

## TiO<sub>2</sub> 광촉매반응을 이용한 수중의 은이온 제거에 관한 연구

김현용 · 조일형\* · 양원호\* · 김민호\*\* · 이흥근\*  
(주)엔비시스템 · \*서울대학교 보건대학원 · \*\*경문대학 환경공학과

### A Study on the Removal of Ag( I ) in Water Using TiO<sub>2</sub> Photocatalysis

Hyun-Yong Kim · Il-Hyoung Cho\* · Won-Ho Yang\* ·  
Min-Ho Kim\*\* · Hong-Keun Lee\*

*Envisystem Co., Ltd.*

*\*Graduate School of Public Health, Seoul National University*

*\*\*Dept. of Environmental Engineering, Kyong moon College*

#### Abstract

The photocatalytic removal of Ag( I ) in water by TiO<sub>2</sub> at a various conditions, which are initial Ag( I ) concentration, circulation flow rate, TiO<sub>2</sub> dosage and methanol concentration, was studied. A continuous flow system with a circular type reactor of the TiO<sub>2</sub> suspensions with UV light through an photoreactor column was applied.

The major results of this study were as follows;

1. First order kinetics was observed from the result at different initial concentration of Ag( I ). As the initial Ag( I ) concentration was increased, the reaction rate was decreased.
2. The removal efficiency of Ag( I ) increased with increasing the circulation flow rate and TiO<sub>2</sub> dosage. However, over 4 ℓ/min of circulation flow rate and 1.5g/ℓ of TiO<sub>2</sub> dosage, increasing of the efficiency reached a plateau.
3. The addition of methanol as a hole scavenger enhanced the removal efficiency of Ag( I ) but the removal efficiency reached a plateau over some level of methanol.
4. It was found that TiO<sub>2</sub> photocatalysis was effective method to remove of Ag( I ) from aqueous solution.

#### I. 서 론

흑백사진처리, 에칭공정, 건식 및 습식 야금공정 등에서 주로 발생되는 은의 환경에 대한 영향은 완전히 파악되지 않았지만, 박테리아살균제로 알려져 있으며, 생물학적 처리에 심각한 손상을 끼치고 있어, 미국의 도시하수도 규정의 약 반정도가 은의

배출량을 0.05-5.0ppm으로 제한하고 있으며, 장래에는 더욱 강화할 것으로 기대되고 있다.<sup>1,2)</sup>

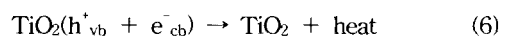
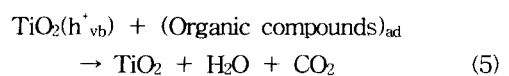
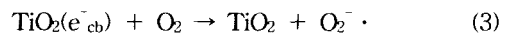
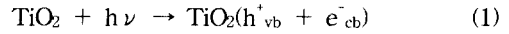
이러한 은에 대한 기존의 처리방안인 금속치환, 이온교환, 전기분해, 용매추출 등의 공정은 연속적으로 유출되는 미세한 은 입자를 처리하는데 처리 효율과 경제성 및 처리과정에서 발생하는 부산물 등의 문제점을 내포하고 있어 이를 극복하기 위한

대안으로서 TiO<sub>2</sub>와 같은 반도체 물질에 자외선을 조사하여 빛에너지를 화학에너지로 전환시켜 환경 오염물질을 처리할 수 있는 광촉매반응을 이용한 은이온 분리 및 처리 등에 관한 다양한 연구가 이루어지고 있다.<sup>3-6)</sup>

TiO<sub>2</sub> 광촉매반응을 이용한 은 등의 귀금속 분리 및 처리는 Fig. 1.에 나타난 바와 같이 귀금속을 광촉매인 TiO<sub>2</sub> 표면에 전기화학적으로 침착시킨 후 회수저장소에서 기계 및 화학적인 방법에 의해 귀금속을 TiO<sub>2</sub>로부터 분리함으로써 이루어지는 것으로 알려져 있다.<sup>1,4,7,8)</sup>

