

PS49(CT28) 먼지/SOx/NOx 동시처리용 세라믹 필터 개발에 관한 연구

The development of a ceramic filter with dust/SOx/NOx removal ability (II)

신현규·김영배·엄우식·이희수·김영길¹⁾

산업기술시험원, ¹⁾한국유리공업협동조합

1. 서론

고온고압의 연소 분위기를 생성시키는 석탄이용 발전 시스템 및 소각로, 유리공장 등에서 발생하는 먼지 및 유해가스 제거 기술은 세계적으로 문제시되고 있는 환경오염 차원에서 필수적으로 요구되어지는 기술이라 할 수 있다. 이러한 고온고압의 시스템에서 사용될 수 있는 필터로 현재 세라믹이 가장 적절한 재료로 평가되고 있는데 이는 세라믹 자체가 지닌 열적 안정성 때문이라고 할 수 있다. 세라믹 필터가 고온고압의 분위기에서 사용되기 위해 지녀야하는 성능으로는 화학적 안정성, 열충격 저항성, 기계적 강도 등이 있고 또한 충분한 기공률과 기공 크기의 제어가 용이해야만 한다. 따라서 본 연구에서는 honeycomb용 촉매담체로서 많이 사용되고 있으며, 열충격성이 뛰어난 cordierite계 분말을 이용하여 먼지/SOx/NOx 동시처리용 세라믹 필터에 관한 연구(I)에서 얻어진 결과를 토대로 하여, 실제 현장에서 적용되어질 수 있는 1m 크기의 candle type 세라믹 필터를 제조하였으며, 유해가스 제거용 촉매로 V_2O_5 , V_2O_5/TiO_2 을 사용하여 NOx와 SOx에 대한 제거효율에 대한 연구를 수행하였다.

2. 연구 방법

본 연구에서는 먼지/SOx/NOx 동시처리용 세라믹 필터에 관한 연구(I)에서 사용된 물질인 200mesh 이하의 입도와 $2.51g/cm^3$ 의 밀도를 가지는 cordierite분말을 사용하였으며, 기공률과 강도에 영향을 미치는 유기첨가물(organic additives)은 결합제(binder) 9wt%, 가소제(plasticizer) 2wt%, 그리고 윤활이형제(Lubricant) 1.5wt%를 사용하였으며, 물은 성형에 적합한 가소성을 가지게 하기 위하여 고흡분 대비 39wt%로 유지하였다. 성형방법으로는 세라믹스 성형 공정 중 candle type 세라믹 필터 제조에 적합하며, 상용화 시에도 경제성이 있는 Extrusion(압출)법을 사용하였다. 이렇게 제조된 시편은 상온에서 48시간, 60°C에서 24시간 동안 건조시켜, 최종적으로 대형 muffle furnace에서 1235°C의 온도로 소결하여 1m candle type 세라믹 필터를 제조하였다. 제조된 시편의 기공률은 아르키메데스 원리를 이용하여 겉보기 기공률을 측정하였으며, 기계적 강도는 UTM을 이용하여 세라믹에서 중요시되는 압축강도를 측정하여 각 조건에 따른 특성을 비교 분석하였다. 세라믹 필터의 적용에 있어서 중요한 성질의 하나인 공기투과율은 ASTM E128-61에 의거해 측정되었다. 세라믹 담체에 가스 제거 성능을 부여하기 위한 촉매로는 V_2O_5/TiO_2 와 V_2O_5 를 선택하여 여러 가지 농도로 코팅을 하였으며, 이들 촉매에 의한 세라믹 담체의 특성 변화 및 가스 제거 성능 등을 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

제조된 1m candle type cordierite filter의 기공률과 강도를 측정한 결과 46%의 기공률과 24Mpa의 압축강도를 얻을 수 있었다.(그림 1) 이 시편의 열적 안정성을 시험하기 위하여 열충격 저항성과 내열성 시험을 행하였다. 열충격 저항성은 내화물의 열충격 시험 기준에 의거하여 측정하였으며, 내열성 시험은 1000°C, 1100°C, 1150°C의 고온에서 1시간 유지 후의 강도 변화를 측정하였다. 열충격 저항성 측정 결과 $\Delta T=300^\circ C$ 일 때 강도 변화는 0.01Mpa의 미미한 감소를 나타내었으며, 내열성 시험 후의 강도 변화는 최대 0.1MPa로 약간 감소하였다. 이와 같은 우수한 열특성 결과는 cordierite 자체가 가지는 우수한 열특성에 기인한 것으로 판단되며, 고온 gas filtering에 적용시 요구되는 특성에 충분히 부합하는 수치이다.



