정압여과를 이용한 새로운 슬러리의 평가기술 개발

김효정, Aoyama Tomomi, Sugimoto Tadamitsu, Mori Takamasa, Tsubaki Junichiro,
나고야대학교 공학연구과 물질제어공학전공 기능개발강좌

Characteristic evaluation of slurry by Constant-Pressure Filtration Process

Hyo-Jung Kim, Aoyama Tomomi, Sugimoto Tadamitsu, Mori Takamasa, Tsubaki Junichiro
Department of Molecular Design and Engineering, Graduate School of Nagoya University

서론

Fine ceramics 제조process에 있어, 성형체에 한번 부여된 불균질성은 후 공정의 소결과정에 의해 조장되어지기 때문에, 균질한 성형체를 제조하는 것은 제조process의 신뢰성 향상을 위한 핵심적 기술이라 말할 수 있다. 일반적으로, 성형체는 원료분체를 용매에 분산시킨 고농도 슬러리로부터 제조되기 때문에, 얻을 질 수 있는 성형체의 특성은 조제된 슬러리의 특성에 크게 의존하고 있다. 따라서, 슬러리 중의 입자의 분산, 응집상태를 정확히 평가하는 것이 중요하다. 종래의 슬러리의 평가는 가시적 점도 측정에 의해 행해지고 있지만, 이것은 성형process 이전의 parameter로서, 성형과정중의 미립자 거동에 대응하는 것은 아니며, 개개의 성형process에 대응된 슬러리의 최적화에는 다른 평가방법[1]도 병용되어지고 있는 것이 현 실정이다. 세라믹스의 성형process는 Fig. 1에 나타낸 바와 같이, 액중에 고농도로 분산된 미립자의 농축/탈수, 건조과정으로 들 수 있다. 분산입자는 농축과정에 있어 구조체를 형성하고, 이 구조체는 탈수/건조과정에 있어, 외력을 받기 때
문에, 얻을 수 있는 성형체의 밀도나 구조는 구조체의 역학적 특성에 강하게 의존하고 있다. 따라서, 본 연구에서는 constant-pressure filtration process을 이용하여, 생성된 성형체의 충진 특성에 미치는 가압력과 분산제의 영향을 검토하고, 새로운 슬러리 특성평가방법으로서 그 유용성을 검토하고자 하였다.

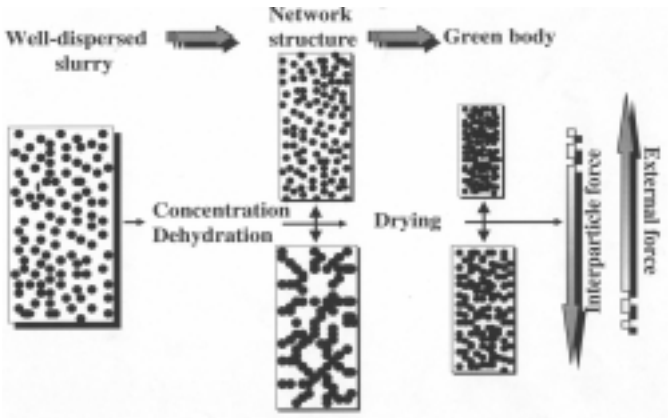

Fig.1 Modelingof ceramic shaping process.

실험방법

직경 0.48㎛의 alumina(AES-11E) 입자를 분산매인 증류수와 분산제인 polyacrylic ammonium(東亞合成, A-30SL)을 사용하여 초기농도 35vol%의 슬러리를 조제한 다음, 용적 1*l*의 플라스틱 용기에 직경 5mm의 알루미나 ball을 사용하여, ball mill에서 1시간 혼합하였고, 1시간 후, 슬러리와 ball을 분리한 후, 진공펌퍼에서 10분간 진공탈포하였다. 그리고 20℃에서 2시간 동안 교반과 온도제어를 행한 후, 점도(TOKIMEC INC., BL형)와 pH 그리고 슬러리의 온도를 측정하였다. 이 때, 첨가된 분산제 량은 alumina 100g당 0.16g, 0.24g, 0.36g 그리고 0.60g을 첨가하였다. 정압여과 실험은 내경 35mm의 아크릴 실린다에 슬러리 투입량을 20mm로 하였고, 여과압력은 압축공기를 사용하여 140, 175 그리고 375kPa로 변화시켜, 컴퓨터와 연결되어 있는 전자천징으로부터 시간당 배출되는 액량을 자동측정하였다. 사용된 여과재로서는 Cellulous Acetate type의 Membrane filter(ADVANTEC INC., :

A020A047A, pore size : 0.2㎛)을 사용하였다.

