

촉매 연소 방식의 환원로 개발

정남조, 강성규, 송광섭, 조성준, 유인수, 유상필
한국에너지기술연구소

Development of Reductive Furnace Using Catalytic Combustion

Nam-Jo Jeong, Sung-Kyu Kang, Kwang-Sup Song, Sung-June Cho,
In-Soo Ryu, Sang-Phil Yu
Korea Institute of Energy Research

1. 서론

환원공정은 산업 전반에 걸쳐 매우 광범위하게 이용되고 있는 기술로서, 현재 활용되고 있는 환원공정으로 대표적인 것이 일반금속 및 비철금속 등의 열처리 공정이다. 열처리 공정에서의 환원공정은 적용되어지는 제품의 종류에 따라 차이는 있겠으나, 기본적으로는 제품에 적합한 온도 및 조직 구조를 형성하고, 공정 과정 중에 발생할 수 있는 표면 산화를 최소화함으로써 제품의 품질을 향상시키는 역할을 하게 된다. 그러나 기존에 적용되고 있는 이러한 환원공정들은 환원가스의 발생과 에너지원의 공급이 일원화되어 있어 비효율적인 시스템 운영 및 이원화에 따라 공급되어지는 에너지원이 이중적으로 소모될 수 있는 비경제적인 요인을 내포하고 있다. 반면 촉매 연소 방식은 이러한 기존의 단점을 보완, 극복할 수 있는 기술이다.

촉매연소는 연료와 산소가 반응하여 반응열과 연소가스를 발생시키는 일종의 화학 반응으로서 흡열 또는 발열 반응 등의 운전 조건에 따라 연소가스 중에 환원가스의 조성 및 온도 제어가 가능한 기술이다. 촉매연소는 기상에서 발생하는 화염 연소와는 달리 화염이 전혀 발생하지 않는 표면연소 방식이다. 화염이 발생하지 않기 때문에 물질에 근접 가열이 가능하여 전체 시스템의 소형화가 가능하다. 촉매 연소 방식을 이용하면 열과 환원가스를 동시에 발생시키고 공급이 가능하므로 일원화되어진 시스템을 구축할 수 있기 때문에 시스템을 효과적으로 운영할 수 있다. 또한 기존 환원공정에 비해 환원 발생 장치와 에너지 공급을 위한 변압기 등의 부대장치에 소요되는 비용을 줄일 수 있으며, 전기식을 천연가스를 연료로 사용하는 가스 연소 방식으로 전환함으로써 발생되어지는 운전비의 연료 절감 효과를 기대할 수 있다. 그러므로 촉매 연소 방식에 의한 환원 열처리 공정은 현재 적용되어지고 있는 방식에 비해 경제성이 뛰어난 기술로서 다양한 응용 분야에 적용이 가능한 신기술이라 할 수 있다.

본 연구는 열원과 환원가스 공급이 일원화되어 있는 촉매 연소를 이용한 환원 열처리 방

식을 불트 및 등의 환원 열처리 공정에 적용하여 현재 사용되고 있는 방식과 기술적·경제적인 측면에서의 차이점을 파악하고, 이러한 적용 실험을 통하여 실제 산업 분야에 적용이 가능한지의 타당성 여부를 검토하는데 그 목적이 있다.

2. 실험장치

2.1 촉매 연소식 버너 제작

촉매 연소식 버너 개발을 위한 가스분무 노즐의 실험 장치는 그림. 1에서 나타낸다.

본 연구의 노즐 실험장치는 크게 연소용 공기가 유입되어지는 선회기와 연료가 분사되어지는 연료용 노즐, 그리고 분사된 공기와 연료가 혼합되어지는 혼합구간으로 크게 분리된다. 연소용 공기는 압축 공기를 사용하며, 노즐의 선회기를 통하여 유입되어진다. 공기가 분사되어지는 노즐의 선회기는 반경 방향으로 2단으로 구성하였다. 공기는 선회기를 통하여 회전성을 가지는 형태로 분사되어지게 되는데, 2단의 선회기는 혼합 구간 내에서 이러한 회전성의 공기와 연료의 혼합을 더욱 원활히 만들어주기 위하여 각각 엇각으로 설계하였다.

