

VAE폴리머 혼입률에 따른 광촉매 모르타르 질소산화물(NOx) 저감 성능평가

김재순*, 정덕진

*(주) 제이에이치 에너지

e-mail:JH_energy@naver.com

Photocatalytic Mortar Nitrogen Oxide (NOx) Reduction Performance Evaluation According to
the Addition Rate of Polymer VAE

Jae-Soon Kim*, Duk-Jin Jung

*JH Energy Co.,Ltd

요약

본 연구에서는 광촉매 혼입 모르타르에 폴리머 파우더가 첨가됨에 따라 질소 산화물의 제거율 변화에 대해 연구를 진행하였다. 광촉매를 활용한 미세먼지 저감방안은 국내외적으로 연구가 진행되고 있으며, 본 연구에서는 실내 마감재료로서 내구성 및 부착 성능 향상을 목표로 사용한 폴리머 파우더가 질소산화물 제거율에 미치는 영향에 대해 고찰하였다. 시험 변수로는 폴리머 파우더의 첨가량을 3~12% 첨가하였고 이에 따른 NO 저감량과 물리적 특성에 대해 실험을 진행하였다. 실험 결과 폴리머 파우더 첨가량이 증가함에 따라 압축강도는 다소 저하되었고, 휨강도는 증진되는 결과를 도출할 수 있었다. 폴리머 파우더 첨가량이 증가함에 따라 질소산화물 제거율이 저하되는 결과 도출되었으며, 이는 폴리머 파우더가 수화반응을 통해 필름막이 형성되어 광촉매 표면 노출량을 저감시키는 코팅 현상으로 인하여 발생한다고 사료된다.

In this study, a study was conducted on the change in the removal rate of nitrogen oxides as polymer powder was added to the photo catalyst mixed mortar. A plan to reduce fine dust using photocatalysts is being studied both domestically and internationally, and in this study, the effects of polymer powder used as indoor finishing materials for improving durability and adhesion performance were considered on the rate of nitrogen oxide removal. As a test variable, the added amount of polymer powder was added by 3 to 12% and the resulting NO reduction and physical properties were conducted. Tests polymeric powder in accordance with the recruitment stock increases of Compressive Strength Flexural Strength Capacity was a bit of a drop, and is improving, results can be. Polymeric powder in accordance with the recruitment stock increases of oxides of nitrogen removal efficiency is compromised a result of polymer powder through the hydration reaction is derived, the pilleummak. Photocatalytic coating to reduce the amount of surface exposure and the phenomena occur due to food.

1. 서론

1.1 연구 배경 및 목적

대기 중 미세먼지는 크게 발생원에 따라 구분되며 원인에 따라 직접적인 발생(화산, 산불, 황사, 꽃가루 등)과 간접적인 발생(자동차, 공장에서 연료의 불완전 연소에 의한 2차 반응에 의한 생성)으로 구분될 수 있다.

이에 대한 문제 해결하기 위한 여러 대안 중 광촉매를 활용한 미세먼지 전구물질 제거 방법에 대한 연구가 진행되고 있으나 광촉매 가격 등을 고려할 두께를 최소화할 수 있는 방법으로 활용되는 경우가 많으며 이에 따라 마감 판재 형태 또는 미장(또는 속크리트) 형태로 활용된다.

따라서 토목 및 건축구조물에서 콘크리트의 부착 성능, 균열

등에 대한 저항성을 향상 시키기 위하여 일반적으로 많이 사용되는 방안이 무기질 폴리머 분말을 혼입시키는 방법이나 재료의 특성상 광촉매 반응을 저해할 수 있어 이에 대한 실험을 통해 무기질 폴리머 분말에 의한 광촉매 반응성을 검증하는 것이 본 연구의 목적이다.

2. 실험계획 및 방법

2.1 실험계획

본 연구에서는 폴리머 분말 혼합 광촉매 모르타르를 제작하여 산화질소(NO) 제거 성능 평가를 중점적으로 진행할 계획이다. 변수는 기준 비교변수를 포함한 5가지 변수로써 각각의 시편을 1조(3개)를 제작하여 실험이 진행되었다. 또한, 시험 시 재령은 모르타르 KS 규격에 의거하여 28일 재령으로 진행되었다. 아래의 표 1은 시험에 적용한 평가방법이다.

