

도로구조물 적용을 위한 광촉매 콘크리트의 질소산화물(NOx) 제거효율 평가

Evaluation of NOx Removal Efficiency of Photocatalytic Concrete for Road Structure

김영규	Kim, Young Kyu	정회원 · 강릉원주대학교 방재연구소 전임연구원 · 공학박사 (E-mail : kingdom1980@nate.com)
홍성재	Hong, Seong Jae	정회원 · 강릉원주대학교 토목공학과 박사수료 (E-mail : zkdlwl@nate.com)
이경배	Lee, Kyung Bae	정회원 · 한국도로공사 도로교통연구원 과제연구원 (E-mail : kblee6078@ex.co.kr)
이승우	Lee, Seung Woo	정회원 · 강릉원주대학교 토목공학과 교수 · 공학박사 · 교신저자 (E-mail : swl@gwnu.ac.kr)

ABSTRACT

PURPOSES : In areas of high traffic volume, such as expressway across large cities, the amount of nitrogen oxides (NOx) emitted into the atmosphere as air pollution can be significant since NOx gases are the major cause of smog and acid rain. Recently, the importance of NOx removal has arisen in the world. Titanium dioxide (TiO₂), that is one of photocatalytic reaction material, is very efficient for removing NOx. The NOx removing mechanism of TiO₂ is the reaction of solar photocatalysis. Therefore, TiO₂ in road structure concrete need to be contacted with ultraviolet rays (UV) to be activated. In general, TiO₂ concretes are produced by replacement of TiO₂ as a part of concrete binder. However, considerable portion of TiO₂ in concrete cannot contact with the pollutant in the air and UV. Therefore, TiO₂ penetration method using the surface penetration agents is attempted as an alternative in order to locate TiO₂ to the surface of concrete structure.

METHODS : This study aimed to evaluate the NOx removal efficiency of photocatalytic concrete due to various TiO₂ application method such as mix with TiO₂, surface spray(TiO₂ penetration method) on hardened concrete and fresh concrete using surface penetration agents. The NOx removal efficiency of TiO₂ concrete was confirmed by NOx Analyzing System based on the specification of ISO 22197-1.

RESULTS : The NOx removal efficiency of mix with TiO₂ increased from 11 to 25% with increasing of replacement ratio from 3 to 7%. In case of surface spray on hardened concrete, the NOx removal efficiency was about 50% due to application amount of TiO₂ with surface penetration agents as 300, 500 and 700g/m². The NOx removal efficiency of surface spray on fresh concrete due to all experimental conditions, on the other hand, which was very low within 10%.

CONCLUSIONS : It was known that the TiO₂ penetration method as surface spray on hardened concrete was a good alternative in order to remove the NOx gases for concrete road structures.

Keywords

photocatalytic concrete, titanium dioxide (TiO₂), nitrogen oxide (NOx), ultraviolet rays (UV), surface penetration

Corresponding Author : Lee, Seung Woo, Professor
Department of Civil Engineering, Gangneung-Wonju National University,
7, Jukheon-Gil, Gangneung-Si, Gangwon -Do, 210-702, Korea
Tel : +82.33.640.2419 Fax : +82.33.641.1391
E-mail : swl@gwnu.ac.kr

International Journal of Highway Engineering
http://www.ksre.or.kr/
ISSN 1738-7159 (print)
ISSN 2287-3678 (Online)
Received Jul, 18, 2014 Revised Jul, 25, 2014 Accepted Oct, 1, 2014

1. 서론

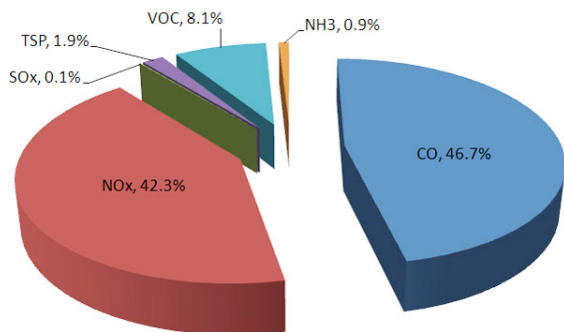
산업의 급속한 성장에 따라 공장에서 발생하는 매연

과 황산화물, 자동차의 배출 가스 등에 의한 대기오염이 꾸준히 증가하고 있는 추세이며, 근래에 들어 이러한 환

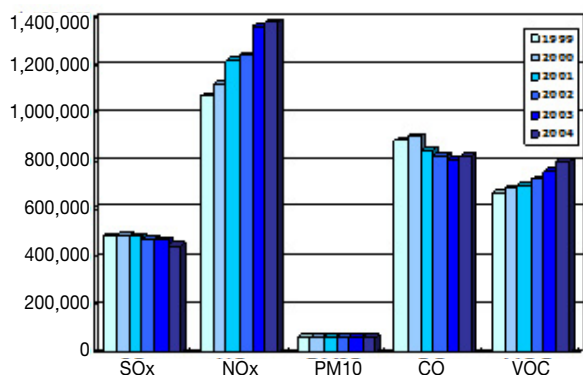
경문제의 해결은 전 세계의 공통적인 관심사로 부상하였다. 최근 세계보건기구(WHO, World Health Organization)에서 온난화보다 더 시급히 해결해야 할 문제로 대기오염을 지적하였으며, 대기오염의 직접적인 원인과 이로 인해 파생되는 질병으로 인하여 매년 700만 명이 사망할 정도로 심각한 상황이라 발표하였다. 특히 국내의 경우, 서울의 대기오염실태는 경제협력개발기구(OECD) 회원국 중 가장 열악한 것으로 나타나 지구온난화 및 대기오염 문제를 각 분야에서 다루어야 할 것으로 판단된다(이한승, 2005). 국내 대기오염실태의 근본적인 원인을 살펴보면, 대기오염물질의 주요 원인 중 도로이동오염원이 1,170,878톤(31.4%)으로 가장 많으며 유지용제 사용 및 비도로 이동오염원 순으로 높은 비중을 차지하고 있다. Fig. 1(a) 국내의 대기오염물질 배출현황을 나타낸 것으로 도로이동오염원이 배출하는 대기오염물질 배출량 중 질소산화물(NOx)의 비율이 상당히 높은 것으로 확인할 수 있다. Fig. 1(b)는 대기오염물질의 변화추세를 나타낸 것으로 지속적인 자동차 운행대수의 증가에 따른 질소산화물의 배출량이 뚜렷한 증가추세를 보이는 것을 알 수 있다(환경부,

