

고정화 광촉매를 이용한 광전기촉매 공정에서 Rhodamine B의 색도 제거

김동석 · 박영식*†

대구가톨릭대학교 환경과학과, *대구대학교 보건과학부
(2008. 5. 9. 접수/2008. 5. 27. 수정/2008. 6. 10. 채택)

Color Removal of Rhodamine B by Photoelectrocatalytic Process Using Immobilized TiO_2

Dong-Seog Kim · Young-Seek Park*†

Department of Environmental Science, Catholic University of Daegu

*Department of Health & Environment, Daegu University

(Received May 9, 2008/Revised May 27, 2008/Accepted June 10, 2008)

ABSTRACT

A feasibility study for the application of the photoelectrocatalytic decolorization of Rhodamine B (RhB) was performed in a photoelectrochemical reactor with immobilized TiO_2 particle. The effects of operating conditions, such as current, electrolyte and pH were evaluated. The experimental results showed that optimum TiO_2 dosage and current in the photoelectrocatalytic process were 83.3 g/l and 0.5 A, respectively. It was found that the RhB could be degraded more efficiently by this photoelectrocatalytic process than the sum of the two individual oxidation processes (photocatalytic and electrolytic process). The addition of NaCl increased the initial decolorization rate and reduced reaction time. The optimum dosage of NaCl was 0.15 g/l. The decolorization rate of the photoelectrocatalytic process increased sharply with a decrease in pH value. However when the NaCl was added, the pH effect was not high.

Keywords: immobilized TiO_2 , photoelectrocatalysis, dye, pH, electrolyte

I. 서 론

산업발달에 따라 개발된 수많은 합성염료가 수계에 배출되고 있는데, 고농도의 유기물을 함유하고 있고 색도가 높은 폐수가 다량으로 배출되고 있기 때문에 생물다양성(biodiversity)에 큰 피해를 일으킨다.¹⁾ 일부 염료는 생물에 대한 독성과 저해성을 지니는 것으로 알려져 있고 하수종말처리장을 거친 후에도 여전히 생물학적 난분해성 물질과 높은 색도를 나타내는 미염착 염료가 많이 잔존하게 되어 수중에서 독성과 높은 색도로 인한 광 산란을 일으켜 생태계에 많은 영향을 끼치게 되며 공공수역으로 유입되어 심미적인 악영향도 크다.^{2,3)}

염색폐수의 처리는 활성탄과 같은 흡착제를 이용한 물리적 처리와 활성슬러지 공정과 순수 미생물을 이용하는 생물학적 처리, 그리고 오존, 펜톤, 화학약품을 이용한 화학적 처리 및 이들을 병행하는 처리방법 등이 주로 적용되고 있으나 낮은 색도 및 COD 제거율 등의 문제점 때문에 처리시설 운영에 어려움이 있다.^{4,6)}

최근에는 기존 염색폐수를 비롯한 난분해성 물질의 처리율을 높이기 위하여 고급산화법(AOPs, Advanced Oxidation Processes)이 많이 연구되고 있다. 광촉매 공정은 고급산화법의 대표적인 공정 중의 하나이며, TiO_2 는 광촉매 연구와 응용분야에 가장 널리 사용되는 물질이다. 광촉매 공정은 TiO_2 표면에 자외선을 조사하면 전자(e^-)와 정공(h^+)이 발생하는데, 정공이 용액 속의 hydroxyl 이온을 산화시켜 OH 라디칼($\cdot OH$)을 생성한다. 이렇게 만들어진 OH 라디칼은 높은 산화/환원 전위를 가지고 있기 때문에 악취 정화, 축산폐수, 색도 및 난분해성 물질, 환경호르몬 등을 완벽하게 처리할

†Corresponding author : Department of Health & Environment, Daegu University
Tel: 82-53-650-8043, Fax: 82-53-650-8049
E-mail: ysparkk@dargu.ac.kr

수 있는 장점을 가지고 있다.^{7,8)}

그러나 광촉매 공정은 주로 분말 광촉매를 이용하여 처리 후 광촉매의 분리와 회수 문제가 발생하고, 광촉매 반응에서 생성된 전자/정공 쌍이 빠른 속도로 재결합하며, 이로 인해 TiO₂ 공정의 양자 수율(quantum yield)이 감소된다. 이것이 TiO₂ 공정의 성능을 감소시킴으로써 UV/TiO₂ 공정 적용의 주요 걸림으로 작용한다.^{9,10)}

많은 연구자들은 광촉매 분리 문제를 해결하기 위하여 유리판, stainless steel, 테플론 튜브, 실리카 beads 및 실리콘 실란트 등의 담체에 TiO₂ 고정화를 시도하였다.¹¹⁻¹³⁾

또한 전자와 정공의 재결합을 방지하여 광촉매 효율을 높이기 위해서 귀금속 deposition, 이온 doping 또는 전기화학적 수단을 채택하기도 한다. 그 중에서 전극을 이용하여 외부에서 전기를 걸어 주는 전기화학적 방법은 TiO₂로부터 광 유도 전자를 소비하여 광 유도 정공-전자쌍의 재결합을 줄여 ·OH생성을 촉진하여, 반응기의 촉매 능력이 증진되는 것으로 알려져 있는 광전기촉매 공정(photoelectrocatalytic process)이다.¹⁴⁾

본 연구는 실리콘 실란트에 고정화 광촉매를 이용하여 Rhodamine B의 색도 제거시 고정화 광촉매 공정, 전기분해 등의 단일공정과 고정화 광촉매와 전극을 이용한 광전기촉매 공정의 성능을 비교하여 광전기촉매 공정의 타당성을 고찰하고 전해질인 NaCl과 pH가 광전기촉매 공정에 미치는 영향을 고찰하였다.

