

광촉매 반응에 의한 물 속 시안이온의 처리

余承旭¹ · 金宰賢 · 李鎬仁*

서울대학교 응용화학부

(주) LG화학 기술연구원

(2001. 11. 3 접수)

Photocatalytic Treatment of Cyanide in Water

Seung-Wook Yeon¹, Jae-Hyun Kim, and Ho-In Lee*

School of Chemical Engineering, Seoul National University, Seoul 151-744, Korea

¹Research Park, LG Chemical Ltd., Daejeon 305-380, Korea

(Received November 3, 2001)

요 약. 여러 종류의 TiO_2 를 사용하여 물 속에 녹아있는 시안이온의 광촉매 분해반응에 대한 연구를 수행하였다. 상용 TiO_2 와 제조한 TiO_2 의 시안이온 분해활성을 비교해 본 결과, anatase 결정구조를 가진, Aldrich사에서 구입한 상용 TiO_2 의 활성이 가장 나빴던 것에 비해서 $Ti(OC_2H_5)_4$ 를 전구체로 사용하여 제조한 TiO_2 가 가장 우수한 활성을 보였는데, 이는 본 연구에서 사용한 또다른 상용촉매인 Degussa사 TiO_2 (P25)의 활성을 능가하는 것이었다. 이들 촉매의 반응성 차이는 TiO_2 표면에 존재하는 산성 수산기와 염기성 수산기 양의 상대적인 비와 같은 촉매의 표면특성에 주로 기인하였다. 가장 우수한 활성을 보인 촉매의 제조 과정에서, 소성대신 환원처리를 하였을 때 더욱 향상된 촉매활성을 보였다.

주제어: 광촉매 처리, 물 속 시안이온, TiO_2

ABSTRACT. Photocatalytic treatment of aqueous cyanide was studied using both commercial and home-made TiO_2 's as catalysts. Among the catalysts, TiO_2 made from $Ti(OC_2H_5)_4$ as a precursor showed the highest activity for the degradation of cyanide exceeding a commercial catalyst of Degussa P25. The difference in activities of the catalysts was mainly related to the surface properties of the catalysts such as the ratio of acidic to basic hydroxyl groups. For the catalyst which showed the highest activity, partially reduced TiO_2 showed better activity than calcined one.

Keywords: photocatalytic treatment, aqueous cyanide, TiO_2

서 론

고급산화법(AOP: Advanced Oxidation Process) 중 하나인 광촉매 산화반응을 이용한, 물 속에 녹아있는 오염물질의 처리는, 광촉매 반응을 응용할 수 있는 다양한 분야 중 물로부터의 수소생성^{2,3}과 더불어 최근 가장 관심을 끄는 분야이다. 고급산화법은 반응 중 생성되는 OH 라디칼을 산화제로 이용하여 유해물질을 분

해하는 반응으로서, 광촉매 산화반응은 (1) 처리조건의 제약이 거의 없고, (2) 상온 및 상압에서 처리가 가능하며, (3) 낮은 농도에서도 분해속도가 감소하지 않으므로 미량 유해물질의 제거가 가능할 뿐만 아니라, (4) 2차 오염물질을 발생시키지 않는 등의 장점을 갖고 있다.

시안화물은 자연에 광범위하게 존재하며, 가장 유해한 수질 오염원 중의 하나이다. 천연적으로는 대사물질로 생성되는 cyanogenic glycoside를 포함하는 식물보

부터 섭취하는 것으로 알려져 있다.⁴

한편, 시안이온이 포함된 폐수는 도금공정, 고분자 제조공정, 페인트 제조공정, 제철, 제련 등의 산업에서 주로 발생하는데, 인간을 포함한 생물의 건강을 위협하는 아주 위험한 물질이다. 특히 HCN은 고농도에서 신체의 나비, 경련, 의식불명, 호흡정지 등을 일으킬 수 있으며, 저농도에서도 두통, 헛기증, 메스꺼움, 구토 등의 증상을 일으킨다. 또한 장시간 노출되었을 때 피로, 무기력을 유발할 수 있으며, 150 ppm에 30분에서 1시간 정도 노출되면 생명을 잃을 수도 있고, 300 ppm에서는 몇 분간만 노출되어도 사망한다. HCN의 평균적인 치사량은 50-60 mg이다.⁵

게다가 시안페수는 화학적, 생물학적으로 분해가 어려워, 금속과 결합하여 착화합물을 형성하였을 때에는 분해가 더욱 어려워진다고 알려져 있다.

