되었다.

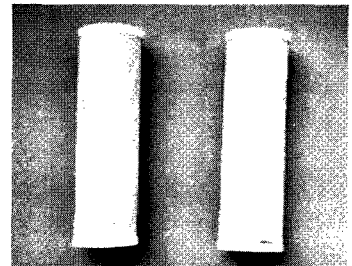
파일럿 시험 장치에서 공급수의 용존 산소 농도가 7.0ppm일 때 용존 수소 농도에 따른 운전 결과를 <표 1>에 정리하였다.

용존 수소가 충분하지 않으면 용존 산소 제거율이 낮았으나, 용존 수소 농도가 이론 당량비의 114%가 되도록 1.0ppm으로 조절하면 용존 산소 제거율이 99.9% 이상이 되어 출구에서 용존 산소 농도는 2ppb로 규제치보다 훨씬 낮았다.

용존 수소를 이론 당량비의 14%인 1.2ppm으로 유지하면 촉매 반응기 출구에서 용존 산소가 검출되지 않을 정도로 완벽하게 제거되었다.



(가) Pt/ACF 카트리지 촉매의 구성품 (core, cap, Pt/ACF)



(나) 완성된 prototype의 Pt/ACF 카트리지 촉매

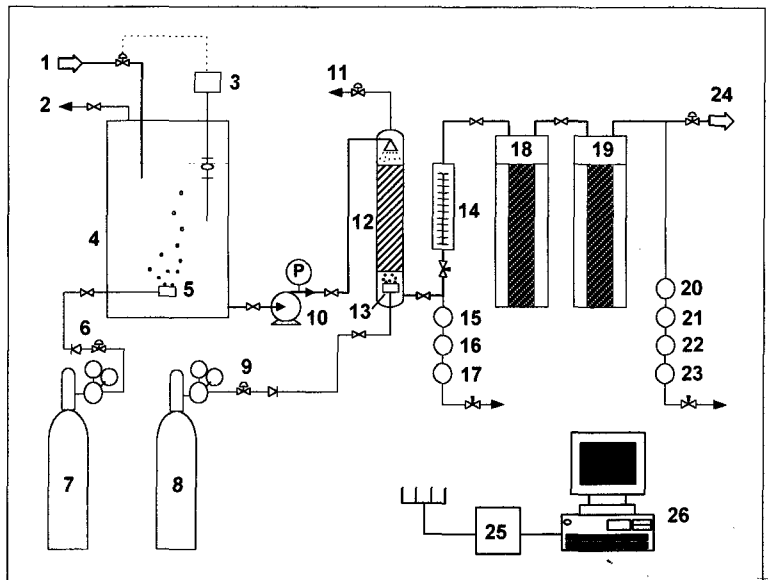
<그림 10> 파일럿(Pilot) 시험용 촉매 구성품 및 완성된 촉매 외형

**상용화 장치 제작 및 현장 검증 시험**

**1. 상용화 촉매 장치 특징**

파일럿 시험 결과를 근거로 Pt/ACF 촉매를 적용하는 용존 산소 환원 제거 공정을 영광 원자력 제1발전소의 보급수 처리 목적으로 설치하였다.

처리 용량은 시간당 50톤이고 수소 압력이 10kg·cm<sup>2</sup>에서 운전되도록 설계되었다. Pt/ACF 촉매는 희성엔겔하드(주)에서 주문으로 생산하였으며, 반응기 등 제거 장치는 한국정수공업(주)에서 제작하여 설



