

광촉매도료의 NO_x제거 특성에 대한 실험 연구

An Experimental Study on the NO_x Removal Properties of photocatalytic paint

박준영* 김현우* 정봉원* 최영준** 김용현*** 김화중****
Park, Jun Young Kim, Hyun Woo Jung, Bong Won Choi, Young Jun Kim, Yong Hyun Kim, Wha Jung

ABSTRACT

In this study, As a plan of essential solution for out-door air pollution, a basic study was carried out to develop a paint with photocatalytic TiO₂ which can eliminate the NO_x from atmosphere. A series of Experiment were carried out according to kind of binder, photocatalyst, light source. Through Experiment of out-door exposure test, the endurance ability and NO_x removal efficiency of the specimen were evaluated.

1. 서론

최근의 경제성장에 의한 산업시설 증가로 인해 대기환경 파괴의 심각성이 부각되어 환경오염등에 대한 관심이 커지면서 대기오염, 수질오염, 토양오염, 쓰레기처리등 많은 문제점을 양산하고 있다. 이러한 현실에서 깨끗한 생활환경을 만들어 나가기 위한 국가나 정부단체, 민간 환경단체의 움직임을 여러 연구 논문이나 언론매체를 통해 접하게 되는 기회가 많아졌다.

이를 통해 볼 때, 우리나라에서는 사람들이 장시간 거주하는 실내공간의 공기환경 쾌적화에 대한 연구는 활발히 진행되어 다양한 장치개발과 제품생산이 진행되고 있으나, 실외공간의 쾌적화에 대한 연구에 있어서는 방대한 개방공간이라는 특성으로 인해 환경오염 방지에 대한 연구의 한계성을 실감할수 밖에 없는 현실이다. 그러나, 일본이나 선진 여러나라에서는 이러한 한계성 극복을 위해 이에 대한 연구와 노력을 계속적으로 진행해 나가고 있다. 따라서, 우리도 이와같은 흐름과 맥락을 같이하여 환경개선과 보호에 노력의 박차를 가해야 할 것이다.

* 정회원, 경북대학교 건축공학과 석사과정
** 정회원, 경북대학교 건축공학과 박사수료
*** 정회원, (주)아해 기술개발부 부장
**** 정회원, 경북대학교 건축공학과 교수

이에 본연구에서는 외부공간의 공기환경 개선효과를 실질적으로 발휘할 수 있는 방법의 일환으로, 근래 주목받고있는 광촉매 이산화티탄을 이용하여 대기중의 NOx를 제거하는 광촉매 도료 개발을 위한 기초적인 단계로 시험체를 Binder별, 광촉매 종류별, 광원 조건별 그리고, 시험체 패널의 내구성 검토를 위한 옥외폭로 실험을 통하여 NOx제거의 가능성을 평가하고, 비교 분석하여, 지속적인 연구의 기초자료로 활용하고자 한다.

2. 광촉매 물질과 반응원리

촉매란, 어떠한 화학반응에서 자신은 변하지 않고 반응속도를 변화시키는 역할을 수행하는 것이고, 광촉매란 촉매의 한 종류로서 이러한 화학반응이 일어나기 위해서는 어떠한 에너지를 필요로하며, 광(열)이 닿으면 반응이 촉진되어 촉매작용을 하는 물질이 바로 광촉매이다. 그 예로는 이산화티탄(TiO₂), 루테튬트리스비필리딜(Ru²⁺), ZnO, ZrO₂, CdS 등이 있다. 그러나, 이산화티탄은 자신이 빛을 받아도 그 기능이 변하지 않고 반영구적으로 사용이 가능한데 비해, ZnO, CdS는 자신이 빛을 흡수함으로써 촉매자체가 빛에 의해 분해되어 Zn, Cd이온의 유해한 성분을 발생하는 단점을 가지고 있다. 이러한 특성으로 인해 가장 많이 이용되는 광촉매 물질은 이산화티탄(TiO₂)으로, 광촉매적 성질을 활용하여 대기와 물에 들어있는 유기오염물질을 인체에 무해한 물질로 산화분해시켜 주며, 광촉매는 산, 염기, 유기용매에 침식되지 않는 화학적인 안정성을 가지는 동시에 여러 가지 실험을 통하여 다른 광촉매와는 달리 중독성이 없고, 발암성 물질도 포함되어 있지 않은 것으로 알려져 있다.

