

총유기탄소 분석을 위한 유리섬유를 이용한 이산화티타늄 광촉매 반응

박범근¹ · 이영진¹ · 신정희¹ · 백종후^{1,+}

TiO₂ Photocatalytic Reaction on Glass Fiber for Total Organic Carbon Analysis

Buem Keun Park¹, Young-Jin Lee¹, Jeong Hee Shin¹, and Jong-Hoo Paik^{1,+}

Abstract

Currently, the demand for real-time monitoring of water quality has increased dramatically. Total organic carbon (TOC) analysis is a suitable method for real-time analysis compared with conventional biochemical oxygen demand (BOD) and chemical oxygen demand (COD) methods in terms of analysis time. However, this method is expensive because of the complicated internal processes involved. The photocatalytic titanium dioxide (TiO₂)-based TOC method is simpler as it omits more than three preprocessing steps. This is because it reacts only with organic carbon (OC) without extra processes. We optimized the rate between the TiO₂ photocatalyst and binder solution and the TiO₂ concentration. The efficiency was investigated under 365 nm UV exposure onto a TiO₂ coated substrate. The optimized conditions were sufficient to apply a real-time monitoring system for water quality with a short reaction time (within 10 min). We expect that it can be applied in a wide range of water quality monitoring industries.

Keywords: Total organic carbon, Titanium dioxide, Glass fiber structure, Water quality analyze

1. 서 론

물속의 유기화합물은 수질 악화의 주요인으로 수질오염 원인 물질 중의 하나이다. 과거와 달리 산업이 발달함에 따라 물속의 유기화합물의 종류가 생물학적으로 분해가 되는 생분해성 물질에서 난분해성 물질로 유기물질의 종류가 변화하였다[1,2]. 이런 변화로 인해 기존의 수질 분석 방법인 간접적인 유기화합물 측정 방법인 생화학적 산소요구량 (Biochemical oxygen demand, BOD), 화학적 산소요구량 (Chemical oxygen demand, COD)에서 직접적인 유기화합물 측정 방법인 총유기탄소(Total Organic Carbon, TOC) 분석으로 수질 분석 방법이 변화하고 있다[3].

BOD의 경우 호기성 미생물이 물속에 있는 유기물을 분해할 때 사용하는 산소의 양을 계산하여 유기화합물을 정량화한다. 시료를 5일에 걸쳐 방치하여 측정하기 때문에 많은 시간이 소요되어 실시간 수질 분석에는 적합하지 않다[4,5]. COD의 경우

BOD와 같이 수질 평가를 하는 주요 항목이며 황산(Sulfuric acid, H₂SO₄)과 산화제인 과망간산칼륨(Potassium permanganate, KMnO₄), 중크롬산칼륨(Potassium dichromate, K₂Cr₂O₇)을 사용하여 물을 산화시켜 소모되는 산화제의 양을 환산하는 방식으로 유기화합물을 측정하는 분석 방법이다[6]. 이런 방식들은 물속에 포함된 물질의 특성에 따라 실제 물에 포함된 난분해성 물질들로 인해 유기화합물의 양보다 낮은 측정값을 얻게 된다. 또한, COD 측정을 위해 중금속 산화물들이 사용되어 2차 환경오염의 우려가 있을 수 있다[7]. 이러한 문제로 물속 유기화합물을 직접 측정하는 총 유기탄소 (Total Organic Carbon, TOC) 분석을 통해 유기화합물을 측정하는 것이 더 정확하게 측정이 가능하다.

Fig. 1은 기존의 TOC 분석 방법을 나타낸 것이다. 기존의 TOC 분석법에는 무기 탄소를 사전에 제거하여 유기탄소를 측정하는 비정화성유기탄소 (Nonpurgeable organic carbon, NPOC) 측정법과 무기탄소를 측정한 후에 총 탄소에서 감하여 총유기탄소의 양을 측정하는 가감법 (Total carbon - Inorganic carbon, TC - IC)으로 구분할 수 있다[8]. NPOC 측정법을 사용하기 위해서는 무기탄소 제거에 산을 사용하여 샘플링 물을 산화시켜야 하기 때문에 산을 통한 추가적인 화학 안전사고의 우려도 있다. 또한 Fig. 1에 표시한 것과 같이 분석 프로세스가 복잡하고, 고온연소방식으로 이산화탄소 (Carbon Dioxide, CO₂)를 발생시키기 때문에 680°C 이상의 고온 사용에 많은 에너지가 필요하다[8]. 상용화된 TOC 분석기의 경우, 실험실 규모에서의 분석 용도에는 사용할 수 있지만, 실시간으로 수질 분석을 위한 장비

