

저비용 고성능 광촉매를 활용한 콘크리트 이형박리제 개발

박종필, 황병일, 유병현, 이동규*
동남기업(주) 중앙연구소

Concrete Release agent using Low Cost High Performance Photocatalyst Materials

Jong-Pil Park, Byoung-Il Hwang, Byung-Hyun Yoo, Dong-gyu Lee*
Research & Development Center, Dongnam

요 약 최근 미세먼지 및 배기가스로 인한 환경문제를 해결하고자 도로구조물의 광촉매 적용이 시도되고 있다. 이에 본 연구에서는 폐수슬러지에서 제조 후 재활용된 저비용 고성능 광촉매(GST)의 혼합 및 분산방안을 검토하고, 질소산화물(NOx) 제거 성능을 최종 평가하여 저비용 고성능 광촉매를 활용한 콘크리트 이형박리제를 개발하고자 한다. 광촉매 적용을 위한 분산방안을 검토하기 위해 분산된 시료를 4주간 옥외폭로하여 분리유무를 통한 안정성을 평가한 결과, 분산형 증점제 사용량 20 % 적용시 층분리 및 침전현상 없이 안정적인 상태를 보였다. 저비용 고성능 광촉매를 활용한 이형박리제를 거푸집에 도포시켜 탈형한 시편의 NO 및 NOx 제거율은 Plain 대비 200~400 %의 우수한 효과를 나타내었다. 저비용 고성능 광촉매를 활용한 콘크리트 이형박리제의 성능을 증진시키기 위해서는 나노사이즈인 광촉매의 분산성 향상 및 사용량 증가가 필요할 것으로 사료된다. 또한, 저비용 고성능 광촉매를 활용한 이형박리제를 도로구조물 및 노출 콘크리트에 사용하게 되면 NOx 제거효율을 증가시킬 수 있을 것으로 판단된다.

Abstract Recently, the application of a photocatalyst to road structures is being attempted to solve environmental problems caused by fine particulate matter and automobile exhaust. The purpose of this study was to develop a release agent with GST (low-cost, high-performance photocatalyst produced from wastewater sludge). For this, the method of mixing and dispersing GST with the release agent was used first, and the removal performance of nitrogen oxide (NOx) was then checked. The best performance without a precipitation reaction was achieved using a stabilizing agent at 20 % in an outdoor exposure test for four weeks. The NO and NOx removal rate of the specimen demolded by applying the GST release agent developed in this study showed excellent effects of 200 to 400 % compared to the Plain material. To increase the performance of the GST release agent, it is necessary to improve the dispersibility of GST in the release agent and increase the amount of the nano-sized photocatalyst. In addition, the use of GST release agent in road structures and exposed concrete is expected to increase the NOx removal efficiency.

Keywords : Fine Particulate Matter, Photocatalyst, Concrete, Dispersibility, Release agent

본 연구는 국토교통부/국토교통과학기술진흥원(과제번호 20SCIP-B152603-03)의 지원을 받아 수행된 연구입니다.

*Corresponding Author : Dong-Gyu Lee(Dongnam)

email: dglee@dongnamad.co.kr

Received September 15, 2020

Revised October 19, 2020

Accepted November 6, 2020

Published November 30, 2020

1. 서론

최근 온난화 및 산업의 급속한 성장에 따른 경제발전으로 인한 기후변화는 한반도의 대기질에 큰 영향을 미치고 있다. 이는 인접국가의 경제발전 및 장기적으로 사용되고 있는 화석연료, 노후된 경유차량등에 의해 미세먼지량이 증가되는 것으로 이러한 미세먼지와 배기가스는 인체의 호흡기 및 심혈관 질환등에 악영향을 미치고 있는 상황이다.

일본, 미국, 유럽등 해외국가에서는 광촉매인 이산화티탄(TiO₂)을 도로 포장재나 블록, 건축 외장재등 건축, 토목분야에 적용하여 탈취, 대기정화 목적으로 사용되어지고 있다[1].