[표 1] Standard test method

구분	규격	재령(일)
압축강도	KS F ISO 679	28
휨강도	KS F ISO 679	
질소산화물 제거	KS L ISO 22197-1	
Flow Test	KS F 2594	0

2.2 실험재료

2.2.1 시멘트 및 잔골재

시멘트는 KS L 5204 규격에 의거 부합하는 국내 C사 백색 포틀랜드 시멘트를 사용하였고, 잔골재는 A사 호주산 5호 표준 규사를 사용하였다.

2.2.2 광촉매

광촉매(비표면적 76m²/g, 겉보기 밀도 0.45g/ml, 결정구조 Anatase형)이며 시멘트 중량 대비 15%로 고정하였다. 화학적 특성으로 다음 표 2와 같다.

[표 2] Chemical properties of photocatalyst

Divide	Measure	NP-400
Crystal phase	Anatase	
Particle Size	mm	20~30
Specific Surface Area	m ² /g	60~70
ISO Test(NOx removal)	μmol	0.94
Photocatalytic Activity(Self-test Method)	%	>0.99
Apparent Density	g/ml	0.45

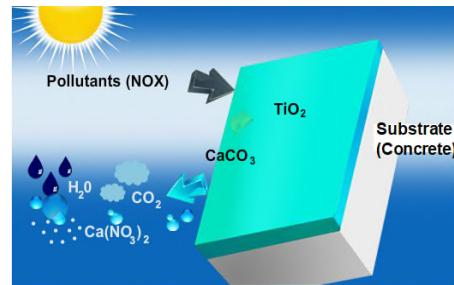
2.2.3 VAE폴리머 분말

분말 수지라고도 불리는 폴리머 분말은 액상 수지를 스프레이 건조하여 제조한 분산 물질로써 물에 분산시키면 안전한 액상수지가 되는 제품이다. 물에 분산된 분말 수지는 건조 후 물에 녹지 않는 비가역적인 폴리머 필름을 형성하고, 액상 수지와 같이 시멘트와 혼합 사용되어 인장, 휨강도 등을 향상시키며 PVC, 목재, 금속표면 등 유기 또는 무기계 바탕재와 접착력을 증가시키는 역학을 한다[1].

2.3 광촉매 및 폴리머 경화 메커니즘

2.3.1 광촉매 메커니즘

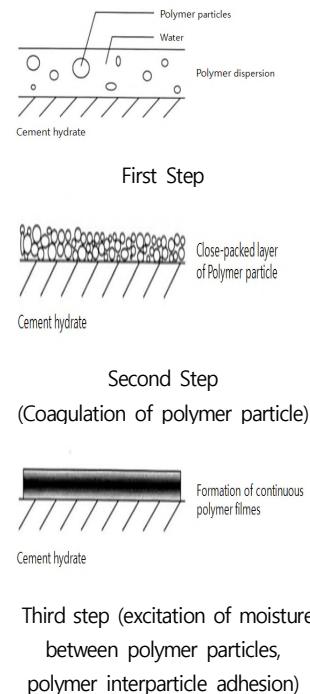
광촉매의 사용 목적은 대기 중 미세먼지의 전구물질인 질소산화물(NOx), 휘발성 유기화합물(VOCs), 황산화물(SOx), 암모니아(NH₃) 등을 분해, 흡착을 통해 제거함으로써 대기 중 미세먼지 총량을 저감할 수 있는 성능을 갖고 있다. 아래의 그림 1은 전구물질 흡착성능 메커니즘이다.



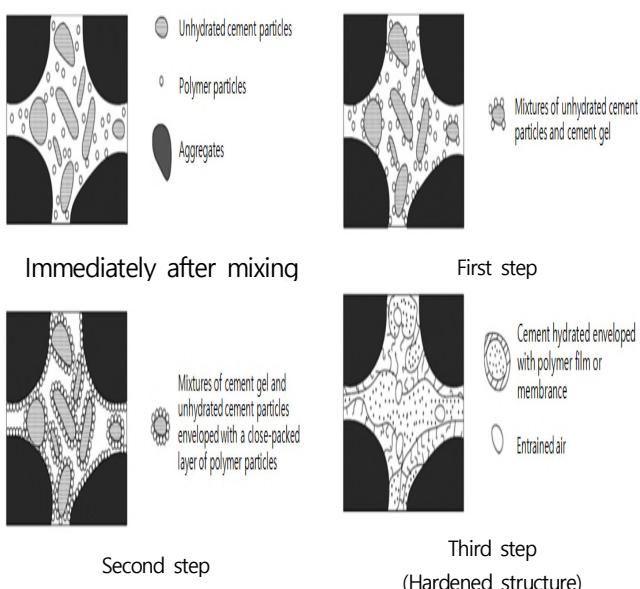
[그림 1] Mechanism for reducing airborne fine dust precursor

