

Non-Polar 물질 수분치환에 의한 종이필터 개발 Development of Cellulosic Fiber Filter Using Replacement Liquid in Water-Swollen Fiber with Non-Polar Solvent

김광수[†] · 안광호 · 박재로 · 김현정
Kwang Soo Kim[†] · Kwang Ho Ahn · Jae Ro Park · Hyun Jung Kim

한국건설기술연구원 환경연구실
Korea Institute of Construction Technology

(2013년 10월 11일 접수, 2013년 10월 30일 채택)

Abstract : The purposes of this study are to prepare Hanji fiber-filter sheets using replacement liquid in water-swollen fiber with non-polar solvent such as ethanol, methanol and pentane. The experiments were studied on the selection of optimal non-polar solvent and the optimal drying method for wetted fiber and then were to know physicochemical characteristics of prepared Hanji fiber-filter sheet. The Ethanol as liquid changer in water-swollen fiber was excellent solvent and the optimal drying method for them was freeze drying served with vacuum pump. The bulk density and porosity of prepared fiber sheet from freeze dryer were 0.11-0.13 g/mL, half of natural dried fiber sheet, and 90%, respectively. The results of SEM observation for the fiber sheet prepared with natural drying or heating drying were shown very close structure of fiber wall in dry state. However, the freeze drying sheet were shown the open structure. So, the head loss of freeze drying sheet was very lower than natural drying and heating drying sheets. From the results of BTEX removal experiments, the sheets dried at water wetted condition was shown more higher efficiency than the fiber sheets dried at solvent wetted condition.

Key Words : Hanji Fiber-Filter Sheet, Non-Polar Solvent, Freeze Drying, Head Loss

요약 : 본 연구의 목적은 수분이 함유된 한지의 수분을 에탄올, 메탄올, 펜탄 등과 같은 비극성물질로 치환하여 한지 여과지를 만드는 데 있다. 실험은 적정 비극성물질의 선택 및 적정 건조방법 그리고 제조된 한지여과지의 물리화학적 특성을 알아보기 위하여 수행되었다. 한지 종이필터를 제조하기 위하여 한지에 함유된 수분을 치환하기 위한 최적 물질은 에탄올이었으며 적절한 건조방법은 냉동 후 진공에 의해 수분을 건조하는 냉동건조방법이었다. 냉동건조에 의해 제조된 필터의 겉보기 밀도는 0.11-0.13 g/mL 으로서 자연건조방법의 절반이었으며 공극율은 약 90%로서 다공성을 나타내었다. 전자현미경 관찰결과 자연건조 및 열건조에 의해 제조된 여과지의 섬유는 섬유끼리 매우 가깝게 밀착되어 있었으나 냉동건조에 의해 제조된 섬유는 섬유간에 간격이 이격되어 있었다. 제조된 여과지의 압력손실은 자연건조 및 열건조 여과지보다 냉동건조에 의해 제조된 한지가 매우 낮았으며 BTEX제거효율은 한지의 수분을 비극성 물질에 의해 치환한 것보다 자연건조시킨 한지가 우수하였다.

주제어 : 한지종이필터, 비극성 물질, 냉동건조, 압력손실

1. 서론

실내 건축재에서 사용되는 내장재와 보조재는 거의 모두 화학물질을 포함하고 있다. 그 속에는 용제로 사용되는 벤젠이나 톨루엔 같은 ‘시너(thinner)’ 성분과 방충제로 사용되는 포름알데히드(formaldehyde) 등의 다양한 화학물질이 들어 있으며 이러한 물질은 처음에는 많이, 그리고 시간이 지나면 처음보다 적지만 계속해서 휘발되어 실내 공기를 오염시킨다. 또한 황사가 시작되면 황사의 미세먼지 때문에 집안공기가 답답해지고, 바깥에서 들어오는 미량의 먼지 때문에 실내생활이 더 힘들게 된다. 최근에는 진드기나 곰팡이류 등이 아토피성 질환을 일으키는 새로운 인자로 등장하여 실내오염에 대한 정화방법의 필요성이 더욱 중요하게 되었다¹⁾. 결과적으로 실내 및 다중이용시설에서의 오염물질 미세입자인 분진과 휘발성 물질이 주종을 이루고 있으며, 각각의 농도는 실내 환경에서는 매우 낮아서, 기존

의 고농도 처리방법인 산업용 보다는 처리방법이 간단하며 컴팩트(compact)한 기술의 개발이 필요하다.

