

순환식 반응기에서 TiO_2 광촉매를 이용한 Chromium(VI)의 제거에 미치는 영향인자에 대한 연구

김현용 · 조일형 · 이소진 · 기원주 · 이홍근
서울대학교 보건대학원

A Study on the Factors Affecting Removal of Chromium(VI) Using TiO_2 Photocatalyst in a Circular Type Reactor

Hyun Yong Kim, Il Hyoung Cho, So Jin Lee, Won Ju Ki and Hong Keun Lee
Graduate School of Public Health, Seoul National University

ABSTRACT

This study was carried out the removal of Cr(VI) which was known to the toxic pollutant in industry using the process of UV and TiO_2 photocatalyst in a circular type reactor. In this experiment, the series of photocatalytic process for the removal of Cr(VI) has been selected as a model reaction in a circular type reactor in order to obtain the basic data on the influence of various experimental parameters such as circulation flow rate, pH of solution, initial Cr(VI) concentration, TiO_2 dosage, and salicylic acid concentration. The results of this study were as follows; 1. With both UV light illumination and TiO_2 present, Cr(VI) was more effectively eliminated than with either UV or TiO_2 alone. 2. As the circulation flow rate of solution increased, the removal efficiency of Cr(VI) was increased. However, over 2.4 l/min of circulation flow rate, the efficiency was limited. 3. An increase in the photocatalytic removal of Cr(VI) was noticed with decreasing pH. 4. An increase in the photocatalytic removal of Cr(VI) was noticed with decreasing Initial Cr(VI) concentration and first order kinetics was observed from the result at different initial concentration of Cr(VI). 5. Photocatalytic removal efficiency of Cr(VI) increased with increasing TiO_2 dosage. However, over 1.0 g/l of TiO_2 dosage, the efficiency reached a plateau. 6. As low concentration of salicylic acid were added, there was an increase in the removal efficiency of Cr(VI). However, over 300 mg/l of salicylic acid, the efficiecy was decreased. It was found that application of photocatalysis to water treatment that contains both Cr(VI) and salicylic acid was possible.

Keywords : Photocatalytic removal, TiO_2 , Cr(VI), Salicylic acid, UV

I. 서 론

급속한 각종 산업의 발달로 인하여 여러 유해물질이 환경오염 문제를 심화시키고 있으며, 그 중에 특히, 중금속은 생물체에 축적되어 형태적, 생리적 부작용을 초래하는 것으로 알려져 있다.^{1,2)} 특히, 피혁제조공업, 전기도금공업, 염색공업, 석유정제공업, 석유화학공업 등 다양한 산업폐수에서 발생되는 Cr(VI)은 미생물에 대해 독성이 있고, 돌연변이를 유발할 뿐만 아니라 사람에 대해서는 피부를 자극하고, 호흡기계통의 장애를 유발하며, 간에 대한 발암물질로 알려져 있다.^{3,4)}

Cr(VI)에 대한 처리기법으로는 화학 및 생물학적 환원, 이온교환, 흡착 등 다양한 방법이 이용되고 있으나 이러한 대부분의 공정은 에너지와 비용측면의 효율성과 부산물 재처리 등의 문제점을 안고 있는 것으로 알-

려져 있으며,^{3,6)} 이를 극복하기 위한 대안으로서 광촉매 반응을 이용한 Cr(VI) 제거에 관한 연구가 활발히 이루어지고 있다.^{7,8)}

광촉매반응은 빛에너지를 화학에너지로 전환시켜 화학반응에 이용하는 반응으로서, TiO_2 와 같은 광촉매 표면에 띠간격(band gap)보다 큰 에너지를 조사시키게 되면 가전자대(valance band)에 있는 전자는 전도대(conduction band)로 전이되고 가전자대에는 정공(positive hole)⁹⁾ 생성되며, 이렇게 생성된 전자와 정공은 광촉매의 표면으로 확산, 이동하게 된다. 수중에 Cr(VI)과 같은 금속이온과 산소가 존재하는 경우 전도대의 전자는 금속이온과 산소를 표면에 흡착한 후 금속이온을 환원시키거나 superoxide radical을 생성하게 되며, 가전자대의 양공은 물분자와 반응하여 OH radical을 생성하여 광촉매 입자 표면에 흡착되어 있는

유기물을 산화시키게 된다. 이 때 반응에 참여하지 않는 전자와 정공은 재결합하게 되며, 이 반응은 광촉매 반응의 효율을 저하시키는 중요한 요인으로 작용하게 된다.^{9,13)}

본 연구는 수중에 존재하는 Cr(VI)의 처리방안으로서 순환식 반응기를 이용한 TiO₂ 광촉매반응의 적용 가능성과 용액의 순환 유속, pH, Cr(VI) 농도, TiO₂ 첨가량 등의 적정 처리조건을 제시하고 Cr(VI)의 처리에 미치는 유기물질의 영향을 평가할 목적으로 수행하였다.

