

광산폐수 내 시안 제거를 위한 TiO_2 와 UV-LED를 이용한 광촉매 산화

TiO₂-catalytic UV-LED Photo-oxidation of Cyanide Contained in Mine Wastewater

김 성 희(Seong Hee Kim) · 이 상 우(Sang-Woo Lee) · 조 현 구(Hyen Goo Cho) ·
김 영 호(Young-Ho Kim) · 김 순 오(Soon-Oh Kim)*

경상대학교 자연과학대학 지구환경과학과 및 기초과학연구소
(Department of Earth and Environmental Sciences and Research Institute of Natural Science,
Gyeongsang National University, Jinju 660-701, Korea)

요약 : 광산에서 순도 높은 금을 추출하기 위해 청화법을 이용해 왔다. 이러한 광산 활동에서 많은 양의 시안이 사용되어 왔으며 이에 따라 고농도의 시안을 함유한 광산폐수가 발생되어 광산 주변 지역의 수계를 오염시킬 수 있다. 본 연구에서는 이러한 시안함유 광산폐수 및 침출수로부터 시안을 제거하기 위하여 TiO_2 광촉매와 UV-LED 광원을 이용한 광산화 공정에 대하여 연구하였다. 기존 광산화 공정에서는 주로 UV 램프가 광원으로 많이 사용되었지만 여러 가지 단점으로 인하여 본 연구에서는 그 대체 광원으로 UV-LED의 적용 가능성을 평가하였다. 세 종류의 TiO_2 의 광산화 효율을 평가한 결과, 아나타제와 루틸이 혼합된 Degussa P25가 광산화 효율이 가장 좋은 것으로 확인되었다. 또한 형태와 파장이 다른 네 종류의 UV-LED를 비교 평가한 결과, 365 nm 램프형 > 365 nm 캔형 > 280 nm 캔형 > 420 nm 램프형 순으로 제거효율이 좋은 것으로 나타났다. 본 연구는 UV-LED는 기존의 UV 램프의 단점을 극복할 수 있는 대체광원으로서 광산화 공정에 적용 가능하다는 것을 입증하였으며, 시안의 광산화 효율은 TiO_2 광촉매의 종류에도 영향을 받는다는 것을 확인하였다.

주요어 : 시안, 광산화, 광촉매, 광산폐수, UV-LED, 이산화티타늄(TiO_2)

ABSTRACT : Cyanidation method has been used to extract high-purity gold and silver in mining industry. Such mining activities have used a large amount of cyanide, and the mine wastewater contained a high level of cyanide has brought about pollution of surrounding aqueous environments. This research was initiated to study TiO_2 -catalytic UV-LED photo-oxidation to remove cyanide from the mine wastewater. UV lamp has been generally used as a light source in conventional photo-oxidation so far, but it shows numerous drawbacks. For this reason, this study focused on the evaluation of applicability of UV-LED as an alternative light source in cyanide photo-oxidation process. Three types of TiO_2 photo-catalyst were compared in terms of performance of photo-oxidation of cyanide, and the results show that Degussa P25 was the most efficient. In addition,

*Corresponding author: +82-55-772-1477, E-mail: sokim@gnu.ac.kr

four types of UV-LED were tested to compare their efficiencies of cyanide photo-oxidation, and their efficacy was increased in the order of 365 nm lamp-type > 365 nm can-type > 280 nm can-type > 420 nm lamp-type. Not only did this study demonstrate that UV-LED can be used in the photo-oxidation of cyanide as an alternative light source of UV lamp, but also confirmed that the performance of photo-oxidation was significantly influenced by the type of TiO₂ catalysts.

Key words : Cyanide, photo-oxidation, photo-catalyst, mine wastewater, UV-LED, titanium dioxide (TiO₂)

서 론

시안(cyanide)은 씨를 함유하고 있는 과실, 아몬드, 땅콩, 팥과 같은 콩류로부터 극히 드물게 검출되기도 하지만 주로 금속 정련, 광석 내 금·은·아구, 도금과 같은 금속 표면처리, 금속 제품 가공, 농약 등과 같은 인간의 다양한 산업 활동에서 광범위하게 이용되는 화학물질로 산업 배출수나 도시하수 등에서 흔하게 검출되는 대표적인 오염물질 중 하나이다(Yeo *et al.*, 2002; Sohn *et al.*, 2003; Lee *et al.*, 2007; Jung and Lee, 2009). 시안의 독성이 많이 알려지면서 정화시설을 갖춘 산업체가 늘어남에 따라 산업 활동에 의한 시안 오염 피해는 현저하게 감소한 편이지만, 과거에 오랜 기간 가행되었던 휴·폐 금은 광산 주변지역에는 지금도 시안에 의한 토양 및 지하수 오염이 과거로부터 지속적으로 보고되고 있다(Raybuck, 1992; Watanabe *et al.*, 1998; Meehan *et al.*, 1999; Lee and Kim, 2013).

금은 광산에서는 순도 높은 금 또는 은을 얻기 위해 채굴된 광석을 작은 크기로 분쇄 후 수은을 이용한 아말감법(amalgam method)을 통해 비중선별 작업이 수행된다. 비중선별 과정을 통해 분리된 광석은 시안을 이용한 청화법(cyanidation)을 통해 금과 은을 침출하였다. 이러한 과정에서 시안은 수은 및 광석 내 다양한 금속 이온들과 결합하여 비교적 약한 결합인 공유결합성 화합물(weak acid dissociable, WAD)과 강한 결합물인 착화합물(strong acid dissociable, SAD)을 생성하여 쉽게 분해되지 않는다. 이렇게 생성된 시안 착염(cyanide complex)은 광산의 폐기물인 폐석에 오랜 시간 잔류하여 산성광산배수(acid mine drainage, AMD) 또는 자연 강우의 영향으로 광산 주변지역의 하천수 및 지하수로 유입되어 넓은 지역으로 시안 오염이 확산되고 있다(Kim and Shin, 1998; Kim *et al.*, 1999; Jung, 1999; Jung and

Jung, 2006; Johnson *et al.*, 2002; 2008).

