

# 자외선 LED를 이용한 자유 시안의 광촉매 산화 Photocatalytic Oxidation of Free Cyanide Using UV LED

김성희 · 설정우 · 이우춘 · 이상우 · 김순오<sup>†</sup>  
Seong Hee Kim · Jeong Woo Seol · Woo Chun Lee · Sang-Woo Lee · Soon-Oh Kim<sup>†</sup>

경상대학교 자연과학대학 지구환경과학과 및 기초과학연구소  
Department of Earth and Environmental Sciences and  
Research Institute of Natural Science, Gyeongsang National University

(Received November 23, 2014; Revised January 6, 2015; Accepted January 12, 2015)

**Abstract :** This study was initiated to remove free cyanide from wastewater using the process of photocatalytic oxidation. UV lamp has been extensively used as a light source in conventional photocatalytic oxidation, but numerous drawbacks of UV lamp have been raised so far. Thus, this study focused on evaluating the applicability of UV LED as an alternative light source to overcome the drawbacks of UV lamp. Furthermore, the effects of diverse operational parameters on the performance of process were investigated. The results demonstrated the applicability of UV LED as a substitute of UV lamp. Also, the results show that the performance of process was improved by the increase in the number of UV LEDs used. To acquire economic feasibility as well as high efficacy, however, it is required to determine the optimum number of UV LED prior to practical implementation of the process. Among the three types of photocatalysts (anatase, rutile, and Degussa P25) tested, the Degussa P25 showed the greatest performance, and it was proven that the process was not improved as much as the Degussa P25 through simple mixing of anatase and rutile without any pretreatment. In addition, the removal efficiency of free cyanide appeared to be increased with the decrease in the particle size of TiO<sub>2</sub> photocatalyst. Besides, the process was enhanced with injection of oxygen which is considered as a major electron acceptor in the photocatalytic oxidation.

**Key Words :** Free Cyanide, Photocatalytic Oxidation, UV Lamp, UV LED, Titanium Dioxide (TiO<sub>2</sub>)

**요약 :** 본 연구는 기존의 광촉매 산화 기술에서 주로 사용된 자외선램프의 단점을 보완할 수 있는 대체 광원인 자외선 LED를 사용하여 자유 시안을 폐수로부터 제거하는 공정을 평가하고자 수행되었다. 특히 광촉매 산화 공정의 다양한 영향 인자들에 대해 살펴보았다. 연구 결과, 자외선 LED는 기존의 광원인 자외선램프를 대체할 수 있는 적용성을 확인할 수 있었다. 뿐만 아니라 LED 개수를 증가할수록 광촉매 산화 반응의 효율은 증가하였으나, 공정의 경제성과 효율성을 동시에 만족시키기 위해서는 최적의 LED의 개수를 선정할 필요가 있다는 것을 확인하였다. 광촉매로 이용된 아나타제(anatase), 루틸(rutile), Degussa P25 등 세 종류의 TiO<sub>2</sub> 중 Degussa P25가 가장 높은 성능을 보였으며, 아나타제(anatase)와 루틸(rutile)을 특별한 전처리 과정 없이 단순히 혼합하였을 때는 Degussa P25 만큼의 공정의 효율은 얻지 못했다. 또한 TiO<sub>2</sub>의 입자 크기가 작을수록 광촉매 산화 반응이 더욱 활발하게 이루어졌다. 그리고 광촉매 산화 반응에 있어 주로 전자 수용체 역할을 수행하는 산소를 주입함으로써 공정의 효율이 증진되는 효과를 얻을 수 있었다.

**주제어 :** 자유시안, 광촉매 산화, 자외선램프, 자외선 LED, 이산화티타늄(TiO<sub>2</sub>)

## 1. 서론

시안은 존재 형태에 따라 다양한 용도로 사용되고 있는데, 주로 선박의 설치류와 곤충을 박멸하거나, 나무 및 농작물에 나쁜 영향을 미치는 유충을 죽이기 위한 살충제로 사용되고 있다. 그리고 금속 광택제, 전기도금액, 야금술 및 사진 인화에 많이 사용되고 있으며, 과거에는 가형 광산에서 광석을 추출하는 과정에 많이 사용되었다.<sup>1-4)</sup> 지금은 시안에 대한 독성이 널리 알려짐에 따라 시안이 사용되는 각 시설별로 정화시설이 갖추어져 있으나, 과거에 방류된 시안은 다양한 금속들과 결합하여 쉽게 분해되지 않는 알칼리 금속 시안화합물(alkali metal cyanide complex)을 형성하여 자연수 또는 토양에 오랜 기간 체류함으로써 생태계에 악영향을 초래하고 있다.<sup>5-10)</sup>

사람이 시안에 노출되었을 때, 두통을 동반한 오심 혹은 구토가 발생하며, 많은 양의 시안에 노출되면 전신 마비, 호흡 곤란에 이어 사망까지 이르게 되는 강한 독성 물질이다. 물 또는 토양의 섭취, 호흡을 통한 흡입, 피부를 통한 흡수 등의 경로를 통해 시안에 노출되는데, 적혈구 내 헤모글로빈과 결합하여 헤모시아닌을 형성하게 된다. 생성된 헤모시아닌은 적혈구의 산소 운반 능력을 저해하여 위와 같은 증상이 발생하게 된다.<sup>11-14)</sup>

시안을 분해 혹은 정화하기 위한 기술들로는 활성탄을 이용한 흡착,<sup>15-17)</sup> 전기화학적 처리,<sup>18-20)</sup> 이온 교환,<sup>21)</sup> 역삼투<sup>22,23)</sup> 등과 같은 물리화학적 처리 기술과, 알칼리 염소,<sup>24-26)</sup> 알칼리 이산화황,<sup>19,27)</sup> 과산화수소,<sup>19,25,26)</sup> 오존,<sup>19,26,28,29)</sup> Caro's 산<sup>19,27)</sup> 등을 이용한 화학적 처리 기술, 미생물을 이용한 생물학적 처리,<sup>23,25,26,30)</sup> 그리고 이러한 처리 기술을 연계한 복

<sup>†</sup> Corresponding author E-mail: sokim@gnu.ac.kr Tel: 055-772-1477 Fax: 055-772-1479

합 기술<sup>31)</sup> 등이 있다. 물리화학적 기술들은 대체로 고농도의 시안을 함유한 배출수에 적용이 어렵고, 공정 재료, 장치 및 설비가 고가이며, 운전하는데 많은 비용이 소요된다. 화학적 처리 기술은 배출수 내 시안의 농도와 무관하게 적용이 가능하나, 정화 목적으로 투여되는 산화제에 많은 비용이 요구되고, 산화제와 시안의 화학적 반응에 의해 독성이 강한 2차 오염물질이 발생될 수 있는 위험성이 있다. 그리고 생물학적 처리 방법은 고농도의 시안 배출수에 적용이 불가능하고, 처리하는데 많은 시간이 소요되며, 넓은 부지가 요구되는 단점이 있다.<sup>4,28,32-34)</sup>

최근 각광 받고 있는 광산화 기술은 상술한 기술들의 단점을 보완할 수 있는 고급 산화법으로 에너지가 큰 자외선 파장의 빛에 의해 일어나는 화학반응을 이용하여 시안을 산화시키는 기술이다. 지금까지 광산화 기술을 이용하여 시안을 제거하기 위한 연구들이 많이 진행되어 오고 있으며, 특히 활성탄을 이용한 흡착, 다양한 산화제를 이용한 화학적 처리방법과 함께 광산화 기술을 연계한 복합 기술에 대한 연구들이 진행되고 있다.<sup>35-38)</sup>

이러한 광산화 기술 및 복합 기술들에 대한 선행 연구들에서는 광원으로 자외선램프가 주로 사용되고 있다. 램프형 광원은 많은 양의 자외선을 방사하기 때문에 광산화 반응에 용이한 것으로 알려져 있으나, 수명이 1,000시간 내외로 매우 짧고, 전력 소비량이 크며, 발열이 심한 단점이 있다. 이러한 램프의 단점을 보완할 수 있는 대체 광원으로 자외선 LED가 있으며, 평균적으로 50,000시간이라는 긴 수명과 사용이 간편하고 목적에 따라 다양한 형태로 제작이 용이하기 때문에 최근 많은 분야에서 활용되고 있다.<sup>39,40)</sup> 하지만 현재 생산되고 있는 자외선 LED는 파장이 짧아질수록 자외선 방사량이 감소하는 기술적인 한계를 지니고 있을뿐더러 자외선램프의 방사량에 미치지 못하는 수준이다. 램프만큼의 효과를 얻기 위해서는 아주 많은 개수의 LED가 요구되지만, TiO<sub>2</sub>와 같은 광촉매를 이용함으로써 광산화 효율을 증진시킬 수 있다. TiO<sub>2</sub>는 결정 구조에 따라 아나타제(anatase, 3.2 eV 밴드 갭 에너지), 루틸(rutile, 3.0 eV 밴드 갭 에너지), 브루카이트(brookite, 3.4 eV 밴드 갭 에너지)로 나뉘며, 주로 아나타제와 루틸이 광촉매 산화 기술에 가장 많이 사용되고 있다.<sup>38,40-42)</sup>

