



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

工學博士 學位論文

하니컴 구조체의 수소 제거 촉매
및 VOCs 흡착 시스템의
화재폭발 예방 가능성 연구



2023年 2月

釜慶大學校 大學院

消防工學科

金 永 熙

工學博士 學位論文

하니컴 구조체의 수소 제거 촉매
및 VOCs 흡착 시스템의
화재폭발 예방 가능성 연구

指導教授：崔 載 旭

이 論文을 工學博士 學位論文으로 提出함

2023年 2月

釜 慶 大 學 校 大 學 院

消 防 工 學 科

金 永 熙

金永熙의 工學博士 學位論文을 認准함

2023年 2月 17日

委員長 工學博士 朴 外 哲



委 員 工學博士 金 庾 植



委 員 工學博士 李 致 榮



委 員 工學博士 全 俊 鎬



委 員 工學博士 崔 載 旭



목 차

1. 서 론	1
2. 이론적 배경	5
2-1. 하니컴 구조체 촉매	5
2-2. 수소 산화 촉매	10
2-3. 잠수함 내 수소 발생	15
2-4. 펠렛형 활성탄 흡착탑의 화재	19
3. 실험장치 및 실험방법	20
3-1. 수소 산화 촉매 실험	20
3-2. 활성탄 실험	26
3-2-1. 간접열원 실험	26
3-2-2. 안전성 실험	35
3-2-2-1. 직접열원 실험	35
3-2-2-2. 열충격 실험	38
4. 실험결과 및 고찰	39
4-1. 수소 제거 촉매 실험	39
4-1-1. 수소 제거 촉매의 cell 수 선정	39
4-1-2. 수소 발생량 변화 조건에서의 실험	55

4-1-2-1. 단시간 수소 발생량이 많을 경우	55
4-1-2-2. 장시간 수소 발생량이 일정할 경우	58
4-1-3. 자연대류 조건에서의 최소 작동 수소 농도	61
4-1-4. 상용 촉매와의 수소 제거량 비교	64
4-2. 펠렛형 활성탄과 CHF의 온도편차 측정 실험	67
4-3. CHF의 직접열원 실험	76
4-4. CHF의 열충격 실험	78
5. 결 론	80
Nomenclature & Greek Letters	84
참고 문헌	85
Abstract	93

List of Figures

Fig. 1. Shapes of various catalysts	7
Fig. 2. Extruded SCR catalyst for DeNO _x (V/TiO ₂)	9
Fig. 3. PAR installed in nuclear power plant	11
Fig. 4. The mechanism of H ₂ decomposition diagram over precious catalyst	14
Fig. 5. Cross section of submarine(class 214)	18
Fig. 6. Schematic diagram of experimental apparatus for natural convection tester	24
Fig. 7. Indirect heat source tester through hot air	28
Fig. 8. Indirect heat source tester filled with pellets of activated carbon	30
Fig. 9. Indirect heat source tester filled with CHF	32
Fig. 10. Direct heat source tester	37
Fig. 11. The relationship between time and hydrogen concentration according to 20 cells, 35 cells, 50 cells, 100 cells of catalyst for honeycomb structure	41
Fig. 12. The relationship between cell numbers of catalyst for honey-	

comb structure and time reach to 1 vol% of hydrogen concentration	44
Fig. 13. The relationship between time and hydrogen concentration without catalyst	48
Fig. 14. The relationship between time and hydrogen concentration with 35 cells of catalyst for honeycomb structure	50
Fig. 15. The relationship between time and hydrogen concentration with 100 cells of catalyst for honeycomb structure	52
Fig. 16. The relationship between time and hydrogen concentration with 35 cells, 100 cells of catalyst and without catalyst for honeycomb structure	54
Fig. 17. The relationship between time according to 200 minutes and hydrogen concentration with 35 cells of catalyst and without catalyst for honeycomb structure	57
Fig. 18. The relationship between time according to 95 hours and hydrogen concentration with 35 cells of catalyst and without catalyst for honeycomb structure	60
Fig. 19. The relationship between hydrogen concentration and time ac-	

cording to hydrogen concentration at 0.6 vol%, 0.7 vol%, 0.9
 vol%, 1.0 vol%. 63

Fig. 20. The relationship between hydrogen concentration and time with
 commercial catalyst and structure of honeycomb for hydrogen
 removal catalyst 66

Fig. 21. The relationship between temperature and time with pellets of
 activated carbon 69

Fig. 22. The relationship between temperature and time with CHF
 72

Fig. 23. The relationship between temperature and time with pellets of
 activated carbon and CHF at T/C-1, T/C-2, T/C-7 75

List of Tables

Table 1. Comparison of nuclear and diesel submarines	17
Table 2. Specifications of equipments for natural convection tester	25
Table 3. Specifications of equipments for indirect heat source tester	33
Table 4. Pressure loss value according to numbers of cell of catalyst for honeycomb structure and flow rate	46
Table 5. Compressive strength measurement result of CHF	79

List of Photo

Photo 1. The picture of natural convection tester	23
Photo 2. The picture of CHF subsurface condition of direct heat source test	77



1. 서 론

산업적으로 사용되고 있는 촉매는 주로 다공성 고체물질이 사용되고 있으며, 보다 효과적으로 공정에 적용하기 위해서는 넓은 면적을 가지는 구조촉매로 설계하는 단계가 필요하다. 또한 유체의 흐름을 원활히 하여 압력손실을 감소시켜야 하고, 충분한 물리적, 화학적 안전성과 내마모성을 갖추어야 한다. 이를 위해 사용되는 기하학적 형태로는 펠렛형(Pellet), 튜브형(Tube), 공형(Bead), 정체형(Tablet), 하니컴형(Honeycomb), 압출물형(Extrudate) 등이 있으며, 그 중 압력손실이 작고 촉매의 비표면적이 넓고 교체가 쉬워 다양한 사업장에 활용되는 하니컴 구조체를 일반적으로 표준 구조체로 사용한다¹⁻⁸⁾.

하니컴 구조체는 신재생 에너지원으로 주목되는 수소로 인한 화재 및 폭발을 예방하기 위해 수소 제거 촉매의 구조체로 사용하며, 다양한 화학물질의 사용으로 인해 발생하는 휘발성 유기화합물(Volatile Organic Compounds; VOCs)을 제거하기 위한 흡착법의 구조체로 개발되고 있다. 수소를 제거하기 위해 사용되는 하니컴 구조체는 폭발범위가 넓고 점화원 등에 의해 쉽게 폭발할 수 있는 수소를 효과적으로 제거할 수 있어 피동 촉매형 수소 재결합기(Passive Autocatalytic

Recombiner; PAR) 장치 내부에 장착하여 사용되고 있다. PAR는 발전소, 잠수함 등 한정적인 공간에서만 사용되고 있으며, 일상생활에서는 찾아볼 수 없다⁹⁾.

이는 과거 내연기관의 자동차의 엔진에서 발생하는 폭발의 안전성이 확보되어 있지 않아 거리를 둔 것처럼 수소의 안전성이 확보되지 못하였기 때문이다¹⁰⁾. 수소의 안전성을 확보하기 위한 연구는 다양한 분야에서 활발히 진행되고 있으나 부족한 실정으로 지속적인 연구가 필요하다.

한국철도기술연구원(이하 철도연)¹¹⁾에서는 디젤 기관차의 대체로 수소기관차를 개발 중이며, 안전성에 대한 성능 검증을 한 결과 수소 제거를 위해 수소와 산소의 흡탈착이 용이하게 하는 것이 중점이라고 보고하였으며, Park 등¹²⁾은 기존의 방식과 다른 전기화학적 방법을 이용하여 수소를 제거하는 방안을 고안하기 위한 연구를 진행하였고, Jang 등¹³⁾은 수소 활용 공정 안정성 확보를 위해 하니컴 구조의 코팅 조건 최적화에 대해 연구하였다.

또한 하니컴 구조체는 휘발성 유기화합물을 제거하기 위한 구조체로 개발되고 있다. 산업체의 대부분은 휘발성 유기화합물을 활성탄 흡착법 제거 방법으로 사용하고 있으나, 유기용제류의 활성탄 흡착 공

정은 항상 화재위험이 상존해 있고, 활성탄 흡착탑에서의 화재 현상에 대해 현장관리자나 설계자가 모르고 있는 경우가 많다¹⁴⁾. 2015년 12월 합성섬유 제조업체의 활성탄 저장탱크에서 화재가 발생하였고, 해당 화재는 여기서 그치지 않고 비산된 불씨가 주변 고물상으로 확산되어 화재 피해 범위가 확대되기도 하였다^{15,16)}.

이러한 활성탄 사용으로 인한 화재 요인은 크게 두 가지로 알려져 있다. 첫 번째는 활성탄에 의한 원인이고, 두 번째는 장치 및 운전조건에 의한 원인이다. 활성탄에 의한 원인으로는 케톤 용제가 분해되면서 생겨난 흡착열이 축적되어 불씨가 형성됨과 동시에 활성탄 입자끼리 서로 부딪혀 정전기가 발생하고 이로 인해 불씨가 형성된다. 즉 케톤류의 용제를 취급하는 경우에 어떠한 활성탄이나 장치라 하더라도 화재가 발생할 가능성은 항상 잠재해 있다^{17,18)}.

그러므로 활성탄에 의한 화재 발생을 근원적으로 예방하기 위해서는 화재가 발생하지 않는 새로운 소재의 적용이 필요하다. 활성탄에서 발생하는 화재 및 폭발에 관한 연구는 예로부터 활발히 진행되어 왔다. Yoo 등¹⁹⁾은 휘발성 유기화합물을 흡착시키기 위한 활성탄 및 제올라이트 하니컴 흡착 로타를 제작하여 흡착, 가열재생 연속실험을 하였으며, Yoon 등²⁰⁾은 활성탄 종류별 위험요인을 확인하고 실험을

통해 주변 환경에 따른 활성탄의 파손과 외부 화열에 의한 화재가능성을 확인하고 화재대응 방안을 제시하였다. 이처럼 하니컴 구조체는 다양한 사업장에서 활용 및 개발되고 있으며, 각 사업장의 하니컴 구조체에서 발생하는 화재 및 폭발을 예방하기 위해 지속적인 연구가 필요한 것으로 판단된다.

따라서 본 연구에서는 수소 제거 촉매로 사용되는 하니컴 구조체의 효율을 높이기 위한 방안과 실제 적용 가능성에 대하여 실험 하였으며, 휘발성 유기화합물을 흡착하기 위해 기존에 사용되는 펠렛형 활성탄과 하니컴 구조체의 활성탄(Carbon Honeycomb Filter; CHF)의 화재 위험성을 측정하고, CHF의 안전성을 나타내기 위한 실험을 진행하였다.

2. 이론적 배경

2-1. 하니컴 구조체 촉매²¹⁾

촉매(Catalyst)란, 반응에서 소모되지 않으면서 반응 속도를 증가시키는 물질로써, 촉매를 이용해 일어나는 반응을 촉매반응(Catalysis)이라 한다. 촉매의 물리적 형태는 Fig. 1과 같이 반응물의 상태와 반응 조건에 따라 촉매의 모양을 다르게 한다. 고정층 반응기에는 충전하기 쉬운 공(Bead) 모양의 촉매를 많이 사용하고, 기계적 강도가 클 경우에는 높은 압력을 가하여 다져 만든 정제형(Tablet) 촉매를 사용한다. 가운데가 비어 있는 튜브(Tube) 모양의 촉매에서는 촉매의 겉과 속 표면이 반응물과 생성물 모두와 접촉하기 때문에 열과 물질전달이 빨라서, 열전달과 물질전달의 제한이 큰 촉매반응에 효과적이다.

촉매의 표면적에 따라 반응속도가 크게 달라지지 않는 반응에는 활성 물질을 녹여 만든 덩어리를 잘게 부순 펠렛형(Pellet) 형태의 촉매를 사용한다. 또한 압출 방법으로 촉매를 제조하면 압출기 틀에 따라 여러 압출물(Extrudate) 모양의 촉매를 만들 수 있고 대량으로 생산할 수 있다. 원통형 압출물부터 속이 빈 압출물, 물질 전달이 유리한 열십자형

압출물 등 여러 모양의 촉매를 만들 수 있는 것이다.

자동차용 배기가스 정화 촉매의 지지체(촉매를 코팅하는 특정 모양의 구조체)는 사각형 또는 육각형 구멍이 한 방향으로 배열된 타입의 하니컴(Honeycomb) 구조체 촉매이다. 하니컴 구조체 촉매는 압력손실이 적으면서 촉매의 비표면적을 넓힐 수 있는 효과적인 지지체로, 취급과 교체가 용이하여 자동차, 발전소, 환경 촉매 등으로 널리 사용되고 있다.



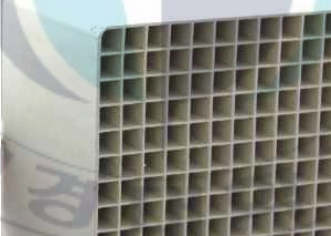
		
Pellet	Tube	Bead
		
Tablet	Honeycomb	Extrudate

Fig. 1. Shapes of various catalysts.

촉매는 어떤 화학반응에 사용하느냐에 따라 그 모양 및 형태, 크기, 구성 물질들이 각각 달라질 수 있다. 예를 들면, 화력발전소에서 배출되는 질소산화물(NO_x)은 대기중에 배출되면 산성비 및 오존층 파괴, 지구 온난화, 미세먼지 등 대기 환경 및 사람에게 매우 안 좋은 영향을 끼친다. 이러한 질소산화물을 자연적으로 무해한 질소(N_2)로 변환시키는 것은 기술적으로 어려운 실정이다^{22,23)}.

하지만 촉매가 있다면 달라지는데, 현재 질소산화물을 제거하기 위하여 가장 많이 쓰여지고 있는 기술은 선택적 촉매 환원법(Selective Catalytic Reduction; SCR) 이다. 이 기술은 바나듐(Vanadium)과 산화티타늄(TiO_2)을 이용하여 촉매를 제조하고, 300 °C 전후에서 이 촉매에 환원제인 암모니아와 질소산화물을 촉매에 통과시키면 무해한 N_2 와 수분(H_2O)으로 변화시키는 기술이다²⁴⁾.

Fig. 2는 화력발전소 등에서 사용하는 일반적인 SCR 촉매이다. SCR 촉매의 경우 활성물질로 바나듐을 사용하며, 지지체로 산화티타늄을 사용한다. 바나듐과 산화티타늄을 잘 혼합하여 압출기를 이용하여 금형에 통과시키면, 벌집 구조 모양의 SCR 하니컴 구조체의 촉매가 완성된다.

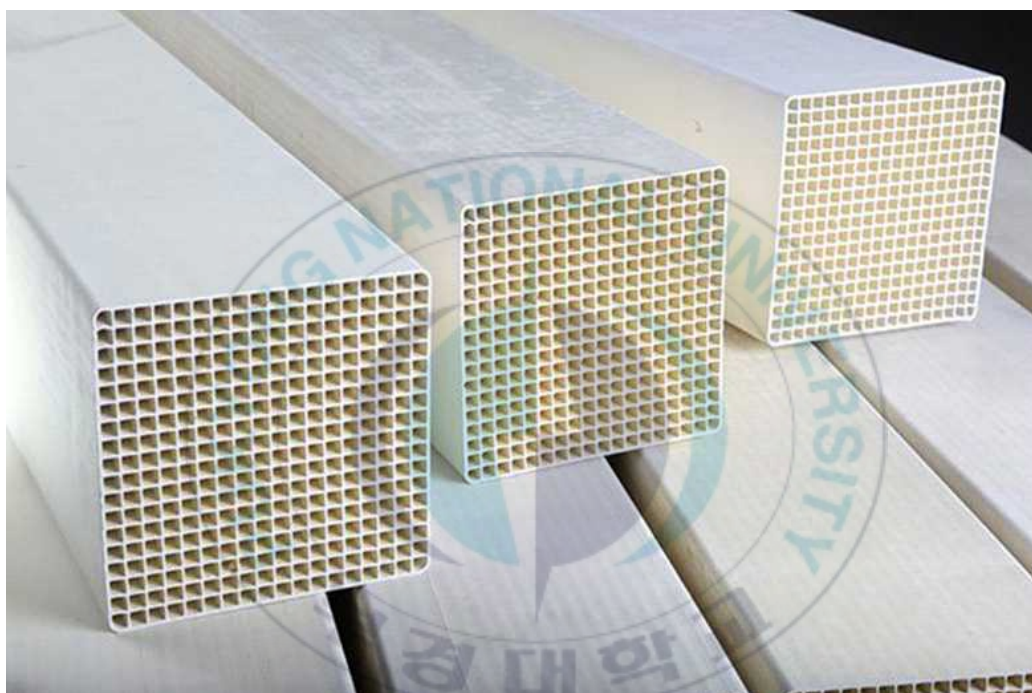


Fig. 2. Extruded SCR catalyst for DeNO_x(V/TiO₂).