미세분진을 제거하기 위한 기존의 방법은 섬유필터 및 전기집진시설 등이 있으며 각각의 시설은 통상 오염물질 농도가 높은 공장 등에서 산업용으로 개발되어 왔으며,²⁾ 오염물질의 농도가 비교적 낮은 실내에 적용하기에는 적절하지 않다. 또한 섬유필터의 주원료는 부직포(non-woven)로서 화학사 및 화학적 접착제를 이용하여 생산하여 실내 환경에 친 환경적으로 사용하기에는 부적합하다. 전기집진시설의 경우는 코로나 방전이 필요하고 방전에는 많은 전기가 요구될 뿐만 아니라 방전 후에는 오존 등이 발생되어 추가로 배출 시설이 필요하다.³⁾

본 연구에서는 그동안 우리 조상들이 사용하여온 한지 제조방법을 개선하여 한지를 이용한 분진 제거용 종이필터를 개발하고자 한다. 종래의 한지 제조방법은 알칼리제 등의 전 처리제에 의해 생산한 셀룰로스(cellulose) 성분을 잘게 부순

[†] Corresponding author E-mail: kskim@kict.re.kr Tel: 031-910-0299 Fax: 031-910-0291

후 체질에 의한 평판한지를 제조 시 셀룰로스 입자는 체에 걸러지지 않고 그대로 통과함으로 점성의 황촉규(sunset hibiscus) 또는 팜유를 사용하여 셀룰로스 입자를 응집시켜 제조한다.⁴⁾ 하지만 점성 결합재를 사용하여 한지 제조 시 필터 기능에 필요한 다공성이 결여되고 또한 물의 표면장력에 의해 셀룰로스 입자가 서로 엉키게 된다.

본 연구에서는 셀룰로스가 걸러질 수 있는 미세 망 크기의 보조(support) 필터를 사용하고 다시 수용성에서 제조된 한지는 물보다 비극성(non-polar)물질로 처리하여 입자간에 간격을 유지하게하고, 비극성 물질은 기화시켜서 비극성 물질이 빠져나간 자리는 다공성으로 남게 하여 통기성이 원활한 한지 필터를 제조하고자 한다.

2. 실험방법 및 내용

2.1. 시료

시료는 중국산 닥나무를 수입하여 현재 백닥(리그닌 등 불순물을 제거한 원료)을 분쇄기로 미분화 하여 한지를 제작하는 업체에서 사용 중인 원료를 사용하였다. 원료는 수분함량은 약 90%이고 고형분(셀룰로스)이 약 10%인 슬러리 상태였으며 실험시료로 사용할 때는 믹서기로 재분쇄 후 물에 희석하여 고형분을 무게로 약 0.2-0.5%를 유지하여 사용하였다.

2.2. 실험장치

실험장치는 필터제조를 위한 여과장치와 제조된 필터의 압력손실을 비교하기 위한 장치(Leaf tester) 두 종류를 제작하였다.

여과장치는 기존의 Buchner funnel을 개조하여 제작하였다. 상부의 시료홀더는 가로, 세로가 각각 15 cm이고 높이가 약 5 cm인 아크릴 케이스를 프레임으로 하고, 하부의 여과포는 면섬유가 70%이고 폴리프로필렌 합성섬유가 30%인 소재를 사용하여, 여과속도가 매우 느리도록 하였다. 중력식에 의해 여과속도가 빠르면 여과포 한쪽으로 시료가 편중되는 것을 방지하기 위해서였다. 중력식에 의해 물이 빠진 시료는 다시 프레임 서포터(supporter)에 안착시킨 후 진공펌

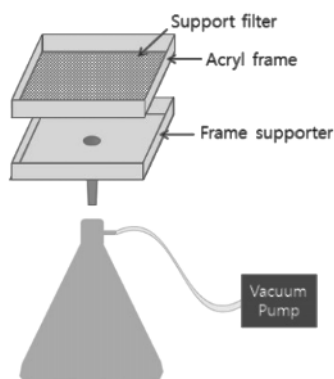


Fig. 1. Schematic diagram of filtering apparatus for preparing of Hanji fiber sheet.



Fig. 2. Leaf tester.

프로 여과시켜 수분함량을 감소시켰다.

Leaf test 장치는 진공펌프에 흡입튜브를 사이즈 별로 장착하고 건조과정을 거친 각 시료에 대하여 압력손실을 알아볼 수 있도록 하였다.

