

광촉매공정 적용시 축산폐수의 처리특성 및 최적화

박재홍*

국립환경과학원 수질총량관리센터
404-708 인천광역시 서구 경서동 종합환경연구단지내
(2007년 9월 5일 접수; 2007년 9월 17일 채택)

Optimization and Characteristics of Removal Condition of Livestock Wastewater Using a Photocatalytic Process

Jae-Hong Park*

Watershed Management Research Division, National Institute of Environmental Research, Environmental Research Complex
Kyungseo-dong, Seo-gu, Incheon 404-708, Korea

(Received for review August 5, 2007; Revision accepted September 17, 2007)

요 약

축산폐수처리에 광촉매공정을 적용하였을 때 운전변수 중 자외선 조사거리, 반응면적, 부유고형물(SS)농도, 컬럼직경이 처리율에 미치는 영향을 실험실 규모의 광촉매반응기를 사용하여 실험하였다. 최적운전조건은 자외선 조사거리 3 cm (7 cm 이하 권장), 반응면적 3.6 m², SS농도 40 mg/L (300 mg/L이하 권장), 컬럼 직경 5 mm (10 mm 이하 권장)로서 COD, 색도, coliform 제거율이 반응시간 300 min에서 각각 49%, 53% 100%로 나타났다. 최적운전조건에서 난분해성 COD의 제거율은 57%로 나타나 광촉매반응이 난분해성 유기물제거에 어느 정도 효과가 있는 것으로 나타났다.

주제어 : 광촉매반응, 축산폐수, COD, 색도, 대장균, 운전변수

Abstract—The photocatalytic degradation of livestock wastewater has been investigated over TiO₂ photocatalysts irradiated with a ultraviolet (UV) light. The effect of operational parameters, i.e., distance, reaction area, concentration of suspended solids(SS), and column diameter on the degradation of livestock wastewater has been performed in lab-scale. The optimal conditions for livestock wastewater were determined: distance was 3 cm (less than 7 cm), reaction area was 3.6 m², SS concentration was 40 mg/L (less than 300 mg/L) and column diameter was 5 mm (less than 10 mm). Under the optimal conditions, COD, color and coliform removal efficiencies were approximately 49%, 53% and 100%, respectively. Non-biodegradable COD removal efficiency increased with 57% using by photocatalysis process. Therefore, it is shown that photocatalysis has an effect on degradation of non-biodegradable organic matter.

Key words : Photocatalysis, Livestock wastewater, COD, Color, Coliform, Operational parameters

1. 서론

축산폐수는 발생량 기준으로 총 폐수발생량의 0.9%에 불과하나 오염물의 농도는 도시하수에 비해 50~150배 높기 때문

에 부하량 기준으로는 15.1%에 해당되어 발생량에 비해 오염 부하량이 매우 큰 고농도 유기성 폐수로 분류되고, 또한 질소 및 인의 함유율이 높아 미처리된 상태로 방류될 경우 하천의 수질악화와 호소의 부영양화를 초래할 수 있다[1,2].

* E-mail : jhong@korea.ac.kr

축산폐수는 현재 축산폐수처리장에서 단독으로 처리되거나, 분뇨나 하수와 연계하여 처리되거나 또는 처리시설의 용량이 발생량에 비해 상당히 부족하여 일부는 액비 및 퇴비형태로 농지에 환원되고 상당부분은 미처리상태로 토지나 수계로 유입되는 것으로 추정되고 있다. 결국 이러한 미처리부분에 의해 오염물질이 토양에 축적되거나 지하수 및 지표수의 오염을 초래하게 된다. 이러한 이유로 인해 최근 축산폐수가 수질오염의 주요 오염원 중 하나로 인식되고 있다.

축산폐수문제는 국내 뿐 아니라 전 세계적으로 관심의 대상이 되고 있는데 1998년 미국의 오염원조사에서 하천수오염의 60%, 호소수오염의 45%가 농경지역에서 유발되며, 특히 집단가축사육시설 (CAFOs, concentrated animal feeding operations)이 주요오염원으로 추정되었다[3].

일반적으로 고농도 유기물을 함유하고 있는 축산폐수는 대부분 생물학적 처리공정을 통해 처리되고 있다. 하지만 생물학적 처리수내에는 폐수내의 초기부터 존재하였거나 생물학적 처리를 거치면서 난분해성 (non-biodegradable 또는 inert)유기물이 발생되어 축산폐수를 방류수기준 이하로 처리하는데 있어 장애요인으로 작용될 수 있다[4-6].