II. 연구방법

1. 실험 재료 및 방법

실험에 사용한 전극은 Pt가 코팅된 Ti 전극을 사용하였다. 전극의 크기는 63×110 mm이었으며, 형태는 평판형(+극)과 메쉬형(-극)을 사용하였다. 실험에 사용한

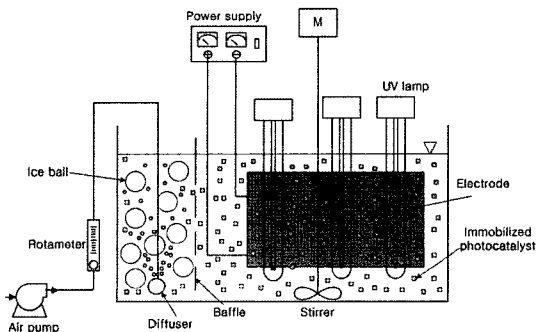


Fig. 1. Schematic diagram of photoelectrocatalytic process.

반응기는 아크릴로 제작하였으며, 부피는 3 l이었다(Fig. 1). 1쌍의 전극을 전극 반응기에 2 mm의 간격을 두고 장착하였다. 반응기의 온도를 20±2°C로 유지하기 위하여 반응기의 한 편을 구멍이 뚫린 칸막이로 막고 플라 스틱 외피를 사용한 아이스 볼을 투입하여 온도를 조절하였다. 반응기내에서의 교반을 위하여 송풍기를 사용하여 0~3 l/min의 공기를 주입하였고, 교반기로 반응기 상부에서 교반하였다. 실험조건에 따라 8 W UV 등(Sankyo Denki) 3개를 반응기의 전극 옆에 5 mm의 간격을 두고 장착하였다. 광촉매는 Daegussa P-25 TiO₂를 중량비로 12.4% 혼합한 후 얇게 펴고 실온에서 48시간 건조시킨 후 작은 육면체로(길이: 1~2 mm, 넓이: 1~3 mm, 두께: 0.5~2 mm) 잘라서 사용하였다.¹³⁾ 고정화 TiO₂의 비중은 1.18이었다. 직류 전원공급기(Hyunsung E & E, 50V 20A)를 이용하여 전극에 전원을 공급하였다. 분해대상 물질은 발암성 염료인 Rhodamine B(RhB)를 사용하였다. pH는 H₂SO₄와 NaOH를 이용하여 실험조건에 따라 조절하였다.

2. 분석 및 측정

RhB 농도는 UV-VIS spectrophotometer(Genesis 5, Spectronic)를 사용하여 RhB의 최대 흡수파장인 554 nm를 측정한 후 검량선을 사용하여 분석하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 광촉매 반응과 전기 분해 반응의 RhB 분해

UV 등(lamp) 전력을 24 W로 유지하면서 광촉매량에 따른 RhB 농도변화를 Fig. 2에 나타내었다. 그림에서 보듯이 고정화 광촉매량이 증가됨에 따라 RhB 감소량

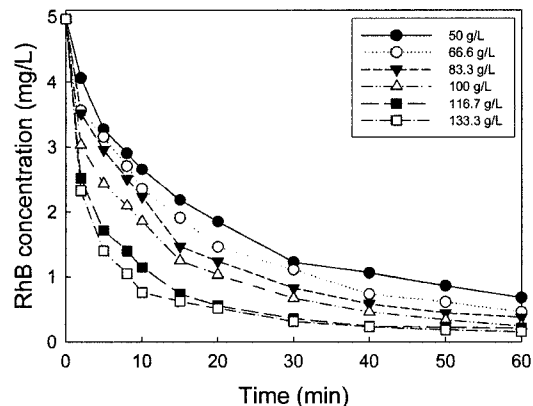


Fig. 2. Effect of photocatalyst dosage on RhB concentration in photocatalytic process (UV power, 24 W).

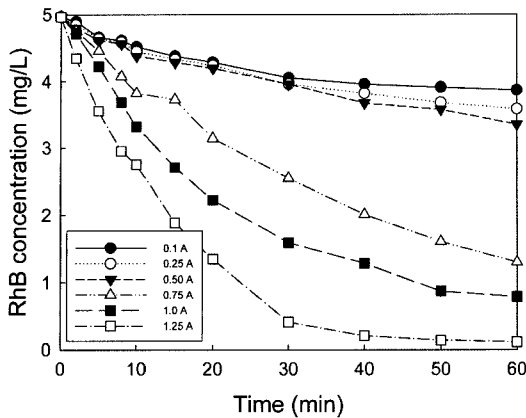


Fig. 3. Effect of current on RhB concentration in electrochemical process.