Fig. 1 및 2는 여과장치 및 leaf test 장치의 구성도를 나타낸 것이다.

2.3. 방법 및 내용

2.3.1. 수분함유 셀룰로스 시료의 적정 건조방법

탈수과정을 거친 셀룰로스로 한지필터를 제조하기 위한 건조방법으로 자연건조, 열건조(50℃), 동결건조(-50℃로 냉동 후 진공펌프로 수행) 3가지 방법으로 수행하였다.

2.3.2. 수분함유 셀룰로스의 수분치환

수분이 함유된 셀룰로스는 친수성 물질이고 물분자 표면장력 때문에 셀룰로스가 서로 엉키게 되어서^{5,6)} 이의 방지책으로 수분을 물보다 극성이 낮은 비극성(non-polar) 물질로 치환하였다. 비극성 물질로는 알콜류(메탄올(MtOH), 에탄올(EtOH) 및 알칸계 물질 펜탄(Pentane))를 사용하였다.

2.3.3. 압력손실

적정 건조방법 도출 및 비극성 물질로 수분을 치환한 후 두께별로 압력손실을 측정하여 가장 압력손실이 낮은 수분치환물질 및 건조방법에 대하여 알아보았다.



2.3.4. 기타

각 수분치환 방법 및 건조방법에 따른 셀룰로스 필터를 제작 후 필터의 겉보기 밀도, 공극을 그리고 BTEX 물질의 제거에 대하여 알아보았다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 적정 건조방법

Fig. 3은 수분이 함유된 한지를 자연건조(water, natural drying : WND) 건조로에서 50°C로 유지시켜 수행한 열건조(water, heating drying : WHD) 그리고 동결 건조과정(Water, freeze drying : WFD)을 거친 각각의 시료에 대하여 leaf test를 수행하여 압력손실을 비교하여 나타낸 결과이다. Leaf test에서 압력손실의 미세변화를 알아 보기 위하여 셀룰로스 함량 0.2% 및 0.5% 각각에 대하여 흡입튜브의 구경 별로 수행하였다.

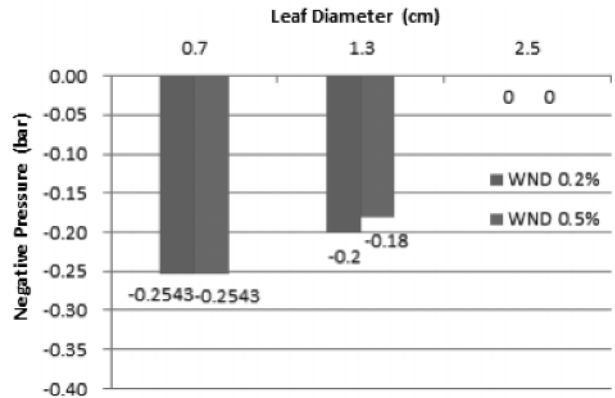
자연건조 시킨 시료의 경우 흡입튜브 구경 0.7 cm에서 압력손실은 -0.25 bar, 1.3 cm에서는 -0.2 bar를 나타내었으며, 구경 2.5 cm에서는 압력손실이 나타나지 않았다. 반면에 열건조 시킨 경우는 구경 0.7 cm에서 -0.35 bar 및 -0.25 bar, 구경 1.3 cm에서는 -0.31 bar 및 -0.2 bar, 구경 2.5 cm에서는 -0.14 bar 및 -0.02 bar로 구경이 커져도 압력손실이 있었으며, 4 cm에서도 측정되었다. 또한, 건조 후에는 사이즈가 축소되고, 딱딱하게 굳어지는 현상이 관찰되었다. 동결건조 시킨 경우는 흡입구경 0.7 cm에서 압력손실은 -0.2 bar 및 -0.1 bar, 1.3 cm에서 -0.13 bar 및 -0.01 bar를 나타내어, 자연건조보다 낮은 값의 압력손실을 보였으며, 2.5 cm에서는 압력손실이 없었다.

결과적으로 건조방법에 따른 압력 손실 순은 열건조, 자연건조, 동결건조였으며 한지를 공기여과지로 사용하기 위해서는 동결건조방법이 가장 적합함을 알 수 있었다. 이는 열건조의 경우 액체에서 기체로 너무 빠르게 증발(evaporation)되어 물이 빠져나간 자리가 축소되는 현상이 일어나고, 자연건조에서는 액체에서 기체로 느리게 증발하여 축소현상이 덜하며, 동결건조에서는 물은 고체(얼음)에서 감압에 의해 기체로 승화(sublimation)되어⁷⁾ 얼음이 채워진 공간이 그대로 기공으로 남았기 때문이라고 사료되었다.

