

대기 및 수질정화용 세라믹스의 현황과 전망

유지훈 · 오승탁 · 이재성

한양대학교 재료화학공학부, 나노입자재료기술연구실(NRL)

1. 서 론

환경오염이란 인간활동에 의해 발생하는 대기·수질·토양 오염 및 소음·진동 등으로 자연환경이나 생활환경을 손상시키는 현상이다. 최근 급격한 산업의 발전에 따라 환경오염이 심각한 문제로 대두되면서 전 세계적으로 환경오염 방지에 대한 관심이 크게 고조되고 있다.

환경오염은 크게 대기오염과 수질오염으로 나눌 수 있다. 대기오염은 「정상상태의 공기 중에 존재하지 않는 물질이 발생하거나 존재하는 물질의 농도가 인위적 또는 자연적으로 증가하는 현상」이다.¹⁾ 대기오염물질에는 주로 매연이나 먼지와 같이 물질의 파쇄, 선별 등 기계적 처리 또는 연소, 합성, 분해시 발생하는 고체 또는 액체상의 입자상 물질과 황산화물(SO_x), 질산화물(NO_x), 일산화탄소(CO) 및 오존(O₃)과 같은 가스상 물질로 구분된다. 산업혁명 이후 화석연료 소비량이 급격히 증가함에 따라 대기를 오염시키는 물질의 방출량도 점차 증가되고 있다. 현재 대기 내 탄산가스의 농도는 산업혁명 이전에 비해 25% 가량 증가하였으며, 2030년에는 약 2배가 될 것으로 추측되고 있다. 이에 따라 지구의 온도도 증가하여 2030년에는 약 3°C만큼 증가하게 되며, 바닷물의 수온도 함께 증가하여 20~140 cm만큼 해수면의 수위가 상승할 것으로 내다보고 있다.²⁾ 이외에도 화석연료 연소시 방출된 황성분에 의한 산성비, 불화염화탄소(chlorofluorocarbons, CFCs) 사용량 증가에 따른 오존층의 파괴와 이로 인한 피부암 발생, 생물종의 감소, 물고기의 어획량 감소, 농작물 수확량의 감소 등은 미래의 인류 생존을 위협할 심각한 대기오염의 결과이다.²⁾

수질오염은 「오염물질이 물의 자연자정작용을 초과하여 자원수체내로 배출될 때 해당 수체가 이용목

적에 적합하지 않은 상태」를 일컫는다.¹⁾ 수질오염에는 물속의 동식물의 호흡이나 유기물의 분해에 의한 수중 용존산소 부족과 가정이나 공장폐수로부터 유입되는 중금속 또는 무기물(질소나 인 등)에 의한 부영양화가 대표적이다. 국내 환경부의 조사보고서에 따르면 2006년 부터는 우리나라도 중동이나 아프리카와 같은 심각한 물부족 국가가 될 것이라 경고하고 있다. 또한 스웨덴의 스톡홀름 환경연구소는 최근 유엔에 제출한 보고서를 통해 물낭비에 대한 대처를 하지 않으면 오는 2005년에 전세계 인구의 2/3 가량이 물부족에 허덕일 것이라고 보고하였다. 국내 수질오염은 생물학적 산소요구량(BOD)을 기준으로 주요 하천의 오염도를 따져볼 때 하류일수록 일률적으로 악화되고 있다. 4대강(한강·낙동강·금강·영산강)의 수질은 2급(BOD 2 ppm 이하) 상수원수 내지 이보다 악화된 상태이다. 주요 항구 연해 해수의 오염도 역시 수산생물 서식에 적합한 1등급(BOD 1 ppm 이하) 환경기준을 거의 모두 만족시키지 못하고 있다. 또한 선박으로부터 기름유출사고 발생수는 점차 줄어들고 있지만 유조선 사고가 대형화함으로써 피해액은 오히려 증가하고 있다.

이러한 환경오염을 억제하고 오염된 환경을 개선하기 위한 노력이 그동안 전세계적으로 경주되어 왔다. 최근 선진국을 비롯한 각 국에서는 환경을 보호하기 위한 제도적 장치를 마련하여 환경오염을 엄격하게 규제하고 있으며, 오염된 환경을 정화하기 위한 다양한 연구를 적극적으로 지원해 오며 따라 환경관련 산업의 시장이 크게 확장되고 있다. 그중 대기와 수질 정화와 관련된 기술과 산업이 각광받고 있으며, 현재에도 많은 연구자들이 이와 관련한 연구를 활발히 수행하고 있다. 본 고에서는 대기 및 수질정화를 위한 환경재료의 연구 및 개발동향과 전망에 대해 기술하고자 한다.

2. 환경정화 세라믹스

대기오염 및 수질오염을 정화하기 위한 환경재료는 목재를 비롯한 금속이나 폴리머, 세라믹 등 다양한 재료를 사용하여 섬유에서부터 분말을 가공한 필터나 담체, 분리막 등 다양한 형태로 이용되어 왔다. 현재까지는 주로 폴리머나 금속을 이용한 필터가 주를 이루고 있었으나, 산업의 고도화와 2차 오염물 발생, 열악한 사용환경 등의 문제로 인하여 점차 세라믹의 사용량이 증가하고 있다. 본 장에서는 세라믹 분말로 제조된 필터와 담체를 이용한 대기 및 수질정화용 환경재료에 대해 알아보려고 한다.

