활성탄소섬유가 충전된 유기가스용 방독마스크 정화통의 흡착특성

신창섭† · 김기환 · 강영구*
충북대학교 안전공학과 · *호서대학교 안전공학부
(1999. 12. 6. 접수 / 2000. 2. 10. 채택)

Adsorption Characteristics of a Respirator Cartridge for Organic Vapor Packed with Activated Carbon Fiber

Chang-Sub Shin† · Ki-Hwan Kim · Young-Goo Kang*
Department of Safety Engineering, Chungbuk National University · Department of Safety Engineering, Hoseo University
(Received December 6, 1999 / Accepted February 10, 2000)

Abstract : The adsorption characteristics of a respirator cartridge is affected by the kind of adsorbent, concentration of organic vapor, humidity and packing density of cartridge. In this study, activated carbon fiber(ACF) instead of activated carbon is used as a adsorbent of cartridges for the removement of organic vapor and the adsorption characteristics were examined. ACF made of cellulose showes high efficiency for the removal of carbon tetrachloride and the adsorption capacity was 0.569g/g ACF at 450 ppm. The relative humidity dose not affected to the adsorbed amount and Langmuir Isotherm was more adequate than Freundlich Isotherm for this adsorption phenomena.

1. 서 론

작업환경을 개선하기 위하여 사용되고 있는 일반적인 방법으로는 오염원의 밀폐, 환기 등이 있다. 그러나 이들 방법으로 작업환경이 허용 기준치 이하로 낮아지지 않을 경우 호흡용 보호구를 사용하여야 한다. 호흡용 보호구는 가장 소극적인 대책이지만, 유해물질을 적절히 제거할 수 없는 상황에서는 없어서는 안 될 중요한 방호수단이다. 특히, 작업환경에서 발생하는 유해물질이 인체 내로 침입되는 경로인 호흡기, 피부, 소화기 중 호흡기를 통한 폭로가 전체의 80%로 가장 큰 비중을 차지하고 있어 이를 방지하기 위한 보호구인 방독마스크와 방진마스크는 중요한 역할을 하고 있다. 이 중 방독마스크 정화통의 성능과 수명예측은 사용하는 작업자의 안전과 건강에 대단히 중요하다.

방독마스크는 면체의 종류에 따라 격리식, 직결식, 직결식소형으로 분류되나 모두 정화통을 사용하여 유해가스, 증기를 여과하도록 되어있다. 또한, 정화통은 유해가스의 종류에 따라 유기가스용, 할로겐가스용, 암모니아용 등으로 분류되고 있어 해당 작업장에서 사용하는 유해물질의 종류와 작업상태에 알맞는 정화통을 선택하여야 한다.

이 방독마스크 정화통의 성능에 영향을 주는 인자로는 흡착제의 종류, 유기가스의 농도, 습도, 흡착제 입자의 크기, 충전밀도 등이 있다. Stamper[1] 와 Swerengen 등[2]은 유기증기의 종류별 흡착능력은 분자량이 작고, 끓는점이 낮을수록 흡착층을 지나가는 유기증기가 흡착제에 흡착되지 않고 통과하여 출구에서 허용한계 이상이 되는 시간인 파과시간(breakthrough time)이 짧다고 발표하였으며, Wood[3], Cohen[4], Jonas 등[5]은 대기 중에 존재하는 습도는 방독마스크 정화통의 유해

† To whom correspondence should be addressed.
csshin@cbucc.chungbuk.ac.kr

물질 제거에 중요한 영향을 미치는 것을 발표하였다. 또한, 온도의 증가는 방독마스크 정화통의 수명을 감소시키는 중요한 원인으로 작용하는 것으로 알려져 있으며[5], 활성탄의 기공크기에 따른 흡착특성은 오염물의 농도가 높거나 액상인 경우 흡착질의 확산속도가 느리기 때문에 큰 기공이 효과적인 것으로 알려져 있다.

방독마스크 정화통에 사용되는 흡착제는 대상이 되는 유해물질에 따라 그 종류가 달라지는데 가장 일반적으로 사용되는 흡착제로는 활성탄이 사용되고 있다. 그 이유는 여러 종류의 유기가스에 대한 활성탄의 친화력과 넓은 표면적 때문이다. 그런데 이들이 차지하는 세공부피의 분율이 크기 때문에 흡착질을 통한 내부 확산저항에 따라 속도가 느리게 되는 단점이 있다. 또한, 활성탄은 비극성 또는 약극성의 표면을 가지고 있기 때문에 습한 경우에도 비교적 잘 흡착하는 특성을 가지고 있으나 흡착효율에 대한 습도의 영향은 아주 큰 것으로 알려져 있다. 본 연구에서는 이러한 단점을 해결하여 주는 새로운 흡착제로서 활성탄소섬유(Activated Carbon Fiber, ACF)를 사용하였다.

