

특별강연 I

## 고온가스 정화용 세라믹 복합막 제조

조영민

경희대학교 환경응용화학부, 경기도 용인시 기흥읍 449-701

### Preparation of Ceramic Composite Membranes for Hot Gas Cleaning

Young Min Jo

Department of Environmental Science and Engineering, Kyunghee  
University, Kyunggi-do, Yongin-city, Kiheung, 449-701

#### 1. 서론

무기 합성막은 일반적으로 금속성 막, 세라믹 막, 그리고 유리상 막으로 분류한다[1]. 다공질의 세라믹 막이 유기 막에 비하여 고온에서의 내열성, 화학적 안정성과 압력차에 따른 기계적 강도 면에서 우수하다는 사실은 익히 알려져 왔다. 다만 깨지기 쉬운 단점이 있는 바, 이는 유연성을 갖춘 복합 막 형태를 취함으로써 기존의 세라믹 막의 장점을 극대화 시킴과 동시에 문제점을 최소화 할 수 있으며, 일부 연구자들에 의해 구체적인 방법론이 제시되었다[2,3]. 이들은 순수 물질(예를들면 알루미늄 또는 지르코니아)을 세라믹 상으로 선택하여 인코넬과 같은 고가의 금속성 메시에 코팅 시킴으로써 다공성의 복합 막을 제조하고자 시도 하였다. 이러한 복합막의 주목할 만한 장점은 두가지 서로 다른 무기재료의 특성을 적절히 활용함으로써 순수 단일 세라믹 물질만을 사용할 때 보다 훨씬 나은 무기막 특성을 얻을 수 있다. 기존의 연구에 따르면 몰라이트나 코디어라이트, 알루미늄, 타이타니아, 실리콘 카바이드와 같은 알루미늄실리케이트 류의 세라믹 물질이 주로 활용되어 왔으나[4], 본 연구에서는 값이 매우 저렴한 세라믹 물질인 석탄 화력 발전소의 폐석탄회의 세라믹적 특성을 십분 활용할 수 있는 기술을 개발하여, 기존의 개념과 전혀 다른 개념에서 접근하고자 하였다. 특히 단일 크기의 순수물질이 아닌 이성질의 다입자 특성의 석탄회를 적용하여 추후 보다 다양한 세라믹 물질이 사용될 수 있는 계기를 제시하고자 한다. 본 논문은 뉴질랜드의 헨틀리 석탄화력발전소의 폐석탄회로부터 고온 가스 정화용 세라믹 복합 막을 제조하고, 기본적인 특성을 검사하는 내용을 다루고 있다.

## 2. 실험

### 2.1 복합막 제조

세라믹 슬러리에 스테인레스 메시를 dip-coating하는 방법을 채택하였다. 석탄회 입자는 대체로 구형을 취하고 있고, 주성분은 실리카와 알루미늄이었다(Table 1 참조). 물리적 성분은 Table 2에 요약하였으며, 원래의 입자들을 38 $\mu\text{m}$  체를 사용하여 크기 분리를 통한 입도분포 축소를 꾀하였다. 그 결과 입자들의 중간값의 크기는 처음 15.8 $\mu\text{m}$ 에서 4.7 $\mu\text{m}$ 로 감소하였으며, 비표면적과 진밀도가 약간 증가하였다. 동시에 슬러리 제조에 영향을 끼칠 수 있는 일부 미연소 잔여 탄소입자와 불순물들이 제거되었다.

금속성 지지체로서 시중에서 시판되고 있는 체눈 크기가 149 $\mu\text{m}$ 인 스테인레스 메시(#100)를 선택하였다. 스테인레스 메시는 sodium dichromate/sulfuric acid 70 $^{\circ}\text{C}$ 에서 15분동안 방치함으로써 기름기와 불순물을 세척해내었다. 이러한 산처리는 스테인레스 표면을 부식하는 효과를 보임으로써 세라믹 분말이 금속 표면에 흡착하는 것을 돕는 결과를 기대할 수 있다. 전처리 후, 메시는 따뜻한 물로써 세척하고 코팅하기 전까지 젖은 상태를 유지시켰다.

