

펜톤 시스템에서의 과산화수소 분해연구

목영선[†] · 조진오 · 김석태* · 정우태* · 강덕원* · 이병호** · 김진길**

제주대학교 청정화학공학과 · *한국전력공사 전력연구원 · **비츠로테크(주)

(2006년 8월 18일 접수, 2007년 1월 3일 채택)

Decomposition of Hydrogen Peroxide in Fenton Systems

Young Sun Mok[†] · Jin-Oh Jo · Seok Tae Kim* · Woo Tae Jeong*

Duk-Won Kang* · Byong-Ho Rhee** · Jin Kil Kim**

Department of Chemical Engineering, Cheju National University · *Korea Electric Power Research Institute · **Vitzrotech Co., Ltd.

ABSTRACT : In this study, we investigated the decomposition of highly concentrated hydrogen peroxide in the range of 1.04-2.55 M by transition metal ion catalysts such as Fe²⁺ and Cu²⁺. The effect of metal ion concentration on the decomposition of hydrogen peroxide was examined experimentally, and the decomposition rate constants were determined by combining the experimental data with a theoretical approach. The rate of the decomposition of hydrogen peroxide was found to be first order with respect to its concentration. The decomposition rate constant was able to be treated as a linear function of the initial metal ion concentration. The validity of the decomposition rate constants determined was verified by good agreements between the calculated and experimental results.

Key Words : Hydrogen Peroxide Decomposition, Transition Metal Ions, Decomposition Rate Constant

요약 : 본 연구에서는 철(Fe²⁺)이나 구리(Cu²⁺)와 같은 전이 금속 이온 촉매에 의한 고농도(1.04-2.55 M) 과산화수소의 분해 거동에 대해 살펴보았다. 과산화수소의 분해에 미치는 금속 이온 농도의 영향이 실험적으로 조사되었고, 이로부터 얻어진 실험 데이터와 이론적 접근을 통해 과산화수소에 대한 분해속도상수가 결정되었다. 과산화수소의 분해 속도식은 과산화수소 농도 관점에서 1차인 것으로 나타났으며, 과산화수소 분해 속도 상수는 금속 이온 초기 농도의 선형 함수로 취급될 수 있었다. 본 연구에서 결정된 분해 속도 상수를 이용하여 계산한 결과는 실험적으로 얻어진 과산화수소 분해 데이터와 잘 일치하였다.

주제어 : 과산화수소 분해, 전이 금속 이온, 분해 속도 상수

1. 서론

펜톤 반응(Fenton's reaction)을 이용한 수용액 상의 유기물 산화 공정은 철 이온(Fe²⁺)이나 구리 이온(Cu²⁺) 등이 촉매로 작용하여 과산화수소를 분해시키고 이때 발생된 수산화 라디칼이 유기물을 산화시켜 제거하는 공정으로써 일반 산업 폐수처리 분야 뿐 만 아니라 방사성 폐기물 내에 존재하는 유기물질의 제거에 이르기 까지 매우 광범위하게 활용될 수 있다.^{1~4)} 펜톤 반응을 이용하게 되면 폐수에 존재하는 유기물이 거의 완벽하게 제거될 수 있으며, 지금까지 염색폐수 처리, 폐놀제거, 에틸렌디아민테트라아세트산(EDTA) 제거, 클로로벤젠 제거 등 펜톤 반응과 관련한 많은 연구들이 수행되어 왔다.^{3~10)} 그러나 이러한 펜톤 반응의 광범위한 응용 분야에도 불구하고 펜톤 반응에서 핵심적인 역할을 하는 과산화수소의 분해에 대해서는 연구가 매우 미흡한 실정이다.^{11~14)}

Perez-Benito¹⁵⁾는 Cu²⁺ 촉매에 의한 과산화수소 분해 메커니즘을 제안하였고 공존하는 다른 전이 금속 이온들이 과산화수소 분해에 미치는 영향을 살펴보았다. De Laat와 Gallard¹³⁾는 Fe³⁺ 이온에 의한 과산화수소 분해 반응을 속도론적으로 고찰하였으며 과산화수소 분해 반응에 미치는 pH 및 Fe³⁺ 농도의 영향에 대해서 살펴보았다. 김 등¹²⁾은 금속이온이 존재하지 않아도 수용액 상에 질산의 농도가 2 M 이상이 되면 산 촉매 현상에 의해 과산화수소 분해 속도가 크게 증가된다고 보고하고 있다. 한편 Walling 등¹¹⁾ 그리고 Kwan과 Voelker¹⁶⁾는 유기물의 존재가 과산화수소 분해에 미치는 영향을 살펴보았으며, 유기물의 존재에 의해 과산화수소 분해 반응 속도가 저하됨을 실험적으로 확인하였다. 이와 같이 과산화수소의 분해와 관련한 연구가 일부 수행되어 있기는 하나, 문헌에 보고된 대부분의 연구는 과산화수소의 농도가 수 μM에서 mM 수준의 저농도에서 이루어졌다. 그러나 일부 폐수의 경우는 상당히 고농도의 유기물을 함유하고 있고, 이러한 폐수의 펜톤 반응 처리를 위해서는 과산화수소의 사용량도 매우 많아지게 된다. 실제로 원자력 발전소나 화력발전소의 증기발생기를 화학 세정할 때 배출되는 폐액에는 총 유