기존의 활성탄은 광범위한 세공분포를 지니고 있는 반면에 활성탄소섬유는 15㎛ 이하의 매우 가는 섬유상에 10~20Å의 균일한 미세공이 잘 발달되어 있고, 또한 표면과 내부가 서로 관통되어 있기 때문에 기상 및 액상흡착에 있어서 대단히 신속한 세공내 흡착(intraparticle adsorption)을 보이며, 요오드 흡착능력 및 메틸렌블루 탈색능력을 측정한 결과 활성탄과 비교할 때 최대 흡착량의 차이는 물론 대단히 빠른 흡착속도를 보인다[6].

따라서, 본 연구에서는 방독마스크 정화통의 흡착제로 빠른 흡착속도를 갖고 있는 ACF를 이용하여 유해물질의 농도 및 습도 변화가 흡착특성에 미치는 영향에 대하여 연구하였으며, Cahn balance를 이용하여 주입농도 변화에 따른 무게변화로부터 흡착 평형값을 찾아내어 흡착등온식을 나타내고 고정층 흡착모델을 이용한 예측이 가능하도록 Langmuir Isotherm과 Freundlich Isotherm의 상수값을 제시하였다.

2. 실험장치 및 방법

2.1. 실험장치

본 실험에 사용한 장치는 Fig. 1과 같으며, 압력용기로부터 나오는 공기중의 수분과 분진을 제거하고, 공기량을 일정하게 유지하기 위하여 압력용기에 여과장치와 압력조절기를 설치하였다. 사염화탄소의 농도와 유입공기의 상대습도는 사염화탄소와 물을 넣은 임핀져를 10℃의 순환수조 속에 설치하고 임핀져를 통과하는 공기량을 변화시켜 조절하였으며 공기의 유량은 유량계를 이용하여 조절하였다. 유입공기의 상대습도는 습도계를 사용하여 측정하였으며, 반응관으로 들어가기 전의 농도를 확인하기 위하여 우회하여 농도를 측정할 수 있게 하였고 흡착제층을 통과한 사염화탄소와 공기의 혼합가스는 주입밸브를 사용하여 분석기에 주입하였다.

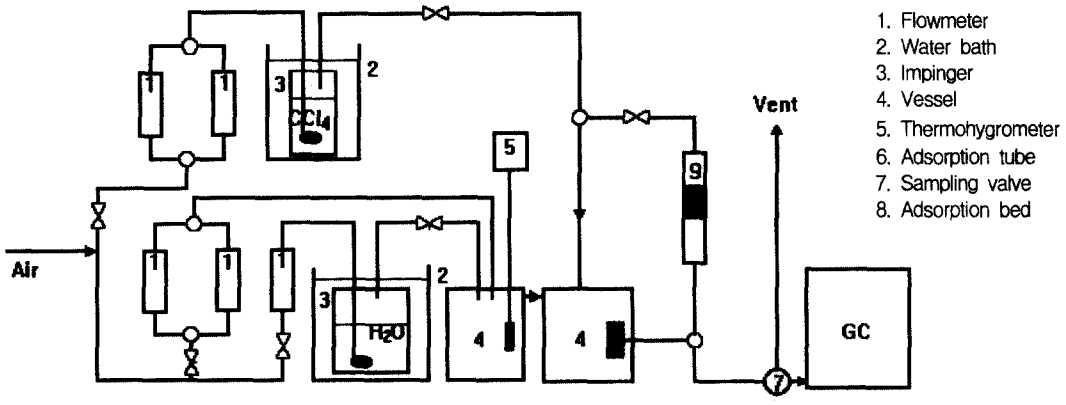
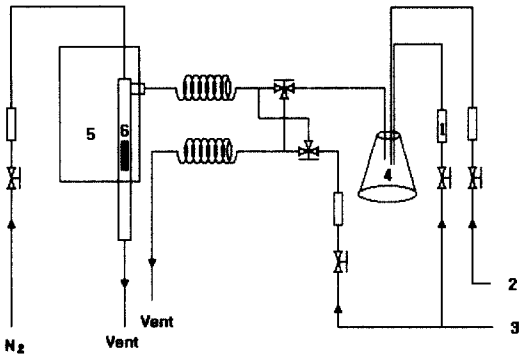


