침철석과 자외선 LED를 이용한 아비산염의 광촉매 산화 Photocatalytic Oxidation of Arsenite Using Goethite and UV LED

전지훈 · 김성희 · 이상우 · 김순오[†]
Ji-Hun Jeon · Seong-Hee Kim · Sang-Woo Lee · Soon-Oh Kim[†]

경상대학교 지질과학과 및 기초과학연구소(RINS)

Department of Earth and Environmental Science and Research Institute of Natural Science (RINS),
Gyeongsang National University (GNU)

(Received October 7, 2016; Revised January 3, 2017; Accepted January 16, 2017)

Abstract : Arsenic (As) has been considered as the most toxic one among various hazardous materials and As contamination can be caused naturally and anthropogenically. Major forms of arsenic in groundwater are arsenite [As(III)] and/or arsenate [As(V)], depending on redox condition: arsenite and arsenate are predominant in reduced and oxidized environments, respectively. Because arsenite is much more toxic and mobile than arsenate, there have been a number of studies on the reduction of its toxicity through oxidation of As(III) to As(V) . This study was initiated to develop photocatalytic oxidation process for treatment of groundwater contaminated with arsenite. The performance of two types of light sources (UV lamp and UV LED) was compared and the feasibility of goethite as a photocatalyst was evaluated. The highest removal efficiency of the process was achieved at a goethite dose of 0.05 g/L. Based on the comparison of oxidation efficiencies of arsenite between two light sources, the apparent performance of UV LED was inferior to that of UV lamp. However, when the results were appraised on the basis of their emitting UV irradiation, the higher performance was achieved by UV LED than by UV lamp. This study demonstrates that environmentally friendly process of goethite-catalytic photo-oxidation without any addition of foreign catalyst is feasible for the reduction of arsenite in groundwater containing naturally-occurring goethite. In addition, this study confirms that UV LED can be used in the photo-oxidation of arsenite as an alternative light source of UV lamp to remedy the drawbacks of UV lamp, such as long stabilization time, high electrical power consumption, short lifespan, and high heat output requiring large cooling facilities.

Key Words : Arsenite [As(III)], Arsenate [As(V)], Photocatalytic Oxidation, UV Lamp, UV LED, Goethite

요약 : 비소는 다양한 유해물질들 중 독성이 가장 크다고 알려져 있으며, 자연발생 또는 인간의 활동으로부터 비소오염이 야기될 수 있다. 지하수 내 비소는 환원 환경에서 아비산염, 산화 환경에서 비산염 형태로 존재한다. 아비산염은 비산염보다 독성이 강하고 이동성이 더 크기 때문에 아비산염을 비산염으로 산화시켜 독성을 저감시키기 위한 연구가 많은 관심을 받고 있다. 본 연구에서는 비소로 오염된 지하수로부터 독성이 높은 아비산염을 독성이 낮은 비산염으로 산화시키기 위하여 자외선 램프 및 자외선 LED 광원과 침철석 촉매를 이용한 광촉매 산화 공정에 대하여 연구하였다. 광산화 실험에서 광촉매로 사용된 침철석의 투여량이 0.05 g/L일 때 가장 높은 광산화 효율을 나타냈다. 또한 광원의 파장별 겉보기 광산화 효율을 비교한 결과, 자외선 램프가 자외선 LED에 비하여 아비산염의 산화 효율이 더 높은 것으로 나타났다. 하지만, 자외선 방사량을 기준으로 보정하면, 자외선 LED가 자외선 램프보다 광산화 효율이 더 높은 것으로 평가되었다. 본 연구를 통해 침철석 광물이 존재하는 지하수 환경에서 외부로부터 다른 광촉매를 투여하지 않고 친환경적인 광산화 공정을 이용하여 비소의 독성 저감이 가능하다는 것을 알 수 있었다. 또한, 공정 또한 자외선 LED가 자외선 램프의 단점을 보완할 수 있는 대체 광원으로 광산화 공정에 활용 가능하다는 것을 확인하였다.

주제어 : 아비산염(3가 비소), 비산염(5가 비소), 광촉매 산화, 자외선 램프, 자외선 LED, 침철석

1. 서론

비소는 지구 상에서 가장 독성이 큰 물질로 알려져 있으며, 광물 및 암석에서 금, 구리, 납 등과 같은 금속 원소와 함께 배태되어 있으며, 지하수에서는 다양한 농도의 산소 음이온 형태로 출현한다.¹⁾ 비소 오염은 지질학적 작용뿐만 아니라, 광산 활동, 농약살포 등과 같은 인간의 활동에 의해서도 초래된다. 비소가 인간의 건강에 미치는 영향은 대표적으로 피부, 뇌, 신장, 위 등의 질환을 유발할 수 있고 그 외에도 다양하다.^{2,3)} 비소는 토양과 지하수 내에서 다양

한 산화형태의 유기 또는 무기 비소로 존재하며, 자연환경에서 무기비소가 유기비소에 비해 독성이 더 크다고 알려져 있다.³⁻⁵⁾ 지하수 내 무기비소는 환원 환경에서 아비산염(3가 비소), 산화 환경에서 비산염(5가 비소)의 형태로 존재하며, 일반적인 pH 환경에서 아비산염은 H_3AsO_3 의 중성이온 형태로, 비산염은 H_2AsO_4^- , HAsO_4^{2-} , AsO_4^{3-} 의 음이온 형태로 존재한다. 아비산염은 비산염에 비하여 독성이 높으며, 철, 알루미늄, 망간과 같은 금속(수)산화물 및 광물 표면에 잘 흡착되지 않아 이동성이 높다.⁶⁻⁹⁾ 이러한 이유로 아비산염을 비산염으로 산화시켜 독성을 저감하려는 연구가 많은 관

