

UV/TiO₂ 광촉매반응에 의한 페놀의 분해 특성

신인수 · 최봉종 · 이승목*

관동대학교 SOC공학부

Characteristics of Phenol Degradation by using UV/TiO₂ Photocatalysis

In-Soo Shin · Bong-Jong Choi · Seung-Mok Lee[†]

Division of SOC Engineering, Kwandong University
(Received 16 July 2004, Accepted 26 August 2004)

Abstract : The effects were examined from several conditions of TiO₂ photocatalysis reaction to phenols degradation by changing it's reacting conditions such as phenol concentration, pH, TiO₂ concentration, H₂O₂ concentration, flow rate, and intensity of ultraviolet rays. Phenol degradation was more efficient in low concentration of phenol, neutral pH. Phenol degradation appeared to increase as concentration of TiO₂ photocatalyst, that of H₂O₂ and intensity of ultraviolet rays increased. As TiO₂ dosage increased, initial rate constant k linearly increased. When H₂O₂ was injected more than optimum, phenol removal rate didn't increase in proportional to the change of H₂O₂ concentration as OH radicals was being consumed. When flow rate is less than 4.75 m³/m² · day, phenol removal efficiency appeared to decrease as ultraviolet rays transmission rate becomes low by TiO₂ suspension coated in photo reaction column. Meanwhile, initial rate constant according to light intensity change in less than 25mW/cm² appeared to be in proportion to light intensity (mW/cm²). Removal efficiency decreased about 12% after 180 minutes of reaction time while showed stable removal efficiency of 100% after 300 minutes when using regenerated TiO₂.

keywords : Photocatalysis, Chemical oxidation, UV, TiO₂, Phenol, Wastewater treatment

1. 서론

대부분 산업 활동에 의해 발생하는 페놀은 코크스, 가정용 가스, 페인트, 플라스틱 제조, 직물 및 목재가공, 제지, 제약, 제강 등의 산업에서 원료로 사용되거나 가공시의 부산물로 발생되며, 페놀수지, nylon-6, 제조제, 2,4-D, 유효유정제시의 용매, 살리실산 및 방부제인 pentachlorophenol과 살균용 도료 등의 원료로 광범위하게 사용되는 유기물로서 선형유기물과 달리 벤젠고리를 갖고 있기 때문에 미생물에 의해 쉽게 분해 되지 않는 난분해성 물질이다 (최 등, 1997). 페놀계 화합물이 상수원에 유입되면, 염소소독시 염소와 화학반응을 일으켜 chlorophenol이 형성된다. Chlorophenol은 페놀의 300~500배의 불쾌한 냄새를 나타내며, 심한 악취와 구토 및 독성물질을 유발한다고 보고되고 있다(이 등, 1991). 페놀은 눈, 점막 및 피부를 자극하고 체내에 축적되면 경련을 일으킬 뿐만 아니라 간과 신장을 손상시킨다. 또한 페놀은 증발성이 낮기 때문에 산업장에서 심한 호흡기장애를 일으키는 일은 드물지만, 페놀의 증기, 액체 및 기체도 1차적으로 피부에 흡착되어 체내에 흡수되어지는 것과 같은 장애를 일으킨다.

이러한 페놀계화합물의 처리방법으로는 크게 생물학적

처리, 활성탄 흡착법, 화학적 방법 등이 있다(Yang and Humphrey, 1975). 그 중 생물학적 처리는 고농도의 페놀이 유입될 경우 미생물의 분해효율이 급격히 떨어져 처리상태가 악화된다는 단점을 가지고 있으며, 활성탄 흡착법은 활성탄 재생문제 및 물리적 흡착에 의한 2차적인 오염을 유발시킬 가능성이 있다(Zilli et al., 1993). 이러한 페놀계화합물을 처리할 수 있는 고도산화처리기술(Advanced Oxidation Process)에 대한 많은 연구가 수행중이다.

고도산화처리기술이란 기존에 산화제로 주로 사용된 염소, 이산화염소, 과망간산칼륨 등과는 달리 거의 모든 유기물과 반응하여 강력한 산화력을 가지는 OH·을 발생시켜 유기화합물을 CO₂ 나 H₂O 등의 무해한 무기화합물로 분해시키는 기술이다(강 등, 1995). 이러한 기술로는 오존이나 과산화수소에 UV를 조사하는 방법, 철염(II)과 과산화수소를 사용하는 Fenton 산화법, 그리고 TiO₂와 같은 광활성이 있는 반도체 금속산화물과 UV를 이용하는 광촉매 산화법이 있다(Venkatadri and Peters, 1993).

