(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[5]
C02F 1/20

(45) 공고일자 1991년10월31일
(11) 공고번호 특1991-0009159

(21) 출원번호	특1984-0006057	(65) 공개번호	특1985-0002033
(22) 출원일자	1984년09월29일	(43) 공개일자	1985년05월06일
(30) 우선권주장	537,924 1983년09월30일 미국(US)		
(71) 출원인 웨스팅하우스 일렉트릭 코오포레이숀 레오도르 스턴
미합중국, 펜실베이니아 15222, 피츠버그, 게이트 웨이센터, 웨스팅하우스빌딩

(72) 발명자 써닐 지이. 데실바
미합중국, 펜실베이니아, 터틀 크리크, 처칠로우드170
찰스 더블유. 헐프
미합중국, 펜실베이니아, 트래포드, 세이디 드라이브 504

(74) 대리인 이필모

심사관 : 홍정표 (책자공보 제2554호)

(54) 수용성매체로부터 용해된 산소를 제거하는 방법

요약

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭]

수용성매체로부터 용해된 산소를 제거하는 방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 히드라진을 사용하여 물에서부터 용해된 산소를 제거하는 방법에 관한 것으로, 특히 스팀발생 시스템에 공급되는 물(공급수)로부터 용해된 산소를 제거하기 위한 방법에 관한 것이다.

에너지 생성을 위한 가열기 시스템에서와 같이 수용성 매체를 재순환하는 여러 시스템에서, 재순환된 물은 물에 용해된 불필요한 산소와 같이 재순환된다. 용해된 산소의 존재에 의해 동력장치(power plant)의 제(2)의 시스템내에서 여러 가지 침식문제, 예를들면 스팀발생기 튜브를 홈이나게 하거나 잠식시키거나, 부식에 의한 분열 및 공급수송대(feedtrain)의 분해와 같은 문제를 야기시킨다. 동력장치의 제(2)시스템에서 용해된 산소를 제거하기 위한 방법으로서 히드라진을 응축펌프에 첨가하는 방법이 이용되고 있다. 비록 산소의 주입이 응축기로부터 스팀 발생기까지 공급수송대의 여러부위에서 일어날 수 있다 할지라도 공급수를 가열한 후 유효한 조건 및 온도에서 히드라진을 첨가하는 것이 효과적이다. 이는 높은 온도에서 산소-히드라진의 반응이 더 유리하다는 반응운동학적 이유 때문이다.

동력장치 시스템에서 현행의 용해된 산소의 조절실시는 여러 가지 이유 때문에 제한되고 있다. 이유중의 하나는 히드라진과 산소의 반응에 있어서, 이러한 반응이 가장 유효하게 일어날 수 있는 공급수송대 지역의 높은 온도에서 히드라진과 산소가 반응할 수 있는 접촉시간이 짧다는 데 있다. 낮은 온도의 공급수송대 단부, 즉 응축기 다음의 부위에서부터 및 공급수 가열기까지에 있어서 그 부위에서의 낮은 온도 때문에 산소가 거의 제거되지 않는다. 구리합금 성분으로 이루어진 공급수송대를 지닌 동력장치에 있어서 구리표면과 용해된 산소용 히드라진사이의 경쟁반응 때문에 현행의 히드라진 첨가 방법에는 또 다른 복잡한 어려움이 발생된다. 구리와 산소사이의 반응은 스팀발생기 속으로 이송되어 스팀발생기에서 침식작용을 일으킬 수 있는 비휘발성의 산소 대용물의 형성을 유발시킨다. 공급수송대에서 구리합금의 넓은 표면적 때문에 제한된 접촉시간내에서 히드라진과 산소의 반응보다는 구리와 산소와의 반응이 더욱 쉽게 일어날 수 있기 때문이다.

