

## 침착 활성탄소섬유의 흡착 및 항균특성

유승한<sup>1</sup>, 김정수<sup>2</sup>, 장현태<sup>3</sup>, 차왕석<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>군산대학교 토목환경공학부, <sup>2</sup>(주)유성환경, <sup>3</sup>한서대학교 화학공학과

### Adsorption and antibacterial property of impregnated activated carbon fiber

Seung-Han You<sup>1</sup>, Jung-Su Kim<sup>2</sup>, Hyun-Tae Jang<sup>3</sup> and Wang-Seog Cha<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>School of Civil and Environmental Engineering, Kunsan National University,

<sup>2</sup>Yousung CO., Ltd,

<sup>3</sup>Dept. of Chem. Eng., Hanseo University

**요약** 활성탄소섬유에 항균특성을 부가하기 위해 은나노입자, 망간 그리고 인산을 침착시켰으며 이러한 침착정도를 SEM 분석을 통해 관찰한 결과 적절하게 ACF에 침착되었음을 확인할 수 있었다. 은나노입자 등으로 침착된 ACF는 침착되지 않은 ACF보다 휘발성 유기화합물의 흡착능력면에서 다소 떨어짐을 알 수 있었다. 은나노입자와 인산으로 침착된 ACF의 경우 bacillus cereus와 salmonella enteritidis에 대해 뛰어난 항균력을 보였으나 망간으로 침착된 ACF의 경우는 bacillus cereus와 salmonella enteritidis에 대한 항균력이 거의 없음을 알 수 있었다.

**Abstract** To introduce the antibacterial activity, ACF(activated carbon fiber) was impregnated by nano-sized Ag, Mn, and phosphoric acid. It was observed by the SEM analysis that Ag, Mn and phosphoric acid were properly impregnated at the ACF. The impregnated ACF showed lower adsorption performance than the pure ACF. It is found that ACFs impregnated by nano-sized Ag or phosphoric acid have a good antibacterial activity against bacillus cereus and salmonella enteritidis. but in the case of ACF impregnated with Mn, it have not any antibacterial effect on the bacillus cereus and salmonella enteritidis.

**Key Words** : Activated carbon fiber(ACF), Impregnated ACF, Antibacterial, Adsorption

### 1. 서론

휘발성 유기화합물은 대기 중에서 질소산화물과 반응하여 광화학스모그를 일으킬 뿐만 아니라 장시간 인체에 노출시 발암물질로 작용하는 주요 유해물질 중의 하나이다. 휘발성 유기화합물의 처리방법으로는 흡수법, 흡착법, 막분리법, 연소법, 촉매연소법 등이 있으며 이 중에서 대규모 공정에 연소법이 가장 많이 적용되고 있다. 그러나 연소법의 경우 고농도의 휘발성 유기화합물이 연속적으로 배출되는 경우에는 유리하지만 비연속적이고 저농도로 배출되는 경우에는 과도한 에너지사용으로 경제성이 급격히 떨어지는 문제점이 있다[1].

흡착법의 경우 휘발성 유기화합물을 물리 또는 화학 흡착하여 분리 제거하는 기술로서 타 제거기술에 비해 처리 비용이 저렴하며 특정물질에 대한 독성을 보이지 않는다는 장점이 있어 저농도의 간헐적 배출공정에 많이 적용되고 있다. 활성탄을 이용한 흡착법은 휘발성 유기화합물의 농도 및 각종 부하에 대한 높은 대응성, 낮은 처리비용으로 여러 흡착제 중 가장 많이 이용되고 있으나 2차오염물의 발생, 과도한 압력손실, 높은 분진 발생률, 재생 사용의 어려움 등의 문제점이 있다. 활성탄소섬유는 적절한 산화성 활성기체와 탄소섬유를 반응시켜 제조되며 대부분 2 nm 이하의 균일한 세공으로 이루어져 흡착속도가 뛰어나며, 비표면적이 입상활성탄보다 커서 우수한

