

Synthesization and Characterization of Pitch-based Activated Carbon Fiber for Indoor Radon Removal

실내 라돈가스 제거를 위한 Pitch계 활성탄소섬유 제조 및 특성연구

Dae-Cheol Gwak, Sang-Sun Choi, Joon-Huyk Lee, and Soon-Hong Lee*

Anyang University, 22, 37beon-gil, Samdeok-ro, Manan-gu, Anyang-si, Gyeonggi-Do, Republic of Korea

곽대철, 최상선, 이준혁, 이순홍*

안양대학교, 경기도 안양시 만안구 삼덕로 37번길 22

(Received July 21, 2017 / Revised September 1, 2017 / Approved September 14, 2017)

In this study, pitch-based activated carbon fibers (ACFs) were modified with pyrolysis fuel oil (PFO). Carbonized ACF samples were activated at 850°C, 880°C and 900°C. A scanning electron microscope (SEM) and a BET surface area apparatus were employed to evaluate the indoor radon removal of each sample. Among three samples, the BET surface area and micropore area of ACF880 recorded the highest value with 1,420 m²·g⁻¹ and 1,270 m²·g⁻¹. Moreover, ACF880 had the lowest external surface area and BJH adsorption cumulative surface area of pores with 151 m²·g⁻¹ and 35.5 m²·g⁻¹. This indicates that satisfactory surface area depends on the appropriate temperature. With the above scope, ACF880 also achieved the highest radon absorption rate and speed in comparison to other samples. Therefore, we suggest that the optimum activation temperature for PFO containing ACFs is 880°C for effective indoor radon adsorption.

Keywords: Activated carbon fiber, Pitch, Radon, Adsorption, Radioactive waste

*Corresponding Author.

Soon-Hong Lee, Anyang University, E-mail: shlee3141@naver.com, Tel: +42-31-467-0904

ORCID

Dae-Cheol Gwak <http://orcid.org/0000-0002-3478-8604>

Joon-Huyk Lee <http://orcid.org/0000-0002-0955-8743>

Sang-Sun Choi <http://orcid.org/0000-0002-3133-7808>

Soon-Hong Lee <http://orcid.org/0000-0002-9585-3836>

본 연구에서는 열분해잔사유(Pyrolysis Fuel Oil, PFO)를 이용한 Pitch계 활성탄소섬유를 제조하였다. 제조한 Pitch안정화 섬유는 탄화 및 활성화 온도를 850, 880, 900 °C로 달리하여 각각 다른 샘플의 기공형성에 대한 영향을 알아보기 위해 BET와 SEM을 이용하여 비교 분석하였다. 세 가지 샘플 ACF850, ACF880, ACF900를 분석한 결과 ACF880의 비표면적과 미세기공표면적이 각각 1,420 m² · g⁻¹, 1,270 m² · g⁻¹으로 가장 높았으며, 외부비표면적과 BJH흡착누적공극표면에서 가장 낮은 중기공표면적이 도출되었다. 또한 N₂가스 등온흡착곡선을 분석한 결과, 미세기공의 분포가 균일한 것을 확인할 수 있었다. ACF880은 흡착률 및 흡착속도에서도 가장 높은 결과값을 보이며, 흡착속도는 미세기공표면적과 비례하며 중기공표면적과 반비례함을 알 수 있었다.

제조한 Pitch계 활성탄소섬유를 라돈 연속측정방법을 통해 48시간 동안 측정된 결과 샘플 모두 라돈 흡착성능을 보였다. 제조한 샘플 중 ACF880이 34.0%로 가장 높은 흡착률을 보였으며, ACF850이 29.5%로 가장 낮은 흡착률을 나타내었다. 이는 비표면적이 높을수록 흡착률이 높아지는 것을 알 수 있었다. 이를 선형회귀선 기울기로 환산하여 흡착속도로 확인한 결과 ACF880이 -1.89로 가장 빠른 것을 확인하였으며, ACF900이 -1.48로 가장 낮은 흡착속도를 보여 미세기공표면적이 높을수록, 중기공표면적이 낮을수록 흡착속도가 증가하는 것을 알 수 있었다.

중심단어: 활성탄소섬유, 피치, 라돈, 흡착, 방사성폐기물

1. 서론

최근 미세먼지로 대표되는 대기오염으로 인해, 실내에서 80% 이상의 시간을 보내는 현대인들은 실내 공기질에 대한 관심이 증가하고 있다[1]. 환경부는 실내공기질 관리법을 제정하였으며, 권고기준 오염물질을 총휘발성유기화합물(TVOCs), 오존(O₃), 석면, 이산화질소(NO₂), 라돈(Rn)의 5종으로 지정 및 관리하고 있다. 그 중 라돈의 권고기준으로 다중이용시설에서 148 Bq · m⁻³, 공동주택 등에서 200 Bq · m⁻³ 이하로 시행하고 있다. 라돈은 Table 1과 같이 콘크리트나 석고보드와 같은 실내 건축자재에서 많은 양이 방출되고 있다[2]. 실내 건축자재 이외에도, 라돈은 암석과 같은 지반에서도 발생하여 건물균열, 벽과 바닥의 연결부, 배수관 틈새 등 내부로 침투될 수 있다[3, 4].

라돈은 무색, 무취 및 화학적으로 비활성기체인 특성으로 인해 실내에 존재하여도 인지가 어려워 인체에 쉽게 노출된다[5]. 라듐에서 붕괴되어 생성된 라돈이 인체에 흡입되면 대부분 날숨으로 빠져나오나 안정핵종인 ²⁰⁶Pb로 붕괴하는 과정에서 발생하는 α선과 자핵종이 인체의 세포나 염색체를 손상시키거나 호흡기관에 흡착되어 폐암 등의 질병을 유발할 수 있다[6-8]. NAR (National Academy of Sciences)에 의하면, 미국 내 연간 폐암 사망자의 10% 이상인 약 20,000명

Table 1. Radon concentration range of commonly used building materials

Building material	Radon Concentration (Bq·m ⁻³)
Gypsum board	555~629
Asbestos cement slate board	1,110~1,260
Cemented chip board	296~370
Fly ash cement board	555~666

Reference: EPA Assessment of Risk from Radon in Homes (EPA 402-R-03-003)

정도가 라돈자핵종의 누적피폭에 의한 것으로 추정되고 있다[9]. 이는 대기오염에 의한 사망위험보다 10배 이상, 음주 운전으로 인한 사망자 보다 17% 이상 높은 수치이다. EPA (Environmental Protection Agency)에서는 라돈가스가 담배 연기 다음으로 높은 폐암 발생률을 견인한다고 밝히기도 했다[8]. 라돈은 IARC (International Agency for Research on Cancer)에서도 발암물질로 분류되며 WHO (World Health Organization)에서도 1급 발암물질로 규정되는 등 세계 각국에서 라돈이 인간 건강에 미치는 영향에 대해 연구가 활발히 진행되고 있는 추세이다[10].

