

세라믹섬유지의 제조 및 슬러리 분산특성

유윤종[†] · 김준수 · 김홍수 · 안영수 · 한문희 · 장건익*

한국에너지기술연구원 기능소재연구센터

*충북대학교 재료공학과

(2002년 8월 21일 접수; 2002년 11월 5일 승인)

Dispersion Characteristics of Slurry and Preparation of Ceramic Paper

Yoon Jong Yoo[†], Joon Soo Kim, Hong Soo Kim, Young Soo Ahn, Moon Hee Han and Gun Eik Jang*

Functional Materials Research Center, Korea Institute of Energy Research, Daejeon 305-343, Korea

*Department of Materials Engineering, Chungbuk National University, Cheongju 361-763, Korea

(Received August 21, 2002; Accepted November 5, 2002)

초 록

Al₂O₃-SiO₂계 세라믹 화이버를 주원료로 하는 세라믹섬유지를 제조하기 위하여 슬러리 점도변화에 따른 세라믹화이버의 침강특성과 pH 변화에 따른 제타전위의 변화와 세라믹화이버 분산특성과의 관계를 분석하였다. 슬러리에서 세라믹화이버의 해섬 및 분산을 위한 슬러리 적정 점도는 28~31 cps이었고, pH 변화에 따라 제타전위는 민감하게 변화하여 pH 7.5~9.5에서 -35~-36 mV로 최대치를 나타내었으며, 이때 세라믹화이버의 침강량도 가장 적게 나타나 슬러리의 제타전위가 증가함에 따라 세라믹화이버의 분산도 잘 이루어짐을 알 수 있었다. 습식초지공정 중 흡입탈수는 함수율 83 wt% 이상으로 유지시켜야 바인더 손실을 막을 수 있었으며, 압축탈수 후 함수율이 62 wt% 미만이 되어야 습식회수가 가능하였다. 제조된 세라믹섬유지는 인장강도 102 kgf/cm², 평량 98 g/m²를 나타내었다.

ABSTRACT

The sedimentation characteristics of ceramic fiber were analyzed when viscosity of the slurry for ceramic paper formation was varied and zeta potential change and degree of dispersion with pH were studied as well. The proper viscosity of the slurry for dispersion of fibers was between 28 and 31 cps. Zeta potential of the slurry was sensitively changed with pH adjustment and showed maximum value of -35~-36 mV at pH 7.5~9.5, which indicated better dispersion of ceramic fiber as zeta potential of the slurry was increased. The sedimentation rate of ceramic fiber in a slurry was reported minimum at the maximum zeta potential. Water content of the casted paper should be lower than 83% after vacuum dehydration for retention of binder and lower than 62% after press rolling for wet paper handling. The obtained ceramic paper had tensile strength and basis weight, 102 kgf/cm² and 98 g/m², respectively.

Key words : Ceramic paper, Ceramic sheet, Honeycomb adsorbents, Honeycomb rotor

1. 서 론

Al₂O₃-SiO₂계 세라믹화이버를 주원료로 하는 세라믹섬유지는 내열성 및 성형성이 우수하고 다공성 구조를 가지고 있어 흡착제 및 촉매의 담지가 용이하며, 크기 및 형상에 제한을 받지 않기 때문에 이를 편파성형한 후 허니컴화하여 휘발성유기화합물(VOC; Volatile Organic Compound) 및 NO_x 등의 흡착제거, 제습, 탈취 등을 위한 흡착소재로 사용되고 있다.^{1,2)} 이러한 용도로 사용되는 세라믹 섬유지는 두께 약 0.2 mm, 평량 100 g/m² 정도이며,

허니컴담체를 제조하기 위해서는 파형화를 위한 최소한의 인장강도(60 kgf/cm²)가 필요하고 평활도가 좋아야 하며, 흡착제가 표면에 잘 침투할 수 있도록 열처리 후 적당한 크기의 공극이 균일하게 분포되어 있어야 한다.^{3,4)}

