

Technical Review

Assessment and Evaluation of Impregnated Activated Carbons

Jung-Min Lee[▲]Chemical Process and Engineering Center, Applied and Engineering Chemistry Division,
Korea Research Institute of Chemical Technology, P.O. Box 107, Yusong, Taejeon 305-600, Korea[▲]e-mail: jmlee@kriect.re.kr

(Received January 4, 2001; accepted January 19, 2001)

1. 서 론

군사용 활성탄은 주로 기존의 활성탄소에 특정한 금속염을 함침시킨 것으로서, 기존 활성탄소의 흡착력과 금속염에 의한 촉매적 성능을 가미시킨 것이다. 이러한 활성탄소를 일명 침착 활성탄소라고도 하고, 이는 대부분 독성 기체에 대한 제거제로 활용되고 있기 때문에 그 기본 담체로서 기상용 활성탄을 이용하며 그 성능은 제거하고자 하는 기체의 종류와 쓰이는 용도 등에 따라 물성 및 금속염의 화학적 성질이 매우 다양하나, 일반적으로는 비표면적이 약 800~900 m²/g에 달하며 20Å 이하의 미시세공(micropore)이 잘 발달된 것이 특징이다.

기존 활성탄의 활용은 1700년대 부터이나, 침착 활성탄소의 실용화는 세계 제1차 대전 중 군사용으로부터 시작되었으며, 제2차 세계대전 중에는 군사용 독성 가스 마스크용으로 매우 많이 활용되었다. 최근에는 군사용으로 뿐만 아니라 각종 산업용 유독가스의 흡착 처리제 및 민수용 가스 마스크, 그리고 화학공업용 촉매, 정수용, 공기청정제 등 그 용도가 광범위하다. 이러한 침착 활성탄소의 물성 및 특성은 주로 기본원료인 활성탄 및 금속염에 따라 결정되어진다.

현재 국내의 침착 활성탄소 수요량은 군사용을 포함하여 연간 약 1000톤에 이르며 거의 전량 수입에 의존하고 자세한 자료는 알려진바 드물다. 특히 군사용 활성탄 제조에 대한 자료는 각국의 국방상 전략적 가치를 갖는 만큼 찾아보기가 힘들고, 제조 자체적인 know-how가 많기 때문에 세계적으로 몇몇 강대국에서만 생산 공급하고 있다. 국내 수요의 침착 활성탄소는 전량 일본, 미국등지에서의 수입에 의존하고 있어 고품위 침착 활성탄소는 국산화가 이루어져야 된다고 생각한다. 또한 군사용 침착 활성탄소의 국산화는 방위용 전략적 가치를 가지므로 그 중요성은 크다고 하겠다.

침착 활성탄소의 독가스에 대한 흡착은 물리적 및 화학적 흡착이 동시에 일어나며 이의 총괄치가 전체 흡착량으로 표시된다. 보통 화학 흡착량은 침착 물질이 어느 정도 증가할수록 증가하나 상대적으로 물리흡착 성능이 감소한다. 따라서 침착 활성탄소는 그 용도에 따라 침착 물질의 양 및 종류가 결정되며 기본적으로 지지체인 활성탄소의 물리적 성질에도 크게 관여된다. 그러므로 군사용 침착 활성탄소의 제조 원리, 분석 과 제조, 활용분야, 평가방법 등을 고찰하고자 한다.

2. 침착 활성탄소의 용도 및 구성

침착 활성탄소의 활용분야를 특수용도와 일반용도로 분류하여 볼 수 있다. 첫째로 침착 활성탄소의 특수용도로는 예를 들어 군사용, 핵공업용 등으로 들 수 있다. 군사용으로는 화학전에서 사용되는 유독성 가스의 방어 장비로 독가스 마스크에 쓰이는 흡착제가 대표적이며 그밖에도 유사시 각 건물 등의 외부 독성가스로부터 공기오염 방지를 위한 필터 process 등이 있다. 또한 핵 공업용으로는 핵발전소 등지에서 경수로, 중수로, 내부 냉각수의 핵 오염에 의한 활성도의 증가를 침착 활성탄소에 의하여 조절하는 경우가 있으며, 핵발전소 연안의 유출 폐수에 누출된 핵 오염물질의 제거에 이용되기도 한다. 또한 이밖에도 전자 산업 등에서 필수적인 청정실의 청정공기 유지 등에 침착 활성탄소가 다량 쓰이고 있다. 그리고 침착 활성탄소의 일반용도로는 각종 산업현장에서 배출되는 독성가스의 흡착반응에 의한 공기 오염물질의 제거나, 폐수처리장이나 공해원 등에서 필수적으로 착용하는 민수용 가스마스크의 흡착제로서 사용된다. 이들 공해처리용이나 민수용 흡착제는 접하는 가스종류에 따라 제품 및 물성이 다양하며, 할로겐 gas 용, 암모니아용, CO용, 소방용, 청산가스용 등 여러 가지가 있다. 침착 활성탄소는 이밖에도 가정용 음료수 세정용으로서 Ag이온(침착된 물질)에 의한 수돗물로서 염소이온의 제거, 박테리아의 번식방지와 살균작용 등과 같은 흡착제로 이용되고 있다. 또한 냉장고 탈취제와 같은 악취가스의 제거제로도 활용이 된다. 그러나, 침착 활성탄소의 일반적 용도 중 가장 크게 쓰이고 있는 사항은 석유화학에서의 촉매 활용이다. 여러 연구가들에 의하여 염소화 고분자 반응에서의 불균일계 담지 촉매는 활성탄을 담체로 한 금속촉매가 가장 효과가 좋음이 밝혀졌다.

침착 활성탄소의 제조원료는 표 1에 나열하였듯이 용도에 따라 매우 다양하다. 이들 침착 활성탄소는 크게 군사용과 일반 민수용 흡착제, 그리고 반응용 촉매 등으로 나눌 수 있다. 또한 침착 활성탄소의 기본성분은 기존의 활성탄 및 침착물질이며, 방독 마스크와 같은 독성 gas 흡착제로는 기상용 활성탄소가 기본 물질이다. 또한 표 1에 보인 바와 같이 침착 물질은 금속염 이외에도 침착된 금속염의 활성을 높이기 위한 첨가물질이 추가되어 있는 경우가 많다.

또한, 최근에는 반도체 산업과 생명공학 연구에 필수적인 청정공기 동반시설이 절실해짐에 따라 침착 활성탄을 이용하는

표 1. 침착 활성탄소의 구성

용도	활성탄 종류	침착물질		작용	비고
		금속염	첨가물		
군사용 gas-mask	ASC	기상용	Cu, Cr (Ar)	NH ₄ , CO ₂ , 붕산, 피리딘	흡착, 분해
일반 마스크용	ASB	기상용	Cu, boric acid	NH ₄ , CO ₂ , etc.	흡착, 반응
	SO _x 제거	기상용	Cu, Kg, Cr	NaOH	흡착, 반응
	H ₂ S 제거	기상용	Fe, Pt	NaOH	흡착, 반응
	CO ₂ 제거	기상용	Pt, Pd	-	흡착, 반응
	NO _x 제거	기상용	황화철	H ₂ SO ₄	흡착, 반응
	할로겐 gas	기상용	코발트, 옥사이드	NaOH	흡착, 반응
	수은가스	기상용		H ₂ SO ₄	흡착, 반응
음료수세정용	액상용	액상용	Ag	-	흡착, 살균
핵발전소용	액상용	액상용	oxine, Se	-	동위원소 농도조절 핵오염 물질 제거제
담배 필터용	액상용	액상용	Cu, Mg	-	독성가스 흡착 mild 등, 외제담배

경우가 흔히 있으며, 이에 대한 연구는 가까운 일본 등지에서 활발히 진행되고 있다.

보고에 의하면 군사용 침착 활성탄소는 1차 세계대전 말부터 활용되어 왔으나 세계 2차 대전때 가장 활발히 연구하여 활용되었고 기상용으로 적합한 야자각을 원료로 한 활성탄이 기본 담체로 활용되었다. 그러나 제2차 세계대전 중 연합군의 야자각 활성탄 수급이 어려워지자 미국 등지에서 갈탄 등을 이용한 활성탄소를 기본 물질로 하는 연구가 진행되어 현재는 이 두 가지 형태가 시판되고 있다.

미국은 ASC 제조방법에 대하여 2차 세계대전이 종식된 후에 액상용액을 이용한 군사용 침착 활성탄소의 시약성분을 밝힌 바가 있으나 확실한 정보는 보고하지 않았다. 그러나 미국 내의 국방관련 연구를 지속적으로 추진하면서 점차적으로 개량도 하고 기존의 제조 방법 등 관련 기술이 1960년대 말경부터 미국의 NTIS report라는 것을 통하여 공개되었고 학술적으로 mechanism 규명 등이 활발하게 연구를 수행하였고 그 내용도 발표되었다고 생각된다.

표 2는 그 동안에 발표된 보고서 및 문헌의 내용을 참조하여 군사용 침착 활성탄소의 침착물질을 제거가스에 따라 분류하여 나열하였다. 그러나 그 이외의 독성가스에 대한 국내의 군사용으로 수입되는 침착 활성탄소를 입수하여 비교 분석하여

표 2. 군사용 침착 활성탄소의 용도별 침착 성분

제거가스	침착물질	첨가물
HCN	Cu, Id, Pt	피리딘, 암모늄 이온
HCl	Cu, Cu, oxide	-
CNCl	Cu, Cr, Cu/Cr, Pt, Ag	피리딘, H ₃ BO ₃
COCl ₂	Cu, Cr, Ag	F ₃ BO ₃ , NH ₃ , OH

본 결과 잘 일치됨을 알 수 있다.