라돈의 동위원소는 총 27가지로 알려져 있는데,

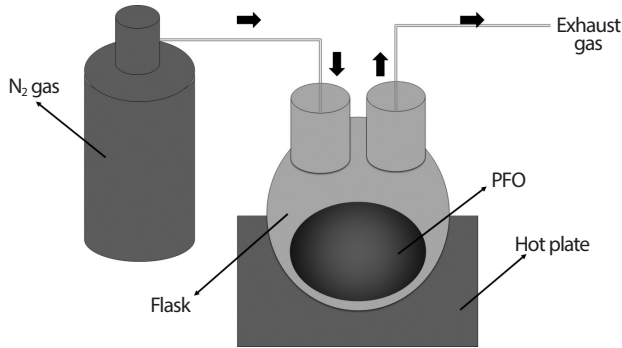


Fig. 1. Experiment apparatus for heat treatment.

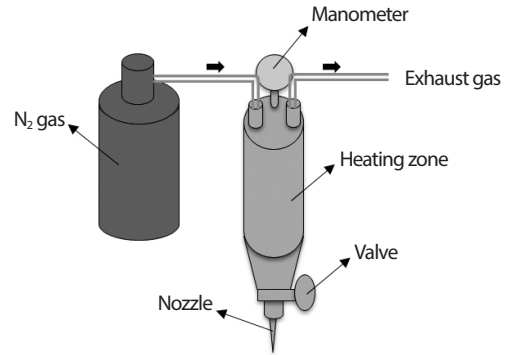


Fig. 2. Experiment apparatus for spinning machine.

자연적으로 발생하는 라돈은 ^{219}Rn , ^{220}Rn , ^{222}Rn 가 있다 [11]. 그 중 ^{219}Rn 와 ^{220}Rn 는 공기 중에서 반감기가 3.96 sec, 55.6 sec로 비교적 짧고, ^{222}Rn 의 경우 3.82 day로 동위원소에 비해 상대적으로 반감기가 길어 자핵종과 함께 높은 자연 방사선 피폭 기여도를 보여준다[12-14]. 특히, 라돈은 표준상태(0°C, 1 atm)에서 밀도가 $9.73 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 로 공기보다 약 8배 무거워 실내에서 공기 밑으로 가라앉아 지하시설 및 이들이 있는 공간에서 치명적일 수 있으며 단순 환기만으로는 제거가 어렵다[15, 16].

따라서 실내 라돈을 제거하기 위해 다공성 흡착제인 제올라이트나 활성탄소 등을 이용한 흡착 제거에 관한 연구 또한 활발히 진행되고 있는 추세이다[17, 18]. 제올라이트의 경우 open pore 형태로 미세기공이 일정하게 형성되어 있어 초기 흡착 성능에는 뛰어나지만 재생 및 장기사용의 경우 open pore가 작아지고 결국에는 막혀 흡착제로의 성능을 발휘하지 못한다. 활성탄소의 경우 활성화 시 비표면적과 기공 구조를 조절할 수 있고 재생 및 장기사용이 용이하여 흡착제로의 적용이 용이하다. 그러나 불균일한 기공형성 때문에 흡착속도와 흡착성능 간 상관성이 낮은 경우가 많고, 제올라이트와 마찬가지로 흡착설비에의 적용 시 흡착성능 대비 무게와 부피를 고려하여 설계해야하는 단점이 있다[19].

이를 극복하기 위해 제올라이트와 활성탄소의 흡착성능을 개선하기 위해 많은 연구가 진행 중에 있으며, 최근 높은 비표면적과 빠른 흡착속도를 가지는 활성탄소섬유(Activated carbon fiber, ACF)가 주목받고 있다. 활성탄소섬유는 주로 20 Å 이하의 micro pore가 균일하게 분포하여 빠른 흡착속도를 가지며, 높은 비표면적은 우수한 흡착성능을

보인다[20, 21]. 또한 섬유형태로서 가공이 뛰어나 여러 분야에 적용이 가능하다[22].

이에 본 연구는 나프타 분해공정 부산물인 열분해잔사유(Pyrolysis Fuel Oil, PFO)로 활성화온도를 달리하여 비표면적 및 기공분포가 다른 활성탄소섬유를 제조하였다. 제조한 활성탄소섬유를 SEM분석을 통해 섬유 표면을 관찰하였으며, BET를 통해 비표면적과 미세기공표면적 및 외부비표면적 등을 분석하였다. 또한 국내에서 시행하고 있는 다중이용시설 및 공동주택에 해당하는 저농도 라돈가스에 대한 흡착률 및 흡착속도의 연구하였다.

2. 실험방법

2.1 Pitch계 활성탄소섬유 제조

본 시료는 Pitch계 활성탄소섬유 제조를 위해 현대오일뱅크에서 공급받은 PFO를 사용하였다. 저점도상태의 전구체를 섬유형태로 방사하기 부적합하여 열처리를 통하여 점도를 높이고 경질의 휘발성 유분을 제거하기 위해 열처리개질을 진행하였으며, Fig. 1에 장치에 대한 모식도를 나타내었다[23]. 열처리는 300°C에서 N_2 가스를 $2 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ 으로 주입하여 질소분위기 상태로 진행하였으며, 열처리개질을 진행하는 동안 150 rpm의 속도로 교반을 실시하였다. 상온에서 30분 간 승온하여 3시간 동안 진행하였다.

열처리개질 이후 고점도의 전구체를 섬유형태로 가공하기 위해 용융방사를 실시하였다. 용융방사는 질소분위기

Table 2. Production conditions of the synthesized activated carbon fiber

	Heat treatment	Spinning	Stabilization	Carbonization & activation
Temperature (°C)	300	245	260	850 (ACF850)* 880 (ACF880)** 900 (ACF900)***
Heating time (min)	30	-	260	60
Atmosphere	N ₂	N ₂	O ₂	N ₂
Others	150 rpm agitation	0.5 bar pressure	-	H ₂ O (activation gas)

(ACF850)*, (ACF880)**, (ACF900)*** : Sample names of activated carbon fiber presents heating temperature at 850 , 880 and 900 °C.

하 방사온도 245°C 에서 0.76 mm의 노즐에서 0.5 bar의 압력으로 진행하였으며, 그에 따른 토출량은 0.2 g · min⁻¹ 이다. 용융방사가 진행되는 동안 섬유직경제어 및 인장강도를 높이기 위해 360 m · min⁻¹로 권취하여 직경 35 µm의 Pitch섬유를 제조하였으며 Fig. 2에 이에 대한 모식도를 나타내었다.

