

질소산화물(NOx)을 제거하는 시멘트 재료의 개발연구

김 화 중 (경북대학교 건축공학과 교수)

1. 연구의 배경 및 목적

산업용 보일러나 발전설비와 같은 고정원과 자동차, 선박등의 이동원에서 배출되는 질소산화물(이하 NOx)은 대기중에 존재하는 탄화수소 유도체들과 반응하여 광화학스모그를 유발하거나 산성비의 원인이 되는 유해 대기오염물질이다.

또한 최근 10년간 지속적인 자동차 운행대수의 급격한 증가는 배출가스의 발생을 급격하게 증가시키고 있어 도시 대기오염의 주원인을 차지하고 있다. 따라서, 이러한 오염원에서 NOx에 의한 대기오염을 극복할 수 있는 방안이 사회적으로 요구되고 있는 실정이다.

NOx에 의한 대기오염을 정화할 수 있는 방법으로는 광촉매작용을 이용한 NOx의 정화 및 무해화를 들 수 있으며, 광촉매가 태양에너지와 반응하여 NOx, 유기염소 화합물 등에 의한 대기나 실내의 오염물질을 산화하여 제거하는 원리를 이용하는 것이다. 이러한 원리를 건축재료에 도입한다면 자동차에서 배출되는 유해가스를 바로 흡수·제거함으로써 도시의 대기오염방지에 상당히 효과적일 것이라고 판단된다.

현재 일부 선진국에서는 도로포장재, 도로측벽, 차음벽등에 광촉매를 포함하는 재료를 사용함으로써 대기정화 및 오염방지에 효과를 거두고 있으며, 이에 관한 연구도 활발히 진행되고 있다.

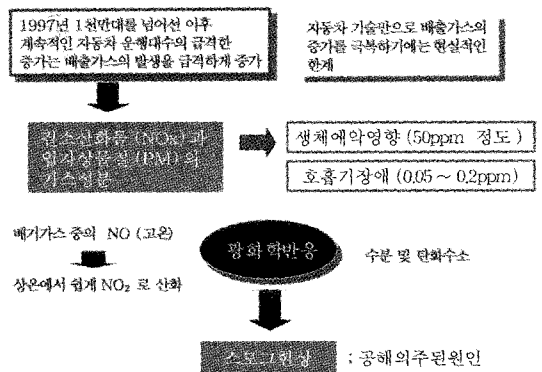
따라서, 본 연구에서는 NOx에 의한 대기오염을

방지할 수 있는 방안의 하나로써 시멘트계 건축재료에 유해가스 정화기능을 부여하기 위한 기술을 개발해보고자 한다.

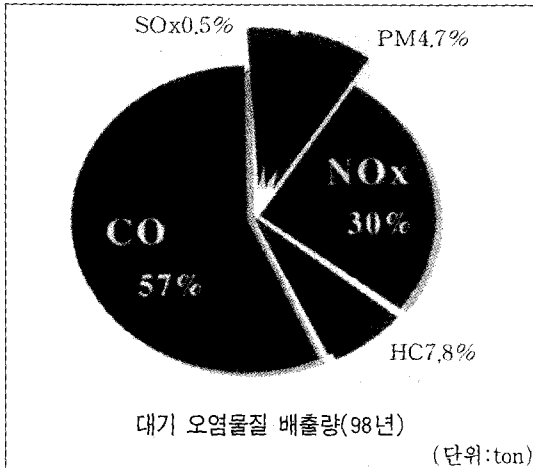
2. NOx에 의한 대기오염 현황

NOx가 대도시나 공장지대의 공해를 야기시키는 가스성분이라는 것은 잘 알려져 있다. 특히, NO2가 위험한 성분으로서 대기중에 50ppm 정도 존재하면 생명체의 죽음을 초래하는 것으로 알려져 있고, 0.05와 0.2ppm 사이의 낮은 농도에도 호흡기 장애를 일으킨다.

더욱이, 대기중의 낮은 농도에도 수분 및 탄화수소와 더불어 광화학반응으로 대도시의 가장 심각한 문제중의 하나인 스모그(Smog)현상을 일으키는 것으로 NO2는 더 알려져 있다.



