

## 자외선 LED와 백금으로 박막된 TiO<sub>2</sub> 광촉매를 이용한 중금속과 결합한 시안화합물의 광촉매 산화

### Photo-catalytic Oxidation of Cyanide Complexes Associated with Heavy Metals Using UV LED and Pt-dopped TiO<sub>2</sub>

설 정 우(Woo Jeong Seol)<sup>1</sup> · 김 성 희(Seong Hee Kim)<sup>1</sup> ·  
이 우 춘(Woo Chun Lee)<sup>1</sup> · 조 현 구(Hyen Goo Cho)<sup>1</sup> · 김 순 오(Soon-Oh Kim)<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>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 : 광석에서 순도 높은 금을 추출하기 위해 사용된 청화법으로부터 시안이 유출되어 광석 내 존재하는 중금속들과 결합하여 다양한 형태의 시안화합물이 생성된다. 이러한 시안화합물은 난분해성 오염물질로서 인간을 포함한 생태계에 악영향을 끼친다. 결합력에 따라서 중금속과 결합한 시안화합물은 공유결합성 화합물(weak acid dissociable, WAD)과 착화합물(strong acid dissociable, SAD) 등으로 분류할 수 있다. 본 연구에서는 시안화합물의 존재 형태별 광촉매 산화 효율을 비교 평가하였다. 특히 자외선 LED 광원의 파장과 광촉매 표면 개질이 시안화합물의 분해에 미치는 영향을 살펴보았다. 실험 결과, 동일한 광촉매 산화 조건에서 자유 시안보다는 중금속과 결합한 시안화합물의 광산화 분해 효율이 떨어짐을 알 수 있었다. 그리고 자유 시안의 경우에는 짧은 파장에서 광촉매 산화가 효과적이었지만 중금속과 결합한 시안화합물의 경우에는 긴 파장에서 광산화 분해능이 더 높게 나타났다. 그리고 광촉매 표면 개질에 의하여 광촉매 산화 공정의 성능을 향상시킬 수 있음을 확인하였다.

주요어 : 광촉매 산화, 시안화합물, 중금속, 자외선 LED, 이산화티타늄(TiO<sub>2</sub>), 박막

**ABSTRACT** : Cyanide can be leached out from the cyanidation method which has been used to extract high-purity gold and silver from ores, and it becomes a variety of cyanide complexes associated with heavy metals contained in ores. Such cyanide complexes are considered as persistent and non-degradable pollutants which cause adverse effects on humans and surrounding environments. Based on binding force between heavy metals and cyanide, cyanide complexes can be categorized weak acid dissociable (WAD) and strong acid dissociable (SAD). This study comparatively evaluated the performance of photo-catalytic process with regard to forms of cyanide complexes. In particular, both effects of UV LED wavelength and surface modification of photo-catalyst on the removal efficiency of cyanide complexes were investigated in detail. The results indicate that the performance of photo-catalytic oxidation is significantly affected by the form of cyanide complexes. In addition, the

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

effect of UV LED wavelength on the removal efficiency was quite different between free cyanide and cyanide complexes associated with heavy metals. The results support that the surface modification of photo-catalyst, such as doping can improve overall performance of photo-catalytic oxidation of cyanide complexes.

**Key words :** Photo-catalytic oxidation, cyanide complexes, heavy metals, UV LED, titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>), doping

## 서 론

과거에 가행되었던 금·은 광산에서 순도 높은 금과 은을 얻기 위한 방법으로 수은을 통한 아말감법(amalgam method)을 이용하여 비중선별을 통해 금과 은이 높은 광석을 분리하고, 분리된 광석 내 금과 은을 추출하기 위해 시안을 이용한 청화법(cyanidation)을 사용하였다. 이렇게 정련과정에서 사용된 시안은 광석 내 존재하는 다양한 중금속들과 결합하여 시안화합물이 형성된 후 자연 강우에 의해 지하수 및 하천수로 유입되어 광산 주변 지역에 시안화합물 오염을 초래하고 있다(Kim and Shin, 1998; Kim *et al.*, 1999; Jung 1999; Jung and Jung, 2006; Johnson *et al.*, 2002; Zagury *et al.*, 2004; Johnson *et al.*, 2008). 시안화합물은 중금속들과의 결합세기에 따라서 비교적 약한 결합형태인 공유결합성 화합물(weak acid dissociable, WAD)과 강한 결합 형태인 착화합물(strong acid dissociable, SAD) 등으로 분류될 수 있다. WAD의 경우 Ag, Cd, Cu, Hg, Ni, Mn, Zn 등의 금속이온과 주로 결합하여 생성되고 pH 4~6 정도의 약산성 조건에서 해리된다. SAD의 경우 Fe, Co, Pt, Au 등의 금속이온과 주로 결합한 시안화합물 형태이고 pH 2 조건에서 해리가 가능하기 때문에 자연 상 pH 조건에서는 안정한 상태로 존재하게 된다.

시안화합물의 독성은 SAD, WAD, 자유 시안(CN<sup>-</sup>), 시안화수소(HCN) 등의 순으로 존재 형태에 따라서 독성이 강한 것으로 알려져 있다. 다양한 (중)금속 이온과 결합한 SAD, WAD의 경우 비교적 독성은 낮으나 체내로 흡수되면 위산과 반응하여 독성이 가장 강한 HCN을 형성할 수 있기 때문에 인간뿐만 아니라 인간과 유사한 소화기관을 가지는 동물들에게 치명적인 독성을 나타낼 수 있다. HCN은 가장 치명적인 독성을 지닌 시안종이며 존재 형태에 따라 고체상, 수용상 그리고 기체상으로

구분할 수 있으며 체내의 cytochrome c oxidase와 같은 효소와 결합하여 호흡기관을 마비시키는 것으로 알려져 있다. 시안화합물에 급성중독이 될 경우 경련, 발작, 구토, 혼수상태 등의 증상이 나타날 수 있으며 만성중독이 될 경우 신경마비, 시력장애, 습관성 빈혈 등을 초래할 수 있다(Raybuck, 1992; Watanabe *et al.*, 1998; Meehan *et al.*, 1999).