¹ 한국세라믹기술원 소재융합고도화연구본부(Advanced Materials Convergence R&D Division, Korea Institute of Ceramic Engineering & Technology)
101, Soho-ro, Jinju 52851, Korea

⁺Corresponding author: jhpaik@kicet.re.kr

(Received: Jan. 22, 2022, Revised: Mar. 17, 2022, Accepted: Mar. 18, 2022)

This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License(<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

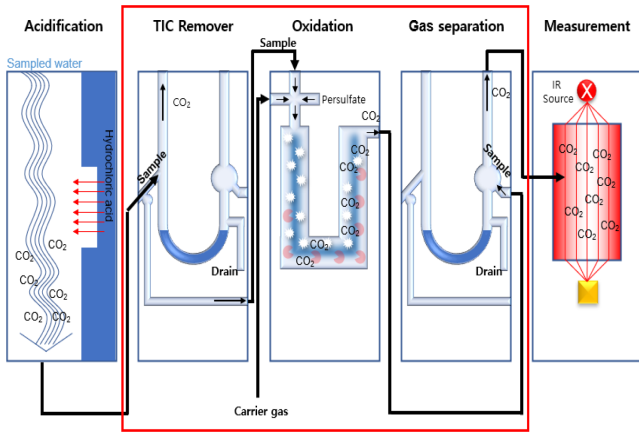


Fig. 1. TOC analysis process.

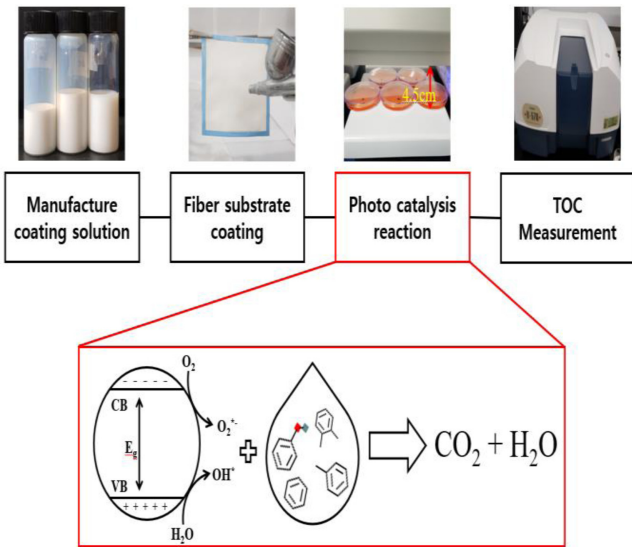


Fig. 2. TOC water quality analysis method with photocatalytic reaction.

로는 장비 사이즈가 크고 가격이 비싼 문제가 있다.

이런 문제를 해결하기 위해 Fig. 2에 나타난 것과 같이 이산화티타늄 (Titanium dioxide, TiO₂)을 코팅하고 자외선(Ultraviolet ray, UV)을 조사하여 광촉매 반응(Photocatalyst)을 활용한 새로운 TOC분석 방법을 제안하였으며[9], 이러한 광촉매 반응을 이용하면 TOC 분석기 구조가 간단해지고 장비 부피도 획기적으로 줄일 수 있다[10]. 기존의 간접 측정 방법으로 측정하기 어려운 난분해성 물질들을 직접 측정을 통해서 정확한 분석이 가능하며 필요로 하는 시료의 양 또한 적어 측정 시료로 인한 2차 오염의 가능성도 작아지고, 기존에 며칠씩 걸리던 측정시간도 1시간 이내로 확연히 줄일 수 있다.

하지만 제안했던 방식에서 사용한 폴리프로필렌 (Polypropylene, PP) 기관에서 TiO₂와 반응해서 CO₂가 발생하는 문제점을 발견하였다. 이 논문에서는 이러한 문제를 해결하기 위해 TiO₂와 광촉매 반응이 일어나지 않는 기관으로 변경하여 더욱 정확한 수

질 분석 장치로 개발이 가능하도록 제안한다.

