



[요약문]

저에너지 소모를 위한 대책으로 장치설비의 고효율화를 이루어 나가고 있으나, 고온·고압 등의 극한환경 하의 공정이 증가하면서 상기의 조건 하에서도 안정적인 작동 가능한 다공질 세라믹스를 이용한 촉매기술 또는 포집·분리기술에 대한 필요성이 부각되고 있다. 본 고에서는 다공성 세라믹 소재가 특별히 유효하게 대응 가능한 대기오염과 관련하여 오염원 물질 및 오염의 실태를 살펴보고, 각종 다공성 세라믹스의 제조방법과 이에 따른 소재특성을 소개하고 시장의 현황과 전망을 정리하였다. 또한 다공성 세라믹 소재의 가장 대표적인 활용 형태인 하니컴 구조체의 제조방법 및 특성에 대하여 기술하고, 다공성 세라믹 소재의 실제 활용과 관련해서는 오염물질을 입자상물질과 가스상물질로 대별하여 대표적인 사용처와 소재를 수록하였으며, 차세대 신개념 필터로 연구 중인 반응소결 질화규소에 대해 언급하였다.

1. 서론

소요 에너지의 약 97%를 수입에 의존하고 있는 우리나라의 실정상 에너지의 안정적 확보, 에너지 저소비형 경제·사회 인프라의 구축 및 기후변화협약의 효율적 대응 등은 국가생존전략이라고 해도 과언이 아니다. 이러한 도전들을 비용효과적으로 극복하는 길은 고효율·고성능 에너지 절약기기 및 대체에너지 기기의 개발을 통한 기술력의 강화로 이룩할 수 있다. 특히 기후변화협약이 발효된 현재의 경우에는 에너지와 환경이 산업의 흐름을 바꾸어 가고 있는 키워드로 그 위치를 확고히 하고 있으므로 에너지 다소비 설비나 시스템에 사용되는 소재와 부품을 획기적으로 개선하는 에너지 절약 기술 및 청정 환경 기술의 개발이 매우 시급한 상태이다. 이와 같은 맥락에서 환경오염의 방지는 자원의 재활용, 에너지 절약 및 신재생 에너지 개발 등과 같은 “녹색기술”의 일환으로 그 중요성이 증가되면서 이에 대한 연구개발에 관심이 확대되고 있다.

특히 대기오염의 경우, 오염의 매체가 되는 공기는 경계가 없으며, 취사·선택이 가능한 물이나 식품과는 달리 호흡을 위한 일상의 활동에서 선별하는 것도 불가능하므로, 양호한 대기환경의 달성 및 유지는 모든 선진국가의 중요한 정책과제로 되어 있다. 대기오염은 더 이상 일정 지역 또는 국지적인 문제가 아니고 국가 또는 광범위한 지역문제로 나타나고 있으며, 특히 공기를 통한 오염원들의 확산특성은 매우 크기 때문에 이에 대한 제어는 국내의 환경오염 뿐만 아니라 지구환경보호 관점에서도 매우 중요하다고 할 수 있다. 한편, 지구온난화의 가장 큰 원인으로 지적되고 있는 이산화탄소의 배출을 억제하는 기술 혹은 이산화탄소를 포집하여 무해성 가스로 전환하는 기술과, 에너지원으로서의 수소분리 기술의 개발은 글로벌적인 환경·에너지 대책의 일환으로서 최우선적으로 개발되어야 할 기술 중의 하나이다^[1].

본고에서는 오염방지 및 정화의 수단으로서 생물학적 처리법이 더욱 효과적인 토양오염과 수질오염은 논외로 하

고, 필터 또는 담체에 의한 기계적·화학적 대응이 유효한 대기오염과 관련된 다공성 세라믹스의 활용 현황과 전망에 대해 기술하고자 한다.

2. 대기환경 오염의 실태

일반적으로 대기오염물질이란 주로 매연, 먼지, 가스 및 악취 등을 말하는데, 화학성분 및 성상별로 구분하여 그중 탄소산화물(COx), 유황산화물(SOx), 질소산화물(NOx), 휘발성 유기화합물(VOC) 및 입자상물질(PM)은 5대 오염물질로 분류되어 각종 환경법에 의해 배출량이 규제되고 있다. 이들 중 기상 또는 휘발성의 COx, SOx, NOx 및 VOC는 촉매기술을 이용하여 분해하는 것이 가능하고, 액상 및 고상의 PM은 필터에 의한 기계적 포집에 의해서만 효과적인 제거가 가능하다.

우리나라의 발생원별 대기오염물질 배출 현황을 분석한 자료에 의하면, 산업시설이나 생활공간 등의 고정원에 비해 수송수단 등의 이동원에 의한 비중이 상당히 큼을 알 수 있다²⁾. 가스상 오염물질은 내연기관 및 연소기술의 개량, 연료의 청정화(저유황함유) 등에 의해 근본적으로 발생량을 줄이는 방법 이외에도 다공성 담체에 촉매를 담지 시켜 분해 또는 무해성분으로의 변환 등에 의해 배출량을 감소시키는 것이 가능하다. 한편, 입자상물질(PM)은 발생원과 발생환경에 따라서 미연탄소, 회, 금속 및 중금속 등의 액상 및 고상의 입자들로 이루어져 있다^{3,4)}. PM에 의한 사회·경제적 손실은 지대한데, 인체에 침착되어 유해한 것은 물론 시계를 제한하고 대기 중에서 반응하여 2차 오염물질을 생성함으로써 쾌적한 환경을 파괴하며 각종 설비와 장치의 효율저하, 오작동 및 고장 등을 유발한다. PM에 대한 문제점의 인식을 계기로 최근에 들어서는 실제로 생활공간에서 어느 정도의 PM 농도에 노출되어 있는가에 대한 연구도 활발하게 진행되고 있다. (그림 1)은 서울에 소재한 대학교의 도로변과 강의실 내부에서 수행한 포집실험의 결과를 나타낸 것으로 실내에서도 실외 수준의 50% 정도에 가까운 PM이 검출되고 있음이 밝혀졌다⁵⁾.

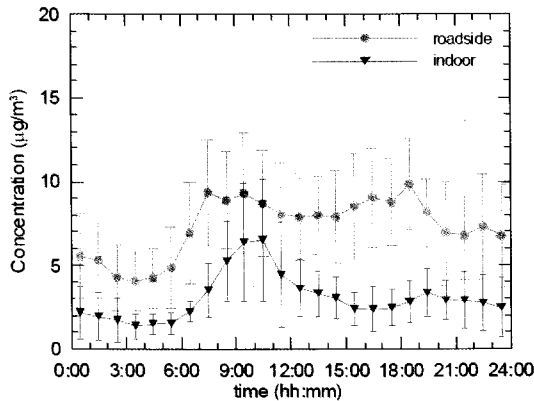


그림 1. 실외 및 실내에서 검출된 PM 농도

3. 다공성 세라믹스의 활용

오염의 발생원 및 오염물질에 따라 여러 종류의 습식 및 건식 분리기술이 실용화되어 있지만, 현재 대부분의 경우 유기질 소재 기반의 필터 및 담체가 주로 상용화되어 있다. 주지하고 있는 바와 같이 세라믹스는 고유의 소재특성에 의해 유기질 소재가 성능을 발휘할 수 없는 고온·고압 또는 부식성의 환경에서 사용이 가능한 유일한 소재이며, 재

생에 의해 2차오염이 없는 재활용성이 우수한 특징을 갖고 있다.