TiO<sub>2</sub> 광촉매반응을 이용한 은 등의 귀금속 분리 및 처리의 반응기작은 Fig. 2.에서 보는바와 같이 일정 이상의 빛 에너지를 광촉매인 TiO<sub>2</sub>에 조사하게 되면 TiO<sub>2</sub>의 가전자대(valance band)와 전도대(conduction band)에서 전공(h<sup>+</sup>)와 전자(e<sup>-</sup>)가 생성되며(식 1), 이때 생성된 전자와 정공은 광촉매 표면으로 이동하게 되고 전도대의 전자들은 식 2와 같이 은이온(Ag<sup>+</sup>) 및 산소(O<sub>2</sub>)를 전기화학적으로 흡착한 후 은이온을 광환원시키거나, 식 3과 같이 superoxide radical을 생성하며, superoxide radical은 직접 유기물질을 분해하거나 OH radical을 생성한다. 또한 가전자대의 양공은 식 4의 반응에 의

하여 물분자와 반응하여 OH radical를 생성하여, 식 5의 반응에 따라 광촉매 입자 표면에 흡착되어 있는 유기물을 산화시키게 된다. 이 때 반응에 참여하지 않는 전자와 정공은 식 6과 같이 재결합하게 되며, 이 반응은 광촉매반응의 효율을 저하시키는 중요한 요인으로 작용하게 된다.<sup>4,8)</sup>



본 연구는 수중에 존재하는 Ag(I)의 처리방안으로 순환식 반응기를 이용한 TiO<sub>2</sub> 광촉매반응의 적용 가능성과 Ag(I)의 초기농도, 반응용액의 순환 유속, TiO<sub>2</sub> 첨가량, 정공소비제로서의 메탄올 등의 영향을 평가할 목적으로 수행하였다.

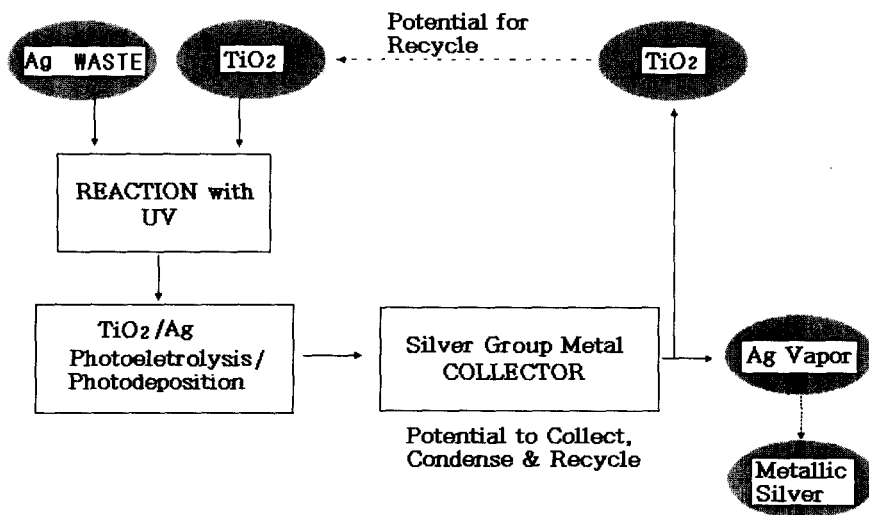


Fig. 1. Overview of Ag removal/recovery process by photocatalysis.