Akrami 등에 의하면 제조한 Pitch섬유는 열가소성이므로 탄화 시 고온에 의해 용해되는 특성으로 인해 열경화성 전환이 수반되므로, 제조한 Pitch섬유의 열경화성 전환을 위한 안정화 과정을 진행하였다[24]. 이어서 안정화 과정을 열풍순환식 가열로에서 산소분위기로 진행했으며, 상온에서 260분 간 승온하여 260°C 에서 1시간 동안 진행하였다.

탄화 및 활성화 과정은 전기로에서 N₂가스를 4 L · min⁻¹으로 주입하며 진행하였다. 상온 60 min 하 탄화온도는 각각 850, 880, 900 °C 의 세 조건에서 진행하였다. Choi 등에 의하면 H₂O가 탄소와 반응하여 섬유 표면의 탄소를 탈락시켜 기공을 형성한다는 연구가 있어 탄화온도 도달 후 활성화가스로 H₂O가스를 0.2 mL · min⁻¹으로 주입한 뒤 1시간 동안 활성화 과정을 거쳐 활성탄소섬유를 제조하였으며, 그에 따른 제조조건을 Table 2에 나타내었다[25].

2.2 BET 분석

제조한 활성탄소섬유의 활성화 과정에서 표면에 형성된 미세기공의 비표면적, 미세기공표면적, 외부표면적 등을 분석하기 위해 Micromeritics사의 모델명 ASAP 2460을

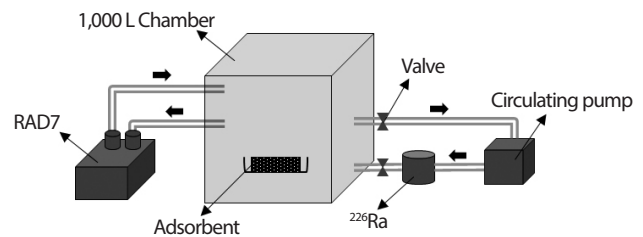


Fig. 3. ²²²Rn adsorption test apparatus.

이용하였다. 액체질소를 이용하여 77 K에서 p · p⁻¹(상대압력)에 따른 N₂가스의 흡착등온선을 도출하였다. 전처리된 진공상태에서 300°C 에서 12시간 동안 진행하였다.

2.3 SEM 분석

활성화 과정을 통해 표면개질을 거쳐 제조한 활성탄소섬유의 표면분석을 진행하였다. Hitachi사의 모델명 S-3000H인 주사전자현미경(SEM)을 이용해 표면의 기공형성 및 섬유의 변화에 대한 분석을 실시하였으며, 섬유 표면을 각각 500배, 10,000배 확대하여 관측하였다.

2.4 ²²²Rn 흡착분석

²²²Rn흡착실험에 사용할 흡착제는 제조한 샘플 ACF850, ACF880, ACF900을 각각 20 g씩 사용하였다. 환풍부 고시

Table 3. Results of BET analysis

	ACF850	ACF880	ACF900
BET surface area (m ² ·g ⁻¹)	965	1,420	1,030
Micropore area (m ² ·g ⁻¹)	895	1,270	592
External surface area (m ² ·g ⁻¹)	70.1	151	442
BJH adsorption cumulative surface area of pores (m ² ·g ⁻¹)	37.2	35.5	115
BJH desorption cumulative surface area of pores (m ² ·g ⁻¹)	38.0	35.0	120

실내 공기 중 라돈연속측정방법을 통해 실시하였으며, 그에 대한 모식도를 Fig. 3에 나타내었다. 1,000 L 정사각형의 챔버에 ²²²Rn을 발생하기 위해 PYLON사의 모델명 ²²⁶Ra (라돈 표준선원)를 연결하여 유량 3 L · min⁻¹로 순환펌프를 이용해 주입 후 내부에 ²²²Rn가스가 차면 더 이상 공급하지 않았다. 챔버 내부의 ²²²Rn을 검출하기 위해 PIPS (Passivated Implanted Planar Silicon)센서를 사용하는 실리콘 검출기 형태인 영국의 DURRIDGE사의 모델 RAD7 라돈 검출기를 이용하여 1 시간 단위로 측정하였다. 장비 자체의 순환시스템을 이용하여, 1 L · min⁻¹으로 순환하며 48시간 동안 단기 측정하였다. 실험에 앞서 70℃에서 3시간 동안 전처리하여 수분 등을 제거한 후 실험을 진행하였다. 챔버 내부의 온도와 상대습도는 각각 약 23±1℃ 및 4±1%이다.

3. 결과

3.1 BET 분석

제조한 활성탄소섬유에 대한 비표면적은 BET식을 이용하여 측정하였으며, 이는 식(1)과 같다.

$$A = \frac{V_m}{V_0} (N_a)(A_m) \quad (1)$$

여기에서, A는 흡착제의 표면적, V_m은 단분자층 흡착에 필요한 기체부피, V₀는 흡착기체의 몰 부피(0℃에서 22.4 L), N_a는 아보가드로 수, A_m은 기체분자의 단면적이다.

BET식을 이용하여 전체 비표면적을 구한 후 미세기공

표면적 및 외부비표면적을 구하기 위해 t-Plot식을 이용하였으며 이는 식(2)와 같다.

$$t = \left(\frac{n}{n_m} \right) \sigma \quad (2)$$

여기에서, t와 n, n_m은 각각 평균두께와 흡착량 및 단층 흡착량이며 σ는 77 K에서의 질소 원자 크기이다.

17~3,000 Å에서 흡착누적 공극 표면적을 계산하기 위해 BJH식을 이용하였으며, 이는 식(3)과 같다.

$$\ln \frac{p}{p^0} = - \frac{2YV}{RT(r-t)} \quad (3)$$

여기에서, Y와 V는 각각 흡착질의 표면장력, 흡착질의 몰 부피이며, R과 T는 기체상수와 켈빈온도, r과 t는 기공반지름과 흡착된 막의 두께이다.

850℃에서 제조한 ACF850의 비표면적은 965 m² · g⁻¹이며, 미세기공표면적과 외부비표면적은 각각 895 m² · g⁻¹, 70.1 m² · g⁻¹으로 측정되었다. 880℃에서 제조한 ACF880의 경우 비표면적 1,420 m² · g⁻¹, 미세기공표면적 1,270 m² · g⁻¹, 외부비표면적 151 m² · g⁻¹으로 비표면적과 미세기공표면적에서 타 샘플대비 가장 높은 수치를 보였다. 900℃에서 제조한 ACF900은 1,030 m² · g⁻¹의 비표면적 및 592 m² · g⁻¹의 미세기공표면적으로 가장 낮게 측정되었으며, 외부비표면적은 442 m² · g⁻¹으로 가장 높게 측정되었다. Table 3에 각 샘플에 대한 BET분석을 나타내었다.