지금까지 시안을 처리하기 위한 기술로 알칼리 염소 산화법(alkaline chlorination oxidation)이 처리 시간 내에 처리가 가능하고, 비용 비교적 저렴하여 가장 많이 사용되고 있는 처리 기술이다. 이외의 처리 기술로는 오존 산화법, 금속 활성탄을 이용한 흡착, 식물 또는 미생물을 이용한 생물학적 정화법이 있다. 하지만 이러한 처리 기술은 염화시안(cyanogen chloride, CNCl)과 같은 독성이 강한 2차 오염 물질을 발생 시키거나, 처리에 긴 시간이 소요, 처리 용량의 한계 등의 단점이 있다. 이에 반해 자외선 파장의 광원을 이용한 광산화법은 2차 오염 물질이 발생되지 않으며, 처리 시간이 짧고, 처리 비용이 낮아 최근 각광 받고 있는 고급 산화법이다(Parga *et al.*, 2003; Malhotra *et al.*, 2005; Wada *et al.*, 2005; Jung and Lee, 2009; Wahaab *et al.*, 2010).

지금까지 광산화 기술에는 UV 램프가 가장 많이 사용되고 있지만, 램프의 수명이 짧고, 많은 열이 방출되며, 규모가 크기 때문에 광산지역과 같이 공간적으로 협소하거나 지속적인 관리가 어려운 지역에 사용하기에는 무리가 따른다. 반면 UV-LED는 종류에 따라 다소 차이는 있으나 평균적으로 50,000시간이라는 긴 수명을 가지고 있으며, 발열이 작고, 규모가 작아 공간적인 구애를 받지 않는다는 장점을 가지고 있어 최근에 다양한 분야에서 사용되고 있다(Chiang *et al.*, 2002; 2003; Gerakines *et al.*, 2004).

하지만 UV-LED는 자외선 방출량이 UV 램프에 못 미치는 수준으로 램프만큼의 효과를 얻기 위해서는 아주 많은 양의 LED가 요구된다. 이러한 LED의 단점은 TiO₂, CdS, ZnO, WO₃ 등의 광촉매를 사용함으로써, 광산화 효율을 증진시킬 수 있다. 지금까지의 광촉매 산화 기술에는 TiO₂가 가장 많이 사용되고 있다. TiO₂는 광물의 결정 구조에 따라 Anatase (밴드갭 에너지: 3.2 eV), Rutile

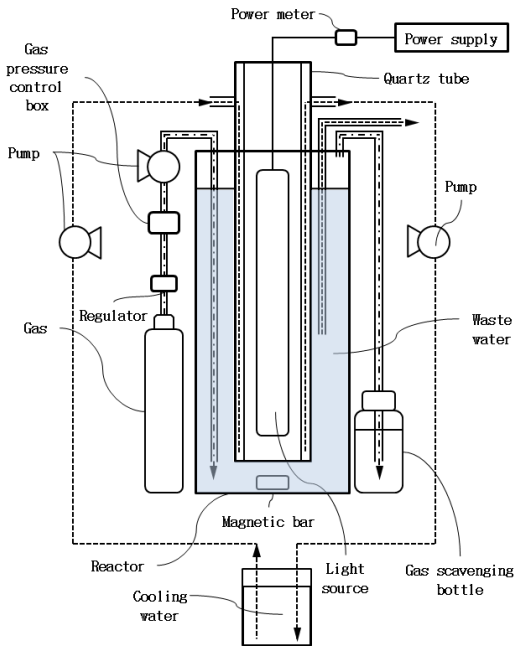


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus. It consists of five major parts: power supply, reactor, quartz tube, gas injection part, and cooling system.

(밴드갭 에너지: 3.0 eV), Brookite (밴드갭 에너지: 3.4 eV)로 나뉘며, 주로 Anatase와 Rutile이 광촉매 산화 기술에 가장 많이 사용되고 있다(Lee and Lee, 1992; Choi, 2003; Gonghu and Gray, 2007).

본 연구에서는 기존의 광촉매 산화 기술에서 주로 사용된 UV 램프의 대체 광원으로 UV-LED 적용 가능성을 평가하고, Anatase, Rutile와 Degussa P25 세 종류의 TiO₂ 광촉매에 따른 광산화 효율을 비교 고찰하기 위해 수행하였다.

실험 장치 및 재료

실험 장치

본 연구를 위해 고순도 석영관(quartz tube)과 유리관(glass tube)을 사용하여 광촉매 산화 반응조를 제작하였다. 먼저 고순도 석영관은 제조한 시안 수용액으로부터 광원을 보호하고, 광원으로부터 방출되는 자외선이 잘 투과할 수 있게 하기 위하여 사용하였다. 그리고 시안 수용액이 광원으로부터 방출되는 자외선에 의해 광촉매 산화 반응이 일어나

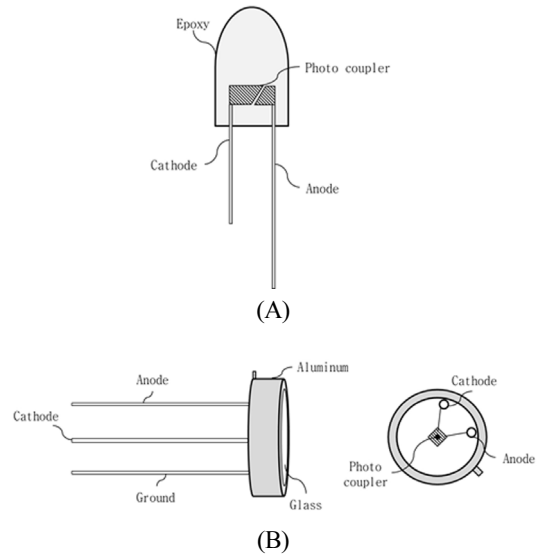


Fig. 2. Types of UV-LED. (A) Lamp-type, (B) Can-type LED. Lamp-type UV-LEDs have a photo coupler covered by epoxy, whereas can-type UV-LEDs have a glass-wrapped photo coupler.

는 반응조는 비교적 자외선 투과율은 낮으나, 순도가 높은 석영관에 비해 강도가 크고, 타 물질에 반응성이 낮은 유리관을 사용하였다. 고순도 석영관은 유리관의 정중앙에 위치시켰고, 바닥으로부터 5 cm 가량 이격시켜 설치하였다. 석영관과 유리관을 고정시키기 위하여 유리관 직경 크기로 재단한 아크릴 판 정중앙에 석영관의 직경과 동일한 크기로 구멍을 뚫어 석영관을 아크릴 판에 고정시켰다. 또한 이 아크릴 판에 약 0.5 cm 직경의 구멍을 3개 뚫어 실험용 타이곤 튜브(tygon tube)를 연결하여 샘플링 구, 가스 주입구, 가스 배출구의 용도로 사용하였다(Fig. 1).