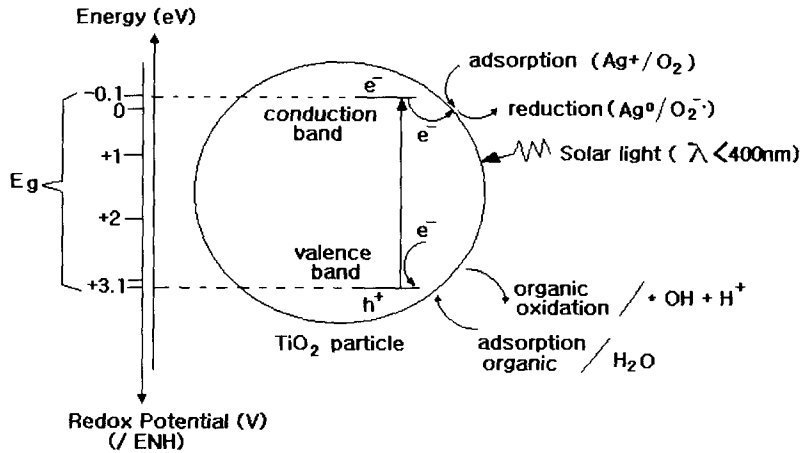


Fig. 2. Scheme of the photocatalytic process over TiO<sub>2</sub>.

## II. 실험 장치 및 방법

### 1. 실험 장치 및 시약

본 연구에서 이용한 반응기는 Fig. 3과 같은 순환식 반응기로서 반응기컬럼, 자외선램프, 자외선램프고정관 등으로 구성된 반응기와 용액저장조, 교반기, 펌프 등으로 이루어졌다. 또한 용액저장조의 반응용액은 정량펌프(Master Flex 7592-50, Cole-Parmer Instrument Co.)를 이용하여 반응기컬럼에 유입되도록 하였으며, 반응기컬럼 유출부에

서 나오는 반응용액은 시료 채취와 용액 저장조로의 이송이 가능하도록 하였다.

반응기컬럼은 용량이 0.44l(20mm(직경)×1200mm(길이)×2mm(두께))인 자외선이 투과 가능한 파이렉스(pyrex) 재질의 원형관으로서 자외선램프의 중앙에 설치하였으며, 반응기컬럼과 자외선램프 사이의 거리는 78mm이었다. 광원은 40W 자외선램프(blacklight blue lamp: Sankyo Electrics Co., F40T10) 4개를 사용하였으며, 반응기컬럼 중앙에서 측정된 자외선램프 1개의 세기는 1.2mW/cm<sup>2</sup> (UVX Digital Radiometer, UVP INC.)이었다. 자

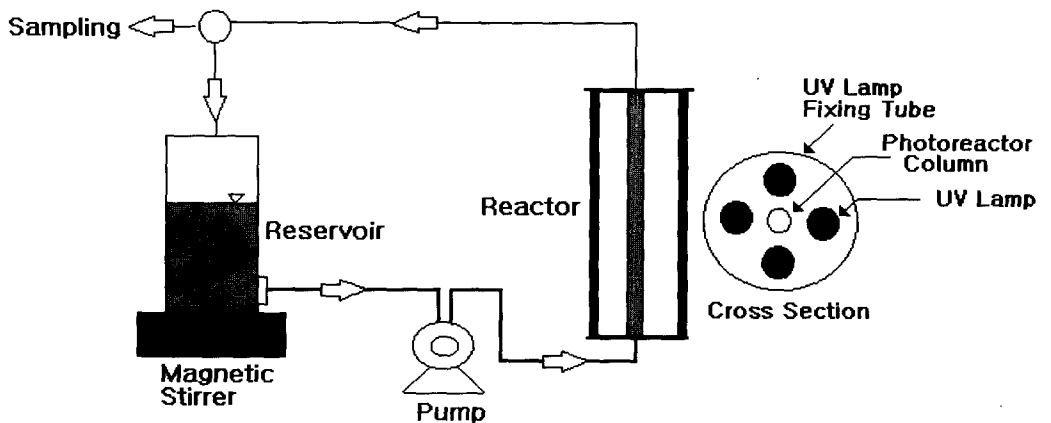


Fig. 3. Schematic diagram of the circular type photocatalytic reactor system.