슬러리는 필름형성 보조제로서의 polyvinyl alcohol을 뜨거운 증류수에 용해시킨 후, glycerol과 dispex를 첨가하였다. glycerol과 dispex oil은 각각 유해한 깨짐현상을 방지하는 역할과 세라믹 분체의 수용액 중에서의 분산 촉진제로 사용되었다. 그리고나서 38 $\mu\text{m}$  크기의 체로 거른 석탄회 입자들을 용액에 넣고 초음파 진동조에서 약 5분간 교반하였다.

Dip-coating 방법은 체눈 사이에 얇은 필름을 형성시키기에 가장 적절한 방법 가운데 하나이다. 코팅한 메시는 실온에서 30시간 이상 건조시켰고, 다양한 온도에서 열처리를 하였다. 열처리는 스테인레스 메시에 영향을 주지 않는 최고 920 $^{\circ}\text{C}$  이하에서 다양한 프로그램을 설정하며 실시하였다.

### 2.2 열처리를 위한 사전 분석

막에 대한 열처리 공정과 최적의 소성 온도를 결정하기 위하여 XRD(X-ray diffraction)와 TGA(Thermal gravimetric analysis)에 의해 세라믹의 열적특성을 분석하였다. 기타 열처리 전후의 입자의 크기나 형상을 입도 분석기와 현미경을 통하여 열처리 효과를 관찰하였다.

사용한 XRD는 Philips Vertical Diffractometer(PW 1140)이었으며, 세라믹의 미세구조를 관찰할 수 있었다. 구리 target을 사용하여 5 $^{\circ}$ 에서 7 $^{\circ}$ 까지 회절각도를 변화시켜가며 분석하였다. 이러한 XRD 분석을 통하여 열처리 온도에 따른 세라믹 물질의 조성변화를 관찰할 수 있었다. TGA(Du Pont 2100, V4.K)는 열처리 과정에서 발생하는 슬러리 내부 변화를 규명하

기 위하여 사용하였다. 온도가 변화함에 따라 슬러리내의 질량변화를 관찰하여 열처리의 물리화학적 공정 설정시 참고로 삼고자 하였다.

완성된 막으로부터 열처리 효과를 알아보기 위하여 슬러리내의 원래의 입자 크기와 열처리된 막으로부터 떼어낸 입자의 크기를 Malvern Mastersizer를 사용하여 측정하였다. 후자의 경우 세라믹 막을 초음파 진동조에 넣어 입자를 분리해내었다. 이러한 입자 크기 분포에 대한 관찰은 막을 구성하는 세라믹 입자들에 대한 열처리 효과를 직접적으로 보여주는 기준이 될 수 있다. 또한 시각적 관찰은 SEM(scanning electron microscope, Cambridge Instruments; Stereoscan 360)을 사용하였고, 세라믹 막의 열처리에 대한 변화를 눈으로 확인할 수 있는 기회가 되었다.

### 2.3 세라믹 막의 특성검사

고온가스정화에 적용할 경우에 대한 세라믹 막의 기본적인 특성을 검사하였다. 검사 항목은 세공크기와 구조, 압력강하 및 기계적 강도였다. 압력강하와 투과성에 영향을 미치는 세공의 크기분포는 Coulter Porometer (Coulter Electronics Ltd.)를 사용하였으며, 막의 세공을 통하여 액체가 한 방향으로 토출될 때 유량과 압력을 측정함으로써 계산할 수 있었다. 막 필터의 압력강하는 적당한 압력강하 범위에 따라 미세 압력계 또는 수은 U-tube형태의 마노미터를 사용하여 순수 건조 공기를 가하며 측정하였다 (Fig. 1 참조). 이와 함께 실제 산업체에서 가스정화에 사용되는 몇 가지 종류의 fabric filter와 인코넬과 지르코니아로 제작한 ceramesh 복합막에 대해서도 압력강하를 측정하여 본 연구에서 제조한 복합막과 비교하였다.

