

## 염가철을 이용한 아조계 염료의 탈색

정용식\* · 임우택\* · 김종현\*\* · 오형석\* · 김영훈†

\*안동대학교 응용화학과 · \*\*경북과학대 화장품학과 · 안동대학교 환경공학과

(2008년 8월 19일 접수, 2008년 12월 16일 채택)

## Discoloration of Azo-Dyes Using Zerovalent Iron

Yongsik Jeong\* · Woo Taik Lim\* · Jong Hyun Kim\*\* · Hyung Suk Oh\* · Young-Hun Kim†

\*Department of Applied Chemistry, Andong National University · \*\*Division of Cosmetic, Kyongbuk College of Science  
Department of Environmental Engineering, Andong National University

**ABSTRACT** : Reductive discolorization studies were conducted. Azo-dyes usually have biological toxicity and it is known that the dyes are hardly removed by biological treatments. One of the simplest way to remove the color is to break the azo-bond and it is possible to break the bond with zero-valent metals. Three types of azo-dyes (Cibacron Brilliant Yellow 3G-P (CBY3G-P), Benzopurpurin 4b (B-4B), Chicago sky blue 6b (CSB6B)) were tested. All tested azo-dyes were highly pH dependent and lower pH was preferred. The reaction mechanism was reductive cleavage and amines were expected as products. The dissolved iron ions from zero-valent iron can also remove the color through coagulation and precipitation and a set of experiments were conducted to evaluate the contribution by the dissolved iron. The results indicated that the contribution were also dependent on the type of dyes. This study showed that the reductive cleavage using zero-valent iron could be an alternative for the azo-dye waste water.

**Key Words** : Azo-dye, Reduction, Discoloration, Zero-valent Iron

**요약** : 염가금속을 이용한 아조계 염료의 탈색연구를 수행하였다. 아조계 염료는 대부분 생물학적 독성을 갖고 있으며 생물학적 분해가 어려운 경우가 많다. 색을 제거하기 위한 가장 간단한 방법은 아조결합을 파괴하는 것이며 염가금속을 이용한 환원적 제거가 가능하다. 3종의 염료를(Cibacron Brilliant Yellow 3G-P (CBY3G-P), Benzopurpurin 4b (B-4B), Chicago sky blue 6b (CSB6B)) 대상으로 연구하였으며 각 염료의 반응속도는 pH에 매우 의존적이며 낮은 pH에서 반응속도가 증가되었다. 염가철에서 용해된 철이온에 의한 응집 및 침전반응도 색도제거에 기여할 수 있으며 본 연구에서는 그 기여율을 알기 위해 철이온에 의한 제거실험을 수행하였으며 그 기여율은 대상 염료에 따라 편차가 크다는 것을 알 수 있었다. 본 연구에서는 염가철에 의한 환원반응에 의해 아조계 염료가 성공적으로 탈색될 수 있음을 증명하였다.

**주제어** : 아조염료, 환원, 탈색, 염가철

### 1. 서론

염색산업은 지난 수십년간 우리나라의 경제적 부흥을 이루는데 일조한 산업으로 전체산업에서 차지하는 비중은 줄어들었으나 비교적 큰 규모의 섬유 염색산업이 국내에 있으며 현재에도 고부가가치를 가지는 기능성 섬유 등으로 계속 발전하고 있다. 염색폐수는 착색공정과 마무리 공정에서 주로 발생하며 사용되는 염료의 종류 염색방법에 따라 그 성상이 매우 다르다. 염색공정에서 발생하는 폐수는 대표적인 악성폐수로 활성슬러지 공법에 의해 쉽게 처리가 되지 않는 경우가 있다. 염색폐수는 BOD, COD등의 일반적인 수질기준항목이 배출기준에 적합한 경우에도 색을 띄고 있어서 심미적으로 영향을 주며 광합성 생물의 생육을 방해하는 등의 환경오염물질로 작용한다. 염색폐수의 처리

방법에는 물리적 방법, 화학적 방법, 생물학적 방법 등이 있다. 각각의 처리방법은 장단점을 동시에 갖고 있으며 많은 처리장에서 전처리로서 응집처리에 이은 생물학적 처리를 병행하고 있다. 생물학적 처리에서 색도가 완전히 제거되지 못하는 경우가 있으며 최근에 색도 제거를 위한 고도처리연구가 많이 진행되고 있다. 색도를 제거하기 위한 연구로는 전기를 이용한 방법,<sup>1~4)</sup> 생물학적 방법,<sup>5,6)</sup> UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>와 TiO<sub>2</sub>촉매를 이용한 방법,<sup>7,8)</sup> 전기-펄스방법,<sup>9)</sup> 광화학적 방법,<sup>10)</sup> 흡착제거,<sup>11,12)</sup> 등이 있으며 각각은 높은 효율 및 경제적 처리 등의 장점과 많은 장치 및 새로운 공정을 필요로 하는 등의 단점도 있다. 생물학적 처리의 경우 색도유발물질을 완벽하게 처리하지 못하는 경향이 있으며 기존 공정의 한계를 극복하기 위한 방법으로 화학적 산화를 포함하는 고도산화법이 사용가능하다 그러나 대규모 처리시설에 사용하기에는 경제적 부담이 크다는 문제점이 있다.