그 중 TiO₂ 광촉매법은 여러 반도체형 광촉매들 가운데 가격이 저렴하고, 적절한 bandgap 에너지를 가지며, 광반응도중 광부식 및 화학적 부식에 안정하다는 장점으로 이를 이용한 여러 독성 유기화합물의 처리에 많은 연구가 진행되어 왔다. 광촉매 산화반응은 TiO₂ 입자의 band gap energy(=3.2eV)보다 큰 에너지에 해당하는 광에너지(400nm

[†] To whom correspondence should be addressed.
leesm@kwandong.ac.kr

이하)를 TiO₂ 촉매 입자가 흡수하여 valence band와 conduction band에 각각 정공(h⁺)과 전자(e⁻)를 생성시킴으로써 시작된다. 정공은 촉매 표면에 흡착되어 있는 수산기 이온(hydroxyl ion)이나 H₂O와의 산화반응에 의해 강력한 산화력을 지닌 OH·을 생성시켜 유기화합물을 산화시키거나 혹은 정공이 직접 유기화합물과 반응하여 CO₂와 H₂O 등과 같이 무해한 분해산물을 생성시켜 유기화합물을 제거시키는 기술이다(신 등, 2003).

실제 페놀 함유 폐수는 농도, pH, 유량 등이 일정하지 않아 광촉매반응에 많은 영향을 미치고 있어 이러한 실제적인 폐수의 조성 및 농도 등의 조건을 고려한 처리자료들이 절실히 요구되고 있다. 따라서 본 연구에서는 UV/TiO₂ 광촉매시스템에서 페놀 함유 폐수의 다양한 조성 및 실험 변수를 조정하여 페놀의 광촉매반응 경향 및 최적 처리조건과 처리효율을 제시하고자 하였다.

2. 실험장치 및 방법

2.1. 실험장치

본 실험에서 사용된 실험장치는 Fig. 1과 같이 순환형태의 연속식 반응시스템을 사용하였으며, 용액저장조(총 용량 20L)와 자외선이 조사되는 반응기(가로: 830mm, 세로: 700mm), 순환펌프 등으로 구성되어 있다. 반응기에 균등한 유량(9.65 m³/m²·day)을 유지하기 위하여 정량펌프(Master Flex, Model 7553-75)를 사용하였으며, 반응기 윗부분에 3방향 밸브를 설치하여 시료채취와 용액저장조로의 이송이 가능하도록 하였으며, 용액저장조의 용액은 완전히 혼합되도록 교반하였다. 광반응 칼럼은 용량 80mL(ID:11.5mm, L:760mm)이며, 두께 약 1mm인 석영 재질의 반응관 10개를 알루미늄판 상단에 설치하였다. 그 위에 UV 램프가 달

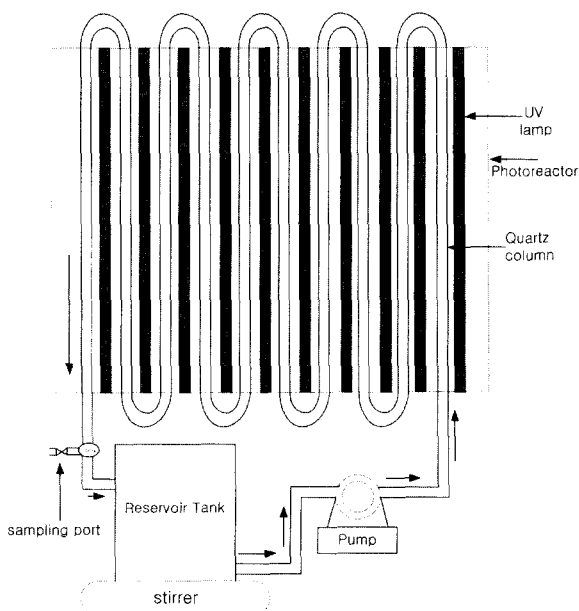


Fig. 1. Schematic diagram of the photocatalytic reactor system.

린 덮개로 외부로부터의 빛을 차단하였다. 실험에 사용된 UV 광원은 중심파장이 254nm인 20W 자외선램프(Germicidal lamp; Sankyo Denki Co.)로 10개를 사용하여 실험을 수행하였다.

2.2. 실험재료 및 분석방법

실험에 사용된 모든 용액은 역삼투 및 이온교환수지 장치(Hydro-service, Model LPRO-20)를 거친 증류수(18MΩ·cm)를 사용하여 제조하였다. 광촉매제로는 Degussa에서 구입한 P-25 TiO₂를 사용하였으며, J.T Baker Chemical사에서 구입한 결정상태의 페놀을 증류수에 녹여 조제하였다. 반응용액의 pH는 HClO₄, NaOH를 사용하여 조절하였으며, pH는 Orion사의 pH meter(720A)를 사용하여 측정하였다.

