

## ASC-Whetlerite 활성탄의 노화특성에 관한 연구

이종철<sup>†</sup> · 양재규

국방과학연구소

(1996년 9월 4일 접수, 1997년 8월 14일 채택)

## Deactivation Study of the ASC-Whetlerite Activated Carbon

Jong Chol Lee<sup>†</sup> and Jae Kyu Yang

Agency for Defense Development, P.O.Box 35-1, Yuseong, Taejeon 305-600, Korea

(Received 4 September 1996; accepted 14 August 1997)

### 요 약

온도, 습도, 열 및 환원성 가스에 대한 ASC-whetlerite 활성탄의 특성과 노화영향을 분석하고 CNCl의 통과시험을 통하여 이들 시료의 흡착성능을 비교하였다. 실험 노화조건(온도 72 °C, 상대습도 80 %에서 14일간 노화)에서 노화된 시료의 비표면적과 기공부피는 노화전 시료와 비교하여 뚜렷이 감소하지 않았으나, 노화시간이 경과함에 따라 CNCl 통과시간과 Cr(VI)가 점차 감소하였다. 노화전 시료를 N<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>로 열처리하면 Cu 화합물의 결정이 성장하였으며 Cr의 산화상태가 현저히 변화하였다. 250 °C의 N<sub>2</sub> 분위기에서 열처리한 시료의 담지입자 크기는 5 nm에서 약 15 nm까지 증가하였으며, 수소 환원시료에서는 Cu(0)와 Cu-화합물이 발견되었다. CNCl 통과시간은 Cr(VI)의 감소에 따라 감소함으로써 ASC 활성탄의 노화상태는 Cr(VI)를 측정하여 예측할 수 있었다. 온, 습도의 영향으로 노화된 활성탄은 180-220 °C에서 공기로 산화하여 Cr(VI)를 노화전 시료의 97 %까지 회복시킬 수 있어 재생가능함을 알 수 있었다.

**Abstract**—The characteristics and aging effects on temperature, humidity, heat and reducing gas for the ASC-whetlerite activated carbon were studied. The adsorptive capacities for the samples were compared through the breakthrough test of CNCl. There was no significant reduction of the total surface area and pore volume of the aged charcoal at the experimental condition (72 °C and 80 % RH for 14 days). However, the breakthrough time of CNCl and Cr(VI) of the samples were gradually decreased with aging times. Thermal-treatments of the fresh sample with N<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> involve growth of crystallites of copper compounds and the change of oxidation states of chromiums significantly. The impregnated size of the heat-treated sample with N<sub>2</sub> at 250 °C was increased to 15 nm from 5 nm and metallic copper and copper compounds were found in a reduced sample. The breakthrough time of CNCl decreased as Cr(VI) decreased. Thus the aging states of ASC carbons could be characterized by measuring Cr(VI). The aged samples could be regenerated by restoring Cr(VI) up to 97 % of the fresh sample by air oxidation at 180-220 °C.

**Key words:** Activated Carbon, ASC-whetlerite, Deactivation, Impregnated Carbon

### 1. 서 론

ASC-whetlerite 활성탄(이하 ASC 활성탄)은 석탄을 원료로 제조한 다공성의 활성탄에 Cu(II), Cr(VI) 및 Ag(I)를 담지한 것으로서 광범위한 유해 독가스의 제독능력이 입증됨에 따라 방독면의 공기정화통과 가스 여과장치에 사용되고 있다. 세계 제1차 대전의 종료시점에 생산된 Cu담지 활성탄은 이의 개발에 전인 역할을 한 J. C. Whetzel과 E. W. Fuller의 이름을 따서 whetlerite이라고 명명되었으며, 건조된 상태에서 Cu담지 활성탄은 Cu가 담지되지 않은 상태의 활성탄과 비교하면 COCl<sub>2</sub> 또는 유사기체에 대해 2배 이상, HCN에 대해 3배 이상, Arsine에 대해 10배 이상의 방어능력을 보유하고 있다[1,2].

ASC 활성탄은 활성탄 자체의 미세기공 구조로 인하여 분자량이 큰 G계열 신경작용제(Sarin, Soman, VX 등)의 물리흡착에 이상적이

나 활성탄에 Cu, Cr 및 Ag를 담지함으로써 활성탄 자체로는 흡착능력이 미약한 COCl<sub>2</sub>, HCN, CNCl, AsH<sub>3</sub>와 같은 유독물질을 화학흡착으로 제거하게 된다. 여기서 Cu와 Cr은 cyanide 화합물의 화학흡착에 효과적이며 Ag는 촉매 산화작용으로 비소계 화합물의 제거에 유효하다[1]. 이와같이 군용 활성탄의 필요조건은 화학조성이 복잡하고 인체에 치명적인 공기 중의 각종 유독가스를 신속히 제거할 수 있어야 한다.

ASC 활성탄은 다른 흡착제에 비하여 표면적이 크며(약 800-900 m<sup>2</sup>/g), 직경 2 nm 이하의 미세기공(micropore)이 잘 발달된 것이 특징이다. 기공분포는 일반적으로 micropore가 60-70 %를 차지하며 meso 및 macropore가 30-40 % 분포되어 활성탄 입자내에서 가스의 이동현상을 원활하게 하는 중요한 역할을 한다. Micropore는 다시 ultramicropore(<1 nm) 및 supermicropore(1-2 nm)로 분류하며 가스분자가

활성탄의 미세기공에서 강한 물리흡착이 이루어지지 않을 경우 촉매 역할을 하는 활성종을 담지함으로써 흡착력을 증가시킬 수 있다[3]. 특히, ASC 활성탄에 담지된 Cu 이온은 +2가, Cr은 +6가로 유지되어야 독성기체에 대한 활성작용이 있으므로, 액상 담지의 경우  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$ ,  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{AgNO}_3$  및  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 를 암모니아수에 녹인 금속 담지용액에 10-30 mesh의 건조된 활성탄을 일정시간 침적시킨후 건조한다. 따라서 ASC 활성탄의 표면에는 Cu-Cr-NH<sub>3</sub> 화합물이 존재하고 있으며[4,5] 공기 중의 수분, 온도 및 각종 가스접촉으로 인한 비활성화를 억제하기 위하여 ASC 활성탄이 충전된 공기정화통은 밀폐용기에 보관하고 있다.

ASC 활성탄은 Cu-Cr의 상승작용으로 CNCl 및 HCN에 대한 제독 효과가 증가한다. 담지금속 중 Cr, 특히 Cr(VI)는 CNCl의 제독에 대단히 효과적이나 ASC 활성탄의 단점은 장기 저장시 온도 및 습도에 의하여 CNCl에 대한 제독능력이 약화되는 노화가 발생한다는 점이다[6-8]. 이 현상은 노화조건에서 활성탄에 남아있는 미량의 암모니아가 Cu와 Cr 성분의 용해도를 증가시키며, 고온의 대기상으로부터 수분을 흡수하면 Cu(II) species가 용해나 재결정 과정의 반복으로 감소하는 동시에 수분과 평형을 이루며 Cr(VI)가 환원되어 CNCl에 대한 활성이 감소됨으로써 제독효과가 감소한다고 알려져 왔다[8,9]. 그러나 Biron과 Stavisky[10]는 CNCl에 노출된 시료와 fresh 시료를 비교 분석한 결과 노화현상은 금속 산화상태의 변화뿐만 아니라 강한 흡착성의 반응 생성물인  $\text{C}_3\text{N}_2\text{Cl}_2$ 가 활성물질을 둘러싸기 때문이라고 하였다.