시안화합물을 효과적으로 제거하기 위한 기술로는 알칼리염소 산화법, 금속 활성탄을 이용한 흡착, 이온교환, 과산화수소 및 오존을 이용한 산화법, 미생물을 이용한 생물학적 분해 등 다양한 처리법들이 있으나 2차 오염물질을 발생시키거나 처리 공정이 오래 걸리며 많은 비용이 소비되고 고농도의 부지에서 적용할 수 없다는 단점들이 있다. 그러나 광산화분해법은 2차 오염물질이 생성되지 않으며 처리시간이 짧고 처리비용이 낮아 최근 각광받고 있는 고급산화법이다(Parga *et al.*, 2003; Malhotra *et al.*, 2005; Wada *et al.*, 2005; Jung and Lee, 2009; Wahaab *et al.*, 2010).

기존 광산화분해연구에는 자외선램프를 이용한 연구가 많이 진행되어져 왔지만 램프의 수명이 짧고 장치의 규모가 커지게 되며 많은 열이 방출되어 실제 적용성에서는 많은 무리가 있다. 하지만 자외선 LED의 경우 자외선램프에 비해 긴 수명과 현저히 낮은 발열량을 나타내며 제작 방식에 따라 다양한 크기와 모양이 가능하고 원하는 파장을 선별하여 사용할 수 있다는 장점이 있어 최근 많은 분야에서 활용되고 있다(Chiang *et al.*, 2002, 2003; Gerakines *et al.*, 2004). 하지만 낮은 방사량이 자외선 LED의 단점으로 자외선램프만큼의 효과를 얻기 위해서는 많은 양의 자외선 LED가 요구된다. 그러나 이러한 단점으로부터 기인한 광산화 효율의 저하는 CdS, ZnO, TiO<sub>2</sub> 등과 같은 다양한 광촉매를 활용하여 증진시킬 수 있으며, 특히 TiO<sub>2</sub>를 이용한 광산화 연구가 많이 진행되어 오고 있다(Lee and Lee, 1992; Choi, 2003; Gonghu and Gray, 2007). TiO<sub>2</sub>는 강산 및 강알칼리 조건에서 모두 화학적으로 안정하기 때문에 환경정

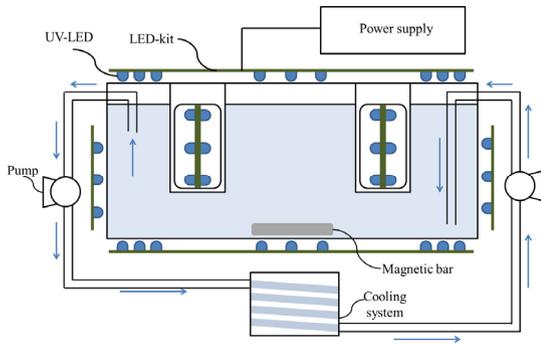


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

화용 광촉매로 많이 활용되고 있으며, 특히 가시광을 전혀 흡수하지는 않지만 태양광에 포함된 소량의 자외선만으로도 충분히 활성이 가능하기 때문에 다양한 난분해성 오염물질들을 분해시킬 수 있는 높은 활성력을 갖는 것으로 알려져 있다. 뿐만 아니라 뛰어난 광촉매인 TiO<sub>2</sub>의 표면 개질을 통한 성능향상분야의 연구도 활발히 이루어지고 있다. TiO<sub>2</sub> 표면에 다양한 비금속 또는 금속을 박막(doped)시킴으로써 자외선에 의해 TiO<sub>2</sub>에서 발생된 전자를 수용하여 전자-정공쌍(electron-hole pair, EHP)의 재결합을 지연시킴으로써 광촉매 산화 반응의 효율을 증진시키는 것으로 알려져 있다. 표면 개질에 주로 사용되는 금속원소들은 Ag, Au, Fe, Si, Pt, V 등이며 비금속원소들은 B, C, N, S, P 등이다(Hashimoto *et al.*, 2005; Zaleska, 2008).

본 연구에서는 자외선램프의 대체광원으로 자외선 LED (365, 420 nm)을 이용하여 난분해성 시안화합물의 존재형태별 광산화 분해 효율을 평가하고 기존 광산화 분해공정에서 표준 광촉매로서 주로 사용되어온 TiO<sub>2</sub> Degussa P25의 표면을 백금으로 개질하여 얻은 Pt-TiO<sub>2</sub>를 이용한 광산화 효율 증진 효과에 대하여 조사하였다.