3.1 다공성 세라믹스의 소재 특성 및 응용

다공성 세라믹스의 소재특성과 이를 활용한 응용분야를 <표 1>에, 제조방법에 따른 기공특성과 이에 적합한 응용을 <표 2>에 각각 정리하였다.

표 1. 다공성 세라믹스의 소재특성과 응용

특성	응용 분야
저밀도, 고기공, 단열성	단열재, 내화물, 연삭수돌, 흡음재, 경량건축재, 생체재료
유체투과성	용융금속필터, CO ₂ 분리막, 분진제거, 정수
비표면적	흡착재, 배기가스정화용, 이온교환수, 센서, 미생물담체
충전성	신기능 나노 복합재료

표 2. 다공성 세라믹스의 제조 방법에 따른 기공특성과 응용

제조 방법	특징	기공크기 및 형태	응용
입자충전법 (소결법)	-간단제조공정 -기공크기는 출발입자 크기에 의존 -고온소결, 비경제적 -기공크기, 기공률 제어 곤란	-0.1~600mm -기공률 40% 이내 -고립기공 다수	크로마토그래피매체, 촉매용 담체
고분자 스폰지법	-간단제조공정 -기공크기는 출발입자 크기에 의존	- 100mm~5mm - 기공률 90% 내외 - 망목 구조	유체투과용 필터, 용융금속 필터
발포법	- 기공크기, 기공률 제어 용이 - 대표적 방법	- 수 십 - 수 백 mm - 기공률 80% 내외 - 연속기공 가능	가스 필터, 수막 재료
기공 전구체법	- 간단 공정, 경제적 - 저강도 - 기공크기는 전구체 크기와 함량에 좌우	- 수 십 - 수 백 mm - 기공률 70% 내외 - 연속기공 가능	수막 재료, 열교환 재료, 촉매담체
졸겔법	- 고균질, 고순도 출발물질 요구 - 복잡 제조공정, 고비용 - 유기용매 취급	- 2 - 100 nm - 기공률 90% 이내 - 고립기공 다수	마이크로 필터, 센서, 유무기 복합 광학 재료

3.2 다공성 세라믹 필터와 막 및 담체

한편, 다공성 세라믹스를 활용 양태별로 분류하면 다공성 세라믹 소재 자체가 최종 제품인 필터 및 막 등이 있고, 중간재 역할로서는 촉매 코팅을 위한 담체로 사용되기도 한다.

3.2.1 세라믹 필터 및 막

대기정화를 위한 세라믹 필터나 막은 주로 고온가스의 여과, 분리 및 정제를 위하여 사용되는데 이는 세라믹스의 우수한 내열성, 내식성 및 내열충격성 등을 이용한 것이다. 이러한 용도의 세라믹 필터나 막은 주로 경유 차량의 매연이나 발전용 석탄 연소 시의 입자상물질과 같은 고온가스 중의 고체를 제거하기 위하여 개발되어져 왔다. 특히 국내의 경우 앞 절에서 언급한 바와 같이 대기오염 중 자동차에 의한 오염이 가장 심각한 요인이며 이의 상당 부분이

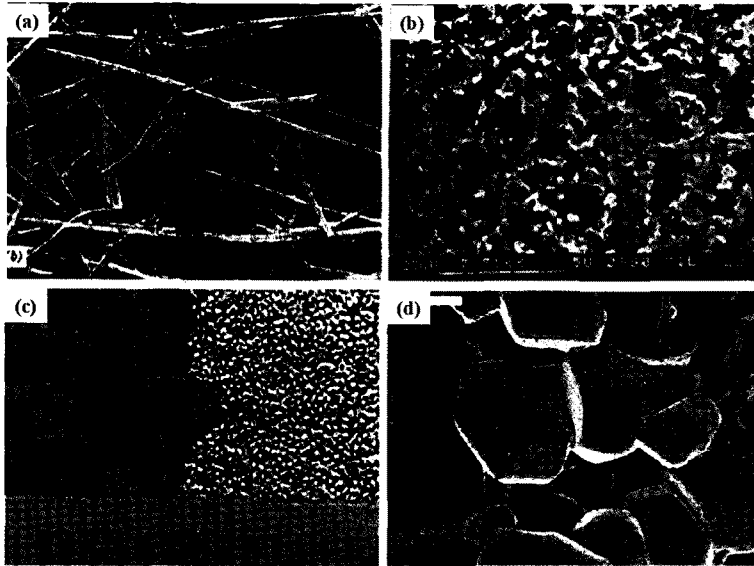
경유 차량에 의한 것이다. 경유 차량의 경우 휘발유 차량에 비해 CO와 HC 등의 배출은 적지만 NOx와 PM의 배출량은 우려할 수준으로 높기 때문에 이를 개선하기 위한 다각도의 노력이 경주되고 있다. 즉 연료의 개선, 엔진의 개선 그리고 후처리장치의 부착 등이 그것이다. 이 중 후처리장치는 입자상물질을 포함한 배기가스가 다공성 필터를 통과 시 여과되어 입자상물질을 제거하는 장치로 이에 사용되는 필터를 통상 DPF(diesel particulate filter)라 한다. DPF와 비슷한 역할을 수행하는 화력발전소의 고온 핫가스 필터 등에 대해서는 6장에서 상세히 기술한다. 막(membrane)은 일반적으로 필터에 비해 보다 미세한 기공을 갖는 물질로 통상 그 기공크기에 따라 정밀여과막, 한외여과막 그리고 역삼투막으로 구분되어진다. 막의 소재로는 다양한 재료가 사용되어지나 세라믹 소재로는 주로 알루미나, 지르코니아, 카본, 제올라이트 그리고 유리 등이 사용되어진다. 일반적으로 세라믹 막은 통기성을 높이고 기계적 특성을 향상시키기 위해 지지체 위에 구비하며 그 지지체와 막 사이에 결합성을 향상시키기 위한 중간층을 만들기도 한다. 세라믹 막은 이미 폐수처리, 미세분진의 제거, 산기관(aerator) 등에 사용되고 있는데, 특히 지구온난화의 주범으로 간주되고 있는 이산화탄소의 분리 및 회수에도 세라믹 막을 이용하려는 연구가 활발하다. 즉 이산화탄소의 경우 상온에서는 불활성이나 고온에서는 반응성이 높은 성질을 가지고 있기 때문에 내열성이 우수한 세라믹 막을 사용하여 고온에서 분리 시 이러한 활성을 효과적으로 이용하여 분리효율을 높일 수 있다⁶⁾. 최근에는 고온일수록 분리효율이 높은 것이 실증되어 고온 내구성이 탁월한 비산화물계의 지지체와 분리막에 대한 관심이 높아지고 있다.

