

# 광촉매시멘트의 배기가스 저감 특성에 관한 연구

## A Study on the Properties of Waste Gas Reduction in the Photocatalytic Cement

이원암\*                      양진\*\*                      유재상\*\*\*                      이종열\*\*\*\*  
Lee, Won Am                      Yang, Jin                      Ryu, Jae Sang                      Lee, Jong Ryul

### ABSTRACT

Recently, a cement plays an important roll in the materials field. So, in this research we would like to study on the properties of waste gas reduction in the photocatalytic cement.

The fundamental phenomena of waste gas reduction in the photocatalytic cement were observed by the NOx analyzer with reaction chamber, UV Lamp, MFC, and humidity control bath.

As a result of this study, the photocatalytic cement used photocatalytic powder, admixture and other materials can obtain NOx gas reduction and its photocatalytic efficiency. Developing for the photocatalytic cement, we need a various study.

### 1. 서론

국내외적으로 환경문제는 경제발전과 더불어 중요한 관심사가 되어 있다. 이는 인류가 더 이상 경제적 발전만이 전부가 아니라는 인식과 “환경적으로 건전하고 지속가능한 개발”을 전제로 환경문제(지구온난화, 사막화, 식량부족 및 대기오염 등)에 대한 진지한 접근을 시작하였음을 의미한다.

이러한 환경문제중 각종 대기오염물질의 배출량 증가로 인한 심각성은 우리 생활주변에 근접해 있다. 대도시에 생활하는 사람들의 호흡기질환자가 증대하고 있는 추세이며 세계보건기구에서는 공기오염으로 인한 사망자 수가 최대 600만명(2000년 9월호 관보)에 이를 것이라고 하였다.

따라서, 본 연구에서는 대기오염물질인 NOx 저감 특성 평가방법을 고찰하고, 그 방법으로 제반실험을 통하여 광촉매시멘트의 배기가스 저감특성을 살펴보고자 하였다.

### 2. 광촉매 재료의 NOx 저감 특성 평가방법 고찰

광촉매는 광조사에 의하여 방오, 항균, 탈취 및 오염물질의 분해·제거등의 기능을 나타낸다. 특히, 실외에 적용하는 광촉매 재료의 경우, 건축재료나 도로 관련 자재로서 태양광을 이용할수 있으므로 대기오염이 심각한 대도시에 시급한 이용이 요구되고 있다.

\* 정희원, 쌍용양회공업(주)기술연구소 콘크리트연구실 주임연구원

\*\* 정희원, 쌍용양회공업(주)기술연구소 콘크리트연구실 책임연구원, 공학박사

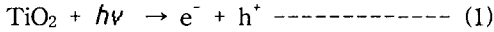
\*\*\* 정희원, 쌍용양회공업(주)기술연구소 콘크리트연구실 실장, 공학박사

\*\*\*\* 정희원, 쌍용양회공업(주)기술연구소 소장

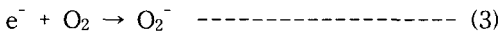
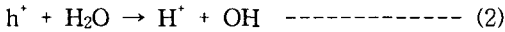
그러나, 그 효과를 확인할 수 없고, 적절한 평가방법이 없기 때문에 광촉매 재료를 응용한 제품의 개발이 미미한 실정이다. 그러므로 가스상 오염물질(NOx 등)의 분해·제거 효과를 가진 광촉매 적용 재료(건축자재, 도로 관련 자재등)에 대한 객관적이고 재현성 있는 평가방법이 필요하다.

## 2.1 광촉매 반응의 원리 및 평가방법의 필요성

광촉매 반응의 원리를 요약하면, 이산화티탄(TiO<sub>2</sub>)과 같은 광촉매에서는 에너지  $h\nu$  를 갖는 광자(TiO<sub>2</sub> 경우는 파장 약 400nm 이하의 자외선)의 조사에 의하여 내부의 전자가 여기되어 전자(e<sup>-</sup>, Electron)와 정공(h<sup>+</sup>, Hole)이 생성된다.



