Research Paper

Removal Characteristics of Toxic Gas on Activated Carbon Fiber Based Paper Filter

Eunbyul Lee^{ID} · Jonggu Kim^{†ID} · Byungtae Yoo^{††ID}

National Institute of Chemical Safety

(Received April 13, 2020; Revised June 2, 2020; Accepted June 2, 2020)

Objectives : A paper filter was prepared by pitch based activated carbon fibers to investigate the removal efficiency of toxic gas. Also, changes in pore characteristics and mechanical properties according to the ratio of the adsorbent and the binder were observed to optimize the decrease in specific surface area and micropore, which are the unique characteristics of activated carbon fibers. In addition, it is intended to establish optimized paper filter derived activated carbon fiber manufacturing conditions through evaluation of toxic gas removal characteristics.

Methods : The pore characteristics of the activated carbon fiber and prepared paper were analyzed by measuring the BET specific surface area, and SEM analysis was performed on the fine surface shape. Tensile strength and air permeability were performed according to ISO 1924-2 and ASTM D737: 04, respectively. The adsorption performance of the prepared filter was evaluated as a gas removal efficiency using a gas detection tube (GV-110S).

Results and Discussion : As the content of the binder increased in the paper manufacturing process, it was confirmed that the specific surface area of the prepared filter decreased by up to 39.5% compared to the activated carbon fiber. It is considered that the micropores were closed because the surface of the activated carbon fiber was coated with the excessive addition of the binder. The removal efficiency showed a removal rate of 90% of ammonia, and methyl mercaptan and hydrogen sulfide showed a removal rate of about 60%. This result might be due to the difference in the physical adsorption rate according to the vapor pressure of each material.

Conclusions : An activated carbon fiber-based paper filter for removing of toxic gas was prepared. It was confirmed that the mixing ratio of the adsorbent and the binder was an important process parameter for determining moldability and adsorption performance. Finally, optimum condition was selected as weight ratio condition of 8:2.

Key Words : Activated Carbon Fibers, Toxic Gas, Filter, Removal Efficiency, Specific Surface Area

[†] Corresponding author E-mail: kjg1985@korea.kr Tel: 042-605-7786 Fax: 042-605-7007

^{††} Corresponding author E-mail: flyduck@korea.kr Tel: 042-605-7041 Fax: 042-605-7007

연구논문

활성탄소섬유 기반 페이퍼 필터의 유해가스 제거 특성

이은별^① · 김종구^{*②} · 유병태^{**③}

화학물질안전원

목적: 본 연구에서는 Pitch계 활성탄소섬유를 활용하여 페이퍼 필터를 제조하고 유해가스 제거효율 특성을 확인하였다. 또한 페이퍼 필터 제조간 활성탄소섬유의 고유 특성인 비표면적, 미세기공의 감소를 최소화하기 위하여 흡착제와 바인더의 비율에 따른 기공특성 변화를 관찰하고, 기계적 특성 및 유해가스별 제거 특성을 평가하여 최적화된 활성탄소섬유 기반 페이퍼 필터 제조 조건을 확립하고자 한다.

방법: 활성탄소섬유 및 페이퍼의 기공특성은 BET 비표면적 측정을 통해 분석하였으며, 미세표면형상은 SEM 분석을 실시하였다. 인장강도 및 공기투과도는 각각 ISO 1924-2, ASTM D737:04에 의거하여 실시하였다. 제조된 필터의 제거성능은 가스검지관(GV-110S)을 이용하여 가스 제거효율로서 평가하였다.

결과 및 토의: 활성탄소섬유 기반 페이퍼 제조 공정에서 바인더의 함량이 증가함에 따라, 비표면적이 최대 39.5%까지 감소함을 확인하였다. 이러한 현상은 바인더의 과량 첨가에 따라 필터의 구조 형성이 용이하여 성형성은 우수하나, 활성탄소섬유 표면을 코팅시켜 미세기공을 폐쇄하기 때문으로 판단된다. 따라서, 성형성과 제거특성 제어 동시에 확보하기 위한 최적의 공정조건 요구되며, 본 연구에서는 8:2의 비율에서 최적의 성능을 확보하였다. 제거 성능 평가에서는 90%의 암모니아 제거율을 보였으며, 메틸메르캅탄과 황화수소는 약 60%의 제거율을 나타내었다. 이러한 결과는 각 물질별 증기압 차이에 따라 미세기공에 대한 물리적 흡착률이 상이하기 때문으로 판단된다.