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus



1. Flowmeter
2. Carbon tetrachloride
3. Air
4. Mixing chamber
5. Cahn balance
6. Adsorption bed

Fig. 2. Schematic diagram of experimental apparatus for adsorption equilibrium

본 실험에서 사염화탄소의 분석은 불꽃이온화 검출기(FID)가 설치된 가스크로마토그라프를 사용하였으며, 컬럼은 6ft의 10% Carbowax를 사용하였다.

Fig. 2는 흡착평형 실험장치로 일정 농도의 사염화탄소 혼합 공기를 흡착제에 통과시켜 흡착과정에서의 무게변화를 측정하여 흡착평형 등 흡착특성을 규명할 수 있도록 하였다. 여기에는 D-200 Recoding balance를 사용하였다. 혼합조를 이용하여 공기와 사염화탄소를 원하는 농도로 혼합한 후 우회를 시켜가면서 가스크로마토그라프로 사염화탄소의 농도를 확인하였고, 또한 흡착관 내의 압력이 항상 일정하도록 우회하는 동안 사염화탄소 대신 공기를 200㎖/min 주입하였으며, 가스크로마토그라프로 농도 확인 후 사염화탄소로 바꿔주었다.

2.2. 실험방법

흡착제로 사용한 ACF는 수분을 제거하기 위하여 105℃의 건조기 속에서 24시간 이상 건조시킨 후 사용하였으며, 시험가스는 현재 산업안전보건법상 유기가스용 방독마스크 정화통의 제독 성능 시험의 기준물질인 사염화탄소(CCl_4)를 사용하였다. 흡착실험시 사염화탄소의 파과시간(breakthrough time) 기준은 일반적인 흡착에서와 달리 정화통의 경우 흡착제를 통과한 오염공기를 사람이 직접 호흡하기 때문에 초기농도 파과시간은 중요한 의미를 갖게 되므로 주입농도의 10%로 하였다.

활성탄소섬유가 충진된 방독마스크 정화통은 활성탄소섬유의 특성 및 충진량을 고려하여 정화통의 혼합가스 유량은 9 ℓ/min, 흡착시험관은 0.5 ℓ/min으로 하였고, 사염화탄소의 농도는 250~450ppm까지 변화시켰다. 습도의 영향은 공기의 습도를 상대습도 20, 40, 60, 80%로 변화시켜 실험하였고 이때의 습도는 혼합용기 내에 설치된 습도계를 이용하여 측정하였다.

Cahn balance를 이용한 실험방법은 일정량의 ACF를 바울 위에 올려놓고 농도가 확인된 사염화탄소를 내경 19.2mm, 길이 610mm인 파이렉스 반응관에 200㎖/min으로 주입하였으며 Cahn balance의 저울 부분을 보호하기 위하여 불활성가스를 10㎖/min으로 주입하였으며, 흡착관의 농도는 55ppm~1000ppm까지 변화시키면서 실험하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 활성탄소섬유의 세공분포

Fig. 3은 흡착제의 표면적을 측정할 수 있는 ASAP 2400을 사용하여 77K에서 질소흡착 등온선으로부터 BJH법에 의해 활성탄소섬유와 활성탄의 세공부피를 측정한 것이다. 그림에서와 같이 활성탄소섬유와 활성탄은 세공 분포특성이 다른 것을 알 수 있다. 대부분의 흡착은 미세기공에서 이루어지는데 활성탄의 경우는 대기공, 중기공, 미세기공이 전체 영역에서 비교적 고르

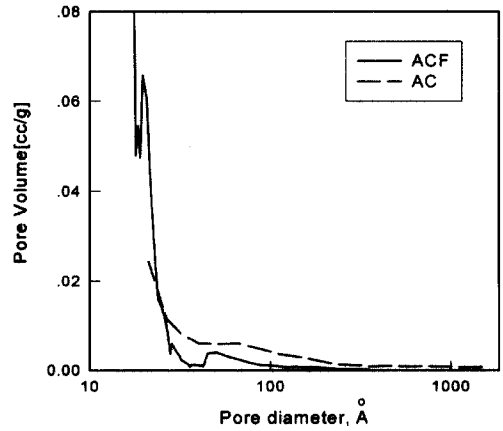


Fig. 3. Pore distributions of ACF and activated carbon

게 분포하는 반면 활성탄소섬유는 100Å 이하의 세공이 대부분을 차지하고 있으며 특히 20Å 이하의 미세공에 집중되어 있는 것을 알 수 있다.

