

成形工程과 原料粒도가 多孔性 炭火硅素 세라믹 캔들 필터 특성에 미치는 影響†

†韓寅燮 · 徐斗源 · 洪起錫 · 禹相國

韓國에너지技術研究院 反應分離素材研究센터

Effect of Forming Process and Particle Size on Properties of Porous Silicon Carbide Ceramic Candle Filters†

†In-Sub Han, Doo-Won Seo, Ki-Seog Hong and Sang-Kuk Woo

Reaction and Separation Materials Research Center, Korea Institute of Energy Research, Daejeon, 305-343, Korea

요 약

석탄가스화 복합발전 시스템의 집진설비용 다공성 탄화규소 캔들 필터 제조를 위해 래밍성형과 진공 압출성형 공정에 의해 캔들 필터 성형체를 제조하였다. 다양한 입도를 갖는 탄화규소 분말을 출발원료로 하였으며, 비점토계 무기 소결조제로 몰라이트와 칼슘 카보네이트 분말을 사용하였다. 래밍성형과 진공 압출성형에 의한 캔들 필터 성형체들은 대기 분위기 1400°C에서 2시간 소성하여 제조하였다. 캔들 필터 성형공정과 출발원료 입도가 소결된 다공성 캔들 필터 지지층의 기공율, 밀도, 강도 (굽힘강도, 압축강도)와 미세구조에 미치는 영향을 조사하였다. 래밍성형 공정에 의한 제조된 다공성 탄화규소 캔들 필터 소결체가 압출성형된 필터에 비해 높은 밀도 및 강도를 나타내고 있었으며, 그 최고 값은 각각 2.00 g/cm³과 45 MPa이었다. 한편 캔들 필터 지지층의 장기 내식성 평가 예측을 위하여 소결된 시편에 대해 석탄가스화 복합발전 600°C의 모사 합성가스 분위기에서 2400시간 부식실험을 수행하였다.

주제어 : 탄화규소 캔들 필터, 석탄가스화 복합발전, 다공성 탄화규소, 진공압출성형, 래밍

Abstract

To fabricate porous SiC candle filter for filtration facility of the IGCC system, the candle type filter preforms were fabricated by ramming and vacuum extrusion process. A commercially available α -SiC powders with various particle size were used as starting raw materials, and 44 μm mullite, CaCO₃ powder were used as non-clay based inorganic sintering additive. The candle typed preforms by ramming process and vacuum extrusion were sintered at 1400°C for 2h in air atmosphere. The effect of forming method and particle size of filter matrix on porosity, density, strength (flexural and compressive strength) and microstructure of the sintered porous SiC candle filters were investigated. The sintered porous SiC filters which were fabricated by ramming process have more higher density and strength than extruded filter in same particle size of the matrix, and its maximum density and 3-point bending strength were 2.00 g/cm³ and 45 MPa, respectively. Also, corrosion test of the sintered candle filter specimens by different forming method was performed at 600°C for 2400h using IGCC syngas atmosphere for estimation of long-term reliability of the candle filter matrix.

Key words: SiC candle filter, IGCC, Porous SiC, Vacuum extrusion, Ramming

1. 서 론

세라믹 필터는 여러 종류의 연소 배기가스 집진 시스템에서 가스 정제를 위한 가장 적절한 소재로 알려져 있다.¹⁾ 현재까지 캔들 타입(candle type), 튜브 타입

† 2010년 8월 4일 접수, 2010년 9월 15일 1차수정

2010년 10월 1일 수리

† E-mail: ishan@kier.re.kr

(tubular type), 평판 타입(parallel flow type) 등의 다양한 형태의 세라믹 필터가 개발되고 있는데, 캔들형 집진 필터가 고온·고압용으로 가장 많이 적용되고 있다. 통상적으로 세라믹 캔들 필터는 가압유동층 복합발전(Pressurized Fluidized-Bed Combustion, PFBC), 석탄가스화 복합발전(Integrated coal Gasification Combined Cycle, IGCC), 석탄가스화 연료전지복합발전(Integrated coal Gasification Fuel cell Combined cycle, IGFC)에서 고온 배가스 정제용으로 사용되고 있다.²⁻⁴⁾

일반적으로 IGCC 합성가스 정제 시스템의 경우에는 PFBC 경우에서와는 달리 사용온도는 약 600°C로 상대적으로 낮지만, 훨씬 높은 고압(약 25기압 이상)에서 작동되며, 알칼리 성분이 포함된 미세 분진이 함유되어 있는 배기가스 분위기에서 운전된다. 그러므로 이때 사용되는 초정정용 세라믹 집진 필터는 고온·고압 및 부식 환경에서 현재의 PFBC용 캔들 필터의 상온 강도값의 1.5배 이상인 30 MPa 이상을 갖는 높은 강도 및 내식성을 갖도록 개발되어야 하기 때문에 SiC 소재가 가장 적절한 세라믹 캔들 필터 소재로 적용되고 있다.⁵⁾

이에 따라 IGCC 시스템 배기가스 집진용 SiC 세라믹 캔들 필터를 개발하기 위해서는 고온에서 내산화성이 우수하고, 열팽창에 의한 균열이 발생하지 않는 필터 지지층 제조용 비점토계 무기결합체의 선정 및 이를 통한 소재의 특성 최적화가 가장 중요한 해결방안으로 요구되고 있다.⁶⁾

SiC 캔들 필터에서 무기결합체는 다공성을 갖는 지지층의 탄화규소 분말을 결합시키는 소결조제의 역할을 하지만, 대부분 고온에서 산화에 의한 결정화가 진행된다. 이 경우, 부피팽창과 소결조제에 의한 결정화가 지속적으로 진행되어 탄화규소 입자간 공극을 채우게 됨에 따라 기공율이나 기공크기 및 분포 등에 영향을 미칠 뿐만 아니라 궁극적으로는 필터의 집진효율을 현저히 저하시키게 된다. 따라서 이러한 원인들이 장기적으로 지속될 경우에는 탄화규소 입자간 결합을 이루고 있는 무기결합체 부분의 선택적 균열에 의해 필터의 파손이 이루어지므로 적절한 무기결합체 선정과 이의 적용을 통한 내구성 있는 필터 조성의 개발이 가장 중요한 요소이다.

또한 고온·고압 집진용 다공성 캔들 필터 제조에 있어서 지지층의 기공률이나 기공 크기 및 분포의 제어기술도 중요한 핵심기술이다. 기공율이나 기공 크기를 크게 할 경우, 연소 배가스 흐름은 원활하게 이루어져 압력손실을 낮게 유지할 수 있으나, 집진효율 및 필터의 기계적 성질 등은 감소한다. 이에 비해 공극률과 기공

크기가 작은 경우에는 필터의 집진효율과 기계적 성질 등은 향상될 수 있으나, 연소 배가스 흐름에 문제가 발생할 수 있다. 그러므로 집진효율, 연소 배가스 흐름, 필터의 기계적 성질 등을 동시에 만족시키기 위한 기술 개발에 있어서 서로 상반되는 문제점을 해결하는 기술이 캔들 필터의 성능을 좌우하는 또 하나의 핵심 요소가 된다. 다공성 캔들 필터 이러한 문제를 해결하기 위한 방법은 대형이면서 다공성을 갖는 소재의 성형공정 제어를 통한 해결이 또한 중요하게 된다.