이 증가하는 경향을 나타내었다. 116.7 g/l과 133.3 g/l의 가장 높은 농도감소를 나타내었으나, 두 광촉매량 농도에 따른 RhB 농도 감소차이는 크지 않은 것으로 나타났다. 이것은 광촉매량이 증가하면서 UV 광의 투과를 막기 때문인 것으로 사료된다. 100 g/l 이상의 투입량에서는 반응기 구조와 고정화 광촉매 입자의 특성상 교반제와 반응기 밖으로 광촉매가 넘칠 우려가 있어 향후 실험은 광촉매량을 83.3 g/l로 고정하여 하여 실험하였다.

전극의 간격을 2 mm로 유지하고 전해질을 사용하지 않은 조건에서 전기만 사용한 전기분해 공정에서의 전류 변화에 따른 RhB 농도 변화를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에서 보듯이 0.5 A 이하의 전류에서는 전류 증가에 따른 RhB 농도감소가 매우 미미한 것으로 나타났으며, 0.75 A 이상에서는 전류가 증가함에 따라 RhB의 농도가 크게 감소하였다. 반응 1시간 동안 RhB의 완전한 색 제거를 위해서는 1.25 A의 전류가 필요한 것으로 나타났다.

2. 광전기촉매 공정에서의 RhB 분해

고정화 광촉매량을 83.3 g/l, UV 등(lamp) 전력을 24 W로 유지하면서 전류를 변화시켰을 때의 광전기촉매 공정에서의 RhB 농도 변화를 Fig. 4에 나타내었다. 광전기촉매 공정에서는 0.1 A의 전류만 흘려주어도 RhB 농도 감소율이 증가하는 것으로 나타났다. 전류가 0.5 A에 이르기까지 전류 증가에 따라 RhB 농도 감소율이 증가하는 경향을 나타내었으나 0.75 A 이상에서는 RhB 제거를 증가를 보여주지 않았고, 주어진 조건에서 최적 전류는 0.5 A인 것으로 판단되었다.

이는 광전기촉매 공정에서 일정 전위 이상에서는 전

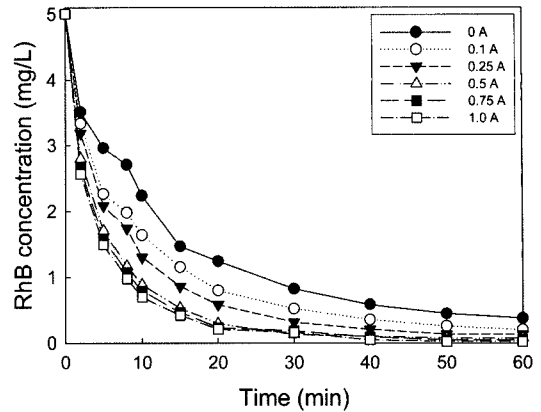


Fig. 4. Effect of current on RhB concentration in photoelectrocatalytic process (TiO_2 conc., 83.3 g/l; UV power, 24 W).

위 증가에 따른 2,4-D 제거율이 크지 않았다는 Quan 등¹⁵⁾의 결과와 일치하였으며, 전기분해 반응에서 전류량이 증가하면 분해대상 물질의 농도감소 속도가 증가하지만 전류효율 측면에서 가해지는 전류에 비해 효율적으로 사용되지 못하기 때문에 최적 전류가 존재한다는 Cominellis 등¹⁶⁾과 Kim 등¹⁷⁾의 결과로 볼 때 전기분해 공정에서는 일반적인 현상이라고 사료된다. Fig. 4에서 광전기촉매 공정의 최적 전류는 0.5 A로 나타났으나, Fig. 3의 전기분해 공정은 1.25 A에서도 최적 전류가 관찰되지 않아 전기분해 공정과 광전기촉매 공정의 최적 전류는 다를 것이라고 사료된다.

Fig. 2-4의 결과를 종합하여 비교하면 광촉매를 83.3 g/l 투입한 광촉매 공정의 경우 60분 후에도 처리가 완전하지 않았으며, 전기분해 공정에서 0.5 A의 전류까지는 처리율이 매우 낮게 나타났다. 두 공정을 동시에 적용한 광전기촉매 공정의 경우는 반응속도가 빨라지고 분해가 완료되는 것으로 나타났으며, 최적 전류는 0.5 A이었다.

Fig. 5(a)에 83.3 g/l의 광촉매를 충전하였을 때의 광촉매 공정과 0.5 A의 전류를 흘려 주었을 때의 전기분해 공정 및 83.3 g/l의 광촉매, 0.5 A의 전류를 흘려준 광전기촉매 공정의 RhB 농도 변화와 Fig. 5(b)는 광촉매 공정과 전기분해 단일 공정의 RhB 분해 농도를 합한 것과 광전기촉매 공정에서 RhB 분해 농도를 30분까지 비교하여 나타내었다.

