

촉매 처리된 코디어라이트 필터의 제조 및 그 특성

김영배[†] · 조을훈* · 장윤영** · 신민철* · 이희수* · 최덕균

한양대학교 세라믹공학과
*산업기술시험원 재료평가팀
**성균관대학교 화학과

Preparation and Characteristics of Catalyst Coated Cordierite Filter

Young-Bae Kim[†], Eul-Hoon Cho*, Yoon-Young Chang**, Hee-Soo Lee* and Duck-Kyun Choi

Department of ceramic engineering, 17 Haengdang-Dong, Seongdong-Gu, Seoul, 133-791

*Material testing team, Korea Testing Lab., Kuro-Dong, Kuro-Gu, Seoul, 152-053

**Department of Chemistry, Jangan-Gu Chunchundong 300 Suwon. Kyungki-Do, 440-746

(2001년 9월 27일 받음, 2002년 2월 7일 최종수정본 받음)

Abstract The optimum condition for fabricating cordierite disc type filter element was deduced. Cordierite monolith was used as starting material for filter element because it has many advantages such as high thermal shock resistance and good catalytic activity compared with TiO_2 and SiC . The contents of organic additives and foaming agent were optimized to control the porosity and mechanical strength of cordierite filter. Among the required properties to be adopted as filter elements, the pressure drop and NO_x removal efficiency were investigated depending on processing variables. It was found that pressure drop depends on particle size distribution of cordierite monolith and organic additives added as forming agent. The pressure drop at 5cm/sec of face velocity was in the range of 15~655mmH₂O at room temperature. The NO_x removal efficiency of catalytic filter with V_2O_5 as catalyst was over 85% at 450°C.

Key words: catalytic filter, cordierite, NO_x , simultaneous removal, SCR

1. 서 론

현재 대기 정화용 필터로는 유기물 재질이 많이 사용되고 있으나, 유기물 필터는 그 재질의 특성상 열에 약하므로 고온 환경에서 사용하기에는 많은 어려움이 있다. 그러나, 잉여의 석탄을 이용하기 위한 새로운 발전 설비인 가압 유동층 연소(PFBC)나 석탄 가스화 복합 발전(IGCC) 등에서는 고온 정화가 필수적이고, 유리 공장 등과 같은 기존의 공정에서는 에너지 및 운전비 절감을 위해 고온 정화도 도입하려는 시도가 있어, 고온에 견딜 수 있는 필터가 요구되고 있다.¹⁾ 고온 집진용 필터로 응용할 수 있는 재질 중, 세라믹 재료는 열적 안정성이 높아 이를 필터로 이용하려는 연구가 이루어지고 있으며, 그 중 코디어라이트는 열충격 저항성이 높고 열팽창율이 작아서 고온 특성이 좋으며 가격이 저렴하여 고온용 필터로의 적용에 적합하다고 할 수 있다.

한편 배기 가스 중에 포함된 SO_x , NO_x 등의 유해가스 처리를 위해 scrubber, 선택적 촉매 환원(SCR) 등의 공정을 도입하고 있는데, 운전 비용 및 공간 절약을 위해 집진용 필터에 유해가스 제거 성능을 부여하여 먼지와 유해가스를 동시처리 하려는 시도가 활발히 이루어지고 있다.^{2~5)} 일반적으로 유해가스 제거 공정은 촉매를 사용한 고온 공정이므로, 동시처리를 위한 필터로는 열에 강한 세라믹 재질에 촉

매를 담지한 세라믹 촉매 필터가 가장 유력하다 할 수 있다.

본 연구에서는 코디어라이트를 이용하여, NO_x 처리 촉매인 V_2O_5 의 담지가 가능한 필터 제조를 위한 최적 조건을 도출하고자 하였고 제조 조건에 따른 필터의 특성을 연구하였다. 또한 V_2O_5 를 담지한 촉매 필터를 제조한 후, NO_x 제거 효율을 평가하였다.