II. 실험장치 및 방법

1. 실험 장치

본 연구에서 이용한 순환식 반응기는 Fig. 1에 나타낸 바와 같이 반응기컬럼, 자외선램프, 자외선램프고정판 등으로 구성된 반응기와 용액저장조, 교반기, 펌프 등으로 이루어졌다. 또한 용액저장조의 반응용액은 정량펌프(Master Flex 7592-50, Cole-Parmer Instrument Co.)를 이용하여 반응기컬럼에 유입되도록 하였으며, 반응기컬럼 유출부에서 나오는 반응용액은 3방 밸브(3-way valve)를 이용하여 시료 채취와 용액 저장조로의 이송이 가능하도록 하였다.

반응기컬럼은 용량이 0.44 l(20 mm(직경)×1200 mm(길이))×2 mm두께인 자외선이 투과 가능한 파이렉스(pyrex) 재질의 원형관으로서 자외선램프의 중앙에 설치하였으며, 반응기컬럼과 자외선램프 사이의 거리는 78 mm이었다. 광원은 315~400 nm의 파장영역과 368 nm에서 중심파장을 가지는 직경 32 mm, 길이 1200 mm인 40W 자외선램프(blacklight blue lamp: Sankyo Electrics Co., F40T10) 4개를 사용하였으며, 반응기컬럼 중앙에서 측정한 자외선램프 1개의 세기는

1.2 mW/cm²(UVX Digital Radiometer, UVP INC.)이었다. 자외선램프는 자외선이 외부로 반사되는 것을 차단하고 반응기컬럼 전 영역에 자외선이 균일하게 조사될 수 있도록 직경 50 mm, 길이 145 mm, 두께 3 mm인 아크릴 자외선램프고정판의 내벽에 고정하였다.

3 l 용량의 용액저장조는 상부를 개방하여 공기에 노출되도록 하였으며, 하단에는 교반기를 설치하여 반응용액의 균질상태를 유지하도록 하였다.

2. 시약

본 연구의 시료는 Cr(VI)이 포함된 중크롬산칼륨($K_2Cr_2O_7$, Shinyo Pure Chemicals Co., Ltd) 1 g을 중류수 1 L에 녹여 1000 mg/L의 표준용액을 조제하여 사용하였으며, salicylic acid는 시판용 salicylic acid ($C_7H_6O_3$, Acros Organics) 1 g을 0.1 N NaOH 20 mL에 녹인 후 중류수를 가하여 1000 mg/L의 표준용액을 만들어 사용하였다. 광촉매로 사용한 분말 이산화티타늄(TiO_2 powder, Degussa Chemical Co. P-25)은 특별한 처리없이 사용하였다.

3. 실험 방법

1) 바탕실험

바탕실험은 순환식 반응기에서 Cr(VI) 수용액에 자외선만을 조사한 경우, TiO_2 만을 첨가하여 흡착한 경우, TiO_2 에 자외선을 조사한 경우 등에 대한 것으로 각각 90분 동안 수행하였다.

Cr(VI) 수용액에 자외선만을 조사한 광화원 실험은 1000 mg/L의 Cr(VI) 및 salicylic acid 표준용액으로 농도가 각각 50 mg/L와 30 mg/L 되도록 조정한 1 l 반응용액을 0.1 N HNO₃와 0.1 N NaOH를 이용하여 pH 7로 조절한 후 자외선램프 4개를 사용하여 4.8 mW/cm²의 자외선이 반응기컬럼에 조사되도록 하였으며, 정량펌프로 반응용액의 순환유속이 0.4 l/min이 되도록 하여 실험하였다. Cr(VI) 수용액에 TiO_2 만을 첨가한 광촉매흡착 실험은 광화원 실험에서와 동일하게 Cr(VI) 농도, salicylic acid 농도, pH 등을 조절하고, 반응용액 중의 TiO_2 량이 1 g/L 되도록 첨가한 후 광화원 실험과 동일한 순환유속에서 실시하였다. 또한 TiO_2 에 자외선을 조사한 광촉매반응 실험은 광흡착 실험에서와 동일하게 Cr(VI) 농도, salicylic acid 농도, pH, TiO_2 첨가량 등을 조절하고 자외선램프 4개에 전원을 연결한 후 광화원 실험과 동일한 순환유속으로 실시하였다.

