

## 염색폐수 색도 제거를 위한 영가철 기술 최적화

이재우<sup>†</sup> · 오영기\* · 차구현\*\* · 이태원\*\*\* · 고광백\*\*\*\*

고려대학교 환경시스템공학과  
\*(주) GS 건설기술연구소  
\*\*델라웨어대학교 토목환경공학과  
\*\*\*고려대학교 정보수학과  
\*\*\*\*연세대학교 사회환경시스템공학부

## Optimization of Zero-valent Iron Technology for Color Removal from Real Dye Wastewater

Jae Woo Lee<sup>†</sup> · Young Khee Oh\* · Daniel K. Cha\*\* · Taewon Lee\*\*\* · Kwang Baik Ko\*\*\*\*

Department of Environmental Engineering, Korea University  
\*GS Engineering and Construction Corporation  
\*\*Department of Civil and Environmental Engineering, University of Delaware  
\*\*\*Department of Information and Mathematics, Korea University  
\*\*\*\*School of Civil & Environmental Engineering, Yonsei University  
(Received 29 June 2009, Revised 13 August 2009, Accepted 18 August 2009)

### Abstract

This study presents the optimal conditions of zero-valent iron (ZVI) pretreatment for color removal from real dye wastewater. Removal of color by ZVI was strongly subject to the acidity of the wastewater buffering the pH increased after ZVI reduction. The real dye wastewater did not contain a sufficient amount of acidity and thus it was necessary to supplement acid to the dye wastewater before treatment. In continuous operation of iron column, the empty bed contact time (EBCT) and initial pH were varied to find the optimal conditions. A non-linear regression model fitted well the experimental result predicting that the optimal EBCT and pH for 80% removal efficiency was present in the range of 57~90 and 5~5.9, respectively. Color of column effluents could be further removed in the following biological oxidation step and the biodegradability of wastewater was also enhanced after iron pretreatment.

**keywords** : Color removal, Dye wastewater, Empty bed contact time (EBCT), pH, Zero-valent iron (ZVI)

### 1. 서론

염색폐수를 포함한 많은 종류의 산업폐수는 생물학적으로 분해가 쉽지 않은 색도성분을 포함하고 있으며, 일반적으로 희석이나 간단한 물리·화학적 처리만을 거친 뒤 하수처리장으로 유입된다. 그러나 하수처리장 역시 통상 활성슬러지 공정 같은 2차 처리 위주의 공정으로 구성되어 있기 때문에 색도가 충분히 제거되지 않은 채 방류되어 수계에 영향을 미치게 된다. 2007년 현재 색도에 대한 규제는 산업단지의 폐수처리시설과 하수종말처리장이 연계 처리하는 경우 산업폐수처리시설의 배출수가 400 미만이어야 하며, 산업단지에서 별도 배출하는 경우 허용기준은 100에서 200까지 지역별로 다양하다(환경부, 2007).

생물학적 색도제거는 호기성 산화를 통한 제거보다는 주로 슬러지나 미생물 플록에의 흡착을 통해서 이루어진다

(Hitz et al., 1978; Shaul et al., 1991). 아조염료와 같이 산화상태가 높은 물질의 경우 호기성 조건에서는 생물학적으로 전자이동이 제한적이지만, 혐기성 조건에서는 산화환원전위(OR유가 조건에 따라 생물학적 분해가 가능하다고 보고되고 있다(김미경 등, 2006; Chung and Stevens, 1993; Razo-Flores et al., 1997)). 그러나 생물학적인 색도제거는 염료의 종류 및 원수의 특성(하준수 등, 2008)과 분해를 담당하는 미생물 특성 및 운전조건에 따라 매우 제한적으로 일어난다. 따라서 활성탄을 이용한 흡착기술이나 화학적 고도산화기술이 각광받으며 널리 적용되고 있다. 활성탄을 이용한 색도물질흡착은 빠른 시간 안에 높은 효율을 가질 수 있지만, 하수처리공정에 적용하는 경우 파과시점이 빨리 나타나 많은 유지관리비가 소요되는 단점이 있다(Ramakrishna and Viraraghavan, 1997). 화학적 고도산화기술로는 현재까지 주로 TiO<sub>2</sub>와 UV로 구성되는 광촉매산화법이나 펜톤산화법, 그리고 오존산화법 등이 사용되고 있으나(Arslan and Balcioglu, 1999; Chun and Yizhong, 1999), 화학적 처리기

<sup>†</sup> To whom correspondence should be addressed.  
jaewoo@korea.ac.kr

술 역시 많은 유지관리비용이 소요되는 문제점을 가지고 있다.

