

## 촉매연소를 이용한 동 열처리용 환원로에 관한 연구

정남조\* · 강성규\* · 송광섭\* · 조성준\* · 유상필\* · 유인수\*

### A Study on Reductive Furnace for Copper Annealing Using Catalytic Combustion

Nam Jo Jeong, Sung Kyu Kang, Kwang Sup Song, Sung June Cho,  
Sang Phil Yu and Ryou In Su

**Key Words:** 촉매연소(Catalytic combustion) 소둔(Annealing), 제습장치(Dehumidifier), 촉매열교환기(Catalytic heat exchanger)

#### Abstract

Most technologies of reduction process used in the heat treatment of existent metal products are related to metals applied to bolts and parts of automobiles, and nonmetal such as copper. Heating conditions and reduction gases produced in above processes depend on types of products to be treated thermally but heating systems employ electricity commonly and the reduction gases are separated into additional production equipment and a gas dryer and inefficiently provided into the system. Electrical heating system has the advantage of convenient temperature-control but is not economical because of disadvantages of high electricity-running cost and extra installation cost of a transformer. Accordingly, development of the system which has economical heating mode in which provision of reduction gas and heating conditions are unified is necessary for improvement of economy and efficiency in current reduction processes.

This study aimed to develop a new advanced heat treatment furnace using catalytic combustion, thereby minimizing the cost during heating, supplying heat and reductive gas at the same time and controlling operating condition freely by changing electrical heating system to heating system by the gas combustion and regeneration of wasted heat.

#### 1. 서론

산업 분야에서의 환원가스 이용은 매우 광범위하게 이용되고 있지만 그 제조 공정이 제한적이고, 가스화 에너지원의 발생 및 공급이 2원화되고 비효율적 이어서 경제성이 결여된 기술이 통용되고 있다. 환원가스는 대상 공정에 따라 사용 가능한 가스 조성

공정이 결정될 수 있는데, 특히 환원가스 중의 탄소 성분의 농도와 산소, 수증기 농도 및 가열 조건 등에 따라 적용 공정이 달라진다. 최근 환원 공정에서는 환원가스를 LNG나 LPG 등을 연료로 사용하여 값싸게 제조하고 있다. 그러나 제조된 환원가스를 공정에 적용시키기 위해서는 환원가스 중 탄산가스나 불순물 등을 없애기 위해 온도를 강하시키는 공정이 추가적으로 필요하며 다시 이를 가열공정에 보내 가열토록 함으로서 비경제적인 이원화된 기술이 아직도 범용적으로

\*. 한국에너지기술연구원

사용되고 있다.

기존의 환원 공정에 대표적인 기술은 볼트 및 자동차 부품과 같은 금속 및 동과 같은 비철 금속에 대한 열처리 공정이다. 이와 같은 열처리 공정의 가열조건 및 제조된 환원가스 성분은 열처리될 제품의 종류에 따라 각각 다르지만, 가열 방식은 전기를 이용하여 환원가스는 별도의 제조장치와 불순물 처리 장치를 통하여 이원화되고 비효율적인 시스템으로 공급되고 있다. 전기에 의한 가열 방식은 온도 제어가 용이하다는 장점이 있지만, 가격이 비싸고 변압기와 같은 별도의 시설비가 추가적으로 발생된다는 단점이 있어 비경제적이다. 외부로부터의 환원가스 공급 방식은 일정 성분의 가스 공급이 가능하다는 장점은 있으나 별도의 제조 및 불순물 처리 장치가 필요하여 또한 비경제적이다. 따라서 환원가스의 공급과 가열 조건이 일원화되고 경제적인 가열 방식을 가지는 시스템의 개발은 기존의 환원 공정의 경제적, 효율적 개선에 반드시 필요하다.