일정 시간 간격으로 채취한 Cr(VI) 시료는 membrane filter(pore size; 0.2 μm, Advantec MFS, INC.)로 여과하여 혼탁액으로부터 TiO_2 입자를 분리한 후

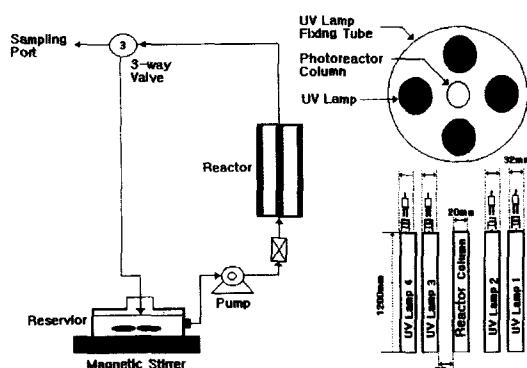


Fig. 1. Schematic diagram of the circular type photocatalytic reactor system.

standard method⁹ colorimetric method¹⁰ 준하여 UV-Vis spectrometer(UV-1201, Shimadzu Co.)를 사용하여 540 nm에서 흡광도를 측정하여 분석하였다.¹⁴⁾

2) 반응용액 순환유속의 영향

순환식 반응기에서 반응용액의 순환유속에 따른 영향을 알아보기 위한 실험은 Cr(VI) 농도 50 mg/l, salicylic acid 농도 30 mg/l, pH 7 등으로 조정한 1 l 반응용액에 TiO₂량이 1 g/가 되도록 첨가한 후 자외선 램프 4개에 전원을 연결하고 순환유속을 0.4, 0.8, 1.2, 1.6, 2, 2.4, 3, 3.5, 4, 4.5, 5 l/min 등으로 변화시키면서 90분 동안 수행하였으며, 바탕실험과 동일한 방법으로 분석하였다.

3) pH의 영향

pH에 따른 영향을 알아보기 위한 실험은 Cr(VI) 농도 50 mg/l, salicylic acid 농도 30 mg/l 등으로 조정하고 pH를 2, 3, 4, 5, 6, 7, 10 등의 범위로 변화시킨 1 l 반응용액에 TiO₂량이 1 g/가 되도록 첨가한 후 자외선램프 4개에 전원을 연결하고 순환유속을 2.4 l/min으로 조절하여 90분 동안 수행하였으며, 바탕실험과 동일한 방법으로 분석하였다.

4) Cr(VI) 농도의 영향

Cr(VI) 농도의 영향을 알아보기 위한 실험은 10, 30, 50, 70, 100, 150, 200 mg/l 등의 Cr(VI) 농도와 30 mg/l의 salicylic acid 농도, pH 3 등으로 조정한 1 l 반응용액에 TiO₂량이 1 g/가 되도록 첨가한 후 자외선램프 4개에 전원을 연결하고 순환유속을 2.4 l/min으로 조절하여 90분 동안 수행하였으며, 바탕실험과 동일한 방법으로 분석하였다.

5) 광촉매량의 영향

광촉매량의 영향을 알아보기 위한 실험은 Cr(VI) 농도 50 mg/l, salicylic acid 농도 30 mg/l, pH 3 등으로 조정한 1 l 반응용액에 TiO₂량이 0.3, 0.5, 1, 1.5, 2, 3 g/가 되도록 첨가한 후 자외선램프 4개에 전원을 연결하고 순환유속을 2.4 l/min으로 조절하여 90분 동안 수행하였으며, 바탕실험과 동일한 방법으로 분석하였다.