[†] Corresponding author

E-mail: smokie@cheju.ac.kr

Tel: 064-754-3682

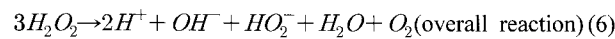
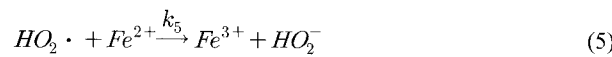
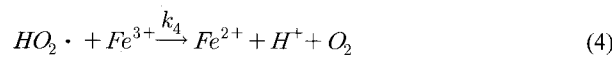
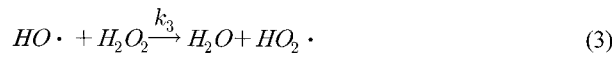
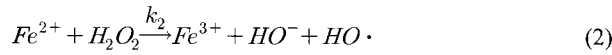
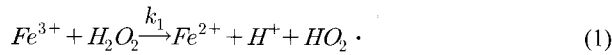
Fax: 064-755-3670

기탄소(TOC) 20,000 mg/L 가량의 고농도 유기물이 포함되어 있다.¹⁷⁾ 따라서 고농도 유기성 폐액의 처리를 위해서는 고농도 과산화수소 분해 특성에 대한 연구가 선행될 필요가 있다.

본 연구에서는 고농도 유기성 폐액의 처리를 위한 사전 연구로서 전이금속 이온 촉매에 의한 고농도(1.04-2.5 M) 과산화수소의 분해 거동에 대해 살펴보았다. 실험은 회분식으로 수행되었다. 펜톤 반응에 일반적으로 사용되는 철 이온과 구리 이온이 과산화수소 분해 반응속도에 미치는 영향이 조사되었고, 이로부터 분해 속도식과 분해속도상수가 제시되었다. 본 연구의 과산화수소 분해 속도식을 이용하여 계산된 결과를 실험 데이터와 비교함으로써 분해 속도식의 타당성을 평가하였다.

2. 이론적 배경

문헌의 보고에 의하면 철 이온이 촉매로 작용하는 과산화수소 분해 과정은 수많은 반응들을 포함하고 있는데,^{11,13,16)} 과산화수소 분해는 다음의 산화·환원 단계들을 포함하는 일종의 연쇄반응 형태로 일어난다:



하이드록실 라디칼(HO·)은 반응 (2)에 의해 생성되고 반응 (3)에 의해 소모되며, HO₂· 라디칼은 반응 (1)과 (3)에 의해 생성되고 반응 (4)와 (5)에 의해 소모된다. 한편, Fe³⁺와 Fe²⁺는 반응 (1)-(5)와 같은 산화와 환원 단계들을 반복하며 연쇄반응을 일으키는데, 이러한 과정들이 Fig. 1에 요약되어 있다.

과산화수소 농도의 시간에 따른 변화는 다음과 같이 쓸 수 있다:

$$\frac{d[H_2O_2]}{dt} = -k_1[Fe^{3+}][H_2O_2] - k_2[Fe^{2+}][H_2O_2] - k_3[HO \cdot][H_2O_2] \quad (7)$$

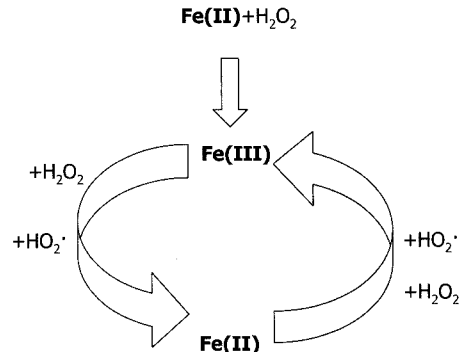


Fig. 1. Schematic description of the Fe(II)-initiated chain reaction.