2. 실험 방법

코디어라이트 원료의 입도 조절, 성형 시 첨가되는 유기물의 함량 변화, 가공 형성제의 사용에 따른 차압, 기공률 및 강도의 변화를 고찰하였다. 여기서 도출된 최적 조건에 따라 제조된 시편에 촉매를 코팅한 촉매 필터를 제조한 후 NO_x 제거 효율을 평가하였다. 일반적으로 NO_x 제거를 위한 공정인 선택적 촉매 환원법에서는 TiO_2 를 조촉매로 한 V_2O_5 촉매를 사용하고 있으나, 본 실험에서 사용한 촉매는 TiO_2 를 사용하지 않고 V_2O_5 만을 사용하였다.

2.1. 시편제조

출발 물질로 원료 분말을 그대로 사용할 경우, 많은 미세 입자에 의해 강도는 높으나 차압 특성이 저하되므로 입도 조절을 실시하였다. 5가지 종류의 입도를 갖는 코디어라이트 분말을 사용하였는데, 원료 분말을 체분급하여 평균 입도가 72, 120, 150, 178, 200 μm 로 되도록 하였고, 각각

[†] E-mail: quartzmina@ihanyang.ac.kr

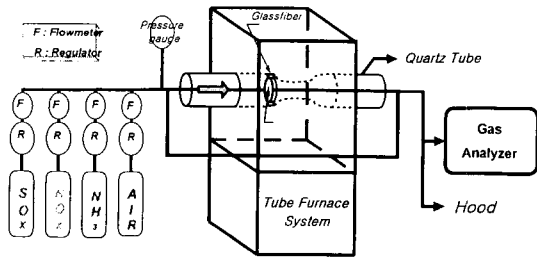


Fig. 1. Schematic diagram of gas removal efficiency testing system

C1, C2, C3, C4, C5로 표기하였다. 코디에라이트 분말에 결합제 (methylcellulose), 가스제 (glycelin), 윤활 이형제 (Lu-6418) 등의 유기첨가물과 물을 가하여 토련을 행한 후, 항온 항습기에서 24시간동안 aging시켰다. 이를 $\phi 25$ 의 디스크형 몰드를 사용하여 200kgf/cm^2 의 압력으로 일축 가압성형하여 시편을 제조하였다. 제조된 시편은 상온에서 48시간, 100°C 에서 24시간동안 건조 후 소성하였다.

원료의 입도 조절과 함께 기공률 향상을 위해 유기물 첨가량과 수분의 양을 변화 시켰다. 그 첨가량은, 코디에라이트 분말에 대해 결합제 5wt%, 가스제 2wt%, 윤활 이형제 3wt%, H_2O 30%를 기준량으로 하고, 이에 대해 유기물 및 수분의 양을 1, 1.5, 2, 2.5배 증가시켜 첨가하였으며, 시편 제조는 입도 조절을 통한 시편 제조와 동일한 공정을 거쳐 시편을 제조하였다.

유기물 첨가량의 조절로는 기공률 향상에 한계가 있었으므로, 기공 형성제를 사용하였다. 사용된 기공 형성제는 Kanto chemical사의 graphite 분말로, KS F 2104에 의거한 강열 감량 시험 결과 84%의 감량이 있었고, 16%의 잔유물에 대한 XRF분석 결과 SiO_2 55 wt%, Al_2O_3 26 wt%, K_2O 6.2 wt%, Fe_2O_3 5.57 wt%, CaO 4.13 wt%로 나타났다. Graphite 분말을 코디에라이트 분말에 대하여 부피비로 20, 25, 30% 첨가하였으며, 첨가하는 유기물의 양은 원활한 토련을 위하여, 앞서 언급한 기준량보다 2배 첨가하였고, 입도 조절을 통한 시편제조와 동일한 공정을 거쳐 시편을 제조하였다.

다양한 분말 크기와 첨가된 유기물 양이 변화된 각각의 시

편에 대한 최적의 소성온도를 찾기 위해서 $1250\sim 1420^\circ\text{C}$ 의 범위에서 소성하여, 강도 및 차압 특성이 가장 좋은 온도를 소성 온도로 정하여 그 특성을 비교하였다.