외선램프는 자외선이 외부로 반사되는 것을 차단하고 반응기컬럼 전 영역에 자외선이 균일하게 조사될 수 있도록 직경 50mm, 길이 145mm, 두께 3mm인 아크릴 자외선램프고정관의 내벽에 고정하였다.

3l 용량의 용액저장조는 상부를 개방하여 공기에 노출되도록 하였으며, 하단에는 교반기를 설치하여 반응용액의 균질상태를 유지하도록 하였다.

본 연구의 시료인 Ag(I)은 질산은(AgNO<sub>3</sub>, Kojima Chemicals Co., Ltd) 1g에 증류수를 가하여 1000mg/l의 표준용액을 조제하여 사용하였으며, 이산화티타늄(TiO<sub>2</sub> powder, Degussa Chemical Co. P-25), 메탄올(CH<sub>3</sub>OH, Mallinckrodt Co., Ltd)은 특별한 처리없이 사용하였다. 또한 실험에 사용된 물은 순수제조장치(Millipore, Milli-RX 20)에서 생산된 3차 증류수를 사용하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1 Ag(I) 초기농도의 영향

광촉매반응에 대한 Ag(I) 초기농도의 영향을 알아보기 위한 실험은 25, 50, 75, 100, 150mg/l 등의 Ag(I) 농도와 0.1N HNO<sub>3</sub>와 0.1N NaOH를 이용하여 pH 7로 조정된 3l 반응용액에 TiO<sub>2</sub>를 1g/l가 되도록 첨가한 후 자외선램프 4개에 전원을 연결하고 4l/min의 순환유속으로 조절하여 80분간 수행하였으며 일정 시간 간격으로 채취한 시료는 원심분리기(Hanil Science Industrial Co, MF300)를 5분간 4000rpm으로 가동하여 Ag(I)과 TiO<sub>2</sub> 입자를 분리한 후 ICP(Cole-Parmer Instrument Co. Perkin-Elmer optima 3000DV)로 분석하였다.

### 2.2 반응용액 순환유속의 영향

반응용액의 순환유속에 따른 영향을 알아보기 위한 실험은 Ag(I) 농도 50mg/l, pH 7 등으로 조정된 3l 반응용액에 TiO<sub>2</sub>량이 1g/l가 되도록 첨가한 후 자외선램프 4개에 전원을 연결하고 순환유속을 1.6, 2.4, 3.2, 4.0, 5.0 l/min 등으로 변화시키면서 80분 동안 수행하였으며, Ag(I) 농도의 영향에 대한 실험과 동일한 방법으로 분석하였다.

### 2.3 광촉매량의 영향

광촉매량의 영향을 알아보기 위한 실험은 Ag(I) 농도 50mg/l, pH 7 등으로 조정된 3l 반응용액에 TiO<sub>2</sub>량이 0.25, 0.5, 0.75, 1.0, 1.5, 2.0g/l가 되도록 첨가한 후 자외선램프 4개에 전원을 연결하고 순환유속을 4l/min으로 조절하여 80분 동안 수행하였으며, Ag(I) 농도의 영향에 대한 실험과 동일한 방법으로 분석하였다.

### 2.4 메탄올 농도의 영향

메탄올 농도의 영향을 알아보기 위한 실험은 50mg/l의 Ag(I) 농도와 0, 5, 10, 20, 30mg/l 등의 메탄올 농도, pH 7 등으로 조정된 3l 반응용액에 TiO<sub>2</sub>량이 0.5g/l가 되도록 첨가한 후 자외선램프 4개에 전원을 연결하고 순환유속을 4l/min으로 조절하여 80분 동안 수행하였으며, Ag(I) 농도의 영향에 대한 실험과 동일한 방법으로 분석하였다.

## III. 결과 및 고찰

### 1. Ag(I) 초기농도의 영향

반응용액 중 Ag(I)의 초기농도가 광촉매반응에 미치는 영향을 알아보기 위한 실험 결과는 Fig. 4와 같다.