생물학적 처리법의 한 대안으로 OH라디칼 (hydroxyl radicals)에 의해 난분해성, 독성, 위해성오염물질을 강력하게 산화시키는 고급산화처리법 (AOPs, advanced oxidation process)이 적용될 수 있다[7-11].

고급산화법의 하나인 광촉매공법은 염료의 색도제거, 지하수내의 유기화합물질처리, 독성물질의 무해화등에 다양하게 적용되고 있으나 실제폐수 특히 축산폐수의 처리에 적용된 예는 국내·외적으로 거의 찾아보기 어려우며 특히 대부분의 논문에서는 운전변수 중 초기농도, 광촉매 투입량, 자외선광량, pH등에 따른 영향들이 주로 실험의 대상이 되어왔다. 하지만 광촉매공정에서 다양한 운전변수들이 존재하며 이러한 변수들을 합리적으로 설정하여 적용대상물질(폐수) 각각에 따른 효과적인 최적조건들을 도출해냄으로써 처리효율을 증대시키거나 운전시간을 단축시킬 수 있다.

따라서 본 연구는 실험실규모의 반응조를 이용하여 축산폐수를 대상으로 광촉매공정의 다양한 운전변수 중 기존에 다루어지지 않았던 광원과 반응기 컬럼과의 거리, 반응면적, 폐수내의 고형물농도, 반응기컬럼의 직경차이가 축산폐수의 처리에 미치는 영향에 대하여 살펴보고자 하였다.

2. 실험장치 및 방법

2.1. 실험재료 및 장치

본 연구에 사용된 광촉매는 분말형태의 상업용 TiO_2 로서 입자 크기는 21 nm, 표면적은 $50 \pm 15 \text{ m}^2/\text{g}$, 결정체모양은 99.5%의 anatase인 Degussa P-25 를 사용하였다.

실험에 사용된 축산폐수는 경기도소재 Y 축산폐수처리장의 생물학적처리수를 고형물질을 제거하기 위해 응집제 ($FeCl_3$)로 전처리 후 상등액을 사용하였다. 전처리 후 축산폐수의 성상은 COD 6,524 mg/L, SS 420 mg/L, fecal coliform 3.8 x

10^{10} number/100 mL, 색도는 UV Vis-spectrometer 로 0.3424 abs 를 나타내었다.

2.2. 광촉매반응기 및 실험방법

본 실험에 사용된 반응기는 Figure 1에 나타난 바와 같이 CPC (compound parabolic Collector) 형태인 순환형태의 회분식 반응기로서 반응기컬럼, 자외선램프, 자외선램프고정관 등으로 구성된 반응기와 용액저장조, 교반기, 순환펌프 등으로 구성되어 있다.

용액저장조의 축산폐수는 정량펌프 (Master Flex 7592-50, Cole-Parmer Instrument Co.)를 이용하여 1 L/m의 속도로 반응기컬럼으로 유입되도록 하였으며, 반응기컬럼 유출부에서 나오는 유출수는 3방밸브를 이용하여 시료채취와 용액저장조로의 이송이 가능하도록 하였다. 반응기컬럼은 자외선이 투과 가능한 내경 8 mm, 외경 10 mm, 길이 1,500 mm의 석영관 (Quartz tube)이며, 자외선램프의 3 cm 하부에 8개를 설치하였다. 광원은 254 nm의 중심파장을 갖는 직경 32 mm, 길이 1,200 mm인 40 W 자외선램프 (Sankyo Denki Co., Ltd.)를 사용하였다. 자외선의 조사를 극대화시키기 위해 석영관컬럼의 3 cm 상부에 자외선램프를 설치하였고 조사된 자외선의 반사를 최대한 유도하여 2차적으로 컬럼에 조사될 수 있도록 컬럼 하부의 반응조 바닥에는 자외선 반사시설을 설치하였다. 용액저장조는 폐수의 완전한 혼합이 이루어 질 수 있도록 교반기를 사용하여 실험이 종료될 때까지 지속적으로 혼합시켰다.