물질수지로부터 Fe³⁺의 농도는 다음과 같이 주어진다:

$$[Fe^{3+}] = [Fe^{2+}]_0 + [Fe^{3+}]_0 - [Fe^{2+}] = [Fe]_0 - [Fe^{2+}] \quad (8)$$

Fe²⁺와 Fe³⁺는 반응 (1)-(5)와 같은 산화와 환원 과정들을 반복하므로 Fe²⁺ 이온에 대해 준 정상상태를 가정하면 다음 식이 성립한다:

$$0 = k_1[Fe^{3+}][H_2O_2] - k_2[Fe^{2+}][H_2O_2] + k_4[Fe^{3+}][HO_2 \cdot] - k_5[Fe^{2+}][HO_2 \cdot] \quad (9)$$

식 (9)의 [Fe³⁺]에 식 (8)을 대입하고 정리하면

$$[Fe^{2+}] = \frac{(k_1[H_2O_2] + k_4[HO_2 \cdot])[Fe]_0}{(k_1 + k_2)[H_2O_2] + (k_4 + k_5)[HO_2 \cdot]} \quad (10)$$

마찬가지로 HO·와 HO₂· 라디칼에 대해서도 준 정상상태를 가정하면

$$[OH \cdot] = \frac{k_2}{k_3} [Fe^{2+}] \quad (11)$$

$$[HO_2 \cdot] = \frac{(k_1[Fe]_0 - k_1[Fe^{2+}] + k_3[HO \cdot])[H_2O_2]}{k_4[Fe]_0 - k_4[Fe^{2+}] + k_5[Fe^{2+}]} \quad (12)$$

[HO·]에 식 (11)을 대입하면 식 (12)는 다음과 같이 된다:

$$[HO_2 \cdot] = \frac{(k_1[Fe]_0 - k_1[Fe^{2+}] + k_2[Fe^{2+}])[H_2O_2]}{k_4[Fe]_0 - k_4[Fe^{2+}] + k_5[Fe^{2+}]} \quad (13)$$

식 (10)의 [HO₂·]에 식 (13)을 대입하고 정리하면 아래와 같이 [Fe²⁺]에 대한 2차식이 얻어진다:

$$(-2k_1k_4 + 2k_2k_5)[Fe^{2+}]^2 + (2k_1k_4 - k_1k_5 - k_2k_4 + 2k_1k_4[Fe]_0 + k_2k_4[Fe]_0 + k_1k_5[Fe]_0)[Fe^{2+}] - 2k_1k_4[Fe]_0 = 0 \quad (14)$$

식 (14)에 대한 해는 다음과 같다:

$$[Fe^{2+}] = \frac{-b + \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a} \quad (15)$$

여기서 a, b, c는 식 (14)의 계수들로서 다음과 같다:

$$\begin{aligned} a &= -2k_1k_4 + 2k_2k_5 \\ b &= 2k_1k_4 - k_1k_5 - k_2k_4 + 2k_1k_4 [Fe]_0 + k_2k_4 [Fe]_0 + k_1k_5 [Fe]_0 \\ c &= -2k_1k_4 [Fe]_0 \end{aligned} \quad (16)$$

식 (8)과 (11)로부터 식 (7)은 다음과 같이 다시 쓸 수 있다:

$$\frac{d[H_2O_2]}{dt} = (-k_1[Fe]_0 + k_1[Fe^{2+}] - 2k_2[Fe^{2+}])[H_2O_2] \quad (17)$$

여기서 $[Fe^{2+}]$ 는 식 (15) 및 (16)으로 표현되는 하나의 상수로 취급될 수 있다. 식 (17)은 변수분리에 의해 쉽게 적분될 수 있으며, 결과 식은 다음과 같다:

$$\ln \frac{[H_2O_2]}{[H_2O_2]_0} = (-k_1[Fe]_0 + k_1[Fe^{2+}] - 2k_2[Fe^{2+}])t \quad (18)$$

식 (15)와 같이 $[Fe^{2+}]$ 가 상수로 취급될 수 있으므로, 식 (18)을 간략화 시켜 표현하면

$$\ln \frac{[H_2O_2]}{[H_2O_2]_0} = -k_{Fe,obs}t \quad (19)$$

여기서 $k_{Fe,obs}$ 는 다음과 같다:

