

TiO₂를 이용한 양돈장의 활성오니처리방류수의 탈색처리에 관한 연구

최희철 · 이덕수 · 권두중 · 강희설 · 곽정훈 · 최동윤 · 연규영 · 최영수 · 양창범 ·
천상석* · 김용국**
축산기술연구소

Color Removal Efficiency for the Effluent of Activated Sludge Process for Pig Wastewater by TiO₂ Treatment System

Choi, H. C., Lee, D. S., Kwon, D. J., Kang, H. S., Kwag, J. H., Choi, D. Y.,
Yeon, K. Y., Choi, Y. S., Yang, C. B., Chun, S. S.* and Kim, Y. K.**

National Livestock Research Institute, RDA, Suwon, Korea 441-350

Summary

These experiments were conducted to evaluate the efficiency of the color removal treatment system of pig wastewater by TiO₂. The results obtained are summarized as follow :

1. The color removal efficiency of effluent of activated sludge process by TiO₂ level were 59.7 and 52.5% for 1.0 and 2.0g/l at 360 minute of operation time, respectively.
2. The color of pig wastewater was changed from 655 color unit(cu) to 146cu of the wastewater treatment of pH 5 at 300 minute of operation time.
3. The H₂O₂ level for color removal showed at 200mg/l and in that level, the color removal efficiency was 52.5%.
4. The color removal efficiency of 365nm UV intensity was 29.4%, but 254nm of UV intensity was higher(50.1%) than 365nm for color removal.

(Key words : Pig, Wastewater, TiO₂, Color removal, Activated sludge process)

서 론

광촉매는 촉매의 한 종류로서 촉매작용이 빛에너지를 받아 일어나는 물질을 말한다. 광촉매를 용액에 넣고 그 bandgap 이상의 광에너지를 조사하면 전자(e⁻)와 정공(h⁺)이 생성된다. 이 광촉매의 표면에 유기물질이 흡착하면 전자에 의한 환원반응과 정공에 의한 산화반응이 동시에 일어나게 되며 이러한 반응을 광촉매반응이라 한다. 광촉매로 사용되는 물질로는 anatase형 TiO₂와 rutile형 TiO₂, ZnO, CdS, ZrO₂,

SnO₂, V₂O₃, WO₃ 등 및 perovskite structure 복합금속 산화물(SrTiO₃)등이 있다. 이중 이산화티탄(TiO₂)은 화학적 안정성과 높은 광효율로 인해 가장 널리 사용되고 있다. 이산화티탄의 경우 bandgap 에너지는 anatase상일 때 3.2eV, rutile상일 때 3.0eV이다. 따라서 380nm 이하의 파장을 갖는 자외선을 조사하면 이산화티탄 내부에 전자와 정공이 생성된다(Somorjai, 1981). 광촉매 반응은 띠 간격 이상의 에너지를 갖는 빛에너지를 반도체에 조사하여 정공과 전자를 형성시킨 뒤 정공은 산화반응에, 전자는 환원

* (주)다인엔지니어링(Dyne Engineering).

** 충남대학교(Choongnam Nat. Univ.).

Corresponding author ; Choi, H. C., National Livestock Research Institute, RDA, Suwon, Korea 441-350, Tel : (031)290-1719, E-mail : choihc@rda.go.kr

반응에 각각 이용하는 반응이다. 이러한 광촉매반응은 1970년 초 Fujishima와 Honda에 의하여 처음 시도되었다. 초기에는 광촉매반응에 의해 물로부터 수소 생성, 태양에너지의 전환 및 저장 등에 관한 연구가 많이 진행되었으나(Borgarello 등, 1981; Matthews, 1986), 수소발생의 효율이 너무 낮아 큰 발전을 하지 못하였으며, 최근에는 여러 분야에서 광촉매반응을 응용한 연구결과가 보고되고 있다. 이러한 응용의 예로는 유기화합물의 산화반응을 이용한 선택적 산화반응(Childs와 Ollis, 1980), 암모니아의 제조(Halman과 Zukerman, 1986), 유기산이나 cyan 등 독성물질의 제거(Karaeutler와 Bard, 1978; Frank와 Bard, 1977), 물속에 존재하는 유기물의 분해(Ahmed와 Ollis, 1984; Al-Ekabi와 Serpone, 1988; Al-Sayyed 등, 1991) 등 다양한 분야에서 광촉매반응이 이용되고 있다.