6) salicylic acid 농도의 영향

유기물로서 salicylic acid 농도의 영향을 알아보기 위한 실험은 50 mg/l의 Cr(VI) 농도와 10, 30, 50, 100, 150, 200, 500 mg/l 등의 salicylic acid 농도, pH 3 등으로 조정한 1 l 반응용액에 TiO₂량이 1 g/가 되도록 첨가한 후 자외선램프 4개에 전원을 연결하고 순환유속을 2.4 l/min으로 조절하여 90분 동안 수행하였다.

Cr(VI) 농도는 바탕실험에서와 동일한 colorimetric method로 분석하였으며, salicylic acid 농도는 TOC analyzer(TOC 5000A, Shimadzu Co.)로 측정하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 바탕실험

광원원, 광촉매흡착, 광촉매반응 등에 의한 Cr(VI)의 제거특성을 알아보기 위한 바탕실험 결과는 Fig. 2와 같다.

순환식 반응기에서 Cr(VI) 수용액에 90분 동안 자외선만을 조사하여 광원원 실험을 수행한 결과 Cr(VI)의 농도는 거의 변화가 없었으며, TiO₂만을 넣은 상태에서 광촉매에 의한 흡착 실험을 실시한 결과 Cr(VI)은 46.6%가 제거되었다. 그러나 Cr(VI) 수용액에 광촉매인 TiO₂를 첨가하고 자외선을 조사한 광촉매작용 실험을 실시한 결과 Cr(VI)은 74.7%가 제거되는 것으로 나타났다.

바탕실험 결과로부터 광촉매반응에 의한 Cr(VI)의 제거가 광원원 및 광촉매흡착 보다 효과적일 뿐만 아니라 Cr(VI) 제거를 위하여 적용 가능하다는 것을 알 수 있었으며, 이러한 결과는 TiO₂에 자외선을 조사하여 생성된 전도대의 전자가 Cr(VI)을 Cr(III)로 환원시키기 때문인 것으로 판단된다.

2. 반응용액 순환유속의 영향

순환식 반응기에서 광촉매작용에 대한 반응용액의 순환유속이 Cr(VI)의 제거에 미치는 영향을 조사한 결과는 Fig. 3과 같다.

반응용액의 순환유속에 따른 Cr(VI)의 제거효율은 순환유속을 0.4 l/min에서 2.4 l/min로 증가시켰을 때 74.7%에서 83.1%로 향상되는 것으로 나타났으며, 2.4 l/min 이상에서는 큰 변화를 보이지 않는 것으로 나타났다.

반응용액의 순환유속을 증가시킴에 따라 Cr(VI)의 제거효율이 향상되는 것은 초기 순환유속이 0.4 l/min인 경우에 반응용액이 반응기컬럼을 1차 순환하고 용액저장조에 돌아오는 데 걸리는 시간이 약 150초가 소요되

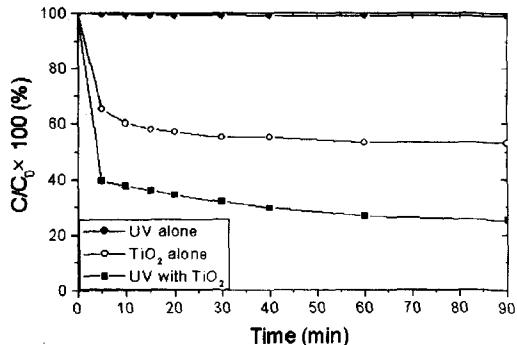


Fig. 2. Removal of Cr(VI) by UV alone, TiO₂ alone, and UV with TiO₂.

며, 2.4 l/min인 경우에는 약 25초, 실험에서 실시한 최대 순환유속인 5 l/min인 경우에는 약 12초가 소요되기 때문에 용액의 순환유속을 증가시킬수록 일정 시간 동안 자외선에 조사되는 TiO₂량이 많아지고 Cr(VI)과 TiO₂의 혼합이 활발해짐에 따라 Cr(VI)과 TiO₂의 접촉 기회가 증가하여 활발한 광촉매반응이 일어났기 때문에 판단되며, 이는 김^[11]의 실험에서 얻은 결과와 유사하였다. 그러나 반응용액의 순환유속이 2.4 l/min 이상인 경우에 Cr(VI)의 제거속도에 큰 변화가 없는 것은 광 에너지를 적절히 흡수할 수 있을 정도의 광촉매가 용액 중에 존재하지 않기 때문인 것으로 판단된다.

