

## 디스크형 산화구리 촉매담지 세라믹필터의 제조와 물성

### Preparation and Properties of Disc Type CuO Catalyst Impregnated Ceramic Filters

홍민선 · 문수호 · 이재춘<sup>1)</sup> · 이동섭<sup>2)\*</sup> · 임우택<sup>3)</sup>  
아주대학교 환경 · 도시공학부, <sup>1)</sup>명지대학교 세라믹공학과,  
<sup>2)</sup>경운대학교 보건환경학부, <sup>3)</sup>안동대학교 응용화학과  
(2003년 3월 31일 접수, 2004년 3월 10일 채택)

Min-Sun Hong, Su-Ho Moon, Jae-Chun Lee,  
Dong-Sub Lee<sup>2)\*</sup> and Woo Taik Lim<sup>3)</sup>  
*School of Environmental · Urban Engineering, Ajou University*  
<sup>1)</sup>*Department of Ceramic Engineering, Myongji University*  
<sup>2)</sup>*School of Health & Environment, Kyungwoon University*  
<sup>3)</sup>*Department of Applied Chemistry, Andong National University*

(Received 31 March 2003, accepted 10 March 2004)

### Abstract

A catalyst with CuO ceramic filter for simultaneous treatment of dust and HAP was prepared and characterized. Catalytic ceramic filter can not only potentially achieve the substantial savings in energy but provide with effective optimization and integration of process for simultaneous removal of SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> and particulates from flue gases. Catalytic ceramic filters remove simultaneously particulates on exterior surface of filters and reduce NO to N<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O by SCR (Selective Catalytic Reduction) process. Preparation of catalyst impregnated ceramic filter with disk shape (Ψ50) follow the processing of alumino-silicate ceramic filter, support impregnation and catalyst impregnation (copper oxide). Preparation routes of alumino-silicate catalyst carrier suitable for production of catalytic filters practically were studied and developed using the sol-gel and colloidal processing, homogeneous precipitation and impregnation method. Characterization of the catalyst, catalyst carrier catalytic filter materials have been performed the using various techniques such as BET, XRD, TGA, SEM. Combination of the sol-gel and colloidal processing and impregnation method is recommended to prepare catalyst carriers economically for catalytic filter applications.

**Key words** : Catalyst impregnated ceramic filter, SCR, Impregnation method, Homogeneous precipitation, Support

---

\* Corresponding author  
Tel : +82-(0)54-479-1236, E-mail : dslee@ikw.ac.kr

## 1. 서론

전 세계적으로 에너지소비량의 증가에 따라 화력 발전소, 소각로 및 각종 산업체에서 발생하는 고온 배기가스 배출량이 크게 증가하고 있다. 이들 배가스에는 인체에 유해한 미세먼지 이외에도 NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>, HCl, VOC와 같은 유해가스가 상당량 포함되어 있어서 심각한 환경오염문제를 유발하고 있다. 이러한 유해가스는 촉매를 이용하여 인체에 무해한 가스로 전환될 수 있는데, 다음과 같은 질소산화물의 흡착자유 에너지 계산 예를 통해 촉매의 기능이 이해될 수 있다. 일산화질소(NO)가 질소와 산소로 분해되는 반응은 다음과 같다.



위 반응에 대해서 298 K에서 표준반응 흡스에너지를 계산하면 -173 KJ/mole로써 열역학적으로 일산화질소는 무해한 질소와 산소로 자발적으로 해리될 수 있다(Robert *et al.*, 1992). 그러나 위 반응에 대한 활성화 에너지는 E<sub>a</sub> > 254 KJ/mole로 대단히 크기 때문에 1,000°C의 고온에서도 위 반응은 동력학적으로 매우 느리다(Wu and Yeh, 1996). 따라서 위 반응식을 저온에서 가속화하기 위해서는 촉매가 필요하다. 즉, 촉매는 화학반응에서 반응에 필요한 활성화 에너지를 낮춤으로써 반응속도를 증가시키는 역할을 한다. 이러한 연구로써 촉매담지 세라믹 필터(catalyst impregnated ceramic filter, 이후 촉매필터라 명함)이 용기술이 있으며 이는 먼지여과와 촉매반응을 통한 유해가스처리 기능을 동시에 수행할 수 있는 다공성 세라믹 구조물을 일컫는다(Lee *et al.*, 1999; Saracco, 1999; Hübner *et al.*, 1996). 먼지여과는 필터가 갖는 미세한 기공에 의한 물리적 제거기에 의해, 촉매기능은 섬유펴터를 형성하는 세라믹섬유에 부착된 촉매입자에 의한 화학반응을 통해 유해가스 처리가 이루어진다.

이러한 촉매여과 필터의 개발은 첫째, 소각 중 발생하는 고온 먼지집진과 더불어 SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub>와 같은 유해가스 동시제거. 둘째, 청정폐열의 적극적 재활용. 셋째, 고온소각에 의한 폐기물 감량화 처리 그리고 넷째, 집진 및 유해가스 제거에 소요되는 시설공간과 운전비용 감소 등의 많은 장점을 가지고 있다.

국외의 경우, 미국의 3M 또는 독일의 BWF, 영국의 CEREL과 같은 회사에서는 세라믹섬유로 제조되어서 내열충격성이 강하고 공기투과율이 우수한 세라믹 섬유펴터를 상용화하였으며, 고온먼지 여과기능과 더불어 연소가스 중의 유해가스를 동시에 제거할 수 있는 촉매필터를 계속적으로 연구 개발하고 있다(Saracco and Specchia, 1998). 본 연구에서는 기 개발된 세라믹 섬유펴터에 유해가스를 제거할 수 있는 기능을 가진 촉매를 부여하는 기술에 대한 기초연구로 지름 5 cm의 디스크 형태 촉매필터 제조를 통해서 최적 물성조건 인자를 도출하고자 한다.