본 연구를 통해 자외선램프와 LED의 파장 및 형태에 따른 광촉매 산화 공정의 효율을 비교함으로써 기존 자외선램프의 대체 광원으로서의 자외선 LED의 적용성을 평가하였다. 그리고 LED 개수, 광촉매의 종류, 입자크기, 아나타제와 루틸의 혼합비, 공정 동안 주입한 가스의 종류 등과 같은 다양한 운전인자가 공정의 성능에 미치는 영향을 파악하고자 하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 실험장치

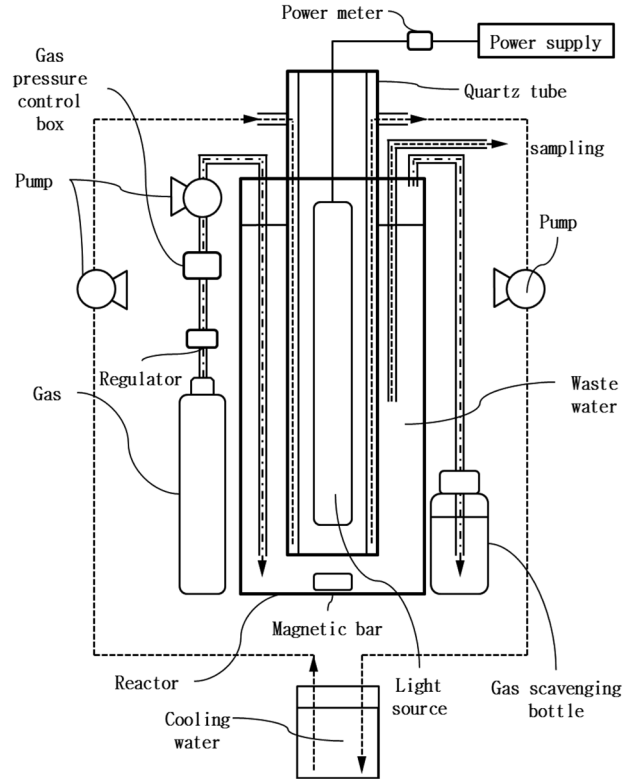


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus for photocatalytic oxidation of cyanide.

본 연구를 위해 고순도 석영관과 유리관으로 제작된 반응조를 제작하였다. 고순도 석영관은 실험을 위해 제조된 시안 수용액으로부터 광원을 보호하기 위하여 설치되었다(Fig. 1). 이와 같이 광원에서 방출되는 자외선이 석영관을 통과하여 방출되기 때문에 자외선 투과율이 90% 이상 되는 고순도 석영관을 사용하였다. 그리고 냉각수를 주입 및 배출하여 광원으로부터 방출되는 열을 차단하기 위해 서로 다른 직경의 석영관을 이중으로 부착한 후 외부 석영관 상부에 두 개의 가지관을 설치하였다. 그리고 제조한 시안 수용액을 담고 광촉매 산화 반응이 진행되는 반응조는 자외선의 영향을 받지 않는 유리 재질의 관을 사용하였다. 이렇게 제작된 고순도 석영관의 규격은 높이가 30 cm, 직경이 내부 석영관은 2.5 cm 외부 석영관은 3.5 cm로 제작하였고 두께는 모두 0.5 cm로 제작하였다. 반응조로 사용된 유리관은 높이 35 cm, 직경이 6 cm이고, 두께는 0.5 cm 규격으로 제작하였다. 고순도 석영관은 유리관 바닥으로부터 5 cm 가량 이격시켜 중앙에 배치하였다. 고순도 석영관과 유리관을 고정시키기 위하여 유리관 직경과 동일한 크기로 재단한 아크릴 판에 고순도 석영관 직경과 동일한 틈을 만들어 석영관을 고정시켰다. 이렇게 재단된 아크릴판에 추가적으로 0.5 cm 직경의 구멍을 뚫어 실험용 타이곤 튜브를 연결하여 시료 채취, 가스 주입 및 배출 등의 용도로 사용하였다.

### 2.2. 자외선 광원

본 연구에서 사용된 광원은 크게 두 종류로 나눌 수 있는

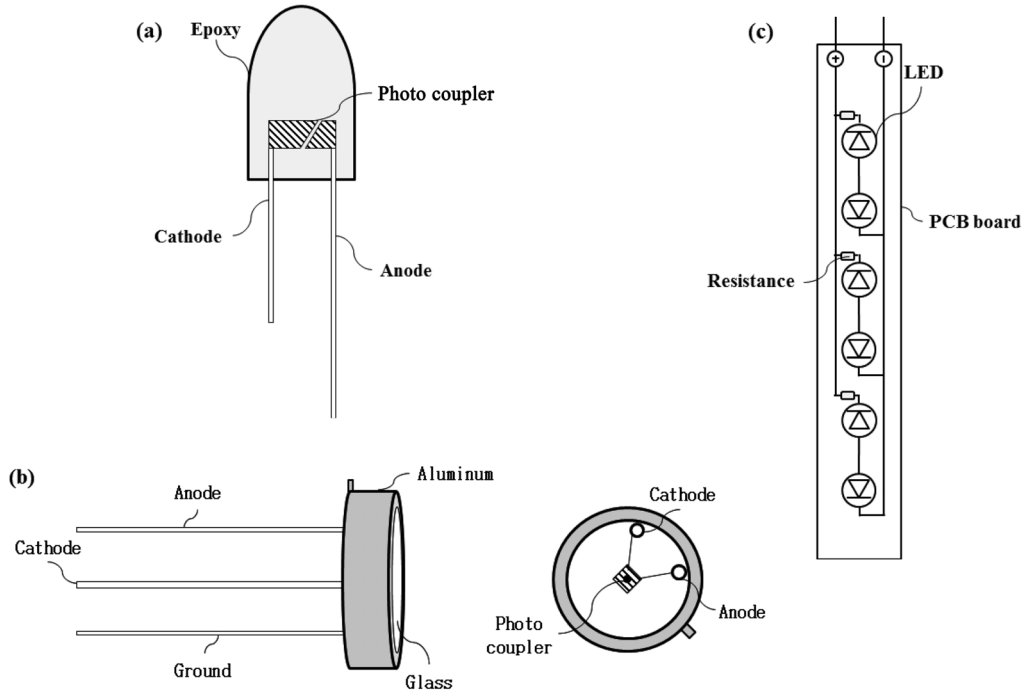


Fig. 2. Two types of UV LED. (a) lamp-type LED, (b) can-type LED, (c) LED kit.

데 먼저 자외선램프의 경우 파장에 따라 UVC (180~280 nm), UVB (280~320 nm), UVA (320~420 nm) 등 세 종류였다. 그리고 자외선 LED의 경우는 먼저 형태에 따라 캔형과 램프형으로 나눌 수 있으며(Fig. 2), 캔형 LED는 280 nm와 365 nm, 램프형 LED는 365 nm와 420 nm 등 각 형태별로 두 개의 파장을 이용하였다. 따라서 총 7개의 광원들을 비교 평가하였다. LED는 사전에 설계된 회로대로 제작된 PCB 양면기판에 부착하여 사용하였고, 양면에 LED를 최소 2개에서 24개까지 확장할 수 있도록 제작하였다. LED 개수에 따른 광촉매 산화 효율을 비교하기 위한 실험을 제외한 다른 실험들에서는 6개의 LED를 부착한 kit을 사용하였다(Fig. 2).

### 2.3. TiO<sub>2</sub> 광촉매

광촉매는 미국의 MK nano사의 아나타제(50, 100, 200, 500 nm)와 루틸(50, 200, 600 nm)을 사용하였고, 또한 많은 광촉매 산화 반응 연구들에서 표준 TiO<sub>2</sub>로 주로 사용되고 있는 독일 Evonik사의 50 nm TiO<sub>2</sub>인 Degussa P25를 사용하였다.