3.2.2 세라믹 촉매 담체

세라믹 소재를 활용한 대기오염 정화분야 중 가스상 유해물질을 포집하는 대표적인 것으로 휘발유 자동차에 장착되는 배기가스 정화용 촉매담체를 할 수 있다. 국내의 경우 1987년부터 모든 휘발유 차량에 촉매전환기의 부착을 의무화하였는데 이를 통하여 배기가스 중의 CO, HC, NOx 등 유해가스가 정화되어 배출되게 된다. 이러한 촉매전환기에 쓰이는 촉매담체를 그 모양으로 구분하면 구슬형(pellet type), 하니컴형(honeycomb type), 그리고 와이어 메쉬형(mesh type)으로 구분할 수 있는데 현재 특수한 경우를 제외하고는 세라믹 하니컴 촉매담체가 가장 광범위하게 채택되고 있다. 세라믹 하니컴 담체의 소재로는 코오디에라이트가 가장 대표적이는데 이는 동 소재의 저열팽창계수와 우수한 내열성을 이용한 것이다. 일반적으로 자동차용 촉매전환기는 이러한 코오디에라이트 담체에 그 비표면적을 향상시키기 위해 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 를 코팅하고 그 위에 다시 Pt, Rh, Pd 등의 촉매를 코팅한 후 이를 금속제 캔으로 감싸서 제조한다. 한편 세라믹 촉매 담체는 상기의 자동차용 촉매 담체뿐만 아니라 각종 공장, 발전소, 소각로 등의 유해가스를 제거하기 위한 용도로도 널리 활용되고 있다. 즉 NOx를 제거하기 위하여 가장 일반적으로 사용되어지는 방법은 선택적 촉매환원법(SCR; selective catalytic reduction)이라 할 수 있는데, 이는 SCR법이 유해가스의 처리효율이나 경제성면에서 우수하기 때문이다. 이 방법은 배기가스를 촉매와 접촉시키면서 암모니아와 같은 환원성 물질을 분사하여 질소산화물을 질소와 물로 환원시키는 기술로, 각종 세라믹스가 이 공정에서의 촉매(제올라이트, 알루미나 등)나 촉매 담체(코오디에라이트, 알루미나, 물라이트, 제올라이트, 섬유형 세라믹스 등)로 이용되고 있다. 이외 화학공장, 도장공장, 인쇄공장 등에서 배출되는 휘발성 유기화합물(VOCs)의 제거를 위한 촉매 담체로도 분체 및 각종 형상의 다공성 세라믹스가 사용되고 있다.

3.3 다공성 세라믹스의 미세구조에 의한 분류

세라믹 소재 필터를 내부 미세구조의 형상으로 구분하면 (그림 2)와 같이 섬유상 필터, 멤브레인 필터, 입자충전형 필터 및 소결 필터 등으로 구분할 수 있다.



(a) Fiber filter, (b) Porous membrane filter, (c) Granular bed filter, (d) Sintered filter

그림 2. 세라믹 필터의 내부 구조

4. 대기환경 정화용 다공성 세라믹 산업의 현황 및 전망

세라믹 다공체는 자동차 및 발전소용 분진제어 필터, 기체 및 수질 정화용 분리막, 초단열재, 차세대 연료전지, 촉매, 센서, 토양처리 및 인체친화성 재료 등에 매우 다양하게 응용되고 있다. 대량생산·대량소비의 생활 형태와 산업의 고도화가 전 지구적으로 점차 확대되어감에 따라 각종 유해성 물질의 발생량은 급격히 증가하고 이들의 발생원은 고온·고압 등의 극한환경인 경우가 증가하고 있기 때문에 이들의 배출억제를 위한 세라믹 필터의 수요는 증가일로에 있다. 2005년도 기준의 세계 및 국내의 환경 시장과 세라믹 담체 시장의 규모를 <표 3>에 정리하였다^[7,8]. 세라믹 담체는 전체 담체의 18% 정도로 현재까지는 유기물 담체가 주도를 하고 있지만, 앞에서 언급한 사유들에 의한 지속적인 증가를 통해 2007년에는 국내 세라믹 담체 시장이 90억 원 정도가 형성된 것으로 파악된다.

표 3. 세라믹 담체 시장 규모

	환경 시장	담체 전체	세라믹 담체
세계	700조원	3조4,000억 원	6,130억 원
국내	18.6조원	450억 원	81억 원

자동차 배출가스에 대한 대기오염의 영향은 자동차 산업계에도 영향을 미치고 있다. 선진국에서는 자동차 배출가스의 과량 배출 등을 이유로 수입규제 등 자국 산업을 보호하려는 조치를 취하고 있다. 각국이 자동차 배출물질에 대한 대기오염으로 인해 배출규제 기준을 강화하고 국제적으로 협약을 체결하는 상황에서 저공해 자동차에 대한 기술 개발은 필수불가결인 것이다. 상기의 데이터에는 DPF용 세라믹 필터가 제외되어 있는데, 이를 포함하게 된다면 오히려 증가하는 시장규모가 형성되어 있다^[9]. DPF용 필터소재의 시장규모를 도출하기 위해서는 운행차 및 제작차의 정확한 계수와 함께 DPF 탑재율을 추정할 수 있어야 한다. 자동차 대수는 OICA(International Organization of Motor Vehicle Manufacturers)의 최신 데이터를 근거로 하였으며, 탑재율은 각국의 규제정도와 보급추세를 고려하

여 산정하였다. 운행차의 경우, 차량성능 대비 DPF 장착비용의 효율성을 고려하여 1997년 이후 출시 차량에 한정함으로써 대상 차량 대수를 계수하였다. 현재 대형 DPF 장치의 가격은 약 800만원, 소형의 경우 약 200만 원 정도이며, 필터소재가 DPF 장치에서 차지하는 가격비중은 각각 100만원과 20만 원 정도로 알려져 있다. 상기의 현재 가격과 향후 예상되는 대량생산에 의한 가격 안정화를 고려하여 대형차와 소형차에서 필터 자체의 가격은 각각 75만원과 15만원으로 책정하여, <표 4>와 <표 5>에 2011년 기준으로 각각 세계시장과 국내시장의 필터에 대한 예상규모를 나타내었다.⁶⁾

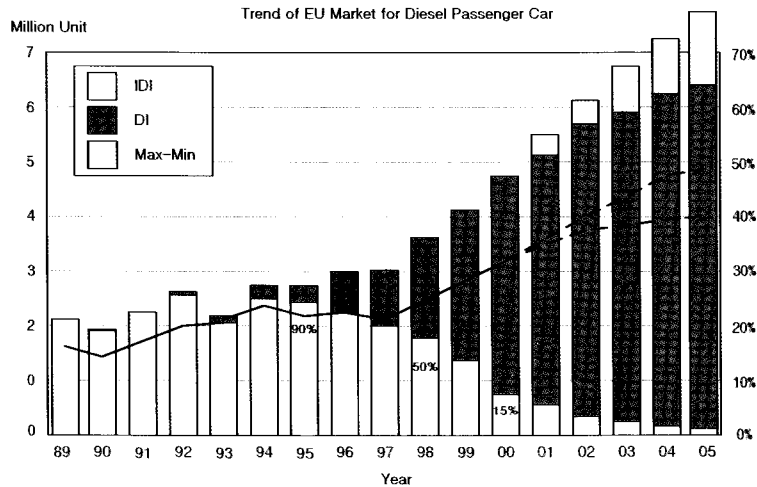


그림 3. 유럽에서의 승용차용 경유자동차 보급 추세

표 4. DPF 필터의 세계시장 규모

차량 대수 단위 : ×1,000,000

차량	운행차				제작차			
	총 차량수	디젤 탑재	DPF 장착	필터 가격	총 차량수	디젤 탑재	DPF 장착	필터 가격
total	456.19	101.63	50.81	11.85조	60.62	17.71	8.85	1.9조
passenger car	316.16	31.62	15.81	2.37조	42.01	8.40	4.20	0.63조
light comm	111.82	55.91	27.95	4.19조	14.86	7.43	3.71	0.56조
heavy comm	23.36	11.68	5.84	4.38조	3.10	1.55	0.78	0.59조
bus & coach	4.85	2.43	1.21	0.91조	0.64	0.32	0.16	0.12조