## 2. 촉매필터 제조 및 연구방법

촉매필터는 재질 특성상 고온에서 사용이 가능하므로 촉매에 의한 유해가스의 제거 반응을 빠르게 할 수 있는 온도 영역에서 먼지와 유해가스를 동시에 제거할 수 있다는 큰 장점을 지니고 있다. 이러한 촉매필터는 필터 외부에서 먼지 등을 포집하고 내부에서는 유해가스를 촉매기능으로 제거하는 방법(그림 1(a))과 필터 내부에서 가연성먼지의 포집과 유해가스를 동시에 처리하고 포집된 먼지를 촉매연소 방법에 의해 제거하는 형태(그림 1(b))로 개발되어

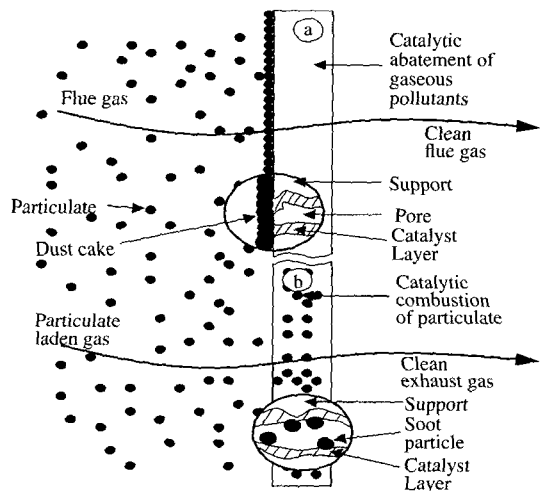


Fig. 1. Basic structures and mechanisms of catalytic filters : a. de-dusting plus catalytic abatement of gaseous pollutants b. simultaneous deep filtration and catalytic combustion of particulate.

왔다(Saracco, 1999). 유해가스 및 먼지처리 모두 촉매가 세라믹필터에 최적 상태로 부착되고, 안정적으로 작용할 수 있도록 촉매와 필터재료의 성질, 필터의 기공크기, 촉매담지 후의 공기투과율 변화, 촉매필터의 제조비용을 고려하여 개발되고 있다.

촉매를 세라믹필터에 부착하는 방법으로는 대표적으로 졸-겔 부착, 질산염-우레아 침전방법, 분무열분해, 금속알콕사이드 가수분해, 액상 함침 후 마이크로웨이브 등에 의한 건조, 섬유에 미리 촉매를 코팅한 후 필터를 제조하는 방법들이 시도되고 있다(Lee *et al.*, 1999; Saracco and Montanaro, 1995; Saracco and Specchia, 1995). 이러한 방법들은 모두 세라믹 필터의 미세기공 내부에 안정적으로 촉매입자를 분산, 담지 시키는데 목적을 두고 있다.

본 연구에 사용된 촉매필터의 제조방법은 다음과 같다. 먼저 직경 50mm 내외 디스크 형태의 세라믹필터를 제조·성형한 후에 담체담지, 촉매담지, 소성(thermal oxidation), 건조 등을 거쳐 제조하였다.

2.1 디스크형 세라믹필터 제조

디스크형 세라믹필터는 직경 약 3 $\mu$ m, 밀도가 약 2.5g/m<sup>3</sup> 그리고 비 표면적이 약 0.7m<sup>2</sup>/g인 알루미늄 실리케이트 세라믹섬유(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> ceramic fiber)를 원재료로 사용하였다. 또한 액상형태로 섬유, 유기결합제인 starch를 고상농도로 제조한 후 colloidal silica 등의 무기 결합제를 첨가하여 혼합 교반한 후 제조·성형하였다. 소성·건조후 제조된 디스크형 세라믹필터의 성상은 표 1에 나타나 있는데, 고온 여과재의 평균 기공크기는 Micromeritics사의 mercury porosimeter로 분석하였으며 기공율이 약 90% 내외로 제조되었다. 진공성형에 의해 제조되는 세라믹 섬유여과재의 포집효율은 세라믹 섬유가 형성하는 기공크기 및 진공 성형된 구조물의 기공율에 의해 좌우된다. 기공크기는 세라믹 여과재의 제조에 사용되는 섬유의 직경과 밀도에 의해서, 기공율은 세라믹 섬유여과재의 밀도에 의해서 각각 결정된다. 본 연구

에서 사용된 세라믹 여과재의 경우, 섬유의 길이가 짧을수록, 진공성형 후 건조, 소성된 여과재의 밀도가 증가 하는 것으로 조사되었다.

2.2 담체 담지

담체는 내열성, 내산화성, 내부식성, 내화학적, 고온에서의 기계적 강도 등이 요구되는 부품의 소재로 널리 활용된다. 특히 세라믹 소재로 만든 섬유상 담체는 높은 인장강도 및 탄성계수, 내열성을 바탕으로 고강도 세라믹섬유에 나노기공을 형성시켜 고온 또는 부식성 환경에서 흡착 및 분리, 촉매담체 용도로 활용되고 있다. 이 중 고온배기가스중의 유해가스를 처리하기 위해서 사용되는 내열성 촉매담체 재료로써  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 또는 실리카 등을 주로 사용되고 있다(Ronald and Roert, 1995). 본 연구에서는 출발원료로부터 알루미늄 실리케이트 세라믹섬유를 사용하여 600°C 이상에서의 내열성과 나노기공을 갖는 세라믹 섬유 담체 제조를 위해 졸-겔 코팅공정을 사용하여

