

나노 은 입자 세정법을 이용한 무기 악취물질의 제거

Removal of Inorganic Odorous Compounds by Scrubbing Techniques using Silver Nano-particles

신 승 규 · T.T.T Huyen · 송 지 현*

세종대학교 토목환경공학과

(2008년 8월 5일 접수, 2008년 12월 1일 채택)

SeungKyu Shin, Huyen Tran and JiHyeon Song*
Civil and Environmental Engineering, Sejong University

(Received 5 August 2008, accepted 1 December 2008)

Abstract

Silver as a metal catalyst has been used to remove odorous compounds. In this study, silver particles in nano sizes (5 ~ 30 nm) were prepared on the surface of NaHCO_3 , the supporting material, using a sputtering method. The silver nano-particles were dispersed by dissolving Ag-NaHCO_3 into water, and the dispersed silver nano-particles in the aqueous phase was applied to remove inorganic odor compounds, NH_3 and H_2S , in a scrubbing reactor. Since ammonia has high solubility, it was removed from the gas phase even by spraying water in the scrubber. However, the concentration of nitrate (NO_3^-) ion increased only in the silver nano-particle solution, implying that the silver nano-particles oxidized ammonia. Hydrogen sulfide in the gas phase was rapidly removed by the silver nano-particles, and the concentration of sulfate (SO_4^{2-}) ion increased with time due to the oxidation reaction by silver. As a result, the silver nano-particles in the aqueous solution can be successfully applied to remove odorous compounds without adding additional energy sources and producing any harmful byproducts.

Key words : Silver nano-particles, Scrubbing, Oxidation, Hydrogen sulfide, Ammonia

1. 서 론

악취는 사회·문화적 특성, 지역특성, 생활수준, 성별, 연령, 건강상태 등 다양한 요인의 영향을 받는다. 대표적인 악취물질인 황화수소(H_2S)와 암모니아(NH_3)는 배출원에 상관없이 대부분의 사람들에게 공

통적으로 불쾌감과 혐오감을 유발하며, 두 물질 모두 용해도가 높기 때문에 인체 노출 시 눈이나 호흡기 점막에 접촉되어 인체 건강에 위협이 될 수 있다 (Patricio *et al.*, 2003; Kim *et al.*, 2001). 2005년 악취 방지법 제정 이후 강화된 법 규정으로 인해 악취 제거의 필요성이 크게 제기되어 왔으며, 이를 위한 여러 방지기술이 등장하고 있다.

악취 물질의 처리방법은 크게 물리, 화학, 생물학적 방법이 있으며, 암모니아와 황화수소 같은 무기악취

*Corresponding author.
Tel : +82-(0)2-3408-3819, E-mail : songjh@sejong.ac.kr

의 경우에는 화학세정 (chemical scrubbing)이나 바이오필터 (biofilter)를 사용해 왔다 (정귀택 등, 2006). 하지만 최근 들어 새집증후군 (Sick House syndrome), 건물증후군 (Sick building syndrome) 등의 문제와 함께 실내 대기 환경에 대한 관심이 지속적으로 증가하면서 (이석조 등, 2005), 실내 악취물질의 처리기술들이 등장하고 있다. 일반적인 산업현장의 배출특성에 맞는 대기오염물질 처리기술과는 다르게, 실내대기 처리기술은 필터와 전기집진 형태의 부유먼지 제거기술이 주를 이루고 있다 (이태형 등, 2005). 또한 악취물질 제거를 위하여 실내공기 청정기 분야에서는 활성탄 흡착필터와 광촉매를 이용한 실내 대기질 개선에 관한 연구도 진행되고 있다 (Granqvist and Osterlund, 2007). 그러나 실내 대기오염 제어에 적용되고 있는 일반적인 방법들은 과도한 에너지 사용, 비효율성, 비경제성 등이 문제점으로 지적되고 있고, 실제 냄새물질 제거 효과가 있는지도 의문시되는 경우가 많다. 따라서 악취물질 제거를 위한 효과적이고 경제적인 방법이 제안되어 공기청정 방식으로 적용될 필요가 있다.

은 (Ag^0) 또는 은 이온 (Ag^+)은 뛰어난 살균성이 있으며 인체에 무해한 금속으로 알려져 있다. 예로부터 식기나 장신구로 사용되어 왔으며, 근래에 와서는 섬유, 건축자재뿐 아니라 유아용품, 의료용품, 생활용품 등에 항균 기능성 물질로 다양하게 활용되고 있다 (Liau et al., 1997). 따라서 은에 대한 학문적 연구는 대부분 생명 및 환경 분야에서 항균능력 분석에 집중되어 있으며, 대장균 (*Escherichia coli*)이나 포도상구균 (*Staphylococcus aureus*)에 대한 살균능력이 증명된 사례도 많이 있다 (Schreurs and Rosenberg, 1982).

