

PAN계 활성탄소섬유의 최적 반응공정과 흡착특성 연구

이진재*, 안철수, 김영채
 한양대학교 화학공학과 반응공정연구실
 (pidjin@hanyang.ac.kr*)

The optimum reaction process of PAN-based Activated Carbon Fiber and Characteristics of Adsorption

Jin-Jae Lee*, Chul-Su An, Young-Chai Kim
 Reaction Procee Laboratory, Department of Chemical Engineering, Hanyang University
 (pidjin@hanyang.ac.kr*)

서론

산업사회가 고도로 복잡해짐에 따라 다양한 환경문제에 대하여 용도에 맞게 편하게 사용할 수 있는 여러 흡착제 연구가 이루어지고 있으며 이중 가볍고 사용이 편리하며 실생활에서 널리 쓰일 수 있는 기능성 흡착제 연구가 활발히 진행되고 있다. 이런 흡착제중 기존의 대표적인 흡착제인 활성탄(AC)은 분말상 혹은 미립자상의 형태로 그 자체의 형태적 특성 때문에 흡착설비의 대형화, 사용시의 channeling 현상과 압력손실이 발생되고 또한 흡착속도가 느리며 분말상으로 취급이 곤란하는등의 단점이 있었다. 이와 같은 활성탄의 단점을 보완하기 위하여 새롭게 연구되고 있는 흡착제가 활성탄소섬유(Activated Carbon Fiber, ACF)이다[1-3]. 본 연구에서는 사용환경의 조건에 관계없이 광범위하게 사용할 수 있도록 섬유상의 직포형태인 PAN계 탄소섬유를 적정한 활성화 기체와 반응시켜 활성탄소섬유를 제조하였다. 활성화 결과 섬유의 표면 및 내부에 도입된 기공들이 대부분 2nm 이하의 비교적 균일한 세공으로 이루어져 흡착속도가 빠르고, 비표면적 또한 입상 활성탄보다 월등히 커서 우수한 흡착특성을 가진다. 또한 가벼우면서도 투과저항이 적기 때문에 다양한 형태로 응용이 가능하며 액상에서의 오염물질이나 SO_x, NO_x등의 기상 오염물질, 악취 등의 흡착제거에 널리 사용될 수 있고, 금속 침착이나 다양한 표면처리를 통해 그 응용범위를 확대시킬 수 있다[4]. 따라서 본 연구에서는 수증기를 이용한 물리적인 활성화법을 이용하여 섬유상의 직포형태인 PAN계 탄소섬유를 다양한 반응조건에서 활성화시켜 활성탄소섬유를 제조하고, 활성화 조건에 따른 활성탄소섬유의 비표면적 변화와 세공분포를 분석하여 활성탄소섬유의 최적 반응공정을 연구하였으며 실제 적용가능한가를 알아보기 위하여 BET, 요오드, 메틸렌블루, 사염화탄소, 각종 테러용 독성가스 등에 대한 흡착특성들을 분석하여 보았다.

본론

1. 실험

자체개발한 활성탄소섬유의 pilot급 시험장치를 이용하여 섬유상이고 직포형태의 PAN계 탄소섬유를 각 시험조건에 따라 탄화 및 활성화 시켜 sample(ACF)을 만들고 이들에 대하여 비표면적, 미세 기공부피, 흡착특성들을 분석하였다. 이번 연구에서 사용된 PAN계 탄소섬유는 Taiwan TCT사의 AW107 Carbon Fiber를 사용하였으며 PAN계 탄소섬유의 활성화를 위한 활성화 장치 및 시험절차도를 Fig.1,2에 나타내었다. 실험을 위하여 PAN계 탄소섬유를 가로, 세로 10cm 크기로 여러 개의 시편을 만들어 활성화로의 알루미늄관에 넣고 900~1,000°C의 불활성 분위기에서 15분 동안 탄화하였다. 탄화과정을 거친 탄소섬유를 750, 800, 850, 900°C의 온도에서 수증기를 활성화 가스로 하여 각각 20 ~ 40분간 여러온도에서 활성화시켰으며, 활성화에 필요한 수증기의 공급은 물의 공급량(25ml/min)으로 조절하였고 질소(20ml/min)를 carrier gas로 이용하였다.