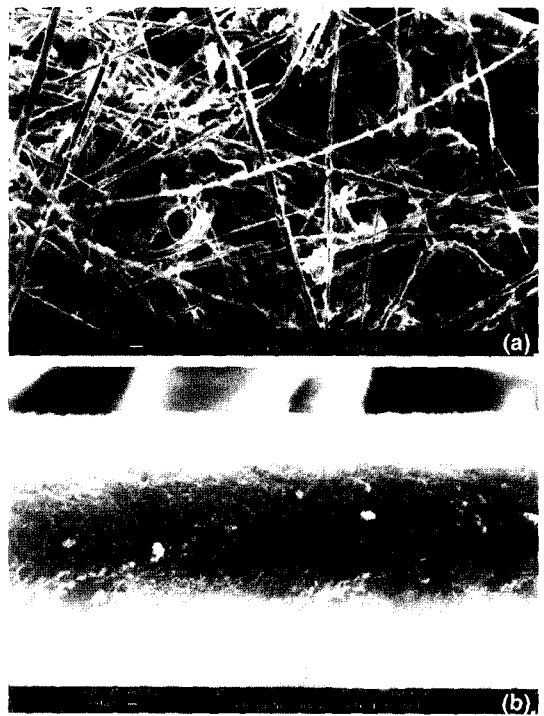


Fig. 2. Morphology of a disk type ceramic fiber filter containing 2 X wt% alumino-silicate support of magnitude 1 kX (a) and 20 kX (b).

Table 1. Properties of disk type ceramic filters.

Dimension (P x t, mm)	Maximum temp. (°C)	Melting point (°C)	Element composition (%)	Porosity (%)	Bulk density (g/cm <sup>3</sup> )
50 x 10	1316	1760	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : SiO <sub>2</sub> = 47 : 53	93	0.23

$3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  담체를 합성하고 촉매필터에 적용하였다. 그림 2는 본 연구에 사용된 디스크형 세라믹필터에 알루미늄노 실리케이트 담체를 담지한 전자현미경 사진으로써 지지체에 담체가 고르게 부착되어 있는 모습을 2만배 확대로 보이고 있다.

## 2.3 촉매담지

제조된 첨유상 담체에 CuO (copper oxide)가 함유된 촉매필터 제작에는 질산구리염을 시편에 촉매로 함침시키는 공정이 일반적으로 사용된다. 그러나 촉매 담지 후 건조·산화시 질산구리염 용액 또는 질산구리염의 용용액이 표면으로 이동하게 되어 불균일한 촉매분포를 초래할 수 있다. 이러한 문제점 해결방안의 하나로 촉매를 금속수산화물 형태로 담체 내에 고른 분포를 띠게 생성시킬 수 있는 방법으로 우레아를 이용한 균일침전법이 알려져 있다 (Wu and Yeh, 1996; Xu *et al.*, 1996; Chang and Lin, 1990).

본 연구에서는 균일침전법을 이용한 디스크 모양의 촉매필터 쿠폰을 제작하고 기초 물성분석을 수행하였다. 담지되는 산화구리의 양에 대한 질산구리염과 우레아 혼합용액의 농도 및 몰비율 그리고 반응시간과 온도 등 반응인자의 영향을 조사하였다. 또한 생성된 구리수산화물과 담지시편의 물성은 SEM, XRD, 비 표면적, 공기투과율 등의 물성연구도 조사하여 촉매시편의 가스처리에 대한 가능성을 조사하였다.

균일침전법을 이용한 촉매필터 제조시 별도의 가열장치가 필요하고 가열시간이 오래 소요되므로 질산구리염 수용액을 디스크형 세라믹필터에 담지시켜, 구리이온 흡착에 의한 촉매필터를 제작하는 간편하고 실용적인 담지법을 이용하여 촉매필터를 제작하였다. 따라서 두가지 방법으로 제작된 촉매필터에 대한 물성 분석실험을 통하여 최적 촉매필터 제작방법을 도출해 내고 먼지 및 유해가스 처리필터로서의 가능성을 비교 조사하였다.

### 2.3.1 균일침전법에 의한 $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 촉매필터 제조

촉매필터 제조장치는 질산구리염 수용액과 디스크형 세라믹필터를 담지할 수 있는 분리형 삼구플라스크, 수분의 증발을 막기 위한 응축기 (condenser), 반응 동안에 온도를 일정온도 (85°C)로 유지하며 반응시키기 위해 온도조절기가 부착된 hot plate와 열전달 매

체로써 실리콘오일 bath와 균일침전 반응 동안에 용액교반을 위한 자석교반기로 이루어져 있다. CuO 촉매분말제조를 위한 시료로는 질산구리염 ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , 99%, 덕산약품공업)과 우레아 ( $\text{NH}_2\text{CONH}_2$ , 99%, 덕산약품공업)를 사용하였다. 반응용액을 만들기 위하여 2차 증류수 100 cc에 0.2 M의 질산구리염을 용해시킨 후, 질산구리염과 우레아의 몰비율이 각각 1:1, 1:3, 1:5가 되도록 우레아를 첨가하였다. 이 혼합용액을 85°C에서 1~4시간 동안 반응시킨 후 침전물을 여과지로 걸러 건조된 구리수산화물의 생성량과 비 표면적을 각각 분석하였다. 또한 분산제로서 HPMC (hydroxy propylmethyl cellulose, Sigma, viscosity 100 cp (2% 수용액))를 5 cc와 10 cc를 각각 첨가하여 제조된 구리수산화물의 비 표면적과 미세 구조를 조사하여 분산제 첨가효과를 고찰하였다. 구리수산화물이 담지된 촉매필터는 상온에서 건조 후, 600°C에서 2시간 동안 열처리하여 산화시켰고 촉매필터의 물성분석을 위해 차압, SEM, XRD, 비 표면적, 공기투과율 등을 측정하였다.