페놀은 광촉매실험 후 TiO₂ slurry는 Gelman사의 0.2 μm 여과지를 사용하여 TiO₂ 고형분을 제거시켜 얻은 여액을 Standard method의 4-amino antipyrine법에 따라 분석하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 초기 페놀농도 변화에 따른 제거경향

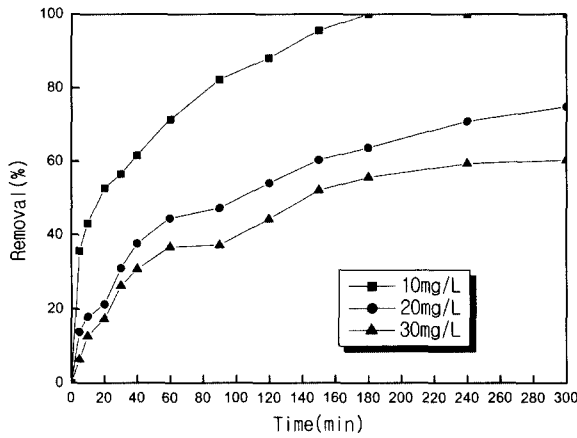
초기 페놀농도 변화에 따른 제거경향을 알아보기 위하여 TiO₂ 2g/L, 유량 9.65 m³/m²·day, pH 7로 고정시킨 후 페놀의 초기농도를 10 mg/L, 20 mg/L, 30mg/L로 변화시켜 실험을 수행하였다. Fig. 2(a)는 초기 페놀농도 변화에 따른 제거경향을 나타낸 것으로, 페놀의 농도가 증가할수록 페놀의 제거량은 증가하였지만, 제거효율은 감소하는 것으로 나타났다. 이는 페놀분해 반응에 필요한 OH라디칼은 일정하게 발생하는 반면 반응 물질인 페놀의 농도는 증가함에 따라 OH라디칼이 부족하여 페놀의 제거효율이 감소하는 것으로 판단된다.

Fig. 2(b)는 페놀의 농도변화에 따른 광분해 속도상수 k 값을 구하여 나타낸 것으로 k 값을 살펴보면, 10 mg/L일 때 0.088 min⁻¹, 20 mg/L일 때 0.030min⁻¹, 30 mg/L일 때 0.013min⁻¹으로 페놀의 초기농도가 증가할수록 속도상수 k 값은 감소하는 것으로 나타나, 페놀의 초기분해속도는 페놀의 초기농도에 영향을 받는다는 것을 확인할 수 있었다.

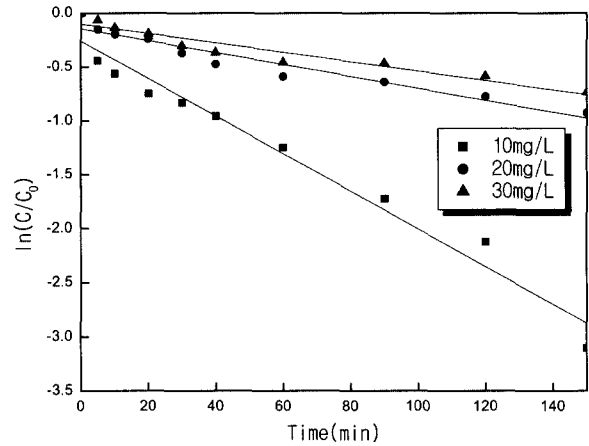
3.2. pH변화에 따른 페놀의 제거경향

pH 변화에 따른 페놀의 제거경향을 알아보기 위하여 TiO₂ 2g/L, 유량 9.65 m³/m²·day, 페놀의 농도 10mg/L로 고정시킨 후 pH를 4, 7, 10으로 변화시켜 실험을 수행하였다. Fig. 3은 pH변화에 따른 제거경향을 나타낸 것으로, pH 7, 중성영역에서 제거효율이 가장 좋은 것으로 나타났으며, pH 10에서 제거효율이 가장 낮은 것으로 나타났다. 이는 O'shea와 Cordona(1995)가 실험한 결과 pH 7에서 최고의 제거속도를 나타내며 pH 10에서 분해속도가 감소한다고 보고한 것과 일치하는 것으로 나타났다.