[†] Corresponding author E-mail: sokim@gnu.ac.kr Tel: 055-751-6275 Fax: 055-757-2015

심을 받고 있다.¹⁰⁾

지금까지 비소를 제거하기 위하여 개발 또는 연구되어온 기술들로는 수착(흡착) 원리를 이용한 비소 제거가 가장 많이 이용되고 있으며,¹¹⁾ 이외의 처리 기술로는 마그네슘, 2가 망간, 3가 철을 이용하여 비소를 침전시켜 제거하는 기술, 멤브레인 여과, 이온교환을 통한 비소의 제거 기술이 있다. 하지만 수착(흡착) 원리의 경우 다량의 폐수처리가 불가능하고 배경 pH의 영향을 크게 받으며, 침전 원리는 비소를 함유한 부산물의 다량 발생 또는 2차 오염물질 발생 등의 단점이 있다. 또한 이온교환 기술은 비용 비싸며, 비소가 중성으로 존재할 경우 적용이 불가능하다는 단점이 있다.¹²⁾ 이에 반하여 광촉매를 이용한 아비산염을 비산염으로 산화시키는 방법은 최근 각광 받고 있는 고급 산화기술의 일종이다. TiO_2 , ZnO , CdS 와 같은 다양한 광촉매를 이용한 아비산염의 산화방법은 지속적으로 광범위하게 연구되어 왔다.¹³⁻¹⁶⁾ 그러나, TiO_2 와 같은 광촉매를 이용하게 되면 수용액상에서 TiO_2 를 완전히 제거시키기 위한 응고제가 필요하고,¹⁷⁾ ZnO , CdS 의 경우 광촉매 자체의 독성이 있어 음용수 또는 생활용수로 사용되는 지하수를 정화하는데 있어 부적합하다. 이러한 이유로, 지하수 내 자연발생적으로 존재하는 금속 물질 또는 점토광물을 광촉매로 사용하여 광산화 효율을 증진시키는 친환경적인 광산화 기술 개발을 위한 연구가 지속되고 있으며, 자연 상에 존재하는 다양한 물질의 광촉매 활용 가능성을 평가하기 위한 많은 연구들이 이루어져 오고 있다.¹⁸⁻²³⁾

선행 연구들에서는 자외선램프가 광산화 공정의 광원으로 주로 사용되고 있다. 그러나 자외선램프의 경우 수명이 1,000시간 내외로 매우 짧으며, 높은 전력 소모량, 심한 발열 등의 단점이 있다. 이에 반하여 자외선 LED는 평균 50,000시간의 반영구적인 수명을 가지고 있으며, 발열이 작고, 낮은 전력 소모량, 견고성, 각 공정의 목적에 따른 다양한 형태로 제작 가능 등의 장점을 가지고 있어 최근 다양한 분야에서 활용되고 있다.²⁴⁻²⁶⁾ 하지만, 자외선 LED의 경우 단일 개수의 형태가 작기 때문에 개당 자외선 방사량이 자외선램프에 비해 낮다. 따라서 한 개의 자외선램프와 동일한 방사량을 발생시키기 위해서는 여러 개의 자외선 LED로 구성된 kit 형태로 제작해야 하며, 이 때 과도한 개수를 사용할 경우 발열량이 높아져 각각의 LED 수명이 감소할 수 있는 단점이 있다.²⁷⁾ 그러므로 자외선 LED의 효능을 증진시키기 위해서는 최적화된 kit의 제작이 선행되어야 한다.

본 연구는 기존에 사용되던 TiO_2 , CdS 와 같은 자체 독성이 있는 광촉매를 대체할 수 있는 친환경적이고 자연 상에 산출되는 침철석의 광촉매로서의 활용 가능성을 평가하였다. 이를 위하여 침철석을 활용해서 지하수의 주요한 오염물질이고 인체독성이 큰 아비산염을 광산화 반응을 통하여 상대적으로 독성이 낮은 비산염으로 산화시키는 공정을 연구하였다. 세부적으로는 최적의 광산화 공정의 운전조건을 모색하기 위하여 광원별, 침철석 투여량별, 초기 아비산염 농도별 광산화 효율을 비교 평가하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 실험장치

본 연구를 위해 고순도 석영관과 유리관으로 반응조를 제작하였다. 고순도 석영관은 실험에 사용된 아비산염 용액으로부터 광원을 보호하기 위하여 설치하였으며(Fig. 1), 광원에서 방출되는 자외선이 석영관을 투과하여 방출되기 때문에 자외선 투과율이 90% 이상 되는 고순도 석영관을 사용하였다. 그리고 광원으로부터 방출되는 열을 차단하기 위해서 다른 내경의 석영관을 이중으로 부착하고 외부 석영관 상부에 두 개의 관을 설치하여 냉각수를 흘려주었다. 제조한 아비산염 수용액을 투여하고 광촉매 산화 반응이 진행되는 반응조는 자외선의 영향을 받지 않는 유리 재질의 관을 사용하였다. 고순도 석영관의 규격은 높이 30 cm, 내부 석영관의 직경은 2.5 cm, 외부 석영관은 3.5 cm로 제작하였고, 두께는 모두 0.5 cm로 제작하였다. 고순도 석영관은 유리관 바닥으로부터 약 5 cm 이격시켜 중앙에 배치하였으며, 석영관과 유리관을 고정시키기 위하여 유리관 직경과 동일한 크기로 재단한 아크릴 판에 고순도 석영관 직경과 동일한 틈을 만들어 석영관을 고정시켰다. 재단된 아크릴판에 직경 0.5 cm의 3개의 구멍을 뚫어 실험용 타이곤 튜브를 연결하고, 이를 통하여 각각 시료 채취, 가스주입, 가스배출구의 용도로 사용하였다.^{26,27)}

Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus for photocatalytic oxidation of arsenite.