### 2.3.2 담지법에 의한 $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 촉매필터 제조

$\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ 의 몰비율이 3:2인 알루미늄노 실리케이트 담체를 디스크형 세라믹필터에 담지시킨 후 600°C에서 2시간동안 열처리한 후 알루미늄노 실리케이트 담체가 담지된 디스크형 세라믹필터를 질산구리염 수용액에 담지하여 CuO 촉매가 시편무게 기준으로 2~10 wt%, 담체무게 기준으로 2, 3, 4 wt%가 담지되도록 촉매필터를 제조하였다. 제조된 촉매필터는 차압, 공기투과율 등의 물성분석을 하였다.

## 3. 촉매필터의 물성분석 결과

### 3.1 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 담체의 물성조사

내열성이 우수하며 비 표면적이 큰 플라이트 ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) 조성을 갖는 담체를 제조하기 위해서  $3\text{Al}^{3+}:\text{Si}^{4+}$ 의 몰비율로 혼합한 질산알루미늄염 ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , 98%, 덕산)과 실리콘유기금속화합물 (TEOS,  $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Si}$ , 98%, Fluka chemical) 혼합용액에 hydrazine monohydrate ( $(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 98% 미광공업 (주))를 사용하여 pH 9가 되도록 적정 후, 80°C로 1시간 동안 강력하게 교반하여 생성된 분말을 600°C, 1,200

°C, 1,300°C로 각각 2시간 동안 열처리하여 분말의 비 표면적과 생성상을 각각 BET와 XRD 회절분석을 통해 조사한 결과는 아래와 같다.

건조 분말과 600°C로 열처리한 분말에서는 그림 3에 나타난 것처럼 플라이트 결정피크가 관찰되지 않았으나 1,200°C로 열처리한 경우에는 플라이트 피크가 약하게 관찰되었으며, 1,300°C로 열처리 후에는 플라이트의 피크가 뚜렷하게 관찰되었다.

침전제로써 사용한 hydrazine 용액 대신 NH<sub>4</sub>OH를 사용하여 기존 방법과 동일하게 혼합용액이 pH 9가

될 때까지 적정하여 얻은 분말의 물성과 비교하였다. Hydrazine 용액을 사용한 경우와 같이 혼합용액은 gel 상태로 변화되었으며 1,300°C에서 열처리 후 XRD 측정결과, hydrazine을 사용하여 얻은 분말과 같이 플라이트 피크가 뚜렷하게 관찰되었으나 비 표면적이 16.1 m<sup>2</sup>/g으로 hydrazine을 사용하여 얻은 분말의 비 표면적 값 26.8 m<sup>2</sup>/g보다 낮게 나타났다. Masayuki *et al.* (1998)은, 플라이트계 담체 제조 실험에서 비 표면적이 600°C 열처리시 720 m<sup>2</sup>/g, 1,300°C 열처리시 87 m<sup>2</sup>/g로 높게 나타났지만, 본 실험에서 제조한 플라이트 분말의 비 표면적 측정결과 각각 약 297 m<sup>2</sup>/g과 26.5 m<sup>2</sup>/g로 측정되어 관련 논문보다 낮게 나타났다. 이러한 차이를 조사하기 위해서 고순도 (99% aluminum chloride, 99.999% TEOS)의 원료를 사용하여 플라이트 분말을 합성한 후 비 표면적을 측정하였다. 비 표면적 측정결과는 표 2에 나타나 있으며, 600°C에서 299 m<sup>2</sup>/g, 1,000°C 열처리시 202 m<sup>2</sup>/g로 저 순도원료와 비교하여 큰 차이를 보이지 않았으며 여러차례 반복실험을 통해서도 실험결과가 큰 차이를 보이지 않았다.

표 2에서 나타낸 0.2 M 반응용액으로부터 얻은 건

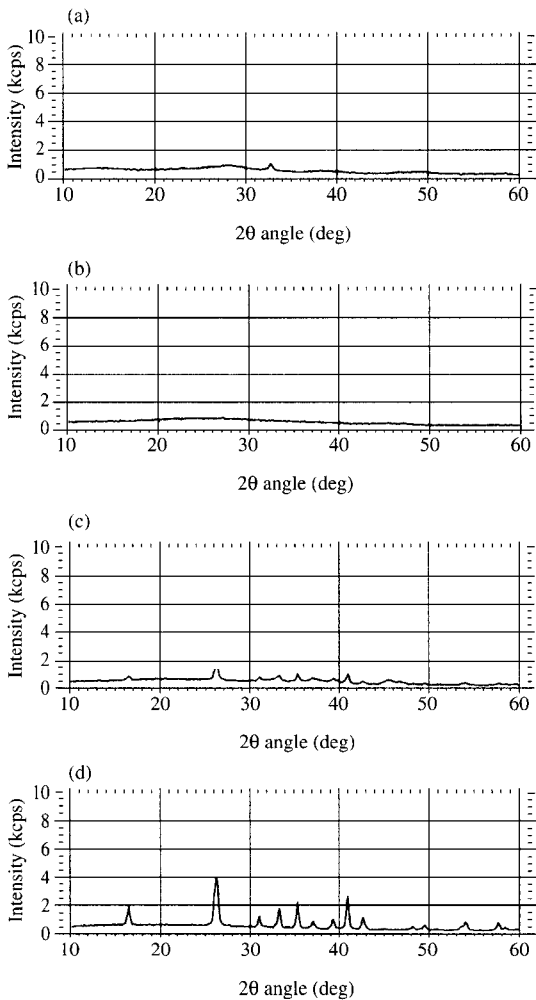


Fig. 3. XRD patterns of aluminosilicate supports according to dried sample(a), 600°C (b), 1,200°C (c) and 1,300°C (d).

