자원환경지질, 제50권, 제3호, 215-224, 2017
Econ. Environ. Geol., 50(3), 215-224, 2017
http://dx.doi.org/10.9719/EEG.2017.50.3.215

pISSN 1225-7281
eISSN 2288-7962

침철석과 UVC-Lamp를 이용한 아비산염의 광촉매 산화

전지훈 · 김성희 · 조현구 · 김순오*

경상대학교 지질과학과 및 기초과학연구소(RINS)

Photocatalytic Oxidation of Arsenite Using Goethite and UVC-Lamp

Ji-Hun Jeon, Seong-Hee Kim, Hyen-Goo Cho and Soon-Oh Kim*

Department of Geology and Research Institute of Natural Science (RINS), Gyeongsang National University (GNU), Jinju 52828, Republic of Korea

(Received: 14 June 2017 / Revised: 19 June 2017 / Accepted: 19 June 2017)

Arsenic (As) is known to be the most toxic element and frequently detected in groundwater environment. Inorganic As exists as arsenite [As(III)] and arsenate [As(V)] in reduced and oxidized environments, respectively. It has been reported that the toxicity of arsenite is much higher than that of arsenate and furthermore arsenite shows relatively higher mobility in aqueous environments. For this reason, there have been numerous researches on the process for oxidation of arsenite to arsenate to reduce the toxicity of arsenic. In particular, photooxidation has been considered to be simple, economical, and efficient to attain such goal. This study was conducted to evaluate the applicability of naturally-occurring goethite as a photocatalyst to substitute for TiO_2 which has been mostly used in the photooxidation processes so far. In addition, the effects of several factors on the overall performance of arsenite photocatalytic oxidation process were evaluated. The results show that the efficiency of the process was affected by total concentration of dissolved cations rather than by the kind of those cations and also the relatively higher pH conditions seemed to be more favorable to the process. In the case of coexistence of arsenite and arsenate, the removal tendency by adsorption onto goethite appeared to be different between arsenite and arsenate due to their different affinities with goethite, but any effect on the photocatalytic oxidation of arsenite was not observed. In terms of effect of humic acid on the process, it is likely that the higher concentration of humic acid reduced the overall performance of the arsenite photocatalytic oxidation as a result of competing interaction of activated oxygen species, such as hydroxyl and superoxide radicals, with arsenite and humic acid. In addition, it is revealed that the injection of oxygen gas improved the process because oxygen contributes to arsenite oxidation as an electron acceptor. Based on the results of the study, consequently, the photocatalytic oxidation of aqueous arsenite using goethite seems to be greatly feasible with the optimization of process.

Key words : arsenite [As(III)], arsenate [As(V)], photocatalytic oxidation, UVC lamp, goethite

비소는 독성이 매우 큰 물질로 지하수 환경에서 산출빈도가 높다. 지하수 내 비소는 환원환경에서 무기비소인 아비산염의 형태로 존재하며, 산화한경에서 비산염의 형태로 존재한다. 아비산염은 비산염보다 독성이 높으며, 금속(수)산화물의 표면에 흡착이 잘 되지 않아 이동성이 높다. 이러한 이유로 독성이 높은 아비산염을 비산염으로 산화시켜 독성을 저감시키는 공정에 대한 연구가 수행되어져 왔다. 특히 광산화 공정은 운전이 간단하면서 경제적이며 효율이 높다고 알려져 있다. 본 연구에서는 광산화공정에서 기존에 광촉매로 주로 사용되어온 TiO_2를 대신하여 자연 상에서 산출되는 침철석을 광촉매로 이용하여 지하수 내에서 아비산염을 비산염으로 산화시키는 공정의 효율에 영향을 미치는 다양한 인자들을 평가하였다. 연구결과, 용존 양이온의 종류보다는 총 농도가 아비산염의 광촉매 산화에 영향을 미치

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

*Corresponding author: sokim@gnu.ac.kr

는 것을 확인하였으며, pH가 높은 환경에서 아비산염의 광촉매 산화효율이 더욱 높게 나타나는 것을 확인하였다. 아비산염과 비산염이 공존할 경우, 흡착에 의한 비소의 제거는 아비산염과 비산염의 침철석에 대한 친화도에 따라 약간의 영향을 미치는 것으로 보이나, 아비산염의 광촉매 산화에는 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다. 그리고 휴믹산은 아비산염의 광촉매 산화 공정간 수산화라디칼과 슈퍼옥사이드 라디칼과 같은 활성산소종과 반응하여 아비산염의 광촉매 산화 효율을 감소시키는 것으로 나타났다. 또한 아비산염의 광촉매 산화 공정간 전자 수용체로서 산소를 주입할 시 가장 높게 효율이 증진되는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 연구결과를 종합할 때, 공정의 최적화를 통하여 지하수 등의 수환경 내 존재하는 아비산염의 독성은 침철석을 이용한 광촉매 산화에 의하여 저감될 수 있을 것으로 판단된다.

주요어 : 아비산염(3가 비소), 비산염(5가 비소), 광촉매 산화, UVC 램프, 침철석

1. 서 언

고대로부터 일찍이 비소는 독성이 매우 큰 물질로 알려져 왔다. 비소는 지하수에서 다양한 산소음이온의 형태로 존재하며, 금, 구리, 납과 같은 금속 원소와 함께 나타난다(Neppolian *et al.*, 2008; Bhandari *et al.*, 2011). 비소는 유기비소 또는 무기비소 형태로 존재하며, 자연환경에서 유기비소보다 무기비소의 독성이 더 높다고 알려져 있다(Cherry *et al.*, 1979; Desesso *et al.*, 1998; Jain and Ali, 2000; Ding *et al.*, 2015). 인간이 비소에 장기적으로 노출될 경우 피부, 뇌, 신장, 간, 폐 등의 질환을 유발할 수 있다(Smith *et al.*, 1992; Hughes, 2002; Yunus *et al.*, 2011). 지하수 내 무기비소는 환원 환경에서 아비산염의 형태로 존재하며, 산화 환경에서 비산염의 형태로 존재한다. 일반적인 pH 환경에서 아비산염은 H_3AsO_3의 중성이온 형태로 존재하며, 비산염은 $H_2AsO_4^-$, $HAsO_4^{2-}$, AsO_4^{3-}의 음이온 형태로 존재한다(Yamamuch and Flowler, 1994; Hug *et al.*, 2001; Smedley and Kinniburgh, 2002; Sharma and Sohn, 2009). 아비산염은 비산염보다 독성이 25~60배 높고, 철, 알루미늄과 같은 금속(수)산화물 및 광물 표면에 흡착이 잘 되지 않아 이동성이 높다. 이러한 이유로 아비산염을 비산염으로 산화시켜 독성을 저감시키는 연구가 수행되어 왔다(Ouvard *et al.*, 2002; Li *et al.*, 2014).