3.2. 활성탄소섬유의 전구물질에 따른 파과특성

활성탄소섬유는 전구물질에 따라 cellulose계, PAN계, phenol계 그리고 pitch계[6]로 나눌 수 있으며, 세공직경, 비표면적, 표면활성기 등이 다르기 때문에 각각의 흡착특성이 다르게 나타난다.

Fig. 4는 전구물질에 따른 ACF의 흡착특성을 비교하기 위하여 사염화탄소의 농도를 450ppm, 유량을 9 ℓ /min으로 일정하게 유지하고, 흡착제의 양은 3g을 기준으로 하여 실험한 결과로서 주입농도에 따른 배출농도(C/C_o)로 나타내었다. Cellulose계 ACF는 파과시작 시간이 2분으로 4가지 전구물질 중 파과가 가장 늦게 시작되었으나, PAN계 ACF는 실험 초기부터 파과가 시작되었으며, 전체 파과시간도 24분으로 가장 짧게 나타났다. Phenol계와 pitch계는 서로 비슷한 파과경향을 나타내었다. 이때의 흡착량을 비교하여 Fig. 5에 나타내었다. Cellulose계 ACF의 흡착량은 0.569g/g ACF로, PAN계 ACF의 흡착량에 비하여 약 3.3배, phenol계와 pitch계의 ACF의 흡착량에 비하여는 각각 1.3배, 1.4배로 가장 높게

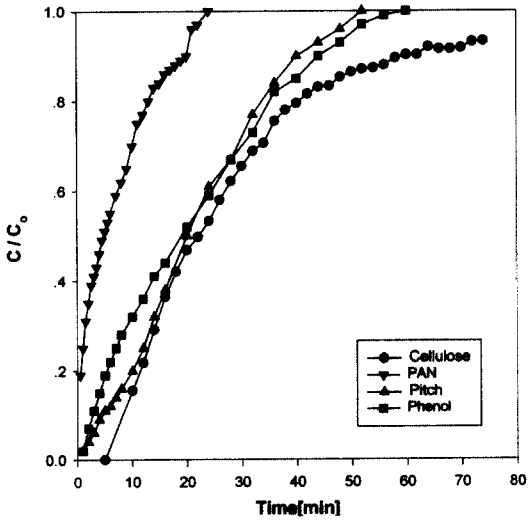


Fig. 4. Effect of precursors on the adsorption characteristics of carbon tetrachloride on various ACFs (concentration of CCl_4 : 450ppm, flow rate : 9 ℓ /min)

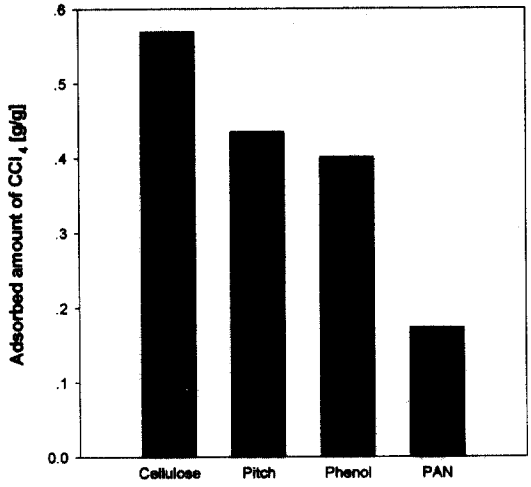


Fig. 5. Adsorbed amount of carbon tetrachloride on various ACFs(concentration of CCl_4 : 450ppm, flow rate : 9 ℓ /min)

나타났다. 이로써, 방독마스크 정화통의 흡착제로 활성탄소섬유를 사용할 경우 cellulose계 ACF를 사용하는 것이 가장 유리함을 알 수 있었으며, 이를 이용하여 농도 및 습도가 흡착특성에 미치는 영향을 분석하였다.

3.3. 활성탄소섬유의 흡착특성

(1) 농도의 영향

Nelson등[7]에 의하면 흡착제의 흡착특성은 유기용제의 농도가 증가하면 파과시간은 대수적으로 반비례하여 감소하고, 충전량이 2배로 증가하면 파과시간 역시 2배로 증가한다고 보고하였다.

