

## 실리카겔 함침 세라믹 종이의 습기 흡·탈착 거동

김홍수, 유윤종, 안영수, 한문희, 주국택\*, 이창모, 박민규  
한국에너지기술연구원 기능소재연구센터, 한국에너지기술연구원 에너지저장연구센터\*

### Adsorption and Desorption Characteristics of Humidity on Silica Gel Impregnated Ceramic Paper

Hong-Soo Kim, Yoon-Jong Yoo, Young-Soo Ahn, Moon-Hee Han,  
Kuck-Tack Chu\* and Chang Mo Lee, Min-Kyu Park  
Korea Institute of Energy Research, Functional Materials Research Team  
Korea Institute of Energy Research, Separation Process Research Team\*

#### 1. 서론

최근 들어서 오존층을 파괴하는 것으로 알려진 CFC와 같은 냉매를 사용하지 않고 허니컴식 제습rotor와 rotor식 현열교환기로 구성된 '흡착식제습냉난방시스템'이 개발되어 실용화 단계에 있다. 제습제를 이용한 냉방시스템은 에너지 측면에서 효율적이고, 비용 면에서 경제 적이며, 환경친화적이다.

제습냉방시스템은 단독으로 사용할 수도 있고, 현재 사용되고 있는 에어컨과 결합하여 사 용할 수도 있으며, 어떠한 형태의 건물에서도 실내공기의 품질을 개선할 수 있다.

제습냉방시스템에서는 제습제가 공기로부터 수분을 흡수하며, 이때 수분이 가지고 있던 열을 방출하므로 공기의 온도가 높아진다. 건조해진 공기는 증발현상을 이용한 냉각이나 일 반적인 에어컨의 냉각코일을 이용하여 냉각된다. 제습제에 흡착되었던 습기는 천연가스나, 전기, 폐열, 태양열 등을 이용하여 제거한다. (이때 제습제는 재생되었다고 표현하며, 다시 건조한 상태로 되돌아간다.) 시판되고 있는 제습제는 실리카겔, 활성 알루미나, 천연 제올라 이트, 티타늄실리케이트, 염화리튬과 합성 수지가 있다.

또한, 제습냉방시스템은 폐열, 도시 가스 또는 태양열을 이용하기 때문에 에너지 절감 효 과가 높으며, 압축기를 사용하지 않기 때문에 전력소비량이 적어서 특히 하절기에 냉방으로 인한 전력 과부하를 줄일 수 있는 장점을 갖고 있다.

국내의 경우는 현열교환기와 제습rotor의 소재개발과 관련된 연구는 전무한 상태이어서 전량 수입에 의존하고 있으며, 흡착식제습냉난방 공조기기를 제작하는 데에 있어서 가격 경 쟁력 면에 있어서 제한적인 요소로 작용하고 있다.

본 연구에서는 제습제를 이용한 냉방시스템 개발의 전 단계로서 제습소재의 하나인 실리 카겔을 세라믹화이버, 글라스화이버 등의 무기질 섬유를 원료로 한 세라믹 종이에 담지실험 을 실시하였다. 일반적으로 분말형태의 실리카겔은 물유리를 황산과 반응시켜 hydrogel을 만들고, 반응시 발생하는  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 를 물로 세척하여 제거한 후, hydrogel을 건조시켜 실리카 겔을 얻는다. 국내에서는 세라믹 종이 제조기술이 개발되지 않아 아직까지 세라믹 종이에 실리카겔 함침하는 연구가 수행된 바 없다.

세라믹 종이에 실리카겔 함침하는 방법은 세라믹 종이에 물유리를 함침하고 건조시킨 후, 황산과 반응시켜 hydrogel을 만들고, 물로 세척하여 부산물인  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 를 제거하며, 최종적으 로 건조하여 실리카겔로 만든다.

실리카겔의 함성조건중 실리카겔의 제습특성에 영향을 미치는 인자는 물유리의 종류, 물 유리의 점도, 함침시간, 건조 온도 및 시간, 반응황산의 농도 및 온도, 반응시간, 세척수의 온도 및 세척시간, 건조 온도 및 건조시간등이다.