NO_x 제거를 위한 V_2O_5 촉매의 출발 물질은 ammonium vanadate를 사용하였고, 이를 물에 녹이기 위해 옥살산을 첨가하였다. 제조된 촉매 용액의 농도는 10, 20, 30wt%였다. ammonium vanadate와 옥살산을 증류수에 넣은 후 6시간동안 교반하였다. 앞서 설명한 과정에 의해 만들어진 소성된 시편을 촉매 용액에 넣어서 진공 침지법을 이용하여 촉매를 코팅하였고, 항온 항습기에서 건조한 후 촉매의 활성을 위해서 700°C 에서 1시간 동안 하소하였다.

2.2. 특성 평가

필터의 특성은 기공률과 강도, 미세구조와 차압 등을 측정하여 평가하였다. 기공률은 아르키메데스 법을 이용하여 겉보기 기공률을 측정하였고 미세구조는 SEM을 통해서 관찰하였다. 기계적 강도는 UTM (Instron, span speed 5mm/min)을 사용하여 압축강도를 측정하였고, 차압은 상온에서 면속도에 따른 값을 측정하였다.

Fig. 1은 촉매 필터의 NO_x 처리 효율을 측정하기 위한 장치의 모식도이다. 제거 효율 측정시 암모니아를 동시에 흘려주어 선택적 촉매 환원 반응을 유도하였다. 필터로 유입되는 가스의 농도는 유량계로 조절하였고 필터 통과 전후의 가스의 농도는 gas analyzer로 측정하였으며, 이 값으로부터 NO_x 제거 효율을 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

평균 입경이 $200\mu\text{m}$ 인 분말을 사용하여 제조한 필터를 온도별로 소성한 후 관찰한 미세구조 사진을 Fig. 2에 나타내었다. 소성 온도가 증가할수록 미세 구조가 치밀해 지는 것을 알 수 있었다. 이는 소성 온도가 높을수록 원자의 확산이 잘 일어나 구조가 치밀해 지는 것으로 판단된다. 필터로서 적용하기 위해서는 일반적으로 10MPa 이상의 강도가 요구되지만, 이 시편의 경우 1410°C 에서 소성한 시편이 7MPa로 가장 높은 강도와 가장 낮은 차압을 나타내었고, 그 이상의 온도에서는 시편이 용융되는 현상이 발생하였으므로 1410°C 를 소성 온도로 정하였다. 다른 평균입경을 갖

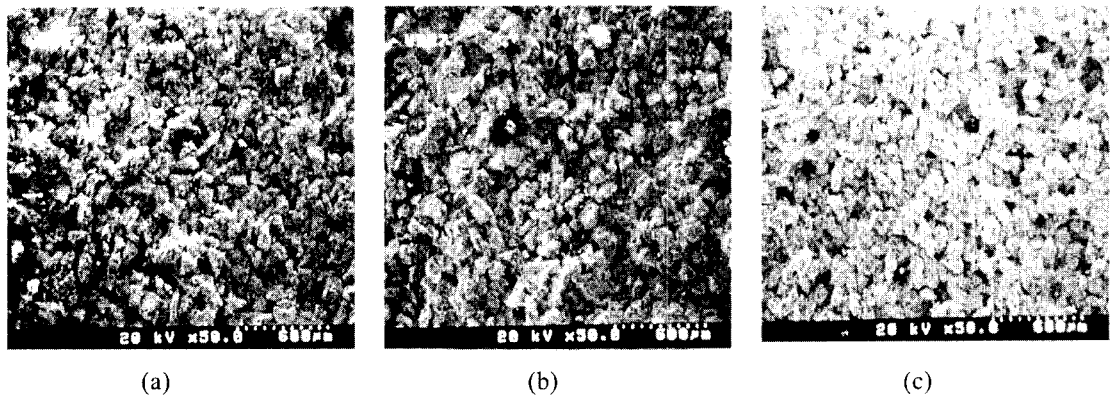


Fig. 2. SEM images of samples with $200\mu\text{m}$ of average particle size sintered at (a) 1350°C (b) 1380°C (c) 1410°C

