

Purification of Water Contaminants Using Activated Carbon Fiber Filter with Phenolic Resin Coated on Glass Fibers as a Precursor

Il-Hyun Baek[◆]

Energy & Environment Research Department, Korea Institute of Energy Research, P.O. Box 5, Taedok Science Town, Taejeon 305-343, Korea

[◆]e-mail: ihbaek@kier.re.kr

(Received May 9, 2000; accepted August 28, 2000)

Abstract

The present research was undertaken to evaluate the possibility of water purification filter with activated carbon fibers (ACFs) using a very low cost precursor consisting of phenolic resin coated on glass fibers. The simplified procedure involving coating, curing and activation and a very low cost glass fiber as a raw material were adopted in order to reduce manufacturing cost. The breakthrough curves of the manufactured ACFs and the commercial activated carbon (AC, Calgon F-200) were investigated in the initial concentration range from 19 to 49 ppm for benzene, toluene and ethylbenzene. From breakthrough profiles, the manufactured ACFs had significantly faster adsorption kinetics than the AC. Especially the benzene breakthrough curves, the manufactured ACF (13 g of ACF with 32% of carbon on the glass) was over the limited level (5 ppb) after flowing of 32 l at initial concentration of 15 ppm, while the commercial AC was shown about 3 ppm in initial adsorption.

Keywords : Activated Carbon Fiber, Phenolic Resin, Curing, Surface Area, Filter.

1. 서 론

경제발전에 따른 다량의 에너지 사용은 대기 오염물질의 배출을 심화시켰으며, 각종 산업에서 배출되는 폐수는 수질환경을 저하시키고 있는 실정이다. 이와 같은 오염물을 효과적으로 제어하기 위하여 다양한 공정이 이용되고 있으며, 이 중 흡착제로는 활성탄이 범용적으로 사용되고 있다[1].

최근 들어, 활성탄소섬유는 그 자신의 독특한 물리적 성질인 1) 기공크기가 비교적 균일한 미세기공으로 구성되어 있으므로 분자체 효과가 뛰어나고, 2) 섬유직경(6~10 μm)이 작아서 균일한 흡착특성을 얻을 수 있으며, 3) 내부기공이 모두 외부 표면에 직접 연결되어 있기 때문에 물질전달 속도가 대단히 빠르다는 장점을 가지고 있어 환경시설 등 여러 수요면에서 활성탄을 대체할 수 있다.

활성탄소섬유는 활성탄보다 월등한 흡착성능을 가지고 있으나 가격면에서 매우 비싸서 활성탄과 같이 범용적으로 이용되고 있지 않다. 따라서 이와 같은 문제를 해결하기 위하여 활성탄과 활성탄소섬유 중간체, 즉, 흡착능력면에서는 활성탄소섬유와 유사하며 또한 가격면에서는 활성탄과 비슷한 흡착제가 개발되어야 한다. James Economy는 페놀계 활성탄소섬유를 개발한 이후 제조단가를 줄이기 위하여 다양한 연구를 수행한 결과, 저렴한 유리섬유에 페놀계 수지를 코팅시킨 후 저온 활성화과정을 거친 활성탄소섬유를 개발하였다. 즉, 상업적으로 대량생산되어 값이 저렴한 유리섬유에 고분자 바인더를 코팅한 후 종래의 탄화 및 고온 활성화 2단계 공정을 600~800 °C에서 저온 활성화만 하여 공정을 단순화하였다. 이와 같은 기술은 1) 저렴한 원료를 사용하여 생산비용의 절감, 2) 제조

공정을 단순화시키므로 운전비용 절감, 3) 지지제로 유리섬유를 사용하여 강도 증가, 4) 유리섬유에 얇게 코팅된 고분자 바인더를 활성화시킴으로 흡착특성을 향상시킬 수 있다[2, 3].

따라서 본 연구에서는 저렴한 유리섬유에 페놀계 수지를 코팅한 후 curing과 활성화과정을 거친 다음 활성탄소섬유를 제조하고, 액상 오염물질에 대한 파과곡선 실험을 통하여 정수용 흡착제로서 이용 가능성을 타진하고자 한다.