또한 금속 은은 악취물질 저감능력이 있는 것으로 알려져 있다. 은에 의한 악취물질 저감효과는 기본적으로 금속 표면에서의 촉매산화에 의해 나타난다. 은 입자 또는 나노입자의 산화력은 다른 금속 촉매에 비해 낮은 편이나, 은은 인체 독성이 낮아 인간생활에 광범위하게 사용이 가능하다는 장점이 있다. 은의 산화력은 공기 중 산소 분자의 흡착 및 반응과 깊은 관련이 있으며, 상온에서 산소 분자가 은 입자 표면에서 반응성을 가지는 산소이온으로 분해되어 산화력을 띄게 된다. 즉 반응성 산소이온은 은 구조체와 불안정하게 결합되어 있으며 (Wang et al., 1999; Cordi and Falconer, 1997; Hiroshi et al., 1997) 주위에

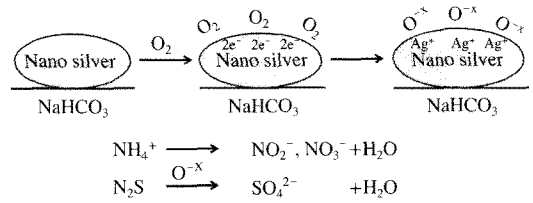


Fig. 1. Mechanism of inorganic compounds oxidation on nano-silver surface.

악취물질이 존재하면 상온에서 산화/환원 반응을 유도한다. Cordi와 Falconer (1997)는 은 입자에 의해 유기물의 산화가 유도되는 것을 확인하였다. 결과적으로 은 입자 표면에 흡착된 산소원자는 악취물질 분해를 유도하게 되며, 은 입자 구조는 활성 산소를 안정적으로 유지/보유할 수 있는 매개체로 작용한다 (Boreskov and Khasin, 1967).

좀 더 구체적으로 은 입자의 산화 반응을 살펴보면, 은 입자 표면에 흡착된 산소 분자 또는 원자가 전자를 주고받으면서 활성산소를 형성하여 오염물질을 산화한다. 또한 은 입자를 촉매로 하여 활성 산소 원자 또는 산소 분자가 형성되며 이는 실제 반응에 참여하여 유기물을 직접 산화시킨다 (Luo et al., 1998). 예상되는 은 입자에 의한 무기악취물질 산화 메커니즘은 그림 1과 같다 (Rahimpour and Asgari, 2008; Kato et al., 2005; Sano et al., 2000).

은에 대한 연구는 대부분의 항균능력이나 고온상태에서의 촉매 역할에 초점이 맞추어져 있기 때문에 은에 의한 악취물질 직접 산화와 관련된 연구는 매우 부족한 현실이다. 본 연구에서는 대표적인 악취 유발물질인 황화수소와 암모니아를 대상으로 선정하고 상온에서 나노 은 입자의 악취물질 산화효과를 평가하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 나노 은 입자 제조

일반적인 나노 은 입자 제조는 $AgNO_3$ 용액을 사용하여 고체 지지체 표면에 광증착 (photo-deposition) 시키는 방법이 주로 사용되고 있다. 그러나 $AgNO_3$ 용액을 사용한 일반적인 방법은 많은 양의 나노 은 입자를 제조하기에 어려우며, 제조된 나노

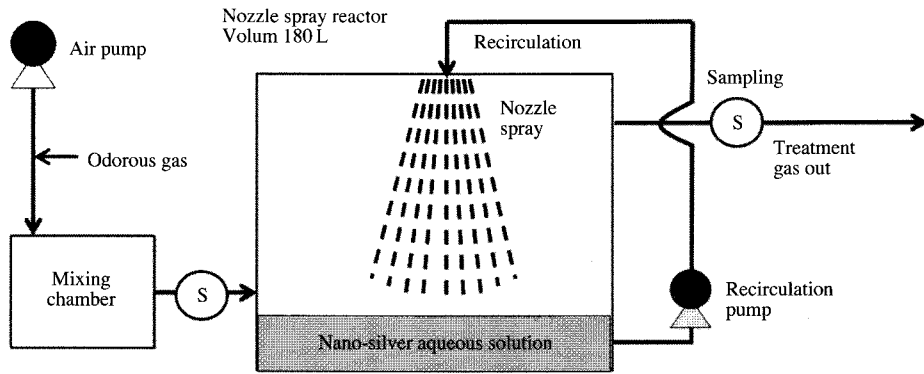


Fig. 2. Schematic of nano-silver scrubbing reactor.