2.1. 대기정화 세라믹스

표 1에 국내 대기오염물질을 발생원 별로 분류하여 나타내었다.³⁾ 1994년 이후 전체 대기오염 물질은 꾸준히 증가하여 2005년에는 540만톤이 넘어설 것으로 추정된다. 그중 수송부문이 절반 가량을 차지하고 있어 자동차에 의한 대기오염이 날로 심각해짐을 알 수 있다. 그 외 공장에서 배출되는 산업부문, 화석연료를 이용하는 발전부문 그리고 가정용 난방부문이 그 뒤를 잇고 있다. 이러한 각종 대기오염물질을 제거하거나 또는 저감시키기 위한 각종 장치 및 부품에 있어 세라믹 재료는 이들의 소재로서 중요한 부분을 차지한다. 직접적으로 공해물질을 정화하는 세라믹스 중 대기정화용으로 사용되는 각종 세라믹스, 즉 세라믹 촉매담체, 세라믹 필터 및 막에 대하여 일반적인 사항을 기술하고자 한다.

2.1.1. 세라믹 촉매담체

세라믹 촉매담체는 배기가스 정화를 위해 사용되는 촉매를 고정하는 지지체(supporter)로서 배기가스 내의 각종 입자상 물질의 제거와 가스상 물질의 분해를 위한 촉매물질의 고정화 기능을 동시에 갖는다. 1987년 이후 국내 모든 휘발유 차량에는 촉매전환기

(catalytic converter)를 부착하여 CO, HC(hydrocarbon), NO_x 등의 유해가스를 정화하여 배출하도록 의무화 해오고 있다. 촉매전환기에 이용되는 촉매담체에는 여러 가지 형태가 있으나 현재 특수한 경우를 제외하고는 대부분 세라믹 허니컴(honeycomb) 촉매담체가 이용되고 있다.⁴⁾

세라믹 허니컴 촉매담체 재료로는 코디어라이트(cordierite), 알루미나(Al₂O₃), 몰라이트(2Al₂O₃-3SiO₂), 제올라이트(zeolite) 등의 세라믹 재료가 이용되고 있는데, 일반적으로 코디어라이트가 주로 사용되고 있다. 코디어라이트는 2MgO-2Al₂O₃-5SiO₂의 복합세라믹 재료로 낮은 열팽창계수 (0.7×10⁻⁶/°C at 20~800°C)와 우수한 내열성 및 고온강도를 가지고 있어 촉매담체 재료로 적합하다. 촉매담체는 자동차 뿐만 아니라 각종 공장, 발전소, 소각로 등의 유해가스 제거용으로 사용되며, 이외에도 화학공장, 도장공장, 인쇄공장 등에서 배출되는 휘발성 유기화합물(VOCs, volatile organic compounds)의 제거용이나, 석유난로, 냉장고, 생선 및 육류 조리기구 등 가정용 제품에서 발생하는 유해가스 및 악취 등의 제거용으로도 이용되고 있다.

한편 촉매제로는 Pt, Rh, Pd 등과 같은 금속과 CuO, V₂O₅, NiO와 같은 산화물이 주로 이용되고 있으나, 고온환경에 적합한 산화물계 촉매제의 사용이 증가하고 있다. 온도별로 Pt의 경우 175~250°C의 저온에서, V₂O₅는 300~450°C의 중온에서, 제올라이트의 경우 350~600°C의 고온에서 가장 높은 NO_x 제거효율을 나타내는 것으로 보고되었다.⁵⁾

2.1.2 세라믹 필터와 막

세라믹 필터나 막은 주로 경유차량의 매연이나 석탄연소시의 입자상 물질과 같은 고온가스 중의 고체를 제거하기 위하여 개발되어 왔는데, 이는 세라믹 재료가 우수한 내열성 및 내부식성 그리고 내압력성 등을 가지고 있기 때문이다. 특히 국내의 경우 대기오염 중 자동차에 의한 오염이 매우 심각한데 이의 원인 중 상당부분이 경유차량에 의한 것이다 (전체차량 중 34.1%를 차지하는 경유차량의 오염물질 배출량은 전체의 65.1%를 차지).³⁾ 세라믹 필터는 높은 여과효율, 낮은 배압특성을 가져야 할 뿐 아니라 우수한 내열특성, 열충격 저항성, 내구성을 가져야 하며, 이러한 특성을 만족하는 필터로는 허니컴 필터, 화이버 캔들 필터, 폼 필터, 크로스-플로우 필터 등이 있

Table 1. 발생원별 대기오염물질 배출량(국내).³⁾
(단위 : 천톤)

구분	1994년	1997년	2000년	2005년
수송부문	2,152	2,194	2,265	2,412
산업부문	1,333	1,175	1,453	1,618
발전부문	643	746	698	850
난방부문	398	249	526	533
계	4,526	4,365	4,942	5,413

다.)