Fig. 6은 cellulose계 활성탄소섬유를 흡착제로 하여 200ppm에서 1000ppm까지의 파과곡선을 측정하여 나타낸 것이다. 실험 시작과 동시에 파과가 일어난 후 진행되었으며, 주입농도가 증가함에 따라 파과시간이 매우 빠르게 나타났으며, 특히 파과곡선의 기울기가 높게 나타났다. 이는 활성탄소섬유가 15㎛ 이하의 매우 가늘은 섬유상에 발달된 세공들은 모두가 미세공들이고, 또한 표면과 내부가 서로 관통되어 있어[6] 활성탄과 같은 모세관 응축현상이나 확산이동 없이 흡착되기 때문으로 판단된다. 또한, 주입농도의 10% 파과시간은 200ppm일 경우 65분으로 가장 길게 나타났으며, 1000ppm에서 15분으로 가장 짧았으나, ACF g당 흡착량은 1000ppm에서 902mg으로

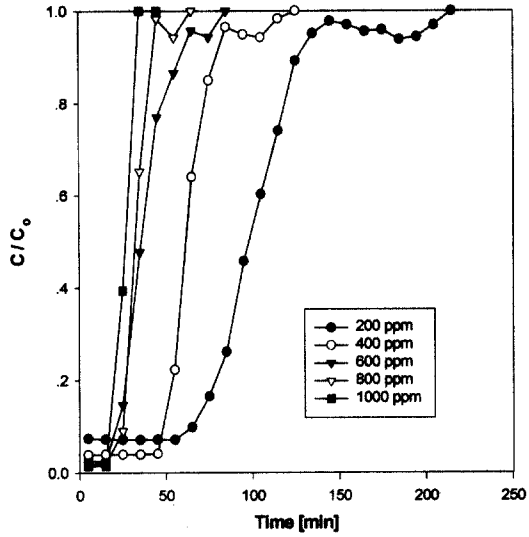


Fig. 6. Effect of carbon tetrachloride concentration on the adsorption characteristics of activated carbon fiber

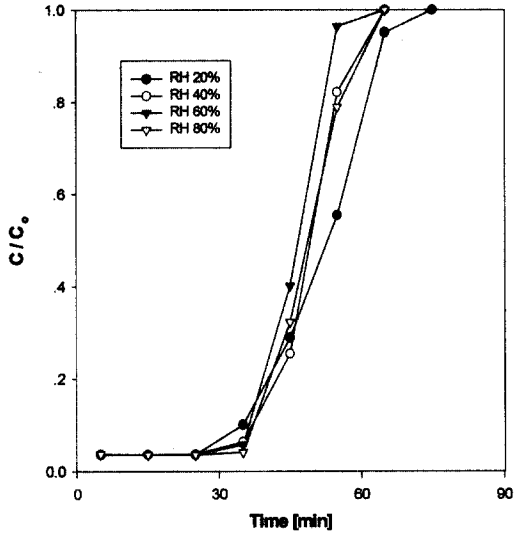


Fig. 7. Effect of humidity on the adsorption characteristics of activated carbon fiber

가장 높게 나타났다

(2) 습도의 영향

일반적으로 작업장의 습도는 흡착제의 흡착성능에 가장 큰 영향을 미치는 인자 중의 하나이다. 수분의 영향은 흡착질에 따라 3가지의 형태[5]로 영향을 미치는데 첫째 흡착성능이 향상되는 경우로 수용성이며 가수분해되는 흡착질의 경우이고, 둘째로 흡착에 영향을 주지 않는 경우로 수용성이지만 가수분해되지 않는 흡착질의 경우이며, 셋째로 흡착이 감소하는 경우로 흡착질이 불용성인 경우이다. 본 연구에서 사용하는 흡착질인 사염화탄소는 불용성으로 세 번째에 해당한다.