## 실험 재료 및 방법

### 실험장치

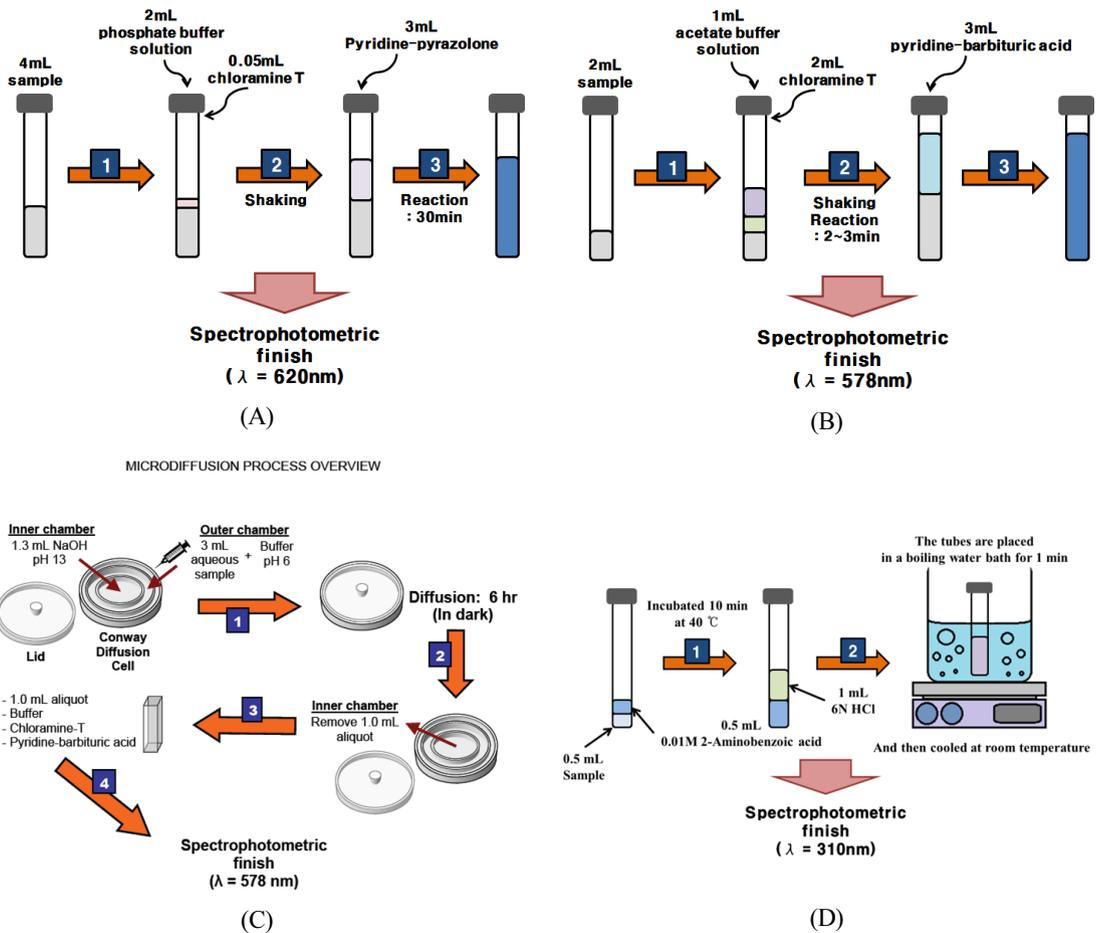
순도가 높은 석영은 자외선의 투과율이 높아 광산화 효율의 손실을 최소화 할 수 있으므로 고순도 석영을 이용하여 박스형태의 광산화 반응조(20 × 7 × 7 cm)를 제작하였다(Fig. 1). 중앙에 위치한 자외선 LED kit에는 각 면당 9개씩 총 18개의 자외선 LED를 부착할 수 있으며 자외선의 영향을

충분히 받을 수 있도록 3 cm 이격거리를 두고 서로 배치하여 설치하였다. 위, 아래 면에 위치한 자외선 LED kit에는 27개씩 자외선 LED를 부착할 수 있고, 좌, 우측 가장자리에는 9개씩 부착할 수 있도록 제작하였으며 많은 양의 자외선 LED 사용으로 인하여 발생하는 열을 식히기 위해 반응조 내 폐수를 냉각장치로 순환시켜 주며 실험을 진행하였다. 본 실험에 사용된 광원으로는 365, 420 nm 파장의 자외선 LED를 이용하여 각 파장별 시안화합물의 제거 효율을 평가하고자 하였다.

### 광촉매 표면 개질 방법 및 특성 분석

TiO<sub>2</sub> Degussa P25는 광촉매를 이용한 광산화 연구에서 표준 광촉매로 많이 이용되고 있다. 본 연구에 사용된 TiO<sub>2</sub> Degussa P25는 독일 Evonik사의 Degussa P25 50 nm TiO<sub>2</sub>와 백금(Pt)으로 박막(doped) 처리된 Pt-TiO<sub>2</sub>를 대상으로 실험을 수행하였다. Pt-TiO<sub>2</sub>를 제조하기 위하여 먼저 메탄올과 chloroplatinic acid hydrate (H<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>Pt · nH<sub>2</sub>O)를 혼합한 용액에 TiO<sub>2</sub>를 혼합한 뒤 혼탁액을 125 W 수은램프를 이용하여 60분간 조사하였다. 그리고 수은 램프가 조사되는 시간 동안 혼탁액을 교반하여 균일하게 빛이 조사될 수 있도록 하였다. 충분한 시간동안 반응을 거친 후에 Pt-TiO<sub>2</sub>를 증류수로 세척하여 24시간 동안 100℃에서 건조시켜 제조하였다(Li and Li, 2002; Zaleska, 2008).

TiO<sub>2</sub>의 광물화학적 특성을 알아보기 위해 X선 회절분석기(Siemens D5005 X-ray Diffractomete, Cu-Kα, 40 kV, 35 mA, step size : 0.02 Deg, Time/step : 5 sec)와 고분해능 미세 라만 분광기(HR Micro Raman spectrometer, JMS-700, Jeol)를 사용하였다. TiO<sub>2</sub>와 Pt-TiO<sub>2</sub>의 화학적 특성을 알아보기 위해 X선 형광 분광분석기(X-ray Fluorescence spectrometer, Shimadzu XRF-1700)를 사용하였다. TiO<sub>2</sub>의 형태상 특성을 조사하기 위해 300 kV 전계 방사형 투과전자현미경(300 kV Field Emission Transmission Electron Microscope, FEI, Germany)을 이용하여 이미지를 촬영하였으며 에너지 분산 분광기(EDS)를 통해 화학적 조성과 불순물 포함여부를 확인하였다. 그리고 각 광촉매의 비표면적 분석은 미세 기공 물리흡착분석기(MicroPore Physisorption Analyzer, ASAP-2020M, Micromeritics, USA)를 이용하였다.