수용상 비소를 제거시키기 위한 기술로는 수착(흡착)(Moon *et al.*, 2008), 침전, 멤브레인 여과, 이온교환 등과 같은 물리화학적인 기술이 개발되어 왔다(Henke, 2009). 그러나 수착(흡착)의 경우 자연환경의 pH 범위에서 아비산염은 주로 중성의 형태로 존재하기 때문에 수착에 의한 효율이 낮으며, 침전 기술은 비소를 함유한 부산물 또는 2차 오염물질의 발생 등이 단점이다. 이온교환 기술은 처리효율이 높고 공정 시간이 짧다는 장점이 있지만, 처리비용이 높고 pH 조절 및 전처리가 요구될 뿐만 아니라, 비소가 중성으로 존재할 때 효율이 감소하는 단점이 있다(Nico *et al.*, 2002). 이에 반하여 광촉매를 이용한 아비산염의 광촉매 산화법은 최근 각광받고 있는 고급 산화기술의 일종이다. 광촉매에 적정한 세기의 에너지를 공급하면 광촉매 표면에서 전자가 분리되고, 전자가 이탈한 자리에 정공(positive hole)이 생성된다. 이렇게 생성된 전자 및 정공은 물분자 또는 산소와 반응하여 수산기라디칼, 슈퍼옥사이드 음이온 라디칼 등의 활성산소 종이 생성되고 아비산염을 비산염으로 산화시킨다. 이러한 광산화 공정에서는 TiO_2, CdS, ZnO 등이 광촉매로 주로 사용되어 왔다(Yang *et al.*, 1999; Ryu and Choi, 2004; Dutta *et al.*, 2005; Yoon *et al.*, 2009; Fei *et al.*, 2011; Ma and Tu, 2011). TiO_2를 이용한 아비산염의 광촉매 산화 공정에서는 수용액 상에서 TiO_2를 완전히 제거시키기 위해 처리 공정 후 응고제를 사용하여야 한다는 단점이 있다(Yoon and Lee, 2005). 또한, CdS, ZnO의 경우 광촉매 자체에 독성이 있어 음용수 및 생활용수로 이용되는 지하수를 정화하는데 있어 광촉매로 부적합하다. 이러한 이유로, 수환경 내에서 자연발생적으로 존재하는 금속 산화물 및 점토광물을 광촉매로 이용한 친환경적인 광촉매 산화 기술 개발을 위한 연구가 지속적으로 수행되고 있다(Amstaetter *et al.*, 2010; Ona-Nguema *et al.*, 2010; Bhandari *et al.*, 2012; Wang *et al.*, 2013a;b).

본 연구는 지하수 환경에서 독성이 큰 아비산염을 독성이 낮은 비산염으로 광산화시키는 공정을 개발하기 위하여 수행되었다. 특히 앞에서 언급한 단점이 있는 기존에 광산화 공정에 많이 사용되어 온 TiO_2, CdS, ZnO 등과 같은 광촉매를 대체할 수 있는 친환경적이고 자연 상에 산출되는 침철석의 광촉매로서의 적용 가능성을 고찰하고자 하였다. 세부적으로는 타 용존 이온 및 pH, 휴믹산의 농도, 아비산염과 비산염의 상대적인 농도, 주입 가스의 종류 및 주입량 등과 같

은 인자들이 광촉매 산화 공정에 미치는 영향을 파악하고자 하였다.

2. 재료 및 연구방법

2.1. 실험장치

본 연구를 위해 고순도 석영관 및 유리관으로 광산화 반응조를 제작하였다. 고순도 석영관은 아비산염 수용액으로부터 자외선 광원을 보호하기 위하여 설치하였으며(Fig. 1), 광원에서 방출되는 자외선은 석영관을 통과해야 하기 때문에 자외선 투과율이 90% 이상 되는 고순도 석영관을 사용하였다. 그리고 광원으로부터 방출되는 열을 차단하기 위하여 서로 다른 직경의 석영관을 이중 부착 후 외부 석영관 상부에 두 개의 가지관을 설치하여 냉각수를 주입 및 배출하였다. 제조한 아비산염 수용액을 투여하고 광촉매 산화 반응이 진행되는 반응조는 자외선의 영향을 받지 않는 유리재질의 판을 사용하였다. 제작된 고순도 석영관은 두께 0.5 cm, 높이 30 cm, 내부 직경 2.5 cm, 외부 직경 3.6 cm의 규격으로 제작되었다. 반응조로 사용된 유리관은 높이 35 cm, 직경 6 cm, 두께 0.5 cm로 제작하였다. 고순도 석영관은 유리관 바닥으로부터 약 0.5 cm 가량 이격시켜 중앙에 배치하였다. 석영관과 유리관을

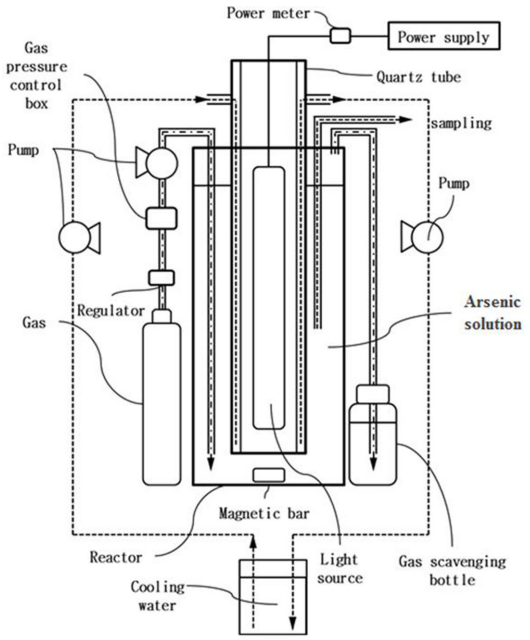

Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus for photocatalytic oxidation of arsenite.

고정시키기 위해 유리관 직경과 동일한 크기로 재단한 아크릴 판에 고순도 석영관 직경과 동일한 틈을 만들어 석영관을 고정시켰다. 또한, 재단된 아크릴판에 직경 0.5 cm의 구멍을 뚫어 실험용 타이곤 튜브를 연결하여 시료 채취, 가스 주입 및 배출의 용도로 사용하였다(Kim *et al.*, 2014; Kim *et al.*, 2015).

2.2. 자외선 광원

본 연구에서 사용된 광원은 광촉매 산화 반응에 효율적이라고 알려진 UVC 파장(180~280 nm)의 저압 램프를 사용하였다.