Lee 등의 연구에 의하면, 활성탄소섬유 제조 시 활성화 과정을 고온에서 제조할수록 비표면적이 증가하지만, 본 연구에서는 900℃에서 감소하는 경향을 보였다[26]. ACF850과

ACF880을 비교한 결과, 활성화 시 고온에서 진행한 경우 저온보다 섬유 표면에서 탄소를 탈락시키는 양이 비교적 많아 탈락시킨 만큼의 기공이 형성된 것으로 보인다. 그러나 ACF900의 경우, ACF880 대비 비표면적 및 미세기공표면적이 줄고 중기공표면적은 증가하였다. 본 실험에서는 안정화 과정이 불충분하여 900℃에서 탄화 및 활성화 과정을 진행할 때 승온속도가 비교적 빨라 섬유가 녹아 표면의 형상이 매끄러운 형태로 진행되어 미세기공이 줄어들 것으로 사료된다. ACF900은 비교적 중기공표면적이 높는데, 이는 활성화가 계속 됨에 따라 고온에서 활성화가스로 인한 표면형성이 활발히 이루어져 미세기공이 중기공까지 확장되었다고 판단된다.

흡착등온선에서 ACF850은 $p \cdot p^0$ 가 0과 0.2일 때 흡착량은 각각 $152 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}\text{STP}$, $242 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}\text{STP}$ 로, $p \cdot p^0$ 가 0에서 0.2로 증가함에 따라 흡착량이 37.2% 증가하였으며, 대부분의 흡착이 끝나는 것을 볼 수 있었다. $p \cdot p^0$ 가 1.0에서의 흡착량은 $247 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}\text{STP}$ 로, $p \cdot p^0$ 가 0.2에서 1.0까지 증가함에 따라 흡착량 또한 2.02% 증가하였다. 이는 낮은 압력에서도 흡착이 쉬운 미세기공으로 대부분 존재한다고 판단된다. 압력이 높아짐에도 불구하고 흡착곡선의 증가폭이 낮은 것으로 미루어 볼 때, 외부비표면적은 대부분 대기공 혹은 기공형성이 되지 않은 섬유 표면인 것을 알 수 있다. 또한 BJH흡착누적공극표면적이 $37.2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 로 비교적 낮은 것을 보아, ACF850의 기공은 대부분 17 \AA 미만으로 이루어졌음을 알 수 있다.

ACF880은 ACF850과 유사한 곡선을 나타낸다. 흡착은 대부분 $p \cdot p^0$ 가 0.2까지 진행되었다. $p \cdot p^0$ 가 0과 0.2일 때 흡착량은 각각 $365 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}\text{STP}$, $509 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}\text{STP}$ 이며, $p \cdot p^0$ 가 0에서 0.2로 증가함에 따라 흡착량이 28.3% 증가하였다. $p \cdot p^0$ 가 1.0에서의 흡착량은 $520 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}\text{STP}$ 이며, $p \cdot p^0$ 가 0.2에서 1.0까지 증가함에 따라 흡착량이 2.11% 증가하였다. ACF850과 마찬가지로 ACF880의 증가폭도 비교적 낮은 것을 볼 수 있다. 이는 ACF880 또한 대부분 낮은 압력에서도 흡착이 쉬운 미세기공 형태로 존재하기 때문이며, 압력이 높아짐에도 흡착곡선의 증가폭이 낮아 외부비표면적이 거의 대기공 및 기공형성이 되지 않은 섬유 표면인 것으로 보인다. BJH흡착누적공극표면적이 $35.5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 인 것으로 보아, ACF880 또한 대부분 17 \AA 미만의 기공으로 이루어졌다 판단하였다.

ACF900의 경우 $p \cdot p^0$ 가 0과 0.2에서 흡착량이 각각

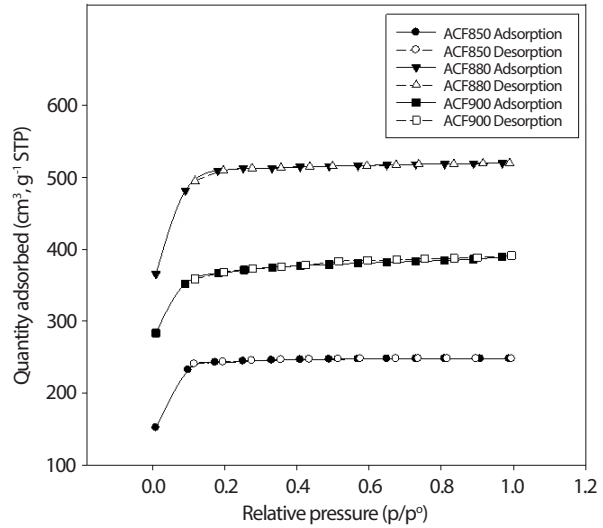


Fig. 4. N₂ gas adsorption and desorption isotherms of prepared activated carbon fibers.

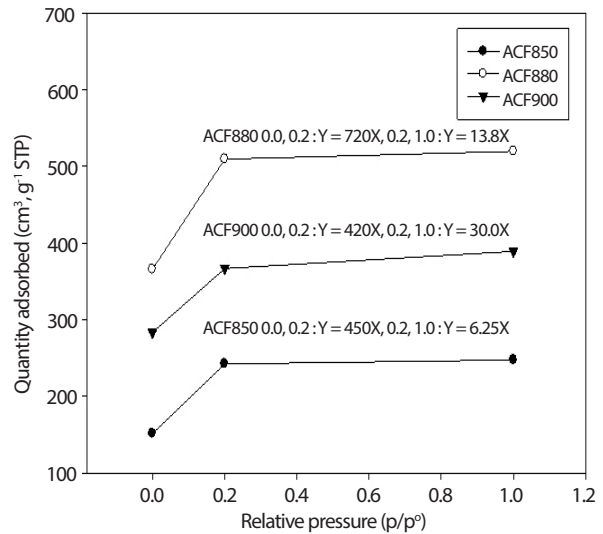


Fig. 5. N₂ gas adsorption rate of ACF850, ACF880 and ACF900.

$283 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}\text{STP}$, $367 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}\text{STP}$ 이며, 이 구간에서 대부분의 흡착이 일어난다. 흡착량은 $p \cdot p^0$ 가 0에서 0.2까지 도달했을 때 22.9% 상승하는 경향을 보인다. $p \cdot p^0$ 가 1.0에서 흡착량이 $391 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}\text{STP}$ 이며, $p \cdot p^0$ 가 0.2에서 1.0까지 흡착량이 6.14%로 타 샘플에 비해 증가폭이 비교적 높은 것을 볼 수 있다. $p \cdot p^0$ 가 0.2까지 미세기공의 흡착으로 인해