따라서 본 연구에서는 IGCC 시스템에 적용하기 위해 다공성 SiC 캔들 필터 소재 개발을 위한 비점토계 무기바인더 조성을 개발하고자 하였으며, 래밍(ramming) 성형과 진공압출(vacuum extrusion) 성형 공정을 적용하여 다공성 탄화규소 캔들 필터 시작품을 형상화하여 소결한 후, 기계적인 특성과 미세구조 및 합성가스 분위기 내에서의 내식성을 평가하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1. 출발원료 선정

다공성 탄화규소 캔들 필터 제조를 위한 지지층 원료인 SiC는 평균입径 100 μm (150 mesh)와 85 μm (180 mesh)를 사용하였다. 소결조제용 무기결합체는 평균입径 44 μm (325 mesh)의 물라이트(mullite)와 시약급의 탄산칼슘(CaCO_3)을 미량 첨가하였다.

캔들 필터 형상화를 위한 유기바인더는 래밍성형(ramming)의 경우, CMC(carboxymethyl cellulose)를 사용하였으며, 진공 압출성형(vacuum extrusion)의 경우에는 MC(methyl cellulose)계 바인더인 YB-132A를 각각 용도에 맞게 첨가하였다. Table 1에 첨가된 출발 원료와 보조제의 기본 특성과 조합비를 나타내었다.

2.2. 압출성형 공정에 의한 캔들 필터 형상화

압출성형 공정에 의한 캔들 필터 형상화를 위해 Table 1에 나타난 지지층 SiC 원료에 비점토계 무기결합체인 물라이트를 Σ -blade 혼련기에서 1차 건식혼합을 하였다. 1차 혼합된 원료에 YB-132A 유기바인더와 CaCO_3 가 혼합된 물을 첨가하면서 습식으로 2차로 완전히 혼합한 후, 밀봉하여 이를 24시간 숙성시켜 진공 압출성형용 원료로 사용하였다.

진공 압출성형 공정에 의한 필터 지지체는 진공 압출 성형기에 혼합된 원료를 공급하여 외경 60 mm, 내경 40 mm 크기의 금형을 통과하여 토출되는 방법으로 성

Table 1. Raw materials and compositions for SiC candle filters preforms

Materials	Particle Size (μm)	Content (wt.%)	Remarks
SiC	100	100	CHEKGRIT, China
	85	100	
Mullite	44	5	Itochu Ceratech, Japan
CaCO ₃	EP Grade	1	Duksan Chemical, Korea
CMC	AF2085	3	Korea CMC, Korea
YB Binder	132A	12	Yuken, Japan
Water	-	120	-

형체를 제조하였다. 진공 압출성형에 의하여 형상화된 필터 지지체는 100°C 건조기 내에서 건조한 후, 전기로에서 소결하였다. 소결은 상온에서 1°C/min 속도로 승온하여 성형체 내에 포함되어 있는 유기 바인더의 탈지 과정을 거친 후, 1400°C까지 3°C/min 속도로 승온하여 2시간 유지하는 조건으로 진행하였다.

2.3. 래밍 공정에 의한 캔들 필터 형상화

래밍 공정에 의한 캔들 필터 형상화의 경우에도 Table 1에 나타난 지지층 SiC 원료에 비점토계 무기결합제인 플라이트를 Σ -blade 혼련기에서 1차 건식혼합을 한 후, CMC 유기바인더와 CaCO₃가 혼합된 물을 첨가하면서 습식으로 2차로 완전하게 혼합한 후, 밀봉하여 이를 24시간 숙성시켜 래밍 성형용 원료로 사용하였다.

래밍 성형공정에 의한 필터 지지체는 금형이 일정한 속도로 회전하고, 원료 호퍼에서 자동으로 공급되는 원료를 래머(rammer)가 일정한 속도로 상하 왕복운동을 하면서 금형 내에서 원료가 자동으로 다져지는 시스템을 이용하여 내경 40 mm, 외경 60 mm, 길이 1,000 mm의 크기로 형상화하였다. 래밍 성형에 의하여 형상화된 필터 지지체의 경우에도 압출성형에 의한 성형체와 동일한 방법으로 건조와 소결을 진행하였다.

2.4. 물리적 및 기계적 특성 평가

필터 지지층의 물리적 특성을 평가하기 위해 소결밀도 및 기공률을 측정하였다. 측정방법은 성형방법별로 제조된 필터 지지층 소결체를 Fig. 1에 나타난 바와 같이 필터의 길이 방향으로 3 mm × 5 mm × 45 mm로 가공하여 상온에서 3점-굽힘강도를 측정한 파단된 시편에 대해 각각의 성형방법별, 지지층 입도 조성별 시편을 아르키메데스(Archimedes)법을 이용하여 계산하였다.

기계적 특성은 만능강도시험기(S-series, Hounsfield,



Fig. 1. Precision method of the MOR bar specimens for characteristics evaluation.

U.K.)에서 3점-굽힘강도 및 O-ring 압축강도를 측정하였다. 튜브 형상으로 소결된 필터 지지체는 3점-굽힘강도 측정을 위해 3 mm × 5 mm × 45 mm 크기로 절단하고, 각각의 모서리를 면취가공(beveling)을 하였으며, O-ring 압축강도 측정을 위해 튜브형 소결체를 두께 10 mm인 O-ring 형태로 가공하여 사용하였다. 강도 측정 시, cross head speed는 0.1 mm/min. 조건으로 측정하였다.

한편 기공크기 및 분포는 수은을 가압하여 기공 내에 침투시키는 방법으로 Mercury Porosimeter(Pore Sizer 9320, Micro Metrics, U.S.A.)를 사용하였다.

2.5. 내식 특성 평가

고온·고압 환경의 석탄가스화 발전시스템에 사용되는 탄화규소 캔들 필터의 화학적 장기 내식성 평가를 위해서 위에서 언급한 바와 같이 3점-굽힘강도 측정용 크기로 가공된 소결 시편을 Table 2에 나타난 바와 같이 IGCC 시스템 모사 합성가스를 제조하여 관상로에 각 성형방법별, 지지층 조성별 시편을 장입한 후, IGCC 가스화기 분위기 온도인 600°C에서 최고 2,400 시간(100일) 동안 유지시켜 부식 시간에 따른 강도 및 미세구조 변화를 조사하였다.

2.6. 미세구조 및 성분분석

캔들 필터 지지층 소결체의 미세구조를 관찰하기 위해서 굽힘강도 측정용 시편으로 가공된 소결체의 표면과 강도 측정 후 파단면에 대해 FE-SEM(Field

Table 2. Composition of the simulated IGCC syngas for corrosion test of the SiC candle filter matrix

Composition	Contents (vol.%, ppm)
CO	36~45%
H ₂	15~20%
CO ₂	5~9%
N ₂	30~40%
H ₂ S	250~450 ppm
COS	50~100 ppm

Emission Scanning Electron Microscope, XL-30, Philips, Netherlands)을 이용하여 분석하였고, 지지층 내부에서 SiC 입자간 결합을 이루고 있는 입계상의 분석은 EDAX(7200-H, HORIBA, U.K.)를 이용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 소결밀도 및 기공률

탄화규소 캔들 필터의 출발원료인 SiC의 입자크기를 150 mesh(100 μm)로 사용하고, 소결조제 역할을 하는 무기결합제로 물라이트를 사용하여 압출성형한 필터 소결체를 F150ME, 래밍성형한 필터 소결체를 F150MR이라 명명하였다. 이와 같은 방법으로 출발원료 입자크기가 180 mesh(85 μm)를 사용하고 압출성형과 래밍성형한 소결체는 각각 F180ME, F180MR라 명명하였다.