2.1.2.1. 세라믹 허니컴 필터 (honeycomb filter)

세라믹 허니컴 필터는 허니컴 촉매담체의 양 끝단을 서로 엇갈리게 체크무늬 모양으로 밀봉한 것인데, 배기가스가 필터를 통과할 때 끝단이 막혀 있기 때문에 반드시 다공성의 벽을 통과하여 지나가야만 한다. 이 과정에서 입자상 물질은 다공성 벽에 의해 여과되어 벽에 축적되며 여과된 청정가스만이 대기 중으로 방출된다.⁶⁾ 허니컴 필터의 원료는 허니컴 촉매담체와 유사한 코디어라이트를 사용하는 것이 일반적이다. 양 끝단의 밀봉재 경우도 소지(body)의 조성 과 크게 차이나지 않는 코디어라이트를 사용함으로써 열팽창계수의 차이를 최소화하여야 한다. 필터부분은 배압을 감소시키기 위하여 기공량 및 기공크기를 증가시키기 위한 기공형성제가 별도로 첨가되어진다. 기공형성제로는 일반적으로 흑연, 수용성 셀룰로오스 그리고 밀가루 등이 이용되고 있으나 압출물의 유동성이나 소결시 부풀림 현상이 없이 연소되면서 적당한 기공크기와 기공량을 얻기 위해 흑연이 주로 사용되어진다.⁷⁾

2.1.2.2. 세라믹 화이버 캔들 필터 (fiber candle filter)

세라믹 화이버 캔들 필터는 구멍이 난 스테인리스강관에 세라믹 화이버 실(strand)을 다이아몬드 모양으로 감아서 만든 카트리지는이다. 이 때 실사이의 공간은 세라믹 화이버 필라멘트로 채워져 입자상 물질이 이 필라멘트 사이를 통과시 여과되는 구조로 되어 있다.⁸⁾ 이 필터에 사용되는 재료는 alumina(62%)-boria(14%)-silica(24%)이며 보통 8-12 μm 직경의 분말이 사용된다. 연속사용 가능온도는 1250°C로 알려져 있으나⁹⁾ 엔진오일의 재(ash)에 의한 용융이나 화이버끼리 붙는 현상을 방지하기 위하여 950°C 이하에서 사용할 것을 권장하고 있다. 이외에도 물라이트나 실리카의 미세화이버를 직조하여 불균일한 다공성 구조를 만든 것도 있는데 이러한 필터의 여과효율은 95% 정도이며, 1200°C까지 견딜수 있고 기계적, 열적, 열충격 저항성이 우수한 것으로 알려져 있다.

2.1.2.3. 세라믹 폼 필터 (form filter)

세라믹 폼 필터는 주로 용융금속의 불순물 제거용 필터나 각종 내화물 등으로 사용되는 필터이다. 폼 필터는 기계적 강도가 우수하고 열충격에 강하며 제

조원가가 싼 장점이 있을 뿐만 아니라, 촉매담지지 촉매에 의한 연소가 잘 일어나기 때문에 배기가스의 온도가 상승하여 필터 재생이 유리하다.¹⁰⁾ 그러나 여과효율이 낮고 배압이 크게 걸려 연비가 악화되며, 엔진출력이 저하되는 것이 단점이다. 폼 필터 제조용 세라믹 슬러리의 원료는 일반적인 용융금속용 필터로서 가장 많이 사용되는 SiC이다. 이외에도 제품의 응용분야에 따라 각종 산화물, 질화물, 탄화물 등 다양한 원료의 사용이 가능하다.

2.1.2.4. 세라믹 크로스 플로우 필터 (cross-flow filter)

세라믹 크로스 플로우 필터는 통로를 가진 다공성의 얇은 판을 서로 직각으로 돌려서 쌓은 후 소결함으로써 일체화시킨 필터이다. 따라서 입자상 물질을 지닌 배기가스가 통로를 통하여 들어오면 그 통로의 위나 아래에 있는 다른 판의 다공성 벽을 통과한 후 직각으로 격인 다른 통로로 나가는 구조로 되어있다. 이 필터 역시 코디어라이트를 주성분으로 하는 필터로 배기가스가 통과하는 많은 타원형의 채널을 갖는 다공성의 얇은 판을 적층하여 제조된다.¹¹⁾

2.1.2.5. 세라믹 캔들 필터 (candle filter)

세라믹 캔들 필터는 정수기 등에 흔히 쓰이는 필터로 정제 및 석유화학공정, 맥주제조시 효모의 여과, 방사성 물질의 여과 그리고 발전소의 분진제거 등에 쓰이는 필터로 세라믹 분말이나 섬유를 압출, 슬립캐스팅, 진공성형의 등의 방법을 이용하여 제조된 필터이다. 고온고압가스의 분진제거 용도로 쓰이는 캔들 필터의 경우 일반적으로 SiC를 주원료로 하여 alumino-silica 결합체를 사용하여 제조되며 알루미늄과 함께 멤브레인을 코팅한 것도 많이 사용된다.¹²⁾ 그 외 매연 및 분진제거용으로 개발된 필터로 corrugation 필터를 들수 있다. 개발중인 제품으로 직경 3 μm 의 물라이트 화이버와 silica-alumina 점토를 이용하여 제조되는데, 이 때 점토는 화이버의 결합체 역할을 하며 골판지를 만드는 공정과 유사한 방법으로 제조된다.