2. 실험 방법

2.1 유기탄소 분석을 위한 CO₂ 발생용 TiO₂ 광촉매 코팅 기관 제작

기존에 사용했던 폴리프로필렌 재질의 섬유기관에서 광촉매 반응이 일어나 실제 수중에 포함된 유기탄소의 양보다 더 많은 양의 유기탄소가 측정되는 문제점을 개선하기 위해 유리섬유 기관으로 변경하여 제작하였다. 유리섬유 기관의 적용으로 기존 방식의 문제점이 개선되고, 기관의 유연한 특성 때문에 다양한 표면 환경에 적용 가능하다는 장점이 있다.

코팅용액은 무수 이소프로판올 알콜 (2-propanol anhydrous, IPA, ALDRICH, 99.5%)과 테트라에틸 규산염 광물 (Tetraethyl ortho silicate, DEAJUNG, 99.5%)과 페닐트라이메톡시실레인(Phenyl trimethoxysilane, ALDRICH, 99.5%)을 교반하여 제조하였다. 제조된 용액에 질산 (Nitric acid, DEAJUNG, 60%)을 추가로 넣어주면서 24시간 교반 후 60°C의 열을 가하며 24시간을 추가로 교반하여 코팅 바인더 용액을 합성하였다[11]. 합성된 코팅 바인더 용액에 TiO₂(Degussa, p25) 분말을 넣어 코팅 용액을 제작하였다. 바인더 용액과 TiO₂농도 변화에 따른 광촉매 특성을 분석하기 위해서 바인더 용액은 40%, 60%, 80%, 100% 농도로 에탄올에 희석하여 실험하였으며 TiO₂ 농도는 0.1 wt%, 1 wt%, 10 wt%로 조절하여 코팅 용액을 제조하였다.

2.2 TiO₂ 광촉매 섬유기관 코팅

앞서 제작한 코팅 용액을 섬유기관에 스프레이 코팅을 하였다. 섬유 기관은 유리(Glass) 소재의 상용 섬유 기관을 사용하였으며 기관의 크기는 45 × 55 mm의 사이즈로 코팅하였다. 코팅은 0.1 MPa의 압력으로 25 cm의 거리에서 한 면에 1 mL씩 코팅 후 80°C 오븐에서 10분 건조하고, 반대 면에도 같은 방식으로 진행하였다.

섬유기관의 코팅여부는 광학현미경 (Optical microscope, BX51, OLYMPUS)을 통해 확인하였으며, Fig. 3에 나타내었다.

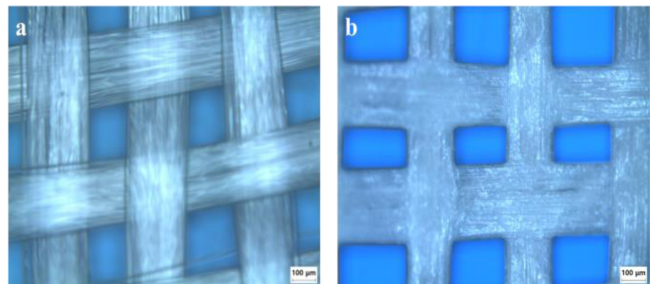


Fig. 3. Optical microscope image of fiber (a) before coating (b) after coating.

2.3 광촉매 반응 효율 비교 방법

6 W 출력의 365 nm의 UV light (VL-4.L, VILBER)를 4.5 cm 거리의 유격을 두고 조사하여 광촉매 반응 효율을 비교하였다. 메틸레드 (Methyl Red, MR)를 사용하여 반응 효율을 비교하였으며, 메틸레드 용액은 0.1 mM 농도로 희석하여 10 mL씩 사용하였다[10]. UV/VIS/NIR Spectrophotometer (V-570, JAS.CO)를 통해 특정 파장(500 nm)에서의 흡광도를 비교하여 광촉매 반응 효율을 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 바인더 용액의 농도에 따른 코팅 성능 비교

Fig. 4는 바인더 농도에 따른 기판에 코팅된 바인더의 모습과 무게 증가를 나타낸 것이다.

바인더 용액은 에탄올과 희석하여 20%, 40%, 60%, 80%, 100%의 농도로 앞, 뒷면 각 3 mL씩 코팅 후 증가하는 섬유 무게를 측정하여 코팅 성능을 비교해 보았다.

바인더의 양이 증가할수록 유리섬유의 무게가 증가하는 것을 확인하였으나, 80%와 100%의 바인더 코팅에서 코팅 섬유에 응집이 일어나 섬유를 막는 것을 확인하였다. 코팅 시 응집이 일어나면 균일하게 코팅되지 않으므로 바인더 농도는 60%로 고정하여 실험을 진행하였다.