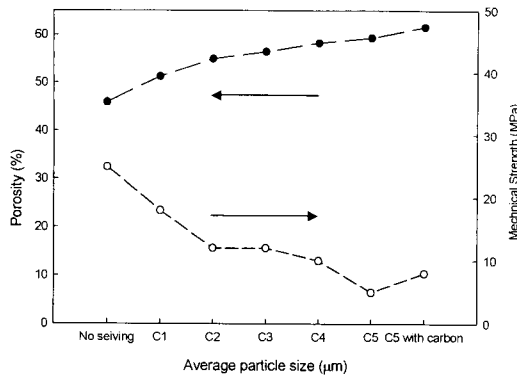


Fig. 3. Porosity and mechanical strength of various samples.

는 분말에 대해서도 이와 같이 소성 온도 변화 실험을 행한 후, 10MPa 이상의 강도 및 가장 낮은 차압 특성을 나타내는 온도를 소성 온도로 결정하였다. 그 온도는 분급을 하지 않은 원료분말의 경우에는 1250 °C였고, 분급을 행한 C1, C2, C3, C4, C5의 경우에는 각각 1350 °C, 1380 °C, 1380 °C, 1410 °C, 1410 °C였으며, C5에 기공 형성제를 사용한 경우에는 1380 °C였다.

평균 입경의 크기에 따른 기계적 강도와 기공률의 변화 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 입자의 평균 입경이 커질수록 기공률은 증가하고 기계적 강도는 감소하였다. 평균 입경

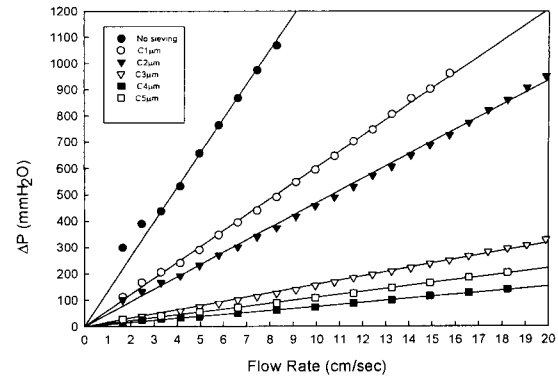
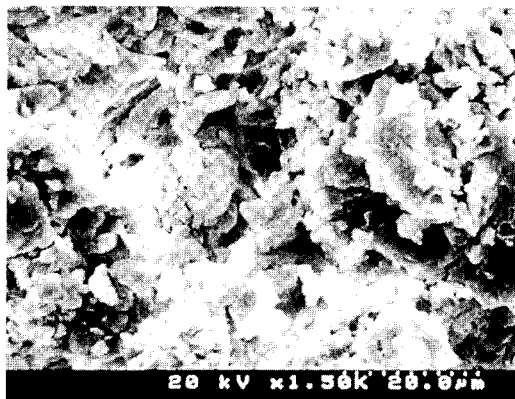


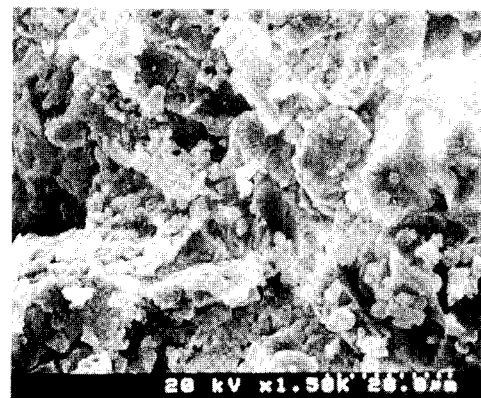
Fig. 4. Variation of differential pressure with average particle size.

200μm인 시편의 기공률은 59.4%를 나타내었고, 같은 조건에서 유기물 2배 및 graphite 30wt%를 첨가한 시편은 61.6%의 높은 기공률을 나타내었다. 평균 입경 증가에 따른 압축 강도의 감소는 소결 특성에 많은 영향을 주는 입자 간의 접촉 면적, 즉 전체 neck area의 감소에 기인한 것이라 판단된다. 기공 형성제를 사용한 시편의 경우 기공률이 증가하는 것 뿐만 아니라, 다른 시편과는 다르게 강도도 증가하였는데, 이에 대한 설명은 기공형성제 영향의 고찰에서 하였다.