이에 본 연구에서는 최근 각광받고 있는 고급산화법인 광촉매 산화반응을 이용하여 불 속에 녹아 있는 시안이온을 분해하고자 하였다.

실험 및 방법

촉매제조. 본 연구에서는 4가지 TiO_2 를 촉매로 사용하였다. 즉, Aldrich사와 Degussa사에서 각각 구입한 상용 TiO_2 2가지와 직접 제조한 TiO_2 2가지를 촉매로 사용하였다. Aldrich사에서 구입한 anatase 구조의 TiO_2 를 'Aldrich', Degussa사의 TiO_2 를 상품명인 'P25'로 명명하였으며, 제조한 2가지 촉매는 각각 'TiCl'과 'Alkoxide'로 명명하였다. $TiCl$ 를 불에 녹여 암모니아수로 침전시킨 후 침전을 걸러내고 120 °C에서 12시간동안 건조, 500 °C에서 4시간동안 소성하여 $TiCl$ 촉매를 제조하였다. Alkoxide 촉매는 $Ti(OC_2H_5)_4$ 를 전구체로 사용하여 isopropanol에 녹인 후 물로 침전시켜 걸러내고, 역시 120 °C에서 12시간 건조, 500 °C에서 4시간 소성하여 제조하였다. Alkoxide 촉매를 제조하는 과정에서 소성 단계 대신 450 °C에서 4시간동안 환원처리하여 제조한 촉매를 'Red'로 명명하였다.

촉매 활성실험. 본 연구에서 사용한 반응계는 반응기, 고압수은등, 기체공급기, 자기교반기, 그리고 냉각장치로 구성되어 있다. 광원으로는 450 W 고압수은등을 사용하였으며, 광원의 효율을 높이기 위해서 반응기를 상자 안에 밀폐시켜 빛이 새어나오지 않도록 하였다. 고압수은등의 고유특성으로 인하여 광원에서 나오는 파

장은 원자외선에서부터 근적외선까지 모두 퍼져 있으며, 이 중에서 적외선은 반응액의 온도를 상승시키 반응활성에 영향을 줄 수 있으므로 반응액과 수은등 사이에 냉각수를 흘려주어 광원으로부터 나오는 적외선을 제거하였다. 그리고, 수은등로부터 나오는 300 nm 이하의 자외선은 Pyrex 반응기를 통과시키 제거함으로써, 광원에서 나오는 원자외선의 고에너지로 인한 반응물의 광분해(photolysis)를 방지하였다.

반응액의 양은 매 실험마다 500 mL로 일정하게 하였고, 시안이온의 초기농도는 KCN(Fluka, EP)을 이용하여 250 ppm으로 조절하였다. 한 번 실험에 사용한 촉매량은 300 mg이었다. 반응 전후의 시안이온의 농도는 $AgNO_3$ 를 이용한 적정법으로 측정하였다.⁶ 시안이온이 염기성 용액에서 $AgNO_3$ 와 반응하여 $Ag(CN)_2^-$ 를 형성하는 현상을 실험에 이용할 수 있었다. 지시약은 아세톤 100 mL에 *p*-dimethylaminobenzalrhodanine 20 mg을 용해시켜 제조하였으며, 반응의 종말점은 반응액의 색이 노란색에서 연한 분홍색으로 바뀌는 것으로부터 확인하였다. 촉매의 환성은 반응 30분후 시안이온의 전환율로 측정하였다.

촉매 특성분석. 촉매의 BET 비표면적을 측정하기 위해서 비표면적 측정기(Micromeritics, ASAP 2010)를 사용하였다. 포화증기압 분석용으로 질소기체를 사용하였으며, degas backfill용으로는 헬륨기체를 사용하였다.

촉매표면의 산점(acidic sites)을 분석하기 위해서 FT-IR 실험(Jasco, FT/IR-200)을 수행하였다. 시료와 KBr를 1:50의 무게비로 섞어 펠렛을 제조하여 분석에 사용하였으며, 350 °C까지 승온시켜 흡착한 물을 제거한 후 pyridine을 흡착시키고, 배기하여 화학흡착하지 않은 pyridine을 제거한 후 산점을 측정하였다.