Fig. 2는 이들 각각의 지지층 소결체에 대한 소결밀도 및 기공률을 측정된 결과이다. 지지층 입자크기에 대한 영향을 고찰해 보면 출발원료인 SiC의 입자크기가

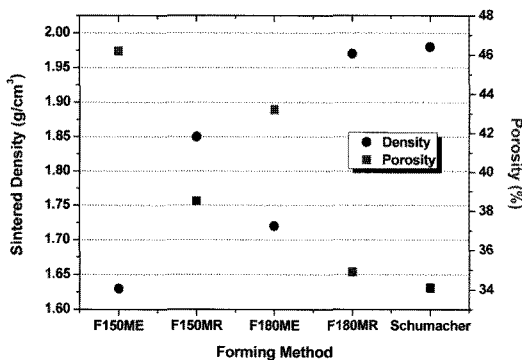


Fig. 2. Density and porosity of the sintered SiC candle filter by different forming method and matrix particle size.

작아질수록, 즉 150 mesh에서 180 mesh로 작아질수록 성형방법에 관계없이 소결밀도는 1.63~1.85 g/cm³에서 1.72~1.97 g/cm³로 증가하고, 기공률은 46.2~38.5%에서 43.2~34.9%로 감소하고 있음을 확인할 수 있다. 출발원료 입도가 작아지면서 소결밀도가 증가하고, 기공률이 감소하는 결과는 동일한 성형방법에서 입자간 충전율이 증가함에 따른 결과이며, 이와 같은 결과는 세라믹 소결체에서 일반적으로도 예측할 수 있는 현상이다.

한편 성형방법에 따른 영향을 고찰해 보면 압출성형한 지지층 소결체의 경우, 소결밀도는 1.63~1.71 g/cm³, 기공률은 46.2~43.2% 범위를 형성하고 있으며, 래밍성형한 지지층 소결체의 경우에는 소결밀도 1.84~1.97 g/cm³, 기공률 38.5~34.9% 범위를 나타내고 있음을 확인할 수 있다. 즉, 래밍성형에 의한 지지층 소결체의 경우가 상대적으로 소결밀도가 높으며, 기공률이 낮은 경향을 나타내고 있다.

이러한 원인은 래밍성형의 경우에는 전술한 실험방법에서 언급한 바와 같이 성형방법이 1 m 길이가 형성될 때까지 금형 내에서 자동으로 공급되는 원료를 연속적으로 다지는 방법으로 진행되기 때문에 압출성형에 비해 소결밀도가 높은 상태로 제조되는 것도 압출성형에 비해 상대적으로 소결 밀도가 높고, 기공률이 낮게 나타나는 요인이라 판단된다. 또한 래밍성형에서는 성형을 위한 유기바인더가 3%가 첨가되지만, 압출성형의 경우에는 12%가 첨가됨에 따라 열처리와 소성 과정에서 유기바인더 탈지에 의한 기공이 압출성형체에서 상대적으로 많이 형성되기 때문인 것으로 판단된다.

3.2. 3점-굽힘강도 및 O-ring 압축강도

성형방법별 및 지지층 SiC 입도조성별로 제조된 탄화규소 세라믹 캔들 필터 소결체의 지지층에 대한 3점-굽힘강도 측정 결과는 Fig. 3에 나타내었다. 성형방법에 관계없이 동일한 지지층 출발원료 입도에서는 래밍성형에 의한 지지층 소결체가 높은 강도 값을 나타내고 있으며, 출발원료의 입자 크기에 의한 차이는 압출성형의 경우에는 F150ME나 F180ME의 경우 약 26 MPa로 큰 차이가 나타나고 있지 않으나, 래밍성형의 경우에는 F150MR은 35 MPa, F180MR은 45 MPa로서 약 10 MPa의 차이를 보이고 있었다.

한편 본 연구에서 제조된 SiC 캔들 필터의 경우, 압출성형에 의한 필터는 기존 상용화 제품의 3점-굽힘강도에 비해 다소 낮은 값을 보이고 있으나, 래밍성형 필터의 경우에는 150 mesh, 180 mesh의 입도에 관계없이 상용제품의 강도 값을 상회하는 특성, 즉 상용화 제품

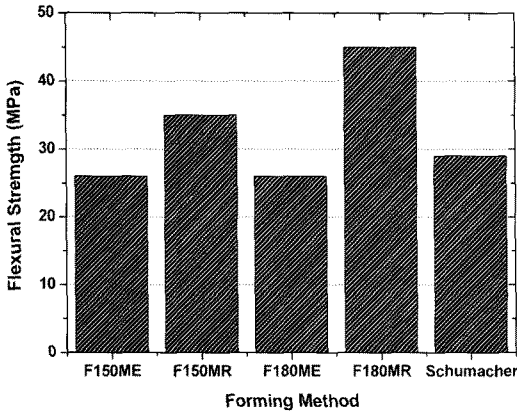


Fig. 3. 3-point flexural strength of the sintered SiC candle filter by different forming method and matrix particle size.

에 비해 기공률이 높으면서 강도도 높은 값을 유지하고 있음에 따라 지지층의 내구성 향상에 기여할 수 있음을 기대할 수 있었다.

지금까지의 결과로 F180ME와 F180MR 지지층에 대하여 캔들 필터 성형방법이 굽힘강도 및 압축강도에 미치는 영향을 비교하여 고찰해 보면 Fig. 4와 같다. 래밍성형에 의한 캔들 필터의 3점 굽힘강도와 O-ring 압축강도 값은 각각 45 MPa, 31 MPa을 나타냄으로써 압출성형 필터의 2배 이상이 됨을 알 수 있다.

배가스 정제 시스템 내에서 세라믹 캔들 필터는 600°C 이상으로 유지되는 분위기에서 집진과 탈진 과정을 반복하게 되며, 특히 탈진을 위해서는 필터 내부

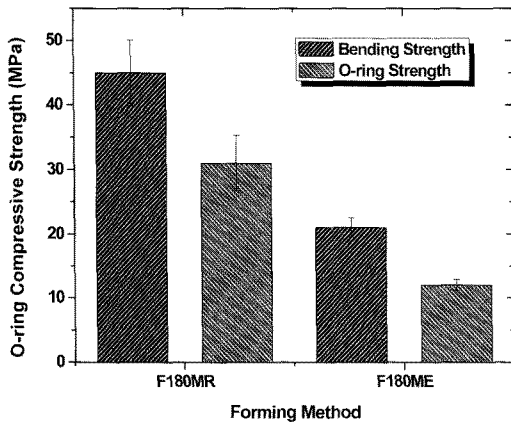


Fig. 4. 3-point bending strength and o-ring compressive strength of the SiC candle filter matrix by different forming method.