ASC 활성탄의 노화현상은 CNCl의 흡착 및 파과시간 측정, XRD, TEM 및 ESCA 분석을 통한 담지금속의 거동과 표면분석 결과로 밝혀지고 있으며 ASC 활성탄의 노화는 열, 습기 및 각종 반응성 가스의 노출에 따라 활성탄의 표면상태나 Cu와 Cr 산화물의 환원 및 담지 금속성분들의 형태변화 등에 기인한다고 알려져 있다[12,13]. 또한 노화정도에 따라 한시적인 수명을 갖게 되며 오랫동안 저장하거나 고온 다습조건에 과다하게 노출될 경우 노화는 수년간 서서히 일어난다. 이 현상을 방지하기 위하여 ASC 활성탄에 pyridine이나 diamine계 또는 질소화합물을 첨가하였으며[14,15], 최근에는 triethylene diamine(TEDA) 등의 유기 아민류를 소량(-1.5 wt%) 첨가하고 있으나[16-18] 근원적으로 ASC 활성탄에 존재하는 Cr 중 Cr(VI)는 Cr(III)보다 독성이 강하고 용해도가 높을 뿐만 아니라 발암성 물질로 규제[19]됨에 따라 Cr을 Zn나 Mo으로 대체한 Cu-Ag-Zn(ASZ) 또는 Cu-Ag-Zn-Mo(ASZM) 담지활성탄의 연구를 수행한 바 있다[20,21].

따라서 본 연구는 ASC 활성탄에 대하여 온도, 습도 및 각종 노화 조건에 따른 담지금속의 거동과 노화현상을 체계적으로 분석하는 한편, CNCl의 파과시험을 통하여 Cr의 산화상태와 CNCl 파과시간의 관계를 분석함으로써 Cr담지 활성탄을 사용하는 방독면이나 가스 여과기의 수명을 간접 확인 또는 예측하는데 그 목적이 있다.

## 2. 실험

### 2-1. 시료의 준비

실험시료는 미 Calgon사의 입자형 ASC 활성탄(Cu-Cr-Ag 담지 활성탄)을 사용하였다. 노화시료의 준비는 노화전 시료를 시계접시에 고르게 분산시킨후 항온습조(온도  $72 \pm 2^\circ\text{C}$ , 상대습도  $80 \pm 2\%$ )에 정착상태로 2주간 연속 노출시키고 일정기간(1/2/4/8/10/14일)경과에 따라 시료를 분취하여  $110^\circ\text{C}$ 에서 16시간 건조후 데시케이터에 보관하여 사용하였다.

위 시료와는 별도로 온도변화 및 각종 가스접촉에 의한 노화현상을 관찰하기 위하여 노화전 활성탄을  $110\text{--}250^\circ\text{C}$ 의 공기, 질소 및 수소 분위기에서 3시간 이상 열처리 또는 환원시킨후 물리 화학적 특

성, 특히 Cu와 Cr의 산화상태를 분석하였다. 열처리 방법은 직경 0.5 cm, 길이 20 cm의 stainless steel tube에 약 2g의 노화전 활성탄을 충전하고 가스유속  $30 \text{ cm}^3/\text{min}$ 로 상온에서 실험온도에 이르기까지  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 승온시킨후 최종 온도에서 3시간 이상 유지시켰다.

### 2-2. 특성분석

활성탄에 담지된 금속성분(Cu, Cr, 및 Ag)은 Thermo Jarrell Ash의 Atomscan 25 유도결합플라즈마(ICP) 발광광도법으로 분석하였다. 표면적, 기공부피 및 기공크기 분포 등은 질소 흡/탈착법과 수은 침투법으로 각각 Micromeritics의 ASAP 2400 및 Autopore II 9220을 이용하여 측정하였다. 노화전, 후 시료의 미세구조, 형태변화, 결정성장 및 성분, 입자크기의 분석에는 X-선 회절분석(JEOL Model JDX-8030, Ni-filtered  $\text{CuK}\alpha$  radiation)과 Energy dispersive spectroscopy(EDAX-9100)가 연결된 주사전자 현미경(JEM 840A) 및 투과전자 현미경(JEOL 4000FX, 400 kV)을 이용하였다.

### 2-3. Cr(VI)의 추출 및 분석

ASC 활성탄으로부터 Cr(VI)의 추출 및 분석은 Westvaco의 절차[22]와 폐기물 공정시험법을 참고하였다. 시료를 분쇄하여 325 mesh를 통과시킨 분말형 시료를  $100^\circ\text{C}$ 에서 16시간 이상 건조후 0.250-0.500 g을 정확히 칭량하여 250 ml의 마개달린 플라스크에 넣고, 28%  $\text{NH}_4\text{OH}$  추출용액을 100 ml 주입하여 자석교반기로 상온에서 2시간이상 교반한 다음 여과후 여과액을 검액으로 Cr(VI)의 함량을 분석하였다. 여과액은 1:1 황산용액 및 0.25 ml 인산용액으로 pH<2로 조절한후 0.5 w/v% Diphenylcarbazide(DPC)용액 2ml를 주입하여 충분히 자색으로 발색시킨후 용액의 일부를 흡수셀(10mm)에 넣고 UV-VIS 분광광도계(HP 8452A)로 540 nm에서 Cr(VI)의 흡광도를 측정하였다. Blank 용액은 증류수를 사용하였고 표준용액은 매 시험마다  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  용액을 조제하여 0.1-1.0  $\mu\text{g}/\text{ml}$  범위내에서 검량선을 작성한후 Cr(VI)의 농도를 산출하였다. Cr(VI)의 추출효과는 용출 용매의 종류, 용출온도 및 pH에 의존하고 있음을 별도의 연구결과 확인하였다[23].

### 2-4. CNCl 파과시간 측정

노화시료에 대한 CNCl의 제독 및 흡착능력을 측정하기 위하여 파과시간(breakthrough time;  $t_b$ )을 측정하였다. 이 시험은 시료 7g을 직경 2cm의 흡착키트에 충전하여 가스 수명측정 절차와 방법에 따라[24] 온도  $25 \pm 1^\circ\text{C}$ 에서 상대습도  $77 \pm 1\%$ 로 포화된 공기를 초당  $9 \text{ cm}^3$ 의 유속으로 통과시켰다. CNCl(b.p.:  $12.7^\circ\text{C}$ )의 유입농도는 4 mg/L로 하고, 파과시간은 CNCl의 유출농도가 8  $\mu\text{g}/\text{L}$ 에 달할 때의 시간으로 정의하였다. 측정방법은 CNCl 유출농도가 일정농도에 달할 때 변색되는 용액을 주입한 포집기를 통하여 매번 변색이 발생할 때마다 새로운 포집기를 넣어 변색간의 시간간격을 기록하였고 파과점은 시간간격이 3분 또는 그 이하에 도달하는 시간이다. 이 실험은 95%의 신뢰도와  $\pm 3$ 분 이내의 파과시간을 나타낸다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. 표면적 및 미세기공의 변화

본 실험에서 사용한 노화전 활성탄의 물리 화학적 특성은 Table 1과 같으며 활성탄의 금속 담지량은 분석결과 Cu 6.7 wt%, Cr 2.4 wt% 및 Ag 0.03 wt%이었다. 이 시료의 표면적은 BET 법으로 측정한 결과  $850 \text{ m}^2/\text{g}$ 로서 micropore의 면적이 전체면적의 90%이상 차지하였으며 활성탄에 남아있는 암모니아는 탈착시험 결과 규격범위내에서 미량 존재하고 있다.