2.1.2.6. 세라믹 막 (membrane)

세라믹 막은 일반적으로 필터에 비해 보다 미세한 기공을 갖는 물질로 통상 그 기공크기에 따라 정밀여과막, 한외여과막 그리고 역삼투막으로 구분되어진다. 막의 소재로는 다양한 재료가 사용되어지나 세라믹스 소재로는 주로 알루미늄, 지르코니아, 카본 그

리고 유리 등이 사용되어진다. 일반적으로 세라믹 막은 통기성을 높이고 기계적 성질을 향상시키기 위해 지지체 위에 존재하며 그 지지체와 막 사이에 결합성을 향상시키기 위한 중간층을 만들기도 한다. 또한 유리막은 일반적으로 상분리를 통하여 제조되는데, 이와 같이 세라믹스 소재로 만든 막은 내화학성 및 내열성이 우수하고 기계적 강도도 좋아 역세정시 유리하기 때문에 각종 물질의 분리, 정제, 농축 등에 사용되어진다.

2.2. 수질정화 세라믹스

수질개선을 위한 다양한 처리기술들 중 일반적으로 사용되는 기술을 표 2에 나타내었다.¹³⁾ 그 중 세라믹 여과막을 이용한 오염입자의 여과공정은 기존의 다른 공정에 비해 에너지 소모가 적고 공정이 단순하여 용수 및 폐수처리, 해수의 담수화, 초순수 제조, 제약 및 식품제조 분야에서의 분리 및 정제 등에 이르기까지 다양하게 이용될 수 있다.

현재 주로 사용되는 유기질 막은 열적, 기계적, 화

학적 및 생물학적 안정성이 낮고 세척이나 열처리에 의한 재생성이 용이하지 않기 때문에 차후 이들을 대체하여 열악한 조업조건하에서 효율적으로 장시간 사용될 수 있는 세라믹 막의 개발이 요구되는 실정이다. 본 장에서는 수질정화 분야에 사용되는 세라믹 필터의 구성 및 제조 그리고 활동 등에 대하여 소개하고자 한다.

2.2.1. 세라믹 필터

세라믹을 이용한 수질정화용 필터의 시장은 90년대 중반부터 크게 증가하고 있으며, 앞으로는 엄격한 환경규제로 인하여 활성화될 것으로 전망된다. 세라믹 및 금속필터의 연도별 시장현황과 적용분야를 표 3에 나타내었다.¹⁴⁾ 세라믹 필터의 응용은 전반적으로 물 또는 용액을 사용하는 모든 산업분야에 적용할 수 있으며, 또한 폐기 및 기체분리막에도 적용이 시도되고 있다. 세라믹 필터의 적용영역이 확대되어지면서 최근 필터시장에서 금속필터의 사용량이 점차 감소하고 있지만 세라믹 필터시장은 30% 이상 지속적으로 증가하고 있다. 이러한 이유로는 세라믹의 우수한 내열·내식성 및 내화학성 외에도 금속이나 폴리머 필터에 비해 장시간 사용이 가능하므로 교체주기가 길고, 간단한 인공적인 처리에 의해 재활용이 가능하며 2차오염이 발생하지 않기 때문이다.

세라믹 필터는 금속이나 고분자 필터에 비해 제조공정이 더욱 복잡하다. 세라믹 필터의 구성은 기공율이 35-50% 정도의 다공성 지지체 위에 중간층을 형성한 후 최종적으로 여과에 적합한 미세기공을 가진 최종막을 형성하여 제조한다.

다공성 지지체는 세라믹 분말을 유기/무기질 결합제와 함께 균일하게 혼합한 후 압출하여 요구 형상으로 성형, 건조 그리고 소성하여 얻는다. 다공성 지지체의 재료는 결합제와 함께 필터의 사용목적에 따라서 선택할 수 있다. 다공성 지지체에 요구되는 특성은 고강도, 우수한 내열 및 내식성, 입자 형태, 균

Table 2. 오염수 정수처리 기술의 종류¹³⁾

종류	처리방법	장·단점
오존처리	O ₃ 강력한 산화력 이용	2차오염 없음 처리비용 높음
활성탄처리	세공에 의한 흡착	저농도 용해성분 제거 첨가된 활성탄의 처리
고급산화법	OH기 강한 산화력 이용	정수처리 능력이 높음 설계인자 도출시 시간소모
탈기법	공기와 접촉후 배출	처리비용 저렴 여과점위가 좁음
이온교환수지	교환수지 이온과 치환	처리비용 저렴, 처리용량 큼 2차오염물질 발생
생물학적 전처리	미생물 대사작용 분해	처리비용 저렴 장시간처리
막분리	선택적 투과막 분리	시설이 간단하고 관리용이 전처리가 필요없음