염색산업에 사용되는 염료는 사용목적 및 화학적 구조

† Corresponding author

E-mail: youngkim@andong.ac.kr

Tel: 054-820-5818

Fax: 054-820-6187

등에 의해 구분이 가능하다. 화학적 구조에 의한 분류에서 가장 많이 사용되는 염료는 아조결합을 발색단으로 가지는 아조계염료이다. 아조계 염료는 매우 안정된 물질이며 생물학적독성을 가진 물질이다. 염료에서 색도를 제거하는 과정은 발색단인 아조결합을 파괴하는 것이며, 화학적 및 생물학적으로 가능하다. 생물학적 연구결과를 살펴보면 혐기성 반응조에서 환원적 분해가 가능하며 호기조에서는 분해율이 매우 낮은 것으로 나타나며 혐기-호기의 결합형 또는 연속형 형태의 반응조에 대한 연구가 발표되고 있다고 보고되었다.<sup>13)</sup> 혐기조건에서 미생물에 의해 염료가 분해되면 중간생성물질로 aromatic amine이 생성되며 발암물질로 알려져 있다. Aromatic amine은 호기조건에서 분해가 되는 것으로 보고되고 있다.<sup>13)</sup> 생물학적 산소요구량을 기준으로 할 경우 색도유발물질은 매우 낮은 농도이나 혐기 반응조를 도입하여야 하는 등의 문제점이 있다. 이러한 생물학적 처리공법에서 색도제거의 어려움을 해결하기 위해 화학적 산화제를 사용한 방법<sup>7,8)</sup> 및 전기-화학적 방법<sup>1,2)</sup>이 시도되었다.

영가철은 미생물 등에 독성이 작으며 화학적 처리 가운데 비교적 환경친화적 방법이라 할 수 있다. 토양 및 지하수 오염복원을 위한 영가철을 이용한 반응벽체기술은 최근 집중적으로 연구되었으며 그 결과 미국 등에서 매우 성공적으로 사용되고 있다.<sup>14~18)</sup> 철이 산화되며 발생하는 전자를 이용하여 환원반응을 이루는 것으로 삼염화에텐(Trichloroethene, TCE), 사염화에텐(Tetrachloroethene, PCE) 등

과 같은 독성이 높은 염소계 유기물질과 Nitrate, Cr(VI) 등과 같은 무기오염물질을 성공적으로 환원하여 독성을 저감시키는 결과를 가져온다. 염색폐수에 포함된 염료의 경우에도 환원반응에 의해 분해가 될 수 있으며 이는 경제적인 색도제거방법이 될 수 있을 것으로 예상되어 연구를 수행하였다. 최근 영가금속을 이용한 탈색연구가 외국에서도 이루어지고 있다.<sup>19,20)</sup>

본 연구에서는 화학적 색도제거의 한 방법으로 환원반응을 이용한 연구를 수행하였다. 환원제로는 위에서 설명한 바와 같이 최근 지하수 및 토양오염의 복원공법에 사용되는 영가철을 사용하였다. 대표적인 아조계 염료를 대상으로 실험하였다. 반응용액의 pH 등반응조건에 따른 반응속도를 고찰하였으며 영가철에서 용출되어 나오는 용존 철이온에 의한 응집제거효과를 평가하였다.

## 2. 재료 및 실험방법

연구에 사용된 영가철은 Kanto사에서 구입한 99%의 영가철 분말이었으며 추가적인 처리 없이 사용하였다. 사용된 영가철분말의 비표면적은 BET흡착에 의해 측정되었으며 6.37 m<sup>2</sup>/g이다. 모델염료로 사용된 염료는 Cibacron Brilliant Yellow 3G-P (CBY3G-P), Benzopurpurin 4b (B-4B), Chicago sky blue 6b (CSB6B) 등이었으며 Sigma-Aldrich사에서 구입하였다(Fig. 1). Cibacron Brilliant Yellow 3G-P, Benzopurpurin 4b, Chicago sky blue 6b의 최대 흡수 파장