강력한 환원력(-0.44 V)을 가진 영가철(zero-valent iron)은 비교적 저렴한 소재이면서 환경적으로 유해한 생성물을 배출하지 않는 특성을 가지고 있기 때문에 1990년대부터 환경 분야에 많이 적용되기 시작하였다. 특히 TCE나 PCE 등으로 오염된 토양 및 지하수복원을 위한 반응벽체 기술로 많이 활용되어 왔다. 한편, 최근 들어 영가철 환원기술을 다양한 종류의 난분해성 및 생물독성물질(가령, 아조 염료, 니트로 방향족 화합물, 아크롤레인, iodine 등) 처리를 위한 전처리 기술로 사용하려는 시도가 많이 보고되고 있다(Devlin et al., 1998; Lee et al., 2009; Oh et al., 2006; Perey et al., 2002; Tratnyek and Agrawal, 1996; Weber, 1996). 영가철에 의한 색도제거는 주로 아조염료를 대상으로 적용되었으며, 색도제거 원리는 영가철 수증 산화과정에서 발생하는 전자가 아조염료의 질소-질소 삼중결합인 아조결합을 끊게 되고 이를 통해 색도제거가 일어난다. 영가철을 이용한 색도제거특성과 관련한 기존 연구에서는 색도물질의 이동특성(Nam and Tratnyek, 2000)과 영가철의 비표면적 및 pH(Cao et al., 1999)가 가장 중요한 인자로 보고되었다.

본 연구에서는 염색공업단지에서 발생하는 실제 염색폐수를 대상으로 영가철에 의한 색도제거특성을 조사하였으며, 영가철 컬럼연구를 통해 색도제거를 위한 최적 운전조건을 결정하고자 하였다. 또한 회분식 생분해실험을 통해 영가철 후속공정으로 생물학적 공정 적용 효과를 평가하고자 하였다.

## 2. 연구방법

### 2.1. 염색폐수 특성

실험대상 폐수는 염색공단에 발생한 폐수를 일차적으로 공단폐수처리시설에서 처리한 후 하수종말처리시설로 유입되는 폐수로 해당 하수종말처리시설의 유입수는 일반가정하수, 공단폐수(염색폐수 포함), 침출수 등으로 구성되었다. 본 실험에서는 별도의 유입관로를 통해 유입되는 공단폐수를 유입원수시료로 사용하였다. 해당 하수종말처리장의 주처리공정은 질소, 인 제거를 위한 MLE 방식의 생물학적 하수고도처리공정이었으며 색도제거를 위한 후처리 공정으로 사여과와 오존접촉설비를 설치·운영하고 있었다. 유입폐수의 색도는 280~350 범위에서 주로 붉은 색을 나타내었으며, 시료의 기타 화학적 특성을 Table 1에 제시하였다.

### 2.2. 회분식 영가철 환원실험

실험실규모의 회분식실험은 95% 질소와 5% 수소로 채워진 혐기성 glove box(Bell-Art Products, USA)에서 수행되었다. 현장에서 채취 후 운반된 염색폐수는 입자에 의한 영가철 반응 교란효과를 최소화하기 위하여 0.2 µm membrane 필터를 사용하여 여과한 뒤 준비하였다. 준비된 염색폐수 30

