

유리 섬유를 이용한 활성탄소체의 제조 및 SO₂ 흡착에 관한 연구

정애영 · 조득희* · 이시훈** · 김동표

충남대학교 정밀공업화학학과

*한국화학연구소 화학기술부

**한국에너지기술연구소 에너지환경연구부

(1999년 4월 12일 접수)

Preparation of Activated Carbon Assembly By Using Glass Fabrics and Its SO₂ Adsorption

Ae Young Jeong, Deug Hee Cho*, Si Hyun Lee** and Dong Pyo Kim

Department of Fine Chemicals Engineering and Chemistry, Chungnam
National University, Taejon 305-764, Korea

*Advanced Chemical Technology Division, Korea Research Institute
of Chemical Technology, Taejon 305-343, Korea

†*Energy and Environmental Research Department, Korea Institute
of Energy Research, Taejon 305-343, Korea

(Received April 12, 1999)

초 록

유리 섬유를 10 wt%, 25 wt%, 50 wt%의 페놀 수지 용액으로 코팅한 뒤, 700°C의 질소 분위기에서 활성화시키고 N₂, NH₃, CO₂ 기체로 각각 표면 개질하여 저렴한 활성탄소체를 제조하였다. 그리고 FT-IR, TGA, SEM, XPS 등으로 수지의 탄소전이화학을 조사하였고 제조된 활성탄소체의 SO₂ 흡착특성을 상업용 활성탄소 섬유와 비교 분석하였다. NH₃기체로 표면 개질된 활성탄소체가 산성 산화물(SO₂)에 대한 흡착 성능이 가장 우수하였는데, 이는 탄소 표면에 형성된 아민기와 같은 염기성 작용기에 의한 효과임을 XPS로 확인하였다. 특히 NH₃로 표면 개질된 활성탄소체의 흡착능은 116.5 mg/g carbon으로서 동일한 방법으로 처리한 상업용 활성탄소섬유(153.4 mg/g)의 약 75%에 달하는 우수한 흡착능을 나타내었다.

ABSTRACT

Inexpensive Activated carbon assembly(ACA) was prepared with glass fabrics coated by 10 wt%, 25 wt%, 50 wt% phenolic resin solution, followed by activation at 700°C under N₂ atmosphere and subsequent surface modification with N₂, NH₃, CO₂ gas, respectively. The conversion chemistry of resin to carbon was analyzed by using FT-IR, TGA, SEM, XPS, and the SO₂ adsorption characteristics of the ACA were compared to that of commercial activated carbon fabrics(ACF). The ACA modified by NH₃ showed the best SO₂ adsorption behavior due to the presence of basic functional groups such as amine on the surface, confirmed by XPS. The ACA modified by NH₃ displayed relatively high adsorption capacity of 116.5 mg/g carbon, which is corresponding to 75% adsorption of the commercial ACF(153.4 mg/g) treated with the same method.

Key words : Activated carbon, Glass fiber, Phenolic resin, SO₂ adsorption

1. 서 론

환경 오염을 저지하려는 인식이 높아지면서 공장 보일러 등과 같은 고경 발생원이나 자동차, 원동기 등 이동 발생원에서 배출되는 배기 가스 중의 황산화물, 질소 산화물, 매연 등을 제거하려는 노력이 이루어지고 있다. 높은 표면적과 미세 기공을 가진 활성탄은 착색 물질, 약

취 성분을 위시한 유기 물질 등을 흡착하는 성능이 우수하다고 알려져 있다.^{1,2)} 활성탄은 일반적으로 분말형, 입상형으로 제품화되어서 공기 정화, 휘발성 화합물 및 대기 오염, 수질 오염, 악취 등의 공해 방지, 환경 보전, 상수 고도처리 등의 용도에서 효과적으로 사용되고 있다.³⁾ 그러나, 분말 활성탄인 경우 불완전 연소 공정으로 제조되므로 장치 부식, 2차 환경 오염이 문제되고 있을

뿐만 아니라 다양한 형상으로 가공하기가 어려운 단점이 있다. 이에 비해 활성 탄소 섬유는 기존의 분말 활성탄보다 흡착 속도와 흡착 용량 등 흡착 성능이 현저히 우수하고 사용 중 마모되어 형성되는 미분말에 의한 오염이 비교적 적다고 알려 있다. 하지만, 복잡한 제조 공정으로 인해 값이 매우 비싸고 여러 가지 형상으로 가공하는데 어려움이 있다.²⁾