본 실험에 사용된 촉매 연소식 버너는 그림. 2에서와 같이 전단에 노즐부가 있고 후단에는 연소부인 촉매층으로 구성되었다. 연소부 내부는 150mmX150mm이고 연소기의 단열을 위하여 단열재(castable)를 사용하여 50mm 두께로 보온하였다. 촉매층은 가스분무 노즐의 특성 분석을 통해 얻은 실험 결과를 토대로 연료와 공기가 유입되는 첫 지점으로부터 100mm되는 지점에 위치하였다. 촉매층의 전체 크기는 가로와 세로가 각각 150mmX150mm이고 두께가 20mm를 사용하였다. 촉매의 지지체로는 세라믹 하니컴을 사용하였으며, 촉매로는 Pd(NO₃)₂를 사용하였는데, 촉매가 잘 접착될 수 있도록 ZrO₂를 먼저 코팅한 후 공기 분위기에서 500℃로 5시간 가열하여 소성을 하였다. 촉매 활성물질의 담지는 그 위에 2.0wt%에 상당하는 Pd(NO₃)₂의 귀금속 촉매를 담지하여 120℃에서 6시간 동안 건조하였다. 촉매의 후단에는 1250℃에서도 20 m²/g을 갖는 고 표면적 핵사알루미늄네이트로 제조된 내열 충격성 고 표면적 하니컴 성형체를 장착하였다. 연소기 내부로 유입되는 공기와 연료의 유량은 질량유량 조절기를 이용하였으며, 연료로는 LNG(CH₄ 90.2%, C₂H₆ 6.5%, C₃H₈ 2.3%, 기타)를 사용하였다.

2.2 환원 열처리 실험장치의 구성 및 실험방법

본 연구에서 실증 실험로 시스템은 그림. 3에서 보는 바와 같이 크게 고온의 촉매연소식 버너와 밀폐식 환원로 및 그의 제어 시스템으로 구성되어진다.

촉매연소식 버너는 4대가 실험로의 사면에 직립으로 대칭적으로 설치되었으며, 촉매는 150mmX150mm의 사각형으로 설치되어 있다. 촉매의 두께는 약 20mm이다. 내부에는 역화 방지용 가스분무 노즐이 있다. 분사 연료와 분무 공기는 앞에서 설명되었던 방식으로 혼합되어진다. 실험로는 외부가 사방 약 1m로 내부는 각각 60cm의 정사면체로 되어 있고, 외부는 약 35cm의 SK34의 내화물로 둘러있다. 배기가스는 상부 중앙의 연통을 통하여 대기로 방출되도록 되어 있다. 본 실험에 적용되어진 실험로는 밀폐형으로 구성되었으며, 전면만 개폐

의 정사각형 문짝을 갖추고 있다. 제어반에는 연료와 공기의 유량을 측정 제어하는 Rotameter가 각각 4조씩 있으며, 버너의 분무공기 온도 제어용 TC가 4대 있고, 촉매층간의 온도 측정용 TC가 각 버너마다 2대씩 있다. 또한 노내 온도를 측정하는 TC가 2대 있으며, 전체의 공기와 연료의 유량을 제어하는 MFC가 각 1대씩 설치되어 있다. 공기 공급은 대형의 공기압축기 통한후 1-4 kg/cm²으로 감압한 후에 유량계를 거쳐 분사 노즐로 공급되며, 연료가스는 약 2500mmH₂O의 압력을 짓을 바로 유량계를 거쳐 분사 노즐로 공급된다. 촉매 연소 이후에 발생되어진 환원가스의 조성은 배기구를 통하여 배기시킨 이후 배기가스의 일부를 Sample Conditioner에서 채집하여 가스분석 장치를 통하여 분석하였다. 환원 가스의 조성상 H₂와 Co, O₂의 성분이 제품의 품질에 커다란 영향을 미치므로 이러한 가스에 초점을 맞추어 분석하였다.

일반적으로 볼트의 열처리로 운전은 초기 상온에서부터 환원 분위기 상태를 유지하면서 860°C 정도까지 승온한 다음 이 온도 범위에서 약 1시간 30분에서 2시간 동안 환원 분위기를 유지시키고, 70°C의 Cold Oil 에 환원 분위기 상태에서 급냉시킨다. 이러한 과정을 Quenching 이라 하는데, 이때 사용하는 Oil로는 SQ-70을 주로 사용한다. Quenching 과정을 거키면서 금속의 경도가 높아지는 결과를 얻게 되어진다. 이후 급냉되어진 금속은 7T(S45C)의 경우 570°C에서 2시간 이상 Tempering을 수행한 후 상온으로 내린다. 이 과정에서 금속의 결정 조직은 표면에서 내부까지 균일하게 배열되어지게 된다. 본 실험에서도 위와 같은 방법으로 볼트 열처리 실험을 수행하였다.

