

제올라이트와 활성 황토를 혼입한 시멘트 모르타르의 광촉매(TiO₂) 코팅에 따른 NO_x 저감성능평가

Evaluation of NO_x Reduction Performance by Photocatalytic (TiO₂) Coating of Cement Mortar Mixed with Zeolite and Activate Hwangtoh

박장현¹ · 김혁중^{2*}Jang-Hyun Park¹ · Hyeok-Jung Kim^{2*}

(Received October 20, 2020 / Revised December 15, 2020 / Accepted December 18, 2020)

Particulate matter is divided into PM₁₀ (particle diameter of 10 μm or less) and PM_{2.5} (particle diameter of 2.5 μm or less), which are approximately 1/5 of the thickness of the hair. Due to its effect on the human body, lung disease, arteriosclerosis and heart It is known as a carcinogen that causes various diseases such as diseases. It is known that the main cause of such fine dust is nitrogen dioxide (NO_x), which is emitted from automobiles in about 57.3% of urban roadsides. Therefore, in this study, as part of the development of functional construction materials to reduce NO_x generated from road transport pollutants, comparative evaluation of NO_x reduction performance was conducted according to the replacement rate of cement mortar in which cement was replaced with a porous material. In addition, the NO_x reduction performance of cement mortar according to the photocatalyst application method and the number of applications was compared and evaluated. As a result of the experiment, when activated ochre was substituted by 30%, it showed a reduction effect of about 32.7%, showing the best reduction performance.

키워드 : 시멘트 모르타르, 광촉매, NO_x 저감성능, 활성황토, 제올라이트

Keywords : Cement mortar, Photocatalyst, NO_x reduction, Active hwangtoh, Zeolite

1. 서론

최근 국내에서는 ‘미세먼지 저감 및 관리에 관한 특별법’ 제정에 따라 깨끗한 공기질 개선과 유지, 인체 유해 물질의 발생 억제 및 제거 등 시차 없는 기술 개발을 위한 다양한 연구가 확대되고 있다. 미세먼지는 머리카락 두께의 약 1/5 수준인 PM₁₀(입자의 지름 10μm이하)과 PM_{2.5}(입자의 지름 2.5μm이하)로 구분되며, 인체에 미치는 영향으로 폐질환, 혈관을 통한 동맥경화 및 심장 질환 등 각종 질병을 유발하는 발암물질로 알려져 있다(Kim et al, 2019). 이에, 미세먼지 저감과 관리 대책 마련을 위해 ‘미세먼지 관리 종합계획, 2019년’을 관계부처 합동으로 발표하였고, 대통령

직속의 국가기후환경회의, 국무총리 산하의 미세먼지 특별대책위원회 등 국민건강보호를 위한 국내외 다자간 협력에 종합적인 계획과 실천 방안이 구체화되고 있다(Kim et al 2017; Park et al 2017).

특히, 도심지 도로변에서 발생하는 미세먼지의 주요 원인으로써 약 57.3%가 자동차에서 배출되는 이산화질소(NO_x)로 알려져 있고, 미세먼지 전구체로써 인체 유해성 입자인 이산화질소를 제거할 수 있는 촉매제로써 이산화티탄(TiO₂) 광촉매의 효율성 검증과 콘크리트 2차 제품 개발에 대한 연구의 실증 사례도 다양화되고 있다(Park et al, 2017).

이에 본 연구에서는 자동차 도로변에서 발생하는 NO_x를 저감하기 위한 기능성 건설재료 개발의 일환으로 시멘트를 다공성 소

* Corresponding author E-mail: ceasare@hknu.ac.kr

¹한경대학교 한국미래융합기술연구원 연구교수 (Korea Institute of Future Convergence Technology, Hankyong National University, Anseong, 17579, Korea)

²한경대학교 산학협력단 석좌교수 (Industry-Academic Cooperation Foundation, Hankyong National University, Anseong, 17579, Korea)

재로 치환한 시멘트 모르타르의 치환율에 따른 NO_x저감성능 비교 평가를 실시하였다. 또한 시멘트 모르타르의 광촉매 적용방법 및 도포 횟수에 따른 NO_x저감성능을 비교 평가하여 자동차 도로변 미세먼지 전구체 저감에 효과적인 다공성 소재로서 활성 황토와 제올라이트를 적정 치환한 시멘트 모르타르와 광촉매 적용방법에 따른 NO_x저감성능에 대한 기초자료를 제시하고자 한다.