활성탄소섬유를 흡착제로 하여 사염화탄소의 농도 400ppm을 기준으로 상대습도 20~80%에서 수분의 영향을 측정하여 Fig. 7에 나타내었다. 농도의 영향에서 나타난 결과처럼 실험 시작부터 약 4%의 파과가 일정시간 동안 이루어지다가 빠르게 전체 파과에 도달함을 알 수 있었다. 초기 파과시간은 상대습도 60%까지 25분으로 일정하였으나 상대습도80%의 경우는 35분에 시작되었는데, 불용성인 유기 증기는 건조된 활성탄의 경우 습도의 영향을 받지 않는다는 Jonas 등[5]에 의한 연구결과와 일치하였다. 또한, 주입농도의 10% 파과시간은 농도의 경우와는 달리 35분으로 일정하게 나타났다. 이때의 흡착량은 Fig. 8

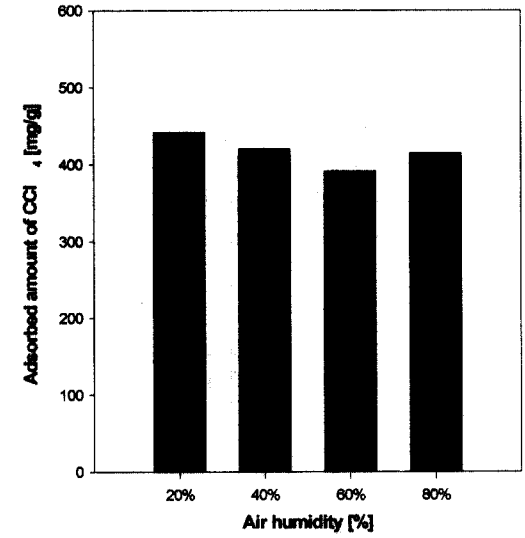


Fig. 8. Adsorbed amount of carbon tetrachloride by air humidity change

로서, 상대습도가 증가함에 따라 흡착량의 변화가 거의 없이 나타났다. 이로써, 활성탄소섬유는 습도의 영향을 거의 받지 않는다는 것을 알 수 있었다.

3.4. 방독마스크 정화통의 파과특성

정화통 실험은 전구물질 중 제거효율이 가장 우수한 cellulose계를 felt 상태로 충전하여 실시

하였다. 활성탄소섬유의 충전량을 2g, 3g으로, 주입농도를 250~450ppm으로 변화시켰을 경우의 흡착특성을 Fig. 9와 Fig. 10에 나타내었다. 초기 파과시간은 활성탄소섬유의 충전량이 2g인 경우 약 2분, 활성탄소섬유의 충전량이 3g인 경우 6분에서 나타났으며, 파과곡선의 상승형태는 거의

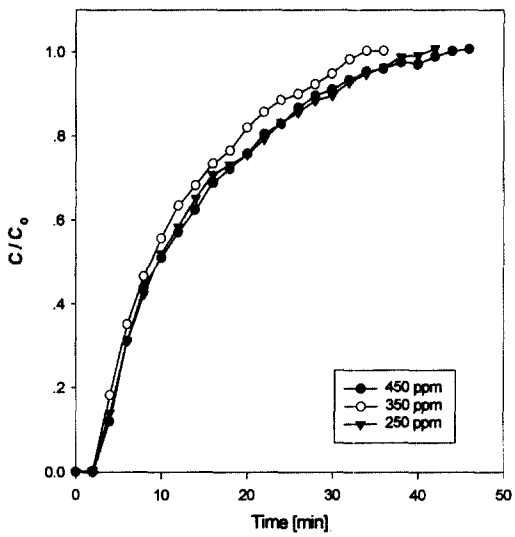


Fig. 9. Effect of concentration on the adsorption characteristics of respirator cartridge packed with activated carbon fiber(2 sheets)

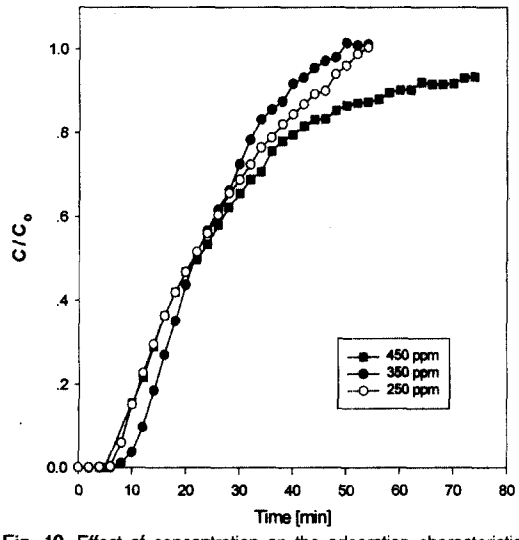


Fig. 10. Effect of concentration on the adsorption characteristics of respirator cartridge packed with activated carbon fiber(3 sheets)

일정함을 알 수 있었다. Nelson 등[7]은 파과곡선은 대칭적으로 S자 형태의 움직임을 나타내며, 농도가 낮을수록 더 긴 파과시간을 보인다고 하였으며, 본 연구 결과는 충전량이 비교적 작아 S자 형태는 완전히 나타나지는 않았다. 또한, 이때의 흡착량은 농도가 증가할수록 증가하였다.