물에 용해된 산소의 존재와 산소를 제거하기 위한 여러방법과 관련된 물리학적, 화학적문제는 1980년 10월 20-22일에 펜실베이니아의 피츠버어그에서 열린 제41차 Annual Meeting International Water conference에서 F. Martinolor에 의해 제시된 “Saving Energy by Catalytic Reduction of Oxygenin Feed Water”에서 명시되어 있는데, 상기 논문에 대한 내용을 본 발명에 참조로 했다. 상기 Martinolar 논문에는 수용성 매체에 첨가된 수소와 수용성 매체에 용해되어 있는 산소와의 반응을 돕기 위하여 폴리스티렌을 기제로 하고 있는 음이온 교환수지를 함유하고 있는 혼합탱크를 통해 통과하는 8ppm의 산소를 함유한 물에 수소를 첨가한 후 혼합물을 팔라듐 촉매가 함유가 반응기로 흐르게 하는 것이다. 촉매 칼럼을 통해 통과한 후의 물에 남아있는 잔유산소의 함량은 0.025pm(25ppb)이다. 팔라듐촉매와 수소를 사용하는 또다른 시스템에서의 잔유산소 함량은 0.015ppm 내지

0.025ppm(15-25ppb)이다. 따라서, 본 발명의 목적은 주위 온도에서 작동시킬 수 있는 히드라진을 사용하여 물에서부터 용해된 산소를 제거하기 위한 방법의 제공에 있다.

본 발명의 또 다른 목적은 수용성 매체에서 10억당 10부(10ppb)이하의 잔유산소 함량을 제공하는, 수용성 매체로부터 용해된 산소를 제공하기 위한 방법의 제공에 관한 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 재순환된 물이 공급수송대 가열기를 통해 스팀발생기로 이동하기 전에 동력장치 시스템의 공급수송대로부터 용해된 산소를 제거하여 구리성분의 분해 및 수송을 감소시키는 방법의 제공에 관한 것이다.

따라서, 본 발명은 용해된 산소와 반응할 수 있도록 수용성 매체에 히드라진을 첨가하여 수용성 매체로부터 용해된 산소를 제거하기 위한 방법에 관한 것으로, 상기 히드라진을 함유한 수용성 매체를 적합한 캐리어 물질에 분산된 팔라듐 또는 백금형의 귀금속 유효량과, 히드라진과 용해된 산소가 반응하는데 유효한 시간동안 접촉시킨다는데 그 특징이 있다.

용해된 산소는, 금속 팔라듐 또는 백금이 함유된 물리학적으로 안정한 캐리어 지지체상에 히드라진-함유 수용성 매체를 통과시킴으로써 산소와 반응하도록 히드라진이 첨가된 수용성 매체로부터 제거된다. 상기 금속 팔라듐 또는 백금은 히드라진과 용해된 산소 사이의 반응을 촉매작용시켜 주위온도에서 산소의 제거를 유발시킨다. 팔라듐-또는 백금-함유 촉매 베드는 백금-또는 팔라듐-함유 폴리스티렌 기저화 음이온 교환 수지로부터 형성되며, 촉매 베드와 접촉하기 전에 용해된 산소와 히드라진이 접촉되도록 혼합수단(예:유리비이드로 충진될 칼럼)을 통하여 히드라진-함유 수용성 매체가 통과되는 것이 바람직하다. 양호한 접촉과 베드를 통한 양호한 유동성을 제공하기 위해 촉매 베드가 유입되자마자 약 50-150pounds/inch으로 히드라진-함유 수용성 매체를 압축하는 것이 바람직하다. 히드라진이 함유된 수용성 매체를 충분히 접촉시켜 10억당 약 10중량부 이하로 물에 존재하는 산소의 함량을 감소시킨 후 물은 재사용되기 위해 촉매 베드로부터 방출된다.

본 발명의 구체예에 있어서, 용해된 산소는 응축기 펌프후 공급수의 온도조절기전에 팔라듐 또는 백금 촉매 베드와 접촉된 히드라진을 함유하고 있는 수용성 매체를 지닌 스팀발생기 시스템의 재순환 수용성 매체로부터 제거되어 수용성 매체를 가열하기 전에 상기 스팀 발생기로 송환된다.

본 발명은 동력장치의 물 공급수송대로부터 용해된 산소를 제거하기 위한 방법에 관한 것으로, 물에 첨가된 히드라진은 주위온도 및 팔라듐 또는 백금 촉매의 존재하에서 용해된 산소와 반응한다.

동력장치의 제(2)시스템에 있어서, 물은 계속해서 순환된다. 물은 공급수 가열시스템을 통과한 후, 스팀발생기를 통하여 유체가 응축되는 응축기로 유입된 후, 공급수 가열기를 통해 시스템으로 재순화되기 위하여 응축기 펌프를 통과한다. 히드라진이 수용성 매체에 첨가되어 시스템 전반에 걸쳐 함유되어 있는 용해된 산소와 반응하여 그 산소가 제거되는 종래의 시스템에 있어서, 일반적으로 히드라진은 응축펌프후, 그리고 예열기앞에서 첨가된다. 그리고, 히드라진과 용해된 산소와의 1차적 반응은 수용성 매체를 예열한 후 일어난다.