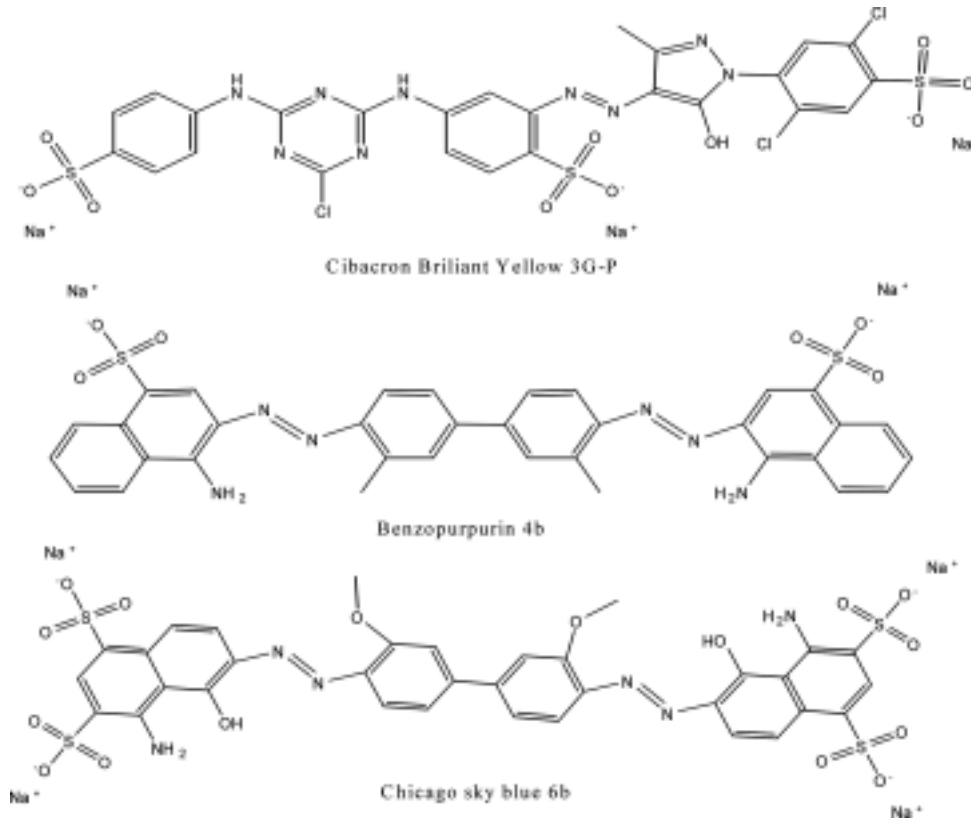


Fig. 1. Chemical structure of the azo-dyes.

은 각각, 404 nm, 500 nm, 618 nm이었으며 반응이 진행되어도 큰 변화는 없었다. 염료는 증류수에 고농도로 용해시켜 냉장고에 보관하며 증류수로 희석하여 사용하였다. 250 mL의 갈색유리병과 테프론마개를 회분식 반응기로 사용하였다. 유리병에 5 g의 영가철을 첨가한 다음 200 mL의 염료용액을 넣어 반응을 시작하였다. 염료용액은  $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{NaH}_2\text{PO}_4$ 와  $\text{HCl}/\text{NaOH}$ 를 이용하여 pH를 조정하였다. 실험은 상온(22°C)에서 수행되었으며 회전식 교반기에서 교반하였다.

정해진 시간에 각각의 반응조에서 10 mL의 시료를 채취하여 UV-Vis 분광분석기(Model: Scinco S-3100)를 이용하여 분석하였다. 각각의 반응에 대해 흡광도의 변화를 관찰하였으며 가시광선영역에서 최대흡수파장의 흡광도를 측정하여 색도변화를 정량적으로 분석하였다. Cibacron Brilliant Yellow 3G-P, Benzopurpurin 4b, Chicago sky blue 6b의 최대 흡수 파장은 각각, 404 nm, 500 nm, 618 nm이었으며 반응이 진행되어도 큰 변화는 없었다. 각각의 염료에 대해 염료용액의 pH를 완충용액(phosphate buffer)을 사용하여 pH 6, pH 7, pH8로 변화시키면서 반응성을 관찰하였다. 영가금속을 이용한 반응에서 pH는 주로 상승하는 것으로 알려져 있으며 본 연구에서는 pH변화를 측정하였다.