**Fig. 2.** Schematic diagram showing analytical methods for (A) total cyanide, (B) WAD, (C) free cyanide, (D) intermediate product (cyanate, OCN<sup>-</sup>).

### 광원의 특성 분석

본 연구에 사용된 자외선 LED의 특성을 분석하기 위해 파장 및 자외선 방사량을 측정하였다. 광원의 파장과 자외선 방사량은 광과장분석기(QE65000, Ocean Optics, USA)와 조도계(UV Power Puck II, EIT, USA)를 사용하여 분석을 실시하였다.

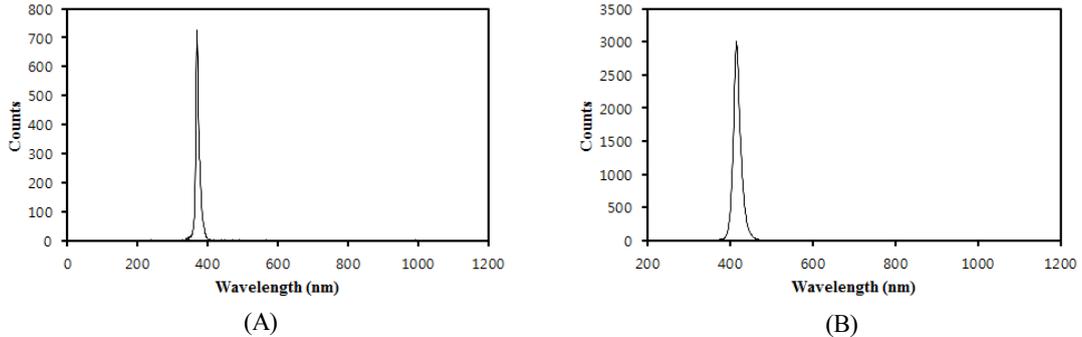
### 시안화합물의 농도 분석

상술한 바와 같이 시안화합물은 금속물질과 시안의 결합세기에 따라 크게 SAD와 WAD로 대분할 수 있으며 WAD 형태 내에 자유 시안(CN<sup>-</sup>)을

포함시킬 수 있다. 이러한 시안화합물의 총시안 농도분석은 Fig. 2a에 도시된 바와 같이 Pyridine-pyrazolone 방법을 이용하였고(MOE, 2009), WAD의 경우 4500-CN-I의 절차에 따라 분석을 실시하였으며(Fig. 2b) (Eaton *et al.*, 2005), WAD의 일종인 자유 시안의 농도는 EPA method 9016을 이용하여 분석을 실시하였다(Fig. 2c) (EPA, 2010). 그리고 SAD 농도는 측정된 총시안 농도와 WAD 농도의 차를 이용하여 계산하였다. 상술한 존재형태별 각 방법에 따라 전처리한 후 UV-Vis (UV-Vis Spectrophotometer, Libra S22, Biochrom)를 이용하여 농도 분석을 실시하였다. 모든 분석은 3회 반복 수행하였으며 모든 분석시약은 분석용 등급의 시약을 사용하였다.

**Table 1.** UV radiation and electric power consumption of UV LED light sources with regard to wavelength

Wavelength (nm)	Radiation (mW/cm <sup>2</sup> )	Electric power consumption (Wh)
365	18.23	1.75
420	159.45	2.12



**Fig. 3.** Wavelength spectra of UV-LED. (A) 365 nm and (B) 420 nm.

### 자유 시안 광촉매 산화 실험

본 연구에서는 자외선 LED와 TiO<sub>2</sub> 광촉매를 이용하여 중금속과 혼합된 시안화합물의 광산화분해 실험에 앞서 파장별 광산화 분해율을 평가하기 위해 자유 시안만을 대상으로 하여 실험을 수행하였다. 그리고 광촉매 반응의 중간 산물로서 생성되는 시안산염(cyanate, OCN<sup>-</sup>)의 농도를 측정하여 광촉매 반응을 모니터링 하였다. 자유 시안용액은 KCN을 30 mg/L로 500 mL 용량으로 제조하였으며 TiO<sub>2</sub>는 Degussa P25를 이용하여 0.05 g/L를 투여하여 주었다. 총 실험시간은 80시간으로 0, 2, 4, 8, 16, 24, 32, 44, 56, 68, 80 h 등 총 11시점에서 시료를 채취하여 7500 rpm에서 약 5분간 원심분리 하여 TiO<sub>2</sub>를 충분히 제거한 후 상등액을 채취하여 분석을 실시하였다.

### 중금속과 결합한 시안화합물 광촉매 산화 실험

365, 420 nm의 자외선 LED를 이용하여 중금속과 결합한 시안화합물의 광산화 분해실험 수행하였다. 본 실험에서는 특히 TiO<sub>2</sub> 광촉매 표면 개질 전후의 공정의 성능을 비교하여 표면 개질에 따른 공정 효율 증진 효과를 평가하였다. 시안화합물 폐수는 Fe, Mn, Zn의 농도를 각각 10, 1, 10 ppm, CN의 농도는 30 ppm으로 설정하여 인위적으로

제조하였으며 독성이 강한 시안화수소(HCN)의 발생을 최소화시키기 위하여 pH는 0.1 M KOH를 이용하여 10.5로 유지하였다. 실험기간 및 시료 채취 시점 등은 앞에서 제시한 자유 시안 제거 실험과 동일하였다. 또한 동일한 조건으로 광산화 분해 반응 외에 반응조에서 발생 가능한 시안화합물과 광촉매와의 흡착 반응의 발생 여부를 확인하였다.