Fig. 5(a)에 나타난 바와 같이 광전기촉매 공정을 구성하고 있는 광촉매와 전기분해 공정 중 광촉매 공정이 광전기촉매 공정의 성능에 더 큰 영향을 주는 것으로 나타났다.

광촉매와 전기분해 단일 공정의 RhB 제거농도 합이

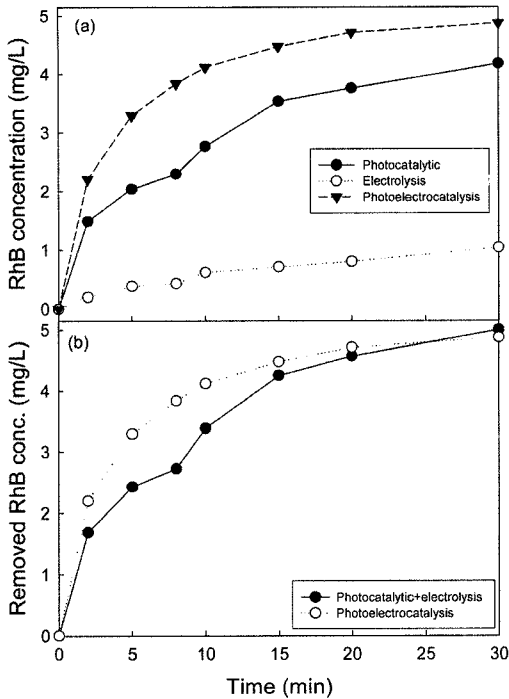


Fig. 5. Comparison of removed RhB concentration between photocatalytic + electrolysis and photoelectrocatalytic process. (a) Single process and photoelectrocatalytic process, (b) photocatalytic + electrolysis and photoelectrocatalytic process.

광전기촉매 공정의 제거농도보다 낮은 것으로 나타나 (Fig. 5(b)), 두 단일공정 결합의 시너지 효과가 나타나는 것으로 사료되었다. 30분 이후부터는 광전기촉매 공정에서 대부분의 RhB가 제거되고 광촉매 공정과 전기분해 공정의 RhB 제거농도 합도 100%에 가깝기 때문에 비교하지 않았다.

3. NaCl이 각 공정에 미치는 영향

염색폐수와 같은 산업폐수에는 Cl^- , SO_4^{2-} 및 PO_4^{3-} 등과 같은 무기 음이온들이 많이 존재하는데, 이들 중들이 TiO_2 광촉매 표면의 활성점이나 산화 라디칼과 경쟁하기 때문에 유기오염물질의 산화반응을 항상 저해하는 것으로 알려져 있다.^{18,19} 반면 전기분해 공정에서 음이온들의 존재는 전기전도도를 높여 주는 역할을 한다. 특히 염색폐수에 다량 함유된 Cl^- 이온은 전해질로 작용할 뿐만 아니라 이산화염소와 유리염소와 같은 산화제를 발생시켜 전극에서 발생하는 산화제에 의한 간접 산화(indirect oxidation)에서 중요한 역할을 담당하고 있는 것으로 알려져 있다.²⁰

NaCl이 각 공정에서 RhB 분해에 미치는 영향을 고

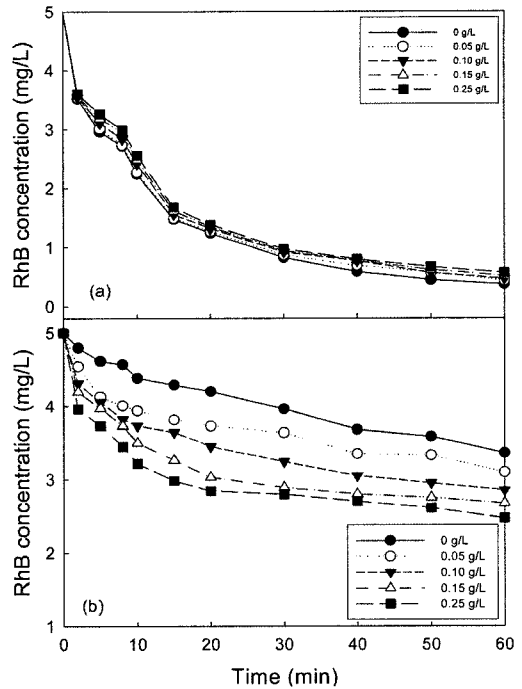


Fig. 6. Effect of NaCl dosage on RhB concentration in photocatalytic and electrolytic process. (a) photocatalytic process (TiO_2 conc., 83.3 g/l; UV power, 24 W), (b) electrolytic process (current, 0.5 A).

찰하기 위하여 광촉매 공정과 전기분해 공정에서의 NaCl 농도에 따른 RhB 농도 감소를 Fig. 6에 나타내었다.