**Table 1.** Characteristics of real dye wastewater

| Item                              | Value     |
|-----------------------------------|-----------|
| pH                                | 7.7 ± 0.3 |
| Acidity (mg CaCO <sub>3</sub> /L) | 50        |
| BOD (mg/L)                        | 16.4      |
| COD (mg/L)                        | 105 ± 12  |
| TOC (mg/L)                        | 64 ± 55   |
| SS (mg/L)                         | 128 ± 11  |
| TN (mg/L)                         | 30        |
| TP (mg/L)                         | 2.5       |

mL에 8×50 체거름을 통해 얻어진 입상형 영가철(Peerless™, USA)을 각각 1, 2.5, 5, 10 g씩 주입하였으며 3시간동안 상온에서 160 rpm 속도로 회전교반한 후 시료를 채취하여 0.2 µm membrane 필터로 여과하였다. 여과 후 시료를 UV-vis 분광광도계(Agilent, USA)를 사용하여 가시광선 영역에서의 흡광도 차이를 분석 평가하였다.

### 2.3. 영가철 컬럼실험

53 mL 유리컬럼에 회분식 실험에서 사용한 것과 같은 종류의 입상형 영가철과 석영사(Ottawa, Canada)를 1:1 부피비로 충전하였다. GF/C 여과지(Whatman, USA)를 사용하여 여과한 후 준비된 염색폐수는 영가철 컬럼에 상향류로 유입되었으며 공침체류시간(EBCT)은 90분부터 10분까지 단계적으로 줄이면서 색도제거 실험을 수행하였다. 염색폐수의 초기 pH에 따른 영가철 색도제거 효과를 평가하기 위하여 폐수시료에 황산원액을 첨가하여 초기 pH를 5~7로 변화시킨 후 컬럼실험을 수행하였다. 회분식 실험과 마찬가지로 시료를 0.2 µm membrane 필터로 여과한 후 가시광선 영역에서의 흡광도 차이를 분석 평가하였다.

### 2.4. 통계학적 방법

영가철 컬럼 운전결과를 토대로 최적 운전조건을 도출하기 위해 초기 pH와 EBCT 조건에 따른 색도값의 변화를 다음 식 (1)과 같은 회귀모형에 적합시켰다.

$$\text{color} = \mu + \beta_1 \text{pH} + \beta_2 \log(\text{EBCT}) \quad (1)$$

SAS(the statistical Analysis System ver 9.1)를 사용하여 실험결과를 비선형회귀분석모형으로 분석하였다.

### 2.5. 분석방법

폐수의 색도분석은 미국염색협회(ADMI)에서 제안하는 ADMI spectrophotometric method(APHA, 2005)에 따라 정량화되었으며, 색도값 보정을 위하여 Pt-Co 색도 표준원액(Lab Chem Inc., USA)을 희석하여 사용하였다. 생화학적 산소소모량(BOD)는 Hach BODTrak(Hach, USA) 장치를 사용하여 측정하였으며 기타 항목은 Standard Methods(APHA, 2005)에 따라 분석하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 회분식 실험

Fig. 1에 영가철 주입량에 따른 흡광도 차이를 나타내었다. 염색폐수의 흡광도는 영가철 주입량이 증가함에 따라 비례적으로 감소함을 관찰할 수 있었다. 영가철 주입량에 따른 흡광도 감소 경향을 희석효과와 비교하였는데, 영가철 주입량이 1, 5, 10 g인 경우, 각각 2.5, 5, 10배의 희석효과와 거의 일치하였다.

한편, Fig. 1에 나타난 흡광도 곡선을 통해 색도를 계산하여 영가철 주입량에 따른 색도제거 특성을 Fig. 2에 나타내었다. 본 연구에서 도출된 영가철 주입량과 색도제거의 관계는 지수적인 상관관계를 나타내었다. 영가철에 의한 색도 환원반응은 색도물질이 이동을 통해 영가철 표면 흡착된 후 영가철 내부로부터 전달된 전자에 의한 환원반응의 순서로 진행되기 때문에 영가철 환원기작은 일차적으로 흡착반응에 영향을 받게 된다. 그러나 회분식 실험에서 영가철 주입량을 아무리 늘려주어도 70% 이상의 색도제거 효과를 얻을 수 없었으며, 이는 색도제거 향상을 위해서는 영가철량 및 표면적 이외에 다른 인자를 고려해야 함을 간접적으로 보여주는 결과이었다.