결론: 유해가스 제거를 위한 활성탄소섬유 기반 페이퍼 필터를 제조하였다. 흡착제와 바인더의 혼합비는 성형성과 제거 성능을 결정하는 중요한 공정 변수임을 확인하였으며, 8:2의 중량비 조건의 최적 조건으로 선정하였다.

주제어: 활성탄소섬유, 유해가스, 합지 필터, 제거효율, 비표면적

1. 서론

최근 화학물질, 미세먼지 등 각종 유해물질 오염원에 대한 관심이 증가하고 있다. 이 중 유해가스로 분류되는 가스상 물질들은 대기오염물질, 악취물질, 휘발성 유기화합물 등으로 분류하고 있으며, 증기압이 높아 대기 중에 쉽게 증발되고 악취를 발생시켜 산업 현장의 환경을 저하시킬 뿐만 아니라, 인체에도 유해한 것으로 알려져 있다. 특히 인체 노출시 집중력 저하, 두통, 현기증, 호흡기질환, 아토피 등을 유발하는 것으로 보고되었다.¹⁻⁴⁾

우리나라에서는 유해가스 중 휘발성 유기화합물에 대하여 “탄화수소류 중 석유화학제품, 유기용제, 그 밖의 물질”으로 정의하고, 37개 물질을 배출시설 관리대상 물질로 지정하고 있으며, 그 외 관리대상 물질은 “1기압 250℃에서 최소 비등점을 가지는 유기화합물”로 정의하고 있다.⁵⁾ 이러한 VOCs는 석유제품, 유기용제 및 페인트류의 사용 또는

저장과정에서 증발하거나 자동차, 석유정제, 주유소, 세탁소 등에서 사용되는 유기용제를 통하여 발생하며,⁶⁾ 2005년부터 도로 내 VOC 함유기준을 점진적으로 제한하고 있으나, 국내 산업단지(국가산업단, 일반산업단)에서는 VOCs가 꾸준히 배출되는 것으로 보고되었다.⁷⁻⁹⁾

또한 악취물질에 대하여 “악취”란 황화수소, 메르캅탄류, 아민류, 그 밖에 자극성이 있는 물질이 사람의 후각을 자극하여 불쾌감과 혐오감을 주는 냄새로 정의하고, 악취의 원인이 되는 물질로서 암모니아, 메틸메르캅탄, 황화수소를 포함하여 22개 물질을 “지정악취물질”로 정하고 있다.¹⁰⁾ 지정악취물질로 분류되는 암모니아, 황화수소 등은 최근 유기 폐기물로부터 바이오 연료 생산과정에서 대량으로 발생하고 있으며, 메틸메르캅탄, 아민류와 함께 배출되어 인체의 건강 및 대기환경에 피해를 발생시키고 있다. 최근 도시지역에 위치한 환경기초시설에서 발생하는 악취로 인한 민원이 발생하고 있는데, 중간처리시설에서는 메틸메르캅탄과

아세트알데하이드, 사료화시설과 퇴비화시설에서는 황화수소와 메틸메르캅탄이 주요 악취물질로 분석되었다.¹¹⁾ 환경부에 따르면 국내 대부분의 악취배출시설에 설치되어 있는 악취방지시설 중 70%가 스크러버 및 활성탄 방지시설이지만, 악취제거효율이 50% 이하로 운전되는 시설이 전체의 75~80%에 이르고 있어 실효성이 낮은 것으로 나타났다.¹²⁾

유해가스는 발생원과 대상물질의 종류가 매우 다양하므로 처리에 어려움이 따른다. 유해가스의 처리 방법으로는 연소법, 열분해법, 생물학적 처리법, 흡착법 등이 대규모 공정에서 활발하게 적용되고 있다.¹³⁾ 여러 처리 방법 중 흡착법은 기공이 잘 발달된 흡착제를 이용하여 다른 gas와 혼합된 유해가스 성분을 물리 또는 화학흡착하여 분리, 제거하는 기술로서 일반적으로 유해가스 흡착소재로서 다공성 물질이 이용되고 있으며, 대표적으로 제올라이트, 다공성 탄소재료가 활용되고 있다.¹⁴⁾ 다공성 탄소재료는 대표적으로 활성탄소(Activated carbon)와 활성탄소섬유(Activated carbon fiber)로 분류할 수 있으며, 물리적 또는 화학적 활성화 방법에 따라 선택적인 비표면적 및 미세기공 형성이 가능하여 다양한 산업에 적용되고 있다.^{15,16)} 이 중 활성탄소섬유는 약 1,000 m²/g 이상의 높은 비표면적을 가지며, 활성탄소에 비해 균일한 미세기공으로 이루어져 있어, 흡착 속도 및 높은 재생성의 장점을 가지고 있다.¹⁷⁻¹⁹⁾