기계적 강도는 고온 가스 필터용으로 사용할 경우 매우 중요한 특성 가운데 하나이다. 이것은 두가지 방법에 의해 측정하였는데, 세라믹 입자들의 접착 강도는 열처리한 막을 초음파 진동조에 30분 이상 넣어 평가하였고, 막의 유연성은 원기둥형태의 관의 외경을 2.54cm에서 0.22cm까지 변화시켜 가며 관 둘레를 따라 접은 후 다시 펴서 공기를 사용한 압력강하를 측정함으로써 관찰하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 세라믹 준비

호주와 뉴질랜드의 모든 석탄회 입자를 분석하여 유리상 물질을 가장 많이 함유하고 있는 종류를 선정하였다. 이러한 유리상 성분은 열처리 시 입자들의 재결정화를 통하여 입자들의 견고한 접착력을 가져온다. 또한 산화칼슘 성분은 자체의 시멘트적 특성으로 인하여 완성된 막 필터의 강도를

증가시키는 역할을 한다. Table 1에서 보였듯이 본 연구에서 사용한 석탄회는 실리카와 알루미늄, 산화칼슘을 비교적 많이 함유하고 있었다. 기타 미량 성분들 가운데 일부는 세라믹 막의 제조 및 특성에 악영향을 끼치는 경우도 있으며, 특히 Table 1에 L.O.I로 표시되어 있는 미연소 잔여탄소의 경우 열처리 시 입자들간의 응집력을 약화시킬 뿐만아니라 세공형성에도 부정적인 영향을 끼친다. 이러한 미연소 잔여탄소 입자들은 38 $\mu$ m 체를 통한 입자 분류로부터 상당량이 제거되었다(1.3%에서 0.5%). 기타 이러한 체 분리를 통한 일부 성분들의 복합막 제조에 바람직한 조성변화가 있었다.

Fig. 2에서 나타나 있듯이 석탄회 입자는 대체로 구형의 매끄러운 표면을 지니고 있었으며, 이는 입자의 크기분포 축소가 비표면적 증가로 이어진다는 사실을 암시하고 있다. 그러므로 열처리 공정이 막의 특성에 큰 영향을 끼친다고 볼 수 있다.

기타 실리카에 대한 칼슘 성분의 증가와 입자의 밀도 증가(2900kg/m<sup>3</sup>)와 같은 변화가 있었고, 원래의 석탄회 입자보다 크기분포가 훨씬 줄어들었다. 일반적으로 세라믹 막을 제조할 때는 막의 특성을 조절하기에는 크기분포가 좁을수록 유리하며 체 분리에 의한 결과는 Table 2에 요약하였다.

### 3.2 슬러리 용액

적절한 슬러리 용액을 얻기 위하여 시행착오법으로 최적의 조성을 선택하였고, Table 3에 정리하였다. 메시에서의 코팅의 일관성, 유해한 깨짐이나 불규칙적인 세공 발생의 유무, 그리고 일반적인 외관을 중심으로 관찰하였다.

세라믹 막의 강도와 효과적인 열처리를 위하여 몇 가지 유기물을 첨가하였는데, 메시에 세라믹 물질이 안정된 필름을 형성할 수 있도록 촉진하는 polyvinyl alcohol을 binder로써, 소성이나 건조 시 유해 crack 발생을 방지하는 plasticizer로써 glycerol을 사용하였다. plasticizer의 선정은 binder의 종류에 따라 결정한다[5]. 너무 많은 유기물의 첨가는 비정상적인 pin-hole을 형성시킬 수 있으므로 유의해야 한다. 반대로 너무 적은 양의 유기 보조물을 첨가할 경우 매우 얇은 필름 막을 메시 눈에 형성시키기가 어려워진다. 시판중인 표면 활성제인 dispex는 슬러리 용액에서의 세라믹 입자의 분산을 고르게 유지시키는 역할을 한다. 기타 여러 가지 유기물을 첨가하여 세라믹 복합막의 성능을 향상시키고자 하는 실험을 하였으나 기대에 미치지 못하였고 본 논문에서는 이에 대한 결과 및 고찰을 생략하기로 한다.

### 3.3 열처리

세라믹 막을 제조하기 위한 최적의 열처리 공정을 개발하기 위하여 순수

석탄회 입자와 건조시킨 막에 대하여 여러 가지 온도에서 열처리 시켜가며 검사를 하였다. 석탄회 입자는 1050°C까지 온도를 상승시키며 XRD를 사용하여 분석하였는데, 고온의 소성처리에서 불안정한 비정질의 유리상 물질들이 새로운 결정들(esseneite, mullite, quartz등)을 형성하며 안정화 되고 있음을 알 수 있었다.