2. TiO₂ 광촉매 반응 및 고정화 메커니즘

2.1 TiO₂ 광촉매 반응 메커니즘

NO_x 저감 시험에 사용된 TiO₂ 광촉매는 3.0~3.2eV의 밴드갭 (Band gap)을 가지고 있는 아나타제(Anatase) 형으로 387nm 이하의 파장을 갖는 자외선을 조사하면 표면의 전자가 여기되고 정공이 생성된다. 이와 같은 반응에서 생성된 정공은 강한 산화력을 가지며 유기물을 산화 분해하며, 여기된 전자는 공기중의 산소와 반응하여 활성산소를 생성하여 유기물의 산화분해를 돕는다. TiO₂의 산화반응에 의한 NO_x 분해는 식 (1)과 같으며, TiO₂ 광촉매 반응에 의한 NO_x 분해 메커니즘을 Fig. 1에 나타내었다.

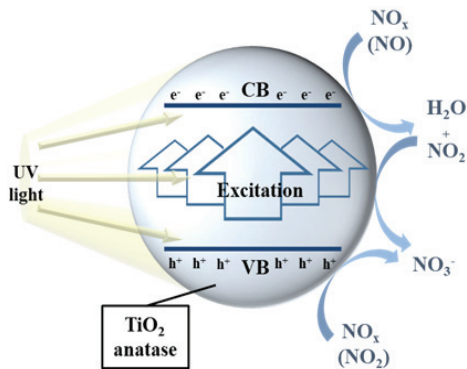
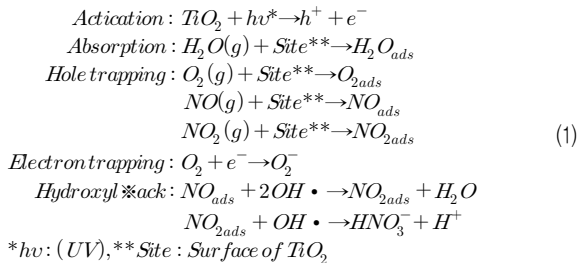


Fig. 1. NO_x reduction mechanism by TiO₂ photocatalytic reaction

2.2 1액형 광촉매의 고정화 메커니즘

본 연구에서 사용된 1액형 광촉매는 실리케이트, TiO₂ 및 계면활성제가 첨가된 액상형 광촉매이며 액상형 촉매의 코팅 메커니즘을 Fig. 2에 나타내었다.

계면활성제가 처리된 1액형 광촉매 용액은 물체의 표면에 도포되었을 때 물에 의해 용매의 농도가 변화되어 전기적 안정화 영역에서 벗어나면서 초기 액상화 형태가 구조체 표층부에 분포되어 겔화 반응이 시작된다. 광촉매를 둘러싼 계면활성제는 투입된 물과 함께 자연스럽게 증발하며, TiO₂는 실리케이트의 상부에 떠있는 상태에서 겔화와 함께 고정되는 원리이다.