그리고 본 실험에서 비교 평가된 UV-LED 광원 들로는 280과 365 nm 파장의 캔형 LED와 365와 420 nm 램프형 LED 등 총 네 종류였다(Fig. 2). LED는 제작한 PCB 양면기판에 부착하여 사용하였고, 양면에 LED를 최소 2~24개까지 확장할 수 있도록 제작하였으며(Fig. 3), 실험에는 양면에 LED를 3개씩 총 6개를 부착하여 실험에 사용하였다.

광촉매 (TiO₂)

본 연구에 사용된 TiO₂는 미국 Mk nano사의 50 nm Anatase와 Rutile 등의 두 종류와 대부분의 광

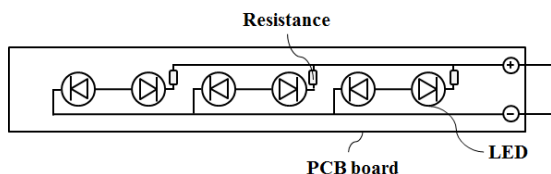


Fig. 3. Schematic diagram of UV-LED kit. UV-LED kits were fabricated in the laboratory and each kit had six UV-LEDs.

촉매 산화 연구에서 표준 광촉매로 사용되는 독일 Evonik사의 Degussa P25 50 nm TiO₂ 등, 총 세 종류였다.

분석 방법

광원의 특성 분석

본 연구에 사용된 광원들의 특성을 비교하기 위하여 파장, 자외선 방사량을 측정하였다. 광원의 파장과 자외선 방사량은 (주)리트젠 사에서 보유하고 있는 광파장분석기(QE65000, Ocean Optics, USA)와 조도계(UV Power Puck II, EIT, USA)를 사용하여 분석하였다.

광촉매의 특성 분석

TiO₂의 광물화학적 특성을 알아보기 위해 X선 회절 분석기 Siemens D5005 X-ray Diffractometer (Cu-Kα, 40kV, 35 mA, step size : 0.02 Deg, Time/step : 5 sec)를 사용하였으며, TiO₂의 형태상 특성을 조사하기 위해 300kV 전계 방사형 투과전자현미경(TEM, 300 kV Field Emission Transmission Electron Microscope, FEI, Germany) 이미지를 촬영하였으며, TEM 기기에 탑재되어 있는 에너지 분산분석기(EDS)를 통해 화학적 조성과 불순물 포함여부를 확인하였다.

시안 및 생성물 농도 분석

시안과 광촉매 산화 반응 중에 발생될 수 있는 시안화수소(hydrogen cyanide, HCN)의 농도 분석은 비색계(Colorimeter, DR-890, Hach, USA)를 통해 분석하였다. 그리고 광촉매 산화 반응 중 발

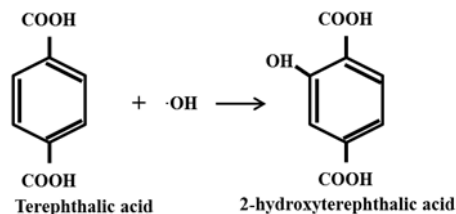


Fig. 4. Formation of hydroxy products as a result of the reaction between hydroxyl radical ($\cdot\text{OH}$) and terephthalic acid (TPA). TPA concentration was measured by Gurley's method and HPLC, and the concentration of the hydroxyl radical was calculated from measured TPA concentrations.

생되는 수산기 라디칼 분석은 Ishibashi *et al.* (2000)이 제안한 TPA (terephthalic acid)법을 이용하였다. TPA는 광촉매 산화 반응에서 생성된 수산기 라디칼과 반응하여 2-hydroxyterephthalic acid가 생성되는데(Fig. 4), 이러한 과정에서 감소한 TPA의 농도를 Gurley (1980)가 제안한 방법에 따라 고성능 액체크로마토그래프(HPLC, 1200 series, Waters, USA)를 이용하여 분석하였다.

실험 방법

최적의 TiO₂ 투여량 선정을 위한 기초 실험

본 연구에서는 UV-LED와 TiO₂ 광촉매를 이용하여 자유 시안을 분해하기 위한 기초 실험으로 TiO₂를 인위적으로 제조한 시안 수용액에 투여하여 실험을 수행하였다. 실험에 사용된 TiO₂는 약 50 nm 크기로 수용액에 혼탕하여 사용하게 되면 탁도가 증가하게 되고 이에 따라 광촉매 산화 반응이 저하될 수 있다. 이러한 이유로 광촉매 산화 반응의 효율이 가장 좋은 TiO₂ 투여량을 결정하기 위한 기초 실험을 수행하였다. 기초 실험에는 광촉매 산화 반응 연구에서 주로 표준 광촉매로 이용되는 Degussa P25를 사용하였고, 광원은 광산화 또는 광촉매 산화 반응에 용이한 파장으로 알려져 있으며, 선행 연구들을 통해 효율이 입증되어 많이 사용되고 있는 UVC 파장(180-280 nm)의 저압 UV 램프를 사용하였다. 그리고 KCN을 이용하여 30 mg/L로 제조한 자유 시안 수용액에 0, 0.01, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3 g/L의 비율로 TiO₂를 혼합하여 광촉매 산화 반응 실험을 수행하였으며, 1시간 동

Table 1. Characterization of UV-LED light sources

Type	Wavelength (nm)	Radiation (mW/cm ²)	Electric power consumption (Wh)
Can-type	280	0.62	0.76
	365	8.91	3.3
Lamp-type	365	18.23	1.75
	420	159.45	2.12

안 반응 후 채취한 시료를 7500 rpm에서 약 5분간 원심 분리하여 TiO₂를 충분히 제거시킨 뒤 상등액을 채취하였다. 채취된 상등액 시료는 비색계로 시안의 농도를 분석하였으며, 시안의 농도 감소 양상을 바탕으로 한 TiO₂ 투여량에 따른 광촉매 산화 반응 효율을 평가하였다. 이를 통해 최적의 TiO₂ 투여량을 선정하였다.

