

## VOC 제거용 세라믹 쉬트의 인장강도에 미치는 slurry 조성의 영향

김홍수 · 주국택<sup>†</sup> · 유윤종 · 배준수 · 설용건\* · 한문희  
한국에너지기술연구소 에너지효율연구부, 한국에너지기술연구소 에너지절약연구부<sup>†</sup>,  
연세대학교 화학공학과\*

### The Effect of Slurry Composition on the Tensile Strength of Ceramic Sheet for VOC Abatement

Hong-Soo Kim, Kuck-Taek Chue<sup>†</sup>, Yoon-Jong Yoo, Jun-Su Bae, Yong-Gun Shul\* and Moon-Hee Han

Korea Institute of Energy Research, Energy Efficiency Div.,  
Korea Institute of Energy Research, Energy Conservation Div.<sup>†</sup>,  
Yonsei University, Dept. of Chem. Eng.\*

#### 1. 서론

VOC(volatile organic compound)는 도료제조, 자동차, 선박의 도색, 인쇄, 염색 공정에서 주로 발생하는 휘발성 유기화합물로서 호흡기로 들어가면 중추신경 등 주요 기관의 장애를 일으킬 수 있으며, 질소화합물과 광화학반응을 일으켜 오존을 유발하는 위험물질이다.

정부에서는 1991년 대기환경보존법을 제정하여 유기용제의 배출을 규제하고 있고, 이 법에 따라 금년부터 석유화학정제업, 저유소에 VOC 방지시설을 의무적으로 설치해야 한다. 이와 같은 VOC를 회수하는 방법으로는 흡착법, 흡수법, 심냉법 등이 있으나, 선진국에서는 경제적이고 간편한 방법인 회전식 흡착 장치를 사용하고 있다.

VOC 회수장치의 핵심부품은 zeolite를 함침시킨 무기질 세라믹 쉬트로 제조한 흡착 rotor로서, 먼저 세라믹 소재를 주원료로 사용한 쉬트를 제조하고 평판 세라믹 쉬트를 corrugation시킨 다음 평판과 접착하여 세라믹 허니컴 형태로 만든 후, 고온에서 가열하여 유기물을 연소시켜 제거하고, 이 세라믹 허니컴에 VOC를 흡착하는 성질이 있는 zeolite를 함침시킴으로써 완성된다.

Rotor를 지나가는 VOC 오염공기의 유속인 2.0 m/s를 견디고, 160 ~ 180°C의 탈착온도에도 안정하게 운전할 수 있기 위해서는 rotor의 강도가 충분히 커야 한다. 최종 rotor의 강도를 결정짓는 것은 불연성 세라믹 쉬트의 강도로서, 세라믹 쉬트가 충분히 큰 강도를 가져야 corrugation 공정에서 균열을 방지할 수 있고 zeolite 함침공정에서 허니컴의 형태를 유지할 수 있다.

세라믹 쉬트의 주원료는 ceramic fiber로서 성형성 향상을 위하여 펄프를 첨가하고, 무기 섬유 사이의 접착을 위하여 유기바인더, 무기바인더를 소량 첨가한다. 유기바인더는 650°C에서의 열처리 과정에서 모두 소실되어 강도발현에 기여하지 못하는 반면, 무기바인더는 열처리 후에도 세라믹쉬트에 남아있어서 강도를 유지시킨다. 다만 무기바인더를 너무 많이 첨가

하면 크기가 수십 mm 밖에 안되는 무기바인더가 ceramic fiber 사이의 공극에 끼어들어감으로써, 추후에 함침되어야 할 수  $\mu\text{m}$  크기의 zeolite가 붙을 수 있는 자리를 빼앗으므로 zeolite의 접착강도가 낮아져 장기간 사용시 zeolite가 세라믹 슈트로부터 분리되는 원인을 제공한다.

일본에서는 열처리 후 세라믹 슈트의 강도향상을 위하여 sepiolite를 첨가하는 방법을 사용하고 있다. Sepiolite는 mountain leather라고도 불리우는 섬유질 광물로서 표면에 활성 hydroxyl group을 많이 가지고 있는 점토광물이며, 열처리 후 섬유질 물질로 바뀌어 세라믹 슈트의 강도를 향상시키고 흡착제가 붙을 수 있는 자리를 제공한다. 그러나 sepiolite는 이와 같은 장점이 있음에도 불구하고, 분진으로 인한 발암물질로 분류되어 있어, 그 용도가 차츰 제한되고 있다. 본 연구에서는 sepiolite 이외에 가소성 점토를 첨가함으로써 세라믹 슈트의 강도를 더욱 향상시키고, 추후 sepiolite를 사용하지 않고 고강도의 세라믹 슈트를 제조할 수 있는 방안을 강구하였다.