침착 활성탄소는 군사용 이외에도 석유화학 공업에서 촉매로 많이 활용되고 있다. 이는 기존 활성탄소 담체의 특성 때문이며 Ogura 등은 특히 고분자 재료생산에 중요한 염소화 반응류 등에 가장 적합한 촉매라는 입증을 실험으로 밝혔다.

다음 표 3은 촉매용 침착 활성탄소의 성분 및 용도에 대하여 정리하여 보았다.

3. 침착 활성탄소의 제조방법

3.1. 제조방법 및 원리

침착 활성탄소의 제조공정은 촉매 제조방법 중 가장 간단하

표 3. 화학반응 촉매용 침착 활성탄소의 성분 및 작용

침착물질	반응물	제품	용도	비고
?	Cl ₂ + CO ₂	포스겐	특수가스 군사용	군사용
Pd	maleic + fumaric	글리콜	제약	제약공업
Hg, HgCl ₂	C ₂ H ₂	염화비닐	비닐공업	고분자
Pd + SiO ₂	carboxylic acid	비닐에스테르	비닐공업	고분자
HNO ₃	C ₂ H ₂ + HF	vinyl	특수재료	불소수지
Ni	불포화지방 + H ₂	포화지방	식용류	식품
Fe	황화철	철	철강정제	철강산업
?	RCOOH + NaOH	RCOONa	비누	
Mgo	원당	백설탕	제당	
Pt, Ni, Cu	olefin류	다양 (50여가지)	석유화학 공업	

표 4. 침착 활성탄소의 제조방법 및 특성

침착 방법	장점	단점	비고
액상법 Excess solvent method	<input type="radio"/> 운전이 쉽다. <input type="radio"/> 시료의 손실이 없다	<input type="radio"/> 침착량이 많지 않다. <input type="radio"/> 제품의 질이 떨어진다.	부적합
액상법 Incipient wetness method	<input type="radio"/> 운전이 쉽다. <input type="radio"/> 침착량 조절이 쉽다. <input type="radio"/> 제품의 조절이 쉽다.	<input type="radio"/> 시료의 손실이 있다	양호
기상법	<input type="radio"/> 제품의 질이 매우 좋다.	<input type="radio"/> 운전이 어렵다. <input type="radio"/> 비용이 많이 든다. <input type="radio"/> 침착량 조절이 난이하다	

며 여러 가지 제조공정 중 일반적으로 많이 이용되는 제조방법은 함침법에 근간을 두고 있다. 이 방법은 금속염 용액에 활성탄을 담그어 활성탄의 세공 깊숙이 금속염을 함침 시킨 다음 후처리에 의한 활성화를 이루는 것이다. 함침법은 그 공정에 따라 표 4에 보인 바와 같이 액상법과 기상법으로 나뉘 수 있으며 각각 제품의 사용목적에 따라서 장, 단점이 있다. 군사용 침착 활성탄소의 경우는 일반적으로 액상 함침법에 의하여 제조를 한다고 보고되어 있고, 그에 대한 각 단계별 공정의 원리를 소개하면 다음과 같다.

① 활성탄소 시료의 전처리

활성탄소는 미세기공(20 Å 이하)이 잘 발달된 다공성 물질이며 또한 흡착력이 강하여 보통 대기 중에서 상당량의 물과 유기물을 함유하고 있다. 따라서 용액에 의한 함침을 하기 전에 이들 이물질들을 거의 완전히 제거하여 줄 필요가 있다. 이 과정은 활성탄소를 진공 가열탈착에 의하여 이루어진다. 그러나 공업적으로는 상압에서 가열에 의한 처리만으로도 충분하다.

② 침착용액(ASC, ASB)의 제조

군사용 침착 활성탄소인 ASC 및 ASB는 각각 Cu²⁺, Cr⁶⁺가 함유되어 있으며 여기에 ASC는 AgNO₃가 ASB는 boric acid가 추가로 들어있다. 그런데 여기서 문제는 Cu이온은 +2가로 추가로 유지하여야만 하며 Cr이온은 +6가인 포화상태로 존재시켜야만 한다. 그렇지 않으면 독성가스에 대한 활성이 떨어진다. 액상 침착인 경우 위의 금속 ion을 직접 담지 시킬 수가 없기 때문에 금속 화합물을 특정한 용매에 녹여서 담지 하여야 한다. 따라서 시약으로서 basic copper carbonate, chromium (VI) oxide, AgNO₃ 및 ammonium carbonate를 일정농도의 암모니아수에 녹여서 제조하게 된다.

③ 함침과정

액상 함침법에 의한 침착 활성탄소의 함침 과정은 세부적인 기술에 따라 약간의 차이는 있으나 일종의 액상흡착과 비슷한 형태이다. 이는 처음에는 활성 탄소의 표면과 침착 용액이 접하게 되고 점차 시간이 지남에 따라 용액이 세공 속으로 빨려 들어가게 된다. 이때 세공 내부에는 압력차가 발생되고 따라서 어느 단계까지만 용액이 스며들게 된다. 좀 더 시간이 경과하면 용액중의 금속염 성분들이 표면에 흡착을 이루게 된다. 이때 가장 큰 변수는 용매의 농도, 점도, 온도 등이다. 그러나

함침 후의 활성탄의 세공들은 함침 전에 비해 침착물의 흡착 등에 의해 세공모양의 변형 혹은 세공의 막힘 등으로 그 비표면적 및 세공 용적이 감소된다. 또한 침착물이 보다 깊숙히 그리고 균일하게 분포하여야 한다.

이러한 함침법을 이용하여 좀더 양질의 제품을 얻기 위하여 공업적으로 타당한 방법으로는 incipient wetness method가 가장 많이 활용되고 있다. 이 방법은 일명 dry method(건조방식)이라고도 불리며, 함침 과정은 다공성 물질이 함유할 수 있는 세공용적 만큼의 침착 용액을 활성탄소의 시료의 소량씩 주입하면서 시료를 강렬히 저어 주어서 이루어지게 된다.

④ 건조과정

함침된 침착 활성탄소를 건조시켜 용매를 제거하고 침착물만을 세공표면에 잔류하게 하는 과정이다. 그런데 침착 활성탄소의 건조과정은 단순한 건조과정과는 좀 다르다. 즉, 150°C로 공기 분위기 하에서 3시간 정도 건조함으로써 용매의 휘발뿐만 아니라 금속염을 활성화하게 한다. 따라서 이 건조과정을 거쳐야만 침착 활성탄소는 독성가스에 대한 활성을 갖게 되는 것이다.

활성탄과 같은 다공성 물질은 내부 깊숙한 미세세공내에 용매까지도 완전 건조하는데 상당한 시간이 소요되며 또 금속염의 공기와의 접촉을 위하여 강제 공기 순환식 건조하는 것이 바람직하다.

⑤ 밀폐보관

제조된 침착 활성탄소는 공기중 이물질에 의하여 독성가스에 대한 활성이 저하될 가능성이 있다. 따라서 이의 방지를 위하여 제품을 밀폐용기에 보관하여야 한다.

3.2. 침착용액의 제조

군사적 용도로 쓰이는 침착 활성탄소를 제조하기 위한 액상 침착용액은 Cu, Cr, 그리고 Ag 등과 같은 금속성분이 함유되어 있으며, 이와 더불어 NH₃와 CO₂ 이온등이 일정량 함유되어 있다. Francis 등은 60년대 특허를 통하여 ASC용액은 Cu²⁺, Cr⁶⁺, AgNO₃ 상태의 금속 성분의 독성가스에 대한 활성이 강하게 나타난다고 알려져 있다. 그리고 ASC 용액의 구성으로서 Cu²⁺ 이온금속은 basic copper carbonate, Cr⁶⁺ 이온금속은 chromic acid, AgNO₃ 용액의 혼합물로 이루어져 있고, 이 용액의 제조 순서는 다음과 같다.

- copper, ammonia, CO₂ 용액의 제조.
- Cu, 암모니아 용액의 안정화 단계.
- chromium을 조금씩 넣어 주면서 강하게 젖는다.

이렇게 하여 만들어진 시료는 CNCl, HCN, Ph-osgene, arsine 등에 활성이 좋다고 알려져 있다.

그러나 ASC용액에 대하여 구체적인 합성법을 밝힌 문헌은 찾아보기가 매우 힘들며, 최근에 Deitz등이 다음과 같은 제법을 밝히고 있으며 이렇게 얻어진 시료가 군사용으로 시판되는 그것과 일치함을 X-ray분석 관찰로 증명하였다.

- ammonium carbonate를 IN의 암모니아 수용액 녹인다.
- basic copper carbonate를 ammonium carbonate의 용액에 녹인다.
- 위 용액의 크롬화합물을 섞어 반응시킨다.

3.3. 활성화(후처리)

침착 용액으로부터 함침된 침착 활성탄소는 150~170°C 분위기 하에서 공기 중 산소와 결합함으로써 이루어진다. 그러나 온도가 250°C 이상이 되면 침착물의 비활성화가 이루어지므로 주의하여야 한다.

3.4. 침착 활성탄소의 제조장치

침착 활성탄소의 제조에 있어서 가장 중요한 장치인 제조장치를 excess solvent방법, incipient wetness방법 그리고 기상 승화법으로 나누어 각 특성을 표 5에 비교 요약하였다.