촉매연소는 화염이 발생하지 않고 NOx 등과 같은 공해 물질이 거의 발생하지 않는 신 연소 기술로서, 최근에는 자동차 배기가스 처리장치, 휘발성 유기물질(VOC) 처리장치, 가스터빈, 열교환기 시스템, 섬유와 같은 직물 코팅 및 인쇄 등과 같이 저온에서 고온까지의 응용 기술 분야에 적용되고 있다. 촉매연소의 응용 분야가 이와 같이 확대되고 있는 것은 촉매연소가 기존의 화염연소와 다른 특징을 가지고 있기 때문이다. 예를 들어 저온의 열을 필요로 하는 곳에서 촉매연소를 이용하여 화염이 없이 연소가 이루어지기 때문에 근접가열이 가능하여 열손실이 매우 적어 효율적이다. 또한 기존의 전기 가열 방식 또는 열풍 가열 방식과 달리 가스를 연료로 사용하기 때문에 매우 경제적이다.

이와 같이 촉매연소를 이용한 기술은 가스를 사용하며 연소조건에 따라 연소가스에 산소가 거의 존재하지 않는 무 산소 환원가스를 생성할 수 있으며, 화염이 발생하지 않아 직접 가열이 가능하기 때문에 가열과 공급을 일원화할 수 있는 기술이다. 또한 적용대상 공정의 제품에 영향이 미치지 않는 범위의

합탄산가스 환원가스를 제조하며 이때 발열 반응의 열을 바로 연소로에 공급하여 환원가스 제조와 가열 공정이 동시에 이루어지도록 일원화된 신공정의 기술로서 세계적으로 처음 시도되는 첨단 기술이다.

본 연구에서는 촉매연소 기술을 이용하여 기존의 열처리 공정에 이용되고 있는 전기 가열 방식을 저가의 연료가스 이용과 폐 열을 회수 재 이용한 가열 방식으로 대체하여 가열시 운전비용을 절감하고, 별도의 환원가스 제조와 공급 과정 필요 없이 가열과 환원가스 생성·공급을 동시에 수행할 수 있는 일원화된 열처리 공정이 가능한 경제적이고, 자유자재의 분위기 조절이 가능하여 우수한 제품을 생산할 수 있는 신 개념의 열처리로 개발에 대한 연구를 수행하는데 있다.

## 2 장치 구성

본 연구에서 제작된 실증로는 그 용량이 평균 150,000kcal/hr에서 최대 300,000kcal/hr인 밀폐식 동 소둔로이며, 크게 환원로 본체와 폐 환원가스 처리 장치인 환원로용 촉매 열교환기 그리고 제습 및 냉각 장치로 구성되어 있으며, 부대 설비로서 전체 공정의 제어 시스템과 실증로 내부의 환원 분위기 조성을 분석하기 위한 분석 장치가 있다.

실증로에서 공기는 최대 토출압이 1150mmAq이고 최대 유량이 1020 Nm<sup>3</sup>/hr인 Blower에서 공급되어지며 공급관은 150mm로 되어 있다. 공급되어진 공기는 2개의 조절밸브(control valve)에 의해 각각 6개의 촉매버너가 부착되어진 2개의 존(zone)으로 균일하게 나뉘게되며, 다시 각 존에서 다시 6개로 각각 나뉘어 촉매버너의 노즐부로 공급되어진다. 이 때 각각의 버너 유입로에는 미압계가 설치되어 있어 12개의 버너에 분배되는 압을 측정하며, 각각의 배관에는 gate valve를 설치하였다. 공기의 초기 예열은 전기히터를 사용하여, 실제 버너의 구조상 내부에서 확산에 의한 열손실과 실증로 내부로 공급되는 열량의 증대 그리고 시스템의 안정성 등을 고려하여 4kW로 설계·제작하였다. 연료는 최대 토출압이 600mmAq로