세라믹 섬유지는 습식초지방법으로 제조되는데 슬러리 제조시 주원료인 세라믹화이버 및 글래스화이버는 적정 점도를 유지시켜야 해섬 및 분산이 가능하고, 또한 슬러리 내에서 균일하게 분산된 상태로 유지되어야만 균질한 세라믹섬유지를 제조할 수 있다. 따라서 세라믹화이버를 슬러리 내에서 효과적으로 해섬하고 분산시키기 위해서는 polyethylene glycol, polyethylene oxide 등과 같은 계면활성제를 100~200 ppm정도 투입하며, Sodium Carboxymethyl Cellulose(이하 CMC) 등과 같은 증점제를 10~200 ppm 정도로 투입하는 것이 바람직하다.⁶⁾ 슬러리 중 세라

[†]Corresponding author : Yoon Jong Yoo

E-mail : yjyou@kier.re.kr

Tel : +82-42-860-3118 Fax : +82-42-860-3133

믹화이버의 해섬과 분산은 증점제를 사용한 점도유지와 pH의 조절에 의한 제타전위를 분산제로 제어하는 방법에 의해 가능하므로 이들의 적정범위를 파악하는 것은 세라믹섬유지 제조공정에 있어서 매우 중요하다.⁶⁾

본 논문에서는 습식초지 방법을 이용한 세라믹섬유지의 제조시 단계별 공정에서의 초지조건을 분석하였고, 특히 슬러리 제조시 원료투입에 따른 제타전위의 변화를 측정하여 투입되는 원료가 분산특성에 미치는 영향을 파악하였다. 또한 증점제로 사용된 CMC의 첨가량 변화 및 pH 변화에 따른 슬러리 중 세라믹화이버의 침강특성과 제타전위와의 관계를 분석하여 세라믹 섬유지를 제조하기 위한 슬러리 최적조건을 고찰하였다.

2. 실험방법

2.1. 세라믹 섬유지의 제조원료

세라믹섬유지의 주 원료인 Al₂O₃-SiO₂ 화이버는 섬유지의 균질성 및 인장강도 등 물리적 특성에 큰 영향을 미치므로 화이버의 길이 및 굵기가 일정하고 균일한 분포를 가진 것을 사용하여야 좋은 특성의 세라믹섬유지를 제조할 수 있다. 특히 세라믹섬유 제조시 화이버로 성형되지 못하고 구형으로 모래알처럼 남아 있는 화이버 쇼트(fiber shot, Fig. 7(b))의 경우 물리적 특성을 저하시키는 원인이 되므로 이를 제거하여 사용할 필요가 있다. 본 실험에서는 세라믹화이버 선정을 위한 기초실험 및 물성분석을 통하여 요구조건에 가장 근접한 일본 Takeda Co.의 제품을 사용하였으며 그 사양을 Table 1에 나타내었다.

세라믹섬유지의 보강제로 사용된 글래스화이버의 경우 화이버 집속제에 의해 다발형태로 생산되므로 슬러리 제조시 이의 해섬 및 분산이 중요한 문제로 대두되는데, 본 실험에서는 분자량이 약 6000인 PEG와 Na-CMC(점도 약 500 cps at 25°C, 1% Sol.)를 화이버의 해섬 및 증점제로 사용하였다. 그 외에 3 wt% 정도의 섬유보강제를 사용하였고, 무기바인더는 실리카졸(ST-30), 유기바인더로는 Polyvinylacetate(PVA)를 사용하였으며, 응집제는 Al₂(SO₄)₃와 양이온성 Starch(PW-A)를 사용하였다.

Table 1. Specification Data of Ceramic Fiber

Items	Unit	Acceptance Criteria
Classification Temperature	°C	1,260
Shot Content	≥ 500 μm	≤ 1
	≥ 210 μm	≤ 5
	≥ 150 μm	≤ 10
Fiber Diameter	μm	2.8 ± 1.0
Fiber Length	mm	≤ 30
Chemical Composition	Al ₂ O ₃	≥ 44
	Al ₂ O ₃ +SiO ₂	≥ 97

Table 2. Slurry Composition of Ceramic Paper

Sample No.	Ceramic Fiber, g/liter	Glass Fiber	CMC	PEG	pH	Viscosity (cps)
CFP-1	3.60	0.70	0.3	1.05	7.60	21.6
CFP-2	3.60	0.70	0.5	1.05	7.68	30.4
CFP-3	3.60	0.70	0.7	1.05	7.68	42.2
CFP-4	3.60	0.70	0.9	1.05	7.71	54.4
CFP-5	3.60	0.70	1.1	1.05	7.80	70.7