Table 2. Variation in specific surface areas of the aluminosilicate supports obtained under various reaction conditions.

Concentration of solution (M)	Al source	Si source	Precipitator	Heat treatment (°C, h)	BET (m <sup>2</sup> /g)
0.1	Aluminum nitrate (98%)	TEOS (98%)	Hydrazine	600, 2	300
	Aluminum chloride (97%)	TEOS (98%)	Hydrazine	1300, 2	25
0.2	Aluminum nitrate (98%)	TEOS (98%)	Hydrazine	600, 2	261
				1300, 2	27
	Aluminum chloride (97%)	TEOS (98%)	Hydrazine	600, 2	332
				1300, 2	26
0.4	Aluminum nitrate (98%)	TEOS (98%)	Hydrazine	600, 2	226
				1300, 2	30
0.2*	Aluminum chloride (99.9%)	TEOS (99.999%)	Hydrazine	600, 2	299
				1000, 2	202
0.4	Aluminum nitrate (98%)	TEOS (98%)	Hydrazine	1300, 2	20
				600, 2	720
				1300, 2	87

\* : Masayuki *et al.*, 1998

조분말을 1,300°C (10°C/min)까지 TGA-DTA 측정 한 결과로, DTA 분석결과 1,200°C에서 플라이트 생성에 따른 발열피크가 관찰되었으며 TGA 분석결과 1,300°C까지 20%의 무게감소를 보였다. 이러한 TGA-DTA 측정에 대한 결과는 촉매담지 필터 시편의 비 표면적 즉 촉매 담지능에 영향을 주고, 먼지 유해가스로부터 제거 필터로서의 안정성 때문에 실험되어졌다.

### 3. 2 촉매필터 물성분석

#### 3. 2. 1 균일침전법에 의한 CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 촉매필터 물성

표 3은 질산구리염 몰농도와 반응시간에 따른 CuO 담지율 (시편무게기준), 공기투과율과 BET법에 의한 촉매담체의 소성온도에 따른 비 표면적 측정결과를 보여준다. 촉매함침 전 담체를 함유한 디스크형 세라믹필터의 비 표면적은 46.8 m<sup>2</sup>/g이었고, 균일침전법으로 CuO 촉매를 시편무게기준으로 평균 3.3 wt%와 5.3 wt% 부여하여 얻은 촉매필터의 비 표면적은 각각 42.5 m<sup>2</sup>/g과 43.5 m<sup>2</sup>/g으로, 촉매 담지량에 따른 비 표면적 변화는 거의 없다. 담체함침 전 디스크형 세라믹필터의 공기투과율은 약 93 cc/min · cm<sup>2</sup> · cmH<sub>2</sub>O이었고, 담체함침 후 (촉매함침 전)의 공기투과율은 약 80 cc/min · cm<sup>2</sup> · cmH<sub>2</sub>O로 약 10% 감소하였다. 이는 CuO 함량이 증가함에 따라 공기투과율이 감소하는 경향을 보이지만 평균 3.3 wt% CuO가 담지된 경우, 75 cc/min · cm<sup>2</sup> · cmH<sub>2</sub>O로 촉매담지 전에 비해 큰 변화가 없는 것으로 나타났다. 또한 평균 5.3 wt% CuO가 담지된 경우는 65 cc/min · cm<sup>2</sup> · cmH<sub>2</sub>O로 공기투과율이 약 20% 감소하였다. 촉매 담지량에 따른 비 표면적 변화는 거의 없고 차압이 약 20% 내외로 상승되어 CuO촉매의 필터 내·외부 고른 담지로 인한 차압상승임을 보였다.

그림 4는 질산구리염과 우레아 반응용액의 몰비율과 반응유지시간에 따른 구리수산화물의 생성율을 나타내고 있다. 반응용액의 질산구리염과 우레아의 몰비율이 1:1에서 1:5로 변화하고 반응유지시간이 1시간에서 4시간으로 증가함에 따라 구리수산화물의 생성수율이 약 3%에서 85%로 크게 증가하였다.

그림 5는 0.2 M의 질산구리염과 0.6 M의 우레아 혼합용액으로부터 생성된 구리수산화물의 TGA-DTA 분석결과로서, 250~290°C 온도범위에서의 무

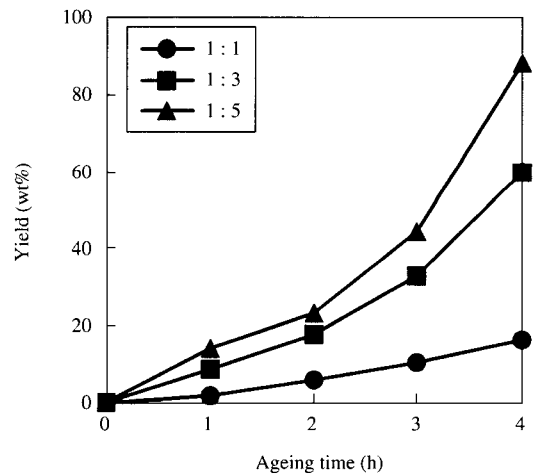
**Table 3. Properties of catalytic filter coupons prepared under various conditions.**

Sample	Concentration <sup>a</sup> (M)	Ageing time (hr)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> loading (wt%)	CuO loading <sup>b</sup> (wt%)	Air permeability (cc/min · cm <sup>2</sup> · cmH <sub>2</sub> O)	BET (m <sup>2</sup> /g)
Prior to support loading			0	0	93	
After support loading			20	0	80	46.8
S0.3-13 <sup>c</sup>	0.1	6	20	2.9	74	42.5
S0.3-14 <sup>d</sup>	0.1	6	20	3.7	77	
S0.3-15 <sup>c</sup>	0.2	3	20	5.2	65	
S0.3-16 <sup>d</sup>	0.2	3	20	5.4	65	43.5

<sup>a</sup> Solution of copper nitrate. <sup>b</sup> Basis on weight of filter

<sup>c</sup> Calcined using furnace at 600°C for 2 h.

