

# 다공성 세라믹 펠렛의 제조 및 촉매담체로의 응용

이정식 · 박재구<sup>1)</sup>

## 1. 서론

최근 환경소재에 대한 관심이 환경 및 소재분야에서 고조되고 있으며, 다공성 세라믹스는 여러 환경공정에서 중요한 핵심소재로 사용되고 있다<sup>1)</sup>. 여러 다공성 세라믹스 제조법 중 발포법은 기공구조의 제어가 비교적 용이하여 제품물성의 설계를 가능케 하지만, 성형에 어려움이 있어 용도에 적합한 제품을 제조하는데 한계를 갖고 있다. 겔캐스팅법은 발포슬러리의 성형에 가장 적합한 성형법으로 알려져 있다<sup>2)</sup>. 기존 연구에서는 모노머의 중합반응을 이용한 성형법이 적용되었으나<sup>2)</sup>, 본 연구에서는 수용성 폴리머를 이용한 간단한 겔레이션 반응을 이용하였다. 또한 발포슬러리를 구형으로 성형하고자 이중에멀전법을 동시에 적용하였다.

한편, 대기오염에 대한 관심이 고조되면서 대표적인 대기오염물질인 SOx와 NOx의 처리에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. SOx의 처리 기술은 상당부분 확립된 반면<sup>3)</sup>, NOx처리는 선택적 촉매환원법을 중심으로 연구가 진행되고 있다<sup>4)</sup>. 다공성 세라믹스는 내구성과 내화학성이 우수하여 선택적 촉매환원법용 촉매 담체로서 충분한 잠재력이 있다고 판단된다. 나아가 최적 구조를 갖는 구형의 다공성 펠렛은 처리시스템의 설계에 있어 많은 이점을 제공할 것으로 기대된다. 본 연구에서는 다공성 펠렛의 성형법을 개발하였으며, 제조된 펠렛을 이용하여 NOx 제거효율을 평가하고자 하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1 다공성 펠렛의 제조

다공성 펠렛 제조공정은 슬러리 제조, 슬러리발포, 성형, 건조 및 소성공정으로 이루어져 있다. 본 연구에서 개발한 펠렛 성형법은 겔캐스팅과 이중에멀전법을 동시에 적용한 방법으로 제약분야의 DDS(drug delivery system) 제조법과 매우 유사하다. 플라이트를 4시간동안 습식분쇄하여 45 vol%의 슬러리를 제조하였다. 이때 분산제로 에틸렌계 폴리머를 3.5 wt% 첨가하였다. 발포공정에서 기포의 발생을 용이하게 하고 발생된 기포를 안정화시키기 위하여 음이온성 계면활성제를  $2.87 \times 10^{-2}$  M 첨가하였다. 발포비(extension ratio)란 초기 슬러리에 대한 발포슬러리의 부피비이다. 주입시키는 공기량을 조절하여 발포비를 조절할 수 있었으며, 최종 다공성 펠렛의 기공율도 조절할 수 있었다. 발포비는 2.0~4.9 범위에서 조절하였다. 에폭시계 겔화제를 1.2 wt% 첨가·혼합한 직후, 발포슬러리를 다시 유기용매 중에 분산시켰다. 유기용매 중의 액적의 크기는 교반속도(impeller revolution rate)를 이용하여 조절하였다. 1시간 동안 분산시킨 후 겔화된 펠렛 성형체를 분리하여 80℃에서 6시간동안 건조하였다. 소성은 1500℃에서 2시간동안 유지하여 실시하였다.

### 2.2 촉매코팅 및 NOx 제거 실험

제조된 다공성 펠렛에 대표적인 NOx 제거용 촉매인 V2O5를 코팅하여 NO 제거효율 조사하였다. 10 wt% Vanadate 졸에 30분간 감압담지한 후 80℃에서 건조하였다. 건조된 성

---

주요어: 다공성 펠렛, 겔캐스팅, 이중에멀전, 촉매담체

1) 한양대학교 지구환경시스템공학과(jkpark@hanyang.ac.kr)

형체를 500℃에서 열처리하였다. V2O5 담지 다공성 펠렛을 22 cm<sup>3</sup> 석영 셀에 담지하여 석영칼럼에 장착한 후 NO, 환원제 (NH<sub>3</sub>), 운반기체 (air)의 혼합기체를 3.5 s<sup>-1</sup>의 공간속도로 주입하였다(Fig. 1 참조). NO 농도는 550 ppm 이었다. 배출가스 중의 NO 농도는 gas analyzer를 이용하여 분석하였다. 반응온도를 250~450℃ 범위에서 조절하였으며, 10분간의 반응시간 후 정상상태에 도달하였을 때의 제거효율을 측정하였다.