2. 실험

2.1. 재료

본 연구에서는 활성탄소섬유를 제조하기 위한 전구체(precursor)로서 페놀계 노보락 수지(Georgia Pacific Co., GP 2006)를 사용하였으며, 이에 대한 원소분석치는 Table 1에 나타내었다. 페놀수지의 가교제로 사용된 hexamethylenetetramine 및 용매로 사용된 ethanol은 Aldrich사 제품을 이용하였다. 또한 전구체의 지지제로 E-glass type 유리섬유(Crane Co.)

Table 1. Ultimate analysis of the precursor (wt%)

Components	wt%
Carbon	77.1
Hydrogen	5.7
Nitrogen	0.0
Oxygen*	17.2
Hydrogen/Carbon	0.89

*Calculated by mass difference

Table 2. Properties of E-glass fiber

Density (g/cm ³)	2.55
Tensile strength (kpsi)	500
Modulus of elasticity (×10 ⁶ psi)	10.5
Melting temperature (°C)	<1725

를 사용하였으며, 이에 대한 물성치를 Table 2에 나타내었다. 본 연구에서 제조된 활성탄소섬유와 시중에 시판되고 있는 흡착제와의 성능을 비교하기 위하여 대상흡착제로 활성탄 (Calgon Co. Filtrasorb 200)을 사용하였다.

2.2. 실험장치 및 방법

유리섬유에 코팅한 페놀계 수지를 이용한 활성탄소섬유 제조방법을 Fig. 1에 나타내었다. 노브락 수지 대 에타놀 비를 30~50 wt% of Novolac/vol. of ethanol로 하였고, 수지의 경화제인 hexamethylenetetramine을 노브락 수지 기준으로 하여 10 wt% 취하여 둥근플라스크에 넣은 후 강하게 혼합하여 페놀수지 용액을 만든다. 활성탄소섬유 지지체로 사용될 유리섬유 매트릭스를 적절하게 절단한 후 dipping 방법으로 페놀수지를 코팅하였다. 코팅된 유리섬유 매트를 후드내에서 1일간 방치하여 에타놀을 제거하였다. 코팅된 유리섬유 매트를 정수용 흡착제로 사용하기 위하여 막대형 필터로 제조하였다. 제조된 필터를 반응로에 넣은 후 10°C/min으로 가열하였으며, 페놀수지의 가교결합을 촉진하기 위하여 150°C에서 20분간 질소 분위기하에서 curing을 수행하고 활성화 온도까지 10°C/min으로

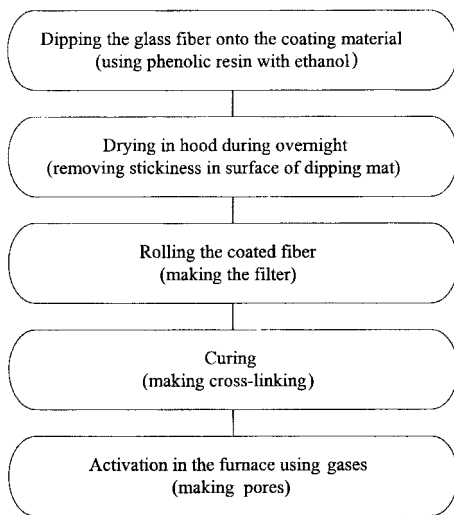


Fig. 1. The manufacturing procedure of phenol resin based ACF.

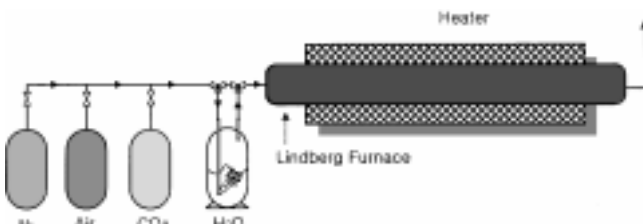


Fig. 2. The experimental apparatus for curing and activation.