광촉매공정의 주요변수로 많은 연구에서 주로 언급되고 있는 pH, TiO_2 , UV광량의 변수에 대한 영향을 파악한 결과 TiO_2 , UV광량을 일정하게 고정하고 pH를 4.2, 6.3, 8.2, 10.0으로 변화시켜 240 min 반응 후 제거된 COD를 조사한 결과 13.1, 15.7, 16.9, 18.1 g, pH와 TiO_2 를 일정하게 고정하고 UV광량을 2.700, 3.810, 4.325 mW/cm^2 로 변화시켜 240 min 반응 후 제거된 COD를 조사한 결과 7.6, 12.6, 16.9 g, pH와 UV를 일정하게 고정하고 TiO_2 를 0.5, 1.0, 2.0, 5.0 g/L로 변화시켜 240 min 반응 후 제거된 COD를 조사한 결과 14.3, 16.9, 16.5, 16.0 g 으로 각각 나타났다 따라서 본 연구에서는 가장 높은 COD제거율을 나타낸 pH 10.0, TiO_2 1.0 g/L, UV광량 4.325 mW/cm^2 으로 고정하고 반응시간 240 min 동안의 기타 변수들에 관한 영향을

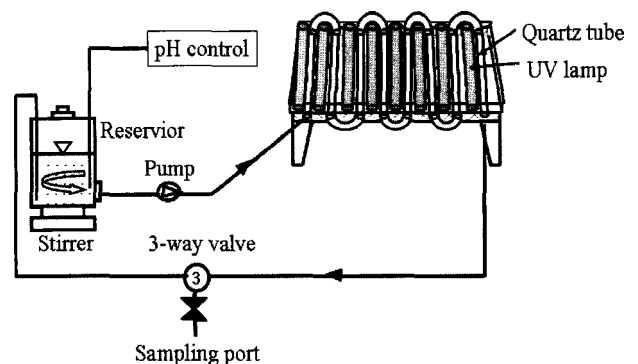


Figure 1. Schematic diagram of the photocatalytic reactor.

살펴보았다.

COD, fecal coliform, 색도는 분말형태의 광촉매를 제거하기 위하여 0.2 μm membrane filter로 여과한 용액을 사용하였다. 색도는 UV Vis-spectrometer를 사용하여 200 ~ 1,100 nm 에서 흡광도를 측정하여 가장 높은 감도를 나타낸 355 nm에서의 흡광도를 기준으로 원수와 비교하여 상대값으로 나타내었다.

2.3. 분석방법

UV 강도는 radiometer (VLX-3W Radiometer 9811-50, Cole Parmer Instrument Co.)를 사용하여 254 nm에서 측정하였으며 색도는 UV Vis-spectrometer (Shimadzu UV-1201, absorption at max, 355 nm)로 측정하였으며 COD와 fecal coliform은 Standard Methods 에 제시된 분석법에 따라 측정하였다[12]. Fecal coliform의 실험은 최적확수 시험법을 사용하였으며 분원성 대장균수는 추정시험과 확정시험을 통해 양성인 발효관수를 계산하여 최적확수 계산법에 따라 산정하였다.

3. 결과 및 검토

3.1. 자외선광원과 반응기 컬럼과의 거리에 따른 영향

자외선 광원과 반응기 컬럼과의 거리 (반응기 상부에 설치되어 있는 자외선램프의 표면하부에서부터 반응기 컬럼의 상부표면까지의 거리)에 따른 영향을 파악하기 위하여 광원과 컬럼과의 거리를 3, 5, 7, 10, 15, 20 cm로 변화시켰을 때의 COD 제거량을 살펴본 결과 (Figure 2) 3~7 cm의 거리에서는 약간의 감소 경향을 나타내었으나 COD의 제거량에 큰 영향을 나타내지는 않는 것으로 나타났다. 그렇지만 10 cm 이상의 거리에서는 광원과 컬럼과의 거리가 증가할수록 COD 제거량은 크게 감소되는 것으로 나타났다. 이러한 결과는 광원과 축산폐수가 순환하는