로 상부에서 차가운 압축공기를 이용한 백펄스(back-pulse)가 주기적으로 가해지기 때문에 집진과 탈진을 위한 기공률 유지와 함께 800~900°C의 열충격에 견디기 위한 기계적 강도 특성도 필터 소재의 장기 내구성을 좌우하는 중요한 요소가 된다.⁶⁾ 또한 IGCC나 PFBC 시스템은 H₂S, CO, H₂, COS, H₂O 등의 성분을 다량 함유하고 있기 때문에 집진용 세라믹 필터는 기공률이 높으면서 동시에 기계적 강도가 우수하여야 함과 동시에 부식성 가스나 증기에 강한 내식성을 갖는 소재로 개발되어야 한다.^{7,8)}

따라서 전술한 바와 같은 래밍성형에 의한 캔들 필터 소결체는 현재 PFBC나 IGCC 플랜트의 집진용으로 가장 일반적으로 사용되고 있는 SiC 캔들 필터 상용제품 (Schumacher, Dia-Schumalith 10-20, Germany)의 경우, 소결밀도 1.9 g/cm³, 기공률이 30~35%, O-ring 강도 20~30 MPa임을 감안할 때, 본 연구에서 개발된 래밍성형에 의한 캔들 필터의 경우에는 상용제품으로 적용이 가능한 캔들 필터가 개발되었음을 알 수 있었다.

3.3. 지지층 소결체 기공분포

각각의 소결체를 Mercury Porosimeter에 의한 기공분포를 측정된 결과는 Fig. 5에 나타내었으며, 이에 대한 평균 기공분포를 요약한 결과는 Table 3에 나타내었다. 150 mesh SiC로 제조한 지지층의 경우, 압출성형 지지층은 35 μm, 래밍성형 지지층은 30 μm이었으며, 180 mesh SiC로 제조한 지지층의 경우, 압출성형 지지층은 25 μm, 래밍성형 지지층은 20 μm 범위를 나타내고 있었다. 지지층 입도에 관계없이 래밍성형에 의한 소결체가 상대적으로 작은 입도분포를 나타내고 있음을 알 수 있으며, 동일한 입도에서는 입도가 작은 180 mesh의 경우가 상대적으로 작은 입도분포를 나타내고 있었다. 이러한 결과는 소결밀도 및 기공률 결과와도 잘 일치하고 있는 결과로서 성형방법과 출발원료의 입도 변화를 통하여 캔들 필터의 지지층 기공크기를 적절히 조절할 수 있는 결과를 얻을 수 있었다.

3.4. 탄화규소 지지층의 미세구조

진공 압출성형과 래밍성형 지지층 소결체를 길이 굽힘강도 측정을 위한 시편으로 가공한 후 길이 방향에 대한 표면을 FE-SEM으로 관찰한 미세구조를 Fig. 6에 나타내었다. 그림 (a), (b), (c), (d)는 각각 F150ME, F150MR, F180ME, F180MR의 미세구조이며, 좌측은 100배, 우측은 500배의 사진이다.

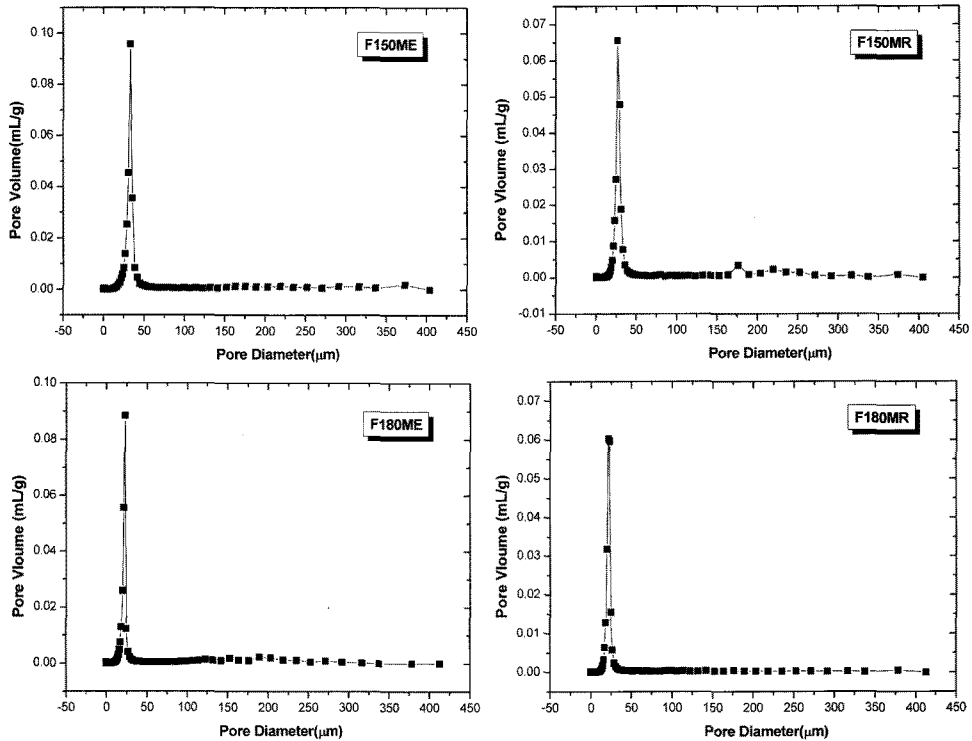


Fig. 5. Pore size distribution of the SiC candle filter matrix using 180mesh SiC particle size by different forming method.

Table 3. Average pore size distribution of the SiC candle filter matrix by different forming method and matrix particle size

Composition	Average Particle Size (μm)
F150ME	35
F150MR	30
F180ME	25
F180MR	20
Schumacher	45

성형방법별 측면에서 고찰하면 (a)와 (c)의 압출성형 소결체가 (b)와 (d)의 래밍성형 소결체에 비해 SiC 입자들의 넓은 면이 두드러지게 보이며, 이와는 반대로 래밍성형 소결체의 경우에는 입자들의 좁은 면이 새워져 있는 형상을 보이고 있다. 이러한 현상은 출발원료인 SiC 입자는 내화물용이나 연마재용 모두 구형입자가 아닌 각진(faceted) 불규칙한 형상으로 제조되기 때문이다. 즉, 압출성형의 경우, 금형 내에서 원료가 길이 방향으로 밀려나오기 때문에 입자들의 넓은 면이 길이 방향과 평행한 상태로 성형되기 때문이며, 래밍성형의 경우에는 래머에 의하여 입자들이 다져지면서 성형되기 때문

에 길이 방향과 수직인 방향으로 입자들의 넓은 면이 위치하기 때문인 것으로 사료된다.

또한 지지층 출발원료의 입자크기 측면에서 고찰해 보면 성형방법에 관계없이 (a)와 (b)의 150 mesh 소결체에 비해 (c), (d)의 180 mesh 소결체의 경우가 기공이 작으면서 치밀한 구조를 하고 있음을 확인할 수 있어 전술한 소결밀도 및 기공률 결과와 잘 일치하고 있음을 알 수 있다.