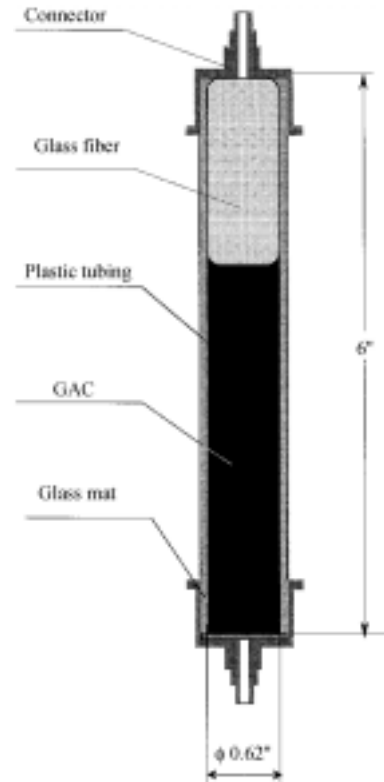


Fig. 3. The water purification filter.

가열한 후 최종적으로 활성화하였다. 이때 활성가스의 유속은 120 ml/min을 유지하였다. 활성화 후 질소 분위기내에서 상온까지 온도를 내린 후 활성화 수율을 계산하였다.

Curing과 활성화는 Fig. 2에서 보는 바와 같이 유리덮개를 가진 5 cm 직경의 석영관으로 구성된 Lindberg furnace에서 운전하였으며, 이산화탄소/스팀 활성화는 이산화탄소를 물 저장조내를 통과하고 나온 가스를 활성화 반응기내로 주입하였다. 성능비교를 위한 활성탄이 장착된 정수용 필터는 Fig. 3에서 보는 바와 같이 $\phi 0.62" \times 6"$ 튜브내에 활성탄을 충전하였으며, 본 연구에서 개발한 활성탄소섬유 필터도 이와 같은 형태로 제작하였다. 최종적으로 제조된 활성탄소섬유필터[SL-2(2), SS-2(1), SL-2(1), SS-2(2)]와 활성탄 필터(GAC)와 성능비교를 위하여 Fig. 4에서와 같은 장치를 이용하여 파과곡선을 측정하였다. 즉, 인공폐수의 초기농도를 15~49 ppm범위로 하여 용액탱크에 넣은 후 강하게 교반하였으며, 교반된 용액은 cartridge pump를 이용하여 필터로 50 ml/min으로 주입하였다. 이때 입구농도 및 활성탄과 제조된 활성탄소 필터의 출구농도를 20분마다 분석하였다.

2.3. 분석방법

활성탄소섬유의 비표면적 및 기공분포곡선(pore size distribution)를 측정하기 위하여 비표면적 측정장치(Quantachrome Co., ASIMP-LP)를 이용하였다. 시료를 150°C에서 1일간 degassing한 후 five point(0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.3)의 상대압력을 측정하였으며, 비표면적 계산은 BET법[4]을 이용하였다. 또한 기공분포곡선은 DFT(density functional theory)법[5]을 이

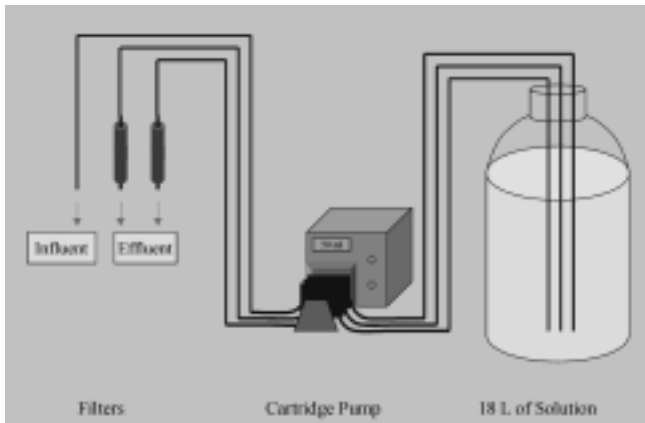


Fig. 4. The water purification system.