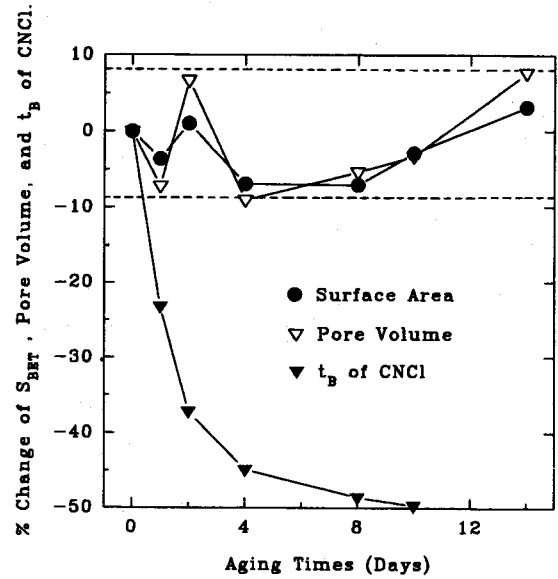
**Table 1. Properties of the fresh ASC Whetlerite activated carbon**

Type of charcoal: Coal-based Calgon ASC, Pittsburgh, USA
(Lot No.:1050)
Particle size: 12-30 mesh, Grade IV(US Sieve Series)
Bulk density(Apparent density): 0.57 g/cc
Impregnated metal loadings(wt%): Cu 6.7 %, Cr 2.4 %, Ag 0.03 %
BET surface area(m <sup>2</sup> /g): 851
Specific pore volume(cm <sup>3</sup> /g): 0.50(pore size; 17-200 Å)
0.21(pore size ; 200-75000 Å)
Ammonium desorption: <0.05 mg NH <sub>3</sub> /L Air/100 ml carbon

먼저 실험 노화조건(온도  $72 \pm 2^\circ\text{C}$ , 상대습도  $80 \pm 2\%$ )에서 노화기간에 따라 시료의 표면적과 기공부피의 변화를 질소 탈착법으로 측정된 결과 Fig. 1과 같이  $\pm 8\%$  범위내에서 기공부피 및 표면적 변화가 발생하였다. 노화시료의 표면적과 기공부피는 노화전 활성탄과 비교하면 노화초기 2일까지는 온, 습도의 영향으로 불안정한 상태를 보이다가 감소한후 서서히 증가하여 노화 14일째에는 노화전 활성탄보다 다소 증가하였다. Fresh 및 14일 노화시료의  $S_{\text{BET}}$ , total pore volume을 각각 비교하면, 노화시료( $882.8 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  $0.44 \text{ cm}^3/\text{g}$ )가 노화전 시료( $850 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  $0.42 \text{ cm}^3/\text{g}$ )보다 약 4-5 % 증가하였다. 한편, 노화시료에 대한 CNCl의 흡착성능을 CNCl의 파괴시간( $t_b$ )으로 비교한 결과 노화가 진행됨에 따라 2-4일까지는 급격히 감소하였으나 그후 서서히 감소하여 노화기간 10일 경과후에는 파괴시간이 노화전 활성탄보다 약 50%이상 감소하였다.

위 실험으로부터 노화에 따른 CNCl 파괴시간의 감소는 시료의 비 표면적 및 기공부피의 변화보다는 담지금속에 영향을 받고 있음을 알 수 있었다. 이를 더욱 확인하기 위하여 탈착 및 수은 침투법을 이용, 노화전 활성탄과 14일 노화시료를 선택하여 기공크기 분포를 측정, 비교한 결과 특이한 변화는 발견되지 않았으나 노화 활성탄의 미세기공은 노화전 활성탄보다 다소 낮은 범위에 크게 분포되어 있었다. 두 시료의 평균 미세기공 크기는  $19.7 \text{ Å}$ 로 측정되었으나 노화시료의 경우에는 이 수치보다 다소 작을 것으로 판단되며, 그 이유는 본 실험에서 미세기공 크기의 최저 측정 범위가  $17 \text{ Å}$ 이었으므로 그 이하를 측정할 수 있는 장비를 사용하였다면 더욱 정확한 평균기공의 크기를 측정할 수 있었을 것이다.

온도 및 습도의 영향에 따른 노화시료의 표면적 변화는 노화가 진행되면서 더운 습윤공기가 활성탄의 미세기공에 채워져 기공입구를 막고 있던 담지물을 물의 다층막이나 모세관내의 응축수로 이동시키거나 담지물이 수분에 일부 용해되어 미세기공이 점차 열림으로서 기공부피와 표면적이 증가한 것으로 해석할 수 있다. 노화가 더욱 진행되면 표면의 담지입자가 결정화되면서 다시 미세기공을 막음으로써 표면적이 다시 감소한 것으로 판단된다. Berg 등[25]은 동



**Fig. 1. Percentage change of specific surface area, pore volume, and breakthrough time of ASC-W activated carbons versus aging times.**

종의 시료를 온도  $72^\circ\text{C}$ , 상대습도 100 %에서 20일 노화시킨후 표면적 및 기공부피를 측정된 결과 노화 1일 후에는 감소하였으나 2일부터 10일까지 계속 증가하여 10일후에는 노화전 활성탄의 표면적을 회복 하였으며 그후 다시 감소한 반면, CNCl의 흡착능은 노화 10일 후에는 초기 흡착능보다 65%가 감소(본 연구결과는 50 % 감소)하였으며, 20일 후에는 90 %까지 감소함으로써 동일 온도에서도 습도의 차이가 표면적 변화 및 CNCl의 흡착성능에 큰 영향을 주고 있음을 알 수 있었다.

위 결과로부터 노화된 ASC 활성탄의 CNCl 흡착성능은 활성탄의 표면구조나 기공크기의 분포, 표면적 변화 등에 의한 구조적인 영향보다는 다른 요인이 더 크게 작용하고 있음을 알 수 있다. 이를 확인하기 위하여 10년이상 양호한 상태의 진공 저장용기에 보관된 정화통을 선택하여 활성탄을 채취한후 표면적과 기공부피를 측정된 결과 본 실험에서 사용한 노화전 활성탄과 큰 차이가 없어 ASC 활성탄은 진공저장 조건에서는 대단히 안정한 물질임을 알 수 있었다. 따라서 노화의 원인은 활성탄에 담지된 금속성분에 기인할 것으로 판단하여 노화전, 후 시료의 담지금속 조성 및 산화상태의 변화를 면밀히 관찰하게 되었다.

### 3-2. 담지금속 조성의 변화

**Table 2. ASC Whetlerite metal analysis and the breakthrough time of CNCl**

Sample	Cu(wt%)	Total Cr (wt%)	Cu/Cr	Ag(wt%)	Cr(VI) (wt%)	Cr(VI) Cr	CNCl breakthrough time( $t_b$ , mins)
Fresh	6.68	2.36	2.83	0.028	1.79	0.76	72.9
Aged*							
1 Day	6.47	2.39	2.71	0.041	1.54	0.64	55.9
4 Days	6.25	2.35	2.66	0.038	1.30	0.55	40.2
10 days	6.39	2.45	2.61	0.041	1.15	0.47	37.5
14 days	6.76	2.44	2.77	0.023	1.12	0.46	36.7
200 °C heat-treated in N <sub>2</sub> **	6.43	2.42	2.66	0.041	0.05	0.02	31.3
220 °C reduced in H <sub>2</sub> **	6.26	2.31	2.71	0.041	$6.0 \times 10^{-3}$	$2.6 \times 10^{-3}$	26.7

\*Samples aged at  $72^\circ\text{C}$ , RH=80 % for 14 days. \*\*Samples treated at a gas flow rate of  $30 \text{ cm}^3/\text{min}$  for 3 hrs in the respective gas.