본 발명의 방법에 있어서 히드라진을 함유한 물의 접촉은 재순환 물이 공급수 가열 시스템으로 흐르기전 팔라듐 또는 백금촉매와 이루어진다.

스팀 발생 장치에 있어서, 물에 용해된 산소의 함량은 최대 10억당 100중량부(100ppb) 이하인데, 일반적으로 이보다 더 작은 값을 갖는다. 본 발명의 방법에 있어서, 산소함량은 10ppb 이하, 심지어 2ppb 이하이다. 종래의 방법에 있어서, 첨가되는 히드라진의 양(물 양의 기준에대해)은 수용성 매체에 존재하는 용해된 산소와 반응하는데 필요한 양이었다. 히드라진과 산소의 비가 1:1이 바람직하지만 히드라진이 이 비율보다 조금 더 큰 경우라도 사용가능하다.

히드라진-함유 수용성 매체는 고체 캐리어 매체에 분산된 팔라듐 및 백금으로부터 선택된 귀금속으로 구성되는 촉매베드와 접촉된다. 고체 캐리어는 본 발명의 조건하에서 물에 불용성이고 물리학적으로 안정해야 하며, 이러한 고체 캐리어는 미세하게 분산된 팔라듐 또는 백금 금속에 대한 지지체를 구비해야 한다. 고체 캐리어로서 유용한 것은 폴리스티렌 기저화 이온교환 수지로서 특히 폴리스티렌-기저화 음이온 교환수지가 바람직하다. 팔라듐이 함유된 폴리스티렌-기저화 음이온 교환수지로서 상업적으로 이용할 수 있는 것은 Mobay Corporation에 의해 시판되고 있는 Lewatit OC 1045와 Lewatit OC 1040이다.

팔라듐 또는 백금 촉매는 칼럼에 보지되고, 히드라진-함유물은 압력하에서 칼럼을 통해 통과하는 것이 바람직하다. 접촉은 약 20-40℃의 주위온도에서 이루어지는데, 이러한 온도는 종래의 물에 용해된 산소를 제거하기 위한 시스템에 사용되었던 히드라진-산소 반응온도보다 훨씬 낮은 온도이다.

히드라진-함유 물과 팔라듐 또는 백금 촉매와의 접촉시간은 히드라진과 용해된 산소사이의 반응이 일어날 수 있는 충분한 시간이어야 하는데, 이 시간은 수용성 매체에 존재하는 산소의 초기 함량, 첨가되는 히드라진의 양, 캐리어 상에 존재하는 팔라듐 또는 백금의 양 및 기타 요소에 따라 다르다. 이러한 접촉시간은 0.5-2분이면 충분하다. 그러나 이러한 접촉시간은 물에 존재하는 잔유산소의 함량이 10ppb 이하, 바람직하게는 2ppb 이하로 산소가 제거될 수 있는 충분한 시간이어야 한다.

히드라진-함유 물과 팔라듐 또는 백금 촉매의 상기 접촉은 50-150pounds/$(inch)^2$, 바람직하게는 약 100pounds/$(inch)^2$ 의 정압하에서 이루어진다. 촉매칼럼에 대한 주입압력을 약 100psig로 하기 위해 칼럼의 공급라인에 펌프가 설치되어 있다.

본 발명의 또 다른 구체예에 있어서, 히드라진과 수용성 매체의 혼합은 상기 물질이 촉매칼럼으로 통과하기 전에 이루어진다. 이러한 균일한 혼합은 튜브를 통해 완곡한 이동을 제공하도록 유리비이드를 함유하는 칼러 또는 튜브를 통해 혼합물과 통과시키고 히드라진과 수용성 매체를 혼합함을써 이루어진다.