2.3.2 폴리머 경화 메커니즘

폴리머 시멘트 모르타르의 결합은 시멘트 수화반응과 폴리머 필름 형성 과정에 영향을 미친다. 시멘트 수화물에서의 폴리머 필름 형성 과정은 그림 2에[2] 나타낸 것과 같이 시멘트 수화물의 표면에 폴리머 입자와 물이 폴리머 디스퍼전을 형성하고 폴리머 입자 간의 응집이 일어나면서 수분이 이탈되고 폴리머 입자가 합착이 이루어지는 과정을 통하여 수화물 표면이 폴리머 필름이 형성된다. 일반적으로 시멘트 수화반응은 폴리머 결합 반응 보다 먼저 일어나며 전체적인 폴리머 시멘트 모르타르의 경화는 그림 3에 나타난 것과 같이 3단계 과정에 의해 이루어 진다[3].



[그림 2] Polymer Film Forming Mechanism in Cement Hydrate



[그림 3] Combinergic tissue forming model of polymer and cement

(1) 제 1단계

폴리머를 시멘트와 혼합하게 되면 폴리머 입자는 시멘트 페이스트 상에 균질하게 분산된다. 폴리머 입자는 시멘트 겔과 미 수화 입자 혼합물들 표면에 자리하게 된다 [3].

(2) 제 2단계

시멘트 겔 구조의 성자에 따라 폴리머 입자는 점차 모세관 기공에 접착하게 된다. 시멘트 수화가 진행되면서 모세관 수는 감소하고 폴리머 입자들은 시멘트 혼합물과 골재 표면의 실리케이트와 접착이 이뤄진다 [3].

(3) 제 3단계

시멘트 수화에 의해 수분이 감소되어 시멘트 수화물로 밀집된 폴리머 입자는 연속적인 필름을 이루게 되며 시멘트 수화물상 전체에 스며드는 폴리머 시멘트 복합체를 형성한다. 폴리머 시멘트가 경화될 때는 시멘트 수화와 폴리머 필름의 형성이 동시에 진행되어 폴리머 망상 구조를 포함한 일체화된 메트릭스 상, 즉 유무기 하이브리드 결합재 상이 형성된다 [3].

2.3 배합설계

실험 변수로는 폴리머 분말을 기준 0, 3, 6, 9, 12%로 설정하였고, 현장 배합을 고려하여 변수에 따른 시멘트 중량을 조정하였다. 모르타르의 특성상 시멘트(1) : 골재(3) : 물(0.5)을 기준으로 하며 작업 성능 향상을 위해 Flow 160±20mm 범위 내 실험이 진행되었다. 재료 성능의 편차를 최소화하기 위해 Flow는 감수제를 추가 혼입하였다. 광축매는 단위중량 대비 15%로 고정했고, 이는 선행연구를 통해 최적 및 경제성을 고려하였다. 아래의 표 3은 본 연구에서 활용된 배합표이다.

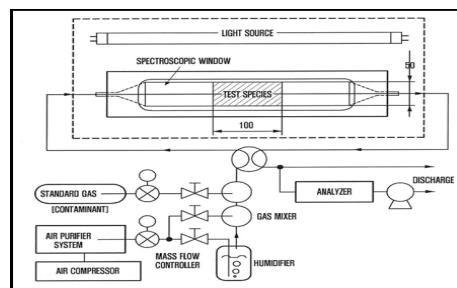
[표 3] Mix Design table

변수	S(kg)	C(kg)	W(kg)	PP(g)	TiO ₂ (g)	SP(g)
PP-0		1		0		6
PP-3		0.97		30		6
PP-6	3	0.94	0.55	60	150	8
PP-9		0.91		90		10
PP-12		0.88		120		11

2.4 시험 방법

2.4.1 질소산화물 제거 (KS L ISO 22197-1)

본 시험은 ISO 평가 방법에 의거하여 성능 평가를 진행하였다. 시험체의 규격은 100mm(길이) x 50mm(높이) x 50mm(폭)이며, 전처리를 위해 시편제작 후 양생을 진행하였다. 전처리는 제작 시편의 유기물을 분해하기 위해 24시간 동안 UV 램프로 조사하였고, 조사 시 광원은 10W/m² 이상이 되도록 설정하였다. 다음으로 탈이온수에 2시간 이상을 침수시킨 뒤 유해물질 흡착이 안되는 실온에 방치하여 건조로(70°C)로 이동 후 건조를 진행하였다. 시험 시 사용된 가스는 표준가스로 써 10ppm의 NO가스를 활용하였다. 시험 진행은 10분간 암흑 상태에서 질소 가스(습도 50±5%)를 흘려보낸 후 시편에 흡착할 수 있게 한 뒤 UV조명(10W/m²)을 설정하여 3시간 동안 측정하여 부피분율을 평가하였다. 각각의 변수별 시편 3개를 측정한 뒤 평균값으로 나타내었다. 아래의 그림 4는 시험 구축 환경을 보여준다.