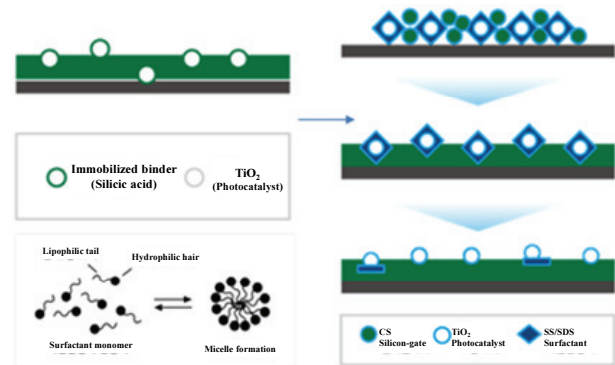


Fig. 2. Coating mechanism of TiO₂

일반적으로 광촉매의 반응성은 오염물질과의 접촉면적과 밀접한 관련을 보이며, 상부에 밀집되어 고정된 TiO₂는 광활성을 통한 오염물질 제거를 위한 최대 비표면적을 확보할 수 있다(Park et al 2017).

3. 황토와 제올라이트를 포함한 다공성 시멘트 제작 및 NO_x 저감성능 평가를 위한 TiO₂ 광촉매 적용

3.1 배합 및 사용재료

배합에 사용된 시멘트는 국내 H사의 1종 보통 포틀랜드 시멘트를 사용하였으며, 사용된 혼화재의 물리적 특성은 Table 1에 나타났다. 연구에서 사용된 제올라이트는 천연 제올라이트를 대상으로 실험을 진행하였으며, 황토는 천연 황토를 800℃에서 소성시켜 생성된 활성 황토를 사용하였다. 실험에 사용된 제올라이트와 활성 황토의 비표면적은 3,000cm²/g, 3,300cm²/g으로 OPC와 비슷

Table 1. Physical properties of zeolites and active hwangtoh

Type	Density(g/cm ³)	Blaine(cm ² /g)
Zeolites	1.92	3,000
Active hwangtoh	2.50	3,300

Table 2. Experimental level and cement mortar mix proportion

No.	Name	W/B (%)	Unit weight(kg/m ³)				
			W	C	Z	H	S
1	OPC	50	925	1850	-	-	5550
2	ZE-20			1480	370	-	
3	ZE-30			1295	555	-	
4	AH-20			1480	-	370	
5	AH-30			1295	-	555	

* C: Cement, Z: Zeolite, H: Hwangtoh

하게 나타나고 있었으며, 밀도는 1.92g/cm³, 2.50g/cm³ 으로 OPC 대비 큰 차이를 나타낸다.

Table 2은 실험 수준과 미세먼지 전구체 저감 효과를 관찰할 수 있는 다공성 소재와의 적정 치환율에 따른 시멘트 모르타르 배합을 나타낸다. 시험체는 시멘트 모르타르의 물리적 성능을 평가하기 위하여 KS L ISO 6790에 따라 40x40x160 (mm) 크기 몰드에 타설하여 제작하였으며, NO_x 저감성능을 평가하기 위하여 KS L 5105에 따라 50x50x50 (mm) 크기 몰드에 타설하여 제작하였다. 시멘트 모르타르는 몰드에 타설 48시간 후에 탈형하였으며, 28일간 수중양생을 실시한 이후 실험을 진행하였다. 실험수준은 혼화재로써 다공성 소재의 치환율에 따라 OPC, 제올라이트 20% 치환(ZE20), 제올라이트 30% 치환(ZE30), 활성황토 20% 치환(AH20), 활성황토 30% 치환(AH30) 총 5가지 배합 시험을 계획하였고, 재령 28일 이후 압축강도 및 휨 강도 평가를 실시하였다.

본 시험에서 사용한 TiO₂ 광촉매는 Fig. 3과 같은 밴드갭(Band gap) 영역이 3.0~3.2eV와 약 350~380nm의 자외선 파장에서 반응하는 아나타제(Anatase)형을 사용하였다. 광촉매 물질의 고



Fig. 3. Image of photocatalyst

정화 바인더로 사용된 CS(Colloidal Silica)계용액과 특수 첨가제의 최적 배합으로 제작된 1액형 광촉매를 사용하였고, 1~100nm의 입자 크기를 형성하여 콘크리트 표면 침투력 강화 및 부착성능 개선 효과에 대한 선행 연구가 진행되었다(Benoit-Marquie et al. 2000; Hong et al. 2013).