Fig. 2. (a) UV LED kit, (b) Lamp-type UV LED.

2.2. 자외선 광원

본 연구에서 사용된 광원은 두 종류로 자외선램프와 자외선 LED로 나누어진다. 먼저 자외선램프의 경우 파장에 따라 UVC (180~280 nm), UVB (280~320 nm), UVA (320~420 nm) 등 세 종류이며, 자외선 LED의 경우 램프형의 365 nm 파장을 이용하였다. 따라서 크게는 자외선램프와 자외선 LED의 비교 및 세부적으로는 4개의 광원들을 비교 평가하였다. LED는 사전에 설계된 회로대로 제작된 PCB 양면기판에 부착하여 사용하였으며, 양면에 LED를 최대 30개까지 부착할 수 있도록 제작하였다(Fig. 2). 자외선 LED를 이용한 모든 실험에서는 최대 개수인 30개의 LED를 부착한 Kit을 사용하였다.

2.3. 침철석 광촉매

본 연구에서 광촉매로 사용된 침철석(goethite, α -FeOOH)의 합성은 Schwertmann²⁸⁾이 제안한 방법을 이용하여 실험실에서 합성하였다. 합성방법은 1 L의 폴리에틸렌 용량 플라스크에 1 M의 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 50 mL와 5 M KOH 90 mL를 주입한 후, 증류수를 이용하여 총 부피를 1 L로 맞춘 후 교반하였다. 다음으로 오븐에서 70℃의 온도로 60시간 동안 반응 시킨 후 상등액을 분리하였다. 고형물 내 존재하는 전해질 물질(불순물)을 제거하기 위하여 증류수를 이용하여 3회 반복 세척 하였으며, 7000 rpm에서 5분간 원심분리하여, 상등액과 고형물을 분리한 후 40℃의 오븐에서 완전 건조 이후, 다음 실험에 사용될 때 까지 빛이 들어오지 않는 데시케이터에 보관하였다.

2.4. 분석 방법

2.4.1. 광원의 특성

광원의 특성을 비교하기 위하여 파장, 자외선 방사량, 전력 소비량을 측정하였다. 광원의 파장은 광파장분석기(QE65000, Ocean Optics, USA)로 분석하였으며, 자외선 방사량은 조도계(UV Power Puck II, EIT, USA)를 이용하여 분석하였다. 각 광원별 전력소비량은 소비전력 측정기(B200-U, Power Manager, Korea)를 사용하여 측정하였다.

2.4.2. 광촉매 특성 분석

본 연구에서 사용된 합성된 침철석의 광물학적인 조성을 알아보기 위하여 X선 회절분석기(Siemens D5005 X-ray Diffractometer, Cu-K α , 40 kV, 35 mA, step size: 0.02 Deg, Time/step: 5 sec)를 사용하였으며, 시료의 무작위적인 Powder 패턴을 방지하기 위하여 분석 전 막대사발을 이용하여 미세한 분말로 만들어 사용하였다. 합성된 침철석의 형태상 특성 조사 및 화학적 조성을 확인하기 위하여 300 kV 전계 방출형 주사전자현미경(Field-Emission Scanning Electron Microscope, FEI, Germany)과 SEM 기기에 탑재된 에너지 분산분광기(EDS)를 이용하여 분석을 수행하였다. 또한 합성된 침철석의 비표면적을 분석하기 위하여 비표면적 분석기(MicroPore Physisorption Analyzer, ASAP-2020M, Micromeritics, USA)를 이용하였다.

2.5. 광산화 실험

2.5.1. 최적의 침철석 투여량 선정

본 연구에서는 자외선램프 및 자외선 LED와 침철석을 광촉매로 이용하여 아비산염의 산화시키기 위한 기초 실험으로 침철석을 제조한 아비산염 용액에 투여하여 실험을 수행하였다. 실험한 사용된 침철석의 SEM 분석 결과, 약 1~2 μm 크기로 수용액에 과다하게 투여되면 탁도가 증가하게 되어

자외선램프 및 자외선 LED에서 방출되는 자외선의 투과율을 감소시켜 광촉매 산화반응이 저하될 수 있다. 따라서 광촉매 산화 공정을 적용하기 전에 최적의 침철석의 투여량을 결정하기 위한 실험이 필요하다. 본 연구에서는 합성된 침철석을 광촉매로 사용하였으며, 최적 투여량을 결정하기 위한 실험에서 광원으로는 광산화 반응에 효율적이라고 알려진 UVC 파장(180~280 nm)의 저압 램프를 사용하였다. 실험은 NaAsO₂를 이용하여 5 mg/L로 제조한 아비산염 용액에 0, 0.01, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3 g/L의 양으로 침철석을 투여하여 72시간 동안 광촉매 산화 반응 실험을 수행하였다. 반응조 내 비소 용액에 대한 시료 채취는 먼저 비소의 초기 농도를 측정하기 위하여 반응 전에 시료를 채취한 후, 광촉매 산화 반응을 실시한 72시간 동안 1, 2, 4, 6, 12, 24, 36, 48, 60, 72시간에 시료를 채취하였고, 채취한 시료는 0.45 µm 실린지 필터로 여과하였다. 여과한 시료는 총 용존 비소의 농도와 아비산염의 농도를 각각 측정하기 위하여 Supelclean tube를 이용하여 비산염을 여과한 용액과 여과하지 않은 용액으로 구분하였으며, 기기분석을 수행하기 전까지 철의 침전을 방지하기 위하여 0.2 mL의 농염산을 각 시료에 첨가하여 보관하였다. 채취된 시료는 유도 결합 플라즈마 분광계(ICP spectrometer, OPTIMA 5300DV, Perkin Elmer, USA)를 이용하여 비소의 총 농도와 아비산염의 농도를 각각 분석하였다. 침철석 광촉매 투여량에 따른 아비산염의 광산화 효율은 흡착에 의한 비소의 제거효율을 배제하여 평가하였다.