2.2. 증점제 및 pH 변화에 따른 세라믹화이버의 침강특성

본 실험에 사용된 슬러리 조성을 Table 2에 나타내었다. 슬러리는 수도수를 35±5°C로 유지시킨 후 1700 rpm으로 고속교반 하면서 증점제인 CMC와 계면활성제인 PEG를 투입한 후 글래스화이버와 세라믹화이버를 투입하였다. 각 원료의 투입 후 유지시간은 30분으로 하였으며, 용액 중 투입원료의 비율은 약 0.61 wt%가 되도록 각각의 슬러리를 제조하였다. 증점제의 첨가량 변화에 따른 슬러리 점도변화와 세라믹화이버의 침강특성은 제조된 슬러리 500 cc를 매스실린더에 방치 후 10분 간격으로 세라믹화이버 침강량을 측정하였다. pH 변화에 따른 제타전위 변화는 슬러리 점도를 30 cps로 일정하게 유지시키고 0.1 N-HCl과 0.1 N-NaOH 용액을 사용하여 pH를 3, 5, 7, 9, 11로 변화시켜 zeta potential analyzer(ELS-8000, Otsuka Electronics Co., Japan)를 사용하여 제타전위를 측정하였다.

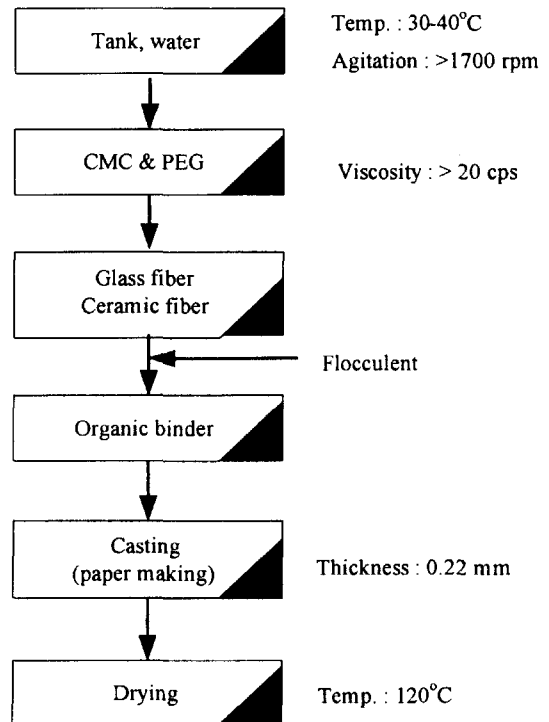


Fig. 1. Fabrication process of ceramic paper.

2.3. 세라믹 섬유지의 제조

세라믹섬유지를 제조하기 위한 슬러리 제조공정을 Fig. 1에 나타내었다. 원료탱크에는 1700 rpm 이상의 고속 교반기를 설치하였으며, 탱크 내부에는 원료의 교반이 효율적으로 이루어질 수 있도록 4개의 baffle plate를 설치하였다. 또한 각각의 원료 투입 후 30분간 유지시켜 원료가 충분히 용해 및 분산되도록 하였다. 슬러리에 투입된 원료는 세라믹화이버 및 글래스화이버가 85 wt% 정도를 차지하며 여기에 10 wt% 정도의 유기 및 무기바인더가 첨가되었고 기타 응집제 및 펄프 등이 투입원료의 5 wt% 정도 첨가되었다. 따라서 슬러리 첨가물 중 90 wt% 정도가 무기물로 이루어지며, 초지전의 최종 슬러리의 농도는 0.92 wt%, 점도는 29.6 cps(30°C), pH는 7.8을 나타내었다.

