

## 세라믹 고온가스 필터의 재료 및 물성

이재춘, 신경숙, 오승진, 최광훈, 이동섭\*, 이선희\*, 홍민선\*

명지대학교 무기재료공학과

\* 아주대학교 환경공학과

Preparation & Properties of Ceramic Hot Gas Filters

Jae C. Lee, Kyung S. Shin, Sung J. Oh, Kwang H. Choi,

Dong S. Lee\*, Sun H. Lee\*, Min S. Hong\*

Department of Materials Engineering, Myungji University

\* Department of Environmental Engineering, A-Jou University

### 1. 서론

소각로, 각종 산업시설 및 IGCC, PBFC등의 고온 고압 발전에서 배출되는 고온 연소가스 중에 포함된 먼지를 제거할 목적으로 세라믹 고온가스 필터가 전세계적으로 개발중에 있다.(1,2)

성능이 우수한 세라믹 가스여과체의 필수조건으로써 ①높은 포집효율, ②낮은 통기성, ③높은 기계적 강도 및 내부식성 등을 들 수 있다. 현재 국내·외에서 상용화되거나, 연구, 개발중인 세라믹 가스필터 재료의 조성으로써, ①단일 산화물계, ②산화물-산화물 복합계, ③산화물-비산화물계, ④비산화물계 등으로 분류할 수 있다. (표1 참조)

Table 1. 소재에 따른 세라믹 가스필터의 분류

분류 #	단일 산화물계	산화물-산화물 복합계	산화물-비산화물 복합계	비산화물계
1	Silica	Alumina/Mullite	Cordierite-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	CVD-SiC
2	Alumina	Alumino-Silicate	Oxide bonded SiC	Reaction Bonded Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>

기계적강도 및 내부식성 측면에서 비산화물계 세라믹 필터가 우수하다는 것은 널리 인정된 사실이나 실용성 및 경제성 때문에 산화물-비산화물계 세라믹 가스필터가 현재 상용화되어 사용되고 있다.

미세한 기공을 형성하면서 비산화물계 입자를 적절히 적셔(wetting), 입자와 입자를 결합시키는 산화물계 결합제는 통상 주 구성성분이 내열유리질(refractory glassy materials)로 구성되어 있다.(1) 이 유리질은 취성파괴(brittle fracture) 현상의 원인이 되므로 고도의 사용기술이 확보되지 않는 한 실제 산화물-비산화물계 세라믹 가스필터의 사용을 어렵게 하고 있다. 그러므로 이러한 취성

파괴현상을 나타내는 유리질이 감소된 고온 결합제의 제조방법에 대한 연구를 수행하였다.