## 2. 실험 방법

### 2-1. 세라믹 종이의 제조

$Al_2O_3-SiO_2$ 를 주성분으로 하는 세라믹화이버와 길이 3mm로 chopping 한 글라스화이버를 분산제, 접착제를 첨가한 물에 분산시키고 세라믹 종이 제조장치에 흘리면서 탈수하는 방법으로 두께 0.25mm의 세라믹종이를 제조하였다. 세라믹 종이의 인장강도는  $100 \text{ kg/cm}^2$ 였으며, 평량은  $100\sim 130 \text{ g/m}^2$ 였다. 본 연구에서는 세라믹 종이를 가로 세로 5cm 혹은 6cm의 정사각형으로 재단하여 사용하였다.

### 2-2. 물유리의 함침

본 연구에 사용한 물유리는 신흥규산에서 제조한 물유리 3종을 사용하였다. 물유리 3종 원액은 점도가 높아 허니컴에 함침하기 어려워 제공받은 신흥규산 물유리 3종을 80%로 희석한 수용액을 사용하였다. 물유리를 세라믹 종이에 함침하는 시간은 1분에서 10분까지 변화시켰으나, 물유리 함침량에 큰 변화가 나타나지 않아 5분으로 고정하였다. 또한, 세라믹 종이에 물유리의 함침량을 증가시키기 위하여  $550^\circ\text{C}$ 에서 3시간 열처리 실험도 실시하였다.

### 2-3. 함침 세라믹 종이의 건조

물유리를 함침한 세라믹 종이는  $80^\circ\text{C}$ 로 유지되는 건조기에 넣어 건조시켰다. 세라믹 종이 가 지나치게 건조되면, 황산과 반응속도가 늦어지고 불충분한 건조는 반응속도는 빠르지만, 반응생성물인 hydrogel이 황산용액 속으로 녹아 나오게 되므로 적절한 건조 온도와 건조시간이 필요하다.

### 2-4. 황산과의 반응

분말형태의 실리카겔 제조할 때, 황산의 농도는 pH 3이하로 하는 것이 큰 BET를 얻을 수 있는 것으로 알려져 있다. 본 연구에서는 황산의 농도를 5, 10, 20, 30%로 변화시켰으며, 황산의 온도는 상온,  $40, 50^\circ\text{C}$ 로 변화시켰다.

### 2-5. 생성된 hydrogel의 숙성

액상반응에 의해 생성된 hydrogel은 약한 황산용액에 숙성하여 비표면적을 증가시킨다. 본 연구에서는 숙성공정을 채용한 경우와 채용하지 않은 경우를 비교하였으며, 숙성공정에서의 pH를 3, 1.5, 0.25로 변화시켰으며, 숙성온도도 상온,  $40, 50, 50^\circ\text{C}$ , 숙성시간은 2시간과 17시간으로 변화시켰다.

### 2-6. 세척공정

물유리와 황산과의 반응 후 생성되는 물질은 hydrogel 이외에  $Na_2SO_4$ 가 포함되어 있다.  $Na_2SO_4$ 는 흡착특성을 가지고 있지 않으므로 물로 세척하여 제거하여야 한다. 본 연구에서는 세척수의 온도를 상온과  $40^\circ\text{C}$ 로 변화시켰으며 세척시간은 2시간으로 고정하였다.

### 2-7. Hydrogel의 건조

Hydrogel은 건조조건에 따라 비표면적이 크게 변화하는 것으로 보고되고 있다. 본 연구에서는 건조온도를  $60, 120, 150, 170, 200^\circ\text{C}$ 로 변화시켰으며, 건조시간은 1, 3, 15시간으로 변화시켰다.

### 2-8. 비표면적, 평형흡착량 및 흡습량 측정

제조된 실리카겔 함침 세라믹 종이는  $200^\circ\text{C}$ 에서 degassing한 후 비표면적 측정장치(Micromeritics ASAP 2400)로 비표면적을 측정하였다. 평형흡착량은 중량법 평형량 흡착장

치 (Ruberttherm magnetic suspension balance)를 이용하여 측정하였으며, 실리카겔 함침한 세라믹 종이를 0.3g 취하여 장치의 반응기에 넣고 재생을 위하여 진공압력을  $10^3$  torr 이하, 재생온도를 200℃로 유지시켜 다. 2시간 탈기하였다. 재생이 완료된 후 반응기의 온도를 상온으로 유지시키고, 시료 무게의 안정화를 확인한 후 수분의 분압을 변화시키며 각 분압에서의 평형흡착량을 측정하였다. 흡습량은 35℃, 상대습도 50%로 유지되는 항온항습장치에 실리카겔 함침시킨 세라믹 종이를 넣고 무게변화를 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3-1. 반응황산의 농도에 따른 비표면적의 변화