이 논문은 2011년 군산대학교 환경건설연구소 학술연구비 지원에 의하여 연구되었음

\*교신저자 : 차왕석(wscha@kunsan.ac.kr)

접수일 11년 08월 08일

수정일 (1차 11년 10월 14일, 2차 11년 11월 07일)

게재확정일 11년 11월 10일

흡착특성을 가진다[2-3]. 그리고 높은 흡착특성을 내재하고 있어 특정물을 선택적으로 흡착할 수 있으며, 다양한 형태로 제조하여 오염물질, 악취 등의 흡착제거에 널리 사용될수 있다[4]. 활성탄소섬유만의 문제는 아니지만 수분을 포함한 활성탄소섬유의 오염물질은 각종 여러 가지 독성미생물들이 번식할 수 있는 환경을 제공할 수 있다는 점이다[5]. Ag, Co, Cu등의 반응성이 큰 전이금속을 활성탄소에 도입하는 연구가 많이 진행되고 있다. 구리는 인체에 무해하며 가격면에서 종래에 사용하던 은이나 다른 금속에 비해 경쟁력을 대비한 금속이며, NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>제거, 중금속 흡착 및 대기 중의 유해성분의 제거에 많이 적용되고 있는 금속으로 알려져있다[6-7]. 특히 에어컨과 같은 냉·난방기에 부착된다면 실내 공기질의 저하뿐만 아니라 인체에 유해한 물질 유입이 발생할 수 있다는 점이다. 이러한 문제점을 해결하기 위해 이미 제조된 활성탄소섬유에 침착과 개질의 방법이 적용되는데 침착은 활성탄소섬유의 표면에 어떠한 특수 목적을 가지는 물질을 붙임으로써 활성탄소섬유의 기능성을 높이는 방법이고 개질은 산처리 같은 방법을 이용하여 활성탄소섬유가 본래 가지는 특성을 변화시켜 본래의 흡착특성 이외의 다른 흡착능력을 가지게 하는 것이다. 이러한 방법은 활성탄소섬유가 완전히 제조되어지기 전에 활성화 공정에서 KOH 나 CO<sub>2</sub> gas를 이용하는 방법이 적용되어 왔으나 상용화된 완제품의 경우에서도 이러한 일련의 방법 적용이 가능하다.

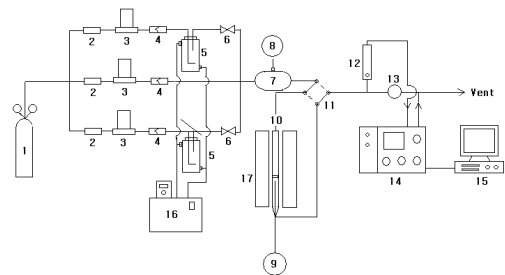
따라서 본 연구에서는 활성탄소섬유에 은 나노입자, 망간입자, 인산을 침착시킨 후 침착 활성탄소섬유의 휘발성 유기화합물 흡착 및 항균 특성을 조사하였다.

## 2. 실험 장치 및 방법

### 2.1 실험장치

본 실험에 사용한 실험장치의 개략도는 그림 1과 같다. 실험장치는 크게 유량조절부, 증기발생부, 흡착제 충전층, 분석부로 구성되어 있다. 실험장치 시스템은 전체적으로 1/4 inch 테프론 재질의 튜브를 이용하여 주요 장치들을 연결하였다. 유량조절부에서는 휘발성 유기화합물 제조에 사용된 공기를 일정한 유량으로 주입할 수 있도록 MFC(Mass Flow Controller)를 사용하였다. 증기발생부에서는 MFC로 조절된 공기를 톨루엔 또는 MEK가 담긴 용기에 주입하여 다양한 농도의 휘발성 유기화합물이 제조되도록 하였으며 또한 농도의 교란을 최소화하기 위해 mixing chamber를 두었다. 유리재질의 흡착실험용

반응기를 직경 10mm, 길이 450mm이며, 반응기 중간에 glass fritz를 두어 충전된 흡착제를 고정할 수 있게 하였다. 반응기 주위로 흡착실험시 흡착층의 온도 유지와 탈착 실험시 흡착층 가열을 위해 IR 히터를 장착하였으며, 흡착층 하부에 K형 열전대를 장착하여 IR 히터를 조절하였다. 분석부에서는 4방 밸브를 사용하여 휘발성 유기화합물의 흡착전과 후의 농도를 on-line으로 측정할 수 있도록 구성하였으며, 분석은 GC(Gas chromatography)기기의 FID(Flame Ionization Detector)를 사용하여 분석하였다[3].