### 2.4. 분석 방법

#### 2.4.1. 광원의 특성 분석

광원의 특성을 분석한 후 서로 비교하기 위하여 파장, 자외선 방사량, 전력소비량을 측정하였다. 광원의 파장 및 자외선 방사량은 광파장분석기(QE65000, Ocean Optics, USA)와 조도계(UV Power Puck II, EIT, USA)를 이용하여 분석하였다. 그리고 각 광원의 전력소비량은 소비전력 측정기(B200-U, Power Manager, Korea)를 사용하여 측정하였다.

#### 2.4.2. 광촉매 특성 분석

본 연구에서 사용된 아나타제, 루틸, Degussa P25 세 종류의 TiO<sub>2</sub>의 다양한 특성을 분석하였다. 먼저 TiO<sub>2</sub>의 광물학적인 조성을 알아보기 위하여 X선 회절 분석기(Siemens D5005 X-ray Diffractometer, Cu-K $\alpha$ , 40 kV, 35 mA, step size: 0.02 Deg, Time/step: 5 sec)를 사용하였다. 또한 TiO<sub>2</sub>의 비표면적을 분석하기 위하여 미세기공 물리흡착 분석기(micro pore physisorption analyzer, ASAP-2020M, Micromeritics, USA)를 이용하였으며, TiO<sub>2</sub>의 형태상 특성을 조사하고, 화학적 조성 및 불순물 포함여부를 확인하기 위하여 300 kV 전계 방사형 투과전자 현미경(Field Emission Transmission Electron Microscope, FEI, Germany)과 기기에 탑재되어 있는 에너지 분산분광기(EDS) 분석을 수행하였다.

#### 2.4.3. 시안의 농도 분석

광촉매 산화 반응 중에 생성된 수소 이온으로 인해 pH가 감소하여 시안화수소(hydrogen cyanide, HCN) 가스가 발생될 수 있기 때문에 실험 장치 중 가스 포집구를 통해 누출된 가스를 포집하기 위하여 타이콘 튜브를 이용하여 100 mL의 플라스틱 용기와 직접적으로 연결하여 주었다. 용기에는 1 M KOH 100 mL를 담아 HCN 가스를 포집하였다. 이렇게 포집된 시안화수소와 시안의 농도 분석은 비색계(colorimeter, DR-890, Hach, USA)를 통해 분석하였다. 토양 또는 수질공정시험법에 명시되어 있는 시안 분석 방법인 피리딘-피라졸론법(pyridine-pyrazolone method)은 비록 비색계를 이용한 분석 방법에 비해 분석에 정확도가 높은 편이나, 시약 제조에 많은 시간이 소요되고, 제조한 시료들은 짧게는 6시간에서 길게는 12시간 동안만 사용이 가능하다. 따

라서 본 실험에서는 분석 정확성은 다소 떨어지지만 빠른 시간 내에 측정이 가능한 비색계를 사용하여 분석하였다.

## 2.5. 실험 방법

### 2.5.1. TiO<sub>2</sub> 및 광원의 종류에 따른 광촉매 산화 효율 평가

TiO<sub>2</sub> 종류와 광원의 파장 및 종류에 따른 광촉매 산화 공정의 효율을 평가하였다. 본 실험에는 아나타제, 루틸, Degussa P25 등의 세 종류의 TiO<sub>2</sub> 광촉매가 사용되었으며, 광원은 앞서 언급한 총 일곱 종류를 비교하였다. 시안 수용액은 KCN을 사용하여 1.15 mM (30 mg/L) 농도로 제조하여 총용량 500 mL였다. TiO<sub>2</sub> 광촉매는 0.05 g/L 투여한 혼탕 조건에서 실험이 진행되었고, 실험이 진행되는 동안 0.5 mL/min의 속도로 산소를 주입시켜주었으며, 가스 배출구에는 1 M KOH용액 100 mL을 담은 용기를 연결하여 광촉매 산화 반응 과정에서 생성된 시안화수소를 포집하였다. 실험은 총 5시간 동안 수행되었으며, 0, 5, 10, 20, 30, 45, 60, 90, 120, 180, 240, 300 min에 시료를 채취하여 시안의 농도 변화를 모니터링 하였다. 제거된 시안의 양을 산출하여 사전에 측정된 광원의 전력소모량 및 자외선 방사량 값을 이용하여 제거효율을 표준화(normalization)한 후에 각 광원의 효율을 평가하였다. 즉 시안의 제거량을 전력소모량과 자외선 방사량 값으로 나눈 단위 전력소모량 당, 그리고 단위 자외선 방사량 당 시안 제거량을 비교하였다.

### 2.5.2. 운전인자 평가 실험

자외선 LED를 사용한 광촉매 산화 공정에서 LED의 개수를 늘릴수록 정화 효율은 증가될 수 있으나, 경제성은 감소될 수 있다. 이에 LED 개수를 달리한 광촉매 산화 반응 실험을 통해 효율과 경제성을 모두 만족시킬 수 있는 최적의 LED의 개수를 구하고자 하였다. 실험에서는 365 nm 램프형 LED를 6, 12, 24개로 부착한 LED kit을 사용하여 LED 개수에 따른 공정의 효율을 비교 평가하였다. 그리고 공정 효율을 조금 더 면밀하게 관찰하기 위해 실험 기간을 위 실험과 비교해서 상대적으로 길게 하여 총 72시간 동안 실험을 수행하였으며, 0, 30, 60 (1), 120 (2), 240 (4), 480 (8), 960 (16), 1440 (24), 1942, 2400 (40), 2880 (48), 3360 (56), 4320 (72) min (hr)에 시료를 채취하여 시안의 농도 변화를 관찰하였고, Degussa P25가 광촉매로 이용되었다.

광촉매 산화 반응 연구에서 표준 광촉매로 사용되고 있는 Degussa P25는 광촉매로서 효율이 매우 높은 것으로 알려져 있다. Degussa P25는 아나타제와 루틸이 8 : 2의 비율로 혼합되어 있으며, 따라서 혼합된 두 종류의 TiO<sub>2</sub> 간에 물리화학적 상호작용에 의해 효율이 증진될 수 있을 것이라 유추할 수 있다. 뿐만 아니라 기존 연구에서는 아나타제, 루틸, 그리고 아나타제와 루틸 혼합물 등과 같은 각 TiO<sub>2</sub> 광촉매 종류별 성능을 평가하였으나,<sup>1)</sup> 아나타제와 루틸의 혼합비에 따른 광산화 효율은 평가되지 못하였다. 이에 본 실험에서는 50 nm 크기의 아나타제와 루틸을 0 : 100, 10 : 90, 20 : 80, 30 : 70, 40 : 60, 50 : 50, 60 : 40, 70 : 30, 80 : 20, 90 :

10, 100 : 0의 비율로 혼합하여 혼합 비율에 따른 광촉매 산화 효율을 평가하였다. 두 종류의 TiO<sub>2</sub>는 수중에서 혼합하여 초음파를 이용하여 10분간 충분히 분산시킨 후 0.05 g/L의 양으로 투여하였다. 실험 시간은 총 5시간이었으며 광원으로는 365 nm 램프형 LED를 사용하였다.

또한 TiO<sub>2</sub>의 입자 크기가 광촉매 산화 반응에 미치는 영향력을 비교 평가하기 위해 50, 100, 200, 500 nm 아나타제와 50, 200, 600 nm 루틸을 이용하여 실험하였다. 본 실험에서 사용된 광원은 365 nm 램프형 LED가 사용되었으며, 다른 실험들과 동일하게 KCN을 사용하여 1.15 mM 농도로 제조하여 사용하였다. 총 실험은 5시간 동안 수행되었으며, 0, 10, 20, 30, 45, 60, 90, 120, 180, 300 min에 시료를 채취하여 시안의 농도 변화를 모니터링 하였다.