Fig. 4(a)의 결과에서 Ag(I)의 농도가 25mg/l인 경우에는 실험 시작 40분만에 반응용액 중의 Ag(I)이 99%이상 제거되는 것으로 나타났으며, 초기농도를 50mg/l와 75mg/l인 경우에는 60분만에, 100mg/l인 경우에는 70분, 150mg/l인 경우에는 80분만에 Ag(I)이 99%이상 제거되는 것으로 나타났다.

초기농도 변화에 따른 Ag(I)의 제거양상을 나타낸 Fig. 4(b)의 결과에서 제거분율의 log값과 시간간의 관계가 초기농도에 따라 거의 직선적으로 변함에 따라 광촉매반응에 의한 Ag(I)의 제거반응이 1차반응속도식(first order kinetics)을 따르고 있음에 따라 본 실험의 결과가 Hermann<sup>4)</sup>의 보고와 부합됨을 알 수 있었다.

또한, Ag(I)의 초기농도가 25mg/l인 경우의 반응속도는 0.075min<sup>-1</sup>으로 나타났으며, 50mg/l인 경

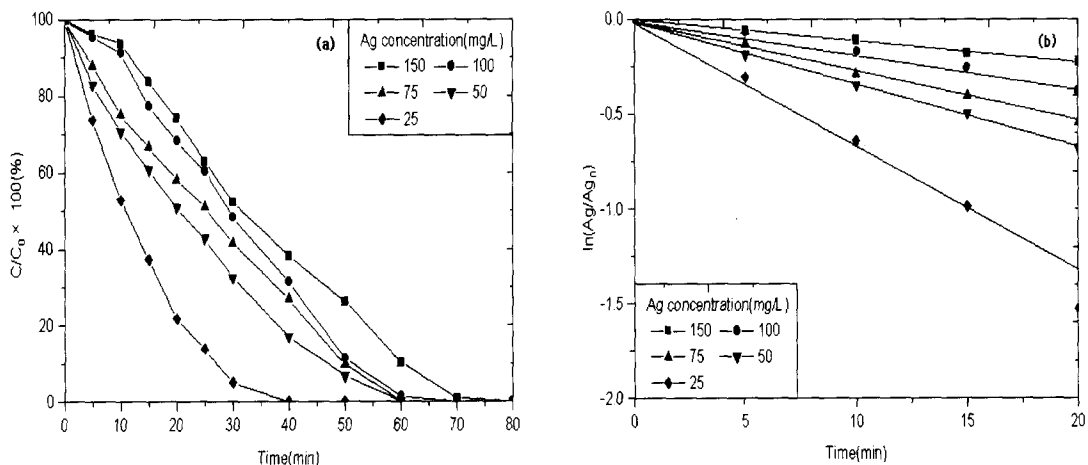


Fig. 4. Effect of initial Ag(I) concentration on the photocatalytic removal of Ag(I) at pH=7, flow rate=4 l/min, TiO<sub>2</sub>=1g/l, UV intensity=4.8mW/cm<sup>2</sup>.

우에는 0.033min<sup>-1</sup>, 75mg/l 인 경우에는 0.027min<sup>-1</sup>, 75mg/l 인 경우에는 0.019min<sup>-1</sup>, 150mg/l 인 경우에는 0.015min<sup>-1</sup> 등으로 나타남에 따라 반응용액 중의 Ag(I)의 초기농도를 증가시키에 따라 반응속도도 감소함을 알 수 있었다.

### 2. 반응용액 순환유속의 영향

순환식 반응기에서 광촉매작용에 대한 반응용액의 순환유속이 Ag(I)의 제거에 미치는 영향을 조사한 결과는 Fig. 5와 같다.

Fig. 5.에서 보는 바와 같이 반응용액의 순환유속에 따른 Ag(I)의 제거효율은 순환유속을 1.6 l/min에서 3.2 l/min로 증가시켰을 때 93.8%에서 98.9%로 향상되는 것으로 나타났으며, 4.0 l/min와 5.0 l/min에서는 실험시작 60분과 50분만에 Ag(I)이 거의 모두 제거되는 것으로 나타났다.