- |                         |                |
|-------------------------|----------------|
| 1. Air                  | 2. Filter      |
| 3. Mass Flow Controller | 4. Check valve |
| 5. VOCs generator       | 6. 2-way valve |
| 7. Mixing chamber       | 8. PI          |
| 9. T/C                  | 10. Reactor    |
| 11. 4-way valve         | 12. Flow meter |
| 13. Micro valve         | 14. G.C        |
| 15. Computer            | 16. Water bath |
| 17. IR heater           |                |

[그림 1] 휘발성 유기화합물 흡착실험을 위한 실험장치 개략도

[Fig. 1] Experimental apparatus for adsorption of VOCs.

### 2.2 실험방법

침착활성탄소섬유 및 활성탄소섬유는 흡착물 이외의 다른 오염물질이 흡착되는 것을 최소화하기 위해 실험이 수행되기 전에 200℃의 불활성 분위기에서 2시간동안 소성되어진 후 110℃의 강제순환 건조기에서 보관되어진 후, 실험을 실시하기 전에 항냉기에서 상온까지 냉각시킨 후 사용했다. 흡착시키고자 하는 휘발성유기화합물은 VOCs generator와 Mixing chamber에 공기를 흘려 원하는 조성과 유량을 만들고 system 상의 venting line에서 시료를 채취하여 GC로 그 농도를 확인했다. 흡착제를 반응기에 균일하게 충전시키고, water bath를 이용하여 반응기의 온도를 원하는 온도로 일정하게 유지시킨다. 그리

고 휘발성 유기화합물 증기가 원하는 농도로 유지가 되면 4-way valve를 이용하여 휘발성 유기화합물 증기를 반응기로 흘려준다. 흡착층을 통과하고 배출되는 시료를 채취하여 GC로 분석하면서 주입되는 흡착물의 농도와 배출 농도가 같아질 때 흡착을 중단한다. 시간에 따른 배출 농도로 plot 하고 sigmaplot software program에서 추세선과 추세식을 작성한 후 여기에서 얻어진 식을 적분하여 흡착량을 구하였다[8].

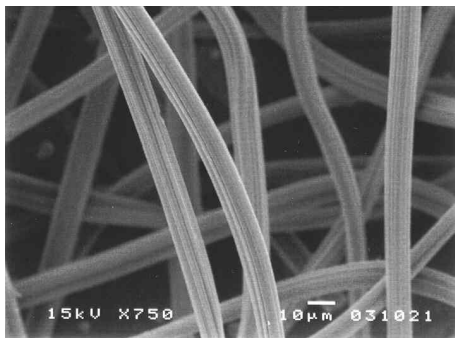
### 2.3 시료

은 및 망간입자로 침착된 활성탄소섬유는 먼저 1~10wt%의 금속염을 증류수에 용해시켜 수용액을 제조한 후 활성탄소섬유를 함침시켜 제조하였다. 함침된 활성탄소섬유는 건조기에서 건조한후 400℃에서 질소 또는 공기분위기에서 소성하였다. 인산침착 활성탄소섬유는 5vol%의 인산용액에 활성탄소섬유를 함침, 건조, 400℃ 소성과정을 거쳐 제조하였다.