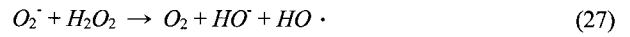
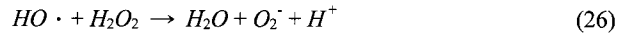
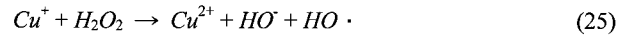
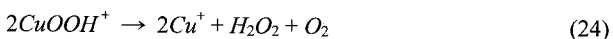
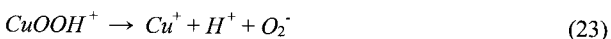
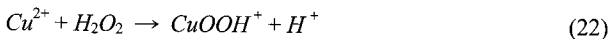
$$k_{Fe,obs} = k_1 [Fe]_0 - k_1 [Fe^{2+}] + 2k_2 [Fe^{2+}] \quad (20)$$

상수 $k_{Fe,obs}$ 는 과산화수소 분해 반응의 관찰 속도상수(observed rate constant)이다. 식 (15), (16), (20)을 분석해보면 $k_{Fe,obs}$ 는 $[Fe]_0$ 에 대해 거의 1차이며, 다음과 같이 간략하게 쓸 수 있다:

$$k_{Fe,obs} = A + B[Fe]_0 \quad (21)$$

식 (21)에서 알 수 있듯이 과산화수소 분해 반응 속도는 촉매로 작용하는 철 이온의 농도에 비례하여 증가한다.

한편 구리 이온이 촉매로 작용하는 과산화수소 분해의 경우에는 다음과 같은 연쇄 반응 메커니즘이 제안되어 있다.¹⁵⁾



이 경우에도 철 이온 촉매의 경우와 마찬가지로 다음과 같이 구리 이온 농도 함수로 관찰 분해 속도상수가 표현될 수 있다:

$$k_{Cu,obs} = C + D[Cu]_0 \quad (29)$$

여기서 $k_{Cu,obs}$ 는 구리 이온이 촉매로 사용된 경우의 관찰 분해 속도상수이며, $[Cu]_0$ 는 초기 구리이온 농도이다:

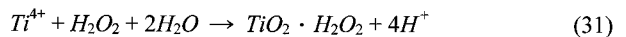
$$[Cu]_0 = [Cu^+]_0 + [Cu^{2+}]_0 \quad (30)$$

식 (21)과 (29)의 계수들은 실험적으로 결정될 수 있다.

3. 실험 방법

실험에 사용된 과산화수소 용액은 증류수에 34.5 wt% 과산화수소(Samchun Pure Chemicals Co.)를 희석하여 제조하였으며, 미리 제조된 황산철($FeSO_4$, Kanto Chemical Co.) 용액과 혼합하여 희분식으로 반응을 시켰다. 혼합 용액의 총 부피는 100 mL였다. Fe^{2+} 농도가 과산화수소 분해에 미치는 영향을 살펴보기 위하여 황산철 농도를 2.88-7.20 mM 범위에서 변화시켰고, 과산화수소의 초기 농도는 1.04-2.55 M 범위에서 변화시켰다. 반응기 전체에서 균일한 반응이 일어날 수 있도록 과산화수소와 황산철 혼합 용액을 마그네틱 바를 이용하여 잘 교반하였다. 구리 이온(Cu^{2+})에 의한 과산화수소 분해실험은 염화구리($CuCl_2$, Kanto Chemical Co.)를 이용하여 수행되었는데, 구리 이온의 초기 농도는 8.8-14.7 mM 범위에서 변화되었고 다른 실험 방법은 황산철을 이용한 실험의 경우와 동일하다.

모든 실험은 상온에서 수행되었으며, 일정 시간 간격으로 시료를 채취하였다. 과산화수소 농도는 발색법에 의해 분석되었다.¹⁸⁾ Ti^{4+} 이온은 과산화수소와 빠르게 반응하여 노란색 착물($TiO_2 \cdot H_2O_2$)을 형성한다:



위 반응의 생성물은 407 nm에서 높은 흡광도를 나타내며, 흡광도는 UV-Visible spectrophotometer(Model UV-2500, Labomed, Inc.)를 이용하여 측정하였다. Ti^{4+} 이온 용액은 titanium oxysulfate-sulfuric acid complex octahydrate($TiOSO_4 \cdot H_2SO_4 \cdot 8H_2O$, Sigma-Aldrich Co.)를 이용하여 제조되었다.