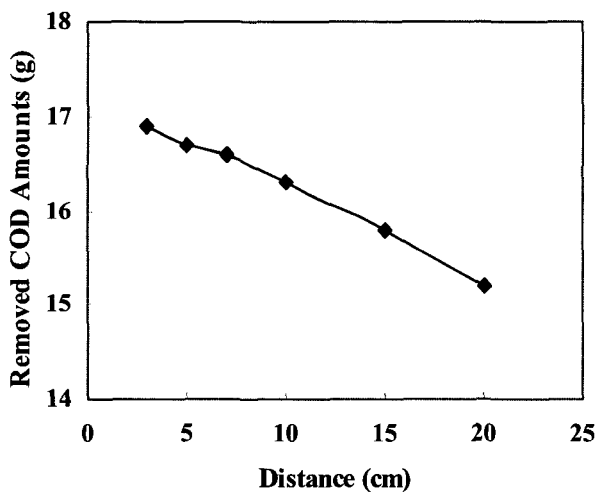


Figure 2. Effect of distance on COD removal (livestock wastewater quantity(Q) = 5 L, SS = 420 mg/L, column diameter = 1 cm, reaction area = 2.4 m²).

반응기 컬럼과의 거리가 멀어짐에 따라 자외선 강도가 감소되기 때문에 (자외선광도가 클수록 오염물질의 제거효율은 높게 나타남) 거리에 따른 자외선의 강도를 측정한 결과 광원과 컬럼과의 거리가 3, 5, 7, 10, 15, 20cm일 때 4.325 mw/cm², 4.241 mw/cm², 4.098 mw/cm², 3.874 mw/cm², 3.524 mw/cm², 3.112 mw/cm²로 나타나 거리에 따라 자외선 강도에 차이가 있을 수 있다. 따라서 반응기의 설계시에는 이러한 점을 고려하여 광원과 반응기 컬럼과의 거리를 적절한 수준 이하 (본 연구결과에서는 7 cm이하)가 될 수 있도록 유지하는 것이 바람직 할 것으로 판단된다.

3.2. 반응면적에 따른 영향

광촉매반응기의 반응면적에 따른 영향을 파악하고자 반응면적을 1.2, 2.4, 3.6 m² 으로 변화(1.2 m² 반응기와 폭은 동일하고 길이가 긴 반응기를 사용)시켰을 때의 COD 제거량을 분석하였다. Figure 3의 결과에서 보는바와 같이 반응면적이 증가함에 따라 COD제거량도 증가됨을 알 수 있다. 반응면적과 상관없이 폐수의 흐름속도는 1 L/min로 동일하게 실험하였기 때문에 동일한 운전시간에서 반응면적이 증가할수록 컬럼내의 폐수가 반응기를 이동하는 횟수가 증가하고 결국 자외선과 폐수의 접촉시간이 증가하게 되어 제거율은 증가하는 것으로 판단된다. 따라서 반응면적을 증가시키는 것은 동일한 제거율을 얻는데 소요되는 반응시간을 감소시키는 것과 동일한 효과를 나타내게 된다. 즉, 반응기의 면적을 증가시킴으로써 반응시간을 단축시킬 수 있었는데 반응면적이 2.4, 3.6 m² 일 때 동일한 COD 제거효율을 나타내는데 소요되는 시간이 반응면적 1.2 m² 일 때 보다 각각 약 9%, 15% 단축되는 것으로 나타났다.

3.3. 폐수내의 고형물농도에 따른 영향

폐수내의 고형물농도에 따른 영향을 파악하고자 SS 농도가

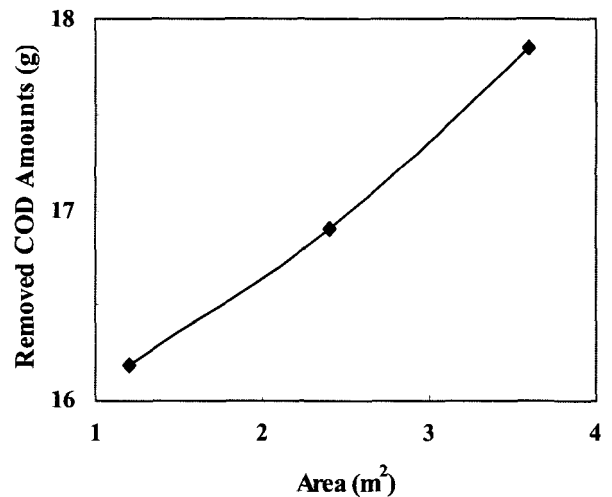


Figure 3. Effect of reaction area on COD removal (Q = 5 L, SS = 420 mg/L, column diameter = 1 cm, distance = 3 cm).