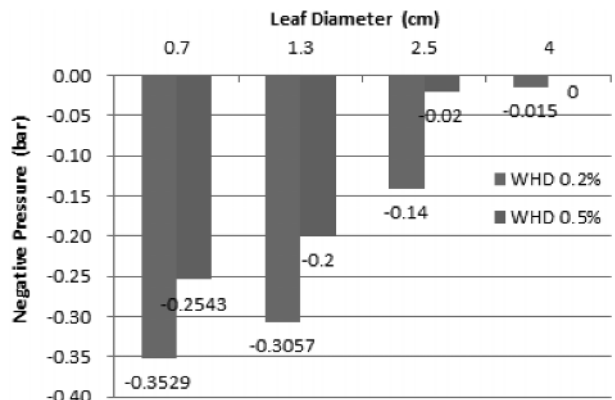
3.2. 수분의 치환

Fig. 4는 탈수 시킨 한지의 수분을 메탄올(Methanol, Freeze Drying : MFD), 에탄올(Ethanol, Freeze Drying : EFD), 펜탄(Pentane, Freeze Drying : PFD)으로 치환하고, 동결건조시킨 후 흡입튜브 구경별로 압력손실을 측정하여 나타낸 것이다.

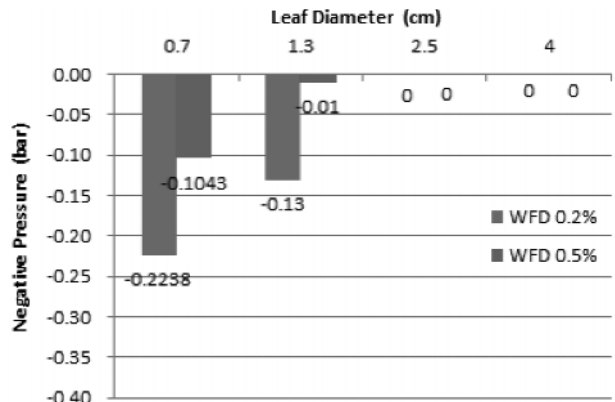
메탄올의 경우 흡입구경 0.7 cm에서 약 -0.3 bar 및 -0.2 bar, 흡입구경 1.4 cm에서 약 -0.2 bar 및 -0.07 bar, 그리고 흡입구경 2.5 cm에서도 압력손실이 측정되었다. 반면에 에탄올의 경우는 흡입구경 0.7 cm에서 약 -0.01 bar 및 -0.1 bar



(a) WND



(b) WHD



(c) WFD

Fig. 3. Head loss of prepared filter sheet at different drying methods for water-swollen fiber ((a) : water, natural drying (WND), (b) : water, heat drying (WHD), (c) : water, freeze drying (WFD)).

로 매우 낮은 값으로 압력손실이 있었으며, 흡입구경 1.3 cm에서도 매우 낮게 측정되었다. 펜탄의 경우 흡입구경 0.7 cm에서 메탄올의 경우보다 낮은 압력손실이 있었으며, 구경 1.3 cm에서는 에탄올보다 다소 높은 압력손실이 있었고, 구경 2.5 cm 이상에서는 압력 손실이 없었다.

결과적으로 수분의 적정치환 물질은 에탄올, 펜탄, 메탄올 순임을 보여주었다. 에탄올 및 메탄올의 경우 각각의 물질은 물과의 혼합이 부피비 1:1로 용이하고 또한 표면장력