Table 3. 세라믹 및 금속필터의 연도별 시장변화¹⁴⁾

재 료	시장규모 (millions US\$)				성장률(%)
	1986	1989	1994	1999	
세라믹	6	18	75	345	34
카 본	0	3	9	50	32
금 속	5	8	13	25	12
유 리	0	0	1	3	> 100
합 계	11	29	98	423	30

일한 입도분포 그리고 결합제와의 친숙성 등을 들 수 있다. 이러한 요구조건을 충족하는 세라믹 재료로 알루미늄, 탄화규소, 몰라이트, 규조토, 규사 등이 있다. 그중 알루미늄과 탄화규소는 고강도이며 내열·내식성이 우수하므로 주로 사용되는 재료이다. 또한 세라믹 분말의 입도 역시 필터의 기공 크기에 직접 관계되므로 요구분야에 따라 일정한 폭으로 제어되어야 한다.

2.2.2. 세라믹 담체

담체를 이용한 생물막 폐수처리 공정은 반응기 내에 다종다양한 미생물이 증식할 수 있을 뿐만 아니라 슬러지 연령이 길고, 슬러지의 자기산화가 촉진되기 때문에 폐슬러지의 발생량이 적은 이점이 있다. 또한 다양한 미생물종이 군집을 형성함으로써 온도나 pH 변동, 충격부하 및 난분해성 물질 유입에 따른 대처능력이 뛰어나고, 슬러지 부상 등과 같은 문제점을 줄일 수 있다고 알려져 있다.¹⁵⁾ 또한 미생물 고정화 담체는 폐수처리 뿐만 아니라 악취 및 VOC 제거를 위한 각종 바이오 필터로 그 응용범위는 매우 넓다.

폐수처리에 사용되는 담체는 초기에는 천연석을 이용하기도 하였으나 점차로 미생물의 부착능이나 운전특성을 고려하여 인위적인 기공을 형성한 세라믹 담체로 바뀌어 가고 있다. 선진국의 경우 재질과 용도에 따라 기공의 크기를 제어하고 고기공률에 큰 비표면적을 갖는 담체가 개발되어 이용되고 있다. 일례로 유럽에서는 세라믹 담체를 이용하여 생물학적 질소, 인 제거가 일부 실용화되어 있으며 일본에서도 담체를 이용한 합병정화조가 운전되고 있는 실정이다. 한편 국내에서 제조되고 있는 세라믹 담체는 약 10여종으로 점토 또는 무기질 폐원료를 이용하거나 화산재(ash)나 제올라이트 등 천연원료를 가공하여 제조하고 있다. 기본적인 물성을 각 담체마다 큰 차이점이 없으며 기공율이 70-75% 내외, 평균기공크기는 수 십 μm 내외로 알려져 있다.

폐수처리용 다공성 세라믹 담체의 시장규모를 표 4에 나타내었다.¹⁶⁾ 표에서와 같이 담체 시장은 꾸준히 성장하여 2010년에는 국내 500억원, 세계 150억\$의 시장을 형성할 것으로 예측되며, 연평균 10% 성장률을 보일 것으로 기대된다.

폐수를 처리하는 담체의 재질은 세라믹 조각이나 무기입자, 섬유, 합성물질, 플라스틱 등이 있으며 대

Table 4. 폐수처리용 다공성 담체의 시장규모¹⁶⁾

구분	2000년	2005년	2010년
국내시장(억원)	300	300	500
세계시장(억\$)	30	60	150

체로 비표면적을 늘리거나 표면 거칠기를 높이는 방향으로 설계되어 왔다. 이중 세라믹 재질의 담체로 이용되는 것은 활성탄소, 제올라이트, 화산재, 벤토나이트(bentonite) 등이 이용되고 있는데, 대체로 비점토질 광물보다는 점토질 광물의 경우 단위질량당 비표면적이 대단히 크며, 이온교환성, 흡착성, 촉매능 및 점성 등의 성질로 미생물 부착이 용이하다고 보고되어 있다.

폐수처리용 담체는 일반적인 다공성 세라믹스의 제조방법과 유사하다. 국내에서 제조되는 세라믹 담체는 주로 전구체를 이용한 방법으로 제조되고 있으며 일부 포말법에 의한 담체를 제조하기도 한다. 이들 담체는 대부분 큐빅형이거나 원통형 담체로서 반응조에 충전하여 사용하게 되면, 세라믹 담체의 특성상 고정상으로 공정을 구성하는 것이 일반적이다.¹⁶⁾

2.3. 광촉매 세라믹스

광촉매(photocatalysts)란 300-400 nm 영역의 광에 의해 각종 유기물의 분해, 항균, 탈취, 자기정화(self-cleaning) 등의 기능을 나타내는 물질이다. 1972년 산화티탄(TiO_2) 전극에 의해 물이 수소와 산소로 분해된다는 사실을 일본의 Fujishima와 Honda가 보고하였고,¹⁷⁾ 이것이 오일쇼크를 해결할 수 있는 새로운 에너지의 개발이라는 사회적 요청에 부응하는 유망한 태양에너지 변환 방법 중 하나로 주목받았다. 초기에는 이러한 광촉매 반응에 의해 발생한 수소를 이용하여 무한대의 에너지를 얻고자 하는 연구가 주로 진행되어 왔으나, 최근 광촉매의 다양한 기능이 알려지면서 오히려 수질이나 대기의 정화 등 환경분야에의 적용이 더욱 활발히 전개되고 있다.