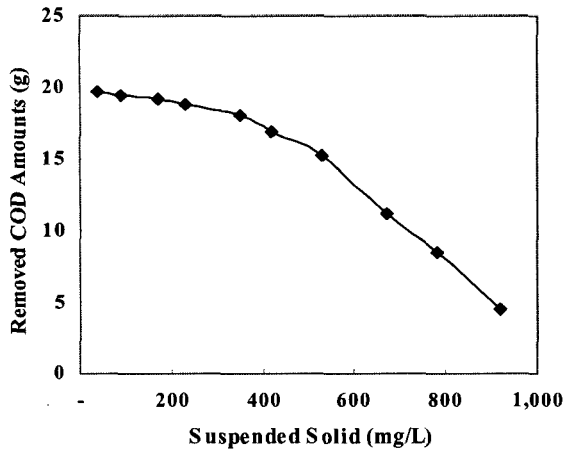


Figure 4. Effect of SS concentration on COD removal (Q = 5 L, column diameter = 1 cm, distance = 3 cm, reaction area = 2.4 m²).

40~920 mg/L일 때의 COD제거량을 분석하였다 (Figure 4). SS농도가 40~300 mg/L 범위에서는 SS 농도가 증가할 수록 COD제거율이 완만한 감소추이를 나타내었으나 420 mg/L이상에서는 SS농도가 증가할 수록 COD제거율은 급격히 감소됨을 알 수 있다. 이러한 원인은 광촉매의 반응에서 처리효율을 높이기 위해서 촉매의 주입을 과도하게 증가시켰을 때 처리효율이 촉매주입량에 비례하여 증가하지 않는 것과 마찬가지로 폐수내의 고형물이 많은 경우도 고형물자체가 폐수내로 자외선의 유입을 차단하는 screen effect를 야기하여 광분해 효과를 감소시키기 때문으로 판단된다. 또한 고형물이 많은 경우 광촉매와 폐수와의 원활한 접촉을 방해하게 되어 흡착에 의한 오염물 처리효과 또한 감소하게 되는 것으로 판단된다. 따라서 광촉매 반응을 적용시킬 폐수가 고형물이 많은 경우는 침전 또는 여과의 방법을 사용하여 적절한 수준이하(본 연구결과에서는 약 300 mg/L 이하)로 고형물 농도를 감소시키는 전처리 과정이 필요할 것으로 판단된다.

3.4. 반응기 컬럼의 직경에 따른 영향

반응기컬럼의 직경에 따른 영향을 파악하고자 직경이 5, 10, 15, 20 mm인 석영관을 사용하여 COD 제거량을 파악하였다 (Figure 5). 직경이 증가할 수록 COD 제거량은 다소 감소하는 경향을 나타내었으나 COD 제거량의 급격한 감소를 나타내지는 않았다. 폐수내의 고형물과 주입된 광촉매가 완전혼합되었다고 가정할 때 직경이 작을 수록 단위체적당 고형물, 광촉매의 농도가 작게 되어 자외선의 투과가 유리하게 될 것으로 판단되며, 또한 직경이 작은 경우는 반응기표면의 자외선 반사판에 의해 반사되는 2차적인 자외선조사를 더욱 많이 받을 수 있어 처리효율은 직경이 큰 경우에 비해 다소 높은 것으로 판단된다.

3.5. 최적운전조건에서의 축산폐수 처리특성

각 운전변수에 대한 실험에서 최적의 COD 제거를 나타낸 조건 (column diameter=10 mm, SS=40 mg/L, distance =3

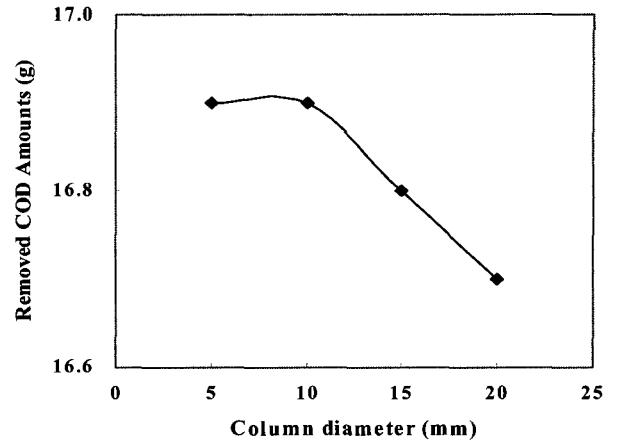


Figure 5. Effect of column diameter on COD removal (Q = 5 L, SS = 420 mg/L, distance = 3 cm, reaction area = 2.4 m²).