2.5.2. 광원의 종류에 따른 광산화 효율평가

광원의 형태 및 파장에 따른 광촉매 산화 반응의 효율을 평가하기 위해서 실험을 수행하였다. 광촉매로는 합성된 침

철석을 사용하였으며, 광원은 자외선램프 형태의 UVA, UVB, UVC-Lamp와 자외선 LED 형태의 365 nm LED를 사용하였다. 아비산염 수용액은 NaAsO₂를 사용하여 5 mg/L의 농도로 제조하였으며, 침철석의 투여량은 앞서 결정된 최적의 투여량을 이용하여 72시간 동안 광산화 실험을 수행하였다. 시료 채취 및 분석을 위한 전처리, 분석방법은 앞에서 언급한 바와 같은 동일한 방법을 적용하였다. 흡착에 의해 제거된 비소를 제외한 아비산염이 산화된 양상을 바탕으로 광원의 종류에 따른 광산화 효율평가를 시행하였다. 또한, 광원 따른 자외선 방사량 및 전력 소모량 당 아비산염의 광산화 효율 평가는 아비산염의 제거량을 각 광원별 자외선 방사량과 전력 소모량으로 나누어 보정된 값으로 평가하였다.

2.5.3. 초기 비소농도에 따른 광산화 효율평가

초기 비소 농도에 따른 광촉매 산화 반응의 효율을 평가하였다. 초기 아비산염 수용액은 NaAsO₂를 사용하여 0.5, 5, 50 mg/L의 농도로 제조하여 사용하였다. 광촉매로는 합성된 침철석을 사용하였으며, 광원은 자외선램프 형태의 UVA, UVB, UVC-Lamp와 자외선 LED 형태의 365 nm LED를 사용하였다. 이하 실험 및 분석 방법은 앞에서 상술한 바와 동일하게 실험을 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 광원의 특성

본 연구에서 사용된 자외선램프와 자외선 LED의 파장을 분석한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 파장 분석 결과, 세 파장

Fig. 3. Wavelength spectra of UV lamp and UV LED. (a) UVC lamp, (b) UVB lamp, (c) UVA lamp, (d) 365 nm UV LED.

Table 1. Characteristics of light sources used

Light source	Wavelength (nm)	Irradiation (mW/cm ²)	Electric power consumption (Wh)
UV lamp	UVC	180~280	2,975
	UVB	280~320	5,197
	UVA	320~420	3,561
UV LED	Lamp-type	365	36.45
			1.72

의 자외선램프의 경우 특정 파장 이외에 다양한 파장에서도 피크가 나타나는 것을 확인하였으며, 자외선 365 nm LED의 경우 단일 피크인 360 nm에 해당되는 파장의 자외선이 방출되는 것을 확인할 수 있었다. 이는 자외선램프의 경우 LED와 달리 내부에 진공상태를 조성하기 위하여 사용된 가스가 빛 에너지와 반응하여 발광하면서 다양한 파장의 빛이 방출되며, 램프 표면에 코팅된 형광물질에 의하여 다양한 파장의 빛이 방출되기 때문에 특정 단일 파장의 피크보다 여러 파장대의 피크가 나타나게 된다. 그래프 상에서 주 파장을 지시하는 피크는 강도가 가장 세거나, 면적이 가장 크게 나타난다. 이러한 결과로 보면 UVC 램프는 250 nm, UVB 램프는 270~350 nm, UVA 램프는 330~400 nm 범위에 대한 파장의 빛이 가장 많이 방출되는 것을 확인할 수 있었다.

그리고 각 광들의 특성을 비교하기 위하여 측정된 자외선 방사량과 전력소비량 측정 결과를 Table 1에 정리하였다. 먼저 자외선 방사량 측정 결과, 자외선램프가 LED에 비해 높게 나타났다. 자외선램프는 UVB 램프가 5,197 mW/cm²로 가장 많은 양의 자외선을 방출하는 것으로 측정되었으며, UVC 램프가 2,975 mW/cm²로 가장 적은 양의 자외선을 방출하는 것으로 조사되었다. 자외선 LED는 LED-kit에 부착된 30개의 365 nm LED에서 36.45 mW/cm²의 자외선을 방출하는 것으로 나타났으며, 자외선램프의 자외선 방사량과 비교할 때 약 80~140배 정도 낮은 자외선 방사량을 가지는 것으로 나타났다. 이는 자외선램프와 자외선 LED 사이의 형태와 크기의 차이에서 기인한 것이다. 전력 소모량 측정 결과 자외선램프에서 UVB 램프가 가장 높게 나타났으며, UVC 램프와 UVA 램프는 전력 소모량이 유사하게 나타났다. 자외선 LED는 365 nm LED가 1.72 Wh로 자외선램프보다 낮은 전력 소모량으로 나타났다.