이들 제조방식 및 장치 중에서 가장 많이 쓰이는 방식은 incipient wetness 방식이며 또 이를 이용한 공정의 운전은 비교적 용이하며 제품의 물성도 양호한 것으로 알려져 있다. 그러나 기상 승화법은 아직 연구단계에 있으며 공정의 운전 및 제품의 물성 조절 등이 어려워 아직 사용되어지는 않는 것 같다. 그러나 이 방법은 제품의 물리적인 특성은 매우 양호하며 화학적인 문제는 아직 연구단계인 듯 하다.

표 5. 제조방식에 따른 장치의 형식 분류

제조 방식	장치형상	조업의 연속성	자료의 상태
excess solvent 방식	고정층	회분식	잠김상태
	수송층	연속식	
incipient wetness 방식	유동층	회분식	건조상태 (습윤)
	수송층	연속식	
기상 승화법	고정층	회분식	건조상태

표 6. 독가스 제거용 침착 활성탄소의 종류에 따른 침착 물질

종류	침착 물질	제거가스	사용시기
A, B	Cu ²⁺ O	PS, CG	Word war I, II
AS	CuO, AgNO ₃	SA	Word war II
ASC	CuO, AgNO ₃ , CrO ₃	CG, CK, AC, SA 등	"
ASB	CuO, AgNO ₃ , H ₃ BO ₃	"	"
ASV	CuO, AgNO ₃ , V ₂ O ₅	"	after Word war
ASM	CuO, AgNO ₃ , Mo	"	"
기타	hexamine, thiocyanate, soda lime 등		Word war II

4. 침착 활성탄소의 제조

침착 활성탄소를 제조하는데 사용되는 일반적인 공정은 앞에서 논한바와 같으며 본 제조공정에서 중요한 항목은 독가스의 종류와 용도에 따라 침착물질도 다르게 되고, 활성탄의 특성, 침착용액의 특성 등에 따라 제조공정이 다르게 된다. 따라서 여기서는 제조에서 도출될 수 있는 특성을 중심으로 제조 원료, 제품의 특성등을 논하여 보고자 한다.

4.1. 침착물질

독가스 흡수용 침착 활성탄소는 일반적으로 A, B, AS, ASC, ASB, ASV, ASM 등으로 명명되고 있으며 이 명명은 침착 물질의 종류와 관계가 있다. 기본적으로 침착 물질은 구리이온(Cu²⁺)이 공통적으로 담지 되어 있으며 이들 물질은 대부분 산화물질로서 존재한다. 초기에는 단순히 Cu²⁺ 이온만 함유된 A, B, AS 침착 활성탄소가 사용되었으나 이의 활성을 더욱 높이기 위하여 AgNO₃, Cr, H₃PO₃, V, Mo 등과 같이 심지어 tartaric acid, pyridine, picoline, triethylene diamine(DABCO) 등과 같은 화학물질 등 다양한 물질이 추가로 첨가되었다.

침착 물질은 제거하려는 독가스의 종류, 사용되는 장소의 환경, 기타 특정한 조건에 따라 달라질 수 있으나, 최근에 가장 흔히 쓰이고 있는 것은 ASC이다. 또한 지금까지 알려진 제품 중 ASC가 가장 활성이 좋은 것으로 밝혀져 있으며 제조도 비교적 용이하고 제조 비용이 적은 잇점이 있다.

독가스 제거용 침착 활성탄소는 침착 물질에 의한 화학적 흡착과 활성탄소의 물리적 흡착 성능을 동시에 갖으며 화학적 활성은 주로 독가스 중 시안류 가스의 제거에 그 중점이 있으며 시안류 이외 아르신 등은 AgNO₃와 관계가 있다. 그리고 나머지는 화학적 결합보다는 물리적 흡착 성능에 기인된다.

다음 표 6에 독가스 제거용 침착 활성탄을 제조하기 위한 침착 용액의 종류에 따른 대표적인 성분과 그 용도를 나타내었다.

4.2. 활성탄소

4.2.1. 활성탄소의 특성

침착 활성탄소의 사양 중 빼놓을 수 없는 것이 basis가 되는 활성탄소의 물리적 성질이다. 흔히 활성탄소는 세공이 매우 잘 발달되어 있는 것으로 알려져 있지만 크게 기상용과 액상용으로 분류된다. 보통 기상용은 미세공(micropore)이 70% 이상으

로 잘 발달된 반면 macropore가 적다. 반면 액상용은 미세공보다는 macropore가 중요한 항목이다.

독가스 제거용 침착 활성탄소는 macro 보다는 micropore 가 더욱 중요하긴 하지만 특정기체에 있어서는 오히려 macro가 유리할 수도 있다. 예를 들어 분자 크기가 작은 시안류 가스는 micro가 유리하나 vapor로 존재하기 쉬운 독성물질은 macro가 유리하다.

따라서 침착 활성탄소를 제조하기 위한 활성탄소의 구조적 특성 선택은 사용되는 용도에 따라 다소 차이가 있다. 그러나 가급적이면 세공이 잘 발달될수록 유리한 것으로 알려져 있다.

활성탄소 자체는 탄소물질을 활성화시킨 것이므로 기계적 성질이 탄소에 비해 약하다. 즉 세공율이 높을수록 기계적 성질이 떨어진다. 그런데 침착 활성탄소의 제조 과정 중 침착 과정에서 금속염에 의한 침착 과정이 이루어지는데 이때 세공구조가 바뀔 수 있으며, 만약 활성탄소의 기계적 강도가 너무 약하면 문제가 발생할 수도 있다. 아울러 시제품 침착 활성탄소의 기계적 성질 또한 중요하다.

활성탄소의 물리적 성질은 제조원료에 가장 큰 영향을 받으며 지금까지의 활성탄소 제조 공정상 크게 야자각을 이용한 것과 갈탄을 이용한 것 등 두 가지로 볼 수 있다. 야자각을 이용한 활성탄소는 갈탄 활성탄소에 비해 미세공(micropore)이 매우 잘 발달되어 있으며 기계적 성질이 매우 좋다. 그러나 야자각 활성탄소는 갈탄에 비해 가격이 비싸다. 세계 제 2차 대전 중 초반기에는 야자각 활성탄소를 이용한 침착 활성탄소가 많이 이용되었으나 이의 원료수급이 어려워지자 갈탄 활성탄소를 이용하게 되었다. 특히 최근에는 갈탄을 이용한 활성탄소의 물리적 성질이 크게 개선되어 이를 많이 이용하기도 한다.

침착 활성탄소의 화학적 성질에 큰 영향을 미치는 것 중의 하나는 침착 물질과 활성탄소 표면과의 간섭 작용이다. 일반적으로 활성탄소가 담체인 경우 표면의 금속물질과는 화학적으로 무관하다. 그러나 활성탄소 내에 존재할 가능성이 있는 타금속 혹은 이물질 등은 침착 물질에 poison 영향을 줄 가능성이 높다. 이 현상은 갈탄을 원료로 한 활성탄소에서 나타날 가능성이 있는데 주로 활성탄소 제조 중 활성화 공정에 의한 불순물 영향이다. 활성탄소 제조 공정 중 활성화 단계는 흔히 쓰이는 대표적인 것이 수증기를 이용한 것과 일반 산소를 이용한 것 등과 $ZnCl_2$ 또는 CO_2 를 이용한 것이 있는데, $ZnCl_2$ 를 이용한 활성탄소의 경우 침착 성분의 poison 영향이 큰 것으로 밝혀져 있다. 이는 활성탄소 표면에 존재하는 Zn의 영향인 것으로 사료된다.

결론적으로 침착 활성탄소의 기본 담체인 활성탄소의 물성은 다음의 조건을 만족시켜야 한다.

- 세공경이 잘 발달된 기상용 활성탄소일 것(macropore 70% 이상)
- 비표면적이 클 것 ($1000 \text{ m}^2/\text{g}$)
- 기계적 강도가 클 것
- 불순물이 함유되지 않은 순수한 상태일 것
- 12-30 mesh 의 입자형 활성탄소

4.2.2. 활성탄소의 물성 분석

활성탄소의 물성은 크게 물리적 및 화학적으로 나뉘며 항목으로는 비표면적, 세공경분포, 기계적 강도 및 화학적 성질이 있으며, 기본적인 물성으로는 겉보기 밀도와 진밀도 그리고 입자크기 등이 있으나 침착 활성탄소의 원료로 사용되는 데는 비표면적 및 세공경 분포가 우선적으로 중요하다고 생각된다.

① 비표면적

일반적으로 비표면적 측정 방법 중 가장 흔히 쓰이는 방법은 질소 등은 흡착에 의한 BET (Brunauer, Emmett, and Teller)에 의한 방법이다.

② 세공경분포

침착 활성탄소에 이용되기 위한 활성탄소의 세공분포의 측정 방법은 porosimeter 이용법과 질소 등은 흡착곡선에 의한 방법이 있는데 전자는 100\AA 이상의 mesopore 및 macropore에 응용되며 후자는 100\AA 이하의 meso- 및 micropore에 응용된다. 침착 활성탄소의 제조에 이용되는 활성탄소의 물성 시험 중, 이는 필수적이다.