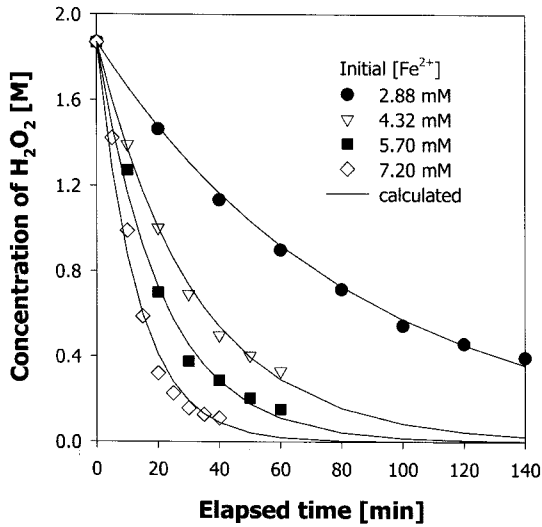


Fig. 2. Effect of the initial Fe^{2+} concentration on the decomposition of hydrogen peroxide.

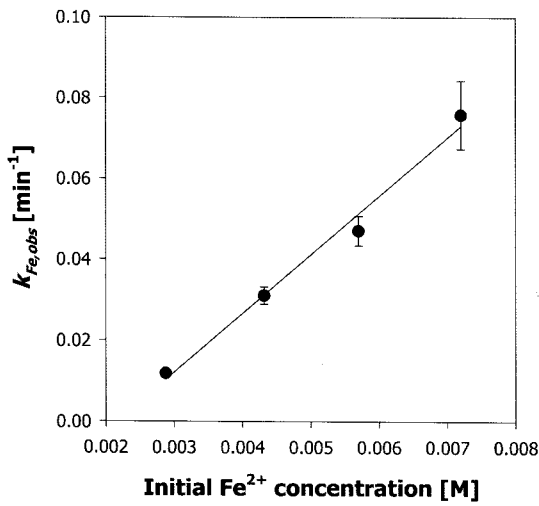


Fig. 3. Observed hydrogen peroxide decomposition rate constant for Fe^{2+} catalyst.

4. 결과 및 고찰

Fig. 2는 과산화수소 초기 농도를 1.87 M로 고정한 상태에서 Fe^{2+} 농도를 2.88-7.2 mM 범위로 변화시켰을 때의 시간에 따른 과산화수소 농도 변화를 나타낸다. 그림과 같이 과산화수소 분해 속도는 Fe^{2+} 농도에 따라 크게 영향을 받았는데, 이 결과는 식 (17)에 의해 쉽게 이해될 수 있다. Fig. 2의 실험 데이터에 식 (19)를 적용시키면 관찰 분해 속도 상수 $k_{Fe,obs}$ 가 결정될 수 있다. Fig. 3은 Fig. 2의 데이터로부터 얻어진 관찰 분해 속도 상수이다. Fig. 3의 관찰 분해 속도 상수는 한 Fe^{2+} 초기 농도에서 얻어진 모든 실험 데이터를 식 (19)에 적용한 다음 평균한 값이다. Fig. 3과 같이 관찰 분해 속도 상수는 초기 철 이온의 농도에 비례하여 증가하였으며, 예상한 대로 선형적인 관계를 보여주었다. 관찰 분해 속도 상수는 초기 철 이온 농도의 1차 함수로 다음과 같이 표현된다:

$$k_{Fe,obs} \text{ (min}^{-1}\text{)} = -0.03 + 14.52[Fe]_0 \quad (32)$$

위 식에서 $[Fe]_0$ 의 단위는 M이다. 본 연구에서 얻어진 관찰 분해 속도상수와 식 (19)를 이용하여 계산된 결과가 Fig. 2에 실험 데이터와 함께 도시되어 있다. 그림과 같이 계산 결과와 실험 데이터가 매우 잘 일치하였다. 다른 실험 조건에서도 본 연구의 관찰 분해 속도상수가 타당함을 검증하기 위하여 철 이온의 초기 농도를 2.88 mM로 고정한 상태에서 과산화수소의 초기농도를 1.04-2.55 M 범위로 변화시키며 과산화수소 분해 실험을 수행하였다. Fig. 4와 같이 과산화수소의 초기농도를 변화시켰을 때에도 실험에서 얻어진 결과와 식 (19)에 의해 계산된 결과가 좋은 일치를 보여주어 본 연구의 과산화수소 분해속도상수가 타당함을 알 수 있었다.