Fig. 1은 광촉매 메카니즘을 나타낸 것으로 광촉매의 반응은 태양광이나 자외선을 받으면 태양전지의 원리처럼 (-)전기를 가진 전자(e-)와 (+)전기를 가진 정공(h+)이 형성된다. 정공(h+)은 강력한 산화작용을 하는 수산화물을 형성하여 살균용 염소나 오존보다 강력한 산화력을 갖는다. 전자는 광촉매에 흡착되어 있는 산소를 산소이온으로 생성시키고, 산소이온은 산화반응의 중간체와 과산화물을 생성하거나 과산화수소를 통하여 물의 반응을 생성시킨다. 이러한 반응은 수질정화, 공기정화, 살균 및 냄새 제거등 효과를 나타내게 된다[2-4].

현재 국내 건축 및 토목분야에서 광촉매 적용을 통한 미세먼지 저감에 대한 연구가 시작되고 있지만 광촉매를 실내 외장재에 사용할 경우 UV조사가 반드시 필요하여 UV램프 사용에 대한 추가 비용이 발생되어 아직 실용화시키기 어려운 상황이다. 반면 도로구조물 및 노출콘크리트는 표면이 외기로 노출되기 때문에 콘크리트 표면에 광촉매를 활용한 이형박리제가 도포된다면 도심지의 도로면 미세먼지를 효과적으로 제거할 수 있을 것으로 판단된다[5].

최근 수중의 오염물질을 처리하기 위해 폐수처리 공정에서 사염화티타늄(TiCl₄)을 응집제로 사용하는데, 응집제를 포함한 슬러지에서 이산화티탄(GST-저비용 고성능 광촉매)이 부산물로 발생되어 이를 이용한 연구가 시작되고 있다. 기존 상용화된 국외산 이산화티탄(P-25)은 6만원으로 경제적 비용 상승 문제로 실용화가 어려웠지만, 이산화티탄 슬러지를 건조시켜 재활용한 GST는 kg당 제조단가 1만원 수준으로 기존 P-25 대비 6배의 경제성 비용 저감 효과가 있을 것으로 사료된다.

이에 본 연구에서는 폐수처리 공정에서 발생하는 응집제를 포함한 슬러지에서 재활용된 저비용 고성능 광촉매

(GST)의 혼합 및 분산방안을 검토하고, 질소산화물(NO_x) 제거 성능을 최종 평가하여 저비용 고성능 광촉매를 활용한 콘크리트 이형박리제를 개발하고자 한다.

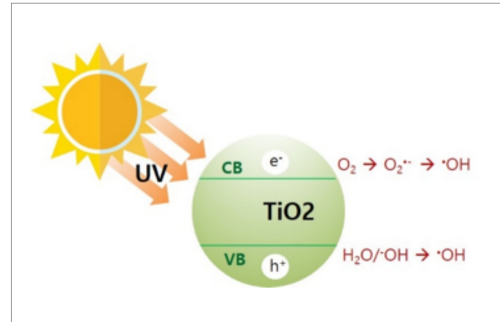


Fig. 1. Mechanisms of photocatalyst(TiO₂)

2. 실험계획 및 방법

2.1 실험계획

저비용 고성능 광촉매를 활용한 이형박리제 개발을 위한 실험 계획은 Table 1과 같다.

나노물질인 광촉매의 분산 방안 검토 및 NO_x 제거 성능을 평가하기 위하여 3단계로 구분하여 실험을 진행하였다.

Series I은 나노물질의 분산성능을 확인하기 위해 이형박리제에 광촉매 나노물질을 5.0 %를 넣고, Fig. 2와 같이 액상물질의 분산에 사용되는 General mixer, High speed homogenizer, Ultrasonic homogenizer(Horn Type), Ultrasonic homogenizer(Vessel Type)등 일반 분산기와 입상의 물질을 분해 및 혼합하는 초음파 분산기를 각각 비교하였다.

Series II는 이형박리제와 광촉매 물질을 혼합시켜 층 분리 및 침전되는 문제점을 개선하기 위하여 분산형 증점제를 이형박리제에 5, 10 및 20 % 치환하여 일액화시키고, 광촉매 5.0 %를 분산시켰다. 분산시킨 광촉매를 활용한 이형박리제를 2주 및 4주를 정치하여 각 시점에서의 안정성을 검토하였다.

Series III는 광촉매인 P-25와 GST를 이형박리제에 각각 혼합한 후, 거푸집에 도포하여 탈형한 시편의 접착강도와 표면상태, NO 및 NO_x 제거 성능을 비교하였다.