2. 실험결과 분석 및 흡착성능 측정

2.1 비표면적과 세공구조 측정

제조된 활성탄소섬유의 비표면적과 세공구조 및 흡착등온선의 상관관계를 알아보기 위하여 BET장비(ASAP2010)로 분석하였다. 탄화공정 및 활성화공정중의 온도 및 시간을 여러 공정조건으로 각 sample들에 대한 비표면적(surface area)과 미세 기공부피(micropore volume), 총 기공부피(total pore volume) 및 평균 기공직경(average pore diameter)등을 BET장비로 측정하였으며 그 결과를 Table 1에 나타내었다. 여러 공정 조건에 따른 변화를 보면 활성화 온도가 증가할수록, 활성화 시간이 증가할수록 비표면적은 증가하였고 탄화 온도가 증가할수록 활성탄소섬유의 비표면적은 감소하였다. 또한, 표면에 형성된 기공은 2nm이하의 미세기공(micropore)이었다. 본 연구에서 수행한 탄화 및 활성화공정중 가장 높은 비표면적을 나타낸 활성탄소섬유의 최적 공정 조건은 carbonization 900°C, 15min, activation 900°C, 30min으로 나타났다.

2.2 흡착등온선 분석

Fig. 3에서 활성탄의 흡착등온선과 900°C의 탄화온도에서 활성화온도의 증가에 따른 ACF의 흡착등온선을 나타내었다. 제조된 활성탄소섬유의 흡착등온선들은 B.D.D.T분류법 [5]에 따라 분류하면 Type-I의 형태를 나타내고 있다. 이는 초기의 낮은 상대압력에서의 흡착은 미세기공 체적 채움(theory of volume filling of micropores)에 따른 단분자층 흡착이며, 높은 상대압력에서의 흡착은 흡착제 표면에서 일어나는 다분자층 흡착에 기인하는 것으로 제조된 활성탄소섬유는 대부분 미세기공으로 발달되어 있음을 알 수가 있다. 입상활성탄(GAC)의 경우를 B.D.D.T분류법 [5]에 따라 분류하면 Type-II의 형태로 상대압이 커지면서 흡착량도 증가하는 경향을 나타내는데 이는 미세기공과 함께 중간 세공(mesopore)들도 많이 있는 형성되어 있음을 알 수 있었다.

2.3 미세구조 측정

탄소섬유와 활성탄소섬유의 외경 및 미세구조를 관찰하기 위하여 주사전자현미경(SEM JSM-840A, JEOL Ltd.)을 이용하여 관찰하였다. 활성화 전의 탄소섬유와 활성화 후 최대 비표면적 활성탄소섬유(ACF-12) 표면에서의 세공 형상을 알아보기 위하여 SEM을 이용하여 2,000배율과 100,000배율로 관찰한 결과를 Fig. 4, 5에 나타내었다.

활성화 전 탄소섬유의 표면에는 나타나지 않던 세공들이 활성화 후에는 뚜렷히 관찰되었으며, 비표면적이 큰 활성탄소섬유일수록 표면의 세공분포는 더욱 조밀해지고 넓게 분포되어 있는 것을 확인할 수 있다.