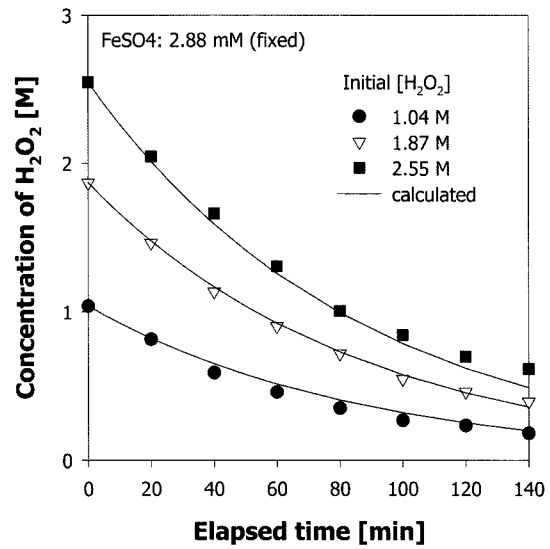


Fig. 4. Effect of the initial hydrogen peroxide concentration on its decomposition in the presence of Fe^{2+} catalyst.

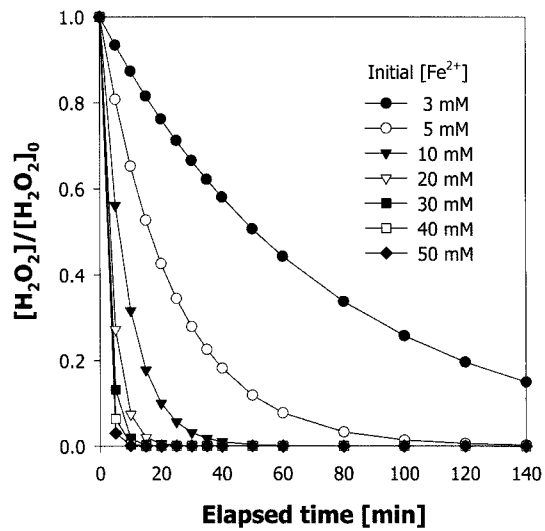


Fig. 5. Dimensionless hydrogen peroxide concentration calculated using equations (19) and (32).

앞에서 살펴본 바와 같이 과산화수소 분해 반응은 철 이온 농도에 따라 빠르게 증가한다. 과산화수소의 분해를 위해 적절한 철 이온 농도를 결정하기 위하여 초기 철 이온 농도를 3-40 mM 범위로 변화시키며 계산한 결과가 Fig. 5에 제시되어 있다. 그림과 같이 초기 철 이온 농도를 증가시키면 따라 과산화수소 분해 속도가 급격하게 증가하나 30 mM 이상에서는 두드러진 차이를 보이지 않는다. 따라서 반응 시간 관점에서 과산화수소의 분해를 위해 적절한 초기 철 이온의 농도는 30 mM 내외라고 할 수 있다.

Fig. 6은 초기 구리 이온(Cu^{2+}) 농도를 변화시켰을 때의 시간에 따른 과산화수소 농도 변화를 나타낸다. Fe^{2+} 농도를 변화시켰을 때와 마찬가지로 Cu^{2+} 농도에 따라 과산화수소 분해효율이 급격히 증가하였다. 식 (22)-(28)에서 알 수 있듯이 Cu^{2+} 와 Cu^+ 도 철 이온과 유사하게 산화와 환원 과정을 반복하며 연쇄반응을 일으킨다. 따라서 과산화수소의 분해는 구리 이온 농도에 크게 영향을 받는다. 구리 이온 촉매의 경우에도 식 (19)와 유사하게 과산화수소 농도를 다음과 같이 표현할 수 있다:

$$\ln \frac{[H_2O_2]}{[H_2O_2]_0} = -k_{Cu,obs}t \quad (33)$$

Fig. 7은 Fig. 6의 데이터에 식 (33)을 적용하여 얻어진 관찰 분해속도상수이다. 구리 이온에 대한 관찰 분해 속도 상수는 다음과 같이 표현된다:

$$k_{Cu,obs} \text{ (min}^{-1}\text{)} = -0.21 + 25.53[Cu]_0 \quad (34)$$

위 식에서 $[Cu]_0$ 의 단위는 M이다. 식 (32)와 비교해보면 구리 이온을 사용했을 때의 관찰 분해 속도 상수 기울기(25.53)가 철 이온의 경우(기울기: 14.52) 보다 훨씬 더 컸는데, 이 결과는 과산화수소 분해속도가 구리 이온 농도 변화에 더 민감하게 영향을 받는다는 것을 나타낸다.