2.3.1. 산화티탄 광촉매

광촉매 반응의 구체적인 원리에 대해서는 아직도 명확하지 않으나 일반적인 반응의 원리는 그림 1과 같이 설명할 수 있다. 즉 TiO_2 등의 반도체 광촉매에 자외선을 비롯한 빛을 쬐어주면 가전자대(valence band)에 있는 전자가 전도대(conduction band)로 이동하여 가전자대에는 전자가 그리고 전도대에는 정

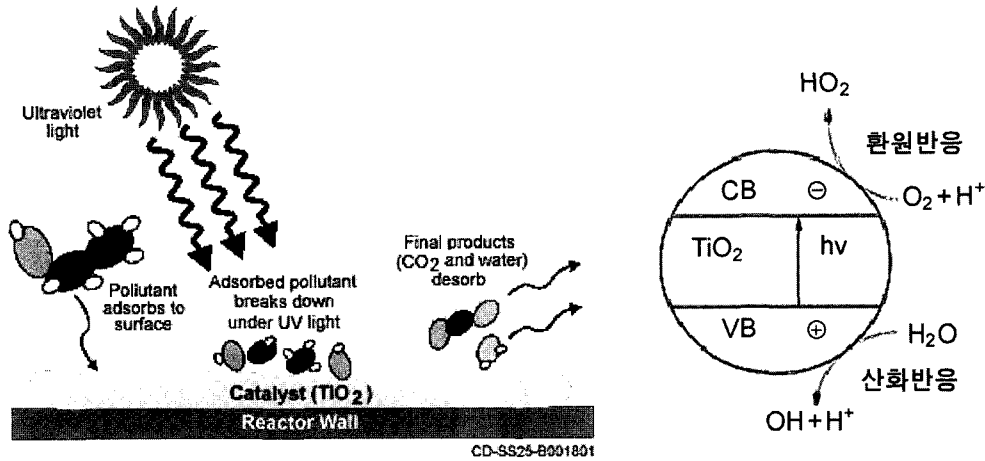


Fig. 1. TiO₂ 광촉매의 원리.

공(hole)이 생성된다. 이 전자와 정공은 매우 강한 환원, 산화력을 가지고 있어 대기나 물에 존재하는 산소 및 수분과 반응하여 슈퍼옥사이드(O₂⁻)나 OH 라디칼 등 다양한 반응 활성종을 생성한다. 이중 OH 라디칼은 강한 산화력을 가지고 있어 대부분의 유기 화합물을 이산화탄소와 물로 분해할 수 있기 때문에 항균, 탈취뿐만 아니라 매연, 휘발성 유기화합물, 다이옥신의 제거 등 다양한 분야에의 응용이 가능하다. 또한 이를 이용하여 대기중의 SO_x나 NO_x 등 유해물질도 황산이나 질산으로 산화시켜 제거하는 연구가 활발히 진행되고 있다.¹⁸⁾

광촉매제로 사용할 수 있는 물질로는 TiO₂, ZnO, CdS, ZrO₂, SnO₂, V₂O₃, WO₃ 등과 페로브스카이트(Perovskite)형 복합금속산화물(SrTiO₃) 등이 있다. 산화티탄은 자신이 빛을 받아도 변하지 않아 반영구적으로 사용이 가능한데 반해, ZnO와 CdS는 자신이 빛을 흡수함으로써 촉매자신이 빛에 분해되어 유해한 Zn, Cd 이온을 발생하는 단점을 갖고 있다.¹⁹⁾ 산화티탄은 모든 유기물을 산화시켜 이산화탄소와 물로 분해하지만 WO₃는 특정 물질에 대해서만 광촉매로서 효율이 좋고 그 이외에는 효율이 산화티탄만큼 좋지 않아 사용할 수 있는 영역이 매우 제한된다. 이와 같이 산화환원 반응에 사용되는 반도체 물질은 여러 종류가 있지만, 실제 광촉매 반응에 사용할 수 있는 반도체 물질은 극히 소수이고, 다음과 같은 요구조건이 만족되어야 한다. 우선 광학적으로 활성이 있으면서 광부식이 없이 안정해야 한다. 또한 생물학적

으로나 화학적으로 비활성이어야 하며, 가시광선이나 자외선 영역의 빛을 이용할 수 있어야 할 뿐만 아니라 경제적인 측면에서도 저렴해야 한다. 또한 일반적으로 광촉매반응에 대한 산화물 반도체의 활성은 TiO₂ > ZnO > ZrO₂ > SnO₂ > V₂O₃의 순으로, 광촉매의 조건과 활성을 고려해 볼 때, 대표적인 물질은 산화티탄으로 알려져 있어 많은 연구결과가 발표되고 있다.