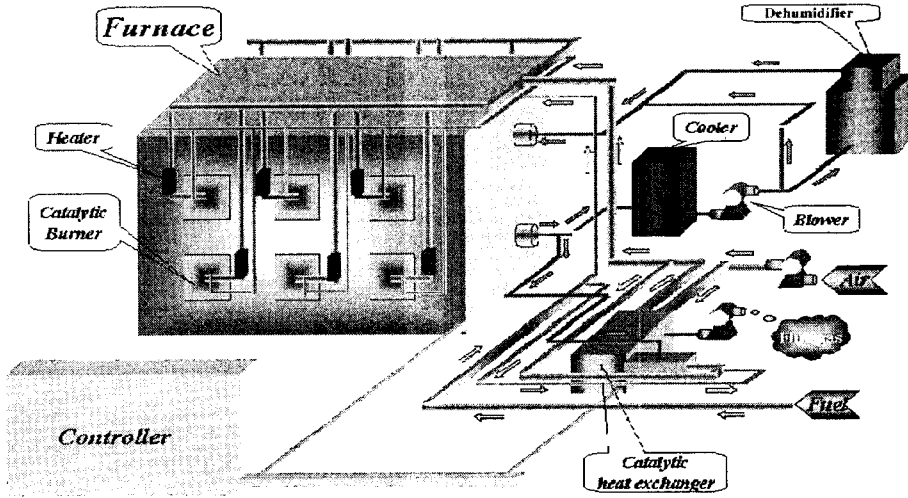


Fig. 1 Process of copper annealing using catalytic combustion

공급되어지며 연료의 량은 공기와의 차압에 의한 비례 제어기에 의해 결정되어지며 그 이후의 공급 방식은 공기의 그것과 같다.

촉매버너부로 들어가는 입구의 연료 배관에는 정확한 연료 제어를 위해 각각 ball valve와 니들 밸브를 설치하였다. 이렇게 공급된 공기와 연료의 혼합가스는 촉매 버너에서 반응하여 열과 환원가스를 실증로에 공급하게 된다. 이렇게 공급된 열은 실증로 내부의 온도를 상승시키고 제품을 가열하는 용도로 주로 소모되며, 환원가스는 배기된다. 배기된 환원가스는 각각 제습장치와 환원로용 촉매 열교환기로 분배되어 처리되게 되는데, 제습장치에서는 폐 환원가스 성분중 수분을 냉각에 의한 방법으로 처리하여 나머지 성분은 다시 실증로에 공급하여 실증로 내부의 수분 함유량을 떨어뜨리는 역할을 하게 된다. 또한 환원로용 촉매 열교환기에서는 폐 환원가스를 처리하여 작업환경을 개선하여 주며, 폐 환원가스를 새로운 에너지원으로 하여 열교환로부터 얻은 열을 촉매버너의 열원으로서 전기히터를 대체하여 에너지 소모량을 줄이는 역할을 하게 된다. 이와 같은 일련은 공정은 Fig. 1에서 나타낸다.

실증로 본체는 2120mm X 1910mm X 3355mm의 크기로 제작되었으며, 내부에는 구동 롤러가 설치되어 있어 제품의 출입이 용이하도록 하였다. 제품은 높이가 900mm

이고 길이가 1700mm인 외부 구동 롤러에 의해 내부로 투입되어지며 실증로 내부의 끝단과 시작단에 센서를 부착하여 제품이 중앙에 위치할 수 있도록 하였다. 또한 외부에 있는 롤러 장치는 제품이 장입하고 실증로문이 닫혀 밀폐된 이후에는 이동할 수 있도록 분리형으로 제작하였다. 본체는 단열재에 의해 180mm로 단열 되었으며, 실제 내부 공간은 1705mm X 1425mm X 1625mm의 크기로 제작되었다. 양쪽 외벽에 부착되어지는 촉매 연소식 버너는 크기가 300mm X 300mm인 촉매체가 장착되어 있으며, 각각 한 면에 6개씩이 부착되어지며, 한면의 상·하로 3개씩 부착하여 서로 대칭이 되도록 설치하였다. 이때 상·하로 설치되어지는 버너의 중간에는 내부 롤러가 위치하게 설계하였다. 촉매 버너의 길이는 단열재의 길이와 같은 180mm로 설계하여 촉매 표면이 실증로 내부에 일치될 수 있도록 설계하였다. 천장에는 강제 대류 팬을 설치하여 촉매 연소에 의해 공급되어지는 열이 실증로 내부에 골고루 유지될 수 있도록 하였으며, 온도 측정을 위하여 열전대를 설치하였다. 개폐식 문은 공압식으로 작동할 수 있게 하였으며, 촉매 연소 과정이 진행되면서 내부압이 변화함에 따라 발생할 수 있는 외부 공기의 유입 및 외부로의 열 손실을 최소화하기 위한 구조로 설계되었다.