제조된 슬러리를 이용하여 습식초지방법으로 세라믹섬유지를 제조하였으며, 습식초지장치의 개략도를 Fig. 2에 나타내었다. 그림에 나타난 바와 같이 원료탱크에서 슬러리를 제조한 후 이송펌프를 통해 헤더박스로 이송하고 유량조절밸브로 일정유량을 유지하며 이동중인 와이어메시로 보내면 슬러리는 와이어메시 위에서 고르게 분산되어 세라믹섬유지의 균질성을 유지하게 되고 자연탈수과정을 거친 후 흡입펌프에 의한 강제탈수과정을 거치게 된다. 그 후 단계적으로 압축력이 강한 4개의 압축롤에서 2차 탈수과정을 거친 후 회수를 R5에서 습식 상태로 회수하였다. 회수되는 세라믹섬유지는 두께 0.2 mm, 폭 500 mm 이고, 함수율이 62 wt% 정도로서 다시 건조조에 넣어 120°C에서 충분히 건조시켰다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 증점제 및 pH 변화에 따른 세라믹화이버의 침강특성

세라믹섬유지의 제조원료인 세라믹화이버 및 글래스화이버는 비중이 2.3정도로서 해섬 후 슬러리 중에서 강제

교반 없이 분산된 상태를 유지하기 위해서는 슬러리의 점도를 적절하게 유지시켜야 하고, 또한 세라믹화이버의 섬유 하나하나가 개별적으로 분산되면 시간이 경과함에 따라 화이버가 침강하여 초지 시작단계와 초지 종료단계의 세라믹섬유지의 특성이 달라지므로 슬러리 중 세라믹화이버를 적당한 크기로 응집시킬 필요가 있다. 따라서 슬러리의 증점을 위해 CMC를 사용하는데 CMC는 흡수성이 크기 때문에 슬러리 증점효과와 함께 초지시 세라믹섬유지의 함수율을 증가시키는 요인이 되므로 화이버 침강특성과 함수율을 고려하여 적당량을 투입하는 것이 중요하다. 또한 슬러리 점도가 40 cps 이상이 되면 유동성이 너무 저하되어 세라믹화이버의 해섬 효과가 오히려 떨어지게 되며⁶⁾ 초지시에도 와이어메시에 공급된 슬러리의 균일한 분산이 이루어지지 못하여 세라믹섬유지의 균질성을 저하시키는 요인이 된다.

Fig. 3에 보인바와 같이 슬러리 내에서 세라믹입자표면을 둘러싸고 있는 전기 이중층의 형태는 입자표면의 음이온과 결합된 양이온의 고정층과 여분의 이온으로 구성되는 이온 확산층으로 분류되는데, 제타전위는 이온 확산층에서의 이온농도를 측정하는 것이므로 제타전위가 증가함은 이온 확산층에서 같은 charge를 띤 이온이 증가함을

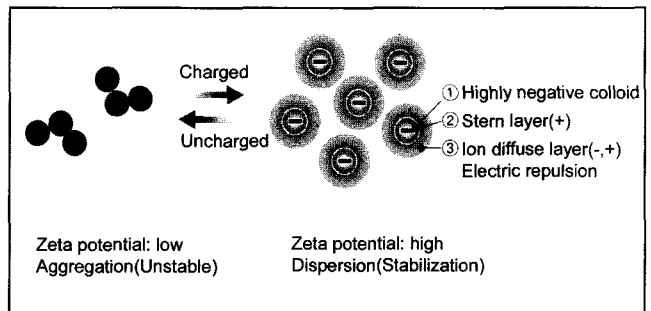


Fig. 3. Relation between zeta potential and colloidal stability.

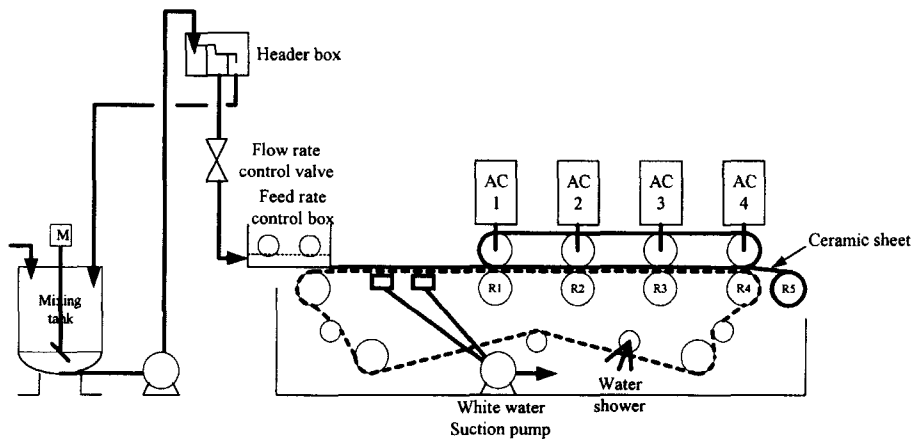


Fig. 2. Schematic diagram for fabrication of ceramic paper.