3.2 시멘트 모르타르의 TiO₂ 광촉매 적용

본 실험에서는 각 배합비 조건으로 제작한 시멘트 모르타르 시험체에 광촉매 적용을 위해 침지법 및 분사법을 이용하여 TiO₂ 광촉매를 도포하였다. 도포에 사용된 TiO₂ 광촉매의 고정화 바인더로써 CS(Colloidal Silica)계 용액과 특수 첨가제의 배합으로 제작된 1액형 광촉매를 사용하였다.

본 실험에 사용된 1액형 광촉매는 바인더와 촉매제를 한번에 도포함으로써, 기존의 방식과 달리 시공과정을 생략하여 경제적인 측면에서 매우 효과적이며, 바인더와 촉매제를 따로 사용하는 코팅방법에 비해 안정성이 우수한 장점이 있다.

1~100nm의 입자 크기를 갖는 TiO₂ 광촉매 용액이 시멘트 모르타르 시험체의 표면에 부착 및 침투되어 광촉매 반응에 의해 NO_x 저감 효과를 나타내는 기능을 나타내게 된다(Kim et al. 2018; Kim et al. 2018). 시험체는 증류수에 침지하여 오염물 제거 및 건조 후 도포를 실시하였으며, 분무 코팅 및 완전침지 코팅 방법을 이용해 광촉매를 각각 1, 2회 도포하였다. 도포가 완료된 시험체는 40℃에서 24시간 건조 후 NO_x 저감 성능평가를 진행하였다.

3.3 광촉매 반응에 따른 NO_x 저감성능 평가

본 실험에서는 352nm 파장의 UV 램프를 광원으로 사용하였고, KS L ISO 22197 규격을 인용하여 콘크리트 2차 제품의 광촉매 효율 실험이 가능하도록 챔버형 장치 설계와 미세먼지 가스 공급 시스템을 특수 제작하였다. Fig. 4에 NO_x 저감 성능평가 시스템을 도식화하여 나타내었다. 규격에 따른 실험조건과 동일하게 산화질소 농도 1ppm, 시험 유량 3000ml/min로 평가를 진행했으며, 안정화 10분 UV조사 50분 총 1시간씩 평가를 진행하였다.

각각의 다른 혼입비에 따라 제작된 시멘트 모르타르 시험체와 TiO₂ 광촉매 도포 방식, 횟수에 따른 NO_x 제거율을 아래의 식 (2)의 방법으로 도출하였다. 실험에 따른 NO_x 제거 효과(NER)는 초기 NO_x 농도(NO_{x,out})와 평형상태의 NO_x 농도(NO_{x,equil})을 이용해 계산할 수 있다.

$$NER(\%) = \frac{NO_{x,out} - NO_{x,equil}}{NO_{x,equil}} \times 100 \quad (2)$$