본 발명의 방법은 스팀발생장치의 제(2)시스템의 수용성 매체로부터 산소를 제거하는데 특히 유용하다. 이러한 장치에 있어서, 수용성 매체는 공급수 가열기를 통해 스팀발생기를 통과한다. 스팀 발생기에서부터 수용성 매체는 응축된 후, 그 응축물은 응축펌프의 수단에 의해 펌프되어 공급수 가열기로 이송된 후, 시스템을 통해 재순환된다. 종래의 시스템에 있어서, 히드라진의 공급수 가열기 앞에서 수용성 매체에 첨가되고, 수용성 매체에스의 히드라진과 용해된 산소사이의 실질적인 반응은 수용성매체가 공급수 가열기에서 가열된 후에야 일어난다. 본 발명에 있어서, 팔라듐 또는 백금 금속이 함유된 촉매 베드는 응축펌프와 공급수 가열기 사이에 위치함으로써 재순환 수용성 매체로부터 용해된 산소의 제거가 주위온도에서 그리고 공급수 가열기와 접촉하기 전에 일어난다.

본 발명은 하기 실시예에 의해 예시되며, 특별한 언급이 없는한 사용되는 부는 중량부이다. 하기 실시예에서 용해된 산소 함량은 ±1ppb의 정밀도를 지닌 오르비스페어 2713형 디지털 용해산소 분석기를 사용하여 측정되었다.

[실시예 I]

1.5ppm의 주입 산소함량을 지닌 물을 500ml의 Lewatit OC 1045(팔라듐-함유 폴리스티렌-기저화 음이온수지)의 촉매베드를 함유하고 있는 칼럼으로 통과시킨다. 물의 유속은 1000ml/분이다. 이러한 유동류에, 물에 27.15ppm의 히드라진이 함유된 탱크로부터 17ml/분의 주입속도로 히드라진을 첨가한다. 이것은 촉매칼럼에 유입되는 공정류에서 2.3ppm의 히드라진을 공급하는 것이 된다. 물에 인가된 초기압력은 15psig이며, 칼럼에 주입될 때와 압력은 변환속력 펌프의 사용에 의해 100psig로 증가하며, 촉매칼럼을 이탈하는 물의 압력은 40psig이다. 칼럼에 유입되는 히드라진-함유물의 온도는 23.8℃인 반면, 출구에서의 온도는 24.3℃이다. 칼럼을 이탈하는 물에서의 초기 산소 함량은 약 1.7ppm이다. 칼럼을 통해 20분동안 흐른후, 주입구에서의 산소 함량은 1ppm이며, 반면에 칼럼을 이탈하는 물에서의 산소 함량은 0.0075ppm(7.5ppb)로 감소한다.

[실시예 II]

500ml/분의 유속을 사용하고, 압력을 초기 유동때는 15psig로, 칼럼에 도입할 때는 65psig로, 그리고 칼럼의 출구에서는 15psig로 하는 것을 제외하고는 상기 실시예(I)의 과정을 반복한다. 칼럼에 유입되는 히드라진-함유 물의 온도는 24.2℃인 반면, 출구에서의 온도는 24.7℃이다. 칼럼을 이탈하는 물에서의 초기 산소 함량은 0.89ppm이며, 10분동안 칼럼을 통과시킨 후 물에서의 유입산소 함량은 1ppm인 반면, 칼럼을 이탈하는 물의 산소 함량은 0.0034ppm(3.4ppb)로 감소했다.

[실시예 III]

또 다른 본 실시예는 상기 실시예(II)의 후의 작동에 관한 것으로 변환속도 펌프가 시스템으로부터 제거되었다. 본 시스템에서의 압력은 초기 유동때는 15psig이며, 칼럼으로부터 배출될 때는 4psig이다. 물에서의 히드라진 함량은 0.230ppm으로 조절되며 칼럼에 도입되는 히드라진-함유 물의 온도는 24.1℃인 반면, 칼럼 출구에서의 온도는 24.5℃이다. 유입되는 물의 산소함량은 0.131ppm이며, 칼럼을 이탈하는 물에서의 산소의 초기함량은 0.91ppm이다. 6분동안 유동시킨 후 물에서의 산소의 함량은 0.093ppm인 반면, 칼럼을 이탈하는 물에서의 산소함량은 0.0035ppm(3.5ppb)로 감소한다.