한편 진공 압출성형과 래밍성형에 의한 캔들 필터 지지층 소결체의 파단면 미세구조를 Fig. 7에 나타내었다. (a)와 (b)의 래밍성형에 의한 캔들 필터 지지층 소결체가 (c)와 (d)의 압출성형 소결체에 비해 SiC 입자들이 상대적으로 조밀하게 결합하고 있음을 확인할 수 있다.

또한 (b)와 (d)의 고배율(×500) 사진을 관찰하면 래밍성형에 의한 소결체인 (b)의 경우가 강도 측정 시 SiC 입자간 결합하고 있던 부분들이 파괴되어 끊어진 부분(검은색 화살표 표시)들이 상대적으로 많이 나타남으로써 압출성형 소결체에 비해 성형밀도 향상에 따라 소결 후 높은 결합강도를 유지하게 되어 굽힘강도 값이 높게 나타났음을 예측할 수 있었다.

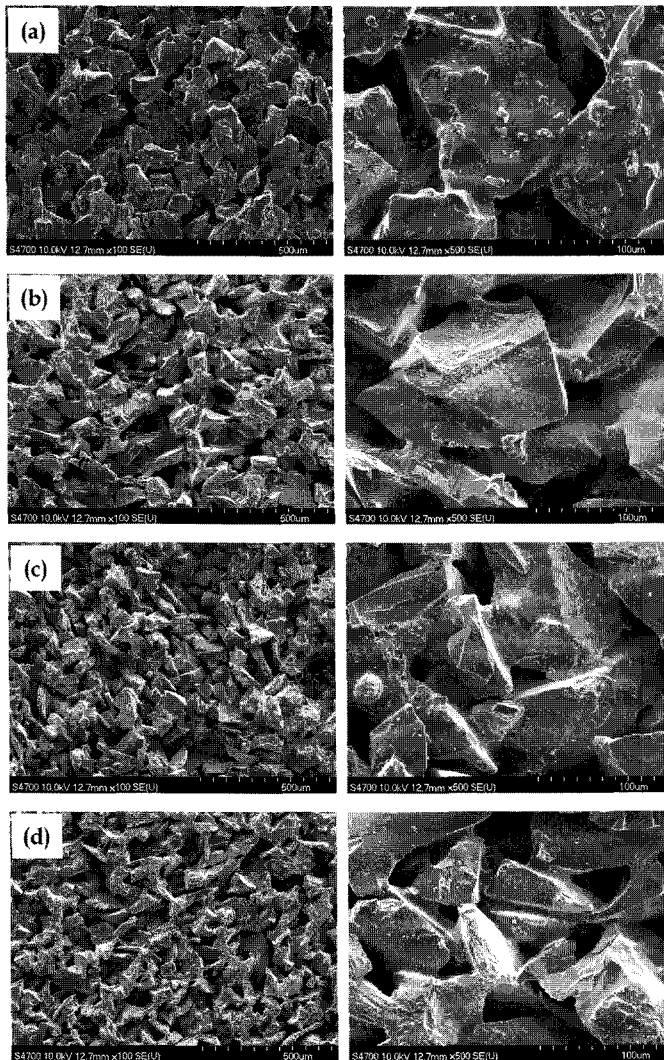


Fig. 6. FE-SEM images of surface of the SiC candle filter matrix by different forming method and matrix particle size: (a) F150ME, (b) F150MR, (c) F180ME and (d) F180MR.

다공성 캔들 필터에 있어서 지지층 입자들간의 결합 형태나 결합을 이루고 있는 입계 결정상(boundary phase)의 성분에 따라 지지층의 기계적 특성이나 장기 내구성이 좌우된다. 따라서 압출성형과 래밍성형 지지층 소결에 대해 지지층 출발원료인 SiC 입자들을 결합시키고 있는 입계상에 대한 분석을 수행하였다. Fig. 8에 성형방법이 다른 이들 캔들 필터 소결체의 파단면의 neck 부분에 대해 EDAX line scanning에 의한 성분 분석 결과를 나타내었다. 그 결과, Table 4에 나타낸 바와 같이 SiC 입자 부분인 A 지역에서는 Si 33.42 at.%,

O 9.10 at.%가 검출되는 반면, 입자간 neck 인 B 지역에서는 Si 17.27 at.%, Al 6.80 at.%, O 71.78 at.%, Ca 2.31 at.% 등이 검출됨으로써 neck 부분에서는 mullite-CaCO₃ 소결조제로 이루어진 공용액상에 의한 결정상이 SiC 입자들을 결합시키고 있음을 확인할 수 있었다.

3.5. 부식 후 굽힘강도 변화

래밍성형과 진공 압출성형에 의한 캔들 필터 지지층 소결시편을 모사 석탄연소 합성가스 분위기 내에서 600°C, 2400시간(100일) 부식실험한 후 3점-굽힘강도

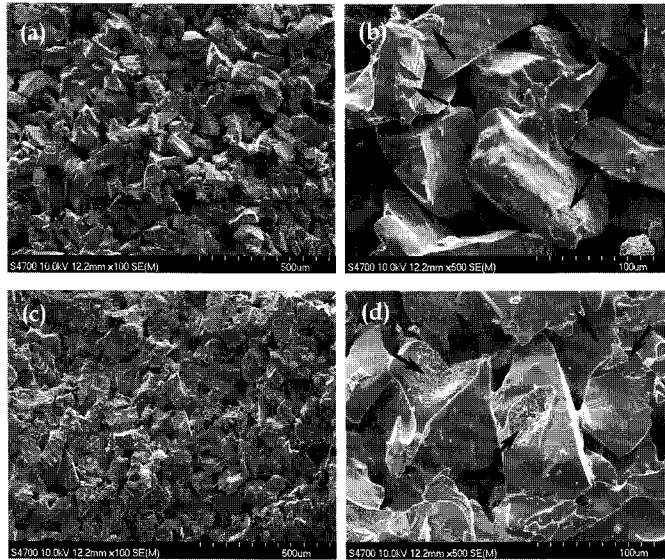


Fig. 7. Fracture surfaces of the SiC candle filters matrix by different forming method: (a), (b) extrusion process, (c), (d) ramming process.

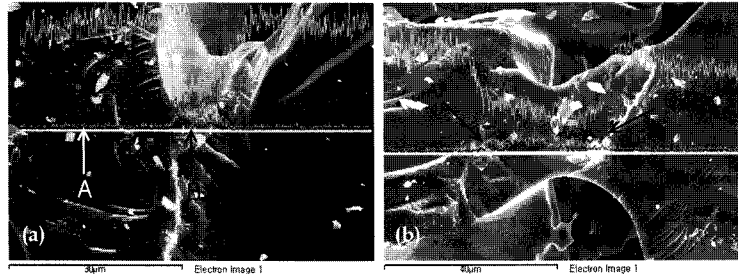


Fig. 8. EDAX line scanning images of the interface between SiC particles in the sintered SiC candle filter matrix by different forming method: (a) ramming process and (b) extrusion process.