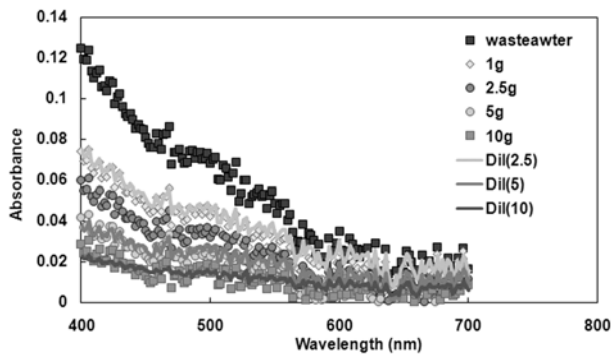


Fig. 1. Visible absorption profiles in anaerobic batch iron reduction experiment.

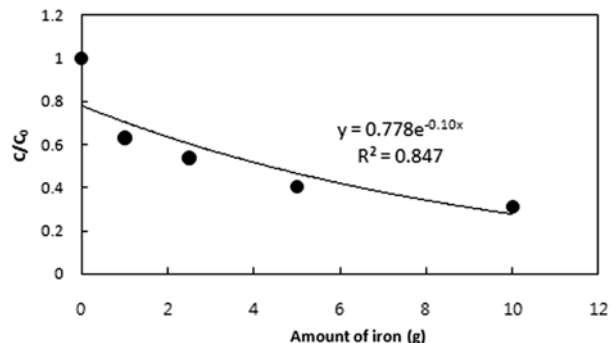
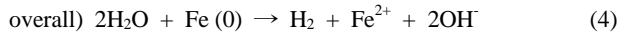


Fig. 2. Relationships between color removal and amount of iron added in batch experiment.

#### 3.2. 컬럼실험: 초기 pH 영향 평가

영가철 환원반응은 식 (2), (3)에서 보이듯이 영가철이 산화되는 과정에서 전자가 방출되어 이 전자 중 일부가 수중

의 수소이온을 소모하는 반응이다. 따라서 초기 pH가 낮을수록 영가철의 산화속도를 촉진시켜 환원반응속도를 증가시키게 된다.



실험에 사용한 염색폐수의 pH는 7.7이며 산도는 50 mg CaCO<sub>3</sub>/L로 영가철 환원반응을 위해서는 비교적 높은 pH와 낮은 산도를 가지고 있었다. 이 경우 충분하지 않은 양의 이온(proton) 양으로 인해 영가철 환원반응은 더디거나 혹은 매우 제한적으로 일어날 가능성이 높다. 따라서 본 연구에서는 초기 pH가 영가철의 염색폐수 색도제거에 미치는 영향을 컬럼실험을 통해 조사하였다.

Fig. 3은 폐수의 초기 pH 변화에 따른 컬럼 유출수의 가시광선 영역에서의 흡광도 변화를 보여준다. 이 때 영가철 컬럼의 EBCT는 60분으로 고정하였다. 폐수의 pH를 각각 7, 6, 5로 감소시킴에 따라 컬럼 유출수의 흡광도는 비례적으로 낮아졌으며 이는 초기 pH의 감소가 유출수 색도 감소와 매우 밀접한 관련이 있음을 의미하는 결과이었다. 즉, 초기 pH를 감소시킴으로서, 수중의 proton이 증가하게 되고 이는 영가철로부터 많은 양의 전자가 빨리 방출되어 같은 체류시간에서 색도제거 효과가 높아진 것으로 판단된다. 기존의 연구결과에서도 영가철의 색도제거 속도는 초기 pH에 따라 크게 좌우되는 것으로 알려져 있다(Cao et al., 1999). 주어진 흡광도 결과를 가지고 색도 값을 구하였으며, 초기 유입수 pH가 7.0, 6.0, 5.0인 경우 색도 제거율은 각각 73, 80, 82%에 해당하였다.