용존철이온의 영향을 평가하기 위하여 각 염료의 농도를 0.8~1.6 mg/L로 하여 각 염료농도의 100배에 해당하는 철이온( $\text{Fe}^{3+}$ )을 주입하여 회전식 교반기에서 교반하여 환원분해반응과 같은 조건을 유지하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 영가철에 의한 환원적 분해에 의한 염료의 탈색

각 염료의 흡광도를 자외선 및 가시광선 영역에서 측정하였다. Fig. 2는 CBY3G-P의 시간에 따른 흡광도 변화를 나타내었다. 3분 이내에 고유흡수파장(404 nm의 최대흡수파장)의 흡광도가 급격히 감소하고 320 nm 영역에서 흡광이 증가하고 있다. Fig. 3은 B-4B의 시간에 따른 흡광도 변화를 보여주고 있다. B-4B 역시 최초 측정인 3분에 이미 가시광선영역의 흡광이 사라지고 전혀 다른 형태의 스펙트럼을 보여주고 있다. Fig. 3~4에서 보는 바와 같이 3~5분 이내에 염료물질이 이미 파괴되어 발색단에서 흡광이 이루어지고 있지 않음을 나타내며 환원이 용이한 아조결합의 파괴로 여겨진다. 5분 이후 스펙트럼의 변화는 급격하지 않으며 전체적으로 흡광도가 약 0.1 정도 감소하여 초기반응에 비해 분해속도가 느려졌음을 보여준다. Fig. 4는 CSB6B의 시간에 따른 흡광도변화를 보여주고 있다. 앞의 두 염료와는 달리 CSB6B는 점차적으로 반응이 진행되어 60분이 경과하여 가시광선영역의 흡광도가 현저히 낮아졌다. 이는 염료의 특성에 따라 다른 반응성을 보여주며 본 연구에 사용된 3종의 아조계 염료 가운데 CSB6B가 가장 늦게 탈색이 이루어짐을 알 수 있다. 실제폐수에 있어서도 사용된 염료의 종류에 따라 반응성이 달라질 수 있음

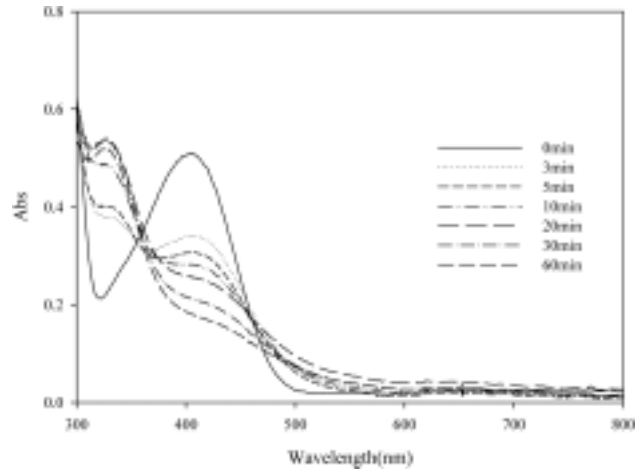


Fig. 2. UV-visible absorption spectrum of the CBY3G-P at different reaction time.

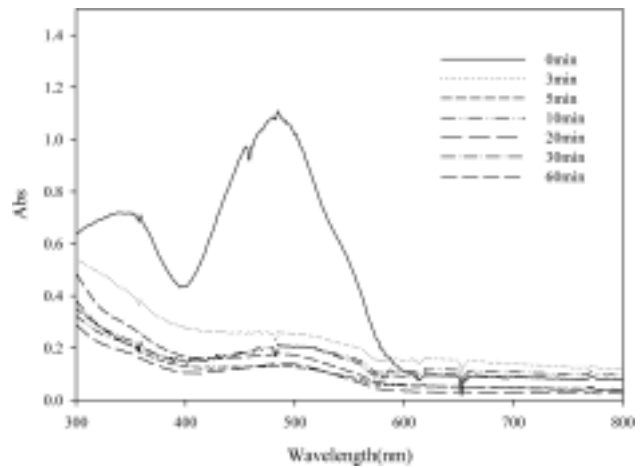


Fig. 3. UV-visible absorption spectrum of the B-4B at different reaction time.

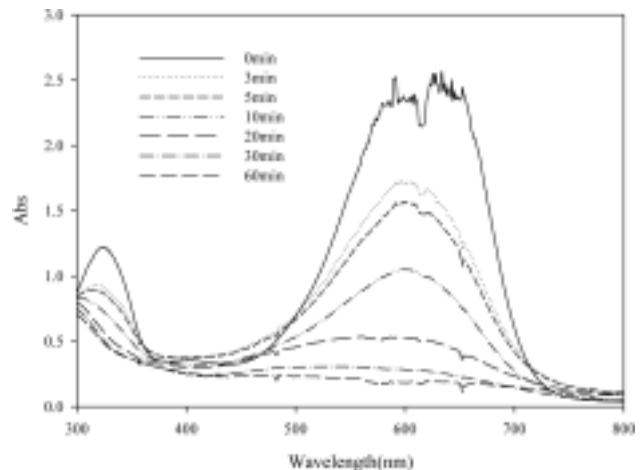
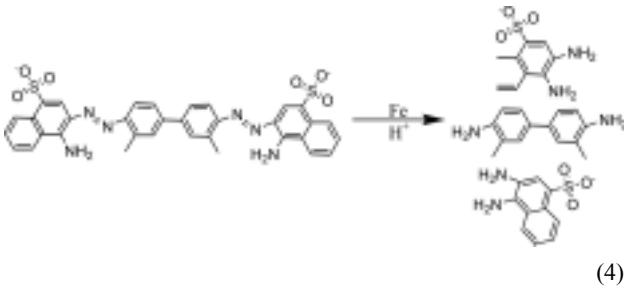
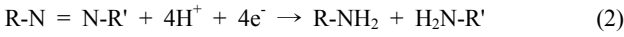


Fig. 4. UV-visible absorption spectrum of the CSB6B at different reaction time.