4.3. 침착용액의 함침용액 및 함침특성

① 함침용액의 특성

침착 활성탄소 제조 중 가장 난해하다고 할 수 있는 단계가 침착 용액의 제조이다. 침착시키고자 하는 모든 물질은 이 용액에 녹아야 하고, 이 용액이 활성탄소의 세공 깊숙이 담지되어야 할 것이다. 이러한 과정에서 중요한 문제는 침착 용액의 농도, 점도 및 활성탄소와의 친화성이다. 즉, 보다 더 많은 양의 침착물을 활성탄소에 함침시키기 위해서는 용액의 농도가 높아야 하지만 대신 점도가 상승할 수 있으므로 높은 농도에서 낮은 점도의 유지가 필요하다. 또한, 원하는 금속염의 농도를 얻기 위한 시약의 용해성도 매우 중요하다.

침착 활성탄소를 제조하기 위한 Whetlerite 용액에 사용되는 각종 시약은 대개 용해도가 보통의 용매에서 매우 낮으므로 특별한 기술이 요구되어진다. 또한 이의 용액 제조방법은 온도 및 시약의 첨가 순서에도 좌우되므로 특별한 주의가 필요하며, 최종적으로 자체 시약의 간섭에 의해 용액 중 반응이 일어나 결정을 석출시키기도 한다. 따라서 지금까지 알려진 Whetlerite 용액의 성분 및 최적함량은 표 7과 같다.

함침 용액이 활성탄소 표면에서 활성을 갖기 위해서는 다음의 조건이 필요하다. 즉, 구리이온이 +2가 이어야 하며 ASC

표 7. 대표적인 Whetlerite 용액의 최적 농도

Whetlerite sol'n	성분 및 최적 함량
ASC	Cu (8.5%), $AgNO_3$ (0.1-1.5%), CrO_3 (3.5%), CO_2 (8%), NH_3 (12%), balance water
ASB	ASC Whetlerite 중 CrO_3 대신 H_3BO_3 (Cu 비에 10.2-2)
ASMT	Mo (5%), Cu (12.5%), tartaric acid (8%), $AgNO_3$ (0.35%), CO_2 (9.2%), NH_3 (10.3%)
ASVT	V (3.6%), Cu (12.5%), NH_3 (13.3%), CO_2 (11%), T.A > (8%), Ag (2.2%)

인 경우 크롬이온이 반드시 +6가를 유지하여야 한다. 용액중 이의 유지를 위해 특별한 주의가 필요하다. 또한 최종 침착 활성탄소의 침착 물질도 반드시 이의 상태 유지가 필요하다.

Whetlerite 용액은 대기중 증기압에 의해 증발 가능성이 높으며 여러 성분으로 이루어져 있으므로 그 메커니즘이 복잡하다. 특히 암모니아 이온과 CO₂는 증기압이 매우 높으므로 용액중 이의 포집 능력이 중요하며 이의 유지를 위한 주의가 필요할 것이다. 또한 이의 균형이 깨어질 때 용액의 용해성 및 침착 활성탄소의 활성도와 직결되므로 특별한 주의가 필요하다.

② 함침특징

침착 활성탄소의 제조시 1차적으로 가장 중요한 과정은 함침이다. 함침은 대별해서 bulk 용액에 의한 세공내의 impregnation 및 세공벽에의 흡착 과정 등으로 볼 수 있다. 이의 두 과정은 동시에 일어나며 그로 인한 최종 금속염의 상태는 다를 수가 있다. 특히 ASC Whetlerite에서 크롬이온의 상태가 매우 불안정하므로 이의 불안정이 안정화될 가능성이 높다. 이에 대한 연구는 몇몇 연구자들에 의하여 실행된바 있는데, 구리 이온은 별문제가 없는 것으로 나타나 있으나 크롬이온의 메커니즘은 다양하며 변화가 심한 것으로 나타나 있다. 이를 나열된 사항으로 생각할 수 있다.

- charcoal + ASC 용액 → +6가의 Cr 흡착
- +6가 Cr 이온이 charcoal에 흡착 → +3가 Cr 이온 흡착으로 변화
- +3가 Cr 이온 흡착 → +3가 Cr 이온이 용액 및 charcoal에 존재
- +3가의 용액중 Cr 이온 → Cr³⁺가의 물질이 결정 침전.

이의 결과로 나타난 크롬 이온은 활성탄소 표면의 흡착보다는 bulk 용액에 의한 impregnation이 훨씬 유리하다. 실제 함침 과정 중 크롬의 흡착은 impregnated Cr에 비해 매우 적은 것으로 알려져 있다. 그러나 함침 시간에 따라서 다소간 차이가 있으므로 이의 조절이 필요할 것이다.

함침된 구리 및 크롬이온은 용액상으로 일부는 서로 화합물을 이룬다. 이 화합물은 액상중 녹아있는 암모니아 이온 및 CO₂ 이온에 기인된 것이다. 이는 침착 활성탄소 제조의 마지막 후처리 단계에서 산화상태로 되긴 하지만 여전히 화합물 형태로 존재한다. 그러나 이러한 용액의 자세한 메커니즘은 매

우 복잡하여 정확한 정보는 아직까지 밝혀지지 못한 것이 사실이다.

ASC, ASM, ASV, Whetlerite 용액의 활성탄소내의 함침 중 가장 특징적인 것은 Ag⁺ 이온일 것이다. 이 이온은 용액중 0.01~0.1%의 미량이며, 구리 및 첨가금속(Cr, Mo, V, etc.)과 마찬가지로 최종 침착 활성탄소에 담지 되는 양은 미지수이다. 그러나 Ag⁺ 이온은 Cu나 첨가 금속과는 달리 bulk 용액에 의한 함침보다는 활성탄소 표면에서의 흡착이 거의 지배적으로 알려져 있다. 따라서 Whetlerite 용액에 포함되는 Ag⁺ 이온은 미량이지만 침착 활성탄소에 함유되는 Ag⁺ 이온량은 그 보다 많아진다.

4.4. 침착물질 활성화

침착 활성탄소 제조의 마지막 단계인 활성화는 활성탄소 표면에 존재하는 각종 침착 물질을 산화시키는 과정이다. 산화기체로 보통의 경우 예열된 공기를 이용하기 때문에 흔히 건조과정과 비슷하다. 그러나 활성화 온도는 침착 활성탄소의 종류에 따라 다르며 특히 ASV나 ASMT 등은 300~400°C의 고온에서 행하므로 활성탄소의 발화에 특별히 주의하여야 하는 단점이 있다.

ASC 침착 활성탄소의 경우는 활성화 온도가 150~175°C이며 온도의 급격한 상승·하강이나 초과는 침착 활성탄소의 독가스에 대한 활성화 치명적인 결과를 초래할 수 있으므로 온도조절에 세심한 주의가 필요하다.

활성화가 이루어진 침착 활성탄소의 표면에 존재하는 침착 물질은 ASC인 경우 Cu는 Cu²⁺O, Cr은 Cr⁺⁶O₃ 및 Cu-Cr 화합 형태와 AgNO₃로서 존재하며 타 침착 활성탄소의 경우도 거의가 oxide 형태로 존재된다.

5. 침착 활성탄소의 물성 및 흡착

침착 활성탄소의 물성은 그 이용 목적에 따라 다소의 차이는 있으나 그 사용용도에 직접적인 영향을 끼치기 때문에 매우 중요한 항목이다. 군사적으로 쓰이는 침착 활성탄소는 제거하고자 하는 독성기체의 성질과 아울러 다루어져야 하며 따라서 물리적인 면과 화학적인 면등 양자가 함께 고려되어야 한다. 물리적인 면으로는 활성탄 자체의 사항으로 세공부피, 세공의 모양, 세공의 크기, 비표면적 등으로 나뉘 수 있으며,

표 8. 침착 활성탄소의 물성분석에 사용되는 시험항목

구분	시형항목	방법	관련사항
물리적	수은 충전시험 N ₂ , CO ₂ 기체등은 흡착	수은 porosimeter Kelvin식을 기초로 한 다수의 방법	흡착부피 물리 흡착량
비표면적	CO ₂ , N ₂ 등온흡착	BET method	물리 흡착량, 침착 물의 균일도
화학적	반응 test HCl test 금속물 분포도 침착물 상태검사	독가스에 대한 반응성 조사 HCl 흡착실험 반응성 조사 습식분식 X-ray, RTD, TPD, IR 등 다수	활성도 수명도 활성도 활성도

이 사항은 제거기체에 대한 물리적인 흡착과 침착물의 분포 등과 직접적인 관련이 된다. 또한 화학적인 사항으로서 침착 활성탄소에 내포되어 있는 침착물의 독가스에 대한 활성, 수명 등 여러 가지가 고려되어야 한다. 침착 활성탄소의 특성을 표시하기 위해 사용되는 시험항목을 일괄하여 살펴보면 표 8 과 같다.

이들 시험항목 중 독가스에 대한 흡착성 및 반응성과 수명 등은 가장 중요하게 취급되는 사항이며 이들 물성은 여러 가지 간접적인 방법에 의거하여 시험될 수 있다. 이러한 각 시험항목에 대한 시험방법이나 규제 등은 아직 표준화되어 있지 않고 단지 시판되어 있는 제품의 know-how에 묶여 있을 뿐이다.

5.1. 일반적인 물성분석

5.1.1. 비표면적

흡착제의 비표면적 측정방법은 기체의 운동론과 흡착 평형 관계 및 고체 표면에 관한 몇 가지 가정으로부터 유도한 BET 식이 가장 보편적으로 이용되고 있다.