2-2. 수소 산화 촉매²⁵⁾

국내의 대표적인 수소 산화촉매로는 Fig. 3과 같이 피동 촉매형 수소 재결합기(PAR)가 있으며, 국내 촉매 제조사 중 PAR 촉매를 개발하여 제조 및 판매하고 있는 곳은 C社와 K社 등이 있다. 해외에서는 ARERVA社(France) 및 AECL社(Canada), NUKEM社(Germany) 등에서 PAR 장치를 제작하고 있다.

국내 및 해외 PAR 촉매는 모두 활성물질로 Pt, Pd를 개별적으로 사용하거나, Pt와 Pd를 혼합한 물질을 Al_2O_3 , TiO_2 , CeO_2 등의 지지체에 분산하여 제작하고 있다. 해외 사의 경우, 비드 또는 펠렛을 메탈 포켓 안에 넣어서 사용하거나, 상기 촉매 물질을 Metal Plate에 코팅하였으며, 국내 제조사의 경우 세라믹 하니컴에 촉매를 코팅하여 사용하고 있다.

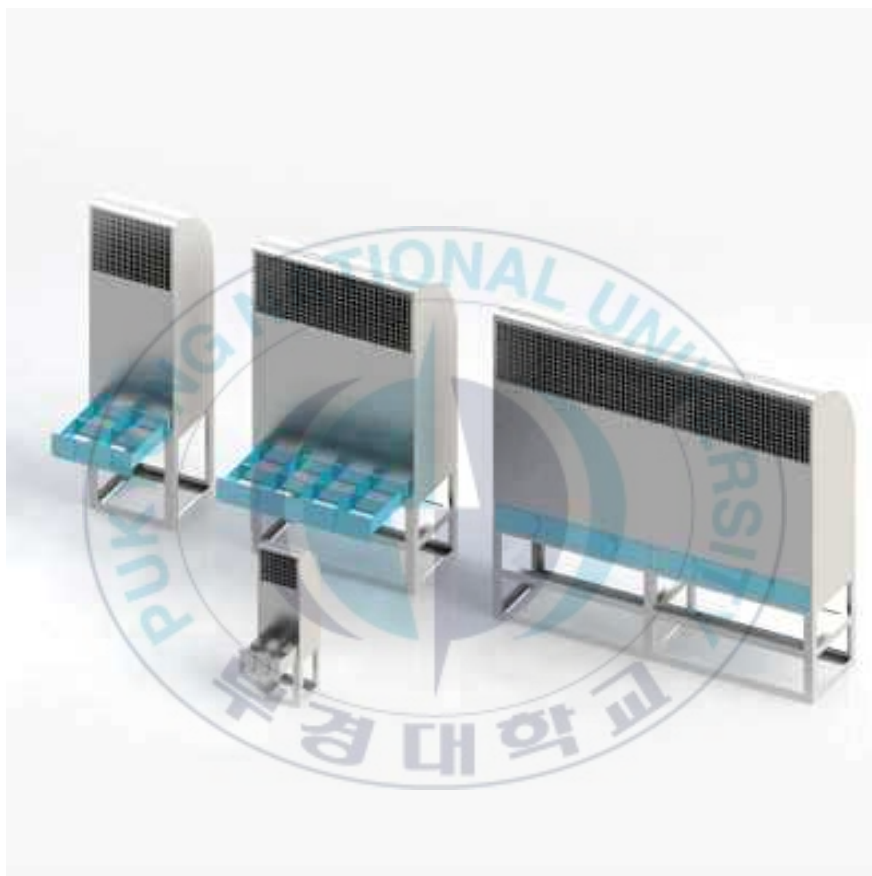


Fig. 3. PAR installed in nuclear power plant.

PAR 촉매는 추가 에너지가 전혀 소요되지 않으며 원자로 내부에 설치하여 공기의 자연대류를 유도함으로써 수소 산화반응이 연속적으로 진행되었다. 이러한 자연대류 현상은 수소가 물로 산화될 때 발생하는 열에 의하여 닫힌 시스템 내부에 온도 구배가 형성되어 발생한 것이다. 촉매를 통해 수소가 제거되는 메커니즘은 Fig. 4와 같다.

AREVA社 및 AECL社의 Metal Plate 타입의 PAR 내부에 촉매가 코팅된 Plate를 촘촘히 배열하고, 수소를 포함한 기류가 Plate 사이사이 공간을 지나면서 수소를 제거할 수 있다. 해당 촉매의 지지체로 Metal 이 사용되고 있어서 Fig. 4와 같이 촉매상에서 수소가 제거될 때 발생하는 산화열이 Plate 전체로 확산되는 속도가 매우 빠르다. 이로 인해 수소 반응 시작 후에 PAR의 수소제거율이 정점으로 도달하는데까지 상당히 빠른 장점이 있다.

국내 원자력발전소에 많이 적용된 하니컴 타입의 촉매의 경우, 격자 구조의 각 cell 마다 촉매가 코팅되어 있으며, 해외 제품에 비해 비표면적이 매우 크다²⁶⁾. 이로 인해 Plate 타입의 촉매에 비해 수소제거 능력이 우수하다. 하지만 발생된 열이 세라믹 전체로 열을 전달하는데 소모되므로 PAR의 수소제거율이 정점으로 도달하는데까지 걸리는 시간이 Plate 촉매에 비해 오래 걸린다는 단점이 있다. 하지만 세라믹 자체의

축열 기능으로 인해 오랜시간동안 뜨거운 상태로 유지를 하며 낮은 수소 농도에서도 지속적으로 수소를 제거할 수 있는 장점이 있다.



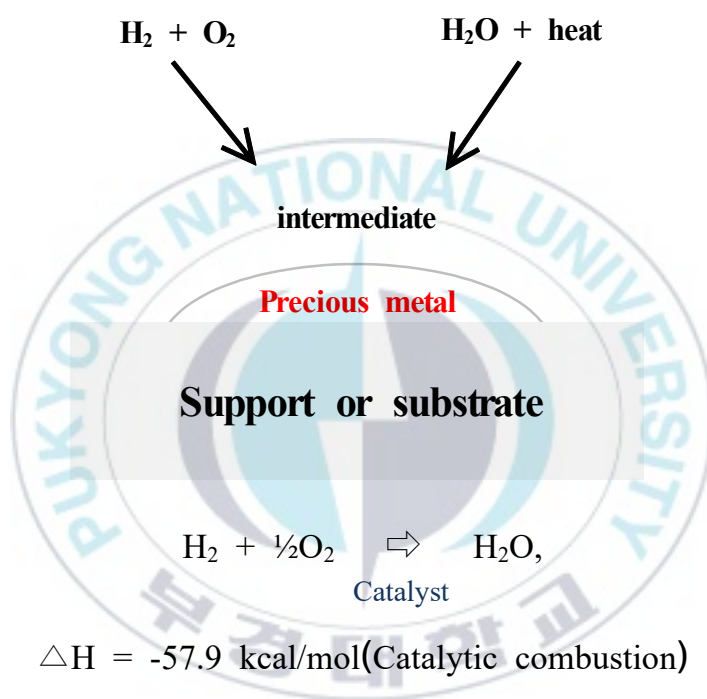


Fig. 4. The mechanism of H_2 decomposition diagram over precious catalyst.

2-3. 잠수함 내 수소 발생

핵연료를 에너지로 사용하는 핵잠수함은 Table 1과 같이 디젤엔진과 배터리를 에너지원으로 추진되는 잠수함에 비해 지속적인 고속 주행이 가능하고, 7 ~ 30년 주기로 핵연료만 교체하면 원자로 작동에 있어 외부의 기체가 필요하지 않아 많은 나라에서 도입하길 기대하고 있다. 하지만 핵잠수함은 핵확산금지조약(Non Proliferation Treaty; NPT) 및 협약에 의한 제한으로, 전 세계에서 핵추진잠수함을 보유한 국가는 미국·영국·러시아·프랑스·중국·인도 6개국에 지나지 않는다^{27,28)}.

우리나라는 1983년 4월 2일 돌고래 잠수함(SSM-051)을 시작으로 에너지원이 디젤엔진과 배터리인 디젤잠수함을 사용하고 있는데, 디젤잠수함은 디젤엔진을 통해 발생하는 전기를 활용하여 축전지를 충전하고 충전된 전기로 추진용 프로펠러와 연결된 전기모터를 구동하는 방식이다^{29,30)}.

Fig. 5와 같이 잠수함의 단면도를 보면, 축전지는 잠수함의 바닥면인 하부에 설치되어 있고 구동해 주는 디젤엔진과 연결되어 있다. 여기서 사용되는 충전전지는 납축전지를 사용하며, 납축전지는 충전 중 화학반응으로 전해질 전기분해에 의해 수소가 발생하게 된다. 수소는 모든 원

소 중에서 가장 간단한 구조로, 공기 중에 누출되면 폭발성 혼합가스를 형성하고 점화원이 존재하면 폭발을 일으켜 주변에 대규모의 피해를 수반하게 된다^{31,32)}. 2019년 6월 26일 정박 중이던 관광잠수함에서 폭발사고가 발생하여 3명의 직원이 부상을 당하는 사고가 발생하였는데 그 원인이 수소가스 누출로 인한 폭발사고로 확인되었다³³⁾.



Table 1. Comparison of nuclear and diesel submarines

	Diesel submarine	Nuclear submarine
Fuel	Accumulator	Nuclear power
Engine size	Hull 50%	Hull 30%
Speed	11~12 km	37~47 km
Max dive duration	3 weeks	6 months

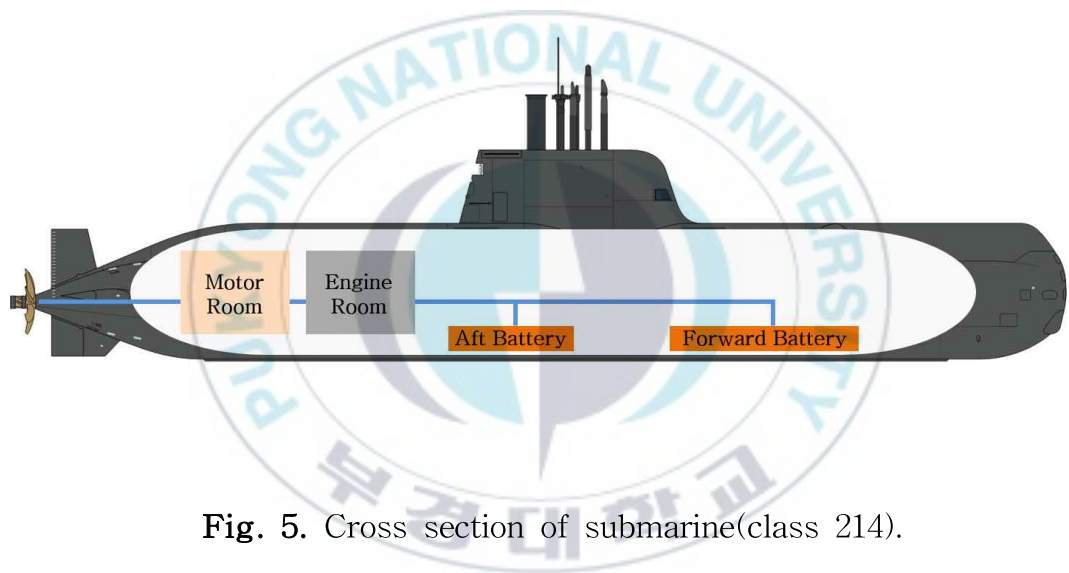


Fig. 5. Cross section of submarine(class 214).

2-4. 펠렛형 활성탄 흡착탑의 화재

활성탄은 견과류의 껍질이나 목재, 코코야자열매 껍질, 토탄, 과일 씨, 석탄 등을 공기 없이 열처리(탄화)하여 고온에서 증기로 활성화한 것이다. 또한 활성화 재료는 스팀 대신에 염화아연, 염화마그네슘, 염화칼슘 및 인산 등의 약품을 사용하기도 하지만 주로 고온의 스팀을 사용한다³⁴⁾.

흡착탑(Activated Carbon Tower)이란 각종 유기성 가스 및 악취를 물리, 화학적 방법으로 흡수, 흡착하여 제거하는 장치이다. 분자층으로 구성된 고체표면에 있는 원자의 자유 결합과 가스의 화학적 결합으로 강한 흡착력이 생성된다. 이것은 가스가 고체표면에 접촉하는 것을 이용한 것으로 이러한 흡착 현상을 이용하면 가스나 액체를 선택적으로 제거할 수 있기 때문에 산업분야 및 환경방지 설비 등에 광범위하게 활용되고 있다^{35,36)}.

펠렛형 활성탄 흡착탑은 편류현상에 의한 효율 저하 및 활성탄 유동으로 정전기 발생에 의한 발화의 원인이 되며, 흡착탑 내부는 중력에 의해 활성탄 하부에 막힘 현상이 발생하고 압력 상승과 통풍 저하에 의한 축열로 발화 위험성이 존재한다³⁷⁻³⁹⁾.

3. 실험장치 및 실험방법

3-1. 수소 산화 촉매 실험

디젤을 연료로 사용하는 잠수함은 Table 1과 같이 최대 3주간의 수중 작전이 가능하나, 잠수함의 동력인 축전지에서 발생하는 수소로 인한 폭발 위험성을 제거하기 위한 다양한 연구들이 진행되고 있다. 서론에서 거론된 하니컴 구조체의 촉매를 통해 수소를 폭발하한계(LEL) 미만으로 제어하기 위한 실제 적용 사례로 디젤잠수함을 선정하였으며, 이에 적합한 실험을 위하여 자연대류 실험장치를 제작하였다.

자연대류 실험장치의 사진은 Photo 1에 나타내었으며, 개략도는 Fig. 6에 나타내었다. 자연대류 실험장치는 내부 부피가 12.5 m^3 인, 탄소강 압력 용기(높이 3.3 m, 지름 2.2 m의 원통형)로 설계하였다. 압력, 온도, 유속 및 수소 농도 등 다양한 조건에서 성능 테스트를 수행할 수 있도록 구성되었고, 용기 내부에는 전체 수소 농도를 동일하게 하기 위한 믹싱 팬과 수소가 분출되는 분사 노즐이 설치되어 있다. 자연대류 실험장치 중앙에 수소제거 촉매를 설치하고, 외부에서 수소를 일정한 속도로 주입하면서 장치 내부의 수소농도를 조절하였다. 수소를 주입하는 동안에는 장치 내부의 수소농도를 균일하게 하기 위하여 상부의 믹싱

팬을 구동하였다. 수소 농도 측정은 장치 내부의 가스를 펌프를 이용하여 외부로 뽑아내어 수소분석기를 이용하여 분석하였다.

자연대류 시험은 PAR가 닫힌계의 수소를 얼마나 빠르게 제거하는지를 확인하기 위한 시험이다. 따라서 수소제거율을 정확히 측정하기 위해서는 챔버 및 PAR의 밀폐가 매우 중요하다.

시험은 챔버에 설치된 PAR에 촉매를 장착 후 챔버를 완전히 밀폐시키고, 챔버 외부에서 PAR 입/출구에 설치된 gate를 작동시켜 PAR 또한 밀폐를 시킨다. 이는 시험을 위한 목표된 수소 농도까지 수소가 주입될 경우 주입된 수소가 PAR에 의해 제거되는 것을 방지하기 위함이다. 이후, 챔버 상단에 장착된 fan을 작동시키고, 챔버 외부에서 99.99%의 수소를 일정한 속도로 주입하면서 챔버 내부의 수소를 균일하게 혼합한다. 이때 챔버 내부의 수소농도는 각 구역별로 설치된 수소농도분석기를 이용하여 실시간으로 측정하였으며, 이를 통해 원하는 수소농도까지 챔버 내부의 수소농도를 상승시켰다. 수소의 농도가 목표치에 도달하면 수소의 공급을 중단시키고, 챔버 내부의 유동이 인위적으로 생기지 않도록 챔버 상단의 fan을 정지한다. 이후에 PAR 촉매와 챔버 내부의 수소가 반응할 수 있도록 PAR 입/출구 gate를 open하여 시험이 시작되도록 하였다.

시험에서 측정되는 온도, 압력, 수소농도, 습도 등은 데이터기록계를 이용하여 저장하였으며, 저장된 데이터를 이용하여 플롯팅 하였다. 시험에 사용한 각종 계측기 및 부속품 제원은 Table 2에 나타내었다.





Photo 1. The picture of natural convection tester.