TiO_2 표면에 존재하는 2가지 수산기, 즉 산성 수산기와 염기성 수산기의 정확한 정량법은 Boehm과 Knözinger⁷를 비롯한 여러 연구자들이 제안한 바 있다. 본 연구에서는 이들 분석법 중 가장 신뢰할 만한 습식분석법으로 여겨지는 Vecn 등의 방법을 이용하였다.

TiO_2 촉매의 산화상태를 측정하기 위해서 XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy, Perkin-Elmer PHI 558) 실험을 수행하였으며, Mg K α 선(1253.6 eV)을 X선 광원으로 이용하여 10^{-9} Torr의 압력 조건에서 분석을 수행하였다. XPS 결과에서 전하효과를 알아보기 위해서 내부 표준법에 의한 284.6 eV의 탄소 피크(C 1s)를 기준피크로 하여 보정해 주었다.

결과 및 고찰

상용 TiO₂ 2가지와 직접 제조한 TiO₂ 2가지를 가지고 시안이온의 전환율을 측정해 보았다. 그 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 또한, 이 촉매들의 BET 비표면적과 결정구조 등의 물리적 특성을 Table 1에 나타내었다.

각각의 촉매들은 잘 발달된 결정구조를 가지고 있음을 X선 회절 분석결과로부터 확인할 수 있었다. Anatase 결정구조를 가진 Alkoxide 촉매의 활성이 대표적 상용 촉매인 P25 촉매의 활성보다 높았지만, 역시 anatase 구조를 가진 TiCl 촉매와 Aldrich 촉매의 활성은 P25 촉매의 활성보다 낮음을 알 수 있었다. 특히, Aldrich 촉매의 경우, 다른 촉매에 비하여 활성이 매우 낮았는데, 이는 BET 비표면적 차이에 기인하는 것으로 볼 수 있었다. 즉, 다른 촉매에 비하여 BET 비표면적이 현저히 작은 Aldrich 촉매의 경우, 반응물인 시안이온이 흡착할 수 있는 흡착점의 절대량 부족으로 인하여 활성감소가 눈에 띄게 일어나는 것으로 해석하였다. 그러나, P25 촉매와 TiCl 촉매의 활성차이는 BET 표면적 차이만으로 해석할 수 없었다.

이상의 결과로부터, 사용한 촉매들의 활성을 각 촉매들의 물리적 특성만으로 설명하기에는 무리가 있음을 알 수 있었다. 따라서, 촉매의 표면반응에 직접적으로 연관되어 있는, 시안이온의 흡착점으로 기대되는 산점

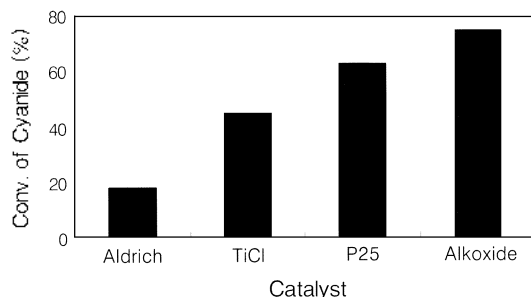


Fig. 1. Activities of various TiO₂ catalysts for the conversion of aqueous cyanide.

Table 1. Physical properties of various TiO₂ catalysts

Catalyst	BET Surface Area (m ² /g)	Crystal Structure
Alkoxide	70	Anatase
P25	47	Anatase + Rutile
TiCl	52	Anatase
Aldrich	7	Anatase

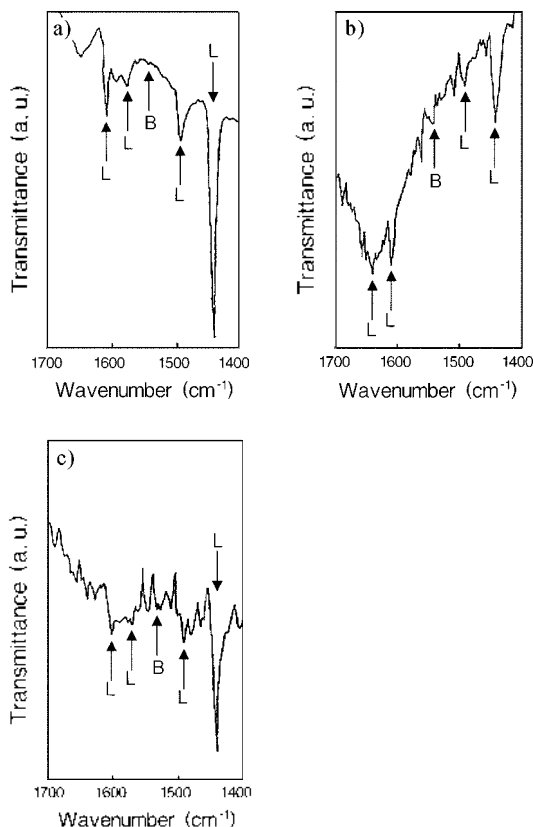


Fig. 2. FT-IR spectra of (a) Alkoxide, (b) P25, and (c) TiCl using pyridine as a probe molecule.

