

UV/TiO₂ 시스템을 이용한 Rhodamine B의 색도 제거

박영식[†] · 나영수* · 안갑환**

대구대학교 보건과학부 환경위생학전공, *부산대학교 화학공학과
**부산가톨릭대학교 산업환경시스템학부

Decolorization of Rhodamine B Using UV/TiO₂ System

Young Seek Park[†] · Young Soo Na* · Kab Hwan Ahn**

Division of Health Science, Daegu University

**Dept. of Chemical Eng., Pusan National University*

***School of Ind. Hygiene & Environ. Sys. of Environ. Eng., Catholic University of Pusan*

(Received August 7, 2002; Accepted November 22, 2002)

ABSTRACT

The photocatalytic decolorization of the Rhodamine B (RhB) was studied using a UV/TiO₂ reactor. Yakuri titanium dioxide (anatase) was used as the suspended photocatalyst and proved to be effective for decolorization irradiated with UV light (254 nm). The photocatalyzed destruction of RhB was conducted under various RhB concentrations, titanium dioxide concentrations, light intensity and air flow rates. In 0.01 mM RhB, color could be completely photodegraded after 3 hours. Absorption spectrum of an aqueous solution containing RhB showed a continued diminution of the RhB concentration in the solution bulk: concomitantly, no new absorption peaks appeared. This confirmed the decolorization of RhB, i.e., the break up of the chromophore. The optimum loaded titanium dioxide for the decolorization was 0.75 g/l. The light intensity showed exponential decay with distance. The decay of light intensity of RhB solution showed different tendency from TiO₂. These results suggested that the photocatalytic decolorization of dyes may be available method for decolorizing in wastewater.

Keywords : Photocatalytic degradation, TiO₂, Dye, Light intensity, Kinetics

I. 서 론

폐수 발생량 및 폐수 특성 면에서 우리 나라의 대표적인 오염산업으로 분류되는 염색공업 관련업체는 총 폐수배출업체 중 약 5.0%이나 폐수배출량은 316000톤/일로 총 배출량의 16.6%에 달하여 전체 폐수 배출업종 중 두 번째로 많은 비율을 차지하고 있다.¹⁾

국내 대부분의 염색폐수 및 안료폐수 발생 공장에서는 주로 응집공정으로 전처리한 후 활성슬러지 공법이나 순산소 활성슬러지법 등을 이용하여 처리하고 있다. 그러나 이러한 전형적인 공법은 슬러지 발생량이 많고 침전조에서 고액분리가 어려운 단점이 있고, 처리효율이 저조하여 BOD₅, COD_{Mn} 및 SS농도가 '가'지역

의 배출허용기준인 60~70 mg/l를 평균적으로 초과하고 있으며, 또한 색도제거에도 한계성이 있다.^{2,3)}

이에 비하여 고급산화법(Advanced Oxidation Process: AOP)은 기존 공정에서 주로 산화제로 이용되는 염소, 이산화염소, 과망간산칼륨 등과는 달리 유기물과의 반응속도 상수가 10⁹~10¹⁰ M⁻¹S⁻¹으로 매우 빠르며 거의 모든 유기물과 반응하는 OH 라디칼을 수중에서 발생하여 유기오염물질을 이산화탄소와 물 등의 무기물로 산화처리하는 수처리 기술이다.^{4,5)}

이런 고급산화법은 기존 공정에 비하여 처리에 따른 2차 오염이 없으며 넓은 범위의 유기화합물을 처리할 수 있는 장점이 있어 기존의 유기물 처리 공정의 대안으로서 많은 연구가 이루어지고 있다.^{6,7)}

현재 수처리에 이용되고 있는 고급산화법에는 오존이나 과산화수소수에 UV를 조사하는 방법, 철염(II)과 과산화수소를 사용하는 Fenton 산화법 그리고 TiO₂ 등 반도체 금속산화물과 UV를 이용하는 광촉매산화 기술 등

[†]Corresponding author : Division of Health Science, Daegu University
Tel: 053-650-8047, Fax: 053-650-8049
E-mail : ysparkk@daegu.ac.kr