따라서 본 연구에서는 우리나라 양돈농가의 대표적인 정화처리시설인 활성오니처리시설을 이용하여 정화 처리한 방류수가 진한 갈색을 띠어 방류하는데 많은 어려움을 겪고 있는 것을 해결하기 위하여 산화력이 높은 TiO_2 를 이용하여 탈색처리하기 위하여 pilot plant를 제작하여 처리조건별 색도 제거효율을 분석하였다.

재료 및 방법

1. 공시재료

경기도 화성시 소재 2,500두 규모의 양돈농가의 활성오니처리수를 채취하여 시험에 공시하였다.

2. 시험기간 및 방법

2002년 6월부터 2003년 3월까지 축산기술연구소 실험실에서 공시 TiO_2 정화처리 pilot plant를 이용하여 시험을 수행하였으며, 처리조에 공시재료를 넣고 각 처리별 6시간씩 가동하면서 1시간 간격으로 시료를 채취하여 분석하였다.

3. 공시 pilot plant

본 시험에 사용된 TiO_2 는 분말형 TiO_2 를 사용하였으며, 분말형 TiO_2 는 Junsei사의 Anatase 형 분말 TiO_2 를 사용하였다. 광촉매 시험장치는 Fig. 1에서 보는 바와 같으며 반응조는 Stainless로 내경 80mm, 유효높이 680 mm였으며, 내부에는 외경이 40 mm, 높이 680 mm인 pyrex 석영관을 사용하였으며, UV lamp(365 nm lamp: Sankyo Co., FL20SBLB, 20W, L=580, D=32.5 mm 또는 254 nm lamp : Sankyo Co., GL20, 20W, L=580 mm, D=32.5 mm)를 이용하였으며 유효용량 10ℓ의 저장조에 시료를 저장 후 분당 8ℓ의 유속으로 순환해가면서 처리하였다.

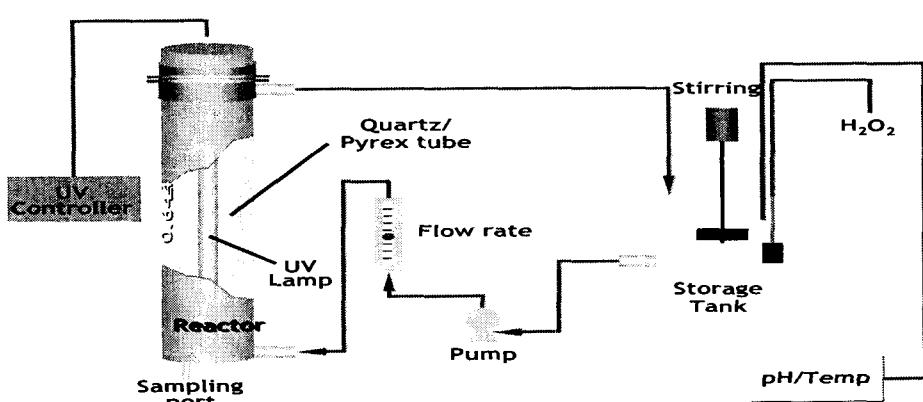


Fig. 1 Diagram of TiO_2 pilot plant.

4. 분석 방법

광촉매와 과산화수소 처리시 이들은 산화제로서의 역할을 하기 때문에 처리중의 산화환원 전위(Oxidation Reduction Potential, ORP)는 ORP meter(SP-701, Suntax사/Taiwan)를 이용하여 측정하였으며 색도는 수질오염공정시험법(1992, 환경부)를 이용하여 측정하였다.