## 실험 결과 및 토의

### UV-LED 광원 특성

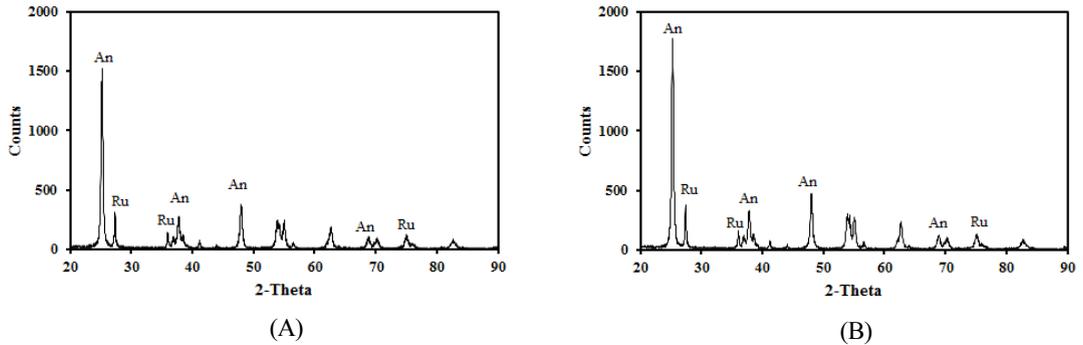
본 실험에 사용된 자외선 LED 광원의 파장별 자외선 방사량과 전력소모량을 Table 1에 정리하였다. 자외선 방사량의 경우 420 nm에서 365 nm보다 월등히 높은 것을 확인하였다. 그리고 광과장 분석기를 통해 분석된 자외선 LED의 파장을 Fig. 3에 나타내었으며 단일피크로 365, 420 nm 파장에 해당하는 빛이 방출되는 것을 확인하였다.

### 광촉매 특성

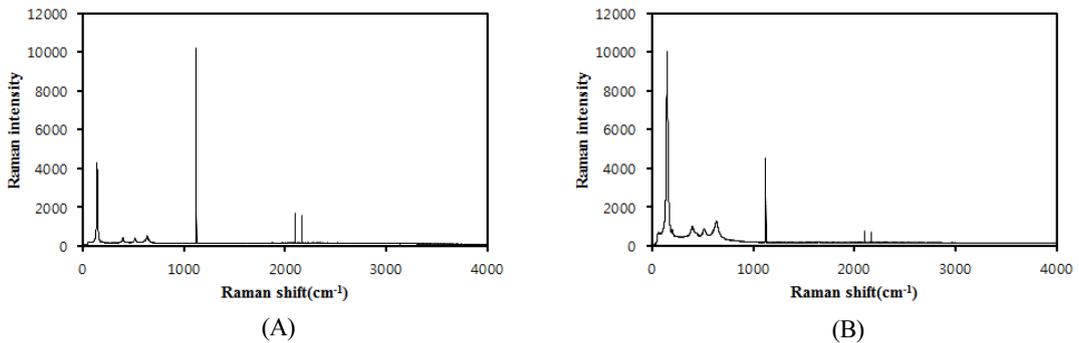
TiO<sub>2</sub> Degussa P25와 Pt-TiO<sub>2</sub>의 광물학적 특성을 파악하기 위해 X선 회절분석을 수행한 결과를 Fig. 4에 도시하였다. X선 회절 패턴 분석 결과

**Table 2.** Composition of Pt-TiO<sub>2</sub> analyzed by XRF

Component	Composition, wt%						
	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PtO <sub>2</sub>	Cl	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Pt-TiO <sub>2</sub>	86.2876	7.5168	3.5350	2.3625	0.1328	0.0867	0.0785



**Fig. 4.** X-ray diffractogram of titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>). (A) TiO<sub>2</sub> Degussa P25 and (B) Pt-TiO<sub>2</sub>. An: Anatase, Ru: Rutile.

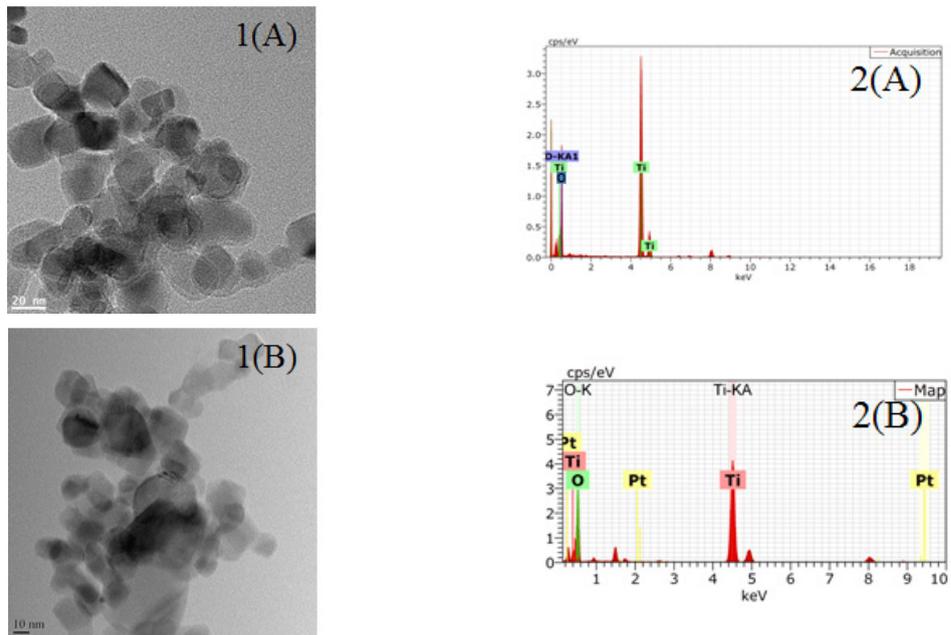


**Fig. 5.** Raman spectra of titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>). (A) TiO<sub>2</sub> Degussa P25 and (B) Pt-TiO<sub>2</sub>.