<그림-1> NOx의 유해성

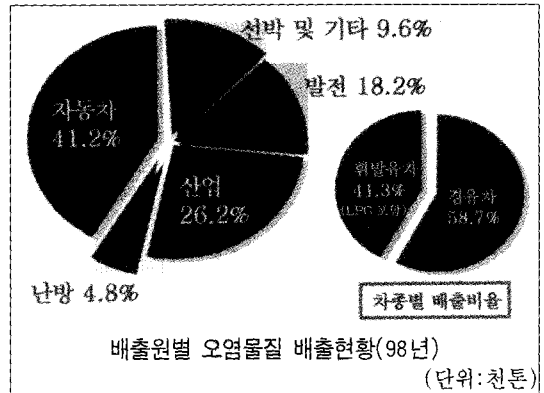


<그림-2> 유해가스의 배출현황

고온의 배기가스 중에는 대부분의 NOx가 NO로 존재하는데 그 이유는 NO가 고온에서 비교적 안정된 상태에 있기 때문이다. 그러나 상온에서는 쉽게 NO₂로 산화되어 공해의 직접적인 원인이 된다.

따라서, 대기오염물질을 배출하는 시설 및 장치내에서의 NOx를 저감시키려는 연구가 계속되고 있으며 이러한 연구는 배연탈질 기술과 연소방법의 변경으로 구분되어 진다. NOx의 제어는 황산화물의 제어와는 달리 연소 방법의 변경방법이 효율적이며 이에 대한 연구는 계속되어야 한다.

대기중에 배출되는 오염물질중에서 NOx는 약 30%(<그림-2>)를 차지하고 있으며 최근 RV차량을 중심으로 한 디젤차의 증가에 따른 배기가스중의 내호흡기에 악영향을 주는 NOx증가가 우려된다.



구분	전국		서울	
	발생량	%	발생량	%
합계	3,768	100	334	100
자동차	1,552	41.2	280	83.8
난방	182	4.8	29	10.3
산업	987	26.2	9	3.4
발전	685	18.2	3	0.7
선박 및 기타	362	9.6	13	1.8

<그림-3> 배출원·차종별 오염물질 배출비율

그리고, 차종별 오염물질 배출비율과 배출원별 오염물질 배출현황은 (<그림-3>)과 같다.

3. NOx를 제거하는 광촉매 기술

가. 광촉매 반응이론

광촉매란 화학반응이 일어나기 위해서는 에너지가 필요하며, 광(열)이 닿으면 반응이 촉진되어 촉매작용을 하는 물질을 말한다. 이런 광촉매 종류는 TiO₂, ZnO, Nb₂O₅, WO₃, SnO₂, ZrO₂, Ru²⁺, CdS, ZnS 등이 있다.

이러한 광촉매들은 태양광중 자외선을 받았을때 전자의 이동이 일어나며 발생된 전자와 전공은 주변의 산소나 수소 혹은 OH⁻등과 여러가지 반응을 하게 되며 생성된 물질들은 강한 산화력을 가지고 있어 실내의 유해가스를 분해한다.

나. 광촉매 재료

앞에서 말한것과 같이 우리 주변에는 많은 광촉매들이 있다. 그러나, 이들중 이산화티탄(TiO₂)에는 대기와 물에 들어 있는 유기오염물질을 인체에 무해한 물질로 산화 분해시켜주며, 산, 염기, 유기용매에 침식되지 않는 화학적인 안정성을 가지는 동시에 여러 가지 실험을 통하여 다른 광촉매와는 달리 중독성이 없고, 발암성 물질도 포함되어 있지 않아 본 실험에서는 이를 사용하려 한다.

(1) 이산화티탄(TiO₂)

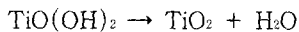
(가) 제조법

1) 황산법

가) 일푸메나이트광을 진한 황산과 반응시켜, 티탄과 철등을 물에 녹인다.

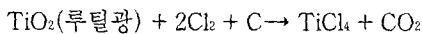
나) 이용액을 가수분해하면 티탄은 수산화물(TiO(OH)₂)이 되어 침전하고, 철과 분리하는 것이 가능

다) 이수산화물은 로타리 키른에서 고온으로 열처리하면, 이산화티탄이 된다.

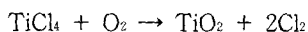


2) 염소법

가) 루틸광등을 1000℃ 정도의 고온로에서 염소가스(Cl₂)와 반응시켜 사염화티탄(TiCl₄)을 만든다.



나) 로에서 나온가스로부터 TiCl₄만을 꺼내어 이것을 고속으로 분무하면서 산소분위기에서 연소시키면 이산화티탄 입자가 된다.



(나) 제조량과 용도

세계의 이산화티탄 생산능력은 약320만톤이며, 광촉매이산화티탄(TiO₂)의 용도는 여러 가지이지만, 도료가 반정도를 차지하고 있으며, 플라스틱·잉크·제지·합성섬유의 순으로 되어 있다. 광촉매로서

의 이산화티탄은, 현재 개발연구가 계속 진행되고 있으며, 어느 정도는 제품화등에 적용되고 있다.