알루미늄이나 동과 같은 비철금속의 열처리는 볼트의 경우와는 달리 주로 소둔 (Annealing) 처리를 통한 서냉 방식을 택하고 있다. 비철금속은 표면 산화가 제품의 품질에 결정적인 영향을 미치므로, 공정의 단순화 및 표면이 산화되었을 때 발생되어질 수 있는 표면손실을 최소화하기 위해서는 특히 환원 분위기에서 열처리 과정을 수행하는 것이 바람직하다. 본 연구에서는 동의 환원 열처리를 위해서 황동(6:4)을 시료로 선택하였다. 실험을 위한 750oC까지의 승온 시간은 5시간, 로 내부의 분위기 온도는 750oC에서 2시간 정도 유지하였으며, 이후 4시간 가량 질소를 유입하면서 서냉하였다. 실험을 위해 전 과정은 연소가스 중 산소가 거의 존재하지 않는 무 산소 분위기를 유지하였다.

실험중에 연소기 내부의 온도분포 및 촉매의 반응온도는 열전대(K-Type)를 이용하여 측정하였으며, 촉매의 표면반응 이후 배기가스(환원가스)의 CO, CO₂, THC등의 성분은 NDIR analyzer와 FID analyzer를 이용하여 측정하였다.

3. 실험결과

그림. 4는 촉매 연소식 버너의 연소특성을 분석한 결과이다. 당량비 1.16 정도에서부터 O₂가 거의 존재하지 않은 무 산소 환원 분위기를 얻을 수 있었으며, 이 때의 촉매층 온도는 850°C - 950°C로 양호한 온도 분포를 나타내었다.

열처리 과정에서 가열로의 환원 분위기 가스 조성은 표. 1에 나타난 것과 같으며, 경도 측정 결과는 표. 2에서 나타내어진다.

표. 1 열처리 분위기 가스조성 (%)

O ₂	CO	CO ₂	H ₂	THC	H ₂ O	N ₂
0.0	11	5.78	10.59	38 ppm	7.2	66.4

표. 1에서 보이는바와 같이 가열로의 분위기 가스 조성은 잔존 산소가 거의 존재하지 않는 것으로 나타나 환원 분위기 가스로는 적합한 것으로 판단되어진다, 그러나 다른 산화 가스인 CO₂, H₂O가 5 - 7 % 가량 존재하는 것으로 측정되었다. 반면 실제 제품에 큰 영향을 미치는 환원성 가스인 CO와 H₂ 가스가 각각 10% 정도 되는 것으로 나타났는데, 실제 산업에서 이용되고 있는 볼트 열처리용 CO, H₂ 환원가스가 각각 23%, 33% 정도라고 생각할 때 양이 적은 것으로 측정되었다.

열처리한 볼트의 경도측정은 HRC 기준으로 측정되어지며, 열처리한 볼트의 시편을 base에 함침시킨 뒤에 측정하게 된다. 일반적으로 공인되어지고 있는 볼트의 열처리 강도는 7T(S45C)이 20 - 25 정도이며, 10T(SCM 43)이 28 - 32 정도로 되어있다. 실험 결과 얻어진 볼트의 실험 강도는 7T(S45C)이 20.1 - 24.6 이었고, 10T(SCM 43)이 28.0 - 29.5으로 측정되어 표준 경도치에 적합한 것으로 평가되었다.

표. 2 열처리 볼트의 경도

	공인 표준경도	실험 볼트 경도
10 T	28 - 32	28.0 - 29.5
7 T	20 - 25	20.1 - 24.6

*최대오차 : -0.7 (HRC) *시험방법 : KSB 0806

그림. 5는 열처리되어진 7T(S45C)와 10T(SCM 43)의 결정 구조를 나타내고 있으며, 조금 불안정한 상태를 보이고 있는 것으로 판단되어진다. 표면에도 조금의 탈탄 현상이 보이고 있음을 볼 수 있다. 이러한 결정 구조의 불안정은 본 실험에서 사용한 실험로가 연속 과정이 불가능한 밀폐식으로 되어있어 환원 분위기에서 가열되어진 볼트가 Quenching 공정으로 이어지면서 조금의 산화 과정을 겪게 되었고, 급냉되어지는 시간이 지체되어 생긴 현상으로 판단된다. 또한 표면에서 조금의 탈탄 조직이 발생되어진 현상도 연속공정이 이루어지지 못하고 조금의 산화 과정을 겪었던 것이 가장 큰 원인으로 생각되어진다. 이러한 탈탄 현상은 환원 분위기 가스 중 탄소의 성분이 볼트 내에 존재하는 탄소량에 미치지 못할 경우에도 발생되어지게 되며, 일부 수증기에 의해서도 표면 탈탄이 발생하는 경우가 있는데, 본 실험에서도 이러한 원인이 미소 표면 탈탄의 원인이 되었던 것으로 판단되어진다.