용하여 계산하였다. 원료의 무게감을 측정하기 위하여 TGA(DuPont Co., M/N:TGA 2950)를 이용하였다. 최종적으로 정수용 필터에 대한 파과곡선은 liquid chromatography(Water Co, M/N:2690)를 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 활성탄소섬유의 제조특성

페놀계 수지를 dipping 방법으로 유리섬유에 코팅하여 활성탄소섬유 전구체를 제조하였으며, 이에 대한 SEM 사진을 Fig. 5에서 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 유리섬유 외벽에 페놀수지가 코팅되어 있음을 보이고 있다.

기존의 활성탄소섬유 제조공정을 단순히 시키기 위하여 유리섬유에 고분자 바인더로 페놀수지를 코팅시킨 후 140~180°C의 온도에서 경화제인 hexamethylenetetramine에 의한 가교결합으로 고분자화합물을 생성하여 고온에서의 녹음을 방지한 후 최종적으로 활성화하였다. 활성화 과정에서는 500~900°C에서 암모니아, 질소, 이산화탄소 및 공기와 같은 활성가스를 통과시킴으로서 활성탄소섬유 표면에 활성화된 기능을 생성

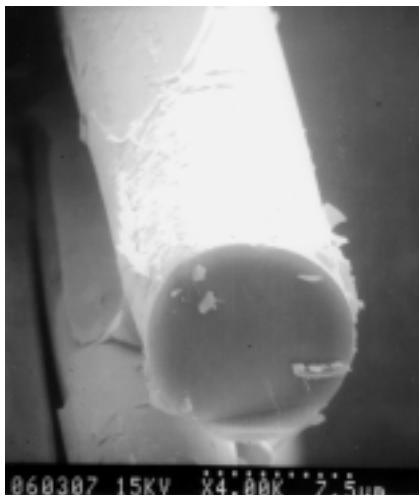


Fig. 5. SEM photograph of phenolic resin coated glass fiber.

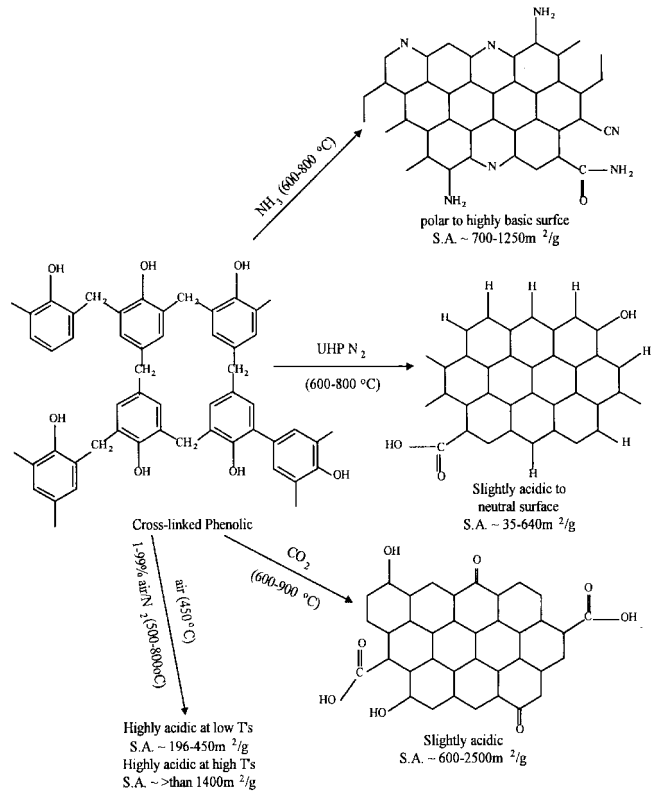


Fig. 6. Change of functional groups after activation as a fit of various gases [2].

시킨다. 즉, Fig. 6에서 보는 바와 같이 1) 600~800°C에서 암모니아 존재하에, 2) 450°C의 공기 또는 500~800°C의 1~99%의 공기/질소 존재하에, 3) 600~900°C에서 이산화탄소 존재하에서, 4) UHP N₂ 존재하에서 활성화하면 활성점에 카복실기(C=OOH), 아마이드기(C=ONH), 히드록시기(-OH), 아민기(NH₂) 및 기타 활성을 가지는 화학종이 생성된 활성탄소섬유 표면의 활성점은 산성, 알칼리성 및 중성을 가짐으로 제거하고자 하는 기상/액상 오염물질의 성상에 따라 적절한 흡착제로 활용할 수 있다[2].