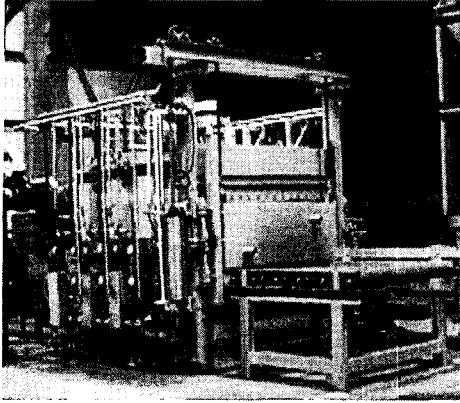


Fig. 2 Copper annealing furnace

본 연구의 실증로에 대한 실제 전경은 Fig. 2에 나타낸다.

환원로용 촉매 열교환기는 실증로에서 배출되는 폐 환원가스를 처리하여 환경 공해 물질을 제거하고 작업 환경을 향상시키는 역할 외에도 폐 환원가스 성분 중에 포함되어 있는 H<sub>2</sub>와 CO를 새로운 에너지원으로 하여 촉매 연소식 버너의 공기 예열원으로서 전기 히터 대신 에너지를 공급하는 에너지 재 이용 시스템이다. 열교환기로 유입되는 폐 환원가스의 양은 유량 조절 댐퍼에 의해 조절되어지며, 추가로 공급되어지는 공기와 연료는 촉매버너의 혼합 구간에 설치되어 있는 O<sub>2</sub>에 의해 그 양을 조절된다. 열교환부 내부에는 핀 튜브가 설치되어 있으며, SUH409 (11Cr-1.0Ti-0.06C, Fe balance) 재질을 사용하였다.

제습장치는 촉매연소에 의해 생성된 환원 가스를 냉각하여 수분을 제거한 이후에 로 내부로 다시 유입시킴으로서 열처리로 안의 분위기 성분 중 수분의 함량을 감소시키기 위한 목적으로 제작되었다. 또한 제습된 환원 가스는 촉매열교환기로 가열하여 촉매버너로 예열공기와 함께 공급하여 로내압과 로내 온도가 변화함에 따라 발생할 수 있는 촉매 버너의 역화를 방지하고 연소 상태를 안정화 시켜 제어가 용이하도록 하는 용도로도 사용이 가능하도록 시스템을 설계하였다. 본 연구에서 제작된 냉각 및 제습 장치는 Fig. 3에 나타낸다.