이것들은 표면으로 확산하여 대기중의 산소나 수분과 반응하여 강력한 산화력을 갖는 활성산소종을 생성한다.



이렇게 생성된 OH라디칼(Hydroxy Radical)이나 슈퍼옥사이드(Super Oxide) 이온은 각종 오염물질 제거, 방오 및 항균효과를 나타낸다.

현재까지 광촉매의 성능평가는 실제의 오염물질을 흡착한 후 분해속도를 측정하였는데 기상에서는 아세트알데히드 등이 이용되었으며, 최근에는 메틸렌블루의 탈색으로 평가하는 방법이 제안되고 있다. 그러나, 피처리물질의 흡탈착 과정에 의한 반응속도 영향이나, 광촉매 표면의 산·알칼리성, 친·소수성 및 기공분포등이 반응속도에 미치는 영향도 클 것이라고 판단된다.

## 2.2 평가조건 설정, 성능표시 방법 및 시험시 주의사항

평가방법에서 고려할 대상으로는 평가대상 오염물질, 반응기, 가스투입량 조건, 광조사 방법, 질소산화물 농도 측정방법 및 시험편 등이 있다.

평가대상 오염물질로는 현재, 주로 질소산화물(NOx)이 요구되고 있다. NOx의 대부분은 일산화질소(NO)이지만, 대기중에서 차츰 이산화질소(NO<sub>2</sub>)로 산화되기 때문에 대기중의 NO/NO<sub>x</sub>비는 0.1~0.7이 되고 있다. 경험적으로 NO<sub>2</sub>를 제거하기 어려운 재료는 NO제거시에 NO<sub>2</sub>가 많이 생성되는 경향이 있으므로 방법을 간략화하기 위하여 NO만으로 평가하는 것으로 한다.

반응기(Reaction Chamber)는 시험편에 시험가스를 접촉하기 위한 장비로서 가스의 흐름유무에 따라 배치식과 연속식으로 크게 나눌수 있는데 본 연구에서는 실제 오염환경과 유사한 연속식을 채택하였다. 내부에는 파장 약 400nm 부근의 자외선을 방출하는 UV-A램프와 시험가스의 입·출구가 있으며, 램프와 시험편의 조사거리를 조절할 수 있도록 구성되어 있다.

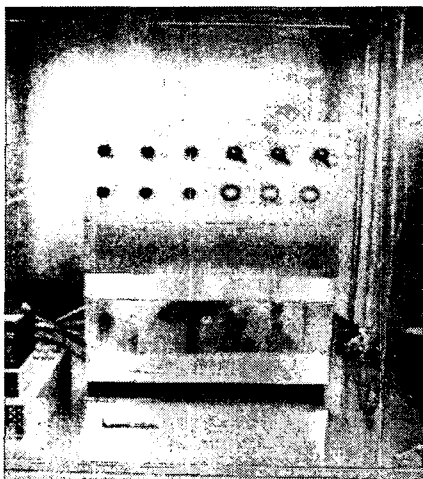


그림 1 반응기(Reaction Chamber)

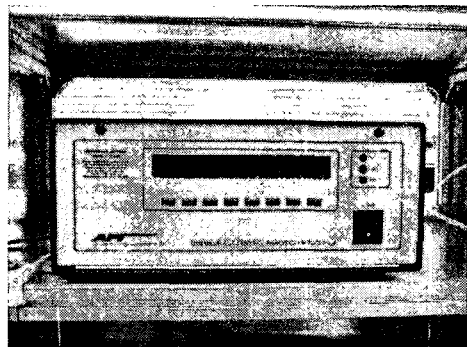


그림 2 질소산화물 측정기(NOx Analyzer)

시험가스의 유량은 충분한 NOx를 공급할 필요가 있으므로 3.0 l/min을 기준으로 하였다. 또한, 습도는 질소산화물 제거와 반비례하는 경향이 나타났으므로 평가시 재현성을 위하여 상대습도 50%가 되는 조건을 선택하였다.

