

# 광촉매가 첨가된 스킨리아/황토 콘크리트의 NO<sub>x</sub> 제거 특성

## The photo-removal Characteristic of NO<sub>x</sub> by photocatalyst/scoria/loess concrete

고성현\* 이재훈\*\* 홍종현\*\*\* 류성필\*\*\* 김문훈\*\*\* 문경중\*\*\*\*

Ko, Seong Hyun Lee, Jae Hoon Hong, Chong Hyun Ryu, Seong Phil Kim, Moon Hoon Moon, Kyung Jong

### ABSTRACT

The environment-friendly building material, photocatalyst/scoria/loess concrete, was prepared using scoria and loess (which have merits as building materials) and photocatalyst (which has the functions to compose the environmental contaminants and of self cleaning). In order to apply this material as a building material, the compressive and flexible strengths, and water absorptivity (which have been set by Korea Industrial Standard) were measured. In order to know the environment-friendly characteristics of this material, several tests, such as, the tests of emissivity and emission power of far infrared ray and acoustic absorptivity, antibacterial test for *Escherichia coli* and *Pseudomonas aeruginosa*, antifungal test for mixed fungal strains, and deodorization test of ammonia were carried out. Moreover, the removal characteristics of NO<sub>x</sub>, and formaldehyde (HCHO) by photocatalyst/scoria/loess concrete were examined as the following different parameters: the removal characteristics of these contaminants with the substitution ratio and the kind of photocatalyst, light source, UV intensity of sunlight, relative humidity, initial NO<sub>x</sub> concentration.

### 1. 서론

대기오염물질 중에서 약 30%가 질소산화물(NO<sub>x</sub>)로서 대기오염의 주원인이 되고 있으며, 이는 자동차와 공장의 매연 등으로부터 발생되고 있다. 세계경제포럼에 의하면 우리나라 대기환경지수는 전 세계 142개 평가 대상국 중 139위, OECD 국가 중 미세먼지오염도 1위, 이산화질소(NO<sub>2</sub>) 오염도 2위라는 심각한 상황에 직면해 있으며, 특히 NO<sub>2</sub>는 호흡기관의 질병을 일으키고, 광화학스모그와 산성비의 원인 물질로 알려져 있다. 최근 들어 TiO<sub>2</sub> 광촉매를 이용하여 다양한 분야에 적용시키기 위한 연구가 진행되고 있다. 특히, 광촉매 반응은 부가적인 에너지 소비 없이 형광등, 태양광 등과 같은 빛에너지의 이용만으로 다양한 오염물질을 분해 할 수 있다는 장점이 있으며, 또한 반응속도의 차이는 있지만 광

\* 정회원, 영남대학교 토목공학과 박사과정

\*\* 정회원, 영남대학교 토목공학과 교수

\*\*\* 정회원, 탐라대학교 토목환경공학과 교수

\*\*\*\* 정회원, 부산대학교 토목공학과 박사과정

촉매 반응은 액상/기상 모두에 적용할 수 있다는 장점이 있다. TiO<sub>2</sub> 광촉매가 가지는 두 가지의 기능은 환경오염물질 분해능과 self-cleaning 기능이다. 환경오염물질 분해능은 TiO<sub>2</sub> 광촉매에 태양에너지(혹은 UV)를 조사하게 되면 여러 가지 경로를 거쳐 강력한 산화력을 가지는 OH radical이 생성되는데 기인한다. 건축자재의 기능성 재료로서의 TiO<sub>2</sub> 광촉매에 대한 연구는 1990년대 후반 TiO<sub>2</sub> 광촉매 표면의 초친수성이 발견되면서 일본을 중심으로 대단히 활발하게 진행되고 있다(野野山(2002), 村田(2002)는 광촉매를 함유한 도로용 건축자재의 자동차 배기가스 중 NO<sub>x</sub>의 제거에 관한 연구에서 NO<sub>x</sub>의 제거 효율이 우수하였다고 하였다. 또한, 일본 아이찌현에서는 질소산화물로 오염된 간선도로에 광촉매가 첨가된 방음벽을 설치하여 광촉매에 의한 도로변 대기정화 실증시험을 실시한바 있다(野野山, 2002).