1960년대 초, 미국 일리노이 대학 Economy 교수 연구팀에서 phenol-formaldehyde resin을 이용하여 활성탄소섬유를 제조하는 연구가 수행되었다.³⁾ 최근에는 페놀수지(novolac resin)와 유리 섬유(glass fabrics)를 이용하여 AFAs(Activated Fiber Assemblies)를 제조하여 Air, CO₂, N₂, NH₃ 가스로 활성화시킨 후 acetone, butane, benzene 등의 휘발성 유기화합물(VOC)가스에 대한 흡착을 조사하는 기초 연구를 수행하였다. 특히 AFAs는 단순 공정으로 제조되기 때문에 매우 경제적이며 약 600~1400 m²/g의 비교적 높은 표면적을 나타내므로 VOC와 같은 유기화합물뿐만 아니라 유독성 기체 무기화합물에 대해서도 흡착능이 우수할 것으로 기대된다.^{4,5)}

본 연구에서는 저렴한 유리 섬유 표면에 대량 생산되어 광범위하게 사용되고 있는 페놀 수지 용액을 코팅한 후에 활성화함으로써 강도가 부여된 일종의 복합체 시료(활성탄소체라 명명함)를 제조하였다. 또한 활성탄소체를 NH₃, CO₂, N₂으로 추가 처리하여 표면의 염기도(basicity)와 산도(acidity)를 조절 할 수 있다는 점에 착안하여 대기 오염 성분 중 산성 산화물인 SO₂에 대한 흡착 성능을 조사하였다. 특히 고가인 상업용 활성탄소섬유의 SO₂ 흡착특성과 비교함으로써 저비용으로 제조된 활성탄소체의 경제성은 물론 우수한 흡착성능도 입증하고자 하였다.

2. 실험방법

본 연구에서는 유리 섬유와 페놀 수지를 이용하여 활성탄소체를 제조하고 표면을 염기성화하여 산성 황산화물인 SO₂에 대한 흡착 성능을 최대화시키고, 이를 상업용 활성탄소섬유와 비교하였다. Fig. 1은 활성탄소체의 전체 제조 공정도이다. 우선, 활성탄소 전구체로서 사용되는 페놀수지용액을 제조하기 위해 novolac resin(강남화성(주), CB-8081)과 에탄올(Merk, 95%) 그리고, 가교제로서 HMTA(Hexamethylenetetramine, Sigma Aldrich 99%)를 사용하였다. 페놀수지용액은 10 wt%, 25 wt%, 50 wt% 세 가지 종류로 상온에서 약 24시간동안 교반하여 제조하였으며 혼합비는 Table 1과 같다. 지지체로 사용되는 유리 섬유는 woven-mat(S-mat, 한국유리)을 사용하였으며, 약 3x3 cm의 크기로 잘라 10 wt%, 25 wt%, 50 wt% 페놀 수지 용액에 4시간동안 함침시킨 뒤 상온

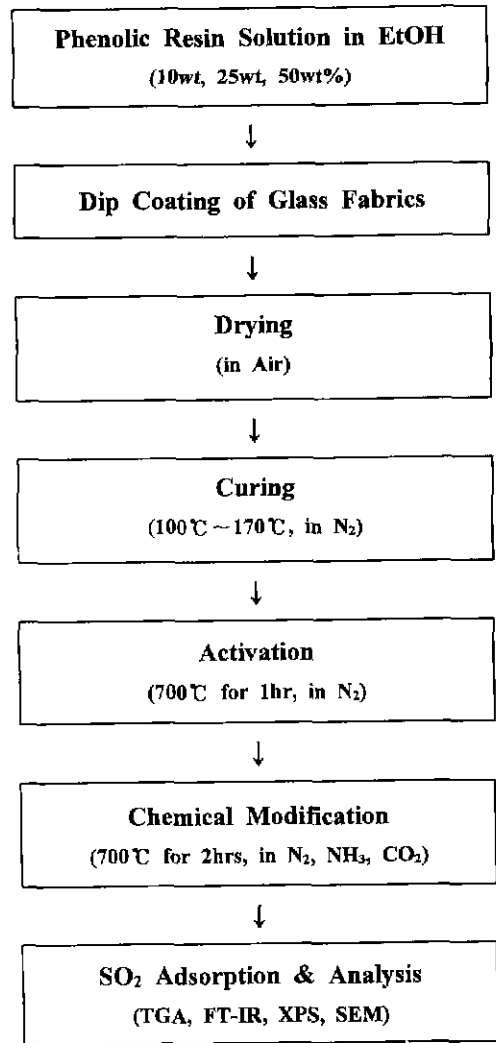


Fig. 1. Flow diagram of experiments

Table 1. Preparation of Various Phenolic Resin Solutions (Weight Ratio)