위의 실험결과로부터 순환식 반응기에서 반응용액의 순환유속을 증가시키에 따라 Ag(I)의 제거효율이 향상되는 것은 용액의 순환유속이 증가할수록 일정 시간 동안 TiO<sub>2</sub>가 자외선과 접촉할 수 있는 총량이 많아지고, 혼합이 활발해짐에 따라 Ag(I)과 TiO<sub>2</sub>의 접촉 기회가 증가하여 활발한 광촉매반응이 일어났기 때문이며, 본 실험에서 반응용액의 순환유속이 4 l/min 이상인 경우에 Ag(I)

의 제거속도에 큰 변화가 보이지 않는 것은 광 에너지를 적절히 흡수할 수 있을 정도의 광촉매가 용액 중에 존재하지 않기 때문으로 판단되며, 이는 김<sup>9)</sup>의 실험에서 얻은 결과와 유사하였다.

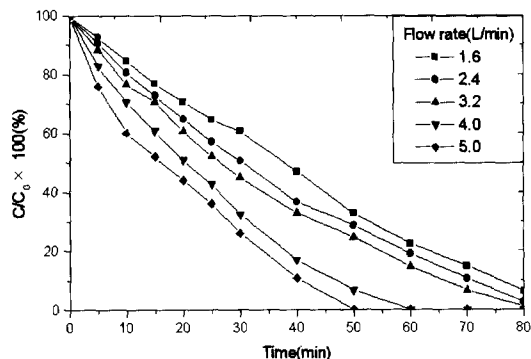


Fig. 5. Effect of circulation flow rate on the photocatalytic removal Ag(I) at pH=7, initial Ag(I) concentration = 50mg/l, TiO<sub>2</sub>=1g/l, UV intensity=4.8mW/cm<sup>2</sup>.

### 3. 광촉매량의 영향

광촉매반응에서 광촉매량이 Ag(I)의 제거에 미치는 영향을 알아보기 위하여 TiO<sub>2</sub>의 양을 변화시키면서 실험한 결과는 Fig. 6.과 같다.

TiO<sub>2</sub>의 첨가량을 변화시키면서 80분간 실험한 Fig. 6.의 결과에서 TiO<sub>2</sub>를 0.25g/l 첨가한 경우 반응용액 중의 Ag(I)은 83.1% 제거되었으며, TiO<sub>2</sub> 첨가량을 0.5g/l로 증가시킨 경우에는 99.1%가 제거되는 것으로 나타났다. 또한 1.0g/l로 증가시킨 경우에는 실험시작 60분만에 거의 모든 Ag(I)이 제거되었으며, 1.5와 2.0g/l로 증가시킨 경우에는 각각 실험시작 30분과 25분만에 거의 모든 Ag(I)이 제거되는 것으로 나타났다.

본 실험 결과에서 TiO<sub>2</sub> 첨가량이 1.5g/l 이상인 경우에는 Ag(I)의 제거율의 증가가 둔화되는 것으로 나타났으며, 이와 유사한 결과를 보고한 Huang<sup>1)</sup>과 김<sup>9)</sup>등은 이러한 현상에 대하여 광촉매가 광 에너지를 완전히 흡수할 수 있을 때까지는 광촉매량의 증가에 따라 반응속도도 증가하지만 그 이상의 광촉매량에서는 광촉매 자체가 광촉매 표면에 도달하는 광에너지를 차단하는 효과(shielding effect)에 의한 것으로서 해석하였다.