[그림 4] NOx Removal Experimental Mimetic Diagram

2.4.2 압축 및 휨강도 시험 (KS L ISO 679)

압축 및 휨강도 시험 시 시편의 규격은 40x40x160mm인 각주형 공시체로 제작되었고, 재령을 28일 기준으로 양생 후 시험이 진행되었다.

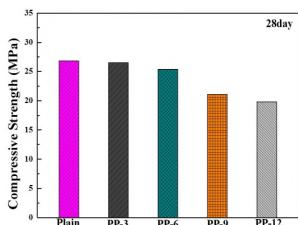
2.5 시험 결과 및 분석

2.5.1 압축 및 휨강도 시험 결과

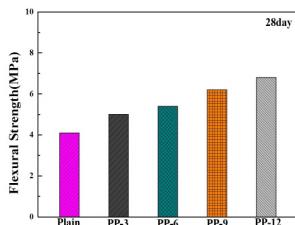
재령 28일 기준 압축강도 시험 결과는 아래 그림 5과 같다. 기준 Plain 변수와 PP-3에서 각각 26.8, 26.5MPa로 측정되었으나, 기존 모르타르 대비 강도 발현이 어려웠다. 이는 광축매 자체가 나노 사이즈로 혼입률이 시멘트 대비 15%를 함유하고 있어 모르타르 내부에 광축매의 분산이 원활하지 못한 것으로 사료된다. 또한, 폴리머 혼입률이 높아질수록 압축강도가 Plain 변수 대비 PP-9, PP-12 변수에서 74~79%로 낮게 측정되었다. 강도 저하의 원인으로 시멘트 수화 과정에서 폴리머는 폴리머 필름 막을 형성하게 되고 이는 압축강도에 영향을 직접적으로 간접하지 않으며(Ohama: 1995), 필름 막을 형성하면서 수분을 소량 함유해 혼입률이 증가할수록 지속적으로 강도 저하가 나타날 것으로 판단된다.

다음으로는 아래 그림 6과 같이 휨강도 결과와 같다. 압축강도와 상반된 결과를 얻을 수 있었다. 기준 Plain 변수에서 가장 낮은 휨강도 4.1MPa가 나타났으며, 폴리머 혼입률이 증가될수록 휨강도는 선형적으로 상승하였다. 기본적으로 Plain 변수 대비 낮게는 120~130%까지 증가율이 평가되었고, PP-9, PP-12 변수에서 최대 150~160%까지 휨강도가 급격히 향상되

었다. 이러한 현상은 폴리머의 필름막 형성에 따른 모르타르 내부 조직의 결합력 증가와 인장강도 개선 등의 현상으로 증가되었다고 판단되며, 본 연구에서 사용된 단 입도의 미세 규사로 더욱 충진 된 효과를 얻었을 것으로 사료된다.



[그림 5] Compressive Strength

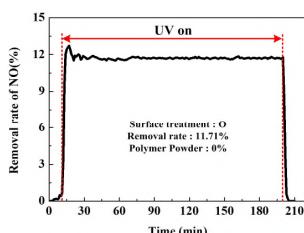


[그림 6] Flexural Rigidity

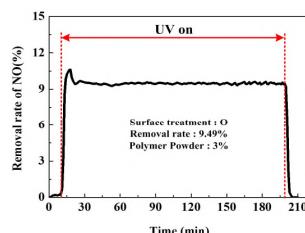
2.5.2 질소산화물(NOx) 시험 결과

KS L ISO 22197-1 시험 방법에 의거하여 성능 평가를 진행한 결과 Plain 변수에서 가장 높은 11.71% 제거율이 나타났다. 이는 폴리머 분말 함량이 증가함에 따라 측정 시험편 표면에 광촉매의 노출이 제대로 이루어지지 않고 내부에 폴리머와 결합이 되었을 것으로 사료 된다.