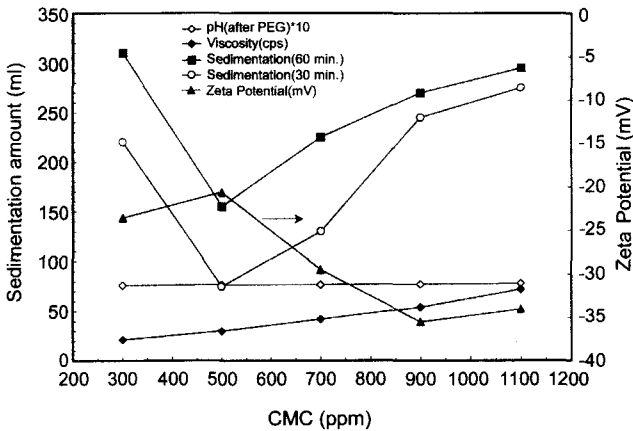


Fig. 4. Sedimentation of ceramic fiber in a slurry by addition viscosifier.

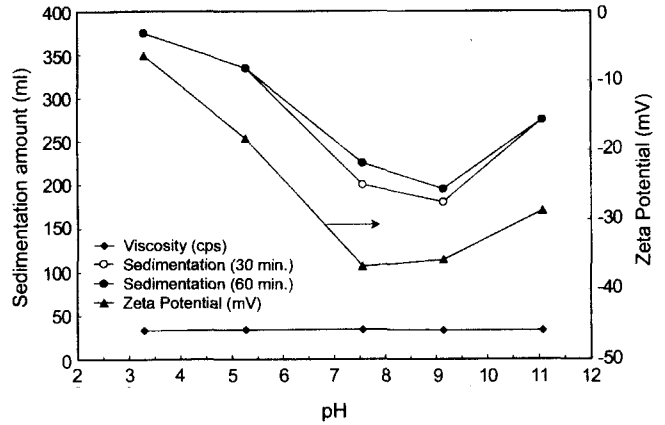


Fig. 5. Sedimentation of ceramic fiber and variation of zeta potential in a slurry by pH.

의미한다.⁷⁾ 따라서 제타전위 절대값이 증가하게 되면 입자간의 반발력이 강해져서 분산이 이루어지게 되고 반대로 제타전위의 절대값이 감소하면 입자의 응집이 잘 이루어지게 된다.

Fig. 4에 CMC의 첨가량 변화에 따른 슬러리의 점도변화와 세라믹화이버의 침강특성을 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 CMC의 첨가량을 300 ppm에서 1100 ppm으로 증가함에 따라서 슬러리 점도는 20 cps에서 70 cps 정도로 일정하게 증가하지만 CMC 농도 500 ppm, 점도 31 cps 정도에서 제타전위의 절대값은 가장 작은 값을 보이고 있다. 따라서 슬러리 중 세라믹화이버의 응집이 가장 잘 이루어져 세라믹화이버의 침강량도 가장 적게 나타나고 있음을 알 수 있다. 또한 CMC 농도 500 ppm 이상에서 제타전위의 절대치가 증가하는 것은 CMC가 음이온성의 수용성염(-CH₂COONa)으로서 슬러리 내에 여분의 음이온이 증가하기 때문으로 사료된다.