이러한 탄소재료 기반 흡착제를 유해가스의 제거 용도로 활용하기 위해서는 필터 형태로서 가공이 필요하다. 그러나, 필터 제조를 위한 성형과정간 구조형성을 위하여 바인더의 첨가가 요구되며, 이에 따라 활성탄소섬유의 미세기공 특성을 저하시킴으로 최대 50% 이상의 성능저하가 발생할 수 있다.²⁰⁾ 아울러, 부직포 형태의 활성탄소섬유로부터 제조된 필터는 낮은 인장강도와 취성 등 기계적 물성이 낮아 성형 방법 및 성능 확보에 관한 연구가 필요한 상황이다.

본 연구에서는 Pitch계 활성탄소섬유를 활용하여 페이퍼 필터를 제조하고 유해가스의 제거특성을 확인하였다. 페이퍼 필터 제조간 활성탄소섬유의 고유 특성인 비표면적, 미세기공의 감소를 최소화하기 위하여 원료와 바인더의 비율에 따른 기공특성 변화를 관찰하였다. 또한, 제조된 활성탄소섬유 기반 페이퍼 필터의 기계적 특성 및 유해가스별 제거 특성을 고찰하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 실험재료

본 연구에서는 유해가스 제거를 위한 흡착제로 Pitch계 활성탄소섬유(HP Materials Solution, Inc., HACF Series, China)를 선정하였다. 활성탄소섬유는 제조사에 제공한 비표면적에 따라, 각각 ACF-900, 1200, 1500으로 명명하였다. 페이퍼 필터 제조를 위한 바인더는 Polyvinyl alcohol(이하 “PVA”)

섬유를 사용하였다.

2.2. 활성탄소섬유 기반 페이퍼 필터 제조

활성탄소섬유와 PVA 바인더 섬유를 각각 9:1, 8:2, 7:3, 6:4의 중량비로 혼합하고 Wet-laid 방식의 지름 110 mm의 원형 페이퍼 성형장비를 사용하여 페이퍼 제조 후, 열 압착기(Hot press)를 사용하여 130℃에서 열건조하였다. 제조된 시료는 중량비에 따라, AP-91, AP-82, AP-73, AP-64로 명명하였다. 아울러, 단위면적당 흡착제와 바인더 함량에 따른 영향을 알아보고자, 각각의 중량비에 대하여 100, 200 g/m²의 평량(Basis weight)을 변수로 하여 시료를 제조하였다.

2.3. 활성탄소섬유 및 페이퍼 필터의 기공 분석

활성탄소섬유 및 PVA 바인더 섬유가 혼합된 페이퍼의 기공 특성 변화는 3-flex (Micromeritics Instruments Corp., US) 장비를 이용하여 77 K 질소기체 흡탈착법으로 분석하였다. 각 샘플들은 분석 전에 90℃에서 1 h, 250℃에서 4 h 전처리하여 시료에 흡착된 수분과 불순물들을 제거하였다. 비표면적 및 기공분포도는 각각 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 및 Density Functional Theory (DFT)식을 이용하여 계산하였다.

2.4. 활성탄소섬유 및 페이퍼 필터의 물리적 특성 평가

활성탄소섬유 기반 페이퍼의 인장강도는 ISO 1924-2 규격에 따라 UTM (Universal testing machine)을 이용하여 측정하였다. 공기투과도 분석은 ASTM D 737:04 규격에 따라 제작된 공기투과도 분석장비를 활용하였다.

2.5. 활성탄소섬유 기반 페이퍼 필터의 유해가스 제거 특성 평가

유해가스 제거 특성을 평가하기 위하여 활성탄소섬유 페이퍼를 합지형 필터로 제조하였다. 합지는 필터의 구조를 견고하게 유지하며, 입자상 물질을 여과할 수 있는 폴리에틸렌 계열의 Spon Bond 섬유를 활성탄소섬유 페이퍼 양면에 접착하여 구성하였다. Fig. 1과 같이 각각의 유해가스에 대한 활성탄소 페이퍼의 제거 특성을 확인하기 위해 제조한 필터를 1 m³ chamber reactor 내 120 mm 팬(Sckleflow 120, Max. 2,000 rpm)이 부착된 청정기에 장착하고, vacuum pump로 chamber 내부를 진공상태(0 bar)로 압력을 낮춰주었다. 그 후 일정 농도를 갖는 유해가스(암모니아, 메틸메르캅탄, 황화수소)를 주입하여 1 m³ chamber 내부를 상압상태로 맞춘 후 청정기를 가동(풍량: 69.69 CFM, 풍압: 2.94 mm/H₂O)하여 필터의 유해가스 제거율을 10 ~ 60분 시간대별로 측정하였다. 이때 유해가스 제거율은 가스검지관식 기체측정기(GV-110S, Gastec社, Korea)에 가스검지관은 Gastec社 No. 3L(측정가스: 암모니아, 측정범위: 0.5~78 ppm, 눈금범위: 1~30 ppm), No. 71(측정가스: 메틸메르캅탄, 측정범위: 0.25~140 ppm, 눈