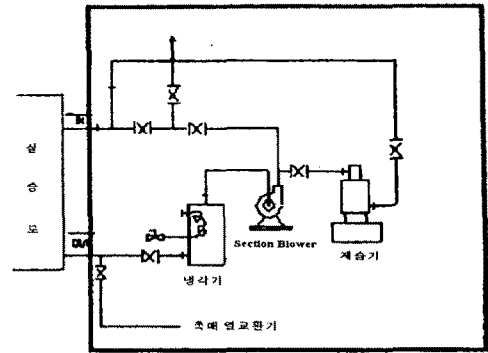


Fig. 3 Process of dehumidifier

### 3. 실험방법

기존의 동 소둔 공정은 연속식과 밀폐식 광휘소둔 공정으로 크게 나뉜다. 연속식 공정은 가열온도가 보통 650°C~750°C로 고온에서 진행되며, 가열 온도가 높은 반면 가열 시간은 5분내로 빠르다. 가열 과정에서 분위기 조건을 환원 분위기로 조절하기가 구조적으로 불가능하므로 외부로부터의 산소 유입을 최대한 억제하는 시스템에서 산화 분위기로 열처리가 진행된다. 이러한 이유 때문에 공정의 종료와 함께 표면에서 발생된 산화물을 제거하기 위하여 공정을 거쳐 제품이 완성된다. 밀폐식 공정은 가열온도가 보통 500°C~600°C 정도에서 진행되어지며, 가열 온도가 낮은 반면에 열처리로 내의 제품을 충분히 처리하기 위해 가열 진행 시간이 길편이다. 가열 시간은 처리될 제품의 양에 따라 차이가 많은데, 보통 10ton을 기준으로 할 때 7시간 정도 가열한 후 냉각하여 공정을 마무리하게 된다.

본 연구에서는 각 구성 요소들의 물질 및 열수지에 대한 계산에 근거하여 설계·제작된 실증용 밀폐식 동 소둔로에서의 실험을 수행하였다. 우선 조그만 시편을 이용하여 소형 예비 실험로에서 얻은 운전 조건으로 예비실험을 수행한 이후 500kg 무게의 동 원판을 실증로 내부에 넣고 최종적으로 실험하였다. 또한 로 내부 온도 및 압력의 변화

에 따른 촉매버너 연소의 불안정성, 특히 역화 발생에 대한 문제를 방지하기 위하여 제습된 폐 환원가스를 촉매버너로 유입시켰다. 이것은 동일한 열량에 대한 선속도를 증가시켜 역화 발생을 억제할 수 있다는 개념이다.

예비 실험에는 두께가 3t인 황2종류, 0.6t인 황동류와 순동 세 종류의 시편을 사용하였다. 황동은 C2680R인 Cu가 65%이고 Zn이 35%인 6:4 황동 계열의 것과 C2800인 황2종을 사용하였으며, 순동은 C1100R인 Cu가 99.9%인 것을 사용하였다.

#### 4. 실험결과 및 고찰

##### (1) 황동(60:40) - 황 2종 (C2800)

두께가 3t인 황동(60:40)[황2종 (C2800)]을 시편으로 사용하였다. 예열 조건은 초기 산화분위기 연소 조건에서 시작하여 환원 분위기로 전환하는 방식을 이용하였고, 가열 온도는 600°C와 650°C에서 1시간 동안 환원 분위기를 유지하였다. 냉각은 상온의 질소를 실증로 내부로 유입시키면서 로 내부의 온도가 100°C 미만으로 측정될 때까지 서냉하였다. 이때의 환원 분위기 가스의 조성은 Table. 1에 나타난 것과 같다.

Table. 1 Gas concentration for C2800 copper annealing (%)

O <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	THC	H <sub>2</sub> O
0.01	0.8	9.3	1.3	12ppm	13.1

Table. 2 Hardness of copper after annealing

	Standard	Experiment	
		600°C	650°C
C2800 (6:4)	88 - 90	86.7-98.9	72.4-77.6

\*측정방법 : HV

Table. 2는 위와 같은 조건에서 실험한 시

편의 경도를 측정된 결과이며, 경도는 Vicker Hardness를 사용하여 측정하였는데, 시편의 열처리 경도는 600°C에서 86.7-98.9로 측정되었으며, 650°C에서는 72.4-77.6으로 표준 경도보다 낮은 것으로 평가되었다.

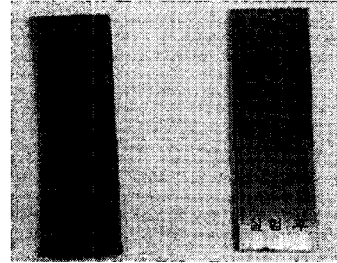
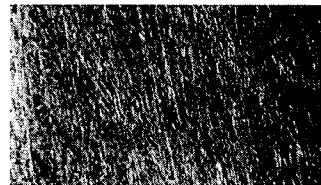


Fig. 4 before and after heat treatment

Fig.4는 600°C에서 실험한 시편을 육안으로 관찰한 결과이다. 실험전의 시편과 비교하여 열처리한 동 표면의 광택이 그대로 남아 있으며, 산화에 의한 표면 손상도 없었던 것으로 판단되었다.