3. pH에 의한 영향

광촉매반응에서 pH가 Cr(VI)의 제거에 미치는 영향을 알아보기 위한 실험 결과는 Fig. 4와 같다.

Fig. 4에서 보는 바와 같이 pH 10인 경우에는 90분간의 반응시간 동안 48.4%의 Cr(VI)이 제거되었으며, pH를 7에서 3으로 감소시킴에 따라 Cr(VI)의 제거효율이 83.1%에서 96.6%로 증가하는 것으로 나타났다. 또한 pH 2인 경우에는 실험 시작 30분만에 반응용액 중

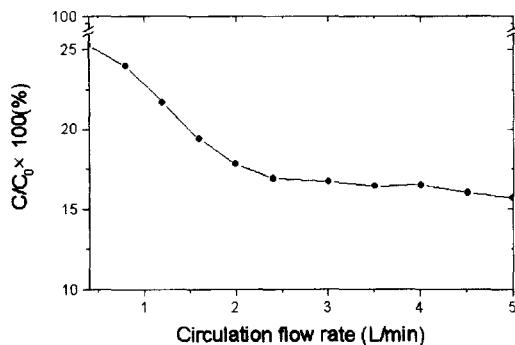


Fig. 3. Effect of circulation flow rate on the photocatalytic reduction of Cr(VI).

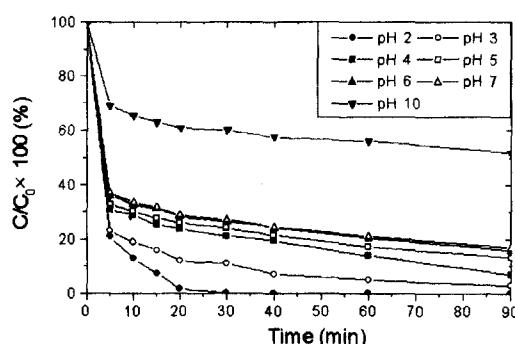
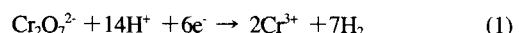


Fig. 4. Effect of pH on the photocatalytic reduction of Cr(VI).

의 거의 모든 Cr(VI)이 제거되는 것으로 나타났다. 따라서 TiO₂ 광촉매반응에서 Cr(VI)의 제거효율은 pH를 감소시킴에 따라 향상됨을 알 수 있었다.

ZnO를 이용하여 Cr(VI)의 광촉매활원을 연구한 Khalil 등^[3]과 TiO₂를 이용하여 다양한 중금속의 처리를 연구한 Pairie 등^[10]은 본 연구에서와 유사한 결과를 발표하였다. 특히, Prairie 등^[10]은 중성에서부터 낮은 pH 범위에서 수용액 중의 Cr(VI)은 중크롬산이온(Cr₂O₇²⁻) 상태로 존재하며 식 (1)의 반응에 의하여 Cr(III)으로 환원된다고 하였으며, 또한 이러한 반응은 양성자(proton)를 필요로 하기 때문에 pH가 낮을수록 빨리 진행된다고 보고하였다. 또한 Khalil 등^[3]은 자외선이나 가시광선이 조사되는 상황에서 생성된 ZnO 전도대에 있는 전자에 의하여 Cr(VI)은 Cr(III)으로 광촉매반응에 의해 환원된다고 보고하였다.



4. Cr(VI) 농도의 영향

반응용액 중의 Cr(VI) 초기농도가 광촉매반응에 미치는 영향을 알아보기 위한 실험 결과는 Fig. 5 및 6과 같다.

Fig. 5의 결과에서 Cr(VI)의 초기농도가 10 mg/L와 30 mg/L인 경우에는 실험 시작 40분과 90분만에 반응용액 중의 Cr(VI)이 거의 모두 제거되는 것으로 나타났으며, 초기농도를 50 mg/L에서 200 mg/L로 증가시킨 경우에는 Cr(VI)의 제거효율이 96.6%에서 19.2%로 감소하는 것으로 나타났다. 따라서 Cr(VI)의 초기농도가 증가 할수록 제거효율은 감소됨을 알 수 있었다.