본 실험에서 사용한 노화전 활성탄은 금속조성 분석결과 ASC 활성탄의 일반 조성범위인 Cu 6-7%, Cr 2-3% 및 Ag 0.03%의 범위 내에 있었다[22]. 먼저 노화에 따른 담지금속 조성의 변화를 관찰하기 위하여 노화전후 시료의 금속조성의 변화를 측정된 결과 Cu, Ag 및 총 Cr의 담지량은 실험실적 오차 범위내에서 일정하였다. 담지금속 중 Cr은 활성탄에 담지되자마자 Cr(VI)의 일부가 활성탄에 의하여 부분 환원된다고 알려짐에 따라 Cr(VI)의 변화에 특히 관심을 갖게 되었다. Table 2는 본 실험에서 사용한 노화전 시료, 온, 습도의 영향에 따른 노화시료, 그리고 열처리 및 환원시료에 대하여 각각 담지금속 조성과 Cu/Cr의 비율, 노화에 따른 Cr(VI)의 변화, 총 Cr에 대한 Cr(VI)의 비율을 보여주고 있다. 실험결과 일정 온, 습도에서 노화된 시료는 노화기간이 경과함에 따라 담지금속 중 Cr(VI)가 뚜렷이 감소하고 있음을 알 수 있다.

노화전 활성탄의 Cu/Cr은 2.83으로써 일반 조성비 2-3의 범위내에 있으며 총 Cr 중 Cr(VI)은 0.76으로 ASC 활성탄 제조시 담지된 6가 Cr(CrO<sub>3</sub>) 중 24%가 활성탄에 의하여 3가 Cr으로 환원되었음을 알 수 있다. 한편, 온도 72°C, 습도 80%에서 0-14일간 노화된 시료의 Cr(VI)을 비교하면 Fig. 2와 같이 노화가 시작된 후 처음 2일까지는 Cr(VI)가 급격히 감소하였으나 그 이후에는 완만히 감소하였으며 14일 후에는 활성탄 1g당 Cr(VI)이 17.9mg에서 11.2mg으로 37.4% 감소함으로써 온도 및 습도의 영향으로 Cr(VI)이 환원되고 있다. 따라서 ASC 활성탄의 온, 습도에 대한 노화경향은 초기 2일동안 Cr(VI)이 급격히 감소함으로써 Cr(VI)이 CNCl에 대한 활성물질이라면 이 기간 중 노화가 가장 뚜렷하게 발생할 수 있음을 알 수 있다. 고온에서 질소가스를 통과시켜 열처리한 시료와 수소로 환원한 시료의 경우에는 Cr(VI)이 각각 97-99% 이상 환원됨으로써 ASC 활성탄은 고온에서 대단히 불안정하다는 것을 알게 되었으며 이에 따라 열 및 환원조건에 의한 Cr(VI)의 변화에 더욱 관심을 갖게 되었다.

### 3-3. X-선 회절분석

ASC 활성탄에 함침되어 있는 Cu 및 Cr은 Cu-Cr-NH<sub>4</sub> 화합물의 형태로 독특한 결정체를 이루고 있으며 이 결정체가 cyanide 화합물의 제독작용을 하는 활성종으로 작용하고 있다고 알려져 왔다. Hammarstrom 등[13]은 basic copper ammonium chromate(CuOHNH<sub>4</sub>CrO<sub>4</sub>)가 활성물질이라는 사실을 copper chromite 촉매 제조시 사용하는 위 물

질을 합성하여 ESCA로 비교 분석한 결과 동일한 패턴을 얻음으로써 이를 입증하였다. ASC 활성탄이 수분에 노출되면 비결정체로 황녹색인 Cu<sub>4</sub>(OH)<sub>6</sub>CrO<sub>4</sub>의 brochantite chromate로 변하며 더욱 수분에 노출되면 CuO, Cu<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 및 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 분해된다고 하였다.

저자들도 노화시료를 준비하는 과정에서 항온습조에 정지된 시료가 수분으로 포화된후 4일이상 경과하면 진 흑색의 활성탄 표면이 황녹색으로 변화되는 것을 관찰할 수 있었다. 열 및 환원 조건에서는 온도에 따라 다르나 217°C 이상에서 분해되기 시작하여 CuO가 분리되며 250°C에서 Cu 및 Cr의 환원이 일어난다. 한편, 수소 환원 시에는 이 보다 낮은 150°C에서 Cr이 환원되었다. Berg 등[25]도 ASC 활성탄을 7일이상 노화시켰을 경우 phosgen의 흡착능력이 없는 CuO의 결정이 생성되므로 활성탄이 노화되면 phosgen 제독효과가 감소된다고 보고하였다. 따라서 노화에 의한 활성종의 결정성장이나 결정형태의 변화를 관찰하기 위하여 질소와 수소 분위기에서 열처리한 시료와 환원시료의 X-선회절 분석결과를 비교하였다.

Fig. 3은 금속이 담지되지 않은 일반활성탄과 Cu-Cr-Ag 담지 활성탄의 XRD분석 결과이다. 일반 활성탄은 2θ가 24° 및 43° 부근에서 큰 피크가 발생하였으며 80° 부근에서 미약한 피크를 보여주고 있으나 금속담지 활성탄은 비 담지 활성탄에 비하여 피크의 강도가 낮고 2θ, 80°에서 피크가 거의 나타나지 않고 있다. 노화기간이 경과함에 따라 각 시료는 Fig. 4와 같이 공통적으로 2θ가 8°, 20° 및 43° 근처에서 피크가 나타나는 한편 노화가 진행될수록 20° 부근의 주요 피크가 낮은 쪽으로 이동하고 있으며 4일(D4) 및 2주(W2) 노화된 시료의 피크는 2θ가 35° 및 49° 근처에서 미미하게 CuO의 발생이 감지되고 있다.

고온 열처리 및 환원시료를 비교하면(Fig. 5), 250°C에서 환원한 시료(a)는 Cu의 주요 특성피크(2θ; 43.2°, 50.4° 및 74°)가 뚜렷이 발견될 뿐만 아니라 CuO(2θ; 35.6°, 38.8°, 49.7°) 및 Cu<sub>2</sub>O가 일부 나타나고 있으나, CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 및 환원 생성물인 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 피크는 명확히 나타나고 있지 않다. 반면, 질소에서 고온 열처리한 시료(b)는 강도가 낮고 피크가 broad하여 어떤 결정이 성장되었는지 정확한 판독이 불가능하였으나 위 결과로부터 다습조건에 오래 노출된 시료(4일 이상)나 고온의 환원 분위기에서는 활성탄에 담지된 Cu-Cr 복합화합물이 분리되어 CuO 또는 Cu의 결정성장이 이루어질 수 있음을 입증하고 있다.

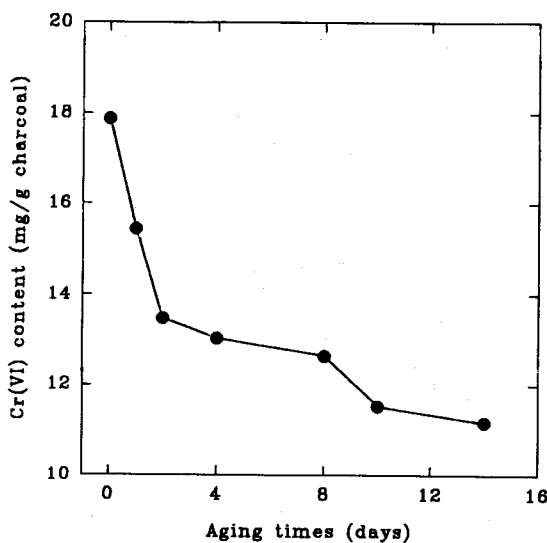


Fig. 2. Comparison of Cr(VI) in ASC-W activated carbons versus aging times.