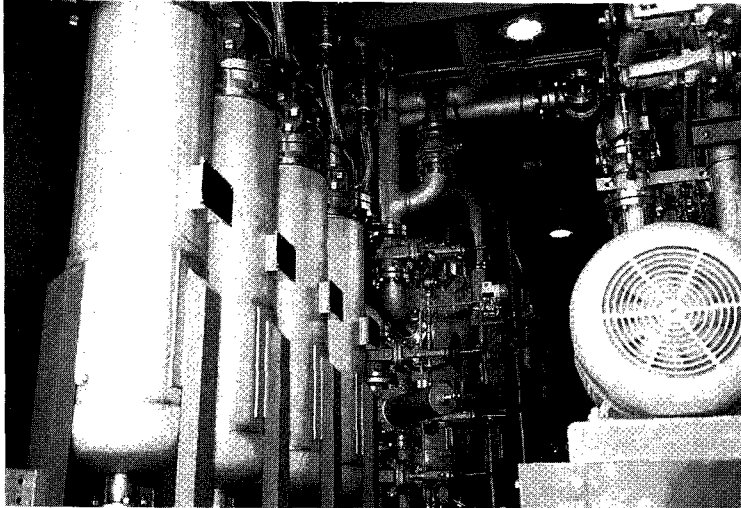
<그림 11> 촉매식 용존 산소 제거 파일럿(pilot) 시험 장치도

- 1. 보급수 입구 2. 기체 배출 밸브 3. 액위 조절기 4. 보급수 탱크 5. 산소기체 sparger
- 6. 산소 유량 조절 밸브 7. 알곤 봄베 8. 수소 봄베 9. 수소 유량 조절 밸브 10. 급수 펌프
- 11. 수소 배출 밸브 12. 수소 흡수탑 13. 수소기체 sparger 14. 유량계 15. 온도 센서
- 16, 20. 용존 산소 측정기 17. 용존 수소 측정기 18, 19. Pt/ACF 촉매 21. pH 측정기
- 22. 전기 전도도 측정기 23. 탁도계 24. 처리수 출구 25. A/D 전환기 26. 자료 취득 PC

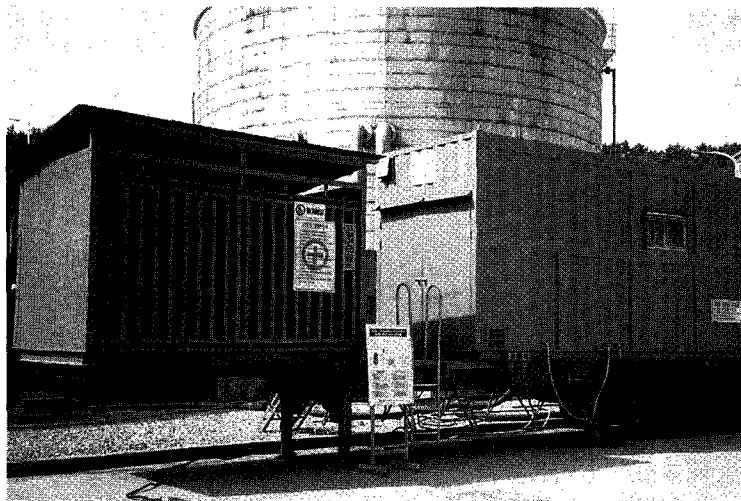
치하였다(사진).

<그림 12>는 기술 개발한 촉매식 용존 산소 제거 설비의 공정도이다. 장치에 공급되는 보급수중에 수

소를 환원제로 용해시켜 촉매 반응기에 통과시킴으로써 수중 용존 산소를 물분자로 환원 제거하여 처리수 수질이 양호하게 유지된다.



(가) Pt/ACF 카트리지가 촉매를 적용한 반응 장치



(나) 이동식 용존 산소 제거 촉매 장치  
영광 원전에 설치한 상용화 촉매식 용존 산소 제거 설비

주입되는 수소 기체 유량은 장치에 유입되는 순수 유량과 용존 산소 농도를 기준으로 내장된 PLC (programmable logic controller)에 의해 연산되어 자동 주입되며, 안전을 위하여 처리수 중 용존 수소

농도가 50ppb 이상으로 존재하면 수소 주입 밸브가 차단되고 장치가 자동으로 정지된다.

주입한 수소 기체를 순수중에 충분히 용해시키기 위하여 기-액 접촉 면적을 크게 할 수 있는 packing

material이 충전된 수소 흡수탑 (mixing chamber)이 촉매 반응기 전단에 설치되어 있고 약 10kg/cm<sup>2</sup>의 압력으로 운전된다.

촉매 반응기는 2개로 구성되어 있고 각각의 반응기에는 60개의 Pt/ACF 카트리지가 촉매가 충전되어 있다. 촉매를 카트리지 형태로 제작함으로써 촉매의 교체와 충전 작업을 용이하게 할 수 있을 뿐만 아니라 촉매층 사이의 용수 차압 발생을 최소화할 수 있다.

촉매 반응기를 통과한 용수는 혼상 수지탑(mixed bed polisher)에서 순수 생산과 저장 과정(CST 밀봉용 멤브레인)에서 발생하는 수증기량의 불순물 이온들(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>·Cl 등)을 제거하여 처리 수질을 더욱 개선되도록 하였다.

처리된 순수는 최종적으로 마이크로 카트리지 여과기를 통과하여 복수 저장 탱크로 순환된다.

## 2. 발전소 현장 적용 결과

2000년 3월 운전을 시작한 이후 반응기 내부 용수 편류 문제 해결을 위한 보완 작업을 수행하였으며 현재까지 설계대로 잘 운전되고 있다.

