

공기 중 미세먼지와 휘발성유기화합물 제거를 위한 활성탄 전기방사 필터 연구

한상일[†]

창원대학교 화공시스템공학과
51140 경상남도 창원시 의창구 창원대로 20
(2018년 1월 22일 접수, 2018년 3월 16일 수정본 접수, 2018년 3월 21일 채택)

Study on Electrospun Activated Carbon Mats for the Filtration of Particulate Matter and Volatile Organic Compound in the Air

Sangil Han[†]

Department of Chemical Engineering, Changwon National University, 20, Changwondaehak-ro, Uichang-gu, Changwon-si, Gyeongsangnam-do, 51140, Korea

(Received 22 January 2018; Received in revised form 16 March 2018; accepted 21 March 2018)

요 약

인구증가와 개발 도상 국가의 산업 활동 증가로 인해 대기 중 미세먼지농도가 상승함에 따라 생태계에 미치는 영향이 심각해지고 있다. 그로인해 미세먼지발생을 줄이기 위한 정책을 수립하여 시행하거나 미세먼지를 여과해주는 공기 청정기나 마스크의 연구가 활발히 이루어지고 있다. 본 연구에서는 전기방사실험을 통해 셀룰로스 아세테이트 파이버 필터를 제조하고 고분자용액에 활성탄을 첨가하여 미세먼지 제거에 미치는 활성탄의 영향을 평가하였다. 미세먼지 생성을 위해 염화나트륨 수용액을 사용하였으며, 공기 중 수분의 영향을 배제하기 위해 건조기를 설치하여 수분을 제거한 후 필터 성능을 분석하였다. 활성탄이 첨가될수록 미세먼지 제거 효율은 증가하였으며, 아세톤 흡착량 또한 증가하였다.

Abstract – The negative effects on ecosystem are getting serious due to the increase of particulate matters (PM) in the air by the increase of the number of population and the industrial activities. Thus, there have been a lot of environmental policies and researches of air purification system and filter mask to relieve the environmental problem. In this research, activated carbon impregnated cellulose acetate fiber filters produced using an electrospinning technique are studied for air purification. NaCl aqueous solution was used to generate PM and the humid air with NaCl PM was dried using a dehumidifier for the filter performance test. Filtration efficiency was increased with the increase of activated carbons, and acetone adsorption capacity was enhanced.

Key words: Electrospinning, Air filtration, Activated carbon, VOCs, Filter, Adsorption

1. 서 론

18세기 중반 영국으로부터 시작된 산업혁명을 필두로 산업화가 되어가면서 많은 연소 기관들이 발명되었고 그로 인한 환경오염도 같이 진행되고 있다. 대기 중으로 배출되는 유해가스는 점점 늘어나 지구 온난화뿐만 아니라, 환경오염으로 인한 인간 건강에 미치는 부정적인 문제들을 유발한다[1]. 우리나라의 경우 편서풍을 타고 중국으로부터 유입된 스모그와 국내에서 자체 생성, 배출되는 대기오염물질이 상호 복합적으로 작용하여 대기 중 미세먼지의 농

도를 증가시킨다. 약 수십 nm부터 수백 μm 까지 아주 다양한 크기의 입자들이 공기 중에 부유하고 있으며 그로인한 호흡기 질병을 야기하고 있다[2].

우리나라의 경우 다양한 미세먼지 저감 대책을 시행하고 있으며, 수도권은 경우 사업장, 자동차 배기가스, 비산먼지 관리에 초점을 두고 특별대책을 시행중이며 사업장 총량관리제, 배출허용기준 강화 등 주요 사업장에 대해 관리 강화, DPF (배기가스 후처리장치) 부착 등 운행 경유차 배출가스저감, 저공해자동차 보급 등 자동차 부문 관리로 PM 10 농도를 상당 수준 개선하는 중이다 [3]. 하지만 2.5 μm 이하의 초미세먼지(PM 2.5)의 경우 기존 재래식 필터로 여과가 어렵고, 폐포를 통해 인체 내부에 침투하여 혈관, 장기 등에 축적되어 문제를 일으킨다. 초미세먼지를 여과시키기 위해서는 초미세먼지보다 더 가는 섬유를 뽑아 필터를 만들어야 한다. 초미세

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: shan@changwon.ac.kr

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

먼지보다 작은 $1\ \mu\text{m}$ 이하의 나노 섬유는 전기방사 방법을 이용하여 제조될 수 있다. 1934년 Anton과 Formhals가 정전기력을 이용하여 고분자 필라멘트를 제작하는 기술에 대한 일련의 특허들을 발표하면서 전기방사에 대한 아이디어가 제시되었다[4]. 이후 1966년에 Simons가 고분자 용액의 점도에 따른 섬유의 형상을 제시하였고[5], 1969년에 Taylor에 의해 전기장과 고분자 용액의 방울의 표면 장력과의 균형을 이루는 깔때기 형상의 jet에 대한 연구를 기점으로 많은 연구자들에 의해 연구가 진행되었다[6].