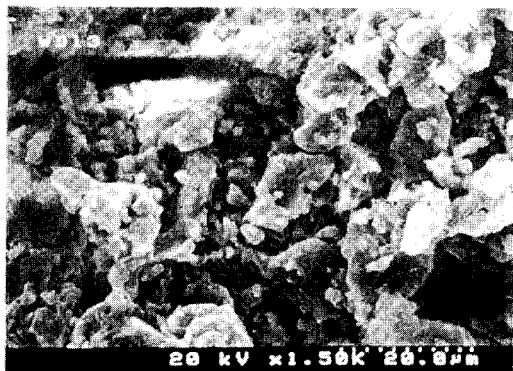
각각의 시편에 대한 차압 측정 결과를 Fig. 4에 나타내었



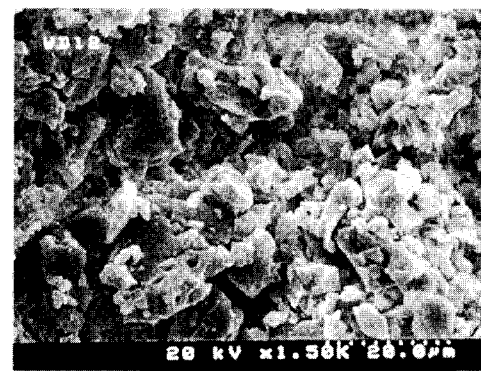
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 5. SEM images of cordierite filters made from various organic contents. (a) 1 fold (b) 1.5 fold (c) 2 fold (d) 2.5 fold

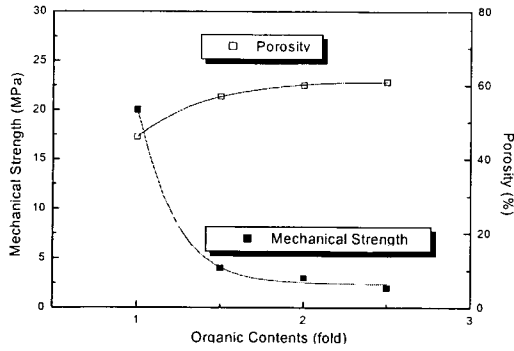


Fig. 6. Porosity and mechanical strength with various organic contents.

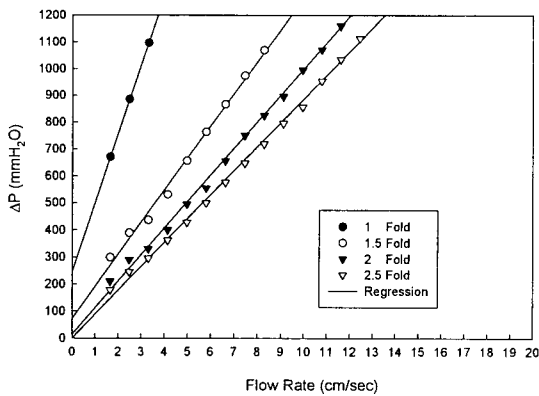


Fig. 7. Variation of differential pressure with organic contents

다. 기공을 결과에서 예측 할 수 있었듯이 차압 결과도 평균 입경이 증가할수록 낮아 졌으며, C5 시편의 경우 면속도 5cm/sec에서 65mmH₂O로 매우 낮은 값을 보였다.