광촉매 공정에서는 NaCl이 첨가되지 않은 경우의 RhB 농도감소율이 가장 높았고 NaCl 첨가량 증가에 따라 RhB 농도감소율이 다소 낮아졌으나 그 차이는 크지 않은 것으로 나타났다. 반면 전기분해 공정의 경우는 NaCl 첨가량이 증가하면서 RhB 농도감소율이 빠르게 증가하는 경향을 나타내어 광촉매 공정과 전기분해 공정 모두 타 연구자들과 같은 결과를 얻었다.^{19,20}

Fig. 4의 광전기촉매 공정의 최적 조건을 적용하여 NaCl 첨가량 변화에 따른 RhB 농도 변화를 Fig. 7에 나타내었다. 광전기촉매 공정에서는 NaCl 첨가량이 증가함에 따라 RhB 농도감소율이 크게 증가하는 것으로 나타났다. NaCl을 첨가하지 않은 경우 30분경과 후 RhB 농도는 0.13 mg/l로, 97.4%의 제거율을 나타내었다. 99% 제거에 소요되는 시간은 0.1 g/l은 15분, 0.15 g/l와 0.25 g/l은 10분으로 나타났으나, NaCl이 첨가되지 않은 경우는 60분 경과시에도 98.6%의 제거율을 나타내어 NaCl 첨가는 광전기촉매 반응에서 초기 반응속도를 증가시키고 반응 종결시간(RhB 99% 제거

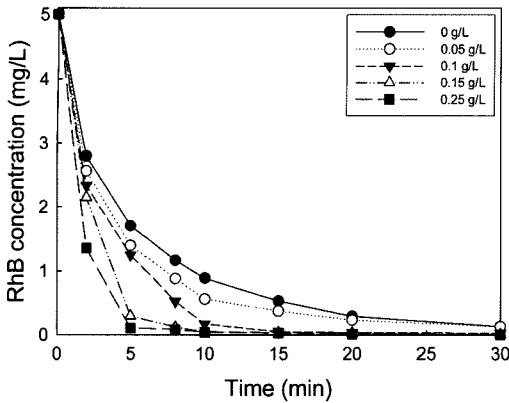


Fig. 7. Effect of NaCl dosage on RhB concentration in photoelectrocatalytic process (TiO₂ conc., 83.3 g/l; UV power, 24 W; current, 0.5 A).

로 설정)을 줄여주는 역할을 하는 것으로 나타났다. 실험한 NaCl 범위 내에서는 NaCl 첨가량이 증가함에 따라 초기 반응속도가 증가하지만 반응 종결시간을 고려할 경우 0.15 g/l 만으로 충분한 것으로 사료되었다. 광전기촉매 공정에서 Remazol Brilliant Orange 3R의 분해에서 NaCl 농도가 0.5 mol/l에서 1 mol/l로 증가됨에 따라 Remazol Brilliant Orange 3R의 초기 반응속도가 증가하고 반응 종결시간이 감소하였다는 Zanoni 등²¹⁾의 보고와 광전기촉매 공정에서 생성된 활성 염소(active chlorine)가 전기분해에서 발생하는 활성 염소농도보다 높기 때문에, 광전기촉매 공정의 오일 함유 폐수의 COD 처리율이 높았다고 보고한 Li 등²²⁾의 결과와 유사한 결과를 얻었다.

Fig. 8에 NaCl 첨가 효과를 비교 고찰하기 위하여 Fig. 5의 NaCl이 첨가되지 않은 경우의 광촉매 공정과 전기분해 공정의 RhB 제거 농도의 산술적인 합(●)과 광전기촉매 공정의 RhB 제거농도(○)와 NaCl이 0.15 g/l 첨가된 경우 Fig. 6과 7을 정리하여 광촉매 공정과 전기분해 공정의 RhB제거 농도의 산술적인 합(▼)과 광전기촉매 공정의 RhB 제거농도(△)를 나타내었다.

NaCl을 첨가하지 않은 경우의 RhB 분해에 대한 촉매 공정과 전기분해 공정의 산술적인 합보다 NaCl을 첨가한 경우의 산술적인 합이 큰 것으로 나타났고, 광전기촉매 공정의 경우도 NaCl을 첨가한 경우도 같은 경향을 나타내었다. NaCl을 첨가한 경우 광전기촉매 공정과 광촉매 공정과 전기분해 공정을 비교할 경우 초기 반응속도가 빨라지는 것으로 나타났다.