즉, TiO₂의 zero point of charge(pH ≈ 5.6~6.6)이하인 산성영역(pH 4)에서는 OH⁻이온이 감소하게 되어 OH라디



(a) Removal efficiencies



(b) Initial rate constant

Fig. 2. Removal of phenol with various initial concentrations. (TiO₂=2g/L, flow rate=9.65 m³/m² · day, pH=7, UV lamp=10×20W)

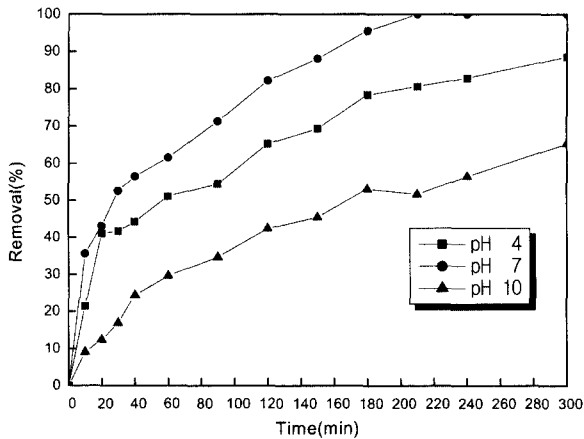


Fig. 3. Removal of phenol with various pH. (TiO₂=2g/L, flow rate=9.65 m³/m² · day, phenol=10mg/L, UV lamp=10×20W)

칼 생성이 줄어들게 되어 중성영역보다 제거효율이 감소한 것으로 사료된다. 또한, 염기성영역(pH 10)에서는 OH⁻이온이 많이 존재하여 OH라디칼 생성에 도움을 주지만, TiO₂ 표면이 음이온의 성질을 가지고 있어 수용액 중에 음이온으로 용해되어 있는 페놀과 서로 반발력이 작용하여 TiO₂ 표면에 흡착이 이루어지지 않아 제거효율이 감소하는 것으로 판단된다.

pH 변화에 따른 속도상수 k는 pH 7이 0.044min⁻¹으로 가장 높게 나타났으며, pH 4는 0.024min⁻¹, pH 10은 0.010 min⁻¹으로 가장 낮게 나타나 페놀제거의 최적 pH는 7임을 알 수 있었다.

3.3. TiO₂ 농도변화에 따른 페놀의 제거경향

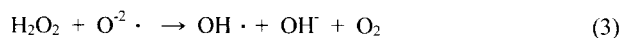
TiO₂ 주입량 변화에 따른 페놀의 제거경향을 알아보기 위하여 유량 9.65 m³/m² · day, pH 7, 페놀의 농도를 10 mg/L로 고정시킨 후 TiO₂ 광촉매량을 0.5 g/L, 1g/L, 2g/L로 변화시켜 실험을 수행한 결과 Fig. 4(a)에서 볼 수 있듯

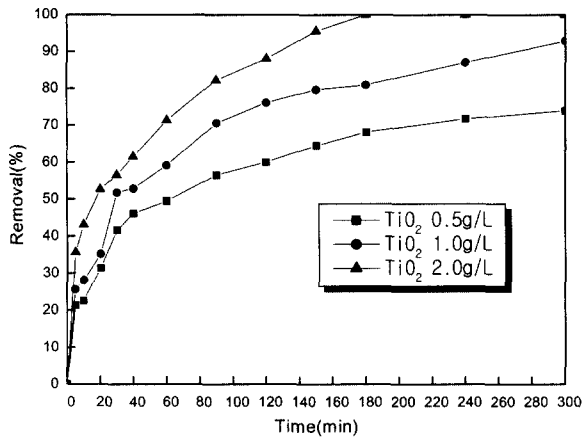
이 TiO₂ 광촉매량이 증가함에 따라서 페놀의 분해효율이 증가하는 것으로 나타났다. 이러한 현상은 TiO₂ 함량이 늘어남에 페놀을 흡착할 수 있는 흡착점의 증가는 물론 OH 라디칼 산화제의 생성량이 증가에 의한 동시효과에 기인한 것으로 여겨진다.

초기반응 속도상수를 구하여 도시한 결과 Fig. 4(b)와 같이 나타났으며, TiO₂ 주입량변화에 따른 초기분해속도상수 k값은 0.5 g/L, 1.0 g/L, 2.0 g/L일 때 각각 0.048min⁻¹, 0.059min⁻¹, 0.089min⁻¹로 나타나, TiO₂의 주입량이 증가함에 따라 초기분해속도상수 k값은 선형적으로 증가하는 형태를 나타내고 있다. 따라서, 본 연구의 실험결과 TiO₂ 주입량이 2 g/L일 때 가장 높은 제거효율을 나타내었다.