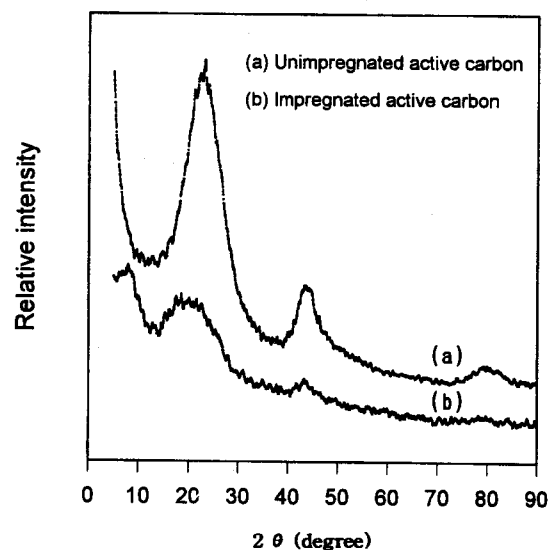


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of the unimpregnated (a) and Cu-Cr-Ag impregnated (b) activated carbons.

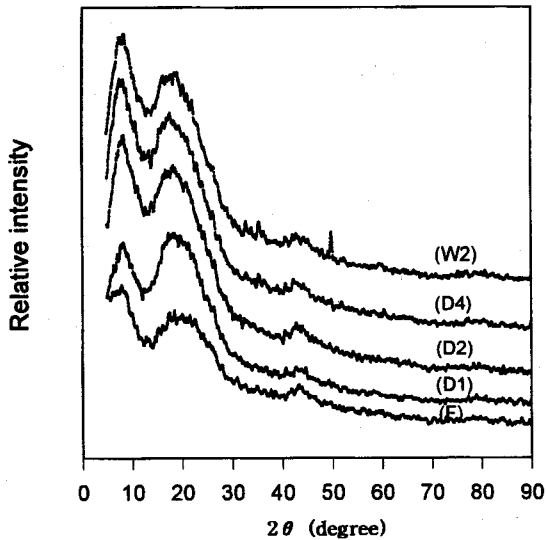


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of the fresh and aged ASC-W samples.

(F) denotes fresh, (D1) aged for 1 day, (D2) aged for 2 days and (W2) aged for 2 weeks at 72 °C, RH 80 % respectively.

#### 3-4. 주사 전자현미경(SEM) 및 투과 전자현미경(TEM) 분석

ASC 활성탄의 기하학적 구조, 형상 및 조성분석을 위하여 EDS가 연결된 SEM 및 TEM을 이용하여 시료를 분석하였다. Fig. 6은 노화 전 활성탄을 SEM으로 배율  $\times 60$ 에서  $\times 10000$ 까지 증가시켜 얻은 사진으로  $\times 6000$ 의 사진을 기준으로 화학조성을 분석한 결과 Fig. 7과 같이 대부분의 위치(a; 검은부분, b; 흰부분, c; 경계부분)에서 Cu와 Cr이 주요성분으로 발견되었으며 Al, Si, S, Fe 등이 미량 발견되었다. 특이한 점은 입자가 깨진 경계면의 일부에서 Fig. 7의 ③에서와 같이 불순물로 추정되는 Al과 Si의 강도가 크게 나타났으며 S와 기타 희분이 미량 발견되었다. 이들 불순물은 석탄을 원료로 사용한 활성탄 제조과정에서 완전히 정제되지 않고 남은 것으로 판단되며, Ag는 미량 함침됨으로서 측정범위 이하이었거나 다른 특성피크와 중복되었을 것으로 예측된다.

Berg 등[25]은 72 °C의 포화 수증기에 20일간 노출된 시료의 SEM 분석결과 10일간 노화시킨 결정입자는 spheroidal 형태로 대부분이 존재하고 있으나, 2-10일 노화된 시료는 spheroidal형과 needle 형태가 공존한다고 하였다. 본 실험에서는 뚜렷한 needle 형태의 결정입자가 관찰되지 않았다. 한편, 본 실험에서 사용한 SEM으로는 담지입자의 크기를 분석하기에는 한계가 있어 TEM 분석을 하였다. 분석시료는

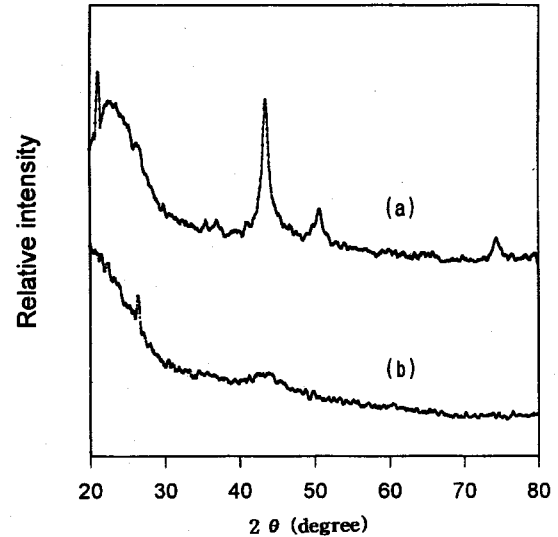


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of the samples reduced in H<sub>2</sub> (a) and thermal-treated in N<sub>2</sub> (b) at 250 °C respectively.

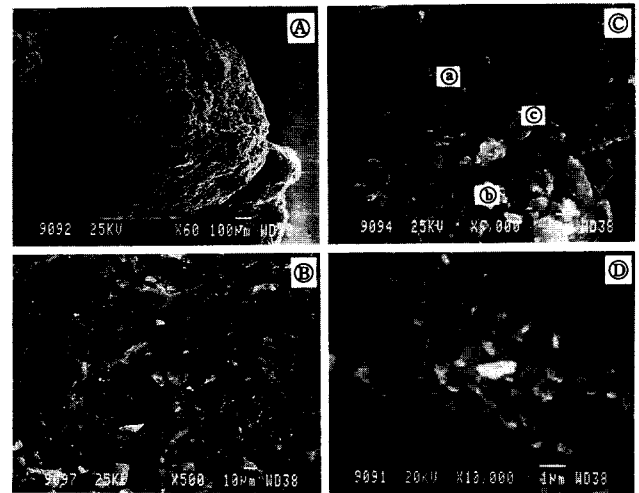


Fig. 6. Scanning electron micrographs of the fresh ASC-W activated carbon.

①  $\times 60$ , ②  $\times 500$ , ③  $\times 6000$  and ④  $\times 10,000$ .

XRD로 분석한 동일 시료 중 노화되지 않은 활성탄과 14일간 노화된 시료, 그리고 250 °C에서 고온 열처리한 시료를 대상으로 하였다.

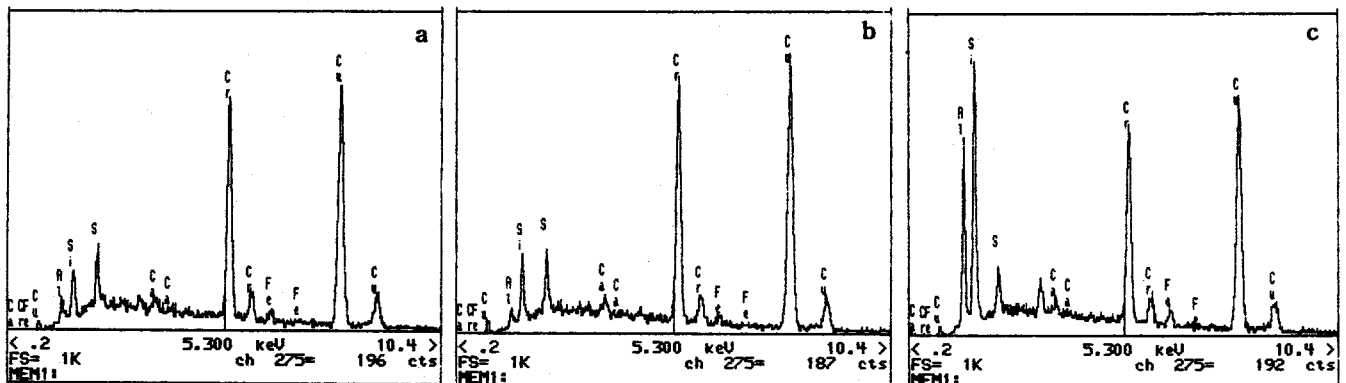


Fig. 7. Chemical composition of the fresh ASC-W activated carbon by energy dispersive spectroscopy analysis. Analyzed locations are designated as a, b, and c in Fig. 6.