본 연구에서는 이산화탄소/스팀을 이용하여 800°C에서 5시

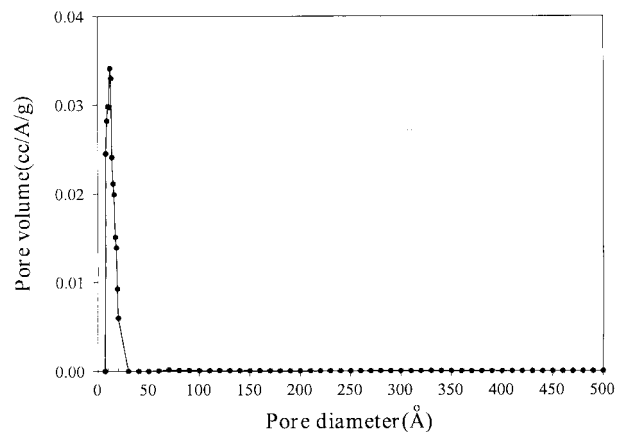


Fig. 7. Pore size distribution of manufactured ACF.

간 활성화를 수행하였다. 제조된 활성탄소섬유는 두 부분으로 전구체인 페놀수지와 지지체인 유리섬유로 구성되어 있으며, 활성화과정 중 페놀수지만 활성화되어 기공을 형성하고 유리섬유는 단지 페놀수지의 지지체의 역할을 한다. 본 연구에서는 제조된 활성탄소섬유를 페놀수지와 유리섬유를 포함한 부분으로 정의하고자 한다. 따라서 제조된 활성탄소섬유의 비표면적은 483 m²/g이었다. 활성화 후 전구체인 페놀수지를 기준으로 할 때 수율은 38±3%, 비표면적은 1505 m²/g이었다. 제조된 활성탄소섬유와 성능을 비교하기 위한 흡착제로 사용한 활성탄은 비표면적 777 m²/g이었다.

3.2. 제조된 활성탄소섬유에 대한 기공분포곡선

다공질 탄소물질의 흡착능은 생성된 기공의 형태와 밀접한 관계를 가지고 있으므로, 기공분포곡선을 측정하였다. 미세기공(micropore)과 중간기공(mesopore)를 계산하기 위하여 DFT 방법을 이용하였다. 현재 DFT는 질소나 아르곤에 의한 isotherm 결과로부터 탄소 및 실리카 물질에 대한 기공분포곡선 계산에 많이 이용되고 있다. 본 연구에서 제조된 활성탄소섬유에 대한 기공분포곡선을 Fig. 7에 나타내었다. 그림에서와 같이 평균기공크기가 12Å이며 미세기공만이 발달된 분포특성을 보이고 있다[6].

3.3. 액상 오염물질에 대한 제조된 활성탄소섬유와 활성탄의 파과곡선

제거하고자 하는 액상오염물질을 벤젠, 톨루엔 및 에틸벤젠으로 선정하였으며, 이들에 대한 흡착특성을 조사하기 위하여 제조된 활성탄소섬유와 상용화된 활성탄과의 파과곡선 실험을 수행하였다.

벤젠은 물에 대한 용해도가 25°C에서 1.8 g/l이며 미국의 EPA에서 정하고 있는 음용수 기준에 의하면 0.005 mg/l(5 ppb)로서 규제농도 이상에서 단기간 노출되면 중앙신경조직의 약화 및 사망할 수 있으며, 장기간 노출되면 인체의 염색체에 이상을 유발시키며, 암 발생 가능성을 가지고 있다. 또한 토양 중에 방출되면 강한 휘발성에 의하여 대기 중으로 증발하지만