토런시 첨가하는 유기물이 기공율 및 강도에 미치는 영향을 알아보기 위해, 유기물의 양을 실험방법에서 언급한 기준양에 대하여 1, 1.5, 2, 2.5배 첨가한 시편을 제조하였다. 이 때 사용된 코디어라이트 분말은 유기물 첨가량 변화의 영향이 크게 나타나도록 입도 조절을 하지 않은 것을 사용하였고, 평균 입경이 38 μ m 였다. 2배 이상의 유기물을 첨가한 시편의 경우, 소성 전 디스크의 형태였던 것이 소성 후에는 그 형태가 많이 뒤틀어지는 것을 확인할 수 있었다. 따라서, 유기물 첨가는, 2배 이상에서는 그 효과가 확연히 줄어들었을 것으로 예상 되었고, 이는 Fig. 5, Fig. 6, Fig. 7에 나타난 미세구조, 기공율, 강도, 차압 등의 분석을 통하여 확인할 수 있었다. 먼저, Fig. 5에 나타난 SEM 사진을 보면, 유기물이 증가됨으로써 1.5배까지는 기공의 크기가 매우 커지고 그 이상에서는 뚜렷한 변화를 볼 수 없었고, 기공율도 1.5배를 첨가하였을 때 46%에서 57%로 크게 증가하였으나 그 이상에서는 뚜렷한 변화가 없었으며, 이러한 양상은 강도 및 차압 측정 결과에서 재차 확인을 할 수 있었다. 유기물의 역할은 성형시에 원료 분말이 형성하는 공간 사이에 위치한 후, 소성시 연소와 함께 제거 되면서 시편 내에 개기공을 형성시키는 것이다. 따라서, 기준량에 비해 2배 이상의 유기물 첨가시에 나타나는

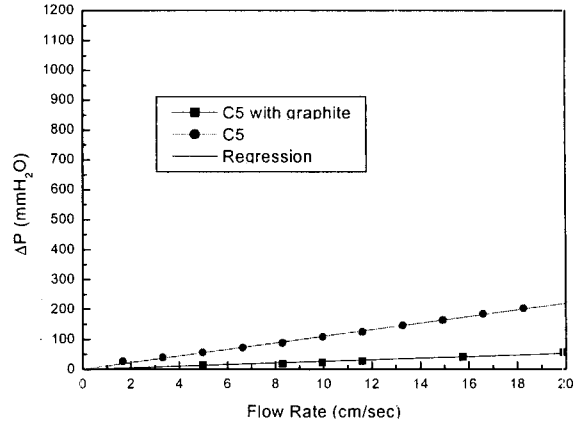


Fig. 8. Differential pressure of samples with and without foaming agent.

현상으로부터, 지나친 과량의 유기물은 원료 분말 간의 균일한 접촉을 방해하였고, 소성 시에 연소되므로써 시편의 형상 변화를 유발시키는 것으로 판단할 수 있다. 즉, 유기물이 존재하던 자리가 기공으로 남아 있지 않고 형상의 뒤틀림과 함께 코디어라이트 분말 사이의 접촉을 유도하여 특성 변화가 크지 않게 된 것으로 판단된다.

기공 형성제의 영향을 고찰하기 위하여 평균입경이 200 μ m 인 분말에 graphite를 30wt% 첨가한 시편과 첨가하지 않은 시편에 대한 차압을 비교하여 Fig. 8에 나타내었다. 이때 첨가한 유기물의 양은 두 시편 모두 기준량의 2배로 하였다. 기공 형성제 첨가는 시편 내에 더 많은 기공을 형성하여 차압을 낮출 것으로 예상할 수 있다. 이는 Fig. 8에 나타난 면속도에 따른 차압 측정 결과에서 확인할 수 있는데, graphite 첨가에 따라 면속도 5cm/sec에서의 차압이 65mmH₂O에서 15mmH₂O로 현저히 낮아졌고, 기공율은 61.6%로 제조된 시편 중 가장 높은 수치를 나타내었다. 하지만 graphite의 첨가는 Fig. 2에 나타냈듯이 과량의 유기물 첨가의 경우와 달리 소성 후 형상의 뒤틀림도 없었고, 강도도 5.1MPa에서 12.3MPa로 오히려 높이는 결과를 나타냈다. 이에 대한 원인으로 가능한 것은 graphite의 연소에 따른 국부적인 온도 상승과 연소 잔유물인 재에 의한 액상소결 발생 등을 예상할 수 있다. 하지만, graphite에 대한 DTA 분석 결과 600 $^{\circ}$ C에서 연소가 시작되고, 이 온도에서의 연소로 인한 온도 상승은 소결온도인 1380 $^{\circ}$ C 보다 높을 수 없는데, 이는 기공 형성제를 사용한 시편을 1380 $^{\circ}$ C 이하의 온도인 1250 $^{\circ}$ C에서 소결한 경우 강도가 2MPa로 낮게 나타난 것으로부터 확인할 수 있었다. 따라서, 기공 형성제 사용에 따른 기공율 및 강도의 증가는 graphite의 연소 잔유물인 재가 코디어라이트의 소결 시 용제로 작용하여 액상소결을 유도했기 때문인 것으로 판단된다.