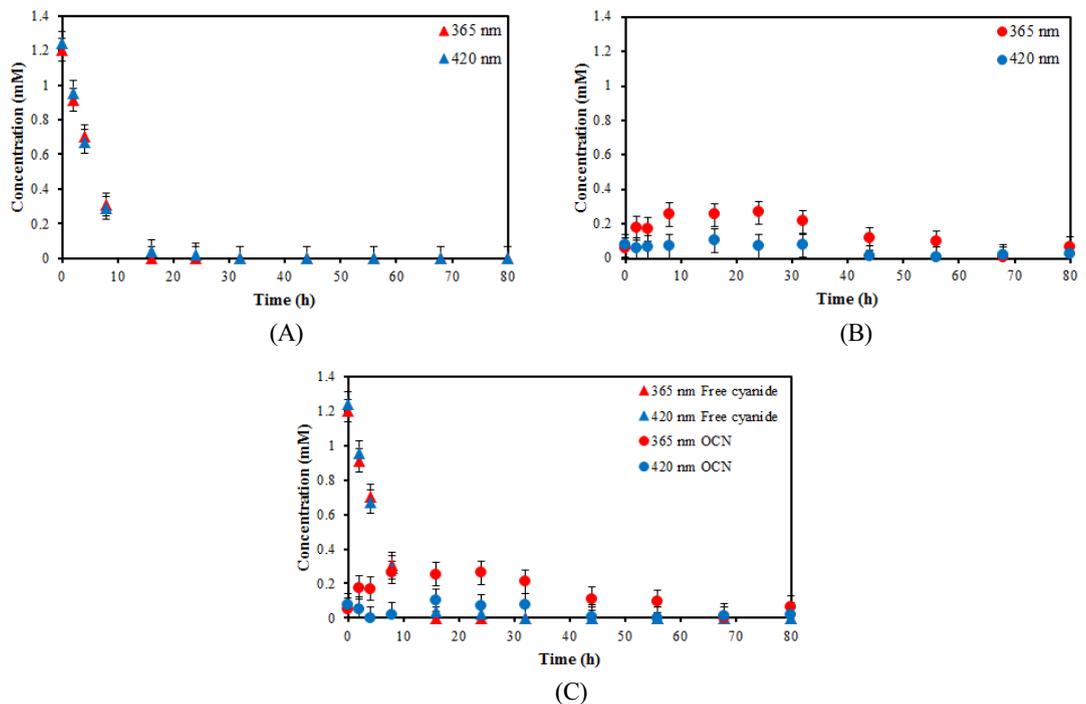
TiO<sub>2</sub> Degussa P25는 아나타제(anatase)와 루틸(rutile)의 두 종류 패턴이 모두 존재하는 형태로 관찰되었으며, Pt-TiO<sub>2</sub>의 경우 마찬가지로 유사한 패턴을 가지는 것으로 확인하였다. 고분해능 미세라만 분광기를 이용하여 두 광축매를 분석한 결과를 Fig. 5에 도시하였다. 두 종류 광축매를 비교해본 결과 주 피크는 일치하지만 Raman intensity의 값은 다르게 나타남을 알 수 있으며 이는 표면 개질을 통해 광축매의 표면특성이 변화됨을 알 수 있다. Pt-TiO<sub>2</sub>의 화학적 특성을 알아보기 위해 실시한 X선 형광 분광분석결과를 Table 2에 요약하였으며, 소량의 Pt가 첨가된 것을 확인하였다. TiO<sub>2</sub>

Degussa P25와 Pt-TiO<sub>2</sub>의 형태학적 특징을 비교하기 위해 분석한 TEM/EDS 결과를 Fig. 6에 도시하였다. TiO<sub>2</sub> Degussa P25의 경우 20-60 nm 범위의 입도 분포와 반자형의 형태를 나타내는 것을 알 수 있었고, Pt-TiO<sub>2</sub>의 경우 20-70 nm 범위의 입도 분포 및 반자형 또는 타형의 형태를 나타내는 것을 확인하였다. EDS 분석 결과 TiO<sub>2</sub> Degussa P25의 경우 Ti와 O로 구성되어 있으며 다른 불순물은 확인할 수 없었지만 Pt-TiO<sub>2</sub>의 경우 Pt가 포함되어 있는 것을 확인할 수 있었다. 미세 기공 물리흡착분석기를 이용한 비표면적 분석 결과 TiO<sub>2</sub> Degussa P25의 경우 35.33 m<sup>2</sup>/g, Pt-TiO<sub>2</sub>의 경우