이와 같은 결과는 NaCl 첨가는 광촉매 반응을 저해하지만 그 효과는 크지 않고, 전기분해 반응을 촉진시키는 역할이 더 크고 유리 염소이온이 광촉매 표면에

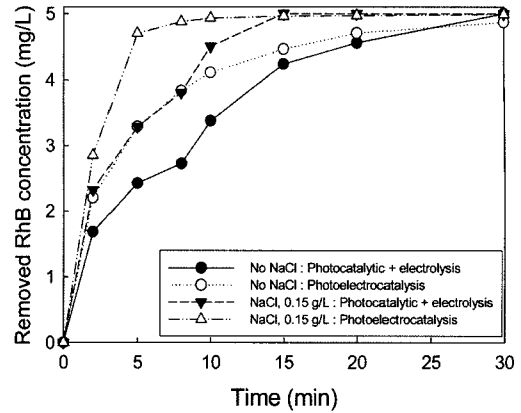


Fig. 8. Effect of NaCl on removed RhB concentration of photocatalytic + electrolysis and photoelectrocatalytic process (TiO₂ conc., 83.3 g/l; UV power, 24 W; current, 0.5 A).

서의 광생성 전자의 전달을 촉진시키기 때문에 이와 같은 현상이 나타난다고 사료되었다.²³⁾

3. pH가 각 공정에 미치는 영향

광촉매 반응에서 pH는 광촉매 표면전하에 영향을 미치며, Lu 등²⁴⁾은 pH가 높을수록 물에 수화된 TiO₂에 의해 생성된 관능기인 TiOH가 감소하고 TiOH 표면전하의 변화 때문에 TiO₂ 입자와 염료 입자간 흡착이 약해지므로 반응속도가 느려진다고 보고하였다. Park²⁵⁾은 본 연구와 같은 광촉매를 이용한 RhB 제거연구에서 산성 영역의 pH는 초기 반응속도를 약간 증가시켜주며, 반응 종결시간을 촉진시키는 것으로 나타났으며, 중성과 염기성 영역에서는 RhB 분해에 영향을 미치지 않는다고 보고하였다. Kim 등¹⁷⁾은 전기분해 반응을 이용한 RhB 분해반응에서 7이상의 pH에서는 초기 반응속도만 느리고 반응종결 시간에는 영향을 미치지 않는다고 보고하였다. 타 연구자들의 연구결과를 조합해보면 pH는 광촉매 반응과 전기분해 반응에서 초기반응속도와 관계되지만 효과는 크지 않다고 판단되었다.

두 공정을 결합한 광전기촉매 공정에서의 pH 효과를 고찰하고자 NaCl이 첨가되지 않은 경우(a)와 첨가된 경우(b) pH에 따른 RhB 농도변화를 Fig. 9에 나타내었다. Fig. 9(a)에서 보듯이 pH가 낮을수록 초기 반응속도가 빨라지고, 최종 반응 농도에도 영향을 주는 것으로 나타났다. pH 11인 경우 30분의 반응시간에서 완전 처리되지 않는 것으로 나타났다. Zhang 등²⁶⁾은 Reactive Brilliant Orange K-R의 광전기촉매 처리에서 pH 값이 10.02에서 2.05로 낮아질수록 반응속도가 증가한다고 보고한 결과와 An 등²⁷⁾이 광전기촉매 반응을

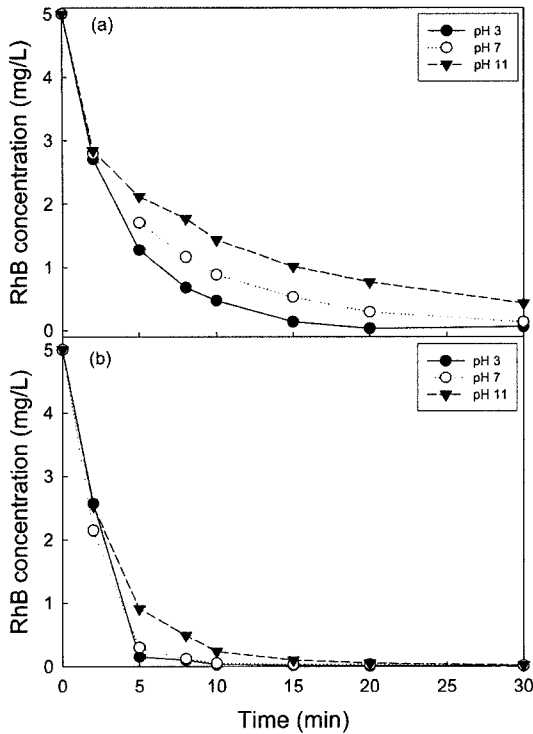


Fig. 9. Effect of pH on RhB concentration in photoelectrocatalytic process. (a) No NaCl, (b) NaCl conc., 0.15 g/l (TiO₂ conc., 83.3 g/l; UV power, 24 W; current, 0.5 A).

이용한 formic acid 처리에서 pH 3.5-10.5의 범위에서 pH가 낮아질수록 formic acid 처리율이 증가하였다고 보고한 결과와 같은 결과를 얻었다.

Fig. 9(b)는 NaCl이 0.15 g/l 첨가된 경우의 pH에 따른 RhB 농도 변화를 나타낸 것으로 pH에 따라 초기 반응속도는 달라지지만 30분 경과시 제거율이 거의 100%에 달하는 것으로 나타났다. pH 3과 pH 7의 경우 차이는 크지 않았으며, pH 11의 경우 NaCl이 첨가되지 않았을 경우 30분의 운전시간 미처리된 RhB가 관찰되었지만 NaCl이 첨가될 경우 첨가되지 않았을 때의 pH 3에서의 RhB 분해속도보다 빠른 것으로 나타나 pH가 NaCl과 같이 광전기촉매 반응에서 반응속도에 큰 영향을 미치는 것으로 사료되었다.