광촉매 (TiO₂)와 광원 (UV-LED) 종류에 따른 광촉매 산화 효율 평가

TiO₂ 종류와 UV-LED의 형태 및 파장에 따른 광촉매 산화 반응의 효율을 평가하기 위한 실험을 실시하였다. 본 실험에서 사용된 TiO₂ 광촉매는 Anatase, Rutile과 표준 광촉매 Degussa P25 등, 세 종류였다. 그리고 광원은 형태에 따라 캔형과 램프 형 등 두 종류의 UV-LED였으며, 각 형태별 파장은 캔형의 경우 280과 365 nm, 램프형의 경우 365와 420 nm 등이었다. 따라서 비교 평가된 UV-LED 광원은 총 네 종류였다. 시안 수용액은 KCN을 사용하여 30 mg/l로 제조하였으며, TiO₂는 기초 실험의 결과를 바탕으로 선정된 투여량을 사용하였다. 실험이 진행되는 동안 0.5 mL/min의 속도로 산소 가스를 폭기 시켜주었고, 가스 주입구 반대편에서는 1 M KOH를 담은 100 ml 용기를 설치하여 광촉매 산화 반응을 통해 생성 될 수 있는 시안화 수소 가스를 포집하였다. 총 6시간 동안 실험이 수행되었으며, 0, 5, 10, 20, 30, 45, 60, 90, 120, 180, 240, 300 min에 샘플을 채취하여 7500 rpm으로 원심 분리한 상등액을 비색계로 시안의 농도를 분석하였고, 실험 중 생성된 가스를 포집하기 위해 설치된 용기로부터 KOH 수용액을 채취하여 생성된 시안화수소를 비색계를 통해 정량화하였다.

광촉매 (TiO₂)와 광원 (UV-LED) 종류에 따른 수산화 라디칼 생성 비교

마지막으로 각 TiO₂ 종류에 따른 수산화 라디칼 생성 양상을 관찰하기 위하여 Ishibashi *et al.* (2000)이 제안한 방법으로 실험을 수행하였다. 실험에 사용된 광원은 위의 실험과 동일하게 280 nm 캔형, 365 nm 캔형, 365 nm 램프 형과 420 nm 램프 형 UV-LED를 사용하였으며, TiO₂ 역시 Anatase, Rutile, Degussa P25를 사용하였다. TPA 수용액은 0.5 mM로 제조하였고, 총 8시간 동안 실험을 수행하였다. 그리고 시료는 0, 10, 30, 60, 120, 240, 480 min 시간에 채취 후 7500 rpm으로 원심 분리한 상등액을 HPLC를 통해 TPA 농도를 분석하였으며 TPA의 농도 감소 양상을 통해 생성된 수산화 라디칼의 농도를 역으로 산출하였으며 (Gurley, 1980), 이를 통해 TiO₂의 종류에 따른 광촉매 산화 반응 특성을 비교 평가하였다.

실험 결과 및 토의

UV-LED 광원의 특성

본 실험에서 사용된 광원들의 특성을 비교하기 위하여 측정된 자외선 방사량과 전력 소모량을 측정한 결과를 Table 1에 정리하였다. 먼저 자외선 방사량 측정 결과 280 nm 캔형 LED는 0.62 mW/cm로 가장 낮은 자외선을 방출 하는 것으로 나타났으며, 420 nm 램프 형 LED가 159.45 mW/cm로 가장 많은 양의 자외선을 방출하는 것으로 나타났다. 그리고 동일한 파장의 365 nm를 관찰해보면 램프형이 18.23 mW/cm로 측정되었고, 캔 형이 8.91 mW/cm로 나타나 캔 형 LED에 비해 램프 형 LED가 자외선의 방출량이 더욱 많은

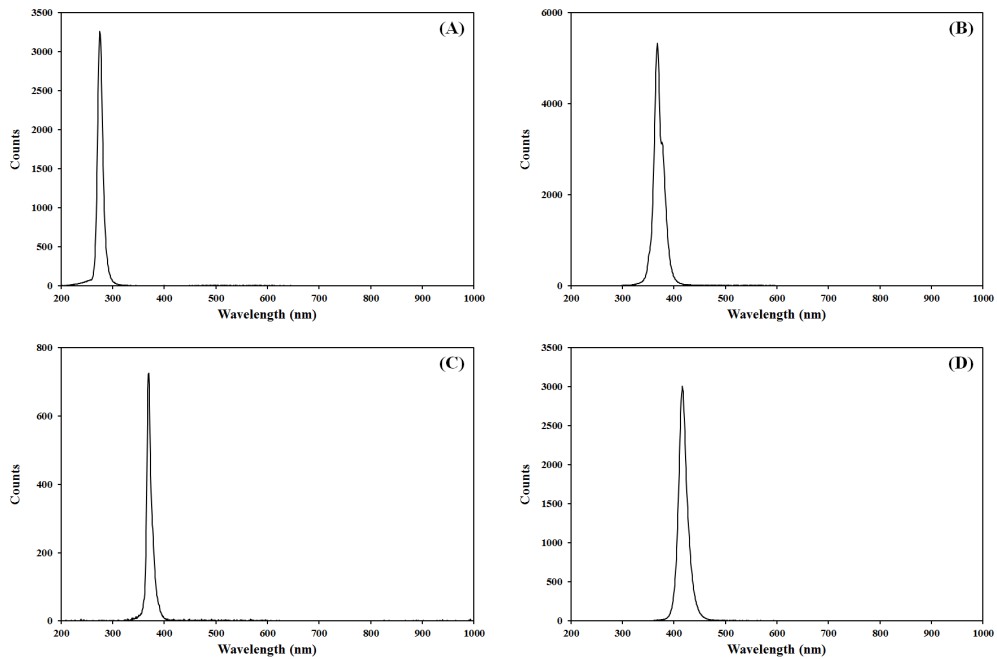


Fig. 5. Wavelength spectra of UV LED. (A) 280 nm can-type, (B) 365 nm can-type, (C) 365 nm lamp-type, (D) 420 nm lamp-type. Each UV-LED emitted at the specified wavelength.