cm, reaction area=3.6 m²)을 최적운전조건으로 하여 축산폐수의 COD, 색도, coliform을 대상으로 반응시간에 따른 초기농도 (또는 abs(색도), number/100 mL(coliform))에 대한 반응 후의 농도 (또는 abs, number/100 mL)의 비율(%)을 살펴본 결과 (Figure 6) coliform의 제거에 효과가 뛰어난 것으로 나타났다. 이는 강력한 자외선 또는 광촉매반응에서 생성된 산화종(OH 라디칼 등)에 의해 (자외선과 OH 라디칼이 모두 영향을 미칠 수도 있을 것으로 판단) coliform의 DNA를 광산화시켜 사멸시키는 것으로 판단된다. Coliform은 반응시간 60분경과로 60%가량 감소되며 240분 경과시 대부분 사멸하는 것으로 나타났다. COD와 색도의 경우는 비슷한 제거율을 나타내었으며 반응시간 동안 완만한 제거율을 나타내었다. 300분의 반응시간에서 COD는 약 49%, 색도의 경우는 약 53%의 제거율을 나타내었다.

오염물질의 제거에서 광촉매의 흡착에 의해 제거되는 부분과 광촉매반응의 산화반응에 의해 제거되는 부분을 파악하기 위하여 동일한 운전조건에서 인공자외선을 조사한 경우와 조사하지

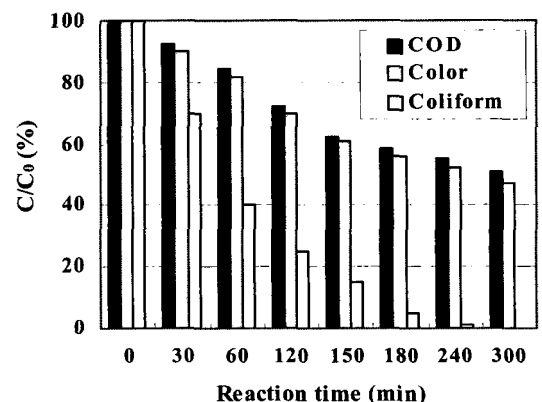


Figure 6. Livestock wastewater removal efficiency under the optimal conditions.

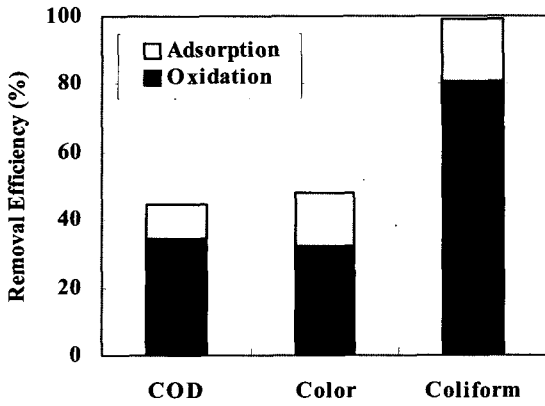


Figure 7. Effect of oxidation and adsorption on removal efficiency under the optimal conditions (reaction time = 240 min).

않은 경우를 비교하여 실험한 결과를 Figure 7에 나타내었다. 총 240분의 반응시간에서 COD의 경우 전체 44.8%의 제거율 중 산화반응에 의한 부분이 34.5% 흡착에 의한 부분이 10.3%, 색도의 경우는 전체 48% 중 산화반응에 의한 부분이 32%, 흡착에 의한 부분이 16%를 나타내었으며 coliform의 경우는 전체 99% 중 산화반응에 의한 부분이 81%, 흡착에 의한 부분이 18%를 나타내어 광촉매공정에서 COD, 색도, coliform의 제거는 광촉매의 흡착도 일부 작용하지만 주로 반응성산화종에 의한 산화반응에 의해 이루어짐을 알 수 있다.

3.6. 난분해성 유기물질의 분해성

축산폐수내 난분해성 유기물질의 광촉매반응후의 분해성을 파악하기 위하여 축산폐수처리장의 생물학적처리수, 광촉매실험에 사용된 유입수 (생물학적 처리수 + 응집), 광촉매반응후의 처리수에 대하여 20℃에서 30일동안 포기(aeration)하면서 회분식 실험을 실시하였다. Figure 8의 실험결과에서 나타난 바와 같이 약 18일 이후에서 거의 모든 분해가 끝나고 있음을 알 수 있다.