표 5. DPF 필터의 국내시장 규모

차량 대수 단위 : ×1,000,000

차량	운행차				제작차			
	총 차량수	디젤 탑재	DPF 장착	필터 가격	총 차량수	디젤 탑재	DPF 장착	필터 가격
total	23.29	3.55	1.78	3,210억	3.18	0.78	0.38	667억
passenger car	20.10	2.01	1.01	1,515억	2.77	0.55	0.28	420억
light comm	2.71	1.36	0.68	1,020억	0.36	0.18	0.09	135억
heavy comm	0.25	0.12	0.06	450억	0.03	0.02	0.01	75억
bus & coach	0.12	0.06	0.03	225억	0.02	0.01	0.005	37억

5. 세라믹 하니컴

신소재 개발, 기존 소재의 특성 향상 및 소재 간의 융합화 등은 새로운 산업을 창출하기도 하고, 역으로 기존 산업의 현장에서 특정한 특성을 요구할 때 이에 대응하기 위해서 소재 기술이 개발되기도 하는 등 소재 기술은 지속적으로 눈부시게 발전하고 있다. 새로운 형상의 세라믹 재료가 생겨나고 새로운 용도가 개척되고 있는 중이며 그 중의 하나가 세라믹 하니컴 구조체이다. 세라믹 하니컴 구조체는 20세기 중반부터 열교환기 축열체 혹은 촉매 담체로 개발이 진행되어 왔지만, 1970년대에 들어서 자동차 배기가스 규제에 따른 배출가스 정화용 촉매 담체로 주목되었고 이후 양산기술의 개발에 따라 실용화가 광범위하게 이루어졌다.

5.1 하니컴의 개요

세라믹 하니컴은 벌집형상의 무수히 많은 구멍(이하 셀)들이 뚫려있는 다공성 세라믹 구조체를 통칭하는 것으로, 하니컴의 구조적 특징과 세라믹의 물리적인 특징을 이용하여 다방면에 사용되어지고 있는데 그 특징을 요약하면 다음과 같다.

- 1) 비표면적이 크다.
- 2) 통기성이 우수하여 압력손실이 작다.
- 3) 단열효과가 높다.
- 4) 내구성 및 내식성이 우수하다.

세라믹 하니컴의 재질은 사용환경에 따라 요구되어지는 특성에 의해 선택된다. 세라믹 하니컴의 외관은 원주형, 각주형, 타원주형 및 블록형 등이 있다. 자동차 배기가스용으로는 원주형과 타원주형이, 질소산화물 제거용 촉매 담체로는 각주형이, 탈취촉매 담체용 및 주물 필터 등은 블록형 등이 사용된다.

5.2 하니컴의 제조 방법^[10]

세라믹 하니컴의 제조법으로는 압출법, 패넬적층법, 시트침적법 등이 개발되어 있으며 압출법이 가장 대표적인 방법으로 알려져 있다. 원료를 반죽한 후 셀 형상에 해당하는 망목상 슬리트를 갖는 정밀한 금형을 사용해서 연속해서 압출하는 것으로, 셀 형상이 균일한 일체식 구조로 제조하기 쉬우며 양산방법으로 가장 적합한 공정법이다. 하니컴의 제조공정은 원료를 분쇄·조합하고 가소제 등 첨가제를 혼합한 후 각종의 성형조작을 통하여 벌집형체를 만들고 건조 및 소성하여 단일체로 만드는 것이다. 가압성형의 경우는 원료분말의 가소성이 크게 문제가 되지 않지만 압출성형이나 패넬적층 및 슬립캐스팅과 같은 경우는 원료를 성형하기 좋은 배토나 슬립상태로 만들기 위하여 결합제, 윤활제, 가소제 및 해교제 등 각종 성형조제가 사용된다. 성형조제는 대부분 유기화합물로 MC, PVA, CMC 및 PEG 등이 주로 사용된다. 성형조제의 종류 및 배합 조성은 이론적으로는 정하기가 매우 어려워서 산업현장에서는 실험적으로 정하고 있다.

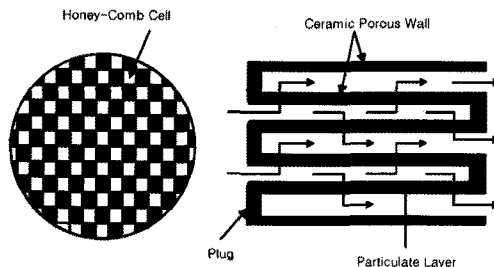


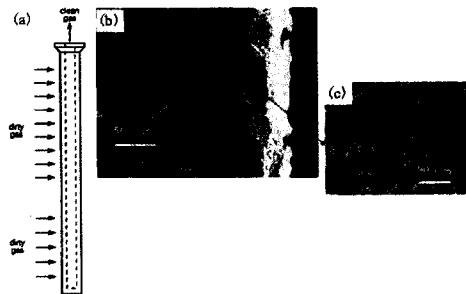
그림 4. 하니컴 타입 세라믹 모노리스 필터의 내부 구조

6. 대기환경 정화용 다공성 세라믹스의 주요 활용

6.1 입자상 물질 대응

PM 포집용으로 가장 많은 연구가 집중되고 있는 섬유상 필터는(그림 2(a)), 서브 마이크로미터에서 100 μm 정도의 직경을 갖는 섬유로 구성되고 70% - 99%의 기공율로 제조 가능하다^[11]. 섬유 사이의 기공체널이 넓기 때문에 통기성이 우수하며, 필터 표면에 포집된 PM에 의해 케이크 층(cake layer)이 형성된 이후에는 나노 PM의 포집효율도 우수한 것으로 알려져 있다. 그러나 섬유상 필터는 초기 운전 또는 재생 후에 케이크 층을 형성하기 이전 단계에서는 넓은 기공체널에 의해 필터의 내부에서 입자를 포집하는 deep-bed filtering 기능이 약한 것이 해결과제로 남아 있다. 그리고 deep-bed filtering으로 내부에 입자가 포집되어 통기성이 저하된 상태에서는 재생에 의해 초기상태로 복원할 수 있는 방법이 결여되어 있고, 섬유상 물질 자체가 공정 전반 및 사용단계에서도 탈락 및 비산에 의해 PM화할 수 있는 위험성이 내재하고 있는 것이 지적된다^[11].