Fig. 1. Schematic diagram of removal experiment.

금범위: 2.5~70 ppm), No. 4LK(측정가스: 황화수소, 측정범위: 1~40 ppm, 눈금범위: 2~20 ppm)을 부착하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Pitch계 활성탄소섬유의 기공 및 미세형상 분석

본 연구에서는 상용 Pitch계 활성탄소섬유를 필터 흡착제로 선정하고, 기공특성을 확인하기 위해 BET 비표면적 분석장비를 이용하여 비표면적(m^2/g), 기공직경($\text{\AA}$) 등의 미세기공 분석을 실시하였다. 또한 t-Plot, BJH, H-K법 등의 다양한 분석기법을 활용하여 각 미세기공별 최적화 분석조건을 확립하여 Table 1에 나열하였다.

기공특성 분석을 통해 활성탄소섬유는 비표면적과 기공의 부피가 비례하여 증가함을 확인할 수 있었다. 특히, Fig. 2와 같이, 77 K에서 질소기체 압력에 따른 흡착량을 나타낸 흡착등온곡선을 통해 모든 활성탄소섬유 시료가 20 $\text{\AA}$ 이하의 미세기공(micropores)을 갖고 있는 Type 1의 형태라는 것을 알 수 있었다. 아울러, BJH식에 의한 Pore size distribution (세공분포) 결과에서 볼 수 있듯이 대부분 20 $\text{\AA}$ 이하 부근에서 기공이 나타나고, 1,421 mg/g 일 때 월등히 높은 세공용적을 나타내고 있음을 확인할 수 있다. 이러한 Pitch계 활성탄소섬유의 기본 물성을 분석한 결과, 유해가스 흡착에 용이한 미세기공을 형성하고 있는 것을 확인하였다. 그러나, 고비표면적을 갖는 활성탄소섬유의 경우 유해가스 제거를 위한 페이퍼 필터 제조시 내구성이 취약하고 가격상승의 요인이 되기 때문에 적정 비표면적을 갖는 활성탄소섬유의 선정이 요구된다. 따라서, 비표면적 1,154 m^2/g 을 갖는 ACF-1200 샘플을 선정하여 활성탄소섬유 기반 페이퍼 필터를 제조하

Fig. 2. (a) Nitrogen isotherms and (b) pore size distribution of activated carbon fibers.

였다.

Pitch계 활성탄소섬유의 미세표면 형상을 관찰하기 위해 SEM (Scanning electron microscope) 분석을 실시하여 Fig. 3에 도시하였다. SEM 분석을 실시한 결과, 부직포 형태의 활성탄소섬유는 Melt-blown 방사방법에 의해 불규칙한 3차원 배열의 필라멘트 형태로 제조됨을 확인할 수 있으며, 섬유 두께는 약 16~21 μm 를 나타내었다. 또한 각 시료별로 비표면적의 차이에 따른 섬유 표면 변화는 관찰되지 않아 표면 조도(Surface roughness)에 따른 PVA 바인더와의 결합력에 대한 영향이 미미할 것으로 판단된다.

3.2. 활성탄소섬유와 PVA 바인더 섬유의 혼합비에 따른 페이퍼의 기공특성

활성탄소섬유는 자체적으로 분산, 지합 및 섬유 간 결합력에 한계를 갖고 있어 페이퍼 형태의 필터 제조시에는 바

Table 1. Pore characteristics of the pitch based activated carbon fibers.

Sample name	BET (m^2/g)	Pore size ($\text{\AA}$)	TPV (cm^3/g)	t-plot (cm^3/g)	Porosity (micropore, %)
ACF-900	914	15.9	0.369	0.365	98.9
ACF-1200	1154	17.1	0.464	0.428	92.2
ACF-1500	1456	16.5	0.552	0.544	98.6

Fig. 3. SEM images of activated carbon fibers.

Table 2. Pore characteristics of the papers based on ACF.