광촉매 중에서 TiO₂는 빛이 닿으면 표면이 활성화 되어 전자(-)와 정공(+)을 발생시킨다. 이 전자와 정공은 매우 강한 환원력과 산화력을 가지고 있으며, 주변의 산소와 수소 혹은 수산기(OH⁻)등과 반응하여 생긴 OH가 표면의 오염물질을 분해하고 살균효과를 나타내며, 유해가스를 제거하는 작용을 한다.

3. 실험

3.1 실험개요

3.1.1 사용재료

본 실험에서 광화학 반응을 유도하기 위해 국외 S사, 국내 H사의 이산화티탄(TiO₂)광촉매 제품을 사용하였으며, 세라믹 분말, 불소에멀전, 실리콘 에멀전, Silica, Arosil을 혼합하여 주원료서 사용하였다. 그리고, 체질안료, 분산제, 증점제, 소포제, pH조정제의 혼화제를 일정비율로 첨가하여 도료의 기능성과 안정성을 높였으며, 사용된 광촉매의 화학적 조성 및 물리적 특성은 표 1, 2와 같다.

표 1 국외 S사 광촉매의 화학적 조성 및 물리적 특성

TiO ₂ Content(%)	Ignition Loss(%)	Bulk Density (g/ml)	Specific Surface Area (m ² /g)	Residue (325mesh) (%)	Moisture (%)	pH
93.9	5.9	0.29	3.17	0.06	5.9	6.8

표 2 국내 H사 광촉매의 화학적 조성 및 물리적 특성

TiO ₂ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	H ₂ O (%)	Residue (325mesh) (%)	Whiteness (%)	Oil Absorption (cc/100g)	Particle Size(μ)	Hiding Power (cm ² /g)	Ignition Loss(%)	Matter Soluble in Water(%)	pH
98.00	0.008	0.40	0.025	96.50	25.00	0.25 - 0.35	150	0.3	0.7	7.0 - 8.0

3.1.2 실험계획

실험계획의 측정평가에 있어서는 시험체 패널의 NOx 제거성능의 가능성을 평가하기 위하여 시험체 패널을 광촉매별, 주요 binber별로 구분하여 UV램프, 태양광에서의 실험을 행하였고, 그 시험체 패널을 옥외에 3개월가량 폭로시켜 방치한 다음 회수하여, 다시 UV램프, 태양광에서의 실험을 반복하여 실시하여, 그 결과를 분석·비교하였다. 또한, 분산제, 증점제, 소포제등의 각종 혼화제를 설정하여 도료배합시에 적용하였으며, 광촉매 치환율은 경우에 따라 8~38%로 설정하였다.