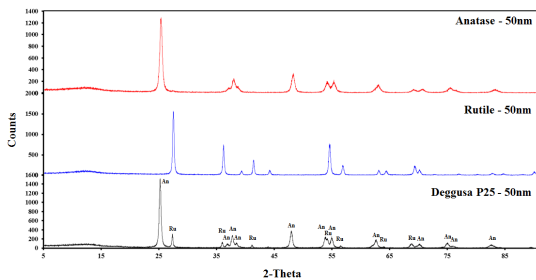


Fig. 6. X-ray diffractogram of titanium dioxide (TiO₂). The X-ray patterns of anatase and rutile confirmed their purity, while the XRD result for Degussa P25 indicated that two forms of TiO₂-anatase and rutile-were mixed. An : Anatase, Ru : Rutile.ds conducted in this study.

것을 알 수 있었다. 그리고 광과장 분석기를 통해 각 UV-LED의 파장을 분석한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 파장 분석 결과를 살펴보면 단일 피크로 280, 365, 420 nm에 해당하는 파장의 빛이 방출되는 것을 확인 할 수 있었다(Fig. 5).

TiO₂ 광촉매 특성

TiO₂의 광물학적 특성을 관찰하기 위해 X선 회절 분석을 수행한 결과를 Fig. 6에 도시하였다. X선 회절 패턴 분석 결과 Anatase와 Rutile은 순수한 TiO₂의 X선 회절 패턴을 보인 반면, Degussa P25는 Anatase와 Rutile 두 종류의 TiO₂가 혼합되어 있는 회절 패턴을 보이는 것을 확인하였다. 그리고 TiO₂의 형태상의 특성과 화학적 조성을 관찰하기 위해 수행된 TEM/EDS 분석 결과를 Fig. 7에 나타내었다. Anatase는 20-50 nm 범위의 입자 크기 분포를 보이며 대부분 반자형의 형태를 가지는 것으로 나타났고, Rutile은 대체로 50 nm 크기의 입자들로 주로 구성되어 있는 것을 알 수 있으며, Anatase와 달리 자형의 결정 구조를 보이는 것을 확인할 수 있었다. Degussa P25는 자형과 타형의 결정 구조를 가지는 입자들이 함께 나타나며, 입자 크기는 10-50 nm 범위의 입자가 분포하는 것을 확인할 수 있었다. 그리고 EDS 분석 결과, 모든 TiO₂가 Ti와 O로 구성되어 있으며, 다른 불순물은 볼 수 없었다.

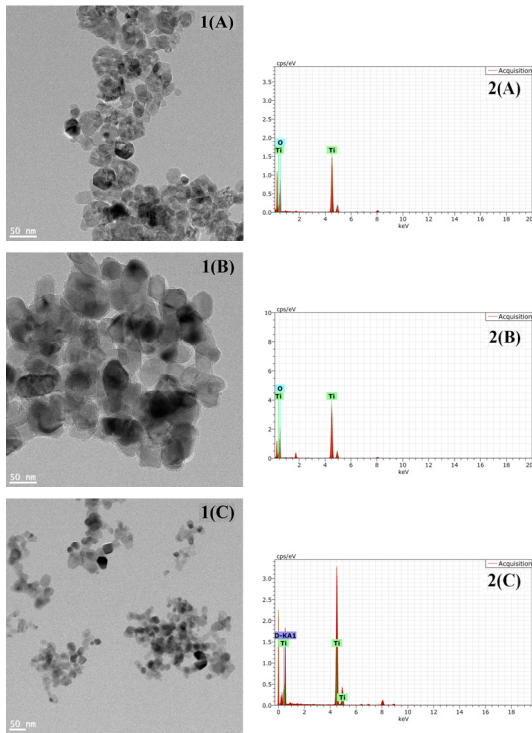


Fig. 7. Characterization of titanium dioxide (TiO₂) by TEM images (1) and EDS spectra (2). (A) Anatase, (B) Rutile, (C) Degussa P25. The TEM image of each TiO₂ suggested that their particle size was in the range 20-50 nm and their shape appeared to be subhedral and anhedral.

최적 TiO₂ 투여량

UVC 램프를 사용하여 광촉매 산화 반응에 가장 효율적인 TiO₂ 투여량을 선정하기 위해 수행한 실험 결과를 Fig. 8에 도시하였다. TiO₂를 투여하지 않았을 때에는 시안이 약 3.1 %만이 제거된 반면, TiO₂가 투여되면서 시안의 제거율이 월등하게 상승하였다. 특히 0.05 g/L의 TiO₂를 주입하였을 때 72.3 %로 가장 높은 제거율을 보여 0.05 g/L의 비율로 TiO₂가 투여되었을 때 가장 광촉매 산화 효율이 가장 우수한 것을 확인하였다. 그리고 0.05 g/L 이상의 TiO₂가 투여되었을 때는 오히려 제거 효율이 감소하여 약 50 %의 제거율을 유지하는 것으로 나타났다. 이는 탁도의 증가로 인한 자외선 투과율이 감소하였기 때문인 것으로 생각된다. 하지만 과량의 TiO₂가 투여되더라도 표면에서 광촉매 산화 반응은 어느 정도 진행되어 시안이 제거될

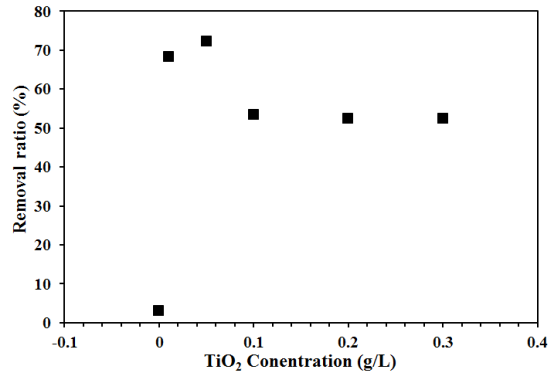


Fig. 8. Removal efficiency of cyanide according to dosage of titanium dioxide (TiO₂). The highest removal efficiency (72.3%) was achieved at a dose of 0.05 g/L, hence this value was used as the optimum TiO₂ dose throughout the study. Above this dose, removal efficiency tended to decrease, possibly as a result of decreasing UV penetration due to increased turbidity.

수 있다는 것도 확인하였다.