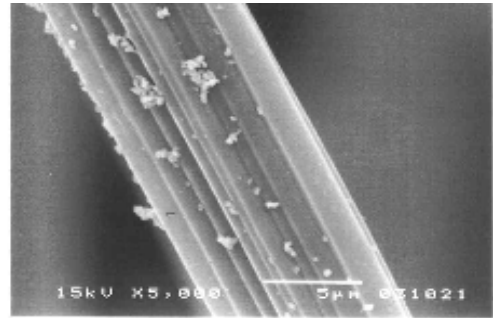
## 3. 실험결과 및 고찰

### 3.1 침착 활성탄소섬유의 흡착특성

활성탄소섬유의 경우 섬유상으로 제조되므로 활성탄보다는 훨씬 다양한 방면에서 이용되고 있으며 그 중에서 Ag 또는 망간 등 항균성을 가지는 금속으로 처리한 활성탄소섬유의 경우 뛰어난 항균특성을 가지는 것으로 알려져 있다. Ag와 Mn으로 침착한 활성탄소섬유를 대상으로 금속의 침착여부, 휘발성 유기화합물의 흡착능력을 조사하여 그림 2~4에 나타내었다.



(a) Pure ACFC1 ( × 750 )

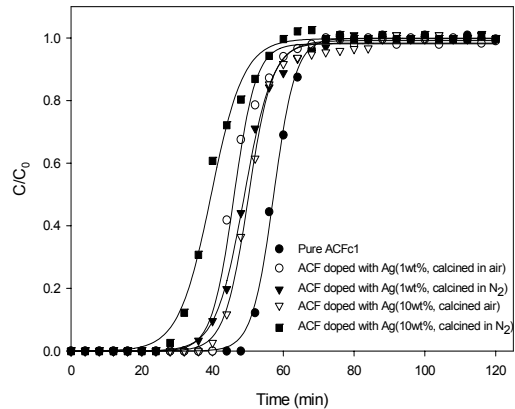


(b) 10wt% Ag Doped ACF(10wt% Ag)

[그림 2] 침착ACF와 비침착ACF의 SEM사진

[Fig. 2] SEM photograph of pure ACF and impregnated ACF

그림 2는 은나노입자로 침착한 활성탄소섬유와 침착하지 않은 활성탄소섬유의 전자현미경 사진이다. 사진에서 은나노입자로 침착된 활성탄소섬유의 경우 침착되지 않은 경우와는 달리 탄소섬유 표면에 은나노입자들이 침착되어 있음을 알 수 있다.

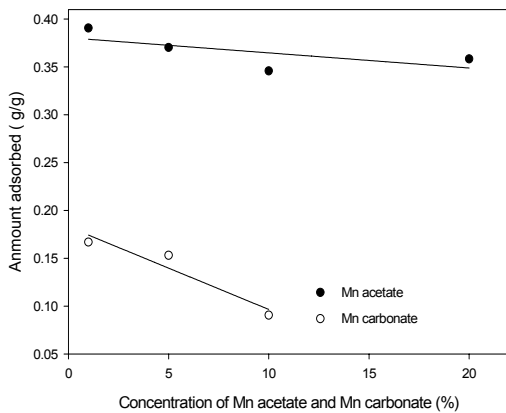


[그림 3] 은입자 침착 활성탄소섬유와 비침착 활성탄소섬유의 파과곡선

[Fig. 3] Breakthrough of pure and ACF impregnated with Ag.

그림 3은 은나노입자로 침착된 활성탄소섬유의 흡착 진행과정을 나타낸 그림이며 실험조건은 흡착층온도 25℃, 유속 500cc/min, 주입된 톨루엔의 농도는 100ppm이었다. 그림에서 활성탄소섬유에 은나노입자를 침착시킨 경우 침착시키지 않은 경우에 비해 전체적으로 톨루엔의 흡착량은 감소하는 경향을 보이고 있음을 알 수 있었다. 이는 은나노입자의 침착으로 침착 활성탄소섬유의 비표면적 감소로 이어져 흡착되는 휘발성 유기화합물의