(다) 기본적인 성질

티탄원자는 산소원자보다도 작고, 결정구조는 이산화티탄의 원자가 2개인 루틸구조와 원자가 4개인 아나타제구조로 되어 있으며 열적으로는 루틸이 안정하고, 아나타제를 900℃ 이상에서 가열하면 루틸로 변화한다.

입경은 20nm로부터 0.5μm 정도까지 커다란 것이 있다. 불산과 가열한 진한 황산 용융알칼리염 이외의 산, 알칼리, 물, 유기용매등에 녹지 않으며 삼산화유황(SO₃), 염소가스등의 반응성이 강한 가스에도 상온·상압에서는 반응하지 않고, 제법에서 알수 있듯이, 800℃ 정도의 가열에서도 변질하는 경우가 없다.

다. 광촉매를 이용한 여러가지 효과

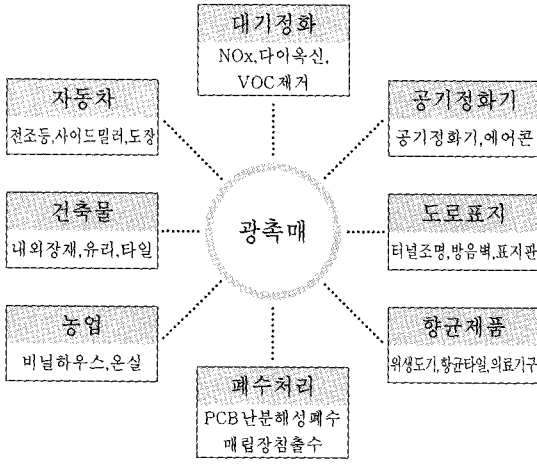
(1) 대기환경문제 해결에의 응용

급속도로 발전한 현대사회에서 자동차 문화의 증가와 산업시설의 공해문제로 인하여 발생하는 폐가스와 소음등이 사회문제화 되어가고 있으며, 이러한 문제화가 지속화되어 지구의 온난화와 성층권의 오존층 파괴라는 심각한 지구환경의 훼손을 가속화시키고 있다.

이러한 문제를 해결하기 위하여 자연의 태양광을 이용하여 자동차에서 촉매장치를 통하여 1차로 여과된 대기오염물질(일산화탄소:CO, 이산화탄소:CO₂ 등)을 광촉매를 포함하는 각종 매개물(아스팔트 도로, 콘크리트 구조물, 각종 여과장치)을 통하여 환경을 오염시키는 물질을 처리, 제거하는데 큰 효과가 있을 것이다.

(2) 수질환경문제 해결에의 응용

수질오염의 문제에 있어서는 가정에서 나오는 각종 오·폐수나 산업시설에서 나오는 폐수등을 광촉매로 박막화시키거나 여과장치화한 수로나 저장탱



〈그림-4〉 광촉매의 활용분야

크를 통하여 처리 또는 제거가 가능하다 생각되어지며, 여기에 어떠한 방법으로 광을 조사(照射)시키는가에 대한 문제는 앞으로 연구되어야 할 과제이다.

(3) 실생활에서의 응용

주택이나 사무실등 실내의 공기(실내악취, 담배연기, 주방의 음식냄새등)를 광촉매 성분의 벽지, 페인트를 이용하거나, 화장실이나 주방에서의 오염물, 기름성분 물질을 처리, 제거하는데 태양광이나 특수한 조명이 아닌 일상생활에서의 형광등 같은 실내조명의 광으로도 그 효과를 발휘할 수 있을거라 생각되어 진다. (〈그림-4〉)

4. 광촉매(TiO₂)를 사용한 NOx 제거 실험

가. 실험계획

이러한 광촉매 반응의 원리를 실제 자동차 배기가스에 의한 오염도가 높은 장소에 적용한다면 상당한 공기정화 효과가 기대된다. 따라서, 본 실험에서는 기본적인 인자 및 변수를 계획하여 그 특성을 검토하였다. 광촉매(TiO₂)를 시멘트중량에 대하여 일정량으로 치환하여 혼합하는 방식으로 시험체를 제작

〈표-1〉 패널시험체의 실험계획

실험인자	실험수준	비고
물시멘트비	45%	· 시험체 크기: 40×40×2.5cm · 7일양생후 측정
시멘트:모래	1:2	
광촉매(TiO ₂)의 치환율(Cxwt%)	0, 2, 4, 6%	