이 있다.^{2,8,9)}

고급산화법 중에서 TiO_2 공정은 광촉매로서 반도체인 TiO_2 에 가시광선영역과 근접한 자외선(near UV)의 조사로 높은 산화력을 얻을 수 있고, 독성이 없고, 가격이 저렴하기 때문에 염료를 포함하는 폐수의 산화기술로 연구되고 있다.¹⁰⁻¹²⁾

Rhodamine B는 녹색 결정이나 적자색(reddish-violet)의 미세한 입자로 구성되어 있으며 면, 비단, 종이 등의 염색에 사용되고, 볼펜, 잉크 및 페인트 제조 등에도 이용되지만 식품공업에서는 유해 인공 착색료로 사용이 금지되어 있으며 발암성 안료로 알려져 있다.^{13,14)}

본 연구에서는 광촉매 현탁식 UV/ TiO_2 시스템을 이용한 발암성 안료인 Rhodamine B의 색도 제거에 있어 광촉매 첨가량, 안료 초기농도 및 공기의 영향 등을 고찰하였으며, 광촉매와 안료농도가 광세기에 미치는 영향을 고찰하였다.

II. 연구방법

1. 실험재료

본 실험에 사용한 안료는 양이온성 안료인 Rhodamine

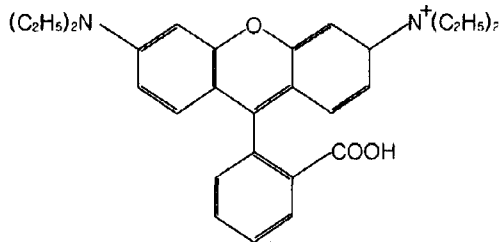


Fig. 1. The structure of rhodamine B.

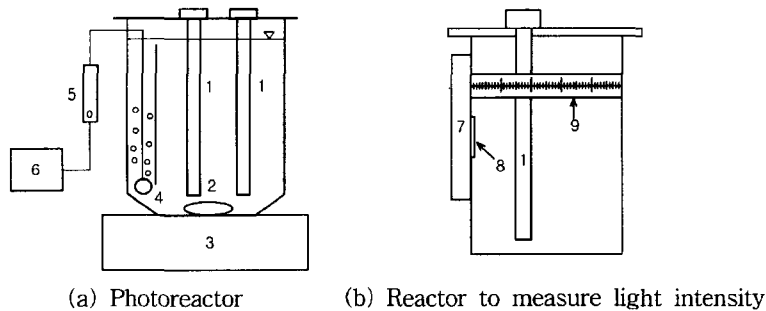


Fig. 2. The schematic diagram of photocatalytic reactor and reactor for light intensity.

1. UV lamp, 2. magnetic bar, 3. stirrer, 4. air sparger, 5. rotameter, 6. air pump 7. light intensity meter, 8. quartz glass 9. ruler

B(RhB)이고, 구조를 Fig. 1에 나타내었으며, anatase 구조의 일본 Yakuri사 제품을 사용하였다.

2. 반응기와 광원

광촉매용 반응기와 광세기 측정을 위한 반응기의 개략도를 Fig. 2에 나타내었다. 광촉매용 반응기는 정사각형으로 되어 있으며, 아크릴 판으로 제작되었으며(넓이: 110 mm, 높이: 250 mm), 측면에 공기 공급을 위한 air sparger가 설치되었다. 반응기의 교반을 위해 반응기를 교반기 위에 설치하고 magnetic bar를 사용하여 광촉매 혼합액을 교반하였다. 광원으로 254 nm의 UV lamp(G8T5, Sankyo Denki) 4개(8 W)를 반응기 상부에 장착하였다.

광세기 측정용 반응기도 아크릴 판으로 제작하였으며(넓이: 50 mm, 높이: 250 mm), 8 W UV lamp 1개가 장착되었다. 반응기 전면에는 2 cm×2 cm 크기의 석영판을 장착하고 light intensity meter의 수광부(photoreceptor sensor)를 석영판에 밀착시켜 광세기를 측정하였다. 다른 표시가 없으면 TiO_2 수용액은 3.6 g을 3.6 l에 투입하였으며, RhB 농도는 10 μM , 공기유속은 1 l/min이었다.