전기방사로 나노섬유를 제조하기 위해 고분자물질에 고전압 전기장을 걸면, 원료물질 내부에서 전기적 반발력이 생겨 분자들이 뭉치고 나노 크기의 실 형태로 갈라진다[7,8]. 일반적으로 고분자 용액의 농도가 높을수록, 전압차가 클수록 섬유의 직경이 증가하며, 섬유가 집진판에 방사되어 자연스럽게 필터를 형성한다. 제조된 전기방사 필터는 부피에 비해 표면적이 엄청나게 크기 때문에 필터용으로 쓰면 탁월한 여과효과를 볼 수 있다 [9]. 또한 전기방사 필터의 내부 기공 구조는 반대방향으로 개방되어 있어 필터에 가해지는 압력을 최소화하는 장점을 가진다.

나노섬유 필터가 가지는 초미세 입자 제거 성능이 증가된다면 전기방사 필터 두께를 감소할 수 있으며, 공기의 흐름을 증대하여 착용감이 개선될 수 있다. 따라서 본 연구에서는 나노섬유 필터에 활성탄을 첨가하였다. 활성탄은 목재, 갈탄, 무연탄 및 야자껍질 등을 원료로 제조되는 미세세공이 잘 발달된 무정형 탄소의 집합체로서, 활성화 과정에서 분자 크기 정도의 미세세공이 잘 형성되어 큰 내부표면적을 가지게 되는 흡착제이다[10]. 활성탄은 단위 g당 $1,000\ \text{m}^2$ 이상의 표면적을 가지며 표면에 존재하는 탄소 원자의 관능기가 주위의 액체 또는 기체에 인력을 가하여 피흡착질의 분자를 흡착하는 성질을 보여준다. 흡착 방법은 물리흡착과 화학흡착으로 구분되며, 물리흡착은 흡착제와 분자 또는 입자 사이의 Van Der Waals Force에 의한 물리적 결합이 작용하며, 화학흡착은 표면분자와 화학적 결합에 의해 흡착되어 화학결합의 경우 비가역적으로 탈착이 어렵다[11]. 활성탄을 이용한 기존 연구는 분자 흡착에 집중되었으며, 활성탄 분말을 개질하여 유기화합물, 암모니아 등 대기, 물에 존재하는 오염물질 제거가 수행되었으며[12], 폴리머와 결합한 전기방사에 대한 연구는 지극히 제한되었다.

기존의 연구에서 셀룰로스 아세테이트 전기방사 섬유에 탄소나노섬유(CNT)를 첨가하였을 때, 미세입자 제거 효율이 개선되는 결과를 얻었다[9]. 본 연구에서는 CNT보다 더 저렴한 활성탄을 이용하여 셀룰로스 아세테이트 폴리머 용액과 혼합하여 전기 방사를 하였다. 필터 성능을 평가하기 위해 공기 중 입자 크기 별로 농도 및 개수 분석이 가능한 OPS (optical particle size)를 이용하여 필터 전후의 미세입자 농도를 분석하였다. 전기방사 섬유의 두께와 구조를 분석하기 위해 SEM (scanning electron microscope)을 사용하였다.

2. 실험 장치 및 방법

2-1. 전기방사 용액 준비

전기방사 실험에 사용할 고분자용액을 제조하기 위해 CA (Cellulose Acetate)를 acetone과 DMAc (N,N-Dimethyl Acetamide) 2:1 비율 혼합 용매에 녹여 15 wt% (CA:혼합 용매) 용액을 만들었다. Acetone 7.6 g, DMAc 3.8 g, CA 2 g을 혼합한 후 마그네틱교반기를 이용하여 $50\ ^\circ\text{C}$ 에서 2시간 정도 교반시켜 용액을 완성하였다. 활성