Table 1. Experiment plan for dispersion machine comparison

Experimental Factors		Variations
Series I	Release agent	· Oily
	TiO ₂ Content(%)	· 5.0%
	Dispersion time(min)	· 30
	Type of dispersion machine	· General mixer · High speed homogenizer · Ultrasonic homogenizer (Horn) · Ultrasonic homogenizer (Vessel)
	Stability(outdoor)	· 12hr · 1day
Series II	Release agent	· Oily
	Stabilising agent	· 0, 5, 10, 20
	TiO ₂ Content(%)	· 5
	Dispersion time(min)	· 30
	Dispersion machine	· High speed homogenizer
Series III	Stability(outdoor)	· 2 weeks · 4 weeks
	Release agent	· Oily
	Stabilising agent	· 20
	TiO ₂ type	· P-25 · GST
	TiO ₂ Content(%)	· 5
	Dispersion time(min)	· 30
	Dispersion machine	· High speed homogenizer
Measurement item	· Adhesion strength · NO removal rate · NOx removal rate	

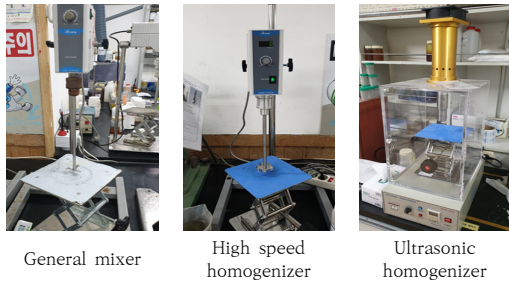


Fig. 2. Dispersion machine

2.2 실험방법

나노물질의 분산성 확인은 이형박리제에 나노물질인 광촉매를 5.0 % 치환하여, Fig. 2와 같이 교반기 타입별로 충분히 교반시킨 후 투명 샘플병에 보관하여 즉시, 12hr, 24hr 정치하여 층분리 및 침전 정도를 확인하였다.

층분리 및 침전 문제를 개선하기 위하여 이형박리제에 분산형 증점제를 5, 10 및 20 % 치환하여 1차로 교반시

킨 후 나노사이즈의 광촉매를 분산시켜 즉시, 2주, 4주의 안정성 테스트를 진행하였다.

안정성을 확보한 후 시험규격 ISO 22197-1(2016)의 조건에서 NO_x 제거 성능평가를 확인하였다. 시편 크기는 100 mm × 50 mm × 10 mm(길이 × 폭 × 두께)로 Fig. 3과 같이 우레탄 거푸집 안에 모르타르를 부어넣어 시편을 제작하였다. 시험규격상 시험체 높이가 10 mm이므로 굵은골재 영향을 배제하기 위해 모르타르 실험을 진행하였는데, 배합은 시멘트 : 모래 : 배합수 = 1 : 2.8 : 0.5 비율로 적용하였다. 거푸집 안에 광촉매 이형박리제를 도포한 후 모르타르를 부어넣어 시편을 제작하였다.

시편은 공인시험기관인 한국산업기술시험원(KTL: Korea Testing Laboratory, 이하 KTL)에 의뢰하여 일산화질소(NO) 및 질소산화물(NO_x) 제거 성능을 1시간 확인하였다.