3. 분석 및 측정

시료의 분석은 standard method¹⁵⁾에 따라 행하였다. RhB의 색도제거는 UV-vis spectrophotometer(UV-1201, Shimadzu)를 사용하여 30개의 파장의 흡광도를 측정하여, 아담스-니켈슨 색도공식(Adams-Nickerson color difference formula)을 이용하여 ADMI(American Dye Manufactures Institute) 색도로 나타내었다.¹⁶⁾

용존 안료의 산화정도를 측정하기 위하여 TOC analyser(TOC5000, Shimadzu)를 이용하여 TOC를 측정하였으며, 광세기는 light intensity meter(Radiometer

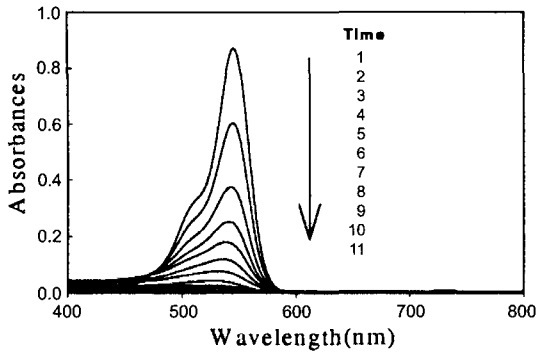


Fig. 3. Absorbance spectrum of an aqueous solution containing RhB (10 μM). (1) Spectrum taken before irradiation, and after subsequent irradiation for (2) 0.3 h, (3) 0.6 h, (4) 1 h, (5) 1.25 h, (6) 1.5 h, (7) 1.75 h, (8) 2.0 h, (9) 2.25 h, (10) 2.5 h, (11) 3.0 h.

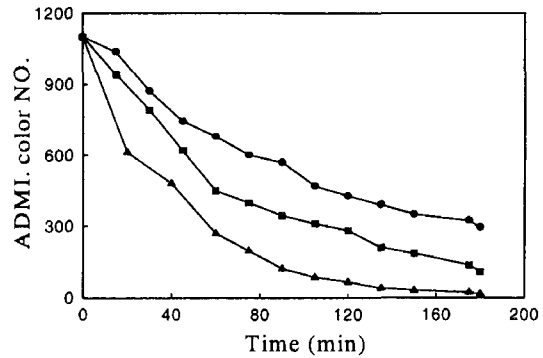


Fig. 4. Effect of light intensity on the decolorization of RhB. RhB conc., 10 μM, TiO₂ conc., 1.0 g/l, ●: 8 W, ■: 16 W, ▲: 32 W.

IL 1400A, International Light Inc.)를 사용하여 측정하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 색도와 TOC제거

UV/TiO₂ 조건에서 Rhodamine B 수용액(10 μM)의 시간에 따른 흡광도 변화를 Fig. 3에 나타내었다.

RhB의 최대 흡수 파장인 550 nm 부근의 파장은 시간이 지나면서 점차 감소되었으며, 3시간이 지난 후 거의 모든 peak가 소멸되었으며, 새로운 peak가 나타나지 않았다.

이와 같은 사실은 RhB의 색도제거가 변색작용(discoloration)이 아니라 발색단(chromophore)의 파괴에 의한 것이라는 것을 나타내며, 이 결과는 Zhao 등¹⁷⁾의 연구결과와 일치한다.

효율적인 광량을 결정하기 위하여 소비 전력이 8 W 인 UV램프를 1개에서 최대 4개까지 증가시켜 실험한 결과를 Fig. 4에 나타내었다.

본 실험범위에서 RhB의 분해는 광량의 증가에 따라 증가하였으며, 광량이 적은 경우 즉, 8 W램프를 하나 사용하였을 경우는 분해되는 속도가 느리지만 최종적으로는 분해가 될 것으로 사료되었으며, 이후의 실험에서는 32 W로 사용하였다.