현재 석유에너지 고갈로 인한 대체에너지 및 청정에너지 개발에 관한 많은 연구가 전 세계적으로 이루어지고 있다. 그 중 아직 많은 매장량을 보유하고 있는 에너지원인 석탄의 효율적인 활용과 질 좋은 에너지원으로 사용하기 위한 청정에너지 개발 분야가 중요시 되고 있다. 최근 새롭게 제안되어 상용화가 시작되고 있는 신 발전공정인 석탄가스화복합발전(IGCC)^[12]과 가압유동층연소(PFBC)^[13]는 석탄연소에서 발생된 고온의 배가스를 직접 가스터빈과 연료전지를 이용하여 발전시키기 때문에 열역학적 연소효율과 대기환경오염방지 측면에서 아주 우수하고 효율적인 기술로 평가되고 있다. 운전온도와 운전압력은 IGCC의 경우 450-500 $^{\circ}\text{C}$, 20-30bar이며 PFBC의 경우 800-900 $^{\circ}\text{C}$, 10-15bar로 종래의 화력발전의 효율인 35%를 크게 개선한 50% 정도가 얻어지고 있다. 위와 같은 고온고압의 배가스를 직접 가스터빈이나 연료전지에 사용하기 위해서는 배가스 내에 존재하는 고체입자상 물질인 분진을 필히 제거해야하는 과정을 거쳐야 한다. 캔들 필터는 구조가 간단하고 설치 및 제조가 용이하여 상기의 목적으로 가장 많이 채용되고 있는데, 유입된 함진 기체가 세라믹 캔들 필터의 표면에 포집되고 청정기체는 필터의 내부를 통하여 외부로 배출되는 방식에 의해 작동한다(그림 5(a)). 일반적인 규격은 직경 60mm, 두께 10~20mm 및 길이 1,000~1,500mm 이다. 필터의 구조는 기공직경이 다른 이중층으로 구성되어 있는데, 지지층(그림 5(b))은 기공율 20-40%와 기공크기 40-70 μm , 코팅층(그림 5(c))은 두께 100-200 μm 와 기공크기 약 10 μm 가 적당하다. 캔들 필터의 단점으로는 길이의 한계로 적은 비표면적(0.25-0.27 m^2)과 집진 시 높은 압력 손실, 반복 역세정의 기계적 충격에 의한 균열발생 및 고온에서 반응성 가스와 소결조제 결합상 간의 반응에 의한 소재특성의 열화와 같은 문제점을 해결할 필요가 있다.



(a) 작동원리 모식도, (b) 지지층의 미세구조, (c) 코팅층의 미세구조

그림 5. 핫가스필터용 캔들 필터

한편, DPF용 필터로서 산화물계와 비산화물계의 세라믹 소재가 개발되어 장착되고 있는데 국내외의 개발현황을 <표 6>에 정리하였다. 디젤엔진을 사용하는 경유자동차는 가솔린자동차에 비해 20%이상 열효율이 높아 연료절감

효과를 보일 뿐만 아니라, 문제가 되고 있는 온난화 가스인 이산화탄소 배출량에 있어서도 약 10%에 불과하기 때문에 경제성·환경친화성이라는 관점에서 당연 주목을 받고 있다. 유럽에서는 운용차중 경유자동차 비율이 50% 정도로 매우 급속히 증가하고 있는 것은, 연비 및 이산화탄소 저배출 등의 장점이 인류복지 및 지구환경에 크게 기여할 것으로 기대하기 때문으로 사료된다. 고효율과 환경친화성이라는 장점을 가진 디젤엔진이지만, PM과 NOx 배출량은 오히려 가솔린엔진에 비해 현저히 높기 때문에 실용화를 위해서는 이의 저감기술이 우선적으로 요구된다.

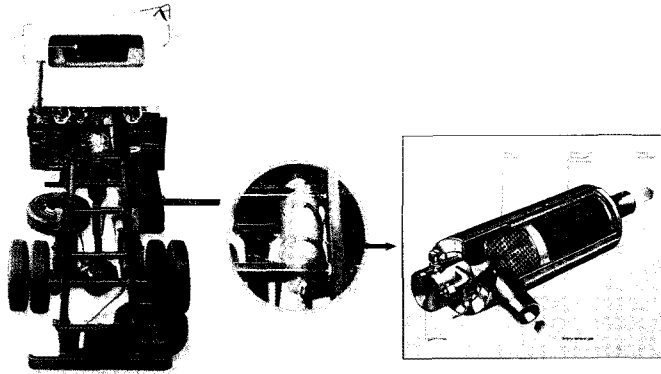


그림 6. 디젤자동차 DPF(매연여과장치)의 장착 위치 및 내부구조

표 6. 국내외 필터 소재 관련 연구 현황

연구수행 기관		연구개발의 내용	연구개발성과의 활용현황
국외	코닝	중/대형차용 코오디에라이트 필터	상용화
	코닝	소형용 알루미늄 타이타네이트 필터	실차 테스트 완료
	Ibiden	소형용 재결정 SiC 필터	상용화
	NGK	소형용 반응소결 Si-SiC 필터	상용화
	Dow	소형용 몰라이트 필터	실차 테스트 완료
국내	(주)세라컴	DOC용 코오디에라이트 필터	
	칸세라	소형용 반응소결 천연광물-SiC 필터	

PM은 미국 CARB(California Air Resources Board)에서 51.7°C 이하의 공기로 희석되어 필터에 포집된 자동차 배출 성분 중 응축성분을 제외한 모든 배출성분(fines, dust, mist, fog, smog 등)이라고 정의된다. 디젤엔진에서 PM은 온도 1000-2800K, 압력 50-100atm 조건에서 수백만분의 1초 사이에 생성되며, 국부적으로 공기가 과부족한 곳에서 긴 고리를 가진 분자가 열분해 시 산소부족으로 발생한다. 탄소원자가 12-22개의 범위이며, H/C 2의 원료가 연소에 의한 화학반응으로 직경 20-30nm의 입자 수백개가 뭉쳐진 형태이다. 아래의 (그림 7)은 PM의 중량분포 및 수량분포를 나타낸 것으로, 엔진에서 배출되는 PM은 중량기준에서는 입자직경이 0.1-1 μ m에 집중되어 있으나 수

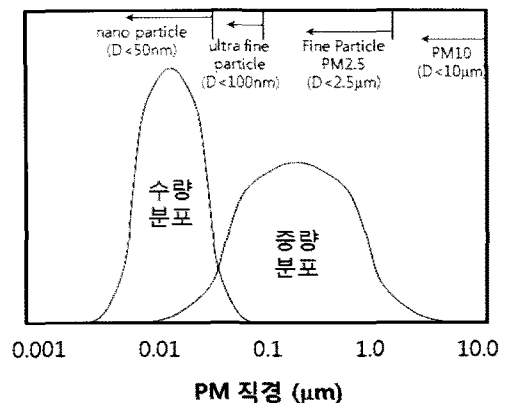


그림 7. 디젤엔진 배가스 중 PM의 중량 분포 및 수량 분포

량기준에서는 입자직경이 10nm 부근에 집중되어 있다. 인체 유해성 측면에서 중량비율은 미미하나 입자수량 면에서는 대부분을 차지하고 있는 50nm 이하의 극초미세 입자가 호흡기 계통에 흡착비율이 높아 유해하다. 디젤엔진의 경우 연료량의 약 0.2-0.5 wt%가 PM으로 발생하며, 대부분의 PM은 탄화수소계의 불완전연소에 의해 발생하는 탄소가 주성분이고, 일부는 윤활유에 의해 발생하는 것으로 알려져 있다.