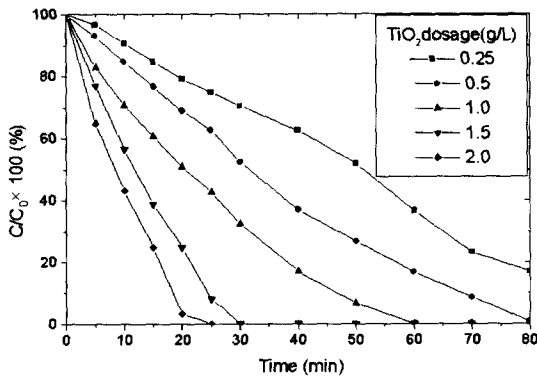


Fig. 6. Effect of TiO<sub>2</sub> dosage on the photocatalytic removal Ag(I) at pH=7, initial Ag(I) concentration=50mg/l, flow rate = 4 l/min, UV intensity=4.8mW/cm<sup>2</sup>.

#### 4. 메탄올 농도의 영향

광촉매반응에서 메탄올이 Ag(I)의 제거에 미치는 영향을 알아보기 위하여 메탄올 농도를 변화시키면서 실험한 결과는 Fig. 7.과 같다.

메탄올의 농도를 변화시키면서 80분간 실험한 Fig. 7.의 결과에서 메탄올을 첨가하지 않은 경우

에는 반응용액중의 Ag(I)은 99.1%가 제거되었으며, 메탄올 농도를 5mg/l로 증가시킨 경우에는 실험시작 50분만에 거의 모든 Ag(I)이 제거되었다. 또한 10, 20, 30mg/l로 메탄올의 농도를 증가시킨 경우에는 각각 실험시작 40분, 30분, 25분만에 거의 모든 Ag(I)이 제거되는 것으로 나타났다.

위의 결과에서 메탄올을 첨가한 경우에는 메탄올을 첨가하지 않은 경우에 비해 Ag(I)의 제거효율을 크게 향상시킬 수 있었다. 본 실험에서와 유사한 결과를 발표한 Angelidis<sup>3)</sup>와 Cheng<sup>10)</sup> 등은 이러한 현상에 대하여 광촉매반응에 메탄올을 첨가하게 되면 식 7과 같이 메탄올이 TiO<sub>2</sub>의 표면에 흡착된 후 TiO<sub>2</sub>의 정공소비제(hole scavenger)로서의 역할을 수행함에 따라 식 6의 전자와 정공의 재결합반응이 억제되며, 보다 많은 전도대의 전자가 식 2와 3의 반응을 수행하게 되고, 식 2의 반응의 증가로 Ag(I)의 제거효율이 크게 향상되기 때문이라고 해석하였다. 또한 메탄올 농도를 증가시킴에 따라 제거효율의 증가는 둔화되었는데, 이러한 현상은 메탄올 자체가 내부필터(internal filter)로 작용하여 자외선을 흡수함으로써 TiO<sub>2</sub> 광촉매가 빛을 받아들이는 면적이 감소되어 반응활성의 증대가 이루어지지 않았기 때문으로 판단된다.

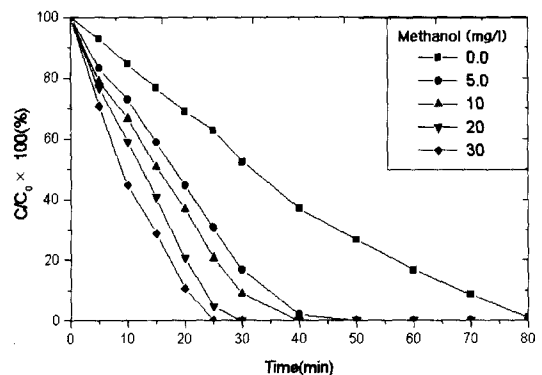
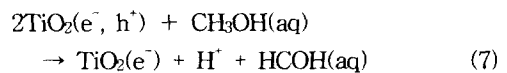


Fig. 7. Effect of methanol concentration on the photocatalytic removal Ag(I) at pH=7, initial Ag(I) concentration=50mg/l, TiO<sub>2</sub> dosage = 0.5g/l, flow rate = 4 l/min, UV intensity=4.8mW/cm<sup>2</sup>.