2010). 자동차 등의 도로이동오염원과 사업용 보일러 및 발전설비와 같은 고정원에서 배출되는 질소산화물(NOx)은 유해한 대기오염물질이며, 대도시 지역에서는 자동차 배기가스에 의한 NOx 오염이 심각한 상황으로 호흡기계의 질환, 광화학 스모그 및 산성비의 원인이 되는 가스성분이다(김화중, 2000). 따라서 도로이동오염원에서 NO 및 NO₂로 구성된 NOx에 의한 대기오염을 감소시키기 위한 방안이 사회적으로 요구되고 있는 실정이다.

NOx에 의한 대기오염을 정화할 수 있는 방안으로는 TiO₂의 광촉매 작용을 이용한 NOx의 정화 및 무해화를 들 수 있으며, 광촉매가 태양에너지와 반응하여 질소산화물, 유기염소 화합물 등에 의한 대기의 오염물질을 흡착하여 제거하는 원리를 이용하는 것이다. 이러한 원리를 도로구조물에 도입할 경우 자동차에서 배출되는 유해가스를 직접적으로 흡착/제거하여 대기오염방지에 상당히 효과적일 것으로 판단되며, 특히 도로구조물의 경우 비표면적이 매우 넓으므로 광촉매 효율을 극대화할 수 있다. 이에 일부 유럽국가 및 일본에서는 대기오염물질 제거를 위하여 도로구조물에 광촉매 소재를 적용하고 있으며, 시멘트의 일부를 치환하여 배합하는 방식으로 블록포장을 건설하고 있다. 그러나 국내의 경우 광촉매 소재를 일부 구조물에 코팅하여 오염물 분해효과를 검증하는 기초연구가 진행되었을 뿐 다양한 적용방안에 대한 검토와 NOx 제거효율에 관한 연구는 전무한 상황이다. 최근 홍성재 등(2013)의 연구에서는 TiO₂ 광촉매 소재를 콘크리트 도로 구조물에 효율적으로 적용하기 위한 기초연구를 진행하였다. 다양한 광촉매 소재를 사용하여 시멘트의 일부로 치환하는 배합방법, 양생제를 이용하는 코팅방법 및 표면침투제를 이용하는 침투방법에 대하여 전계방사형 주사전자현미경(SEM/EDS)을 사용하여 TiO₂의 분포도 및 침투깊이를 분석하였다. 치환배합을 통한 EDS 분석결과 시편의 전단면에서 티타늄이 검출되었으나 기본적으로 많은 양의 광촉매를 소비하고 있으며, 내부 광촉매의 경우 배기가스와 접촉하지 못하므로 효율성이 떨어지는 것을 확인하였다. 양생제를 이용한 표면 코팅의 경우 콘크리트 표면 0.33mm 깊이에서 티타늄이 검출되지 않았다. 유기계 표면침투제를 적용한 경우 광촉매가 적정 깊이까지 침투하였으며, 치환배합 및 코팅과 비교하여 충분한 경제성을 확보함과 동시에 콘크리트 표면에 많은 양의 광촉매가 분포하여 NOx 제거효율이 우수할 것으로 판단하였다. 그러나 이와 같은 기초연구에서는 TiO₂ 적용방법에 따른 티타늄 검출특성만을 확인한 것



(a) Contribution Rate of Air Pollutant due to Mobile Emission



(b) Trend of Air Pollutants

Fig. 1 Emission of Air Pollutants in Korea (Ministry of Environment, 2010)

으로 다양한 적용방법에 따른 NOx 제거효율 평가는 이루어지지 않았다. 따라서 본 연구에서는 대기오염물질을 제거하기 위하여 도로구조물의 적용이 가능한 TiO₂ 콘크리트의 재료적 특성 및 NOx 제거효율을 평가하였으며 이를 통하여 도로구조물에 효율성과 경제성을 확보할 수 있는 광촉매 콘크리트의 적용방안을 제시하고자 한다.

2. 광촉매 콘크리트의 특성

2.1. 광촉매 콘크리트의 NOx 제거 원리

광촉매 소재는 빛 에너지를 흡수해서 화학반응을 촉진시키는 촉매를 가리킨다. 빛이 흡수되면 광촉매는 표면의 유해물질을 분해하는 기능을 나타내는데 이를 응용하여 공기·수질·토양정화와 같은 환경정화에 이용되고, 광촉매의 산화·환원력이 매우 높아 벽지와 천정재 같은 건축내장재에 이용되면 뛰어난 항균·탈취특성을 보이며, 표면에 부착되는 오염물질을 광촉매가 분해하므로 스스로 표면의 더러움을 방지하는 셀프클리닝(self-cleaning) 유리로도 이용된다. 광촉매에 빛이 비추지면 강력한 산화력을 가진 물질인 활성산소가 생성되고 이 활성산소는 주위의 유해가스, 오염물, 세균과 산화-환원반응을 진행함으로써 살균과 공기정화 목적에 도달할 수 있다. 광촉매의 특성을 나타내는 물질로는 ZnO, CdS, TiO₂, SnO₂, WO₃ 등과 perovskite형 복합금속화합물(SrTiO₃)등을 들 수 있으며, 각 촉매마다의 유기물 분해능력에는 큰 차이가 있으나 실제 광촉매 반응에 사용할 수 있는 반도체물질은 우선 광학적으로 광부식이 없고 활성이 있어야 한다. 광촉매로 사용하고 있는 대표적인 물질은 이산화티탄(TiO₂)으로, 내마모성, 내구성이 우수하며 그 자체로 안전/무독 물질로 폐기 시에도 2차 공해에 대한 염려가 없다. 또한 자원이 풍부하며 가격이 저렴하여 가장 많이 사용되고 있다. TiO₂의 경우 아나타제(anatase), 루틸(rutile) 및 브루카이트(brookite)의 3가지 종류가 있으며, 브루카이트형은 광촉매 효과가 거의 없는 것으로 알려져 공업적으로 사용되지 않고 있다. 아나타제의 경우 백색안료로 광촉매 활성이 크며 900℃ 이상의 고온에서 루틸형으로 변화한다. 루틸형은 백색안료로 공업적으로 폭넓게 사용되고 있으며 광촉매 효과 및 착색력이 우수하다.