슬러리 용액에 대한 TGA 분석은 잔여 습기와 유기물질들이 495°C 이전에 증발되고 있음을 보여 주었다. 560°C 부근에서 유리질이 제거되는 현상을 보이고는 있으나, 석탄회 내의 유리상 물질들의 보다 활발한 반응은 745°C에서 시작하여 850°C를 넘으면서 안정화되고 있음을 보여주었다[6].

열처리 과정에서 유기물질들이 증발하면서 미세 세공이 막에 형성되며, 이에대한 근거는 다음으로부터 설명될 수 있다. 열처리 전, 즉 실온에서 건조한 막 시료와 열처리를 거친 시료에 대한 압력강하 시험에서 열처리를 실시하지 않은 시료(Fig. 3(a))는 본 연구에서 사용한 장치를 통하여 차압을 측정하기가 불가능할 정도였다. 이는 거의 비다공성의 막을 의미한다고 볼 수 있다. 그러나 열처리가 된 시료(Fig. 3(b))는 일정한 정도의 압력강하를 보이면 기체의 투과성을 보여주었다. 또한 전자현미경을 통한 관찰은 세라믹 입자가 고온 열처리에 의해 용융되고 있음을 명확히 보여주고 있다. 이러한 용융의 정도는 850°C까지 꾸준히 증가하였고, 복합막의 강도 증가에 기여한다고 믿어진다. 이러한 입자의 용융 현상은 열처리 전-후의 입자 크기 비교로부터 재확인할 수 있었다. 열처리에 의해 입자의 평균 직경은 4.7 $\mu\text{m}$ 에서 12.9 $\mu\text{m}$ 로 증가하였다(Fig. 4 참조). 이상의 관찰로부터 열처리가 막의 세공을 형성할 뿐만 아니라 소성온도가 높을수록 더 많은 입자들이 용융되어 결합되고 있음을 알 수 있었다. 그렇지만 스텐레스 메시의 부식이나 뒤틀림 현상이 950°C 이상에서 발생하기 때문에 850°C를 석탄회 세라믹 복합막의 최적 소성온도로 결정하였다.

### 3.4 복합막의 특성검사

#### 3.4.1 세공크기

열처리한 세라믹 막의 세공 크기 및 분포는 모세관 상승 원리를 응용하는 Coulter Porometer를 이용하여 측정하였다. 이 기기는 기존의 mercury porosimetry나 SEM 방법보다 훨씬 효과적인 것으로 알려져 왔다[7]. 몇 가지 서로 다른 방법으로 준비한 세라믹 막에 대하여 본 연구의 기본 시료인 1회 코팅을 행한 시료는 최소 1.63 $\mu\text{m}$ 에서 최대 3.91 $\mu\text{m}$ 의 세공 크기 분포와 2.31 $\mu\text{m}$ 의 평균크기(mean flow pore size)를 보여주는 반면, 2회 코팅을 실시한 시료는 평균크기가 1.92 $\mu\text{m}$ 였다. 세공의 개수를 기준으로 한 크기 분포는 대체로 좁은 형태로서 미세입자들이 혼합된 가스분리에 적절히 사

용될 수 있을 것으로 사료된다. 한 편 2중 코팅된 시료의 필름 두께는 약 0.3mm로서 단일 코팅된 시료, 0.1mm 보다 훨씬 두꺼운 상태를 보여주었다.

### 3.4.2 압력강하

복합 분리막에 대한 압력강하를 측정하여 실제 적용시의 운전비용이나 처리 속도를 예측할 수 있다. 압력강하는 실온에서 유사 시중품과 비교, 측정하였다. 측정 결과, 예상했던대로 공기 유량에 선형 비례하였으며, 압력강하 구배인 기울기는 1회 세라믹 코팅한 기본 시료의 경우  $0.9\text{kPa} \ell^{-1}\text{min}^{-1}$ 를 나타내었다. 평균세공 크기가  $0.12\mu\text{m}$ 인 Ceramesh 막은 Fig. 5에서 보듯이 가장 큰 압력강하 현상을 보여주었다. 본 석탄회 복합막의 경우 화력발전소에서 최근까지 사용되고 있는 나일론 코팅 처리된 직물 필터에 비하여 세공의 크기가 보다 미세함에도 불구하고 압력강하가 낮게 나타난 것으로 미루어 우수한 투과성을 보유할 것이며 궁극적으로 실제 현장 적용에 유리하게 작용할 수 있을 것으로 믿는다.