## 2. 실험방법

VOC 흡착장치를 설계할 때, VOC에 대한 흡착성을 가지고 있는 zeolite와 VOC와의 접촉 면적을 크게 하기 위하여 zeolite를 허니컴 형태로 만드는 것이 중요하다. 그러나, zeolite는 단독으로 성형하기 어렵기 때문에 다른 재료로 성형된 허니컴 표면에 zeolite를 입히는 방법을 사용하고 있다.

VOC의 압력손실을 고려하면, 허니컴의 두께가 0.25 mm, 구멍의 크기가 2 mm<sup>2</sup>의 크기로 만들어져야 하는데, 세라믹의 허니컴 성형에 주로 사용되는 압출성형법으로는 만들기 어렵다. 또한, 많은 양의 zeolite를 함침시키기 위하여, 허니컴 substrate가 공극을 많이 가지고 있는 구조로 되어 있어야 하므로 ceramic fiber를 주원료로 한 casting 방법이 가장 적합한 방법으로 선정되었다.

자체 설계 제작한 세라믹 슈트 제조장치는 ceramic fiber, sepiolite, 펄프, 유기 바인더와 무기 바인더가 혼합된 슬러리를 최대 40ℓ 까지 균일하게 혼합할 수 있도록 하였으며, casting 공정 중에는 혼합된 고형분이 가라앉지 않도록 screw의 회전속도를 저속으로 유지하였다. 혼합 slurry가 casting된 felt는 진공펌프에 의해 진공이 10<sup>2</sup> torr로 유지되는 진공 패드 위를 지나가면서 대부분의 수분이 제거되어 함수율을 75%까지 낮춘다.

1차 탈수과정을 거친 세라믹 슈트는 직경이 200 mm, 폭이 420 mm이며, 8 kg/cm<sup>2</sup>로 압력을 가하는 4개의 압축 roll을 통과하면서 2차 탈수가 되어 함수율을 55%까지 낮출 수 있다. 최종 압축 roll을 통과한 세라믹 슈트는 roll에 감겨 회수되며, roll에 감겨진 세라믹 슈트를 120℃로 유지되는 dry oven에 넣어 건조함으로써 최종탈수가 완성된다.

이와 같이 제조된 세라믹 슈트는 650℃, 5시간 동안 가열하여 유기물질을 제거하고, zeolite를 흡착시킬 수 있는 공극을 마련하였다. 세라믹 슈트의 허니컴 성형작업은 세라믹 슈트를 열처리하기 전에 실시하므로 corrugation과 같은 심한 형상변화가 일어나더라도 균열이 발생하지 않도록 충분한 강도를 가지고 있어야 한다. 또한, 열처리 후에도 많은 양의 VOC를 통과시키고 흡탈착온도 사이의 급격한 온도변화를 견디기 위해서도 역시 충분한 강도를 가지고 있어야 한다. 열처리 전의 세라믹 슈트의 강도는 주로 유기 바인더의 첨가량에

의해 좌우되며, 열처리 후의 강도는 첨가원료의 morphology에 의해 결정된다.

유기 바인더의 적정첨가량은 유기 바인더의 첨가량을 변화시킨 후, 인장강도를 측정하여 결정하였으며, 적정 무기 바인더의 첨가량 역시 무기 바인더의 첨가량을 변화시킨 후, 인장강도를 측정하여 결정하였다. 세라믹 쉬트의 인장강도는 KS M7014 (종이 및 판지의 인장강도 시험 방법)에 의거 실시하였으며, 쉬트를 길이 25 cm, 폭 2.5 cm로 재단하여 인장시편을 제조한 후, universal testing machine (model Hounsfield H10KS-0146)을 사용하여, load cell 50 N, 표점거리 18 cm, cross head speed 1 mm/min의 조건으로 측정하였다.