산화티탄은 백색도와 착색력이 뛰어난 고품질 재료로 종래부터 페인트, 잉크, 플라스틱, 제지, 고무와 섬유용 광택도 조절과 화학섬유 및 합성섬유 내구성 향상을 위해 그리고 화장품에서 자외선 차단제 등으로 사용되어 왔다. 용도마다 다르지만 순도는 약 98% 이상, 입자크기는 0.25-0.35 μm 정도를 많이 사용해 왔다.

산화티탄에는 아나타제(anatase), 브루카이트(brookite), 루틸(rutile)과 같이 3가지 결정형이 있는데, 열역학적으로 루틸이 전체온도범위에서 안정한 상이고 나머지는 준안정상이다. 따라서 광촉매 반응에 사용되는 산화티탄은 일반적으로 루틸과 아나타제를 이용하고 있으며, 티탄이온(Ti⁴⁺) 주위에 6개의 산소이온(O²⁻)이 둘러싸고 있는 팔면체의 체인이라는 점은 공통된 사항이지만 서로 다른 구조를 갖고 있다.

광효율에 있어서는 아나타제(3.23 eV)가 루틸(3.02 eV)보다 약간 높은 밴드갭을 가지지만, 양자수율은 아나타제가 루틸보다 더 좋은 경우가 많다. 이는 루

틸 표면에서 빠른 재결합 반응이 일어나고 표면에 흡착된 반응물들의 수와 표면 위의 하이드록실기의 양에 있어서 대조적으로 아나타제보다 루틸이 더 적기 때문이다. 따라서 산화티탄 광촉매의 영향인자로는 산화티탄의 구조, 표면적, 결함 및 수산기 등을 들 수 있다.

최근 들어, 불균일계 광반응 연구에서 가장 활발한 분야 중 하나가 자연광을 이용할 수 있는 시스템의 개발과 보다 광촉매 활성이 높은 재료를 개발하는 것이다. 광촉매에 의한 광반응에서 전자-정공의 재결합은 활성에 방해가 되는 반응이며, 이때 적당한 전자-정공의 트랩(trap)이 존재하면 재결합속도를 늦춰 결과적으로 산화-환원 반응에 유리하게 작용되며, 양자수율을 증가시키는 것이 가능하다. 이러한 방법 중 유효한 것으로 반도체 표면개질이 있는데 이 방법은 광촉매 활성을 보이는 파장대의 증가로 인해 궁극적으로 가시광선을 이용한 광분해가 가능하도록 하고 특별한 생성물에 대한 선택성과 수율을 증가시키는 것에 관한 연구이다. 표면개질을 위한 대표적인 연구방향으로서 1) 반도체에 귀금속을 첨가하여 광촉매 반응의 속도를 증가시키거나, 반응 생성물을 변환시키는 방법, 2) 다른 반도체 물질과 복합화하여 전하의 분리 효과를 증가시키고, 광에 의해 여기되는 에너지 범위를 확장하는 방법 그리고 3) 전이금속을 도핑함으로써 전자를 트랩핑하여 전자-정공의 재결합을 지연시키는 방법 등이 있다.

2.3.2. 광촉매의 응용과 전망

그림 2에 광촉매의 응용분야에 대해 나타내었다. 광촉매를 응용할 수 있는 분야는 실로 무궁무진하다. 지구의 대기 및 수질오염에 대해 특별한 에너지를 가하지 않고 빛만으로 오염물질을 분해시킬 수 있는 유해 유기물의 광분해와 대기오염물질의 광산화·환원, 각종 병원균의 내성증가로 위협받고 있는 위생문제에 있어서도 광촉매의 살균·항균 작용이 문제를 간단히 해결해 줄 수 있어 여러 분야에 응용되어질 수 있고, 또한 물을 광분해시켜 수소와 산소를 생산함으로써 차세대 에너지와 환경문제를 동시에 해결할 수 있다는 점에서 많은 주목을 받고 있으며, 기타 다양한 분야에서 획기적인 수요증대를 가져올 것으로 예측된다.

광촉매를 이용한 제품시장은 국제적으로도 아직 도입기-발전기 단계에 있어 2005년경에 본격적으로 시장이 형성될 것으로 보인다. 세계의 광촉매 시장을 살펴보면 일본이 전세계 기술의 73%를 차지하여 가장 활발히 연구되고 상품화되고 있다. 따라서 일본의 광촉매 시장을 보면 대략적인 세계시장의 흐름을 파악할 수 있을 정도라 할 수 있다. 일본은 현재 타일, 건재 분야에서 활발하게 상업화가 추진되고 있으며, 약 1000여 개의 업체가 광촉매의 상업화에 주력하고 있다. 그 중에서도 특히 TOTO사가 1995년 항균타일을 상업화한 것을 시작으로 차음벽, 간판, 사이드미러, 스프레이 코팅제 등 다양한 상품을 시장에 선