결과 및 고찰

1. TiO₂ 적정 주입량 규명

TiO₂ 첨가량과 난분해성 유기물 제거효율의 상관성 구명을 위하여 Junsei사의 Anatase형 분말 TiO₂를 ℥당 0.0, 0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0g 비율로 첨가한 후 시험을 수행하였다. TiO₂ 주입량 별 ORP는 Table 1에서 보는 바와 같으며, 6시간

Table 1. Oxidation & reduction potential of effluent from the pig wastewater activated sludge process at various TiO₂ levels

Time(hr.)	TiO ₂ (g/ℓ)					
	0	0.5	1.0	2.0	3.0	4.0
mV						
0	253	271	288	258	272	280
1	250	260	269	245	258	263
2	248	256	265	240	250	257
3	243	252	260	237	242	245
4	240	250	255	235	234	240
5	239	247	252	225	228	229
6	-	244	246	220	218	213

Table 2. Color removal efficiency of effluent from the pig wastewater activated sludge process at various TiO₂ levels

Time(hr.)	Color						Removal efficiency					
	0	0.5	1.0	2.0	3.0	4.0	0	0.5	1.0	2.0	3.0	4.0
cu												
0	431	437	422	324	275	273	0	0	0	0	0	0
1	301	339	299	244	237	231	30.2	22.4	29.2	24.7	13.8	15.4
2	303	314	287	216	216	215	29.7	28.1	32.0	33.3	21.5	21.2
3	286	302	266	189	184	201	33.6	30.9	37.0	41.7	33.1	26.4
4	294	290	256	173	173	190	31.8	33.6	39.3	46.6	37.1	30.4
5	279	270	236	162	163	177	35.3	38.2	44.1	50.0	40.7	35.2
6	278	265	170	154	152	197	35.5	39.4	59.7	52.5	44.7	27.8

* Treatment condition: volume 10ℓ, H₂O₂ 200mg/ℓ, flowrate 8ℓ/min, UV 254nm.

처리시에 0.5g/ℓ 244mV, 1.0g/ℓ 246mV, 2.0g/ℓ 220mV, 3.0g/ℓ 218mV, 4.0g/ℓ 213mV으로 TiO₂ 주입량에 관계없이 비슷한 경향이었다. TiO₂ 주입량에 따른 색도의 변화와 색도제거율은 Table 2에서 보는 바와 같으며, TiO₂를 넣지 않은 경우와 4.0g/ℓ를 넣은 경우에 처리 6시간에 색도 제거율이 각각 35.5, 27.8%로 가장 낮았으며 TiO₂를 1.0g/ℓ를 넣은 시험에서 6시간에 59.7%의 색도 제거율을 보여 가장 높은 색도 제거율을 보였으며 2.0g/ℓ를 넣은 경우에도 52.5%의 색도 제거율을 보여 1.0 ~ 2.0g/ℓ에서 높은 색도 제거율을 보였다. 이는 TiO₂를 분말 형태로 사용할 경우 TiO₂의 주입량이 증가함에 따라 비표면적이 증가하기 때문에 광촉매량의 증가에 비례하여 유기물질의 분해효율을 증가시킬 수 있으나 과량으로 주입될 경우에는 UV의 투과를 방해하기 때문에 오히려 색도의 제거 효율을 감소시켰다고 볼 수 있는데, 이러한 결과는 Al-Sayyed(1991), Mills와 Morris(1993), Terzian과 Serpone(1995) 등의 보고와 일치하였다. 또한 Matthews(1990)은 TiO₂의 투입량이 증가할수록 탁도가 증가하므로 UV 산란에 의해 투과되는 거리는 감소하여 적정량을 초과할 경우 오히려 처리효율이 감소한다고 하였으며, 본 시험의 1.0 ~ 2.0g/ℓ에서 높은 색도 제거율을 보인 결과와 비슷한 경향을 보였다.