을 나타내며 다양한 염료가 동시에 사용될 경우 각 염료의 반응성을 고려하여 반응기를 설계하여야 한다. 철 표면에서는 산화반응이 일어나며 이는 철의 부식(corrosion)과 유

사하다. 철의 산화, 아조결합의 해리, 물의 환원 등이 아래 식 (1)~(3)에<sup>21)</sup> 표현되어 있다. 철의 산화 즉 철의 환원력을 이용하여 아조결합을 파괴하며 분해산물은 아민으로 기대된다. 기대되는 분해산물을 아래 식 (4)에 표시하였다. 최근 LC/MS를 이용한 연구에서 아조계 염료의 환원생성물이 아민임을 증명하는 결과가 발표되고 있다.<sup>22)</sup>



위 식에 나타난 바와 같이 염료의 환원분해반응에서 예상되는 분해산물은 방향족 아민이다. 서론에 언급한 바와 같이 방향족 아민류는 생물학적 독성이 높은 경우가 있으며 생물학적 처리에서도 생성되는 것으로 보고되고 있다.<sup>15)</sup> 방향족 아민류의 경우 생물학적 독성이 알려져 있으나 생물학적으로 호기조건에서 쉽게 분해되는 것으로 알려지고 있다. 본 연구에서 발생된 것으로 예상되는 아민의 경우 상업적으로 판매되는 표준시약이 없어서 쉽게 확인이 쉽지 않고 있다.

영가금속을 이용한 환원반응에서는 용액의 pH가 반응에 가장 큰 영향을 미치는 인자로 알려지고 있다.<sup>23,24)</sup> 폐수의 pH가 각 염료의 반응성에 미치는 영향을 규명하기 위하여 각 모델폐수에 pH 완충용액을 가하여 반응이 일어나는 동안 용액의 pH를 고정하고자 하였다. Fig. 5~7은 CBY3G-P, B-4B, CSB6B 등의 염료가 pH 5~7의 범위에서 시간에 따른 농도변화를 나타내고 있으며 각 시료채취 시점에서 용액의 pH를 측정하여 동시에 표현하였다. Fig. 5에서 용액의 초기 pH는 각각 5.7, 7.5, 8.2 등으로 조정되었다. 각 pH 영역에서 반응성을 살펴보면 pH 5.7이 가장 빠른 분해속도를 보여주며 반응이 진행되면서 pH가 점차적으로 증가하여 30분이 경과하여서 6.2까지 증가되었다. pH 7.5의 경우 분해속도는 pH 5.7 보다 느리며 pH가 점진적으로 증가하여 최종 pH는 7.6으로 나타났다. 초기 pH를 8.2로 시작한 경우 30분 동안 탈색반응은 진행되지 않았으며 pH도 증가하지 않았다. 각 시료채취시점의 pH는 점차적으로 감소하여 최종 pH가 7.8부근으로 기록되었다. 이는 비교적 높은 pH에서 환원적 탈색반응이 거의 일어나

지 않음을 알 수 있다. B-4B의 경우도 CBY3G-P와 유사한 반응경향을 보여주며(Fig. 6) 각 pH 조건에서 반응이 진행되며 pH가 소폭 상승하는 것으로 나타났다. 반응속도는 CBY3G-P에 비하여 빠른 것으로 나타났다. CSB6B의 경우에도 유사한 반응경향을 보여주며 낮은 pH범위에서 빠른 반응속도를 나타내고 있다(Fig. 7). CSB6B의 경우 낮은 pH 영역에서 전형적인 1차 반응속도에 근접하고 있음을 알 수 있다.

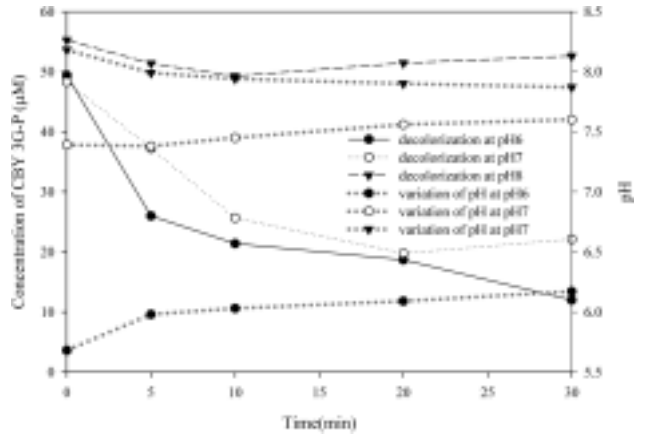


Fig. 5. Reduction of the CBY3G-P at variable pH range.