색도제거에 대한 TiO₂와 RhB 농도의 영향을 고찰하여 Fig. 5에 나타내었다. TiO₂ 입자(1 g/l)로의 흡착에 의한 RhB(10 μM)의 제거량을 고찰한 결과 1% 이하의 제거량을 보여 TiO₂ 흡착에 의한 제거량은 무시하였다.

Fig. 5(a)에서 보듯이 TiO₂가 존재하지 않고 UV만

조사하였을 경우 색도제거율은 50% 이하로 나타났다. 그러나 TiO₂가 존재하고 UV를 조사한 경우는 3시간 내에 98%의 색도가 제거되었다.

이와 같은 결과는 광촉매의 존재가 광반응 속도를 증가시켜준다는 것을 나타내며, UV/TiO₂를 이용한 반응이 광화학 반응과 광촉매 산화반응이라는 것을 보여준다.

광촉매인 TiO₂ 양의 증가에 따라 광촉매의 활성점(active site)의 증가에 따라 RhB의 색도제거율은 증가하지만, 일정한 농도이상에서는 색도제거율이 증가하지 않고 일정하였다. 즉, 0.75~1.5 g/l의 TiO₂농도에서는 색도제거율은 일정하게 유지되었는데, 이는 TiO₂량의 상한이 존재한다는 것을 의미하며, 일정 한계이상의 TiO₂ 투입은 광촉매 반응속도를 증가시키지 못하는 것으로 나타났다.

이와 같은 현상은 부유하는 광촉매에 의한 광산란(light scattering)과 광투과(light penetration)의 감소 때문에 생기는 현상이며 다른 연구자들의 결과에서도 관찰되었다.^{18,19)}

색도제거에 대한 RhB 농도의 영향을 시간에 따라 고찰하여 Fig. 5(b)에 나타내었다. TiO₂의 농도의 영향에서 관찰된 바와는 다르게 RhB 농도 증가에 따른 상한은 관찰되지 않았으며, 모든 농도(2.5~20 μM)에서 3시간 내에 거의 다 탈색되었다. Fig. 5(b)를 C/C₀로 나타내어 고찰한 결과 반응 30분내에서는 탈색율이 초기 RhB 농도에 영향을 받으나 30분 이상에서는 차이가 점점 작아졌으며, 100분부터는 거의 같게 유지되었다. 이는 반응초기에는 RhB의 색도로 인해 광투과율이 영향을 받지만 그 효과는 TiO₂보다는 적게 나타났으며, 광분해 반응으로 색도가 점점 감소되면서 영향이 줄어들어 가는 것으로 사료되었다. 이와 같은 결과는 황규대 등²⁰⁾의 연구결과에서도 관찰되었다.