### III. 결 론

본 연구는 수중에 존재하는 Ag(I)의 처리방안으로 순환식 반응기를 이용한 TiO<sub>2</sub> 광촉매반응의 적용 가능성과 Ag(I)의 초기농도, 반응용액의 순환유속, TiO<sub>2</sub> 첨가량, 정공소비제로서의 메탄올 등의 영향을 평가할 목적으로 수행하였으며, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 광촉매반응에 의한 Ag(I)의 제거반응이 1차반응속도식(first order kinetics)을 따르며, 반응용액 중의 Ag(I) 초기농도를 증가시키기에 따라 반응속도는 감소함을 알 수 있었다.
2. 순환식 반응기에서 반응용액의 순환유속을 증가시키기에 따라 Ag(I)의 제거효율이 향상되었으나 4 l/min 이상의 순환유속에서는 Ag(I)의 제거속도에 큰 변화가 보이지 않는 것으로 나타났다.
3. TiO<sub>2</sub> 첨가량이 낮은 경우에는 TiO<sub>2</sub> 첨가량을 증가시키기에 따라 Ag(I)의 제거효율이 향상되었으나 1.5g/l 이상인 경우에는 제거효율의 증가가 둔화되는 것으로 나타났다.
4. 메탄올을 첨가한 경우에는 메탄올을 첨가하지 않은 경우에 비해 Ag(I)의 제거효율을 크게 향상되었으나 메탄올 농도를 증가시키기에 따라 제거효율의 증가가 둔화되었다.

### 참 고 문 헌

1. M. Huang, E. Tso, A. K. Datye : Removal of silver in photographic processing waste by TiO<sub>2</sub> based photocatalysis, Environ. Sci. Technol., 30(10), 3084-3088, 1996.
2. Charles Gobeil : Silver in sediments from the St. Lawrence River and Estuary and the Sauguenay Fjord, Environ. Sci. Technol., 33(17),

2953-2957, 1999.

3. T. N. Angelidis, M. Koutlemani, I. Poullos : Kinetic study of the photocatalytic recovery of Pt from aqueous solution by TiO<sub>2</sub> in a closed-loop reactor, Applied Catalysis B : Environmental, 16, 347-357, 1998.
4. Jean-Marie Herrmann, Jean Disdier, and Pierre Pichat : Photocatalytic Deposition of Silver on Powder Titania : Consequences for the Recovery of Silver, Catalysis, 113, 72-81, 1988.
5. Y. Nosaka, K. Norimatus and H. Misyama : The Function of Metal-Compounded Semiconductor Photocatalysis, Chemical Physics Letters, 106(106), 128-131, 1984.
6. J. S. Curran, J. Domenech, N. Jaffrezic-Renault, and R. Philippe : Kinetics and Mechanism of Semiconducting Titanium Dioxide, J. Phys. Chem., 89, 957-963, 1995.
7. T. Sakata, T. Kawai and K. Hashimoto : Photochemical Diode Model of Pt/TiO<sub>2</sub> Particle and its Photocatalytic Activity, Chemical Physics Letters, 88(1), 50-54, 1982.
8. M. R. Prairie, L. R. Evans, B. M. Stange, S. L. Martinez : An investigation of TiO<sub>2</sub> photocatalysis for the treatment of water contaminated with metals and organic chemicals, Environ. Sci. Technol., 27(9), 1176-1782, 1993.
9. 김현용, 조일형, 이소진, 기원주, 이흥근 : 순환식 반응기에서 TiO<sub>2</sub> 광촉매를 이용한 Chromium(VI)의 제거에 미치는 영향인자에 대한 연구, 한국환경위생학회, 25(3), 64-69, 1999.
10. Wu-Hsun Cheng : Methanol and Formaldehyde Oxidation Study over Molybdenum Oxide, J. Catalysis, 158, 477-485, 1996.