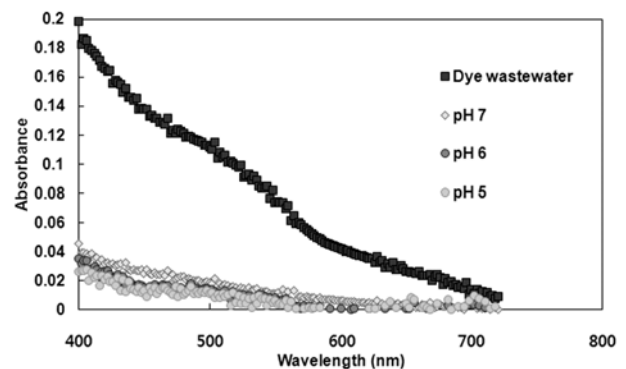


Fig. 3. Visible absorption profiles of iron column effluents depending on the initial pH of dye wastewater.

#### 3.3. 컬럼 실험: EBCT 영향 평가

염색폐수의 초기 pH를 6.0으로 고정시킨 후 영가철 컬럼의 EBCT 변화에 따른 유출수의 흡광도 변화를 Fig. 4에 제시하였다. 영가철 컬럼은 입상영가철과 석영사를 부피비로 1:1 충전하였기 때문에 실제 영가철과의 접촉시간은 공

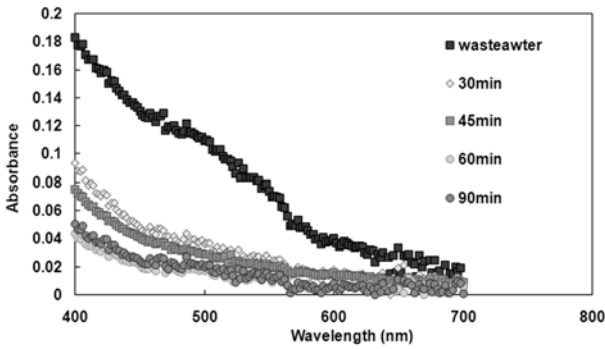


Fig. 4. Visible absorption profiles of iron column effluents depending on the EBCT.

극을 고려할 경우 이론적으로 EBCT의 0.27배에 해당하였다. EBCT를 60분까지 증가시키에 따라 흡광도 값들은 비례적으로 감소하였지만 EBCT를 90분까지 증가시킨 경우 흡광도는 더 이상 감소하지 않았다. 이러한 결과는 색도제거에 있어 영가철과의 접촉시간은 pH 이외에 또 다른 주요운전인자이며 이는 물질전달이 영가철의 색도제거 효과에 영향을 미친다는 기존의 연구결과(Nam and Tratnyek, 2000)와 일치하는 것으로 보인다. EBCT에 따른 색도값은 유입수 291이었으며 EBCT 30분부터 90분까지 각각 110, 93, 58, 62로 나타났다.

3.4. 영가철 컬럼의 최적조건 도출

염색폐수의 초기 pH와 EBCT 조건을 추가하여 나온 전체 결과를 Table 2에 제시하였다. 실제 분석 자료만을 통해 최적 조건을 살펴보면, pH 5와 EBCT 60~90분의 조건에서 가장 낮은 52~55(81~82% 제거율에 해당) 범위의 색도가 나왔다.

Table 2에 제시된 결과를 비선형회귀모형에 적용하여 초기 pH와 EBCT 조건에 따른 색도값의 변화를 설명하는 관계식을 추정하였다. 즉, 회귀계수의 추정결과에 따라 적합한 모형은 다음 식 (5)와 같다.

$$\text{color} = 102.76 + 14.70 \text{ pH} - 66.23 \log(\text{EBCT}) \quad (5)$$

모형에 대한 유의확률이 0.0001이하(p<0.0001)이고, 결정계수도 R<sup>2</sup>=0.84로서 추정된 모형은 비교적 잘 적합되었다. 적합한 회귀모형은 색도와 초기 pH는 선형관계, 색도와 EBCT는 지수적인 상관관계가 있음을 보여준다. 즉, 초기 pH가 작을수록 이에 비례하여 낮은 색도가 나오고, EBCT