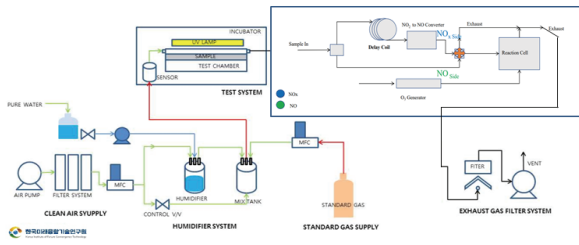


Fig. 4. NOx reduction performance assessment system

4. 황토와 제올라이트를 포함한 다공성 시멘트의 물성 평가

4.1 치환율에 따른 압축강도 특성 평가

Fig. 5는 제올라이트 및 활성황토의 치환율에 따른 압축강도 평가 결과를 나타낸다. 실험결과 OPC의 경우 약 59MPa로 가장 높은 압축강도를 나타냈으며, ZE20, AH20, ZE30, AH30 순으로 각각 약 51.1MPa, 51.9MPa, 46.6MPa, 44.5MPa의 압축강도를 확보하는 것으로 나타났다. 제올라이트를 치환하는 경우 치환율이 높아질수록 압축강도가 저하는 되는 것을 확인할 수 있었다. 이는 제올라이트를 치환함으로써 시멘트의 양이 OPC 기준 시험체 보다 감소되어 강도발현에 영향을 주는 C₃S, C₂S의 클리커 구성 광물의 함유량이 상대적으로 감소되는 현상으로 판단된다. 활성황토 치환율에 따른 압축강도의 경우 치환율이 커질수록 압축강도 저하가 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 이는 제올라이트를 치환한 시멘트 모르타르 시험체와 같은 이유로 강도저하가 나타는 것으로 판단된다.

또한 제올라이트를 사용하는 경우 활성황토를 사용하는 경우에 비해 압축강도가 낮게 나타나는 것을 확인하였다. 이는 활성황토

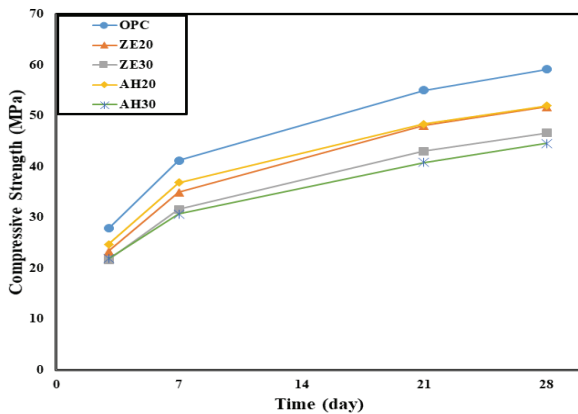


Fig. 5. Result of compressive strength

의 Al₂O₃ 함유량이 제올라이트에 비해 다량 함유되었기 때문인 것으로 판단된다.

4.2 치환율에 따른 휨강도 특성 평가

Fig. 6에 제올라이트 및 활성황토의 치환율에 따른 휨 강도 평가 결과를 나타내었다.

시멘트 모르타르의 휨강도 평가결과, 압축강도 평가결과와 유사한 경향이 나타나는 것을 확인하였다. OPC가 약 11.2MPa로 가장 높은 휨 강도를 확보하였으며, ZE20, AH20, ZE30, AH30 순으로 높은 휨 강도를 확보하는 것으로 나타났다. 압축강도 평가결과와 마찬가지로 제올라이트, 활성황토를 치환함에 따라 휨 강도는 저하하며 이는 압축강도 저하 원인과 같은 것으로 판단된다.

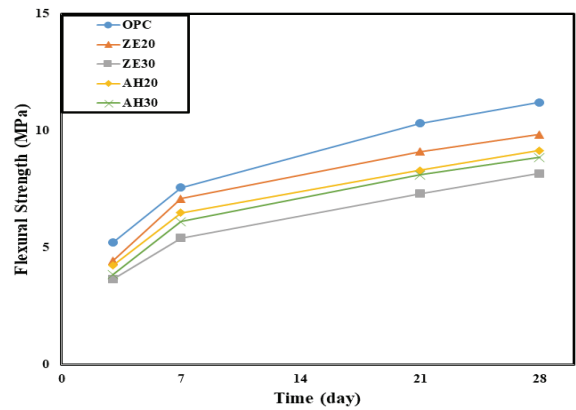


Fig. 6. Result of flexural strength

4.3 TiO₂ 광촉매 적용에 따른 NO_x 저감 평가

Fig. 7과 Table 2는 혼화제(제올라이트, 활성황토) 치환율에 따른 NO_x 저감성능 평가 결과를 나타내며, Fig. 8~9는 광촉매 적용 방법에 따른 NO_x 저감성능 평가 결과를 Fig. 10~11은 도포 횟수에 따른 NO_x 저감성능 평가 결과를 나타낸다.

Table 3은 광촉매 적용방법 및 도포 횟수에 따른 NO_x 저감성능을 나타낸다.