2. 최적 pH 수준 구명

pH가 양돈폐수의 오염물질 제거효율에 미치는 영향을 조사하기 위하여 Anatase형 분말 TiO_2 를 적정 주입량 2.0g/l 주입 후 H_2O_2 200mg/l, UV 254nm 조건에서 pH 4, 5, 6 및 8로 pH를 변화시키면서 시험을 수행한 결과, 처리별 ORP는 Table 3에서 보는 바와 같으며 pH 4에서 ORP가 처리 6시간에 380mV로 가장 높고 pH 8에서 200mV로 가장 낮았는데, 이는 pH 조정 시 첨가한 H_2SO_4 , NaOH의 영향인 것으로 사료된다. pH 수준별 색도 제거효율은 pH를 5.0으로 조정한 시험구에서 처리 전 색도가 655cu 이었으나 처리 1시간 후 240cu로 63.4%

Table 3. Oxidation & reduction potential of effluent from the pig wastewater activated sludge process at various pH

Time(hr.)	pH			
	4	5	6	8
..... mV				
0	426	370	330	223
1	423	368	322	218
2	403	358	320	216
3	418	350	320	201
4	417	315	309	202
5	414	370	307	201
6	380	379	294	200

Table 4. Color removal efficiency of effluent from the pig wastewater activated sludge process at various pH

Time(hr.)	Color				Removal efficiency			
	pH				pH			
	4	5	6	8	4	5	6	8
..... cu								
0	229	655	258	176	0	0	0	0
1	200	240	253	163	12.7	63.4	1.9	7.4
2	223	217	229	142	2.6	66.9	11.2	19.3
3	209	259	199	124	8.7	60.5	22.9	29.6
4	162	240	72	181	29.3	63.4	72.1	- 4.6
5	154	146	132	283	32.8	77.7	48.8	25.0
6	197	200	76	138	14.0	69.5	70.5	21.6

* Treatment condition : TiO_2 2 g/l L, H_2O_2 200 mg/l, volume 10 l, flow rate 8 l/min, UV 254nm.

의 색도 제거율을 보였고, 처리 5시간 후에는 146cu로 77.7%의 색도 제거효율을 보여 가장 높은 처리효율을 보였다. 특히 pH 4와 pH 8에서 낮은 색도제거율을 보여 양돈폐수의 광촉매산화 처리시 적정 pH 수준은 pH 5인 것으로 나타났다. 이는 김(2002)의 보고와 같이 수중의 유기물질은 pH에 따라 존재하는 형태가 다르며 pH의 변화는 유기물질과 TiO_2 사이의 흡착에 영향을 미친다고 했으며, 용존 난분해성 유기물들이 산성조건에서 양전하를 띤 TiO_2 의 표면에 흡착되고 흡착된 유기물들은 광촉매에서 발생된 정공의 강력한 산화력에 의해 분해되기 때문이라고 했다. 이와 같은 흡착성의 차이로 인하여 Fox와 Dulay(1993)가 제시한 바와 같이 광촉매 반응 시 반응물질에 따라서 pH 수준별 유기물질의 제거효율이 다르게 나타난다고 하였는데, pH에 영향을 받지 않는 경우(Gupta와 Tanaka, 1995), 산성 조건에서 유기물질 제거효율이 높은 경우(Fox와 Dulay, 1993; Matthews, 1986), 알칼리성에서 높은 경우(Bahnemann, 1991; Kormann 등, 1991)가 있다고 하겠다. 본 시험에 사용된 양돈폐수도 pH 5, 6에서는 색도 제거효율이 높게 나타났으며 이는 본 시험에 사용된 양돈폐수의 용존 난분해성유기물들이 산성조건에서 양전하를 띤 TiO_2 의 표면에 흡착되고 흡착된 유기물들은 광촉매에서 발생된 정공의 강력한 산화력에 의해 분해가 잘 일어나기 때문인 것으로 사료된다.

3. 최적 H₂O₂ 주입량 구명

양돈폐수의 TiO₂ 처리시의 H₂O₂의 적정 주입량을 알아보기 위하여 200, 400, 800, 1,000mg/l의 농도로 H₂O₂ 주입량을 변화시키면서 시험을 수행하였으며, 시험용 pilot plant에 TiO₂ 2.0g/l, UV 254nm, pH 5의 조건에서 시험을 수행하였다. 시험결과 ORP는 Table 5에서 보는 바와 같이 산화력이 강한 H₂O₂를 주입한 농도가 높을수록 증가하는 경향이었으며, 200mg/l의 경우 6시간 처리 시 222mV 이었으나 400mg/l은 245.0mV로 증가하였고 800mg/l는 318mV로 증가하여 H₂O₂ 주입농도가 증가할수록 증가하는 결과를 보였다. 색도 제거율은 Table 6에 제시된 바와 같이, H₂O₂를 400, 800, 1,000mg/l 주입한 경우