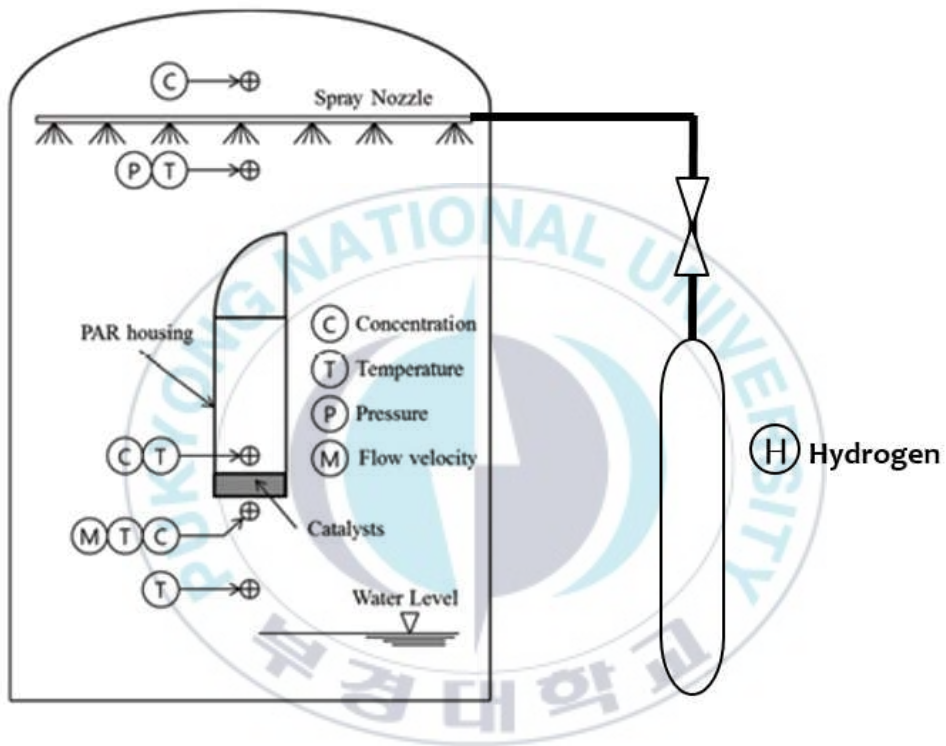


Fig. 6. Schematic diagram of experimental apparatus for natural convection tester.

Table 2. Specifications of equipments for natural convection tester

No	Equipment name	Equipment specifications	Manu- facturer	Purpose of use
1	Thermocouple	-200 ~ 1370 °C	B&C Tech	Catalyst temperature
2	Pressure transducer	0 ~ 5 bar(g)	Sensys	Pressure measurement
3	Hydrogen analyzer	0.0 ~ 10 vol. %	FUJI	Hydrogen concentration measurement
4	Data recorder	12 Ch	H. Y. nux	Data record
5	Flexible pressure gauge	-0.1 ~ 1 MPa	KINS	Pressure measurement

3-2. 활성탄 실험

3-2-1 간접열원 실험

본 연구의 목적인 CHF 구조가 근본적 화재 예방이 되는지 알아보기 위해, 펠렛형 활성탄과 CHF 활성탄의 온도편차를 확인하기 위한 실험을 진행하였다. 실험장치로 스테인레스 재질인 100 mm × 100 mm × 600 mm 사이즈와 1.5 mm 두께의 지그를 제작하고, 지그를 덮을 커버를 제작하였다. 커버에는 T/C-2부터 T/C-6까지 온도센서가 삽입될 홀을 설치 하였다. 입구측에는 열풍이 삽입될 홀을 설치하고, 입구측 온도를 확인할 T/C-1 온도센서를 부착하였으며, 출구측에도 입구측과 같은 사이즈의 출구 홀과, 출구측 온도를 확인할 T/C-7 온도센서를 부착하였다. 온도센서의 삽입 길이는 각각의 위치에서 중앙부에 도달할 수 있도록 75 mm로 제작하였고, 실험장치는 Fig. 7과 같다. 입구측과 출구측 재질은 스테인레스이며 두께는 지그와 동일한 1.5 mm로 제작하였다.

입구측에 BOSCH社의 GHG 20-63 모델인 최대 500 ℃로 온도가 올라가고, 풍량이 최대 500 LPM인 열풍기를 사용하여 열을 투입하여 T/C-1부터 T/C-7까지 위치별로 온도변화 추이를 기록하고, 분석하였다.

열풍기는 30분간 120 ℃를 유지하여 위치별 온도센서를 측정하여 분석

하였고, 온도 기록은 국제공인교정기관인 Hanyoung nux社의 GR 200
모델인 그래픽 기록계를 사용하여 기록하였다.



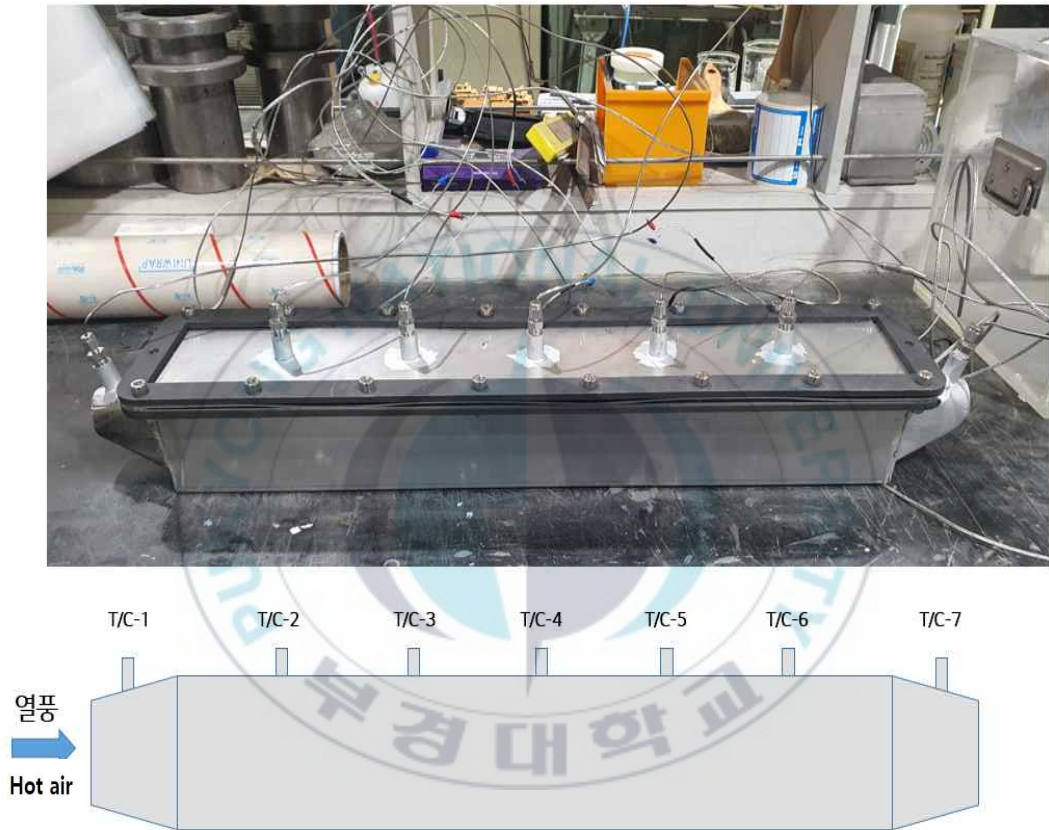
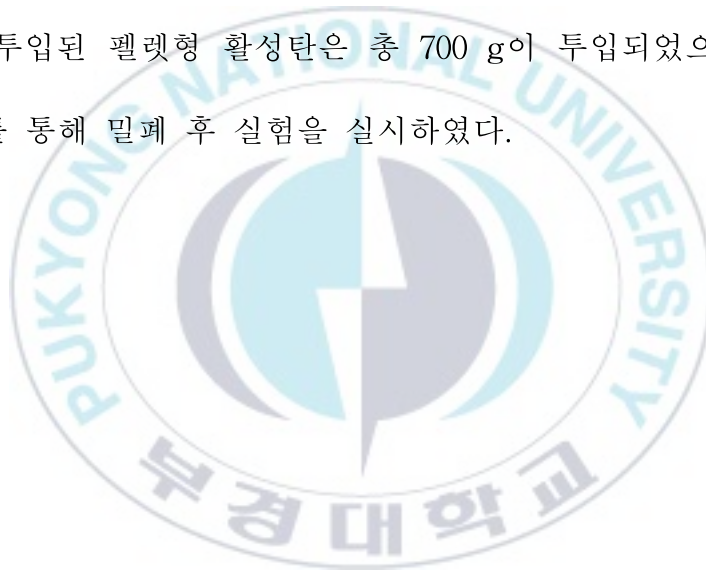


Fig. 7. Indirect heat source tester through hot air.

산업체에서 VOCs를 제거하기 위해 사용되는 펠렛형 활성탄을 시료로 사용한 실험은 Fig. 8과 같다.

펠렛형 활성탄은 야자계 활성탄을 사용하였는데, 활성탄 중 요오드 흡착량이 900 mg/g 이상의 제품은 거의 모두 야자계이기 때문이다. 실험에 사용된 야자계 활성탄은 국내 유통사인 린인터네셔널을 통해 구매하였고, 생산지는 인도로 확인하였다.

Fig. 8에 투입된 펠렛형 활성탄은 총 700 g이 투입되었으며, 투입 후 지그 커버를 통해 밀폐 후 실험을 실시하였다.



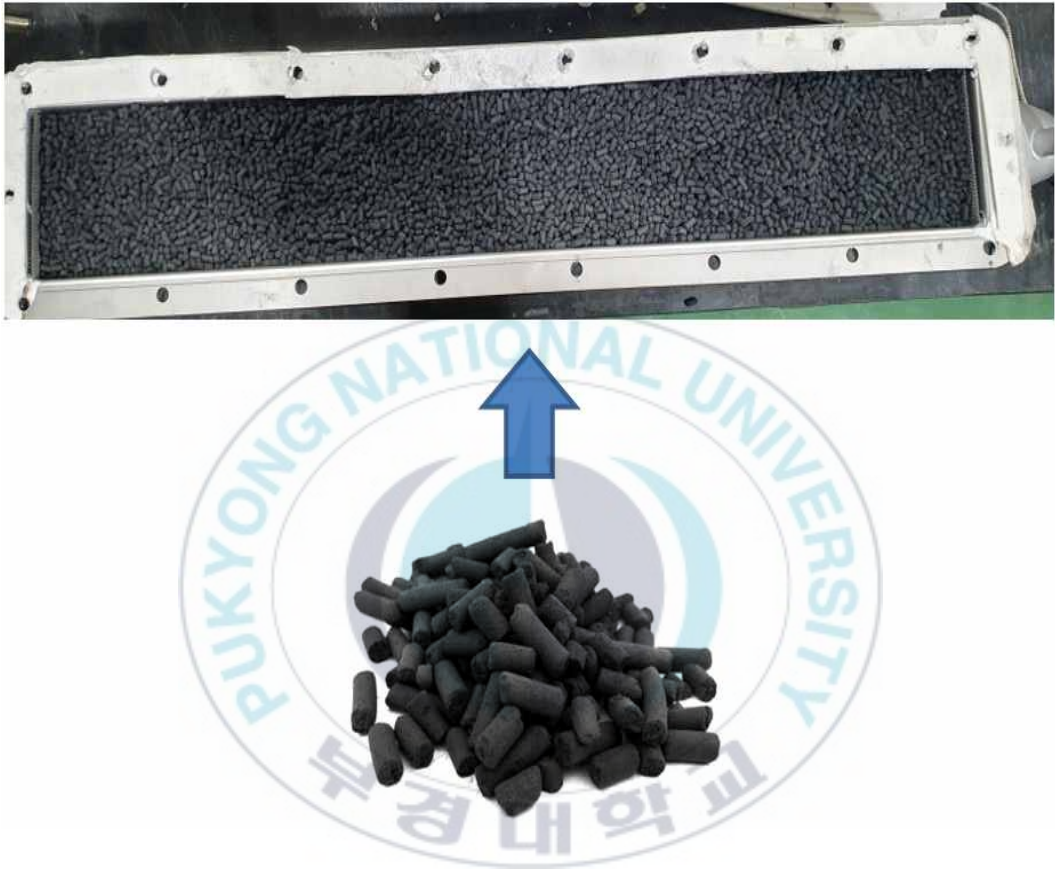


Fig. 8. Indirect heat source tester filled with pellets of activated carbon.

Fig. 9는 200개의 cell로 구성된 CHF로, 100 mm × 100 mm × 100 mm 사이즈 6개의 시료를 Fig. 7의 지그에 삽입하였으며, T/C-2에서부터 T/C-6의 온도센서도 설치될 수 있도록 CHF를 밀착시켜 삽입하였다.

장치의 내부에는 CHF와 온도센서를 설치하고 지그 커버를 닫아 밀폐시킨 후 T/C-1에서부터 T/C-7까지의 온도편차를 확인하기 위한 실험을 진행하였다. 해당 연구에 사용된 CHF도 펠렛형 활성탄과 마찬가지로 야자계 활성탄으로, 수입된 제품도 동일한 린인터네셔널을 통해 구매 후 제작하였다.

실험에 공통적으로 사용되는 열전대, 계측기, 열풍기의 부속품 제원은 Table 3에 나타내었다.



Fig. 9. Indirect heat source tester filled with CHF.

Table 3. Specifications of equipments for indirect heat source tester

No	Equipment Name	Equipment specifications	Manu- facturer	Purpose of use
1	Thermocouple	-200 ~ 1370 °C	B&C Tech	Temperature measurement
2	Instrument	0 ~ 2300 °C	Hanyoung nux	Temperature measurement
3	Heat Fan	100 ~ 500 °C	Bosch	Heat source

Kim 등⁴⁰⁾은 활성탄의 물리적 특성 변화에 따른 흡착특성을 연구하였는데, 밀도의 변화에 따라 흡착 특성이 달라짐을 확인할 수 있었다. 하니컴형 활성인 CHF의 경우에도 마찬가지로 cell 밀도에 따라 흡착 특성이 다르게 나타난다.

CHF의 최적 200 cells에 대한 물성치는 밀도 0.33 g/ml, 웹두께는 0.31 mm이고, 개구율은 54.4%이다.



3-2-2. 안전성 실험

3-2-2-1. 직접열원 실험

하니컴 구조체 촉매의 내구성 연구를 위해 석탄화력발전소 배기가스를 이용한 계열 하니컴 촉매의 내구성 연구, 열-구조 연성해석을 이용한 세라믹 담체의 열적 내구성 평가 연구의 사례가 있으나 직접적인 열원을 통한 실험이 부족하여 이번 연구에서 직접 열원을 통해 안전성을 확인하는 실험을 진행하였다^{41,42)}.

Fig. 10은 본 연구에 실험한 장치로서, 크기는 간접 열원 실험의 시료와 마찬가지로 100 mm × 100 mm × 100 mm이고, VOCs가 농축되어 있는 CHF

1개에 대해 직접 열원을 가했다. 직접 열원은 가스압력 조절장치가 설치된 코베아社 캠핑용버너 KGB-1607 모델인 스토브를 사용하였고, 가스는 맥스社 이소부탄 230 g 캠핑가스를 사용하였다. 스토브 위에는 서스 받침대를 올리고 그 중앙에 CHF를 올렸다. 온도센서는 2개를 설치하였으며 하나는 중앙에서 좌측면에 다른 하나는 중앙에서 우측면에 설치하였다. 온도센서를 측면에 설치한 이유는 직접 열원이 하니컴 구조체 중앙에 위치하기 때문에 온도센서를 중앙에 위치하면 직접 화염의

온도가 측정되기 때문이다. 또한 온도 상승에 의한 발화가 일어난다면 중앙에 설치된 온도센서는 직접 열원으로 발화 상태가 확인되지 않기 때문이기도 하다. 온도 기록도 간접 열원 실험에 사용했던 국제공인교정기관인 한영넥스社의 GR 200 모델과 동일한 그래픽 기록계를 사용하여 기록하였다.



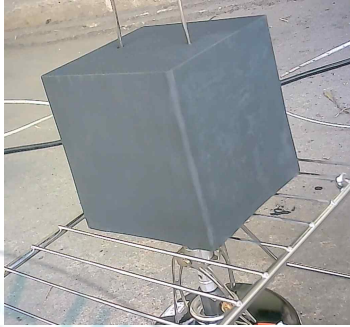
	
Direct heat source (burner)	Location of temperature sensor (all sides)
	
Location of temperature sensor (1 sensor moves the center)	Measure temperature (30 min point)

Fig. 10. Direct heat source tester.

3-2-2-2. 열충격 실험

Lee 등⁴³⁾ 은 열적 내구성 및 안정성에 대해 평가하고자 열충격 실험을 진행하였다. 본 연구에서도 Fig. 10에 의해 CHF 소재에 직접 열을 가하는 실험도 진행하였고, Fig. 9에 의한 열풍으로 온도의 변화를 확인하는 실험을 진행하였으나, 실제 VOCs를 처리함에 여러 환경 변화도 고려해야 하므로 열적 내구성 및 안정성 확인을 위한 열충격 실험을 진행하였다.

열에 의한 CHF의 파손의 영향을 파악하기 위하여 압축강도를 시험하여야 하며, 압축강도는 UTM(Universal Testing Machine)社의 SGA-E-50AD 제품을 사용하였으며, 이동 속도는 0.5 mm/min의 조건을 측정하였다.

열충격 실험 조건은 165 °C에서 30분간 동일한 온도를 유지한 후, 10분간 냉각하기를 200회 동안 반복하여 실험했으며, 냉각은 자연냉각 조건으로 진행하였다. 동일한 CHF 시료로 열충격 실험을 진행하였고, 실험 전 시료, 30회 실험한 시료, 100회 실험한 시료, 200회 실험한 시료의 열충격 실험을 진행하였다.