증가율이 급격히 증가함을 볼 수 있지만, ACF850와 ACF880에 비하면 상대적으로 낮음을 알 수 있다. 이를 통해, ACF900은 미세기공표면적이 상대적으로 낮다고 판단하였다. 그 이후 그래프 증가율 또한 상대적으로 높은 것으로 보아, 높은 압력에서 흡착물을 보이는 큰 기공이 존재하며 외부비표면적에 중기공이 비교적 다량 포함되었다고 판단하였다. BJH 흡착누적공극표면적은 $115.3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 으로 17~3,000 Å크기의 기공이 비교적 많이 존재하는 것을 알 수 있다. ACF850의 BJH흡착누적공극표면적과 BJH탈착누적공극표면적이 각각 $37.2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, $38.0 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 이며 ACF880의 BJH흡착누적공극표면적과 BJH탈착누적공극표면적이 각각 $35.5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, $35.0 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 로 두 샘플의 흡·탈착곡선 차이가 적은 반면, ACF900의 경우 BJH흡착누적공극표면적이 $115 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 이고 BJH탈착누적공극표면적은 $120 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 로 흡·탈착곡선의 차이가 상대적으로 크다. 또한 흡·탈착등온선 그래프를 분석하였을 시 0.5~0.9 $p \cdot p^{\circ-1}$ 구간에서 흡·탈착곡선이 일치하지 않은 것으로 보아 ACF900이 기공을 형성할 때 기공 입구 모양이 좁은 형태로 형성된 것을 알 수 있다. 각 샘플에 대한 N2가스 흡·탈착등온선을 Fig. 4에 나타내었다.

흡착등온선을 토대로 $p \cdot p^{\circ-1}$ 값이 0과 0.2, 0.2와 1일 때 지나는 두 점에 대한 직선의 기울기를 식(4)에 근거하여 흡착속도를 분석하였다.

$$m = \frac{Y_2 - Y_1}{X_2 - X_1} \quad (4)$$

여기에서 m 은 기울기, Y_1 과 Y_2 는 흡착변화량, X_1 과 X_2 는 $p \cdot p^{\circ-1}$ 의 변화량이다.

ACF850의 경우 미세기공분포가 높은 $p \cdot p^{\circ-1}$ 가 0 및 0.2 두 점을 지나는 함수의 기울기가 450이고, 중기공이상의 분포가 높은 구간인 0.2와 1.0을 지나는 함수의 기울기는 6.25로 가장 낮았다. ACF880은 $p \cdot p^{\circ-1}$ 가 0과 0.2 두 점을 지나는 함수의 기울기가 720으로 가장 높고 0.2와 1.0을 지나는 함수의 기울기는 13.8이다. ACF900의 경우 0과 0.2를 지나는 함수의 기울기가 420으로 가장 낮고 0.2와 1.0을 지나는 함수의 기울기는 30.0으로 가장 높다. ACF880은 미세기공표면적이 높아 0과 0.2에서 높은 값을 보여 흡착 초기에 빠른 흡착을 보일 것으로 예상된다. 그러나 중기공표면적이 적어 0.2와 1.0에서 낮은 값을 보이므로, 시간이 지남에 따라 흡착 초기보다 비교적 느린 흡착을 보일 것으로 사료된다. ACF900이

$p \cdot p^{\circ-1}$ 가 0 과 0.2를 지나는 함수의 기울기 및 미세기공표면적이 가장 낮기 때문에, 흡착 초기의 흡착속도 또한 낮을 것으로 예상된다. 이후 중기공분포가 높은 $p \cdot p^{\circ-1}$ 값인 0.2 이상에서의 기울기는 ACF900이 가장 높았으며, 이를 통해 중기공표면적이 높음을 알 수 있다. ACF900은 ACF850 및 ACF880과 비교했을 때, 흡착초기에 가장 느린 흡착속도를 보이며 시간이 지날수록 타 샘플대비 빨라질 것으로 예상된다. 이에 대한 그래프를 Fig. 5에 나타내었다.

3.2 SEM 분석

각 샘플에 대한 SEM 분석을 실시한 결과 ACF850와 ACF880의 표면이 갈라진 것을 확인할 수 있으며, 이를 통해 활성탄소섬유 제조 시 휘발성유분 등 열처리 개질에서 제거되지 못한 물질이 탄화 및 활성화 과정에서 제거되어 틈이 생겼다고 사료된다. ACF900의 경우 표면이 매끄러운 것을 볼 수 있으며, 이에 대한 SEM 분석을 Fig. 6에 나타내었다.

ACF850의 경우 Table 3을 토대로 관찰한 결과 850°C에서 활성화 진행 시 섬유 표면의 갈라짐은 외부비표면적을 높이는 결과를 보이며, BJH흡착누적공극표면적이 낮은 것으로 보아 3,000 Å을 넘는 기공을 형성하였다고 사료된다. 또한 높은 미세기공표면적이 분석되었는데, 이를 통해 기공크기가 3,000 Å를 넘는 대기공 안쪽 표면에 미세기공이 다량 형성되었다고 추론하였다. ACF880은 표면 갈라짐이 ACF850에 비해 많은 것을 볼 수 있으며, BJH흡착누적공극표면적 또한 낮아 3,000 Å가 넘는 기공이 형성되었음을 알 수 있다. ACF880은 ACF850과 마찬가지로 기공크기가 3,000 Å을 넘는 외부비표면적이 높아져 그에 대한 미세기공표면적 또한 높아진 것을 볼 수 있다. 이를 통해 탄화 및 활성화 과정에서는 온도가 높을수록 탄소섬유를 구성하는데 불필요한 물질이 제거된 후 그 자리에 대기공을 형성하는 특성이 있음을 알 수 있다. 그러나 ACF900의 경우 섬유 표면에 갈라짐이 적은 것으로 볼 때, 안정화 과정에서 충분히 산화되지 않아 ACF850과 ACF880에 비해 탄화 및 활성화 과정에서 빠른 승온속도로 인해 표면이 녹은 것으로 판단된다. ACF900의 비표면적은 ACF850보다 높은 결과를 나타내는데 이는 높은 온도에서 탄화 및 활성화 시 대기공 형성이 적어, 미세기공이 형성되는 자리는 적으나 고온으로 인한 활성화가 탄소의 탈락을 증대시켜 미세기공형성이 많아졌음에 기인한다. 또한