Table 5. Oxidation & reduction potential of effluent from the pig wastewater activated sludge process at various H₂O₂ levels

Time(hr.)	H ₂ O ₂ level(mg/l)			
	200	400	800	1,000
..... mV				
0	257	294.0	322	319
1	256	272.0	315	305
2	247	266.0	312	303
3	238	261.0	310	303
4	229	258.0	314	306
5	224	253.0	316	308
6	222	245.0	318	312

6시간 처리 시 색도가 40.4, 47.6, 50.1cu로 200mg/l를 주입한 시험구에 비하여 낮은 색도 제거율을 보였으며, 200mg/l의 경우 처리 시간별로 비례하여 증가하였으며, 3시간 후 41.7%, 처리 6시간 후 52.5%로 가장 높은 색도 제거효율을 보였다. 이와 같은 결과는 과산화수소는 이산화티타늄에서 conduction band로 전이된 전자와 반응해 OH 라디칼을 생성하고 superoxide radical과 반응하여 OH 라디칼을 생성하며, 또한 광촉매 반응에서 반응효율을 감소시키는 가장 큰 원인인 electron-hole쌍의 recombination을 과산화수소 반응에서 생성된 전자를 소비하여 recombination을 방지하는 역할을 한다(Fox와 Dulay, 1993; Chen 등, 1998; Illisz 등, 1998)고 한 연구자들의 이론과 같은 결과를 얻었다. 이는 Peterson과 Turner(1991) 등이 보고한 바와 같이 일정 농도 이상의 H₂O₂ 주입시 비례하여 높은 반응효율을 보이지 않고 scavanger로 작용을 하기 때문에 처리유기물의 종류와 특성에 따라 H₂O₂의 적정 농도 값이 존재한다고 했으며, 본 시험에서도 400mg/l 이상의 H₂O₂ 주입시 색도제거율이 오히려 감소하는 것으로 보아 400mg/l 이상에서 과산화수소가 scavanger로 작용하는 것으로 보인다.

4. 최적 UV 파장 구명

시험용 pilot plant에 TiO₂ 2.0g/l, H₂O₂ 200mg/l,

Table 6. Color removal efficiency of effluent from the pig wastewater activated sludge process at various H₂O₂ levels

Time(hr.)	Color				Removal efficiency (mg/l)			
	200	400	800	1000	200	400	800	1000
..... cu %			
0	324	188	578	561	0.0	0.0	0.0	0.0
1	244	109	463	511	24.7	42.0	19.9	8.9
2	216	99	539	505	33.3	47.3	6.7	10.0
3	189	89	550	445	41.7	52.7	4.8	20.7
4	173	88	438	410	46.6	53.2	24.2	26.9
5	162	114	351	339	50.0	39.4	39.3	39.6
6	154	112	303	280	52.5	40.4	47.6	50.1

pH 5의 조건에서 분당 8ℓ의 유속으로 시료를 순환시키면서 254nm와 365nm의 UV intensity의 광원을 이용하여 광도별 색도 제거시험을 수행하였다.

UV 254nm와 365nm간의 산화환원전위의 차는 Table 7에서 보는 바와 같이 UV 파장별로 차이가 나타나지 않았다. UV lamp 파장별 색도 제거율은 Table 8에 나타난 바와 같다. 254nm와 365nm의 UV intensity의 광원별 색도 제거율은 처리시간이 증가할수록 색도 제거율이 증가하였으며, UV 365nm에서 처리 6시간에 29.4%

Table 7. Oxidation & reduction potential of effluent from the pig wastewater activated sludge process at different UV intensity

Time(hr.) mV	
	254nm	365nm
0	319	319
1	305	306
2	303	301
3	303	298
4	306	296
5	308	295
6	312	295