2.3. 침철석 광촉매

본 연구에 사용된 광촉매인 침철석(goethite, α-FeOOH)의 합성은 Schwertmann과 Cornell(1991)이 제안한 방법을 이용하여 실험실에서 합성하였다. 합성 방법은 1 L의 폴리에틸렌 용량 플라스크에 1 M의 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 50 mL와 5 M의 KOH 90 mL을 주입한 후, 증류수를 이용하여 총 부피를 1 L로 맞춘 후 교반하였다. 교반 후 오븐에서 70°C의 온도로 60시간 동안 반응시킨 후 상등액을 분리하였다. 다음으로 고형물 내 존재하는 전해질 물질(불순물)을 제거하기 위하여 증류수를 이용하여 3회 반복 세척을 하였으며, 7000 rpm에서 5분간 원심분리를하여, 상등액과 고형물을 분리한 후 40°C의 오븐에서 완전 건조 후, 다음 실험에 사용될 때 까지 빛이 들어오지 않는 데시케이터에 보관하였다.

2.4. 분석방법

2.4.1. 광원의 특성 분석

본 실험에 사용된 UVC 램프는 180-280 nm 범위의 파장을 나타내는 자외선램프로서 자외선 광원 중 광량의 세기가 가장 크다. 이에 따라 광촉매 산화 공정에서 효율이 가장 좋은 자외선 광원으로 사용되어 오고 있다. UVC 램프의 특성을 알아보기 위하여 파장, 자외선 방사량, 전력소비량을 측정하였다. 광원의 파장 분석은 광파장 분석기(QE65000, Ocean Optics, USA)로 분석하였으며, 자외선 방사량 분석은 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 광물학적 조성

을 알아보기 위하여 X선 회절분석기(Siemens D5005 X-ray Diffractometer, Cu-Kα, 40 kV, 35 mA, step size: 0.02 Deg, Time/step: 5 sec)를 사용하여 분석하였다. 합성된 침철석의 비표면적을 확인하기 위하여 비표면적 분석기(MicroPore Physisorption Analyzer, ASAP-2020M, Micrometics, USA)를 이용하여 분석하였다. 또한, 합성된 침철석의 화학적 조성 및 형태상 특성을 조사를 하기 위하여 300 kV 전계 방출형 주사현미경 (Filed-Emission Scanning Election Microscope, FEL, Germany)과 SEM 기기에 탑재된 에너지 분산 분광기(EDS)를 이용하여 분석을 수행하였다.

2.5. 실험 방법

2.5.1. 타 용존 이온 및 pH에 따른 광촉매 산화 효율 평가

지하수 내에 존재하는 타 용존 이온과 pH가 아비산염의 광촉매 산화 반응에 미치는 영향을 평가하기 위해서 실험을 진행하였다. 광촉매로는 합성된 침철석을 사용하였으며, 광원은 UVC-Lamp를 사용하였다. 아비산염 수용액은 실제 채취한 지하수 및 0.001, 0.01, 0.1 M로 제조된 NaCl 용액을 배경용액으로 사용하였으며, $NaAsO_2$를 사용하여 5 mg/L의 농도로 제조하였다. 침철석은 예비 실험에서 결정된 최적의 투여량인 0.05 g/L으로 투여하였으며, 혼탕 조건에서 36시간 동안 광촉매 산화 실험을 진행하였다. 시료채취는 초기 농도를 알기위해 공정 적용 전에 채취하였고, 총 36시간의 광촉매 산화 공정기간 동안에는 1, 2, 4, 6, 12, 24, 36시간에서 채취하였다. 시료를 채취하여 0.45 μm 실린지 필터로 여과한 후 분석하였다. 총 용존 비소의 농도와 용존 아비산염의 농도를 각각 분석하기 위하여 시료의 원액 및 음이온 교환을 통하여 비산염을 여과시키는 Supelclean tube를 이용하여 용액을 구분하였다. 그리고 철의 침전을 방지하기 위하여 0.2 mL의 농질산을 각 샘플에 투여하여 시료 분석용액을 제조하였다. 제조된 시료는 유도결합 플라즈마 방출분광기 (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometer, ICP-OES, Perkin Elmer OPTIMA 5300DV, USA)를 이용하여 분석하였다.

2.5.2. 아비산염과 비산염의 혼합비에 따른 광산화 효율 평가

본 실험은 비산염이 아비산염과 공존할 때 광촉매 산화 반응에 미치는 영향을 평가하기 위해서 실험을 수행하였다. 비소용액은 실제 지하수 배경용액에 아비산염($NaAsO_2$)과 비산염(Na_3AsO_4)을 100:0, 80:20, 60:40, 40:60. 20:80, 0:100의 비율로 혼합하여 총 비소농도 5 mg/L로 제조하여 사용하였다. 시료채취는 초기 농도를 알기위해 초기시료를 채취 후, 광촉매 산화 공정기간인 72시간 동안 1, 2, 4, 6, 12, 24, 36, 48, 60, 72시간의 시료를 채취하여 0.45 μm 실린지 필터로 여과하였다. 시료 분석을 위한 전처리, 분석방법은 앞에서 언급한 바와 같은 동일한 방법을 적용하였다.

2.5.3. 휴믹산의 농도에 따른 광산화 효율 평가

본 실험은 지하수 내에 존재하는 유기물이 아비산염의 광촉매 산화 반응에 미치는 영향을 평가하기 위해서 실험을 진행하였다. 실험간 휴믹산은 Sigma-Aldrich로부터 구입한 휴믹산(humic acid sodium salt, CAS No. 68131-0404)을 사용하였다. 아비산염 수용액은 실제 지하수 배경용액에 $NaAsO_2$을 사용하여 5 mg/L의 농도로 제조하였으며, 제조된 용액에 0, 0.01, 0.05, 0.5, 1, 5 mg/L 농도로 제조한 휴믹산을 투여하여 사용하였다. 이하 실험 및 분석 방법은 앞에서 상술한 바와 같이 동일하게 실험을 수행하였다.