상용화 연구 시작품을 발전소 현장에 설치하기 전 복수 저장 탱크 내 용존 산소 농도가 600~700 ppb 이상으로써 수질 관리 기준(100ppb)을 크게 초과하였으나, 촉매 설비를 적용하여 연속 운전함으

로써 용존 산소 농도를 수질 관리 기준치 이내인 60~70ppb 미만으로 유지할 수 있었다.

촉매 성능도 우수하여 26kg의 촉매만이 소요되었으며, 동일 처리 용량 기준으로 약 1,300kg의 촉매가 소요되는 국외 상용화 촉매 공정보다 훨씬 경제적인 것으로 평가되었다.

**향후 전망**

Pt/ACF 촉매를 이용한 용존 산소 제거 공정은 국내 기술로 개발하여 성공적으로 운용되고 있는 대표적인 사례이다. 규모가 작고 단순한 공정이지만 촉매 제조의 원천 기술까지 국내에서 자체 개발하여 상용 공정에 투입 운용하고 있어 의의 있다고 생각한다.

시간당 50톤 처리 규모 용존 산소 제거 설비 설치비는 외국 회사 기술로 시공하였을 때보다 약 3억 원 이상의 외화 절감이 가능하다.

촉매 성능이 우수하고 현장 적용 결과도 매우 양호하여 국내외 발전소의 보급수 처리용으로 확대 적용이 기대된다.

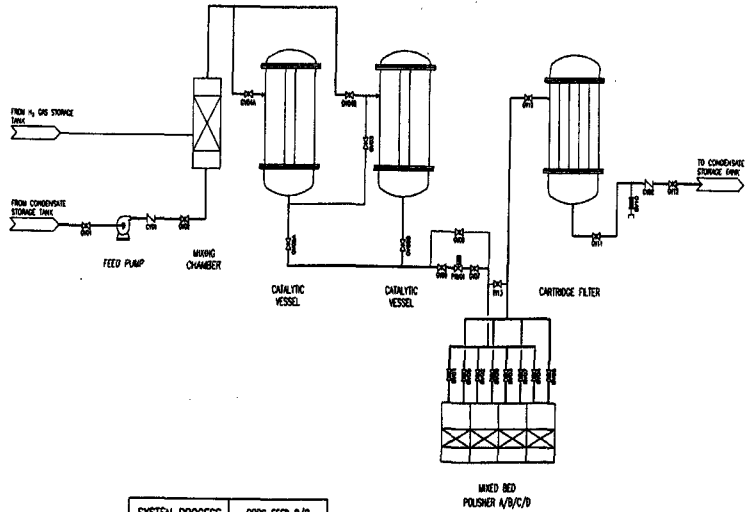
용존 산소 제거 기술은 대규모 투자비가 요구되는 발전 설비의 안전 운전과 수명 연장에 필수적인 요소 기술로서, 촉매 성능의 개선을 통하여 설치비와 운영비를 절감할 수 있기 때문에 촉매 개량 및 상용화를

**〈표 1〉 수소 농도별 Pt(2.0)/ACF 카트리지가 촉매에 의한 DO 제거율**

Concentration(ppb)			DO removal	
Inlet DO <sup>a)</sup>	Inlet DH <sup>b)</sup>	Outlet DO	(%)	pH
7000	600	3460	54.5	7.8
7000	800	2360	70.5	7.5
7000	1000	2	99.9	6.9
7000	1200	≤ 0.1	100.0	6.1

주 : 1. 시험 조건 : 반응 온도 25 ℃, 촉매 질량 37.6 g, 용수 유량 2 L · min<sup>-1</sup>

2. a) Dissolved oxygen b) Dissolved hydrogen



SYSTEM PROCESS	CONS FEED P/P
STAND-BY	STOP

**〈그림 12〉 실증 촉매식 용존 산소 제거 설비 공정도**

위한 연구가 지속적으로 이루어져야 한다.

**〈참고 문헌〉**

[1] G. Seo, K.T. Park, J.S. Moon and T.J. Park, Hwahak Konghak, 34, 671(1996).  
 [2] G. Seo, T.J. Kim, S. Lim, C.H. Ko and R. Ryoo, Korean

J. Chem. Eng., 15, 611(1998).  
 [3] J.S. Moon, K.K. Park, J.H. Kim and G. Seo, Appl. Catal. A: General, 184, 41(1999).  
 [4] J.S. Moon, K.K. Park, J.H. Kim and G. Seo, Appl. Catal. A: General, 201, 81(2000).