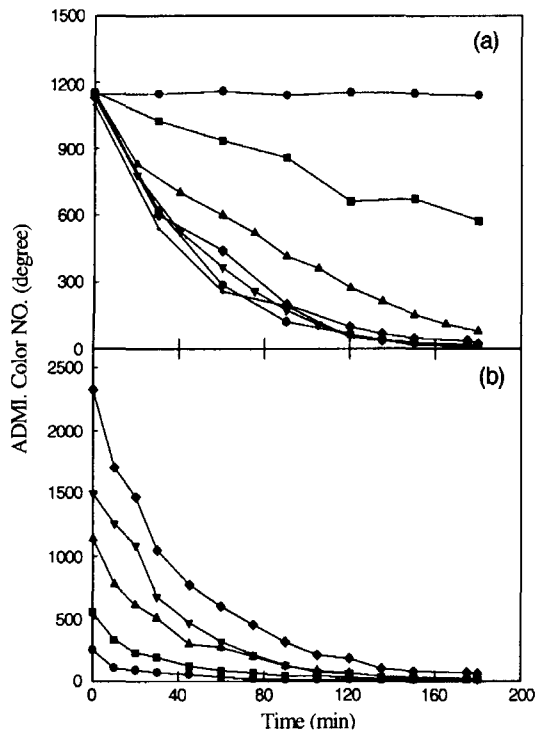


Fig. 5. Effect of photocatalyst dosage and RhB concentration on the decolorization of RhB. (a) RhB conc., 10 μM , \bullet : TiO₂ only, NO light, \blacksquare : UV only, \blacktriangle : TiO₂ 0.25 g/l, \blacktriangledown : TiO₂ 0.50 g/l, \blacklozenge : TiO₂ 0.75 g/l, \star : TiO₂ 1.00 g/l, \dagger : TiO₂ 1.50 g/l, (b) TiO₂ conc., 1.00 g/l, \bullet : RhB 2.5 μM , \blacksquare : RhB 5 μM , \blacktriangle : RhB 10 μM , \blacktriangledown : RhB 15 μM , \blacklozenge : RhB 20 μM .

이들 현상을 규명하기 위하여 TiO₂와 RhB 농도에 따른 광세기를 Fig. 2(b)에 도시된 광세기 측정용 반응기를 사용하여 측정하였다. Light intensity meter의 수광부가 석영판 때문에 UV램프와 3 mm 떨어져 있기 때문에 측정거리는 3 mm에서부터 시작하였다.

UV 광세기에 대한 TiO₂ 농도의 영향을 Fig. 6(a)에 나타내었다. 순수한 물로 광세기를 측정한 결과 광원으로부터 14 mm 떨어진 지점의 광세기는 582 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ 로 나타나 3 mm 지점의 광세기인 1870 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ 의 31.1%에 불과하였으며, 광세기는 거리의 증가에 따라 지수적인 감소를 보였다.

TiO₂ 첨가시 광세기는 농도에 따라 급격하게 감소하였으며, 0.25 g/l 첨가시 3 mm의 거리에서 순수 물의 경우 1870 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ 에 비해 3배 감소한 620 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ 로 나타내었으며, 1.0 g/l가 첨가되었을 경우 3 mm에서 광세기는 66 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ 에 불과하였으며, 2.0 g/l 첨가시에는 30 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ 에 불과하였다.

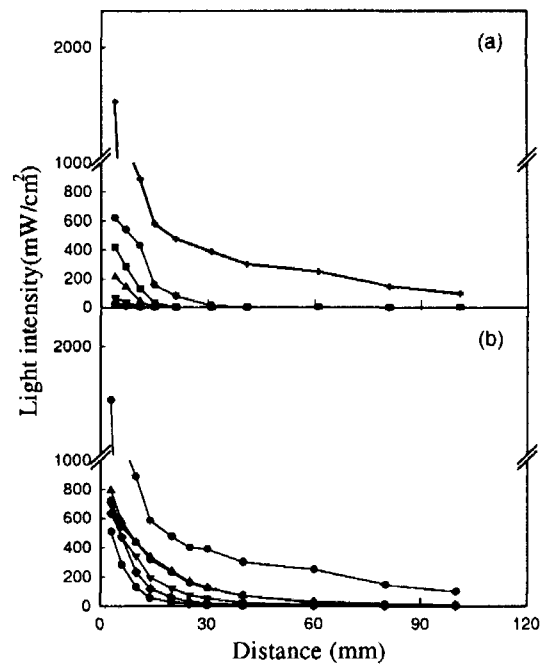


Fig. 6. Effect of TiO₂ and dye concentration on the light intensity. (a) \dagger : water only, \bullet : TiO₂ 0.25 g/l, \blacksquare : TiO₂ 0.50 g/l, \blacktriangle : TiO₂ 0.75 g/l, \blacktriangledown : TiO₂ 1.00 g/l, \blacklozenge : TiO₂ 1.25 g/l, (b) \dagger : water only, \bullet : RhB, 2.5 μM , \blacksquare : RhB, 5.0 μM , \blacktriangle : RhB, 10.0 μM , \blacktriangledown : RhB, 15.0 μM .