흡착량이 감소하기 때문이며, 이러한 결과는 은입자농도가 증가할수록 침착활성탄소섬유에 흡착되는 휘발성 유기화합물의 흡착량이 감소하는 것을 알 수 있다. 그리고 은나노입자로 침착된 활성탄소섬유의 등온흡착곡선의 형태가 침착하지 않은 활성탄소섬유의 등온흡착곡선과 유사한 Brunaur 분류 type I의 형태를 유지하고 있음을 알 수 있다. 이는 은나노입자가 침착되어도 침착활성탄소섬유는 micropore를 유지하며, 기본적으로 은나노입자에 의해 pore의 구조변화는 크게 영향을 받지 않기 때문이다.[9] 망간의 경우 산화물 형태로 존재하며 비교적 저온에서 휘발성 유기화합물을 산화시키는 능력이 우수한 점을 고려하여 활성탄소섬유에 침착시켰으며 그림 4는 이러한 침착활성탄소섬유를 이용하여 침착 망간입자농도에 따른 톨루엔의 흡착량 변화를 나타낸 그림이다. 그림에서 전체적으로 Mn acetate를 사용하여 Mn입자를 침착시킨 경우가 Mn carbonate를 사용한 경우보다 톨루엔 흡착량에서 월등하게 높을 뿐만 아니라 망간을 침착하지 않은 활성탄소섬유의 흡착량과도 유사함을 알 수 있다. Mn carbonate를 사용한 경우가 흡착능에서 낮은 이유는 Mn carbonate의 성상이 매우 고운 분말형태이어서 입자들이 활성탄소섬유의 표면을 도포하여 pore의 일부를 block시키는 역할을 하기 때문인 것으로 판단된다.



[그림 4] 침착 Mn농도에 따른 흡착량변화  
[Fig. 4] Change of adsorbed amount with the concentration of impregnated Mn.

활성탄소섬유의 표면을 인산으로 개질한 후 휘발성 유기화합물의 흡착량 변화를 조사하여 표 1에 나타내었다. 흡착실험조건은 흡착층 온도 25℃, 유속 500cc/min, 주입 톨루엔 농도 100 ppm이었다. 표에서 활성탄소섬유를 인산으로 처리한 경우가 인산으로 처리하지 않은 경우보다

약 4%의 흡착량 감소가 있으며 이러한 결과는 인산침착 활성탄소섬유가 비침착 활성탄소섬유에 비해 흡착능력에서 다소 떨어지는 것으로 보고한 Hwang등의 연구결과와 유사함을 알 수 있다[10].

[표 1] 인산침착 활성탄소섬유의 흡착특성  
[Table 1] Adsorption property of activated carbon fiber impregnated with phosphoric acid

	Pure ACF	ACF impregnated
Adsorbed amount of toluene (g/g adsorbent)	0.365	0.35

### 3.2 침착 활성탄소섬유의 항균성 특성

동물에 대하여 기회적 감염증을 나타내는 것으로 알려져 있는 bacillus cereus와 사람이나 동물에 티푸스성 질환을 일으키고 식중독의 원인균이 되는 salmonella enteritidis를 대상으로 침착 활성탄소섬유의 항균성을 측정하여 표 2와 표 3에 나타내었다.

[표 2] bacillus cereus에대한 침착 활성탄소섬유의 항균성  
[Table 2] Antibacterial activity of impregnated ACFs against bacillus cereus

Hour(h) Sort of ACF	0	2	4	6	9	12
Pure ACF	61	258	218	168	172	180
Ag1wt% -ACF(re)	13	0	0	0	0	0
Ag10wt% -ACF(re)	10	0	0	0	0	0
Ag1wt% -ACF(ox)	63	0	0	0	0	0
Ag10wt% -ACF(ox)	5	0	0	0	0	0
Mn carbonate 5wt%-ACF	73	120	163	115	67	80
Mn acetate 5wt%-ACF	82	90	164	187	130	101
H3PO4 5vol%-ACF	0	0	0	0	0	0
Standard	153	176	197	172	154	111

표 2는 침착 활성탄소섬유와 비침착활성탄소섬유의 bacillus cereus에 대한 항균성을 나타낸 표이다. 표에서 은나노입자와 인산으로 침착된 활성탄소섬유는 bacillus cereus에 대해 뛰어난 항균성을 가지고 있음을 확인할 수 있다. 은나노입자로 침착한 활성탄소섬유의 경우 침착된 은나노입자의 농도나 전처리 방법에 거의 영향을 받지

않는 것으로 나타났다. 그러나 Mn입자를 첨착한 활성탄 소섬유의 경우 사용한 망간화합물의 종류에 관계없이 bacillus cereus에 대한 항균성은 없는 것으로 나타났다.