광촉매 산화 공정의 성능은 반응 중 분리된 전자와 정공이 얼마나 빠른 시간 안에 다른 매질들과 반응하느냐에 따라 결정된다. 특히 산소는 분리된 전자와 반응하여 슈퍼 옥사이드 음이온 라디칼(super oxide anion radical, ·O<sub>2</sub><sup>-</sup>)을 생성하는 전자 수용체 역할을 수행한다. 산소가 결핍되거나 물 분자에 포함되어 있는 산소가 전자 수용체 역할을 대신 수행할 수는 있으나 그 반응 속도가 더디게 진행되기 때문에 전자-정공 쌍의 재결합이 빠르게 진행된다. 이에 산소의 포화도에 따라 광촉매 산화 반응의 효율이 크게 차이를 보이는데, 본 실험에서는 산소(O<sub>2</sub>), 아르곤(Ar), 공기(air) 등 세 종류의 가스를 주입하여 가스의 종류가 광촉매 산화반응에 어떠한 영향을 미치는지 비교 실험을 수행하였다. 기존 연구에서 광산화 반응의 활성을 증대시키기 위하여 과산화수소를 첨가하여 농도에 따른 광산화 효율을 평가한 적은 있으나,<sup>2)</sup> 산소의 유무에 따른 광산화 효율은 아직까지 조사되지 않고 있어서 본 연구에서 이를 평가하였다. 본 실험에서는 표준 광촉매인 Degussa P25 TiO<sub>2</sub>가 광촉매로 사용되었으며, 365 nm 램프형 LED를 광원으로 사용하여 실험하였다. 실험은 총 5시간 동안 수행하였으며, 0, 10, 20, 30, 45, 60, 90, 120, 180, 300 min에 시료를 채취하여 시안의 농도 변화를 모니터링 하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 광원의 특성

본 연구에서 사용된 광원들의 특성을 분석하기 위하여 광원으로부터 방출되는 빛의 파장을 분석한 결과를 Fig. 3에 도시하였다. 램프의 경우 LED의 분석 결과와 달리 다양한 파장의 피크가 나타나는 것을 확인할 수 있다. 그에 비해, LED는 단일 피크로 280, 365, 420 nm에 해당하는 파장의 자외선이 방출되는 것을 확인할 수 있다. LED와 달리 램프는 내부에 진공상태를 조성하기 위하여 사용된 가스가 빛 에너지와 반응하여 발광하면서 다양한 파장의 빛이 방출되기도 하며, 램프에 코팅되어 있는 형광물질에 의해서도 또한 다양한 파장의 빛이 방출되기도 한다. 이러한 이유들로

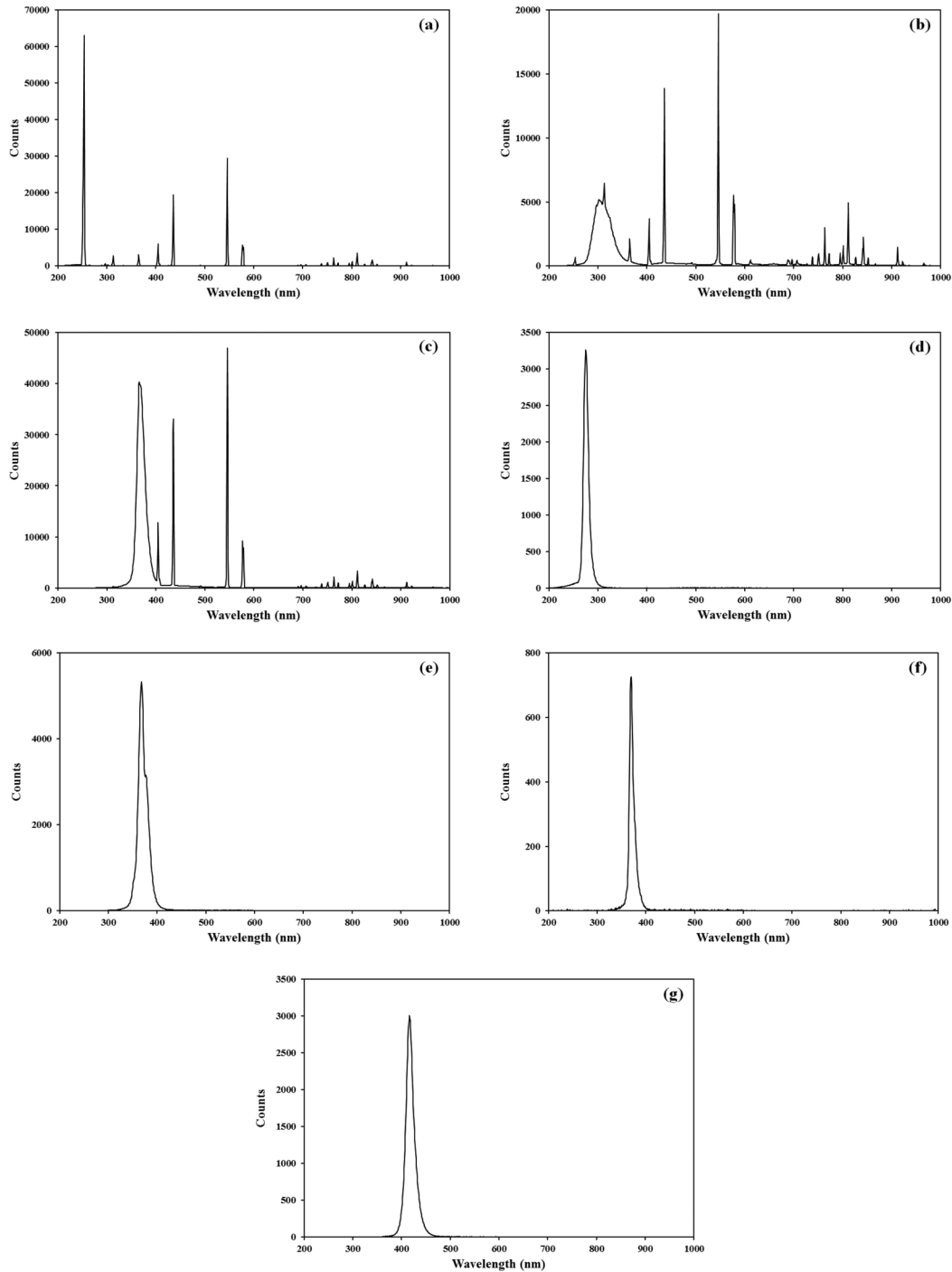


Fig. 3. Wavelength spectra of UV lamp and UV LED. (a) UVC lamp, (b) UVB lamp, (c) UVA lamp, (d) 280 nm can-type UV LED, (e) 365 nm can-type UV LED, (f) 365 nm lamp-type UV LED, and (g) 420 nm lamp-type UV LED.

단일 파장의 피크보다 여러 파장대의 피크가 나타나게 된다. 그래프 상에서 주 파장을 지시하는 피크는 강도가 가장 세거나, 면적이 가장 크다. 그래서 UVC 램프는 250 nm, UVB 램프는 270~350 nm에 해당하는 파장의 빛이 주로 방출되는 것을 확인할 수 있으며, UVA 램프는 330~400 nm의 범위의 파장의 빛이 가장 많이 방출되는 것을 관찰할 수 있다.

그리고 각 광원의 자외선 방사량 측정 결과와 전력소모량은 Table 1에 정리하였다. 램프는 자외선 방사량과 전력

소비량이 모두 LED에 비해 높은 값들을 보였으며, UVB 램프가 자외선램프 중 가장 많은 자외선을 방출하는 것으로 나타났고, 전력 소모량이 가장 큰 것으로 나타났다. UVC 램프가 가장 작은 양의 자외선을 방출하였고, 전력 소모량은 UVC 램프와 UVA 램프가 유사한 수준이었다. LED의 경우에는 파장이 짧아질수록 자외선 방사량이 감소하는 것으로 나타났고, 전력소모량 역시 파장이 짧아질수록 감소하는 것으로 나타났다. 하지만, 365 nm 캔형 LED가 전력 소모량이

Table 1. Characteristics of light sources used

Light source	Wavelength (nm)	Irradiation (mW/cm <sup>2</sup> )	Electric power consumption (Wh)
UV lamp	UVC	180~280	2,975
	UVB	280~320	5,197
	UVA	320~420	3,561
UV LED	Can-type	280	0,62
		365	8,91
	Lamp-type	365	18,23
		420	159,45

가장 것으로 나타났으며, 동일한 파장의 365 nm 램프형 LED에 비해 자외선 방사량은 낮은 것을 확인할 수 있었다.