3.5. 활성탄소섬유의 압력강하 및 흡착등온

활성탄소섬유를 정화통의 흡착제로 사용하기 위하여는 작업자의 호흡에 영향을 주는 활성탄소섬유의 충진량에 따른 압력강하를 측정하여야 한다.

Fig. 11은 ACF의 충전량을 변화시켜 압력강하를 측정하여 나타낸 것이다. Felt 상태인ACF의 평균 두께는 3.8mm이었으며, 같은 활성탄소섬유의 매수에서 선속도에 비례하여 압력 차이를 나타내었으며 선형적인 관계를 가지고 있음을 알 수 있다.

Fig. 12는 흡착 평형값을 구하기 위하여 Cahn balance를 사용한 실험의 결과로 사염화탄소의 농도를 50~1000ppm까지 변화시켜가면서 298.15K에서 흡착제 단위 g당 무게변화를 나타낸 것이다. 일정온도에서 무게변화는 농도가 증가함에 따라 증가하여 1000ppm에서 ACF g당 50% 이상의 무게변화를 나타내었다. 이 흡착 평형값을 이용하여 298.15K에서 2개의 파라메타를 갖는 Freundlich식과 Langmuir식으로 Fig. 13에 나타내었는데 이

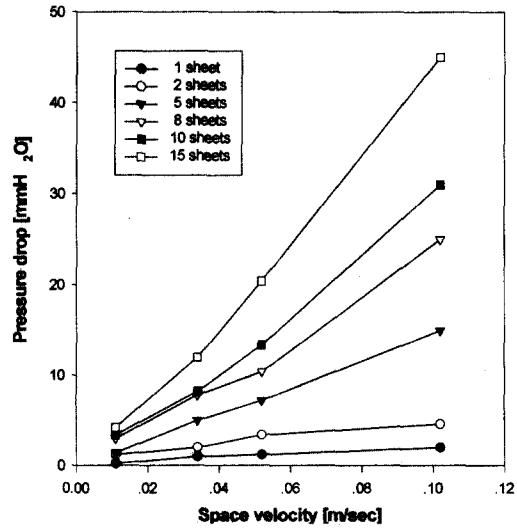


Fig. 11. Pressure drop of activated carbon fiber

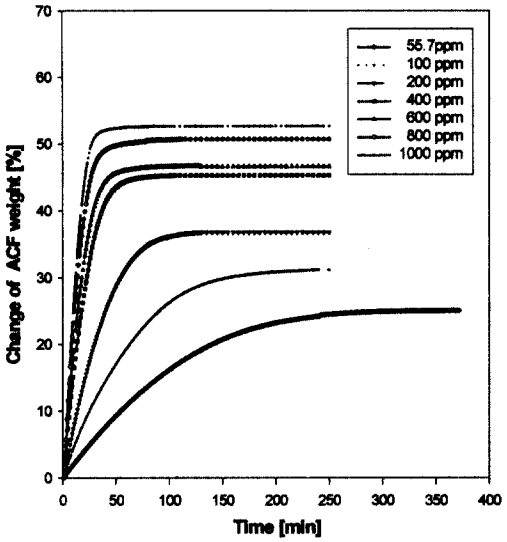


Fig. 12. Change of ACF weight by concentration of carbon tetrachloride at the Cahn balance experiment

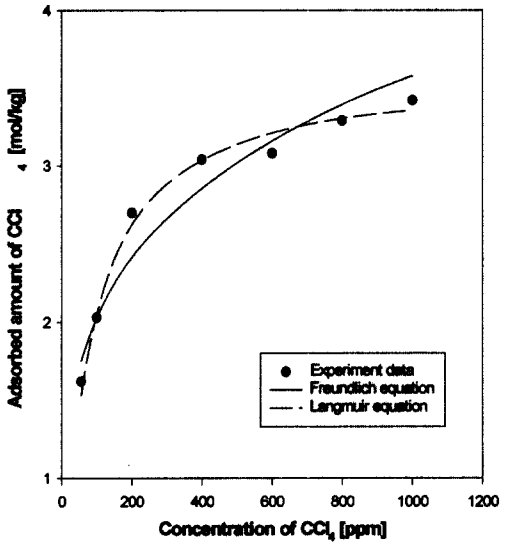


Fig. 13. Comparison of calculated and experimented data for the adsorption of carbon tetrachloride on the ACF at 298.15K

때의 계수값은 다음과 같다.