### 3. 실험결과

습식분쇄에 의해 제조된 물라이트 슬러리는 평균입도가 2.7 μm이었으며, shear thinning 거동을 나타내었다. Shear rate가 10 s<sup>-1</sup>이상일 때 약 100 cp의 점도를 나타내었으며, 이는 발포슬러리 제조에 유리한 점도로 알려져 있다. 따라서 겔캐스팅을 위해 선택한 고분자 분산제는 적절하다고 판단된다. 발포공정에서 발포시간에 따라 주입되는 공기량을 용이하게 조절할 수 있어 발포비가 각각 2.5, 3.0, 3.5, 4.0, 4.5인 발포슬러리를 제조할 수 있었다. 발포비가 2.5~4.0인 발포슬러리는 유기용액 중에 분산되어 이중에멀전을 형성하였지만, 발포비가 4.5인 경우 큰 비중차에 의해 유기용액 중에 분산시킬 수 없었다. 이중에멀전에서 1시간 동안의 겔화된 펠렛성형체는 핸들링이 가능한 충분한 강도를 나타내었다. 본 연구에서 개발된 성형법으로 발포슬러리를 펠렛형태로 성형할 수 있었다(Fig. 2 참조). 제조된 펠렛의 기공율은 발포비를 조절하여 약 70~85% 범위에서 조절할 수 있었다. 펠렛의 입도는 1~5 mm 범위에서 분포하였으며, 평균입도는 이중에멀전의 교반속도에 따라 조절가능하였다(Fig. 3 참조). 발포비가 3.5인 경우 평균입도는 2.5~4.0 mm 범위에서 조절가능하였다. 소성된 펠렛의 기공구조는 30~400 μm 크기의 기공이 분포하고 있으며, 각 기공들은 window에 의해 외부 표면까지 연결되어 채널을 형성하였다(Fig. 4, 5 참조). 이러한 열린기공구조는 촉매담체로써 활용하는데 필수적인 요소이다.

졸-겔법으로 V2O5를 다공성 펠렛에 코팅할 수 있었다. 코팅공정을 최적화하고 코팅량과 표면강도의 정량적인 평가를 위해서는 향후 지속적인 연구가 필요하다고 생각된다. 촉매환원법에서 V2O5의 최적 온도는 350℃로 알려져 있지만, 비다공성 펠렛의 경우 400℃에서 제거효율이 최대였다(Fig. 6 참조). 기존의 온도보다 높은 온도에서 최대 효율을 얻어진 이유는 셀의 길이에 따라 온도가 다르게 분포하였기 때문이다. 다공성 펠렛의 경우 기공율이 증가함에 따라 제거효율의 증가를 확인할 수 있었다. 기공율이 85%인 펠렛의 경우 최대 96%의 제거효율을 나타내었다. 또한 비교적 넓은 온도범위에서 높은 제거효율을 나타내었다. 다공성 펠렛의 내부기공으로 이루어진 채널에 의해 촉매반응을 위한 충분한 비표면적이 제공되었기 때문이라고 생각된다.

### 4. 참고문헌

- 1) Seville, J. P. K., "Rigid Ceramic Filters for Hot Gas Cleaning", KONA, No. 11, pp.40-56.
- 2) Sepulveda, P. and Binner, J. G. P., "Processing of Cellular Ceramics by Foaming and in situ Polymerisation of Organic Monomers", J. Euro. Ceram. Soc. Vol. 19, pp. 2059-2066.
- 3) Henzel, D. S., Laseke, B. A. and Smith, E. O., 1982, "Handbook for Flue Gas Desulfurization Scrubbing with Limestone", Noyes Data Co., New Jersey, pp. 1-21.
- 4) Parvulescu, V. I., Grange, P., Delmon, B., "Catalytic removal of NO", Catalysis Today Vol. 46, pp. 233-316.