TiO₂ 입자가 너무 많을 경우 투과되는 거리가 감소하게 되며, 한계 이하의 농도에서는 입자수 증가로 인해 광투과 거리는 줄어들지만 입자수 증가에 따른 활성점 증가 때문에 색도제거율이 증가하고, 한계 이상의 농도에서는 광산란과 광투과 감소가 입자수 증가로 인한 활성점 증가 효과를 감소시키기 때문에 Fig. 5(a)와 같은 결과가 나타나며, 이 때문에 TiO₂ 입자량의 상한선이 존재한다고 사료되었다.

그러나 광세기에 대한 RhB 농도의 효과는 Fig. 6(b)에서와 같이 TiO₂ 농도와는 다른 결과를 보였다. 거리 3 mm에서 순수 물과 비교해 볼 때 2.5 μM 의 RhB 농도에서는 793 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ 로 나타나 57.6%의 광세기가 감소하였으며, 20 μM 에서 광세기는 510 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ 로 나타나 72.7%가 감소하였으나, 농도가 8배 높은 2.5 μM 에 비해서는 불과 15.1%의 광세기 감소를 보였다. 즉, RhB와 같은 수용액은 저농도에서도 광세기에는 큰 영향을 주지만 어느 정도 이상의 농도에서는 광세기 감소가 적은 것으로 나타나 Fig. 6(a)에서 관찰된 TiO₂의 경우와 같은 한계농도는 나타나지 않는 것으로 사료되었다.

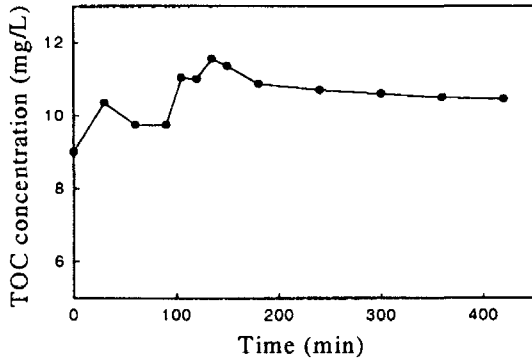


Fig. 7. Variation of the TOC during photocatalytic decolorization. TiO₂: 1.0 g/l, RhB conc.: 10 μM.

TiO₂와 RhB농도가 광세기에 미치는 영향의 차이는 입자와 수용액의 광산란과 광투과 감소 효과 차이 때문인 것으로 사료되었다.

안료의 탈색에 있어 다른 주요 요소는 색도제거 뿐만 아니라 반응산물의 최종적인 분해이다. RhB의 최종적인 분해를 확인하기 위하여 TOC를 측정하여 Fig. 7과 같다. Fig. 7에서 보듯이 TOC 농도는 초기의 9.0 mg/l에서 135분 경과 후 11.6 mg/l까지 증가하다가 서서히 감소하여 420분 후 10.5 mg/l이었다. 이는 발색단이 깨어지지 않았을 경우 TOC 측정에서는 검출되지 않았던 유기탄소가 RhB의 분해로 인하여 증가하였다가 광화학 반응과 광촉매 산화반응에 의해 감소하고 있는 것을 의미하며, 발색단이 파괴되면 색도는 바로 감소하지만 TOC의 최종분해는 벤젠 고리를 파괴하여야 하므로 더 긴 시간과 에너지가 필요하다는 것을 의미한다. 반면 500 W의 UV램프를 사용한 황규대 등²¹⁾의 연구 결과에서는 TOC 분해속도가 높은 것으로 나타나 안료의 최종적인 제거를 위해서는 접촉시간을 길게 하거나 높은 전력의 UV램프를 사용해야 하는 것으로 사료되었다.

색도 감소에 대한 공기의 영향을 고찰하기 위하여 magnetic bar만을 이용하여 교반하였을 경우와 공기유량을 0.5~2 l/min로 바꾸면서 함께 교반한 경우 색도제거율을 고찰한 결과 비슷한 색도제거율을 보였다. 이는 본 실험에서 magnetic bar만을 이용한 교반만으로도 그 교반강도가 충분하여 공기 주입을 병행한 교반과 같은 용존산소를 유지하여 위와 같은 결과를 나타낸 것으로 사료되었다.²¹⁾