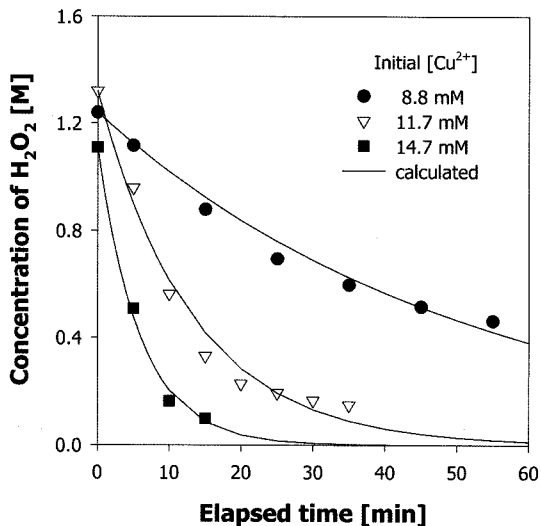


Fig. 6. Effect of the initial Cu^{2+} concentration on the decomposition of hydrogen peroxide.

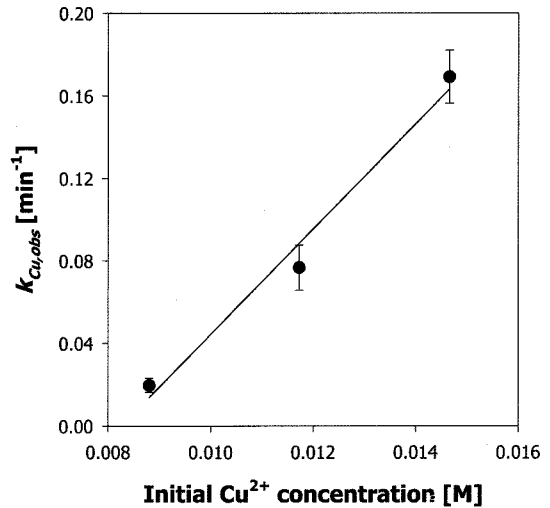


Fig. 7. Observed hydrogen peroxide decomposition rate constant for Cu^{2+} catalyst.

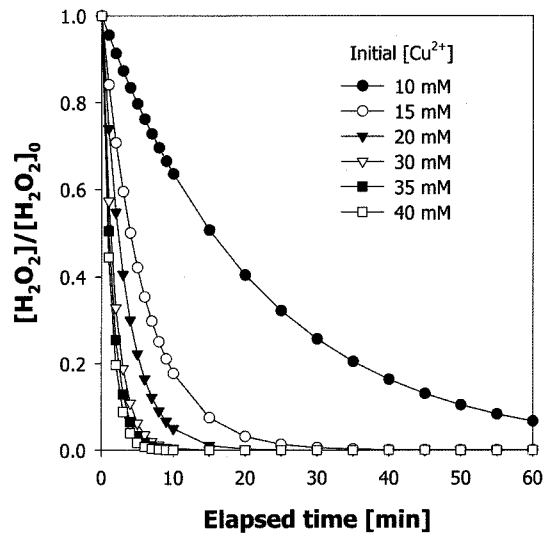


Fig. 8. Dimensionless hydrogen peroxide concentration calculated using equations (33) and (34).

과산화수소 분해 반응에 적절한 구리 이온 농도를 결정하기 위하여 초기 Cu^{2+} 농도를 10-40 mM 범위로 변화시키며 계산한 결과가 Fig. 8에 제시되어 있다. Fig. 8에서 알 수 있듯이 초기 구리 이온 농도를 증가시키면 따라 과산화수소 분해 속도가 빠르게 증가하다가 35 mM 내외의 농도에서는 큰 차이를 나타내지 않는다. 따라서 적절한 초기 구리 이온의 농도는 35 mM 가량이라고 할 수 있다. 초기 구리 이온 농도가 35 mM이었을 때는 5 min 이내에 과산화수소의 95% 이상이 분해된다.

5. 결론

본 연구에서는 고농도 유기성 폐액의 펜톤 반응 처리를 위한 사전 연구로서 Fe^{2+} 나 Cu^{2+} 와 같은 전이 금속 이온 촉매에 의한 고농도 과산화수소의 분해 거동에 대해 살펴

보았다. 금속 이온 촉매의 농도가 과산화수소 분해에 미치는 영향은 매우 컸으며, 과산화수소 분해속도상수는 다음과 같이 금속 이온 농도의 함수로 표현될 수 있었다:

$$k_{Fe,obs} (\text{min}^{-1}) = -0.03 + 14.52[Fe]_0$$

$$k_{Cu,obs} (\text{min}^{-1}) = -0.21 + 25.53[Cu]_0$$

위 식에서 금속 이온 농도의 단위는 M이다. 본 연구에서 얻어진 분해속도 상수를 이용하여 계산한 결과는 과산화수소 초기 농도 변화 및 금속이온 초기 농도변화를 통해 얻어진 실험 결과를 잘 예측할 수 있었다. 과산화수소 분해에 적절한 Fe^{2+} 농도 및 Cu^{2+} 농도는 각각 30 mM과 35 mM인 것으로 나타났다. 본 연구에서는 과산화수소의 분해만을 다루었으므로 실제 유기성 폐액의 처리를 대상으로 했을 경우에는 조금 다른 결과가 나타날 수 있다.