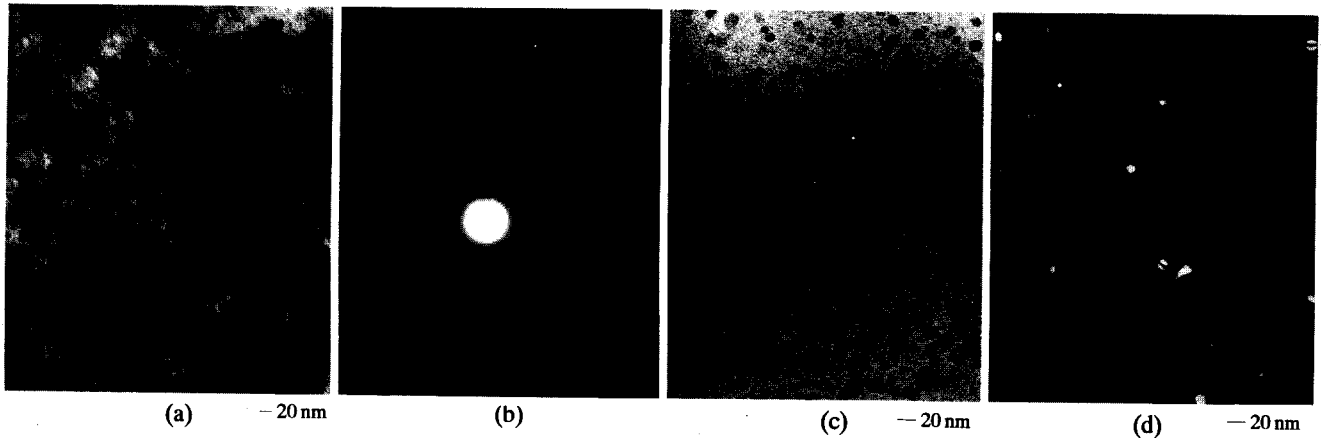


Fig. 8. Transmission electron micrographs.

(a) fresh sample, (b) electron diffraction of fresh sample, (c) and (d), bright-field and dark-field micrographs of the samples thermal-treated at 250 °C in  $N_2$  for 2 hrs.

Fig. 8은 노화전, 후 시료의 TEM 사진이다. 활성탄에 함침된 금속 입자는 Fig. 8(a)와 같이 활성탄 표면에 대단히 불규칙하게 담지되어 있으며 입자의 크기는 0.5-5 nm로써 Fig. 8(b)와 같이 비결정성이었다. 그러나 노화전 시료를 250 °C의 질소 분위기에서 2시간이상 열처리한후 TEM으로 분석한 결과 낮은 온도에서 열처리하거나 장기간 수분에 노출된 시료에서는 발견되지 않았던 결정성 입자가 발견되었다. 이 결정을 담지체와 구별하기 위하여 Fig. 8의 (c), (d)와 같이 각각 bright field와 dark field로 나타난 결과 5-10 nm의 구형 결정을 선명하게 구별할 수 있었다.

이 사진은 시료의 일부분에서 어렵게 찍은 표면분석 사진이므로 비록 전체시료를 정확히 대표한다고 확신할 수는 없으나 활성탄에 담지된 Cu-Cr-NH<sub>3</sub> 화합물이 열분해되어 CuO 또는 Cu(0)로 결정화될 수 있다는 것을 입증하고 있다. 이 시료를 산소원자의 측정이 가능한 oxford system(AN 1000)으로 분석한 결과 결정성 입자의 조성은 Cu가 지배적이었으며 Cr 및 O가 미량 발견되었다(Fig. 9). 따라서 활성탄 표면에 미세하게 분포된 담지물질은 고온 열처리 과정에서 copper chromite로 분해되고 이는 다시 CuO 및 Cu로 분해하는 동시에 담체의 급격한 산화를 수반함에 따라 입자 크기의 증가는

CuO 결정의 생성 또는 Cu의 소결에 의한 것으로 판단할 수 있다.

### 3-5. 열 및 환원조건에 의한 Cr의 변화

저자들은 노화전 활성탄을 Table 2에서와 같이 고온(220 °C)의 질소나 수소가스를 통과시켜 열처리하면 활성탄에 담지된 Cr(VI)는 대부분(97% 이상) Cr(III)로 환원됨에 따라 Cr은 온도변화에 대단히 민감하다고 판단하였다. 따라서 열 및 환원에 따른 Cr의 변화를 관찰하기 위하여 노화전 시료를 질소, 공기 및 수소 분위기에서 온도를 변화시키면서 열처리하거나 환원시킨후 Cr(VI)를 분석, 비교하였다(Fig. 10). 열처리 온도는 시료의 건조온도인 100 °C를 기준으로 250 °C까지 한정하였으며, 그 이유는 DSC 실험결과 217 °C에서 활성탄 담지체의 산화가 급격히 발생하기 때문이었다. 활성탄의 발화 온도는 220 °C로서[26], 217 °C에서 3%, 307 °C에서 10%의 무게손실이 발생한다[27].

질소를 통과시켜 열처리한 시료의 Cr(VI)는 110 °C까지는 완만하게 감소하였으나 이 온도를 초과하면 열처리 온도의 증가에 따라 거의 비례적으로 감소하였으며 250 °C의 경우 초기 Cr(VI)의 80%가 감소하였다. 공기로 열처리한 시료는 110-200 °C에서 Cr(VI)가 다소

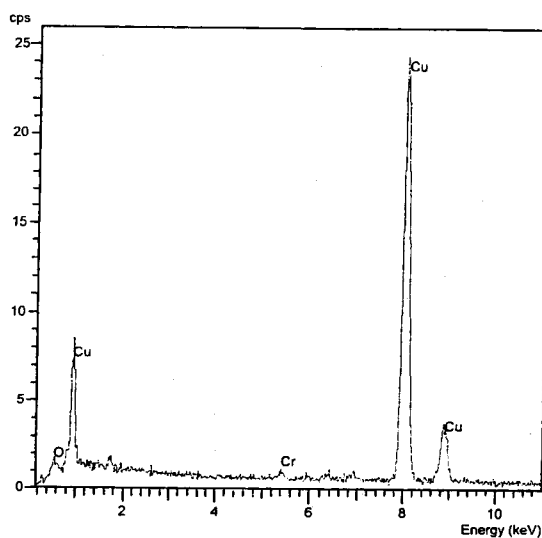


Fig. 9. Chemical compositions of the thermal-treated ASC-W sample at 250 °C in  $N_2$  by energy dispersive spectroscopy using TEM.

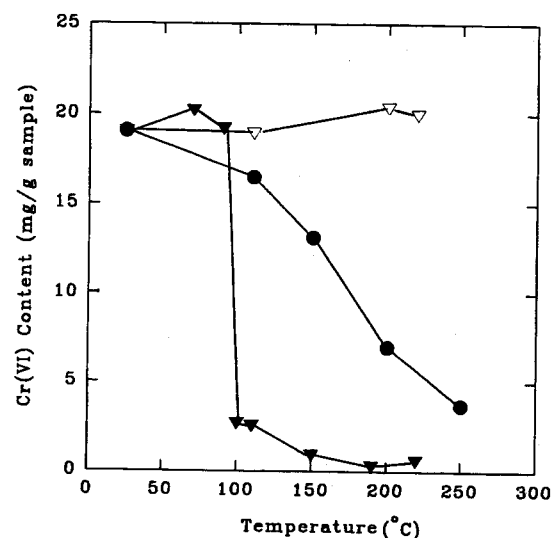


Fig. 10. Comparison of Cr(VI) content over the thermal-treated samples in different gases.