3.2. TiO₂ 농도에 따른 광촉매 효율 비교

Fig. 5는 시간에 따른 TiO₂농도별 광촉매 반응 효율을 나타낸 것이다. 앞의 결과를 반영하여 바인더 농도를 60%로 하고 0.1 wt%, 1 wt%, 10 wt%의 TiO₂ 농도로 섬유를 코팅하였다.

TiO₂ 농도에 따른 광촉매 효율을 결과, TiO₂ 농도가 높아질수

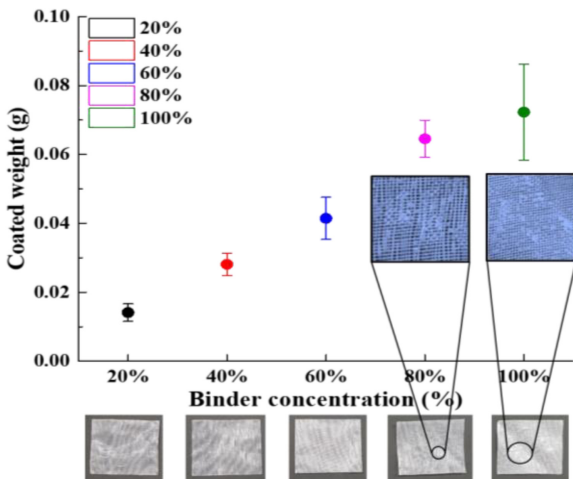


Fig. 4. Glass fiber weight change according to binder concentration.

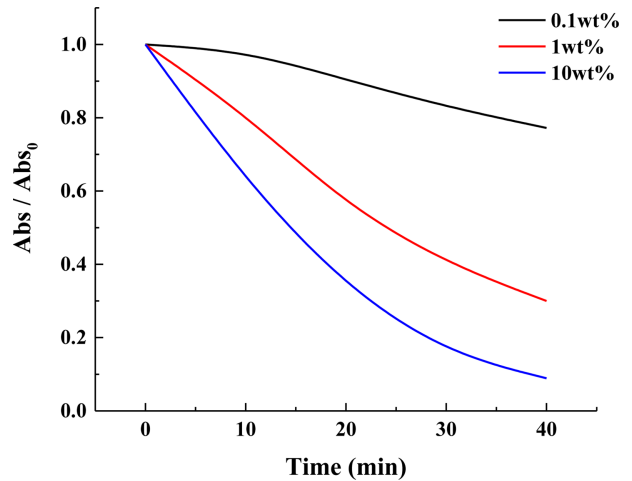


Fig. 5. MR absorbance change according to TiO₂ concentration with time.

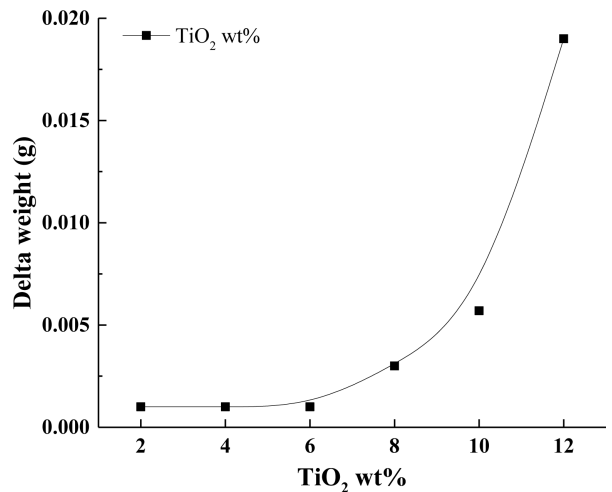


Fig. 6. Comparison of substrate weight reduction due to peeling after coating by TiO₂ concentration.

록 광촉매 효율이 향상되는 것을 확인하였다. 반응 시간이 길어질수록 Abs/Abs₀의 감소율이 줄어들어 가는 것을 확인하였다. 감소율이 줄어들어 가는 것은 반응시키는 MR의 유기물이 분해되어 반응 효율이 감소하는 것으로 판단된다. 하지만 10 wt% 코팅의 경우 코팅 기판에서 TiO₂가 일부 박리되는 것이 확인되었다.