증발되지 않은 것은 토양 중에서 유동성이 강하여 지하수를 오염시키다. Fig. 8은 벤젠의 초기오염농도 15 ppm에 대한 제조된 활성탄소섬유(Filter-SL-2(2))와 활성탄(Filter-GAC)과의 파과곡선 실험결과이다. 사용된 시료의 양은 각각 13 gr이며, 제조된 활성탄소섬유에 있어 전구체(탄소성분)의 함량은 32 wt%이었다. 활성탄은 흡착초기부터 EPA 수질 규제치 이상으로 벤젠 흡착능이 좋지 않으나 제조된 활성탄소섬유는 장기간(30 l) 동안 규제치 이하를 유지하고 있어 높은 제거율을 보이고 있다. 또한 제조된 활성탄소섬유는 약 28 l 이후 벤젠 배출농도가 급격히 상승하고 있다. 이것은 흡착제가 좁은 물질 전달능력을 가지고 있는 것이며 미세공이 주로 발달되어 있음을 뜻한다. 활성탄소섬유는 대부분 미세기공들이 표면까지 노출되어 있어 흡착과정 중 대기공과 중간기공으로의 전달과정이 생략되어 흡착에 걸리는 시간을 단축시킨 것으로 보인다 [7, 8]. 이러한 결과는 송 등[8]이 활성탄소섬유 카트리지를 필터에 의한 수중 잔류염소의 흡착결과와 유사하다. 그러므로 본 연구에서 제조된 활성탄소섬유가 활성탄소섬유와 유사한 흡착 특성을 가지고 있음을 알 수 있다.

톨루엔은 물에 대하여 약간의 용해도가 있으며, 미국의 EPA에서 정하고 있는 음용수 기준에 의하면 2 mg/l(2 ppm)로서 규제농도이상에서 단기간 노출되면 중간신경조직에 이상이 있어 피곤, 떨기 및 허약증세가 나타나며, 장기간 노출되면 경련, 불안, 몸의 불균형, 간과 신장의 손상 및 언어, 청각, 시각, 기억력 장애를 유발시키나 암 발생가능성은 낮다. Fig. 9는 톨루엔 초기오염농도 34 ppm에 대한 제조된 활성탄소섬유(Filter-SS-2(1))와 활성탄(Filter-GAC)에 대한 파과곡선을 나타내고 있다. 사용된 시료의 양은 10 gr이며, 제조된 활성탄소섬유에 있어 전구체(탄소성분)의 함량은 52 wt%이었다. 활성탄은 흡착초기부터 0.5 ppm 이상의 유출농도를 나타내고 있으며, 16 l 이상 정수하였을 때 유출농도가 규제치 이상을 나타내고 있다. 그러나 제조된 활성탄소섬유는 13 l까지 완전히 톨루엔을 흡착하였으며 이후로 배출농도가 급격히 증가하고 있다. 결과적으로 규제농도내에서 톨루엔 제거율은 활성탄보다 제조된 활성탄소섬유가 높음을 알 수 있다.

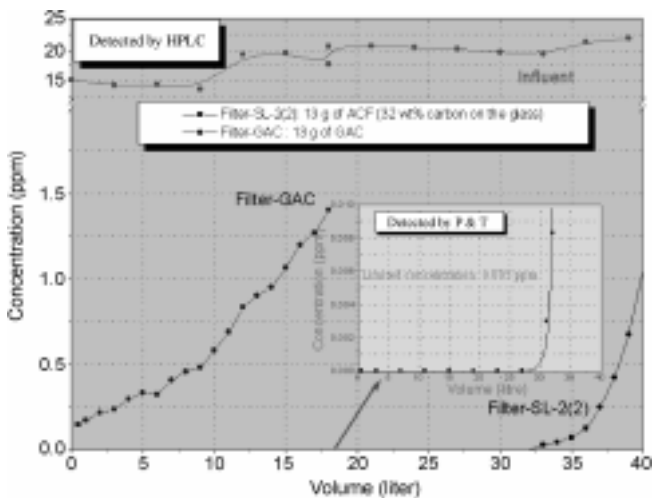


Fig. 8. Breakthrough curves for benzene (Co=15 ppm, flow rate=50 ml/min).