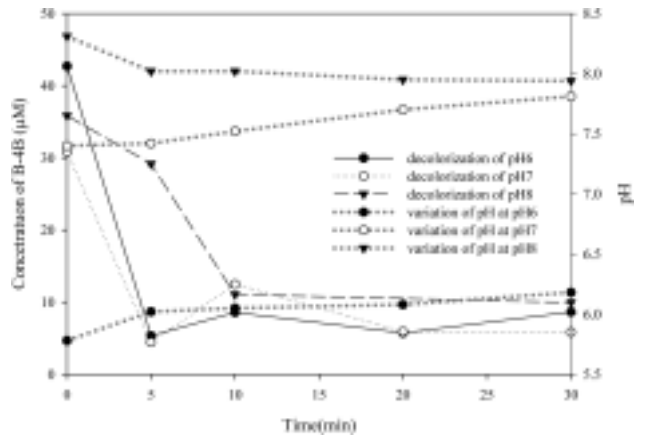


Fig. 6. Reduction of the B-4B at variable pH range.

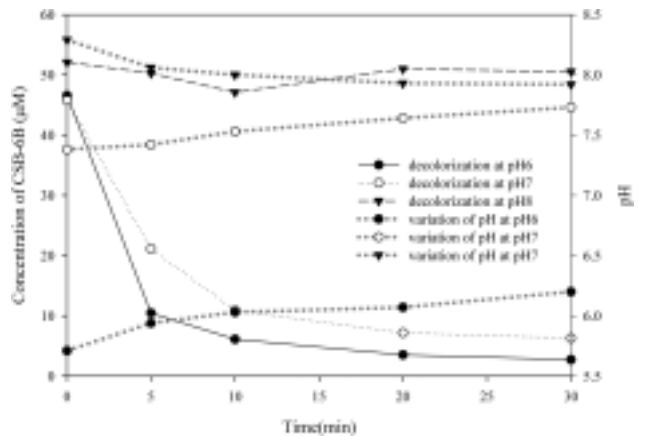


Fig. 7. Reduction of the CSB6B at variable pH range.

**Table 1.** Reaction velocity constant and  $R^2$  of CBY3G-P, B-4B and CSB 6B on the assumption of pseudo-first order

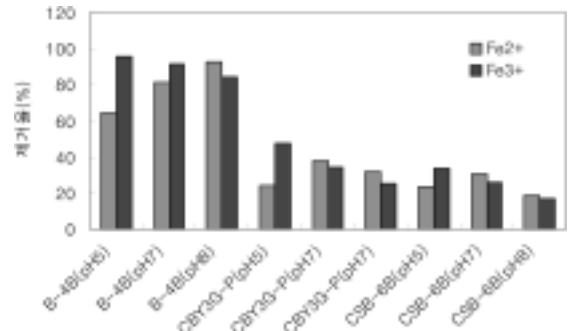
	CBY3G-P		B-4B		CSB 6B	
	k value	$R^2$	k value	$R^2$	k value	$R^2$
pH6	0.0401	0.8683	0.0341	0.2357	0.0832	0.7921
pH7	0.0268	0.7473	0.0374	0.3260	0.0625	0.8318
pH8	0.0007	0.0414	0.0410	0.6738	0.0001	0.0016

각 염료에서 pH 변화에 따른 반응속도를 살펴보면 공통적으로 상대적으로 낮은 pH에서 반응속도가 빠른 것을 알 수 있다. 이는 기존의 영가철을 이용한 연구에서도 나타나 는 현상으로 두 가지 정도의 원인을 설명할 수 있다. 우선 위 반응식 (1)~(3)에서 보는 바와 같이 수소이온은 반응 물질로서 환원반응에 직접 참여하며 상대적으로 낮은 pH 즉, 높은 수소이온의 농도가 반응속도를 증가시킬 수 있다. 또한 낮은 pH는 철표면의 부식반응을 촉진하여 철표 면의 반응성 유지하게 할 수 있다. 이러한 현상은 질산성 질소 등을 대상으로 한 영가철을 이용한 환원적 반응에서 도 유사하게 나타나며 낮은 pH에서 반응이 빠르게 이루어 진다고 보고되고 있다.<sup>23,24)</sup> 그러나 토양 및 지하수의 복원 목적에서는 지하수환경의 pH를 인위적으로 낮게 유지하는 것이 쉽지 않으며 또한 장기적으로 낮은 pH를 유지하는 것이 쉽지 않다. 그러나 본 연구에서는 반응기를 이용한 반응에서 유입수의 pH를 보다 용이하게 조절할 수 있을 것으로 예상된다.