Table 8. Color removal efficiency of effluent from the pig wastewater activated sludge process at different UV intensity

Time(hr.)	Color		Removal efficiency	
	254nm	365nm	254nm	365nm
 cu %	
0	561	571	0.0	0.0
1	511	580	8.9	0.0
2	505	538	10.0	5.8
3	445	508	20.7	11.0
4	410	478	26.9	16.3
5	339	433	39.6	24.2
6	280	403	50.1	29.4

의 색도 제거효율을 보인데 비하여 UV 254nm에서는 50.1%의 색도 제거율을 보여 UV 254nm가 색도 제거효율이 더 높은 것으로 나타났다. 이러한 결과는 Kormann 등(1991), Hoffman 등(1994) 등이 보고한 바와 같이 어느 정도의 광량까지는 광량의 증가에 비례하여 광촉매 반응이 증가하지만 광량이 지나치게 많은 경우 전자와 정공의 재결합 반응속도가 광촉매 반응속도보다 커진다는 결과와 부합되는 것이다. 광화학적 산화반응(Advanced Photochemical Oxidation)에서는 광원으로 100 ~ 400nm 영역의 UV 빛이 OH 라디칼 생성에 주로 사용되며 광화학적 산화반응에서 요구되는 광량은 OH 라디칼의 발생원리에 의해 결정되며, 광촉매는 띠 간격 에너지 이상의 에너지를 갖는 광자만을 흡수하여 격자내에서 전자·정공 쌍을 형성하게 된다. 따라서 띠간격 이상의 에너지를 갖는 광에너지중에서 선택하여 사용하게 된다. 이때 광량이 과도하게 많은 경우 운영비의 증가원인이 되므로 적정 광량을 구명하는 것은 매우 중요하며 본 시험에서는 254nm의 광량이 높은 광화학적 산화반응을 일으켰다.

적  요

TiO₂를 이용한 활성오니처리방류수의 탈색효과를 알아보고자 용량이 10ℓ인 원통형의 시험용 pilot plant에 유속을 분당 8ℓ로 하여 TiO₂ 첨가량, H₂O₂ 첨가량, UV Intensity, pH 등에 대하여 최적처리조건 구명시험을 수행하였으며 그 결과는 다음과 같다.

1. TiO₂를 넣지 않은 경우와 4.0g/ℓ 넣은 경우 빛의 투과율이 낮아 처리 6시간에 색도 제거율이 가장 낮았으며, TiO₂를 1.0g/ℓ를 넣은 시험에서 6시간에 59.7%의 색도 제거율을 보였으며 2.0g/ℓ에서 52.5%의 색도 제거율을 보였다.
2. pH를 5.0으로 조정한 시험구에서 처리 전 색도가 655cu 이었으나 처리 1시간 후 240cu로 63.4%의 색도 제거율을 보였다. 처리 5시간 후

에는 146cu로 77.7%의 색도 제거효율을 보여 가장 높은 처리효율을 보였다.

3. 산화물질인 H₂O₂를 주입한 농도가 높을수록 ORP는 높은 경향이었으며, 색도 제거율은 H₂O₂가 200mg/l일 때 가장 높았는데, 3시간 처리 후 41.7%, 6시간 처리 후 52.5%의 색도 제거효율을 보였다.