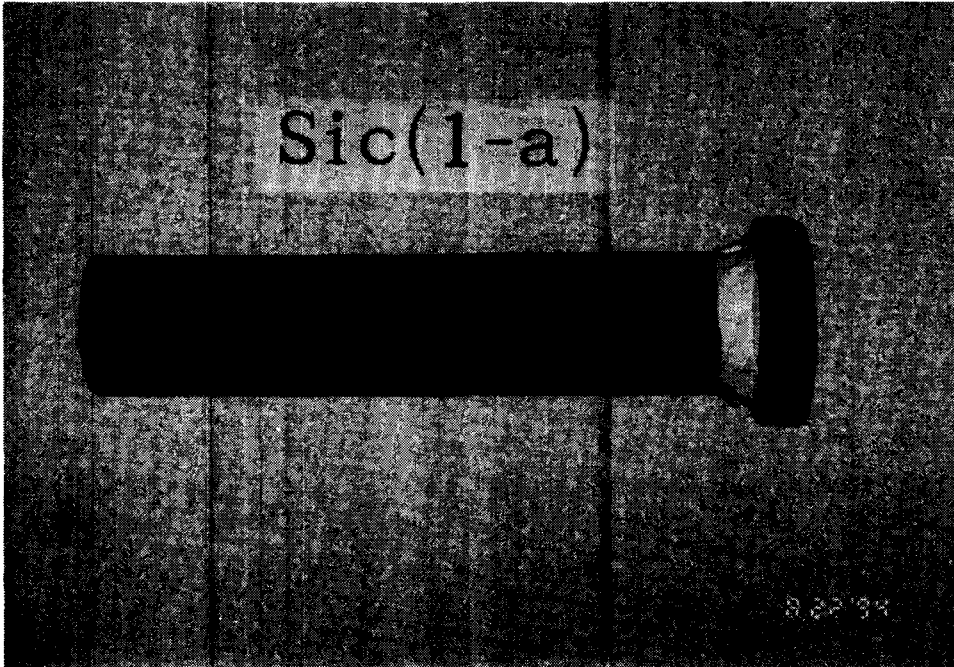


Fig.1. Schematic Diagram of Hot Gas Filter

## 2. 실험방법

인산염 산화물(phosphate oxide)결합제(3)를 출발물질로 하여, 실리카-알루미늄 산화물에서 유리상의 결정화를 유도하는  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$  조핵제(nucleating agents)(4)를 첨가하여 제조된 TZ, Zr, Ti, Ti-F, Po 다섯가지 결합체 조성물에 대한 X-Ray 상분석, 전자주사현미경에 의한 미세구조 관찰, 기계적 강도와 내부식성, 물성, 기공율등을 비교, 분석하였다. 그림.1은 본 연구에서 제조한 길이 30cm, 외경 6cm, 두께 1cm의 테두리를 갖는 탄화규소 필터의 모습을 나타내고 있다.

## 3. 결과 및 고찰

각 결합제에 대한 X-Ray 회절분석 결과 조핵제 첨가에 따른 비정질상의 감소여부는 X-Ray 회절 분석결과로는 알기가 어려웠다. 각 결합제에 대한 삼점굽힘강도 시험결과 조핵제가 첨가된 인산염 산화물 결합제의 굽힘강도는  $TZ > Zr > Ti > Po > Ti-f$  조성물 순서로서 PO조성물의 굽힘강도를 100으로 하였을 때, 각 조성물의 굽힘강도와 상대굽힘 강도는 표 2와 같다.

Table 2. Bending strength and elastic modulus of phosphate oxide binders

Nucleating Agent	TZ	Zr	Ti	Ti-f	PO
Bending Strength (kg/cm <sup>2</sup> )	716	597	584	422	405
Relative Bending Strength (%)	177	147	144	104	100

표 3은 굽힘강도 측정 시편의 기공율(Arrarent porosity) 측정결과로서, 기공율 크기는 Po > Zr > Ti-f > Ti > TZ 순으로 나타났으며, 각 조성물의 기공율 크기를 PO 조성물을 기준으로 하여 상대 비교하였다.

Table 3. Porosity of phosphate oxide binders

Nucleating Agent	TZ	Ti	Ti-f	Zr	PO
Porosity (%)	1.0	1.4	1.8	2.1	3.5
Relative Porosity (%)	29	40	51	60	100

이러한 기공율에 따른 소재의 굽힘강도와 변화 경향은 위와같은 인산염 산화물 결합제를 10wt% 첨가하여 제조된 SiC필터 시편의 기공율과 굽힘강도 측정에는 다른 경향을 나타내고 있다. 즉 SiC 필터시편의 기공율이 작을수록, 일정한 상승온도 속도로 소성된 시편의 (Ti, Zr, TZ, PO)경우, 기공율이 커도 굽힘강도가 크게 나타나고 있다. (표 4, 5) 즉, 결정화 열처리하지 않은 경우, 굽힘강도는 Ti > PO > TZ > Zr순이며 기공율은 Ti > TZ > PO > Zr순으로서 기공율이 큰 Ti가 가장 큰 굽힘강도를 나타내며, 반대로 기공율이 가장 작은 Zr이 제일 낮은 굽힘강도 값을 나타내었다. 한편, 일단계의 결정화 열처리계획(즉, 1000℃에서 2시간 유지후 최종 온도로 상승시키는 열처리계획)으로 소성된 시편, HT, HZ, HTZ, HP의 경우 굽힘강도는 HT > HTZ > HP > HZ 순이고 기공율은 HZ > HP > HT > HTZ순으로, 대체적으로 기공율이 낮은 조성율이 높은 굽힘강도를 나타내고 있다. (표 4, 5)

Table 4. Bending strength of SiC filter elements bonded with Phosphate oxide binders.