[실시예 IV]

2인치 직경의 칼럼에 함유된 1ℓ의 수지를 사용하는 상기 실시예(I)에서 명시된 팔라듐 촉매와 1000ml/분의 물의 유속을 사용하여 본 작동을 실시한다. 히드라진 첨가 후, 상기 물을 3㎜직경의 유리비이드가 충진된 9인치의 길이를 지닌 스테인레스 스틸파이프(1인치의 내부 직경을 지님)를 통해 유동시켜 촉매와 접촉하기 전에 히드라진과 물을 혼합시킨다. 변환 속도 기어 펌프에 의해 유동류를 흐르게 하여 히드라진 첨가 지점의 하부에서 공정류를 압축 및 혼합시킨다. 초기 유동시의 압력은 18psig이고, 칼럼에 도입되는 지점에서의 압력은 100psig이며, 촉매칼럼의 출구지점에서의 압력은 20psig이다. 칼럼에 유입되는 물의 온도는 24-25.5℃이며, 칼럼의 출구지점에서의 물의 온도는 24.2-26℃이다. 다양한 시간에서의 촉매 칼럼으로 흐르는 히드라진 농도, 물에서의 주입 산소 함량 및 물에서의 배출산고 함량이 하기 표에 명시되어 있다:

		히드라진	주입산소함량	배출산소함량
작 동	시 간	농도(ppm)	(ppm)	(ppm)
1	0	16.6	4	4.2
	30	〃	4	0.009
	60	〃	4	0.005
2	0	46.2	4	3.76
	60	〃	5.4	0.009
	69	〃	4.3	0.005
3	0	46.2	3.6	3.9
	60	〃	3.7	0.002
4(a)	0	0.46	0.147	0.045
	50	〃	0.2	0.0025

(a) 초기유동류에서의 압력은 16psig이며, 촉매베드는 작동을 시작하기 전에 히드라진으로 부분적으로 포화되어 있다.

본 발명은 히드라진과 촉매베드를 사용하여 수용성 매체로부터 용해된 산소를 제거하기 위한 향상된 방법에 관한 것이다. 동력장치 시스템에 있어서, 촉매 베드는 응축펌프와 공급수가열기 사이에 위치한다. 따라서, 이에 의해 공급수 가열기 앞의 공급 수송대의 낮은 온도에서 산소가 스캐빈저되어 공급수송대의 분해가 최소로 된다. 산소가 공급수 가열기 앞에서 스캐빈저되기 때문에 산소와 히드라진과의 반응과, 공급수 가열기에 존재하는 구리와 산소와의 반응사이에 경쟁반응이 일어나지 않는다. 따라서, 소비되는 히드라진의 양은 적어지며, 높은 온도에서의 히드라진의 분해를 피할 수 있는 것이다. 부가하여 산화구리의 형성이 방지되어 상기 산화물의 스팀발생기로의 이송을 미리 배제할 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

히드라진을 수용성 매체에 첨가하여 용해된 산소와 반응시킴으로써 수용성 매체로부터 용해된 산소를 제거하는 방법에 있어서, 상기 히드라진을 함유한 수용성 매체를 안정한 캐리어 물질상에 분산된 팔라듐 또는 백금 형태의 유효양의 귀금속과 히드라진과 상기 용해된 산소가 반응할 수 있는 유효시간동안 접촉시키는 것을 특징으로 하는 수용성 매체로부터 용해된 산소를 제거하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 귀금속은 폴리스티렌 기저화음이온 교환수지인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 접촉은 20-40℃의 온도에서 이루어지는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 귀금속과 접촉하기 전에 히드라진을 함유한 수용성 매체를 혼합시키는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 5

제4항에 있어서, 히드라진을 함유한 수용성 매체를 유리비이드가 함유된 칼럼을 통해 통과시킴으로써 혼합시키는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 수용성 매체를 귀금속과 접촉하기 위해 50-150psig의 압력에 수반시키는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 접촉에 의해 수용성 매체중의 용해된 산소의 함량이 10억당 10부(10ppb) 이하의 값으로 감소하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 8

제7항에 있어서, 용해된 산소함량이 약 10억당 2부(2ppb) 이하로 감소하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 안정한 캐리어 물질은 폴리스티렌 기저화 음이온 교환수지인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 10

제1항에 있어서, 수용성 매체는 공급수 가열 시스템, 스팀발생기, 응축기 및 수용성 매체의 재순환용 응축기 펌프로 구성되는 스팀 발생시스템을 순환하며, 히드라진은 상기 공급수가열기 앞에서 상기 매체에 첨가되며, 히드라진-함유 수용성 매체는 응축기 펌프를 통과한 후 상기 귀금속과 접촉되는 것을 특징으로 하는 방법.