2. 광촉매 Kinetics

일반적으로 광촉매에 대해 Langmuir - Hinshelwood

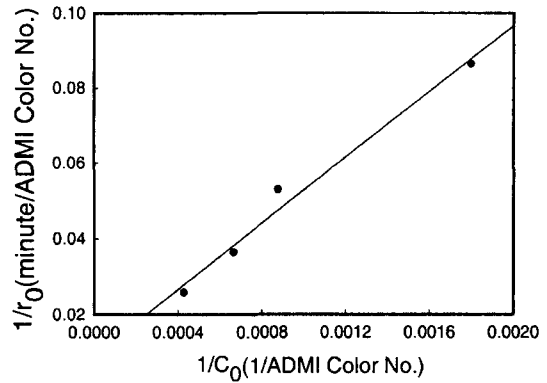


Fig. 8. Reciprocal initial decolorization rate vs. reciprocal initial ADMI color number of the photocatalytic decolorization of RhB.

(L-H) 모델이 UV가 조사되는 가운데 부유성 광촉매에 의한 분해반응을 설명하는데 사용되며, 아래의 식 (1)과 같다.

$$r = \frac{dC}{dt} = \frac{kKC}{1 + KC} \tag{1}$$

여기서, C: 안료의 농도(여기서는 색도, ADMI color No.)
 k: 안료의 속도 상수
 K: 흡착평형상수

식 (1)을 선형으로 변환하면 식 (2)와 같이 된다.

$$\frac{1}{r_0} = \frac{1}{kKC_0} + \frac{1}{k} \tag{2}$$

1/r₀와 1/C₀에 대한 그래프를 Fig. 8에 나타내었다. Fig. 8에서 보듯이 RhB의 광촉매산화는 Langmuir 흡착식으로 표현될 수 있고, 직선의 기울기(1/kK)와 절편(1/k)으로부터 k와 K가 구해진다. k와 K에 해당하는 상수 값은 각각 109.7(ADMI color No./min.), 0.208 × 10⁻⁴(1/ADMI color No.)이었다.

IV. 결 론

수용성 양이온 안료인 RhB를 대상으로 고도산화법(AOP) 중의 하나인 UV/TiO₂공법을 슬러리 반응기에 적용하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. RhB의 발색단은 광화학반응과 광촉매반응에 의해 UV조사 하에서 TiO₂ 입자 표면에서 광분해되었다.
2. RhB의 색도제거율은 광량과 TiO₂ 농도 증가에 따라 증가하였으나, 0.75~1.5 g/l의 광촉매 농도에서는 탈색율은 일정하게 유지되어 촉매량의 상한이 존재하였다.

3. RhB의 색도제거율은 TiO₂ 농도 농도와는 다르게 RhB 농도 증가에 따른 상한은 관찰되지 않았으며, 실험한 농도범위에서(2.5~20 μM) 3시간 내에 거의 다 탈색되었다. 색도제거율은 초기 RhB 농도에 영향을 받으나 30분 이상에서는 차이가 점점 작아졌다.

4. RhB의 초기분해식은 Langmuir - Hinshelwood 식으로 표현될 수 있었으며, 안료의 속도 상수 k와 흡착평형상수 K는 각각 109.7(ADMI color No./min.), 0.208×10⁻⁴(1/ADMI color No.)로 나타났다.

감사의 글

이 논문은 2002학년도 대구대학교 학술연구지원비에 의한 연구입니다.