열처리한 세라믹 쉬트는 5 cm × 8 cm의 크기로 잘라낸 후 zeolite 분산용액에 담가 zeolite를 함침시켰다. 적정한 zeolite 함침량을 결정하기 위하여 zeolite를 분산시킨 용액에 함침회수를 변화시켜 함침량을 7, 15, 19%로 변화시킨 세라믹 쉬트를 제조하였다. 제조된 세라믹 쉬트의 평형흡착량을 측정하기 위하여 Rubotherm사의 증량법 평형흡착량 측정장치를 사용하였다. 먼저 세라믹 쉬트를 0.3 g 취하여 장치의 반응기에 넣고 개생을 위하여 진공압력을  $10^3$  torr이하, 재생온도를 200°C로 유지시켜 2시간 탈기하였다. 재생이 완료된 후 반응기의 온도를 실온 (30°C)으로 유지시키고, 시료 무게의 안정화를 확인한 후, 순수 흡착제 무게를 측정하고 toluene의 분압을 변화시키며 각 분압에서의 평형흡착량을 측정하였다. 또한 일본의 Seibu Giken사 제품에서 채취한 흡착용 허니컴도 동일한 방법으로 평형흡착량을 측정하였다.

### 3. 실험결과 및 고찰

#### 3-1. 세라믹 쉬트의 제조

Zeolite를 함침시키기 위한 세라믹 쉬트는 강도가 강해서 corrugation과 같은 성형을 할 때 파괴가 일어나지 않아야 하고, 공극이 많아서 zeolite를 함침시키면 쉽게 함침되고, 일단 함침된 zeolite는 세라믹 쉬트에 단단히 붙어서 떨어지지 않도록 해야 한다.

본 연구에서는 세라믹 쉬트 제조장치를 사용함으로써 균일한 두께의 세라믹 쉬트를 연속적으로 제조하는데 성공한 후, 세라믹 쉬트의 강도를 충분히 발현하기 위하여, <표 1>과 같은 조성으로 세라믹 쉬트의 최적강도를 얻을 수 있는 조성을 조사하였다.

[그림 1]은 유기 바인더 첨가량에 따른 세라믹 쉬트의 인장강도 실험 결과이다. Ceramic fiber를 100으로 하였을 때 유기바인더를 5 ~ 20 wt % 첨가함에 따라 5 kgf/cm<sup>2</sup> 이상의 인장강도를 얻을 수 있어서 권취 및 이송 등 생산공정에 적합한 강도를 가질 수 있었다. 그러나, 유기바인더의 첨가량이 15% 이상이 되면, 혼합 슬러리에 거품이 발생하여, 최적 첨가량은 10%로 결정하였다.

권취 및 건조 공정을 거친 세라믹 쉬트는 펄프와 유기 바인더 등 유기물질을 제거하고, zeolite를 함침시킬 수 있는 공극을 마련하기 위하여 650°C에서 5시간 동안 열처리 공정을 거친다. 유기 바인더 첨가에 의해 강도가 증가되었던 세라믹 쉬트의 강도는 이와 같은 열처리에 의해 다시 크게 감소한다.

유기 바인더의 소실 후에도 강도를 유지할 수 있도록 하기 위하여 첨가하는 것이 무기 바인더이다. 무기바인더의 적정 첨가량을 결정하기 위하여, <표 2>와 같이 유기 바인더의 첨가량을

10 wt %로 고정하고, 무기 바인더의 첨가량을 5 ~ 30 wt% 변화시켜 세라믹 슈트를 제조한 후, 열처리하여 인장강도를 측정하였다.

[그림 2]는 무기 바인더 첨가량에 따른 세라믹 슈트의 인장강도 실험 결과이다. 그림에서 보는 바와 같이 무기 바인더의 첨가량에 비례하여 강도가 증가되고 있음을 알 수 있다.

그러나, 무기 바인더를 첨가하더라도 무기 바인더에 의한 강도증가 효과보다 유기 바인더의 소실로 인한 강도감소의 효과가 더 커서 무기 바인더를 30 wt % 첨가한 슈트의 열처리 후 인장강도는 5 kgf/cm<sup>2</sup>에 불과한 것으로 나타났다.

유기 바인더는 과량 첨가되더라도 열처리에 의해 없어지므로 공극이 막히는 현상은 일어나지 않으나, 무기 바인더의 경우에는 과량 첨가되면, [사진 2]에 나타난 바와 같이 섬유상 사이의 공극을 무기 바인더가 막아버리기 때문에 zeolite가 함침되어 들어갈 공간을 빼앗는 상태가 된다. 또한, 무기 바인더가 과량 첨가되어 세라믹 슈트의 인장강도가 지나치게 강하면, 추후 허니컴을 형성시키기 위하여 필요한 corrugation 공정에서 슈트에 균열이 일어나므로 주의하여야 한다. 본 실험결과 무기 바인더의 첨가량이 20, 30 wt % 에 이르면 세라믹 슈트가 brittle해지므로 최적 첨가량을 10 wt %로 ([사진 1] 참조) 결정하였다.