4. 실험결과 및 고찰

4-1. 수소 제거 촉매 실험

4-1-1. 수소제거 촉매의 cell 수 선정

촉매의 활성화에 영향을 미치는 인자 중 물리적 특성은 비표면적, 불순물의 함량, 입자크기, 공극크기의 분포 및 밀도 등으로 알려져 있다. 비표면적은 촉매 반응이 표면반응인 관계로 중요한 인자로 다루어져 왔다. 잠수함에 적용될 수소제거 촉매는 무동력으로 자연대류에 의해 수소를 제거해야 할 필요가 있으며, 이에 따라 압력 손실이 크면 수소제거율이 달라질 수 있다. 따라서 본 연구에서는 잠수함 수소제거의 용도로 사용되는 수소제거 촉매의 최적 cell 수를 결정하기 위하여 하니컴 촉매의 cell 수에 따른 성능 영향을 검토하였다.

PAR 반응은 앞선 절에서 설명한 것처럼, 무동력 상태에서 자연대류에 의해 닫힌계의 수소를 제거하는 반응이다. 따라서 특정 수소 농도에서부터 1% 이하까지 수소를 제거하는데 소요되는 시간으로 촉매의 수소제거 능력을 평가할 수 있다.

먼저 자연대류 조건에서 최적 하니컴 cell 수를 결정하기 위하여 20 cells, 35 cells, 50 cells, 100 cells 촉매를 이용하여 기본 자연대류 실험

을 실시하여 Fig. 11에 나타내었다. 결과에서처럼, 4% 정도의 수소를 수소농도 1%까지 제거되는데 소요되는 시간이 20 cells 촉매는 473초, 35 cells 촉매는 415초, 50 cells 촉매는 506초, 100 cells 촉매는 625초가 소요됨을 확인할 수 있다.



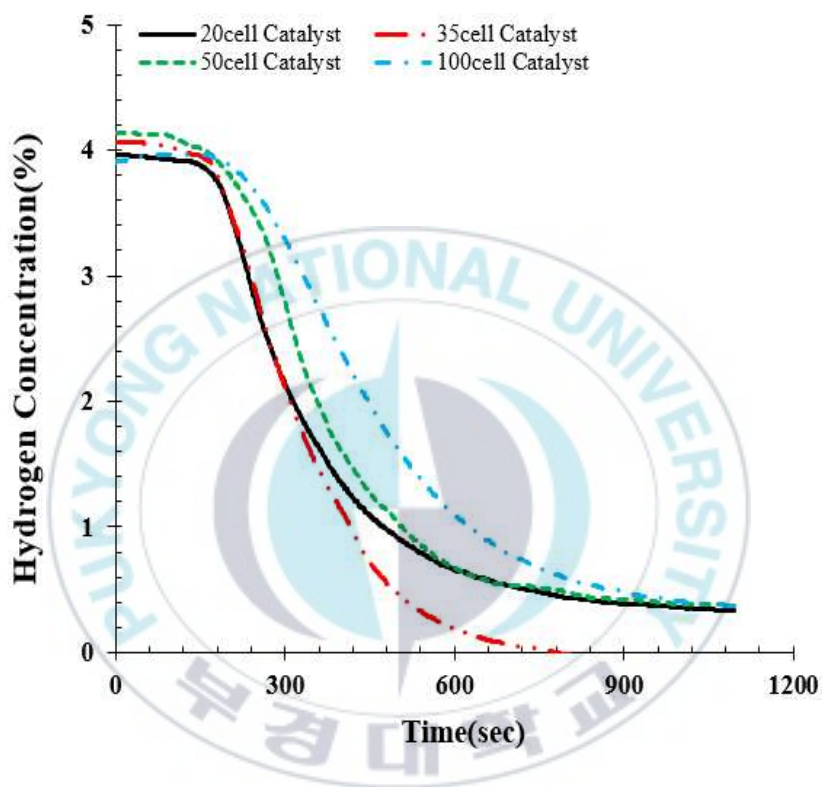


Fig. 11. The relationship between time and hydrogen concentration according to 20 cells, 35 cells, 50 cells, 100 cells of catalyst for honeycomb structure.

일반적으로 촉매에 사용되어지는 하니컴은 cell 수가 높을수록 단위면적당 비표면적이 증가하여 효율은 높아질 수 있다. 한편, 수소제거기는 잠수함 내부에서 발생된 수소가 수소제거기 내부의 촉매의 표면에 접촉시 촉매 산화 반응에 의해 스팀(H_2O)으로 전환되면서 반응열이 발생된다. 발생된 반응열은 주변 공기와의 온도차이에 의해 국부적으로 기류를 형성시키고, 이로 인해 지속적으로 주변의 수소를 제거하게 된다. 이때 반응열에 의해 형성되는 수소를 포함한 기류는 촉매를 통과하며 마찰력 등에 의한 저항으로 인해 기류의 세기가 약해질 수 있으며, 수소제거기의 전체적인 수소제거 능력에 영향을 미칠 수 있다. 하니컴의 cell 수가 증가하면 촉매를 통과하는 기류의 마찰 계수는 증가한다. 따라서 비표면적(cell 수)과 마찰저항(압력손실)이 최적으로 고려된 하니컴을 선정할 필요가 있다. 본 연구에서는 차압의 영향을 받지 않는 범위 내에서 비표면적이 증가된 cell 수를 선정하였다.

Fig. 12는 cell 수에 따른 수소가 1%에 도달되는 시간을 나타낸 것으로써, 25 cells일 경우에 도달된 시간은 437 sec가 걸렸으며 35 cells에서는 415 sec가 걸렸다. 또한 50 cells과 100 cells일 경우에 506 sec와 625 sec로써 수소가 제거되는 시간이 길어지는 것으로 나타났다. 따라서 수소제거용 하니컴 촉매는 35 cells이 가장 우수한 것으로 측정되었

다. 이는 비표면적 증가에 기인한 것으로 판단된다.

한편, 50 cells, 100 cells 촉매의 경우 cell 수 증가에 따른 비표면적이 증가하고 있지만 수소제거 성능은 20 cells이나 35 cells에 비해 낮음을 알 수 있다. 이는 cell 수가 증가함에 따라 작은 cell로 기류가 통과하면서 마찰저항이 생기기 때문이다. 즉, 자연대류에 의한 수소제거 성능은 35 cells까지는 비표면적에 영향을 받으며, 35 cells 을 초과한 촉매에서는 마찰저항을 감소시키는 것이 유리하다고 할 수 있다.



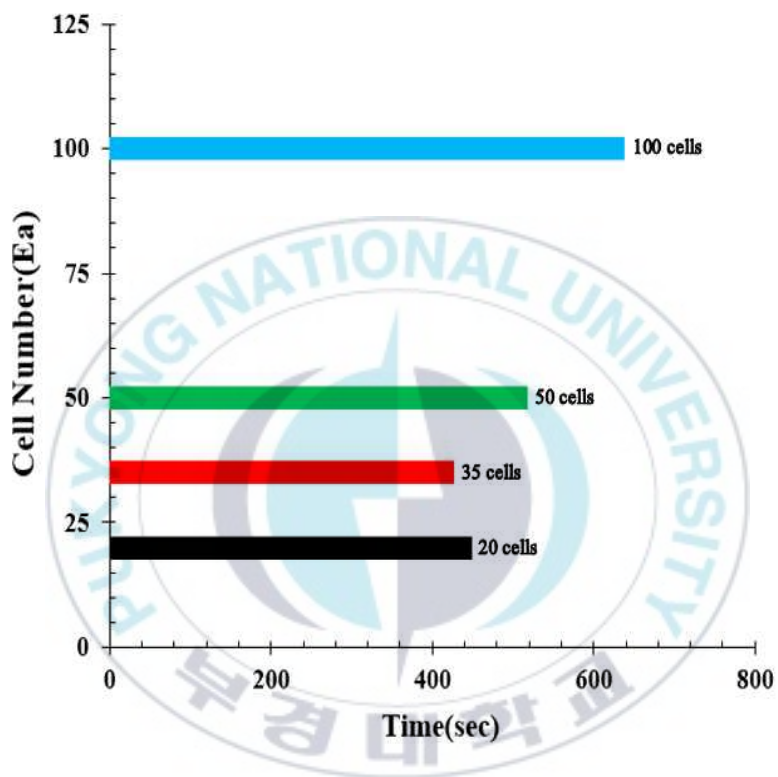


Fig. 12. The relationship between cell numbers of catalyst for honeycomb structure and time reach to 1 vol% of hydrogen concentration.

Table 4에 하니컴 구조체 촉매 cell 수별 유량에 따른 압력손실 값을 나타내었다.

공통적인 현상은 하니컴 100 cells을 제외하고, 20 cells, 35 cells, 50 cells은 유속이 7일 때부터 압력손실이 나타났으며, 100 cells의 경우 유속이 4일 때부터 압력손실이 나타났다. 하니컴 20 cells은 유속이 7일 경우 압력손실이 11로 나타나서, 유속이 10일 경우 압력손실은 15로 확인되었다. 하니컴 35 cells의 경우는 유속이 7일 경우 압력손실이 13으로 나타나서, 유속이 10일 경우 압력손실이 20으로 확인되었다. 하니컴 50 cells은 유속이 7일 경우 압력손실이 19로 나타나서, 유속이 10일 경우 압력손실은 27로 확인되었다. 하니컴 100 cells의 경우는 유속이 4일 경우 압력손실이 20으로 나타나서, 유속이 10일 경우 압력손실이 50으로 확인되었다.

이를 참고하면 cell 수가 증가할수록 동일 유량에서의 압력 손실 값은 점차적으로 증가한다. 따라서 상기에서 언급한 것과 같이 수소제거기에 적용할 하니컴 촉매는 비표면적과 차압을 동시에 고려하여 35 cells 시료를 선정하여 수소제거의 효과에 대하여 확인하고 실제 적용 가능성을 고찰하였다.

Table 4. Pressure loss value according to numbers of cell of catalyst for honeycomb structure and flow rate

Unit : mmH₂O

Flux (Nm ³ /min)	20 cells	35 cells	50 cells	100 cells
0	–	–	–	–
1	–	–	–	–
2	–	–	–	–
3	–	–	–	–
4	–	–	–	20
5	–	–	–	25
6	–	–	–	30
7	11	13	19	35
8	12	14	22	40
9	14	16	24	45
10	15	20	27	50

상기 결과를 토대로, 35 cells 촉매와 100 cells 촉매에 대하여 실제 잠수함의 수소 발생 조건에서 수소제거기가 정상적으로 수소를 제거할 수 있는지를 평가하기 위하여 실험을 실시하였다. 본 실험은 실험 챔버에 수소제거기를 장착한 후, 챔버 외부에서 일정한 속도로 수소를 주입하여 챔버 내부의 수소 농도를 지속적으로 상승시키는 실험이다. 이를 통해 수소제거기의 정상 작동 여부 및 챔버 내부의 수소 농도가 유지되는 구간을 확인하였다.

Fig. 13은 잠수함 내부에 수소제거기가 없는 경우에 20시간 만에 잠수함 내부의 수소농도가 2% 까지 상승하는 것을 가정하여 수소주입량을 결정하고 실험한 결과이다. 수소 제거 촉매를 설치하지 않은 실험에서는 약 20시간 만에 챔버 내부의 수소가 2%에 도달함을 확인할 수 있다. 이후 동일 조건에서 하니컴 35 cells 및 100 cells 촉매에 대하여 수소제거 반응을 실시하였으며, 그 결과를 Fig. 14와 Fig. 15에 나타내었다.

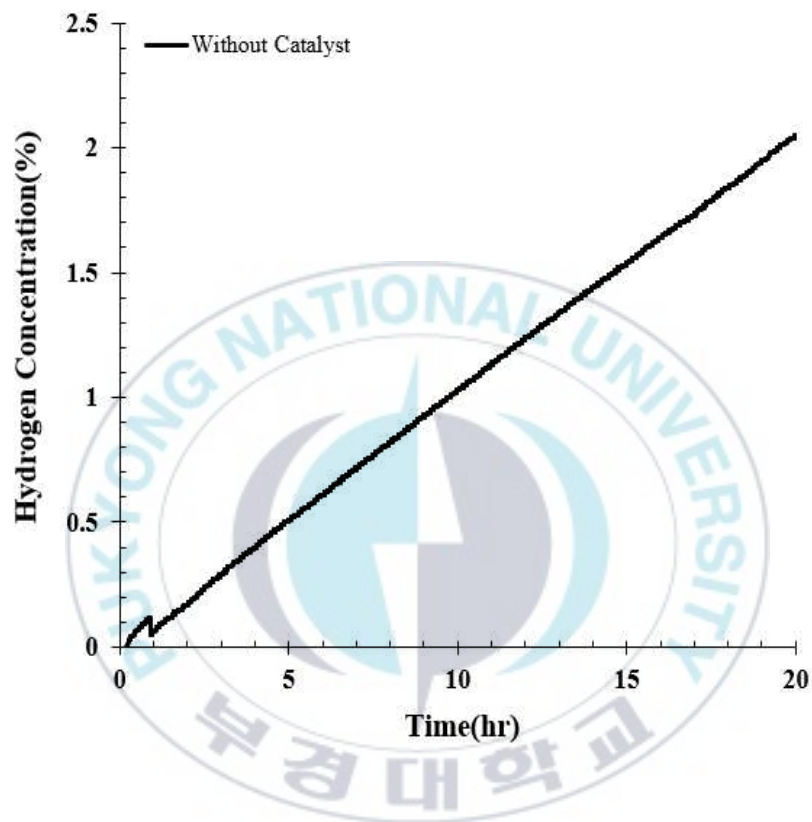


Fig. 13. The relationship between time and hydrogen concentration without catalyst.

Fig. 14는 35 cells 하니컴 촉매에 대하여 실험한 결과이며, 실험 시작 후 12시간 까지는 수소 농도가 약 1.3% 까지 상승하다가, 12시간 이후 수소농도가 약간 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 수소가 계속 외부에서 유입되더라도, 수소제거 촉매가 수소를 제거하는 반응이 진행되고 있기 때문에 나타나는 결과라고 할 수 있다.

일단 촉매 반응이 일어나면서 수소를 제거하기 때문에 약 12시간에서 수소농도가 약 1.3%에서 확연히 수소 농도가 감소하였으나, 그 이후로는 수소가 챔버로 주입되는 양보다 제거되는 양이 더 많아서 수소 농도가 1.3% 밑으로 떨어진 상태에서 반응이 일어나므로 촉매 반응에 의해 수소를 서서히 제거하면서 점차 떨어지는 경향을 보이고 있다.

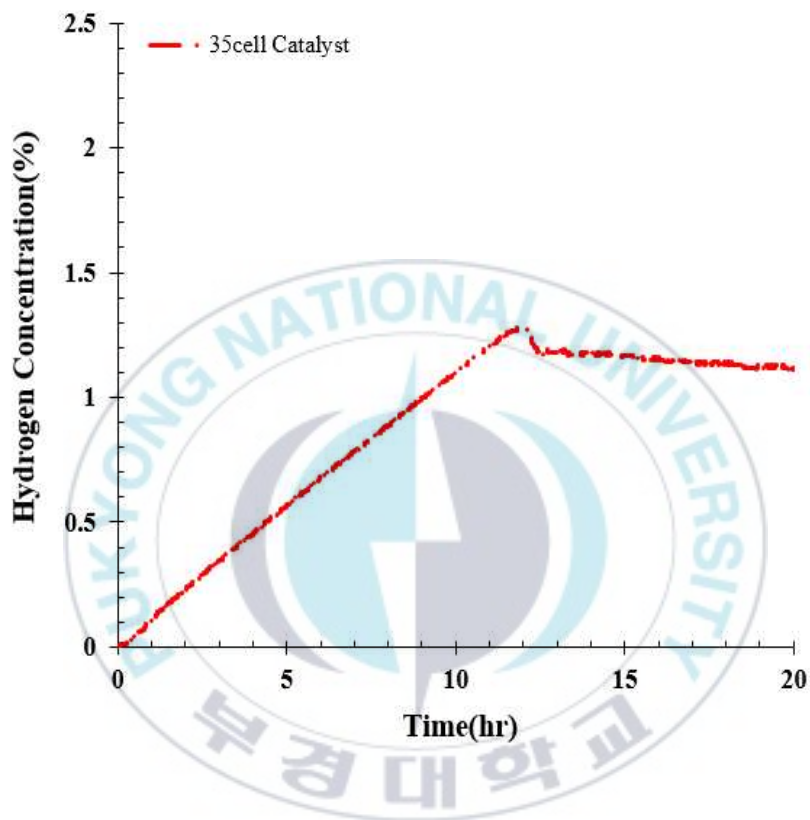


Fig. 14. The relationship between time and hydrogen concentration with 35 cells of catalyst for honeycomb structure.