Fig. 2는 TiO₂의 광촉매 유기물 분해기구를 도시한 것이다. TiO₂ 반도체에 일정한 영역의 에너지(3.2 eV

이상, 388nm 이하의 파장)가 가해지면 전자가 가전자대(valence band)에서 전도대(conduction band)로 여기게 된다. 이때 전도대(conduction band)에는 전자(e⁻)들이 형성되게 되고 가전자대(valence band)에는 정공(h⁺)이 형성되게 된다. 이렇게 형성된 전자와 정공은 강한 산화 또는 환원작용에 의해 유해물질을 분리시키는 등 다양한 반응을 일으키게 된다. 촉매 산화티탄에 빛이 닿아 발생한 전자(e⁻)와 정공(h⁺)은 각각 공기중의 O₂ 및 H₂O와 반응을 일으켜, 산화티탄 표면에 슈퍼옥사이드음이온(O₂⁻), 수산라디칼(OH⁻) 2종의 활성산소를 생성한다. 특히, 수산라디칼은 높은 산화, 환원 전위를 가지고 있기 때문에 NOx, SOx, 휘발성유기화합물(VOCs) 및 각종 악취정화에 탁월하고, 축산폐수, 오수, 공장폐수의 BOD, 색도 및 난분해성 오염물질, 환경호르몬 등을 완벽히 제거할 수 있을 뿐만 아니라 병원성대장균, 황색포도구균, O-157 등 각종 병원균과 박테리아를 99% 이상 살균하는 등 대상물질을 산화시키는 능력을 갖고 있다(Ballari et al., 2010).

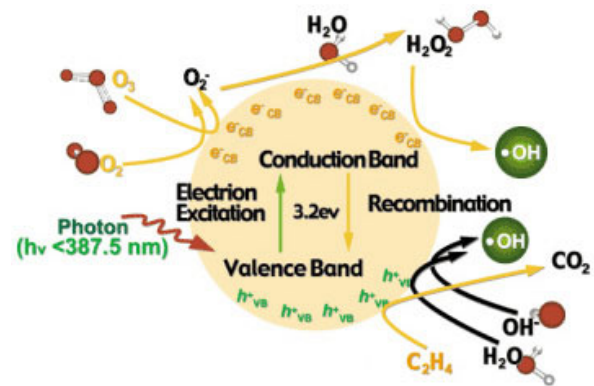


Fig. 2 Photocatalytic Reaction

2.2. 광촉매 콘크리트의 적용사례

광촉매 소재를 콘크리트 도로 구조물에 적용하기 위한 연구는 이탈리아, 벨기에, 일본 및 미국을 중심으로 1990년대부터 진행되었으며, 건물과 도로 등의 구조물에 광촉매 기능을 부여하기 위하여 가장 활발하게 시공하고 있다. 이탈리아의 경우, 통상명칭인 광촉매 시멘트를 Bergamo시 Borgo Palazzo Street의 블록 포장에 적용하여 적용지역 대기오염이 30~40% 감소하였다 (Italcementi Group, 2007). 벨기에의 경우, Antwerp 지역에 10,000m²의 면적에 걸쳐 Fig. 3과 같이 광촉매 블록 포장을 시공하였으며, 시공 후 1년이 지난 시점에 동지역의 대기오염이 약 20% 감소하였다 (Beeldens, 2006).



Fig. 3 Photocatalytic Block Pavement in Belgium

일본의 경우 Osaka, Chiba, Chigasaki 및 Saitama-Shintoshin 지역의 50,000m²의 면적에 Fig. 4와 같이 광촉매 콘크리트 블록 포장을 시공하였다. 연구결과에 의하면, 광촉매 도로포장은 주행 중인 자동차에서 배출되는 NO_x의 15%를 제거하며, 도로변 가로수보다 NO_x 분해효과가 탁월하고 대도시 지역의 모든 주도로와 인도 보도 블록, 건물 외장재에 광촉매 기능을 부여할 경우에는 공기의 질이 80% 향상된다고 예측하였다(Beeldens, 2006).



Fig. 4 Photocatalytic Block Pavement in Japan

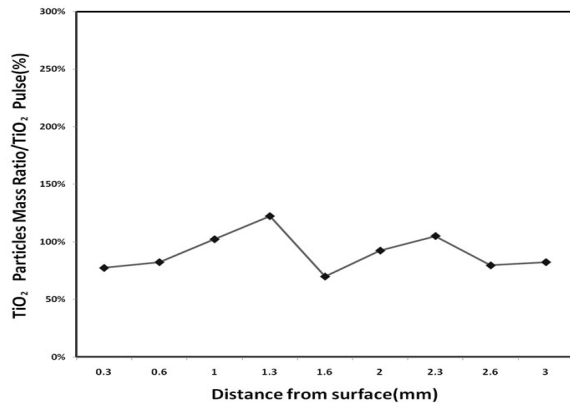
국내의 경우, 광촉매 소재를 도로구조물에 코팅하여 오염물 분해효과를 검증하는 기초연구가 수행되었으나 적용방안에 대한 검토와 NO_x 제거효율에 관한 연구는 전무한 상황이다. 따라서 실제 외부환경에 노출될 경우 발생할 수 있는 다양한 영향인자들에 대한 검토와 함께 실구조물 적용에 필요한 시공방안 등의 연구가 추가적으로 필요한 것으로 판단된다.