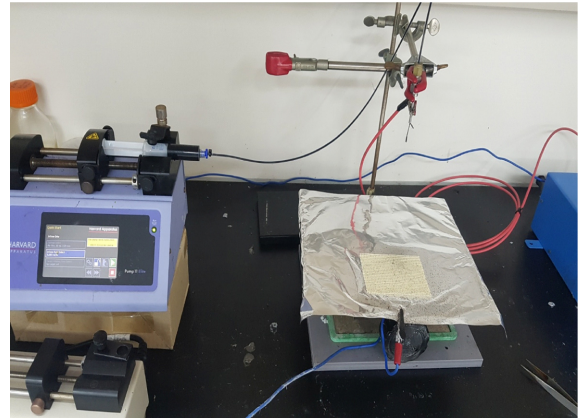


Fig. 1. Experimental apparatus.

탄을 첨가한 용액은 전체 용액 질량에서 0.01, 0.03, 0.05를 곱해준 값만큼 활성탄을 첨가하여 1, 3, 5% 활성탄 용액을 준비하였다. 모든 약품은 Sigma Aldrich 제품이 사용되었으며 용매는 시약 등급, 활성탄은 DARCO® 100 mesh 사이즈(입자크기 $100\ \mu\text{m}$ 이하)를 사용하였다.

2-2. 전기방사 필터 제조

나노섬유 필터는 전기방사 장치에 의해 제조되며, 고분자 용액, 시린지 펌프(syringe pump), 전압 발생장치, 주사기, 집진판(collector)으로 구성된다(Fig. 1). 준비된 전기방사 용액을 주사기에 넣고 시린지 펌프에 연결한 후 금속으로 된 주사기의 끝을 전압 발생기 전극과 연결한다. 하단 집진판은 접지로 연결되어 0V의 전압을 가져 주사기에서 배출되는 섬유는 집진판으로 방사되어 섬유 필터를 형성한다.

CA 용액은 $0.1\ \text{mL/min}$ 의 유속으로 방사되었고, $18\ \text{kV}$ 의 전압을 걸어주었다. 실린더와 집진판 사이의 거리는 $25\ \text{cm}$, 각 용액별 전기방사 시간은 6시간을 유지하였다. 활성탄이 첨가된 CA 용액의 경우, CA 만 존재하는 용액과 동일한 전기방사 조건이 적용되었다.

2-3. 필터 성능 분석 시스템

필터 성능 분석을 위한 미세입자를 생성하기 위해 NaCl 과포화 수용액과 compressor가 사용되었다. 멤브레인의 여과 성능을 분석하기 위해 입자 발생부에서 atomizer를 통해 NaCl 수용액이 입자화되어 필터로 주입된다(Fig. 2). 1번 밸브를 잠그면 기체는 2번 밸브를 지나 OPS (Optical Particle Sizer Model 3330, TSI)를 통해 기체의 입자크기가 측정된다. 2번 밸브를 잠그고 1번 밸브를 열어

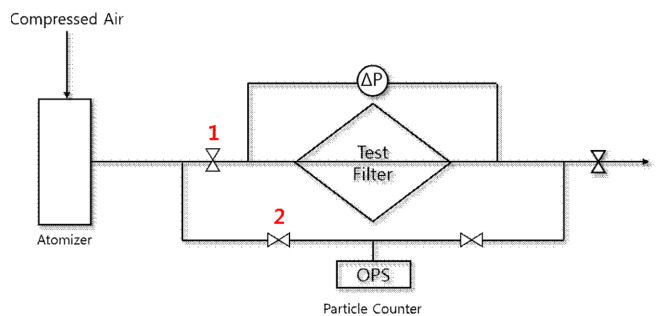


Fig. 2. Schematic diagram of filter test system [1].

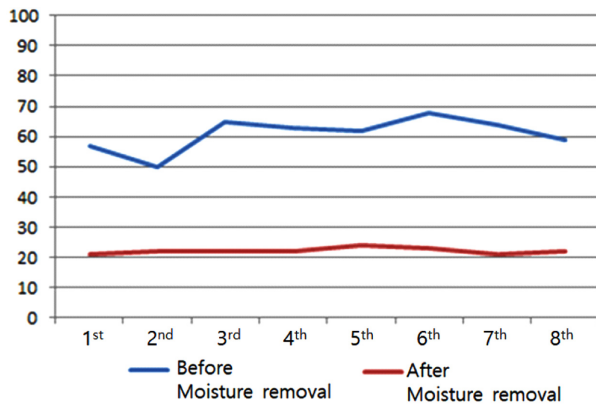


Fig. 3. Moisture removal using silica gel dehumidifier.