은 입자가 용액에서 분산되지 않고 응집되어 분산제를 별도로 사용해야 하는 단점이 있다. 따라서 본 연구에서는 나노 크기의 은 입자를 지지체 표면에 증착시키는 교반/스퍼터링(sputtering) 방식으로 나노 은 입자를 제조하였다.

교반/스퍼터링 방법은 금속의 입자 증착에 폭넓게 사용되는 것으로 나노 은 입자의 대량 생산이 가능하고, 질산염이 혼합되지 않는 상태로 높은 순도의 은 입자를 확보할 수 있는 효과적인 나노 은 입자 제조 기술이다. 교반/스퍼터링 방식은 제조장치 내부에 아르곤(Ar)과 고전압을 동시에 걸어주어 플라즈마가 발생한 상태에서 은 나노 입자가 발생하게 되며, 제조장치 내의 교반기에서 회전하고 있는 지지체에 나노 입자가 증착하는 방법이다. 본 연구에 적용한 방법은 분말(NaHCO_3) 지지체를 약 10~30 rpm의 속도로 교반을 해주면서 스퍼터링으로 은 입자의 증착을 진행시켰다. 교반/스퍼터링 방식에서는 나노 은 입자가 최종적으로 박막(thin film)을 형성하기 전에 증착을 중지하여, 입자가 나노(nano-particle) 크기를 유지하도록 조정하였다.

본 연구에서는 분말 중탄산나트륨(NaHCO_3)을 지지체로 사용하여 제조한 은 입자를 증류수에 용해시켜 나노 은 입자를 수용액 상태로 확보하였다. 중탄산나트륨 분말에 부착된 나노 은 입자의 농도는 1,000 mg-Ag/kg- NaHCO_3 이었으며, 최종 수용액의 나노 은 농도는 50 mg-Ag/L이었다.

2.2 나노 은 입자 회분식 세정 실험

나노 은 세정(scrubbing) 방식의 악취물질 제거능

력 평가를 위한 기본적인 운전 인자는 회분식 실험(Batch test)을 통하여 확보하였다. 회분실험에서는 스테인리스 강(Stainless steel)재질로 제작된 60 L 크기의 밀폐된 반응조에 악취가스를 일정한 농도로 채워 넣고, 나노 은 수용액을 연속적으로 순환시키며 스프레이 노즐(Nozzle spray)를 이용하여 지속적으로 분무하였다. 회분 반응조에 첨가된 나노 은 입자 수용액의 부피는 2 L(가스상 오염물질의 부피는 58 L)이며, 노즐을 통해 반응조 내부를 순환하는 액상의 유량은 4 L/min(분당 2회 순환)이었다. 나노 은 입자 효과를 비교하기 위하여 나노 은 입자가 첨가되지 않은 증류수 또는 일반 중탄산나트륨 수용액을 사용하여 동일한 실험을 수행하였다.

2.3 나노 은 입자 연속식 세정 실험

연속식 세정반응조(그림 2)는 유효부피 180 L 크기의 stainless steel로 제작하였으며, 악취물질이 혼합된 공기를 유량 90 L/min를 유지하며 운전하였고, 이때 체류시간은 2분으로 고정하였다. 연속식 세정반응조에는 4 L의 나노 은 입자 수용액을 첨가하고 상부에 설치된 노즐 4개를 통해 반응조 내부에 골고루 분사되도록 하였으며, 반응조 내부를 순환하며 노즐(nozzle)을 통해 분사되는 나노 은 수용액은 6 L/min의 유량을 유지하였다. 이때 분무되는 작은 물방울은 기체상 오염물질이 액상으로 잘 전달되어 나노 은 입자와 효과적으로 반응하도록 설계했다. 반응조 유입구와 유출구의 연결관(tube)은 teflon 재질을 사용하여 흡착에 의한 물질 손실을 최소화하였다.