DPF 장치용 필터를 원재료로 분류할 경우, 금속계와 세라믹계로 양분할 수 있으며 압출에 의해 하니컴(honeycomb)구조로 성형 가능한 세라믹계 필터가 주류를 이루고 있다^{16, 14)}. 세라믹계 필터의 실용화 사례로, 코닝, NGK 등의 일부 다국적 기업에 의한 코오디어라이트(Cordierite)계 필터가 공급되어 있으나, 재생 시 이상고온현상에 의해 부분적으로 용융되어 채널이 막히는 문제를 노출하고 있다. 이를 개선하기 위해 고품점의 SiC 필터가 일본 Ibiden사에 의해 개발되어 프랑스의 푸조승용차(Peugeot 607)에 장착되어 양산에 성공하는 등 가장 광범위하게 적용되고 있다. 그러나 SiC 필터는 열충격 저항성이 다소 낮아 일체형으로 제조하지 못하고 여러 조각으로 제조되어 조립과정을 거치고 있으며, 또한 고온소성을 요구하기 때문에 필연적으로 고가화 되는 한계를 나타내는 등, 열충격 특성 및 경제성에 있어 제고될 여지를 남기고 있다.

반도체 및 디스플레이산업은 첨단 고부가가치를 창출하는 역할을 수행하고 있을 뿐만 아니라, 그 자체가 거대한 장치산업으로서 다양한 부품·소재에 대한 연구개발을 촉진시키는 개기를 제공하고 있다. 상기 산업의 예칭과 박막 성형 등의 공정을 살펴보면 대부분의 공정이 클린룸에서 이루어지는 만큼 PM을 제거할 수 있는 여러 종류의 필터가 요소요소에 필요하여 각종의 필터가 사용되고 있다. 반도체 공정에 필수적인 HBr, HCl 등 할로젠계 부식성 가스에 안정하여야 하며, PM 포집에 더하여 필터 자체에서 방출되는 가스도 공정상 위해요소가 되기 때문에, 이러한 측면에서 메탈필터에 비해 현저히 적은 수분 흡착량과 베이킹이 가능하다는 우수한 특성을 나타내는 세라믹 필터는 필수불가결의 부품으로서 미래 시장의 규모가 상당히 큰 것으로 알려져 있다. 그러나 고가인 제약에 의해 시장 규모는 제한적으로 형성되고 있는 실정인데, (그림 8)은 반도체 공정에 사용되고 있는 세라믹 필터의 예를 나타낸 것이다.



(a) 완성 부품, (b) 필터 부품, (c) 필터의 미세구조

그림 8. 반도체 in-line 가스용 세라믹 필터

6.2 가스상 물질 대응

가스상 오염물질 정화에 사용되는 가장 대표적인 세라믹 담체는 가솔린자동차의 배가스 촉매담체로 사용되고 있는 하니컴이다¹⁵⁾. 앞 절에서 기술한 바와 같이 가솔린차량에 대해 촉매전환기(catalytic converter)의 부착을 통해 배가스 중의 CO, HC 및 NO_x 등의 유해가스가 정화되어 배출되게 된다. 소재로는 통상 코오디어라이트가 사용되는데, 가솔린차량의 촉매전환기의 경우 DPF의 사용 환경에 비해서는 마일드하기 때문에 동 소재의 열팽창계수, 내열성 및 고온강도는 충분한 것으로 알려져 있다. 대표적인 세라믹 다공체의 기공채널의 크기는 제올라이트, 실리카겔, 알루미늄산화물, 활성탄, 실리카알루미나 촉매 등은 수십~수백 Å 영역이고, 알루미늄 산화물, 규조토질 자기, 유리필터, 탄소질 소결체, 규사질 자기 등은 수~수백 μm 영역으로 개발되어 있는데, 탈취를 위해 가장 적합한 기공크기는 5 μm 이 하이므로 이의 구현을 위한 공정기술의 개발이 요구된다.

가스의 분리·흡착을 위해 기공의 크기를 나노~매크로 크기영역에서 제어하고 나노 혹은 매크로 기공 단독 혹은 조합하여 계층적 기공구조체로 제어함으로써 적합한 기능을 발현할 수 있는 세라믹 다공체의 개발이 보고되고 있으

나, 재료적 관점이 아닌 화학적 접근법에 의해 수행되어짐으로 소재 개발을 위한 실질적인 연구의 여지를 다양하게 노정하고 있다^[1]. 나노크기 영역에서 비표면적과 세공부피, 세공구조 등의 제어가 용이한 나노 세공체는 세라믹스를 대표로하는 무기물로 이루어지므로 열 및 화학 안정성이 우수하여 촉매, 촉매담체, 흡착제, 멤브레인 등 다양한 응용 가능성이 기대되고 있다. 특히, 온난화가스인 이산화탄소의 배출 억제와 미래의 주요한 에너지원인 수소의 분리를 목적으로 다양한 멤브레인 시스템이 개발되고 있지만(그림 9), 고온/고압/부식 환경에서 안정적으로 가동되어 효율을 최대화할 수 있는 비산화물계 세라믹 소재의 개발은 시급한 연구과제로 인식되고 있다^[1]. 세라믹 분리막은 높은 열안정성을 갖고 있기 때문에 적당한 선택도와 투과도를 갖게 된다면 유기고분자막의 사용이 불가능한 200℃ 이상의 고온에서 기체를 분리하는데 이용될 수 있다. 또한 이러한 세라믹 분리막을 고온 촉매반응에 사용하게 되면 생성물 중 일부를 선택적으로 분리시킴으로써 반응과 분리를 하나의 공정에서 진행시킬 수 있을 뿐만 아니라, 열역학적 수치 이상의 높은 전환율을 얻을 수 있게 된다. 세라믹 분리막은 크게 다공성과 비다공성으로 구분된다. 유리, 알루미늄, 타이타니아, 지르코니아 등의 재질로 이루어진 다공성 분리막은 기공이 커서 투과도가 큰 반면에 기체 분리가 주로 Knudsen diffusion에 의해 이루어지기 때문에 분리선택도가 낮은 단점이 있다. 이에 비해 비다공성 분리막들은 특정 기체에 대해 매우 높은 선택도를 보이나, 반대로 투과도는 매우 낮은 특성을 갖고 있기 때문에 이를 해결하기 위해 막을 매우 얇게 만들어야 하나, 이 경우 막의 기계적 강도가 현저히 저하되는 단점이 있다^[16].