과량의 무기 바인더를 첨가하지 않고 강도를 유지하기 위하여 가소성 점토 첨가실험을 실시하였다. 세라믹 슈트의 인장강도 역시 [그림 3]에서 보는 바와 같이 가소성 점토 광물의 첨가량에 비례하여 인장강도가 증가한다. 점토 광물도 열처리했을 때 섬유 상으로 변화하지 않기 때문에 과량 첨가하면 [사진 4]에서 보는 바와 같이 공극을 막아, 흡착제의 함침을 방해한다. 미세구조 관찰을 통하여 가소성 점토의 최적 첨가량은 15 wt %로 결정하였다. ([사진 3] 참조)

### 3-2. 세라믹 슈트의 함침 및 평형흡착량 측정

진술한 바와 같이 인장강도, 열처리 후 공극의 분포를 고려하여 결정한 최적조성 (ceramic fiber 100, 펄프 10, sepiolite 30, 가소성 점토 15%, 유기 바인더 10, 무기 바인더 10)을 세라믹 슈트 제조장치에서 제조한 후, Degussa Huels사에서 구입한 Y type zeolite (model DAY-P)를 함침시켰다. Zeolite는 수용액을 만들었을 때 물에 잘 분산되지 않고 가라앉는 성질이 있으므로 zeolite의 분산능력을 증가시키기 위하여 zeolite를 ball mill에 넣고 12시간 milling하여 분쇄하였으며, 세라믹용 분산제인 Cerasperse 5468C를 첨가하여 분산시켰다. 함침된 zeolite가 세라믹 슈트에 고정될 수 있도록 유기 바인더와 무기 바인더를 첨가하였으며, 분산된 zeolite가 가라앉지 않도록 stirring하면서 5 cm × 8 cm로 재단한 세라믹 슈트에 zeolite를 함침시켰다.

Zeolite는 공극이 많이 존재하는 상태인 1회 함침 때 가장 함침량이 많았으며, 함침이 반복됨에 따라 추가 함침량이 감소하는 현상을 보였다. Zeolite가 함침된 세라믹 슈트는 dry oven에서 충분히 건조시킨 후 다시 함침액에 담가 함침을 반복하였으며, 흡착평형량 측정용 시편으로 결정된 7, 15, 19 wt % 함침 시편은 완전히 건조시킨 후 650℃에서 5시간 동안 열처리하였다.

[그림 4]는 zeolite를 7, 15, 19 wt% 함침시킨 세라믹 슈트의 toluene에 대한 흡착평형량을 측정한 결과이다. Zeolite를 7, 15, 19% 함침시켰을 때, toluene의 평형흡착량은 각각 2.5, 4.0, 6.3%로서 15% 함침시킨 슈트의 평형흡착량이 Seibu Giken사에서 제조한 rotor에 사용된 흡착용 슈트의 평형흡착량 4.2%와 유사한 결과를 얻었다. Rotor에 사용되는 세라믹 슈트의 흡착평형량은 pellet의 흡착평형량에 비해 크게 작은 것은 본 연구에서 제조한 세라믹 슈트의 zeolite 함침량이 최고 19 wt %인데

비해, zeolite pellet은 85 ~ 90 wt %의 zeolite를 가지고 있기 때문이다.

세라믹 슈트에서의 toluene 흡착량은 zeolite의 함량에 비례하며, 일본의 Seibu Giken 제품의 흡착 평형량은 15 wt % zeolite가 함유된 세라믹 슈트의 특성과 유사하여 이 조성으로 제조한 세라믹 슈트를 이용하면 toluene 제거용 rotor를 제조할 수 있음을 확인할 수 있었다.

#### 4. 결론

에너지 절약형 VOC 저감기술인 rotor식 흡착농축장치는 세라믹 슈트의 성형, 허니컴 제조, zeolite 함침, sealing 과정을 통하여 제조된다. VOC 흡착 rotor의 골격을 형성하는 세라믹 슈트의 강도 향상을 위하여 슬러리의 조성을 변화시키면서 세라믹 슈트를 제조하여 인장강도를 측정 한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Ceramic fiber, 펄프, sepiolite, 가소성 점토, 유기 바인더, 무기바인더를 40 l의 물에 넣고 30분간 혼합한 후, 1 m/min의 속도로 연속적으로 진행하는 felt에 casting하여 진공탈수와 압착탈수를 거쳐 55%의 수분함량을 가지는 세라믹 슈트를 연속적으로 제작하였다.