광촉매 (TiO₂)와 광원 (UV-LED) 종류에 따른 광촉매 산화 효율

본 실험에서는 TiO₂ 광촉매의 종류 그리고 광원의 형태 및 파장에 따른 광촉매 산화 반응 특성을 비교 평가하기 위해 수행되었다. 실험 결과는 광촉매 산화 반응이 진행되는 동안 시안의 농도 변화 양상을 TiO₂ 종류별로 Fig. 9에 나타내었다. 그리고 각 TiO₂와 광원별로 시안 제거율을 정리하여 그래프로 도시하였다(Fig. 10). 실험 결과 Degussa P25를 사용하였을 때 시안의 제거가 빠르게 진행되는 것을 확인할 수 있었으며, Rutile을 사용하였을 때 시안이 가장 느리게 제거되는 것으로 나타나 Degussa P25가 광촉매로서 가장 효과적인 TiO₂인 것으로 생각된다. 그리고 광원에 따라 시안 제거율을 비교해보면, 365 nm 램프형 LED를 사용하였을 때 가장 높은 제거율을 보였고, 365 nm 캔형, 280 nm 캔형 그리고 420 nm 램프형 순의 제거율을 보였다. 에너지 사용량 대비 시안 제거율을 고려한다면 280 nm 캔형은 365 nm에 비해 약 4배, 램프형에 비해 2배 낮은 에너지를 소모하는 것으로 나타났다. 지금까지 선행된 많은 광산화 또는 광촉매 산화 반응의 연구 결과들에서 280 nm와 같이 파장이 짧아 에너지가 강한 단파장의 자외선

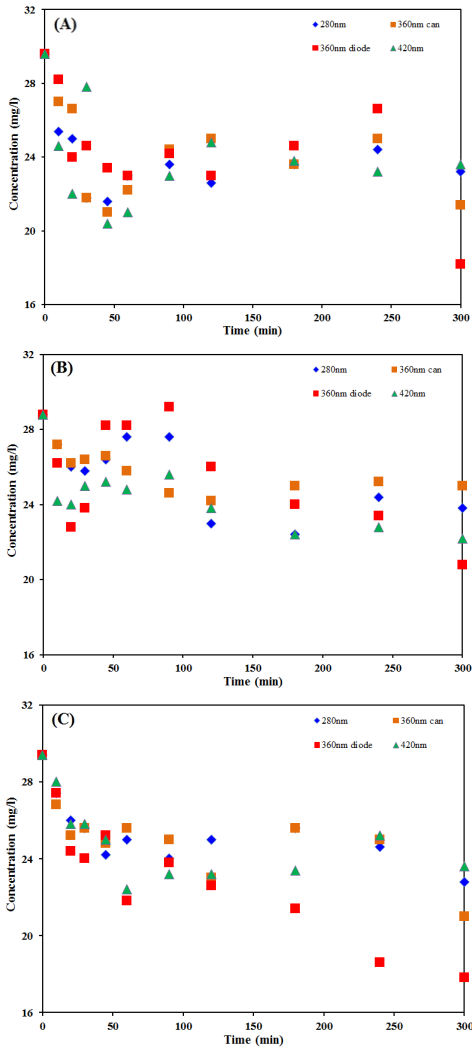


Fig. 9. Comparison of cyanide removal with regard to types of TiO₂ as well as types and wavelengths of UV-LED light sources. (A) Anatase, (B) Rutile, (C) Degussa P25.

이 화학적 반응에 더욱 효과적인 것으로 알려져 있으나, 본 연구 결과에서는 280 nm에 비해 다소 화학적 반응에 불리한 365 nm의 LED가 시안의 제거에 있어서 더욱 효과적인 것으로 나타났다. 이러한 결과가 나타난 이유는 각 파장별 자외선 방사량과 TiO₂가 혼합되었기 때문인 것으로 사료된다. 즉 자외선 방사량은 280 nm 캔 형 LED가 가장 작은 양의 자외선을 방출하는 것으로 측정되었고(Table 1), 수용액에 혼합된 TiO₂에 의해 탁도가 증가됨에

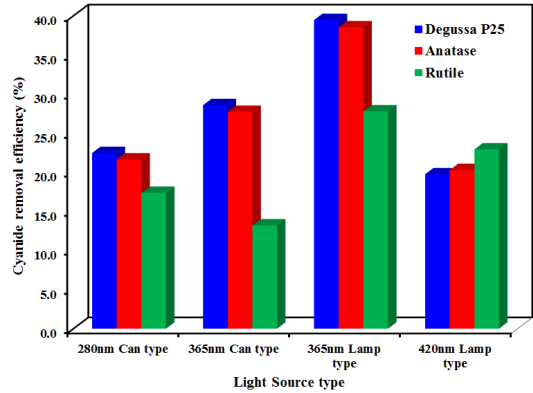


Fig. 10. Comparison of cyanide removal efficiency between light sources and titanium dioxides (TiO₂). The combination of Degussa P25 TiO₂ and 365 nm lamp-type UV-LED showed the greatest performance.

따라 자외선 투과량이 감소하여 광촉매 산화 반응의 효율이 365 nm의 캔 형 및 램프 형의 LED 보다 시안 제거율이 감소한 것이다. 그리고 365 nm 램프 형 LED가 캔 형 LED보다 높은 제거율을 보인 이유 역시 위에서 설명한 자외선 방사량의 차이에 의해 발생된 것으로 생각되며, 365 nm LED에 비해 자외선 방사량이 큰 420 nm 램프 형 LED의 제거율이 낮은 이유는 365 nm LED가 화학적 반응에 더욱 용이한 파장 영역에 속하기 때문이다. 이를 통해 광촉매의 종류, 광원의 파장과 더불어 수용액 내 자외선의 투과율 또한 광촉매 산화 반응에 크게 기인한다는 것을 알 수 있다.