### 3.4.3 기계적 강도

금속성 지지체에 세라믹 입자들이 얼마나 견고하게 접착되어 있는가를 확인하고 적절한 소성 온도를 조사하기 위하여 초음파 진동수조에서 세라믹 막의 열처리 온도를 변수로 하여 입자를 막으로부터 탈착하는 시험을 실시하였다. 열처리 온도에 따른 기계적 강도는 일정 시간이 경과함에 따라 메시에 남아 있는 세라믹 입자들의 무게를 측정함으로써 판정하였다. 본 시험의 결과는 SEM을 통한 관찰과 일치하였다.  $700^\circ\text{C}$ 까지의 열처리로는 세라믹 입자들의 강도효과가 그다지 크지 않았으나  $800^\circ\text{C}$  이상의 열처리에서는 융합에 의한 강도가 눈에 띄게 증가함을 볼 수 있었다. 최고  $920^\circ\text{C}$ 에서 소성한 매우 높은 강도를 보여주었으나 상대적으로 유연성이 떨어지고 있음을 알 수 있었다. 순수 지르코니아를 사용한 Ceramesh 막은 물리적 충격에 석탄회 복합막보다 약한 특성을 보여주고 있다.

### 3.4.4 유연성

가스 정화용으로 세라믹 분리막을 사용할 경우, 기존의 경직된 막보다 유연한 박막은 또다른 특징점을 내세울 수 있을 것으로 본다. 이미 전술한 바와 같이 시험은 가장 가혹한 조건을 주기위하여 동일 시료에 대하여 반복하여 구부린 후 압력강하를 측정함으로써 유연성을 판단하였다. Fig. 6에서 볼 수 있듯이 유속에 대한 압력강하의 비는 0.5cm 직경에 대한 굽힘까지는 그다지 차이를 보이지 않았으나 0.36cm로 관의 크기를 줄이자 세라

믹 입자의 탈착 현상이 나타나기 시작하며, 깨짐현상과 pin-hole이 발생하기 시작하였다. 본 실험으로부터 850℃의 열처리는 적절한 유연성을 지닌 세라믹 복합막 필터제조에 가장 유효한 소성온도로 결론 지을 수 있었다.

#### 4. 참고문헌

- 1) M. Mulder, *Basic Principles of Membrane Technology*, Kluwer, The Netherlands, 10(1991)
- 2) P. M. Bungay, *Co-op with NATO*, Brussels, Belgium, (1986)
- 3) A. P. Davidson, M. P. Thomas, D. C. Azubike and P. M. Gallagher, *V<sup>th</sup> World Filtration Congress*, 235(1990)
- 4) P. M. Eggersted and J. F. Zievers, *Chemical Engineering Progress*, **89**, 62(1993)
- 5) T. A. Smith, *Transactions of the British Ceramic Society*, **61**, 523(1962)
- 6) Y. M. Jo, *J. of Korean Waste Res.*, 채택 (1999 11월 발행예정)
- 7) K. Benkataraman, W. T. Choate, E. R. Torre, R. D. Husung and H. R. Batchu, *J. of Membrane Science*, **39**, 259(1988)

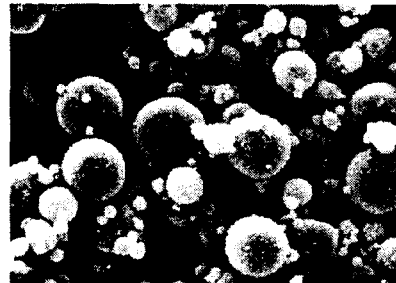
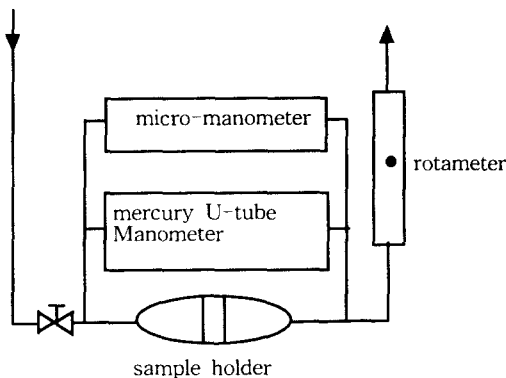
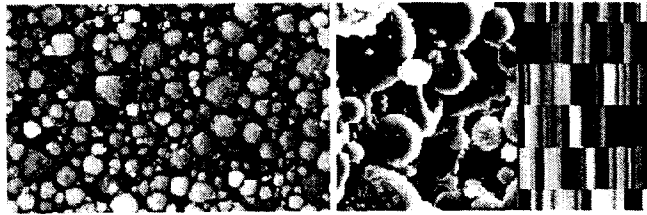


Fig. 1. Schematic diagram of test rig.