2.3. 광촉매 콘크리트 도로구조물의 효율적 적용 방안

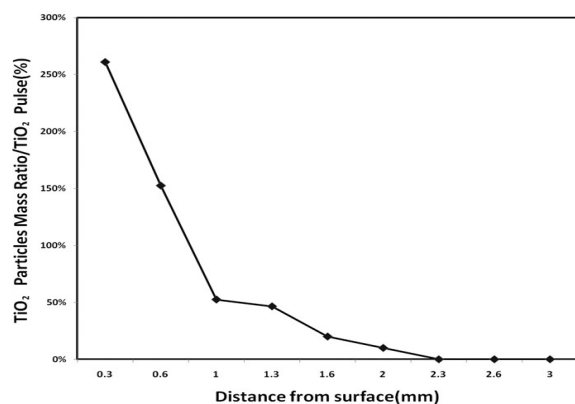
일부 유럽국가 및 일본에서는 도로구조물에 광촉매 소재를 적용하기 위하여 시멘트의 일부로 치환하여 배합하는 방식을 사용하고 있다. 그러나 치환배합의 경우 많은 양의 광촉매 소재를 소비할 뿐만 아니라 콘크리트 내부의 광촉매 소재는 광원과 배기가스에 접촉하지 못하여 대기오염물질을 제거할 수 없다. 이에 홍성재 등(2013)의 연구에서는 광촉매 소재를 콘크리트 도로구조물에 효율적으로 적용하기 위하여 시멘트의 일부를 치환하는 배합방법, 수성양생제를 TiO₂와 혼합하여 콘크리트 표면을 코팅하는 방법 및 유기계 표면침투제와 TiO₂를 혼합하여 콘크리트 표면에 침투시키는 방법을 검토하였으며, 콘크리트 표면으로부터 적정깊이까지의 광촉매 분포특성과 경제성을 고려하여 최적의 적용방안을 도출하였다. TiO₂ 소재가 콘크리트 표면 3mm내에서 표면으로 가까울수록 많은 분포를 보이는 것이 대기 중 NO_x 제거를 위한 최적의 분포라고 판단하여 전계방사형 주사전자현미경(SEM/EDS)을 사용하여 TiO₂의 분포도 및 침투깊이를 분석하였다.

치환배합의 경우 Fig. 5(a)에서 나타낸 바와 같이 콘크리트 표면으로부터 3mm까지 유사하게 분포하는 반면 대부분 100% 미만의 질량비/사용량을 나타내고 있다. 이는 TiO₂ 적용량에 비하여 분포가 효율적이지 못한 것을 의미하므로 NO_x 제거효율 평가를 통하여 치환배합의 효율성을 검증할 필요가 있다. Fig. 5(b)는 액상형 실리케이트계 표면침투제를 이용한 TiO₂ 표면침투를 나타낸 것으로, 표면으로부터 0.33mm 깊이에서 261%의 높은 질량비/사용량의 TiO₂가 검출되었으며 깊이가 증가할수록 질량비/사용량이 감소하였다. 최대 침투깊이는 2.33mm를 나타내어 콘크리트 도로구조물에 적용 시 마모에 의한 장기공용성을 확보할 수 있으며, 표면에 많은 양의 TiO₂가 존재하여 대기에 충분히 접촉할 수 있기에 광촉매 반응에 따른 NO_x 제거효과가 우수할 것으로 판단하였다. 이에 본 연구에서는 홍성재 등(2013)

의 연구결과를 기초자료로 활용하여 대기오염물질제거를 위한 TiO₂ 치환배합 및 표면침투에 따른 TiO₂ 콘크리트의 NO_x 제거효율을 평가하고자 하였으며, 이를 통하여 효율성과 경제성을 확보할 수 있는 광촉매 콘크리트 도로구조물의 적용방안을 제시하고자 하였다.



(a) Mix with TiO₂ (5%)



(b) Surface Penetration (TiO₂ of 2%); TiO₂ type(rutile, particle size 260nm)

Fig. 5 SEM/EDS Analysis Results due to TiO₂ Application Method (Hong et al., 2013)

3. 광촉매 콘크리트의 NO_x 제거효율 측정 방안

3.1. 실험조건

Table 1은 광촉매 콘크리트의 제작 및 NO_x 제거효율을 평가하기 위한 실험계획을 나타낸 것이다. 사용광촉매의 타입은 루타일계로 입자크기는 260nm이며, 홍성재 등 (2013)의 연구에서는 표면침투제를 사용하여 모르타르 시편에 해당 광촉매의 표면침투 시 우수한 분포특성을 나타냈다. 특히 모르타르 표면으로부터 2mm 이상의 침투깊이를 확보하여 콘크리트 도로구조물 적용 시

마모에 따른 광촉매 효율을 장기간 유지할 수 있을 것으로 판단하였다. 또한 실험에 사용된 표면침투제는 액상형 실리케이트계로 불화수소, 탄산마그네슘, 실리카겔 및 물로 구성되었다. 이와 같은 실리케이트계 표면침투제는 콘크리트 시편에 침투 시 시멘트 클링커와 수화반응하여 규산염겔인 C-S-H(Calcium Silicate Hydrate)와 수산화칼슘(Ca(OH)₂)결정이 모세관 공극(capillary pore)내에 생성되는 포졸란 반응을 활성화시킨다. 또한 실리케이트(Na₂O·SiO₂) 성분은 포졸란 반응 시 미활성화된 수산화칼슘과의 화학반응에 의해 C-S-H 형태로 모세관 공극에 생성되어 콘크리트 구체의 내부에 공극량을 감소시키는 효과를 나타낸다. 따라서 표면침투제 용액을 적용한 콘크리트는 역학적 성능향상 및 내구성 보강측면에서 일반 포틀랜드시멘트 콘크리트보다 치밀한 조직을 형성할 수 있다(오홍민, 2004).