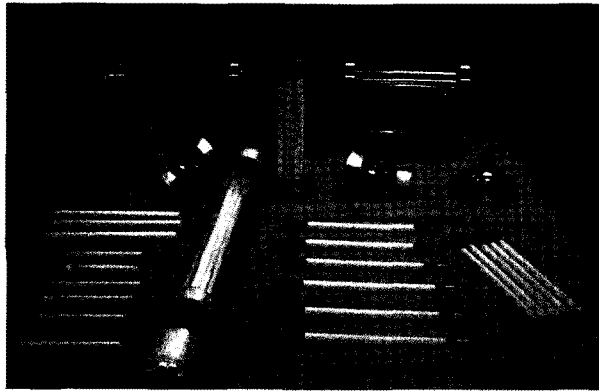


그림 9. 가스분리용 세라믹 멤브레인 시스템

7. 다공성 반응소결 질화규소의 breakthrough

<표 7>은 현재 실용화되어 있는 각종 세라믹 필터의 소재특성을 비교분석하여 정리한 것으로 질화규소 세라믹스는 필터의 후보재료가 되기에 충분히 우수한 물성을 보유하고 있음을 알 수 있다.

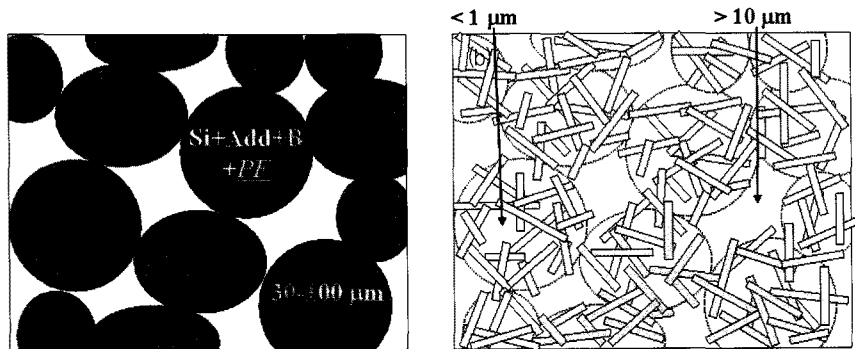
초미의 관심사인 나노 PM의 포집을 고려한다면, 현재 기술의 세라믹 필터 소재는 “기공채널의 구조와 크기”라는 판단 기준에서 적합한 필터라고 할 수 없다. 한편, 나노 입자의 포집을 위한 세라믹 필터는 포집효율 뿐만 아니라 기체의 통기성능을 동시에 고려하여야 한다. 이를 위해서는 기공율, 기공구조, 기공형상 및 기공채널의 크기가 최적화되어야 하는데, HEPA 필터 등을 제외한 세라믹 필터로서는 현재까지는 이와 관련하여 확립된 기술이 존재하지 않은 실정이다. 국내·외를 막론하고 나노 입자 포집과 관련하여 가장 근접한 세라믹 필터 제조 기술로서는, KIMS의 엔지니어링세라믹연구그룹에서 환경부 과제로 수행하고 있는 “DPF(매연여과장치)용 질화규소 필터 개발(2004.12 - 2011.05)” 과제와 연구소 자체사업인 “친환경 다공성 세라믹 여과 소재” 과제이다. 열충격 특성, 고온 특성 및 기계적 특성이 다양하게 우수하여 SiC 세라믹의 단점을 극복할 수 있는 최적의 대안임과 동시에 앞 절에서

표 7. 각종 세라믹 필터의 소재 특성 비교

재질	선팽창률	내열충격성	내산화성	내식성	강도
알루미나	8.8	x	○	○	○
물라이트	5.3	△	○	○	△
지르코니아	10.0	x	○	x	○
탄화규소	4.7	○	△	○	○
샤모트	5.5	△	○	○	x
실리카	0.5	○	○	x	x
알루미늄 타이타네이트	1.2	○	○	x	△
코오디에라이트	1.8	○	○	x	△
질화규소	3.0	○	△	○	○

열거한 세라믹 필터가 사용 중 봉착하게 되는 난관을 극복하고 동시에 가격 경쟁에서도 우위를 점할 수 있는 가장 적합한 재료로서, 규소를 출발원료로 하는 반응소결 질화규소(Sintered Reaction Bonded Silicon Nitride, SRBSN)에 대한 관심이 집중되고 있다^[17, 18]. 미세구조적인 관점에서, 기존 필터의 경우 기공크기가 상대적으로 조대하여 나노 크기의 PM을 제거하기에 적당하지 않음에 반해, 침상구조로 발달하는 질화규소의 미세구조 특성을 이용하여, 통기성과 포집성능을 동시에 극대화한 신개념의 필터개발이 가능할 것으로 기대된다. 일반적으로 질화규소 분말은 매우 고가이며 소결온도가 1850℃ 이상으로 가격문제에서 불리하나, 반응소결 질화규소 세라믹스의 경우, 규소 분말로 성형한 후 질소 분위기에서 질화반응을 통해 저가로 질화규소 제품을 제조할 수 있다. 참고로 질화규소 분말은 US\$ 150-200/kg, 규소 분말은 US\$ 1/kg 정도이다. 이와 같이 제조된 SRBSN의 경우, 대부분의 특성이 Ibsiden사의 SiC와 동일 혹은 우수하며, Segment의 접착에 의해 제조되는 SiC 필터와 달리 단일 하니컴의 일체형으로 제조 가능하다. 미세구조를 직접 비교하여 보면, 질화규소는 침상형 입자 미세구조에 의해 단순구조가 아닌 복잡구조의 기공채널 구조를 갖는 것이 특징이고, 따라서 입상형 입자에 의한 관통형 기공채널 구조를 갖는 SiC 등의 다른 세라믹 필터와 비교하여 PM을 포집할 수 있는 기공의 비표면적이 큼과 동시에, 사용 중 채널 막힘에 의한 통기성능의 저하도 작기 때문에 매연여과장치용 필터로서 적합하다고 판단된다. 현실적으로는 다공성 질화규소 소재의 광범위한 산업화를 위한 bottleneck은 기공채널의 크기가 일반적으로 1μm 이하이기 때문에 필터 전후단간에 큰 차이가 발생하는 문제이다. KIMS에서는 출발원료의 과립화를 통해 과립 내의 미소기공(<1μm)과 과립 간의 조대기공(>10μm)을 동시에 구비한 미세구조를 구현함으로써 포집성능과 통기성능을 동시에 만족시킬 수 있는 SRBSN 다공체를 제조하는 기술을 확보하고 있다. (그림 10)은 상기 기술의 개념도이며 (그림 11)은 KIMS에서 연구 중인 SRBSN 다공체와 상용의 SiC 다공체를 비교한 것이다.