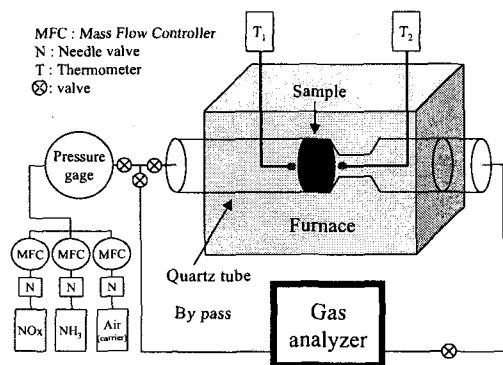


Fig. 2. Schematic diagram of apparatus for NO removal.

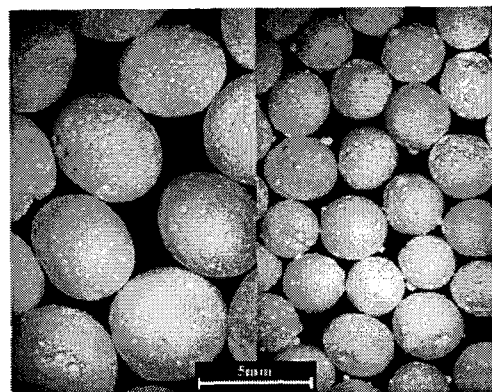


Fig. 3. Sintered mullite pellets, left: at 140 rpm, right: at 220 rpm.

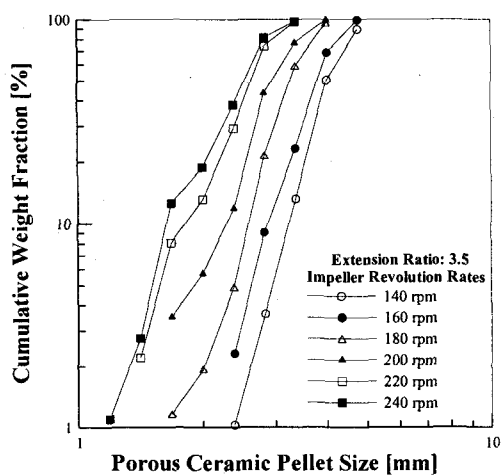


Fig. 3. Pellet size distributions at various impeller revolution rates.

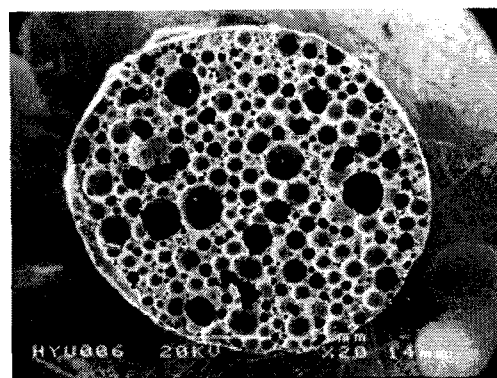


Fig. 4. Micrograph of the cross section of a pellet.

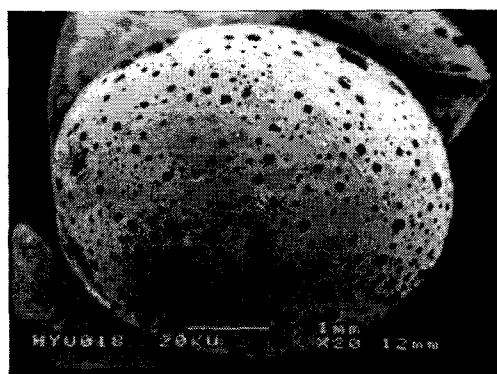


Fig. 5. Micrograph of the external surface of a pellet.

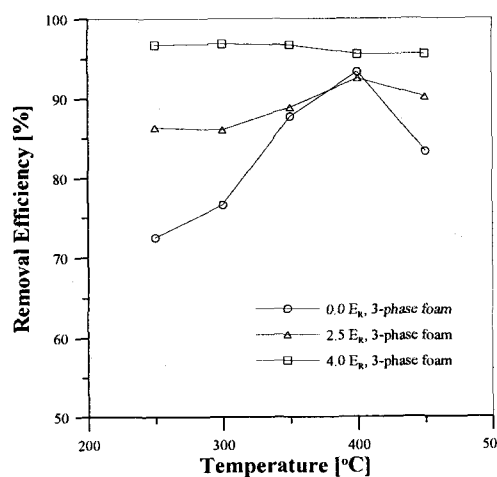


Fig. 6. Removal efficiency of NO as a function of temperature.