TEST FILTER를 통과한 기체만이 OPS로 유입되도록 하여 필터 통과 전, 후의 공기 중 입자 개수를 측정하여 성능을 분석하였으며, 1 atm, 20~23 °C 조건하에서 수행되었다.

필터에 의한 압력 저하가 클수록 필터의 수명과 호흡에 나쁜 영향을 미치므로, 차압계를 설치하여 기체가 필터를 통과하기 전, 후 필터에 가해지는 압력을 측정하여 필터의 성능을 평가하였다. 이때 각 부분을 연결하는 튜브로는 입자의 관 손실 및 마찰대전을 방지하기 위하여 타이콘 튜브를 이용하였다.

전기방사로 얻은 필터의 성능을 실험하기에 앞서 필터에 수분이 축적되어 내부 기공을 막는 것을 방지하기 위해 공기 건조 장치가 사용되었다. NaCl 입자와 습한 공기는 실리카겔로 채워진 dehumidifier를 통과하며 습도는 60%에서 20% 낮아져 미세입자는 필터로 주입된다(Fig. 3).

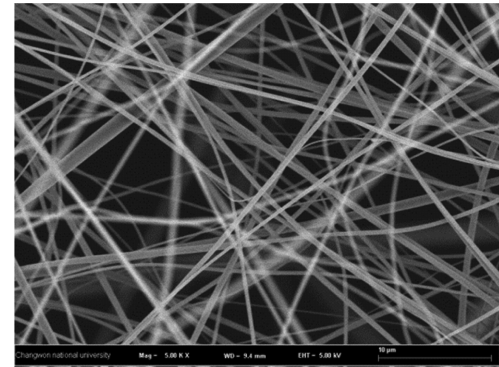
2-4. QCM을 이용한 volatile organic compounds (VOCs) 흡착량 분석

CA 필터에 활성탄이 첨가되었을 경우 VOCs 흡착량에 미치는 영향을 분석하기 위해 quartz crystal microbalance (QCM)을 이용하여 샘플에 흡착되는 아세톤의 양을 측정하였다. QCM은 센서에 가해지는 미세한 질량 변화를 quartz crystal의 진동수 변화로 측정하여 시간당 변화는 샘플 질량을 실시간으로 보여준다[13]. 본 연구에서는 1500 ml 유리 용기내에 아세톤 0.15 ml를 주입하여 30 °C 온도 하에서 샘플에 흡착된 최대량을 측정하여 흡착량(adsorption capacity)을 비교하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 4는 전기방사 섬유 필터의 내부 구조를 보여준다. 전기 방사 필터의 경우 균일한 직경의 내부 구조를 보여주며 활성탄이 첨가되었을 경우 활성탄이 섬유 사이에 덩어리로 존재하여 농도가 증가할수록 활성탄 분포도가 증가하는 것을 알 수 있다. 전기방사 필터 종류에 따른 섬유 평균 두께와 평균 내부 기공 크기는 ImageJ (NIH, USA) [14] 소프트웨어를 사용하여 분석되었다. Table 1에 따르면 활성탄의 첨가에 따른 섬유 직경, 기공 크기는 크게 영향을 받지 않았고, 파이버 두께는 초미세입자의 효율적 필터가 가능한 1 μm 이하이다.

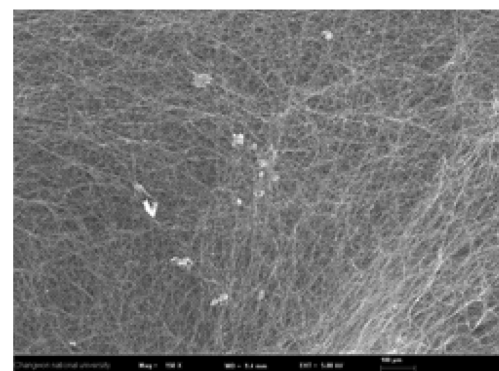
Fig. 5는 NaCl 수용액을 입자화시켜 필터를 통과한 공기 중 입자



(a) 0% AC/CA mat (scale bar=10 μm)



(b) 3% AC/CA mat (X150)



(c) 5% AC/CA mat (X150)

Fig. 4. SEM images of electrospun CA (a), 3% AC/CA (b), and 5% AC/CA mats (c).