사 사

본 연구는 산업자원부 전력산업연구개발사업의 지원으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

1. Tucker, M. D., Barton, L. L., Thomson, B. M., Wagener, B. M., and Aragon, A., "Treatment of waste containing EDTA by chemical oxidation," *Waste Management*, **19**, 477~482(1999).
2. Rämö, J. and Sillanpää, M., "Degradation of EDTA by hydrogen peroxide in alkaline conditions," *J. Cleaner Production*, **9**, 191~195(2001).
3. Guivarch, E., Trevin, S., Lahitte, C., and Oturan, M. A., "Degradation of azo dyes in water by Electro-Fenton process," *Environ. Chem. Lett.*, **1**, 38~44(2003).
4. Kim, Y.-O, Nam, H.-U., Park, Y.-R., Lee, J.-H., Park, T.-J., and Lee, T.-H., "Fenton oxidation process control using oxidation-reduction potential measurement for pigment wastewater treatment," *Korean J. Chem. Eng.*, **21**(4), 801~805(2004).
5. Sedlak, D. L. and Andren, A. W., "Oxidation of chlorobenzene with Fenton's reagent," *Environ. Sci. Technol.*, **25**(4), 777~782(1991).
6. Kuo, W. G., "Decolorizing dye wastewater with Fenton's reagent," *Water Res.*, **26**(7), 881~886(1992).

7. Zhu, W., Yang, Z., and Wang, L., "Application of ferrous-hydrogen peroxide for the treatment of H-acid manufacturing process wastewater," *Water Res.*, **30**(12), 2949~2954(1996).
8. Sheng, H. L. and Cho, C. L., "Fenton process for treatment of desizing wastewater," *Water Res.*, **31**(8), 2050~2056(1997).
9. Park, T. J., Lee, K. H., Jung, E. J., and Kim, C. W., "Removal of refractory organics and color in pigment wastewater with Fenton oxidation," *Water Sci. Technol.*, **39**(10-11), 189~192(1999).
10. Solozhenko, E. G., Soboleva, N. M., and Goncharuk, V. V., "Decolorization of azodye solutions by Fenton's oxidation," *Water Res.*, **29**(9), 2206~2210(1995).
11. Walling, C., Partch, R. E., and Weil, T., "Kinetics of the decomposition of hydrogen peroxide catalyzed by ferric ethylenediaminetetraaceticacid complex," *Proc. Nat. Acad. Sci.*, **72**(1), 140~142(1975).
12. 김응호, 김영환, 정동용, 신영준, 유재형, 최청송, 수용액 상에서 과산화수소의 분해, *화학공학회지*, **34**(2), 249~252(1996).
13. De Laat, J. and Gallard, H., "Catalytic decomposition of hydrogen peroxide by Fe(III) in homogeneous aqueous solution: mechanism and kinetic modeling," *Environ. Sci. Technol.*, **33**, 2726~2732(1999).
14. Yoon, J., Lee, Y., and Kim, S., "Investigation of the reaction pathway of OH radicals produced by Fenton oxidation in the conditions of wastewater treatment," *Water Sci. Technol.*, **44**(5), 15~21(2001).
15. Perez-Benito, J. F., "Reaction pathways in the decomposition of hydrogen peroxide catalyzed by copper(II)," *J. Inorganic Biochem.*, **98**, 430~438(2004).
16. Kwan, W. P. and Voelker, B. M., "Decomposition of hydrogen peroxide and organic compounds in the presence of dissolved iron and ferrihydrite," *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 1467~1476(2002).
17. 강덕원, 이병호, 박승빈, 복합 플라즈마를 이용한 난분해성 액상 폐기물 분해처리기술, 한국전력연구원 연구보고서, 산업자원부(2005).
18. Thomas, L. C. and Chamberlin, G. J., *Colorimetric Chemical Analytical Methods*, The Tintometer Ltd., Salisbury, England(1980).