에 대한 분석을 수행하였다. Pyridine을 이용한 FT-IR 분석결과를 Fig. 2에 나타내었다. 이 때, 1640~1560 cm⁻¹와 1500~1440 cm⁻¹에서 나타나는 피크는 Lewis 산점(L)에 배위결합한 pyridine의 특성피크이고, 1540 cm⁻¹ 근방에서 나타나는 피크는 Bronsted 산점(B)을 나타내는 pyridinium 이온의 특성피크이다.⁹ Aldrich 촉매의 경우, 뚜렷한 피크를 얻을 수 없었다.

Fig. 2에서 볼 수 있듯이, 모든 촉매에 있어서 Lewis 산점에 비하여 Bronsted 산점이 상대적으로 매우 적음을 알 수 있었다. 각 촉매의 Lewis 산점을 비교해 보면, 활성이 가장 좋은 Alkoxide 촉매의 경우, 상대적 양이 가장 많음을 알 수 있었다. 그러나, P25 촉매와 TiCl 촉매의 경우에는 BET 비표면적에서와 마찬가지로 Lewis 산점의 상대량과 활성이 비례하지 않는 경향을 보였다. 따라서, 단순히 각 촉매들의 Lewis 산점의 상대량만으로 촉매의 활성과 연관지어 설명하기에는 부리었다.

한편, 시안이온의 분해반응이 수용액 속에서 일어나기 때문에 위에서 관찰한 Lewis 산점이 실제 촉매의 활성실험 환경에서는 Bronsted 산점으로 전환되어 작용할 것이다. 따라서, TiO₂ 촉매 표면의 Bronsted 산점과 직접적인 연관이 있는 표면 수산기에 대한 분석을 수행하였다.

불과 접촉한 TiO₂ 표면에는 산성 수산기와 염기성 수산기가 생성된다. TiO₂는 anatase와 rutile 격자 속에서 공통적으로 1개의 Ti⁴⁺가 6개의 O²⁻와 결합하고 있으므로 O²⁻ 1개가 Ti⁴⁺ 1개로 인하여 느끼는 형식전하는 +2/3가 된다. 그러므로 H⁺와 결합하고 있는 표면의 O²⁻에 대해서는 2개의 Ti⁴⁺와 결합한 경우 2·(+2/3)+1-2=+1/3의 형식전하를 띠게 되며, 1개의 Ti⁴⁺와 결합한 경우에는 (+2/3)+1-2=-1/3의 형식전하를 띠게 된다.¹⁰ 따라서, 전자는 산성 수산기로 작용하며, 후자의 경우에는 염기성 수산기로 작용하게 된다. 산성 수산기와 염기성 수산기의 모식도를 Fig. 3에 나타내었다.

Boonstra와 Mutsaers¹¹는 진공조건에서 산소의 흡착량이 표면 수산기의 양에 비례함을 보고하였는데, 이는 표면 수산기가 시안이온의 흡착뿐만 아니라 산소의 흡착점으로서도 작용할 수 있다는 것을 암시한다. 즉, 본 반응이 시안이온의 산화반응임을 고려할 때, pK_b 4.7의 강염기인 시안이온은 산성 수산기에, 산소분자는 염기성 수산기에 주로 흡착할 것을 예측할 수 있고, 따라서 산성 수산기와 염기성 수산기의 상대적인 양이 촉매 활성에 영향을 미치는 매우 중요한 변수가 되리라 기대할 수 있다. Veen 등⁸에 의해 제안된 분석법으로 측정

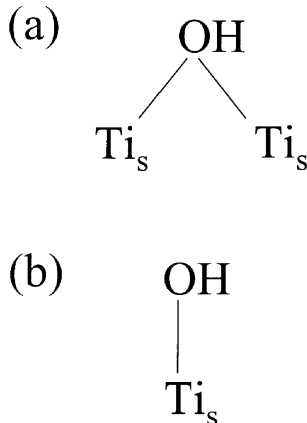


Fig. 3. Schematic diagram of hydrated surface of TiO₂ where Ti⁴⁺ atoms are bonded with (a) acidic (doubly coordinated) and (b) basic (singly coordinated) hydroxyl groups.