TiO₂가 박리되는 농도를 확인하기 위해 2 wt%, 4 wt%, 6 wt%, 8 wt%, 10 wt%, 12 wt%의 농도로 코팅을 하여 코팅 직후의 무게와 기판을 가볍게 흔든 후의 무게 변화를 측정하였다.

Fig. 6은 TiO₂ 농도변화에 따른 코팅 후 섬유에서 떨어진 분말 무게를 측정하여 박리 정도를 비교한 그래프이다. 8wt% 이상에서 TiO₂가 박리되는 것을 확인하였다.

Fig. 7은 6 wt% 이하에서 TiO₂ 농도별 광촉매 효율을 비교한 그래프이며 TiO₂ 농도가 증가할수록 광촉매 효율이 향상하는 것을 확인하였다.

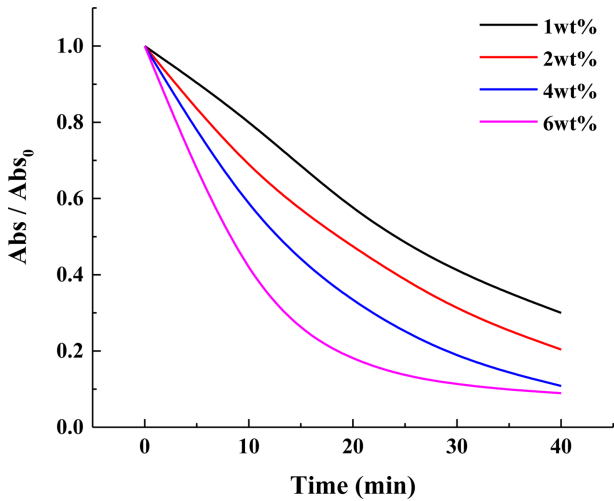


Fig. 7. TiO₂ rate of change in absorbance due to MR decomposition over time by concentration.

Table 1. Change in weight after coating the fiber substrate.

Coating amount	Coated weight (g)
1 mL	0.024
2 mL	0.0465
3 mL	0.0801
4 mL	0.1152

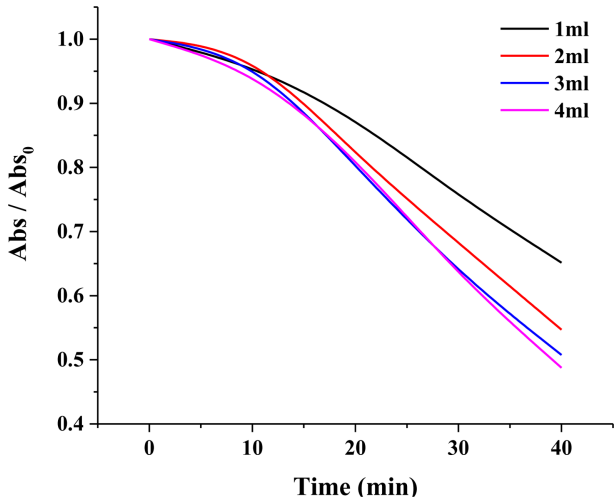


Fig. 8. Photocatalyst efficiency change according to the amount of coating solution.

바인더 농도 60%와 TiO₂ 6 wt%의 조건에서 가장 좋은 광촉매 효율을 보였으며, 이러한 조건에서 코팅액 양에 따른 광촉매 효율을 비교해 보았다.

Table 1에 코팅 후 기판의 무게 변화를 나타나 있으며, 코팅 용액의 양을 증가시킬수록 비례적으로 무게가 증가하였다.

Fig. 8은 코팅용액 양에 따른 광촉매 효율 변화를 나타낸 것으로 실제 TOC 장치를 설계하여 MR의 Abs/Abs₀의 감소율을

비교하여 보았다. 설계한 장치의 경우 기존 장치들보다 광량이 부족하여 반응 시작 10분 후부터 본격적인 반응이 일어났다. 코팅용액 양의 변화에 따른 광촉매 반응 효율은 3 mL까지 증가하였으며, 4 mL 코팅 시 광촉매 반응 효율 변화 차이가 미비하여, 3 mL 코팅액이 최적으로 판단하였다.