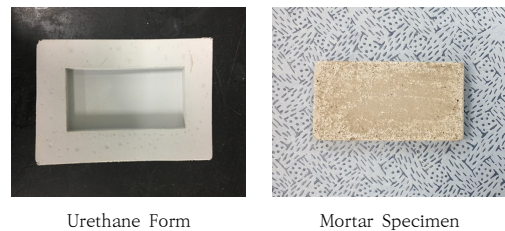


Fig. 3. Cement mortar specimen

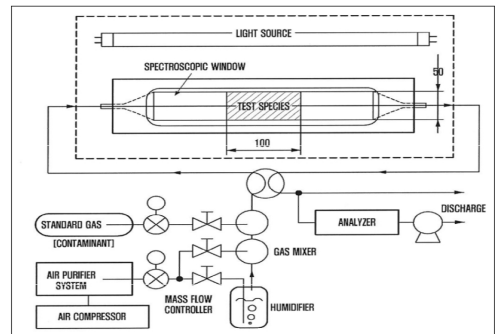


Fig. 4. Test of NO removal

시험방법은 시편을 증류수에 2시간 담근 후 건조하여 최소 16시간 동안 10 W/m² 이상의 UV 램프를 조사하여 유기물을 분해시켜 반응기에 장착 후 유량 3 L/min, 상대습도 50 %(25 ℃ 기준), 1 ppm의 NO가스를 bypass 상태로 흘려주어 가스 농도를 안정시킨다. 가스흐름을 유지한 상태에서 시험편에 10 W/m²의 광을 조사하고 1시간 동안 NO의 농도변화를 측정한다. 장치모식도와 챔버는 Fig. 4와 같다.

부착강도 평가는 Fig. 5와 같이 KS F 4715에 준하여 실시하였다. 각각의 실험체 위에 거푸집을 부착시킨 후 실험체 피막위에 40 mm × 40 mm 의 상부 인장용 지그를 에폭시 접착제를 이용하여 접착시킨 후 부착강도를 측정하였다.

Table 2. Test machine of NO removal

Experimental Factors Variations	Fabricant	Model
Photocatalytic NO removal efficiency tester	KNT	-
UV meter	HAMAMATUS PHOTONICS K. K	H9958-01
NOx Analyzer	T-API	T200



Fig. 5. Adhesion strength

2.3 사용재료

본 연구에 사용된 광촉매는 기존 상용제품중 성능이 우수하고 범용적으로 사용하는 P-25와 국내제품인 저비용 고성능 광촉매 GST를 사용하였다. P-25의 결정구조는 아나타제와 루타일 7:3 비율로 구성되어 있고, GST는 아나타제 결정구조로 물리적 특성은 Table 3과 같다.

이형박리제는 유성타입을 사용하였고, 주성분 및 물리적 특성은 Table 4와 같다.

분산형 증점제는 Table 5와 같이 셀룰로오스계 액상형 증점제를 0.3 % 수용액 상태로 희석하여 사용하였다.

Table 3. Properties materials of TiO₂

Material	Apparent Density	particle size	Color
P-25	0.14g/cm ³	10~20nm	White
GST	0.36g/cm ³	10nm	White

Table 4. Release agent of materials

Material	Main component	Apparent Density	Color
Oil based agent	Mineral Oil	0.86g/cm ³	Dark Purple

Table 5. Stabilising agent of materials

Material	Viscosity(MPa.s)	Color
Cellulose Thickener	10,000~11,000	White

3. 실험결과 및 고찰

3.1 저비용 고성능 광촉매의 분산 검토

Fig. 6은 저비용 고성능 광촉매와 이형박리제를 혼합하여 교반기별 분산된 샘플의 분리유무를 통한 안정성을 평가한 결과이다.

실험결과 모든 수준에서 광촉매 분산은 가능하나 시간이 경과함에 따라 나노물질인 광촉매의 분리 및 침전현상이 관찰되었다.

이형박리제에 광촉매를 분산시킨 직후 1시간부터 분리가 시작되었는데, General mixer → High speed homogenizer → Ultrasonic homogenizer → Ultrasonic homogenizer(Horn 타입) → Ultrasonic homogenize(Vessel 타입) 순으로 고속 및 입상의 물질을 분해 혼합하는 교반기일수록 층분리 및 침전현상이 서서히 늦게 진행되었지만 안정성이 크게 떨어지는 경향을 보였다. 광촉매 물질은 미세한 나노입자로 입자간에 응집력이 매우 높아 이형박리제와 혼합시 분리되는 것으로 판단된다.