따라서 본 연구에서는 황토 및 스킨리아가 가진 건축재료로서의 장점과 환경오염물질의 분해능 및 self cleaning 기능을 가진 광촉매를 첨가한 최적의 스킨리아/황토 콘크리트를 제조하였다. NO<sub>x</sub> 제거 특성을 파악하고자 광촉매의 치환율, 반응물질의 초기농도, 첨가된 광촉매의 종류, 광원의 종류, 태양광의 자외선 강도 그리고 상대습도에 따른 제거효율을 조사하고, 이를 기존 콘크리트, 타일, 화장암 판석과 제거 효율을 비교함으로써 제조된 친환경콘크리트로서의 성능을 평가하였다.

## 2. 시험

### 2.1 재료

본 실험에 사용한 제주 스킨리아의 pH가 7.16, 표면적은 63 m<sup>2</sup>/g, 그리고 CEC(양이온교환능력)는 5.02 cmol/kg이고 안정된 화학조성을 갖고 있으며, SiO<sub>2</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 함량이 77.41%로 주를 이루고 TiO<sub>2</sub> 성분은 2.65%를 함유하였다. 본 연구에서 사용된 황토의 주성분은 SiO<sub>2</sub> 42%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 33.9%, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 7.78% 등이었다. 시멘트는 시중에 시판되고 있는 보통포틀랜드 시멘트를 사용하였다. 콘크리트 제조시에 사용되는 물의 감소를 위해 나프탈렌계의 AE감수제를 시멘트 사용량의 0.5% 사용하였다. 사용된 시멘트의 화학적 조성, 물리·화학적 특성은 Table 1에 나타내었다. 본 연구에서 사용한 시멘트의 주성분은 CaO 61.94%, SiO<sub>2</sub> 23.25%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5.43%, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3.35% 등 이었다.

Table 1. Physicochemical properties of cement

Item		Unit	KS CODE	Test result	Test method	
Physical properties	Fineness		cm <sup>2</sup> /g	>2,800	3,513	KS L 5201
	Stability		%	<0.8	0.20	
	Setting time (Gilmore)	initial	min.	>60	197	
		final	hr.	<10	5,31	
	Compressive strength	3-day	kgf/cm <sup>2</sup>	>130	212	
		7-day	kgf/cm <sup>2</sup>	>200	311	
28-day		kgf/cm <sup>2</sup>	>290	398		
Chemical properties	L.O.I.		%	<3.0	1.67	
	MgO		%	<5.0	3.92	
	SO <sub>3</sub>	C3A ≤8%	%	<3.0	2.04	
		C3A ≥8%	%	<3.5	2.17	

## 2.2 시험방법

본 연구에서 제조한 실험재료와 기존 건축재료들의 UV 조건하에서의 NO<sub>x</sub> 제거능을 비교하였다. 비교실험에는 i) 스코리아/황토 콘크리트(45 cm x 30 cm x 2 cm, 2장), ii) 광촉매(3%, TiO<sub>2</sub>)/스코리아/황토 콘크리트(45 cm x 30 cm x 2 cm, 2장), iii) 건축재료로 많이 활용되고 있는 세라믹 타일(40 cm x 25 cm x 0.6 cm, 4장), iv) 콘크리트(30 cm x 30 cm x 6 cm, 4장) 그리고 v) 화강암 판석(30 cm x 25 cm x 2 cm, 4장) 등의 재료를 사용하여 UV 조건하에서의 NO<sub>x</sub>, VOCs 및 HCHO 제거능을 비교 평가하였다. NO<sub>x</sub>의 경우는 초기농도를 2 ppm으로 하여 5시간 동안 수행하면서, 30분 간격으로 반응기내 NO<sub>x</sub>의 농도를 측정하였다.