Table 1. Experimental Condition for NO_x Removal Efficiency of Photocatalytic Concrete

Type of TiO ₂	Application method of TiO ₂		
Rutile, 260nm	Mix with TiO ₂	cement×3%	
		cement×5%	
		cement×7%	
	Spray on concrete using liquid-silicate surface penetration agents	Fresh concrete	300g/m ²
			500g/m ²
			700g/m ²
		Hardened concrete	300g/m ²
			500g/m ²
700g/m ²			

표면침투제를 활용하여 광촉매를 표면으로 침투 시 표면침투제와 TiO₂ 분말을 8대2로 희석하여 각각 300, 500, 700g/m²을 살포하였다. 일반적으로 표면침투제의 적정살포량은 1,000g/m²이나 고속도로 전문시방서의 양생제 살포량 기준인 약 388~485g/m²을 참조하여 실험조건을 선정하였다. 본 실험에서는 TiO₂ 치환배합과 함께 굳지 않은 콘크리트와 굳은 콘크리트로 구분하여 표면침투를 시행하였으며, 굳지 않은 콘크리트 표면침투 시 TiO₂ 표면침투제의 살포시기는 표면 물기가 증발한 후 30분 이내에 1회 살포, 경우에 따라 2회 이상으로 나누어 진행하였다. 각각의 실험조건에 대하여 NO_x 제거 효율평가 시편을 3개씩 제작하였으며, 콘크리트의 물성 검토투를 위하여 압축강도 및 휨강도 시편을 3개씩 제작하였다. 사용배합비는 고속도로공사 전문시방서를 참조하여 Table 2와 같이 콘크리트 중량분리대, 측구 및 길어깨 집수정 적용을 위한 표준배합을 사용하였다.

Table 2. Mixture Proportion of Photocatalytic Concrete

Gmax (mm)	fck (MPa)	Slump (mm)	Air (%)	W/C (%)	S/a (%)	Contents (kg/m ³)				AE Water Reducing Agent
						W	C	S	G	
25	24	40	5~7	45	47	166	370	863	1,001	C×0.3%

3.2. 광촉매 콘크리트 시편 제작

Fig. 6은 광촉매 콘크리트의 시편 제작과정을 나타낸 것으로, 10cm×10cm×80cm의 몰드에 콘크리트를 배합한 후 타설 및 다짐을 실시하였다. 치환배합의 경우 배합 시 시멘트의 3, 5 및 7%의 TiO₂ 소재를 혼합하여 배합하였으며, 굳지 않은 콘크리트 표면침투 시 표면의 물기가 마르는 시점에 TiO₂ 표면침투제를 살포하였다. 모든 시편은 동일하게 28일 항온항습 양생을 실시하였으며, 굳은 콘크리트에 대한 표면침투는 28일 양생 후 TiO₂ 표면침투제를 살포하였다. 제작된 시편은 자외선의 영향을 방지하고자 암막으로 처리하여 광원을 차단하였다. 모든 시편은 NO_x 제거효율측정 전 브러시를 사용하여 흐르는 물에 표면잔류 TiO₂ 분말을 세척하였으며, 완전건조시킨 후 실험을 진행하였다. 치환배합의 경우 TiO₂의 혼입에 따른 재료적 특성을 확인하고자 압축강도 및 휨강도 시편을 제작하였다.



(c) Concrete Placing



(d) TiO₂ Spray on Concrete

Fig. 6 Specimen Preparation of TiO₂ Concrete



(a) Mold (10×10×80cm)



(b) Concrete Mixing

3.3. 광촉매 콘크리트의 기초물성 및 NO_x 제거 효율 측정

광촉매 콘크리트의 NO_x 제거효율을 평가하기 위하여 사용된 콘크리트 시편은 28일 항온항습 양생 후 압축강도 및 휨강도 등의 기초물성을 측정하였다. Fig. 7



(a) Nox Removal Efficiency Tester (b) Synthetic Air and NO Source (NO 300ppm/N₂)