3.2. 광촉매의 특성

본 연구에 사용된 침철석의 광물학적 조성을 관찰하기 위하여 X선 회절분석을 수행한 결과 침철석의 회절패턴과 일치하게 나타나는 것을 확인하였다(Fig. 4).²⁹⁾ 침철석의 입자 크기와 형태 및 화학적 조성을 관찰하기 위해 수행된 SEM/EDS 분석 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 침철석의 입자 크기는 1~2 μm 범위의 입자로 분포하고 있는 것으로 나타났으며, 긴 판상 또는 괴상의 형태를 보이는 것을 관찰하였다. 그리고 EDS 분석 결과 피크는 철에서 대부분 나타났으며, 칼륨에서도 작은 피크가 나타났는데, 이는 침철석 합성간에 사용된 KOH로 인하여 칼륨에 피크가 나타난 것이라 생각된다. 비표면적 분석기를 통해 합성된 침철석의 비표면적을 측정한 결과, 28.2 m²/g이었다.

Fig. 4. XRD patterns of goethite synthesized in this study (a) and reference goethite (b).

Fig. 5. SEM image (a) and EDS spectra of goethite (b).

3.3. 최적의 침철석 투여량

UVC 램프 및 침철석을 광촉매로 이용하여 아비산염의 산화 반응에 가장 효율적인 침철석 투여량을 선정하기 위해 수행된 실험 결과를 Fig. 6에 도시하였다. 흡착에 의해 제거된 비소를 제외한 침철석의 투여량별 아비산염의 광산화 효율을 평가한 결과, 0.05 g/L의 침철석을 투여하였을 때 91.1%로 가장 많은 양의 아비산염이 산화된 것을 확인할 수 있었다. 다음으로 0.01 g/L의 침철석을 투여하였을 때 90.0%로 높은 제거효율을 보였으며, 0.05 g/L 이상의 침철석이 투여될 경우 산화 효율은 급격하게 감소되어 0.3 g/L의 침철석을 투여한 경우 아비산염의 광산화율은 약 52.4%로 나타났다. 이는 광촉매 투여량이 0.05 g/L의 농도일 때 탁도를 크게 증가시키지 않고 광촉매 반응을 하여 광산화 효율이 가장 높게 나타나지만, 투여량이 과도하게 많을 시 용액의 탁도를 증가시켜 자외선램프와 자외선 LED의 자외선 투과율이 감소하기 때문에 광산화 효율이 감소하게 되는 것으로 생각된다.

침철석을 이용한 산화는 자외선 빛 에너지로 인한 분리된 정공 및 전자로 인하여 생성된 수산기 라디칼, 슈퍼옥사이드 음이온 라디칼에 의하여 일어난다. 침철석을 통한 아비산염의 광산화에 영향을 미치는 정공 및 전자와 수산기 라디칼 그리고 슈퍼옥사이드 음이온 라디칼의 생성반응을 식 (1)-(3)에 나타냈다. 이렇게 생성된 수산기 라디칼과 슈퍼옥사이드 음이온 라디칼은 용존 아비산염과 반응을 하며 4가 비소로 산화시키고, 4가 비소 또한 수산기 라디칼 및 슈퍼옥사이드 음이온 라디칼에 의하여 비산염으로 급격히 산화되며, 이에 대한 반응식을 식 (4)-(9)에 나타냈다. 이러한 침철석을 이용한 광산화 반응을 통하여 아비산염은 비산염으로 산화되게 된다.¹⁹⁾

Fig. 6. Oxidative removal efficiency of arsenite (As^{3+}) according to dose of goethite (light source: UVC-Lamp).

침철석에 대한 비소의 흡착률은 0.01 g/L의 침철석을 투여하였을 때 6.6%의 비소가 흡착되었으며, 0.05 g/L, 0.1 g/L, 0.2 g/L, 0.3 g/L의 침철석을 투여하였을 때, 8.6%, 21%, 32.5%, 47.4%의 흡착률을 나타냈다. 이는 침철석의 투여량이 증가함에 따라 비소의 흡착량도 증가하는 것으로 나타났다. 침철석을 투여하지 않고 광산화 반응을 진행한 결과 아비산염이 약 2.6% 제거된 반면, 침철석 투여 시 아비산염의 산화율이 월등히 상승하였다. 이로보아 침철석이 아비산염의 광산화에 대한 광촉매로 적합하다고 판단된다.

3.4. 광원의 파장에 따른 광산화 효율

본 실험은 광원의 파장에 따른 아비산염의 광산화 효율을 비교 평가하기 위해 수행되었으며, 실험한 광촉매는 앞선 최적의 투여량 선정 결과 효율이 가장 좋은 0.05 g/L의 침철석을 투여하여 실험을 진행하였다. 실험 결과는 광촉매와 각 광원에 의한 산화 반응이 진행되는 동안 비소의 농도를 아비산염과 비산염의 농도별로 Fig. 7에 도시하였다. 그리고 각 광원별 아비산염의 제거 효율을 Fig. 8에 나타냈다. 실험결과 광원에 따른 아비산염의 광산화는 UVC 램프에서 가장 빠르게 일어나는 것을 확인할 수 있었으며, 365 nm LED를 사용하였을 때, 가장 산화가 느리게 일어나는 것으로 나타났다. 자외선램프의 경우 $\text{UVC} > \text{UVA} > \text{UVB}$ 순으로 광산화 효율이 높게 나타났으며, UVC 램프의 경우 약 12시간 만에 모든 아비산염을 산화시키는 것으로 확인되었다. 또한, 세 파장의 자외선램프 모두 72시간 후 총 아비산염을 98% 이상 산화하는 것으로 나타났다. 자외선 LED의 경우 자외선램프에 비하여 비교적 느리게 산화가 되었으며, 72시간 후 약 31.9%의 아비산염을 산화시키는 것으로 확인되었다. 이는 자외선램프와 자외선 LED의 자외선 방사량의 차이가 크기 때문에 자외선램프가 아비산염을 광산화 시키는데 있어 효율적으로 나타났다고 생각된다.