Coating solution \ Constituent	Ethanol	Novolac resin	HMTA
10 wt% Solution	10	1	1/9
25 wt% Solution	3.5	1	1/9
50 wt% Solution	1	1	1/9

에서 건조하였다. 건조된 시료를 Tube형 전기 가열로 안에 넣어 질소 분위기 하에서 1°C/min으로 승온시켜 100°C, 150°C, 170°C에서 각각 20분씩 처리하여 페놀수지를 가교 및 경화시켰다. 가교된 시료는 연속해서 질소 분위기 하에서 10°C/min로 700°C까지 승온하여 1시간

동안 활성화시킨 뒤, 표면 개질을 목적으로 동일온도에서 2시간동안 NH_3 , CO_2 , N_2 가스로 추가 처리하여 활성탄소체를 제조하였다. 활성화 온도를 700°C 로 고정시킨 이유는 지지체인 유리 섬유의 내열 온도의 한계가 740°C 이기 때문이다. 한편 건조된 시료는 유리 섬유와 고분자의 유연성을 유지하지만 열처리한 후에는 고분자가 탄소화되어 뾰뾰한 구조의 활성탄소체로 전환되었다. 그러나 열처리 공정 이전에 활성탄소체의 최종 응용 목적에 따라 2차원적인 형태(사각형, 원)나 3차원적 형태(cylinder)등으로 성형이 가능한 점은 본 공정의 특징이라고 볼 수 있다. 한편, 제조된 활성탄소체의 흡착 성능을 비교하기 위하여 시판되고 있는 활성탄소섬유 중 표면적이 약 $1500 \text{ m}^2/\text{g}$ 인 ACF-15(일본 Kynol사)를 활성탄소체와 동일 조건하에서 NH_3 , N_2 , CO_2 로 표면 개질 하였다. 활성탄소섬유는 ACF-10, ACF-15, ACF-20, ACF-25의 종류가 시판되고 있는데 표면적은 $1000 \text{ m}^2/\text{g} \sim 2500 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 범위이며 약 $5 \text{ \AA} \sim 30 \text{ \AA}$ 의 기공 분포를 나타낸다.⁶⁾ 시료의 열 안정성과 온도에 따른 무게 변화를 관찰하기 위하여 TGA(TGA2050, TA Instrument)를 사용하여 질소 분위기 하에서 1000°C 까지 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 승온시켜 측정하였다. 탄소흡착제의 표면 작용기를 확인하기 위하여 FT-IR(Genesis II, Mattson) 및 XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy, ESCA Lab. MK II, VG Scientific LPG)를 사용하여 관찰하였으며 또한 활성탄소체의 표면 형상은 SEM(Scanning Electron Microscope, SA-40 Link)을 이용하여 관찰하였다. 제조된 활성탄소체의 기공 특성을 상업용 활성탄소섬유 제품(ACF-15, KynolTM)과 비교하기 위하여 BET 측정 기기(ASAP 2400 V3)로 표면적 및 평균 기공 크기를 측정하였다. 산성 기체인 SO_2 에 대한 시료의 흡착 실험은 활성탄소체 또는 활성탄소섬유가 들어있는 column의 온도를 100°C 로 유지하고, 표준 혼합기체(SO_2 1000 ppm, O_2 5 vol%, N_2 balance)에 H_2O 10 vol%를 동시에 1 L/min으로 주입하여 행하였다.⁷⁾ 흡착 실험에 쓰인 활성탄소체의 양은 유리 섬유에 코팅된 순수 활성탄의 양이 약 4.5 g~5.0 g이 되게 하였고, 활성탄소섬유도 약 4.5 g~5.0 g을 사용하였다. 유리 섬유에 코팅된 활성탄의 양은 코팅하기 전후의 무게를 측정하여 계산하였다. SO_2 의 농도 변화는 Pulsed Fluorescence SO_2 Analyser(Thermo Environmental Instrument Inc. Model 40B)를 사용하여 초기 농도와 후기 농도를 측정하여 흡착능을 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 170°C 에서 가교된 페놀수지와 700°C 의 질소 분위기 하에서 활성화시킨 활성탄소체에 대한 열 중량