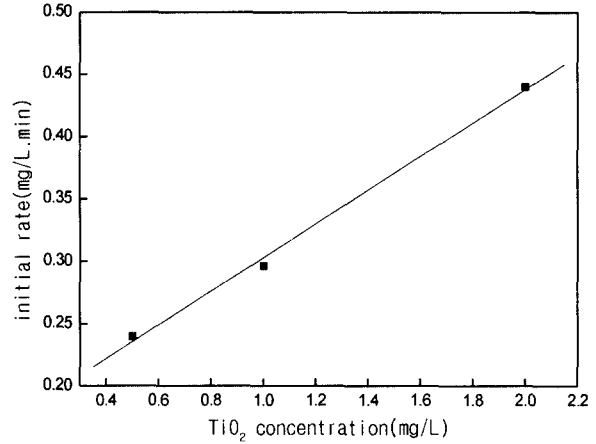
3.4. H₂O₂ 농도변화에 따른 페놀의 제거경향

H₂O₂ 농도변화에 따른 제거경향을 알아보기 위하여 TiO₂ 2 g/L, 유량 9.65 m³/m² · day, pH 7, 페놀 농도를 10 mg/L로 고정시킨 후 H₂O₂농도를 20 mg/L, 50 mg/L, 100 mg/L로 변화시켜 실험을 수행하였다. Fig. 5(a)는 H₂O₂ 농도변화에 따른 페놀의 제거효율을 나타낸 것으로, H₂O₂ 주입량이 증가할수록 페놀의 분해효율이 증가하는 것으로 나타났다. 초기반응 시간 5분일 때 H₂O₂ 농도 100 mg/L 주입시 촉매가 없는 경우보다 약 2배정도 높은 제거효율을 나타내었다. 이는 반응 (1), (2), (3)과 같이 H₂O₂ 주입시 O₂와 반응 하여 OH라디칼을 생성하여 광촉매 반응속도를 증가시켜 페놀의 분해효율이 증가하는 것으로 사료된다 (김 등, 2001).



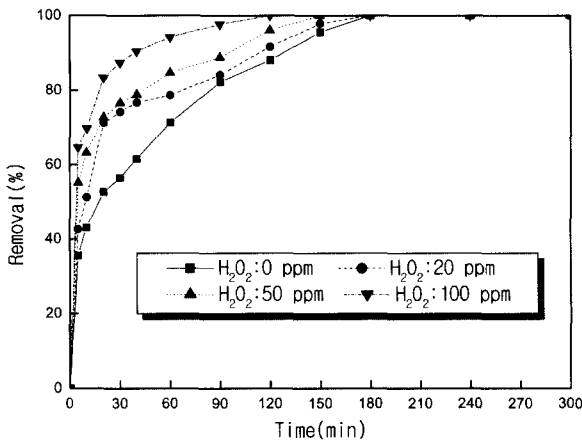


(a) Removal efficiencies

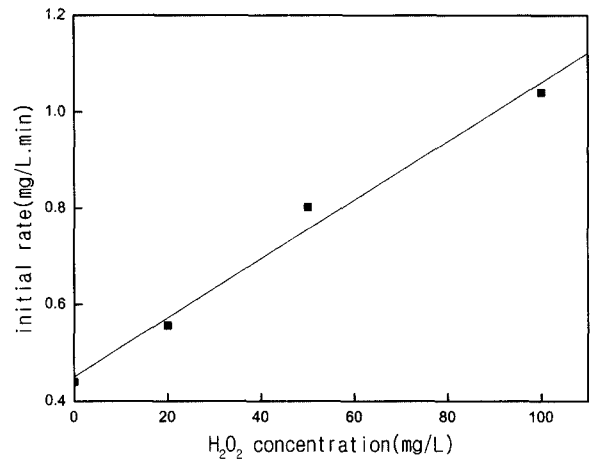


(b) Initial rate constant

Fig. 4. Removal of phenol with various TiO₂ concentrations. (flow rate=9.65 m³/m² · day, phenol=10mg/L, pH=7, UV lamp=10×20W)

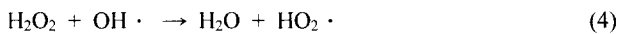


(a) Removal efficiencies



(b) Initial rate constant

Fig. 5. Removal of phenol with various H₂O₂ concentrations. (TiO₂=2g/L, flow rate=9.65 m³/m² · day, phenol=10mg/L, pH=7, UV lamp=10×20W)



그러나 H₂O₂의 농도가 증가함에 따라 페놀의 분해효율이 지속적으로 비례하여 증가하지 않았다. 이는 반응식 (4)와 같이 적정량 이상의 H₂O₂가 투입될 경우 오히려 OH라디칼을 소모하기 때문에 페놀의 제거효율이 H₂O₂의 농도에 비례하여 증가하지는 않는 것으로 사료된다.