Table 2. Surface properties of various TiO₂ catalysts (α : surface density of acidic hydroxyl group in OH/100 Å², β : surface density of basic hydroxyl group in OH/100 Å²)

Catalyst	α	β	α/β	$\frac{(\alpha \cdot \beta)}{(\alpha + \beta)_{\text{surface}}}$
Alkoxide	5.3	1.8	2.9	1
P25	4.5	1.9	2.4	0.90
TiCl	3.6	2.3	1.6	0.87
Aldrich	6.4	0.66	9.7	0.44

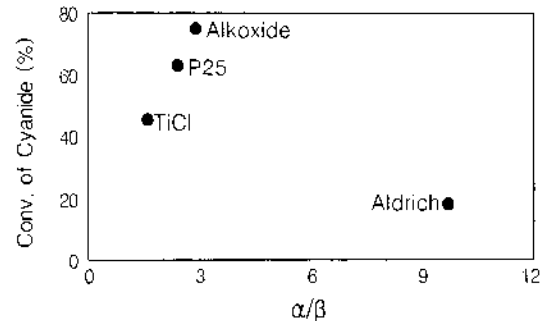


Fig. 4. Activities of TiO₂ catalysts as a function of the ratio of surface density of acidic hydroxyl group to that of basic hydroxyl group. (α : surface density of acidic hydroxyl group in OH/100 Å², β : surface density of basic hydroxyl group in OH/100 Å²).

한 2종류의 표면 수산기의 정량분석 결과를 Table 2에 나타내었다. 또한, Table 2로부터, 두 표면 수산기의 상대적 양과 촉매활성과의 연관성을 Fig. 4에 나타내었다. 한편, 시안이온의 산화분해반응에 대한 반응속도론적 측면에서 유추할 수 있듯이, 흡착한 시안이온의 양을 나타내는 산성 수산기와 흡착한 산소분자의 양을 나타내는 염기성 수산기의 정량값을 곱한 값이 촉매활성과 연관이 있을 것으로 해석할 수 있었다. 따라서, Alkoxide 촉매에 해당하는 두 표면 수산기량의 곱에 대한 상대값과 Alkoxide 촉매의 활성에 대한 상대활성과의 연관성을 Fig. 5에 나타내었다.

Fig. 4에서 알 수 있듯이, TiO₂ 촉매 표면에 존재하는 두 수산기의 상대적인 양이 적절한 비율 유지해야 촉매 활성에 유리하게 작용하였다. 또한, Fig. 5로부터 두 표면 수산기량을 곱한 값이 클수록 촉매활성이 증가한다는 점에서 이 값이 촉매활성과 매우 밀접한 연관이 있음을 알 수 있었다.

이상에서 시안이온의 분해활성이 가장 우수한 Alkoxide 촉매의 활성을 더욱 증대시키기 위하여 촉매의 환원정

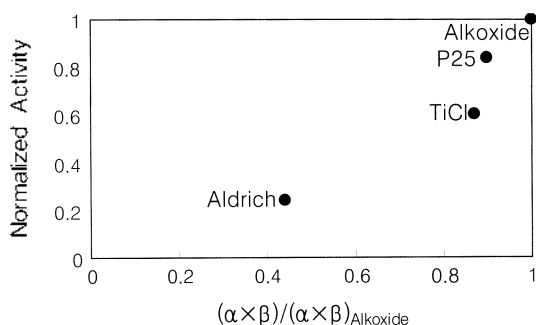


Fig. 5. Activities of TiO₂ catalysts normalized to Alkoxide as a function of the ratio of the product of two surface hydroxyl groups of the catalysts to that of Alkoxide.