**[표 3]** salmonella enteritidis에 대한 첨착 활성탄소섬유의 항균성

**[Table 3]** Antibacterial activity of impregnated ACFs against salmonella enteritidis

Hour(h) Sort of ACF	0	2	4	6	10	14	18	24
Pure ACF	261	192	247	238	308	349	382	414
Ag1wt% -ACF(re)	246	175	116	48	72	53	51	18
Ag10wt% -ACF(re)	241	188	115	41	0	0	0	0
Ag1wt% -ACF(ox)	249	203	186	152	124	155	137	114
Ag10wt% -ACF(ox)	248	153	162	29	0	0	0	0
Mn carbonate 5wt%-ACF	230	225	261	226	340	356	431	468
Mn acetate 5wt%-ACF	198	222	256	272	291	393	408	468
H3PO4 5vol%-ACF	0	0	0	0	0	0	0	0
Standard	183	279	281	242	219	256	324	359

표 3은 salmonella enteritidis에 대한 각 첨착 활성탄소섬유의 항균특성을 나타낸 표이다. 표에서 은나노입자와 인산으로 첨착된 활성탄소섬유의 경우 salmonella enteritidis 대해 뚜렷한 항균성을 가지고 있음을 확인할 수 있으며, bacillus cereus의 경우에는 나타나지 않았던 은나노입자의 첨착량 증가에 따른 항균력 증가현상이 발생함을 알 수 있다. 그리고 활성탄소섬유에 Mn입자가 첨착된 경우 bacillus cereus의 경우와 유사하게 salmonella enteritidis에 대해서도 거의 항균력이 없음을 확인할 수 있다. 향후 복합금속 또는 bitrimetal 물리혼합체에 대한 연구를 수행할 경우 담지방법 및 전구체에 따른 차이가 발생되므로 담지되는 방법, 전구체에 따른 담지금속의 담지순서, 전구체의 종류에 따른 변화로 인하여 재현성이 떨어지게 나타난다. 이에 단순한 물리 혼합결과에서 담지 비용 및 합성공정에 따른 흡착량 변화에 대한 실험 연구를 준비 중에 있으며, advanced된 bimetal실험 기획을 준비 중에 있다.

#### 4. 결론

1. 활성탄소섬유에 은나노입자, 망간입자, 인산이 적절

하게 첨착되었으나 첨착 활성탄소섬유의 흡착력은 첨착하지 않은 활성탄소섬유보다 낮은 수준을 보였다. 은나노입자 또는 인산으로 첨착된 활성탄소섬유의 경우 약 7% 내외의 흡착력 감소가 일어났으나 망간입자로 첨착된 경우는 약 50%의 흡착력 감소 현상이 일어나는 경우도 있었다.

2. 은나노입자 또는 인산으로 첨착된 활성탄소섬유의 경우 bacillus cereus와 salmonella enteritidis에 대해 뛰어난 항균성을 가지고 있으나 망간입자로 첨착된 활성탄소섬유의 경우는 bacillus cereus와 salmonella enteritidis에 대한 항균력이 없는 것으로 나타났다.