Fig. 5(b)는 H₂O₂농도변화에 따른 초기반응속도를 나타낸 것으로, 페놀의 제거효율은 계속적으로 증가하지 않은 반면 초기반응속도상수 k값은 H₂O₂의 농도가 증가할수록 선형적으로 증가하는 것으로 나타나 페놀의 초기반응속도는 H₂O₂의 농도에 비례하는 것으로 판단된다.

3.5. 유량변화에 따른 페놀의 제거경향

유량변화에 따른 제거경향을 알아보기 위하여 TiO₂ 2 g/L, pH 7, 페놀 농도를 10 mg/L로 고정시킨 후 유량을

2.45 m³/m² · day, 4.75 m³/m² · day, 9.65 m³/m² · day, 23.04 m³/m² · day으로 변화시켜 실험을 수행하였다. 유량에 따른 페놀의 제거경향은 Fig 6과 같다. 유량이 증가함에 따라 제거효율은 증가하였으며, 9.65 m³/m² · day과 23.04 m³/m² · day의 조건에서 페놀 제거효율이 유사하게 나타나 유량은 9.65 m³/m² · day가 최적 조건임을 알 수 있었다. 유량이 4.75 m³/m² · day 이하일 경우 photoreactor에 장시간 체류하여 석영관 재질의 광반응 칼럼에 TiO₂현탁액의 코팅으로 석영관의 자외선 투과율이 낮아져 페놀의 제거효율이 감소하는 것으로 판단된다.

3.6. 자외선의 세기에 따른 페놀의 제거경향

자외선의 세기에 따른 제거경향을 알아보기 위하여 TiO₂ 2 g/L, 유량 9.65 m³/m² · day, pH 7, 페놀 농도를 10 mg/L로 고정시킨 후 UV lamp의 개수를 2, 4, 6, 8과 10개로 변화시켜 실험을 수행하였으며, 그 결과는 Fig. 7(a)와 같다.

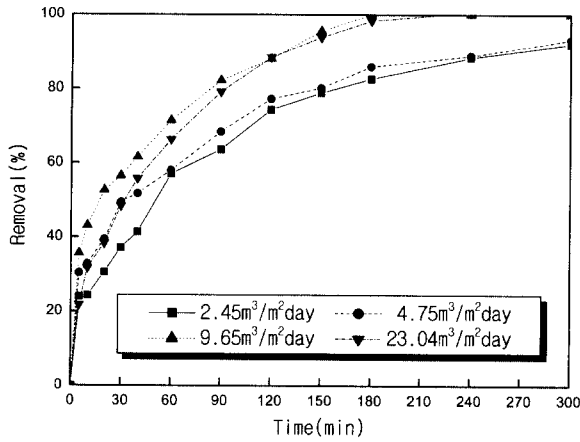


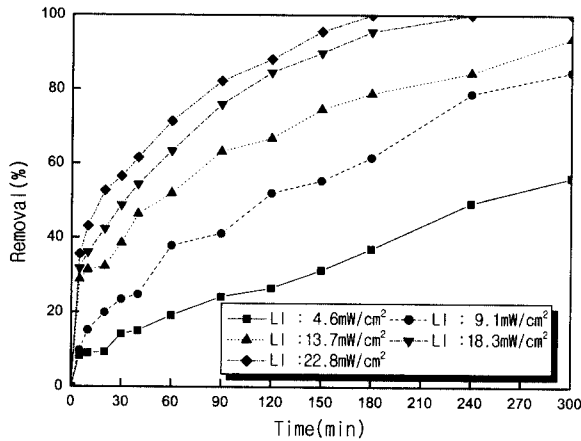
Fig. 6. Removal of phenol with various flow rate.
($TiO_2=2g/L$, phenol= $10mg/L$, pH=7, UV lamp= $10\times 20W$)