Fig. 7 NO_x Analyzing System

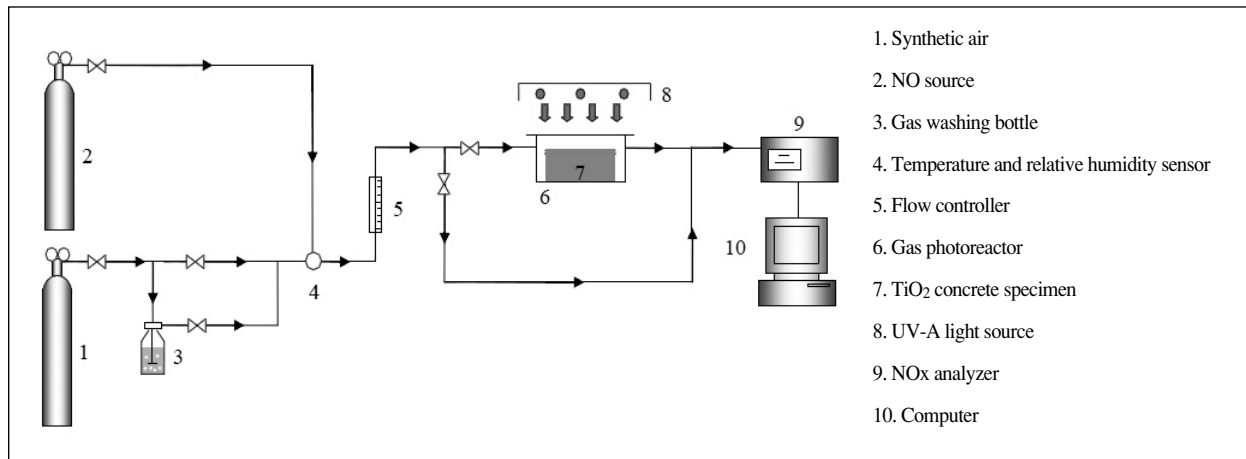


Fig. 8 Schematic Representation of the Experimental Setup

은 ISO 22197-1 (2007) “Test method for air-purification performance of semiconducting photocatalytic materials-Part 1: Removal of nitric oxide” 규정을 준수하여 광촉매 콘크리트의 NO_x 제거 평가시스템을 구축한 것이며, Fig. 8은 NO_x 제거 평가시스템의 구성을 도시한 것이다. NO_x 제거 효율 평가시스템은 물을 통과하는 액화공기와 액화질소를 혼합하므로 NO_x 농도를 실험자가 유동적으로 조절할 수 있으며, 일부 NO_x를 gas photoreactor로 흘려보내 실험을 진행하였다. 일반적으로 지표면에 도달하는 자외선은 290~380nm의 파장을 나타내므로 이와 유사한 315~400nm의 파장을 갖는 UV-A 램프를 NO_x 제거 평가시스템에 사용하였으며, 조명용 형광 램프와 같은 유리를 사용하여 일부 가시광선도 방사되게 하였다. 또한 도로변지역 NO의 농도의 경우 평균 170ppb, 최고 854ppb가 발생하여 일반지역에 비해 2.5배 이상 높으며, 출퇴근 차량이 증가하는 시점에서 최대치를 나타낸다. 따라서 NO_x 제거효율 측정 시 ISO 22197-1에 따라 도로지역의 NO 최고농도와 유사하게 1,000ppb로 고정하였다.

4. 광촉매 콘크리트의 NO_x 제거효율 평가

4.1. 광촉매 콘크리트의 기초물성 검토

Table 3은 NO_x 제거효율 평가 시 사용된 광촉매 콘크리트 시편의 압축강도 및 휨강도를 측정한 결과이다. TiO₂ 표면침투 시 사용되는 콘크리트의 물리적 특성을 확인하기 위하여 TiO₂ 치환율을 시멘트의 0, 3, 5 및 7%로 적용하였다. TiO₂ 치환량의 증가에 따라 압축강도 및 휨강도가 감소하고 있으나, 고속도로공사 전문시방

서에 의하면 도수로, V/L/U형 측구, 중앙분리대 및 길어깨 집수정에 사용되는 콘크리트의 설계기준강도가 21MPa이므로 본 연구에서 사용된 광촉매 콘크리트는 사용기준을 만족하였다. TiO₂ 소재를 시멘트의 일부로 치환하여 NO_x 제거를 위한 콘크리트 도로구조물에 적용할 경우 치환량에 따른 강도특성과 함께 환경하중저항성에 대한 추가적인 검토가 이루어져야 할 것으로 판단된다.

Table 3. Material Properties of TiO₂ Concrete

TiO ₂ Replacement Ratio (%)	Material Property (MPa)	
	Compressive Strength	Flexural Strength
0 (Reference)	35.5	6.5
3	34.2	6.1
5	33.8	5.8
7	32.9	5.1

4.2. 광촉매 반응에 따른 TiO₂ 콘크리트의 NO_x 농도 변화

TiO₂ 콘크리트의 NO_x 제거효율 평가를 위하여 비교 시편과 함께 치환배합의 경우 3, 5 및 7%의 TiO₂ 소재를 혼합하였으며, 표면침투의 경우 실리케이트계 표면침투제와 TiO₂를 혼합하여 굳은 콘크리트와 굳지 않은 콘크리트 표면에 살포하였다. Fig. 9는 TiO₂ 치환배합에 따른 NO_x의 농도변화를 나타낸 것으로, 모든 시편에서 UV 램프 점등 후 TiO₂ 소재의 광촉매 반응에 의하여 10분 내외에 NO_x의 농도가 최소치로 감소하였다. 이후 시간이 경과함에 따라 NO_x 농도가 소폭 상승하였으나 일정시간 경과 후 안정화되었으며 이때의 농도를 활용하여 NO_x 제거효율을 판단하였다. 실험결과 TiO₂

소재의 치환량을 각각 시멘트의 3, 5 및 7%로 증가시킬 경우 NO_x 농도는 안정화 단계에서 0.89, 0.81 및 0.75ppm으로 감소하였다.

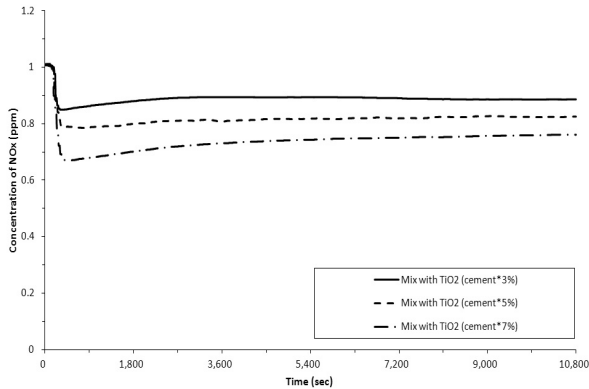


Fig. 9 NO_x Removal Efficiency of Mix with TiO₂

Fig. 10은 실리케이트계 표면침투제와 TiO₂ 소재를 8대 2로 혼합하여 굳은 콘크리트 표면에 300, 500 및 700g/m²을 살포한 후 NO_x의 농도변화를 측정하였다. 앞선 TiO₂ 치환배합과 유사하게 모든 시편에서 UV 램프 점등 후 10분 내외에 NO_x의 농도가 최소치로 나타났으며, 안정화 단계에서 0.52, 0.50 및 0.47ppm으로 TiO₂ 치환배합과 비교하여 NO_x 제거효율이 매우 우수한 것으로 나타났다. 광촉매 반응 시 살포량의 변화에 따른 NO_x 농도의 감소치가 큰 차이가 발생하지 않은 원인은 표면침투제와 TiO₂를 혼합하여 콘크리트 표면에 살포 시 콘크리트 내부의 모세관공극(capillary pore)으로 침투할 수 있는 TiO₂ 양이 제한적인 것으로 판단하였다.