이상의 결과로부터 차압 및 강도 특성이 우수한 코디어라이트 필터를 제조하기 위한 최적 조건은 평균입경 200 μ m, methylcellulose 10wt%, glycerin 4wt%, Lu-6418 6wt%, H₂O 60%, graphite 첨가량 30wt%임을 알 수 있었다.

필터 제조 실험을 통해 얻어진 최적의 조건으로 제조한 필터에 TiO₂를 조속매로 사용하지 않고 V₂O₅만을 코팅한

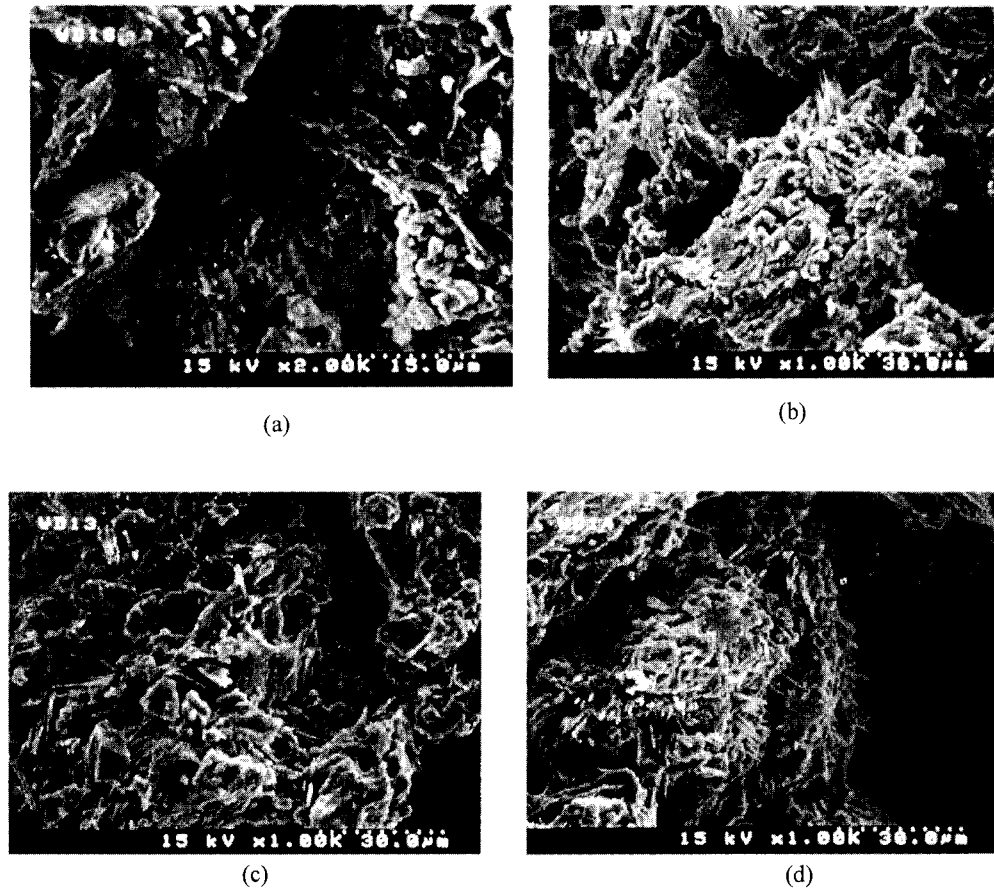


Fig. 9. SEM images of catalytic filters coated in vanadia solution with various concentration. (a) uncoated (b) 10wt% soln. (c) 20wt% soln. (d) 30wt% soln.