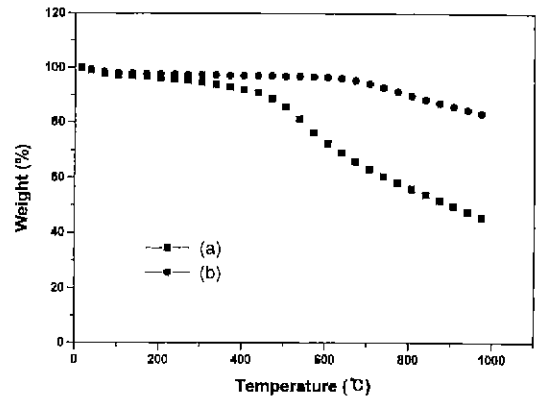


Fig. 2. TGA curves of (a) cured phenolic resin and (b) activated carbon assembly.

분석 결과이다. 가교된 페놀 수지에 대한 열 중량 분석 결과 200°C 까지는 흡착수나 페놀수지용액 표면에 있는 에탄올의 증발에 의해 약 5%의 무게 감소가 나타나며, 이어서 $200^\circ\text{C} \sim 400^\circ\text{C}$ 사이에서는 약 10%의 무게 감소가 일어나는데 이는 휘발성이 강한 열분해성 저분자 물질에 의한 것이라는 문헌 보고와 일치한다.⁸⁾ $500^\circ\text{C} \sim 700^\circ\text{C}$ 사이에서 일어나는 급격한 무게 감소는 페놀수지가 탄화 및 활성화되면서 생성되는 저분자량 열분해 물질에 의한 현상이다. 그림 (a)에서 가교된 페놀 수지는 700°C 를 지나서도 계속해서 약 20%의 무게 감소가 일어나는데 이것으로 700°C 이상에서도 계속해서 활성화 현상이 일어날 수 있다는 것을 예측할 수 있다. 이는 이미 700°C 에서 활성화된 탄소체가 700°C 이상에서 약 10%의 무게 감소를 보이는 그림 (b)에 의해 뒷받침되고 있다.

Fig. 3은 NH_3 , N_2 , CO_2 기체로 각각 개질시킨 활성탄소체에 대한 IR spectra이다. (a)를 보면 1580 cm^{-1} 부근에서 $\text{C}=\text{C}$ 와 $\text{C}=\text{N}$ 기의 방향족 고리 신축 운동이 나타나며, 3430 cm^{-1} 부근에서는 $-\text{NH}_2$ 와 $-\text{OH}$ 의 피이크가 중복되어 나타나는데 이는 (b)의 3410 cm^{-1} 에서 나타나는 $-\text{OH}$ 피이크의 흡수 폭과 비교함으로써 확인된다.^{3,9)} 또한 1260 cm^{-1} 부근에서 방향족 $=\text{C}-\text{N}$ 기, 575 cm^{-1} 부근에서는 강한 방향족 $-\text{CN}$ 기가 나타난다. 따라서, NH_3 에 의해 활성탄소체의 표면이 열기성 작용기로 개질되었음을 알 수 있다. (b)에서는 1080 cm^{-1} 에서 강한 방향족 $\text{C}-\text{H}$ 기의 피이크가 나타나는데 이는 표면에 다른 작용기의 생성이 적고 후연과 비슷한 구조를 지니기 때문이라 생각된다. (c)에서는 3420 cm^{-1} 에서 $-\text{OH}$ 기의 피이크가 보이고 570 cm^{-1} 부근에서 강한 방향족 $-\text{COOH}$ 기가 나타남을 알 수 있다.^{4,10)}