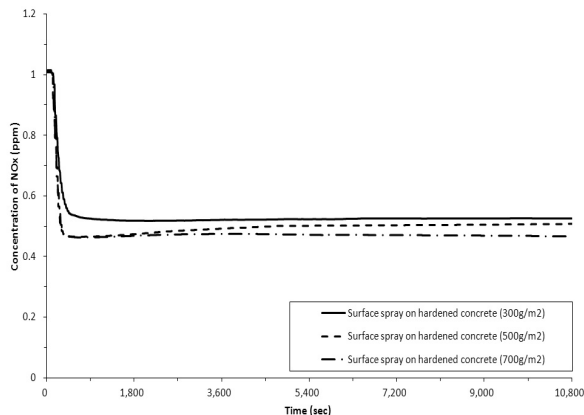


Fig. 10 NO_x Removal Efficiency of Surface Spray on Hardened Concrete

Fig. 11은 실리케이트계 표면침투제와 TiO₂ 소재를 8

대 2로 혼합하여 굳지 않은 콘크리트 표면에 300, 500 및 700g/m²을 살포한 후 NO_x의 농도변화를 측정하였다. 안정화 단계에서의 NO_x 농도는 0.93, 0.92 및 0.95ppm으로 나타나 NO_x 제거효율이 매우 저조하였다. 이와 같은 원인은 굳지 않은 콘크리트의 수분에 의한 영향으로 TiO₂ 소재가 콘크리트 내부까지 침투되지 않은 것으로 판단되며, NO_x 제거효율 측정 전 브러시를 사용하여 흐르는 물에 표면잔류 TiO₂ 세척 시 모두 탈리된 것을 확인하였다. 따라서 굳지 않은 콘크리트에 대한 TiO₂ 표면살포는 대기오염물질 제거를 위한 콘크리트 도로구조물로서의 적용이 용이하지 못할 것으로 판단된다.

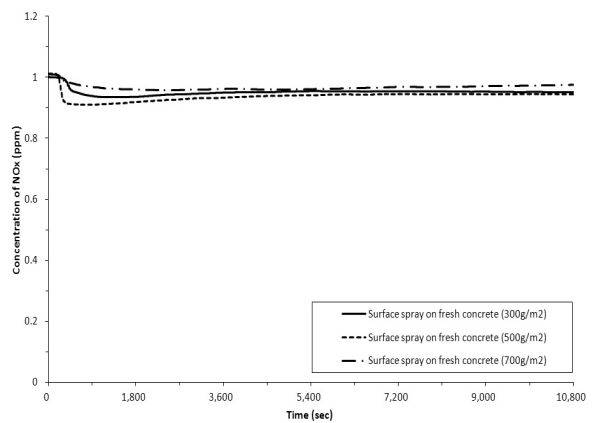


Fig. 11 NO_x Removal Efficiency of Surface Spray on Fresh Concrete

4.3. 광촉매 반응에 따른 TiO₂ 콘크리트의 NO_x 제거효율 평가

Fig. 12는 다양한 적용방법에 따른 TiO₂ 콘크리트의 광촉매 반응 후 NO_x 제거효율을 나타낸 것이다. TiO₂ 소재를 혼합하지 않은 비교시편의 경우 UV 램프 점등 시 광촉매 반응을 일으키지 않았으며 이에 따른 NO_x의 농도변화가 발생하지 않았다. 모든 시편에서 UV 램프 점등 후 TiO₂ 소재의 광촉매 반응에 의하여 10분 내외에 NO_x의 농도가 최소치로 감소하였다. 시간이 경과함에 따라 NO_x 농도가 소폭 상승하는 경향을 나타냈으며 일정시간 경과 후 안정화를 이루는 시점의 NO_x 농도를 사용하여 NO_x 제거효율을 평가하였다. 치환배합의 경우 TiO₂ 치환량을 시멘트의 3, 5 및 7%로 증가 시 NO_x 제거효율은 11, 19 및 25 %로 증가하였다. 그러나 NO_x 제거효율을 높이기 위하여 TiO₂ 치환량을 증가시킬 경우 콘크리트 단가의 상승뿐만 아니라 강도저하 및 환경하중에 의한 내구성의 문제가 발생할 소지가 있으므로

이에 대한 추가연구가 필요할 것으로 판단된다. 실리케이트계 표면침투제와 TiO_2 소재를 8대 2로 혼합하여 굳은 콘크리트 표면에 살포한 경우 300, 500 및 700g/m²의 살포량 변화에 따른 NO_x 제거효율은 50% 내외로 매우 우수하였다. 치환배합과 비교하여 TiO_2 소재를 최대 1/10정도 적용한 반면 2배 이상의 NO_x 제거효율을 확보하였다. 특히 치환배합으로 50% 이상의 NO_x 제거효율 확보하려면 약 15% 이상의 치환량이 요구될 것으로 판단된다. 이를 통하여 TiO_2 소재의 도로구조물 적용 시 차량하중에 의한 직접적인 마모가 발생하지 않는 콘크리트 중앙분리대, 측구 및 길어깨 집수정의 경우 TiO_2 소재와 실리케이트계 표면침투제를 혼합하여 표면살포 시 NO_x 제거를 위한 적용성이 우수할 것으로 판단된다. 반면 굳지 않은 콘크리트 표면살포의 경우 NO_x 제거효율이 매우 저조하여 현장적용이 용이하지 못할 것으로 판단된다.