$N_2$ (●), air(▽) and  $H_2$ (▼).

증가함으로써 이 온도 범위에서는 Cr(VI)가 환원되지 않고 활성탄 중의 Cr(III)가 일부 산화되었음을 알 수 있었으며, 수소 환원시료는 100 °C 근처에서 Cr(VI)의 급격한 환원이 일어나기 시작하여 180 °C 에서 완전히 환원되었다. 이 결과로부터 ASC 활성탄은 고온에서 질소나 환원성가스에 노출되면 Cr(VI)가 감소함에 따라 습윤 활성탄의 건조시에는 Cr(VI)의 환원을 방지하기 위하여 공기건조가 바람직하며, 건조온도는 반드시 200 °C를 초과하지 않아야 한다. 노화전 활성탄인 경우에도 100 °C 이상의 온도에서 환원성가스와 접촉하지 않도록 취급 및 포장에 각별히 유의하여야 함을 알 수 있었다.

열처리 온도(25-217 °C)에 따른 금속성분의 변화를 비교하면 Hammarstrom과 Sacco[13]의 ESCA실험결과 Cu(II)/Cu(I, 0)의 비율은 거의 일정하나 Cr(VI)/Cr(III)는 본 실험의 온도보다 다소 높은 150 °C 이상에서 급격히 감소하였다. 수소는 Cr담지 촉매상에서 흡착 또는 분해되며, Cr(III)가 흡착/분해점이라고 알려지고 있다. 일반적으로 수소 흡착량과 Cr의 관계는 Cr(VI)/Cr(III)의 비율이 감소할수록 수소 흡착속도는 증가하고 있다. 따라서 ASC 활성탄의 수소 흡착을 결정짓는 율속단계는 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-type 중에 의한 수소분자의 흡착 및 해리에 기인한다. 활성탄에 담지된 CrO<sub>3</sub>는 안정한 화합물로 알려지고 있으나 Fig. 10과 같이 불활성가스의 분위기 하에서도 접촉온도가 높으면 환원되며 특히 100 °C를 초과하여 수소와 접촉하면 Cr(VI)의 약 80%가 Cr(III)로 환원됨을 알 수 있었다.

특이한 점은 온도 증가에 따라 질소 및 수소로 열처리하거나 환원한 시료 중의 Cr(VI)는 모두 감소하였으나 공기 중에서 열처리한 시료는 노화전 활성탄보다 다소 증가하였다. 따라서 수분의 영향으로 노화된 시료는 적정온도의 공기 중에서 산화하면 환원된 Cr을 산화(재생)시킬 수 있을 것으로 판단하였다. 이를 입증하기 위하여 14일간 노화시킨 시료를 선택하여 공기에 의한 재생효과를 관찰하였다. 노화 활성탄의 재생은 환원된 Cr(VI)를 노화전 활성탄에 담지된 Cr(VI) 수준까지 산화시키는 것으로 기준을 정하고 노화시료에 공기를 통과시키면서 110 °C에서 220 °C까지 온도를 변화시킨후 Cr(VI)를 측정하였다. 그 결과 Cr(VI)는 Fig. 11과 같이 온도증가에 따라 180 °C에서 최대로 증가하였으며 그 이후는 거의 일정하였다. 2주간 노화된 시료의 Cr(VI)는 1.12 wt%이었으나 180-220 °C에서 공기 산화후에는 1.74 wt%로 증가함으로써 노화전 시료의 Cr(VI) 함량에 약 97% 이상 근접하는 재생효과를 보여주었다.

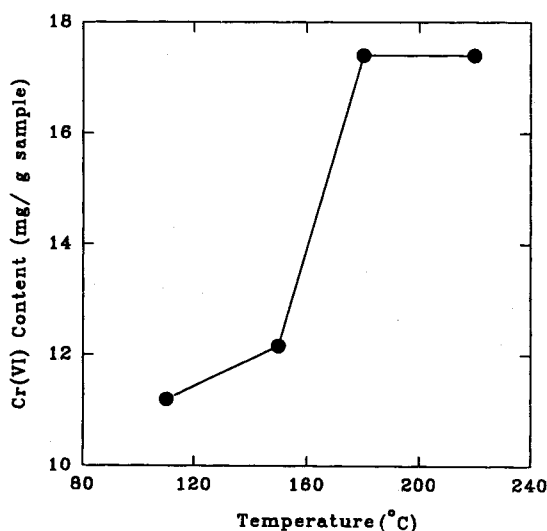


Fig. 11. Effect on temperatures for the air regeneration of the samples aged at 72 °C, RH 80 % for 14 days.

재생에 따른 온, 습도의 영향을 비교하면 활성탄 제조시 공기 건조온도인 150 °C에서 노화전 활성탄의 Cr(VI)는 1.8 wt%이었으나(Fig. 10) 14일간 노화시킨 시료를 같은 온도에서 공기재생한 결과 1.2 wt%이므로(Fig. 11) 습도의 영향으로 감소한 Cr(VI)는 약 30%로 추정된다. 따라서 습도의 영향으로 노화된 시료는 고온(180-220 °C)에서 공기 산화로 재생할 수 있으며, 노화 활성탄의 재활용 여부도 Cr(VI)를 측정하여 간접적으로 판단할 수 있었다.

### 3-6. CNCI 파과시험

Cu-Cr 담지 활성탄은 cyanide 화합물의 제거에 유효하며 Cr(VI)는 특히 CNCI의 제독에 효과적인 것으로 알려져 왔다. 그러나 ASC 활성탄은 Fig. 2와 같이 노화의 영향으로 Cr(VI)가 감소하고 있으므로 CNCI의 흡착능은 Cr(VI)에 의존할 것으로 예측되었다. Cu는 Cr과는 달리 본 실험조건(온도 72 °C, 상대습도 80%)에서 산화상태의 변화에 큰 영향을 주지 않으며, 활성탄에 담지된 CuO는 240 °C 이상의 고온이나 높은 습도에 장기간 노출시 Cu<sub>2</sub>O 및 Cu로 환원되었다[6, 8]. 따라서 CNCI의 흡착능과 Cr(VI)의 상관관계를 도출하는 것이 중요하다고 판단되었으며 이를 위하여 시료층에 습윤공기 중의 CNCI를 통과시켜 동적으로 파과시간을 측정하고 그 결과를 Table 2에 비교하였다.

본 실험에서 노화조건은 다소 다르나 사용한 모든 시료의 CNCI 흡착성능을 비교하기 위하여 측정한 파과시간,  $t_b$ 와 Cr(VI)의 관계를 분석하면 노화전 활성탄의 CNCI 파과시간은 약 73분으로써 이때 Cr(VI)는 1.79 wt%이었으나 노화가 진행에 따라  $t_b$ 가 계속 감소하였으며(Fig. 1, Table 2)  $t_b$ 는 Cr(VI)에 의존하는 경향을 보였다. 고온 열처리 및 환원시료의 경우 Cr(VI)가 대단히 미량 존재(각각 0.05 및 0.006 wt%)하고 있으나 CNCI 파과시간은 각각 31분과 27분으로 노화전 활성탄보다 약 2.5배 감소함으로써 저온 다습의 노화 조건보다는 고온에서 불활성가스 또는 환원성가스에 의한 노출이 더 가혹한 노화조건임을 알 수 있었다. CNCI 파과시험의 제한성으로 인하여 비록 다양한 노화조건에서 많은 시료에 대하여 실험을 실시하지는 못하였으나 Table 2로부터 파과시간과 Cr(VI)의 관계는 온, 습도에 의한 노화시료의 경우 Cr(VI)의 감소에 따라 파과시간이 감소하였다. 열처리 및 환원시료의 경우 Cr(VI)가 미량 존재하여도 27-31분의 파과시간이 측정되었으며 이는 Cu의 영향과 활성탄 자체의 CNCI 흡착력에 의한 것으로 판단되었다.