Xizoli 등²⁸⁾은 광전기촉매 공정을 이용한 NO₂⁻ 제거 반응에서 NaCl이 첨가된 조건에서 pH가 증가할수록 활성 염소의 생성이 감소되기 때문에 NO₂⁻ 제거율이 감소된다고 보고한 결과와 유사한 결과를 얻었다. Fig. 7과 Fig. 9(a), (b)를 종합하면 NaCl이 존재하지 않는 경우 광전기촉매 공정은 pH에 영향을 받지만 NaCl이

존재하는 경우 빠른 반응으로 인해 pH의 영향이 감소하는 것으로 사료되었다.

IV. 결 론

본 연구는 고정화 광촉매를 이용한 광전기촉매 공정의 적용가능성과 시너지 효과를 고찰하고 NaCl과 pH가 광전기촉매 공정에 미치는 영향을 고찰한 결과 다음의 결과를 얻었다.

1) 실험에 사용한 고정화 광촉매 공정만으로는 RhB의 완전한 색 제거가 이루어지지 않았으며, 전기분해 공정의 경우 0.5 A 이하의 전류에서는 전류 증가에 따른 RhB 농도증가가 크지 않은 것으로 나타났고, 반응 1시간 동안 RhB의 완전한 색 제거를 위해서는 1.25 A의 전류가 필요한 것으로 나타났다. 83.3 g/l의 광촉매를 충전하고 전류를 인가한 광전기촉매 공정은 낮은 전류만 인가하여도 RhB 농도 감소율이 증가하는 것으로 나타났다. 0.75 A 이상에서는 RhB 제거율 증가가 크지 않았고, 주어진 조건에서 최적 전류는 0.5 A인 것으로 판단되었다. 반응초기에 광촉매와 전기분해 단일 공정의 RhB 제거농도 합이 광전기촉매 공정의 제거농도보다 낮은 것으로 나타나 두 단일공정 결합의 시너지 효과가 나타나는 것으로 사료되었으며 광촉매 공정이 전기분해 공정보다 광전기촉매 공정에 기여하는 효과가 큰 것으로 나타났다.

2) 광촉매 공정에서는 NaCl이 첨가되지 않은 경우의 RhB 농도감소율이 가장 높았고 NaCl 첨가량 증가에 따라 RhB 농도감소율이 낮아졌으나 그 차이는 크지 않은 것으로 나타났다. 전기분해 공정은 NaCl 첨가량이 증가하면서 RhB 농도감소율이 빠르게 증가하는 경향을 나타내었다. NaCl 첨가는 광전기촉매 반응에서 초기 반응속도를 증가시키고 반응 종결시간(RhB 99% 제거로 설정)을 줄여주는 역할을 하는 것으로 나타났다.

3) NaCl을 첨가하지 않은 광전기촉매 반응은 pH가 낮을수록 초기반응속도가 빨라지고, 최종 반응 농도에도 영향을 주는 것으로 나타났다. NaCl이 첨가된 경우도 pH의 영향을 받지만 그 효과는 적은 것으로 사료되었다.

참고문헌

1. Madeco, L. C., Zaia, D. A. M., Moore, G. J. and de Santnan, H. : Degradation of leather dye on TiO₂: a study of applied experimental parameters on photoelectrocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **185**, 86-93, 2007.