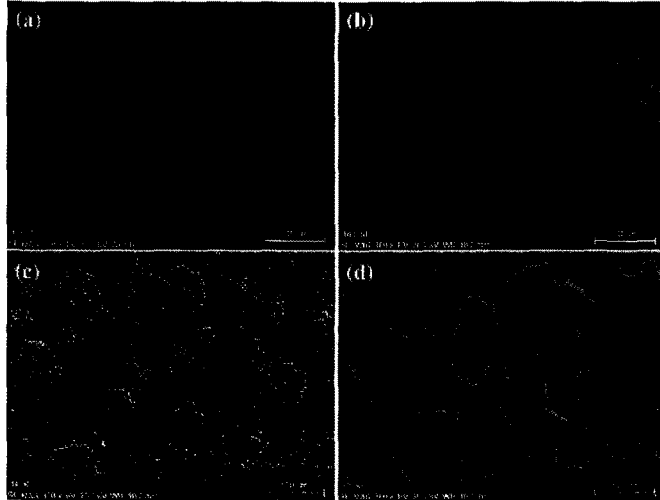
(그림 11(a))의 파단면에서 과립은 구형을 유지하고 있으며 이에 의해 과립 간에는 조대기공이 형성됨을 (그림 11(c))의 연마면에서 직접 관찰할 수 있다. 뿐만 아니라 입자 자체가 치밀체



(a) as-shaped (b) SRBSN(Si : silicon, Add : additive, B : binder, PF : pore former)

그림 10. Si 혼합분말 과립으로 제조된 다공성 SRBSN의 채널구조 개략도

인 SiC와 비교하여 SRBSN의 과립 내는 다공체를 이루고 있음에 기인하여 SRBSN 다공체의 비표면적이 월등하게 크게 측정되고 있다.



(a)(c) SRBSN 다공체 (b)(d) SiC 다공체, (a)(b) 파단면 (c)(d) 연마면

그림 11. SRBSN 다공체와 SiC 다공체의 미세구조

특히 EURO5의 step 2(2011년-2014년)에서는 PM, NOx에 대한 기존의 중량 규제에 추가하여 수량규제를 시작할 예정이며 (5×10^{11} 개/km), 따라서 향후의 필터는 나노입자를 포집할 수 있는 기능을 갖추어야 한다. 최근의 연구 결과에 의하면 매연의 배출이 경미하다고 알려져 있는 가솔린자동차의 경우에도, 나노 PM의 수량기준을 적용하면 디젤자동차와 유사한 정도의 배출량을 나타내는 것으로 측정되고 있기 때문에, 차세대 규제 기준인 Euro6에서는 가솔린자동차에 대해서도 매연여과장치의 장착을 고려하여야 할 필요성이 제기되고 있다. 이러한 정황을 고려하면 질화규소 필터소재는 상대적으로 연구개발의 후발주자이지만, 기공경로가 복잡하고 비표면적이 큰 3차원 침상구조를 구현하기 때문에 차세대 필터소재로서 매력적이라고 판단된다. 다공성 질화규소는 디젤엔진 배기가스 정화용 필터 및 촉매담체로서의 응용 이외에도, 입자 및 기공 크기의 제어를 통해 탈취용 촉매담체, 반도체 CMP공정의 나노 연마제 입자 제거용 필터, VOC 정화용 필터 등의 각종 환경산업용 필터 및 촉매담체 소재로의 사업화도 기대된다.

8. 맺음말

“신재생 에너지”와 더불어 “환경”, “녹색” 등은 우리나라뿐만 아니라 글로벌적으로 키워드가 되고 있을 정도로 미래사회의 핵심기술로 인식되고 있다. 환경오염의 심각성을 인식하고 수질 및 대기의 개선을 위한 연구는 국가적인 차원에서 지속적으로 수행되어야 하며, 오염된 환경을 정화하여 재생시키는 것과 동시에 오염물의 발생억제를 위한 장치의 도입이 병행되어야 한다. 이에 부합하여 산업의 각 방면에서 기공구조가 제어된 다공성 세라믹스에 대한 요구는 점증하고 있다. 이에 대응하기 위한 향후 연구의 방향으로는 KIMS의 엔지니어링세라믹연구그룹에서 국가 과제로 추진 중인 나노 입자 포집과 가스상 분리·흡착과 관련된 비산화물계 다공성 세라믹 기술이 주를 이루리라 전망된다. 아울러 종래의 목적지향적 단순기능에 더하여 “탈질 + 집진”, “탈 VOC + 집진 및 DPF 촉매연소 필터 등 과 같이 촉매코팅 등을 통해 환경과 경제성을 동시에 만족하는 복합처리기술의 개발이 절실히 요구된다. 개발된 또



는 개발 예정인 세라믹 다공체를 환경산업에 적용하기 위해서는 효율적이고 신뢰성 있는 장치설계와 필터모듈에 대한 연구가 접목되어 이루어져야 한다.

❁ 참고 문헌

- [1] 송인혁 외, “나노 기공 재료의 응용기술 기획조사”, 한국기계연구원 자체사업 (2006)
- [2] 김진석, 무저공해자동차사업단(CEFV) 국제심포지움, 서울, 7 Nov (2006)
- [3] A. Mayer, ATW-EMPA Symposium, 19 April (2002)
- [4] 정용일, 신동길, 기계와재료, 12(2), 17-21 (2000)
- [5] 배귀남, 무저공해자동차사업단(CEFV) 국제심포지움, 서울, 8 Nov (2006)
- [6] 정상진, 이용택, 한국 막학회지, 8(2), 59-68 (1998)
- [7] ‘Advanced ceramics in the United States to 2006’, Freedonia Group (2003)
- [8] ‘국내환경산업’, 한국환경기술진흥원 (2002)
- [9] 박영조, 김해두, 세라미스트, 10(6), 56-61 (2007)
- [10] 조항근, “세라믹 Honeycomb의 제조와 응용”, 세라미스트, 3(6), 45-49 (2000)
- [11] W. C. Hinds, ‘Aerosol Technology 2nd edition’, John Wiley & Sons, inc. (1998)
- [12] ‘석탄가스화에 의한 청정발전 및 수소생산 복합기’, 한국과학기술정보연구원 (2005)
- [13] 박영옥 외, “가압유동층복합발전용 고온고압 집진필터 상용화 및 실증규모 집진시스템 개발” 연구보고서 (2004)
- [14] M. Miyakawa, H. Sato, H. Maeno and H. Takahashi, JSAE Review, 24, 269-276 (2003)
- [15] 정훈, 황광택, 정덕수, 세라미스트, 4(6), 34-39 (2001)
- [16] 강용수 외, “막분리”, 한국막학회, 589-631 (1996)
- [17] A. J. Moulson, J. Mater. Sci., 14, 1017-1051 (1979)
- [18] J. A. Mangles and G. J. Tennenhouse, Am. Ceram. Soc. Bull., 59, 1216-1222 (1980)



박 영 조

- 재료연구소 기능재료연구본부 엔지니어링세라믹 연구그룹 책임연구원
- 관심분야 : 구조세라믹스, 반응소결, 세라믹스필터, 산질화를 형광체
- E-mail : yjpark87@kims.re.kr



송 인 혁

- 재료연구소 기능재료연구본부 엔지니어링세라믹 연구그룹 책임연구원
- 관심분야 : 다공질 재료, 세라믹 분말 공정
- E-mail : sh1654@kims.re.kr



윤 희 숙

- 재료연구소 기능재료연구본부 엔지니어링세라믹 연구그룹 선임연구원
- 관심분야 : 나노다공체, 나노바이오, 나노에너지
- E-mail : yuni@kims.re.kr