2.5.4. 가스 종류 및 산소 농도에 따른 광산화 효율 평가

광촉매 산화 공정에 사용된 침철석 광촉매에 자외선 광원을 가하면 전자의 이탈로 인해 전자(e_{cb}^-)-정공(h_{vb}^+) 쌍이 분리된다. 광촉매 산화 공정의 성능은 반응 중 분리된 전자와 정공이 얼마나 빠른 시간 내에 다른 매질들과 반응하느냐에 따라 결정되게 되며, 산소는 전자와 반응하여 슈퍼옥사이드 라디칼(superoxide radical, $\bullet O_2^-$)을 생성하는 전자 수용체 역할을 한다. 산소가 결핍된 환경에서도 물 분자에 포함된 산소가 전자 수용체 역할을 할 수 있으나, 반응 속도가 느리게 진행됨에 따라 전자-정공 쌍이 빠르게 재결합된다. 산소의 포화도에 따라 광촉매 산화 공정의 효율이 영향을 받기 때문에 본 실험에서는 산소(O_2), 질소(N_2), 아르곤(Ar), 공기(Air) 네 종류의 가스를 주입하여 가스의 종류가 비소의 광촉매 산화 반응에 어떠한 영향을 미치는지 평가하고, 산소의 주입량에 따른 광촉매 산화 반응의 효율을 평가하였다. 아비산염 수용액은 실제 채취한 지하수 배경용액에 $NaAsO_2$를 이용하여 5 mg/L의 농도로 조절하여 실험하였으며, 광촉매 산화 기간 동안 산소, 질소, 아르곤, 공기를 1 ml/min로 주입하였다. 또한 산소의 주입량에 따른 실험에서는 광촉매 산화 공정을 24시간 동안 진행하였으며, 광촉매

산화 공정간 산소를 1, 3, 5 ml/min 으로 주입하였다. 이하 실험 및 분석 방법은 앞에서 상술한 바와 동일하게 실험을 진행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 광원의 특성

본 연구에 사용된 UVC 램프로부터 방출되는 파장의 분석결과를 Fig. 2에 도시하였다. 파장 분석결과 UVC 램프는 특정 파장 이외에 다양한 파장에서도 피크가 나타나는 것을 확인하였는데, 이는 자외선 램프 내부에 진공상태 조성을 위해 사용된 가스가 빛 에너지와 반응하여 발광하면서 다양한 파장의 빛이 방출되기도 하며, 램프에 코팅된 형광물질에 의하여 특정 단일 피크의 파장이 아닌 여러 파장대의 피크가 방출되기 때문이다. Fig. 2의 그래프 상에서 주 파장을 지시하는 피크는 강도가 가장 세거나, 면적이 가장 넓게 나타난다. 이러한 결과로 보아 UVC 램프는 250 nm의 파장이 가장 많이 방출되는 것을 관찰할 수 있었다. 그리고 UVC 램프의 자외선 방사량 측정 결과 및 전력소모량을 Table 1에 정리하였다.

3.2. 광촉매 특성

본 연구에 사용된 침철석의 광물학적 조성을 알아보기 위하여 X선 회절분석을 수행한 결과(Fig. 3), 기존에 보고된 회절패턴과 일치하는 것을 확인하였다(Lee *et al.*, 2010). 침철석의 입자크기와 형태 및 화학적 조성을 관찰하기 위해 SEM/EDS 분석을 수행한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. SEM 분석결과 침철석 입자의 크기는 1~2 μm 범위의 입자로 분포하는 것을 확인하였으며, 긴 판상 또는 괴상의 형태를 보이는 것을 관찰하였다. 그리고 EDS 분석 결과 피크는 철에서 대부분 나타났으며, 칼륨에서 작은 피크가 나타났는데, 이는 침철석 합성간에 사용된 KOH로 인하여 칼륨의 피크가 나타난 것으로 사료된다. 비표면적 분석기를 통해 합성된 침철석의 비표면적 측정 결과, 28.2003 m^2/g으로 측정되었다.

3.3. 타 용존 이온 및 pH에 따른 광산화 효율

광촉매 산화 공정에서 지하수 내에 존재하는 타 용존 이온과 pH가 비소의 제거에 미치는 영향을 파악하기 위해 실험을 수행하였으며, 광촉매 산화 공정간 사용한 지하수 배경용액의 주 양음이온 분석 결과를 Table 2에 제시하였다. 실제 지하수 배경용액을 이용한

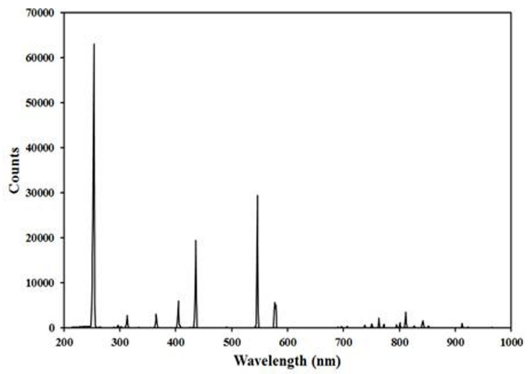

Fig. 2. Wavelength spectra of UVC lamp.

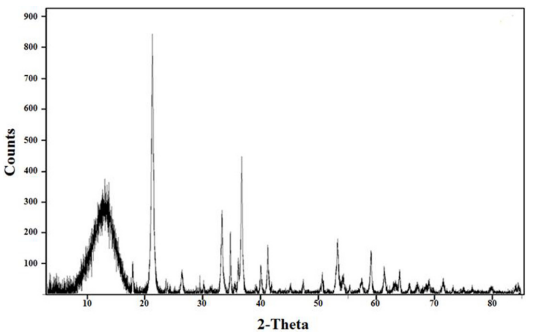

Fig. 3. XRD pattern of goethite synthesized in this study.

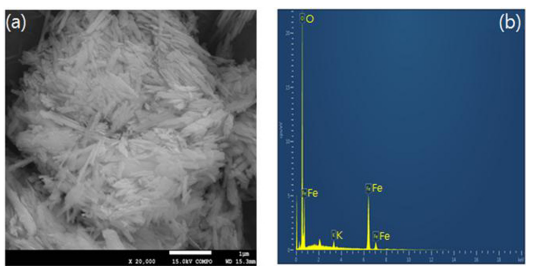

Fig. 4. SEM image (a) and EDS spectra of goethite (b).

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	9.38

Table 2. Concentrations of major ions in a real groundwater used

Cations (mg/L)				Anions (mg/L)		
Na	Ca	K	Mg	Cl	SO_4	NO_3
14.9	103.9	1.34	13.38	15.43	6.38	2.81

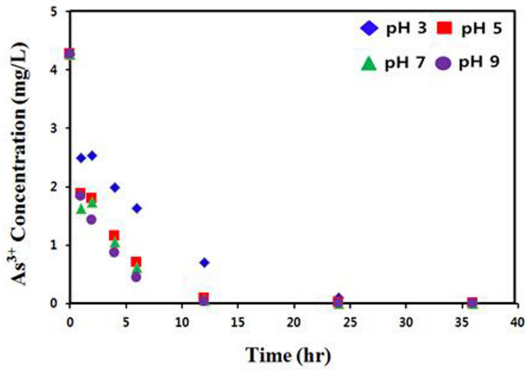

Fig. 5. The pH-dependency of arsenite photocatalytic oxidation investigated in a real groundwater.