3.1.3 배합방법 및 시험체 패널제작

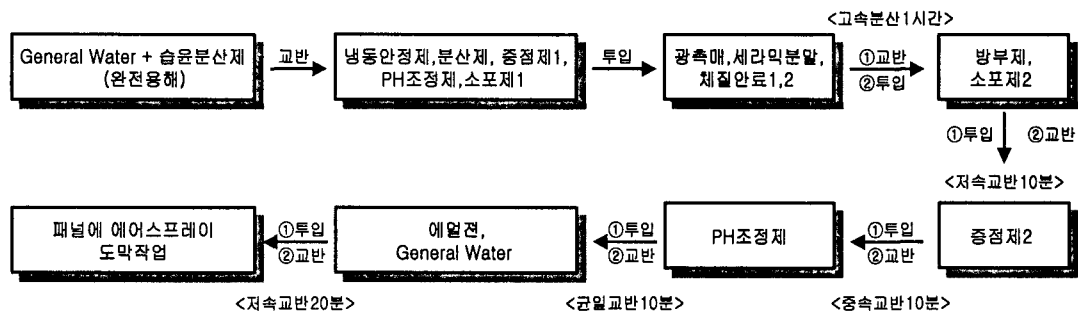


그림 1 도료 배합방법의 순서도

표 3 시험체 패널제작에 이용된 도료의 배합표

NO	재료명	시험체 종류								
		E	S	S-CM	S-KA	B	B-CM	B-KA	S'-KA	A-KA
1	General Water	-	23.7	23.7	23.7	23.7	23.7	23.7	23.7	23.7
2	습윤분산제	-	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
3	냉동안정제	-	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
4	분산제	-	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
5	증점제1	-	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
6	PH조정제1	-	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
7	소포제1	-	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
8	광촉매안료1(국내H사)	-	8.0	8.0	-	8.0	8.0	-	-	-
	광촉매안료2(국외S사)	-	17.0	17.0	38.0	17.0	17.0	38.0	-	-
	광촉매2+Silica(800℃소성)	-	-	-	-	-	-	-	10.0	-
	광촉매2+Arosil(800℃소성)	-	-	-	-	-	-	-	-	10.0
9	세라믹분말	-	5.0	13.0	-	5.0	13.0	-	-	-
10	체질안료1	-	8.0	8.0	8.0	9.0	8.0	8.0	36.0	36.0
11	체질안료2	-	8.0	-	-	9.0	-	-	-	-
12	방부제	-	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.4	0.4
13	소포제2	-	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
14	증점제2	-	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0
15	PH조정제	-	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
16	불소에멀전	-	-	-	-	12.0	12.0	12.0	-	-
	실리콘에멀전	-	12.0	12.0	12.0	-	-	-	12.0	12.0
16	General Water	-	7.4	7.4	7.4	5.4	7.4	7.4	7.1	7.1
합계		-	100	100	100	100	100	100	100	100

※배합표중 E는 Epoxy하도 투명S+광촉매2+세라믹 분말을 100: 32: 13의 비율로 shake하여 배합하였다.

E:에폭시 S:실리콘 B:불소 CM:세라믹분말 KA:광촉매안료2단독 S': Silica A: Arosil

패널제작에 사용된 도료의 원료 배합방법은 그림 1과 같은 순서로 진행하였다. 그리고, 시험체 패널은 전자식 자동 교반기를 이용하여 배합 순서도에 따라 혼합반죽한 도료를 에어스프레이를 이용하여 일정량의 두께로 40cm×40cm의 얇은 슬레이트면에 도포하여 제작하였다. 배합에 사용된 광촉매와 각종 혼화제 그리고, 첨가제의 배합 비율은 중량배합으로 환산하여, 표 3에 상세하게 나타냈었다.

3.2 실험내용 및 방법

본 연구를 위해 고안 제작된 그림 2, 3과 같은 밀폐식 질소산화물 처리장치를 이용하여 NOx의 농도감소량을 측정하였다. 실험장치는 밀폐형 스테인레스 용기(상자형)내부에 광촉매반응을 유도하기 위해 UV램프를 설치하였고, 가스의 유입량을 조절하기 위해 유압계와 밸브장치를 구성하였다.

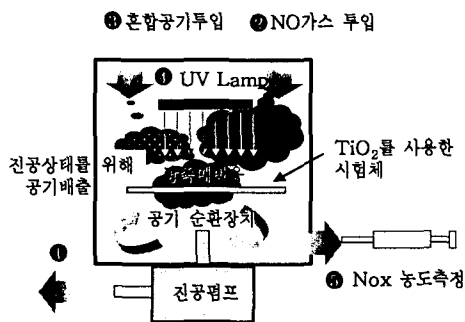


그림 2. 밀폐식 질소산화물(NOx)시험장치 개요도

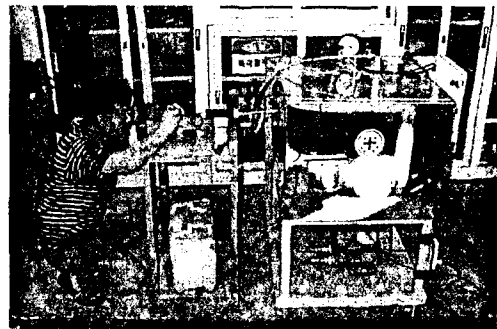


그림 3. 밀폐식 질소산화물(NOx)시험장치의 사진

광원의 차이에 따른 광촉매 반응의 차이를 실험하기 위해, 태양광에 의한 시험은 그림 4, 5와 같은 투명용기(상자형)장치를 사용하여 시험하였다.

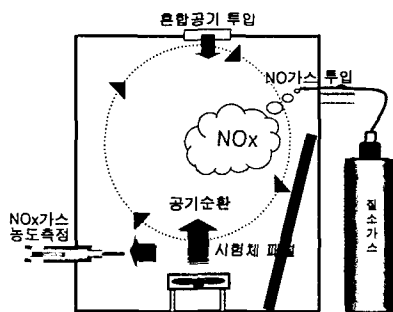


그림 4. 태양광:질소산화물(NOx)시험장치 개요도



그림 5. 태양광:질소산화물(NOx)시험장치의 사진

4. 실험결과 및 고찰

광촉매를 사용한 도료를 도포한 시험체 패널의 실험변수에 따른 시험결과를 표 4에 나타내었다. 그리고, 그 결과의 경시적인 변화는 그림 6~11과 같다. 먼저 NOx의 제거 가능성 평가실험에서 B패널이 UV램프, 태양광 시험에서 모두 E, S패널에 비해 우수한 NOx의 제거성능을 나타내고 있으며, 측정 시작후 UV램프 실험에서는 3시간, 태양광 실험에서는 1시간만에 NOx의 농도가 0.1ppm이하로 감소하