BET식

$$\frac{P/P_o}{X(1-P/P_o)} = \frac{1}{X_m C} + \frac{C-1}{X_m C} \left(\frac{P}{P_o}\right)$$

여기서, $I = \frac{1}{X_m C}$ $S = \frac{C-1}{X_m C}$ 라 놓으면, $X_m = \frac{1}{I+S}$ 이다

- X_m : 단분자층 흡착용량(g/g or cm³/g)
- X : 흡착량(g/g or cm³/g)
- P : 피 흡착질의 증발압(mmHg)
- P_o : 피 흡착질의 포화 증기압(mmHg)
- C : 계에 따른 정수

비표면적의 계산

위의 BET식에 따라 종축을 $\{P/P_o/(X(1-P/P_o))\}$ 로 하고 횡축을 P/P_o 로 하여 그래프로 나타내면 거의 직선을 얻을 수가 있다. 따라서 일반적으로 활성탄은 흡착기체로서 질소를 이용하였을 때 100 torr 이하에서 직선을 얻을 수가 있다. 따라서 100 torr 이하의 측정치로부터 비표면적을 계산한다. 압력의 변화에 따라 흡착량을 측정하여 작성된 그래프로부터 접점과 기울기에 의하여 I 와 S 값을 각각 구할 수 있으며 여기서 X_m 값이 결정되어진다. X_m 의 값이 구해지면 다음의 식에 의해서 비표면적의 값이 계산되어진다.

$$S = 1 \frac{X_m}{M} N A_m \times 10^{-20}$$

$$= \frac{V_m}{22414} N A_m \times 10^{-20}$$

$$A_m = 1.091 \left(\frac{M}{\rho N}\right)^{2/3} \times 10^{16}$$

- S : 비표면적 (m²/g)
- X_m : 단분자 흡착용량 (g/g)

표 9. 주요 기체의 A_m 치

증기	온도(°C)	상용치(Å ²)	A_m 범위(Å ²)
N ₂	-195	16	13-20
Ar	-195	14	13-17
O ₂	-183	14	14-18
CO ₂	-78	16	14-17

- V_m : 단분자 흡착용적 (cm³/g)
- N : Avogadro's No. (6.023×10²³)
- A_m : 피 흡착질 분자의 겉보기 단면적 (Å²)
- ρ : 피 흡착질의 밀도

평형 흡착실험

① 장치

Weighing mechanism system

피 흡착질의 흡착량을 측정하기 위하여 Cahn electronic microbalance C-2000을 사용하고 주된 장치로는 Cahn electrobalance C-2000, controller, varian recorder (model 9176), temperature programmer, outgassing용 heating furnace 등이 있다.

Volumetric Adsorption System

피흡착질의 흡착량을 측정하기 위한 또 다른 방법은 일정 용적 내에서 주어진 일정 온도에서의 압력변화에 의한 방법이다. 이 방법은 흡착량이 미량일 경우에 유리하며 기체의 압력에 의한 흡착분자수의 계산은 이상기체 방정식에 의거한다. 일반적인 주된 장치로는 다음과 같다.

- MKS Baratron capacitance 압력 게이지 sensor (10⁻³-10³ torr)
- capacitance gauge controller (4-1/2 digit)
- mercury manometer

High Vacuum System

흡착실험을 하기 전에 전 system을 고도의 진공상태(10⁻³~10⁻⁵ torr)로 유지해야만 정확한 결과를 얻을 수 있으므로 다음과 같은 장치들로 진공 system을 구성하였다.

- Rotary Vacuum Pump.
- Oil Diffusion Vacuum Pump
- 맥놀드 게이지
- MKS ion Gauge Sensor (10⁻³~10⁻⁹ Torr)
- MKS ion Gauge Controller

Gas Reservoir System

피흡착질의 gas를 공급해주기 위한 system으로서 gas cylinder drying tube, glass gas reservoir (1000 cc, 2000 cc) 등이 구성되어 있다.

② 실험 방법

피흡착질 가스로 질소 가스를 사용하였으며 -195°C의 일정 온도에서 가스의 압력을 0~760 mmHg의 범위에서 변화시켜가

며 흡착등온선을 구한다. 일반적으로 활성탄은 Weighting Mechanism System에 의한 무게 증감식 방법으로 한다.

- 먼저 70~100 mg의 시료를 weighting pan에 넣고 중량변화량을 측정하면서 활성탄의 270°C까지 가열함과 동시에 10⁻⁴~10⁻⁵ torr의 진공으로 outgassing시킨다. outgassing 중 주어진 온도에서 2시간 정도이면 시료의 중량이 일정하여 지므로 이때를 종결점으로 본다.
- 그때 가열노를 제거하고 sample tube를 실험까지 냉각시킨다. dewer에 액체질소를 넣고 나서 sample tube에 설치한다.
- sample tube의 냉각과 함께 액체질소가 소모됨에 따라 계속 액체질소를 공급하여 dewer bath의 level을 일정하게 유지시키면서 시료의 중량이 일정하게 될 때의 무게를 시료의 중량으로 본다.
- 그때부터 질소가스를 단계적으로 도입하면서 N₂ gas의 압력에 따른 평형 흡착량을 측정한다. 흡착평형 시간은 30분-1시간 정도 걸리며, 10분 동안 10⁻² mg 이하의 변화율이 되면 평형흡착에 도달한 것으로 본다. 평형 흡착 속도 측정은 기록계의 chartspeed와 recording에 의하여 10분마다 흡착량을 구함으로서 가능하다.

5.1.2. 세공용적

세공용적을 구하는 데는 주로 BET 식의 B점법과 밀도법이 이용된다.

① 흡착 등온곡선의 이용

- $v = x_s/\rho$
- v : 세공용적 (cm³/g)
- XS : 등온곡선의 수평점 (g/g)
- ρ : Bulk의 밀도 (g/cm³)

② 비표면적의 이용

- $v = \frac{s\bar{r}}{2}$
- v : 세공면적 (cm³/g)
- s : 비표면적
- \bar{r} : 평균 세공 반경

③ 밀도법의 이용

- $v = \frac{1}{\rho_p} - \frac{1}{\rho_t}$
- v : 세공면적 (cm³/g)
- ρ_p : 입밀도 (g/cm³)

표 10. 세공경에 따른 세공의 분류

분류	세공경
micropores	20Å 이하
mesopores	20-500Å
macropores	500Å 이상

ρ_t : 진밀도 (g/cm³)

5.1.3. 세공경 분포

세공반경을 구하는 방법에는 2가지로 크게 나누어 흡착등온선에 의한 방법과 mercury porosimetry에 의한 방법이 있다.

한편 이들 세공은 크기에 따라 micropore, mesopore(transitional pore), macropore 등으로 분류되는데 최근까지는 Dubinin의 분류법을 적용해 왔으나 현재는 IUPAC에 의하여 공인된 다음 표 10과 같은 분류법을 채택하고 있다.

① 흡착등온선에 의한 방법

세공을 원통형으로 가정하여 유도한 아래와 같은 Kelvin식을 적용하여 세공반경을 구하게 되며 이 방법은 주로 transitional pore에 대해 잘 맞는다.

- $\ln(P/P_o) = -2V \frac{\sigma}{rRT} \cos \theta$
- V : 액상 피흡착질의 분자용적 (vm³/mol)
- σ : 표면장력 (dyne/cm)
- θ : 액체와 세공벽간의 접촉각, 보통 $\theta=0$
- P_o : 온도 T 또는 K에서의 포화증기압
- R : 기체상수 8.31×10⁷ erg/mol.K

한편 위 식의 결과로부터 세공분포 곡선을 구하기 위해서는 Foster법을 이용하게 되는데 이때 세공벽면상의 흡착량은 무시된다.

세공분포를 구하는 방법은 아래와 같다.

- 흡착량 X대 상대압 P/P_o를 plot한다.
- P/P_o를 Kelvin equation에 대입하여 r을 계산한다.
- 반경 r에서의 흡착용적 대 r을 plot한다.
- $v_r = Xr/\rho$ (Xr: 반경 r에서의 흡착량 (g/g))
- 여기서 다시 dv_r/dr 대 r를 plot하거나 $dv_r/d\log r$ 대 log r을 plot하게 되면 이 곡선이 세공분포 곡선이 된다.

그러나, 활성탄과 같은 시료의 경우 세공벽면상의 흡착량 및 흡착두께를 무시할 수 없어서 아래와 같은 Pierce법을 이용한다. 이에 따른 질소기체의 등온흡착의 경우 세공분포를 구하는 방법은 아래와 같다.

- 세공벽면의 흡착두께를 Halsey식에 의거 아래와 같이 상대압 P/P_o에 의하여 구한다.

$$t = \sigma \left[\frac{5}{\ln(P_o/P)} \right]^{1/3}$$

σ : 단분자 흡착층 평균두께 (Å)
 t : 흡착두께 (Å)

- Observed pore radius r_k를 de Bore 법에 의거 다음 식을 이용하여 구한다.

$$r_k = \frac{4.14}{\log(P_o/P)}$$

- True Pore radius r_p는 다음으로 표기된다.

$$r_p = r_k + t$$

· 실험 Data 및 계산결과로부터 $\bar{r}_p, \bar{r}_k, \Delta V, \Delta t$ 등을 구하고 $\Delta V_f, \Delta V_p$ 및 ΔS_p 는 다음 식에 의거한다.

$$\Delta V_f = 0.064 \cdot \Delta t \cdot \Sigma(\Delta S_p)$$

$$\Delta V_k = \Delta V - \Delta V_f$$

$$\Delta V_p = \Delta V_k \frac{\bar{r}_p}{\bar{r}_k^2}$$

$$\Delta S_p = 31.2 \Delta \frac{V_p}{\bar{r}_p}$$

이 식들은 서로 연관된 식이므로 computer를 이용하여 반복 계산에 의한 수렴 값을 구한다.