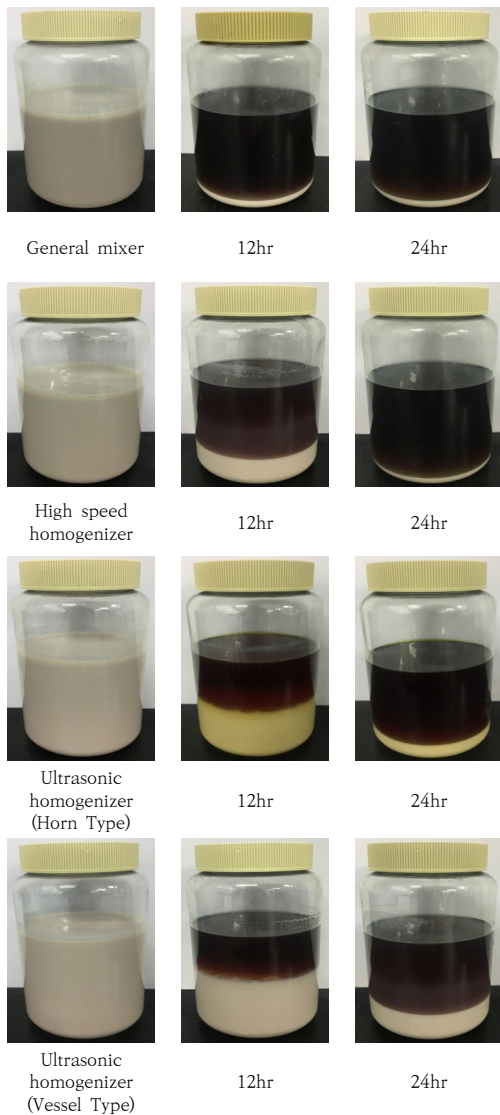


Fig. 6. Stability test result

Fig. 7은 이형박리제에 분산형 증점제를 혼합 후 광축매를 분산시켜 안정성을 평가한 결과이다.

전반적으로 분산형 증점제를 사용한 샘플에서 분리현상이 완화되는 것으로 나타났다. 이는 나노 입자의 분산성과 점성의 증가로 인해 침전을 방지하는데 효과를 보인 것으로 판단된다.

분산형 증점제를 적용하여 2, 4주간 옥외폭로한 결과, 2주차부터 분산형 증점제 5%, 10% 샘플병에서 서서히 침전현상이 일어나 4주차 확인시 분산형 증점제 5% 샘플병 2/3 이상까지 크게 침전되었고, 10% 사용시 1/3의 침전도를 보였다. 반면 분산형 증점제 20%를 치환한

샘플에서는 2주 및 4주까지 층분리 및 침전현상 없이 안정적인 상태를 보여 사용량이 증가할수록 분리현상이 완화되는 경향을 보였다. 분산형 증점제 사용량이 증가할수록 분리현상이 완화되는 경향을 보여, 사용량 20%가 적정 사용량으로 사료된다. 또한, 초파 분사기 사용없이 일반고속 교반기에서도 우수한 분산력과 안정성을 보여 추후 대량생산에 용이할 것으로 판단된다.

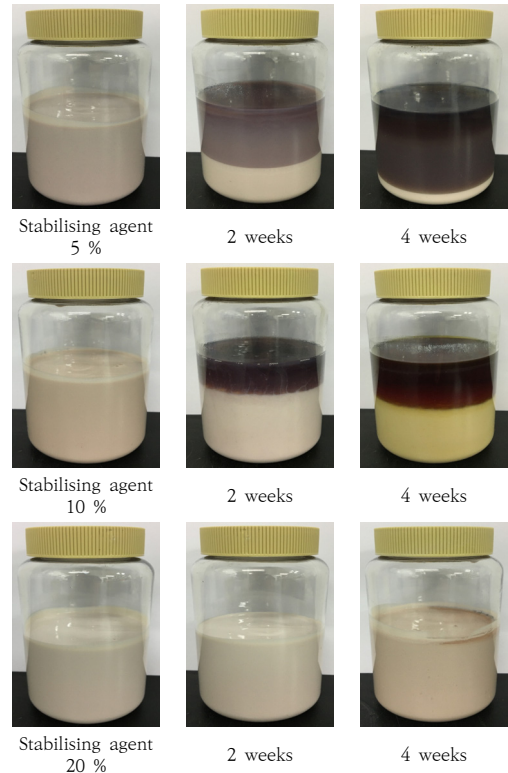


Fig. 7. Stability test result

Fig. 8~9는 이형박리제에 분산형 증점제를 혼합 시킨 후 광축매를 분산시켜 접착강도 및 박리성능(표면 상태)을 평가한 결과이다. 저비용 고성능 이형박리제를 도포한 시편의 접착강도는 Plain 대비 다소 낮은 값을 나타내었으나 미미한 정도의 수준인 것으로 확인되었고, 콘크리트 탈형 표면도 양호하였다. 저비용 고성능 광축매와 이형박리제 혼합시 첨가된 증점제의 접착성은 콘크리트 탈형에 전혀 지장이 없는 수준으로 박리성능에 영향을 미치지 않는 것으로 판단된다.