2. 4 분석방법

황화수소(H₂S)의 산화와 암모니아(NH₃)의 산화를 확인하기 위해 액상의 황 계열 물질들의 농도와 질소 계열 물질들의 농도를 측정하였다. 액상에 존재 가능한 황 화합물로 S²⁻와 SO₄²⁻의 농도를 이온크로마토그래피(DX-80 ion analyzer, DIONEX, USA)로 측정하였다. 질소계 화합물로는 NH₄⁺, NO₂⁻와 NO₃⁻의 농도를 측정하였으며 NH₄⁺는 인도페놀법을, NO₂⁻(Colorimetric Method: Standard Method)와 NO₃⁻(Cadmium Reduction Method: Standard Method)는 HACH(PERMACHEM REAGENTS: NitriVer 3, 5)사의 시약을 이용하여 발색흡광도법(spectrophotometer, Shimadzu, Japan)을 이용하여 측정하였다. 기체상 시료(H₂S, NH₃)의 경우 검지관(Gastec co. Japan)과 전용 측정기(MultiRAE plus, RAE system. USA)를 이용하여 측정했다.

3. 결과 및 고찰

3. 1 나노 입자 수용액 제조

모재가 되는 중탄산나트륨에서 나노 은 입자의 명확한 증착여부와 증착된 은 입자의 크기를 확인하기 위해 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope: SEM)을 촬영하였고, 그 결과는 그림 3과 같다. 사진을 보면, 약 10~30 nm 정도의 은 입자들을 확인 할 수 있다. 추가적으로 수용액상의 나노 은 입자가 고르게 분포되었는지 여부를 확인하기 위해 은 입자가 증착된 중탄산나트륨을 수용액으로 만든 후, 건조하여 투과전자현미경(Transmission Electron Microscope: TEM)을 촬영한 결과(그림 4), 분포하는 나노 은 입자 대부분이 5~30 nm의 크기를 형성하고 있는 것을 확인하였다. 결과적으로 SEM과 TEM 분석에 의해, 본 연구에서 적용한 나노 은 입자는 5~30 nm의 크기를 가지는 것으로 사료된다.

3. 2 나노 은 입자 세정 회분식 실험

회분식 세정반응조를 이용하여 나노 은 입자 수용액의 암모니아 제거 효과를 실험적으로 확인하였다. 암모니아의 물에 대한 용해도가 매우 크기 때문에 초기 유입 농도가 낮은 경우 반응조 내에서 명확한 농도 변화확인이 어려웠다. 따라서 실험의 재현성을

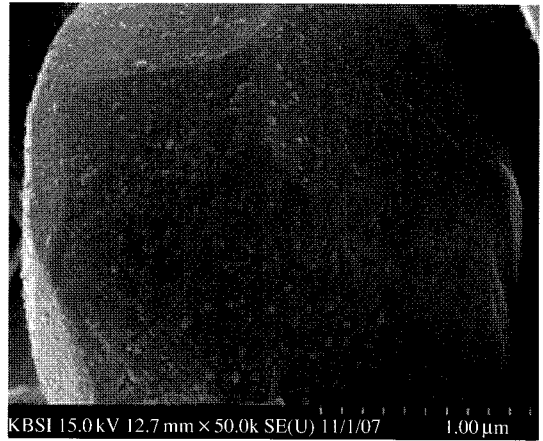


Fig. 3. SEM images of the silver nano-particles on the surface of supporting solid.

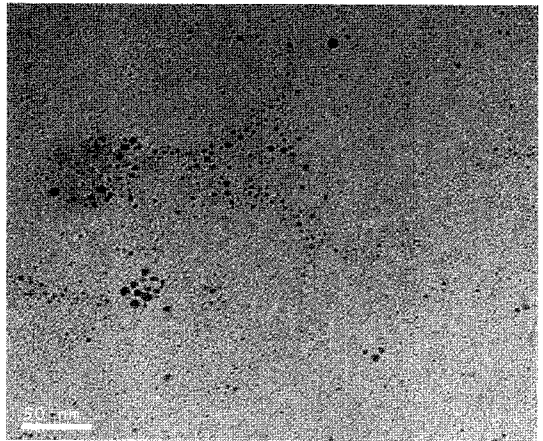


Fig. 4. TEM images of the silver nano-particles at the concentration of 100 mg-Ag/L in the liquid phase.

고려하여 초기 기체상 암모니아 농도를 800 ppm 수준에서 실험을 수행하였다(그림 5). 나노 은 입자 수용액(그림 5 ●)과 비교실험인 증류수(그림 5 △)를 사용한 암모니아 제거 실험에서 운전 시작 2분여 만에 암모니아의 농도가 급격하게 감소하였다. 즉 암모니아의 용해도가 매우 커서(89.9 g/100 mL), 물을 분사하는 것만으로도 기체상 암모니아 제거에 충분한 효과를 발휘하여, 나노 은 입자에 의한 암모니아 제거를 회분 실험으로는 확인 할 수 없었다. 하지만 실제 액상으로 용해된 암모니아가 나노 은 입자에 의