Fig. 4는 NH_3 로 표면 개질시킨 활성탄소체의 표면을 XPS로 분석하여 관찰된 질소 1s 피이크의 곡선 맞추기

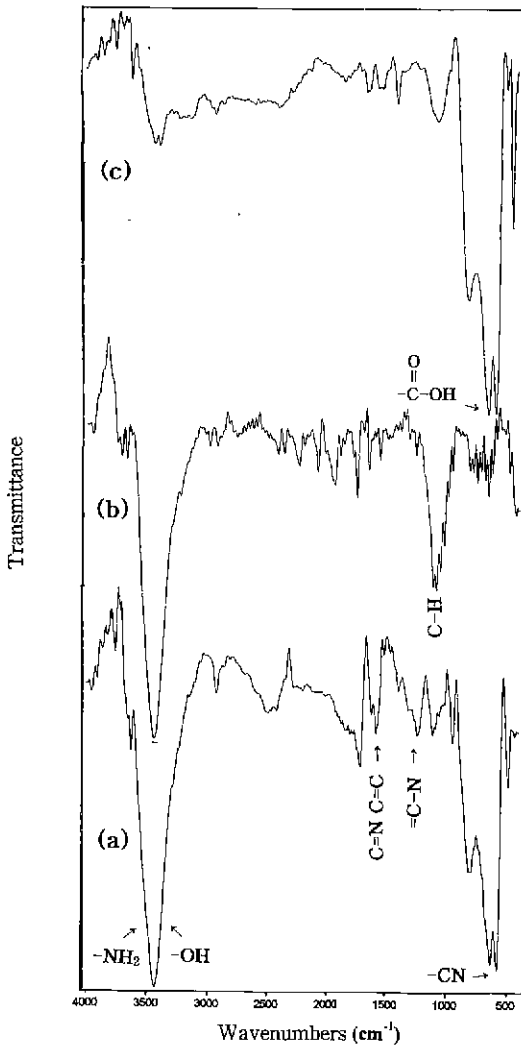


Fig. 3. FT-IR of carbons activated at 700°C under (a) NH₃, (b) N₂ and (c) CO₂.

를 한 결과이다. 세분화된 3종류 곡선은 각각 398.6 eV 부근에서는 피리딘을, 401.1 eV에서는 방향족 아민 또는 아닐린, 이민에 대한 곡선을 의미하며 404.5 eV에서 보이는 작은 곡선은 수소화된 피리딘 또는 아마이드 기를 나타낸다.^{5,9,11)} 또한, CO₂, N₂, NH₃로 표면 개질 시킨 시료에 대해 탄소 1s 피이크의 곡선 맞추기를 하였는데 공통적으로 284.5 eV 부근에서 C-H기를 286 eV에서는 페놀류에서 보이는 C-OH기를 관찰할 수 있었다. CO₂로 표면 개질 시킨 시료는 287.4 eV에서는 C=O기가 288.8 eV 부근에서는 -COOH기가 상대적으로 강하게 나타나서 표면이 산성화되었음을 암시하였다.^{5,11)} 이와 같이 FT-IR과 XPS의 분석이 거의 일치함을 알 수 있었으며, 활성

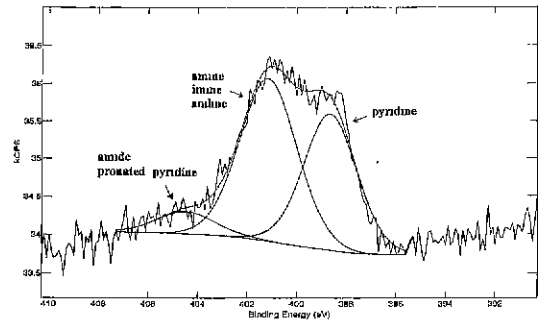


Fig. 4. Curve fitting of XPS N_{1s} peak for carbons treated with NH₃ gas.

화 후에 NH₃기체로 후처리를 할 경우 활성탄소체의 표면에는 염기성을 나타내는 작용기들이 다수 생성되므로 CO₂나 N₂ 기체로 활성화시킨 시료에 비해 SO₂ 흡착능이 우수할 것으로 예측된다.