## 3. 시험결과

Fig. 1에서 보여 지듯이 5시간 후의 NO<sub>x</sub> 제거율은 광촉매/스코리아/황토 콘크리트의 경우는 100%로 거의 완전히 제거되었으며, 다른 재료들의 경우는 스코리아/황토 콘크리트(18%) > 콘크리트(13%) > 화강암 판석(6%) > 세라믹 타일(5%) 순으로 제거율이 감소하였다. 이와 같이 광촉매가 첨가 되지 않은 스코리아/황토 콘크리트가 기존의 콘크리트 등과 같은 다른 건축자재에 비해 NO<sub>x</sub>와 같은 유해물질의 제거능이 높게 나타나는 것은 스코리아/황토 콘크리트가 다공성 구조이고 우수한 흡착능을 가지고 있기 때문뿐만 아니라 알칼리성 시멘트가 산성가스인 NO<sub>x</sub>와 친화력이 크기 때문으로 생각된다. 또한 스코리아/황토 콘크리트의 NO<sub>x</sub> 제거효율은 18%인 반면에 TiO<sub>2</sub> 광촉매를 첨가하여 제조한 광촉매/스코리아/황토 콘크리트의 NO<sub>x</sub> 제거효율이 100%로 5배 이상 크게 증가하였고, VOCs 및 HCHO의 경우는 6시간 후의 제거효율이 각각 66~84% 및 85%로써 광촉매 TiO<sub>2</sub>가 첨가되지 않은 경우 보다 제거효율이 4.5배 이상 크게 증가하는 것을 알 수 있었다. 이러한 결과는 광촉매를 첨가함에 따라 광분해 반응이 일어나 NO<sub>x</sub> 및 HCHO 등과 같은 유해물질이 효과적으로 제거됨을 보여주고 있으며, 스코리아/황토 콘크리트에 광촉매를 첨가함에 따라 NO<sub>x</sub> 및 HCHO 등과 같은 유해물질의 제거효율이 향상됨을 알 수 있었다.

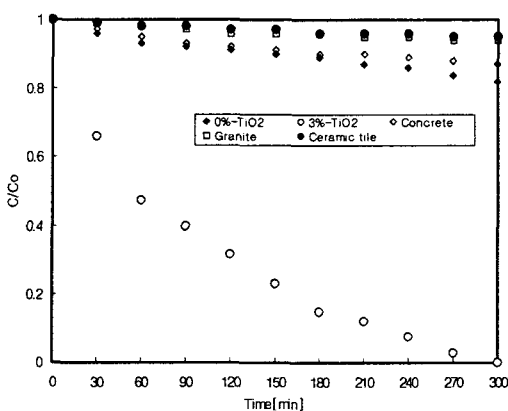


Fig. 1. Removal efficiency of NO<sub>x</sub>

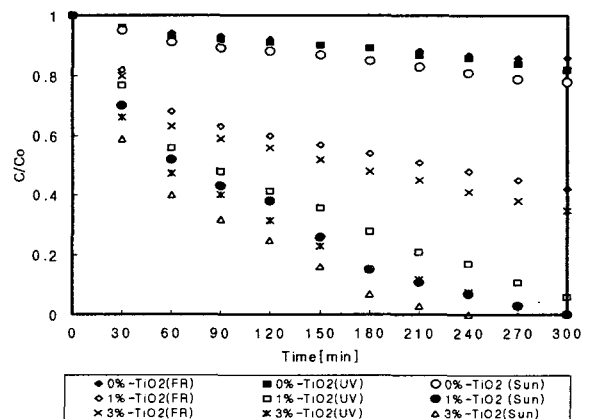


Fig. 2. Removal of NO<sub>x</sub> under different light sources

본 연구에서는 광촉매의 첨가율을 달리함에 따른 NO<sub>x</sub>의 제거효율을 살펴보았다. 아울러, 광원을 UV 조건뿐만 아니라 태양광 및 형광등 조건하에서 광분해에 의한 NO<sub>x</sub>의 제거효율을 비교 검토하였

다. 광촉매의 첨가율을 각각 0%, 1%, 3%, 5%로 달리하여 광촉매/스코리아/황토 콘크리트를 제조하여 압축강도를 측정해본 결과, 광촉매 첨가율을 5%로 하였을 경우에는 압축강도가 건축자재용 기준이 아닌 17 MPa로 나타나 실험대상에서 제외하였다. 제조한 광촉매/스코리아/황토 콘크리트(크기 45cm x 30cm x 2cm) 2장을 반응기에 넣고 반응기내 NOx의 초기농도를 2 ppm으로 조절하여 광원을 i) 태양광, ii) UV lamp, 그리고 iii) 형광등으로 달리하여 앞에서와 마찬가지로 방법으로 NOx의 제거실험을 수행하였으며, 실험결과를 Fig. 2에 나타내었다.