혼화제 치환율에 따른 NO_x 저감성능 평가 결과 AH30의 경우가 약 32.7%로 가장 우수한 NO_x 저감성능을 나타냈다. AH20, ZE30, ZE20, OPC의 NO_x저감성능은 각각 30.3%, 25.2%, 20.1%, 17.9%로 나타났다.

혼화제 종류에 관계없이 치환율이 증가할수록 NO_x 저감성능도 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 선행 연구 결과에 따라 시멘트를 혼화제로 치환함으로써 전체 공극량이 증가하기 때문인 것

로 나타냈다(Kwon et al 2019). 또한 활성황토를 사용하는 경우 제올라이트를 사용하는 경우 보다 약 39% 이상 NO_x 저감성능이 뛰어난 것으로 나타났다. 이는 전체 공극량은 제올라이트로 치환한 경우가 높게 나타나지만, 선행 연구결과에서 1μm 이하의 미세 공극량이 활성황토가 높은 것으로 나타났으며(kwon et al 2019)이에 따른 NO 가스에 대한 흡착율이 높게 나타는 것으로 판단된다.

광촉매 침지 횟수에 따른 NO_x 저감성능 평가 결과 1회 침지 시험체 보다 2회 침지 시험체의 NO_x 저감효과가 큰 것으로 나타났다. AH30의 경우 광촉매 1회 침지시 NO_x 저감효율이 약 45.6%로 나타났지만 광촉매 2회 침지시 약 51.6% 저감하여 1회 침지보다 약 13.1% 이상 저감효과가 큰 것으로 나타났다. 이는 광촉매 1회 침지

Table 3. NO_x reduction performance result of admixture (zeolite, activated ochre) substitution rate

Name	Decreasing rate(%)
OPC	17.9
ZE-20	20.1
ZE-30	25.2
AH-20	30.3
AH-30	32.7

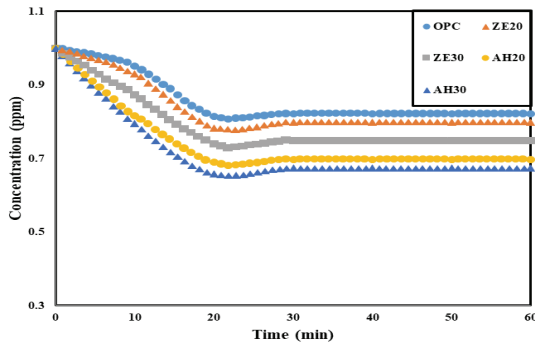


Fig. 7. NO_x Reduction performance by admixture replacement ratio

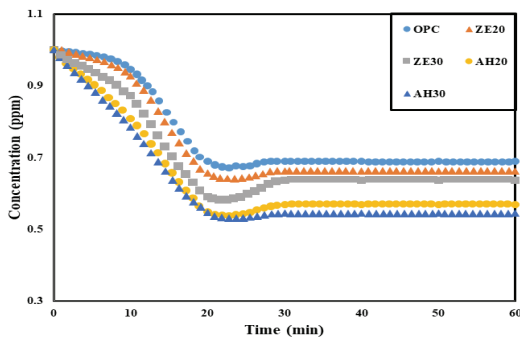


Fig. 8. NO_x reduction performance by single dip coating

보다 2회 침지의 경우 시험체의 표면 부착된 광촉매의 광활성 작용에 따른 NO 가스와의 반응 효과가 NO_x 저감효율을 향상시킨 것으로 판단된다.