Table 1. Average (n=7) fiber thickness and pore size in μm

	Thickness	Pore size
CA	0.54±0.13	4.79±1.59
3%AC/CA	0.46±0.12	5.94±1.41
5%AC/CA	0.53±0.09	5.83±1.44

개수를 측정된 결과를 보여준다. 생성된 입자 범위는 0.3 μm에서 4 μm이며, 그 중 0.9 μm 크기의 입자가 가장 많이 생성되었다. 생성된 미세입자는 각각 0%, 1%, 3%, 5% 활성탄 (AC)이 포함되어 있는 CA (cellulose acetate) 섬유 필터를 통과하였고, 필터 통과 후 공기 중 미세입자 개수가 측정되었다. 활성탄이 없는 전기방사 필터의 경우 필터 통과 후 0.9 μm 크기 미세입자 개수가 34% 줄어들었으며, 활성탄의 농도가 증가할수록 미세입자 개수는 더 많이 줄어들어 5% AC/CA 필터의 경우 입자개수가 3220에서 511로 84% 줄어드는 결과를 보였다.

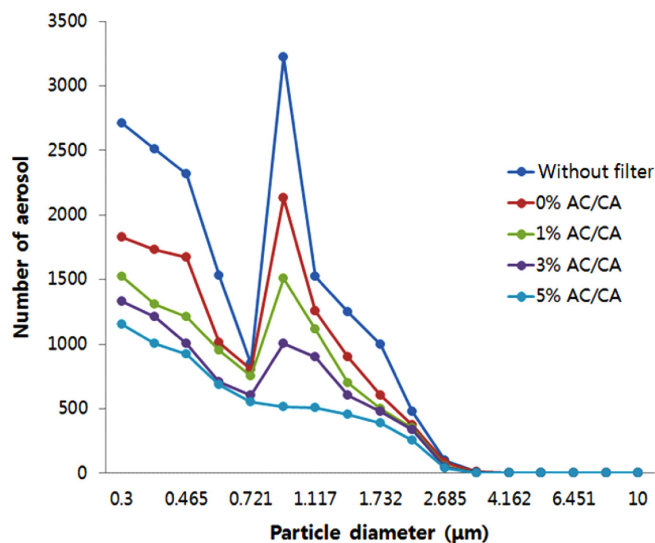


Fig. 5. Number of aerosol filtered by different AC/CA electrospun fiber mats.

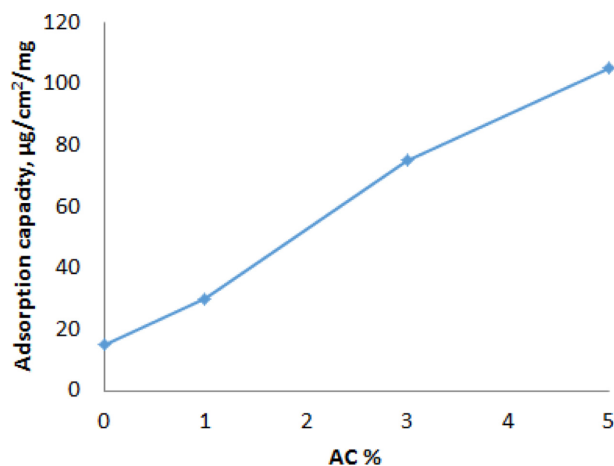


Fig. 6. Acetone adsorption capacity in AC/CA fiber mats.

Table 2. The average pressure drop

	delta P
0% AC/CA	0.045 psi
1,3,5% AC/CA	0.048~0.051 psi

CA 섬유에 활성탄이 첨가됨에 따라 활성탄의 넓은 비표면적과 다공성으로 인해 동일 조건하에서 흡착된 아세톤의 양은 증가하는 경향을 보였다(Fig. 6). SEM 이미지에서처럼(Fig. 4) 활성탄은 CA 파이버 외부에 분산되어 있으므로 아세톤 분자를 더 효율적으로 흡착할 수 있다고 판단된다.

Table 2는 필터 종류에 따른 압력강하의 평균값을 보여준다. 전기방사 필터의 내부 기공은 반대편으로 연결되어 있으므로 압력저하가 적으며 활성탄 첨가에 의한 압력 강하는 무시할 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 기존에 적용된 CNT전기방사 필터의 높은 원료비를 극복하기 위해 활성탄을 첨가하여 전기방사를 수행하였다. 위에 제

시된 결과처럼 활성탄이 증가함에 따라 초미세입자 제거 효율은 크게 증가하였으며, 활성탄 농도가 5 wt%를 초과하였을 때는 전기방사에 어려움이 있었다. 필터를 통과하는 공기의 압력 강하는 무시할 만한 수준으로 작았으며 활성탄이 첨가되어도 압력 강하 수치는 크게 변하지 않았다. 본 연구를 통해 얻은 결론은 아래와 같다.