태양광조건하에서의 실험은 오전 10시~오후 4시 사이의 햇빛아래에서 수행하였으며, 이때 태양광의 자외선 강도는 170 photon umol/m<sup>2</sup>·s 이상이였다. Fig. 2에서 태양광 조건하에서의 실험 결과를 보면 TiO<sub>2</sub> 광촉매를 0%, 1%를 첨가한 경우에는 반응시간 300분에서 NOx 제거효율은 각각 22% 및 100%였으나 TiO<sub>2</sub> 광촉매를 3% 첨가한 경우에 240분 후 100%의 제거효율을 보였다. UV 램프(자외선 강도는 80 photon umol/m<sup>2</sup>·s)를 광원으로 사용한 경우에는 TiO<sub>2</sub> 광촉매를 0%, 1%, 3% 첨가한 경우에 반응시간 300분 후 각각 18%, 88%, 100%의 제거효율을 보였으며, 형광등(자외선강도는 약 20 photon umol/m<sup>2</sup>·s) 조건하에서는 TiO<sub>2</sub> 광촉매 첨가량이 각각 0%, 1%, 3%인 경우에 반응시간 300분 후 각각 14%, 58%, 65%의 제거효율을 보였다. 이 결과로부터 NOx 제거율은 광원의 종류에 관계없이 광촉매의 첨가율이 증가할수록 증가됨을 알 수 있었다. 이와 같이 광촉매의 첨가율이 증가할수록 NOx 제거율이 증가하는 것은 광촉매 반응에서 촉매 양이 증가함에 따라 오염물질과 반응 할 수 있는 활성점이 증가하기 때문인 것으로 판단되며, 이러한 결과는 TiO<sub>2</sub> 광촉매를 첨가한 시멘트의 NOx 제거 연구에서 시멘트 중량의 3% 광촉매 첨가가 제거율이 가장 우수하였다. 따라서 본 연구에 사용된 실험재료에서 광촉매 첨가율이 3%일 때가 NOx의 제거율이 가장 우수하였고, 이때의 압축강도는 한국건축자재 산업기준을 충족하였다.

#### 4. 결론

- (1) 광촉매/스코리아/황토 콘크리트의 주사전자현미경(SEM) 분석을 통해 기존의 건축재료인 콘크리트, 세라믹 타일, 화강암 판석보다 다공성이 큰 것을 알 수 있었다. FT-IR 측정결과 스코리아/황토 콘크리트의 성분과 광촉매와의 강한 정전기적 상호 작용에 의하여 기존의 건축재료(콘크리트, 세라믹 타일, 화강암 판석)보다 높은 IR 흡광도를 보였다. 그리고 혼합 광촉매(TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, TiO<sub>2</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub>)가 첨가된 경우는 TiO<sub>2</sub> 단일 광촉매에 비하여 이들 파장의 흡광도가 크게 증가하였으며, IR 흡광도는 TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> > TiO<sub>2</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> > TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> > TiO<sub>2</sub> 순으로 나타났고, 첨가된 광촉매의 종류가 증가할수록 IR 흡광도가 증가하였다.
- (2) 광촉매/스코리아/황토 콘크리트(두께 24.42 mm)의 주파수 1,600 ~ 2500 Hz에서의 흡음률은 0.40 ~ 0.52의 높은 흡음률을 보였으며, 감응계수(NRC)는 0.16로서 환경부의 방음판 흡음률 기준(감응계수 0.70)에는 못 미치나, 다공성이므로 두께를 증가시키면 소음저감을 위한 흡음재료로의 사용이 가능하리라 사료된다.

#### 참고문헌

1. 감상규, 홍정연, 현성수, 안병준, 이민규, 2002, “제주 스코리아로부터 합성된 Na-p1 제올라이트에 의한 Cu 이온제거”, 한국환경과학회지, 제 11권 1호, pp 75 - 83
2. 국립환경연구원, 2004, 전국신축공동주택 실내 공기질 실태조사, pp 17 - 45