2. Yoo, Y. E. : A study on the textile wastewater treatment by sonochemical process. *Korean Journal of Environmental Health*, **29**(5), 10-16, 2003.
3. Lee, B. C., Lee, S. H. and Lee, C. H. : Characteristics of color removal and distribution containing textile wastewater in sewage by ozonation. *Journal of Korean Society of Environmental Engineering*, **29**(10), 1085-1092, 2007.
4. Yoon, Y. S., Ha, B. Y. and Huy, N. V. T. : Characteristics color and COD removal of dying wastewater using electrolytically produced NaOCl solution(1). *Textile Science and Engineering*, **42**(5), 316-322, 2005.
5. Park, Y. S. and Moon, J. H. : Treatment of Textile Wastewater by Anaerobic Sludge and Aerobic Fixed-Bed Biofilm Reactor. *Korean Journal of Environmental Health*, **28**(3), 55-63, 2002.
6. Kim, D. S. and Park, Y. S. : Decolorization of Rhodamine B by Fenton, Fenton-like, and photo-Fenton-like oxidation. *Korean Journal of Environmental Health*, **33**(2), 150-157, 2007.
7. Kim, J. K., Jung, H. K., Son, J. Y. and Kim, S. W. : Treatment of highly concentrated organic wastewater by high efficiency UV/TiO₂ photocatalytic system. *Korean Journal of Biotechnology and Bioengineering*, **23**(1), 83-89, 2008.
8. Li, G., Qu, J., Zhang, X., Liu, H. and Liu, H. : Electrochemically assisted photocatalytic degradation of Orange : influence of initial pH values. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **259**, 238-244, 2006.
9. Kim D. S. and Park, Y. S. : A study on the optimization of reflector for reactor using solar light/TiO₂. *Korean Journal of Environmental Health*, **32**(4), 373-380, 2006.
10. Catanho, M., Geoffroy, R. P. M. and Motheo, A. J. : Photoelectrochemical treatment of the dye reactive red 198 using DSA electrodes. *Applied Catalysis B: Environmental*, **62**, 193-2000, 2006.
11. Fox, M. A. and Dulay, M. T. : Heterogeneous photocatalysis. *Chemical Reviews*, **93**, 341-357, 1993.
12. Tang, W. Z. and An, H. : UV/TiO₂ photocatalytic oxidation of commercial dyes in aqueous solutions. *Chemosphere*, **31**, 4157-4170, 1995.
13. Kim, D. S. and Park, Y. S. : Photocatalytic decolorization of Rhodamine B by immobilized TiO₂ onto silicone sealant. *Chemical Engineering Journal*, **116**, 133-137, 2006.
14. Chen, J., Liu, M., Zhang, L., Zhang, J. and Jin, L. : Application of nano TiO₂ towards polluted water treatment combined with electro-photochemical method. *Water Research*, **37**, 3815-3820, 2003.
15. Quan, X., Chen, Su, J., Chen, J. and Chen, G. : Synergetic degradation of 2,4-D by integrated photo- and electrochemical catalysis on a Pt doped TiO₂/Ti electrode. *Separation and Purification Technology*, **34**, 73-79, 2004.
16. Comninellis, C. and Nerini, A. : Anodic oxidation of phenol in the presence of NaCl for wastewater treatment. *Journal of Applied Electrochemistry*, **25**, 23-28, 1995.
17. Kim, D. S. and Park, Y. S. : Electrochemical decolorization of a Rhodamine B using dimensionally stable anode. *Journal of Korean Society on Water Quality*, **23**(3), 377-384, 2007.
18. Abdullah, M., Low, G. K. and Mat-thews, R. W. : Effects of common inorganic anions on rates of photocatalytic oxidation of organic carbon over illuminated titanium di-oxide. *Journal of Physical Chemistry*, **94**, 6820-6825, 1990.
19. Piscopo, A., Robert, D. and weber, J. V. : Influence of pH and chloride anion on the photocatalytic degradation of organic compounds part I. effect on the benzamide and para-hydroxybenzoic acid in TiO₂ aqueous solution. *Applied Catalysis B: Environmental*, **35**, 117-124, 2001.
20. Raghu, S. and Basha, C. A. : Electrochemical treatment of Procion Black 5B using cylindrical flow reactor-a pilot plant study. *Journal of Hazardous Materials B*, **139**, 381-390, 2007.
21. Zaroni, M. V. B., Sene, J. J. and Anderson, M. A. : Photoelectrocatalytic degradation of Remazol Brilliant Orange 3R on titanium dioxide thin-film electrodes. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **157**, 55-63, 2003.
22. Li, G., An, T., Chen, J., Chen, G., Fu, J., Chen, F., Zhang, S. and Zhao, H. : Photoelectrocatalytic decontamination of oilfield produced wastewater containing refractory organic pollutants in the presence of high concentration of chloride ions. *Journal of Hazardous Materials, B*, **138**, 392-400, 2006.
23. An, T., Li, G., Zhu, X., Fu, J., Sheng, G. and Kun, Z. : Photoelectrocatalytic degradation of oxalic acid in aqueous phase with a novel three-dimensional electrode-hollow quartz tube photoelectrocatalytic reactor. *Applied Catalysis A: General*, **279**, 247-256, 2005.
24. Lu, M. C. Roam, G. D., Chen, J. N. and Huang, C. P. : Adsorption characteristics of dichlorvos onto hydrous titanium dioxide surface. *Water Research*, **30**(7), 1670-1676, 1996.
25. Park, Y. S. : Photocatalytic decolorization of dye using UV/TiO₂ and fluidized bed reactor. *Journal of the Environmental Sciences*, **13**(10), 921-928, 2004.
26. Zhang, W., An, T., Xiao, X., Fu, J., Sheng, G., Cui, M. and Li, G. : Photoelectrocatalytic degradation of reactive brilliant orange K-R in a new continuous flow photoelectrocatalytic reactor. *Applied Catalysis A: General*, **255**, 221-229, 2003.
27. An, T., Xiong, Y., Li, C. and Zhu, X. : Synergetic effect in degradation of formic acid using a new photoelectrochemical reactor. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **152**, 155-165, 2002.
28. Xizoli, Y., Huixiang, S. and Dahui, W. : Photoelectrocatalytic degradation of phenol using a TiO₂/Ni thin-film electrode. *Korean Journal of Chemical Engineering*, **20**(4), 679-684, 2003.