4. 결 론

본 연구는 광촉매방식의 TOC 분석에서 유리섬유 기판을 이용하여 기존 PP기판 자체에서 CO₂가 발생하는 문제를 개선하는 방법을 제안하였다. 제안된 유리섬유 기판을 이용한 광촉매 반응은 TiO₂ 농도가 6 wt%까지 증가할수록 광촉매 효율이 향상하는 것을 확인하였다. 코팅 용액의 바인더 양과 TiO₂ 농도 변화에 따른 광촉매 반응을 분석하였으며, 그 결과 60%의 바인더와 6 wt%의 TiO₂ 농도에서 앞, 뒷면 각 3mL씩 코팅할 때 최적의 효율을 보이는 것을 확인하였다.

이 방식을 사용하면 기존의 분석 방식에 비해 짧은 측정시간, 낮은 에너지 소모 간단한 공정과정으로 새로운 TOC 분석장비의 제작이 가능할 것으로 판단되며 기존의 산을 사용하여 화학적으로 물을 산화시키던 방식에 비해 더욱 친환경적인 방식의 수질 분석 방법이 될 것이라 기대된다.

감사의 글

본 연구는 2020년도 환경부 환경기술개발사업 ‘상하수도 혁신기술개발사업 (No. RE202001418)’의 지원을 받아 수행되었다.

REFERENCES

- [1] J. H. Park, B. K. Park, J. K. Lee, and D. H. Rhew, “Necessity of Refractory Organic Matters Management in Total Maximum Daily Loads (TMDLs)”, *J. Korean Soc. Water Environ.*, Vol. 29, No. 3, pp. 393-399, 2013.
- [2] I. K. Choi, J. H. Kim, J. K. Im, T. J. Park, S. Y. Kim, D. H. Son, I. A. Huh, D. H. Rhew, and S. J. Yu, “Application of TOC Standards for Managing Refractory Organic Compounds in Industrial Wastewater”, *J. Korean Soc. Water Environ.*, Vol. 31, No. 1, pp. 29-34, 2015.
- [3] G. Visco, L. Campanella, and V. Nobili, “Organic carbons and TOC in waters: an overview of the international norm for its measurements”, *Microchem. J.*, Vol. 79, No. 1-2, pp. 185-191, 2005.
- [4] J. K. Kim, J. C. Jung, and T. J. Kim, “A Study on Measurement of Biochemical Oxygen Demand of Livestock Wastewater”, *J. Applied Micromagnetic Energy*, Vol. 3, No. 1, pp. 7-11, 2005.
- [5] S. Jouanneau, L. Recoules, M. J. Durand, A. Boukabache,

- V. Picot, Y. Primault, A. Lakel, M. Sengelin, B. Barillon, and G. Thouand, "Methods for assessing biochemical oxygen demand (BOD): A review", *Wat. Res.*, Vol. 49, pp. 62-82, 2014.
- [6] D. Mamais, D. Jenkins, and P. Prrr, "A rapid physical-chemical method for the determination of readily biodegradable soluble COD in municipal wastewater", *Wat. Res.*, Vol. 27, No. 1, pp. 195-197, 1993.
- [7] S. H. Choi, M. E. Jeong, K. Y. Joo, Y. J. Choi, N. N. Yoon, J. S. Kwak, J. H. Lee, Y. R. Kim and D. Y. Jeon, "Study on Correlations between Total Organic Carbon and Organic Matter Indexes in Industrial Wastewater from Busan", *J. Environ. Anal.*, Vol. 23, No. 1, pp. 1-8, 2020.
- [8] B. A. Schumacher, "Methods for the determination of total organic carbon (TOC) in soils and sediments", *NCEA-C-1282*, Washington, DC, pp.1-23, 2002.
- [9] B. K. Park, S. M. Kim, Y. J. Lee, J. H. Paik and J. H. Shin, "The method for total organic carbon analysis employing TiO₂ photocatalyst", *J. Sens. Sci. Technol.*, Vol. 30, No. 5, pp. 320-325, 2021.
- [10] S. D. Kim, D. G. Jung, S. Y. Kwon, Y. C. Choi, J. Y. Lee, S. M. Koo, and S. H. Kong, "Total Organic Carbon Analysis Chip Based on Photocatalytic Reaction", *J. Sens. Sci. Technol.*, Vol. 29, No. 2, pp. 128-132, 2020.
- [11] J. Y. Kim, J. S. Lee, J. H. Hwang, T. Y. Lim, M. J. Lee, S. K. Hyun, and J. H. Kim, "Fabrication of Hydrophobic Anti-reflection Coating Film by Using Sol-gel Method", *Korean J. Mater. Res.*, Vol. 24, No. 12, pp. 689-693, 2014.