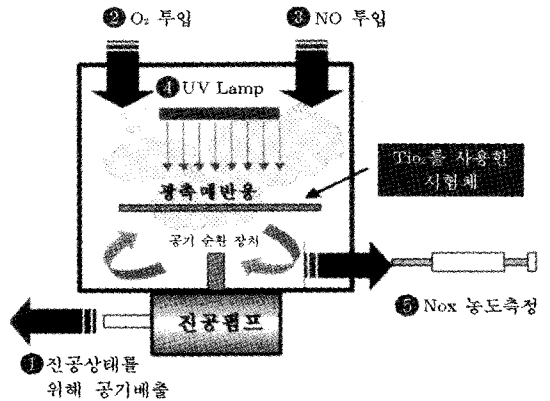
〈표-2〉 측정조건

측정조건	
대상가스	NO, O ₂
광 원	1) UV Lamp TLK40w/10R
조사면적	1600 cm ²
측정방법	가스검지관 NOx 용
온 도	20 ± 3℃

하여 밀폐식 질소산화물 처리장치내부에서의 NOx 농도의 감소량을 측정하였다. 실험에서 사용된 실험인자 및 수준은 〈표-1〉과 같고, 측정조건은 〈표-2〉와 같다.

나. 사용재료

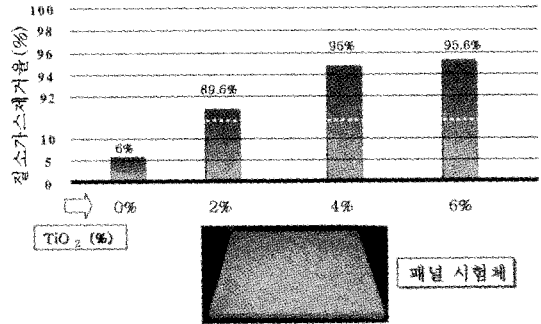
시멘트는 S사 보통 포틀랜드 시멘트를 사용하였으며, 잔골재는 경북 해평산 강모래(비중:2.6 FM:2.8)를 사용하였다. 광촉매 반응을 유도하기 위해 사용한 광촉매는 TiO₂ 아나타제형을 사용하였다.



〈그림-5〉 밀폐식 질소산화물 처리장치

〈표-3〉 초기치에 대한 NOx가스의 잔여농도 백분율(%)

		패널시험체 (40 × 40 × 2.5 cm)			
광촉매 치환율		0%	2%	4%	6%
경과시간	초기치	100	100	100	100
	1시간	98	62.1	42.2	37.8
	2시간	92	22.4	15.6	16.6
	3시간	94	10.4	5	4.4



〈그림-6〉 각 시험체별 NOx 농도 제거율(3시간 경과후)

다. NOx 농도감소 실험방법

본 연구를 위해 밀폐식 질소산화물 처리장치를 고안·제작하여 NOx의 농도감소량을 측정하였다. 실험장치는 밀폐형 스테인레스 용기(상자형)내부에 광(光)효과를 위해 UV 램프를 설치하였고, 가스의 유입량을 조절하기 위해 유압계와 밸브장치를 구성하였다. 밀폐식 질소산화물 처리장치의 장치도는 〈그림-5〉와 같다.

라. 결과 및 고찰

각 시험체별로 측정된 NOx가스의 잔존농도 결과를 나타내며, 각 케이스별 결과표와 그래프는 〈표-3〉과 〈그림-6〉에 나타낸다. 전체적으로 1시간 경과 후에는 치환율에 따라 초기치보다 38~73%정도 제거되는 결과를 보이고 있으며, 3시간 경과후에는 모든 경우에서 초기치보다 90%이상의 제거성능을 보여 양호한 결과를 나타내고 있다.

5. 결 론

자동차등에서 배출되는 NOx를 제거할 수 있는 환경친화적 건축재료를 개발하기 위해 광촉매(TiO₂)를 시멘트에 혼합하여 만든 시험체를 NOx에 노출시킨 결과, 시간이 경과함에 따라 NOx가 제거되는 것을 확인할 수 있었다. 이와같은 결과는 선진 각국에서도 현재 많은 연구와 활용이 진행되고 있다.

이상과 같이 NOx를 제거할 수 있는 환경친화적인 건축재료의 개발을 통하여 강도, 마모성 등에 관한 보완·검토과정을 거쳐 실용화될 경우에는 환경친화적인 재료로서 도시의 환경부하저감에 기여할 수 있을 것으로 생각된다. 본 연구실에서는 NOx 제거를 위한 여러 가지 실험과 병행하여 현재 연구의 결과가 없는 대기오염물질의 상당부분을 차지하고 있는 CO, CO₂가스 제거를 위한 연구도 함께 진행하고 있다. ▲