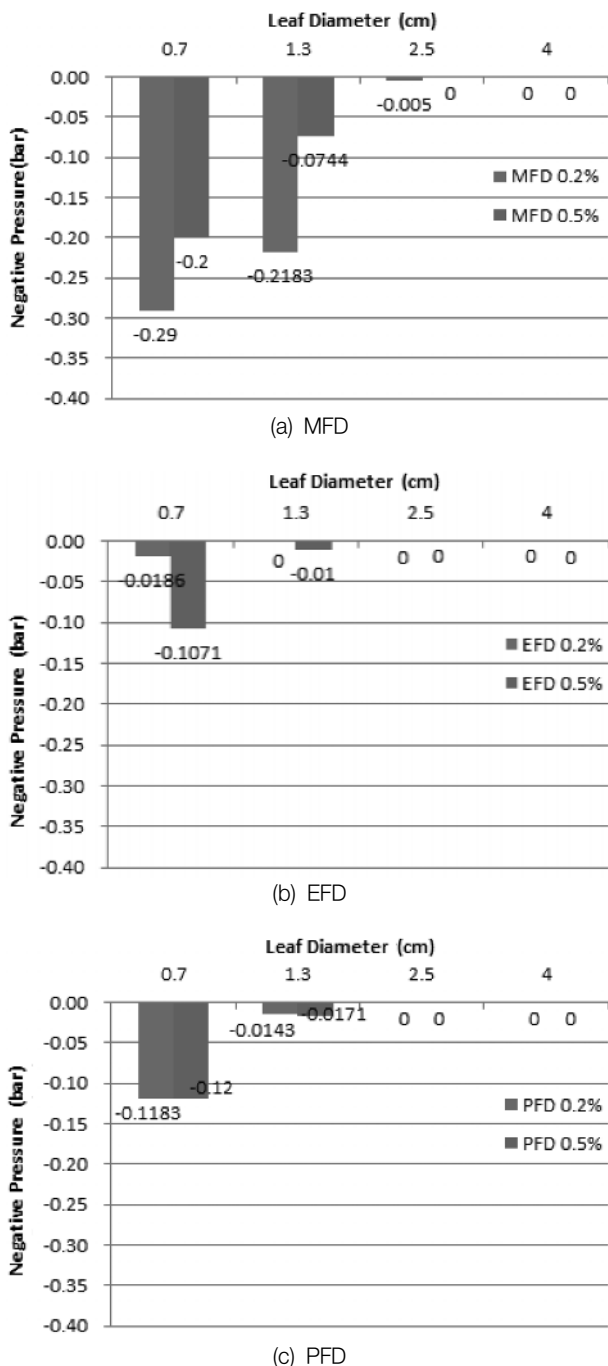


Fig. 4. Head loss of prepared filter sheet at different drying methods for solvent swollen fiber (a) : Methanol, Freeze Drying (MFD), (b) : Ethanol, Freeze Drying (EFD), (c) : Pentan, Freeze Drying : PFD).

도 물의 경우(20℃, 72 dyne/cm)보다 낮은 약 22 dyne/cm³)이어서 물과의 친환이 용이하고, 표면장력 값도 낮아서 한지 섬유간 공극이 비교적 잘 유지되어 압력손실의 값이 유사할 것으로 예측하였으나, 매우 상이한 값을 보여 주었다. 펜탄의 경우는 물과 혼합되지 않으나 용점이 -16.5℃로 매우 쉽게 고체로 변하고 끓는 점은 9.5℃로 매우 낮아서 고체에서 기체로의 승화가 매우 용이하여 펜탄이 기화된 자리가 다공성 특성을 만들었을 것으로 사료된다.

결론적으로 한지를 공기필터로 사용하기 위한 전처리제료는 섬유간의 부착력을 낮출 수 있는 물보다 표면장력이 낮은 물질이나, 저온에서 용이하게 고체가 가능한 물질이어야 한다는 것을 알 수 있다.

3.3. 두께 별 압력손실

Fig. 5는 여러 가지 방법으로 제조한 여과필터를 여러겹으로 겹쳐서 두께에 따른 압력손실을 측정된 것이다

두께 0.45 mm에서는 열건조 방법에 의해 제조한 한지만 압력손실이 있고 자연건조나 non-polar물질로 처리 후 동결건조로 제조한 필터에서는 압력손실이 없었다. 두께 0.9 mm에서 자연건조 및 열건조에 의해 제조한 필터에서는 압력손실이 급격하게 높아졌으며 이는 여러겹으로 겹칠 경우 자연건조 및 열건조의 제조된 필터는 압밀에 의해서 셀룰로스 섬유간에 공극이 급격이 작아졌기 때문인 것으로 사료되었다. 그 이후의 두께에서는 점진적으로 압력손실이 일어남을 보여주었다.

한편 메탄올, 에탄올, 펜탄 등의 non-polar 물질에 의해 수분을 치환하고 동결건조를 거친 경우 두께가 증가하여도 급격한 압력손실없이 점진적으로 증가하였으며, 이는 non-polar 물질에 의해 셀룰로스 섬유간에 간격이 넓어지고, 동결건조를 거칠 경우 넓어진 섬유 간에 간격이 그대로 유지되어, 겉보기 밀도나 섬유간의 공극율이 큰 셀룰로스 필터가 만들어졌기 때문이라고 사료되었다. 각 필터의 압력 손실 값은 자연건조 및 열건조에 의해 제조된 필터보다 압력손실이 적었다.