실험결과는 Fig. 5에 도시하였으며, NaCl 농도에 따른 실험결과는 Fig. 6에 도시하였다. 실제 지하수 배경용액을 이용한 실험결과 아비산염의 광촉매 산화는 모든 pH에서 총 아비산염을 99% 이상 산화하는 것으로 나타났다. 아비산염의 광촉매 산화는 pH 9에서 가장 빠르게 산화 되었으며 pH가 낮아질수록 느리게 산화되는 것으로 나타났다. NaCl 농도에 따른 실험결과 NaCl의 농도가 증가함에 따라 아비산염의 광촉매 산화 효율이 감소하는 것으로 나타났으며, 이는 Yu *et al.* (2017)이 제시한 결과와 유사하다. 아비산염의 광촉매 산화는 0.01, 0.001 M의 NaCl 농도의 모든 pH에서 98% 이상 산화하는 것으로 나타났으며, 0.1 M NaCl 농도에서는 모든 pH에서 약 48%의 아비산염이 산화되는 것으로 나타났다. 두 실험 모두 아비산염의 광촉매 산화는 높은 pH에서 가장 빠르게 산화되었으며, pH가 낮아질수록 느리게 산화되는 것으로 나타났다. 이는 높은 pH 환경에서는 비소 및 침철석이 음전하로 존재하여 정전기적 반발력에 의하여 아비산염의 흡착률이 낮아지고 낮은 pH 환경에서는 아비산염의 흡착률이 상대적으로 높아짐에 따라, 높은 pH 환경에서 아비산염의 광촉매 산화효율이 더욱 높게 나타나는 것으로 사료된다(Lee and Choi, 2002). 또한, 두 실험 결과 실제 지하수의 주이온의 총 몰농도는 0.001 M의 NaCl 배경용액을 사용한 실험의 몰농도보다 낮은 농도로서, 실제 지하수를 이용하였을 때의 아비산염의 광

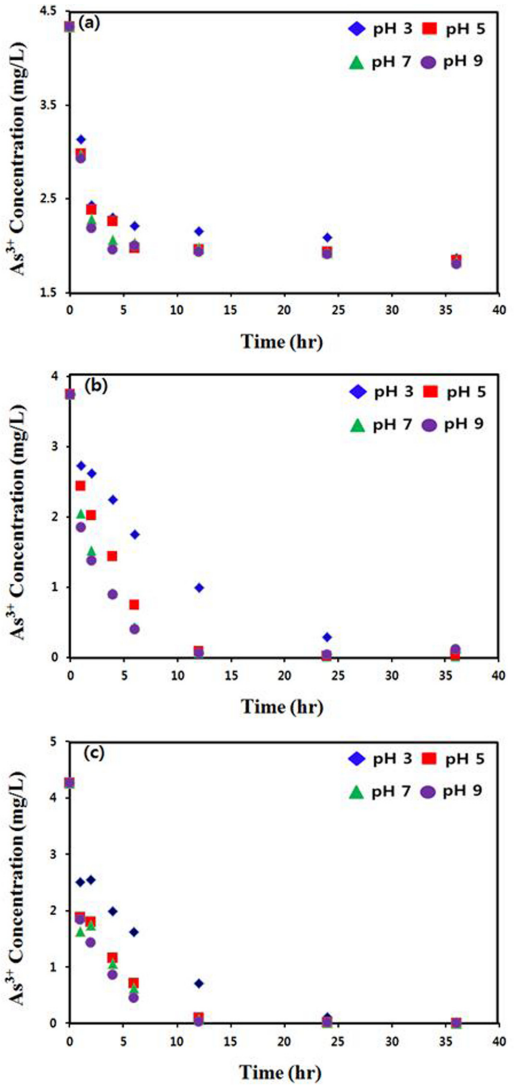

Fig. 6. The pH-dependency of arsenite photocatalytic oxidation investigated in NaCl background solutions with different concentrations. (a) 0.1 M, (b) 0.01 M, (c) 0.001 M.

촉매 산화효율은 NaCl 0.001 M 용액을 이용한 실험의 결과와 유사하게 나타났다. 또한, 0.01, 0.1 M NaCl 배경용액에서의 광촉매 산화 공정효율은 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 결과로 보아 NaCl을 제외한 타 용존 이온의 종류보다는 총 양이온의 농도가 아비

산염의 광촉매 산화에 영향을 미치는 것으로 판단된다.

3.4. 아비산염과 비산염의 혼합비에 따른 광산화 효율 평가

본 실험은 광촉매 산화 공정간 지하수 내 환경에서 아비산염과 비산염이 공존할 시 광촉매 산화반응에 어떠한 영향을 미치는지 평가하기 위하여 수행하였다. 광촉매로 사용된 침철석에 흡착되어 제거된 비소의 실험결과를 Fig. 7(a)에 도시하였다. 실험결과 흡착에 의해 제거된 비소는 아비산염의 농도가 높은 아비산염과 비산염의 비율 100:0에서 14.6%로 가장 높게 나타났으며, 비산염의 농도가 가장 높은 0:100의 비율에서 12.7%로 가장 낮게 나타났다. 아비산염의 흡착량이 비산염의 흡착량보다 높게 나타나는 것은 아비산염이 비산염보다 침철석에 대한 친화도가 더 크기 때문에 아비산염의 농도가 가장 높은 100:0의 비율에서 흡착량이 가장 높게 나타난 것으로 사료된다(Kim *et al.*, 2009). 흡착에 의하여 제거된 비소를 제외한 아비산염의 광촉매 산화 결과를 Fig. 7(b)에 도시하였다. 실험결과 아비산염의 농도가 높은 혼합비에서 낮은 혼합비로 갈수록 광촉매 산화가 빠르게 일어났으며, 모든 혼합비율에서 아비산염의 광촉매 산화는 100%인 것을 알 수 있었다. 이러한 결과로 보아, 지하수 내에 아비산염과 비산염이 복합적으로 존재할 경우, 흡착에 의한 비소의 제거는 아비산염과 비산염의 침철석에 대한 친화도에 따라 약간의 영향을 미치는 것으로 보이나 아비산염의 광촉매 산화공정 자체에는 영향을 미치지 않는 것으로 판단된다.