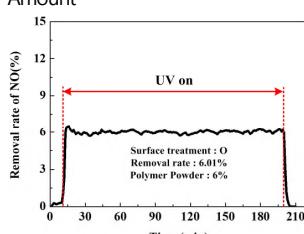
시험편에 산화질소 흡착량은 Plain 변수 대비 PP-3 변수는 약 81% 저감 성능을 확보할 수 있었고, PP-6, PP-9 변수는 각각 50, 30% 성능이 나타났다. PP-12 변수는 약 13% 저감 성능을 구현하였다. 폴리머 혼입률이 증가함에 따라 PP-6 변수에서 저감 성능이 급격히 저하되는 것을 확인할 수 있었으며, 이는 폴리머 분말이 내부 수화반응을 거치면서 생성되는 필름막이 광촉매와도 결합하여 광촉매 표면에 막이 형성되어 코팅 되고, 저감 성능이 저하됨을 것으로 판단된다. 향후 광촉매를 혼입한 모르타르 또는 콘크리트를 제작할 시 폴리머 분말을 반드시 적용된다고 판단되면 최대 3%까지 사용할 수 있을 것으로 사료된다. 끝으로 그림7 ~ 12는 광촉매와 폴리머 분말 상관관계식을 나타냈다.



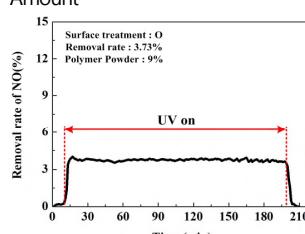
[그림 7] Plain No Variable Removal Amount



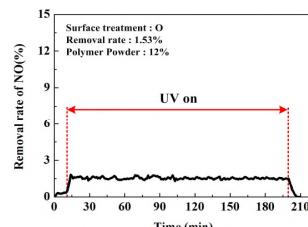
[그림 8] PP-3 No Variable Removal Amount



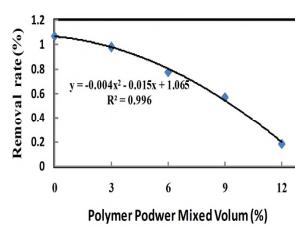
[그림 9] PP-6 No Variable Removal Amount



[그림 10] PP-9 No Variable Removal Amount



[그림 11] PP-12 No Variable Removal Amount



[그림 12] Poymer Mixing NO Removal Rate Correlation

3. 결론

VAE 폴리머 혼입률에 따른 광촉매 모르타르 질소산화물(NOx) 저감 성능 역학적 특성 분석과 질소산화물 제거 시험을 실시하여 다음과 같은 결과를 도출할 수 있었다.

- 1) 압축강도 측정 결과 폴리머 혼입률이 높아질수록 압축강도가 Plain 변수 대비 PP-9, PP-12 변수에서 74~79%로 낮게 측정되었다. 강도 저하의 원인으로 시멘트 수화 과정 중 폴리머의 필름막 형성으로 수분을 소량 함유하여 혼입률이 증가 할수록 지속적으로 강도가 저하되는 것으로 사료된다.

- 2) 휨강도 측정 결과 기존 Plain 변수 대비 PP-9, PP-12 변수에서 120~130%까지 급격히 향상되는 압축강도와 상반된 결과를 보였다. 강도 증가의 원인으로는 필름막 형성에 따른 모르타르 내부 조직의 결합력 증가와 인장강도 개선 등의 현상으로 사료된다.

- 3) 질소산화물(NOx) 성능 평가를 진행 한 결과 Plain 변수에서 가장 높은 제거율 11.71%를 나타냈으며 폴리머 혼입량이 증가할수록 NOx 저감 성능이 저하되는 것을 확인할 수 있었다. 폴리머 파우더가 수화반응을 통하여 필름막이 형성되어 저감시키는 코팅 현상으로 인하여 폴리머 혼입양 증가에 따라 저감 성능이 저하 되는 것으로 사료 된다.

이와 같은 연구 결과를 보아 VAE 폴리머 혼입 시 질소 산화물(NOx) 제거 성능이 저하되는 것을 확인할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 국토교통부(국토교통과학기술진흥원)의 건설 기술 연구사업 “저비용 고성능 광촉매를 활용한 미세먼지 저감 건설기술 개발(20SCIP-B149189-03)”의 지원을 받아 작성된 논문입니다.

참고문헌

- [1] Mung Ho Park, “Rheology Properties of Cellular Sprayed Concrete Byadding Powder, 2016.
- [2] Irja Piirma, “Emulsion Polymerization” The University of Akron, 1982.
- [3] Ohama, Y “Study on properties and Mis Proportioning of Polymer-Modified Mortars For Buildings,” 1973.