이렇게 하여 얻어진 결과를 ΔV_p vs. \bar{r}_p 혹은 $(V_p/\Delta \bar{r}_p)$ vs. \bar{r}_p 로 plot하여 세공 분포 곡선을 구한다.

② mercury porosimetry

수은을 가압하여 세공에 침투시켜 세공의 용적과 반경을 구하는 방법으로서 현재의 기기장비로서 transitional pore 이상의 세공에 대해서만 측정이 가능하다.

Young - Laplace Equation

$$-2 \pi r \sigma \cos \theta = \pi \Gamma^2 p$$

$$r = \frac{-2 \sigma \cos \theta}{p}$$

Γ : 세공반경 (Å)

σ : 표면장력 (dyne/cm)

θ : 접촉각 (degree)

p : 침투압 (dyne/cm²)

수은에 대해서는 $\sigma = 480$ dyne/cm이며 θ 는 capillary pore 내에서는 약간 다른 값을 갖을 수 있다. 보통 활성탄소인 경우 $\theta = 154^\circ$ 로 한다. 이의 θ 값은 여러 연구가들에 의하여 보고된 값들이다. 결국 결과식으로 다음 식을 이용한다.

$$\Gamma(\text{Å}) = -960 \cos \theta / P$$

단, P 의 단위는 dyun/cm²이다.

실험장치

일반적인 실험기기로는 다음과 같은 장비를 이용한다.

- mercury porosimeter micromeritics 905-1
- pressure range : 0-50,000 psia
- sample cell의 수 : 2
- penetration volume : digital counting, 1 count = 7.9×10^{-5} cc
- accuracy in pressure : 0.25% of full scale
- accuracy in volume : 0.04% of total penetration volume (4 cc)

실험조작

· 잘 세척 건조된 sample cell에 건조한 시료 2~10 g 이하로

evacuation 시킨다.

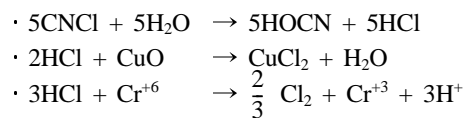
- sample cell과 이에 연결된 부분을 20 μHg 이하로 evacuation시킨다.
- mercury reservoir에 9 pais 정도의 압력을 가해주면 sample cell내에 수은이 채워진다. pressure vessel 내의 수은을 다시 mercury reservoir로 회수한다.
- Pressure vessel 내의 압력을 0.5 pais로 하고 이때의 수은 액면에 probe를 맞춘다.
- 외기에 연결된 valve를 순차적으로 evacuation 한 후 oil을 주입시킨다. 여기에 질소 실린더를 연결시켜 압력을 순차적으로 올려가며 침투용적을 읽는다. 대개 평형에 도달하는 시간은 5~10분 정도이다.

5.2. 화학적인 특성

① HCl simulator 특성 test

군사용 활성탄소는 화학전용 가스인 각종 산성 가스류 즉 HCN, CNCl, 포스겐 등의 흡착 및 분해특성이 강하다. 침착된 활성탄소는 침착되지 않는 활성탄소에 비해 비표면적 및 세공 부피감소에 의해 그의 물리 흡착량은 상대적으로 감소된다. 그러나 대신에 침착물 분포에 의해 화학 흡착량 및 반응에 의한 분해능력이 월등히 증대되어 흡착 제거율이 향상된다(약 4~5배).

이러한 산성 독성가스에 대한 독성 test는 HCl 가스에 의한 간접 test로서도 가능성이 이미 몇몇 연구가 등에 의해 이루어졌다. 즉, 침착 활성탄소의 군사적 산성 가스류에 대한 HCl 가스의 독성시험에 의하여 가능하다. 이러한 HCl과 같은 simulator로는 HCl 뿐만 아니라, 클로로포름 및 DMMP (dimethyl methylphosphonate)가 있으며 여기서는 HCl test에 대하여 검토하였다. HCl 독성 test는 다음의 반응 mechanism에 기인된다.



위의 mechanism에서 알 수 있듯이 HCl에 대한 활성은 CNCl 독가스에 대한 활성과 비례하며 그 이외에도 산성 독성 가스류인 HCN, phosgene 등의 활성과도 비례된다.

② 전자현미경 관찰

전자현미경은 일반적으로 고체입자와 표면의 상태를 조사하기 위하여 널리 이용되며 이는 시료표면의 고배율에 의한 구조 관찰뿐만 아니라, X-ray 반사에 의한 금속성분의 정성분석도 가능하다. 일반적인 기종은 scanning electron microscope (SEM)로서, 제조된 시료의 겉보기 구조 및 금속성분을 관찰한다. 보통 사용되는 시료는 14~16 mesh이며 specimen에 silver paste를 바르고 시료를 뿌린 후 gold coating해서 3만배로 한다.

③ 원자 흡광도(AA) 분석

이 분석은 용액에 특정 파장의 빛을 투과 후 그 흡수량 차

이를 관찰하는 것으로서 주로 금속용액의 정량분석에 이용된다. 침착 활성탄은 AA를 이용하여 ASC carbon의 금속함량을 조사한다.

실험은 시료를 진한 암모니아수에 3일 정도 녹인 수 이를 희석하여 정량 분석한다. 아울러 제조된 ASC용액의 결정성분을 조사하여 금속함량 비율을 관찰함으로써 군사용 침착 활성탄소의 제조에 관한 정보를 얻을 수 있다.

④ X-ray 회절 분석

X-ray 회절 분석 방법은 결정구조의 상태를 조사할 수 있을 뿐만 아니라 Guinier의 산란강도식에 의해 세공 반경까지도 계산해낼 수 있다. ASC 제품 및 침착 활성탄소의 세공에 담지된 금속염의 결정을 비교 조사함으로써 군사용 침착 활성탄소의 제조를 위한 금속염의 구조를 추적할 수 있다.

시험하고자 하는 여러 시료들에 풀을 발라서 집착시켜 회절 각 2 θ 측정한다. 이때 X-ray source로는 CuK α 40 kV-20 mA이며 일반적으로 다음 조건으로 행한다.

- Source : CuK α 40 kV-20 mA
- Scan speed : 0.07 o/sec
- Time constant : 0.5 sec
- Full scale : 2,000 cps
- Slit : 0.3 mm

5.3. 침착활성탄소에 의한 독가스의 흡수

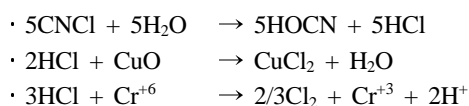
독가스의 화학적 흡수 mechanism은 아직까지 확실한 정보가 알려져 있지 않으나 몇몇 대표적인 독가스의 흡수 mechanism은 아래에 나열한 바와 같다. 침착 활성탄소를 이용한 화학적 mechanism에 의한 독가스들은 대부분 신경화 작용제들이며 근본적으로 침착 활성탄소 표면에 대부분 화학적으로 존재하는 산소와 독가스와의 결합에 의한 환원 공정이다.

① 아르신(AsH₃)

아르신의 제거는 침착 활성탄소 성분 중 AgNO₃와 직결된다. 정확한 정보는 알아보기 힘들으나 AsH₃는 상온에서 AgNO₃와의 반응에 의해 산화되어 As₂O₃로 무독화 된다. 이때 Ag는 지배적인 촉매 역할을 하며, 이 반응은 Cu 및 Cr이 존재할 시 현저히 가속화되는 것으로 알려져 있다.

② 시아노겐 클로라이드 (CNCl)

신경작용제중 대표적인 독가스로서 그 화학반응 mechanism은 아래와 같다고 이미 알려졌다.

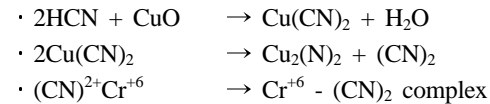


+6가의 크로미움과 구리이온은 현저한 hydrolysis 촉매로서 작용한다. 또한 반응은 일차적으로 CuO가 완전히 소모될 때까지는 hydrolysis반응에 의해서 생성된 HCl이 CuO와 반응한다. 최종으로 잔류의 HCl은 +6 가의 Cr 이온과 반응하여 부산물을 생성시키지만 이로 인하여 촉매의 파괴를 초래하게 된

다. 이 반응 mechanism에서 볼 때 1 mole +6가 chromium 이온은 5 mole의 CNCl을 제거한다.

③ 시안산 (HCN)

이미 연구가들에 의해 설정된 반응 mechanism은 아래와 같다.



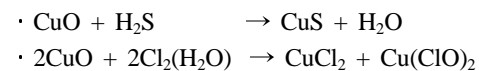
초기의 두 반응 단계는 type A (Cu/A.C)의 침착 활성탄소에서 이루어지는 mechanism 이다. 즉, type A는 (CN)₂ 가스를 부산물로 방출시키고 있다. 따라서 type A로서는 HCN 제거에 적합치 못하며 ASC에서 최종으로 (CN)₂를 크롬이온에 의해 제거되며 여기서 Cr은 전혀 환원되지 않는다. 이상의 화학적 독가스 제거는 화합물에 따라 여러 형태가 존재할 수 있다.