<sup>d</sup> Calcined using microwave oven for 3 h.



**Fig. 4. Effect of ageing time and Cu/urea molar ratio on yield of dried copper hydroxide precipitates.**

계감소는 수산화물의 수산기(OH<sup>-</sup>)와 다른 음이온기들이 제거됨에 따라 나타나는 것으로 사료되며, 우레아의 농도와 유지시간 등의 반응조건과는 상관없이 대부분의 수산화물이 열 분해되어 산화구리로 전환시 약 33%의 무게감소를 나타내었다. 일정한 무게감소를 나타내는 TGA 결과로부터 반응시간에 상관없이 구리이온에 붙는 음이온의 양은 항상 일정하다

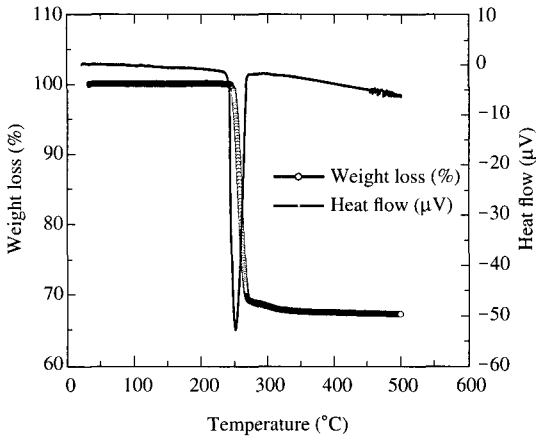


Fig. 5. TGA-DTA curves of a dried copper hydroxide precipitate.

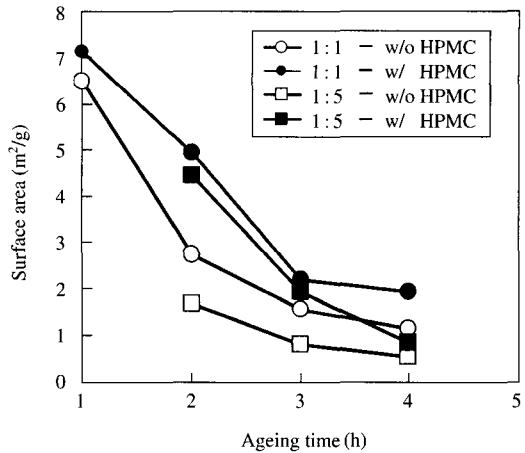


Fig. 7. Effect of ageing time on and HPMC on BET area of dried copper hydroxide precipitates.

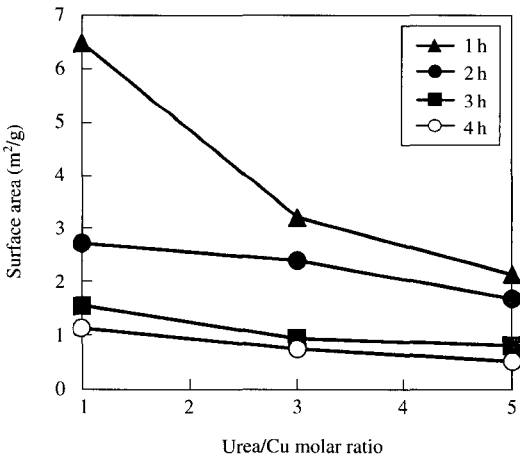
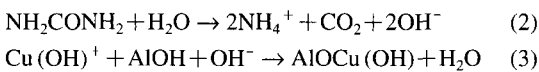


Fig. 6. Effect of Urea/Cu molar ratio and ageing time on specific surface areas of dried copper hydroxide precipitates.

는 것을 알 수 있었다. 이러한 측정결과는 다음과 같은 질산구리염과 우레아와의 반응식에 기인되는 것으로 추정되었다(Masayuki *et al.*, 1998).



또는  $\text{Cu}_3(\text{OH})_4(\text{HCO}_3)_{1.85}(\text{NO}_3)_{0.15}$

그림 6은 질산구리염에 대한 우레아의 몰비율과 반응유지시간에 따른 구리수산화물의 비 표면적 변

화를 보여준다. 우레아의 몰비율이 1:1에서 1:5로 변화하고 반응시간이 1시간에서 4시간으로 증가됨에 따라 비 표면적이 6.5 m<sup>2</sup>/g에서 0.5 m<sup>2</sup>/g으로 크게 감소하였다. 우레아 양의 상대적인 증가는 수산화물의 생성량을 증가하여 필터 내에 산화구리로의 전환을 활성화 시켜주지만 비 표면적을 크게 감소시켜 실제 유해가스와의 반응면적을 줄여서 가스제거효율을 감소시키는 영향을 미친다.

그림 7은 0.2 M 질산구리염에 대해 0.2 M의 우레아를 반응시켜 얻은 분말에 대해서 분산제 첨가에 따른 비 표면적 변화를 나타내었다. 분산제 용액을 10 cc 첨가하여 1, 2, 3, 4시간 동안 반응하여 얻은 분말의 비 표면적이 첨가하지 않은 경우보다 모두 높았으며, 유지시간이 1시간에서 4시간으로 증가함에 따라 입자는 응집되어 비 표면적은 약 7 m<sup>2</sup>/g에서 2 m<sup>2</sup>/g으로 감소하였다.