2.4 요오드 및 메틸렌블루 흡착성능

KS M 1806에 따라 각 시료별로 서로 다른 질량에 대해 흡착되는 요오드의 양과 이에 따른 용액내의 잔류농도를 측정하여 그 잔류농도가 0.02N 일때 각 시료에 흡착한 요오드의 양을 그 흡착능으로 하였으며 각 시료의 g수에 대하여 흡착된 요오드의 mg수를 구하였다. 그리고 메틸렌블루의 흡착능은 최적의 시료를 0.2g정도 정량하여 1200mg/l의 메틸렌블루 용액 15ml를 가하였다. 200RPM 정도의 값으로 약 15분 동안 교반 후 여과하여 거른액을 분광광도계를 이용하여 흡광도를 측정하고 메틸렌블루 탈색력을 계산하였다. 활성탄소섬유에 대한 요오드 흡착능과 메틸렌블루 흡착능을 Table 2.에 나타내었다.

2.5 사염화탄소(CCL₄) 흡착성능

미국 군사규격에 정해져있는 사염화탄소 흡착실험에 사용한 기체 흡착실험장치는 Fig 6.과 같으며 증기발생부분, 샘플층에 의한 기체흡착부분, 유출농도의 포집부분, 포집물의 정량분석 부분으로 구성되어 있다. 증기발생부분에서 사염화탄소 증기를 발생시키어 일정농도 및 유량의 유입기체를 샘플컵 상부를 지나 하부로 흐르게 한 후 포집기로 일정한 시간동안 주기적으로 포집하여 유입농도의 약 1%가 되는 시간 또는 지시약이 색이

변하는 시간을 투과시간으로 정하여 아래 식으로 CCL₄ 흡착성능을 구하였으며 시험결과를 Table 2.에 나타내었다.

$$\text{CCL}_4 \text{ 흡착성능}(\text{mg}/\text{cm}^2) = \text{유입농도}(\text{mg}/\text{l}) \times \text{투과시간}(\text{분}) \times \frac{\text{유량}(\text{l}/\text{분})}{\text{유효넓이}(\text{cm}^2)}$$

2.6 독성가스 흡착성능

시료의 독성가스 투과시험은 시료를 투과한 S1계열 수포계 독성가스를 고체 흡착제인 Tenax를 이용하여 포집한 후에 GC로 농도분석을 하였다. 또한 S2계열 신경계 독성가스를 고체 흡착제인 ParapakQ를 이용하여 포집한 후에 GC로 분석하였다. 독성가스를 24시간 투과하여 포집된 독성가스를 ATD(자동 열탈착 기기)로 열 탈착시킨 후 가스 크로마토그래피로 분석한다. 여러 가지 농도 범위의 표준용액을 GC로 농도 분석을 하여 각 시험방법에 대한 각각의 검정곡선을 작성한다. 이렇게 작성된 검정곡선을 사용하여 시료를 투과한 각각의 독성가스 농도를 측정할 수 있으며, 또한 시험장치로 유입되는 농도도 측정하였다. 최적의 비표면적을 가지는 활성탄소섬유에 대한 S1 및 S2 독성가스 시험결과를 Table 3.에 나타내었다.