또한 초기농도 변화에 따른 Cr(VI)의 제거양상을 나타낸 Fig. 6에서 제거분율의 log값과 시간간의 관계가 초기농도에 따라 거의 직선적으로 변함에 따라 광촉매

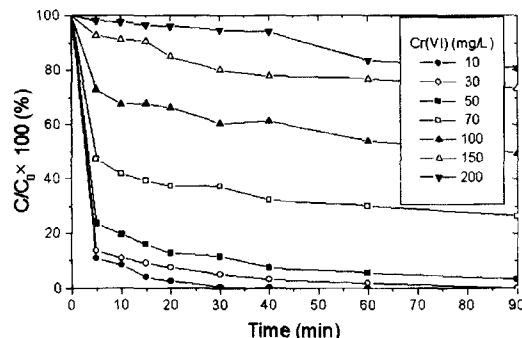


Fig. 5. Effect of initial Cr(VI) concentration on the photocatalytic reduction of Cr(VI).

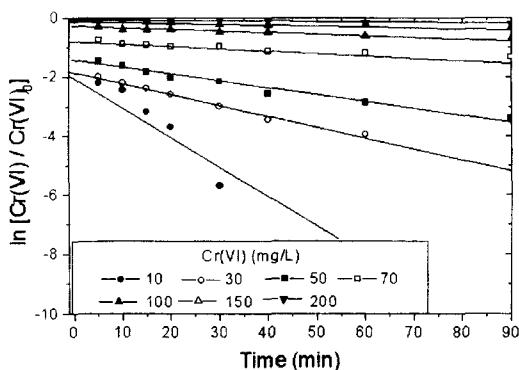


Fig. 6. Effect of initial Cr(VI) concentration on the rate of photocatalytic reduction of Cr(VI).

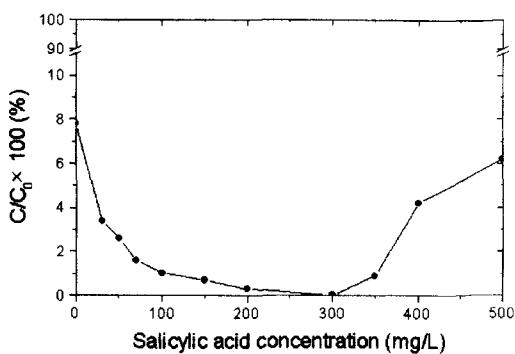


Fig. 8. Effect of salicylic acid concentration on the photocatalytic reduction of Cr(VI).

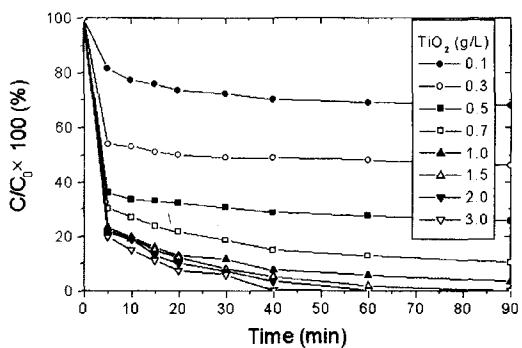


Fig. 7. Effect of TiO₂ dosage on the photocatalytic reduction of Cr(VI).

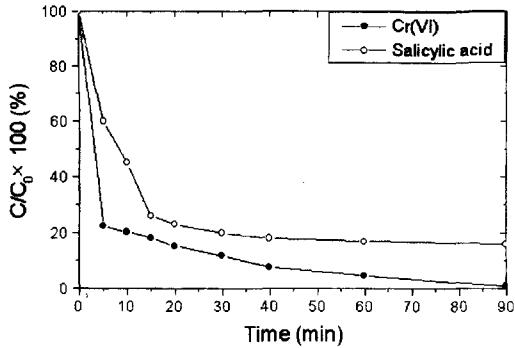


Fig. 9. Photocatalytic removal ratio in mixed solution of salicylic acid (100 mg/l) and Cr(VI) (50 mg/l).

반응에 의한 Cr(VI)의 제거반응이 1차반응속도식(first order kinetics)을 따르고 있음을 알 수 있었으며, 이러한 결과는 ZnO를 이용한 Cr(VI)의 광촉매활성 연구에서 식 (2)을 제시한 Deng 등⁷⁾의 보고와 부합하였다.

$$\frac{d[Cr^{VI}]_{aq}}{dt} = k_{obs}[Cr^{VI}]_{aq} \quad (2)$$

5. 광촉매량의 영향

광촉매반응에서 광촉매량이 Cr(VI)의 제거에 미치는 영향을 알아보기 위하여 광촉매로서 가장 널리 사용되고 있는 TiO₂의 양을 변화시키면서 실험한 결과는 Fig. 7과 같다.