Table 4. Compositions of the SiC grain and grain boundary phase in SiC candle filter matrix by EDAX analysis

Elements	Weight %		Atomic %	
	Area A	Area B	Area A	Area B
C K α	38.9	-	57.47	-
O K α	8.21	57.24	9.10	71.78
Al K α	-	9.14	-	6.80
Si K α	52.89	24.18	33.43	17.27
K K α	-	0.34	-	0.17
Ca K α	-	4.61	-	2.31
Cr K α	-	2.10	-	0.81
Fe K α	-	2.40	-	0.86
Total	100		100	

변화를 측정 한 결과를 Fig. 9에 나타내었다. 가장 두드러진 특징은 압출성형에 의한 지지층의 경우 부식시간이 경과함에 따라 강도 값이 저하되는 경향을 나타내고 있으며, 래밍성형 지지층의 경우에는 강도 값이 증가하는 반대적인 경향을 나타내고 있다는 것이다. 즉, 2400 시간 부식 이후, 압출성형에 의한 지지층인 F150ME는 약 37%, F180ME는 약 45% 감소하였으며, 래밍성형 지지층인 F150MR의 경우 약 6%, F180MR의 경우 약 30% 증가하는 결과를 나타내었다.

압출성형에 비해 래밍성형에 의한 필터에서 지지층의 강도가 높게 나타나는 것은 성형을 위한 유기바인더의 첨가량이 달라지게 되고, 또한 원료의 충전 방법에 따라 지지층 입자(SiC)와 소결조제인 무기결합제(Mullite+CaCO₃)와의 결합강도 증가에 의해 상대적으로

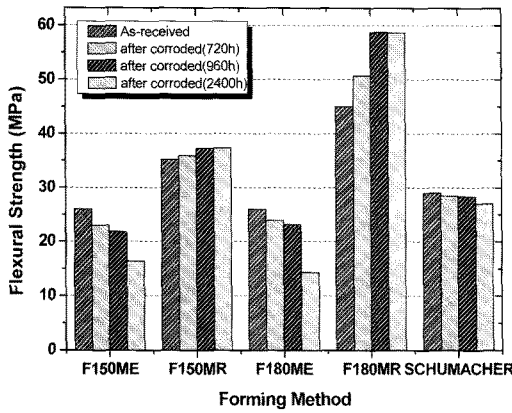


Fig. 9. Patterns of 3-Point bending strength of the SiC candle filter matrix after corrosion test at 600°C, 2400h in simulated IGCC syngas atmosphere.

우수한 강도 값을 나타내는 결과는 앞에서 언급한 바 있다. 이에 따라 압출성형에 의한 지지층의 경우에는 래밍성형에 의한 지지층 소결체에 비해 소결밀도가 낮은 원인도 있지만, 성형방법에 의한 지지층 입자와 소결조제 간의 결합정도가 약하기 때문에 고온(600°C)에서 부식 후의 강도 값이 급격히 저하되는 결과를 나타내는 것으로 판단되었다.

한편 래밍성형에 의한 지지층 소결체의 경우에는 600°C, 2400시간 조건 하에서는 초기의 강도 값을 유

지하고 있어 IGCC 시스템에서 배출되는 합성가스에 대한 내식성이 우수한 소재가 개발되었음을 확인할 수 있었다.

3.6. 부식 후 미세구조 변화

Fig. 10은 각 성형방법과 입도별로 소결된 지지층에 대해 IGCC 모사 합성가스 분위기에서 각각 960시간 부식한 시편에 대한 파단면의 FE-SEM 사진을 비교한 결과를 나타낸 것이다. 압출성형 소결체와 래밍성형 소결체간에 다소 차이, 즉 압출성형에 의한 지지층 소결체는 Fig. 6의 부식 전 초기상태의 미세구조와 큰 차이를 보이고 있지 않으나, 래밍공정에 의한 소결체는 지지층 출발원료의 입도와 관계없이 산화층 또는 합성가스와의 반응생성물로 예측되는 상들에 의해 지지층 SiC 입자 표면을 부분적으로 덮어 있는 상태를 나타내고 있었다.

일반적으로 IGCC 또는 PFBC 시스템 내에서 캔들 필터가 집진과 탈진을 위해 장시간 노출될 경우, 점토 결합 탄화규소 캔들 필터, 예를 들면 Dia-Schumalith, FT20(Germany) 필터에서는 일차적으로 무기결합재인 점토의 결정화와 용융이 진행되고, 탄화규소 입자들의 산화가 진행되어 결정화된 실리카, 비정질 실리카, 물라이트화된 알루미늄노실리케이트 등이 표면에 형성되는 것으로 보고되고 있다. 한편 플라이트 결합 알루미늄 캔들 필터(Coors P-100A-1, U.S.)의 경우에는 기공의

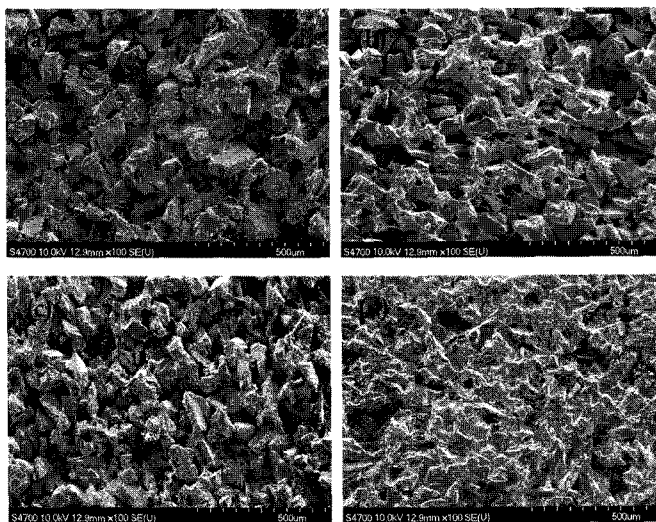


Fig. 10. FE-SEM images of the SiC candle filter matrix surfaces after corrosion test at 600°C, 960h in simulated IGCC syngas atmosphere: (a) F150ME (b) F150MR, (c) F180ME (d) F180MR.

벽을 따라 광범위한 물라이트화가 진행되어 회장석(anorthite) 등의 결정상 입자들이 형성되어 SiC 입자들 표면으로 확산된다고 보고하고 있다.⁹⁾

그러므로 본 연구에서는 물라이트를 무기결합재로 사용하였기 때문에 위에서 언급한 연구자의 결과 중에서 물라이트를 무기결합재로 사용한 알루미늄질 캔들 필터에서와 같은 현상이 지배적으로 발생할 수 있을 것으로 판단된다. 또한 래밍성형 소결체에서 이러한 현상이 상대적으로 광범위하게 나타난 이유는 압출성형 소결체에 비해 상대적으로 SiC 입자들 간에 결합이 조밀하게 이루어진 지지층 상태에서 합성가스와의 반응에 의한 silica-enriched 결정상들이 SiC 입자들 표면을 따라 빠르게 확산되어 반응 생성물을 형성시켰기 때문인 것으로 판단된다.

한편 2400시간 부식 후의 미세구조 사진인 Fig. 11을 보면 960시간에서의 미세구조와도 다른 파단면 조직을 하고 있음을 알 수 있다. 즉, 960시간까지의 부식 시편들에서 볼 수 있었던 지지층 SiC 입자들 사이에 존재하던 합성가스와의 반응에 의한 silica-enriched 결정상들로 예측되었던 생성물 상들이 사라져 깨끗한 파단면을 이루고 있는 것을 확인할 수 있다.