4. UV 365nm에서 처리 6시간에 29.4%의 색도 제거효율을 보인데 비하여 UV 254nm에서는 50.1%의 색도 제거율을 보여 UV 254nm가 색도 제거효율이 더 높았다.

인용문현

1. Ahmed, S. and Ollis, D. F. 1984. Solar photo-assisted catalytic decomposition of the chlorinated hydrocarbons trichloroethylene and trichloromethane. *Solar Energy* 32:597.
2. Al-Ekabi, H. and Serpone, N. 1988. Kinetic studies in heterogeneous photocatalysis. Photocatalytic degradation of chlorinated phenols in aerated aqueous solutions over TiO₂ supported on a glass matrix. *J. Phys. Chem.* 92:5726.
3. Al-Sayyed, G., D'Oliveira, J. C. and Pichat, P. 1991. Semiconductor-sensitized photodegradation of 4-chlorophenol in water. *J. Photochem. Photobiol. A*. 58(1):99-114.
4. Bahnemann, D., Bockelmann, D. and Goslich, R. 1991. Mechanistic studies of water detoxification in illuminated TiO₂ suspensions. *Solar Energy Materials*. 24:564-583.
5. Borgarello, E., Kiwi, J., Pelizzetti, M. V. and Gratzel, M. 1981. Photochemical deposition and photorecovery of gold using semiconductor dispersions. Practical application of photocatalysis. *J. Am. Chem. Soc.* 104:2996.
6. Chen, T., Doong, R. and Lei, W. 1998. Photocatalytic degradation of parathion in aqueous TiO₂ dispersion: The effect of hydrogen peroxide and light intensity. *Wat. Sci. Tech.* 37 (8):187-194.
7. Childs, L. P. and Ollis, D. F. 1980. Is photocatalysis catalytic? *Catal.* 66:383.
8. Frank, S. N. and Bard, A. J. 1977. Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide and sulfite in aqueous solutions at semiconductor powders. *Phys. Chem.* 81:1484.
9. Fox, M. A. and Dulay, M. T. 1993. Heterogeneous photocatalysis. *Chem. Rev.* 93:341-357.
10. Fujishima, A. and Honda, K. 1972. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature*. 37:238.
11. Gupta, H. and Tanaka, S. 1995. Photocatalytic mineralization of perchloroethylene using Titanium Dioxide. *Wat. Sci. Tech.* 31(9):47-54.
12. Halman, M. and Zukerman, K. 1986. In Homogenous and Heterogeneous Photocatalysis. p. 521.
13. Hoffman, A. J., Mills, G. and Hoffmann, M. R. 1994. Photocatalytic production of hydrogen peroxide and organic peroxides on quantum-sized semiconductor colloids. *Environ. Sci. Technol.* 28:776-785.
14. Illisz, I., Foglein, K. and Dombi, A. 1998. The photochemical behavior of hydrogen peroxide in near UV-irradiated aqueous TiO₂ suspensions, *J. Molecul. Cataly. A: Chem.* 135:55-61.
15. Karaeutler, B. and Bard, A. J. 1978. Photoelectrosynthesis of ethane from acetate ion at an n-type TiO₂ electrode. *J. Am. Chem. Soc.* 100: 5985.
16. Kormann, C., Bahnemann, D. W. and Hoffmann, M. R. 1991. Photolysis of chloroform and other organic molecules in aqueous TiO₂ suspension. *Environ. Sci. Tech.* 25(3):494-500.
17. Matthews, R. W. 1986. Photo-oxidation of organic material in aqueous suspension of

- titanium dioxide. *Wat. Res.* 20(5):569-578.
18. Matthews, R. W. 1990. Purification of water with near-UV illuminated suspensions of titanium dioxide. *Wat. Res.* 24(5):653-660.
19. Peterson, M. W. and Turner, J. A. 1991. Mechanistic studies of the photocatalytic behaviour of TiO_2 particles in a photoelectrochemical slurry cell and the relevance to photo-detoxification reactions. *J. Phys. Chem.* 95: 221-225.
20. Somorjai, G. A. 1981. *Chemistry in Two Dimensions; Surface*, Cornell University Press. USA. p.551.
21. Terzian, R. and Serpone, N. 1995. Heterogeneous photocatalyzed oxidation of creosote components: Mineralization of xylenols by illuminated TiO_2 in oxygenated aqueous media. *J. Photochem. and Photobiol.* 89:163-1175.
22. 김창규. 2002. 광촉매 산화에 의한 발전소 화학세정폐수의 처리. 아주대학교석사학위논문.
23. 김현용, 조일형, 이소진, 기원주, 이홍근. 1999. 순환식 반응기에서 TiO_2 광촉매를 이용한 Chromium(VI)의 제거에 미치는 영향 인자에 대한 연구. *한국환경위생학회지* 25 (3):64-69.
24. 환경부. 1992. 수질오염공정시험법. 환경부.