Fig 5는 50 wt% 페놀수지용액으로 코팅된 시료를 700°C, NH₃ 분위기 하에서 활성화한 활성탄소체를 SEM

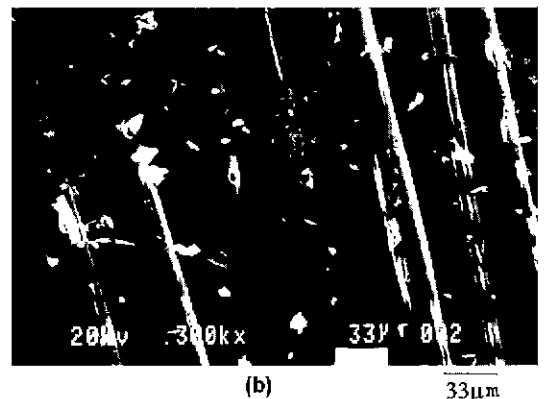
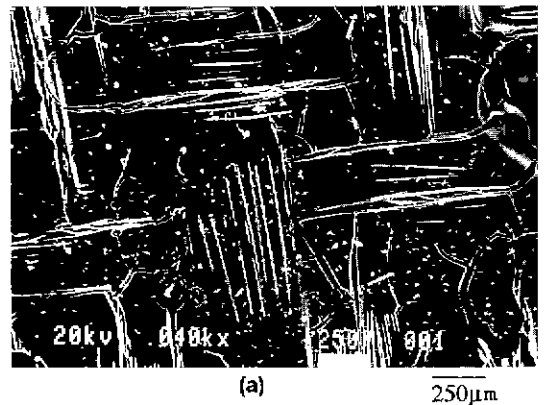


Fig. 5. SEM micrograph of activated carbon assemblies (a) coated surface of glass fabrics and (b) coated glass fiber.

으로 측정된 것이다. (a)를 보면 유리 섬유가 교차되어 있는 형태와 그 위에 활성화된 탄소가 상당히 두텁게 덮여 있음을 관찰할 수 있다. 또한 페놀수지용액이 가교 및 활성화되면서 수축이 일어나 표면이 갈라지고, 휘발 성분이 기화되면서 기포가 형성되었음을 알 수 있다. (b)는 50 wt% 페놀수지용액으로 제조된 활성탄소재내의 유리 섬유 표면을 고배율로 확대한 것으로 각각의 유리 섬유 표면 위에 탄소가 고르게 도포되어 있음으로 미루어 유리 섬유에 대한 페놀수지용액의 용이한 젖음성을 짐작할 수 있다. Fig. 5(b)에서 보이는 섬유 표면에 부착 또는 탈락되어 있는 입자상들은 SEM 시편 제조 시 시료를 절단하는 과정에서 부착된 잔여물이라 생각된다.

Table 2에는 각종 조건하에서 제조된 활성탄소재의 BET 표면적을 정리하였다. 페놀수지용액의 농도를 증가시킬수록 유리 섬유 위에 도포되는 수지가 증가하므로 활성화된 탄소도 증가하였다. 즉 10 wt% 용액을 사용하였을 때는 1 g의 유리 섬유 당 약 40 mg의 탄소만이 도포되었으나, 50 wt% 용액에서는 평균 350 mg의 활성화 탄소가 도포되었다. 그리고 사용한 수지용액의 농도가 증가할수록 대체로 활성화에 의해 형성되는 활성탄소재의 BET 표면적도 증가되었다. 즉 활성화 기체 N₂의 경우에 10 wt% 용액을 사용하였을 경우와 비교해서 25 wt%와 50 wt% 용액의 경우 표면적이 약 2.2배, 7.6배로 증가하였다. 그러나 표면적은 활성화 후 표면 개질하기 위한 분위기에 따라 강한 의존성을 나타내었는데 NH₃기체로 표면 개질할 때 가장 큰 표면적을 나타내었다. 이는 700°C의 N₂하에서 활성화된 탄소가 NH₃기체에 의해 표면 개질되면서 많은 미세 기공을 발달시켜 표면적을 증가시키는 효과가 크다고 볼 수 있고, 이러한 결과는 무기고분자를 이용하여 비산화물 세라믹스를 제조할 때 NH₃ 분위기 하에서 열처리함으로써 탄소가 과량 제거되는 현상과 동일하다고 볼 수 있다.¹²⁾ 또한 NH₃ 기체로 처리한 시료의 평균 기공 크기는 15 Å로서, CO₂와 N₂ 처리 시료의 각 평균 기공 크기 17 Å와 20 Å에 비해 미세한 기공이 더욱 발달되었음과 일치되는 결과이다.

그러나 위 표면적 수치는 (유리 섬유+도포된 활성탄소)

1 g당 표면적이므로 유리 섬유를 제외한 도포된 활성탄소 1 g에 대한 표면적을 환산함으로써 실질적인 흡착 특성을 예측하여 보았다. 각 활성탄소재의 표면적에 대한 환산식은 다음과 같다.

$$\begin{aligned} & \text{탄소의 환산 표면적} \\ &= \frac{\text{활성탄소재(=유리섬유+탄소)무게}}{\text{활성탄소무게}} \\ & \times \text{활성탄소재의 표면적} \end{aligned}$$

환산 표면적은 대부분 1000 m²/g에 근접하거나 그 이상으로서 상업용 활성탄소 섬유의 표면적 약 1000 m²/g ~2500 m²/g과 유사한 수준임을 알 수 있다.^{3,13)} 특히 NH₃로 개질한 활성탄소재의 최대 환산 표면적은 2445 m²/g로 상업용 활성탄소 섬유의 최대 표면적에 근사한 수치를 나타내었고 N₂나 CO₂ 기체로 처리한 시료의 표면적에 비해 약 1.5~2배정도 높음을 알 수 있다.