참고문헌

1. 장원석, 윤태일, 박대원 : 제올라이트를 매질로 사용한 BAF공법에 의한 염색폐수 처리. *대한환경공학회지*, **20**(5), 723-734, 1998.
2. 이종현, 이현준, 김영규, 박태주 : Fenton산화와 활성슬러지를 연계한 공정에서 전처리 Fenton 산화가 안료폐수의 유기물과 색도제거에 미치는 영향. *대한환경공학회지*, **21**(8), 1547-1554, 1999.
3. 박영규, 윤태한, 박영서, 양용운, 이재호 : 폴리우레탄 유동상 생물막 공정에 의한 염색종합폐수처리. *대한환경공학회지*, **18**(3), 327-332, 1996.
4. 강준원, 박훈수, 최광호 : 이산화티타늄 광촉매에서의 광분해반응에 의한 유기물질 제거에 관한 연구. *대한환경공학회지*, **1793**, 283-294, 1995.
5. Matthews, R. W. : Photo-oxidation of organic material in aqueous suspensions of titanium dioxide. *Wat. Res.*, **20**(5), 569-578, 1986.
6. 김태민, 김성준, 이태희 : 광촉매 현탁식 UV/TiO₂/H₂O₂ 시스템을 이용한 페놀의 분해. *대한환경공학회지*, **23**(3), 396-406, 2001.
7. Ollis, S. F., Pelizzetti, E. and Serpone, N. : Photocatalyzed Destruction of Water contaminants. *Environ. Sci. Technol.*, **25**, 1523-1529, 1991.
8. Prairie, M. R. Evans, L. R. Stange, B. M. and Martinez, S. L. : An investigation of TiO₂ photocatalysis for the treatment of water contaminated with metals and organic chemicals. *Environ. Sci. Technol.*, **27**(9), 1776-1782, 1993.
9. Dillert, R. Cassano, A. E., Goslich, R. and Defflt, B. : Large scale studies in solar catalytic wastewater treatment. *Catalysis Today*, **54**, 267-282, 1999.
10. Fox, M. A. and Dulay, M. T. : Heterogeneous photocatalysis. *Chem. Rev.*, **93**, 341-357, 1993.
11. Tang, W. Z. and An, H. : UV/TiO₂ photocatalytic oxidation of commercial dyes in aqueous solutions. *Chemosphere*, **31**, 4157-4170, 1995.
12. Zhu, C., Wang, L., Kong, L., Yang, X., Wang, L., Zheng, S., Chen, F., Maizhi, F. and Zong, H. : Photocatalytic degradation of AZO dyes by supported TiO₂ + UV in aqueous solution. *Chemosphere*, **41**, 303-309, 2000.
13. 숙명여자대학교, <http://songsim.catholic.ac.kr/~foonubar/sub/food/food4.htm>.
14. 동국대학교, [http://wwwk.dongguk.ac.kr/~ksg6203/menu5/업종/\(1712기\)염색가공업.html](http://wwwk.dongguk.ac.kr/~ksg6203/menu5/업종/(1712기)염색가공업.html).
15. APH-AWWA-WPCE : Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 18th Ed., APHA, Washington D.C., 1992.
16. Allen, W., Prescott, W. B., Derby, R. E., Garland, C. E., Peret, J. M. and Saltzman, M. : Determination of color of water and wastewater by means of ADMI color values. Proc. 28th Ind. Waste Conf., Purdue Univ., Eng. Ext. Ser, No. 142:661, 1973.
17. Zhao, J., Wu, T., Wu, K., Oikawa, K., Hidaka, H. and Serpone, N. : Photoassisted degradation of dye pollutants. 3. Degradation of the cationic dye Rhodamine B in aqueous anionic surfactant TiO₂ dispersions under visible light irradiation: evidence for the need of substrate adsorption on TiO₂ particles. *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 2394-2400, 1998.
18. Al-Sayyed, G., D'Oliveira, J. C. and Pichat, P. : Semiconductor-sensitized photodegradation of 4-Chlorophenol in Water. *J. Photochem., Phobiol., A: Chem.*, **58**, 99, 1991.
19. Okamoto, K., Yakamoto, Y., Tanaka, H. and Itaya, A. : Kinetics of heterogeneous photocatalytic decomposition of phenol over anatase TiO₂ powder. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **58**, 2015, 1985.
20. 황규대, 황선진, 이지웅 : UV/TiO₂를 이용한 Acid Red 337의 광산화반응에서 운전조건변화가 분해속도에 미치는 영향. *한국물환경학회지*, **17**(3), 357-367, 2001.
21. 황규대, 소용신 : TiO₂와 UV의 광화학 작용을 이용한 폐수의 색도 제거. *한국폐기물학회지*, **1093**, 325-331, 1993.