슬러리 중 무기물 입자는 pH가 변하면 제타전위가 크게 변하게 되고 특정의 pH 값에서는 제타전위가 제로가 되는 등전점을 갖게 되는데, 이 등전점에서는 전기적인 반발력이 소실되기 때문에 응집이 크게 증가하므로, 무기물을 분산시켜 안정화하기 위해서는 용액의 pH를 등전점에서 가능한 멀리하여 제타전위의 절대치를 높이는 것이 중요하다.⁹⁾ Fig. 5는 슬러리 점도를 30 cps로 일정하게 유지시키고 pH를 변화시켰을 때 제타전위 변화와 세라믹화이버 침강특성을 보여주고 있다. 그림에 나타나듯이 pH 2정도에서 슬러리의 등전점이 이루어지고 있으며, pH 7.5~9.5 범위에서 제타전위의 절대치가 가장 큰 값을 나타내어 세라믹화이버가 응집된 상태로 잘 분산되므로서 세라믹화이버의 침강량도 가장 적게 일어남을 알 수 있다. 따라서 세라믹섬유지를 제조하기 위한 슬러리 제조시 세라믹화이버의 해섬 후 적당한 응집이 이루어지고 나면 초지전 pH를 조절하여 분산특성을 최적화하므로서 슬러

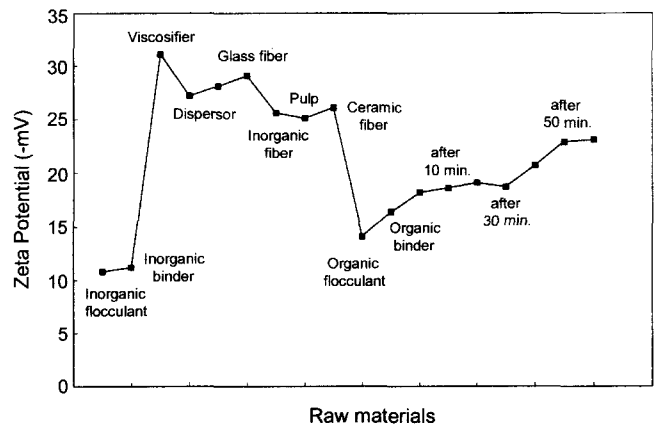


Fig. 6. Variation of zeta potential in slurry by addition raw materials.

리중 세라믹화이버의 응집과 분산이 적절히 조화된 상태로 초지가 가능하여 균질한 세라믹섬유지의 제조가 가능할 것으로 사료된다.

3.2. 세라믹섬유지의 제조특성

습식초지방법으로 세라믹섬유지를 제조하기 위한 슬러리 제조시 각각의 원료투입에 따른 제타전위의 변화를 Fig. 6에 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 양이온성의 무기응집제 투입 직후 슬러리의 제타전위는 -11 mV 정도로서 응집이 쉬운 상태를 유지하여 무기바인더의 응집에 기여하다가 슬러리 중점을 위한 음이온성의 CMC 투입하면 제타전위의 절대치가 급격히 증가하여 슬러리 중 세라믹화이버의 해섬 및 안정화가 효과적으로 이루어 질 수 있는 상태를 유지하였다. 또한 세라믹화이버의 해섬이 완료된 직후 첨가한 유기응집제에 의하여 슬러리의 제타전위는 CMC를 투입하기 전 상태인 -13 mV를 유지하여 세라믹화이버와 유기바인더가 효율적으로 응집될 수 있는 조

건을 유지하였으며, 그 후 유기바인더의 첨가 및 pH조정으로 인하여 초지전의 제타전위는 -18.6 mV를 나타내었다.

상기한 조건에서 세라믹 섬유지를 초지하기 위하여 슬러리를 이동중인 와이어메시에 공급하면 자연탈수 및 진공탈수가 이루어지는데 이때 함수율은 83~84 wt% 정도를 나타내었다. 함수율을 줄이기 위하여 진공도를 높일 경우 함수율은 감소시킬 수 있으나 유기바인더가 백수와 함께 빠져나가 세라믹섬유지의 하부의 유기물이 소실되었으며, 또한 단계적인 압축탈수 후 최종 회수를 R5에서 함수율은 61~62 wt% 정도로 습식 회수가 가능하였다. 회수된 세라믹섬유지를 120°C에서 완전히 건조하여 분석한 결과 두께 0.22 mm, 평량 98 g/m²를 나타내었으며, KSM 7014에 의한 인장강도시험결과 102 kgf/cm²으로 우수한 인장특성을 보여 주었다.