표 1에 반응황산의 농도에 따른 제습용 세라믹 종이의 비표면적 변화를 나타내었다. (SG-11, SG-12, SG-13 참조) 세라믹 종이에 함침 후 건조된 물유리는 액상의 물유리와는 달리 반응시키는 황산의 농도가 진할수록 생성된 실리카겔 비표면적은 감소하는 것으로 나타났다. 액상의 물유리와 황산을 반응시킬 때는 pH가 3이하에서는 모두 동일한 최대의 비표면적을 보이는 반면, 황산 30, 10%일 때의 pH는 각각 -0.65, -0.27로 3.0보다 낮은 상태임에도 불구하고 비표면적의 큰 변화를 보이고 있다. 이것은 액상사이의 반응에서는 물유리가 황산과 쉽게 반응할 수 있으나, 세라믹 종이에 함침 후 건조된 물유리는 표면이 건조되어 있어 황산과 쉽게 접촉할 수 없기 때문으로 보인다. 황산의 농도가 묽어질수록 비표면적이 증가하는 것은 진한 황산보다는 묽은 황산이 건조된 물유리에 빨리 침투되기 때문이라고 생각된다. SG-18은 황산의 농도를 5%로 조절한 결과로, 10, 20%의 황산으로 반응시킨 SG-12와 SG-13에 비해 큰 차이가 나타나지 않았다.

표 1. 반응황산의 농도, 숙성시간 및 함침 회수 변화에 따른 비표면적의 변화

	황산 농도 (%)	황산 온도 (℃)	반응 시간 (시간)	숙성 온도 (℃)	숙성 시간 (시간)	건조 온도 (℃)	건조 시간 (시간)	BET ( $m^2/g$ )	BET / silica gel	함침 회수 (회)
SG-11	30	상온	6	상온	2	200	1	136	705	1
SG-12	20	상온	6	상온	17	200	1	232	951	1
SG-13	10	상온	6	상온	2	200	1	240	1031	1
SG-16	10	상온	6	상온	16	200	1	154	396	1
SG-17	10	상온	6	상온	2	200	1	132	338	2
SG-18	5	상온	6	상온	15	200	1	231	559	1
SG-20	10	상온	6	상온	17	200	1	283	560	2
SG-21	10	상온	6	상온	17	200	1	340	581	3
SG-22	10	상온	6	상온	40	200	1	135	345	1

#### 3-2. 숙성시간 변화에 따른 비표면적의 변화

숙성 공정은 반응 후 생성된 hydrogel을 묽은 황산에 담가 미반응 물유리를 hydrogel로 변환시키는 동시에 hydrogel을 안정화시키는 역할을 한다. pH가 2.8인 상온의 황산에 hydrogel이 형성된 세라믹 종이를 담가 숙성하는 시간을 2, 16, 40시간으로 변화시켰을 때, 비표면적은 숙성시간이 길어질수록 감소하는 경향을 나타내었다. (SG-13, SG-16, SG-22 참조) 이것은 숙성시간을 길게 할수록 비표면적이 증가할 것이라는 예측과 어긋나는 현상이다.

### 3-3. 황산반응온도 변화에 따른 비표면적의 변화

표 2는 황산 반응온도, 숙성온도 및 건조조건을 변화시켰을 때 생성된 제습용 세라믹 종이의 비표면적 및 흡습율변화를 보인 것이다. SG-24, SG-33, SG-34는 황산 반응온도를 상온, 40℃, 50℃로 변화시켰을 때의 결과로서 반응온도가 40℃일 때 가장 큰 비표면적을 보였다. 이것은 반응온도가 증가할수록 건조된 물유리 속으로 황산의 침투가 원활하기 때문으로 보인다.

표 2. 황산 반응온도, 숙성온도 및 건조조건에 따른 비표면적 및 흡습율 변화

	황산 농도 (%)	황산 온도 (℃)	반응 시간 (시간)	숙성 온도 (℃)	숙성 시간 (시간)	건조 온도 (℃)	건조 시간 (시간)	BET (m <sup>2</sup> /g)	BET / silica gel	흡습율 (%)
SG-24	5	상온	6	상온	17	200	1	367	734	-
SG-33	5	40	6	상온	17	200	1	447	921	11.34
SG-34	5	50	6	상온	17	200	1	421	881	11.90
SG-35	5	상온	6	40	17	200	1	304	634	10.25
SG-36	5	상온	6	50	17	200	1	312	648	10.68
SG-37	5	상온	6	상온	17	120	1	212	406	8.6
SG-38	5	상온	6	상온	17	150	1	154	303	7.8
SG-40	5	40	6	50	17	200	1	410	847	-