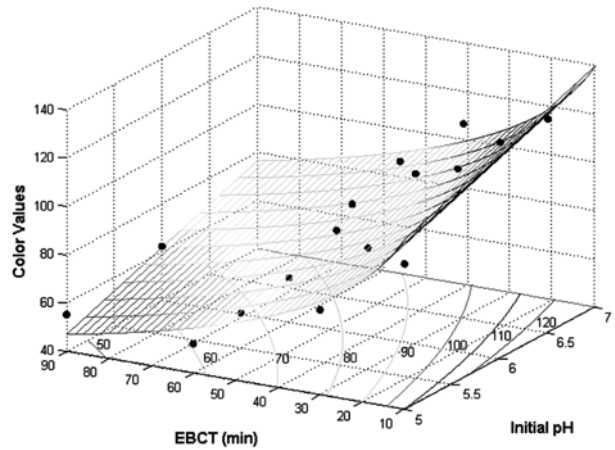


Fig. 5. Fitting plot of non-linear regression model with experimental data shown in Table 2 explaining the dependence of color values on EBCT and initial pH.

는 10분에서 30분 사이에는 색도의 감소폭이 크나 그 이후에는 색도의 감소가 비교적 작다. Fig. 5를 통해 적용된 회귀모형과 실험자료의 상관관계를 3차원적으로 표현하였다. 추정된 식을 사용하여 영가철 처리 후 색도 60(79% 제거율)을 달성하기 위한 pH와 EBCT를 계산한 결과, pH는 5~5.9, EBCT는 57~90분의 범위에 존재함을 확인하였다.

3.5. 영가철 컬럼 전처리 효과 평가

본 연구에서는 실제 염색폐수의 색도제거를 위하여 영가철 전처리기술과 생물학적 후속 처리공정을 제안한다. 영가철 전처리된 폐수의 후속 생물학적 분해 특성을 평가하기 위하여, EBCT 30분과 다른 초기 pH (5.0, 5.5, 6.0) 조건으로 운전되었던 컬럼 유출수를 대상으로 BODTrak(Hach, USA)을 사용하여 생분해실험을 수행하였다. 5일간의 생분해 실험 후 컬럼 유출수들의 생분해효과와 최종 색도값을 비교 평가한 뒤 그 결과를 Table 3에 제시하였다.

영가철 컬럼 유출수 시료의 색도는 생분해 과정을 통해 추가적으로 제거되었으며, 이는 영가철에 의해 제거 가능한 염료 이외에 생물학적으로 분해가능한 염료도 폐수내에 존재함을 의미한다. 특히, pH 5.0의 경우 색도가 생분해 후 75에서 44로 떨어졌으며 이 값은 해당 하수처리장에서 사용하고 있는 사여과-오존처리 후 방류수 색도 32 ADMI에 비해서는 다소 높은 수준이나 일반 생활하수처리장(Wilmington WWTPs, DE, USA)의 유출수 색도 43과 비교하였을 때 거의 유사한 수준임을 알 수 있었다(Table 3).

Table 2. Color value and removal efficiency under various operating conditions

| pH  | EBCT (min) |           |           |           |          |          |
|-----|------------|-----------|-----------|-----------|----------|----------|
|     | 10         | 20        | 30        | 45        | 60       | 90       |
| 7   | 127 (56%)  |           |           |           | 77 (73%) | 77 (74%) |
| 6.5 | 128 (56%)  |           | 120 (59%) | 100 (66%) | 67 (77%) |          |
| 6   | 129 (56%)  | 115 (60%) | 110 (62%) | 93 (68%)  | 58 (80%) | 62 (79%) |
| 5.5 |            |           | 90 (69%)  |           | 54 (81%) |          |
| 5   | 100 (66%)  |           | 75 (74%)  |           | 52 (82%) | 55 (81%) |