Fig. 1 Image of 60 O.D.×10 t×1000L candle type cordierite filter

유해가스에 대한 제거효율 성능실험에서는 일반적으로 바나듐 촉매 사용 시 함께 사용되어지는 조촉매인 TiO_2 를 사용하지 않고 V_2O_5 만을 이용한 실험과 TiO_2 를 사용한 실험을 동시에 수행하였는데, 이 경우 SO_x 에 대해서는 94% 이상의 가스 처리 효율을 나타냄을 확인하였다. 이는 SO_2 gas가 촉매작용에 의해 SO_3 로 산화되었을 가능성이 높고, 이 경우 SO_3 가 대기중의 물과 만나 황산을 형성하므로 심각한 2차 오염을 유발하므로 후처리 공정이 필요하게 되어, 이촉매를 사용하여 SO_x 를 처리하는 공정을 상용화하는 데에는 다소 어려움이 있다고 판단되었다. V_2O_5 에 의한 NO_x 의 처리는 ammonia gas 주입에 의한 SCR반응으로 NO gas의 환원을 통해 N_2 와 H_2O 로 직접 분해하는 것이고, 그림 2에 나타난 바와 같이 처리 효율은 조촉매를 사용하지 않은 경우(a)가 96%, 사용한 경우(b)가 98%로 두 경우 모두 우수한 효율을 나타내는 것으로 확인되었다. 이는 cordierite로 제조된 세라믹 support 자체가 중간층 및 조촉매로써의 역할 또한 가지고 있다는 것으로 판단되어지며, 이러한 결과의 원인 및 재현성 등의 상세한 연구를 현재 진행 중에 있다.

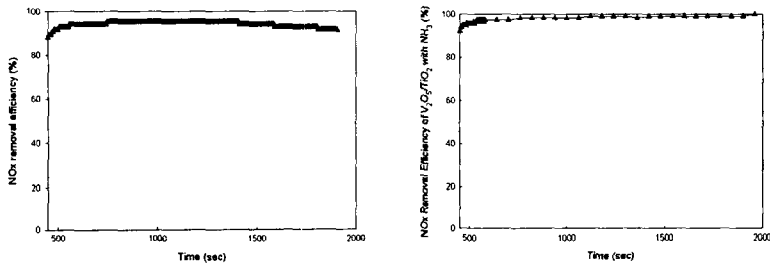


Fig. 2 Removal efficiency of NO_x by catalytic ceramic filter (a) V_2O_5 , (b) V_2O_5/TiO_2

본 연구에서는 열특성이 우수한 cordieriteP 분말을 이용하여 1m candle type의 세라믹 필터를 제조할 수 있었으며, 기공률 45~49%, 강도 20MPa로 실제 고온 gas filtering에 적용 가능한 것으로 확인되었다. 유해가스 제거 효율에서는 V_2O_5 만을 이용한 실험과 TiO_2 를 조촉매로 사용한 경우에 대한 실험을 수행하여, NO_x 에 대해서는 96~98%의 제거효율을 얻을 수 있었는데 이는 실제 NO_x 처리용 필터를 제조하는데 있어 저가의 촉매 담체 만으로도 우수한 특성의 필터를 제공할 수 있을 뿐 아니라, 공정상의 잇점 또한 제공하게 될 것으로 판단된다. SO_x 에 대한 처리효율 실험에서는 94%의 처리효율을 나타내었으나, 2차 오염 등의 문제가 있기 때문에 perovskite계 촉매 등을 사용하여 연구를 계속 진행할 예정이다.