2. 유기바인더의 함량을 변화시키며 세라믹 슈트를 제조한 결과, 유기바인더의 함량이 많아 질수록 건조후 인장강도가 증가하여, 유기바인더 첨가량이 20%일 때 8.5 kgf/cm<sup>2</sup>의 인장강도를 나타내었다. 그러나, 유기물 제거를 위한 열처리 후, 세라믹 슈트는 인장강도를 측정할 수 없을 정도로 강도가 약한 현상을 나타내었다. 유기바인더의 첨가량이 증가할수록 원료 슬러리에 거품이 많이 일어나 원료의 균일한 혼합을 방해하므로 유기바인더의 적정 첨가량은 10%에 고정하였다.

3. 무기바인더의 함량을 변화시키며 세라믹 슈트를 제조한 결과, 무기바인더의 첨가량이 많아질수록 열처리 후 인장강도가 증가하여, 무기바인더의 첨가량이 30%일 때 5.0 kgf/cm<sup>2</sup>의 인장강도를 나타내었다. 과도한 무기바인더의 첨가는 zeolite가 붙어야 할 섬유질 사이의 공극의 양을 감소시키므로, 무기바인더의 적정 첨가량을 10%로 고정하였다.

4. 가소성 점토의 함량을 변화시키며 세라믹 슈트를 제조한 결과 가소성 점토의 첨가량이 많아질수록 열처리 후의 인장강도가 증가하여 가소성 점토의 첨가량이 30%일 때 10.2 kgf/cm<sup>2</sup>의 인장강도를 나타내었다. 가소성 점토 역시 섬유질 사이의 공극의 양을 감소시키므로 가소성 점토의 적정 첨가량을 15%로 고정하였다.

5. 제조한 세라믹 슈트에 소수성 zeolite를 15% 함침시킨 세라믹 슈트에 대한 toluene의 평형흡착량은 4.0%로서, Seibu Giken사에서 제조한 함침용 슈트의 평형흡착량인 4.2%와 유사한 결과를 얻었다.

## 5. 참고문헌

1. 미국특허 US5,194,414 "Method of manufacturing a gas adsorbing element or a catalyst carrier having a honeycomb structure"
2. Y. Mitsuma, H. Yamauchi, T. Hirose, "Analysis of VOC reversing adsorption and desorption characteristics for actual efficiency prediction for ceramic honeycomb adsorbent", J. Chem. Eng. Japan, vol. 31, No. 2, (1998) pp. 253-257
3. A. Komada, M. Goto, T. Hirose, T. Kuma, "Temperature profile and optimal rotation speed of a honeycomb rotor adsorber operated with thermal swing", J. Chem. Eng. Japan, vol.27, No. 5 (1994), pp. 664-649
4. A. Kodama, M. Goto, T. Hirose, T. Kuma, "Performance evaluation for a thermal swing honeycomb rotor adsorber using a humidity chart", J. Chem. Eng. Japan, vol. 28, No. 1 (1995), pp. 19-24
5. A. Kodama, M. Koto, T. Hirose, T. Kuma, "Experimental study of optimal operation of honeycomb adsorber operated with thermal swing", J. Chem. Eng. Japan, vol. 26, No. 5 (1993), pp. 530-535
6. Y. Mitsuma, Y. Ota, T. Kuma, T. Hirose, "Practice of the VOC abatement by thermal swing ceramic monolith adsorbers", Proceed. 4th Japan-Korea Symposium on Separation Technology, Tokyo, Japan (1996), pp. 479-482

<표 1> 유기바인더 첨가량 변화 실험에  
사용한 원료의 조성

(단위 : wt %)

	ceramic fiber	sepiolite	펄프	유기 바인더	무기 바인더
1	100	30	10	5	5
2	100	30	10	10	5
3	100	30	10	15	5
4	100	30	10	20	5