Fig. 15는 Fig. 14와 동일한 조건인 잠수함의 내부에서 20시간 만에 수소농도가 2% 까지 상승하는 것을 가정하여 수소를 주입하였으며, 100 cells의 하니컴 촉매를 자연대류 실험장치 내부에 설치하고 챔버 내부의 수소의 농도를 측정하였다. 그 결과 수소 촉매를 설치하지 않은 실험과 유사한 농도의 상승 패턴이 나타났다. 이는 100 cells 하니컴 촉매에서는 수소가 거의 제거되지 못하고 있음을 의미한다.

Fig. 11에서 100 cells 하니컴 촉매 반응과 비교가 될 수 있지만, Fig. 11의 실험은 특정 수소 농도(약 4%)에서부터 1% 이하까지 수소를 제거하는데 소요되는 시간을 확인한 실험이고, Fig. 14와 Fig. 15의 실험은 외부에서 지속적으로 수소를 주입할(약 2%) 경우 하니컴 촉매가 작동되어 챔버 내부의 수소 농도를 더 이상 올라가지 못하게 하는지를 확인하였다.

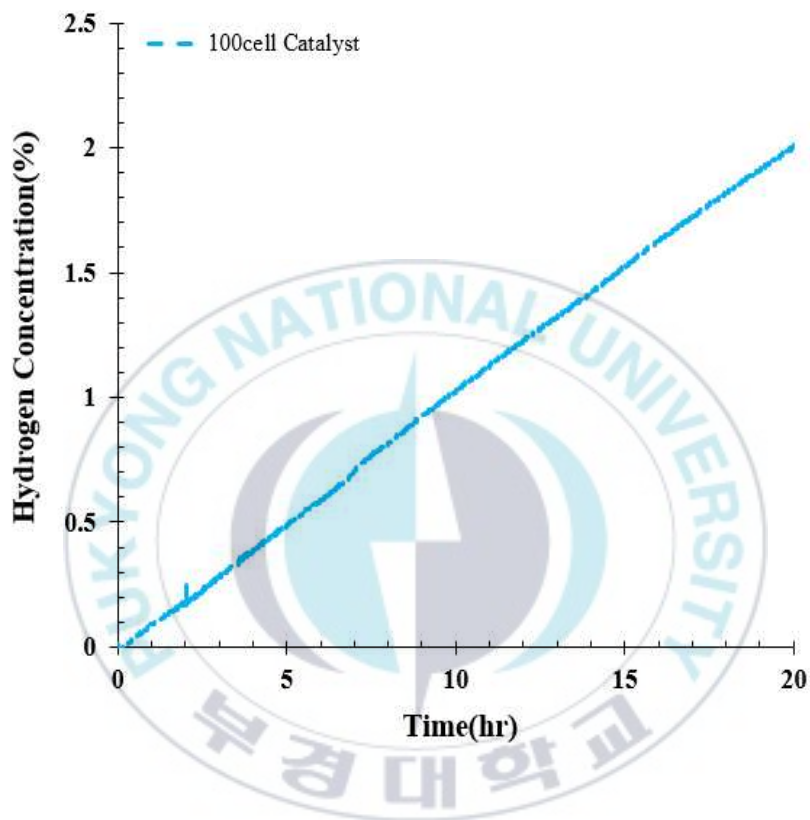
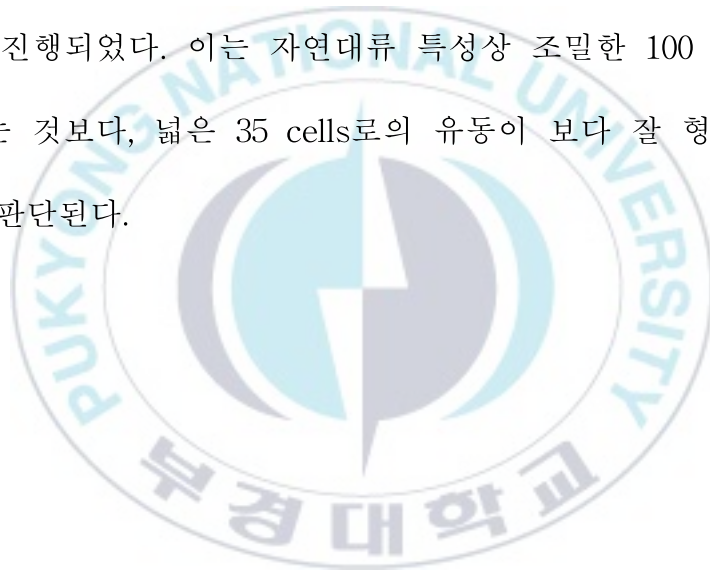


Fig. 15. The relationship between time and hydrogen concentration with 100 cells of catalyst for honeycomb structure.

Fig. 16은 수소 촉매를 설치하지 않은 실험과 35 cells의 촉매를 넣었을 때, 그리고 100 cells의 촉매를 넣었을 때의 결과를 나타내었다. 각각의 cell은 20시간에서 수소 농도를 측정 하였으며, 촉매가 없을 경우 2.05%, 35 cells의 촉매는 1.11%, 100 cells의 촉매일 경우는 2.00%로 나타났다.

여기서 100 cells과 35 cells의 촉매를 비교하면 35 cells에서만 수소제거 반응이 진행되었다. 이는 자연대류 특성상 조밀한 100 cells로 유동이 형성되는 것보다, 넓은 35 cells로의 유동이 보다 잘 형성되기 때문인 것으로 판단된다.



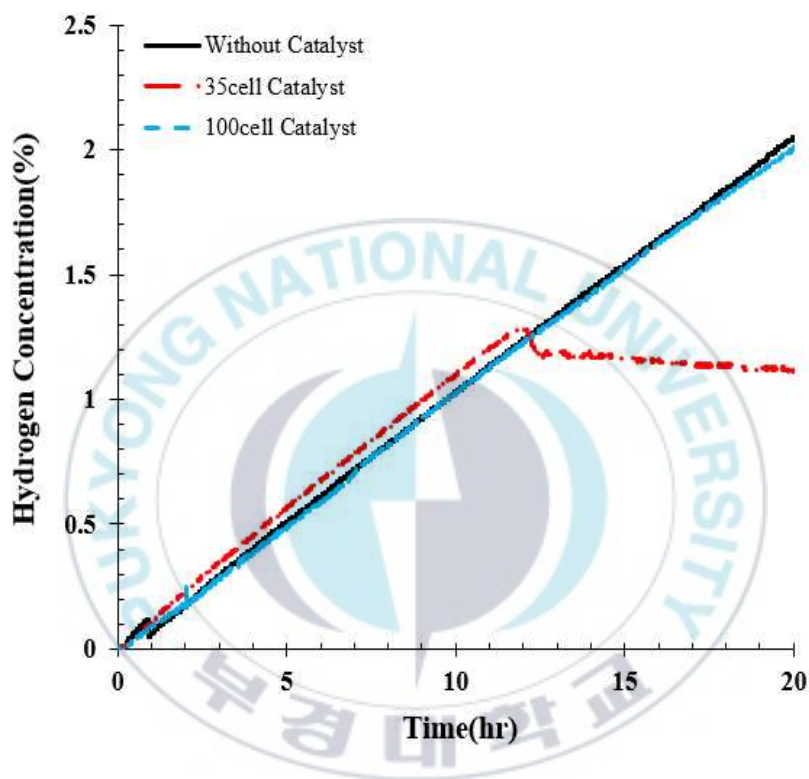


Fig. 16. The relationship between time and hydrogen concentration with 35 cells, 100 cells of catalyst and without catalyst for honeycomb structure.

4-1-2. 수소 발생량 변화 조건에서의 실험

군용 잠수함의 경우, 보안이 필요한 분야이기에 잠수함 운용 패턴이나 방식 등의 확인이 불가능하다. 다만, 핵잠수함을 제외하고 전 세계에서 가장 널리 적용되는 디젤잠수함의 경우, 수중에서 축전지를 사용하여 각종 기계의 작동 및 잠수함의 추진력을 얻게 된다⁴⁴⁾.

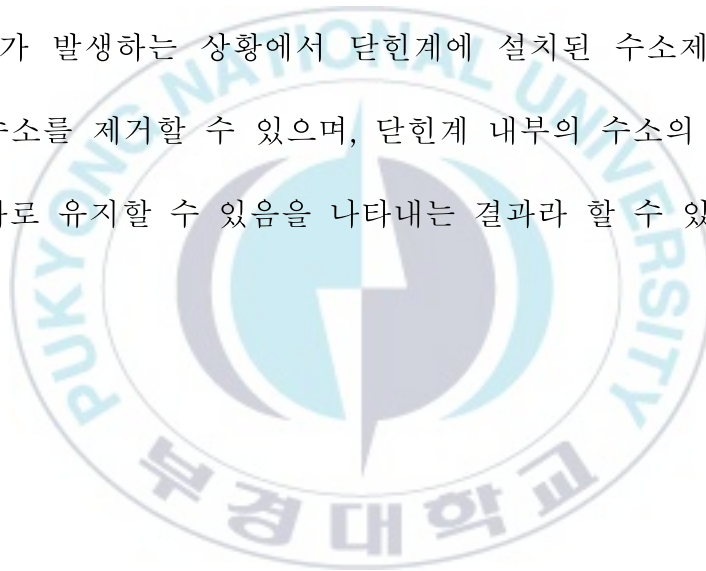
4-1-2-1. 단시간 수소 발생량이 많을 경우

군용 잠수함이 작전 또는 특수 목적을 갖고 급격히 출동하여 운행하는 경우에 배터리로부터 전력을 많이 생산해야 한다. 이 경우에는 수소 또한 평상시보다 많이 생성될 수 있다.

Fig. 17에서는 잠수함 내부의 수소 농도가 급격히 상승하는 경우를 가정하여 약 200분 만에 수소 농도가 2%에 도달하는 상황을 가정하였다. 실험에 사용된 촉매는 앞 절에서 결정된 35 cells 하니컴 촉매를 사용하였으며, 자연대류 실험장치의 크기와 장보고 III 잠수함의 체적을 고려하여 촉매의 크기를 결정하였다. 실험의 온도와 압력은 평상시 승조원의 생활이 가능한 상온, 상압하에 실시하였다.

측매가 없는 조건은 Blank로 표기하였으며, 200분만에 수소의 농도가 2%까지 상승함을 확인할 수 있었다. 하지만 수소 제거용 35 cells 하니컴 촉매가 적용된 경우에는, 60분부터 실험장치 내부의 수소 상승 속도가 감소하는 것을 확인할 수 있었으며, 약 180분부터는 실험장치 내부의 수소 농도가 더 이상의 상승 없이 1% 정도에서 수렴함을 확인할 수 있었다.

이는 수소가 발생하는 상황에서 닫힌계에 설치된 수소제거에 의하여 발생되는 수소를 제거할 수 있으며, 닫힌계 내부의 수소의 농도를 폭발 하한치 이하로 유지할 수 있음을 나타내는 결과라 할 수 있다.



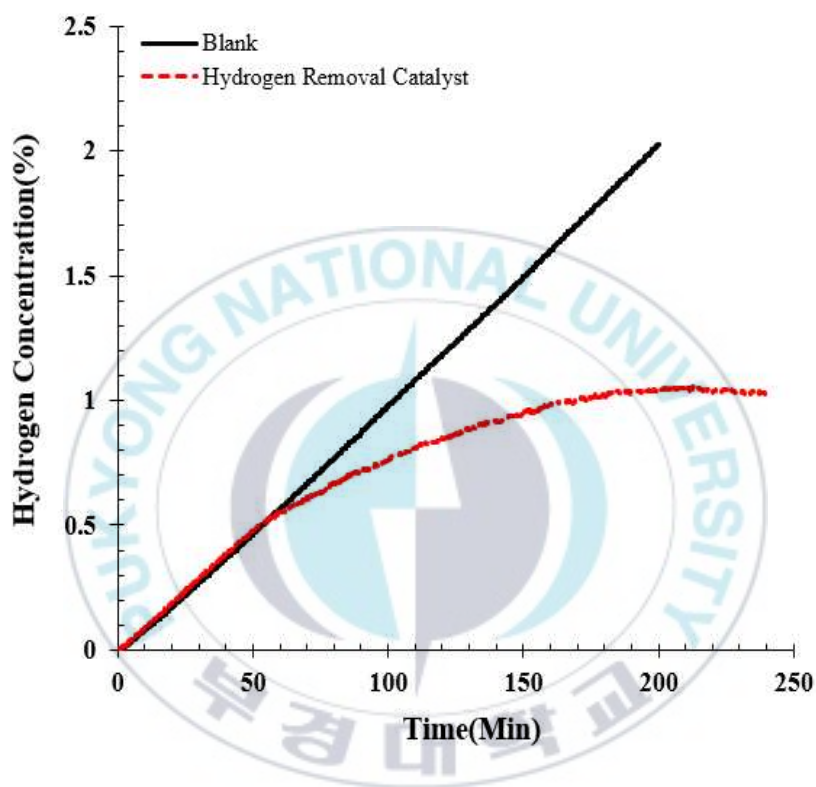


Fig. 17. The relationship between time according to 200 minutes and hydrogen concentration with 35 cells of catalyst and without catalyst for honeycomb structure.

4-1-2-2. 장시간 수소 발생량이 일정할 경우

잠수함이 평상시 운행 또는 정박해 있는 상황에서는 배터리로부터 전력을 적게 사용하게 된다. 이 경우에는 작전 시 보다 수소가 적게 생성될 수 있다.

Fig. 18에서는 잠수함 내부의 수소 농도가 서서히 상승하는 경우를 가정하여, 약 95시간에 걸쳐 수소 농도가 2%에 도달하는 상황을 가정하였다. 실험장치 내부의 수소농도는 95시간이 경과 되었을 때 수소가 2%가 되도록 수소의 주입량을 조절하였으며, 먼저 진행한 수소 측매가 없는 Blank 실험 결과처럼 95시간이 경과 하였을 때 수소 농도가 2%에 도달함을 확인할 수 있었다.

동일 조건에서 수소 제거 측매를 설치하여 수소를 주입한 결과, 약 10시간이 경과 한 시점인, 수소 0.4% 조건에서부터 수소농도의 상승이 둔화됨을 확인할 수 있었다. 약 24시간이 경과 하자, 수소농도는 더 이상 상승하지 않고 0.6 ~ 0.7% 수소농도를 계속 유지하였다. 이때 10시간, 22시간, 33시간, 48시간 등에서 나타나는 수소 농도 피크는 분석기로 유입되는 수분을 제거하기 위하여 설치된 수분트랩의 물을 제거하는 작업 과정에서 수집된 데이터이다.

여기서 수소가 장시간 일정하게 발생하는 과정에서는 실험 장비 내부의 수소가 0.7% 정도에서 유지됨을 확인하였으며, 이를 통해 잠수함의 평상시 운전조건에서 발생하는 수소 역시, 수소 폭발 범위(4 ~ 75%)의 조건에 도달하지 않도록 수소제거 촉매가 원활히 작동됨을 확인하였다.



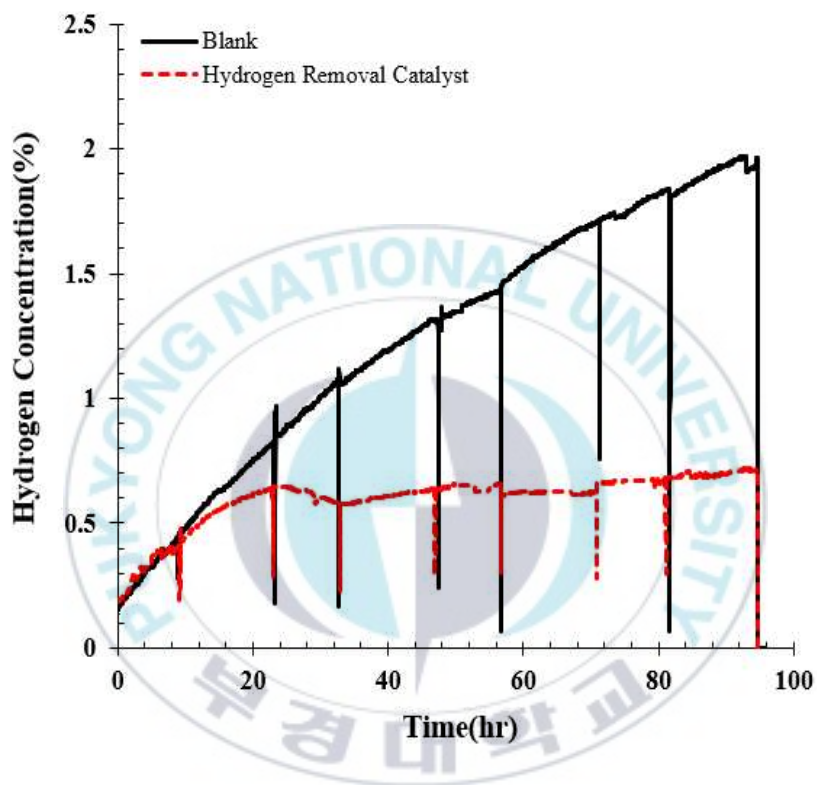


Fig. 18. The relationship between time according to 95 hours and hydrogen concentration with 35 cells of catalyst and without catalyst for honeycomb structure.