750°C의 온도 유지가 이루어지는 무 산소 분위기 조건에서 촉매연소에 의해 발생되어지는 분위기 가스의 농도와 측정된 경도는 표. 3과 표. 4에서와 같다.

표. 3 열처리 분위기 가스농도(%)

O ₂	CO	CO ₂	H ₂	THC	H ₂ O	N ₂
0.01	3.1	7.8	3.0	10 ppm	8.1	78.0

표. 4는 실험 시편의 경도측정 결과이다. 실험한 값이 공인 표준 경도에 비해 낮은 값을 보이고 있는데, 이것은 실제 공인되어진 황동의 소둔 온도가 600°C - 650°C인 것으로 볼 때 실험에서 설정된 온도가 750°C로 조금 높게 설정되어 서냉 과정에서 경도가 더 낮게 측정된 것으로 판단된다.

표. 4 열처리 등의 경도

	공인 표준경도	실험 등 경도
황 동 (6:4)	88 - 90	68 - 75

*측정방법 : HV

4. 결론

1. 열처리 실험을 수행한 볼트의 전반적인 품질은 기존의 산업체에서 생산되어지는 제품과 비교하여 경도 측면에서는 표준 공인 경도에 적합한 정도의 경도를 얻을 수 있었다, 그러나 전체 조직 사진의 판독 결과 결정 구조면에서는 환원 공정의 불연속 과정 및 환원 가스 성분 중 탄소 성분의 부족 등의 원인으로 인하여 조금의 표면 탈탄 및 불안정한 결정 구조를 보였던 것으로 판단되었다.

2. 소둔 열처리 과정을 수행한 등의 실험 결과 일반적으로 생산되어지는 열처리 등에 비해 경도가 많이 낮게 측정되었으나, 이러한 현상은 실험 분위기 온도가 실제 공정에 비해 높게 설정되어 발생된 것으로 그다지 기술적으로 큰 문제는 되지 않으며, 등 소둔에서 가장 중요하다고 할 수 있는 표면 광택 효과 및 결정 구조는 생산되는 실제 제품에 비해 탁월한 것으로 판단되었다.

3. 촉매 연소 방식으로 열처리 실험을 수행한 결과 전체 시스템의 온도 제어는 각 공정에 맞게 설정할 수 있었다. 그러나 볼트의 열처리 공정에 적용하기 위해서는 환원 분위기 가스의 조성을 좀더 Endothermic한 조성으로 조절해야 하는 기술적 문제가 있었으나, 등 같은 비철 금속에서는 환원가스의 조성이 볼트에 비해 영향을 미치지 않는 것으로 판단되었다.

5. 참고문헌

1. 강성규 외 “중·고온 촉매연소용 촉매 및 연소기 개발에 관한 최종 보고서” 1998.12
2. Machida, M., Eguchi, K., and Arai, H., Chemistry Letter, pp.1993-1996, 1996
3. Arai, H., Machida, M. "Recent progress in High Temperature Catalytic Combustion Catalytic Today, Vol.10, pp81-95.

[그림]

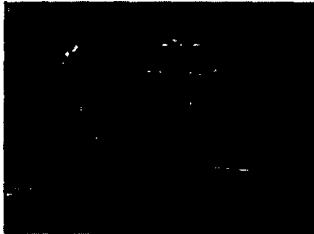


그림. 1 노즐 실험 장치



그림. 2 촉매 연소식 버너

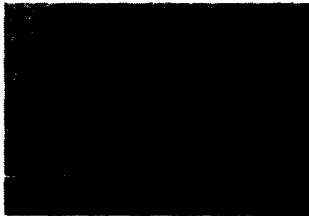


그림. 3 실증 실험로 시스템

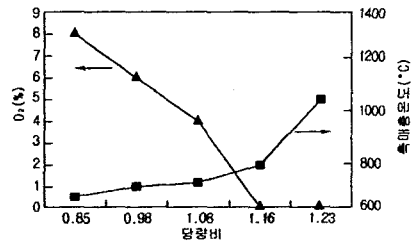
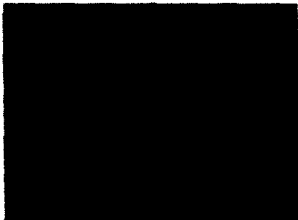
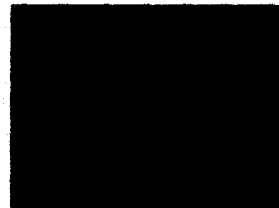


그림. 4 촉매버너의 연소특성



(a) 7T(S45C) : X400



(b) 10T(SCM 43) : X400

그림. 5 실험 열처리 볼트의 조직 사진