### 3.2. 광촉매의 특성

TiO<sub>2</sub>의 광물학적 조성을 관찰하기 위해 X선 회절분석을 수행한 결과 아나타제와 루틸은 순수한 TiO<sub>2</sub>의 X선 회절 패턴을 보인 반면, Degussa P25는 아나타제와 루틸 두 종류의 TiO<sub>2</sub>가 혼합되어 있는 것을 확인할 수 있었다(Fig. 4). 그리고 TiO<sub>2</sub>의 형태상의 특성과 화학적 조성을 관찰하기 위

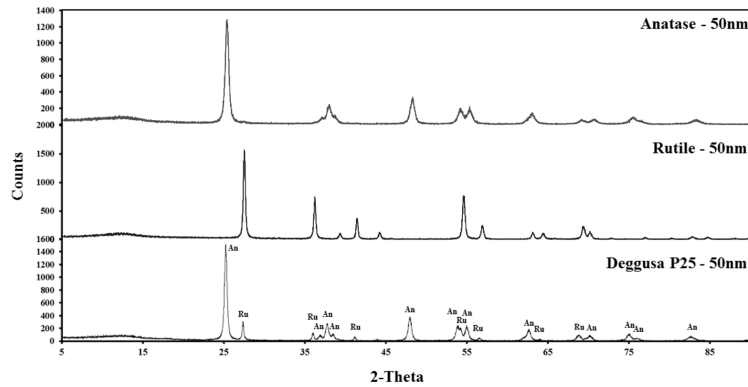


Fig. 4. X-ray diffractogram of TiO<sub>2</sub>. An : Anatase, Ru : Rutile.

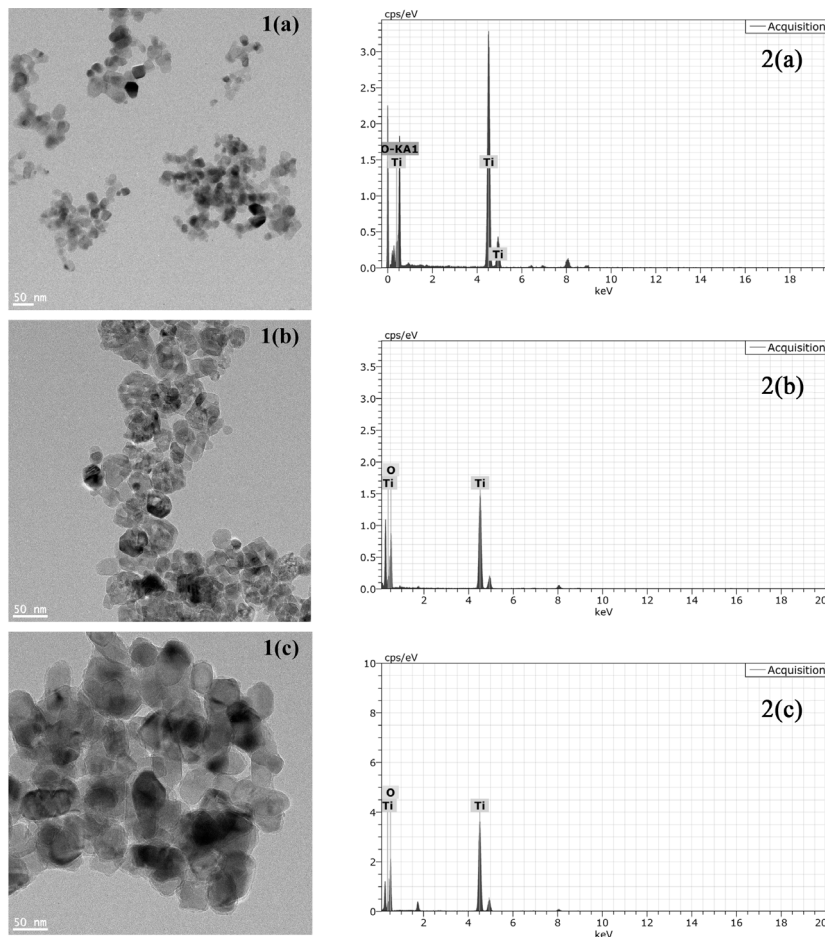


Fig. 5. TEM images (1) and EDS spectra (2) of TiO<sub>2</sub>. (a) Degussa P25, (b) Anatase, and (c) Rutile.

해 수행된 TEM/EDS 분석을 수행하였다(Fig. 5). TEM을 통해 TiO<sub>2</sub>의 형태상 특성을 관찰해 보면, Degussa P25는 자형과 타형의 입자들이 혼합되어 있는 것을 관찰할 수 있으며, 10~50 nm 범위의 입자로 구성되어 있는 것으로 나타났다(Fig 5-1(a)). 아나타제(50 nm)는 타형의 결정으로 관찰되었으며, 20~50 nm의 입자 크기로 분포하였다(Fig 5-1(b)). 50 nm 크기의 루틸은 자형의 결정 모양을 보였으며, 대체로 50 nm 범위의 입자가 분포하는 것을 확인할 수 있었다(Fig 5-1(c)). 그리고 EDS 분석 결과 Ti와 O로 구성되어 순수한 TiO<sub>2</sub>임을 알 수 있었다(Fig 5-2). 미세 기공 물리흡착 분석기를 통해 TiO<sub>2</sub>의 비표면적을 측정된 결과, 아나타제가 76.90 m<sup>2</sup>/g로 가장 큰 비표면적을 가지는 것으로 나타났으며, Degussa P25는 35.23 m<sup>2</sup>/g, 루틸은 17.53 m<sup>2</sup>/g으로 루틸이 실험에 사용된 TiO<sub>2</sub> 중 비표면적이 가장 작은 것으로 측정되었다.

### 3.3. TiO<sub>2</sub> 및 광원의 종류에 따른 광촉매 산화 효율

광촉매의 종류와 광원의 종류 및 형태에 따른 광촉매 산화 효율을 평가하고자 진행된 실험 결과를 공정 시간 중 시안의 농도 변화와 각 조건별 시간 제거효율을 Fig. 6과 7에 도시하였다. 광원에 따라 시안의 제거 양상을 살펴보면, 자외선램프의 경우 단파장인 UVC 램프가 가장 시간이 빠르게 제거되었으며, UVA 램프에서 시안의 제거가 가장 더디게 진행되었다. 자외선 LED의 경우 365 nm LED가 가장 높은 제거율을 보였으며, 420 nm의 LED가 제거율이 가장 낮게 나타났다. 자외선램프 실험 결과를 통해 파장이 짧아질수록 광촉매 산화 반응이 활발하게 진행되는 것을 확인할 수 있었다. 하지만 자외선 LED의 경우 280 nm가 365 nm LED에 비해 단파장이기 때문에 반응이 더 잘 일어날 것으로 예상하였지만, 결과는 오히려 365 nm LED에서 제거효율이 높게 나타났다(Fig. 7). 이는 280 nm의 매우 낮은 자외선 방사량(Table 1)과 TiO<sub>2</sub>로 인한 탁도 증가에 의하여 280 nm LED의 경우 자외선이 시안 수용액에 투과되지 못하여 나타난 결과로 생각된다.

실험을 통해 제거된 시안의 양을 토대로 자외선 방사량 당 시안 제거량과 전력 소모량 당 시안 제거량을 산출하여 각 광원 및 광촉매 효율을 비교 평가한 결과(Table 2), 광촉매는 Degussa P25를 사용하였을 때 자외선 방사량 및 전력 소모량 당 시안 제거량에서 모두 우세하게 나타나 광촉매로서 효율이 가장 좋은 것으로 나타났다. 각 광원의 성능을 비교하면, 먼저 자외선램프에 비해 자외선 LED의 방사량 당 시안 제거량과 전력 소모량 당 시안 제거량이 큰 것으로 나타나, 자외선램프보다 자외선 LED를 이용하였을 때 전체적인 공정의 성능이 증진되는 것을 확인하였다. 특히 앞서 언급한 길보기 제거효율과는 달리 280 nm LED가 자외선 방사량 당 시안 제거량과 전력 소모량 당 시안 제거량에서 효율이 가장 우세한 것으로 나타났으며, 420 nm LED가 가장 효율이 낮은 것으로 나타났다. 365 nm의 동일한 파장에서 형태별 두 LED를 비교하였을 때 전력 소모량 당 시안 제거량에서 캔형 LED가 램프형 LED보다 상대적으로 성능이 좋