3.5. 휴믹산의 영향

본 실험은 실제 지하수 환경에서 유기물이 비소의 광산화에 반응에 어떠한 영향을 미치는지 평가하기 위하여 0, 0.01, 0.05, 0.5, 1, 5 mg/L 농도의 휴믹산을 5 mg/L 농도의 비소용액에 투여하여 실험을 수행하였다. 각 휴믹산의 투여 농도에 따른 침철석에 대한 비소의 흡착량을 Fig. 8(a)에 도시하였다. 각 휴믹산의 투여 농도에 따른 비소의 흡착은 휴믹산을 투여하지 않았을 때 0.4 mg/L (7.7%)로 가장 낮았으며, 휴믹산의 농도가 증가함에 따라 흡착량 또한 증가하여 휴믹산의

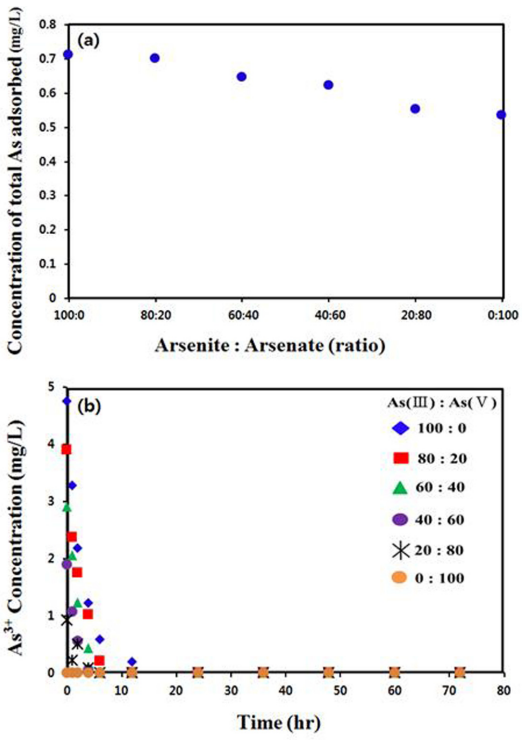

Fig. 7. The dependency of arsenite photocatalytic oxidation on the ratios of arsenite and arsenate.

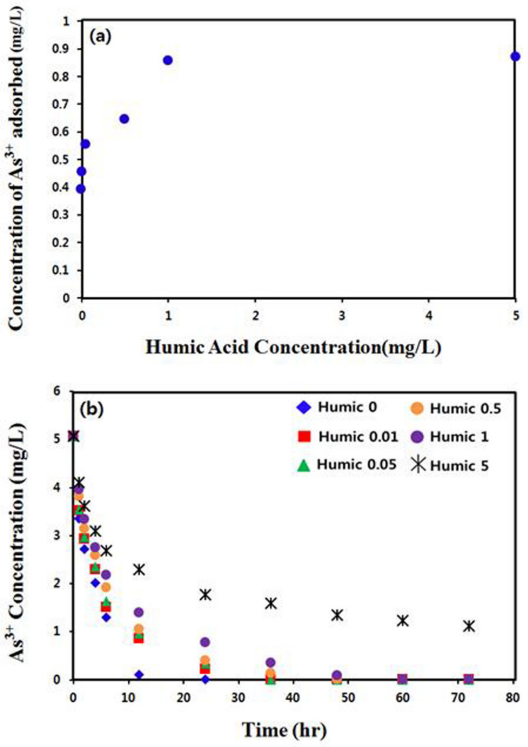

Fig. 8. The dependency of adsorption (a) and photocatalytic oxidation (b) of arsenite on the concentrations of humic acid.

농도가 5 mg/L 일 때, 0.86 mg/L (17.2%)의 흡착량으로 가장 높게 나타났다. 이는 휴믹산을 이루고 있는 카르복실기, 수산기 등의 다양한 작용기들이 침철석과 비소 사이에 가교역할을 하여 리간드 결합(ligand complexation)에 의한 흡착률이 더욱 증가한 것으로 사료된다. 흡착된 비소를 제외한 아비산염의 광촉매 산화에 대한 결과를 Fig. 8(b)에 도시하였다. 실험결과 휴믹산을 투여하지 않았을 때, 아비산염의 광촉매 산화 공정이 가장 빠르게 일어났으며, 휴믹산의 투여량을 증가시킴에 따라 광촉매 산화 공정이 느리게 일어나는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 0, 0.01, 0.05, 0.5, 1 mg/L 농도의 휴믹산을 투여한 경우 100% 산화되었으나, 5 mg/L 농도의 휴믹산을 투여한 경우 73.4%의 아비산염이 광촉매 산화된 것으로 나타났다. 이렇게 휴믹산의 농도가 매우 높은 경우 아비산염의 광촉매 산화효율이 급격히 감소하는 것은 아비산염의 흡착에 의한 영향보다는 수산화라디칼(hydroxyl radical, •OH) 및 슈퍼옥사이드 라디칼(superoxide radical, $\bullet O_2^-$)과 같은 활성 산소 종(reactive oxygen species)이 아비산염과의 반응과 경쟁하여 휴믹산과도 반응하여 상대적으로 아비산염의 광촉매 산화 효율이 감소되는 것으로 사료된다(Wang *et al.*, 2013a). 이러한 결과로 보아 아비산염의 광촉매 산화 공정에 있어서 고농도의 휴믹산이 존재할 경우, 비소와 광촉매인 침철석과의 흡착에 의한 제거는 증가되나, 아비산염의 광촉매 산화 효율은 감소되는 것으로 판단된다.

3.6. 가스 종류 및 산소 주입량에 따른 광산화 효율 평가

광촉매 산화 공정에서 광촉매 표면으로부터 분리된 전자-정공의 재결합 속도를 늦추기 위해 전자 수용체가 필요하다. 본 연구에서는 광촉매 산화 공정간 가장 효과적인 전자 수용체에 대해서 알아보기 위하여 순수한 산소, 질소, 아르곤, 공기를 주입하여 광촉매 산화 공정의 효율을 평가하였다. 실험결과는 Fig. 9에 도시하였다. 실험결과 순수한 산소 가스를 광촉매 산화 공정간 공급해 주었을 때, 가장 빠른 아비산염의 제거율을 보였으며, 다음으로는 대기 중의 공기, 질소, 아르곤 순으로 아비산염의 제거가 빠르게 일어났다. 이러한 결과로 보아 광촉매 산화 공정간 전자 수용체로는 산소가 가장 적합한 것을 알 수 있었다(Wang *et al.*, 2013b). 다음으로 산소 주입량에 따른 광촉매 실험결과를 Fig. 10에 도시하였다. 실험결과 광촉매 산화 공정간 산소의 주입량을 5 ml/min으로 주입하였을 때, 가장 빠른 아비산염의 제거율을 나타냈으며, 가장 낮은 주입량인 1 ml/min으로 주입하였을 때, 가장 느린 아비산염의 제거율을 나타냈다. 이러한 결과로 보아, 산소를 많이 주입할수록 전자가 산소와 더욱 빠르게 반응함에 따라 전자-정공 쌍의 재결합이 느려져 광촉매 산화 공정의 효율이 증진되는 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구는 자연상에서 산출되는 침철석 광촉매와 UVC 램프를 이용한 광촉매 산화 반응을 통하여 수용상 아비산염을 비산염으로 산화시켜 독성을 저감하기 위해 수행 되었다. 또한, 타 용존 이온 및 pH, 아비산염과 비산염의 혼합 환경, 휴믹산의 농도, 주입 가스, 산소주입량과 같은 인자들이 광촉매 산화 반응에 미치는 영향을 파악하였다. 광원의 특성 분석으로는 파장,

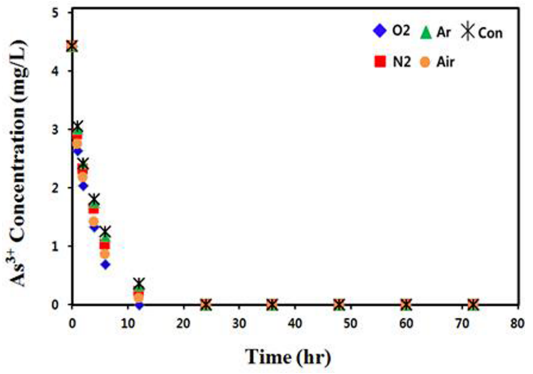

Fig. 9. The dependency of arsenite photocatalytic oxidation on the kinds of gas injected.