(1) 첨가된 활성탄의 양이 증가할수록 초미세입자 제거 효율이 증가하였으며, 특히 $0.9 \mu\text{m}$ 크기의 입자가 제거되는 비율이 가장 컸다.

(2) 전기방사된 활성탄 입자는 CA 섬유 외부에 분산되므로 VOCs 흡착에 효율적이며 활성탄 비율이 증가함에 따라 아세톤 분자 흡착량이 증가하였다.

(3) 활성탄의 양이 5 wt%를 초과하였을 때, 전기방사 시 활성탄 입자가 서로 응집되고 섬유가 균일하게 방사되지 않는 어려움이 있었다.

(4) 본 연구에서 적용된 AC/CA 전기방사 방법은 개인용 마스크나 기존 필터에 적용되어 미세먼지와 분자 수준의 유기화합물 동시 제거를 위해 적용될 수 있다.

감 사

이 논문은 2017년도 정부(미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업임(No. NRF-2017R1C1B1002851).

References

- Lee, B. K., Kim, Y. H., Ha, J. Y. and Lee, D. S., "Development of an Automated and Continuous Analysis System for PM_{2.5} and Chemical Characterization of the PM_{2.5} in the Atmosphere at Seoul," *KOSAE*, **21**(4), 439-458(2005).
- Seo, J., Ha, E., Lee, B., Park, H., Kim, H., Hong, Y. and Yi, O., "The Effect of PM₁₀ on Respiratory-related Admission in Seoul," *KOSAE*, **22**(5), 564-573(2006).
- Kim, Y. P., "Analysis of the Trend of Atmospheric PM₁₀ Concentration over the Seoul Metropolitan Area Between 1999 and 2008," *Journal of Environmental Impact Assessment*, **19**(1), 59-74(2010).
- Anton, F., "Process and Apparatus for Preparing Artificial Threads," U.S. Patent No. US1975504 A(1934).
- Simons, H. L., "Process and Apparatus for Producing Patterned Non-woven Fabrics," Patent No. US3280229 A(1966).
- Taylor, G., "Electrically Driven Jets," *Proceedings of the Royal Society A*, **313**(1515), 453-475(1969).
- Han, S. and Rutledge, G. C., "Thermoregulated Gas Transport Through Electrospun Nanofiber Membranes," *Chem. Eng. Sci.*, **123**(17), 557-563(2017).
- Ju, Y. and Oh, G., "Behavior of Toluene Adsorption on Activated Carbon Nanofibers Prepared by Electrospinning of a Polyacrylonitrile-cellulose Acetate Blending Solution," *Korean J. Chem. Eng.*, **34**(10), 2731-2737(2017).
- Park, S., Kim, J. and Han, S., "Development of Electrospun Cellulose Acetate Membranes using Carbon Nanotubes for Filtration of Particulate Matter in the Air," *Kor. Chem. Eng. Res.*, **55**(1), 68-73(2017).

10. Kim, S., Kim, J. and Park, S., "Adsorption Analysis of Benzene Vapor in a Fixed-Bed of Granular Activated Carbon," *Kor. Chem. Eng. Res.*, **47**(4), 495-500(2009).
11. Bansal, R. C. and Goyal, M., *Activated Carbon Adsorption*, 1st ed., CRC Press, Boca Raton(2005).
12. Cho, J. H., Lee S. and Rhee, Y. W., "Activated Carbon Adsorption Characteristics of Multi-component Volatile Organic compounds in a Fixed Bed Adsorption Bed," *Kor. Chem. Eng. Res.*, **54**(2), 239-247(2016).
13. Kim, B. C., Yamamoto, T., Byun, Y. S., Kim, Y. H., "Measurement of Adsorption Characteristics of Alumina and Activated Carbon Using a Quartz Crystal Resonator with i-butane," *Korean J. Chem. Eng.*, **27**(1), 328-333(2010).
14. Schneider, C. A., Rasband, W. S. and Eliceiri, K. W., "NIH Image to Image J: 25 years of Image Analysis," *Nat. Methods*, **9**(7), 671-675(2012).