실험한 광산화 과정을 통해 산화된 아비산염의 양을 기반으로 하여 자외선 방사량 및 전력 소모량 당 아비산염의 제거량을 산출하여 각 광원의 파장별 광산화 비교 평가 결과를 Table 2에 나타냈다. 각 광원의 성능을 비교하면, 자외선 LED가 자외선램프보다 자외선 방사량 당 아비산염 제거량

Fig. 7. Variation in concentrations of arsenite and arsenate during the photocatalytic oxidation process using goethite and different light sources (a) arsenite (As^{3+}) and (b) arsenate (As^{5+}).

Fig. 8. Comparison of performance of photocatalytic oxidation for arsenite (As^{3+}) according to different light sources.

과 전력 소모량 당 아비산염 제거량 모두 높은 것으로 나타났다. 자외선 LED의 방사량 당 아비산염 제거량은 자외선 램프보다 약 26~46배 높게 나타났는데, 이는 자외선 LED의 빛은 집중 조명되는 반면, 자외선램프의 경우 빛이 확산되어 방사량당 아비산염의 제거 효율이 낮은 것이라 판단된다. 이러한 자외선 LED의 이점을 토대로 같은 농도인 5

Table 2. Comparison of arsenic removal between different types of light source

Light source	Wave-length (nm)	Photo-catalyst	Arsenic removal per UV irradiation (mg/(mW/cm ²))	Arsenic removal per electric power consumption (mg/Wh)
UV lamp	UVC 180~280	Goethite	0.0014	0.4568
	UVB 280~320		0.0008	0.3607
	UVA 320~420		0.0012	0.4527
UV LED type	365		0.0369	0.7825

mg/L의 비소를 제거하는데 있어 자외선 LED의 개수를 현재 부착된 30개의 3배인 90개로 늘리고 또한 Kit의 면적을 넓혀 한 개의 LED에서 방출되는 자외선의 면적을 넓힐 경우 자외선램프와 동일한 공정시간 동안 같은 아비산염의 제거효율을 낼 수 있을 것으로 판단된다. 또한, 자외선 LED의 개수를 90개로 늘려도 전력소비량은 자외선램프의 약 절반정도로 작기 때문에 경제적으로도 자외선 LED가 효율적일 것으로 사료된다. 이를 통해 자외선램프보다 자외선 LED를 이용하였을 때 전체적인 공정 동안 아비산염의 제거효율이 증진될 뿐만 아니라 경제적인 측면에서도 효과적일 것으로 판단된다. 따라서 실제 비소로 오염된 지하수의 정화에 있어 자외선 LED가 자외선램프보다 상대적으로 더 적합하다고 판단된다.

3.5. 초기 비소농도에 따른 광산화 효율

본 실험은 초기 비소농도가 광촉매 산화반응에 어떠한 영향을 미치는지 평가하기 위하여 0.5, 5, 50 mg/L의 초기 아비산염 농도로 실험을 수행하였다. 실험결과는 Fig. 9에 각 초기농도별 광원에 따른 아비산염과 비산염의 농도 변화를 도시하였다. 각 초기 농도별 흡착에 의해 제거된 비소는 0.5 mg/L의 초기농도에서 약 67%로 높게 나타났으며, 5 mg/L는 8.5%, 50 mg/L일 때 약 13.8%로 나타났다.

흡착된 비소를 제외한 아비산염의 산화는 초기 비소농도가 0.5 mg/L일 때, 자외선램프와 자외선 LED 모두 아비산염이 100% 산화되었다. 자외선램프의 경우 UVC > UVA > UVB 순으로 빠르게 산화되었으며, 세 파장의 램프 모두 6 시간 이내에 모든 아비산염이 산화된 것으로 나타났으며, 365 nm LED의 경우 램프보다 늦은 광산화 공정 36시간 후에 모든 아비산염이 산화되는 것으로 나타났다. 이로보아 낮은 농도의 아비산염으로 오염된 지하수를 정화하는데 있어 자외선램프 및 자외선 LED 모두 광산화 공정에 효율적일 것으로 사료된다. 5 mg/L의 초기농도에서는 자외선램프의 경우 UVC > UVA > UVB 램프 순으로 빠르게 산화되었으며, 세 파장의 램프 모두 약 98% 이상의 아비산염을 제거한 것으로 확인되었다. 365 nm LED의 경우 약 31.9%의 아비산염 제거율을 보였다. 50 mg/L의 초기농도에서 자외선램프의 경우 UVC > UVA > UVB 램프 순으로 빠르게 산화되었으나, UVC 램프만이 약 98.2%의 아비산염 제거효

Fig. 9. Variation in concentrations of arsenite (As^{3+}) and arsenate (As^{5+}) during the photocatalytic oxidation process using goethite and different light sources according to different initial concentration of arsenite. Initial arsenite concentration of 0.5 mg/L for (a) and (b), 5 mg/L for (c) and (d), and 50 mg/L for (e) and (f).

울을 보였다. 그러나 모든 자외선램프에서 50% 이상의 아비산염 제거효율을 보였다. 365 nm LED의 경우 약 11.2%의 아비산염 제거율을 보였다. 이러한 결과로 보아 낮은 아비산염의 농도로 오염된 지하수를 정화하는데 있어 자외선램프와 자외선 LED 모두 적용 가능하다고 생각되며, 5 mg/L 이상의 아비산염 초기 농도의 광산화 공정에서는 자외선 LED보다 자외선램프를 이용하였을 때, 광산화 공정의 효율이 증가된다고 판단된다. 그러나 지하수 내 비소농도는 국내의 경우 평균 10 ppb 이하이며, 높은 경우 약 200 ppb 까지 검출되고 국외의 경우 높은 농도의 비소를 함유하고 있는 멕시코, 중국, 방글라데시 등의 지역에서 약 10% 정도 관정이 50 ppb를 초과한 농도로 나타나며, 적게는 10 ppb에서 일부 극히 드문 지역에서는 5 ppm의 농도까지 분포한

다. 이러한 비소 농도를 고려할 때 3.4절에서 제시한 결과에 따라 5 ppm 이하의 비소농도에서 광산화 공정은 자외선램프보다 자외선 LED를 이용하였을 때, 높은 광산화 효율과 경제성 측면에서도 효율적으로 비소의 제거가 가능하다고 사료된다.