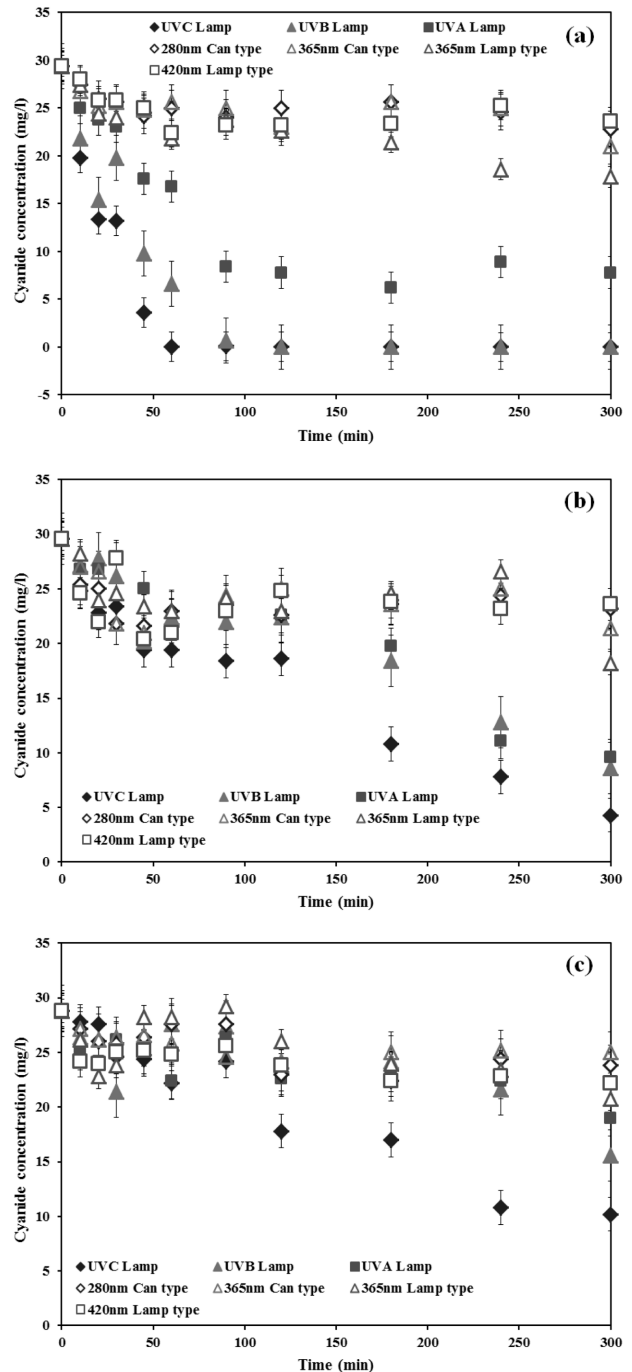


Fig. 6. Comparison of variation in cyanide concentrations between different light sources and TiO<sub>2</sub>. (a) Degussa P25, (b) Anatase, (c) Rutile, Error bars represent the standard deviations for each value.

은 것으로 나타났다. 전체적으로 280 nm LED가 모든 광원들 중에 효율이 가장 좋은 것으로 나타났으나, 280 nm LED는 자체 자외선 방사량이 낮을 뿐만 아니라(Table 1) 실제 적용 시 폐수 내 탁도 증가로 인하여 자외선 투과량이 현저히 감소할 우려가 있다. 반면에 365 nm 램프형 LED는 280 nm 캔형 LED에 비해 효율적 측면에서 다소 떨어지지만 자외선 방사량이 280 nm 캔형 LED에 비해 월등히 크고 파장

이 상대적으로 커서 탁도의 증가에 따른 자외선 투과량의 감소가 크지 않을 것으로 예상되며 따라서 실제 폐수에 적용하기에 상대적으로 더 적합한 LED라 사료된다.

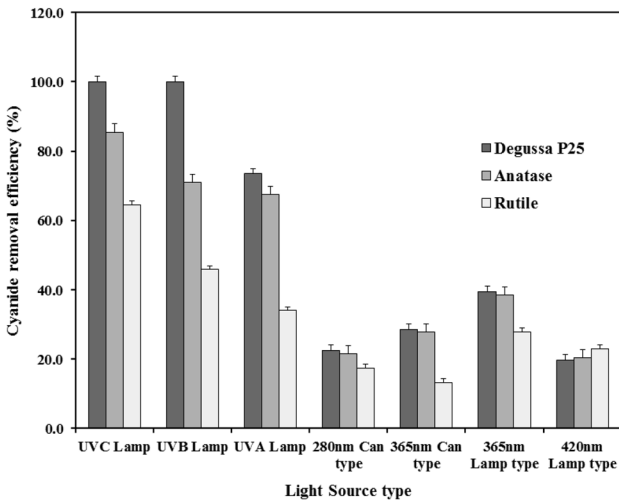


Fig. 7. Comparison of cyanide removal efficiency between different light sources and TiO<sub>2</sub>. Error bars represent the standard deviations for each value.

Table 2. Comparison of cyanide removal between different types of TiO<sub>2</sub> and light source

Light source	Wave-length (nm)	TiO <sub>2</sub> type	Cyanide removal per UV irradiation (mg/(mW/cm <sup>2</sup> )h)	Cyanide removal per electric power consumption (mg/Wh)
UVC	180~280	Anatase	0.0017 (0.000068)*	0.54(0.0022)
		Rutile	0.0013 (0.000047)	0.40(0.0014)
		P25	0.0025 (0.000077)	0.78(0.0240)
UV lamp	280~320	Anatase	0.0006 (0.000018)	0.26(0.0079)
		Rutile	0.0005 (0.000016)	0.23(0.0072)
		P25	0.0014 (0.000066)	0.64(0.0300)
UVA	320~420	Anatase	0.0011 (0.000017)	0.44(0.0067)
		Rutile	0.0006 (0.000001)	0.22(0.0036)
		P25	0.0012 (0.000039)	0.48(0.0156)
Can-type	280	Anatase	2.0645 (0.0083)	1.68(0.0067)
		Rutile	1.6129 (0.0060)	1.32(0.0049)
		P25	2.1290 (0.0792)	1.74(0.0647)
UV LED	365	Anatase	0.1841 (0.0035)	0.50(0.0095)
		Rutile	0.0853 (0.0016)	0.23(0.0043)
		P25	0.1886 (0.0072)	0.51(0.0194)
Lamp-type	420	Anatase	0.1053 (0.0007)	1.10(0.0077)
		Rutile	0.0878 (0.0007)	0.91(0.0069)
	365	P25	0.1251 (0.0027)	1.30(0.0282)
		Anatase	0.0073 (0.00012)	0.57(0.0094)
	420	Rutile	0.0083 (0.00014)	0.62(0.0104)
		P25	0.0075 (0.00022)	0.55(0.0160)

\*The values in parenthesis represent the standard deviations for each value

### 3.4. LED 개수에 따른 광촉매 산화 효율 평가

광촉매 산화 반응 실험에서 사용된 자외선 LED의 개수에 따른 시안 제거 효율을 평가하기 위해 6, 12, 24개의 LED를 부착한 kit로 실험을 수행하였다. 실험 결과, LED를 24개 부착한 실험에서 71.68%로 가장 높은 제거율을 보였으며, 12개를 부착하였을 때 70.79%, 6개의 LED를 부착한 실험에서 56.41%로 가장 낮은 제거율을 보였다. LED를 6개에서 12개로 늘렸을 때 약 15%의 제거율이 증가한 반면, 12개에서 24개로 부착하였을 때에는 약 1% 정도의 제거율 상승을 확인할 수 있었다. 이러한 이유는 광원의 개수가 늘어남에 따라 전체적인 방사량은 증가하지만, 방출되는 자외선들이 중첩됨으로써 LED 개수가 증가하더라도 광촉매 산화 반응이 일어나는 면적은 무한하게 증가되지는 않기 때문이다. 본 실험에서 사용된 실험장치의 크기에서는 광촉매 산화 반응이 일어나는 최대의 면적에 도달하는 최적의 LED의 개수는 12개인 것으로 생각된다. 따라서 실제 적용 시에는 사전에 처리장치의 규모에 맞는 최적의 LED 개수를 선정할 필요가 있다.