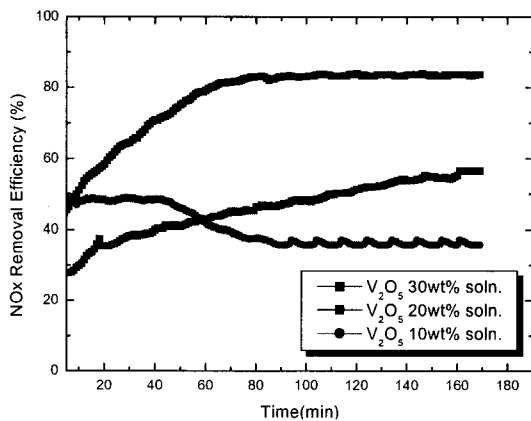


Fig. 10. NOx removal efficiency of catalytic filters coated in vanadia solution with various concentrations.

후 관찰한 미세구조 사진을 Fig. 9에 나타내었다. 코팅을 하지 않은 시편에는 원료분말 자체에 존재하고 있는 10 μ m 이하의 작은 미세기공이 보이지만 촉매를 코팅한 시편에는 미세기공이 보이지 않는 것으로 보아 코팅이 균일하게 이루어졌음을 알 수 있었고, 용액의 농도가 30%인 경우에는 침상의 물질이 생성되어 있음을 볼 수 있었다. 이 부분에 대한 WDX 분석에서 vanadium이 검출되었으므로 침상의

물질은 vanadia라는 결론을 내렸다.

이 시편의 450 $^{\circ}$ C에서, 시간에 따른 NOx 제거 효율을 Fig. 10나타내었다. 용액의 농도가 증가할수록, 즉 촉매 담지량이 많을수록 유해가스 처리 효율이 증가하여, 30wt%로 코팅한 시편의 경우에는 85% 정도의 NOx 처리 효율을 나타내었다. 10wt%로 코팅한 시편의 경우 시간이 지남에 따라 처리효율이 낮아지는데 이는 촉매 담지량이 작아 촉매의 피독현상이 지배적이었기 때문인 것으로 예상된다.

4. 결 론

분말의 평균 크기가 증가할수록, 유기물 첨가량이 증가할수록 차압은 낮아지고 강도는 저하되었고, 또한 광량의 유기물은 시편의 형태를 변형시켰다. 기공 형성제로 graphite의 사용은 기공을 증가 및 차압을 낮출 뿐만 아니라 강도도 증진시켰는데, 이는 연소 잔유물인 재가 용제 역할을 하였기 때문이다. 따라서, 고온 상압의 배기가스 여과공정에 적용 가능한 코디에라이트 필터를 제조하기 위한 최적 조건은 평균입径 200 μ m, methylcellulose 10wt%, glycerin 4wt%, Lu-6418 6wt%, H₂O 60%, graphite 첨가량30wt%였고, 이 조건에 의해 제조된 시편은 면속도 5cm/sec에서 차압 15mmH₂O, 강도 12.3MPa, 기공을 61.6%을 나타냈다.

이 필터에 NO_x 제거용 촉매로, TiO₂를 조촉매로 사용하지 않고 V₂O₅만을 담지하여 제거 효율을 측정한 결과, 촉매 담지량이 증가할수록 처리효율이 높아졌고 30wt% 용액에서 담지한 시편의 경우 450℃에서 85%의 NO_x 처리 효율을 나타내었다.

참 고 문 헌

1. J.D. Chung, Environ. Eng. Res. 2 (1), 33 (1997).
2. G. Saracco, in Proceedings of Gas Cleaning at High Temperature (Karlsruhe, Germany, 1999), ed. A. Dittler (Institute of Mechanical Process Engineering and Mechanics, Karlsruhe, Germany, 1999).
3. R.M. Heck, R.J. Farrauto, Catalytic Air Pollution Control, p. 161, van Nostrand Reinhold, NY USA, (1995).
4. I.E. Wachs, G. Deo, B.M. Weckhuysen, J. of Catalysis, 161, 221 (1996).
5. V.I. Parvulescu, P. Grange, B. Delmon, Catalysis Today, 46, 233 (1998).