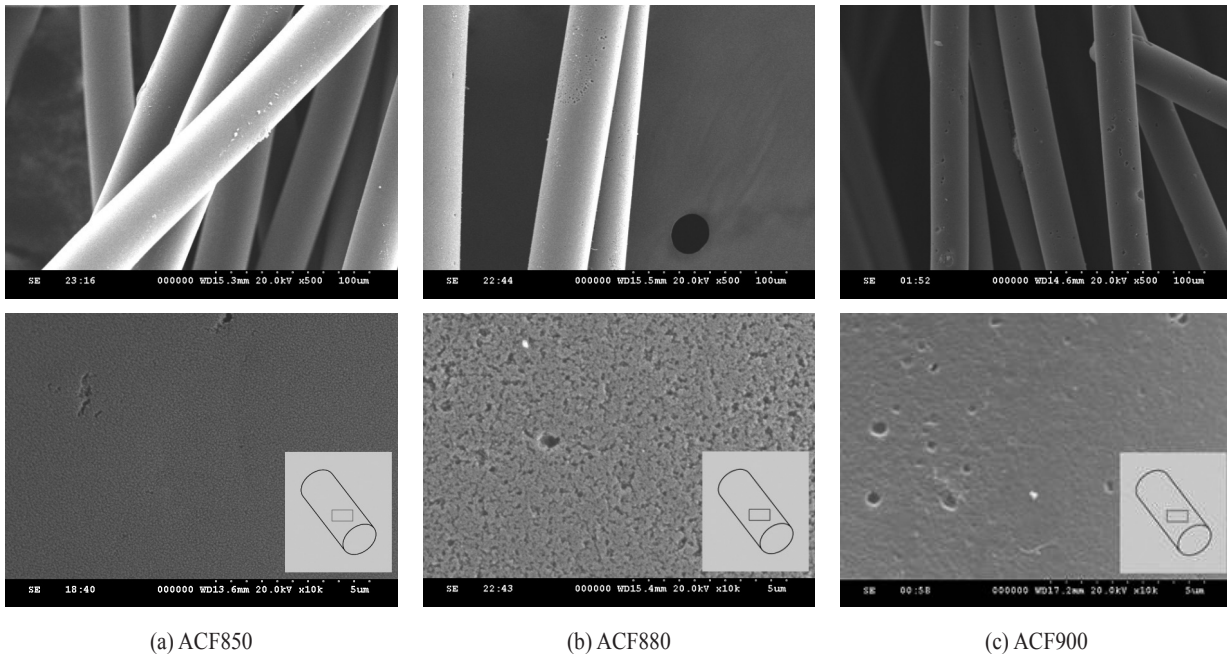


Fig. 6. Surface SEM of activated carbon fibers with magnification range from 500 to 10,000.

외부비표면적과 BJH흡착능적공극표면적이 비교적 높은 것으로 보아 고온에서 탄화 및 활성화로 인해 미세기공이 증기공까지 확장되었다고 사료된다.

3.3 ²²²Rn 흡착분석

제조한 활성탄소섬유로 ²²²Rn흡착을 평가하였다. 그래프 각각의 점은 4 시간 단위로 측정된 농도의 평균값을 한 점으로 하여, 샘플별로 48 시간까지 12 개의 점으로 구성된 그래프를 Fig. 7에 나타내었다.

48 시간까지의 자연붕괴 ²²²Rn의 평균 농도는 189 Bq · m⁻³이며, 초기농도 대비 감소율은 15.8%이다. 챔버 안에 ACF850을 넣은 후 평균 농도는 158 Bq · m⁻³으로 초기농도대비 감소율은 29.5%이다. ACF880을 흡착제로 사용한 결과 평균 농도는 148 Bq · m⁻³로 초기농도 대비 감소율이 34.0%로 측정되었다. ACF900로 사용하여 측정 후 48 시간 까지 평균 농도는 157 Bq · m⁻³로 초기농도 대비 감소율이 30.1%로 확인되었다. 제조한 활성탄소섬유 모두 자연붕괴 대비 감소율이 약 2배 이상으로 ²²²Rn흡착효과가 있는 것으로 나타나며, 그 중 ACF880이 가장 좋은 성능을 보였다. 이는 제조 과정 중

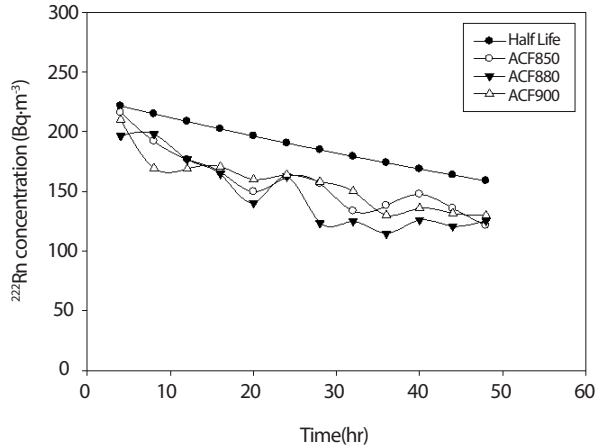


Fig. 7. Adsorption effect of ²²²Rn for 48 hours on the prepared activated carbon fibers.

비교적 높은 비표면적을 형성하여 표면에 흡착되는 ²²²Rn가 많아 높은 흡착량을 보인 것으로 판단된다. ²²²Rn흡착량과 Table 3에서의 상관관계를 보면 비표면적이 높을수록 ²²²Rn을 다량제거하는 것을 알 수 있으며, ACF880이 가장 많은 양의 ²²²Rn을 제거하는 성능을 보였다. 자연붕괴와 제조한

Table 4. ²²²Rn adsorption rate for 48 hours and comparison to the initial concentration

	Natural decay	ACF850	ACF880	ACF900
Average concentration of ²²² Rn for 48 hours (Bq·m ⁻³)	189	158	148	157
²²² Rn reduction rate compared to initial concentration (%)	15.8	29.5	34.0	30.1

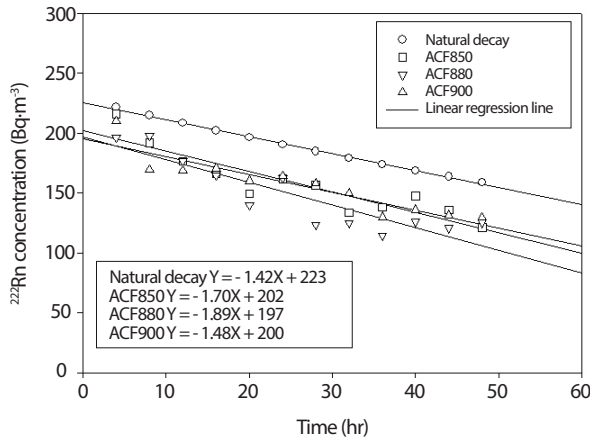


Fig. 8. Linear regression lines of natural decay.

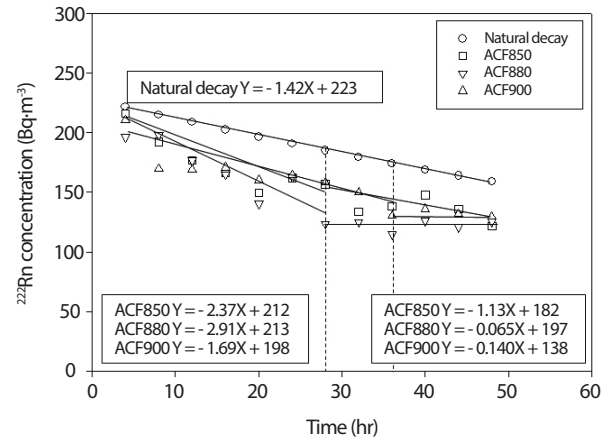


Fig. 9. Early and late linear regression lines.