4. 결론

본 연구는 침철석 광촉매와 자외선램프 및 자외선 LED 광원의 파장을 이용한 광산화 반응을 통하여 수용상 아비산염을 비산염으로 산화시켜 독성을 저감시키기 위해 수행되었다. 광촉매로 사용하기 위해 합성한 침철석과 자외선램

프 및 자외선 LED 광원의 형태 및 파장에 따라 광촉매 산화 반응 특성을 고찰하였다. 실험에 사용된 침철석과 자외선램프 및 자외선 LED 광원의 특성을 조사하였으며, 그 결과를 광촉매 산화 반응의 효율을 해석하는데 이용하였다. 광원의 특성 분석은 파장, 자외선 방사량, 전력소비량을 수행하였으며, 긴 파장대의 광원에서 자외선 방사량과 전력소비량 모두 높은 것을 확인할 수 있었다. 실험간 광촉매로 사용하기 위해 합성한 침철석은 다른 불순 광물이 거의 없는 순수한 침철석의 XRD 패턴과 일치하는 것으로 나타났다. 실험은 기초실험인 아비산염의 광산화 반응에 있어 최적의 광촉매 투여량을 선정하기 위한 실험을 수행하였으며, 0.05 g/L의 침철석을 투여하였을 때, 광촉매 산화 효율이 가장 높게 나타났다. 또한, 0.05 g/L 이상의 침철석을 투여한 경우 아비산염의 광산화 효율이 감소하는데, 이는 용액을 혼탁하게 만들어 자외선의 투과량을 감소시켜 광산화 효율을 감소시킨 것으로 생각된다. 기초 실험에서 선정된 최적의 광촉매 투여량을 이용하여 자외선램프 및 자외선 LED를 이용한 광원의 파장별 광산화 효율평가를 수행하였다. 광원의 파장별 광산화 효율평가 결과 UVC-Lamp > UVB-Lamp > UVA-Lamp > 365 nm LED 순으로 아비산염의 제거 효율이 높은 것으로 나타났으나, 각 광원의 파장별 자외선 방사량 및 전력 소모량 당 아비산염의 제거효율은 365 nm LED > UVC-Lamp > UVA-Lamp > UVB-Lamp 순으로 높게 나타났다. 이러한 결과를 통해 실제 비소로 오염된 지하수를 정화하는데 있어 자외선 LED가 자외선램프보다 효율적인 광원으로 평가되었다. 초기 비소농도에 따른 광촉매 산화 효율평가 결과 0.5 mg/L의 초기농도에서 자외선램프 및 자외선 LED 모두 아비산염 제거 효율이 100%로 같았으며, 5 mg/L, 50 mg/L의 초기농도에서 각 광원의 파장별 광산화 효율은 UVC > UVA > UVB > 365 nm LED 순으로 나타났다. 그러나 비소로 오염된 지하수 내 비소의 농도는 국내의 경우 10 ppb에서 200 ppb, 국외의 경우 10 ppb에서 5 ppm의 농도로 분포한다. 이에 따라 5 ppm 이하의 농도에서 공정 성능이 높은 자외선 LED를 이용한 광산화 공정이 자외선램프를 이용한 공정보다 효율적인 측면이나 경제적인 측면에서 아비산염의 제거에 적합한 광원으로 판단된다.

Acknowledgement

본 연구는 2015년도 정부(교육부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 기본연구지원사업(과제 번호: 2015R1-D1A1A01057566)으로 수행되었다.