TiO₂를 0.1 g/l를 첨가한 경우에는 반응용액 중의 Cr(VI)이 32.0%가 제거되었으며, 0.3 g/l에서 1 g/l로 TiO₂ 첨가량을 증가시킴에 따라 Cr(VI)의 제거효율은 53.7%에서 96.6%로 향상되었다. 또한 TiO₂를 1.5, 2, 3 g/l를 첨가한 경우에는 각각 실험시작 90분, 60분, 40분만에 거의 모든 Cr(VI)이 제거되는 것으로 나타났다.

본 실험 결과에서 TiO₂ 첨가량이 1.0 g/l이상인 경우에는 Cr(VI)의 제거효율의 증가가 둔화되는 것으로 나타났으며, 이와 유사한 결과를 보고한 김¹⁰⁾과 Huang 등¹⁵⁾은 광촉매가 광 에너지를 완전히 흡수할 수 있을 때까지는 광촉매량의 증가에 따라 반응속도도 증가하지만 그 이상의 광촉매량에서는 광촉매 자체가 광촉매 표면에 도달하는 광에너지를 차단하는 효과(shielding effect)에 의한 것으로서 해석하였다.

6. Salicylic acid 농도의 영향

광촉매작용에 의한 Cr(VI) 제거시 자연적으로 유기물이 함께 존재하는 경우에 대한 광촉매작용의 적용 가능성을 알아보기 위하여 유기물질로서 salicylic acid의 농도를 조절하면서 실험한 결과는 Fig. 8 및 9와 같다.

salicylic acid의 농도를 변화시키면서 90분간 실험한 Fig. 8의 결과에서 salicylic acid를 첨가하지 않은 경우에는 Cr(VI)의 92.2%가 제거되는 것으로 나타났으며, 농도를 0에서 300 mg/l로 증가시킨 경우에는 제거효율

이 96.6%에서 99.9%로 향상되는 것으로 나타났다. 그러나 300 mg/l 이상의 농도에서는 제거효율이 점차적으로 감소하였으며, 500 mg/l의 salicylic acid 농도에서는 93.8%의 Cr(VI)이 제거되는 것으로 나타났다.

본 실험에서와 유사한 결과를 발표한 Huang 등^[5]과 Praire 등^[10]은 일정 수준의 농도에서는 salicylic acid가 정공소비제(hole scavenger)로서 작용하여 전자와 정공의 재결합(recombination)을 감소시킴으로서 반응효율을 증가시키지만 그 이상의 유기물 농도에서는 유기물 자체가 내부필터(internal filter)로 작용하여 자외선을 흡수함으로서 TiO₂ 광촉매가 빛을 받아들이는 면적이 감소하여 전체 반응효율이 감소한다고 보고하였다.

Cr(VI)과 salicylic acid의 농도를 각각 50 mg/l과 100 mg/l로 조절하여 90분간 실험한 Fig. 9의 결과에서는 Cr(VI)은 99%, salicylic acid는 84%가 제거되는 것으로 나타남에 따라 Cr(VI)과 salicylic acid 등과 같은 중금속과 유기물이 함께 존재하는 경우에도 광촉매 반응은 적용 가능한 것으로 나타났다.

IV. 결 론

수중에 존재하는 Cr(VI)의 처리방안으로서 순환식 반응기를 이용한 TiO₂ 광촉매반응의 적용 가능성과 적정 처리조건을 제시하고 Cr(VI)의 처리에 미치는 유기물질의 영향을 검토할 목적으로 수행한 본 연구의 결론은 다음과 같다.

1. 광촉매반응에 의한 Cr(VI)의 제거가 광활원 및 광촉매흡착 보다 효율적이며, Cr(VI)에 대한 처리기법으로서 적용 가능함을 알 수 있었다.

2. 반응용액의 순환유속이 느린 경우에는 순환유속을 증가시킴에 따라 Cr(VI)의 제거효율이 향상되었으나 2.4 l/min 이상의 순환유속에서는 제거효율에 큰 변화가 없는 것으로 나타났다.