여과이론

고/액분리에 있어, 여과체에 의해 분리된 여과cake는 일반적으로, 어느 정도의 압축성을 나타낸다. 이러한 압축성 cake는 여과압력의 증가에 따라 cake내의 기공율을 감소시키고 cake를 통한 유체의 유속을 감소시키는 작용한다. 식 1)은 Ruth의 여과방정식으로 불려지고 있는 여과속도 방정식으로서 cake를 통한 유체의 속도는 배출된 여액량의 1차함수 관계를 만족한다.

$$\frac{dV}{dt} = \frac{\Delta P}{\mu(\alpha W V + R_m)} \qquad 1)$$

여기에서 t는 여과시간(s), V는 단위면적당 여액의 체적(m^3/m^2), ΔP는 여과압력, μ는 여액의 점도(kg/ms)이다. 그리고α는 여과cake의 비저항으로서, 유체의 투과시험에 의해 측정되고, W는 여액의 단위체적당 형성된 cake의 질량(kg/m^3)이다. 여기서 w는 여과에 대한 전 고체 질량의 mass balance로부터 식 2)와 같이 나타낼 수 있다.

$$W = \frac{\rho s}{(1 - ms)} \qquad 2)$$

여기서 m은 여과 후, 생성된 cake의 습건식 질량비로서 m>1을 만족하고, s는 슬러리의 초기농도, ρ(kg/m^3)여액의 밀도이다. 정압여과에 있어, 여액의 밀도(ρ), 여과압력(ΔP) 그리고 여과 후 cake의 습건식 질량비를 측정함으로서 cake의 비저항을 계산할 수 있다. 그러나, 이러한 이련의 과정은 결국 여과 후 cake의 습건식 질량비나, cake의 여과 비저항을 계산함으로서, 성형체의 충진율을 예상 할 수 있다. 따라서 본 연구에서는 정압여과 실험에서, 가장 기본적인 실험결과 주어지는 여과시간(t)과 단위면적당의 여액량(v)의 결과로부터, 성형체의 충진율을 예측하고자 하였다.

충진율 함수로 변형된 Ruth의 여과식

뚜께 방향으로 충진율(Ψ)분포가 존재하는 뚜께 L의 cake는 점도μ의 유체를 투과시킬 때의 압력P와 유체속도(dv/dt)의 관계를 유체가 미세한 유로를 포함하는 길이 L의 분체층을 통과할 때 발생하는 압력손실과 유체의 유동속도의 관계를 나타낸 Kozeny-Carman식으로 나타낼 수 있고, 충진율 Φ로서 충진율 분포가 존재하지 않는 뚜게 L의 cake로 변환시킬 수 있다. 식 3)은 여과저항을 R_f 하였을 때, 충진율 함수로 변형된 여과식을 나타내고 있다.

$$\frac{dt}{dv} = \left\{ \frac{R_f}{P} + \frac{\mu S_v^2 k}{P} \frac{\Phi}{(1-\Phi)^3} L\Phi \right\} \qquad 3)$$

여기서, Sv는 입자의 비표면적(m^{-1}), k는 Kozeny 상수로서, 분체층의 뚜께 L과 유로의 평균길이 Le의 비(tortuosity)와 유로의 형상에 기인된 값으로 5을 대입하였다. 식 3)에서, 여과체에 대한 저항은 여과중의 cake성장에 의해 발생되는 저항에 비해 매우 적기 때문에 무시하고, 우변에 충진율 함수와 cake의 체적($L\Phi$)을 두고 모든 실험상수를 좌변으로 이동하면, 결국 cake의 체적에 대한 1차함수로서, 그 기울기를 계산함으로서 충진율을 예측할 수 있다. 그러나 식 3)의 문제점은 식 4)에서 나타낸 바와 같이, cake의 뚜게변화을 입자질량에 대한 mass balance로부터 계산할 때, 결국 cake의 최종충진율을 예측할 수 있었야 한다. 따라서, 본 연구에서는 여과종료 후, 습윤cake의 뚜게를 측정함으로서 식 5)에서 나타낸 단위면적당의 입자체적에 대한 mass balance로부터 최종충진율 Φ를 계산하였다.

$$L = \frac{\phi_0}{(\Phi - \phi_0)} v \qquad 4)$$

$$\Phi L_\infty = \phi_0\{ v_\infty + (1-\Phi) L_\infty + \Phi L_\infty \} \quad 5)$$

그리고, 식 3)에 cake의 뚜게에 대한 mass balance[식 4)]을 대입하고, $\frac{2P}{\mu S_v^2}\frac{(1-\Phi)^3}{\Phi^2}\frac{\Phi-\phi_0}{\phi_0}$를 정압여과계수 K라 하면, 여과시간에 대한 적산여액량을 적분하여 식 6)로 나타낼 수 있다.

$$(V+V_0)^2 = K(t+t_0) \quad 6)$$

이것은 Ruth가 제안한 식으로서, Ruth의 정압여과속도식으로 불려지고 있다.