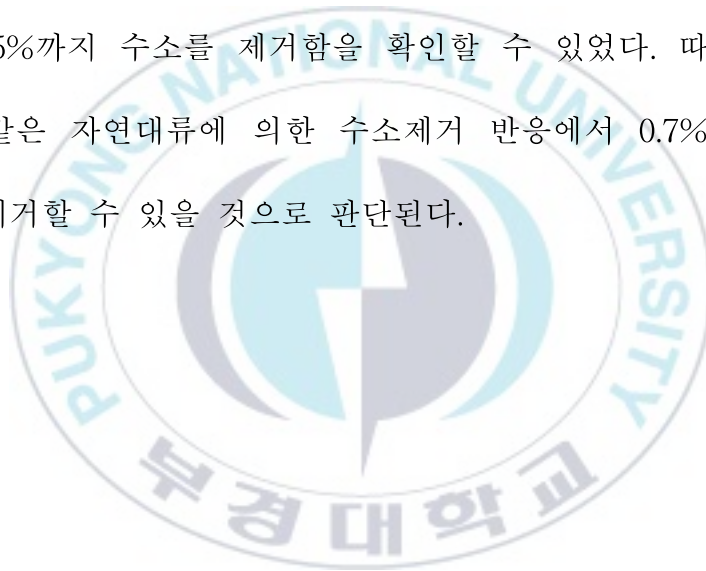
4-1-3. 자연대류 조건에서의 최소 작동 수소 농도

수소제거 촉매는 Fig. 4의 메커니즘에 의해 수소를 제거할 수 있다. 촉매상에서 수소제거 반응이 시작되면 수소 1 mol이 산소 0.5 mol과 반응하여 물 1 mol이 생성될 때 산화열이 발생하게 된다. 이때 산화열에 의해 생성된 물은 스팀 형태이며, 이로 인해 배출된 가스는 주변 공기와 온도 차이에 의해 대류가 형성되게 된다. 잠수함의 수소 제거기 촉매의 경우에도 동일한 수소 산화 메커니즘을 갖으며, 이에 따라 수소 제거기 주변으로 국부적인 대류가 형성되어 수소를 지속적으로 제거할 수 있다. 한편, 잠수함 내부의 다양한 승조원의 활동 및 이상상황에 의한 화재, 주방에서 불 사용을 통한 음식 조리 등을 감안 한다면, 잠수함 내의 수소농도를 보다 낮은 농도로 제어할 필요가 있다.

따라서 자연대류 반응에 의한 수소제거 반응이 원활하게 일어날 수 있는 조건을 확인하기 위하여 실험장치 내부의 수소농도를 변경하면서 자연대류에 의한 수소가 제거되는 실험을 실시하였다.

Fig. 6의 자연대류 실험장치 내부의 수소농도를 변경하면서 4종류의 실험을 실시하였다. 수소의 농도가 0.6%, 0.7%, 0.9% 및 1.0%의 조건으로 약 2500초간 실험하였고, 결과는 Fig. 19와 같다.

0.6%의 조건에서는 수소를 제거하지 못함을 확인할 수 있었지만, 0.7% 조건에서는 약 500초부터 반응이 시작되어 0.5%까지 수소를 제거하였다. 수소 0.9% 조건에서는 약 500초 이후부터 수소가 제거되기 시작하여 수소농도 0.5%까지 수소를 원활하게 제거함을 확인하였다. 수소 1.0% 조건에서의 실험은 200초까지는 수소를 제거하지 못하였으나, 약 200초가 지나면서부터 600초까지는 급격히 수소를 감소시키고 약 600초 이후는 0.25%까지 수소를 제거함을 확인할 수 있었다. 따라서 촉매는 잠수함과 같은 자연대류에 의한 수소제거 반응에서 0.7%부터 수소를 원활하게 제거할 수 있을 것으로 판단된다.



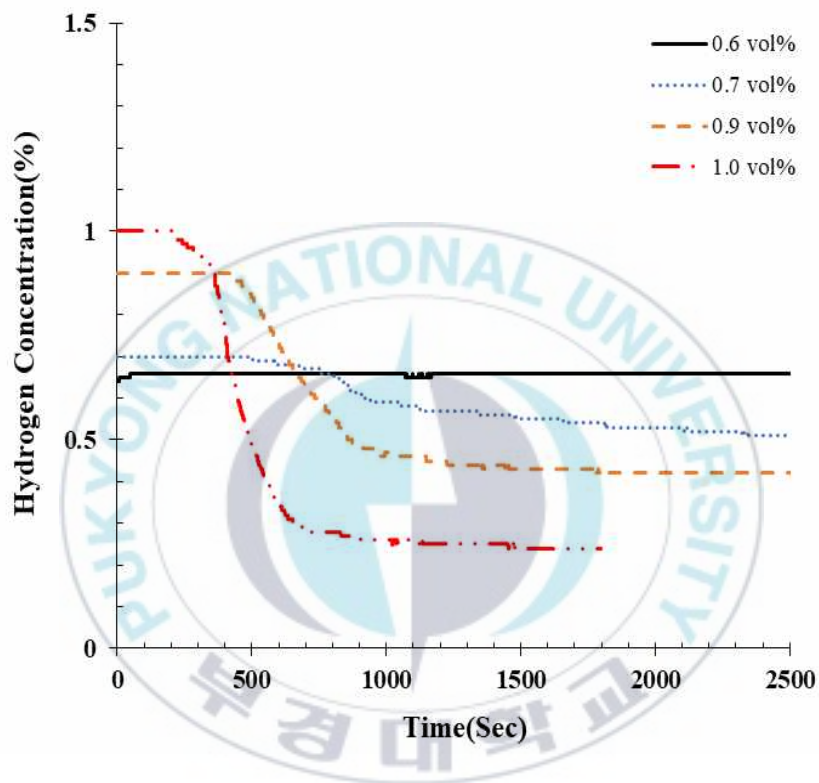


Fig. 19. The relationship between hydrogen concentration and time according to hydrogen concentration at 0.6 vol%, 0.7 vol%, 0.9 vol%, 1.0 vol%.

4-1-4. 상용 촉매와의 수소 제거량 비교

실제 잠수함에서는 황산-납 배터리의 수소 발생 문제를 해결하기 위하여 수소 제거기가 장착되어 있다. 본 절에서는 실제 잠수함에 장착되어 있는 수소제거기 촉매의 일부를 입수하여, 본 연구에서 실험한 촉매와의 수소가 제거되는 실험을 통하여 비교함으로써 잠수함에 적용 가능성에 대한 연구를 진행하였다. 앞선 실험을 통해 약 20시간이 지나면 수소량은 감소하고 95시간까지 0.7%를 넘어가지 않음을 확인할 수 있었으며, 실험과 동일하게 자연대류 실험장치와 잠수함의 크기를 고려하여 촉매의 사이즈를 동일 비율로 축소하였다. 수소 주입량은 잠수함내에 설치된 상용 수소 제거기에 의해 지속적으로 수소가 제거되며, 이때 수소 농도는 약 1.4% 정도라고 가정하여 설정하였다.

Fig. 20에는 H社 상용 수소 제거기 촉매와 본 연구에서 사용한 수소 제거 촉매의 시험결과를 나타내었다. 상용 촉매의 경우, 약 500분 시점에 수소농도 1.5% 정도로 가장 높은 값을 보이며, 이후 점차적으로 농도가 감소하다가, 약 1400분부터 수소 농도가 1.3% 정도로 안정화됨을 확인할 수 있었다.

(주) C에서 제작된 수소 제거 촉매의 경우, 약 200분까지 수소농도가

증가하다가 이후 반응이 안정화되어, 약 1% 전후에서 수소농도가 유지됨을 확인할 수 있었다. 이러한 결과를 통해 본 연구에서 사용한 촉매가 상용 촉매에 비해 낮은 농도에서부터 수소를 제거하며, 잠수함에 설치되었을 경우 수소를 기존보다 낮은 농도에서 제어할 수 있음을 간접적으로 확인하였다.



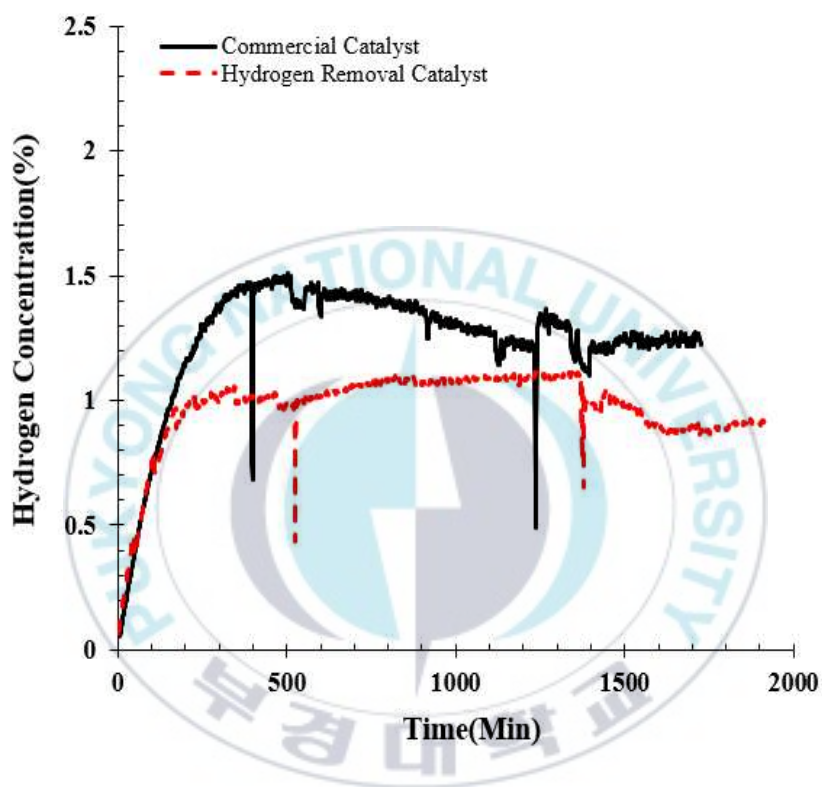


Fig. 20. The relationship between hydrogen concentration and time with commercial catalyst and structure of honeycomb for hydrogen removal catalyst.

4-2. 펠렛형 활성탄과 CHF의 온도편차 측정 실험

Fig. 21은 지그에 야자계 펠렛형 활성탄 700 g을 투입한 실험장치를 통해 간접열원(열풍기)을 공급하였다.

T/C-1은 입구측의 열풍기 온도에 이상이 없는지 확인한 것으로, 1800초간 120 °C를 유지하여 실험하였다. 약 600초까지 서서히 온도가 상승됨을 확인할 수 있고, 약 600초 이후부터는 120 °C를 유지하였다. T/C-2는 약 250초까지 약 40 °C로 급격히 온도가 상승되다가, 이후 완만한 온도 상승을 보였고, 다시 약 1550초부터는 60 °C에서 120 °C까지 급격히 온도가 상승되는 것을 확인하였다. T/C-3은 약 700초까지 30 °C로 완만한 온도 상승을 보이다가 약 1100초까지 45 °C로 상승하였고 이후 최고 50 °C까지 완만하게 온도가 상승되는 것을 나타내었다. T/C-4는 최고 약 45 °C까지 완만한 온도 상승을 나타내었으며, T/C-5는 약 700초까지는 T/C-3과 비슷한 온도 상승을 나타내다가 약 750초까지인 불과 50초 정도의 시간에 온도는 약 85 °C까지 급격하게 온도가 상승되는 것을 확인하였으며, 이후 110 °C까지 완만한 온도 상승을 나타내었다.

T/C-6는 T/C-5보다 처음부터 온도 상승 폭은 낮지만 T/C-5와 마찬가지로 약 700초부터 약 800초 사이에 급격하게 온도가 상승되는 현상

이 있었음을 확인하였다. 이는 펠렛형 활성탄의 전단부보다 후단부의 흡착열이 많다는 것을 의미한다. T/C-7은 출구측 온도로 1800초까지 최대 90 ℃ 로 완만하게 온도가 상승되었음을 확인하였다.



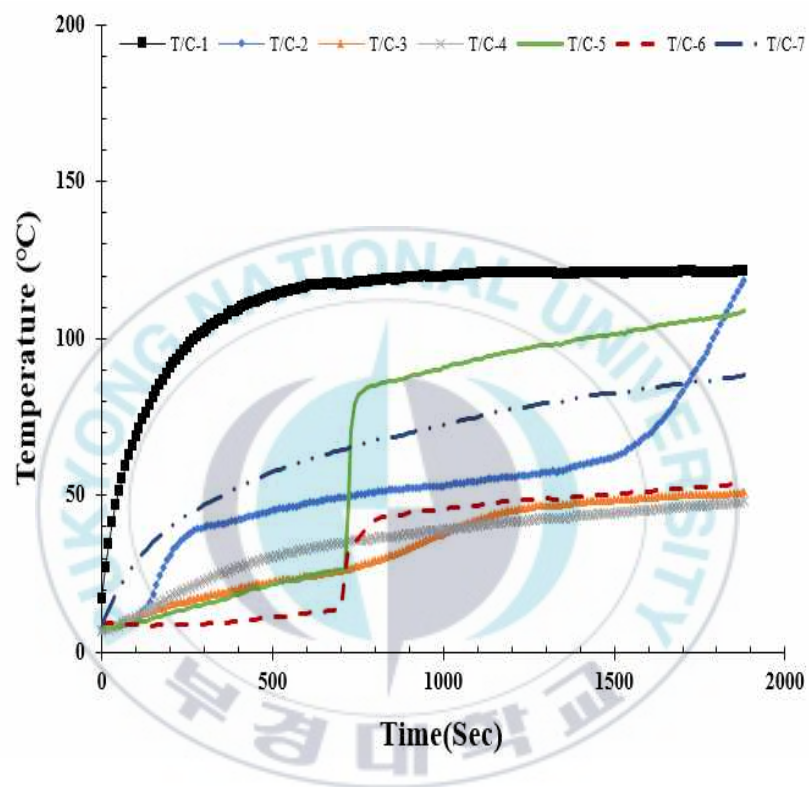


Fig. 21. The relationship between temperature and time with pellets of activated carbon.

Fig. 22는 지그에 100 mm × 100 mm × 100 mm의 크기로서 cell은 200 cells의 CHF 시료를 투입한 실험장치를 통해 CHF 활성탄의 온도변화를 나타내었다.

T/C-1은 입구측의 열풍기 온도에 이상이 없는지 확인한 것으로, 1800초간 120 °C를 유지하여 실험하였다. 약 600초까지 서서히 온도가 상승됨을 확인할 수 있고, 약 600초 이후부터는 110 °C를 유지하였다. T/C-2는 약 450초까지 약 175 °C까지 급격하게 상승되다가, 이후 동일한 온도를 유지하였다. T/C-3에서도 약 300초까지 약 160 °C까지 급격하게 온도가 상승되다가, 이후 1800초까지는 약 175 °C까지 완만한 온도 상승을 나타내었다. T/C-4는 T/C-3와 거의 유사한 그래프를 나타내었고, 단지 급격한 온도상승이 시작되는 시간만 약 200초 늦어졌는데, 이는 T/C-3에 위치한 CHF와 다음에 위치한 T/C-4의 CHF가 위치만 다를 뿐 동일한 흡착열 성능을 나타냄을 확인할 수 있었다. T/C-5의 경우도 T/C-3과 T/C-4의 그래프와 흡사하게 나타났으며, T/C-5는 T/C-4보다 약 300초 늦게 급격한 온도의 상승이 시작되었고, 1800초까지는 약 160 °C까지 완만한 온도 상승을 나타내었다. T/C-5는 T/C-3과 T/C-4의 최대 온도가 약 15 °C 차이가 나는데, 이는 전단부에 있는 T/C-3과 T/C-4의 흡착열 현상으로 인해 후단부의 T/C-5의 흡착열로 인하여 온도가

낮아졌음을 의미한다. T/C-6과 T/C-7도 유사한 그래프를 나타내었는데 T/C-7이 T/C-6에 비해 최대 온도가 낮음을 확인할 수 있다. T/C-6은 약 350초까지 약 40 ℃로 급격하게 온도가 상승되었으며, 이후 40 ℃를 유지하다가, 다시 약 850초부터는 40 ℃에서 110 ℃까지 급격하게 온도가 상승되는 것을 확인하였다.

또한 후단으로 갈수록 온도의 상승이 느리며, 전단에 배치된 CHF 활성탄의 상승이 완료된 후 후단의 CHF가 가열되는 순차적인 가열이 일어나는 것으로 나타났다.