Nucleating Agent	Ti	PO	TZ	Zr	HT	HTZ	HP	HZ
Bending Strength(kg/cm <sup>2</sup> )	260	259	248	178	260	248	233	218
Relative Bending Strength(%)	100	100	96	69	112	107	100	94

Table 5. Porosity of SiC filter elements bonded with phosphate oxide binders

Nucleating Agent	Zr	PO	TZ	Ti	HTZ	HT	HP	HZ
Porosity (%)	38.8	41.1	41.8	41.9	39.5	40.4	41.5	42.3
Relative porosity (%)	94	100	102	102	95	97	100	102

따라서 Ti, PO, TZ, Zr, 탄화규소 필터 시편의 경우, 가장 기공율이 낮은 Zr이 가장 작은 굽힘강도 값을 보이는 결과 이외에는, 각 시편들이 기공율이 작으면 굽힘강도가 큰 일반적인 경향을 나타내고 있다. 이러한 경향은 앞에서 언급한 조핵제를 첨가하여 제조한 인산염 산화물 결합체의 굽힘강도와 기공율 관계와도 일치하고 있다.

또한 본 연구에서 제조된 O.D : 60mm, I.D : 40mm, L : 300mm의 탄화규소 Candle형 고온 여과재를 그림 2에 나타난 고온여과재 성능시험에 장착하여 먼지 부하량에 따른 차압변화, medium 자체가 가지는 Darcy's law에 적용되는 통기저항, 유입 먼지 종류에 따른 여과속도, 탈진주기, 적정 탈진강도, 집진효율등의 집진특성을 조사하였다.

성능시험장치는 고온여과재를 장착할 수 있는 몸체, 먼지공급장치, heat tube 와 heat gun, vacuum pump와 열교환기를 이용한 고온가스의 이송장치, 질소 가스를 이용한 탈진장치, 계기장치, main control board 그리고 분석장치로 구분되어져 있다.

실험에 사용된 먼지는 각 업소에서 채취하여 성상 및 입도분포조사를 거친 시멘트 포집회와 소각로 포집회를 사용하였으며 사용전 Dry oven에서 완전 건조후 데시게이트에 보관하였다가 실험시 필요량을 정량하여 사용하였다.

고온여과재의 경우, 각 filter medium에 따른 최대 집진효율을 갖기 위한 최적의 탈진 상태를 분석하기 위하여 여과 시간, 탈진강도, pulse valve opening time, 유입먼지량, 먼지종류등 여러가지 변수를 다양하게 조합하여 실험 되어졌다. 먼지 medium 자체가 갖는 통기저항 값 조사에서  $1.37 \times 10^{10}/m^2 \sim 1.18 \times 10^{11}/m^2$  범위로 외국에서 제조, 실험된 여과재와 유사한 범위를 나타냈다.

각 실험은 6set로 실험조건을 달리하였는데 set I에서는 pulse 압을  $6kg/cm^2$ , 탈진주기 5min, 여과속도 10cm/sec, 먼지유입량 1g/min, valve opening time 100ms 로 실험되었고, set II에서는 먼지유입량 0.5g/min, 탈진주기 10min로 setting 되어졌다. Set IV에서는 탈진강도를 높여서 pulse 압  $7kg/cm^2$ 에 맞추어지고 set V, set VI에서는 set II, set III에서의 조건을 높아진 탈진강도에서 반복 수행되었다.