Table 3. XPS data of TiO₂ catalysts

Catalyst	Binding energy (eV)		
	Ti(2p _{1/2})	Ti(2p _{3/2})	O(1s)
Alkoxide	463.1	457.3	529.4
Red	462.7	457.1	529.2

도가 촉매활성에 미치는 영향에 대하여 알아보았다. 일반적으로, TiO₂를 환원처리하면 촉매표면이 산성화되는 것으로 알려져 있으며,¹⁴ 본 연구에서는 촉매표면이 산성화되면 그만큼 시안이온의 흡착이 용이하게 일어날 것을 기대할 수 있기 때문에 산화반응을 촉진시키는 효과를 얻을 수 있을 것으로 판단하였다. Alkoxide 촉매를 환원처리하여 제조한 Red 촉매의 활성은 원등히 증가하여, 시안이온의 전환율을 Alkoxide 촉매의 활성인 75%로부터 90%로 끌어 올렸다. 이렇게 제조한 촉매의 환원여부를 XPS 분석결과로부터 확인하였고, 그 결과를 Table 3에 나타내었다. Table 3에서 보여지는 결합 에너지의 감소로부터, TiO₂가 환원됨에 따라 촉매활성이 증가함을 알 수 있었다. 이상의 결과로부터 반응물인 시안이온의 흡착이 촉매활성에 중요한 변수임을 다시 한 번 확인하였다.

결 론

여러 종류의 TiO₂를 사용하여 볼 속에 녹아 있는 시안이온의 광촉매 분해반응에 대한 연구를 수행한 결과, anatase 결정구조를 가진, Aldrich사에서 구입한 상용 TiO₂의 활성이 가장 나빴던 것에 비해서 Ti(OC₂H₅)₂를 전구체로 사용하여 제조한 TiO₂(‘Alkoxide’)가 가장 우

수한 활성을 보였으며, 이는 대부분의 광촉매 반응에서 활성이 우수한 것으로 알려진 대표적 상용촉매인 Degussa 사 TiO₂(P25)의 활성을 능가하는 것이었다. 이들 촉매의 반응성 차이는 TiO₂ 표면에 존재하는 산성 수산기와 염기성 수산기 양의 상대적인 비와 같은 촉매의 표면특성에 주로 기인하였지만, 촉매의 BET 표면적과 같은 물리적 특성과도 약간의 연관성을 가지고 있었다. 한편, 가장 우수한 활성을 보인 Alkoxide 촉매의 제조 과정 중 소성대신 환원처리과정을 도입하여 제조한 TiO₂(‘Red’)의 활성은 Alkoxide의 활성을 능가하였다.

본 연구는 한국과학재단 특성기초연구(98-05-02-03-01-3) 지원으로 수행되었기에 이에 감사드립니다.

인 용 문 헌

- Kim, H.-J.; Lu, L.; Kim, J.-H.; Lee, C.-H.; Hyeon, T.; Choi, W.; Lee, H.-I. *Bull. Korean Chem. Soc.* in press.
- Lee, S. G.; Lee, S.; Lee, H.-I. *Appl. Catal. A: General* **2001**, *207*, 173.
- Lee, S. G.; Kim, J.-H.; Lee, S.; Lee, H.-I. *Korean J. Chem. Eng.* in press.
- Serpone, N.; Borgarello, E.; Pelizzetti, E. In *Photocatalysis and Environment*; Schiavello, M., Ed.; Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, the Netherlands, 1988; p 499.
- The Merck Index*, 12th Ed.; Budavari, S.; O’Neil, M. J.; Smith, A.; Heckelman, P. E.; Kinneary, J. F., Eds.; Merck & Co., Inc.: New Jersey, U.S.A., 1996; p 822.
- Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 18th Ed.; Greenberg, A. E.; Clesceri, L. S.; Eaton, A. D., Eds.; American Public Health Association: Washington, D. C., U.S.A., 1992; p 4.
- Boehm, H. P.; Knözinger, H. In *Catalysis: Science and Technology*; Anderson, J. R.; Boudart, M., Eds.; Springer-Verlag: Berlin, Germany, 1984; Vol. 4, p 39.
- Veen, J. A. R.; Veltmaat, F. T. G.; Jonkers, G. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 1656.
- Boehm, H. P.; Knözinger, H. In *Catalysis: Science and Technology*; Anderson, J. R.; Boudart, M., Eds.; Springer-Verlag: Berlin, Germany, 1984; Vol. 4, p 171.
- Boehm, H. P. In *Advances in Catalysis*; Eley, D. D.; Pines, H.; Weisz, P. B., Eds.; Academic Press: New York, U.S.A., 1966; Vol. 16, p 179.
- Boonstra, A. H.; Mutsaers, C. A. H. A. *J. Phys. Chem.* **1975**, *79*, 1694.