Fig. 7에 제조된 세라믹섬유지의 표면사진 예를 나타내었다. 사진(a)의 경우 세라믹화이버의 해섬과 분산이 잘 이루어지고 또한 바인더도 표면에 잘 분포되어 초지된 상태를 보여주고 있으며, 사진(b)는 화이버 쇼트와 함께 세라믹섬유의 분산이 이루어지지 않은 상태로 초지된 예로서 이러한 경우에는 세라믹섬유지의 인장특성은 크게 저하되어 허니컴의 제조가 불가능하였다. Fig. 8은 세라믹섬유지를 제조함에 있어서 무기바인더 및 유기바인더의 변화와 섬유보강제의 변화에 따른 인장강도의 변화를 보

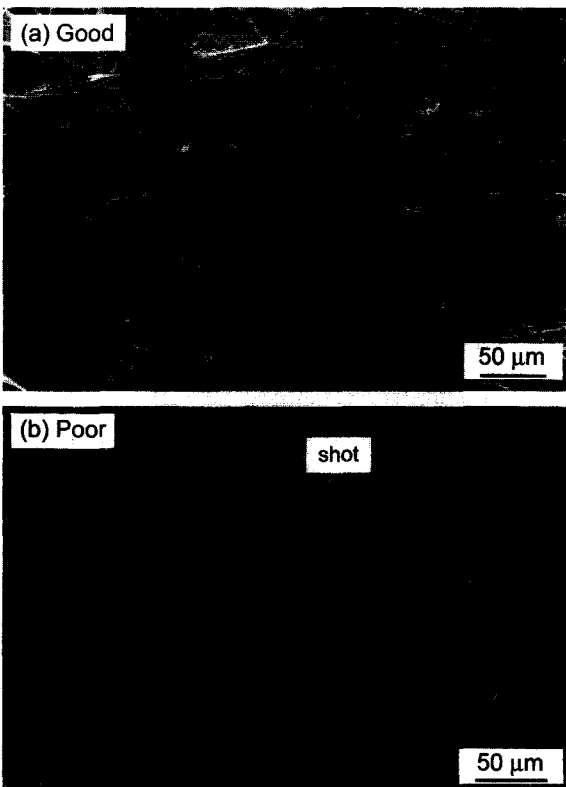


Fig. 7. SEM images of ceramic paper.

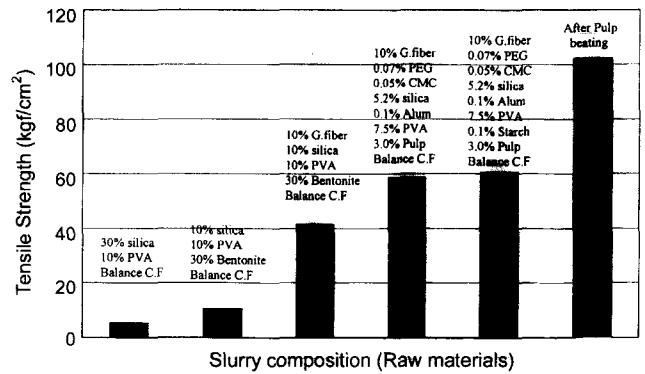


Fig. 8. Variation of tensile strength on the ceramic paper.

여주고 있다. 세라믹섬유지의 보강제인 글래스화이버와 분산제인 CMC의 도입에 따라 세라믹섬유지의 인장특성이 개선되었고, 무기바인더와 응집제를 첨가하여 세라믹섬유지의 인장강도가 약 60 kgf/cm²까지 향상되었다. 그 후 세라믹 섬유지의 습식성형을 위해 투입원료의 3.5 wt% 정도 첨가되는 펄프를 비팅하여 사용한 결과 세라믹섬유지의 인장강도가 102 kgf/cm²로 크게 개선되어 허니컴을 제조하기에 충분한 인장특성을 나타내었다.