Freundlich Equation : $Q = A \times P^{\frac{1}{N}}$

A=1.261 N=4.041

Ave. error = 5.09(%)

Langmuir Equation : $Q = \frac{A \times P}{1 + B \times P}$

A=0.697 B=0.193

Ave. error = 2.32(%)

흡착평형 실험값은 Freundlich식과 Langmuir식 중 Langmuir식에 잘 일치하고 있음을 알 수 있었으며, 이 값들은 파과곡선의 예측에 사용할 수 있다.

4. 결 론

유기용제용 방독마스크 정화통의 새로운 흡착제로서 ACF를 이용하여 유해물질의 농도 및 습도 변화에 따른 흡착특성과 흡착평형을 측정하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 전구물질이 각각 다른 활성탄소섬유의 흡착능력의 변화를 분석하여 cellulose>pitch> phenol> PAN계 순으로 제거효율이 우수하였으며, 이때 cellulose계 활성탄소섬유의 흡착량은 0.569g/g ACF로 가장 높게 나타났다.

2. 활성탄소섬유는 주입농도가 400ppm일 경우 상대습도 20~80% 사이에서 상대습도의 변화에 따라 흡착량의 변화가 거의 없었으며, 파과시간 상승속도 또한 거의 일정하게 나타났다.

3. 흡착평형실험으로부터 구한 흡착등온곡선이 Freundlich식과 Langmuir식 중 Langmuir식에 잘 일치하였으며, 이때의 계수값은 A는 0.697, B는 0.193이다.

4. 선속도 0.011m/s에서 활성탄소섬유의 압력강하는 2장 충전하였을 경우 1.2mmH_2O였으나 15장인 경우는 4.2mmH_2O였으며, 선속도가 0.102 m/s에서는 각각 4.6mmH_2O, 45mmH_2O으로 나타나는 등 선속도에 따라 압력강하는 선형적으로 증가하였다.

참고문헌

1) J. F. Stampfer, "Respirator canister evaluation for nine selected organic vapors", Am. Ind. Hyg. Assoc. J., Vol. 43, pp. 319~328, 1982.
2) P. M. Swerengen, S. C. Weaver, "Respirator cartridge study using organic vapor mixtures", Am. Ind. Hyg. Assoc. J., Vol. 49, pp. 70~74, 1988.
3) G. O. Wood, "Effects of air temperature and humidities on efficiencies and lifetimes of air-

purifying chemical respirator cartridges tested against methyl iodide", Am. Ind. Hyg. Assoc. J., Vol. 46, pp. 251~256, 1985.

4) H. J. Cohen, E. T. Zellers, R. P. Garrison, "Development of a evaluating the service lives of organic vapor cartridges : Result so laboratory testing using carbon tetrachloride. Part Ⅱ: humidity effects", Am. Ind. Hyg. Assoc. J., Vol. 51, pp. 575~580, 1990.
5) L. A. Jonas, E. B. Sanone, T. S. Farris, "The effect of moisture on the adsorption of cloroform by active carbon", Am. Ind. Hyg. Assoc. J., Vol. 46, pp. 20~23, 1985.
6) M. Suzuki, "Activated Carbon Fiber : Fundamentals and Applications", Carbon, Vol. 32, pp. 577~586, 1994.
7) G. O. Nelson, C. A. Harder, B. E. Bigler, "Respirator cartridge efficiency studies : Ⅷ. Summary and Conclusion", Am. Ind. Hyg. Assoc. J. Vol. 37, pp. 205~216, 1976.
8) T. Nitta, T. Suzuki, T. Katayama, "Gas-phase Adsorption Equilibria for Aceton, Diethylether, Methanol, and Water on Activated Carbon Fiber", J. Chem. Eng. Japan, Vol. 24, No. 2, pp. 160~165, 1991.
9) M. P. Cal, S. M. Larson, M. J. Rood., "Experimental and Modeled Results Describing the Adsorption of Acetone and Benzene onto Activated Carbon Fibers", Environmental Progress, Vol. 13, No. 1, pp. 26~30, 1994.