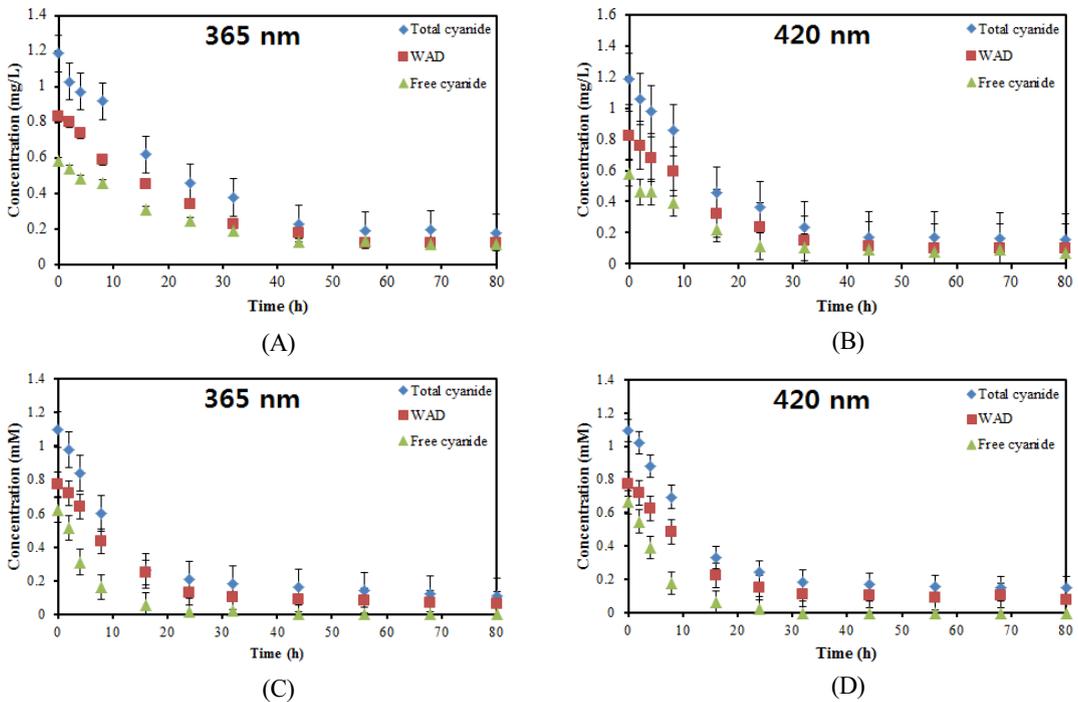
자외선 LED와 백금으로 박막된 TiO<sub>2</sub> 광촉매를 이용한 중금속과 결합한 시안화합물의 광촉매 산화



**Fig. 6.** Characterization of TiO<sub>2</sub> and Pt-TiO<sub>2</sub> by (1) TEM image and (2) EDS Spectra. (A) TiO<sub>2</sub> Degussa P25 and (B) Pt-TiO<sub>2</sub>.



**Fig. 7.** Variation in concentrations during photo-catalytic oxidation of free cyanide. (A) free cyanide (CN<sup>-</sup>), (B) cyanate (OCN<sup>-</sup>), and (C) cyanide and cyanate. Error bars represent the standard deviations for each value.



**Fig. 8.** Variation in concentration of each form of cyanide complexes associated with heavy metals during the photo-catalytic oxidation using TiO<sub>2</sub> (A and B) and Pt-TiO<sub>2</sub> (C and D). Error bars represent the standard deviations for each value.

48.46 m<sup>2</sup>/g의 비표면적을 가지는 것으로 측정되었다.

#### 자유 시안 광촉매 산화

본 실험에서는 중금속을 포함한 시안화합물의 광산화 분해 실험에 앞서 자유 시안만을 함유한 폐수를 제조하여 시안화합물의 파장별 제거 양상 및 중간산물인 시안산염(cyanate, OCN<sup>-</sup>)의 생성여부를 확인하기 위해 수행되었다. 실험결과는 광산화 분해 반응 기간 동안 모니터링 된 자유 시안 및 시안산염의 농도변화 양상을 Fig. 7에 나타내었다. 실험 결과 365 nm 파장에서 약 16시간이 지난 후 모든 자유 시안이 분해되었으며 420 nm 파장에서 약 24시간이 지난 후 모든 자유 시안이 분해되는 것을 확인할 수 있었다. 이를 통해 420 nm 파장보다 짧은 파장인 365 nm 파장에서 광산화반응이 더 활성화 된다는 것을 알 수 있다. 시안화합물이 분해됨에 따라 중간산물인 시안산염의 농도가 점차 증가하는 양상을 보이다 24시간 전후로 농도의 감소를 보임을 알 수 있으며, 이는 모든 자유 시안

이 분해되고 난 이후 중간산물인 시안산염이 더 이상 생성되지 않으며 중간산물까지 광산화분해 효과에 의해 제거가 됨을 알 수 있다. 초기 제조한 자유시안의 농도보다 낮은 농도로 생성된 시안산염은 광산화분해 반응시간보다 더 빠른 속도로 분해되고 있어 초기 자유시안의 농도에 미치지 못하고 소량 발생하는 것으로 판단된다.

#### 중금속과 결합한 시안화합물 광촉매 산화

본 실험에 앞서 중금속을 포함한 시안화합물과 투여된 광촉매간의 흡착으로 인한 시안화합물의 제거 유무를 알아보기 위해 실시된 실험 결과 총 7일이 지난 후 98%의 회수율을 보여 흡착 반응에 의한 시안화합물의 제거는 미미한 것을 확인하였다. 서로 다른 365 및 420 nm 파장의 자외선 LED와 광촉매 TiO<sub>2</sub> Degussa P25, 그리고 표면 개질한 Pt-TiO<sub>2</sub> 두 종류를 이용하여 광산화분해 효율을 평가하기 위해 실시된 실험에서 TiO<sub>2</sub> 종류 및 파장에 따른 시안화합물 농도변화 양상을 Fig. 8에