Ehrburger 등은 활성탄에 Cu만 담지되었거나 또는 Cr이 존재하여도 Cr(VI) 화합물이 완전 소비된 활성탄은 CNCI의 제독에 효과적이지 못하였다. 온도 50 °C, 상대습도 90%에서 13일간 노화시킨 Cu-Cr 활성탄의 CNCI 파과시간을 측정한 결과 11일 이후는 거의 일정하여 금속이 담지되지 않은 활성탄의 파과시간과 동일하다고 하였다[27]. 일반적으로 CNCI의 제독에 기여하는 활성물질은 Cu(II)-Cr(VI)이며[10], 특히 Cr(VI)에 의존한다고 알려지고 있으나[11] 정량적 관계는 확실히 제시되지 않았다. 본 실험조건에서 온, 습도의 영향에 의한 노화활성탄의 CNCI 파과시간은 Cr(VI)에 의존하는 경향을 보였으나 Cr(VI)가 완전 소비된다하더라도 CNCI에 대한 일정 파과시간을 보여주었으며 비록 노화조건이 상이하여도 시료 중의 Cr(VI)를 측정함으로써 사용이 복잡하고 취급이 위험한 CNCI의 파과시간을 간접 확인함으로써 궁극적으로 ASC 활성탄의 CNCI의 흡착능력을 예측할 수 있다고 판단되었다.

## 4. 결 론

Cu-Cr-Ag가 담지된 ASC 활성탄을 온도 72 °C, 상대습도 80%에서 14일간 강제 노화시킨 시료와 질소 및 수소 분위기에서 각각 고

온 열처리 및 환원한 시료의 노화특성을 연구하고 CNCI 파과시험을 통하여 아래와 같은 결론을 얻었다.

(1) 노화전, 후 활성탄의 비표면적, 기공부피 및 기공크기 분포 등의 뚜렷한 변화는 관찰되지 않음으로써 ASC 활성탄은 위 노화조건에서 구조적으로 대단히 안정하였다. 활성탄에 담지된 입자는 비 결정형으로 담지체에 미세하게 분포되어 있으며 담지입자의 크기는 약 1-5 nm이었다.

(2) 노화전, 후 담지금속의 조성이나 담지량의 변화는 없었으나 노화가 진행됨에 따라 Cr(VI)가 감소하였다. ASC 활성탄은 온도, 습도, 열 및 환원성 가스의 접촉으로 노화되면 금속 담지물이 분해 또는 환원되어 CuO, Cu<sub>2</sub>O 및 Cu의 결정이 생성되었다. 질소 분위기에서 고온 열처리(250 °C)한 시료에서는 5-15 nm의 결정성 입자가 발견되었으며, 담지물의 성분은 초기 시료보다 Cu가 지배적이었다.

(3) 장기저장시 수분의 영향으로 노화된 시료는 180-220 °C에서 공기산화 방법으로 Cr(VI)를 노화전 활성탄의 97%까지 회복시킬 수 있었다.

(4) ASC 활성탄의 CNCI 파과시간은 Cr(VI)에 의존하는 경향을 보였으며, 활성탄에 담지된 금속성분 중 Cr(VI)를 측정함으로써 노화의 진행상태, 수명예측 및 재활용 가능성 등을 판단할 수 있었다.

## 감 사

본 연구를 위하여 XRD, SEM, TEM 및 ICP 시험분석에 도움을 주신 국방과학연구소의 분석실 요원들에게 감사드립니다.

## 참고문헌

1. Grabenstetter, R. J. and Blacet, F. E.: "In Military Problems with Aerosols and Non-Persistent Gases", Summary Technical Report of the National Defense Research Committee, Washington D.C., USA(1946).
2. Blacet, F. E. and Grabenstetter, R. J.: U.S. Patent 2,920,050(1960).
3. Bradley, R. H.: *Appl. Surf. Sci.*, **90**, 271(1995).
4. Pytlewski, L. L.: "Studies of ASC Whetlerite Reactivity", Edgewood Arsenal Contract Report, AD 774835(1974).
5. Brown, P. N., Jayson, G. G., Thompson, G. and Wilkinson, M. C.: *Carbon*, **27**, 821(1989).
6. Hjermstad, H. P. and Berg, R.: *Amer. Indust. Hygiene Assoc. J.*, **38**, 211(1977).
7. Brown, P. N., Jayson, G. G., Thompson, G. and Wilkinson, M. C.: *J. Coll. Int. Sci.*, **116**, 211(1987).
8. Deitz, V. R., Robinson, J. N. and Poziomek, E. J.: *Carbon*, **13**, 181(1975).
9. Krishnan, P. N., Katz, S. A., Birenzvice, A. and Salem, H.: *Carbon*, **26**, 914(1988).
10. Biron, E. and Stavisky, R.: *Carbon*, **33**, 1413(1995).
11. Ross, M. M., Colton, R. J. and Deitz, V. R.: *Carbon*, **27**, 426(1989).
12. Hammarstrom, J. L. and Sacco, A.: *J. Catal.*, **100**, 293(1986).
13. Hammarstrom, J. L. and Sacco, A.: *J. Catal.*, **112**, 267(1988).
14. Dolian, F. E. and Hormats, S.: U.S. Patent, 2,963,441(1960).
15. Baker, J. A. and Poziomek, E. J.: *Carbon*, **12**, 45(1974).
16. Platz, R. M., Yeh, A., Semaru, K. T. and Jones, J. L.: "TEDA-ASC Whetlerite Carbon Study", CRDEC-CR-035, U.S. Army CRDEC, Aberdeen, MD, USA(1990).
17. 이정민, 고재천, 진향교, 박병기: "활성탄 화학침윤 처리연구", 한국화학연구소(1990).
18. Yang, J. K., Lee, H. W. and Yang, Y. S.: 7th Int'l Simulant Workshop Proceedings, ERDEC, USA(1993).
19. Holdway, D. A.: "Chromium in the Natural and Human Environments", Nriagu, J. O. and Nieboer, E., Eds., John Wiley & Sons, NY(1988).
20. Rossin, J. A. and Morrison, R. W.: *Carbon*, **29**, 887(1991).
21. Deitz, V. R. and Karwacki, C. J.: *Carbon*, **32**, 703(1994).
22. Klich, P. S. and Tolles, E. D.: "Manufacturing Methods and Technology: Impregnated Charcoal", CRDEC-CR-85011, CRDEC, APG, USA(1985).
23. 이종철, 양용식, 양재규: 한국폐기물학회지, **14**(1), 1(1997).
24. US Army Edgewood Arsenal, "Instruction Manual for the Installation, Operation and Maintenance of All Purpose Apparatus, Gas Life Testing, Q95", 136-300-198B(1964).
25. Berg, R., Gulbrnsen, A. H. and Neeffes, G. A.: *Ref. Port. Quim.*, **19**, 378(1977).
26. Bac, N., Hammarstrom, J. L. and Sacco, A.: *Carbon*, **25**, 545(1987).
27. Ehrburger, P., Henlin, J. M. and Lahaye, J.: *J. Catal.*, **100**, 429(1986).