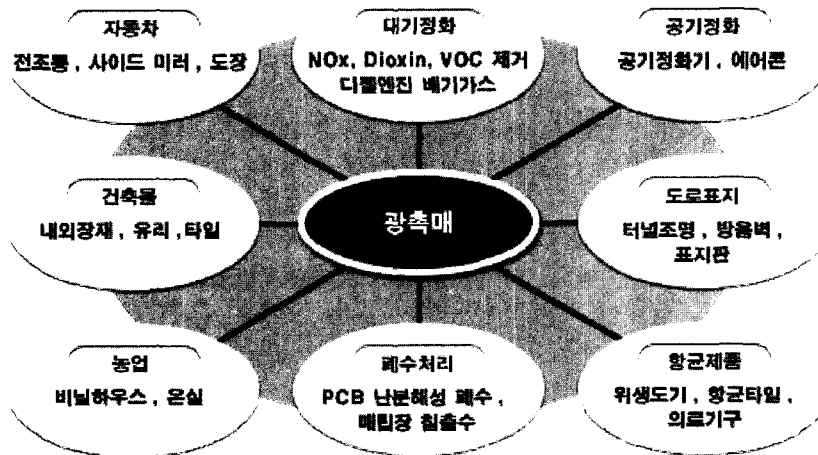


Fig. 2. TiO₂ 광촉매의 응용.

보이고 있다.

일본의 광촉매 제품 시장 규모는 대기처리 분야를 중심으로 '95년 수억엔 규모에 지나지 않았지만, 2000년대엔 5000억엔 규모로 확대될 것으로 전망되고 있다. 또한 일본의 광촉매용 산화티탄의 시장규모는 '98년 약 10억엔에서 '99년 40억엔에 이를 것으로 전망되고 있다. 한편 일본의 산화티탄 시장규모는 연간 25만톤(1000억엔) 정도이고, 이중 광촉매용은 아직 수%(약 10억엔)에 지나지 않고 있다.

우리나라의 광촉매 제품 시장규모는 아직 수 십억 원대에 지나지 않는 것으로 보인다. LG전자의 광촉매를 이용한 대기정화 방식의 에어컨과 두합크린텍의 광촉매를 이용한 해수정화 장치가 비교적 성공적인 제품이라 할 수 있고, 기타 몇몇 업체에서 제품화를 시도하고 있지만 전반적으로는 아직 연구개발 단계에 있는 상황으로 본격적인 시장은 형성되지 못하고 있다. 그러나 광촉매는 계속해서 새로운 특성이 밝혀지고 있으며, 또한 그 응용범위도 매우 넓고 머지않아 시장규모도 20여 조원으로 예상되고 있어 국내 관련 응용연구 및 사업화가 기대되고 있다.

4. 결 론

이상에서 대기 및 수질오염 정화를 위해 사용되는 세라믹 재료에 대해 알아보았다. 세라믹스 환경재료는 다양한 재료를 선택적으로 이용하여 열악한 조업 환경에서도 2차 오염물질의 발생없이 이용될 수 있다는 점에서 금속이나 고분자에 비해 매우 유리하다. 특히 고온에서 사용이 가능한 세라믹 재료를 이용한 촉매필터의 개발은 고온 산업공정의 효율개선과 경제성 향상을 가능케 할 것으로 기대된다. 또한 광촉매 반응을 응용한 대기 및 수질오염의 정화는 전반적인 산업분야에서 큰 응용가능성을 가지고 있어 이

에 대한 연구개발이 지속적으로 수행되어야 한다. 그러나 이러한 오염 환경을 재생하고 정화하려는 노력보다 더욱 중요한 것은 오염발생을 기본적으로 억제하는 공정 및 기술의 개발이 더욱 시급한 실정이며, 이에 대한 깊은 관심을 가져야 할 것이다.

참고문헌

1. 청소년 열린 환경학교: <http://earth.jinbo.net/>.
2. 두산세계대백과 EnCyber.
3. 환경부, 환경백서: (1998).
4. 양 진: 세라미스트, **3(6)** (2000) 21.
5. T. Gerald, P. E. Joseph and S. D. Beachier: EPA, 45/281-005 (1981) 451.
6. Y. Ichikawa, I. Hattori and Y. Kasai: SAE 960127 (1996) 1.
7. D. L. Guile: USP 5,183,608 (1993).
8. R. Bloom: SAE 950152 (1995) 37.
9. A. Meyer, A. Buck and H. Bressler: SAE 930362 (1993) 129.
10. T. Mizrah, A. Maurer, L. Gauckler and J. P. Gabathuler: SAE 890172 (1989) 19.
11. K. Takesa, T. Uchiyama and S. Enamito: SAE 910326 (1991) 109.
12. O. J. Tassicker, G. K. Burnard, A. J. Leitch and G. P. Reed: Proc. of 10th Intern. Conf. Fluidized Bed Combustion, USA, (1989) 479.
13. 정 훈, 정덕수: 세라미스트, **3(6)** (2000) 5.
14. A. Crull: Eng. Mater., (1991) 61.
15. G. Bitton: *Wastewater Microbiology*, John Wiley & Sons, Inc., New York, (1994) 89.
16. 박재구, 이태경, 정 영: 세라미스트, **3(6)** (2000) 11.
17. A. Fujishima and K. Honda: Nature, **238** (1972) 37.
18. K. Takeuchi, S. Murasawa and T. Ibusuki: *광촉매의 세계*, 대영사 (2000).
19. 유선희: 광촉매의 기술 및 특허동향, 산업기술정보원 (1999).