### 3.5. Anatase와 Rutile의 혼합비에 따른 광촉매 산화 효율 평가

광촉매 산화 반응에 대한 선행 연구들에서 표준 TiO<sub>2</sub>로 사용되는 Degussa P25는 아나타제와 루틸이 8 : 2의 비율로 혼합되어 있다. Degussa P25는 효율이 매우 좋은 광촉매로 널리 이용되고 있으며, 본 실험에서도 세 종류의 TiO<sub>2</sub> 중 Degussa P25가 가장 높은 성능을 보였다. 따라서 아나타제와 루틸의 혼합비가 광촉매 산화 공정에 영향을 미칠 수 있다는 예상을 해보았으며 이를 확인하기 위하여 본 연구에서는 아나타제와 루틸을 다양한 비율로 혼합한 실험을 수행하였다. 5시간 동안 실험 결과, 아나타제만을 단일 광촉매로 사용하였을 때 가장 높은 제거효율(38%)이 나타났으며, 혼합된 루틸의 양이 증가할수록 시안의 제거효율은 감소하여 루틸이 단일 광촉매로 사용되었을 때 제거효율은 28%까지 감소하였다. 따라서 두 광촉매를 단순히 혼합하였을 때 Degussa P25의 제거효율(42%)까지의 광촉매 산화 공정의 증진효과를 얻을 수 없었다. 이는 Degussa P25의 제조공정에 의한 것으로 추정된다. 독일의 Evonik사에서 제공하고 있는 제품 정보에 따르면, Degussa P25은 제조공정에서 200℃로 소성하는 단계를 통해 개질하는데 이러한 단계에서 발생된 결정 구조의 변화에 의하여 광촉매로서의 성능이 향상되는 것으로 판단된다. 이를 정확하게 규명하기 위해서는 원자 또는 분자 단위의 미시적인 연구가 필요하다.

### 3.6. TiO<sub>2</sub> 입자 크기에 따른 광촉매 산화 효율 평가

광촉매의 입자 크기가 광촉매 산화 반응의 효율에 어떠한 영향을 미치는지 평가하기 위해 실험을 수행하였으며, 실험 결과를 Fig. 8에 정리하였다. 아나타제의 경우 입자 크기가 감소할수록 시안의 제거효율은 증가하는 반면, 루틸의 경



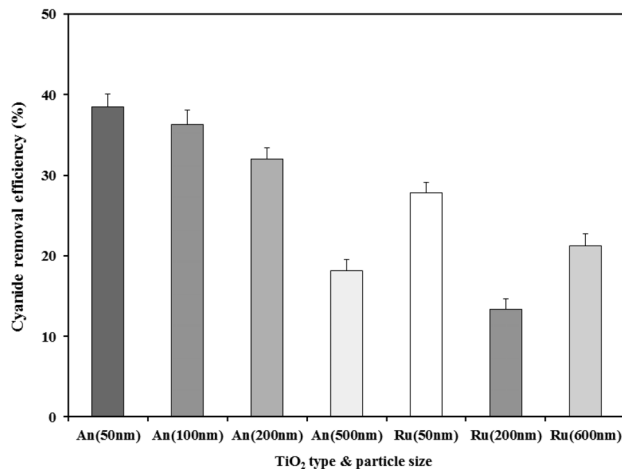


Fig. 8. Comparison of cyanide removal efficiency between different particle sizes of TiO<sub>2</sub>. Error bars represent the standard deviations for each value.

우 50 nm에서 제거효율이 가장 높게 나타났으나, 200 nm와 600 nm 크기의 루틸의 결과에서는 오히려 600 nm에서 제거효율이 더 높게 나타났다. 아나타제의 경우 입자의 크기가 감소할수록 폐수 내 광촉매의 입자 밀도가 증가하여 광원에서 방출되는 자외선과의 반응이 증가하기 때문에 이러한 결과가 나타난 것으로 보인다. 그리고 50 nm의 루틸 역시 아나타제와 동일한 이유에 의해 가장 높은 제거효율이 나타난 것으로 생각되지만, 어느 정도 크기 이상의 입자인 경우는 오히려 폐수 내 입자 밀도가 감소함에 따라 탁도가 감소함으로써 광원으로부터 방출되는 자외선의 투과량이 증가하기 때문에 제거효율이 증가하는 것으로 판단된다.

### 3.7. 가스 종류에 따른 광촉매 산화 효율 평가

광촉매 산화 반응에 있어서 주입된 가스의 종류가 어떠한 영향을 미치는지 알아보기 위해 실험을 수행하였다. 광촉매 산화 공정에서는 광촉매 표면으로부터 분리된 전자와 정공의 재결합 속도를 늦추기 위해 전자 수용체가 필요하다. 본 연구에서 효과적인 전자 수용체에 대해서 알아보려 산소, 아르곤, 공기 등 세 종류의 가스를 주입하여 광촉매 산화 공정의 효율을 평가하였다. 실험결과, 순수한 산소 가스를 공정 기간 동안 공급해 주었을 때, 39.45%로 가장 높은 제거율을 보였으며, 다소 산소의 농도가 낮은 대기 중의 공기를 주입해 주었을 때 30.14%로 순수한 산소를 공급하였을 때에 비해 약 10% 정도의 차이를 보였다. 그리고 산소가 포함되지 않은 순수한 아르곤 가스를 주입하였을 때에는 7.91%의 제거율을 보여 광촉매 산화 반응이 거의 진행되지 않는 것으로 나타났다. 이러한 결과는 산소를 전자 수용체로 주입하였을 때 공정의 효율이 증진된다는 것을 시사한다.

## 4. 결론

본 연구는 광업 등의 산업 분야에서 많이 사용되는 시안

을 함유한 폐수를 정화하기 위하여 기존 자외선램프를 대체한 자외선 LED와 TiO<sub>2</sub>를 이용한 광촉매 산화 공정의 적용성에 대하여 평가하여 보았다. 뿐만 아니라 다양한 운전 인자들이 공정의 성능에 미치는 영향을 조사하였다.

먼저 본 연구를 통해 자외선 LED는 기존 광촉매 산화반응에서 광원으로 널리 사용되어온 자외선램프의 높은 전력소모량, 높은 발열량에 따른 냉각장치의 비대화, 설치의 복잡성, 그리고 낮은 수명 등의 단점을 극복할 수 있는 대체 광원으로서 활용 가능성을 확인하였다. 비록 자외선 LED의 결보기 제거효율은 떨어지더라도 경제성, 효율성, 설치의 간편성, 상대적으로 긴 수명등의 장점들을 고려하였을 때 자외선 LED의 적용 타당성은 크다고 생각된다. 이와 더불어 LED 분야는 현재에도 기술개발이 활발하게 진행되고 있음을 감안할 때 향후 기술적인 진보에 의한 LED의 성능 향상에 따른 광산화 공정의 증진도 기대할 수 있을 것으로 사료된다.

다양한 파장과 두 가지 형태의 자외선 LED들 중에서 365 nm 램프형 LED가 실제 폐수 처리공정에서 가장 적합한 광원으로 평가되었다. 뿐만 아니라 지금까지 광촉매 산화 반응 공정에서 많이 사용되어 온 아나타제, 루틸, Degussa P25 등 세 종류의 TiO<sub>2</sub> 중에서는 Degussa P25가 시안의 광산화 공정에 가장 효과적인 광촉매임을 알아냈다.

여러 가지 운전인자들이 공정의 성능에 미치는 영향들을 살펴본 결과, 실제 공정을 적용하기 위해서는 사전에 공정의 규모를 고려한 최적의 LED 개수 선정이 필요하다는 것을 알 수 있었다. 그리고 아나타제와 루틸의 단순한 혼합으로서는 Degussa P25만큼의 성능 향상은 기대할 수 없음을 확인하였다. 또한 광촉매의 입자 크기가 감소할수록 공정의 효율은 증진되었지만, 특정한 입자 크기보다 클 경우에는 제거 효율이 오히려 소폭 증가되는 것으로 나타났다. 뿐만 아니라 전자 수용체 역할을 수행하는 산소를 공급해 줌으로써 분리된 전자와 정공의 재결합 속도를 늦춰서 광촉매 산화 공정의 효율이 증진되는 것을 확인하였다.

## Acknowledgement

본 연구는 2012년도 정부(교육부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 기초연구사업(과제번호: 2012R1A1A4A0-1001692)으로 수행되었다.