따라서 한지로부터 다공성 필터 제조 시 non-polar 물질에 의한 수분제거 및 동결건조는 꼭 필요함을 한 번 더 알 수 있었다.

3.4. 겉보기 밀도 및 공극율, 전자현미경관찰, VOCs 제거

Table 1은 각 건조방법 별 겉보기 밀도(bulk density, g/mL) 및 다공성(porosity, %)을 측정된 결과이다.

단위 부피당의 무게는 수분이 함유된 한지를 열건조 및 자연건조시킨 무게가 non-polar물질로 수분을 치환하고 동결시킨 한지에 비교하여 약 2배 정도 더 무거움을 알 수 있고 공극율에 있어서도 열건조 및 자연건조시킨 한지는 약 83%였으나 동결건조에 의한 것은 88% 및 90%를 보여주었다. 이는 non-polar물질로 수분을 치환하고 동결건조를 거친 한지가 탄성이 있고 폭신한 질감이 있음을 나타내 주고 있다는 것을 알 수 있다.

Table 1. Bulk density and porosity of prepared fiber sheets at different methods

| Samples | WHD | WND | MFD | EFD | PFD |
|---------------------|------|------|------|------|------|
| Bulk density (g/mL) | 0.26 | 0.24 | 0.11 | 0.13 | 0.13 |
| Porosity (%) | 83 | 83 | 90 | 88 | 88 |