따라서 분산형 증점제 사용량이 증가할수록 분리현상이 완화되는 경향을 보여, 사용량 20%가 적정 사용량으로 사료된다. 또한, 초음파 분사기 사용없이 일반고속 교

반기에서도 우수한 분산력과 안정성을 보여 추후 대량생산에 용이할 것으로 판단된다.

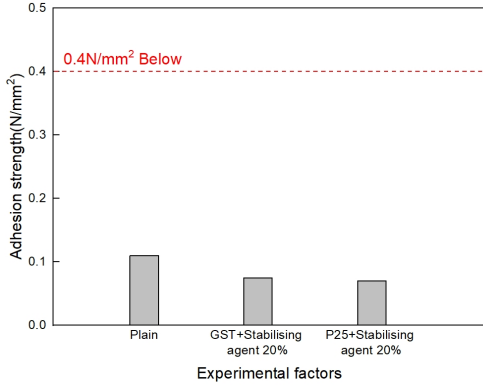


Fig. 8. Adhesion strength test result

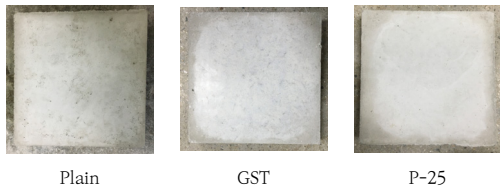


Fig. 9. Concrete surfacen

3.2 저비용 고성능 광촉매의 성능 평가

Table 6은 저비용 고성능 광촉매를 혼합시킨 이형박리제에 시편을 제작하여 공인기관에 의뢰하여 NO 제거율 및 NOx 제거율을 평가한 결과이다.

Table 6. NOx removal rate for various specimens

Experimental Factors Variations		NO removal rate	NOx removal rate
1	Plain-1	<0.5	<0.5
2	Plain-2	<0.5	<0.5
3	GST+Stabilising agent-1	<1.0	<1.0
4	GST+Stabilising agent-2	1.1	<1.0
5	P-25+Stabilising agent-1	2.0	1.9
6	P-25+Stabilising agent-2	2.2	1.8

실험결과 Plain 시편 대비 200~400 %의 우수한 효과를 나타내었는데, 이는 광촉매의 산화작용으로 질소산화물 제거에 효과를 보인 것으로 판단된다.

광촉매 종류에 따라 성능 차이를 보였는데, P-25가 GST보다 200 % 정도의 NO 제거율을 나타내었다. 이는 P-25가 GST에 비해 비중이 낮아 이형박리제 안에 나노 크기의 광촉매 입자들이 많이 분포하여 NO 및 NOx 제거에 효과적인 것으로 사료된다. P-25와 동일한 성능을 확보하기 위해서는 나노사이즈인 광촉매의 분산성 향상 및 사용량 증가가 필요할 것으로 판단되는데, GST 제조 비용이 P-25보다 낮기 때문에 경제성 비용 증가에 대한 문제는 없을 것으로 사료된다. 추후 본 연구에서 검토한 저비용 고성능 이형박리제 사용에 따른 미세구조 및 내구특성이 검토되어야 할 것으로 판단된다.

4. 결론

본 연구에서는 광촉매를 이형박리제로 활용하기 위해 나노사이즈의 광촉매(TiO₂)의 혼입 및 분산방안을 검토하고, 질소산화물(NOx) 제거 성능을 평가하여 저비용 고성능 광촉매를 활용한 콘크리트 이형박리제 개발가능성을 확인하고자 하였는데, 그 실험결과와 다음과 같다.