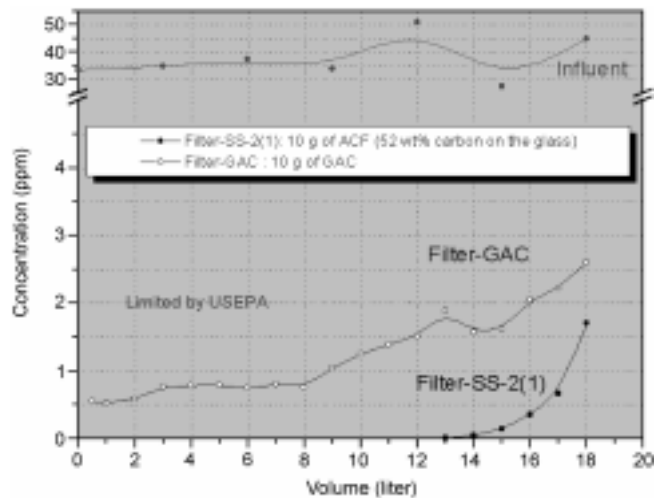


Fig. 9. Breakthrough curves for toluene (Co=34 ppm, flow rate=50 ml/min).

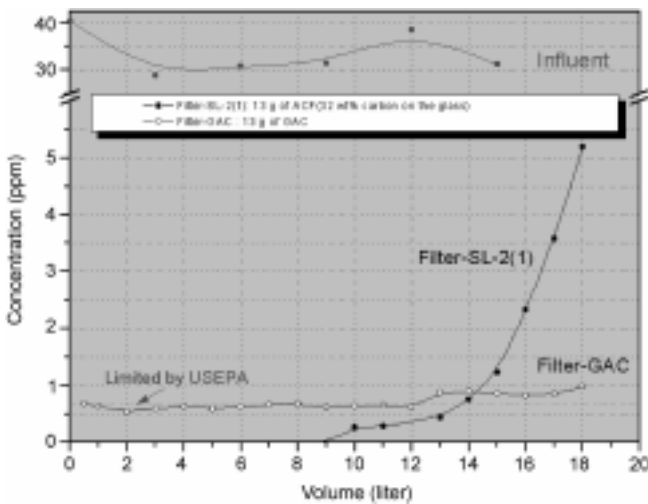


Fig. 10. Breakthrough curves for ethylbenzene ($C_0=41$ ppm, flow rate=50 ml/min).

에틸벤젠은 물에 대한 용해도가 15°C 에서 0.14g/l 로 미국의 EPA에서 정하고 있는 음용수 기준에 의하면 0.7 mg/l (0.7 ppm)로서 규제농도 이상으로 단기간 노출되면은 졸음, 피곤, 두통 및 호흡곤란이 발생되면, 장기간 규제농도이상 노출되면 간과 신장, 신경조직 및 눈에 결함을 주고 있으나 암 발생가능성은 낮다. Fig. 10은 에틸벤젠의 초기농도 41 ppm에 대한 제조된 활성탄소섬유(Filter-SL-2(1))와 활성탄(Filter-GAC)에 대한 파괴곡선을 나타내고 있다. 시료는의 양은 각각 13 gr이며, 제조된 활성탄소섬유에 있어 전구체(탄소성분)의 함량은 32 wt%이었다. 활성탄은 흡착초기부터 규제농도 근방의 유출농도를 나타내고 있으며, 12 l 이상에서는 규제치 이상의 농도를 나타내고 있다. 그러나 제조된 활성탄소섬유는 9 l까지 에틸벤젠의 유출농도가 거의 없으며 14 l 이상에서 규제치 이상을 나타내고 있다. Fig. 11은 에틸벤젠의 초기농도 49 ppm에 대한 제조된 활성탄소섬유(Filter-SS-2(2))와 활성탄(Filter-GAC)에 대한 파괴곡선을 나타내고 있다. 사용된 시료의 양은 각각 9.7 gr이며, 제조된 활성탄소섬유에 있어 전구체(탄소성분)의 함량은 46 wt%이었다. 활성탄은 49 ppm이 1 ppm으로 유출되어 규제농도 이상의 유출농도를 나타냄으로서 에틸벤젠의 흡착제에는 적절하지 못하다. 그러나 제조된 활성탄소섬유는 6.5 l까지 유출농도가 거의 없으며 12.5 l 이상에서 규제치 이상의 유출농도를 나타내고 있다.