광세기는 UV lamp의 광세기를 photoreactor의 면적으로 나누어 계산하였다. 반응시간 240분 후의 제거효율은 광세기

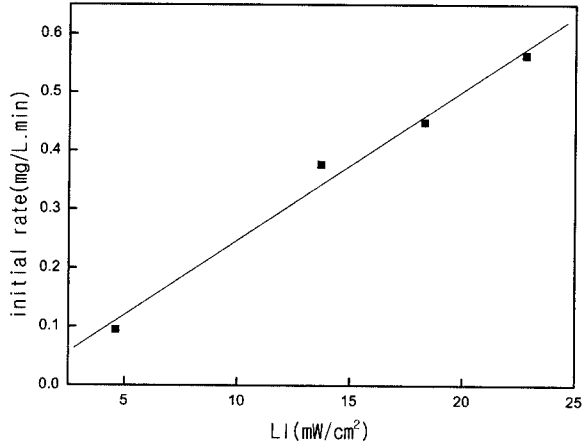
가 $18.3 mW/cm^2$ (UV lamp 8개)이상에서는 100%제거되었으나, $13.7 mW/cm^2$ (UV lamp 6개)에서 84.4%, $9.1mW/cm^2$ (UV lamp 4개)에서 78.8%, $4.6 mW/cm^2$ (UV lamp 2개)에서 49.3%의 페놀이 제거되는 것으로 나타났다. 실험결과 자외선의 세기가 증가할수록 페놀의 제거효율은 증가하는 것으로 나타났다. 또한 Fig. 7(b)와 같이 광세기변화에 따른 초기속도상수 k값은 광세기(mW/cm^2)에 비례하는 것으로 나타나, Herrmann 등(1998)이 제시한 $25mW/cm^2$ 이하에서의 반응속도는 광세기의 제공근에 비례하지 않고 광세기에 비례하여 증가한다고 보고한 것과 일치하였다. 이는 본 연구의 조건에서 광촉매반응이 전자·정공 재결합에 의해 제한되고 있지 않음을 보여주고 있다.

3.7. 재생 TiO_2 사용에 따른 페놀의 제거경향

재생 TiO_2 사용에 따른 페놀의 제거경향을 알아보기 위하여 유량 $9.65 m^3/m^2 \cdot day$, pH 7, 페놀 농도를 $10 mg/L$ 로 고정시킨 후 1차 실험에 사용한 TiO_2 를 회수하여 건조시켜

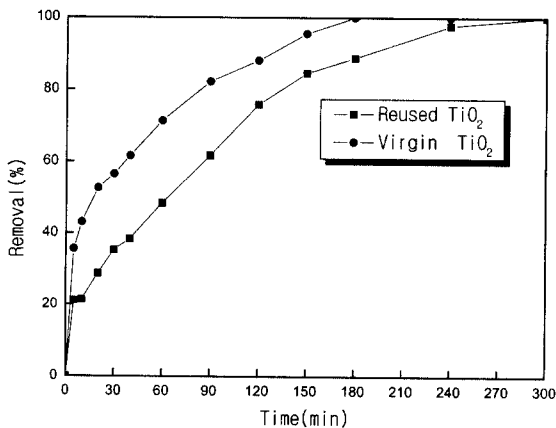


(a) Removal efficiencies

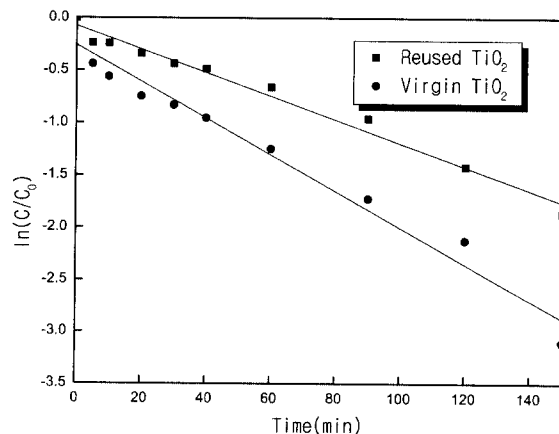


(b) Initial rate constant

Fig. 7. Removal of phenol with various light intensities(LI).
($TiO_2=2g/L$, flow rate= $9.65 m^3/m^2 \cdot day$, phenol= $10mg/L$, pH=7)



(a) Removal efficiencies



(b) Initial rate constant

Fig. 8. Removal of phenol with reused TiO_2 .
($TiO_2=2g/L$, flow rate= $9.65 m^3/m^2 \cdot day$, phenol= $10mg/L$, pH=7, UV lamp= $10\times 20W$)

실험을 수행하였으며, 그 결과는 Fig. 8(a)와 같다. 반응시간 180분 후의 제거효율을 살펴보면 일반 TiO₂를 사용하였을 때 100%의 제거효율을 보인 반면 재생 TiO₂를 사용하였을 때는 88.7%로 약 12%의 제거효율이 감소하는 것으로 나타났으나, 반응시간 300분 이후에는 재생 TiO₂ 역시 100%의 제거효율을 나타내었다. 재생 TiO₂는 Fig. 8(b)과 같이 반응속도는 약 2배 감소하는 것으로 나타났다. 재생 TiO₂를 사용시 반응속도는 감소하였지만, 충분한 반응 시간 이후에는 페놀의 안정적인 제거효율을 나타내었다. 이는 구리의 광환원 제거에서 8번 재사용에도 TiO₂의 광촉매능의 감소는 관찰되지 않았다는 연구발표(Foster et al., 1993)와는 다소 차이가 있어, 증감속과 유기물질의 차이에 대한 좀더 명확한 규명을 위해 추후 반복적인 실험이 필요한 것으로 나타났다.