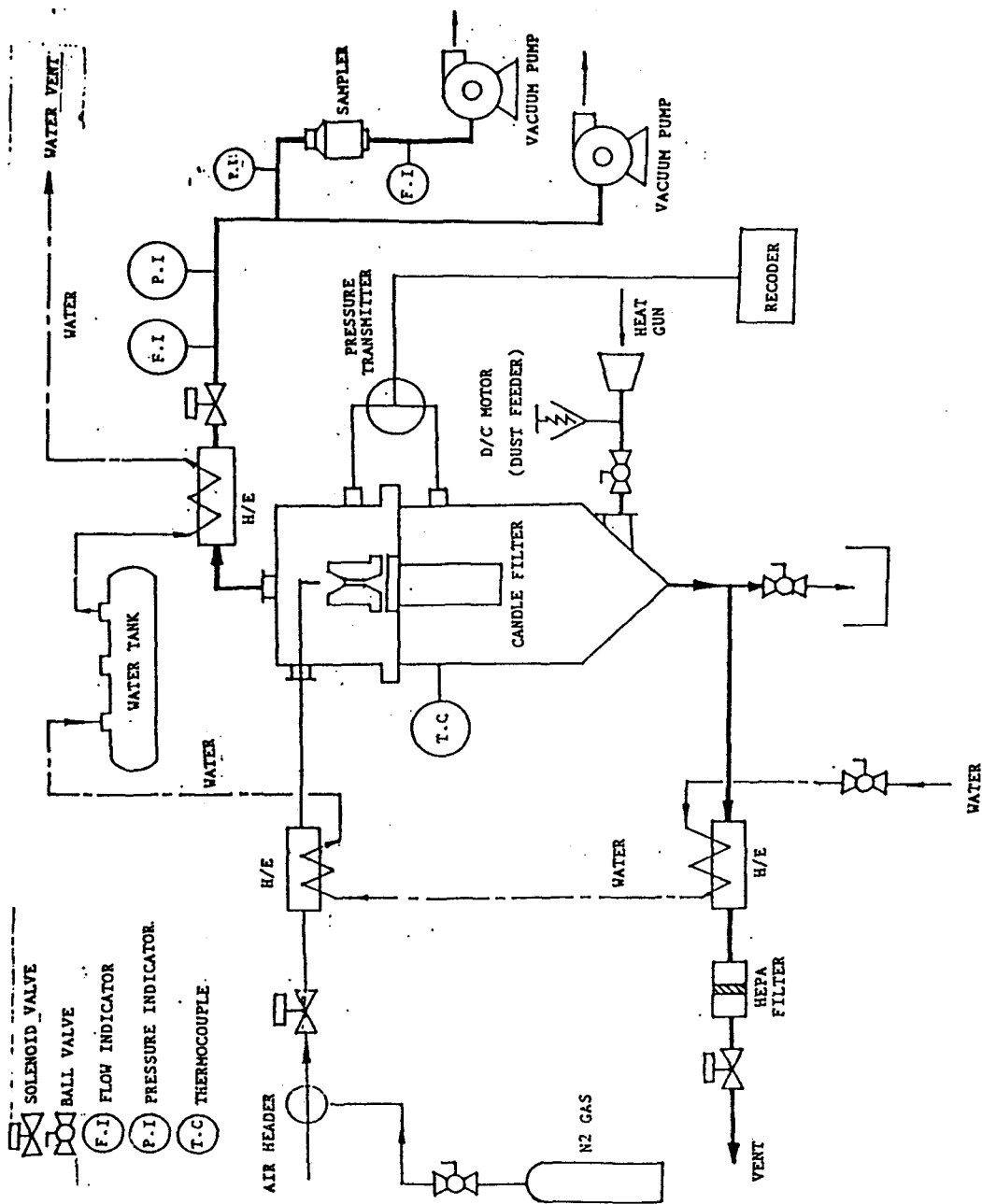


Fig 1. Experimental Facility for Filtration Performance of Test Specimen

위에서 언급한 실험조건을 토대로 각 고온여과재에 따른 먼지별 총집진 효율은 SiC(A) filter는 99.67%, SiC(B)와 SiC(C) filter의 경우는 99.94%로 조사되어 모두 99% 이상의 만족할 만한 효율을 보였다.

먼지 입경에 따른 부분 집진효율에서는 실험에 적용된 candle형 여과재 모두  $1\mu$ m 이하의 적은 입자 먼지에서 99.3~97.5% 범위의 다소 떨어지는 효율을 보여 rigid granule filter에서 나타나는 전형적인 결과를 보였다.

#### 4. 결론

인산염 산화물 결합제의 굽힘강도 측정결과와 기공율 측정결과를 비교하면, 기공율이 가장 큰 PO 조성물의 굽힘강도가 가장 낮고, 반대로 기공율이 작은 Ti-Zr 조성물의 즉, TZ 시편의 굽힘강도가 가장 크게 나타났다. 따라서 본 연구에서 제조한 각 조성물의 기계적 강도는 일차적으로 기공율에 의존하는 것으로 생각되며, 조핵제의 결정화 효과에 따른 재질의 기계적 물성향상 여부를 해석하기가 어렵다.

#### 5. 인용문헌

1. M.A. Alvin, T.E. Lippert and J.E. Lane, "Assessment of Porous Ceramic Materials for Hot Gas Filtration Applications", Ceram. Bull. Vol. 70[9] 1491-1498(1991)
2. L.M. Sheppard, "Corrosion Resistant Ceramics", Ceram. Bull. 70[7] 1146-1158(1991)
3. J.C. Lee and I.H. Kook, "Studies on the Oxide Bonded Silicon Carbide Porous Material", J. of Korea Ceramic Society, 27[2] 179-186(1990)
4. P.W. McMillan, "Advances in the Technology and Applications of Glasses", Phy. Chem. Glasses, 17[5] 193-204(1976)