#### References

- [1] M.J. Ruhl, "Recover VOCs via adsorption on activated carbon", Chem. Eng. Prog. 89, pp. 37-41, 1993.
- [2] Z. Ryu, J. Zheng, M. Wang, and B. Zhang, "Nitrogen Adsorption Studies of PAN-based Activated Carbon Fibers Prepared by Different Activation Methods", Journal of Colloid Interface Science, Vol. 230, Issue 2, pp. 312-319, 2000
- [3] Geun-Ho Baek, Jung-su Kim, Hyun-Tae Jang and Wang-seog Cha, "Adsorption/Desorption Properties of ACF on Toluene and MEK with operation Condition", Journal of the Korea Academia-Industrial Cooperation Society, Vol. 12, No. 6, pp. 2898-2903, 2011
- [4] M. Yoshikawa, A. Yasutake, and I. Mochida, "Low-temperature selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> by metal oxides supported on active carbon fibers", Applied. Catal. A, Vol 173, Issue 2, pp. 239-245, 1998
- [5] Giorgia Spigno, Claudio Pagella, M. Daria Fumi, Roberto Molteni, D. Marco De Faveri, "VOCs re-removal from waste gases: gas-phase bioreactor for the abatement of hexane by Aspergillus niger", Chemical Engineering Science, Vol. 58, Issues 3-6, pp. 739-746, 2003
- [6] A. Oya, S. Yoshida, J. A. Monge, and A. L. Solano, "Preparation and properties of an antibacterial activated carbon fiber containing mesopores", carbon, Vol. 34, No. 5, pp. 53-57, 1996
- [7] A. Oya, T. Wakahara, S. Yoshida, "Preparation of pitch-based antibacterial activated carbon fiber," carbon Vol. 31, Issue 8, pp. 1243-1247, 1993
- [8] Geun-Ho Baek, Jung-su Kim, Hyun-Tae Jang, Hyeong-Wan Kim, Hyeong-Joo Kim and Wang-seog Cha, "Adsorption/Desorption Properties of VOCs on Activated carbon fiber", Journal of the Korea Academia-Industrial

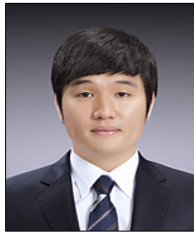
Cooperation Society, Vol. 12, No. 5, pp. 2439-2444, 2011

[9] Won-Chun Oh, Bum-Soo Kim, Young-seak Lee, "Surface and Antibacterial Properties of Ag-terated PAN based Activated Carbon Fiber", J Korean Ind. Eng. Chem, 11, 2, pp 212-215, 2000.

[10] Taek-Sung Hwang, jin-Hyok Lee, Kwang-Young Kim, Kyung-suk Kang, Moon-Soo Rhee, "Thermal Effect on the Phophoric Acid Impregnated Activated Carbon Fiber and Adsorption Properties Toward Isoprene", J. Korean Ind. Eng. Chem, 12, 3, pp 329-333, 2001.

**유 승 한(Seung-Han You)**

[준회원]



- 2010년 2월 : 군산대학교 환경공학(공학사)
- 2010년 2월 ~ 현재 : 군산대학교 환경공학과 석사과정

<관심분야>  
이산화탄소 포집기술

**김 정 수(Jung-Su Kim)**

[정회원]



- 2002년 2월 : 군산대학교 토목환경공학부 환경공학과(공학사)
- 2004년 2월 : 군산대학교 토목환경공학부(공학석사)
- 2004년 3월 ~ 2011년 2월 : (주)유성환경

<관심분야>  
VOCs흡착, 폐기물 가스화 및 열분해

**장 현 태(Hyun-Tae Jang)**

[정회원]



- 1986년 2월 : 고려대학교 화학공학과(공학사)
- 1991년 8월 : 고려대학교 화학공학과(공학석사)
- 1996년 2월 : 고려대학교 화학공학과(공학박사)
- 1994년 3월 ~ 현재 : 한서대학교 화학공학과 교수

<관심분야>  
흡착, 유동층반응

**차 왕 석(Wang-Seog Cha)**

[정회원]



- 1981년 8월 : 고려대학교 화학공학과(공학사)
- 1985년 2월 : 고려대학교 화학공학과(공학석사)
- 1993년 8월 : 고려대학교 화학공학과(공학박사)
- 1994년 3월 ~ 현재 : 군산대학교 토목환경공학부 교수

<관심분야>  
폐기물 가스화 및 열분해