활성탄소섬유에 대한 평균 농도 및 감소율을 Table 4에 나타내었다.

²²²Rn흡착그래프의 선형회귀선을 통해 흡착속도를 측정하였다. 산출 식은 식(5)와 같으며, Fig. 8에 48시간동안 각 샘플의 선형 회귀선을, Fig. 9에 흡착초기 및 후기의 선형 회귀선을 분석하였다.

$$Y = aX + b, a = \frac{\sum XY - n\bar{X}\bar{Y}}{\sum X^2 - n\bar{X}^2}, b = \bar{Y} - a\bar{X} \quad (5)$$

여기서, X 와 Y 및 R^2 는 ²²²Rn 농도(Bq · m⁻³)와 시간(hr), 결정계수이며, a 와 b 는 기울기와 절편이다.

제조한 활성탄소섬유 모두 자연붕괴의 -1.42 대비 큰 감소기울기를 보이므로, 저감속도 역시 빠른 것을 알 수 있었다. 상기 결과는 활성탄소섬유 흡착의 영향으로 보이며, 이를 통해 저감속도와 흡착속도 간 유의한 영향이 있는 것으로 판단되었다. ACF850의 경우 감소기울기가 -1.70으로 자연붕괴 대비 빠른 저감속도를 보인다. ACF880의 경우 기울기가 -1.89로 샘플 중 가장 감소기울기가 크며, 흡착속도 또한

가장 빠르다는 것을 알 수 있다. ACF900의 경우 감소기울기가 -1.48로 가장 적은 값을 나타낸다. 이는 비표면적 965 m² · g⁻¹, 미세기공표면적 895 m² · g⁻¹, 외부비표면적 70.1 m² · g⁻¹, BJH흡착누적공극표면적 37.2 m² · g⁻¹인 ACF850과 비교 시, 비표면적은 1,030 m² · g⁻¹으로 높으나 미세기공표면적이 592 m² · g⁻¹로 낮은 결과를 보인다. 또한 외부비표면적과 BJH흡착누적공극표면적은 각각 442 m² · g⁻¹, 115 m² · g⁻¹로 중기공의 분포가 ACF850보다 높은 것을 알 수 있다. ²²²Rn 흡착속도는 미세기공표면적이 적고, BJH흡착누적공극표면적 및 중기공표면적비율이 높을수록 느려지는 경향이 있다. 이는 중기공이 많을 시 ²²²Rn이 미세기공까지 가는 시간이 중기공으로 인해 길어져 흡착속도가 늦어진 것으로 보인다. 그에 비해 ACF850은 ACF900과 비교했을 때, 상대적으로 흡착속도가 큰 것을 알 수 있다. 이는 BJH흡착누적표면적과 외부비표면적의 비율이 ACF900에 비해 낮아 ²²²Rn이 미세기공까지 닿는 시간이 짧으므로 흡착속도가 빠른 것으로 사료된다. ACF880의 경우 비표면적과 미세기공표면적이 1,420 m² · g⁻¹, 1,270 m² · g⁻¹로 가장 높은 값을 보이며,

BJH흡착누적공극표면적은 $35.5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 으로 중기공표면적 또한 가장 낮다. 그러므로 ^{222}Rn 이 미세기공까지 닿는 거리가 짧고 미세기공표면적이 높아 흡착속도가 가장 빠르다고 판단하였다.

Fig. 7에 의하면 ACF850과 ACF880의 경우 28시간까지 감소 폭이 높다가 이 후 줄어든 것을 알 수 있다. Fig 9에서 ^{222}Rn 감소기울기가 28 시간 기준으로 초기에 각각 -2.37, -2.91이며 후기 감소기울기는 각각 -1.13, -0.0651로 초기 감소기울기는 높게 측정되었으며, 두 샘플의 감소기울기가 초기에 높은 이유는 미세기공표면적이 대부분으로 존재하여 후기에 비해 비교적 초기가 높은 것으로 판단된다. ACF900의 경우 36 시간까지 높은 것을 알 수 있다. 이는 타 샘플에 비해 중기공표면적이 높아 흡착시간이 늘어난 것으로 사료된다. 모든 샘플 흡착 후기의 감소기울기는 자연붕괴의 감소기울기보다 낮음을 보이는데, 이는 ^{222}Rn 이 흡착초기에 흡착량이 탈착량보다 높아 감소기울기가 높으나, 흡착후기에서 탈착되는 양이 증가하여 자연붕괴의 감소기울기보다 낮아져 흡착이 종료되었다고 판단하였다.

4. 결론

본 연구는 Pitch계 활성탄소섬유를 제조하여 실내라돈 가스의 흡착능을 평가하였다. 탄화 및 활성화 온도를 달리 한 샘플 중 성능이 가장 좋은 ACF880의 비표면적과 미세기공표면적은 각각 $1,420 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, $1,270 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 이며, 외부비표면적과 BJH흡착누적공극표면적을 분석하여 중기공표면적은 가장 낮음을 알 수 있었다. 활성탄소섬유는 고온 활성화 시 비표면적 및 미세기공표면적이 증가하는 경향을 보였으나, 900°C 에서 비표면적과 미세기공표면적이 감소하고 중기공표면적이 증가하였다. 이는 고온에서 탄화 및 활성화 과정을 진행 시 미세기공이 중기공까지 확장 됨을 시사한다. 또한 SEM 분석 결과, 표면이 거친 타 샘플에 비해 ACF900의 표면이 상대적으로 매끄러워 섬유표면에 미세기공형성이 적을 것으로 판단된다. 이는 Pitch안정화섬유 제조 시 안정화 과정에서 열경화성으로 충분히 전환되지 못하고 빠른 승온속도로 인해 표면이 녹은 것으로 사료된다. 제조한 샘플모두 라돈가스 흡착능력을 보였다. 또한 Jo 등 의 연구에 따르면 합성제올라이트와 활성탄의 라돈저감량을

환산했을 시 각각 $0.0363 \text{ Bq} \cdot \text{g}^{-1}$, $0.181 \text{ Bq} \cdot \text{g}^{-1}$ 의 저감량을 보였으며, 본 연구에서 시험분석한 결과를 위 연구시험조건에 맞춰 환산했을 시 라돈 저감량이 $2.35\sim 2.75 \text{ Bq} \cdot \text{g}^{-1}$ 으로 제올라이트와 활성탄보다 많은 양을 저감하였다[27]. 제조한 샘플 중 비표면적이 가장 높은 ACF880가 초기농도대비 ^{222}Rn 감소율이 34.0%로 자연붕괴에 의한 감소율보다 2배 이상 높은 것을 알 수 있었다. 이를 통해 비표면적이 높을수록 ^{222}Rn 흡착률이 높아지는 것을 확인하였다. 그리고 미세기공표면적이 높고, 중기공표면적이 낮아 흡착속도 또한 -1.89로 가장 빠른 것을 확인하였다.