<표 2> 무기바인더 첨가량 변화실험에  
사용한 원료의 조성

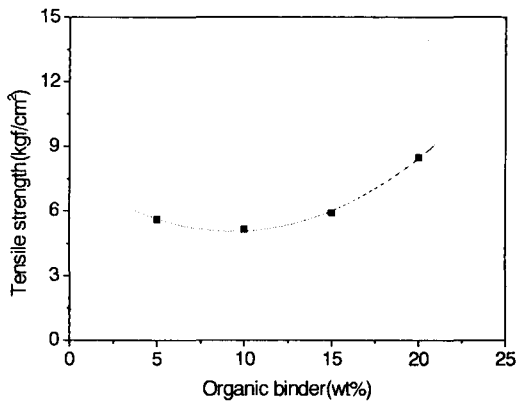
(단위 : wt %)

	ceramic fiber	sepiolite	펄프	유기 바인더	무기 바인더
1	100	30	10	10	5
2	100	30	10	10	10
3	100	30	10	10	20
4	100	30	10	10	30

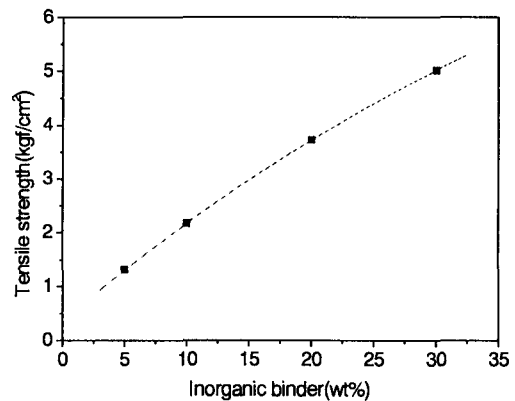
<표 3> 가소성 점토 첨가량 변화 실험에 사용한 원료의 조성

(단위 : wt %)

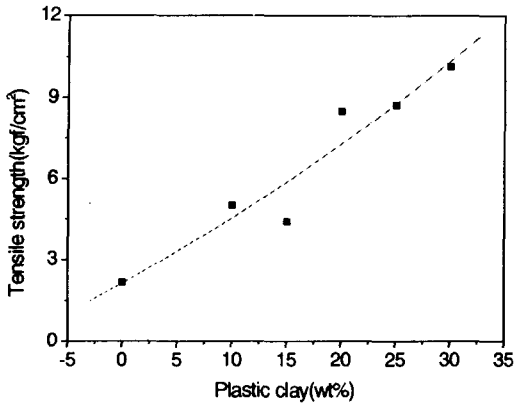
	ceramic fiber	sepiolite	펄프	유기바인더	무기바인더	가소성 점토
1	100	30	10	10	10	10
2	100	30	10	10	10	15
3	100	30	10	10	10	20
4	100	30	10	10	10	25
5	100	30	10	10	10	30



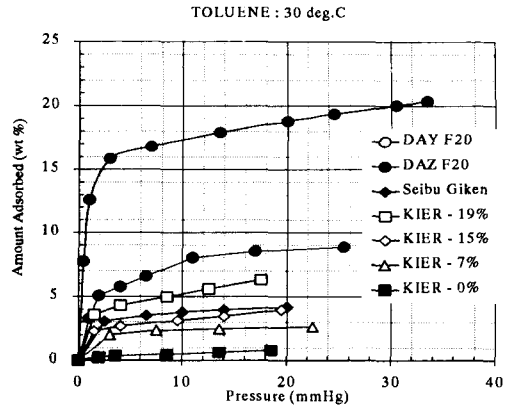
[그림 1] 유기 바인더 첨가량에 따른  
세라믹 쉬트의 인장강도



[그림 2] 무기 바인더 첨가량에 따른  
세라믹 쉬트의 인장강도



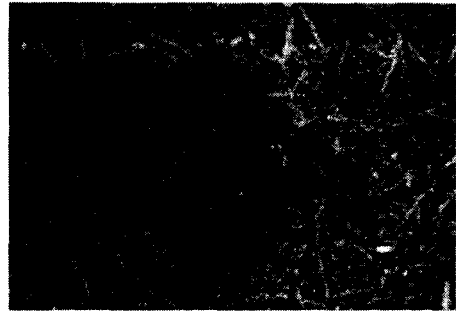
[그림 3] 가소성 점토 첨가량에 따른 세라믹 쉬트의 인장강도



[그림 4] 개발된 세라믹 쉬트의 toluene에 대한 흡착평형량



[사진 1] 무기 바인더 10 wt % 첨가시 세라믹 쉬트의 미세구조 (10000배)



[사진 2] 무기 바인더 30 wt % 첨가시 세라믹 쉬트의 미세구조 (10000배)



[사진 3] 가소성 점토 15 wt % 첨가시 세라믹 쉬트의 미세구조 (10000배)



[사진 4] 가소성 점토 30 wt % 첨가시 세라믹 쉬트의 미세구조 (10000배)