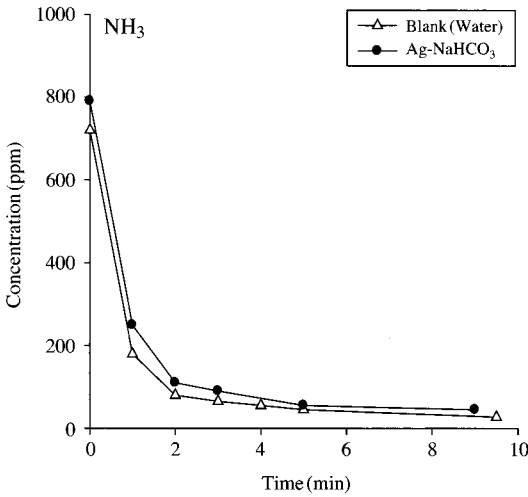


Fig. 5. Change of ammonia concentration in the gas phase of the batch nano-silver scrubbing reactor.

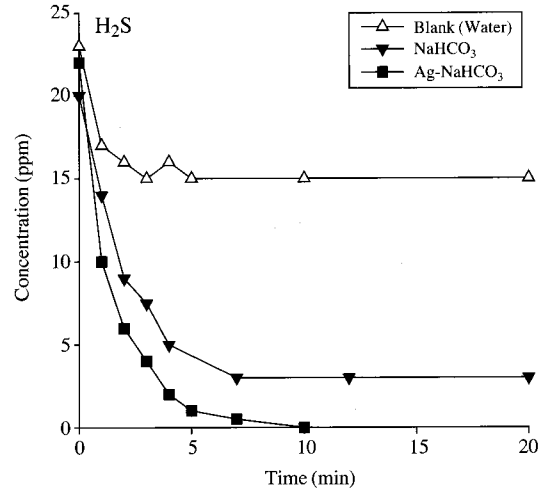


Fig. 6. Change of hydrogen sulfide concentration in the gas phase of the batch Nano-silver scrubbing reactor.

해 산화되는지 여부는 뒤에 기술되는 연속식 세정 반응조 실험을 통해 확인할 수 있었다.

황화수소의 경우에도 용해도와 실험의 재현성을 고려하여 회분식 세정반응조의 초기 황화수소 농도를 20 ppm으로 시작하였다. 그림 6은 회분식 세정반응조 내부에서 시간에 따른 황화수소의 농도변화를 나타낸 것이다. 대조군으로 적용한 증류수(그림 6 △)의 경우, 운전 시작 후 약 5분 이내로 가스상의 황화수소가 액상으로 전달되어, 5분 이후에는 더 이상의 농도변화가 없는 것이 확인된다. 또한 일반 중탄산나트륨 수용액의 경우(그림 6 ▼)에는 액상 염(salt) 농도 증가로 인한 황화수소 용해도 증가로 증류수에 비해 많은 황화수소가 액상으로 전달된 것이 확인된다. 나노 은 입자 수용액의 경우, 10여분 만에 반응조 내부의 황화수소가 모두 제거 되었다. 이는 액상의 염류에 의해 황화수소의 용해도(186 mL/100 mL @ 40°C)가 증가했을 뿐만 아니라 액상에 전달된 황화수소 이온이 은에 의해 황산염(SO₄²⁻) 형태로 산화된 것으로 추정되며, 이는 연속식 세정반응조 실험에서 확인할 수 있었다.

3.3 나노 은 입자 세정 연속식 실험

연속 세정반응조를 이용한 가스상 암모니아 제거 실험을 실시하였다(그림 7). 가스상 암모니아의 농도

변화를 비교해보면 나노 은 입자 수용액과 대조군인 증류수의 실험 결과가 큰 차이를 보이지 않는다. 증류수 적용실험의 암모니아 유입농도는 110 ppm이었으며 나노 은 입자 수용액 적용실험의 암모니아 유입농도는 130 ppm으로 약 20 ppm 더 높은 수준을 유지했음에도 불구하고, 암모니아의 최초 유출 시간이나 정상상태(steady state) 도달농도 등을 고려해보면 나노 은 입자 수용액의 암모니아 제거효율이 약간 높게 나타난다.

증류수의 경우 pH가 최초 7.7부근에서 가스상의 암모니아가 액상에 용해됨에 따라, pH가 점차 증가하였다. 또한 나노 은 입자 수용액의 경우에도 pH가 최초 8.5에서 시작하여 실험이 진행되면서 조금씩 상승하였고, 액상의 암모늄(NH₄⁺) 농도 변화를 살펴보면 나노 은 입자 수용액과 증류수의 경우에서 큰 차이 없이 유사한 결과를 나타내었다. 나노 은 입자 수용액의 경우 중탄산나트륨 용해 시 기준이 되는 pH 7.8을 상회하여 pH 8.5에서 시작되는데, 이는 액상의 HCO₃⁻뿐 아니라 은 입자에 의해 pH가 상승한 것으로 사료되며, 실험진행 내내 증류수와 비교하여 약 0.8정도의 높은 pH를 유지하고 있다.