향후 연구에서 활성탄소섬유 제조 시 촉매 등을 적용 후, 낮은 온도에서 탄화 및 활성화를 실시하여 높은 미세기공 및 낮은 중기공을 형성한다면 흡착속도를 향상시킬 수 있을 것으로 판단된다. 또한 중기공 및 미세기공을 적절히 조합하여 장기성을 향상시킬 수 있을 것이며, 활성탄소섬유의 표면을 개질할 수 있는 화학적 활성화까지 고려한다면 양전하의 라돈 자핵종에 대한 흡착성능을 보다 향상시킬 수 있을 것으로 기대한다.

REFERENCES

- [1] B.F. Yu, Z.B. Hu, M. Liu, H.L. Yang, Q.X. Kong, and Y.H. Liu, "Review of research on air-conditioning systems and indoor air quality control for human health", *International journal of refrigeration*, 32(1), 3-20 (2009).
- [2] E.K. Lee, B.D. Lee, and J.C. Park, "A study on the indoor air quality in newly-constructed apartment houses", In *Proceeding of annual conference of the architectural institute of Korea planning & Design, Architectural Institute of Korea, AIK*, 311-316 (1994).
- [3] L. Font, C. Baixeras, and V. Moreno, "Indoor radon levels in underground workplaces of Catalonia, Spain", *Radiation Measurements*, 43, 467-470 (2008).
- [4] P.K. Hopke (Ed.). "Radon and its decay products: Occurrence, properties, and health effects", *American Chemical Society* (1987).
- [5] K.H. Lee, "A Study Radon Removal Efficiency using nano-size carbon colloid [dissertation]", [WonJu]: Yon-

- sei University (2012).
- [6] J. P. David and S. P. Jerome. Environmental Protection Agency, 54-57, (2003), Assessment of Risks from Radon in Homes.
- [7] Awhida A., Ujić P., Vukanac I., Đurašević M., Kandić A., Čeliković I., and Kolarž P., “Novel method of measurement of radon exhalation from building materials”, *Journal of Environmental Radioactivity*, 164, 337-343 (2016).
- [8] H. Zeeb and F. Shannoun. World Health Organization, 38-39, (2009), “WHO handbook on indoor radon: a public health perspective. World Health Organization.”
- [9] National Research Council, Health risks of radon and other internally deposited alpha-emitters: BEIR IV (Vol. 4), National Academies Press, Washington, D.C. (1988).
- [10] I.C. Im, “Radon concentration measurement at general house in Pusan area” *Journal of radiological science and technology*, 27(2), 29-33 (2004).
- [11] L. Sathish A., K. Nagaraja, H. C. Ramanna, and S. Sundareshan, “Volumetric Variations of Indoor Radon and Thoron”, *Arabian Journal for Science and Engineering*, 36(4), 671-676 (2011).
- [12] International Commission on Radiological Protection, “limits for inhalation of radon daughters by workers”, ICRP publication 32, *Annals of the ICRP* (1981).
- [13] M. Rafique, S.U. Rahman, T. Mahmood, S. Rahman, and S.U. Rehman, “Radon exhalation rate from soil, sand, bricks, and sedimentary samples collected from Azad Kashmir, Pakistan”, *Russian Geology and Geophysics*, 52(4), 450-457 (2011).
- [14] L. Font and C. Baixeras, “The RAGENA dynamic model of radon generation, entry and accumulation indoors”, *Science of the total environment*, 307(1), 55-69 (2003).
- [15] J.W. Gofman, “Radiation and human health”, United States: Sierra Club Books, San Francisco, CA (1981).
- [16] D.E. Tchorz-Trzeciakiewicz and M. Kłos, “Factors affecting atmospheric radon concentration, human health”, *Science of The Total Environment*, 584, 911-920 (2017).
- [17] S.M.J. Mortazavi, S. Mehdizadeh, M. Zehtabian, and S. Sina, “Development of an economical radon-resistant construction technique that is applicable in national radon-reduction programmes”, *International Journal of Low Radiation*, 6(2), 113-118 (2009).
- [18] J.S. Paschalides, G.S. Marinakis, and N.P. Petropoulos, “Passive, integrated measurement of radon using 5A synthetic zeolite and blue silica gel”, *Applied Radiation and Isotopes*, 68(1), 155-163 (2010).
- [19] I. Bikit, D. Mrdja, K. Bikit, S. Grujic, D. Knezevic, S. Forkapic, and U. Kozmidis-Luburic, “Radon adsorption by zeolite”, *Radiation Measurements*, 72, 70-74 (2015).
- [20] H. Rong, Z. Ryu, J. Zheng, and Y. Zhang, “Influence of heat treatment of rayon-based activated carbon fibers on the adsorption of formaldehyde”, *Journal of colloid and interface science*, 261(2), 207-212 (2003).
- [21] S.H. Yoon, Y. Korai, and I. Mochida, “Assessment and optimization of the stabilization process of mesophase pitch fibers by thermal analysis”, *Carbon*, 32(2), 281-287 (1994).
- [22] P. Dwivedi, V. Gaur, A. Sharma, and N. Verma, “Comparative study of removal of volatile organic compounds by cryogenic condensation and adsorption by activated carbon fiber”, *Separation and Purification Technology*, 39(1), 23-37 (2004).
- [23] J.S. Hwang, C.H. Lee, K.H. Cho, M.S. Kim, C.J. Kim, S.K. Ryu, and B.S. Rhee, “Preparation of anisotropic/isotropic pitches from NCC-PFO”, *Korean Chemical Engineering Research*, 33(5), 551-551 (1995).
- [24] H. El Akrami A., M.F. Yardim, and E. Ekinici, “Preparation and characterization of Raman–Dincer crude oil derived pitches for production of stabilized fibers”, *Fuel*, 79(5), 497-504 (2000).
- [25] B.K. Choi, L.K. Kwac, K.E. Yoon, M.K. Seo, and S.J. Park, “Preparation and Characterization of Coal-tar Pitch-based Activated Carbon Fibers (I)-Effect of Steam Activation Temperature on Textural Properties

of Activated Carbon Fibers”, *Textile Science and Engineering*, 51(4), 174-179 (2014).

- [26] J. Lee and Y. Kim, “The Adsorption Characteristics by the Optimum Activation Process of PAN-based Carbon Fiber and SO₂ Adsorption Characteristics by the Impregnated Nanoparticles”, *J. of korean industrial and engineering chemistry*, 17(5), 532 (2006).
- [27] M.H. Joo, M.S. Song, S.G. Im, H.D. Kim, C.S. An, D.C. Jang, and S.B. Seo, “Analytical measurement of radon gas reduction using synthetic zeolite and palm activated carbon”, *Proc. of the Korean Radioactive waste Society 2014 Autumn Conference*, 12(2), 453-454 (2014).