난분해성유기물은 20일 이후부터 30일까지 분해되지 않고 남아있는 COD를 난분해성으로 간주하였는데 축산폐수처리장에서 생물학적 처리공정을 거친후의 난분해성 COD가 3,852 mg/L 였으며 광촉매공정의 주입원수로 사용하기 위하여 생물학적 처리수에 응집처리를 한 후 약 3,514 mg/L로 되었는데 응집 처리과정에서는 주로 고형물성분이 제거되며 고형물은 생물처리공정의 미생물 floc이 대부분으로 이는 대부분 생물분해가능한 유기물로서 응집처리를 통해 난분해성 COD는 약 338 mg/L 감소하는데 그쳤다.

최적운전조건에서 240 min 동안 광촉매공정을 거치면서 난분해성 COD는 1,521 mg/L로 감소되어 약 57%의 제거율을 나타냈다. 이는 생물학적으로 분해가 어려운 유기물이 광촉매반응(식(1)~식(5))을 통해 생성된 OH라디칼 (또는 superoxide (O₂⁻))의 강력한 반응성종에 의해 광분해 되어 식(5)에 나타난 바와 같이 무기화되기 때문이다[13,14].

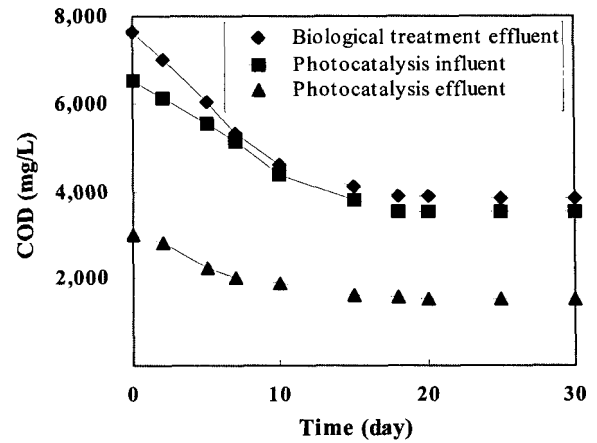
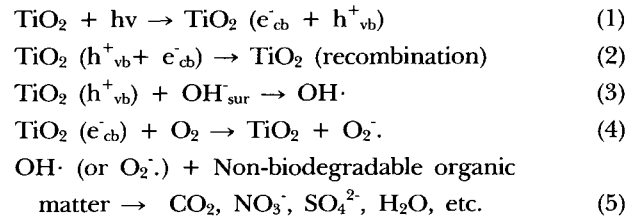


Figure 8. The degradation profile of non-biodegradable organic matter at 20℃.



4. 결 론

수질오염의 주요 원인 중 하나로 관심의 대상이 되고 있는 축산폐수를 고도산화공정의 하나인 광촉매공정을 적용하여 처리할 경우 광원과 반응기 컬럼과의 거리, 반응면적, 폐수내의 고형물농도, 반응기 컬럼의 직경 등 다양한 운전변수에 따른 COD 제거율과 각 운전변수들의 적정설계값에 대한 실험 및 광촉매반응에 의한 난분해성 유기물의 분해특성에 대하여 연구한 결과 다음의 결론을 도출하였다.

- 1) 광원과 반응기 컬럼과의 거리에 따른 실험결과 7 cm 이내의 거리를 유지하는 것이 바람직할 것으로 판단되며 5 cm이하에서는 COD제거율에 거의 영향이 없는 것으로 나타났다.
- 2) 반응면적에 따른 영향은 면적을 증가시킴으로써 COD제거율 증가 뿐 아니라 동일한 제거율을 나타내는데 소요되는 시간을 단축시킬 수 있는 것으로 나타났다.
- 3) 폐수내의 고형물농도에 따른 영향을 살펴본 결과 고형물농도가 증가할수록 고형물자체의 screen effect 현상에 의해 COD 제거율이 감소하였으며, 적정한 SS 농도는 300 mg/L 이하로 유지하는 것이 바람직할 것으로 나타났다.
- 4) 반응기 컬럼의 직경에 따른 영향을 살펴본 결과 직경이 증가할수록 COD제거율은 다소 감소하는 것으로 나타났으나 급격히 감소하지는 않았는데 이는 직경의 차이에 따른 영향과 폐수의 순환율에 따른 영향이 상호작용하여 나타나는 결과로 판단된다.
- 5) 최적운전조건에서 300분 반응으로 COD는 약 49%, 색도는