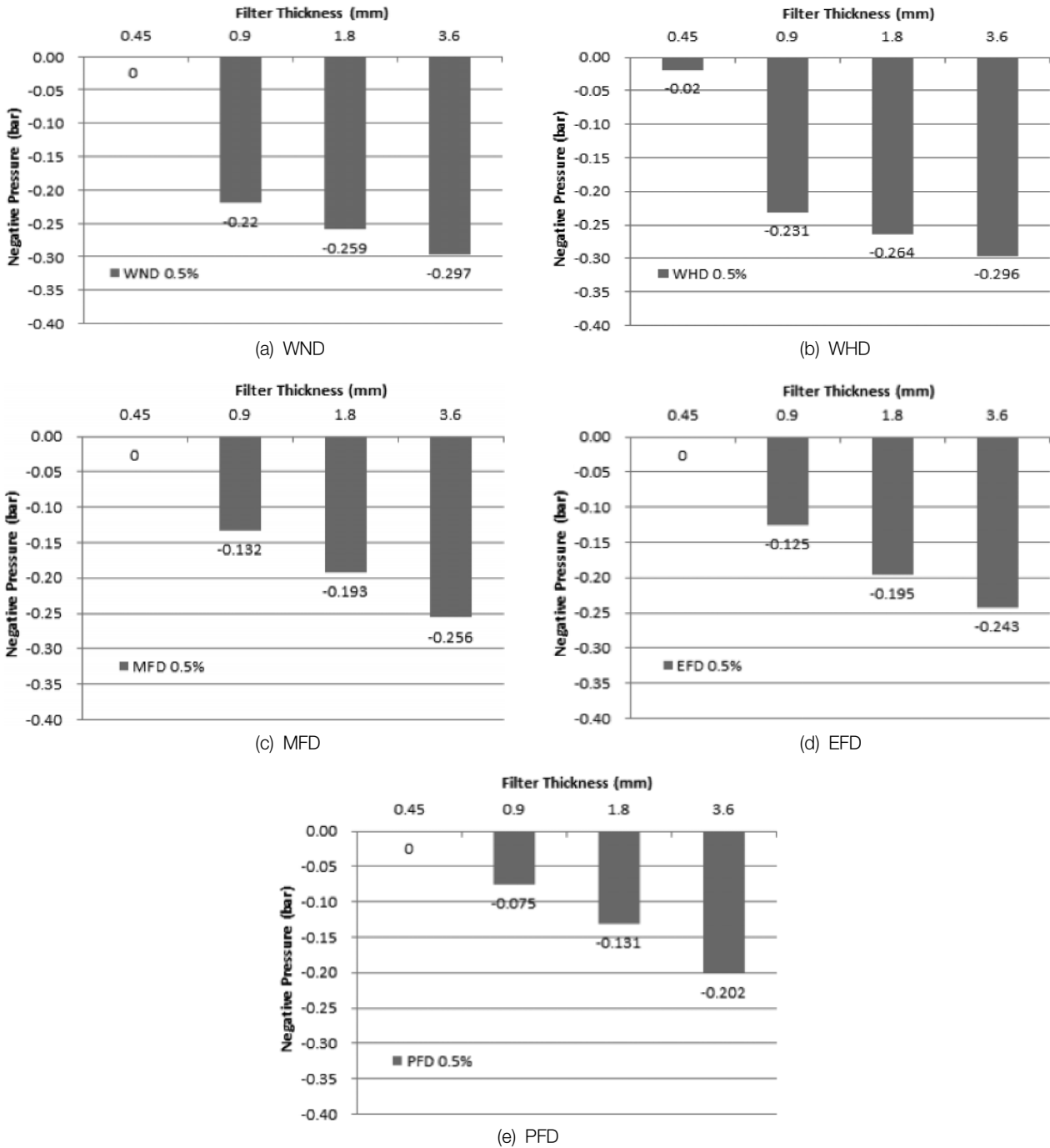


Fig. 5. Head loss of prepared filter sheet at different filter thickness.

Fig. 6은 각각의 방법에 의해 제조된 한지를 전자현미경 이용하여 200배로 확대하여 관찰한 것이다. 열건조 및 자연건조시킨 시료는 한지 섬유간 서로 압밀되어 압착된 형태를 보여주고 non-polar 물질을 이용하고 동결건조를 거친 한지 섬유는 입자간 간격이 넓음을 알 수 있다.

Table 2는 각각 5ppm의 VOCs (BTEX) 물질을 회분식으로 제거한 결과를 요약하여 나타낸 것이다.

활성탄의 경우 소수성 물질을 제거하는데 매우 효과적이어서 대부분을 물질을 제거할 수 있었으나, 한지의 경우는 열건조 방법이 제거효율이 가장 낮고 자연건조시킨 방법은

Table 2. Removal percentage of BTEX for prepared fiber sheets at different methods

| | WND | WHD | MFD | EFD | PFD | AC |
|--------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|----|
| Benzene (Removal%) | 23 | 18 | 19 | 35 | 17 | 99 |
| Toluene (Removal%) | 30 | 23 | 20 | 33 | 16 | 99 |
| Ethyl Benzene (Removal%) | 36 | 28 | 26 | 37 | 21 | 99 |
| Xylene (Removal%) | 46 | 38 | 38 | 48 | 31 | 99 |

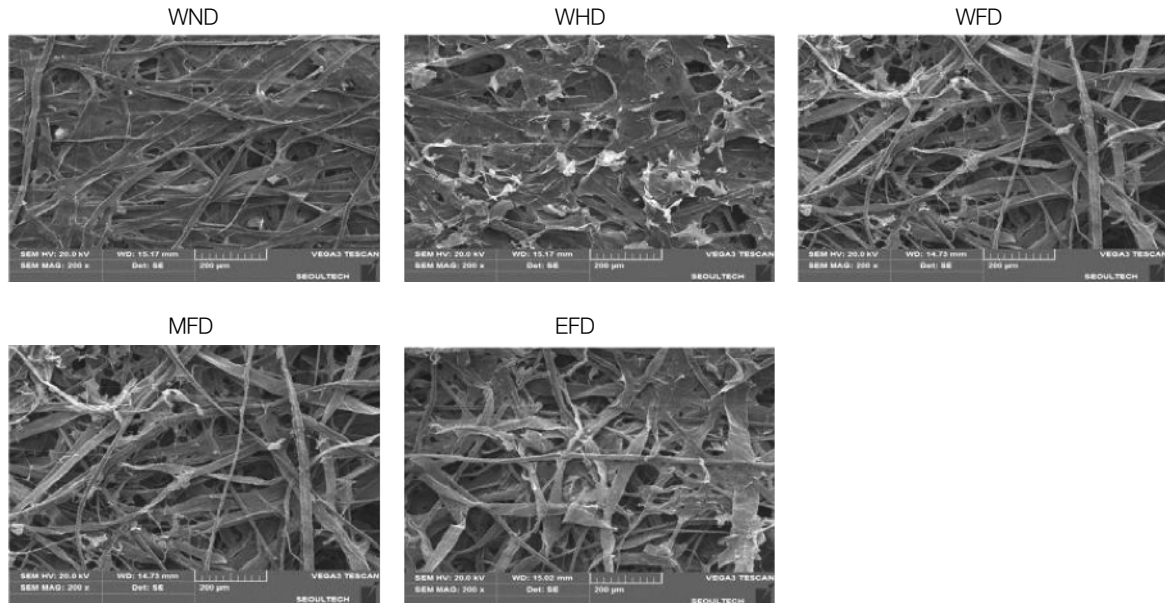


Fig. 6. SEM observation for prepared fiber sheets at different methods.