3. 반응용액의 pH와 Cr(VI)의 초기농도가 낮을수록 제거효율은 증가하였으며, 광촉매반응에 의한 Cr(VI)의 제거반응이 1차반응속도식을 따르고 있음을 알 수 있었다.

4. 광촉매의 농도가 낮은 경우에는 광촉매농도를 증가시킴에 따라 Cr(VI)의 제거효율이 향상되었으나, 1.0 g/l이상인 경우에는 제거효율의 증가가 둔화되는 것으로 나타났다.

5. 300 mg/l이하의 salicylic acid 농도에서는 salicylic acid의 농도 증기에 따라 Cr(VI)의 제거효율이 향상되었으나, 그 이상의 농도에서는 제거효율이 오히려 감소하는 것으로 나타났다. 또한 Cr(VI)과 salicylic acid 등과 같은 중금속과 유기물이 함께 존재하는 경우에도

광촉매반응은 적용 가능한 것으로 나타났다.

참고문헌

- 1) 이찬원, 김봉진 : 효율적 및 경제적인 크롬폐수처리, 대한환경공학회지, **15**(4), 643-652, 1993.
- 2) 정연태, 박승택, 최민규, 김정중, 김재민, 최봉규, 한두석, 우원홍, 위인선 : 몇가지 중금속(Cr, Hg 및 Cd)이 배양 섬유모세포에 미치는 세포독성에 관한 연구, 한국독성학회, **8**(1), 119-129, 1992.
- 3) L. B. Khalil, W. E. Mourad, M. W. Rophael: Photocatalytic reduction of environmental pollutant Cr(VI) over some semiconductors under UV/Visible light illumination, Appl. Catal. B, **17**, 267-273, 1998.
- 4) 혼성호, 이홍길, 이철태 : 회전판 접촉공정을 이용한 Cr(VI)이온의 제거, 대한환경공학회지, **14**(4), 273-282, 1992.
- 5) 정윤철, 정진영, 박대원 : AUBF공정을 이용한 크롬함유 유기폐수의 처리, 대한환경공학회지, **18**(8), 1009-1016, 1996.
- 6) 윤유영, 이정학, 이재의 : 활성탄과 활성탄의 표면처리를 이용한 저농도 Cr(VI)의 제거에 관한 실험적 연구: 대한환경공학회지, **9**(2), 1-6, 1987.
- 7) Baolin Deng, Alan T. Stone : Surface-catalyzed Chromium(VI) reduction; TiO₂-CrVI-Mandelic acid system, Environ. Sci. Technol., **30**(2), 463-472, 1996.
- 8) Elena Selli, Alessandra De Giorgi, Giovanni Didoglio: Humic acid-sensitized photoreduction of Cr(VI) on ZnO particles, Environ. Sci. Technol., **30**(2), 598-604, 1996.
- 9) Rominder P. S. Suri, Junbiao Liu, David W. Hand, John C. Crittenden, David L. Perram and Michael E. Mullins : Heterogeneous photocatalytic oxidation of hazardous organic contaminants in water, Water. Environ. Res., **65**(5), 665-673, 1993.
- 10) M. R. Prairie, L. R. Evans, B. M. Stange, S. L. Martinez: An investigation of TiO₂ photocatalysis for the treatment of water contaminated with metals and organic chemicals, Environ. Sci. Technol., **27**(9), 1176-1172, 1993.
- 11) 김동현 : 순환식 반응기에서 분말 TiO₂ 광촉매반응을 이용한 개미산 분해에 미치는 영향인자, 한국물환경학회지, **14**(3), 289-296, 1998.
- 12) 여승옥 : 광촉매반응에 의한 시안계폐수의 처리, 서울대학교 대학원 석사학위논문, 1996.
- 13) M. R. Prairie, B. M. Stange, and L. R. Evans: TiO₂ photocatalysis for the destruction of organics and the reduction of heavy metals, Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air, 353-363, Elsevier Science Publishers B.V. 1993.
- 14) APHA, AWWA, WEF: Standard methods for the examination of water and wastewater. 19th ed., 3-59, APHA, Washington D.C., 1995.
- 15) M. Huang, E. Tso, A. K. Datye : Removal of silver in photographic processing waste by TiO₂-based photocatalysis, Environ. Sci. Technol., **30**(10), 3084-3088, 1996.