광촉매(TiO₂)와 광원(UV-LED) 종류에 따른 수산화 라디칼 생성 양상

본 연구에서는 TiO₂ 광촉매와 각기 다른 형태 및 파장의 광원에 따라 광촉매 산화 반응에 크게 영향을 미치는 수산화 라디칼의 생성 양상을 비교하기 위하여 실험을 수행하였다. 실험 결과는 Fig. 11에 각 조건별 수산화 라디칼 농도 변화를 도시하였다. Rutile의 경우 뚜렷한 농도 변화를 관찰할 수 없었으나 Degussa P25와 Anatase를 사용한 실험에서 광촉매 산화 반응이 진행됨에 따라 수산화 라디칼의 농도가 점진적으로 농도가 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 특히 Degussa P25 TiO₂를 사용하였을 때 많은 양의 수산화 라디칼이 생성되

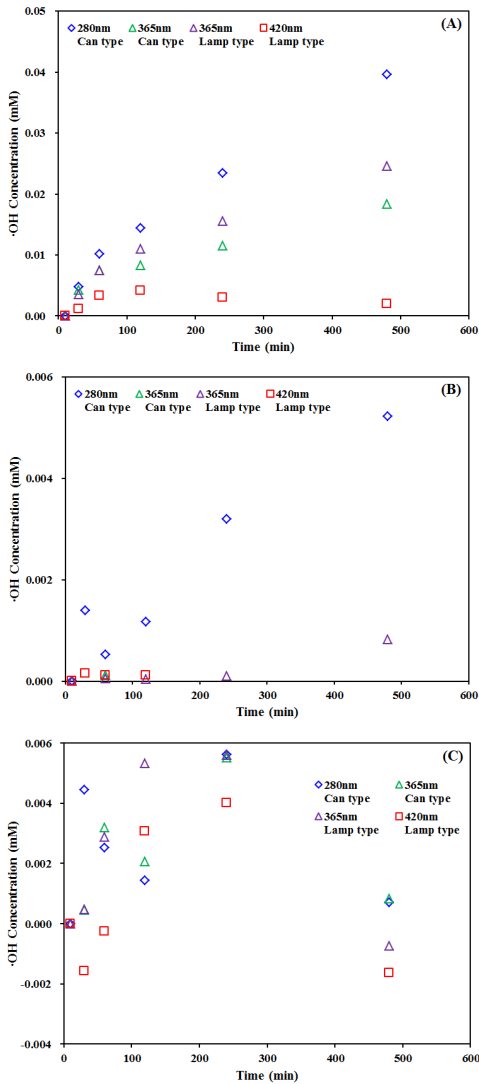


Fig. 11. Variation in the concentration of hydroxyl radicals according to forms of TiO₂ and types and wavelengths of UV-LED light sources. (A) Degussa P25, (B) Anatase, (C) Rutile.

는 것을 확인할 수 있다. 수산화 라디칼은 TiO₂ 표면에서 물 또는 공기와 같은 매질이 전자 및 정공과 반응하여 생성되는 것으로 알려져 있다. 이 실험결과로부터 동일한 조건에서 Degussa P25 형태의 TiO₂, 즉 Anatase와 Rutile이 약 8:2 비율로 혼합된 형태의 TiO₂가 광촉매로서 가장 효율적이라는 것을 지시한다.

광원의 파장에 따라 수산화 라디칼의 농도 변화

를 관찰해 보면, 280 nm가 가장 많은 수산화 라디칼을 생성하는 것을 관찰할 수 있고, 파장이 길어질수록 수산화 라디칼의 생성량이 감소하는 것으로 나타나 수산화 라디칼 생성에는 자외선 파장에 의한 에너지의 크기가 크게 영향을 미치는 것으로 판단된다. 하지만 위에서 수행된 TiO₂와 UV-LED를 이용한 광촉매 산화 반응의 효율비교 결과에서, 280 nm LED가 365 nm LED에 비해 시안의 제거율이 낮은 것으로 나타나는데 이는 앞서 언급한 바와 같이 화학적 반응에 용이한 파장의 광원에 의해 TiO₂ 표면에서 수산화 라디칼의 생성이 활발하게 일어나지만, 280 nm LED의 자외선 방사량이 극히 작기 때문에 TiO₂가 혼합되어 탁도가 조금만 증가하더라도 자외선 투과율이 현저하게 감소하기 때문인 것으로 판단된다.

결론

본 연구는 TiO₂ 광촉매와 UV-LED를 이용한 광촉매 산화 반응을 통해 수용상의 자유 시안을 제거하기 위해 수행되었다. 광촉매로 사용된 TiO₂의 종류와 UV-LED광원의 형태 및 파장에 따라 광촉매 산화 반응 특성을 고찰하였다. 실험에 사용된 TiO₂ 광촉매와 UV-LED 광원의 특성을 조사하였으며, 그 결과를 광촉매 산화 반응의 효율을 해석하는데 이용하였다. 먼저 광원의 특성을 분석하기 위하여 자외선 방사량, 전력소비량 그리고 파장 분석이 수행되었으며, 파장이 길수록 높은 방사량과 전력소비량을 가지는 것을 확인할 수 있었다. 실험에 사용된 Anatase, Rutile은 순수한 TiO₂의 X선 회절 패턴을 보인 반면 Degussa P25는 Anatase와 Rutile이 혼합된 X선 회절 패턴을 보여주었다. 먼저 최적의 TiO₂ 투여량을 선정하기 위한 기초 실험을 수행하였으며, 0.05 g/l의 투여량에서 광촉매 산화 효율이 가장 높은 것으로 나타났다. TiO₂ 및 UV-LED의 종류별 광촉매 산화 반응 비교 실험을 통해 Degussa P25가 가장 효과적인 TiO₂ 광촉매임을 확인할 수 있었다. UV-LED 광원형태와 파장에 따른 제거 효율을 비교한 결과, 365 nm 램프형 > 365 nm 캔형 > 280 nm 캔형 > 420 nm 램프형 순으로 제거효율이 감소하는 것으로 나타났다. 이러한 결과는 자외선 방사량과 더불어 TiO₂에 의한 탁도에 의한 자외선의 투과량 등의 영향이 혼합되어 나타난 결과로 생각된다. 또한 광산화 반응에서 주요한 산화제인 수산화 라디칼은 단파장인

280 nm 캔 형 LED 광원에서 가장 많이 생성되는 것을 확인하였으며, 420 nm LED가 가장 작은 양이 생성하였다. 이는 광촉매 산화 반응에 크게 기인하는 수산화 라디칼의 생성에는 파장의 영향이 큰 것을 지시한다.