나타내었다. 실험 결과 자유 시안만을 대상으로 한 광산화 분해 실험 결과보다 중금속이 포함된 시안화합물의 광산화 분해 실험 결과에서 더욱 낮은 제거율을 보이고 있어 중금속에 의해 생성된 WAD와 SAD에 의해 시안화합물의 분해가 다소 더디게 진행된 것을 알 수 있었다. 총 실험시간인 80시간이 지난 후 Pt-TiO<sub>2</sub>를 이용한 실험에서 표면 개질을 하지 않은 광촉매를 이용한 실험에서보다 조금 더 높은 광산화 분해능이 나타나는 것을 확인할 수 있으며, 특히 표면 개질에 의한 성능 증진 효과는 공정 초반 24시간 이전에 두드러짐을 알 수 있다. 최종 분해효율은 표면 개질하지 않은 TiO<sub>2</sub>를 사용한 경우에서, 365, 420 nm 파장별로 각각 84.8, 87.1%, Pt-TiO<sub>2</sub>를 사용한 365, 420 nm에서 각각 86.4, 90.1%로 표면 개질을 통해 광촉매 분해 효율의 향상을 확인할 수 있었다. 이는 TiO<sub>2</sub> 표면에 박막 처리한 Pt가 전자 수용체의 역할을 수행함으로써 광산화로 생성된 전자와 정공의 재결합(recombination)을 지연시켜서 분해 효율의 향상을 가져온 것으로 판단되며, 또한 표면 개질 후 비표면적이 약간 증가한 효과도 또한 이러한 효율 증진에 기여한 것으로 판단된다.

자유 시안을 이용한 자외선 LED 파장별 광산화 분해 실험 결과를 보면 365 nm 파장이 광산화 분해 반응에 유리한 파장임을 알 수 있었지만 중금속과 결합한 시안화합물을 대상으로 한 분해 실험에서는 420 nm 파장에서 광산화 분해율이 더 높았다. 이는 폐수에 중금속이 첨가됨에 따라 침전물 등의 발생으로 인한 폐수 내 탁도의 증가에 따라 상대적으로 짧은 파장인 365 nm는 자외선 투과량이 감소하지만 보다 더 긴 420 nm 파장은 탁도의 영향을 덜 받기 때문인 것으로 판단된다.

## 결 론

본 연구는 두 종류의 광촉매(TiO<sub>2</sub>, Pt-TiO<sub>2</sub>)와 두 파장대의 자외선 LED를 이용한 실험을 통해 수용상 자유 시안 및 중금속과 결합한 시안화합물의 광산화 분해 공정의 성능을 평가하기 위해 실시되었다. 광산화 분해 효율을 높이기 위해 투여되는 광촉매는 TiO<sub>2</sub> Degussa P25와 Pt-TiO<sub>2</sub>를 이용하였으며 고분해능 미세 라만 분광 분석을 통해 표면 개질이 이루어졌음을 확인하였고, X선 형광 분광 분석, TEM/EDS 분석 및 비표면적 분석을 통해 개질 이후의 Pt가 포함되어 있는 특성을 확인하였다.

자외선 LED의 파장에 따른 광촉매 TiO<sub>2</sub> Degussa P25를 이용한 자유 시안 분해 실험결과 상대적으로 짧은 파장인 365 nm 파장에서 광산화 분해 효율이 높음을 확인하였다. 중금속과 결합한 시안화합물에 대한 광산화 분해 효율을 광촉매의 표면 개질 전후에 따라 비교하였을 때 광촉매 개질을 통해 광산화 분해능이 증진됨을 확인할 수 있었으며 자유 시안과는 달리 365 nm 파장에서 보다는 420 nm 파장에서 광산화 분해 효율이 더 높게 나타남을 알 수 있었다. 이는 중금속이 포함된 폐수 내 탁도의 증가로 인해 365 nm 파장보다 높은 방사량을 가진 420 nm 파장에서 반응이 더 활성화된 결과로 판단되며, 이는 공정의 실제 적용에 있어서 폐수 내 존재하는 시안화합물의 형태뿐만 아니라 폐수의 특성 등이 광촉매 분해 공정의 설계 시 고려되어야 함을 보여주고 있다.

## 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 TiO<sub>2</sub> photocatalytic reactions. *Journal of Korean Industrial and Engineering Chemistry*, 14, 1011-1022 (Korean with English abstract).
- Eaton, A.D., Clesceri, L.S., Rice, E.W., and Greenberg, A.E. (2005) Standard methods the examination of water and wastewater (21st edition). APHA/AWWA/WEF, Maryland, p.4/34-4/54.
- EPA (2010) Free cyanide in water, soils and solid wastes by microdiffusion, EPA method 9016.
- 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 TiO<sub>2</sub>-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.
- Hashimoto, K., Irie, H., and Fujishima, A. (2005) TiO<sub>2</sub> Photocatalysis : A historical Overview and Future Prospects. *Journal of Applied Physics*. 12, 8269-8285.
- 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 ( I ). *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).
- Li, F.B. and Li, X.Z. (2002) The enhancement of photodegradation efficiency using Pt-TiO<sub>2</sub> catalyst. *Journal of Chemosphere*. 48, 1103-1111.
- 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. *Journal of 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. *Journal of Environmental Science & Technology*. 42, 1038-1044.
- Malhotra, S., Pandit, M., Kapoor, J.C., and Tyagi, D.K. (2005) Photo-oxidation of cyanide in aqueous solution by the UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 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, *Environ. Manag. Health*, 10, 64-71.
- MOE (Ministry of Environment). (2009) Cyanide-Absorptiometric analysis, Standard method for soil contamination.
- 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.
- 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.
- 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.
- Zagury, G.J., Oudjehani, K., and Deschênes, L. (2004) Characterization and availability of cyanide in solid mine tailings from gold extraction plants, *Science of the Total Environment*. 320, 211-224.
- Zalesks, A. (2008) Doped-TiO<sub>2</sub>: A review, *Recent Patents on Engineering*. 2, 157-164.

---

Received February 13, 2015, Revised March 12, 2015, Accepted March 25, 2015, Responsibility Editor: Jeong Jin Kim