4. 결론

본 연구에서는 페놀의 농도, pH, H₂O₂ 주입량, TiO₂ 광촉매 주입량, 빛의 세기 등을 변화시켜 TiO₂ 광촉매반응에 의한 페놀의 처리효율에 미치는 영향을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 페놀의 제거효율은 페놀의 농도가 증가함에 따라 감소하였으며, 초기속도 상수 또한 감소하는 것으로 나타나 페놀의 초기분해속도는 초기농도에 영향을 받는 것으로 나타났다.
2. pH 변화에 따른 페놀의 제거효율에 대한 초기반응속도는 pH 7 조건에 가장 높게 나타나 중성영역이 페놀의 제거에 관한 최적조건임을 알 수 있었다.
3. TiO₂ 주입량 및 H₂O₂ 농도 변화에 따른 초기분해속도상수는 TiO₂의 주입량 및 H₂O₂ 농도가 증가함에 따라 선형적으로 증가하는 것으로 나타났다.
4. 유량이 4.75 m³/m²·day 이하일 경우 광반응 칼럼에 TiO₂현탁액의 코팅으로 석영관의 자외선 투과율이 낮아져 페놀의 제거효율이 감소하는 것으로 사료되며, 재생 TiO₂ 사용시 반응속도는 감소하였지만 충분한 반응 시간 이후에는 페놀의 안정적인 제거효율을 나타내었다.
5. 본 연구의 조건인 25 mW/cm²이하에서는 광촉매반응이 전자·정공 재결합에 의해 제한되고 있지 않아 자외선의 세기가 증가할수록 페놀의 제거효율은 광세기의 제공근에 비례하지 않고 광세기에 비례하여 증가하는 것으로 나타났다.

사 사

본 연구는 한국과학재단 목적기초연구(R-01-2002-000-00305-0) 지원의 일부로 수행된 연구이며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

- 강준원, 박훈수, 최광호, 이산화티타늄 광촉매에서의 광분해 반응에 의한 유기물 제거에 관한 연구, *대한환경공학회지*, **17**(3), pp. 283-294 (1995).
- 김태민, 김성준, 이태희 광촉매 현탁식 UV/TiO₂/H₂O₂ 시스템을 이용한 페놀의 분해, *대한환경공학회지*, **23**(3), pp. 393-406 (2001).
- 신인수, 최봉중, 이승목, 양재규, TiO₂ 광촉매반응을 이용한 구리함유 폐수처리 연구, *대한환경공학회지*, **25**(10), pp. 1255-1232 (2003).
- 이건, 이상준, 이종근, 토양에서 분리된 Phenol 분해세균의 수치분류, *산업미생물학회지*, **19**(6), pp. 624-630 (1991).
- 최석순, 염승호, 차형준, Fenton 처리에 의한 페놀의 분해 특성, *대한위생학회지*, **2**(2), pp. 29-35 (1997).
- Foster, N.S., Noble, R.D., Koval, C.A., Reversible Photo-reductive Deposition and Oxidative Dissolution of Copper Ions in Titanium Dioxide Aqueous Suspensions, *Environ Sci. Technol.*, **27**(2), pp. 350-356 (1993).
- Herrmann, J. M., Jean, D., Pierre, P., Sixto, M. and Julian, B., TiO₂-based Solar Photocatalytic Detoxification of Water Containing Organic Pollutants: Case Studies of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid(2,4-D) and Benzofuran, *Applied Catalysis B: Env.* **17**, pp. 15-23 (1998).
- O'shea, K. E. and Cardona, C., The Reactivity of Phenol in Irradiated Aqueous Suspensions of TiO₂ Mechanistic Changes as a Function of Solution pH, *J. Photoche.. Photobiol.*, **91**, pp. 67-72 (1995).
- Venkataadri, R. and Peters, R. W., Chemical Oxidation Technologies, Ultraviolet Light/Hydrogen Peroxide, Fenton's Reagent and Titanium Dioxide Assisted Photocatalysis, *Haz. Waste & Haz. Mater.*, **10**(2), pp. 107-149 (1993).
- Yang, R. and Humphrey, A. E., Dynamic and Steady State Studies of Phenol Biodegradation in Pure and Mixed Cultures, *Biotechnol. Bioeng.*, **17**(2), pp. 1211-235 (1975).
- Zilli, M., Converti, A., Lodi, A., Del Borghi, M. and Ferraiolo, G., Phenol Removal from Waste Gases with a Biological Filter by Pseudomonas Putida, *Biotechnol. Bioeng.*, **41**(1), pp. 693-699 (1993).