④ 물리적 제거

포스젠, IMPF (isopropyl methyl phosphonofluoridat) 등은 대표적인 독가스이긴 하지만 침착 활성탄소와 화학적으로 반응하지는 않는다. 다만 이들은 물리적인 흡착에 의해 제거가 되기 때문에 침착 활성탄소는 물리적으로 이에 적합하여야 할 것이다. 이 사항은 앞서 언급한 바와 같이 비표면적, 세공용적, 세공분포와 깊은 관련이 있다. 또한 화학적으로 반응되는 독가스라 할지라도 그 부산물이 물리적 흡착에 의해 잔류되므로 침착 활성탄소의 기하학적인 구성은 더욱 중요하다 하겠다.

⑤ 기타 독성가스의 제거

특정 분야에서 침착 활성탄소는 악취성 가스제거에 이용되기도 한다. 이들은 거의 Type A 혹은 AS Whetlerite들인데 그 대표적인 예가 H₂S 와 Cl₂의 제거 과정일 것이다. H₂S와 Cl₂의 화학적인 흡수 mechanism은 아래와 같다.



5.4. 침착 활성탄소에 의한 유독가스 흡착

① 흡착원리

기체분자의 고체에 대한 흡착은 물리적 흡착과 화학적 흡착으로 대별된다. 물리흡착은 분자와 분자사이에 서로 응집력을 갖는 dipole moment에 의하여 야기되는 van der Waals 힘에 의존된다. 반면에 화학적 흡착은 기체분자와 고체분자사이에 관여되는 전자의 재배열에 의한 현상으로 화학적 결합을 이룬다. 다시 말해서 물리적 흡착은 기체나 vapor가 액체로서 응축 현상을 일으키며, 화학흡착은 흡착물질 고체사이에 화학반응을 야기시키는 것이다.

실험적으로는 물리흡착과 화학흡착이 뚜렷이 구별되어지나 어떤 경우는 이 두 가지가 확실히 구별되지 않는 수도 있다. 그러나, 이는 흡착열에 의하여 구별이 이루어진다. 물리 흡착

인 경우 일반적으로 흡착열이 기체 1 mol 당 보통 2~6 kcal 이 상인 경우도 간혹 존재할 수 있다. 화학물질은 물리흡착에 비해 흡착열에 높다. 일반적으로 화학 흡착열은 20 kcal 이상이다. 실험적으로 화학흡착 및 물리흡착의 또 다른 구별은 흡착 속도이다. 물리흡착은 궁극적으로 액화를 야기시키는 액화과정과 마찬가지로 동일한 힘이 작용되며 activation이 존재하지 않으므로 흡착 속도가 빠르다. 반면 화학흡착은 대부분의 화학반응처럼 activation을 필요로 한다. 또한, 물리흡착은 다중 흡착만을 이루므로 최종 흡착종결시간이 지연되나, 화학흡착은 단일흡착만을 발생시킨다.

침착 활성탄소에 의한 독가스의 흡착은 화학흡착 및 물리흡착 모두 중요한 항목이다. 침착 활성탄소에서 기체에 대한 물리 흡착력은 탄소-탄소간 결합의 deficiency에 기인되며 van der Waals 힘은 어떤 고체성분 보다도 강한 것으로 알려져 있다. 또한 화학흡착은 침착 물질과 제거기체 분자와의 화학적 결합에 의한 것으로 침착 물질의 화학적 상태, 분포형태, 분포면적 등과 깊은 관계가 있다.

침착 활성탄소에 대한 독가스의 제거는 이러한 화학적·물리적 흡착 뿐만 아니라 촉매 역할에 의한 반응 및 부산물의 흡착 등 복합적인 mechanism이 존재한다.

② 등온 흡착 곡선

흡착 곡선은 흡착물질의 응용에 있어서 공정 설계상 매우 중요한 사항이다. 흡착공정은 고체표면과 기상 흡착물질사이의 분자 평형분포이며 이는 압력, 온도 및 흡착체와 흡착질의 상태에 관한 함수이다. 등온흡착 곡선(isotherm)은 일정온도에서 평형압력에 따른 흡착량을 도시한 것이다. 반면에 일정압에서 온도가 변할 때 흡착질의 흡착량을 도시한 것을 등압 흡착곡선(issobar)이라 한다. 또한 isostere는 일정 흡착량을 기준으로 한 평형압 및 평형온도를 도시한 것이다. 등온 흡착 곡

선은 흡착평형을 결정하기 위한 가장 전형적인 방법으로서 이를 이용하면 흡착이론의 전개 혹은 모델의 설정상 isobar보다 더 유리한 이점이 있다. 보통 표면이 불균일한 고체 표면에 대한 기체의 등온 흡착은 이전의 여러 연구결과에 의하여 이론 및 실험적으로 아래와 같은 대표적인 것들이 있다(표 11).

활성탄소에 있어서 기체의 등온 흡착은 특별히 Dubinin-Polanyi isotherm에 잘 일치하는 것으로 나타나 있으며, 또 이 식은 온도 및 압력에 대한 변수가 동시에 존재하는 것이 특징이다. 특별히 Brunauer, Emmett 및 Teller isotherm에 대한 여러 곡선 모양에 따라 type I-V까지 크게 분류하고 이들 곡선들을 흡착질 및 고체간의 관계로서 설명할 수 있다.

③ 활성탄소 및 침착 활성탄소의 등온흡착곡선

일반적으로 활성탄소에 흔히 적용되어 온 Dubinin-Polanyi isotherm은 1946년 및 1947년에 Dubinin 및 Polanyi에 의해 이루어졌다. Dubinin은 isotherm을 제시하였다.

$$\log W = \log W_o - \frac{B}{2.303} \left[\frac{T}{\beta} \log \frac{P_o}{P} \right]^2 \tag{1}$$

$$\log W = \log W_o - \frac{B}{2.303} \left[\frac{T}{\beta} \log \frac{P_o}{P} \right]^2 \tag{2}$$

이 두 식의 차이는 다공성 고체 세공구조 및 흡착질의 분자 크기에 관여되는데 식 (1)은 세공의 크기가 분자크기에 비해 대조될만한 상태이고 식 (2)는 세공크기가 분자크기보다 훨씬 큰 경우이다. 따라서 활성 탄소의 경우 식 (1)이 (2)보다 더 합리적이다. 여기서 W는 흡착 응축된 기체의 부피, P는 평형압력, P_o는 기체의 포화압력이며 β는 affinity coefficient 이다. 또 계수 B는 세공에 관여되는 상수이다. 만약 식 (1)에서 β가 결정된다면 isotherm으로서 충분히 활용될 수 있고, 이 경우 아래식으로 표현할 수 있다.

$$\log W = \log W_o - \frac{k'E^2}{\beta^2} = \log W_o - kE^2 \tag{3}$$

여기서 E = RT ln(P_o/P) 로 놓으면, (단 R은 기체상수) k' = (B/(2.303)3R²)이 된다.

또 식 (3)의 k는 β에 대한 함수이고 특별히 흡착물질들 중 어느 기준물질 (β=1)이 정해진다면 또 다른 β값은 실험적으로 다음 식 (4)로 부터 유추될 수 있다.

$$\beta_{ex} = \left(\frac{K_{ref}}{K} \right)^{1/2} \tag{4}$$

이 β를 결정하기 위한 기준물질로서 Goloroy 및 Braslaw (1981)는 흡착기체 물질을 극성, 반극성 및 비극성인 경우에 대하여 구별하였다. 그들은 이의 증거로서 세 가지 극성 범위에서 여러 부류의 기체흡착 실험 및 이론적 계산을 행하였는데 그 결과로 비극성인 경우 CHCl₃, 반극성인 경우 아세톤, 그리고 극성물질인 경우 CCl₄가 흡착의 기준물질로서 적합하다고 발표하였다.

이러한 β값의 결정은 Dubinin에 따르면 실험적으로 k값의 비율에 의한 것 뿐만 아니라 비극성인 경우에는 식 (5)로서 계산되어질 수 있다.

표 11. 등온 흡착 곡선의 예

등온 흡착 곡선	등온 흡착식	적용범위
Langmuir	$\frac{V}{V_m} = \theta = \frac{6P}{1 + 6P}$	화학흡착 및 물리흡착
Freundlich	$V = kp^{1/n} (n > 1)$	"
Henry	$V = k'p$	"
Slygin-Frumkin (Temkin)	$\frac{V}{V_m} = \theta = \frac{1}{a} = \ln C_o P$	"
Brunauer-Emmett-Teller (BET)	$\frac{P}{V(P_o - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \left(\frac{P}{P_o} \right)$	다중물리 흡착
Dubinin-Polanyi	$\ln W = \ln W_o - K \left(\frac{E}{\beta} \right)^2$ $E = RT \ln \left(\frac{P_o}{P} \right)$	화학흡착 및 물리흡착

- W : 용적 흡착량
- V_m : 단중 용적 흡착량
- θ : P 압에서의 단중 흡착에 의한 흡착표면을 차지하는 비율
- P_o : 흡착질의 포화압력
- V : P 압에서의 용적 흡착량
- β : affinity coefficient

$$\beta = \frac{V}{V_{ref}} \quad (5)$$

또 molecular parachors로서 $\Omega = \frac{\tau^{1/4}M}{\delta}$ 로 표현될 때 비극성에서는

$$\beta = \frac{\Omega}{\Omega_{ref}} \quad (6)$$

으로 나타낼 수 있다.