광촉매 분무 횟수에 따른 NO_x 저감성능 평가 결과 침지의 경우와 유사한 경향을 나타냈다. 광촉매 1회 분무시 약 36.7%~49.9%의 NO_x 저감율을 나타냈으며, 2회 침지 시험체와 유사한 수준의 저감율을 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 2회 분무시 1회 분무 대비 약 1.1%~3.3%의 저감율이 증가하였으며, 실험결과 코팅횟수 증가에 따른 차이는 미비한 것으로 나타났다. 이는 모르타르

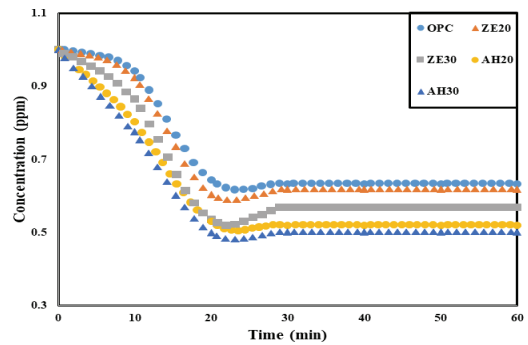


Fig. 9. NO_x reduction performance by double dip coating

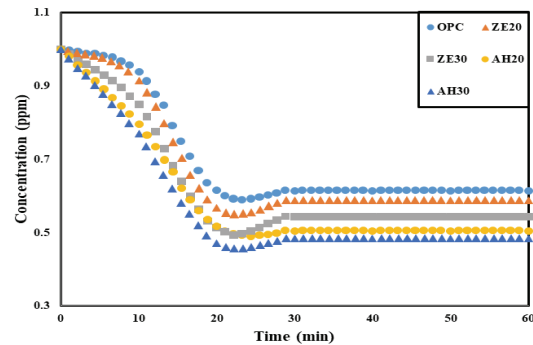


Fig. 10. NO_x reduction performance by single spary coating

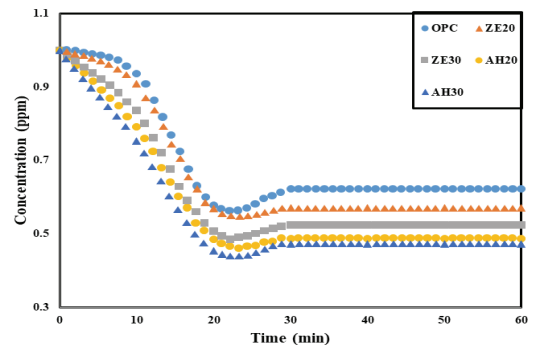


Fig. 11. NO_x reduction performance by double spary coating

Table 4. NOx reduction performance of photocatalyst application method and application frequency

Name	Decreasing rate(%)				
	0	Single dip	Double dip	Single spray	Double spray
OPC	17.9	31.1	38.6	36.7	37.8
ZE20	20.1	33.8	41.2	38.2	42.9
ZE30	25.2	36.3	45.7	43.2	47.6
AH20	30.3	43.2	49.5	48.0	51.3
AH30	32.7	45.6	51.6	49.9	52.7

시험체에 균일한 광촉매 코팅막을 형성한 것으로 판단되며, 추후 미세분석을 통한 침투깊이 및 광촉매 피막에 대한 추가 분석이 필요한 것으로 판단된다.

5. 결론

본 연구에서는 도로이동오염원에서 발생하는 NO_x를 저감하기 위한 기능성 건설재료 개발의 일환으로 시멘트를 다공성 소재로 치환한 시멘트 모르타르의 치환율 및 광촉매 적용방법, 도포횟수에 따른 NO_x저감성능 비교 평가를 실시하였다. 평가 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 시멘트를 혼화재(제올라이트, 활성황토)로 치환하는 경우 모르타르의 물리적 성능은 저하하는 것을 확인하였으며, 특히 제올라이트를 사용하는 경우 물리적 성능이 크게 감소하는 것을 확인하였으며, 이는 제올라이트의 Al₂O₃ 성분비가 활성 황토 보다 낮아 조기강도 발현율이 감소한 것으로 사료된다. 그러나 제올라이트의 높은 SiO₂ 함유량을 봤을 때 장기 강도 증진을 기대할 수 있을 것으로 판단된다.
2. 혼화재(제올라이트, 활성황토)를 사용하는 경우 미세공극량 (1μm이하)의 증가로 인해 표면에 도포되는 TiO₂ 광촉매가 증가함에 따라 NO_x 저감성능의 차이가 나는 것으로 판단된다.
3. 분무 횟수에 따른 NO_x 저감성능의 차이는 미비한 것으로 나타나 추후 미세분석을 통한 침투깊이 및 피막두께의 확인이 필요한 것으로 판단되나, 현장 적용 시 경제성 제고 측면으로는 1회분무 시공 방법이 효과적일 것으로 판단된다.