메탄올 및 펜탄으로 전처리한 방법보다 효율이 높음을 보여주고 있다. 열건조로 제조된 한지의 경우는 전술한 바와 마찬가지로 표면이 딱딱하게 굳어서 비표면적이 매우 저하되었으나, 자연건조의 경우는 섬유간의 간격이 넓어져 접촉할 수 있는 표면이 보다 더 많았기 때문인 것으로 사료되었다. 반면에 메탄올 및 펜탄으로 처리한 섬유표면은 메탄올 및 펜탄과 같은 소수성 물질이 잔류되어 있기 때문에 제거 효율이 낮았으며, 펜탄의 경우는 더욱 그러하였다. 에탄올로 처리한 섬유는 메탄올 및 펜탄으로 처리한 경우보다 더 나은 제거효율을 보여주었다.

4. 결론

본 실험에서는 한지를 종이필터로 사용하기 위하여 수분 함유 한지의 적정 건조방법 그리고 물보다 극성이 적은 non-polar물질로 수분을 치환한 한지를 leaf test에 의한 방법으로 압력손실을 측정하여 최적 방법을 알아보았다.

건조방법 중에서 압력손실이 가장 적게 측정된 것은 동결 건조방법이었으며, 한지의 수분을 치환하기 위한 적정 휘발성 용매는 에탄올이 가장 우수하였다. 그리고 수분을 에탄올로 치환하고 동결건조를 거친 한지의 겉보기 밀도는 0.11-0.13 g/mL로 자연건조시킨 한지의 약 절반이었으며, 공극율은 약 90%를 나타내었다. 그리고 자연건조 및 열건조 그리고 동결건조에 의해 제조된 한지필터의 섬유를 전자현미경으로 관찰한 결과, 자연건조 및 열건조로 제조된 한지는 적층된 섬유간에 압밀이 되어 있으나, 동결건조의 경우는 벌크된 상태가 관찰되었다. BTEX제거 실험결과에서는 섬유에 함유된 수분을 메탄올 및 펜탄과 같은 소수성 물질로 치환한 경우보다는 자연건조에 의해 제조된 한지의 제거효율이 높게 나타났다.

사사

본 연구는 한국건설기술연구원 기관고유임무형사업 “2013-0135 활성탄 함침형 종이필터와 철이온담지 실리케이트 탈취제”의 연구비 지원에 의해 수행되었습니다.



참고문헌

1. Lee, H. L. and Kim, Y. J., “Source Apportionment of PM2.5 Mass for Different Air Mass Pathway Conditions during Asian Dust and Biomass Burning Episodic Periods in 2001,” 2004 KEER Spring conference, p. 635(2004).
2. Chai, M., Lu, M. Keener, T., Khang, S. J., Chaiwatpong-sakorn, C. and Tisch J., “Using an improved electrostatic precipitator for poultry dust removal,” *J. Electrostat.*, **67**(6), 870-875(2009).
3. Wang, Y., Gui, K., Shi, M. and Li, C., “Removal of dust from flue gas in magnetically stabilized fluidized bed,” *Particuol.*, **6**(2), 116-119(2008).
4. JeonJu paper-Jeon Ju mil (2013), JeonJu Mumeum Digital Brochure.
5. Brinchi, L., Cotana, F., Fortunati, E. and Kenny, J. M., “Production of anocrystalline cellulose from lignocellulosic biomass: Technology and applications,” *Carbohydrate Polym.*, **94**(1), 154-169(2013).
6. Lavoine, N., Desloges, I., Dufresne, A. and Bras, J., “Microfibrillated cellulose-Its barrier properties and applications in cellulosic materials: A review,” *Carbohydrate Polym.*, **90**(2), 735-764(2012).
7. Svensson, A., Larssona, P. T., Salazar-Alvarez, G. and Wågberga, L., “Preparation of dry ultra-porous cellulosic fibres: Characterization and possible initial uses,” *Carbohydrate Polym.*, **92**(1), 775-783(2013).