Sample name	Basis weight (g/m ²)	BET (m ² /g)	Pore size (Å)	TPV* (cm ³ /g)	t-plot** (cm ³ /g)	Porosity (micropore, %)
AP-64	100	698	16.2	0.283	0.276	97.5
	200	699	17.4	0.303	0.274	90.4
AP-73	100	796	17.3	0.344	0.314	91.3
	200	776	17.2	0.333	0.306	91.9
AP-82	100	812	16.1	0.327	0.317	96.9
	200	811	16.4	0.333	0.317	95.2
AP-91	100	932	16.1	0.375	0.365	97.3
	200	963	16.3	0.392	0.378	96.4

*TPV: Total Pore Volume
**t-plot: Micropore Volume

인더를 첨가함으로써 분산성, Bulk density 제어 및 향상이 요구된다.¹⁹⁾ 본 연구에서는 활성탄소섬유와 PVA 바인더 섬유의 중량비를 공정변수로 선정하고 각 샘플의 평량에 따른 활성탄소섬유 페이퍼를 제조하였다. 제조 과정간 PVA 바인더 섬유의 함량이 증가될수록 분산성 및 페이퍼의 성형성은 향상되었으나, 증가된 PVA 바인더 섬유의 함량에 의해 페이퍼 표면이 코팅되는 현상이 발생함을 확인하고, 제조된 시료의 표면을 SEM 분석을 통해 관찰하였다. Fig. 4에서 볼 수 있듯이, 페이퍼의 표면관찰을 통하여 PVA 바인더 섬유가 활성탄소섬유 결합을 향상 시켜주는 것을 확인할 수 있었고 페이퍼 제조시 PVA 바인더 섬유함량이 20%일 때 페이퍼의 형태안정성이 양호하며 PVA 바인더 섬유가 녹아 표면이 코팅되는 현상이 일어나지 않는 것을 확인할 수 있었다.

앞서 3.1에서 분석된 결과를 바탕으로 선정된 ACF-1200 시료와 PVA 바인더섬유를 6:4, 7:3, 8:2, 9:1의 중량비로 혼합하여 제조한 페이퍼의 기공특성 분석결과를 Table 2에 나열하였다. 또한, 제조된 활성탄소섬유 기반 페이퍼의 BET 분석에 따른 흡착등온곡선 결과를 Fig. 5에 도시하였다. 각 피크의 형태를 확인하였을 때, 20 Å 이하의 미세기공

Fig. 4. SEM images of paper samples based on activated carbon fiber.

Fig. 5. Nitrogen isotherms of prepared samples: (a) 100 g/m² and (b) 200 g/m² basis weight.

(micropores)을 갖고 있는 Type I의 형태라는 것을 알 수 있다. 또한, 평량에 따른 흡착등온선의 차이를 보이지 않았으며 대부분의 시료에서 0.01 P/P_0 이하에서의 Type I의 흡착 특성을 나타내었다. 이러한 흡착등온선은 기공의 직경이 20 Å 이하인 미세기공이 발달한 다공성 물질에 나타나는 전형적인 특징이다.²⁰⁾ Fig. 6에 도시한 BJH식에 의한 Pore size distribution(세공분포) 분석 결과, 대부분의 활성탄소섬유 페이퍼는 평량과 관계없이 20 Å 이하의 부근에서 미세기공이 관찰됨으로서 앞서 고찰된 활성탄소섬유의 흡착등온선 Type I과 일치함을 확인하였다. 또한, PVA 바인더섬유의 함량이 높을수록 비표면적 거동과 유사하게 미세기공의 부피가 감소하는 것을 확인할 수 있었다. AP-91 시료에서는 16.6%의 비표면적 최소값을 나타내었으며, AP-64의 경우 39.5%의 최대 감소율을 보였다.

모든 시료에서 평량 변화에 따른 비표면적의 차이는 없는 것으로 확인되었다. 그러나, 평량이 증가할수록 PVA 바인더섬유의 영향으로 미세기공도(Porosity)는 감소하는 것을 확인할 수 있었다. AP-91 샘플이 200 g/m²의 평량에서 963 m²/g으로 가장 우수한 비표면적을 나타냈으며, PVA 바인더섬유의 비율이 높을수록 활성탄소섬유 코팅 효과에 따라 활성탄소섬유의 미세기공을 충전 또는 폐쇄시킴으로서 비표면적이 감소하는 경향을 보이는 것으로 판단된다. 이러한 결과로 보았을 때, 페이퍼 필터의 구조적인 형태를 유지할

Fig. 6. Pore size distribution of prepared samples: (a) 100 g/m² and (b) 200 g/m² basis weight.