이러한 현상은 지금까지의 저배율($\times 100$) 사진에서는 명확하게 확인할 수 없으나, F180 mesh로 제조된 소결체에 대한 600°C, 960시간과 2400시간 부식 후의 F180ME와 F180MR 시편에 대하여 부식 전후의 고배

율($\times 1000$) 사진인 Fig. 12와 Fig. 13를 보면 더욱 명확히 확인이 가능하다. 즉, Fig. 12 (c), (d)와 Fig. 13 (c), (d)를 서로 비교하여 보면, 960시간 부식 시편에서 보여지는 입자들 neck 부분에 주로 생성되어 있는 미세한 입자들이 2400시간 부식 후에 거의 사라져 있음을 확인할 수 있다. 또한 압출성형된 소결체인 Fig. 12, Fig. 13 (c)와 래밍성형된 소결체인 Fig. 12, Fig. 13 (d)의 960시간과 2400시간 부식 후의 미세구조가 크게 다른 양상을 나타내고 있는 것도 확인할 수 있다. 이러한 현상은 합성가스와의 반응 생성물로서 neck 부분에 집중적으로 존재하던 결정상들이 2400시간의 부식 분위기에서 노출되는 동안 새로운 공용액상을 형성하면서 지지상을 형성하고 있는 SiC 입자들과 결합이 되고 있음을 예측할 수 있었다.

4. 결 론

석탄 가스화 복합발전(IGCC)이나 석탄이용 합성석유 제조(CTL) 공정에 적용하기 위한 다공성 SiC 캔들 필터 소재 개발을 위해 비점토계 무기바인더를 선정, 사용하고, 필터 형상화 공정으로 래밍성형과 진공 압출성형 방법으로 1mm급 시작품 크기의 캔들 필터를 형상화한 후, 1400°C 공기 분위기에서 소성하여 성형방법에 따른 캔들 필터 지지층 소결체의 물리적 및 기계적 특성을 분석하고, IGCC 가스화기 배기가스와 동일한 성

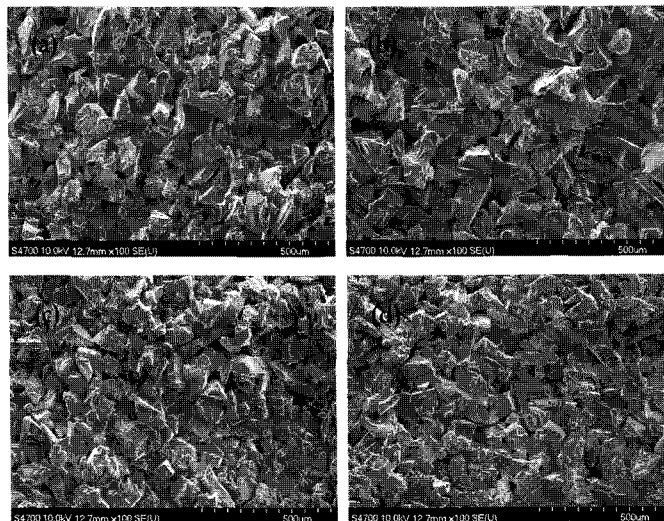


Fig. 11. FE-SEM images of the SiC candle filter matrix surfaces after corrosion test at 600°C, 2400h in simulated IGCC syngas atmosphere: (a) F150ME (b) F150MR, (c) F180ME (d) F180MR.

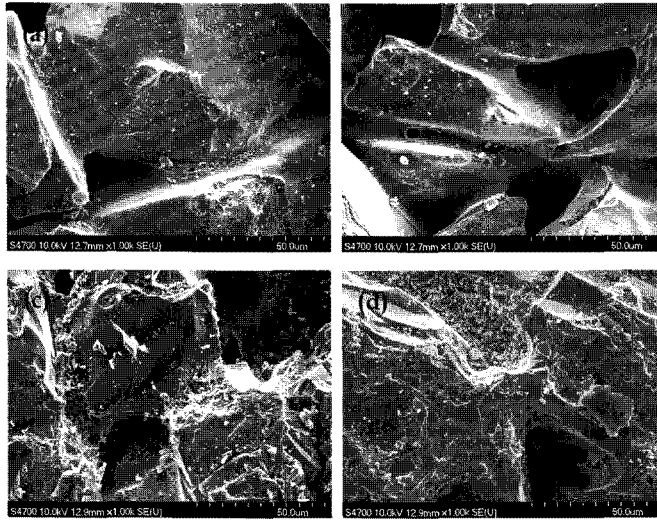


Fig. 12. FE-SEM images of the SiC candle filter matrix surfaces after corrosion test at 600°C, 960h in simulated IGCC syngas atmosphere: (a) As-received, F180ME (b) As-received, F180MR, (c) After corroded, F180ME (d) After corroded, F180MR.

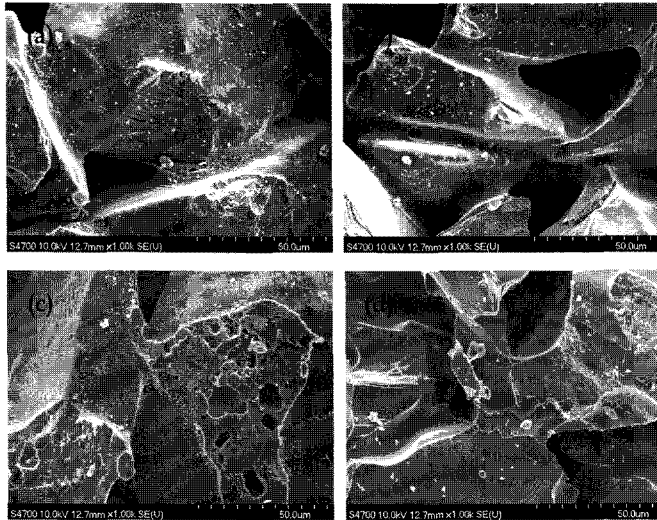


Fig. 13. FE-SEM images of the SiC candle filter matrix surfaces after corrosion test at 600°C, 2400h in simulated IGCC syngas atmosphere: (a) As-received, F180ME (b) As-received, F180MR, (c) After corroded, F180ME (d) After corroded, F180MR.

분의 모사 합성가스를 제조하여 600°C에서 장기 부식 실험을 수행하여 소재의 특성을 평가한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

지지층 입자 크기에 대한 영향을 고찰한 결과, 출발원료인 SiC의 입자 크기가 작아질수록, 성형방법에 관계없이 소결밀도는 1.67~1.78 g/cm³에서 1.71~1.97 g/cm³로

증가하고, 기공률은 46.2~38.5%에서 43.2~26.3%로 감소하고 있음을 확인하였다.

성형방법에 따른 영향을 고찰한 결과, 래밍성형한 지지층 소결체의 경우 소결밀도는 1.78~1.97 g/cm³, 기공률은 38.5~26.3% 범위를 나타내고 있어 래밍성형에 의한 지지층 소결체의 경우가 상대적으로 소결밀도가 높

으며, 기공률이 낮은 경향을 나타내고 있었다.