표 4 NOx가스 제거성능 평가실험의 결과표

실험 변수		시험체 종류												
경과시간	binder	E	S	★	●	★	●	B	★	●	★	●	S'-KA	A-KA
				S-CM	S-CM	S-KA	S-KA		B-CM	B-CM	B-KA	B-KA		
UV Lamp	초기치	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
	1시간	3.4	3.3	0.2	0.7	2.7	1.4	1.9	0.1↓	0.4	1.2	0.8	3.0	2.9
	2시간	3.0	2.7	0.1↓	0.1↓	1.6	0.3	0.6	-	0.1↓	0.2	0.1↓	2.4	2.0
	3시간	2.9	2.4	-	-	1.0	0.1↓	0.1↓	-	-	0.1↓	-	1.8	1.5
	4시간	2.9	1.9	-	-	0.7	-	-	-	-	-	-	1.8	1.1
	5시간	2.6	1.6	-	-	0.2	-	-	-	-	-	-	1.2	0.5
태양광	초기치	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
	30분	2.5	1.9	0.1↓	0.1↓	2.0	2.4	0.7	0.1↓	0.1↓	1.8	1.8	1.3	2.3
	1시간	1.6	0.9	-	-	1.0	1.0	0.1↓	-	-	0.5	0.6	1.0	1.4
	1시간30분	0.7	0.2	-	-	0.2	0.1↓	-	-	-	0.1↓	0.1↓	1.9	0.6
	2시간	0.2	0.1↓	-	-	0.1↓	-	-	-	-	-	-	1.4	0.1↓
	2시간30분	0.1↓	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.1↓	-

※참고 : ★-패널제작직후의 측정값 ●-패널제작후 옥외폭로 3개월후의 측정값

였다. 또한 B-CM은 UV램프 실험에서 초기치 4ppm이 1시간 경과후 0.1ppm이하로 감소 하였고, 태양광 실험에서는 불과 30분만에 거의 제거되는 경향을 나타내 시험체 패널중 가장 우수한 제거성능을 보였다. S-CM, B-KA도 B-CM의 제거성능에는 미치지 못하지만 UV램프 실험에서 각각 2시간, 3시간만에 거의 NOx가스를 제거하는 결과를 보였고, 태양광 실험에서도 거의 비슷한 경향을 나타내며 UV램프에 비해 2~4배정도의 빠른 제거 효과를 나타내었다. 그리고, 3개월 옥외에 폭로한 시험체를 회수하여 실시한 반복실험에서는 옥외폭로전의 결과와 큰차이를 보이지 않았다. 특이한 점은 S-KA 패

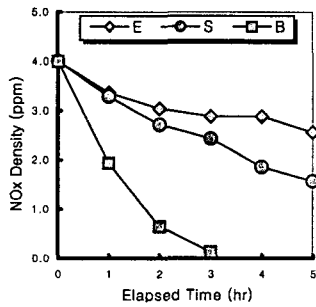


그림 6 NOx 제거성능(UV램프)

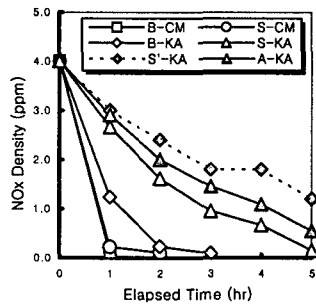


그림 7 NOx제거성능-폭로(UV램프)

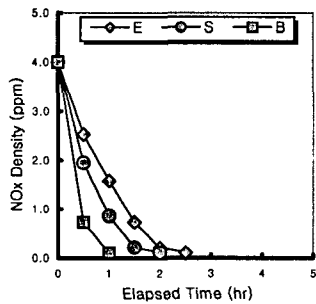


그림 8 NOx 제거성능(태양광)

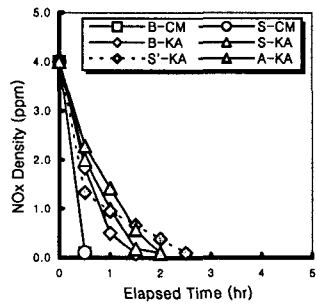


그림 9 NOx제거성능-폭로(태양광)