Fig. 6은 50 wt% 수지 용액으로 제조한 활성탄소재의 SO₂ 흡착곡선을 나타내었다. 예측대로 NH₃로 표면 개질한 활성탄소재와 상업용 활성탄소 섬유가 가장 우수한 SO₂ 흡착능을 보여주었다. NH₃로 표면 개질한 활성탄소

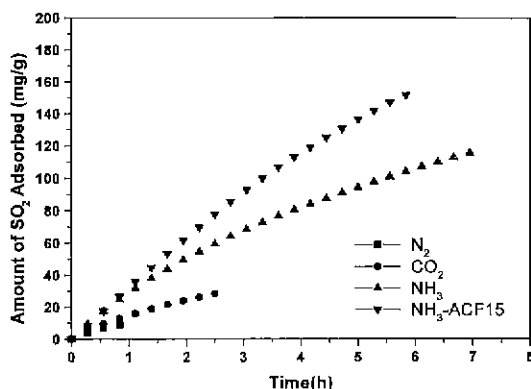


Fig. 6. SO₂ adsorption of activated carbon assemblies and ACF-15.

Table 2. BET Surface Area of Activated Carbon Assemblies as a Function of Coating Solutions and Atmospheres (Unit . m²/g ACA)

Coating solution \ Post-treatment gas	10 wt% solution (40 mg/g*)	25 wt% solution (100 mg/g [†])	50 wt% solution (350 mg/g*)
NH ₃	61(1586 [†])	130(1430 [†])	634(2445 [†])
N ₂	37(962 [†])	83(913 [†])	280(1080 [†])
CO ₂	33(858 [†])	88(968 [†])	436(1681 [†])

*. mg of coated carbon /g of glass fabrics.

[†] : Reduced surface area per coated carbon on glass fabrics.

체의 흡착능은 116.5 mg/g carbon으로서 N₂의 10.4 mg/g carbon, CO₂의 28.7 mg/g carbon보다 약 4배~10배로 크게 차이가 났다. 이에 비해 NH₃로 동일하게 표면 처리한 상업용 활성탄소 섬유는 153.4 mg/g의 흡착능을 나타낸 반면에 N₂로 처리한 시료는 49.3 mg/g, CO₂는 32 mg/g으로 흡착능이 현저하게 낮았으며, 흡착 실험 조건의 차이를 감안할 때 Kazuhiko의 논문에서 보고된 60~120 mg/g의 흡착능과 유사한 결과를 나타내었다.¹⁴⁾ 그리고 NH₃로 처리한 시료들은 7시간 이후에도 포화가 일어나지 않는 반면에 N₂와 CO₂로 처리한 시료는 표면적이 비교적 높은데도 불구하고 1~2시간 이내에 포화 흡착이 일어났다. 이러한 흡착능의 차이는 표면적이 클수록 SO₂를 흡착할 수 있는 활성 자리가 증가하기 때문이며, 또한 NH₃로 표면 개질된 탄소의 표면은 아민이나 나이트릴 기에 의해 염기성을 띠게 되어 산성 가스인 SO₂의 흡착을 용이하게 해주기 때문이라 생각된다. 기체 상태에서의 SO₂ 흡착능은 흡착체의 표면적보다는 표면의 화학적 상태에 더욱 의존함을 알 수 있는데, 따라서 본 연구의 표면 개질법은 각종 산성 및 염기성 기체, 액체 오염물질의 흡착 제거능을 개선시키기 위한 관련 연구에 활용될 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 페놀 수지 용액으로 유리 섬유를 코팅한 뒤, 700°C의 질소 분위기에서 활성화시키고 N₂, NH₃, CO₂ 기체로 시료를 표면 개질하여 저렴한 활성탄소체를 제조하였다. NH₃로 후처리한 시료의 BET 표면적이 634 m²/g으로 가장 높고 평균 기공 크기도 15 Å으로 가장 작았다. NH₃기체로 표면 개질된 활성탄소체의 SO₂ 흡착능은 116.5 mg/g carbon으로 가장 우수하였으며 동일한 방법으로 처리한 상업용 활성탄소섬유의 흡착능(153.4 mg/g)에 비해 약 75% 성능을 나타내었다. 그리고 이러한 흡착성능은 탄소 표면에 형성된 아민기와 같은 염기성 작용기에 의한 효과임을 XPS로 확인함으로써 흡착 표면의 화학적 개질은 흡착능을 향상시키는데 매우 중요함을 증명하였다. 이로써 본 연구에서 제조된 활성탄소체는 상용화 활성탄소섬유에 비해 제조 공정이 단순하여 제조 단가가 저렴한 뿐만 아니라 우수한 흡착 성능을 나타내므로 앞으로 실용화가 기대된다.