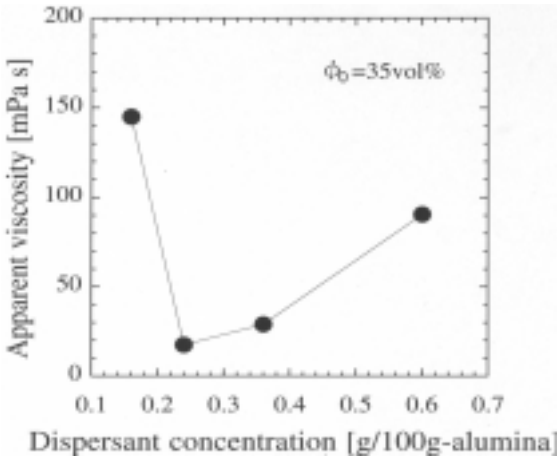

Fig.2 Apparent viscosity of slurries

실험결과 및 고찰

1] 슬러리의 유동성 평가

Fig. 2는 분산제 첨가량 변화에 따른 슬러리의 가시적 점도변화를 나타낸 것으로, 전 슬러리의 동일조건화를 위해, 60rpm으로 1분간 교반 후, 측정하였다. 위의 결과로부터 알 수 있는 바와 같이, 분산제 함량의 증가에 따라 최저의 점성을 나타낸 후, 일정 첨가량에서 재증가하는 현상을 나타내고 있음을 알 수 있다. alumina 100g당 0.16g이 첨가된 슬러리의 경우, 분산제의 부족으로 인해, 입자의 응집현상이 가장 활발히 일어나고 있음을 알 수 있고, 0.24g과 0.36g의 경우, 분산제가 입자의 전 표면에 균일하게 분산되어짐으로서, 가장잘 분산된 상태로서, 그리고 0.60g의 경우, 분산제의 과다첨가에 의한 입자간 가교형성에 기인되어 슬러리의 점도가 재증가하는 것으로 사료된다.

2] Ruth's plot

Fig. 3, 4는 여과실험에서 얻어진 여과시간과 여액량을 여과이론과의 비교를 위해, 140kPa과 375kPa의 여과압력에서, 분산제 농도를 변화시킨 각 슬러리의 여과특성곡선을 나타낸 것으로, 종축에 여과속도의 역수인 *dt/dv*, 횡축에 배출된 적산여액량 *v*을 나타내었다. 이의 결과로부터 알 수 있는 바와 같이, 충진율 함수로 주어지는 기울기는 적산여액량의 증가

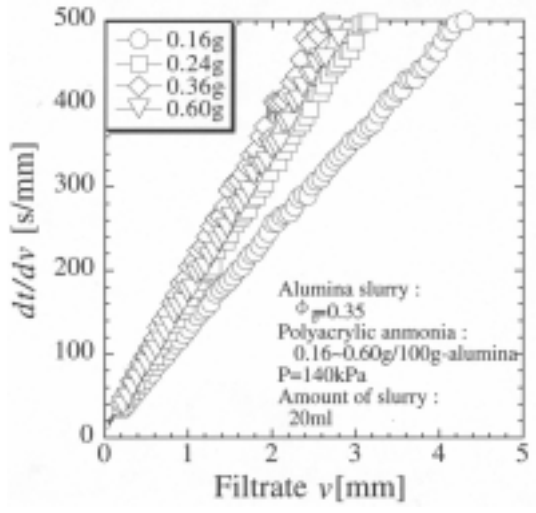

Fig. 3 Ruth`s plot (P=140kPa)

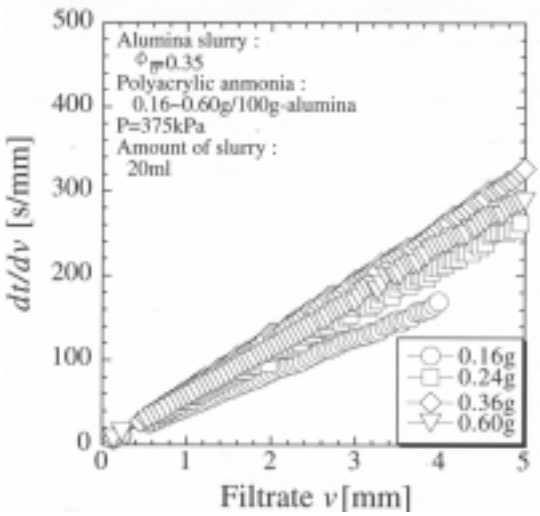

Fig. 4 Ruth`s plot (P=375kPa)

와 더불어 직선적인 증가를 나타내고, 생성되는 cake의 충진율은 Φ로서 균일한 분포특성을 나타내는 것으로 보아, 여과의 전과정에 대해 cake의 생성 및 성장기구는 동일할 것으로 예측할 수 있다.