(a) before heat treatment (X 200)



(b) after heat treatment (X 200)

Fig. 5 Crystal structure of C2800

Fig. 5는 600°C에서 실험 전과 후에서 실험 시편을 현미경으로 확대 관찰한 조직 사진을 나타낸다. 실험 전에 비해 열처리를 수행한 이후 조직이 상당부분 결정화 단계에 이르렀음을 볼 수 있으며, 결정 조직이 비대하고 균질해졌음을 알 수 있다.

##### (2) 황동 - Cu:65%, Zn:35%(C2680R)

두께가 0.6t인 황동(65:35)[(C2680R)]을 시편으로 사용하였다. 예열 과 냉각 조건은 앞의 실험과 동일하며, 가열 온도는 시편의 두께가 얇은 점을 감안하여 앞의 실험 온도보다 낮은 550°C와 600°C에서 30분 동안 환원 분위기를 유지하였다.

Table. 3은 열처리한 시편의 경도를 측정 한 결과이며, 시편의 열처리 경도는 550°C에서 84.6-105.6으로 측정되었으며, 600°C에서는 79.7-86.9로 표준 경도보다 낮게 평가되었다.

Table. 3 Hardness of C2680R after heat treatment

	Standard	Experiment	
C2680R	85-145	550°C	84.6-105.6
		600°C	79.7-86.9

\*측정방법 : HV

Fig.6은 550°C에서 열처리한 시편을 육안으로 관찰한 결과로 열처리 후에도 표면 상태가 양호하게 유지되었음을 알 수 있었다.

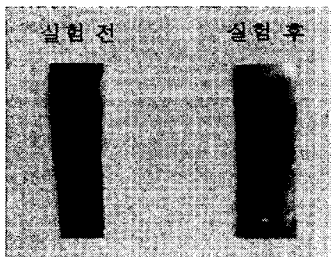
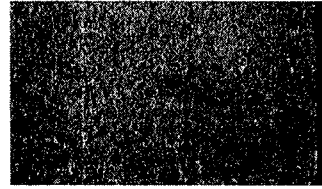
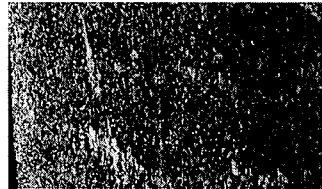


Fig. 7 before and after heat treatment

Fig. 7은 550°C에서 열처리 전과 후에서 실험 시편을 현미경으로 확대 관찰한 조직 사진을 나타낸다. 열처리를 이후에 조직이 결정화와 비대화가 이루어 졌으며, 앞의 실험 결과와 마찬가지로 서냉에서 이루어지는 조직 구조를 보이고 있어 550°C에서의 가열 과 냉각 조건이 적절하게 유지됐음을 알 수 있었다.



(a) before heat treatment (X 200)



(b) after heat treatment (X 200)

Fig. 7 Crystal structure of C2680R

(3) 순동 - Cu:99.9% (C1100R)

두께가 0.6t인 순동[(C1100R)]을 시편으로 사용하였다. 예열 과 냉각 조건은 앞의 실험들과 동일하며, 가열 온도는 앞의 실험 온도보다 낮은 500°C와 550°C에서 20분 동안 환원 분위기를 유지하였다.

Table. 4는 열처리한 시편의 경도를 측정 한 결과이며, 시편의 열처리 경도는 500°C에서 70.6-88.2으로 측정되었으며, 550°C에서는 48.7-59.1로 표준 경도보다 낮게 평가되었다. 앞의 실험과 달리 순동은 가열 온도 조건에 더 민감한 영향을 받고 있음을 알 수 있었으며, 밀폐식의 경우 500°C 미만에서 유입되는 시료의 양에 따라 가열 시간이 조절 되어 할 것으로 판단되었다.