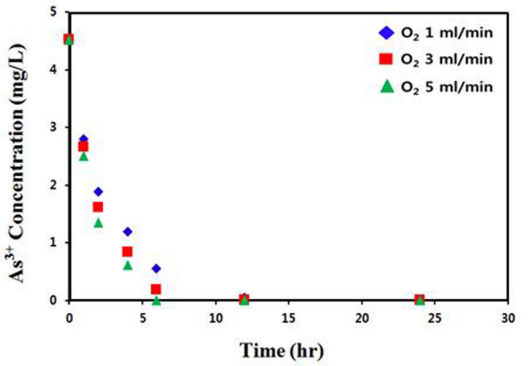

Fig. 10. The dependency of arsenite photocatalytic oxidation on the amount of oxygen injected.

자외선 방사량, 전력소비량을 측정하였다. 실험간 광촉매로 사용한 합성된 침철석은 순수한 침철석의 XRD 패턴과 일치하는 것으로 나타났다. 타 용존 이온과 pH가 아비산염의 광촉매 산화반응에 있어 어떠한 영향을 미치는지 알아보기 위한 실험을 수행한 결과, 두 실험 모두 아비산염의 광촉매 산화는 높은 pH에서 산화 효율이 높고, pH가 낮아짐에 따라 산화 효율이 낮아지는 것을 확인하였다. 이는 높은 pH 환경에서 비소 및 침철석이 음전하로 존재하기에 침철석에 대한 아비산염의 흡착률이 낮아져, 높은 pH 환경에서 아비산염의 광촉매 산화 효율이 높게 나타난 것으로 사료된다. 또한, 두 실험을 비교한 결과 실제 지하수의 NaCl 농도와 유사한 0.001 M의 NaCl 용액에서의 결과와 유사하게 나타남에 따라 타 용존 이온이 아비산염의 광촉매 산화에 큰 영향을 미치지 않는다고 판단된다. 다음으로 아비산염과 비산염이 공존하는 환경이 광촉매 산화 어떠한 영향을 미치는지 알아보기 위한 실험을 수행한 결과, 아비산염과 비산염의 혼합비율에 따라 점진적으로 일어나는 것을 확인하였으며, 흡착으로 제거된 비소는 아비산염의 농도가 높은 혼합비율에서 높고 비산염의 농도가 높은 혼합비율에서 낮게 나타났다. 이는 아비산염이 비산염보다 침철석에 대한 친화도가 더욱 크기 때문에 나타난 결과로 생각된다. 모든 혼합비율에서 아비산염의 광촉매 산화는 100%인 것을 알 수 있었으며, 이를 통하여 아비산염과 비산염이 복합적으로 존재하여도 아비산염의 광촉매 산화에 영향을 미치지 않는 것으로 판단된다. 그리고 지하수 내 유기물이 아비산염의 광촉매 산화에 미치는 영향을 알아보기 위해 각 농도별 휴믹산을 투여하여 실험한 결과, 휴믹산을 투여하지 않았을 때 아비산염의 제거 효율이 가장 높았으며, 휴믹산의 농도가 높아질수록 아비산염의 제거효율이 감소하는 것을 알 수 있었다. 이러한 결과는 수산화 라디칼과 과산화수소와 같은 활성산소종이 아비산염과 반응하는 동시에 휴믹산에도 반응하기 때문에 아비산염의 제거 효율이 낮아지는 것으로 판단된다. 마지막으로 가스 주입실험을 통해 광촉매 산화 실험간 최적의 전자 수용체는 산소인 것을 알았으며, 산소의 주입량이 증가할수록 광촉매로부터 분리된 전자와 정공의 재결합 속도가 더욱 늦어짐에 따라 광촉매 산화 공정의 효율이 증진되는 것을 확인하였다.

Acknowledgement

본 연구는 2012년도 정부(교육부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 기초연구사업(과제번호: 2015R1D1A1A01057566)으로 수행되었다.

References

Amstaetter, K., Borch, T., Casanova, P.L. and Kappler, A. (2010) Redox transformation of arsenic by Fe(II)-activated goethite(α-FeOOH). Environ. Sci. Technol., v.44, p.102-108.

Bhandari, N., Reeder, R.J. and Strongin, D.R. (2011) Photoinduced oxidation of arsenite to arsenate on ferrihydrite. Environ. Sci. Technol., v.46, p.2783-2789.

Bhandari, N., Reeder, R.J. and Strongin, D.R. (2012) Photoinduced oxidation of arsenite to arsenate in the presence of goethite. Environ. Sci. Techol., v.46, p.8044-8051.

Cherry, J.A., Shaikh, A.U., Tallman, D.E. and Nicholson, R.V. (1979) Arsenic species as an indicator of redox conditions in groundwater. J. Hydrol., v.43, p.373-392.

Desesso, I.M., Jacobson, C.F., Scialli, A.R., Farr, C.H. and Holson, J.F. (1998) An assessment of the developmental toxicity of inorganic arsenic. Rev. Toxicol., v.12, p.385-433.

Ding, W., Wang, Y.J., Yu, Y.T., Zhang, X.Z., Li, J.J. and Wu, F. (2015) Photooxidation of arsenic(III) to arsenic(V) on the surface of kaolinite clay. J. Environ. Sci., v.36, p.29-37.

Dutta, P.K., Pehkonen, S.O., Sharma, V.K. and Ray, A.K. (2005) Photocatalytic oxidation of arsenic(?): Evidence of hydroxyl radicals. Environ. Sci. Technol., v.39, p.1827-1834.

Fei, H., Leng, W.H., Li, X., Cheng, X.F., Xu, T.M., Zhang, J.Q. and Cao, C.N. (2011) Photocatalytic oxidation of arsenite over TiO_2: Is superoxide the main oxidant in normal air-saturated aqueous solutions? Environ. Sci. Technol., v.45, p.4532-4539.