수 있는 PVA 바인더섬유 혼합 최적 조건을 선정하는 것이 중요한 공정요소로 작용할 것으로 판단된다.

상기 분석 결과를 종합하여 판단한 결과, 활성탄소섬유 페이퍼 제조 시 AP-64와 AP-73 샘플은 PVA 바인더섬유에 의해 인장강도와 같은 기계적 물성은 우수할 수 있으나 바인더 섬유의 활성탄소섬유 표면 코팅 영향에 의해 원재료인 활성탄소섬유(비표면적 1,154 m²/g)보다 39.5%의 비표면적 손실이 발생함에 따라 유해가스 제거 특성에 부정적인 영향을 끼칠 것으로 판단된다.

3.3. 활성탄소섬유 기반 페이퍼 필터의 물리적 특성

제조된 활성탄소섬유 페이퍼 필터의 물리적 특성은 AP-82와 AP-91에 대하여 인장강도와 공기투과도 분석을 실시하였으며, 페이퍼의 기초 물성을 확인하기 위해 평량에 따른 무게 및 두께를 측정하여 Table 3에 나타내었다. PVA 바인더 섬유의 함량이 증가될수록 페이퍼의 두께가 감소하는 것을 확인할 수 있는데, 이는 밀도가 낮은 활성탄소섬유의 함량이 감소함에 따라 전체적인 부피비를 감소시키기 때문으로 여겨진다. 또한 활성탄소섬유 페이퍼의 평량이 증가할수록 두께가 증가되며 인장강도 또한 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 평량 100 g/m²의 경우 활성탄소섬유와 PVA 바인더섬유의 함량이 8:2일 때 인장강도 값은 4.2 N/cm로 AP-91 시료보다 약 2배 정도 증가한 것을 확인하였다. 신율

Table 3. Mechanical properties of the papers based on ACF.

	Basis weight (g/m ²)	Thickness (mm)	Tensile strength (N/cm)	Elongation (%)
AP-82	100	0.62	4.2	0.9
	200	1.48	5.5	0.8
AP-91	100	0.73	2.3	0.9
	200	1.65	5.1	0.9

Table 4. Air permeability of the papers based on ACF.

	Basis weight (g/m ²)	Air permeability (cm ³ /cm ² /sec)
AP-82	100	113.3
	200	66.3
AP-91	100	223.7
	200	122.9

의 경우 함량에 관계없이 0.9%로 확인되었다. 그러나 평량 200 g/m²의 경우 인장강도와 신율 모두 큰 차이가 나지 않는 것으로 보아 활성탄소섬유와 PVA 바인더섬유 간의 응집력에 의한 강도의 차이는 없는 것으로 판단된다.

활성탄소섬유와 PVA 바인더섬유 함량별, 평량별 변수에 따른 공기투과도를 분석하여, Table 4에 나타내었다. 바인더섬유의 함량이 증가할수록 공기투과도는 감소하는 것으로 알 수 있는데, 평량 100 g/m²에서 활성탄소섬유와 바인더섬유의 함량이 9:1일 때 공기투과도 값은 223.7 cm³/cm²/sec로 가장 우수한 값을 나타내었다. 평량 200 g/m²에서는 동일하게 AP-91 샘플에서 122.9 cm³/cm²/sec로 가장 높은 공기투과도 결과는 나타내었다. 이러한 결과로서, 바인더의 함량이 증가할수록 인장강도 값은 증가하지만 공기를 통과할 수 있는 내부 기공을 막으면서 오히려 흡착과 관련된 기공특성을 저하시키는 요인으로 작용할 것으로 판단된다. 아울러, 평량 200 g/m²일 때보다 100 g/m²에서 더 큰 공기투과도 값을 보였는데 이것은 상대적으로 높은 평량 200 g/m²에서 첨가되는 활성탄소섬유와 바인더 섬유의 양이 많기 때문에 부피에 따른 결과로 사료된다.

3.4. 활성탄소섬유 기반 페이퍼 필터의 유해가스 제거효율 특성

유해가스에 대한 활성탄소섬유 기반 페이퍼의 제거 특성을 알아보고자 합지 형태의 필터로 가공하여 제거율을 평가하였다. 앞서 고찰된 기공특성 분석결과, 페이퍼 필터 제조 시 높은 함량의 바인더 섬유 첨가시 비표면적이 최대 39.5% 감소함을 확인하였으며, 이는 흡착능과 연관되어 유해가스 제거 효율의 감소를 초래한다. 최종적으로 활성탄소섬유 기반 페이퍼는 성형성 및 기공특성을 고려하여 AP-82와 AP-91을 선정하여 합지 필터 제조에 활용하였다.