4. 결 론

폐놀수지를 유리섬유에 코팅한 후 rolling, curing 및 이산화탄소/스팀을 이용하여 800°C 에서 5시간 활성화하여 활성탄소섬유 필터를 제조하였다. 제조된 활성탄소섬유의 비표면적은 $483\text{ m}^2/\text{g}$ (전구체 기준: $1505\text{ m}^2/\text{g}$)이며, 비교적 흡착제로 활성탄은 $777\text{ m}^2/\text{g}$ 이었다.

제조된 활성탄소섬유에 대한 정수용 필터로서의 이용 가능

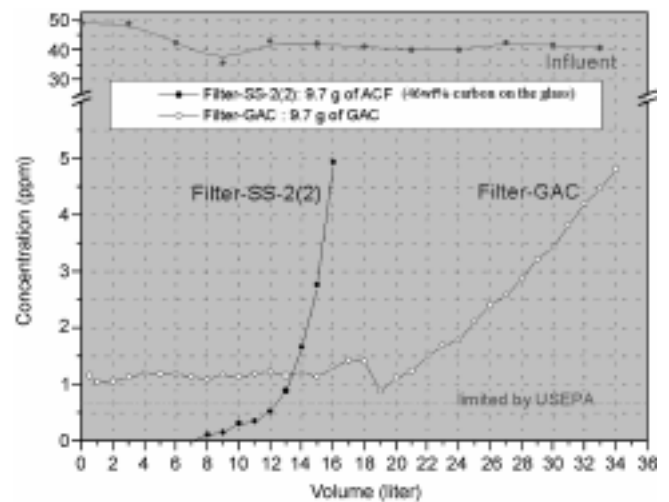


Fig. 11. Breakthrough curves for ethylbenzene ($C_0=49$ ppm, flow rate=50 ml/min).

성을 타진하기 위하여 활성탄과의 벤젠, 톨루엔 및 에틸벤젠에 대한 초기농도 15~49 ppm에서 파괴곡선 실험을 수행하였다. 활성탄은 흡착초기부터 미국의 음용수 기준치 이상의 유출이 있었으나, 제조된 활성탄소섬유는 흡착초기에는 기준치 이하를 나타내었다. 특히, 벤젠 유입농도 15 ppm에서 활성탄은 미국 EPA에서 정한 음용수 기준치 5 ppb보다 높은 3 ppm의 배출농도를 흡착초기에 나타내고 있으나, 활성탄소섬유는 32 l까지 기준치 이하의 배출농도를 나타내었다. 이는 제조된 활성탄소섬유가 상품화된 활성탄소섬유와 같이 미세기공이 발달하여 유사한 흡착특성을 나타내기 때문이다[8].

본 연구에서 제조된 활성탄소섬유는 기존 활성탄소섬유 제조방법보다 단순하고 활성탄보다는 흡착특성이 뛰어나 정수용 필터소재로 이용 가능성이 매우 높을 것으로 예상된다.

참고문헌

- [1] 박영태, "활성탄 기초와 응용", 상담사, 1977.
- [2] Economy, J.; Michael, M. A.; Mangun, C. L. Proceedings of the 89th annual Meeting of Air and Waste Management Association, Nashville, Tennessee US, 1996.
- [3] Economy, J.; Lin, Y.; Murty, H. N. 1975, US patent 3902220.
- [4] Brunaur, S.; Emmett, P.; Teller, E. *J. Amer. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 309.
- [5] Pittman, C. U.; Jiang, W.; Yue, Z.; LeonyLeon, C. A. *Carbon* **1999**, *37*, 85.
- [6] Economy, J.; Lin, R. Y. Adsorption Characteristics of Activated Carbon Fibers, Applied Polymer Symposium No.29, **1976**, 199.
- [7] Mangun, C. L.; Daley, M. A.; Braatz, R. D.; Economy, J. *Carbon* **1998**, *36*, 123.
- [8] 송승필; 이재광; 유승근, *화학공학* **1997**, *38*, 199.