Henke, K. (2009) Arsenic: Environmental chemistry, health, threats and waste treatment. University of Kentuchky Center for Applied Energy Research. John Wiley, USA, p.569.

Hug, S.J. and Canonica, L., Wegelin, M., Gechter, D. and Gunten, U.V. (2001) Solar oxidation and removal of arsenic at circumneutral pH in iron containing wasters. Environ. Sci. Technol., v.35, p.2114-2121.

Hughes, M.F. (2002) Arsenic toxicity and potential mechanism of action. J. Toxicol., v.133, p.1-16.

Jain, C. and Ali, I. (2000) Arsenic: occurrence, toxicity and speciation techniques. Water. Res., v.34, p.4304-4312.

Kim, S.H., Lee, S.W., Cho, H.H., Kim, Y.H. and Kim, S.O. (2014) TiO_2-catalytic UV-LED photo-oxidation of cyanide contained in mine wastewater. J. Miner. Soc. Korea, v.27, p.223-233.

Kim, S.H., Seol, J.W., Lee, W.C., Lee, S.W. and Kim, S.O. (2015) Photocatalytic oxidation of free cyanide using UV LED. J. Korean Soc. Environ. Eng., v.37, p.34-44.

Kim, S.O., Lee, W.C., Jeong, H.S. and Cho, H.G. (2009) Adsorption of arsenic on goethite. J. Miner. Soc. Korea, v.22, p.177-189.

Lee, H.J. and Choi, W.Y. (2002) Photocatalytic oxidation

of arsenite in TiO_2 suspension: Kinetic and mechanisms. Environ. Sci. Technol., v.36, p.3872-3878.
Lee, S.Y., Baik, M.H., Roh, Y. and Oh, J.M. (2010) The effect of Fe-bearing minerals on the interaction between under-ground dissimilatory metal-reducing bacteria and dissolved uranium. J. Geological. Soc. Korea, v.46, p.357-366.
Li, Y.A., Cai, X.J., Guo, J.W. and Na, P. (2014) UV-induced photoactive adsorption mechanism of arsenite by anatase TiO_2 with high surface hydroxyl group density. Colloids Surf. A, v.462, p.202-210.
Ma, L. and Tu, S.X. (2011) Removal of arsenic from aqueous solution by two types of nano TiO_2 crystals. Environ. Chem. Lett., v.9, p.465-472.
Moon, J.T., Kim, K.J., Kim, S.H., Jeong, C.S. and Hwang. G.S. (2008) Geochemical investigation on arsenic contamination in the alluvial ground-water of Mankyeong River Watershed. Econ. Environ. Geol., v.41, p.673-683.
Neppolian, B., Celik, E. and Choi, H. (2008) Photochemical oxidation of arsenic(III) to arsenic(V) using peroxydisulfate ions as an oxidizing agent. Environ. Sci. Technol., v.42, p.6179-6184.
Nico, P.S., Anastasio, C. and Zasoski, R.J. (2002) Rapid photo-oxidation of Mn(II) by humic substances. Geochim. et Cosmochim. Acta., v.66, p.4047-4056.
Ona-Nguema, G., Morin, G., Wang, Y., Foster, A.L., Juillot, F., Calas, G. and Brown, G.E. (2010) XANES evidence for rapid arsenic(III) oxidation at magnetite and ferrihydrite surfaces by dissolved O_2 via Fe^{2+}-mediated reactions. Environ. Sci. Technol., v.44, p.5416-5422.
Ouvard, S., Simonnot, M.O., de Donato, P. and Sardin, M. (2002) Diffusion-controlled adsorption of arsenate on a natural manganese oxide. Ind. Eng. Chem. Res., v.41, p.6194-6199.
Ryu, H. and Choi, W. (2004) Effect of TiO_2 surface modifications on photocatalytic oxidation of arsenite: The role of superoxides. Environ. Sci. Technol., v.38, p.2928-2933.
Schwertmann, U. and Cornell, R.M. (1991) Iron oxides in the laboratory: Preparation and characterization. Wiley-VCh publishers, New York, USA. p.188.
Sharma, V.K. and Sohn, M. (2009) Aquatic arsenic: Toxicity, speciation, transformations, and remediation. Environ. Int., v.35, p.743-759.
Smedley, P.L and Kinniburgh, D.G. (2002) A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. Appl. Geochem., v.17, p.517-568.
Smith, A.H., Hopenhayn, C., Bates, M.M., Goeden, H.M., Picciotto, I.H., Duggan, H.M., Wood, R., Kosnett, M.J. and Smith, M.T. (1992) Cancer risks from arsenic in drinking water. Environ. Health Perspect., v.97, p.259-267.
Wang, Y.J., Xu. J., Li, J.J. and Wu, F. (2013a) Natural montmorillonite induced photooxidation of As(III) in aqueous suspensions: Roles and sources of hydroxyl and hydroperoxyl/superoxide radicals. J. Hazard. Mater., v.260, p.255-262.
Wang, Y.J., Xu, J., Zhao, Y., Zhang, L., Xiao, M. and wu, F. (2013b) Photooxidation of arsenite by natural goethite in suspended solution. Environ. Sci. Pollut. Res. Int., v.20, p.31-38.
Yamamuch, H.M and Flowler, B. (1994) Toxicity and metabolism of inorganic and methylated arsenicals. In: Nriagu JO (ed) arsenic in the environment part II. Human health and ecosystem effects. Willey. New York, p.320.
Yang, H., Lin, W.Y. and Rajeschwar, K. (1999) Homogeneous and heterogeneous photo-catalytic reactions involving As(III) and As(V) species in aqueous media. J. Photochem. Photobiol., v.123, p.137-143.
Yoon, S.H. and Lee, J.H. (2005) Oxidation mechanism of As(III) in the UV/TiO_2 system: Evidence for a direct hole oxidation mechanism. Environ. Sci. Technol., v.39, p.9695-9701.
Yoon, S.H., Oh, S.E., Yang, J.E., Lee, J.H., Lee, M.J., Yu, S.H. and Pak, D.W. (2009) TiO_2 photocatalytic oxidation mechanism of As(III). Environ. Sci. Technol., v.43, p.864-869.
Yu, S., Wang, X., Zhang, R., Y, T., Ai, Y., Wen, T., Huang, W., Hayat, T., Alsaedi, A. and Wang, X. (2017) Complex roles of solution chemistry on graphene oxide coagulation onto titanium dioxide: Batch experiments, spectroscopy analysis and theoretical calculation. Sci. Rep., v.7, Art No. 39625.
Yunus, M., Sohel, N., Kumar Hore, S. and Rahman, M. (2011) Arsenic exposure and adverse health effects: a review of recent findings from arsenic and health studies in Matlab, Bangladesh. Kaohsiung J. Med. Sci., v.27, p.371-376.