### 3-4. 숙성온도 변화에 따른 비표면적의 변화

SG-24, SG-35, SG-36은 숙성온도를 상온, 40℃, 50℃로 변화시켰을 때의 비표면적과 흡습율을 측정한 결과로서 50℃에서 숙성한 제습용 종이의 비표면적이 가장 컸으며, 숙성온도 역시 생성된 실리카겔 비표면적 증가에 큰 영향을 끼치는 것을 알 수 있다.

### 3-5. 건조온도 변화에 따른 비표면적의 변화

SG-24, SG-37, SG-38은 반응 및 숙성 공정이 완료된 제습용 세라믹 종이를 세척한 후 건조한 후 건조온도를 200℃에서 120, 150℃로 변화시켰을 때의 비표면적 및 흡습율을 보인 것이다. 표 2에서 보는 바와 같이 제습용 세라믹 종이의 비표면적은 건조 조건에 의해 가장 큰 영향을 받는 것을 알 수 있으며, 건조온도 및 건조속도가 hydrogel로부터 silica gel을 생성시키는데 이 때 silica gel의 미세기공의 크기와 분포가 결정되기 때문으로 보인다.

### 3-6. 열처리한 세라믹 종이에 함침시킨 실리카겔 비표면적 변화

제습용 세라믹 종이에 함침된 실리카겔은 상온에서 공기중의 습기를 흡착하며 계속 흡착할 경우 포화에 이르기까지 흡착을 계속한다. 그러나, 제습에 사용되는 rotor는 흡착영역과, 재생영역, 냉각영역으로 나누어져 있으며, 재생영역을 지날 때는 130~140℃의 온도로 가열하여 흡착되어 있던 습기를 탈착시킨다. 따라서, 세라믹 종이는 140℃의 온도를 견뎌야하므로, 세라믹 종이에 포함되어 있는 유기성분은 제거하는 것이 바람직하다. 표 3은 550℃에서 3시간 동안 가열하여 유기성분을 모두 날려보낸 세라믹 종이를 물유리에 담가 함침시키고, 이후 열처리하지 않은 세라믹 종이에서의 실리카겔 제조공정과 동일한 제조공정을 실시한 경우의 비표면적 변화를 나타낸 것이다.

세라믹 종이는 열처리에 의해 무기질 섬유와 골격 사이로 많은 기공을 형성하므로 물유리 함침에 의한 무게 증가가 클 것으로 예상되었다. 그러나, 실제로 물유리 함침에 의한 무게

증가는 열처리하지 않은 경우에 비해서 큰 차이가 없었다. 이것은 물유리가 가지고 있는 제타전위와 열처리한 종이 표면의 제타전위가 비슷하여 반발력을 발생시키고 예측된 함침량보다 작아지기 때문으로 생각된다.

표 3은 열처리한 세라믹 종이에 실리카겔 형성시키는 조건별 비표면적 변화를 나타낸 것이다. SG-39H, SG-41H, SG-42H, SG-43H, SG-44H, SG-47H가 모두 열처리한 세라믹 종이를 가지고 실리카겔 형성시킨 시편이며, 실험 조건의 변화에 따른 비표면적의 변화 추이는 열처리하지 않은 세라믹 종이의 경우와 비슷하지만 비표면적 값은 열처리한 경우가 열처리하지 않은 경우보다 큰 것을 알 수 있다. 열처리한 시편의 경우 가장 큰 비표면적 값을 보인 것은 SG-47H로서 황산과의 반응온도, 숙성온도를 각각 40℃와 50℃로 올린 경우이며, 495m<sup>2</sup>/g의 BET 비표면적 값을 보이고 있다.