광조사를 위한 광원으로는 넓은 면적을 균일하게 조사할 수 있으며 이산화탄 탄 광촉매에 적합한 광화학용 형광램프(블랙라이트블루, BLB)를 사용하였으나 기타의 램프 사용시는 필터를 이용하여 자외선 파장 일부를 컷트하여 사용할 수도 있다.

질소산화물 농도 측정을 위하여 본 연구에서는 측정의 정확함, 신속성을 가진 화학발광식의 질소산화물 측정기 (Chemiluminescent NOx Analyzer, Model 200A, API)를 이용하였다.

평가된 성능의 표시방법은 Light On직전의 NO 초기값과 시간이 경과하여 NO가 안정시의 값을 나타내고, 이것을 근거로 대상 시편의 제거율(%)로 나타내었다.

시험편은 50×100mm 형상으로 제작하였으며, 광촉매가 적용된 면 이외에 가스흡착을 방지하기 위하여 두께는 5mm 이내가 적당하며, 시험편은 가스가 흐르는 방향으로 길게 장착하였다.

시험편은 유기물과의 접촉을 피하도록 보관시 주의하였으며, 일산화질소의 표준가스는 시험시에 정제 공기와 희석하여 사용하였다.

조도(또는 광량)는 대상시편과 램프와의 거리에서도 영향을 받는데, 자외선 조도계(UV-A영역용)는 현재 관련 규격이 없기 때문에 시험시 조도계의 회사·기종을 기록하여 두었다.

상기의 조건을 고려하여 NOx 저감 특성평가를 위한 시스템을 오른쪽 그림 3과 같이 구성하였다.

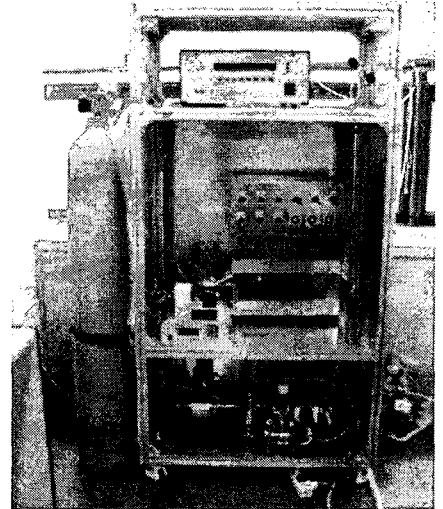


그림 3 NOx 저감 특성평가 시스템

### 3. 실험

#### 3.1 사용재료

본 실험에 사용된 광촉매(A사 제품)의 특성값을 표 1에 나타내었다.

표 1 광촉매의 특성값

항 목	특 성 값					
	TiO <sub>2</sub> 함량 (%)	비표면적 (m <sup>2</sup> /g)	밀도 (g/ml)	수분 (%)	pH	강열감량 (%)
A	93.6	317	0.26 (겉보기)	6.2	6.7	6.2

또한, 원부재료로는 백시멘트 및 규사 등을 사용하여 제조하였으며 성능개선을 위하여 고성능감수제 등의 혼화제를 첨가하였다.

#### 3.2 배합 및 실험방법

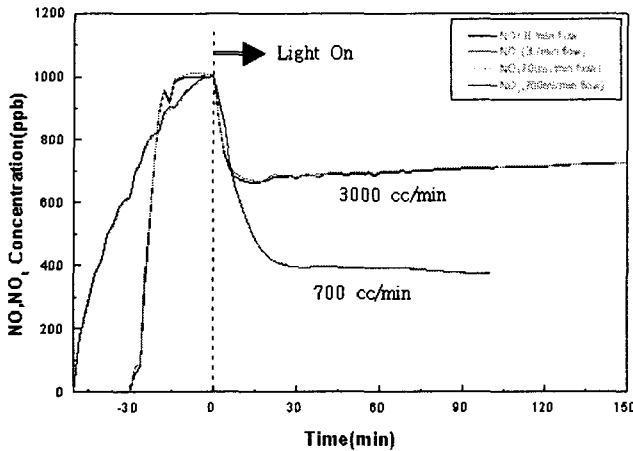
본 실험에서는 우선, 분말에 대하여 충분히 건믹싱을 실시한 후, 사용수가 계량된 플라스틱 비이커에 건믹싱한 분말을 투입하여 기계믹서를 사용하여 믹싱하였다. 믹싱된 것을 소정의 플렉시블판을 사용하여 시편을 제작한후 제반실험을 실시하였으며, 시편은 유기물의 접촉을 고려, 보관시 주의하였으며 시험전에도 충분히 광조사하여 표면에 존재할 가능성이 있는 유기물을 가능한 한 제거하였다.