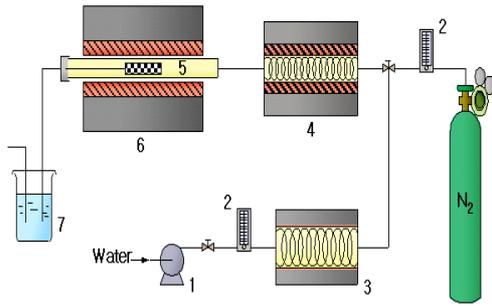
결 론

본 연구에서는 PAN계 탄소섬유를 수증기를 이용한 물리적인 활성화법에 의해 최적의 활성탄소섬유 공정조건을 연구하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- (1) 동일한 탄화조건에서는 활성화 온도와 시간이 증가할수록 비표면적이 증가하고, 동일한 활성화조건에서는 탄화온도가 증가할수록 비표면적이 감소하는 경향을 나타내었다.
- (2) 제조된 활성탄소섬유를 BET로 측정한 결과, 탄화 900°C, 15min, 활성화 900°C, 30min의 공정조건에서 1151m²/g의 높은 비표면적을 나타내었으며 이 공정조건이 탄화 및 활성화시의 최적 공정조건임을 알 수 있었다.
- (3) 각 조건별로 제조된 활성탄소섬유의 흡착등온선의 형태는 모두 Type-I의 형태로 대부분 2nm이하의 미세기공으로 발달되어 있음을 확인 할 수 있었고, 활성화 조건을 잘 조절하면 미세공의 크기분포와 총세공 부피가 다른 여러 등급의 활성탄소섬유 제조가 가능할 것이라고 판단된다.
- (4) 요오드, 메틸렌블루 및 사염화탄소로 가장 높은 비표면적을 가지는 활성탄소섬유의 흡착 성능시험결과 기존의 대표적인 흡착제인 활성탄보다 훨씬 우수하였으며 실제 독성가스에 대한 시험결과도 우수한 것으로 볼 때 실제 생활에 적용이 가능하다고 판단되어진다.
- (5) 또한 활성탄소섬유는 비표면적이 크고 내부의 미세기공이 표면으로 직접 연결되어 있어 흡착속도가 빠르므로 차후 Ag, Cu, Mn, Pt, Pd 등의 나노금속 침착이나 표면처리 등을 통하여 SO_x, NO_x등 여러 유해가스의 흡착성능을 더욱 높일 수 있을 것으로 기대되며 여러 환경조건에 맞는 다양한 기능성 활성탄소섬유 연구를 위하여 다양한 공정 연구 및 침착공정 연구를 추가적으로 계속하여 수행되어져야 한다고 판단된다.

참고문헌

- [1] J.B.Donnet and R.C.Bansal. "Carbon Fibers" Marccel Dekker, NewYork and Basel(1984).
- [2] Motoyuki Suzuki, "ACF: Fundamentals and Application", *Carbon*, 32(4), 577-586 (1994)
- [3] L. H. Peebles, "Carbon Fibers", CRC Press (1995).
- [4] A. Oya and S. Yoshida, "Preparation and properties of an antibacterial activated carbon fiber containing mesopores", *Carbon*, 34(1), 53-57 (1996).
- [5] S. Brunauer, L. S. Deming, W. S. Deming and E. Teller, *J. Amer. Chem. Soc.*, 62,1723(1940).



1. Peristaltic pump 2. Flow meter 3. Steam generator 4. Mixer & Preheater 5. Sample plot(alumina tube) 6. Activation furnace 7. Absorber
Fig. 1. Schematic diagram of apparatus for activation.

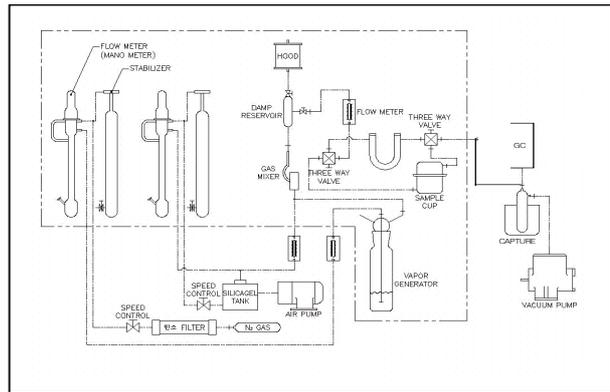


Fig. 6. Carbon tetrachloride adsorption experimental apparatus

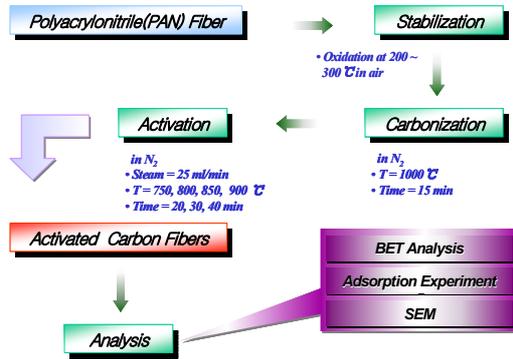


Fig. 2. Experimental procedure of ACF.