나노 은 입자에 의한 암모니아 산화 여부는 아질산염(NO₂⁻)과 질산염(NO₃⁻)의 농도변화를 보면 효과를 명확히 확인할 수 있다. 나노 은 입자 수용액과

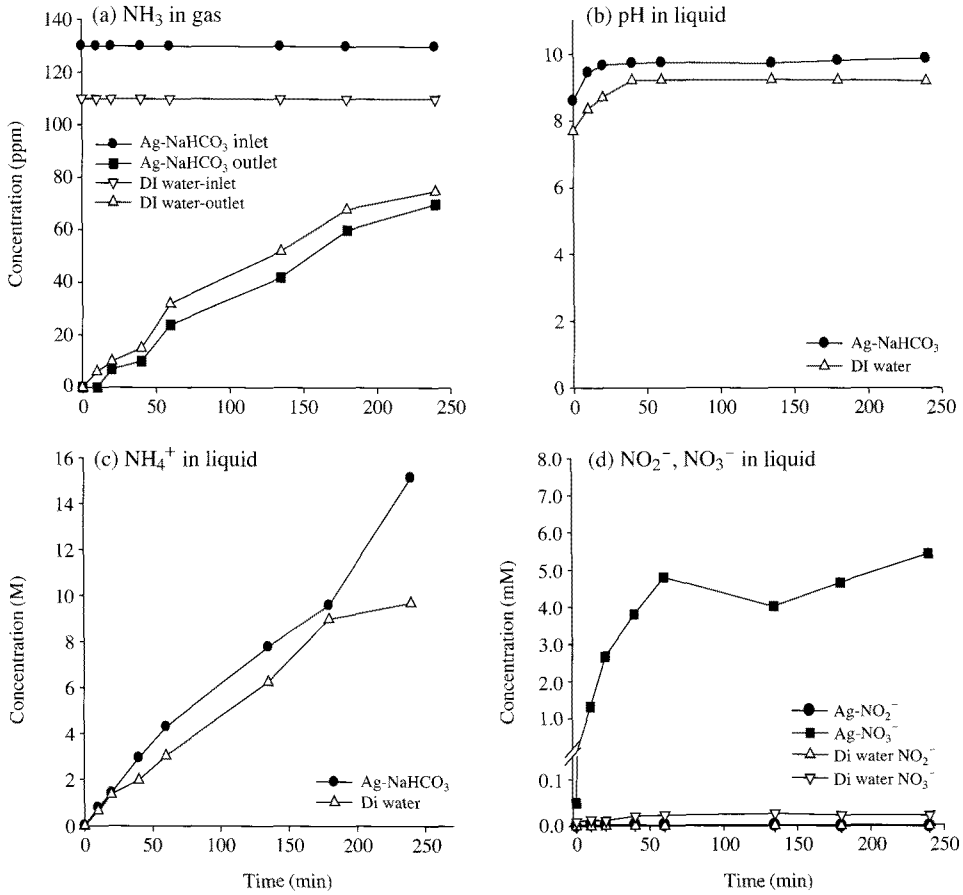


Fig. 7. Change of NH_3 concentration in gas phase, pH, NH_4^+ , NO_2^- , and NO_3^- ion concentrations in liquid phase for the continuous nano-silver scrubbing reactor.

증류수를 적용한 두 실험 모두 아질산염의 농도변화는 거의 없지만 질산염의 농도는 상당한 차이를 보인다. 나노 은 입자 수용액에서는 운전기간에 따라 질산이온 농도가 크게 증가하고 있으나 증류수 적용 실험에서는 거의 변하지 않고 있다. 결과적으로 증류수 적용 실험과 나노 은 입자 수용액 적용 실험 결과의 가스상 암모니아 제거율은 큰 차이를 나타내지 않지만 액상에서 나노 은 입자에 의한 질소물질 산화 현상이 명확하게 확인되며, 운전시간이 더욱 길어지면 증류수에 비해 나노 은 입자 수용액이 상대적으로 안정적인 악취물질 제거능을 나타낼 것으로 예상된다.