그러나 극성의 경우는 Dubinin에 따르면 분자의 electronic polarization의 비 (P_e)로서 식 (7)과 같이 표현된다.

$$P_e = \frac{(n^2 - 1)M}{(n^2 + 2)\delta} \quad (7)$$

이 때 $\beta = \frac{P_e}{(P_e)_{ref}}$ 이다.

그런데 여기서 n 은 분자의 refractive index이다.

그러나 이 isotherm의 적용범위는 평형압력이 일정 구간에서 적용되어지며 특히 활성탄소에 비해 침착 활성탄소의 경우 약간의 어긋남이 있을 수 있다.

6. 결 론

군사용 활성탄 개발 및 성능평가 기법은 특별히 수립되어 있는 것이 없으며 일반적으로 촉매제조 및 물성 평가와 비슷하다고 본다. 그리고 성능 특성의 확인은 촉매성능평가 방법과 유사하다고 볼 수 있다. 따라서 새로운 침착 활성탄소를 개발하고 성능을 평가시에는 일반적으로 기초가 되는 활성탄의 평가방법을 이용하게 되고 화학적인 특성은 실제로 화합물 반응으로 입증하게 된다고 생각한다. 본 논문에서는 그 동안 본인의 연구실에서 수행한 연구내용을 중심으로 고찰하였다.

군사용 활성탄은 A, B, AS, ASC, ASB, ASV, ASM 등의 종류가 있으며 군사용 가스마스크의 흡착제로 쓰이고 있는 제품은 ASC 및 ASB 침착 활성탄소라고 볼 수 있다. 그리고 이들 제품의 제조 공정은 용액의 제조, 함침 과정 및 후처리로 나뉘며, 본 제품에 대한 유독기체 및 유독특성은 다음과 같다.

① 침착용액 및 침착 활성탄소의 제조 공정

침착용액의 농도 및 특징은 ASC의 경우 Cu 8.5%, CrO₃ 3.5%, AgNO₃ 0.1-0.3%가 적정 농도이며 ASB의 경우는 CrO₃ 대신 붕산을 대치하며 Cu⁺² 이온에 비하여 0.2 : 1의 농도가 적정 수준이다. basis로서의 활성탄소는 비표면적이 크고 세공이 잘 발달된 순수한 것이어야 하며, 침착은 Cu 및 Cr 이온은 bulk 용액에 의한 함침이 지배적이고 AgNO₃는 흡착이 지배적이다.

② 유독가스의 화학적 처리

화학적 흡수에 의한 처리는 침착 금속의 산화물에 의하며 침착 농도가 높을수록 화학적 활성이 크다. 또 ASB 보다는 ASC인 경우 활성이 더욱 향상되며 ASC의 경우 Cr의 역할이 크며, Cu와 CrO₃의 적정비는 Cu⁺²가 8.5% 용액 농도일 경우

CrO₃는 3.5%일 때 가장 활성이 좋다.

③ 유독가스의 물리적 처리

물리적 흡착에 의한 유독 유기물의 흡착은 Dubinin isotherm에 따르며 침착을 행하지 않는 것에 비하여 침착을 행한 경우 Dubinin isotherm에 위배된다. 또한 ASB 보다는 ASC인 경우 더욱 이에 벗어남이 강하고 침착 농도가 클수록 위배정도가 크다.

유기물의 물리흡착은 거의가 활성탄소의 물리적 구조의 영향이며 침착을 행할수록 이의 흡착량이 저하된다. 또한 유기물의 분자량이 클수록 거시세공에 의한 흡착량이 지배적이다. 유기물의 흡착량은 활성탄소 > ASB > ASC 순이다.

위와 같은 내용의 결과는 예전에 국가지원 연구의 실험을 통하여 얻었고, 본 연구에서 제조한 침착 활성탄소의 물성 및 독가스의 흡수능이 외산 제품에 거의 뒤떨어지지 않음이 확인되었다. 따라서 국내에서도 군사용 gas-mask의 완전 국산화가 가능하여질 수 있으며 앞으로 이에 대한 연구가 더욱 진행되어야 하리라 여겨진다.

그 당시의 연구 결과를 토대로 다음과 같은 결론을 내릴 수 있다.

- 방독 마스크용 흡착제로 사용되는 ASB 및 ASC급의 침착 활성 탄소를 제조하였다.
- 제조된 시료의 물성에 따른 독가스의 흡착 성능 시험을 행함으로써, 흡수능을 높이기 위한 침착 활성탄소의 특성을 비교 검토하여 확립하였다.
- 최적 조건하에서 제조된 시료는 외산에 비하여 그 성능이 거의 뒤지지 않음을 확인하였다.
- 최적 성능을 발휘하는 침착 활성탄소의 물성 요건을 확립하였다.

최근에는 선진국의 연구방향은 군사용 침착 활성탄소에 대한 보존성 및 성능향상을 위한 연구를 수행하고 있다. 그리고 크롬 금속이온을 침착시키는 것보다 다른 물질로 대체하는 노력도 수행하고 있으며 침착 후 유기화합물을 처리하여 성능을 향상시키는 노력도 하고 있다. 따라서 우리나라도 자주국방을 위한 방어용 체계를 수립하기 위하여 기본적인 침착 활성탄소의 개발과 성능 평가에 대한 연구가 지속적으로 수행되어야 한다고 생각된다.

참고문헌

- [1] Reucroft, P. J. *et al. J. Phys. Chem.* **1971**, 75, 3526.
- [2] Jones, L. A.; Rehrmann, J. A. *Carbon* **1972**, 10, 657.
- [3] Golovoy, A.; Braslaw, J. J. *Air Pollution Control Association* **1981**, 31, 861.
- [4] Thomas, J. M.; Thomas, W. J. "Introduction to the Principles of Heterogeneous Catalysis", Academic Press, San Diego, 1967.
- [5] Square, B. "Adsorption Surface Area and Porosity", Academic Press, San Diego, 1967.
- [6] Mattson, J. S.; Mark, H. B. "Activated Carbon", Marcel

- Dekker, New York, 1971.
- [7] Yehaskel, A. "Activated Carbon Manufacture and Regeneration", N.J., 1978.
- [8] Andrews, D. M.; Redmond, J. P. "Vapor Phase Impregnation of Active Carbons", NTIS A. D. 861455, 1969.
- [9] Baker, J. A. *et al.* *Carbon* **1963**, *12*, 45.
- [10] Rosenthal, A. J. "Conditioning of Activated Carbon", U.S. Pat. 3088983, 1963.
- [11] Zall, D. M. "Activated Carbon and the Method of Making It", U.S. Pat. 3876451, 1975.
- [12] Berg, R. *et al.* "Procedure for Increasing the Chemisorption Capacity of with Regard to Gases", U.S. Pat. 3890245, 1975.
- [13] Dolian, F. F.; Hormats, S. "Sorbents and Process for Their Preparation" U.S. Pat. 2963441, 1975.
- [14] Wiig, E. O.; Morse, N. L. "Whetlerite Product and Process", U.S. Pat. 2920051, 1960.
- [15] Blacet, F. E. *et al.* "Whetlerite Product and Process", U.S. Pat. 2920050, 1960.
- [16] Iwai, T. *et al.* "Process for Producing Chloride of Elements of Group III, IV or V of Periodic Table", U.S. Pat. 4327062, 1982.
- [17] Urbanic, J. E. "Tobacco Smoke Filter", U.S. Pat. 3889691, 1975.
- [18] Benedict, J. W. "Catalytic Method of Purification of Air for Motor Vehicle Passenger Compartment", U.S. Pat. 3883637, 1975.
- [19] Reucroft, P. J.; Choi, C. T. *Carbon* **1977**, *15*, 285.
- [20] Kloubek, J. *Carbon* **1981**, *19*, 303.
- [21] Freeman, G. B.; Reucroft, P. J. *Carbon* **1979**, *17*, 313.
- [22] Barnir, Z.; Aharoni, C. *Carbon* **1975**, *13*, 363.
- [23] Freeman, G. B. *et al.* *Carbon* **1980**, *18*, 21.
- [24] Choi, C. T.; Reucroft, P. J. *Carbon* **1977**, *15*, 49.
- [25] Reinke, M. *et al.* *Ber. Bun. Phys. Chem.* **1979**, *83*, 1124.
- [26] Smisson, V. D. *et al.* "Impregnated Activated Charcoal Used in Air Purifier", G.B. 2010794, 1979.
- [27] Stoneburne, G. R. *et al.* "Reactivation of Monothalamine Impregnated Activated Carbon", U.S. Pat. 3491031, 1970.
- [28] Storp, K. *et al.* "Process for Impregnation Active Carbon with Loading Compounds", U.S. Pat. 4075282, 1978.
- [29] Reinke, M. *et al.* *Chem. Eng.* **1980**, *35*, 178.
- [30] Shinha, R. K. *et al.* "Impregnated Activated Carbon for Improved Removal of Malodorous Compounds", U.S. Pat. 4072479, 1978.
- [31] Wagner, N. J. "Dual Impregnated Activated Carbon for Improved Removal of Malodorous Sulfur Compounds", U.S. Pat. 4072480, 1978.
- [32] Katagiri, A. *et al.* *J. Chem. Soc. Jpn.* **1981**, *54*, 1.
- [33] Sinha, R. K. *et al.* "Removal of Acidic Contaminants from Gas Streams by Caustic Impregnated Activated Carbon", U.S. Pat. 4273751, 1981.