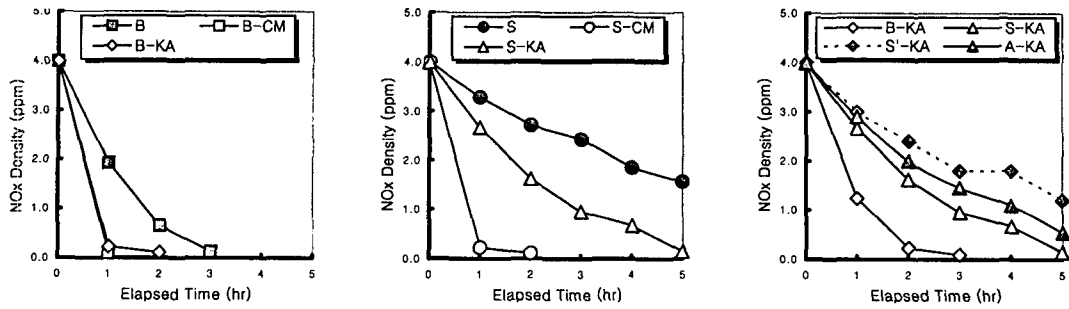


그림 10 NOx제거성능-불소계,실리콘계,KA-100계(UV램프)

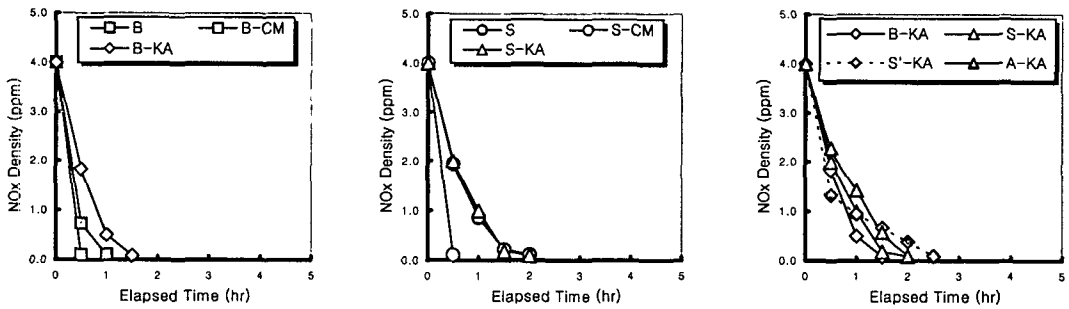


그림 11 NOx제거성능-불소계,실리콘계,KA-100계(태양광)

널의 경우 폭로전의 결과치보다 옥외폭로 3개월후 실시한 NOx가스 제거실험에서 다소 높은 제거효과를 나타내었다. 이는 폭로전에는 도료수지에 덮여진 광촉매가 시간이 경과하면서 활성화작용으로 도막 표면으로 노출되었기 때문이며, 도막표면에 부착한 오염물질을 분해, 제거하면서 광촉매 활성이 더욱 향상되었기 때문이라 생각된다. 또한, 이것은 도막면이 아직 NOx이온에 의해 포화되지 않은 상태라 말할수 있다. 그러나, 이러한 도막(유기수지)은 광촉매 활성화에 의해 쉽게 분해되기 때문에 도막표면이 물어나는 초경형상의 원인이 되기도 한다.

5. 결론

대기중의 유해가스인 NOx가스 제거를 목적으로 도료에 광촉매와 여러종류의 첨가물을 혼화제와 같이 혼합하여 만든 시험체 패널을 이용하여 실험을 행한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 불소수지 계통의 시험체 패널에서 가장 우수한 NOx가스 제거성능을 보였으며, 광촉매외에 세라믹 분말과 각종 혼화제의 첨가로 제거 성능의 향상을 꾀할수 있다고 사료된다.

2) 도료의 선정에 있어서는 광촉매의 활성화에 의한 분해와 열화를 방지할수 있는 내구성이 뛰어나 수지의 선정이 요구되며, 분해과정에서 발생하는 인체에 유해한 요소의 발생량을 줄이는 연구도 계속되어야 할 것이며, 도료의 도포 작업성에 대한 고려도 함께 연구되어야 할 것이다.

참고문헌

1. 藤嶋 昭, “酸化チタン光触媒の新しい流れ”, 環境管理, Vol.32, No.8, 1996.
2. 石田 則之, 中山 俊介, “光触媒酸化チタンを用いたNOx浄化塗料の開発”, 防錆管理, pp6~11, 2000/3.
3. 玉正 元治, “窒素酸化物(NOx)を吸収するコンクリート”, コンクリート工学, Vol.36, NO.1 ISSN 0387-1061, pp33~36, 1998/1.
4. 김영도 譯, “광촉매의 세계”, 대영사, 2000.