4. 결 론

세라믹섬유지의 제조를 위한 슬러리 제조시 세라믹화이버의 해섬 및 분산을 위한 가장 적당한 점도범위는 28~31 cps였으며, 그 이상의 점도에서는 세라믹화이버의 해섬이 불충분하여 오히려 슬러리 중 세라믹화이버의 분산특성이 저하하였다. pH의 변화에 따라 슬러리의 제타전위는 민감하게 변하였으며, pH 7.5~9.5 정도일때 슬러리의 제타전위는 가장 큰 값을 보이고 이때 세라믹화이버의 침강량도 가장 적게 나타나 슬러리 중 세라믹화이버의 분산특성이 우수함을 알 수 있었다. 따라서 세라믹섬유지 제조를 위한 슬러리 제조시 증점제에 의하여 슬러리 중 세라믹화이버의 안정화를 이루고, 초지전 pH를 조절하여 분산특성을 극대화하므로써 세라믹섬유가 균일하게 분포된 세라믹섬유지의 제조가 가능하였다.

초지공정 중 탈수조건은 중요한 변수가 되어 흡입탈수는 함수율이 83 wt% 이상으로 유지되어야 유기바인더의 손실을 막을 수 있고, 압축탈수 후 최종회수단계에서의 함수율은 62 wt% 미만이 되어야 세라믹섬유지의 습식회수가 가능하였다. 이러한 조건에서 세라믹섬유지를 제조한 결과 두께 0.22 mm, 폭 500 mm, 길이 60 m 정도의 세라믹섬유지를 연속적으로 제조하는 것이 가능하였으며, 이를 건조하여 특성을 측정된 결과 평량 98 g/m², 인장강도 102 kg/cm²을 나타내어 허니컴제조를 위한 충분한 인장특성을 보여 주었다.

감사의 글

본 연구는 2001년도 과학기술부에서 지원한 국가지정 연구사업의 수행 결과이며, 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. Y. Mitsuma, "Performance of Thermal Swing Honeycomb VOC Concentrators(in Jpn.)," *J. Chem. Eng. Jpn.*, **31** [3] 482-84 (1998).
2. T. Kuma, "Removal Efficiency of Volatile Organic Compounds, VOCs, by Ceramic Honeycomb Rotor Adsorbents," *Fundamentals of Adsorption, M. D. LeVan, Kluwer Academic Publishers, Boston, Massachusetts* (1966).
3. H. Ichiura, "Preparation of Zeolite Sheet Using a Paper-making Technique(in Jpn.)," *J. Mater. Sci. Jpn.*, **36** 4921-26 (2001).
4. T. Kuma, "A Gas Adsorption Element, its Manufacture Method and Usage," *European Patent Application*, 91-3,114,468.
5. T. Kuma, "Method of Manufacturing a Gas Absorption Element or a Catalyst Carrier having a Honeycomb Structure," *US Patent*, 5,194,414.
6. H. Matsuoka, "Manufacturing Method of Ceramic Paper," *Jpn. Patent Open Laid 5-163695* (1993).
7. "Consideration and Understanding of Interface Phenomena Using Zeta Potential," *Otsuka Electronics Technical Paper*, LS-N006.
8. "Flocculation and Dispersion of Ceramic Particles by Polymer Addition," *Otsuka Electronics Technical Paper*, LS-N014.
9. "pH Titration Measurement of Mixed Ceramics," *Otsuka Electronics Technical Paper*, LS-N013.
10. H. S. Kim, "The Effect of Slurry Composition on the Tensile Strength of Ceramic Sheet for VOC Abatement(in Kor.)," *Kor. Soc. Energy Eng.*, Autumn Academic Meeting, 197-204 (1999).
11. H. S. Kim, "The Manufacturing Process of Adsorbent Sheet for VOC Abatement and its Characteristics," *The 1st Symp. on Greenhouse Gas Reduction Technologies*, 120-25 (1999).
12. Y. J. Yoo, "Coagulation Characteristics of Ceramic Paper Slurry and Zeta Potential Change during Slurry Preparation(in Kor.)," *Kor. Ceram. Soc.*, Spring Academic Meeting, P-119 (2002).
13. K. Nakamura, "Ceramic Sheet with Catalyst and its Manufacturing Method," *US Patent*, 5,504,051.
14. T. Kuma, "Reformation of Honeycomb Adsorbent and Scale-up Technology for Thermal Swing Type VOC Concentrator(in Jpn.)," *J. Chem. Eng. Jpn.*, **24** [2] 248-53 (1998).