KSEE

## References

1. Yeon, S. W., Kim, J. H. and Lee, H.-I., "Photocatalytic treatment of cyanide in water," *J. Kor. Chem. Soc.*, **46**, 64-68 (2002).
2. Sohn, D. R., Kim, J. H. and Lee, H. I., "The effect of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> on photo-degradation of cyanide over TiO<sub>2</sub> catalyst," *J. Kor.*

- Ind. Eng. Chem.*, **14**, 391~396(2003).
3. Lee, J. S., Lee, K. T., Kim, C. K., Kim, H. J., Lee, C. H. and Lee, J. H., "Toxicity of binary mixture of cyanide and 3,5-dichlorophenol to vibrio fischeri determined by newly developed N-tox bioassay system," *J. Environ. Toxicol.*, **22**, 27~36(2007).
  4. Jung, Y. H. and Lee, S. K., "Treatment characteristics of plating wastewater containing free cyanide, cyanide complexes and heavy metals," *J. Kor. Soc. Water Qual.*, **25**, 979~983 (2009).
  5. Kim, M. J. and Shin, B. S., "Electrolytic treatment of copper cyanide in wastewater from gold mines," *J. Kor. Soc. Min. Energy Res. Eng.*, **36**, 280~286(1998).
  6. Kim, S. T., Yoon, Y. H., Park, J. A. and Shim, U. S., "Distribution of metals and cyanide in tailings, soils, and stream sediments around Gubong disused mine," *J. Kor. Soil Environ. Soc.*, **4**, 35~47(1999).
  7. Jung, M. C., "Investigation on soil contamination and its remediation system in the vicinity of abandoned Au-Ag mine in Korea," *Econ. Environ. Geol.*, **32**, 73~82(1999).
  8. Johnson, C. A., Leinz, R. W., Grimes, D. J. and Rye, R. O., "Photochemical changes in cyanide speciation in drainage from a precious metal ore heap," *J. Environ. Sci. Technol.*, **36**, 840~845(2002).
  9. Jung, M. C. and Jung, M. Y., "Evaluation and management method of environmental contamination from abandoned metal mines in Korea," *J. Kor. Soc. Min. Energy Res. Eng.*, **43**, 383~394(2006).
  10. Johnson, C. A., Leinz, R. W., Grimes, D. J. and Rye, R. O., "Cyanide speciation at four gold leach operations undergoing remediation," *Environ. Sci. Technol.*, **42**, 1038~1044(2008).
  11. Raybuck, S. A., "Microbes and microbial enzymes for cyanide degradation," *Biodegradation*, **3**, 3~18(1992).
  12. Watanabe, A., Yano, K., Ikebukuro, K. and Karube, I., "Cyanide hydrolysis in a cyanide-degrading bacterium, *Pseudomonas stutzeri* AK61, by cyanidase," *Microbiology*, **144**, 1677~1682(1998).
  13. Meehan, S. M. E., Weaver, T. R. and Lawrence, C. R., "The biodegradation of cyanide in groundwater at gasworks sites, Australia: implications for site management," *Environ. Manage. Health*, **10**, 64~71(1999).
  14. Lee, S. W. and Kim, J. S., "Antidotes of cyanide intoxication," *J. Kor. Med. Assoc.*, **56**, 1076~1083(2013).
  15. Adams, M. D. and Fleming, C. A., "Mechanism of adsorption of aurocyanide onto activated carbon," *Metall. Trans.*, **B20**, 315~325(1989).
  16. Adams, M. D., "The mechanism of adsorption of aurocyanide onto activated carbon. Relation between the effects of oxygen and ionic strength," *Hydrometallurgy*, **25**, 171~184(1990).
  17. Adhoum, N. and Monser, L., "Removal of cyanide from aqueous solution using impregnated activated carbon," *Chem. Eng. Process*, **41**, 17~21(2002).
  18. Mosher, J. B. and Figueroa, L., "Biological oxidation of cyanide: a viable treatment option for the minerals processing industry," *Miner. Eng.*, **9**, 573~581(1996).
  19. USEPA, "Capsule Report: Managing cyanide in metal finishing," Office of research and development, National risk management research laboratory, Technology transfer and support division, pp. 1~23(2000).
  20. International cyanide management institute, "Cyanide facts: Cyanide sampling and analytical methods for gold mining. www.cyanidecode.org, pp. 1~8(2002).
  21. Fernando, K., Tran, T., Laing, S. and Kim, M. J., "The use of ion exchange resins for the treatment of cyanidation tailings, Part 1. Process development of selective base metal elution," *Miner. Eng.*, **15**, 1163~1171(2002).
  22. Rosehart, R. G., "Mine water purification by reverse osmosis," *Can. J. Chem. Eng.*, **51**, 788~789(1973).
  23. Desai, J. D., Ramakrishna, C., Patel, P. S. and Awasthi, S. K., "Cyanide wastewater treatment and commercial applications," *Chem. Eng. World*, **33**, 115~121(1998).
  24. Wedl, D. J. and Fulk, R. J., "Cyanide destruction in plating sludges by hot alkaline chlorination," *Met. Finish.*, **89**, 33~37(1991).
  25. Desai, J. D. and Ramakrishna, C., "Microbial degradation of cyanide and its commercial application," *J. Sci. Ind. Res. India*, **57**, 441~453(1998).
  26. Patil, Y. B. and Paknikar, K. M., "Development of a process for biodegradation of metal cyanide from wastewater," *Proc. Biochem.*, **35**, 1139~1151(2000).
  27. Akcil, A., "Destruction of cyanide in gold mill effluents: Biological versus chemical treatments," *Biotechnol. Adv.*, **21**, 501~511(2003).
  28. Parga, J. R., Shukla, S. S. and Carrillo-Pedroza, F. R., "Destruction of cyanide waste solutions using chlorine dioxide, ozone and titania sol," *J. Waste Manage.*, **23**, 183~191(2003).
  29. Carrillo-Pedroza, F. R., Nava-Alonso, F. and Uribe-Salas, A., "Cyanide oxidation by ozone in cyanidation tailings," *Miner. Eng.*, **13**, 541~548(2000).
  30. Annachhatre, A. P. and Amornkaew, A., "Upflow anaerobic sludge blanket treatment of starch wastewater containing cyanide," *Water Environ. Res.*, **73**, 622~632(2001).
  31. Dash, R. R., Balomajumder, C. and Kumar, A., "Treatment of metal cyanide bearing wastewater by simultaneous adsorption and biodegradation (SAB)," *J. Hazard. Mater.*, **152**, 387~396(2008).
  32. Malhotra, S., Pandit, M., Kapoor, J. C. and Tyagi, D. K., "Photo-oxidation of cyanide in aqueous solution by the UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process," *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **80**, 13~19 (2005).
  33. Wada, H., Yanaga, K., Kuroda, Y., Hanela, S. and Hirayama, Y., "Recycling of wastewater containing iron-complex cyanides using UV photodecomposition and UV ozone oxidation in combination with an ion-exchange resin method," *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **78**, 512~518(2005).
  34. Wahaab, R. A., Moawad, A. K., Taleb, E. A., Ibrahim, H. S. and El-Nazer, H. A. H., "Combined photocatalytic oxidation and chemical coagulation for cyanide and heavy metals removal from electroplating wastewater," *J. World Appl. Sci.*, **8**, 462~469(2010).

35. Chiang, K., Amal, R. and Tran, T., "Photocatalytic degradation of cyanide using titanium dioxide modified with copper oxide," *J. Adv. Environ. Res.*, **6**, 471~485(2002).
36. Chiang, K., Amal, R. and Tran, T., "Photocatalytic oxidation of cyanide : kinetic and mechanistic studies," *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **193**, 285~297(2002).
37. Gerakines, P. A., Moore, M. H. and Hudson, R. L., "Ultra-violet photolysis and proton irradiation of astrophysical ice analogs containing hydrogen cyanide," *Icarus*, **170**, 202~213 (2004).
38. Fujishima, A., Rao, T. N. and Tryk, D. A., "Titanium dioxide photocatalysis" *J. Photochem. Photobiol., C : Photochem. Rev.*, **1**, 1~21(2000).
39. Shie, J. L., Lee, C. H., Chiou, C. S., Chang, C. T., Chang, C. C. and Chang, C. Y., "Photodegradation kinetics of formaldehyde using light sources of UVA, UVC and UVLED in the presence of composed silver titanium oxide photocatalyst," *J. Hazard. Mater.*, **155**, 164~172(2008).
40. Shie, J. L. and Pai C. Y., "Photodegradation kinetics of toluene in indoor air at different humidities using UVA, UVC and UVLED light sources in the presence of silver titanium dioxide," *J. Indoor Built Environ.*, **21**, 503~512(2010).
41. Lee, G. D. and Lee, H. I., "Application of photocatalysis," *J. Kor. Ind. Eng. Chem.*, **3**, 35~45(1992).
42. Gonghu, L. and Gray, K. A., "The solid-solid interface: Explaining the high and unique photocatalytic reactivity of TiO<sub>2</sub>-based nanocomposite materials," *J. Chem. Physics*, **339**, 173~187(2007).