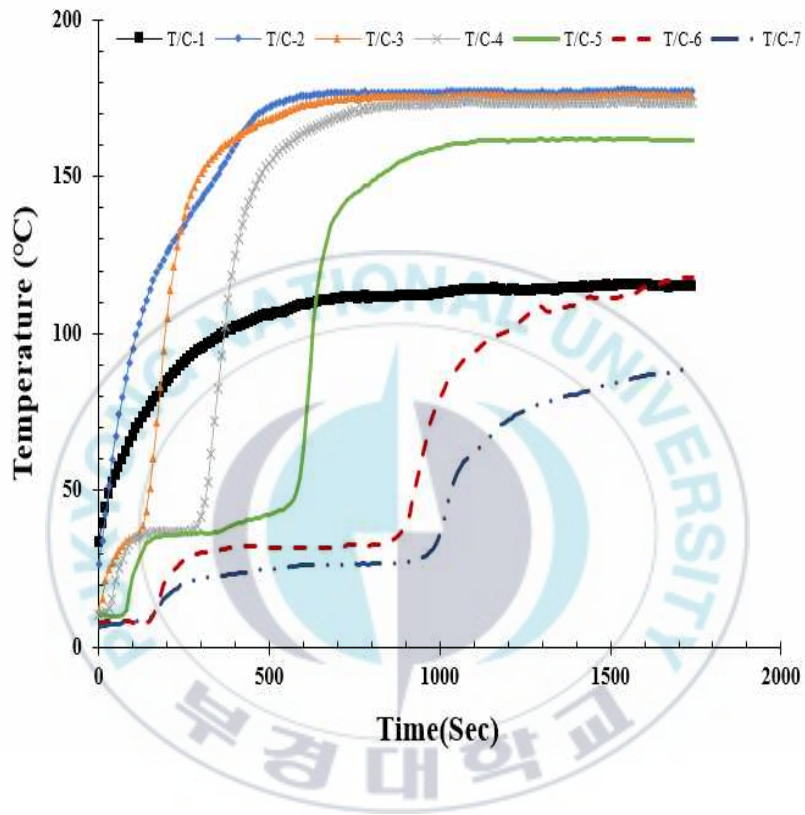


Fig. 22. The relationship between temperature and time with CHF.

Fig. 21과 Fig. 22에서 나타낸 입구측 열풍기 온도인 T/C-1과 출구측 온도인 T/C-7, 그리고 펠렛형 활성탄 및 CHF 활성탄 전단부의 최초 온도인 T/C-2의 온도를 비교하여 Fig. 23에 나타내었다.

펠렛형 활성탄인 Pellet-T/C-1은 약 600초까지 서서히 온도가 상승됨을 확인할 수 있고, 약 600초 이후부터는 120 °C를 유지하였다. Pellet-T/C-2는 약 250초까지 약 40 °C로 급격하게 상승되다가, 이후 완만한 온도 상승을 보였고, 다시 약 1550초부터는 60 °C에서 120 °C까지 급격하게 온도가 상승되는 것을 확인하였다. Pellet-T/C-7은 1800초까지 최대 90 °C로 완만하게 온도가 상승되었음을 확인하였다.

CHF 활성탄은 CHF-T/C-1에서 약 600초까지 서서히 온도가 상승됨을 확인할 수 있고, 약 600초 이후부터는 110 °C를 유지하였다. CHF-T/C-2는 약 450초까지 약 175 °C까지 급격하게 온도가 상승되다가, 1800초까지 동일한 온도를 유지하였다. CHF-T/C-7은 약 1000초까지 완만히 온도가 상승되다가 약 1000 초부터 약 1200 초까지 30 °C에서 80 °C까지 급격하게 온도가 상승되었고, 이후 완만한 온도 상승을 나타내었고 1800초에서는 Pellet-T/C-7과 동일한 약 85 °C를 확인하였다.

T/C-2에서 펠렛형 활성탄과 CHF 활성탄의 온도 차이가 나는 것을 확인할 수 있었으며, 펠렛형 활성탄은 가장 후단인 Pellet-T/C-7이 Pe

llet-T/C-2 보다 먼저 온도가 올라가고, 전단에 위치한 Pellet-T/C-2의 온도가 느리게 올라가는 현상이 나타나는 것을 확인 할 수 있었다.



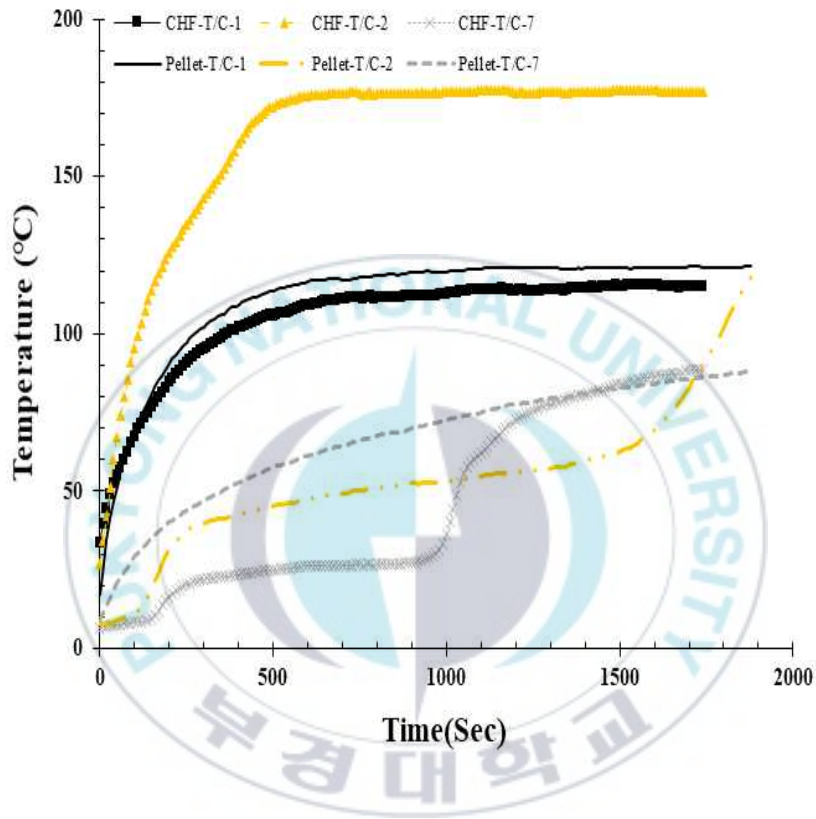


Fig. 23. The relationship between temperature and time with pellets of activated carbon and CHF at T/C-1, T/C-2, T/C-7.

4-3. CHF의 직접열원 실험

Fig. 10과 같이 최초 열전대는 가열 전 CHF의 양 끝에 열전대를 설치하였다. 하지만 가열이 시작된 이후 5분이 경과한 시간에 우측 열전대 측정 위치를 중앙으로 이동하여 중심부 온도와 측면부 온도를 측정하였다. CHF 중심부에 직접열원을 가했을 경우 온도가 급격히 상승하여 착화 될 수 있음을 예상하고 열전대를 양 끝에 설치하였으나, 5분이 경과한 온도는 좌측 열전대는 90.4 °C, 우측 열전대의 경우에는 97.7 °C로 중심부 가열에 따라 측면부 온도가 급속히 상승되지 않음을 확인하였고, 중심부에서 착화 될 가능성도 고려하여 우측 열전대를 열원이 직접 가해지는 중심부로 이동하여 온도를 측정하였다.

실험은 중심부의 온도가 700 °C를 넘는 이후 30분간 지속하였으나 CHF 형태가 달라지지 않았다. 중심부 온도가 700 °C 이상으로 30분간 최대 온도는, 좌측 열전대의 경우 305.0 °C, 중심부 열전대는 712.5 °C로 측정하였다. 이와 같은 실험을 진행하였으나 CHF는 Photo 2와 같이 형태는 달라지지 않음을 확인하였다.

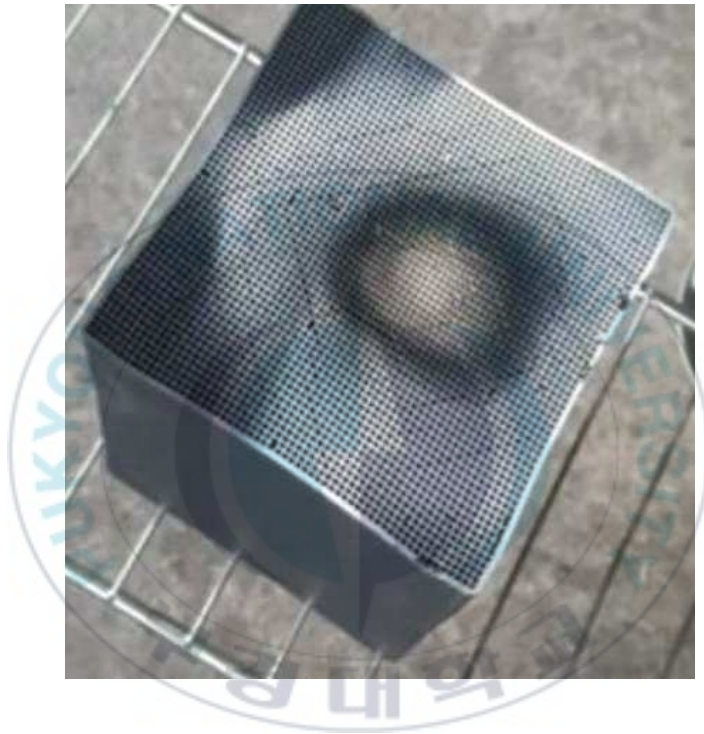


Photo 2. The picture of CHF subsurface condition of direct heat source test.

4-4. CHF의 열충격 실험

165 °C에서 30분간 동일한 온도를 유지한 후, 10분간 냉각하기를 30회 반복한 시료와 100회 반복한 시료, 200회 반복한 시료 그리고 시험 전 시료의 압축강도를 측정하였다. Table 5에 압축강도를 측정한 결과를 나타내었으며 시험 전 시료의 압축강도가 2.28로 확인되었으며, 200회 열충격 실험을 진행한 시료의 압축강도가 2.32로 확인되어 오히려 열충격에 의해 압축강도가 높게 나타남을 확인할 수 있었다.

열충격 실험 30회를 반복한 압축강도는 2.24이고, 100회를 반복한 압축강도는 2.25로 거의 차이가 없었으며, 시험 전 시료를 포함한 열충격 실험에 의한 CHF 압축강도가 비슷한 값으로 확인되어 열충격 실험에 차이가 없음을 확인하였다.

Table 5. Compressive strength measurement result of CHF

CHF thermal shock test	Times	Compressive strength (N/mm)
	0	2.28
	30	2.24
	100	2.25
	200	2.32
	Compressive strength – the maximum permissible compressive stress at which the material does not break.	

5. 결 론

국내에서 사용되는 디젤 잠수함의 황산-납 배터리는 충전과 방전 시에 발생하는 수소를 제거하기 위한 하니컴 구조체인 수소 제거 촉매의 반응특성에 대하여 검토하였다. 또한 펠렛형 활성탄의 화재 발생을 근본적으로 개선할 수 있는 대체제로 하니컴 구조체인 CHF에 대한 간접가열 및 직접가열에 대한 실험을 진행하였으며 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) 4% 정도의 수소를 수소농도 1%까지 제거되는데 소요되는 촉매의 시간은 20 cells은 473초, 35 cells은 415초, 50 cells은 506초, 100 cells은 625초가 소요됨을 확인하였다.
- 2) 자연대류 실험으로 20시간에 수소가 2%에 도달하는 조건에서 35 cells 하니컴 구조체 촉매는, 실험 시작 후 12시간 까지는 수소 농도가 약 1.3%까지 상승하다가 12시간 이후 수소농도가 약간 감소하는 경향을 나타내었다.

3) 자연대류에 의한 수소제거 반응에서 하니컴형 촉매는 100 cells보다 35 cells 촉매의 수소제거 반응이 원활함을 확인하였다. 이는 본 반응이 촉매의 비표면적에 의한 제거율 상승보다는 하니컴 구조체로 유입되는 가스의 마찰저항 감소에 따른 가스 유동 특성이 더 지배적일 수 있음을 의미한다.

4) 군사작전 등 잠수함의 급격한 기동 조건에서 수소 제거용 35 cells 하니컴 구조체 촉매가 적용된 경우에는, 60분부터 실험장치 내부의 수소 상승 속도가 감소하는 것을 확인할 수 있었으며, 약 180분부터는 실험장치 내부의 수소 농도가 더 이상의 상승 없이 1% 정도에서 수렴함을 확인할 수 있었다.

5) 잠수함의 평상시 운전 조건 등을 모사하여 수소 제거 하니컴 구조체 촉매를 설치하고 수소를 주입한 결과, 약 10시간이 경과 한 시점인, 수소 0.4% 조건에서부터 수소농도의 상승이 둔화됨을 확인할 수 있었다. 약 24시간이 경과 하면, 수소농도는 더 이상 상승하지 않고 0.6 ~ 0.7% 수소농도를 계속 유지하였다.

6) 군사작전 등에 의한 잠수함 기동 및 평상시 운전 조건 등을 모사하여 시험 장치 내부의 수소 주입량을 변경하여 시험을 실시하였으며, 모든 조건에서 수소제거 촉매의 반응으로 인해 수소농도 1% 이하로 수소를 제어할 수 있음을 확인하였다.

7) 하니컴 구조체 촉매의 자연대류 조건에서의 최소 작동 수소 농도 실험을 통해 수소 0.6%의 조건에서는 수소를 제거하지 못하였다. 수소 0.7%, 0.9% 그리고 1.0%의 조건에서는 최소 작동 수소 농도 실험 결과, 최소 작동 수소 농도는 0.7%이며, 반응이 시작되면 발생하는 수소를 지속적으로 제거할 수 있음을 확인하였다.

8) 상용 수소 제거기 촉매와의 상대 비교 실험을 실시하였다. 상용 촉매의 경우 약 500분 시점에 수소농도 1.5% 정도로 가장 높은 값을 보였고, 본 연구에 제작된 하니컴 구조체 촉매는 약 200분까지 수소농도가 증가하다가 이후 반응이 안정화되어 약 1% 전후에서 수소농도가 유지됨을 확인하였다.

9) CHF 소재에 열원을 직접 가열하여 700 ℃ 이상에서 30분을 실험하

였으나, 소재 자체에서 발화는 일어나지 않음을 확인하였다. 실제 상황을 고려하여 CHF가 VOCs 농축 상태에서 실험하였다.

10) CHF 소재에 열풍을 통한 간접 열원을 가한 실험 결과로 보아 CHF 소재 재생 과정에서 VOCs 탈착은 전단에서 후단쪽으로 순차적으로 진행 될 것으로 예상되었으며, VOCs가 동시에 탈착되어 흡하나 염려되는 폭발하한선을 초과 할 우려는 없는 것으로 예상된다.

11) CHF 소재의 내구성을 확인하고자 165 ℃에서 30분 유지 후 10분 자연냉각을 200회 반복 실험하였고 시험 결과 압축강도의 변화가 없음을 확인할 수 있었다.

12) 펠렛형 활성탄이 CHF 소재에 비하여 상승 속도가 느리고, 온도 또한 불균일하게 상승되는 것으로 나타난 것은 펠렛을 채우는 과정에서 발생하는 밀도 차이로 인해 유동이 불균일하기 때문인 것으로 판단되었다.

Nomenclature & Greek Letters

v	: Specific volume	$[\text{m}^3/\text{kg}]$
P	: Absolute pressure	$[\text{kPa}]$
V	: Volume	$[\text{m}^3]$
R	: Gas constant	$[\text{kPa}\cdot\text{m}^3/\text{kg}\cdot\text{K}]$
R_u	: Universal gas constant	$[\text{kPa}\cdot\text{m}^3/\text{kmol}\cdot\text{K}]$
T	: Absolute temperature	$[\text{K}]$
n	: Number of moles	$[\text{kmol}]$
M	: Molecular mass	$[\text{kg}/\text{kmol}]$
m	: Mass	$[\text{kg}]$
n_i	: Mole of component i	$[\text{mol}]$
n_t	: Total mole of all components	$[\text{mol}]$
x_i	: Mole fraction of component i	$[-]$
K_g	: Gas deflagration index	$[\text{m}\cdot\text{bar}/\text{s}]$
$\frac{dp}{dt}$	: Pressure rise rate	$[\text{bar}/\text{s}]$
ρ	: Density	$[\text{kg}/\text{m}^3]$

참고 문헌

- (1) F. Rezaei and P. Webley, "Optimum Structured Adsorbents in Gas Separation Processes", Chem. Eng. Sci., Vol. 64, pp. 5182-5191, 2009.
- (2) F. Rezaei and P. Webley, "Optimal Design of Engineered Gas Adsorbents: Pore-scale Level", Chem. Eng. Sci., Vol. 69, pp. 270-278, 2012.
- (3) S. Mitchell, N. Michels, and J. Perez, "From Powder to Technical Body: the Undervalued Science of Catalyst Scale up", Chem. Soc. Rev., Vol. 42, pp. 6094-6112, 2013.
- (4) V. Baldovino, M. Le, I. Van, E. Bruneel, C. Alcazar, M. Colomer, R. Moreno, A. Florencie, B. Farin and E. Gaigneaux, "Role of Shaping in the Preparation of Heterogeneous Catalysts: Tableting and Slip-Casting of Oxidation Catalysts" In Catalysis Today, Vol. 246, pp. 81-91, 2015.
- (5) F. Akhtar, L. Andersson, S. Ogunwumi, N. Hedin, and L. Bergström, "Structuring Adsorbents and Catalysts by Processing of Porous Powders", J. Eur. Ceram. Soc., Vol. 34, pp. 1643-1666, 2014.
- (6) Y. S. Kang, S. S. Kim, P. W. Seo, S. H. Lee and S. C. Hong,

- “Hydrogen Recombination over Pt/TiO₂ Coated Ceramic Honeycomb Catalyst”, Applied Chemistry for Engineering, Vol. 22, No. 6, pp. 648-652, 2011.
- (7) D. H. Lee and S. H. Uhm, “Honeycomb-Structured Fe₂O₃ Catalysts for Low-temperature CO Oxidation”, The Korean Society of Industrial and Engineering Chemistry, Vol. 30, No.2, pp. 151-154, 2019.
- (8) S. Escudero-Curiel, M. Pazos and A. Sanroman, “Sustainable Regeneration of a Honeycomb Carbon Aerogel used as a High-capacity Adsorbent for Fluoxetine Removal”, Journal of Molecular Liquids, Vol. 357, No. 119079, 2022.
- (9) 국토교통기술촉진연구사업 최종 보고서, “수소연료전지 하이브리드 철도차량 내 수소 누출 안전 확보를 위한 수소 제거 촉매 시스템 개발 최종보고서”, 국토교통부 국토교통과학기술진흥원, pp. 11-12, 2022.
- (10) 국방일보, “수소에 대한 오해와 진실”, [https://kookbang.dema.mil.kr/newsWeb/20190624/1/BBSMSTR_000000010052/view.do\(2019.6.23\)](https://kookbang.dema.mil.kr/newsWeb/20190624/1/BBSMSTR_000000010052/view.do(2019.6.23)).
- (11) 국토교통기술촉진연구사업 최종 보고서, “수소연료전지 하이브리드 철도차량 내 수소 누출 안전 확보를 위한 수소 제거 촉매 시스템 개발 최종보고서”, 국토교통부 국토교통과학기술진흥원, pp. 9-10, 2022.