그림 8은 질산구리염과 우레아의 몰비율이 1:3인 경우에 분산제 첨가량에 따른 비 표면적 변화이다. 반응시간을 각각 3시간과 4시간으로 유지하였을 때는 분산제 첨가량이 증가함에 따라 비 표면적이 증가하였고 1시간 또는 2시간 유지한 경우에는 비 표면적이 감소함을 보인다.

또한 분산제를 첨가하지 않은 경우, 입상들이 응집되어 있는 것을 미세구조 사진을 통하여 알 수 있는데, 분산제를 첨가한 경우에는 구리수산화물이 응집되지 않고 독립적으로 존재하는 것으로 조사되었다.

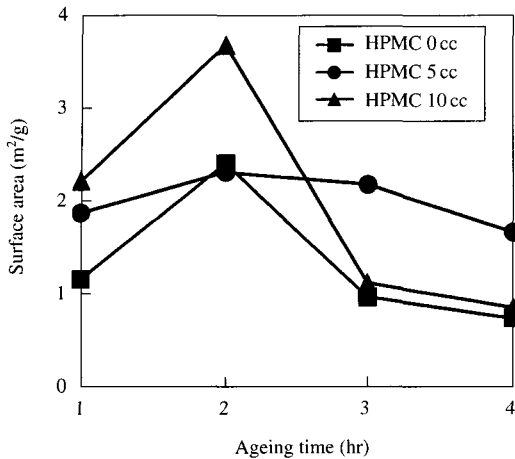


Fig. 8. Effect of ageing time and HPMC on BET area of dried copper hydroxide precipitates.

이러한 결과는 분산제 첨가에 따라 비 표면적이 증가되는 결과와 일치하는 것으로서 분산제 첨가효과가 있음을 확인할 수 있었다. 따라서, 생성량과 비 표면적을 모두 고려하여 시험 목적에 적합한 우레아 첨가량과 반응시간의 제어가 필요하다. 또한, 담체가 담지된 디스크형 세라믹필터에 균일침전법을 이용하여 촉매담지시 반응용액의 물농도와 반응시간을 조절함으로써 촉매 담지량을 제어할 수 있음을 물성분석을 통하여 확인하였다. 하지만 이러한 결과들은 실제 유해가스 제거효율에 대한 인자로 작용하므로 실제적인 제거실험을 통하여 각 인자들에 대한 최적조건을 결정해야 한다.

3. 2. 2 담지법에 의한 CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 촉매필터 물성

촉매 담지법에 의하여 제작된 지름 5 cm 촉매필터 쿠폰의 물성 분석은 표 4에 나타나 있다. 담체도입 여부에 따른 공기투과율과 여과속도에 따른 차압의 변화는 표 1에 나타난 초기 세라믹 필터 제조시에 기공율의 차이로 인한 결과로써, 디스크형 세라믹 필터의 담체부여 후와 촉매담지 후에 공기투과율과 차압에서 차이를 나타내는 것으로 조사되었다.

여과속도 4 cm/sec에서 담체 부여하기전의 디스크형 세라믹필터의 차압은 20~30 mmH<sub>2</sub>O이고 담체와 촉매 담지후의 촉매필터의 차압은 24~44 mmH<sub>2</sub>O로 약 10~20% 증가하였다. 따라서 공기투과율은 담체와 촉매 담지 후 75~120 cc/min · cm<sup>2</sup> · cmH<sub>2</sub>O에서

Table 4. Properties of disk type catalyst impregnated ceramic filter containing different catalyst support.

Support loading (wt%)	Air permeability (cc/min · cm <sup>2</sup> · cmH <sub>2</sub> O)	Face velocity (cm/sec)	Differential pressure (mmH <sub>2</sub> O, Pa)	Preparation method
0	75	4	32, 400	adsorption
		8	64, 800	
X	55	4	44, 440	homogeneous precipitation
		8	88, 880	
0	120	4	20, 200	homogeneous precipitation
		8	40, 400	
2X	100	4	24, 240	homogeneous precipitation
		8	48, 480	

55~100 cc/min · cm<sup>2</sup> · cmH<sub>2</sub>O로 약 14~20% 감소하였는데 이는 초기 필터쿠폰에 담체 및 촉매함침으로 인한 필터 내부에 기공축소로 차압증가와 기공율의 감소영향을 보이는 것으로 조사되었다.

이러한 결과는 균일침전법으로 제작된 촉매필터 물성분석실험에서 얻어진 결과와 비교하여 큰 차이를 나타내지 않았다. 이는 균일침전법으로 제조된 CuO 촉매필터와 같은 실크기 촉매필터 제조시 간단한 담지법으로 CuO 촉매를 담지 시키는 방법이 필터제작 비용 면에서나, 방법적인 면에서 훨씬 유용할 것으로 조사되었다.

4. 결 론

본 연구에서는 먼지 여과기능과 유해가스 처리기능을 동시에 갖는 촉매 담지 세라믹 필터를 제작하기 위하여, 기 제작된 세라믹 필터에 담체 담지 그리고 CuO 촉매를 담지하여 소성 · 건조시킨 후 촉매필터로서의 가능성을 파악하기 위한 물성분석을 수행하였다. 또한 촉매담지에 있어 잘 알려진 균일침전법과 담지법을 이용하여 촉매담지를 한후 물성분석을 통하여 효율적인 방법도 모색하였다.