- 1) 광촉매 분산을 위하여 교반기별 성능 테스트를 진행한 결과 고속 교반기일수록 층분리 및 침전현상이 느리게 진행되었지만 안정성이 크게 떨어지는 경향을 보였다.
- 2) 분산형 증점제 적용시 층분리 및 침전현상이 완화된 경향을 보였고, 사용량 20 % 사용시 안정적인 상태를 나타내었다. 일반 고속 교반기에서도 층분리 및 침전현상 없이 안정성이 높아 추후 대량생산에 용이할 것으로 사료된다.
- 3) 광촉매가 분산된 이형박리제를 도포하여 탈형한 시편의 NO 제거율 및 NOx 제거율을 평가한 결과 Plain 대비 200~400 %의 광촉매의 효과를 나타내었다. 광촉매 종류에 따라 성능이 다르게 측정되었는데, P-25가 GST보다 2배의 NO 제거율을 나타내었다. 광촉매의 성능을 증가시키기 위해서는 나노사이즈의 광촉매의 분산성 향상 및 사용량 증가가 필요할 것으로 사료된다. 또한, 저비용 고성능 광촉매를 활용한 이형박리제를 도로구조물 및 노출 콘크리트 표면부에 도포되어 사용하게 된다면, 빛

과 노출한 면적이 크기 때문에 NO 제거 효율을 증
가시킬 수 있을 것으로 판단된다.

References

- [1] I. K. Rhee, J. H. Kim, J. H. Kim, Y. S. Roh, "Sensitivity of NOx Removal on Recycled TiO2 in Cement Mortar", Journal of the Korean Recycled Construction Resources Institute, Vol.4, NO. 4, pp388-395, DEC. 2016.
DOI: <https://doi.org/10.14190/JRCR.2016.4.4.388>
- [2] H. I. Kim, J. J. Park, J. W. Kwark, "Development of Construction Materials and Application Technologies for Particulate Matter Reduction Using Photocatalytic Materials", Jouran of the korean society of civil engineers, Vol.67, NO. 8, pp87~89, Aug. 2019
- [3] J. Lasek, Y. H. Yu, J. C. A. Wu, "Removal of NOx by photocatalytic processes", Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, Vol.14, pp29-52, 2013
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2012.08.002>
- [4] G. J. Park, J. J. Park, J. W. Kwark, S. W. Kim, "Research on the Efficient Manufacturing Method of Photocatalyst Concrete according to the Type and Mixing Ratio of Photocatalyst", Journal of the Korea Institute for Structural Maintenance and Inspection, Vol.23, NO.4, pp69-77, July. 2019.
DOI: <https://doi.org/10.11112/jksmi.2019.23.4.69>
- [5] S. M. Park, L. Chekli, J. B. Kim, S. Mohammad, H. K. Shon, P. S. Kim, W. S. Lee, W. E. Lee, J. H. Kim, "NOx removal of mortar mixed with titania produced from Ti-salt flocculated sludge", Journal of Industrial and Engineering Chemistry, Vol.20, NO.5, pp3851-3856, 2014.

박 종 필(Jong-Pil Park)

[정회원]



- 2013년 2월 : 국립한밭대학교 건축공학과 졸업 (석사)
- 2012년 12월 ~ 현재 : 동남기업 (주) 중앙연구소 선임연구원

<관심분야>

건설재료, 콘크리트

황 병 일(Byoung-II Hwang)

[정회원]



- 2018년 8월~2019년 9월 : JNT INC 연구원
- 2019년 2월 : 우석대학교 건설공학과 (공학석사)
- 2019년 10월 ~ 현재 : 동남기업 (주) 주임연구원

<관심분야>

건설재료, 콘크리트

유 병 현(Byung-Hyun Yoo)

[정회원]



- 2010년 2월 : 아주대학교 건설시스템공학과 (학사)
- 2012년 8월 : 아주대학교 토목공학과 (석사수료)
- 2012년 11월 ~ 현재 : 동남기업 (주) 중앙연구소 선임연구원

<관심분야>

건설재료, 콘크리트

이 동 규(Dong-Gyu Lee)

[정회원]



- 2012년 2월 : 청주대학교 건축공학과 (공학박사)
- 2010년 2월 ~ 2014년 8월 : 동남기업 중앙연구소 선임연구원
- 2014년 8월 ~ 2016년 3월 : 충청대학교 공학기술연구원 선임연구원
- 2016년 4월 ~ 현재 : 동남기업(주) 중앙연구소 책임연구원/연구팀장

<관심분야>

콘크리트, 건축재료 및 시공