Fig. 2. Raw fly ash particles.



(a) non-heat treated (b) heat treated at 850°C

Fig. 3 SEM photos of fly ash membranes.

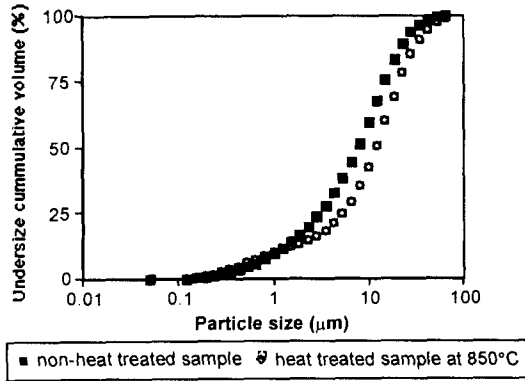


Fig 4 Cumulative size distribution of particles.

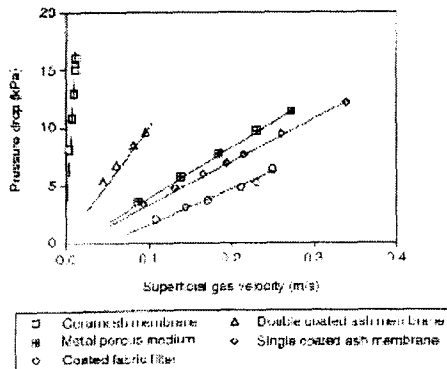


Fig. 5. Comparison of pressure drop.



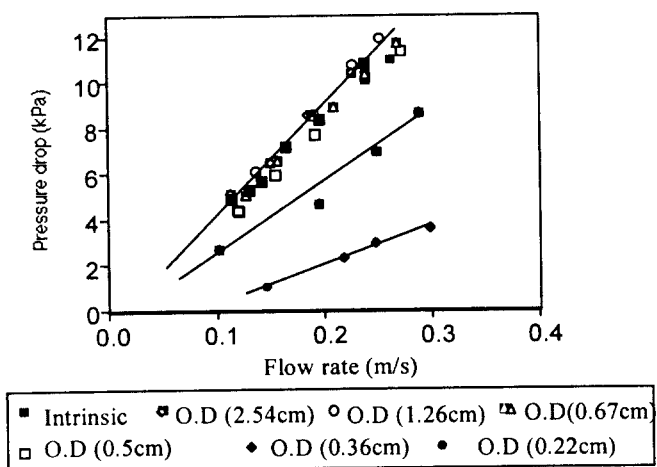


Fig. 6. Pressure drop for bending test.

Table 1. Chemical composition of used fly ash

Elements	Proportion (wt %)	
	Raw	Sized(-38 $\mu$ m)
SiO <sub>2</sub>	42.7	37.6
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	23.2	23.3
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.1	9.2
MgO	2.8	3.1
K <sub>2</sub> O	0.6	0.7
Na <sub>2</sub> O	2.1	1.9
TiO <sub>2</sub>	2.1	1.8
SO <sub>3</sub>	1.1	-
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.7	0.7
MnO <sub>3</sub>	0.1	0.1
CaO	15.5	21.1
L.O.I	1.3	0.5

Table 2. Physical properties of fly ash particles

Property	Raw ash	Classified less than 38 $\mu$ m
Specific surface area(m <sup>2</sup> /kg)	900	2000
True density(kg/m <sup>3</sup> )	2400	2900
Median particle size( $\mu$ m)	15.8	4.7

**Table 3.** Optimum compositions of slurry solution

Material	Condition	Proportion(wt%)
Water	hot distilled	42.9
Polyvinyl alcohol	10%	1.7
Glycerol	99%	3.4
Dispex	20%	0.5
Fly ash	<38 $\mu$ m	51.5