연속 세정반응조를 이용한 가스상 황화수소 제거

실험은 일반 중탄산나트륨 수용액 그리고 나노 은 입자 중탄산나트륨(Ag-NaHCO_3) 수용액을 대상으로 비교 실험을 진행하였다. 그림 8은 가스상의 황화수소와 액상의 황화수소 이온 및 황산이온의 농도변화를 나타낸 그래프이다. 동일한 유입 농도 조건에서 기체상으로 유출되는 황화수소의 농도변화는 중탄산나트륨 수용액 적용실험에서는 약 20여 분만에, 나노 은 입자 수용액 적용실험의 경우 약 40여 분만에 정상상태(steady state)에 도달하였다. 또한 가스상 평형상태 황화수소 농도도 중탄산나트륨 수용액에서 약 17 ppm으로 나노 은 입자 수용액 적용 시 평형농도인 약 6 ppm의 약 3배에 이르는 것이 확인된다.

액상의 황산이온 농도를 비교해보면, 나노 은 입자

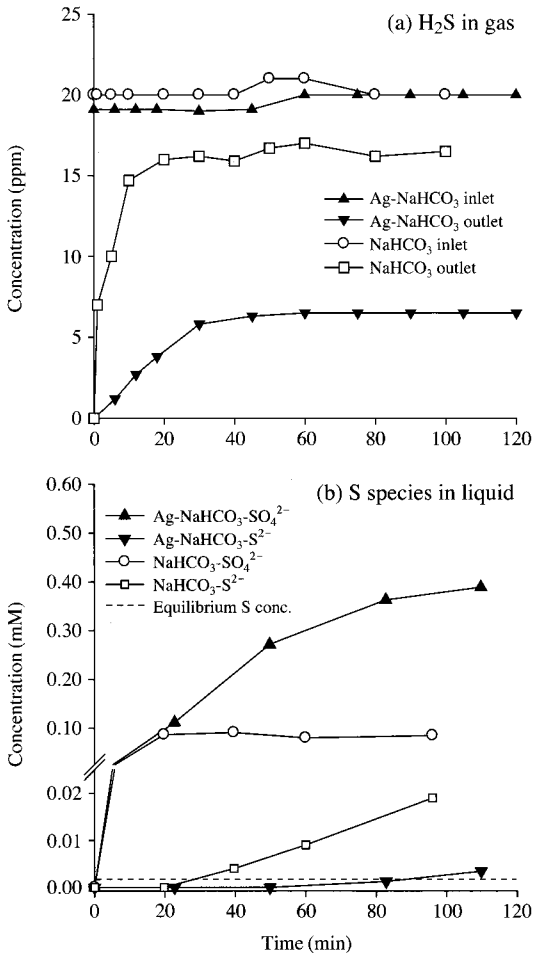


Fig. 8. Change of H₂S concentration in the gas phase, and SO₄²⁻ and S²⁻ ion concentration in the liquid phase of the continuous nano-silver scrubbing reactor.

수용액 적용실험에서는 황산이온 농도가 시간에 따라 급격히 증가하여 나노 은 입자에 의한 황화수소 이온의 산화를 확인할 수 있었다. 중탄산나트륨 수용액 적용실험의 황산이온 농도는 실험 진행 중에 변화 없이 일정하게 유지되었다. 이 결과는 나노 은 입자가 있는 경우 은 입자 표면의 활성 산소에 의해 액상의 황화수소 이온이 황산이온으로 산화되어 황산이온의 농도는 지속적으로 증가하기 때문인 것으로 추정된다. 반면, 나노 은 입자가 없는 경우 황산이온으로의 산화가 진행되지 않아 액상에 황화수소 이

온이 일부 누적되는 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 스퍼터링 방식으로 나노 은 입자를 제조하고, 수용액에 나노 은 입자를 부유시켜 세정 (scrubbing) 방식으로 무기 악취물질의 제거율을 평가 하였으며 나노 은 입자의 악취물질 산화여부를 확인 하였다. 실험 결과로부터 도출된 결론은 다음과 같다.