Conflicts of interest

None.

감사의 글

본 연구는 국토교통부/국토교통과학기술진흥원의 지원으로 수행되었음(과제번호 : 20POQW-B152342-02).

References

- Benoit-Marquie, F., Wilkenhoner, U., Simon, V. (2000). VOC photodegradation at the gas-solid interface of a TiO₂ photocatalyst, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **132(3)**, 225–232.
- Hong, S.J., Lee, S.W. (2013) An experimental study for the construction of photocatalytic method concrete road structure, *International Journal of Highway Engineering*, **15(6)**, 1–9.
- Kim, H.J., Jang, S.Y., Yoon, Y.S., Kwon, S.J. (2018). Evaluation of service life of silicate impregnated concrete, *Journal of the Korea Institute of Building Construction*, **18(6)**, 533–541 [in Korean].
- Kim, H.J., Kim, Y.K., Kwon, S.J. (2018). Evaluation of durability and self-clearing in concrete impregnated with photocatalyst-colloidal silica, *Journal of the Korea Institute for Structural Maintenance and Inspection*, **22(5)**, 47–54 [in Korean].
- Kim, H.J., Kim, Y.K., Kwon, S.J. (2018). Mechanical performance evaluation in concrete impregnated with silicate for TiO₂ utilization, *Journal of the Korean Recycled Construction Resources Institute*, **6(2)**, 108–114 [in Korean].
- Kim, H.J., Yoon, Y.S., Yang, K.H., Kwon, S.J. (2019). Durability and purification performance of concrete impregnated with silicate and sprayed with photocatalytic TiO₂, *Construction and Building Materials*, **199**, 106–114.
- Kwon, S.J., Lim, H.S., Kim, H.J., Hyum, J.H. (2019). Evaluation of mechanical properties of mortar mixed with zeolites and active hwangtoh, *Journal of the Korean Recycled Construction Resources Institute*, **7(4)**, 405–412 [in Korean].
- Park, J.Y., Kim, Y., Kim, H.J., Hwang, Y.K., Lee, J.J. (2017). Fundamental study on applying an integral TiO₂ solution to asphalt pavement, *International Journal of Highway Engineering*, **19(1)**, 53–62.

제올라이트와 활성 황토를 혼입한 시멘트 모르타르의 광촉매(TiO₂) 코팅에 따른 NO_x 저감성능평가

미세먼지는 머리카락 두께의 약 1/5 수준인 PM10(입자의 지름 10 μ m이하)과 PM2.5(입자의 지름 2.5 μ m이하)로 구분되며, 인체에 미치는 영향으로 폐질환, 혈관을 통한 동맥경화 및 심장 질환 등 각종 질병을 유발하는 발암물질로 알려져 있다. 이러한 미세먼지의 주요 원인은 도심지 도로변에서 발생하는 약 57.3%가 자동차에서 배출되는 이산화질소(NO_x)로 알려져 있다. 이에 본 연구에서는 도로이동오염원에서 발생하는 NO_x를 저감하기 위한 기능성 건설재료 개발의 일환으로 시멘트를 다공성 소재로 치환한 시멘트 모르타르의 치환율에 따른 NO_x저감성능 비교 평가를 실시하였다.-또한 시멘트 모르타르의 광촉매 적용방법 및 도포 횟수에 따른 NO_x저감성능을 비교 평가하였다. 실험결과 활성황토를 30% 치환하여 사용한 경우 약 32.7%의 저감효과를 나타내 가장 우수한 저감성능을 갖는 것으로 나타났다.