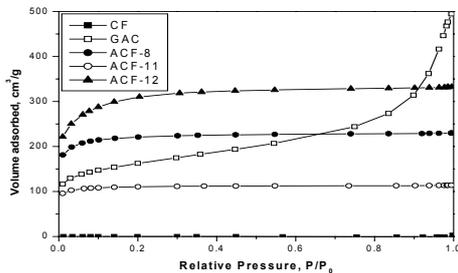


Fig. 3. After carbonization 900°C, adsorption of ACF by activation 850~900°C

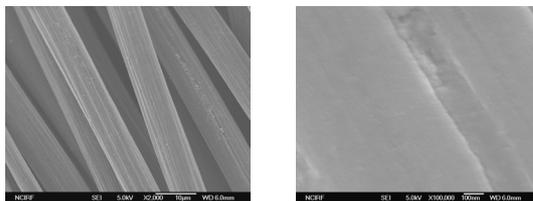


Fig 4. SEM images of non-treatment PAN-based CF (a)×2,000 magnification (b)×100,000 magnification

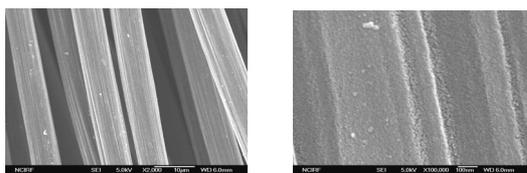


Fig 5. SEM images of ACF-12 (carbonization 900°C,15min, activation 900°C,30min) (a) ×2,000 (b) ×100,000

Sample	Carbonization		Activation		BET surface area (m ² /g)	Micropore volume (cc/g)	Total pore volume (cc/g)	Average pore diameter (nm)
	Temp (°C)	time (min)	Temp (°C)	time (min)				
ACF-1	1000	15	750	20	361	0.1213	0.1501	1.480
ACF-2	1000	15	750	40	373	0.1247	0.1556	1.667
ACF-3	1000	15	800	30	427	0.1460	0.1754	1.461
ACF-4	1000	15	800	40	464	0.1603	0.1915	1.469
ACF-5	1000	15	850	20	634	0.2162	0.2623	1.471
ACF-6	1000	15	850	30	740	0.2397	0.3089	1.668
ACF-7	1000	15	850	40	760	0.2451	0.3167	1.666
ACF-8	900	15	850	30	848	0.2693	0.3553	1.674
ACF-9	950	15	850	30	834	0.2655	0.3501	1.679
ACF-10	1050	15	850	30	405	0.1329	0.1686	1.663
ACF-11	900	15	800	30	426	0.1467	0.1759	1.470
ACF-12	900	15	900	30	1151	0.3031	0.5135	1.784
GAC	-	-	-	-	586	0.1120	0.7237	4.937

Table 1. Adsorption characteristics of ACF by steam activation

시험항목	시험결과	시험방법	비고 (활성탄)
요오드 흡착성능(mg/g)	1050	KS M 1806	1080
메틸렌블루 흡착성능(ml/g)	210	KS M 1802	190
CCl4 흡착성능(mg/cm ³)	2.63	MIL C 43858	2.2

Table 2. Iodine, Methyleneblue & Carbon tetrachloride adsorption test result of ACF-12

S1 수포계 독성가스		S2 신경계 독성가스		비고 (활성탄)
기준	시험결과	기준	시험결과	
24시간후 4µg/cm ³ 이하	평균 0.19µg/cm ³	24시간후 1.25µg/cm ³ 이하	평균 0.08µg/cm ³	S1 : 0.61 S2 : 0.44

Table 3. Toxic gas adsorption test result of ACF-12