3] 성형체의 충진율 평가

Fig. 5, 6은 성형체의 충진율을 평가하기 위해, 여과시간, 적산여액량 그리고 여과 후, 생성된 습윤cake의 뚜게를 측정하고, 식 3)에서 제시된 방법으로 plot한 결과를 나타내고 있

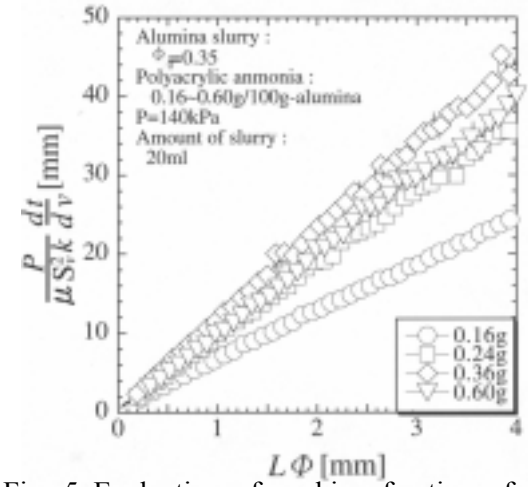

Fig. 5 Evaluation of packing fraction of cake. (P=140kPa)

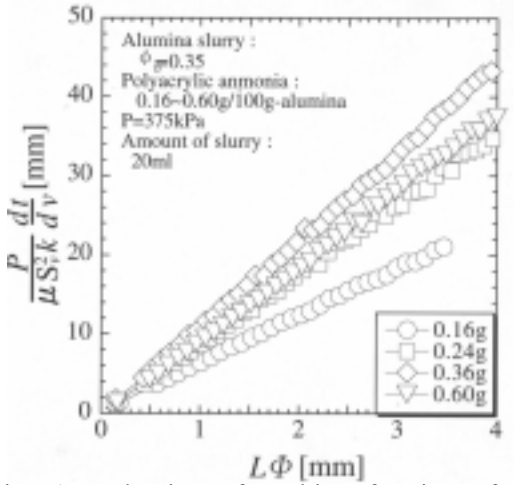

Fig. 6 Evaluation of packing fraction of cake. (P=375kPa)

다. 이의 결과로부터 알 수 있는 바와 같이, 여과압력이 증가함에도 불구하고, 분산제 농도를 변화시킨 각 슬러리의 충진율은 거의 동일한 경향을 나타내고, 140kPa 또는 375kPa의 여과압력에서, 분산제 농도변화에 른 충진율 변화는 가시적 점도측정에서 예상할 수 있는 바와 같이, 응집력이 가장 큰 0.16g의 경우, 구조체의 항복강도가 다른 슬러리들에 비해 높을 것으로 예상되어짐으로서, 동일 외력에 대한 구조체의 압밀성이 낮은 것을 알 수 있다. 그러나 alumina 100g당 분산제 량이 0.24g, 0.36g 그리고 0.60g이 첨가된 슬러리의 경우, 생성된 구조체의 항복강도는 유사할 것으로 예측할 수 있고, 그 차이를 규명하기 위해서는 좀 더 낮은 여과압력에서의 결과가 필요할 것으로 사료된다. 따라서, 슬러리의 점도평가에 의한 성형체의 충진특성 평가는 표 1에서 나타낸 바와 같이, 잘 대응되지 않고 있음을 알 수 있고, 고/액분리에 의한 성형체의 충진특성은 생성된 구조체의 항복강도 그리고 외력에 의한 역학적 특성이 고려되어야 할 것으로 사료된다.

Table 1 Changes of packing fraction of cake with dispersant concentration and pressure.

Constant-pressure [kPa]	Dispersant con., [g/100g-alumina]	Packing fraction of cake Φ[-]
140	0.16	0.49
	0.24	0.57
	0.36	0.53
	0.60	0.53
375	0.16	0.47
	0.24	0.58
	0.36	0.53
	0.60	0.55

결론

본 연구에서는 Constant-pressure filtration process을 이용하여, 생성된 성형체의 충진 특성에 미치는 가압력과 분산제의 영향을 검토하였고, 제시된 이론적 수식으로부터, 새로운 슬러리 특성평가방법으로서 그 가능성을 검증하였다.