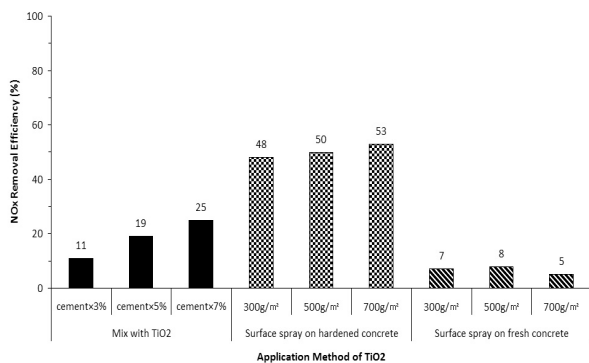


Fig. 12 NO_x Removal Efficiency due to Application Method of TiO₂

5. 결론

본 연구에서는 대기오염물질을 제거하기 위하여 치환배합 및 표면침투에 따른 광촉매 콘크리트의 NO_x 제거효율을 평가하였다. 이를 통하여 효율성과 경제성을 확보할 수 있는 광촉매 콘크리트 도로구조물의 적용방안을 제시하고자 하였으며, 주요 결론은 다음과 같다.

1. TiO_2 치환배합에 의한 도로시설용 광촉매 콘크리트의 물리적 특성을 확인한 결과, TiO_2 치환량의 증가에 따른 압축강도 및 휨강도가 감소하는 경향이 나타났으나 설계기준강도를 크게 상회하여 도로구조물의 적용이 가능할 것으로 판단된다. 그러나 TiO_2 콘크리트의 내구성을 확인하기 위하여 치환량 증가에 따른

환경하중저항성 검토가 추가적으로 이루어져야 할 것으로 판단된다.

2. 치환배합의 경우 TiO_2 치환량을 시멘트의 0, 3, 5 및 7%로 증가 시 NO_x 제거효율은 0, 11, 19 및 25 %로 증가하였다. 치환배합은 많은 양의 TiO_2 소재를 사용하고 있으나 콘크리트 표면에 존재하는 TiO_2 소재가 광촉매 반응을 하여 NO_x를 흡착/제거하는 것으로 내부 TiO_2 소재는 배기가스 및 광원과 접촉하지 못하므로 효율성이 떨어지는 단점이 존재한다. 따라서 TiO_2 치환배합에 의한 적정 NO_x 제거효율을 확보하기 위하여 치환량을 증가할 경우 추가적인 경제성 분석 및 환경하중저항성 평가가 이루어져야 할 것으로 판단된다.

3. 실리케이트계 표면침투제와 TiO_2 소재를 8대 2로 혼합하여 굳은 콘크리트 표면에 살포한 경우 300, 500 및 700g/m²의 살포량 변화에 따른 NO_x 제거효율은 50% 내외로 매우 우수하였다. 반면에 굳지 않은 콘크리트 표면살포의 경우 NO_x 제거효율이 10% 미만으로 매우 저조하여 현장적용이 용이하지 못할 것으로 판단된다.

4. TiO_2 소재와 실리케이트계 표면침투제를 혼합하여 굳은 콘크리트 표면에 살포한 경우 치환배합과 비교하여 TiO_2 소재를 최대 1/10정도 적용한 반면 2배 이상의 NO_x 제거효율을 확보하였다. 특히, 치환배합으로 50% 이상의 NO_x 제거효율을 확보하기 위하여 약 15% 이상의 TiO_2 치환량이 필요할 것으로 추정된다. 따라서 대기오염물질 제거를 위한 TiO_2 콘크리트의 도로구조물 적용 시 차량하중에 의한 직접적인 마모가 발생하지 않는 콘크리트 중앙분리대, 측구 및 길어깨 집수정에 대한 TiO_2 표면살포의 적용성이 우수할 것으로 판단된다.

본 연구에서는 광촉매 콘크리트의 도로구조물 적용방안을 제시하기 위하여 재료적 특성 및 NO_x 제거효율을 분석하였으며, TiO_2 소재와 실리케이트계 표면침투제를 혼합하여 굳은 콘크리트 표면에 살포할 경우 효율성이 우수한 것으로 판단하였다. 따라서 본 연구결과를 활용하여 향후 환경하중저항성 평가, 경제성 분석 및 현장 시험시공을 통한 NO_x 제거효율을 평가하여 광촉매 콘크리트의 최적 적용방안을 제시하고자 한다.

감사의 글

본 연구는 “탄소중립형 도로 기술개발” 연구단을 통하여

지원된 국토교통부(국토교통과학기술진흥원) 건설기술혁신사업에 의하여 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

References

- Beeldens A., 2006, An environmental friendly solution for air purification and self-cleaning effect : the application of TiO₂ as photocatalyst in concrete, Proceedings of Transport Research Arena Europe-TRA, Göteborg, Sweden.
- Hong, S. J., and Lee, S. W., 2013, An Experimental Study for the Construction of Photocatalytic Method Concrete Road Structure, International Journal of Highway Engineering, Korean Society of Road Engineers, Vol. 15, No. 6 pp. 1~9.
- ISO 22197-1, 2007, Test method for air-purification performance of semiconducting photocatalytic materials-Part 1: Removal of nitric oxide, International Standard.
- Italcementi Group, 2007, http://www.italcementigroup.com/NR/rdonlyres/B5F973F4-8D01-4796-ACEC-1A960C71092E/0/ QA_UK.pdf.
- Kim H. J., 2000, Development of Materials to remove Nitrogen Compounds (NO_x) of Cement, Conference of Cement Association, 153, pp. 50~54.
- Lee H. S., 2005, The Environmental Problem and Environmental Friendly Method Involving Concrete, Journal of the Korea Concrete Institute, vol. 17, No. 4, pp. 8~10.
- Ministry of Environment, 2009, National Air Pollutants Emission 2007, National Institute of Environmental Research, Ministry of Environment.
- M.M. Ballari, M. Hunger, G. Hüskén, H.J.H. Brouwers, 2010, NO_x photocatalytic degradation employing concrete pavement containing titanium dioxide, Applied Catalysis B: Environmental, 95 (2010) 245~254.
- Oh, H. M., 2004, An Assessment of Concrete Durability Using Inorganic and Organic/Inorganic Surface Penetration Agents, Doctoral Dissertation, Sangji University.