#### 4. 실험결과 및 고찰

##### 4.1 가스투입량에 따른 NOx 저감특성

다음의 그림 4의 결과에서 보는 바와 같이 본 시험에서는 가스투입량의 변화에 따라 그 흡착에 의한 포화 시간 및 광조사 후 저감 특성을 보여주고 있다. 가스투입량이 3 l/min의 경우, 광조사 시작되는 시점(그림에서 Light On) 직전까지 약 15분내에 흡착이 완료되었고, 0.7 l/min의 경우는 약 1시간 정도의 시간이 소요되었다.

오른쪽 표는 본 실험의 결과를 정리한 것인데 제거율은 3 l/min, 0.7 l/min 일 때 각각 29%, 58%를 나타내고 있다. 이러한 결과는 가스투입량이 많으면 유속이 빨라져 가스가 광촉매시멘트와 반응하는 시간이 적어지기 때문인 것으로 판단된다.



Flow rate (l/min)	3	0.7
초기NO (ppb)	1000	1000
안정시NO (ppb)	710	420
제거율 (%)	29	58

그림 4 가스투입량에 따른 NOx 저감특성

따라서, 광촉매에 의한 배기가스 저감특성을 비교할 때 이러한 가스투입량이 같은 조건하에서만 비교하는 것이 바람직하므로 이에 대한 충분한 검토가 필요할 것으로 판단된다.

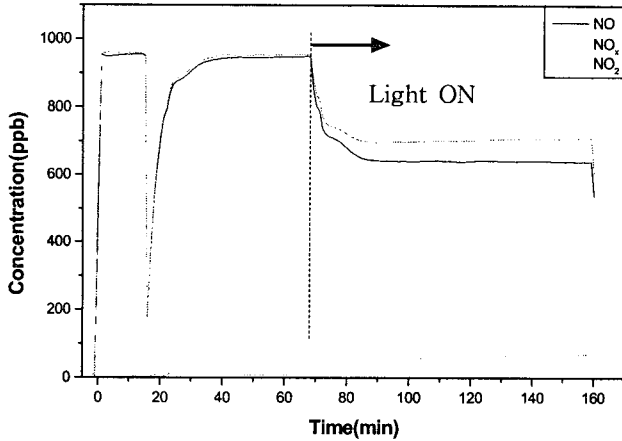
표에서는 충분히 안정화된 90분 후의 NO 농도값을 가지고 제거율을 나타내었으며 그림에서 보는 바와 같이 이러한 제거율은 상당히 빠른 시간내에 얻을 수 있었다. 즉 유량이 3 l/min 일 때는 약 15분만에 약 30%의 제거율을 나타내었고, 0.7 l/min 일 때 30분 이내에 약 60%의 제거율에 도달하는 것으로 보아 비교적 반응이 빠르게 나타나는 것을 알 수 있었다.

그림에서 보는 바와 같이 안정화된 후 시간이 경과함에 따라 NOx값의 증가가 미미한 것으로 보아 광촉매시멘트의 NOx 저감특성은 양호한 것으로 판단된다.

##### 4.2 습도영향에 따른 NOx 저감특성

본 시험에 사용된 시편은 50×100mm에 광촉매시멘트를 도포하여 제작하였으며 가스투입량은 3 l/min로 하였다. 특히 상대습도를 50%를 계속 공급하는 조건으로 하여 그 영향을 살펴보았다. 실험 결과, 다음의 그림 5에서 보는 바와 같이 경과시간 30분내에 양호한 NOx저감 특성을 나타내고 있다.