Table 1은 각 염료의 pH변화에 따른 분해반응을 pseudo-first order로 가정하여 반응속도 상수를 구하고 각 계산에서  $R^2$ 를 구한 것이다. 표에서 보는 바와 같이 낮은 pH에서 보다 높은 반응속도 상수를 얻을 수 있으며 상대적으로 높은  $R^2$ 를 얻을 수 있다.

**3.2. 용해된 산화철에 의한 제거율**

영가철에 의한 탈색반응은 위에서 논의한 바와 같이 아 조결합의 파괴에 의한 경로가 주된 반응메카니즘이다. 그러나 영가철에 의한 산화반응은 식 (1)에 보이는 것과 같 이  $Fe^{2+}$  또는  $Fe^{3+}$ 를 발생하며 2가 또는 3가 양이온은 응 집제로 역할을 한다. 철이온은 응집제로 사용되어 왔으며 본 연구에서도 영가철 표면에서 용출된 철이온에 의한 응 집반응을 배제할 수 없다. 철이온을 인위적으로 주입하여 교반속도 및 반응시간은 영가철에 의한 반응시간과 유사 하게 하여 각 염료의 제거율을 살펴보았다(Fig. 8). 반응용 액의 pH는 6으로 고정하였으며 철이온의 농도는 염료농도 의 약 100배가 되게 사용되었다. 염료의 초기농도는 0.8 mg/L, 1.6 mg/L의 조건에서 실험을 실시하였다. 철이온에 의한 제거율은 염료 CBY3G-P, B-4B, CSB6B에 대하여 각각 1.5%, 66%, 2.5%로 염료의 종류에 따라 큰 편차가 나는 것으로 나타났다. 비교적 과량의 철이온이 사용되었 음에도 3% 이하의 제거율을 보이는 염료가 2종이며 1종 에서 66%의 제거율을 보였다. 이러한 응집제거 효과는 기 존의 연구 및 현장적용에서 응집-침전공정에 의해 색도가



**Fig. 8.** Revival rates of dyes through the coagulation in the presence of the dissolved iron.

완벽히 제거되지 않는 결과와 일치한다. 60~70%의 제거 효율을 보이는 경우에도 낮은 농도의 염료는 제거되지 않고 잔류하며 염료는 비교적 낮은 농도에서도 심미적 영향을 미칠 수 있다.

결과적으로 영가철에서 유출되는 철이온에 의한 제거율은 염료의 종류에 따라 큰 차이가 있을 수 있으며 본 연구에서 사용된 모델 염료에 대하여 염료의 종류에 따라 1.5~66%의 제거 기여율이 가능함을 알 수 있다. 색도의 완벽한 제거를 위하여 영가철에 의한 환원반응이 활성화 되어야 한다.

**4. 결론**

영가철 분말을 이용하여 3종의 아조계염료에 대하여 환원 적 탈색연구를 수행하였으며 다음과 같은 결론을 얻었다.

첫째, 회분식 실험에서 각각의 염료는 영가금속분말에 의해 수용액상에서 쉽게 탈색이 되었으며 용액의 산도에 따라 다른 반응성을 보였다. 탈색반응은 반응초기에 급격히 일어나며 대략 5분 후 반응속도가 느려지는 것으로 나타났다.

둘째, 낮은 pH에서 높은 반응성을 보였으며 반응성은 염료의 종류에 따라 반응성의 차이를 보였다.

셋째, 영가철의 산화에 의해 발생하는 철이온은 염료의 응집제거제 역할을 하며 기여율은 염료의 종류에 따라 큰 편차를 보였다.

본 연구에서는 토양오염복원을 위해 사용되고 있는 영가 금속이 산업폐수의 일종인 염색폐수의 탈색에 성공적으로 응용될 수 있음을 증명하였다. 다양한 반응조건에 대한 영향연구 및 반응생성물에 대한 연구가 필요하다. 또한 다양한 염료에 대한 연구가 필요하며실폐수를 이용한 적용성 연구도 필요하다. 본 연구에서 일부 연구 및 논의 된 산화 반응에서 생성되는 철이온의 효율적 사용을 위한 추가적 연구도 필요하다고 판단된다.

**사 사**

이 논문은 2006년도 안동대학교 특성화추진지원사업에 의하여 연구되었음.