감사의 글

본 연구는 에너지기술연구소(과제번호, 78-3512)와 기초전력공학공동연구소(과제번호, 97-077)의 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다. 아울러 시료의 표면 분

석을 위해 협조해 주신 기초과학지원연구소의 분석실에 감사드립니다.

REFERENCES

1. 김용언, "활성탄 흡착특성과 재생기술," *첨단환경기술*, **9**, 6-23 (1994).
2. 박영태, *활성탄 기초와 응용*, pp. 15-105, 동화기술, 서울, 1997.
3. R.Y. Lin and J. Economy, "The Preparation and Properties of Activated Carbon Fibers Derived from Phenolic Precursor," *Appl. Poly. Symp.*, **21**, 143-152 (1973).
4. M.A. Daley, C.L. Mangun and J. Economy, "Low-Cost Activated Carbon Fiber Assemblies of Control of Contaminants from Air/Water," *89th Annual Meeting & Exhibition*, Nashville Tennessee, June 23-28 (1996)
5. K.L. Foster, R.G. Fuerman, J. Economy, S.M. Larson and M.J. Rood, "Adsorption Characteristics of Trace Volatile Organic Compounds in Gas Streams onto Activated Carbon Fibers," *Chem Mater.*, **4**, 1068-1073 (1992).
6. M.A. Daley, D. Tandon, J. Economy and E.J. Hippo, "Elucidating the Porous Structure of Activated Carbon Fibers Using Direct and Indirect Methods," *Carbon*, **34**(10), 1191-2000 (1996).
7. I. Mochida, K. Kuroda, S. Kawano, Y. Matsumura and M. Yoshikawa, "Kinetic Study of the Continuous Removal of SO_x on Polyacrylonitrile-based Activated Carbon Fibers," *Fuel*, **76**(6), 533-536 (1997).
8. A.G. Andreopoulos and J. Economy, "Thermally Activated Phenolic Fibers," *Chem. Mater.*, **3**(4), 594-597 (1991).
9. C.L. Mangun, *Synthesis and Characterization of Chemically Treated Activated Carbons for Adsorption of Trace Contaminants*, pp. 85-87, Ph. D. Thesis. University of Illinois at Urbana-Champaign, 1997.
10. M. Jagtoyen, M. Thwaites, J. Stencel, B. McEnaney and F. Derbyshire, "Adsorbent Carbon Synthesis from Coals by Phosphonic Acid Activation," *Carbon*, **30**(7), 1089-1096 (1992).
11. E.D. Dimotakis, M.P. Cal, J. Economy, M.J. Rood and S.M. Larson, "Chemically Treated Activated Carbon Cloths for Removal of Volatile Organic Carbons from Gas Streams: Evidence for Enhanced Physical Adsorption," *Environ. Sci Technol.*, **29**, 1876-1880 (1995).
12. A.W. Weimer, *Carbide, Nitride and Boride Materials Synthesis and Processing*, pp. 109-110, Chapman & Hall, New York, 1997.
13. M.A. Daley, C.L. Mangun, J.A. DeBarr, S. Riha, A.A. Lizzio, G.L. Donnals and J. Economy, "Adsorption of SO₂ onto Oxidized and Heat-treated Activated Carbon Fibers(ACFS)," *Carbon*, **35**(3), 411-417 (1997).
14. K. Tsuji and I. Shiraishi, "Combined Desulfurization, Denitrification and Reduction of Air Toxics Using Activated Coke," *Fuel*, **76**(6), 549-553 (1997).