유해가스 중 황화수소, 암모니아, 메틸메르캅탄을 대표물

Fig. 7. Toxic gases removal efficiency of prepared samples; (a) AP-82 (b) AP-91.

질로 선정하고 가스검지관을 통한 시간대별 가스 제거 효율과 가스 농도 감소율을 확인하여, Fig. 7 및 Fig. 8에 도시하였다. AP-82에서 초기 10분간 가스 제거율은 암모니아에서 약 70%로 가장 높은 수치를 나타내었다. 황화수소와 메틸메르캅탄은 약 30%의 제거율을 보였다. 최종적인 제거율은 암모니아에서 약 90%를 나타내었으며, 나머지 가스는 70%의 수치를 보였다. 이러한 결과는 각 물질의 증기압의 차이에 따른 것으로 판단된다. 암모니아의 경우 372 mmHg

Fig. 8. Toxic gases concentration of prepared samples; (a) AP-82 (b) AP-91.

의 증기압 값을 가지고 있어 활성탄소섬유의 미세기공 흡착에 용이한 것으로 여겨진다. 하지만 황화수소와 메틸메르캅탄의 경우에는 각각 1,560 mmHg과 1,536 mmHg의 증기압을 갖기 때문에 유사한 수치의 최종 제거율에 도달한 것으로 판단된다.

AP-91의 제거 효율은 AP-82와 비교하였을 때, 시간대별로 유사한 제거 효율 거동을 나타내었으며, 모든 가스에서 약 2.1%가 향상됨을 확인하였다. 그러나 제거효율 신뢰성 확인을 위한 5회 반복 실험결과, 제거효율 오차가 평균 5.4% 발생하여 AP-82의 오차인 2.4%에 비해 약 2.2배 증가함을 확인하였다. 이러한 결과는 바인더의 PVA 섬유의 함량이 감소함에 따라 성형과정간 주 흡착원인 활성탄소섬유의 필터 구조형성에 기여하지 못하였기 때문으로 판단된다. 또한 AP-82에서 활성탄소섬유 단위 면적당 유해가스 흡착량은 암모니아, 메틸메르캅탄, 황화수소 순으로 각각 10.98, 13.61, 5.36 mg/g으로 계산되어, AP-91 흡착량(10.53, 11.52, 5.65 mg/g)과 비교하였을 때 페이퍼 필터의 활성탄소섬유 첨가율 대비 흡착률 향상을 도모하지 못함을 확인하였다. 따라서, 활성탄소섬유의 필터 형태 제조시 흡착성능 확보를 위한 비표면적 제어뿐 아니라, 성형구조 유지도 유해가스 제거 반복성 및 신뢰성에 중요한 요소임을 확인할 수 있다. 아울러, 활성탄소섬유 기반 페이퍼 필터의 제거율 향상을 위해서는 미세기공에 대한 산처리 표면개질 등을 통해 각

가스물질과의 화학적 친화도 향상이 필요할 것으로 판단되며 향후 추가적인 연구가 요구된다.

4. 결론

부직포 형태의 활성탄소섬유와 PVA 섬유 바인더의 중량비 및 평량을 공정변수로 하여 활성탄소섬유 기반 페이퍼 필터를 제조하고 암모니아, 황화수소, 메틸메르캅탄의 제거 특성을 고찰하였다. 또한 Wet-laid 방식을 통한 활성탄소섬유의 페이퍼 성형간 미세기공 변화를 확인하였으며, 인장강도 및 신율 평가를 실시하여 아래의 결론을 도출하였다.

1) 중량비에 따라 제조된 활성탄소섬유 기반 페이퍼는 첨가된 바인더 비율에 따라 최대 39.5%의 비표면적이 감소함을 확인하였으며, AP-91에서 963 m²/g의 비표면적이 확보되어 가장 우수한 수치를 나타내었다.

2) 제조된 활성탄소섬유 기반 페이퍼의 인장강도는 AP-82에서 5.2 N/cm으로 가장 우수한 수치를 나타내었다. 공기투과도는 AP-91 샘플에서 223.7 m³/cm²/sec으로 가장 높은 수치를 보였다. 따라서, 활성탄소섬유로부터 페이퍼 필터 제조시 성형성과 제거 특성을 동시에 만족할 수 있는 제조 조건이 필요할 것으로 판단된다.