약 53%의 제거율을 나타내었으며 coliform의 경우는 240 min에서 대부분 사멸되었으며 300 min에서는 검출되지 않았다. 따라서 coliform의 제거에 효과적인 것으로 나타났다. 제거율의 대부분은 광촉매반응을 통해 생성된 반응성 산화종의 산화반응에 기인하며 광촉매의 흡착반응에 의한 제거율은 항목에 따라 전체 제거량의 18.2~33.3%를 나타내었다.

- 6) 최적운전조건에서 240 min 동안의 반응으로 난분해성 COD는 약 57% 제거되는 것으로 나타나 광촉매공정이 난분해성 유기물의 분해에 어느 정도 효과가 있는 것으로 나타났으며 또한, 반응시간의 조절을 통해 처리효율의 조정도 가능하리라 판단된다. 따라서 난분해성 유기물을 함유한 폐수를 직접처리하거나 생물학적처리 전 단계에서 광촉매 공정을 적용하여 생물학적 처리가 용이하도록 하여 처리효율을 향상시킬 수 있을 것으로 판단된다.

참고문헌

- Choi, Y.S., Hong, S.W., Kim, S.J., and Chung, I.H., "Development of a Biological Process for Livestock Wastewater Treatment Using a Technique for Predominant Outgrowth of *Bacillus* Species," *Wat. Sci. Tech.*, **45**, 71-78 (2001).
- Lee, S.Y., Cho, H.S., and Won, C.H., "Combined Treatment of Livestock Wastewater with Sewage Using *Phanerochaete Chrysosporium* PSBL-1," *Korean Society of Environmental Engineers*, **28**(3), 286-291, 2006.
- US EPA. Feedlot industry sector profile revised draft report. 1998.
- Chudoba, J., "Quantative Estimation in COD of Refractory Organic Compounds Produced by Activated Sludge Microorganisms," *Water Res.*, **19**, 37 (1985).
- Artan, N., and Orhon, D., "The Effects of Reactor Hydraulics on the Performance of Activated Sludge Systems. II-The Formation of Microbial Products," *Water Res.*, **23**, 1511 (1989).
- Orhon, D., Artan, N., and Cimitit, Y., "The Concept of Soluble Residual Product Formation in the Modeling of Activated Sludge," *Wat. Sci. Tech.*, **21**, 339 (1989).
- Bauer, R., Waldner, G., Fallmann, H., Hanger, S., Klare, M., and Krutzler, T., "The Photo-Fenton Reaction and the TiO₂/UV Process for Wastewater Treatment Novel Developments," *Catal. Today*, **53**, 131-144 (1999).
- Engwall, M.A., Pignatello, J.J., and Grasso, D., "Degradation and Detoxification of the Wood Preservatives Creosote and Pentachlorophenol in Water by the Photofenton Reaction," *Water Res.*, **33**, 1151-1158 (1999).
- Kang, Y.W., and Hwang, K.Y., "Effects of Reaction Conditions on the Oxidation Efficiency in the Fenton Process," *Water Res.*, **34**, 2786-2790 (2000).
- Kim, S.M., Geissen, S.U., and Vogelpohl, A., "Landfill Leachate Treatment by a Photoassisted Fenton Reaction," *Wat. Sci. Tech.*, **35**, 239-248 (1997).
- Oh, D., Jun, S., Park, S., and Yoon, T., "Effects of Reaction Conditions on Wastewater Treatment Efficiency in Fenton Oxidation," *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **16**, 51-59 (1994).
- APHA, AWWA and WEF., Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th Eds., APHA, Washington D.C., USA (1998).
- 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 Particle," *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 2394-2400 (1998).
- Vinodgopal, K. and Wynkoop, D., "Environmental Photochemistry on Semiconductor Surfaces: Photosensitized Degradation of a Textile Azo Dye, Acid Orange 7, on TiO₂ Particle Using Visible Light," *Environ. Sci. Technol.*, **30**(5), 1660-1666 (1996).