성형방법별 및 지지층 SiC 입도조성별 3점-굽힘강도 측정 결과, 성형방법에 관계없이 동일한 지지층 출발원료 입도에서는 래밍성형에 의한 지지층 소결체가 높은 강도 값을 나타내고 있으며, 출발원료의 입자 크기에 의한 차이는 래밍성형의 경우에는 F150MR은 35 MPa, F180MR은 45 MPa로서 약 10 MPa의 차이를 보이고 있었다.

각각의 소결체에 대한 기공분포를 측정한 결과, F150ME는 35 μm , F150MR은 30 μm , F180ME는 25 μm , F180MR은 20 μm 범위를 나타내고 있었다.

IGCC 모사 합성가스에서 600, 2400시간 부식 후, 상온 굽힘강도를 측정한 결과, 압출성형에 의한 지지층의 경우 부식시간이 경과함에 따라 강도 값이 저하되는 경향을 나타내고 있었으며, 래밍성형 지지층의 경우에는 반대로 다소 강도 값이 약 30% 증가하는 경향을 나타내고 있었다.

감사의 글

본 연구는 지경부 에너지자원기술개발사업 에너지용 복합시스템과 산업기술이사회 기본연구사업의 지원에 의해 수행되었습니다.

참고문헌

1. Ohzawa Y., Nomura K. and Sugiyama K., 1998: "Relation between Porosity and Pore Size or Pressure Drop of Fibrous SiC Filter Prepared from Carbonized Cellulose-

Powder Preforms", *Mater. Sci and Eng.*, **A255**, 33-38.

2. Stringer J. and Leitch A. J., 1992: "Ceramic Candle Filter Performance at the Gremethopre (UK) Pressurized Fluidized Bed Combustor", *J. Eng. Gas Turb. Power-T ASME*, **114**, 371-379.
3. Hajek S. and Peukert W., 1996: "Experimental Investigations with Ceramic High-temperature Filter Media", *Filtration & Separation*, **34**(1), 29-37.
4. Chaudhuri M., Verma S. R. and Gupta A., 1994: "Performance Evaluation of Ceramic Filter Candles", *J. Environ. Eng.*, **120**, 1646-1651.
5. Judkins R. R., Stinton D. P. and DeVan J. H., 1996: "A Review of the Efficacy of Silicon Carbide Hot Gas Filters in Coal Gasification and Pressurized Fluidized Bed Combustion Environments", *Transactions of the ASME*, **118** 500-506.
6. M. A. Alvin, 2004: "Filter Component Assessment - Ceramic Candles-", Final Report, DOE/NETL Contract No. DE-AC21-94MC31147, pp.8-24.
7. R. A. Newby, T. E. Lippert and M. A. Alvin, G. J. Burck and Z. N. Sanjana, 1999: Status of Westinghouse Hot Gas Filters for Coal and Biomass Power System", *J. Eng. Gas Turb. Power-T ASME*, **121**, 401-408.
8. R. Westerheide, J. Adler, A. Walch, W. Volker, H. Buhl and D. Fister, 1990: "High Temperature Gas Cleaning", Vol. II, Dittler A., Hemmer G. and Kasper G., (Ed.), Institut für Mechanische Verfahrenstechnik und Mechanik der Universität Karlsruhe, Germany, pp. 255-287.
9. P. Pastila, V. Helanti, A. P. Nikkila and T. Mantyla, 2001: "Environmental Effects on Microstructure and Strength of SiC-based Hot Gas Filters", *J. Eur. Ceram. Soc.*, **21**(9), 1261-1268.



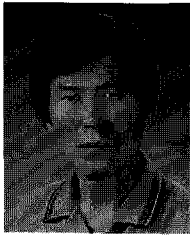
韓寅燮

- 명지대학교 요업공학과 학사
- 명지대학교 무기재료공학과 석사 (구조재료)
- 명지대학교 무기재료공학과 박사 (구조재료)
- 한국에너지기술연구원 융복합재료연구센터 센터장
- 현 한국에너지기술연구원 반응분리소재연구센터 책임연구원



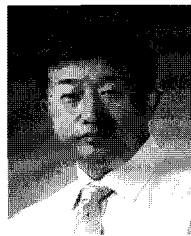
徐斗源

- 한밭대학교 무기재료공학과 학사
- 배재대학교 무기재료공학과 석사
- 현 한국에너지기술연구원 반응분리소재연구센터 선임기술원



洪 起 錫

- 대전공업대학교 금속공학과 학사
- 청주대학교 공업재료과 석사
- 현 한국에너지기술연구원
반응분리소재센터 책임기술원



禹 相 國

- 연세대학교 요업공학과 학사
- 한국과학기술원 무기재료공학과 석사
- 한국과학기술원 무기재료공학과 박사
- 한국에너지기술연구원
에너지신소재연구부 부장/센터장
- 한국에너지기술연구원
에너지재료연구센터 센터장
- 한국에너지기술연구원
융복합재료연구센터 책임연구원
- 현 한국에너지기술연구원
선임연구본부장

《광 고》 본 學會에서 發刊한 자료를 판매하오니 學會사무실로 문의 바랍니다.

- * EARTH '93 Proceeding(1993) 457쪽, 價格 : 20,000원
(The 2th International Symposium on East Asian Resources Recycling Technology)
- * 자원리사이클링의 실제(1994) 400쪽, 價格 : 15,000원
- * 학회지 합본집 I-VIII 價格 : 40,000원, 50,000원(비회원)
(I : 통권 제1호~제10호, II : 통권 제11호~제20호, III : 통권 제21호~제30호, IV : 통권 제31~제40호,
V : 통권 제41호~제50호, VI : 통권 제51호~제62호, VII : 통권 제63호~제74호, VIII : 통권 제75호~제86호)
- * 한 · 일자원리사이클링공동워크샵 논문집(1996) 483쪽, 價格 : 30,000원
- * 한 · 미자원리사이클링공동워크샵 논문집(1996) 174쪽, 價格 : 15,000원
- * 자원리사이클링 총서II(1997년 1월) 311쪽, 價格 : 18,000원
- * '97 미주 자원재활용기술실태조사(1997년) 107쪽, 價格 : 15,000원
- * 日本의 리사이클링 産業(1998년 1월) 395쪽, 價格 : 22,000원, 발행처-文知社
- * EARTH 2001 Proceeding (2001) 788쪽, 價格 : 100,000원
(The 6th International Symposium on East Asian Resources Recycling Technology)
- * 오재현의 자동차 리사이클링기행(2003년 2월) 312쪽, 價格 : 20,000원, 발행처-MJ미디어
- * 리사이클링백서(자원재활용백서, 1999년) 440쪽, 價格 : 15,000원, 발행처-文知社
- * 리사이클링백서(자원재활용백서, 2004년) 578쪽, 價格 : 27,000원, 발행처-淸文閣
- * 리사이클링백서(자원재활용백서, 2009년) 592쪽, 價格 : 30,000원, 발행처-淸文閣
- * EARTH 2009 Proceeding (2009) 911쪽, 價格 : 100,000원
(The 10th International Symposium on East Asian Resources Recycling Technology)