3) AP-82를 최적화 비율로 선정하여 유해가스 제거 특성을 평가하였으며, 암모니아의 제거율이 약 90%로 확인되었다. 메틸메르캅탄과 황화수소에 대해 약 60%의 제거율을 나타내었으며 이는 물질의 증기압에 따라 활성탄소섬유에 대한 제거 정도 차이에 따른 것으로 판단된다.

References

- Y. Koike, Y. Mitarai, Removal of causative factors for sick building syndrome using air plants, *Trans. Sci. Technol.*, 2(1), 50-55(2015).
- X. Zhang, B. Gao, A. E. Creamer, C. Cao, Y. Li, Adsorption of VOCs onto engineered carbon materials: A review, *J. Hazard. Mater.*, 338, 102-123(2017).
- M. S. Kamal, S. A. Razzak, M. M. Hossain, Catalytic oxidation of volatile organic compounds (VOCs) - A review, *Atmos. Environ.*, 140, 117-134(2016).
- S. Kim, J. Bae, K.-S. Kim, Dust removal of electrostatic precipitator equipped with alternation of activated carbon coated electrodes and dielectric panels in pilot plant, *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, 40(5), 203-210(2018).
- Ministry of Environment, Clean Air Conservation Act.
- H. K. Bae, The detection of VOCs in effluents from several wastewater treatment plants and industry drains in Nakdong River Basin, *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, 34(4), 254-259(2012).
- M. Shin, S. H. Pak, Y. W. Jeon, Volatile organic compounds: Current status and control technologies, *J. Odor*

- Indoor Environ., 14(1), 73-83(2015).
8. Ministry of Environment, Pollutant release and transfer register, <https://icis.me.go.kr/prtr/main.do>(2019).
 9. J. C. Park, Y. W. Hwang, J. B. Kim, Y. W. Kim, Material flow analysis of trichloroethylene in Korea, J. Korean Soc. Environ. Eng., 42(4), 188-196(2020).
 10. Ministry of Environment, Offensive Odor Prevention Law.
 11. Y. K. Yoon, D. K. Kim, Emission characteristics of odor compounds from pneumatic waste collection plants, J. Korean Soc. Environ. Eng., 34(8), 541-548(2012).
 12. J. J. Lim, H. S. Kim, S. T. Kim, The study on the realtime evaluation of NH₃ absorption efficiency using chemical gas sensor, J. Korean Soc. Environ. Eng., 35(4), 233-239(2013).
 13. S. S. Kim, Behavior characteristics of pollutants caused by low temperature pyrolysis of waste tires, J. Korean Soc. Environ. Eng., 41(8), 431-439(2019).
 14. M. S. Li, S. C. Wu, Y. H. Peng, Y. H. Shih, Adsorption of volatile organic vapors by activated carbon derived from rice husk under various humidity conditions and its statistical evaluation by linear solvation energy relationships, Sep. Purif. Technol., 170, 102-108(2016).
 15. H. S. Kim, H. Y. Kim, W. Y. Jung, Preparation of paper from pitch-based activated carbon fibers and adsorption characteristics, Compos. Res., 29(5), 256-261(2016).
 16. Z. Ryu, J. Zheng, M. Wang, B. Zhang, Nitrogen adsorption studies of PAN-based activated carbon fibers prepared by different activation methods, J. Colloid Interface Sci., 230(2), 312-319(2000).
 17. B. C. Bai, J. S. Im, Y. S. Lee, Lyocell-based activated carbon fibers improved the adsorption of harmful gas properties when produced via dual-simultaneous treatments, Carbon Lett., 23, 69-73(2017).
 18. Y. J. Heo, M. U. T. Le, S. J. Park, Investigation of carbon dioxide adsorption by nitrogen-doped carbons synthesized from cubic MCM-48 mesoporous silica, Carbon Lett., 18, 62-66(2016).
 19. L. Shi, K. Yang, Q. Zhao, H. Wang, Q. Cui, Characterization and mechanisms of H₂S and SO₂ adsorption by activated carbon, Energy Fuels, 29(10), 6678-6685(2015).
 20. H. R. Yu, S. Cho, B. C. Bai, K. B. Yi, Y. S. Lee, Effects of fluorination on carbon molecular sieves for CH₄/CO₂ gas separation behavior, Int. J. Greenhouse Gas Control, 10, 278-284(2012).

Authors

Eunbyul Lee

National Institute of Chemical Safety, Researcher, 0000-0003-4165-4724

Jonggu Kim

National Institute of Chemical Safety, Researcher, Ph. D., 0000-0003-2229-1104

Byungtae Yoo

National Institute of Chemical Safety, Senior Researcher, Ph. D., 0000-0002-3064-6262