- 나노 은 입자 수세정 기술은 추가적인 에너지 유입 없이 악취물질을 산화시킬 수 있으며, 나노 은 입자 수용액을 세정방식으로 적용하여 대상 무기 악취 물질에 대한 높은 처리율을 나타내었다. 또한 나노 은 입자 기술은 2차 오염물질 생성이 없고 추가적인 유지비가 들지 않는다는 장점이 있다.
- 암모니아는 높은 용해도에 기인하여 세정반응조 내부에서 수용액 상으로 매우 빠르게 녹아 들어갔고, 액상에서 나노 은 입자에 의해 아질산염과 질산염으로 산화되었다.
- 나노 은 입자 세정을 통해 액상 용해도 이상으로 기체상 황화수소가 저감되었으며, 나노 은 입자에 의한 황화수소의 산화 반응을 반응조 내부 액상의 황산이온 증가를 통해 확인할 수 있었다.
- 근본적으로 나노 은 입자에 의한 악취물질의 산화 반응 속도는 상당히 느리게 진행되었으며, 안정적인 악취제거능을 나타내기 위해서는 상대적으로 긴 운전시간이 필요하였다. 따라서 실내공기 악취 제거 등의 지속적이고 장기간에 걸친 악취오염 개선에 적용가능성이 충분하다고 판단된다.

감사의 글

본 연구는 환경부의 “차세대핵심환경기술개발사업 (Eco-technopia 21 project)”의 지원으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

이석조, 장성기, 조용성, 정경미, 정기호 (2005) 소형챔버법을

- 이용한 건축자재 중 벽지, 페인트 및 접착제의 VOCs 방출특성 평가, 한국대기환경학회지, 21(2), 191-204.
- 이태형, 김윤신, 홍승철, 이철민, 김종철, 전형진, 김종호 (2005) 공기청정기의 일부 실내공기 오염물질 제거효율에 관한 연구, 한국환경과학회지, 14(5), 491-497.
- 정귀택, 이광연, 이경민, 선우창신, 이우태, 정승호, 차진명, 장영선, 박돈희 (2006) MEK제거를 위한 바이오필터용 담체의 선택, 한국생물공학회지, 21(1), 37-44.
- Boreskov, G.K. and A.V. Khasin (1967) Oxygen adsorption and the reaction of the adsorbed oxygen with molecular hydrogen on silver films, *Vacuum*, 177(1), 145-148.
- Cordi, E.M. and J.L. Falconer (1997) Oxidation of volatile organic compounds on a Ag/Al₂O₃ catalyst, *Applied Catalysis A: General*, 151(1), 179-191.
- Granqvist, C.G. and L. Osterlund (2007) Nanomaterials for benign indoor environments: Electrochromics for "smart windows", sensors for air quality, and photocatalysts for air cleaning, *Solar Energy materials & Solar Cells*, 91, 355-365.
- Hiroshi, N., Z.M. Hu, and H. Nakai (1997) Theoretical studies on the catalytic activity of Ag surface for the oxidation of olefins, *International Journal of Quantum Chemistry*, 65(5), 839-855.
- Kato S., Y. Hirano, M. Iwata, T. Sano, K. Takeuchi, and S. Matsuzawa (2005) Photocatalytic degradation of gaseous sulfur compounds by silver-deposited titanium dioxide, *Applied Catalysis B: environmental*, 57, 109-115.
- Kim, K.I., M.K. Lee, C.K. Park, and S.J. Choi (2001) Imaging of occupational lung disease, *Radiographics*, 21, 1371-1391.
- Liau, S.Y., D.C. Read, W.J. Pugh, J.R. Furr, and A.D. Russell (1997) Interaction of silver nitrate with readily identifiable groups: relationship to the antibacterial action of silver ions, *Applied Microbiology*, 25, 279-283.
- Luo, M.F. X.X. Yuan, and X.M. Zheng (1998) Catalyst characterization and activity of Ag-Mn, Ag-Co and Ag-Ce composite oxides for oxidation of volatile organic compounds, *Applied Catalysis A: General*, 175(1-2), 121-129.
- Patricio, O., A. Fernando, C. Christian, and E.A. German (2003) Biofiltration of high concentration of hydrogen sulphide using *Thiobacillus thioeparus*, *Process Biochemistry*, 39, 165-170.
- Rahimpour, M.R. and A. Asgari (2008) Modeling and simulation of ammonia removal from purge gases of ammonia plants using a catalytic Pd-Ag membrane reactor, *J. Hazardous Materials*, 153, 557-565.
- Sano T., N. Negishi, D. Mas, and K. takeuchi (2000) Photocatalytic decomposition of N₂O on highly dispersed Ag⁺ ions on TiO₂ prepared by photodeposition, *J. of catalysis*, 194, pp. 71-79.
- Schreurs, W.J.A. and H. Rosenberg (1982) Effect of silver ions on transport and retention of phosphat by *E. coli.*, *J Bacteriol*, 152(1), 7-13.
- Wang, C.B., G. Deo, and I.E. Wachs (1999) Interacion of polycrystalline silver with oxygen, water, carbon dioxide, ethylene, and methanol: in situ Raman and catalytic studies, *J. phys. Chem. B*, 103, 5645-5656.