Table. 4 Hardness of C1100R after heat treatment

	Standard	Experiment	
C1100R	75-100	500°C	70.6-88.2
		550°C	48.7-59.1

\*측정방법 : HV

Fig.8은 550°C에서 열처리한 시편을 육안으로 관찰한 결과로 열처리 후에 표면 색이 노란빛으로 바래 있었음을 알 수 있었다. 가열 온도와 시간이 좀 높았던 것으로 판단된다.

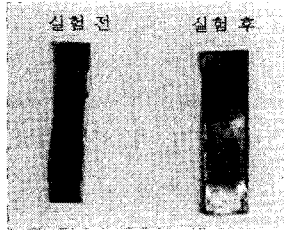
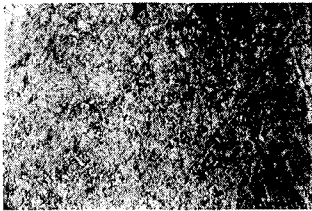
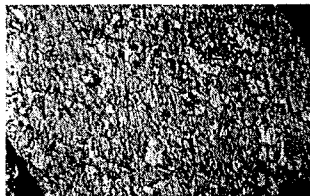


Fig. 8 before and after heat treatment

Fig. 9는 역시 550°C에서 열처리 전과 후에서 실험 시편을 현미경으로 확대 관찰한 조직 사진을 나타낸다. 열처리를 이후에 조직이 결정화하였으나, 결정이 지나치게 비대해져 있음을 알 수 있다.



(a) before heat treatment (X 200)



(b) after heat treatment (X 200)

Fig. 9 Crystal structure of C1100R

#### 4 결론

1. 두께 6t인 황동(60:40)-황 2종 (C2800)의 열처리 실험을 수행한 결과 가열 온도가 600°C 전후에서 열처리가 비교적 잘 이루어

졌음을 알 수 있으며, 표준 공인 정도에 적합한 정도의 경도 값을 얻을 수 있었다. 또한 결정 구조면에서도 서냉에서 볼 수 있는 결정화 및 결정의 크기가 적절히 생성되었음을 알 수 있었다..

2. 두께가 0.6t인 황동(65:35)[(C2680R)]을 시편으로 사용하여 열처리 실험을 수행한 결과 시편 C2800과 비슷한 성분을 포함하고 있는 시료이지만 가열 온도가 50°C 정도 낮은 550°C에서 경도 및 조직 상태가 양호한 것으로 판단되었으며, 이러한 결과로부터 실험 시편의 두께 및 투입량에 따라 가열 조건을 변화시켜주어야 함을 알 수 있었다.

3. 두께가 0.6t인 순동[(C1100R)]을 시편으로 사용하여 열처리 실험을 수행한 결과 500°C 이상의 온도에서는 경도가 낮았고, 결정도 지나치게 비대하게 생성되었음을 알 수 있었다. 또한 표면 상태도 조금의 변색이 발생했던 것으로 보여 500°C 미만에서 열처리가 수행되어야 할 것으로 판단되며, 황동 계열에 비해 가열 조건 및 냉각 조건에 민감한 결과를 보였다.

#### 참고문헌

- (1) Felix. J. Weinberg, "Advanced Combustion Methods", F.R.S, *Academic Press*, pp. 237-276, 1986
- (2) H. Arai eta l"Recent Progress in High-Temperature Catalytic Combustion", *Catalysis Today*, Vol.10, pp.81-95, 1991
- (3) P. Hutchinson, E. E. Khalil and J. H. Whitelaw, "Maesurement and calculation of furnace flow properties.", *J. Energy*, 1, p. 212, 1977
- (4) F. R. Steward, S. Osuwan and J. J. Picot, "Heat transfer measurements in cylindrical test furnace.", *Proc. 14Th Symp. (InT.) on Combustion*, p. 651, 1971.
- (5) H. Y. A. Kato, N. Watanabe and S Matsuda, *Japan Chemical Society*, (9), p. 1169-1174, 1986.