사 사

이 논문은 2012년도 정부(교육부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 기초연구사업(과제번호: 2012R1A1A4A01001692)으로 수행된 연구이다.

REFERENCES

- Chiang, K., Amal, R., and Tran, T. (2002) Photocatalytic degradation of cyanide using titanium dioxide modified with copper oxide. *Journal of Advances in Environmental Research*, 6, 471-485.
- Chiang, K., Amal, R., and Tran, T. (2003) Photocatalytic oxidation of cyanide : kinetic and mechanistic studies. *Journal of Molecular catalysis A : Chemical*, 193, 285-297.
- Choi, W. (2003) Studies on TiO₂ photocatalytic reactions. *Journal of Korean Industrial and Engineering Chemistry*, 14, 1011-1022 (Korean with English abstract).
- Gerakines, P.A., Moore, M.H., and Hudson, R.L. (2004) Ultraviolet photolysis and proton irradiation of astrophysical ice analogs containing hydrogen cyanide. *ICARUS*, 170, 202-213.
- Gonghu, L. and Gray, K.A. (2007) The solid-solid interface: Explaining the high and unique photocatalytic reactivity of TiO₂-based nanocomposite materials. *Journal of Chemical Physics*, 339, 173-187.
- Gurley, T.W. (1980) Determination of terephthalic acid at the low parts-per-billion level by reverse phase high performance liquid chromatography. *Journal of Chromatographic Science*, 18, 39-41.
- Ishibashi, K.I., Fujishima, A., Watanabe, T., and Hashimoto, K. (2000) Detection of active oxidative species in TiO₂ photocatalysis using the fluorescence technique. *Journal of Analytical Biochemistry*, 2, 207-210.
- Johnson, C.A., Leinz, R.W. Grimes, D.J., and Rye, R.O. (2002) Photochemical changes in cyanide speciation in drainage from a precious metal ore heap. *Environmental Science & Technology*, 36, 840-845.
- Johnson, C.A., Leinz, R.W. Grimes, D.J., and Rye, R.O. (2008) Cyanide speciation at four gold leach operations undergoing remediation. *Environmental Science & Technology*. 42, 1038-1044.
- Jung, M.C. (1999) Investigation of soil contamination and its remediation system in the vicinity of abandoned Au-Ag mine in Korea. *Economic and Environmental Geology*, 32, 73-82 (Korean with English abstract).
- Jung, M.C. and Jung, M.Y. (2006) Evaluation and management method of environmental contamination from abandoned metal mines in Korea. *Korean Society of Mineral Energy and Resources Engineers*, 43, 383-394 (Korean with English abstract).
- Jung, Y.H. and Lee, S.K. (2009) Treatment characteristics of plating wastewater containing freecyanide, cyanide complexes and heavy metals (1). *Journal of Korean Society on Water Quality*, 25, 979-983 (Korean with English abstract).
- Kim, M. and Shin, B.S. (1998) Electrolytic treatment of copper cyanide in wastewater from gold mines. *Korean Society of Mineral Energy and Resources Engineers*, 35, 280-286 (Korean with English abstract).
- Kim, S.T., Yoon, Y.H., Park, J.A., and Shim, U.S. (1999) Distribution of heavy metals and cyanide in tailings, soils, and stream sediments around Gubong disused mine. *Journal of Korean Soil Environment Society*, 4, 35-47 (Korean with English abstract).
- Lee, G.D. and Lee, H.I. (1992) Application of photocatalysis. *Journal of Korean Industrial and Engineering Chemistry*, 3, 35-45 (Korean with English abstract).
- Lee, J.S., Lee, K.T., Kim, C.K., Kim, H.J., Lee, C.H., and Lee, J.H. (2007) Toxicity of binary mixture of cyanide and 3,5-dichlorophenol to *vibrio fischeri* determined by newly developed N-tox® bioassay system. *Journal of Environmental Toxicology*, 22, 27-36 (Korean with English abstract).
- Lee, S.W. and Kim, J.S. (2013) Antidotes of cyanide intoxication. *Journal of Korean Medical Association*, 56, 1076-1083.
- Malhotra, S., Pandit, M., Kapoor, J.C., and Tyagi, D.K. (2005) Photo-oxidation of cyanide in aqueous solution by the UV/H₂O₂ process. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 80, 13-19.
- Meehan, S.M.E., Weaver, T.R., and Lawrence, C.R. (1999) The biodegradation of cyanide in groundwater at gasworks sites, Australia: implications for site management. *Environmental Management and*

- Health, 10, 64-71.
- Parga, J.R., Shukla, S.S., and Carrillo-Pedroza, F.R. (2003) Destruction of cyanide waste solutions using chlorine dioxide, ozone and titania sol. *Journal of Waste Management*, 23, 183-191.
- Raybuck, S.A. (1992) Microbes and microbial enzymes for cyanide degradation. *Biodegradation*, 3, 3-18.
- Sohn, D.R., Kim, J.H., Lee, S., and Lee, H.I. (2003) The effect of H₂O₂ on the photodegradation of cyanide over TiO₂ catalyst. *Journal of Korean Industrial Engineering Chemistry*, 14, 391-396 (Korean with English abstract).
- Wada, H., Yanaga, K., Kuroda, Y., Hanela, S., and Hirayama, Y. (2005) Recycling of wastewater containing iron-complex cyanides using UV photodecomposition and UV ozone oxidation in combination with an ion-exchange resin method. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 78, 512-518.
- Wahaab, R.A., Moawad, A.K., Taleb, E.A., Ibrahim, H.S., and El-Nazer, H.A.H. (2010) Combined photocatalytic oxidation and chemical coagulation for cyanide and heavy metals removal from electroplating wastewater. *World Applied Sciences Journal*, 8, 462-469.
- Watanabe, A., Yano, K., Ikebukuro, K., and Karube, I. (1998) Cyanide hydrolysis in a cyanide-degrading bacterium, *Pseudomonas stutzeri* AK61, by cyanidase. *Microbiology*, 144, 1677-82.
- Yeo, S.W., Kim, J.H., and Lee, H.I. (2002) Photocatalytic treatment of cyanide in water. *Journal of the Korean Chemical Society*, 46, 64-68 (Korean with English abstract).

Received October 28, 2014, Revised December 4, 2014, Accepted December 10, 2014, Responsibility Editor: Kangjoo Kim