표 3. 열처리한 세라믹 종이에 형성시킨 실리카겔 비표면적 변화

	황산 농도 (%)	황산 온도 (℃)	반응 시간 (시간)	숙성 온도 (℃)	숙성 시간 (시간)	건조 온도 (℃)	건조 시간 (시간)	BET (m <sup>2</sup> /g)	BET / silica gel	열처리 유무
SG-24	5	상온	6	상온	17	200	1	367	734	
SG-39H	5	상온	6	상온	17	200	1	198	501	열처리
SG-40	5	40	6	상온	17	200	1	410	847	
SG-41H	5	40	6	40	17	200	1	432	998	열처리
SG-42H	5	40	6	40	17	200	1	433	932	열처리
SG-43H	5	40	6	상온	17	200	1	359	776	열처리
SG-44H	5	40	6	상온	17	200	1	224	677	열처리
SG-47H	5	40	6	50	17	200	1	495	944	열처리

### 3-7. 제습용 세라믹 종이의 평형흡착량

그림 1은 제습용 세라믹 종이의 평형흡착량을 나타낸 것이다. 이 그림에서 DRI와 Nichias는 외국의 제조한 제습용 세라믹 종이이며, DRI의 BET 비표면적값은 485 m<sup>2</sup>/g으로 측정되었다. 본 연구에서는 열처리하지 않은 세라믹 종이로 제조한 제습용 종이 가운데 비교적

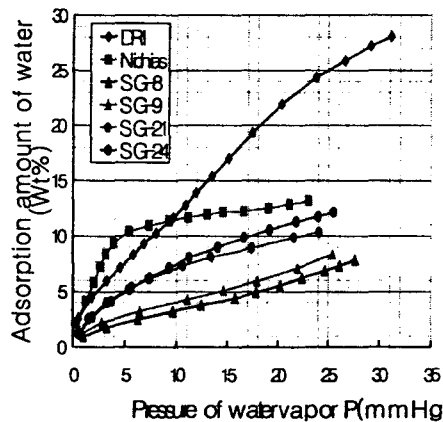


그림 1. 제습용 세라믹 종이의 평형흡착량

BET 비표면적이 컸던 SG-24에 대한 평형흡착량을 측정하여 외국 제품과 비교하였다. 수분의 평형분압이 25 mmHg일 때 수분흡착량은 DRI가 25wt%이고 SG-24가 12.2%로 나타났으며, 열처리한 시편의 최고 비표면적을 보인 SG-37H의 비표면적은 DRI와 유사하므로 SG-37H의 평형흡착량은 DRI와 유사할 것으로 보인다.

#### 4. 결론

세라믹화이버를 주원료로 제조한 세라믹 종이에 몰유리를 함침시키고 황산과 반응시켜 흡습성이 우수한 실리카겔 제조하였다. 세라믹 종이에 함침 생성된 실리카겔 흡습특성은 반응 황산의 농도, 온도 및 반응시간, 숙성 유무, 세척공정, 건조공정에 따라 크게 변화하였으며, 비표면적, 평형흡착량, 흡습량 측정 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 몰유리와 반응하는 황산의 농도는 10% 혹은 5%에서 가장 큰 비표면적을 보였으며, 생성된 hydrogel은 묽은 황산에 숙성시킨 후 비표면적과 제습성능이 크게 개선되었다
- 2) 몰유리 함침횟수를 증가 시켰을 때 비표면적 역시 증가하였으며, 숙성시간이 너무 길면 비표면적이 오히려 감소하였다.
- 3) 황산의 반응온도는 40℃, 숙성온도는 50℃일 때 가장 큰 비표면적을 얻었으며, 건조온도는 200℃일 때 가장 큰 비표면적을 얻었다.
- 4) 세라믹 종이를 500℃에서 열처리하여 유기물을 제거한 후 동일한 방법으로 실리카겔을 생성시키면, 비표면적이 더욱 증가하며, 이것은 세라믹 종이에 함침되는 몰유리의 양이 상대적으로 증가하기 때문이다.
- 5) 세라믹 종이에 제조한 실리카겔의 제습성능과 평형흡착량은 이론적으로 계산한 값과 잘 일치하였다.

#### 참고문헌

1. R. K. Collier, Jr., D. Novosel W. M. Worek, "Performance analysis of open-cycle desiccant cooling systems", ASHRAE Trans., 1990년 pp. 1262-1268
2. W. M. Worek, W. Zheng, W. A. Belding, D. Novosel, W. D. Holeman, "Simulation of advanced gas-fired desiccant cooling system", ASHRAE Trans., 1991년 pp. 609-614
3. R. H. Turner, J. D. Kleise, R. F. Chen, N. Domingo, F. Chen, "Assessment of thermally activated heat pumps with desiccant cooling", ASHRAE Trans., 1988년 pp. 552-562
4. T. J. Marciniak, R. N. Koopman, D. Kosar, "Gas-fired dehumidification system in a quick-service restaurant", ASHRAE Trans., 1991년 pp. 657-666