KSEE

References

1. Neppolian, B., Celik, E. and Choi, H., "Photochemical oxidation of arsenic(III) to arsenic(V) using peroxydisulfate

- ions as an oxidizing agent," *Environ. Sci. Technol.*, **42**(16), 6179~6184(2008).
2. Smith, A. H., Hopenhayn, C., Bates, M. N., Goeden, H. M., Picciotto, I. H., Duggan, H. M., Wood, R., Kosnett, M. J. and Smith, M. T., "Cancer risks from arsenic in drinking water," *Environ. Health Perspect.*, **97**, 259~267(1992).
3. Hughes, M. F., "Arsenic toxicity and potential mechanism of action," *J. Toxicol.*, **133**, 1~16(2002).
4. Cherry, J. A., Shaikh, A. U., Tallman, D. E. and Nicholson, R. V., "Arsenic species as an indicator of redox conditions in groundwater," *Hydrol.*, **43**, 373~392(1979).
5. Desesso, I. M., Jacobson, C. F., Scialli, A. R., Farr, C. H. and Holson, J. F., "An assessment of the developmental toxicity of inorganic arsenic," *Toxicol.*, **12**, 385~433(1998).
6. Smedley, P. L. and Kinniburgh, D. G., "A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters," *Appl. Geochem.*, **17**, 517~568(2002).
7. Wang, Y. H., Xu, J., Li, J. J. and Wu, F., "Natural montmorillonite induced photooxidation of As(III) in aqueous suspensions : Roles and sources of hydroxyl and hydroperoxyl/superoxide radicals," *J. Hazard. Mater.*, **260**, 255~262(2013).
8. Hug, S. J., Canonica, Laura., Wegelin, Martin., Gechter, Daniel. and Gunten, U. V., "Solar Oxidation and Removal of Arsenic at Circumneutral pH in Iron Containing Waters," *Environ. Sci. Technol.*, **35**(10), 2114~2121(2001).
9. Yamamuch, H. M. and Fowler, B., "Toxicity and metabolism of inorganic and methylated arsenicals. In: Nriagu JO (ed) Arsenic in the environment part II. Human health and ecosystem effects," Wiley. New York., pp. 35~53(1994).
10. Ouard, S., Simonnot, M. O., de Donato, P. and Sardin, M., "Diffusion-Controlled Adsorption of Arsenate on a Neutral Manganese Oxide," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **41**(24), 6194~6199(2002).
11. Moon, J. T., Kim, K. J., Kim, S. H., Jeong, C. S. and Hwang, G. S., "Geochemical Investigation on Arsenic Contamination in the Alluvial Ground-water of Mankyong River Watershed," *Econ. Environ. Geol.*, **41**(6), 673~683(2008).
12. Nico, P. S., Anastasio, C. and Zasoski, R. J., "Rapid photo-oxidation of Mn(II) by Humic Substances," *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **66**(23), 4047~4056(2002).
13. Yoon, S. H., Oh, S. E., Yang, J. E., Lee, J. H., Lee, M. J., Yu, S. H. and Pak, D. W., "TiO₂ Photocatalytic Oxidation Mechanism of As(III)," *Environ. Sci., Technol.*, **43**(3), 864~869(2009).
14. Guan, X., Du, J., Meng, X., Sun, Y. and Hu, Q., "Application of titanium dioxide in arsenic removal from water: A review," *J. Hazard. Mater.*, **215-216**, 1~16(2012).
15. Ma, L. and Tu, S. X., "Removal of arsenic from aqueous solution by two types of nano TiO₂ crystals," *Environ. Chem. Lett.*, **9**(4), 465~472(2011).
16. Dutta, P. K., Pehkonen, S. O., Sharma, V. K. and Ray, A. K., "Photocatalytic Oxidation of Arsenic(III): Evidence of Hydroxyl Radicals," *Environ. Sci. Technol.*, **39**(6), 1827~1834(2005).
17. Yoon, S. H. and Lee, J. H., "Oxidation mechanism of As(III)

- in the UV/TiO₂ system: evidence for a direct hole oxidation mechanism,” *Environ. Sci. Technol.*, **39**(24), 9695~9701 (2005).
18. Wang, Y. J., Xu, J., Zhao, Y., Zhang, L., Xiao, M. and Wu, F., “Photooxidation of arsenite by natural goethite in suspended solution,” *Environ. Sci., Pollut. Res. Int.*, **20**(1), 31~38(2013).
 19. Bhandari, N., Reeder, R. J. and Strongin, D. R., “Photoinduced Oxidation of Arsenite to Arsenate in the Presence of Goethite,” *Environ. Sci. Technol.*, **46**(15), 8044~8051(2012).
 20. Amstaetter, K., Borch, T., Casanova, P. L and Kappler, A., “Redox Transformation of Arsenic by Fe(II)-Activated Goethite(a-FeOOH),” *Environ. Sci. Technol.*, **44**(1), 102~108 (2010).
 21. Bhandari, N., Reeder, R. J. and Strongin, D. R., “Photoinduced Oxidation of Arsenite to Arsenate on Ferrihydrite,” *Environ. Sci. Technol.*, **46**(7), 2783~2789(2011).
 22. Yuan, Y. A., Wang, Y. J., Ding, W., Li, J. J. and Wu, F., “Solid surface photochemistry of montmorillonite: mechanisms for the arsenite oxidation under UV-A irradiation,” *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **23**, 1035~1043(2016).
 23. Ding, W., Wang, Y. J., Yu, Y. T., Zhang, X. Z., Li, J. J. and Wu, F., “photooxidation of arsenic(III) to arsenic(V) on the surface of kaolinite clay,” *Environ. Sci.*, **36**, 29~37(2015).
 24. Shie, J. L., Lee, C. H., Chiou, C. S., Chang, C. T., Chnag, C. C. and Chang, C. Y., “photodegradation kinetics of formaldehyde using light source of UVA, UVC and UV LED in the presence of composed silver titanium oxide photocatalyst,” *J. Hazard. Mater.*, **155**, 164~172(2008).
 25. Shie, J. L. and Pai, C. Y., “Photodegradation kinetics of toluene in indoor air at different humidities using UVA, UVC and UV LED light sources in the presence of silver titanium dioxide,” *J. Indoor Built Environ.*, **21**, 503~512 (2010).
 26. Kim, S. H., Seol, J. W., Lee, W. C., Lee, S. W. and Kim, S. O., “Photocatalytic Oxidation of Free Cyanide Using UV LED,” *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **37**(1), 34~44(2015).
 27. Kim, S. H., Lee, S. W., Cho, H. G., Kim, Y. H. and Kim, S. O., “TiO₂-catalytic UV-LED photo-oxidation of Cyanide Contained in Mine Wastewater,” *J. Miner. Soc. Korea*, **27** (4), 223~233(2014).
 28. Schwertmann, U. and Cornell, R. M., “Iron oxides in the laboratory: preparation and characterization,” Wiley-VCH Publishers, New York, USA., p. 188.
 29. Lee, S. Y., Baik, M. H., Roh, Y. and Oh, J. M., “The effect of Fe-bearing minerals on the interaction between underground dissimilatory metal-reducing bacteria and dissolved uranium,” *J. Geological. Soc. Korea*, **46**(4), 357~366(2010).