- (12) C. G. Park, J. H. Kim, J. G. Kim, S. H. Ahn, J. S. Park, J. S. Kim and T. E. Jin, "A Study on Hydrogen Discharge by Electrochemical Technique", The Korean Institute of Metals and Materials, Vol. 43, No. 3, pp. 231-239, 2005.
- (13) Y. H. Jang, S. M. Lee and S. S. Kim, "A Optimization Study on the Preparation and Coating Conditions on Honeycomb Type of Pd/TiO₂ Catalysts to Secure Hydrogen Utilization Process Safety", Journal of the Korean Organic Resources Recycling Association, Vol. 24, No. 4, pp. 47-54, 2021.
- (14) J. H. Kim, S. H. Hyun, C. W. Lee and W. M. Hanm, "A Study on the Explosion Riskiness with Flying of Activated Carbon", Fire Science and Engineering, Vol. 12, No. 3, pp. 3-9, 1998.
- (15) 연합뉴스, "울산 석유업체 활성탄 탱크 화재", <http://www.yna.co.kr/view/AKR20151218138552057>(2015. 12. 18)
- (16) T. G. Yoon, Y. J. Kim, W. H. Choi, S. M. Kwon, B. G. Choi and C. U. Lee, "An Experimental Study on Activated Carbon Adsorption Facility", Journal of Fire Investigation Society of Korea, Vol. 7, No. 3, pp. 91-108, 2016.
- (17) J. W. Choi, W. S. Mook and S. Y. Kim, "A Study on Spontaneous Ignition Estimation of Granulated Activated Carbon", Korean Chemical Engineering Research, Vol. 31, No. 5, pp. 538-546, 1993.

- (18) 대기관리, 환경실무코너, “대기오염 발생시 긴급조치”, Korea Environmental Preservation Association, 환경정보, Vol. 30, No. 373, pp. 62-67, 2008.
- (19) Y. J. Yoo, H. S. Kim, Y. S. Ahn, M. H. Han, K. T. Chue, S. H. Chung and G. E. Jang, “Adsorption and Desorption Dynamics of VOC on Active Carbon and Zeolite Honeycomb Adsorbent”, The Korean Energy Society, Vol. 2, No. 26, pp. 163-168, 2001.
- (20) J. G. Yoon, Y. J. Kim, W. H. Choi, S. M. Kwon, B. G. Choi and C. U. Lee, “An Experimental Study on Activated Carbon Adsorption Facility”, Fire Investigation Society of Korea, Vol. 7, No. 3, pp. 97-106, 2016.
- (21) 서곤, 김건중, “촉매: 기본개념, 구조, 기능”, 교문사(청문각), pp. 16-198, 2014.
- (22) J. W. Choi, M. Yamaguma and J. J. Choi, “Plasma 반응에 의한 NO_x와 Ozone의 특성에 관한 연구”, 한국가스학회지, Vol. 4, No. 2, pp. 1-6, 2000.
- (23) J. W. Choi and M. Yamaguma, “방전 Plasma 반응에 의한 NO_x와 Ozone의 특성에 관한 연구”, 한국안전학회지, Vol. 15, No. 2, pp. 92-96, 2000.
- (24) S. Brandenberger, O. Krocher, A. Tissler and R. Althoff, “The State of the Art in Selective Catalytic Reduction of NO_x by Ammonia Using Metal-Exchanged Zeolite Catalysts”, Science and Engineerign, Vol. 50, No. 4, pp. 492-531, 2008.

- (25) 국토교통기술촉진연구사업 최종 보고서, “수소연료전지 하이브리드 철도차량 내 수소 누출 안전 확보를 위한 수소 제거 촉매 시스템 개발 최종보고서”, 국토교통부 국토교통과학기술진흥원, pp. 11-15, 2022.
- (26) J. W. Park, B. R. Koh and K. Y. Suh, “Demonstrative Testing of Honeycomb Passive Autocatalytic Recombiner for Nuclear Power Plant”, Nuclear Engineering and Design, Vol. 241, No. 10, pp. 4280-4288, 2011
- (27) 문근식, “잠수함의 전략적 유용성과 북한 위협 대응방안”, 경기대학교 정치전문대학원 박사학위논문, pp. 33-68, 2020.
- (28) S. M. Shin, J. H. Park, Y. P. Yong and K. W. Oh, “Propulsion System of R.O.K.N Warships & Future of Propulsion System”, Journal of the Korean Society of Propulsion Engineers, Vol. 25, No. 6, pp. 53-59, 2021.
- (29) E. H. Lee, T. W. Kim, S. G. Byun¹, D. W. Seo¹, H. J. Hwang, H. S. Kim and S. K. Rye¹, “Hydrogen Purification from Methanol Reforming Gas for Submarine Fuel Cells Using a Pd-composite Membrane”, Korea Institute of Energy Research, Clean Technology, Vol. 28, No. 1, pp. 54-62, 2022.
- (30) A. Kirubakaran, S. Jain and R. K. Nema, “A Review on Fuel Cell Technologies and Power Electronic Interface”, Renewable and Sustainable Energy Reviews, Vol. 13, No. 9, pp. 2430-2440,

2009.

- (31) K. H. Oh and K. W. Rhie, “A Study on the Explosion Characteristics of Hydrogen”, Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society, Vol. 15, No. 3, pp. 228-234, 2004.
- (32) J. Hord, “Is Hydrogen a Safe Fuel?”, International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 3, No. 2, pp. 157-176, 1978.
- (33) Y. D. Choi, S. P. Kim, D. E. Lee and S. K. Ko, “Study on the of Hydrogen Explosion Accident for Tourism Submarine”, Journal of Fire Investigation Society of Korea, Vol. 10, No. 3, p. 59, 2019.
- (34) J. G. Yoon, Y. J. Kim, W. H. Choi, S. M. Kwon, B. G. Choi and C. U. Lee, “An Experimental Study on Activated Carbon Adsorption Facility”, Fire Investigation Society of Korea, Vol. 7, No. 3, p. 96, 2016.
- (35) 노순영, 김기호, 최재호, 한삼덕, 길인섭, 김덕현, 이영우, “활성탄 흡착탑을 이용한 휘발성 유기화합물의 흡착특성”, 한국대기환경학회지, Vol. 24, No. 4, pp. 455-469, 2008.
- (36) 한국산업안전보건공단, “활성탄 흡착설비의 안전설치에 관한 기술 지침”, KOSHA Guide-D-2-2021, pp. 2-11, 2012.
- (37) 고성렬, 박영태, 임철규, 이후근, ““활성탄”의 유기용매 흡착시 흡착열 및 발화에 관한 연구”, 대한환경공학회, 학술발표논문집, Vol.

1997, No. 12, pp. 169-172, 1997.

- (38) 김정환, 현성호, 이창우, 함영민, “활성탄의 부유중 폭발 위험성에 관한 연구”, 한국화재소방학회논문지, Vol. 12, No. 3, pp. 3-9, 1998.
- (39) J. G. Yoon, Y. J. Kim, W. H. Choi, S. M. Kwon, B. G. Choi and C. U. Lee, “An Experimental Study on Activated Carbon Adsorption Facility”, “Fire Investigation Society of Korea”, Vol. 7, No. 3, p. 107, 2016.
- (40) D. K. Kim and C. S. Shin, “The Adsorption Characteristics of a Granular Active Carbon by the Physical Properties”, Journal of the Korean Society of Safety, Vol. 11, No. 1, pp. 84-89, 1996.
- (41) 김문현, 응웬 티 프영 타오, “MW급 석탄연소 배가스에서 탈질촉매시스템을 이용한 원소수은 산화 실증사례”, 한국청정기술학회, Vol. 27, No. 3, pp. 207-216, 2021.
- (42) 최현진, 권인규, 신순기, 조석수, “열-구조 연성해석을 이용한 세라믹 담체의 열적 내구성 평가”, 한국정밀공학회 춘계학술대회논문집, Vol. 2010, No. 5, pp. 1233-1234, 2010.
- (43) S. S. Lee, J. S. Kim and Y. G. Jung, “Evaluation of Thermal Durability for Thermal Barrier Coatings with Gradient Coating Thickness”, Journal of Korea Academia-Industrial Cooperation Society, Vol. 21, No. 8, pp. 248-255, 2020.

- (44) Y. D. Choi, S. P. Kim, D. E. Lee and S. K. Ko, “Study on the Risk of Hydrogen Explosion Accident for Tourism Submarine”, Journal of Fire Investigation Society of Korea, Vol. 10, No. 3, pp. 61, 2019.



A Study on the Possibility of Preventing Fire and Explosion of Hydrogen Removal Catalyst and VOCs Adsorption System of Honeycomb Structure

Young-Hee Kim

*Dept. of Fire Protection Engineering, Graduate School,
Pukyong National University*

Abstract

This study investigated the reaction characteristics of the honeycomb structured catalyst for the removal of hydrogen generated during charging and discharging of the sulfuric acid-lead battery in a diesel submarine used in Korea. In addition, the experiments on indirect and direct heating of CHF, a honeycomb structure, as an alternative to fundamentally improving the occurrence of fire in the pellet-type activated carbon were conducted and the following conclusions were obtained.

- 1) As for the time for the catalyst to remove hydrogen from 4% concentration to 1%, 20 cells required 473 seconds, 35 cells 415 seconds, 50 cells 506 seconds, and 100 cells 625 seconds.
- 2) Under the condition where the hydrogen concentration reached 2% in 20 hours in a natural convection experiment, the 35 cells honeycomb structured catalyst showed the rise of the hydrogen concentration to approximately 1.3% until 12 hours after the start of the experiment, and a slight decrease after 12 hours.
- 3) In the hydrogen removal reaction by natural convection, it was confirmed that the 35 cells honeycomb type catalyst performed more smoothly than the 100 cells catalyst. This means that the gas flow characteristics due to the decrease in frictional resistance of the gas flowing into the honeycomb structure may be more dominant than the increase in the removal rate due to the specific surface area of the catalyst in this reaction.
- 4) When a 35 cells honeycomb structured catalyst for the removal of hydrogen was applied under the rapid maneuvering conditions of a submarine such as military operations, it was found that the

hydrogen rising rate inside the experimental device decreased from 60 minutes, and the hydrogen concentration inside the experimental device converged at 1% without any further increase from 180 minutes.

- 5) When a honeycomb structured catalyst for the removal of hydrogen was installed and hydrogen was injected, which simulated the normal operating conditions of a submarine, it was confirmed that the increase in the hydrogen concentration slowed down from 0.4% approximately after 10 hours had passed. After 24 hours, the hydrogen concentration did not rise any more and was maintained at 0.6 - 0.7%.
- 6) The test was conducted through varying the amount of hydrogen injection inside the experimental device by simulating submarine maneuvering conditions in military operations or normal operating conditions, and it was confirmed that hydrogen could be controlled to a concentration of 1% or less through the reaction of the catalyst for the removal of hydrogen under all conditions.
- 7) Through the minimum operating hydrogen concentration experi-

ment under natural convection conditions of the honeycomb structured catalys. and As a result of the minimum operating hydrogen concentration experiment under conditions of 0.7%, 0.8% and 1.0% hydrogen, it was confirmed that the minimum operating hydrogen concentration was 0.7%, and generated hydrogen could be continuously removed once the reaction started.

8) A comparative experiment was conducted with a commercially available catalyst for the removal of hydrogen. In the case of the commercial catalyst, the hydrogen concentration showed the highest value at 1.5% after approximately 500 minutes, and in the case of the honeycomb structured catalyst fabricated in this study, the hydrogen concentration increased until approximately 200 minutes and then was maintained at 1% as the reaction stabilized.

9) It was found that CHF itself was not ignited when a heat source was directly heated on CHF for 30 minutes at 700 °C or higher. CHF was tested in the concentrated state of VOCs in consideration of the actual situation.

- 10) Given the results from the experiment where indirect heat was applied through hot air to CHF, it was expected that VOCs would be desorbed sequentially from the front to the rear during the CHF material regeneration process, and there was no concern that VOCs would be desorbed all at once, which might cause the lower explosive limit to be exceeded.
- 11) In order to check the durability of CHF, heating at 165 °C for 30 minutes followed by 10 minute natural cooling were repeated 200 times, and the result showed no change in the compressive strength.
- 12) The reason that the pellet-type activated carbon showed a slower rise rate and an uneven rise in temperature compared to CHF was considered to be due to a non-uniform flow caused by a difference in density occurring in the pellet filling process.

감사의 글

박사과정을 시작할 수 있도록 동기를 부여해주시고, 고비가 있을 때마다 부족한 저를 아낌없이 지도해주시고 이끌어 주신, 최재욱 지도교수님의 은혜에 진심으로 머리 숙여 감사드립니다.

논문의 마지막 수정까지 조언과 가르침을 베풀어 주신 이치영 교수님, 전준호 교수님, 최준호 교수님, 구민성 교수님께도 감사드리며, 논문의 학문적 성숙도를 위하여 공동으로 지도해주시고 따뜻한 격려를 해주신 박외철 교수님, 김유식 교수님께도 깊은 감사를 드립니다.

학위취득에 있어 축하와 격려를 해주신 최일곤 교수님, 정두균 교수님, 고경찬 교수님, 구채철 박사님, 문철환 박사님께 감사드리며, 연구를 함께 수행한 이인식 팀장과 연구실 석사과정 김성준 학생에게도 감사를 전하고, GLS의 김경수 대표님, 이병림 부장님, 유삼열 과장님을 포함한 회원님들께도 감사의 인사를 전합니다.

안정적인 실험이 유지되도록 애써주신 (주)세라컴의 장두훈 본부장님, 서필원 이사님, 김신한 부장님께 감사드리며, 엑스텍코리아의 홍동우 대표님께도 감사드립니다.

모든 일에는 때가 있다며 아낌없는 배려와 관심으로 힘을 실어 주신 김평진 전문위원님과 반드시 마무리하여 더 넓고 큰 일을 하라고 조언해주신 권순일 담당님, 그리고 학습하는 조직과 전문적인 식견을 함양하도록 지원해 주신 김성우 담당님께도 감사의 말씀을 드립니다.

회사 선배이자 인생 선배로 먼저 박사학위를 취득한 박영균 팀장님을 보며 꿈을 잃지 않았고, 그룹의 안전 전문가를 위해 학위를 재취득한 이승배 박사님을 보며 도전받았습니다. 두 분의 조언, 격려에 감사드립니다.

경영학에서 소방학을 다시 도전한다고 했을 때 믿어주신 부모님이 있으셨기에 오늘의 자리 또한 가능했습니다. 항상 믿어주시고 기도해주시는 부모님께 감사드리며, 아이들이 태어난 때부터 지금까지도 두 딸을 거두어주시고 아낌없이 챙겨주시는 장모님과 처형께도 깊은 감사를 전합니다.

사랑스런 주은이, 고은이 그리고 아내가 항상 응원 해주었기에 포기하지 않고 학위를 마무리 할 수 있었습니다. 고마움과 사랑을 전합니다.

도움 주신 모든 분들께 다시 한번 감사드리며, 보답하는 마음으로 살겠습니다. 끝으로 모든 것을 가능하게 하시는 하나님께 감사드립니다.

2023년 1월

김 영 희 올림