앞선 실험에서 습도 0%에서의 경우 NO농도값은 1000ppb를 나타내었으나, 같은 조건으로 하여 상대습도 50%를 맞출 경우 다소 낮은 NO값을 나타내었는데, 이는 NO분자가 일부 물분자에 용해되었거나 또는 흡착되었던 것으로 추정된다.



Flow rate (l/min)	3
초기NO (ppb)	947
안정시NO (ppb)	642
제거율 (%)	32

그림 5 상대습도 50%에서의 NOx 저감특성

상대습도 50%에서 제거율은 32%를 나타내었으며, 동일조건에서 상대습도 0%인 앞의 실험결과(그림 4)인 29%와 상당히 유사한 값을 도출하였다. 이러한 결과로 보아, 습도에 의한 영향은 미미한 것으로 판단되며, 향후 실제적인 값을 구하기 위해서는 실제 대기조건에 유사한 습도 50% 조건을 기준으로 함이 바람직한 것으로 생각된다.

#### 4.3 기타조건에 따른 NOx 저감 특성

다음의 표 2는 여러 가지 변수요인에 의한 NOx 저감특성을 살펴본 결과이다.

표 2 기타조건에 따른 NOx 저감 특성

항목	배합1 유리판	배합2 유리판	공법1 슬레이트판	공법2 슬레이트판
초기NO (ppb)	1086	1086	1083	1070
안정시NO (ppb)	824	885	726	822
제거율 (%)	24	19	33	23
Flow rate (L/min)	3	3	3	3

우선, 초기 NO값이 기준값보다 약간 상향된 것은 시스템의 교정시 실험오차 범위 안에 드는 NO slope값을 기준으로 실시하였기 때문이나 이로 인한 실험값의 신뢰성에는 변함이 없을 것으로 생각된다. 바탕판이 동일한 유리판에서 배합조건에 의한 NOx값을 비교하여 보면, 광촉매가 표면에 많이 존재할 가능성이 있는 배합1의 NOx저감특성이 더 우수한 결과를 나타내고 있다.

그리고, 동일한 배합 및 슬레이트판에서 공법 변화에 의한 결과는 비표면적이 높은 공법1에서 우수한 NOx저감 특성을 나타내었으며, 배합이 같은 조건에서 공극형성에 유리한 슬레이트판(공법1)에서 유리판(배합2)보다 양호한 결과를 나타내었다.

## 5. 결론

본 연구의 결론을 요약하면 다음과 같다.

- 1) 가스상 오염물질(NO<sub>x</sub> 등)의 분해·제거 효과를 가진 광촉매 적용 재료(건축자재, 도로 관련 자재 등)에 대한 객관적이고 재현성 있는 평가방법을 위하여 NO<sub>x</sub> 저감 특성평가 시스템을 검토하였으며 이에 대한 표준화가 필요하리라 판단된다.
- 2) 가스투입량 변화에 의한 저감특성은 유량이 많은 경우가 흡착속도, 제거속도 및 안정화가 비교적 빠른 양상을 나타내었으며, 높은 농도값으로 인하여 제거율은 상대적으로 작은값을 나타내었다.
- 3) 상대습도 50%로 증가에 의한 NO<sub>x</sub> 저감특성은 상대습도 0%일 경우와의 비교시, 광조사 초기값에 영향을 미치나 궁극적인 제거율에 대한 영향은 미미한 것으로 판단된다.
- 4) 여러 가지 변수요인에 의한 NO<sub>x</sub> 저감 특성을 살펴본 결과, 제거율은 약 20~35% 범위의 우수한 결과를 나타내었다.

## 참고문헌

1. A Fujishima et al., "TiO<sub>2</sub> photocatalysis", Bkc Inc. Tokyo(1999). pp.80~101.
2. 주현규 외, " '98 에너지 기술개발 동향- 광화학에너지 변환 활용 기술", KISTEP조사자료, 1999.
3. 일본 공업기술원, Technical Report 광촉매 재료의 대기정화 성능 시험 방법, 2000. 3.