촉매함침법에 의한 CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 촉매필터 제조 반응조건시험에서는 질산구리염에 대한 우레아의 몰 비율이 1:1에서 1:3인 반응용액에 분산제를 첨가하여 1~3시간 이내의 반응을 유지하면 구리수산화물의 생성량을 높이고 균일분산을 유도할 수 있었다. 또한 Hydrazine을 이용하여 얻어진 알루미노-실



리케이트 diphasic gel을 600°C에서 2시간동안 열처리하여 얻은 담체분말의 비표면적은 약 300 m<sup>2</sup>/g으로써, 제조 판매되고 있는 알루미나 또는 알루미노-실리케이트 담체의 비표면적 180 m<sup>2</sup>/g~200 m<sup>2</sup>/g 보다 약 1.5배 정도 높은 것으로 조사되었다.

필터내부에 함침된 촉매량이 많아질수록 공기투과율은 75 cc/min · cm<sup>2</sup> · cmH<sub>2</sub>O에서 65 cc/min · cm<sup>2</sup> · cmH<sub>2</sub>O로 감소하였지만 비 표면적은 42.5 m<sup>2</sup>/g와 43.5 m<sup>2</sup>/g로 거의 변화가 없었다. 촉매담지량에 따른 비 표면적 변화가 거의 없고 차압이 약 20% 내외로 상승되는데, 촉매필터재료 물성관점에서는 균일침전법이 단순금속염 담지법보다 CuO를 균질하게 분포할 수 있는 것으로 나타나 있다. 또한 디스크형 세라믹필터에 도입되는 담체나 촉매입자의 크기감소가 중요한 의미를 가지는데 이는 같은 양의 촉매입자 전구체를 도입할 경우, 소결 후의 생성된 촉매입자의 크기감소가 매우 크면 필터의 표면적에 더 많이 담지 될 수 있어 효율적인 촉매를 제조할 수 있기 때문이다. 그러나, 균일침전법으로 촉매담지 필터제조 시 별도의 시편가열장치가 필요하고 시편제작 시간이 오래 걸리는 단점이 있으므로 실 크기 촉매필터 제조시 가열장치 및 공정시간의 증가에 따른 제조비용 및 제조시간에 문제점이 있다.

담지법에 의해 제조된 CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 촉매필터에서 차압 및 공기투과율 측정결과는, 여과속도 4 cm/sec에서 촉매 담지량에 따라 차압은 20~30 mmH<sub>2</sub>O에서 30~50 mmH<sub>2</sub>O로 약 50~70% 증가하였고, 공기투과율은 75~120 cc/min · cm<sup>2</sup> · cmH<sub>2</sub>O에서 45~85 cc/min · cm<sup>2</sup> · cmH<sub>2</sub>O로 감소하였다. 이러한 결과는 균일침전법으로 제조된 CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 촉매필터와 비교하여 물성면에서는 차이가 나타나지 않았다.

따라서 CuO 촉매가 담지된 필터쿠폰의 제조 방법적인 면에서는 실 크기 촉매필터 제조시 제조방법이 간단한 담지법에 의해 필터를 제조하는 것이 생산속도 및 경제적 관점에서 더 유용할 것으로 조사되었다.

### 감사의 글

본 연구는 G7 환경공학 기술개발 사업의 일환으로

환경부의 연구비지원에 의해 수행되었으며 이에 깊은 감사를 표명합니다.

### 참고 문헌

Chang, C.T. and R.S. Lin (1990) Coprecipitation method for producing superconducting oxides of high homogeneity, United States Patent, 19, No. 4,895,832.

Lee, J.C., M.J. Park, H.I. Shin, Y.J. Choi, D.S. Lee, and M.S. Hong (1999) Removal of SO<sub>x</sub> and NO<sub>x</sub> by catalytic ceramic fiber filters, High Temperature Gas Cleaning, Edited by Achim D. *et al.*, Institut für Mechanische Verfahrenstechnik und Mechanik der Universität Karlsruhe, Germany, 706-713.

Masayuki, I., T. Yoshihiko, Y. Masaru, H. Ken, and Y. Osamu (1998) Novel synthesis of mullite powder with high surface area, Journal of the American Ceramic Society, 81(6) 1537-1540.

Robert, A., Alberty and R.T. Silbey (1992) Physical Chemistry, 1st Ed. John Wiley & Sons, Singapore.

Ronald, M.H. and J.F. Roert (1995) Catalytic air pollution control-commercial technology, A Division of International Thomson Publishing Inc., U.S.A., 11-15.

Saracco, G. (1999) Coupling catalysts and high-temperature resistance filters, High Temperature Gas Cleaning, Edited by Achim D. *et al.*, Institut für Mechanische Verfahrenstechnik und Mechanik der Universität Karlsruhe, Germany, 627-640.

Saracco, G. and L. Montanaro (1995) Catalytic ceramic filters for flue gas cleaning 1. preparation and characterization, Industrial & engineering chemistry research, 34(4), 1471-1479.

Saracco, G. and V. Specchia (1995) Studies on sol-gel derived catalytic filters, Chem. Eng. Sci., 50(21), 3385-3394.

Saracco, G. and V. Specchia (1998) Simultaneous removal of nitrogen oxides and fly-ash from coal-based power-plant flue gases, Applied Thermal Engineering, 18, 1025-1035.

Wu, R.J. and C.T. Yeh (1996) Activation energy for thermal decomposition of nitric oxide, International Journal of Chemical Kinetics, 28(2), 89-94.

Xu, X., H. Vonk, A. Cybulski, and J.A. Moulijn (1996) Alumina washcoating and metal deposition of ceramic monoliths, Preparation of Catalysis, VI, 1069-78.