참 고 문 헌

1. 유재정, 민경석, 박정민, “염색폐수중 난분해성물질 전기 분해 처리특성,” *대한환경공학회지*, **25**, 1277~1282(2003).
2. 이진휘, 연만형, “전기분해를 이용한 염색폐수의 제거,” *한국환경분석학회지*, **5**, 63~67(2002).
3. Chen, J., Liu, M., Zang, J., Xian, Y., Jin, L., “Electrochemical degradation of bromopyrogallol red in presence of cobalt ions,” *Chemosphere*, **53**, 1131~1136(2003).
4. Sakails, A., Mpoulmpasakos, K., Nickel, U., Fytianos, K., Voulgaropoulos, A., “Evaluation of a novel electrochemical pilot plant process for azodyes removal from textile wastewater,” *Chem. Eng. J.*, **111**, 63~70(2005).
5. 신용배, 김미경, 서상준, 김영노, “Pilot-scale 생물학적 고도처리공정을 이용한 합병폐수의 색도제거 특성연구,” *한국물환경학회 대한상하수도학회 공동춘계학술발표회 논문집*, pp. 53~57(2003).
6. 이현욱, 강형석, 임동준, “염색가공폐수의 생물학적 색도 제거,” *대한환경공학회 99추계학술연구발표회 논문집*, pp. 5~6(1999).
7. 하동윤, 조순행, “UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>와 TiO<sub>2</sub> 광촉매 산화에 의한 염색폐수의 처리효율 비교,” *대한환경공학회지*, **25**, 1123~1131(2003).
8. Shu, H. Y., Chang, M. C., “Decolorization and mineralization of a phthalocyanine dye C.I. Direct Blue 199 using UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process,” *J. Hazard. Mater.*, **125**, 96~101(2005).
9. Wang, A., Qu, J., Ru, J., Liu, H., Ge, J., “Mineralization of an azo dye Acid Red 14 by electro-Fenton’s reagent using an activated carbon fiber cathode,” *Dyes and Pigments*, **65**, 227~233(2005).
10. 김종향, 양종규, “광화학적 처리를 이용한 혼합염료의 색도제거,” *대한환경공학회지*, **22**, 1459~1466(2000).
11. 정익재, 최용수, 조재현, “버미큐라이트를 이용한 염료폐수의 색도제거,” *한국수질보전학회 학술연구발표회 논문초록집*, 171~173(1996).
12. 정호진, 신승우, “흡착 산화공정에 의한 염색폐수의 색도 제거,” *한국수처리학회지*, **13**, 31~39(2005).
13. Zee, F. P., Villaverde, S., “Combined anaerobic -aerobic treatment of azo dyes- A short review of bioreactor studies,” *Water Res.*, **39**, 1425~1440(2005).
14. Blowes, D. W., Ptacek, C. J., Benner, S. G., McRae, C. W. T., Bennett, T. A., and Puls, R. W., “Treatment of inorganic contaminants using permeable reactive barriers,” *J. Contam. Hydrol.*, **45**, 123~137(2000).
15. Burris, D. R., Campbell, T. J., and Manoranjan, V. S., “Sorption of trichloroethylene and tetrachloroethylene in a batch reactive metallic iron-water system,” *Environ. Sci. Technol.*, **29**, 2850~2855(1995).
16. Helland, B. R., Alvarez, P. J., and Schnoor, J. L., “Reductive dechlorination of carbon tetrachloride with elemental iron,” *J. Hazard. Mater.*, **41**, 205~216(1995).
17. Johnson, T. L., Fish, W., Gorby, Y. A., and Tratnyek, P. G., “Degradation of carbon tetrachloride by iron metal: complexation effects on the oxide surface,” *J. Contam. Hydrol.*, **29**, 379~398(1998).
18. Kim, Y-H., and Carraway, E. R., “Dechlorination of pentachlorophenol by zero valent iron and modified zero valent irons,” *Environ. Sci. Technol.*, **34**, 2014~2017(2000).
19. Ma, L. M., Ding, Z. G., Gao, T. Y., Zhou, R. F., Xu, W. Y., Liu, J., “Discoloration of methylene blue and wastewater from a plant by a Fe/Cu bimetallic system,” *Chemosphere*, **55**, 1207~1212(2004).
20. Nam, Sangkil., Tratnyek, P. G., “Reduction of Azo Dyes with Zero-valent Iron,” *Water Res.*, **34**, 1834~1845(2000).
21. Orth, W. S., Gillham, R. W., “Dechlorination of trichloroethene in aqueous solution using Fe<sup>0</sup>,” *Environ. Sci. Technol.*, **30**, 66~71(1996).
22. Patel R., Suresh S., “Decolourization of azo dyes using magnesium-palladium system,” *J. Hazard. Mater.*, **137**, 1729~1741(2006).
23. Alowitzl M. J., Scherer, M. M., “Kinetics of nitrate, nitrite, and Cr(VI) reduction by rion metal,” *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 299~306(2002).
24. Huang, C., Wang, H., Chiu, P., “Nitrate reduction by metallic iron,” *Water Res.*, **32**, 2257~2264(1998).