The number in the parenthesis is the removal efficiency

**Table 3.** Color and biodegradation of iron column effluent after bioassay

| Sample   | Color values           | BOD <sub>5</sub> /COD (%) |
|--|------------------------|---------------------------|
| pH 5.0   | 44 (75 <sup>*</sup> )  | 26                        |
| pH 5.5   | 57 (90 <sup>*</sup> )  | 22                        |
| pH 6.0   | 55 (110 <sup>*</sup> ) | 30                        |
| Wastewater                                       | 291                    | 16                        |
| Effluent from a WWTP                             | 43                     | -                         |
| Ozone treated effluents in the existing facility | 32                     | -                         |

\* Color values of ZVI column effluent before bioassay

염색폐수의 초기 pH가 직접적으로 생분해에 미치는 영향은 거의 없었던 것으로 보이며, 이는 낮은 초기 pH가 환원 반응속도를 향상시켜 식 (4)의 반응을 통해 킬럼 유출수 pH를 증가시켰기 때문으로 생각된다.

영가철 전처리하는 색도 제거뿐만 아니라 생분해도가 낮은 염색폐수(16%)의 생분해도를 향상시키는 효과를 가져왔으며 이는 색도 물질이 영가철 환원에 의해 생물학적으로 분해가능한 물질로 전환되었음을 의미하였다. 아조염료나 오렌지G 같은 염료물질이 영가철에 의해 환원되는 경우 염료물질의 생분해도가 증가하였다는 Perey 등(2002)의 연구 결과와도 일치하였다. 이러한 결과를 바탕으로 본 연구에서 제안된 영가철-생물학적 혼용처리공정은 실제 염색폐수 처리를 위해 충분히 적용가능한 기술의 하나로 평가될 수 있을 것으로 보인다.

#### 4. 결론

염색공업단지에서 배출되는 실제 염색폐수를 대상으로 영가철 처리의 색도제거 특성을 평가하고 그 최적 조건을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) 회분식 실험결과, 영가철 주입량을 증가하였을 경우 색도는 지수적으로 감소하였으나 일정량 이상이 주입되었을 경우 더 이상 색도제거는 일어나지 않았다.
- 2) 염색폐수의 산도(acidity)와 초기 pH는 영가철의 색도제거에 있어서 중요한 운전인자이며, 본 연구에서는 초기 pH를 낮춤으로써 색도제거 효율이 향상되어 pH 5의 경우 일반하수처리장의 유출수 수준의 색도와 같아짐을 확인하였다.
- 3) 초기 pH 이외에 체류시간도 영가철 색도 제거와 관련하여 중요한 인자로 확인되었으며, EBCT 60분까지 증가함에 따라 색도제거율은 비례적으로 증가함을 확인하였다.
- 4) 초기 pH와 EBCT 결과를 비선형회귀 모형을 통해 적합한 결과 영가철 처리 후 색도 60(79% 제거율)을 달성하기 위한 pH와 EBCT 조건은 각각 5 - 5.9, 57 - 90분의 범위에 존재하였다.
- 5) 영가철 전처리 후 염색폐수의 생분해도는 향상되었으며 생분해 과정에서 추가적인 색도제거가 가능한 것으로 확인되었다.

## 사 사

본 연구는 GS 건설 연구비 지원사업으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

## 참고문헌

- 김미경, 서상준, 신용배(2006). 염색폐수의 생물학적 색도제거 연구. *수질보전 한국물환경학회지*, **22**(2), pp. 333-341.
- 하준수, 박후원, 김성원, 윤예진, 유성환, 이상협(2008). 염색폐수 처리공정에서 COD fraction의 변화와 색도처리. *수질보전 한국물환경학회지*, **24**(5), pp. 537-542.
- 환경부(2007). 별도배출허용기준 지정고시 현황.
- APHA, AWWA and WEF (2005). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 21st edn., Washington D. C.
- Arslan, I. and Balcioglu, I. A. (1999). Degradation of commercial reactive dyestuffs by heterogenous and homogenous advanced oxidation process: a comparative study. *Dyes and Pigments*, **43**, pp. 95-108.
- Cao, J., Wei, L., Huang, Q., Wang, L., and Han, S. (1999). Reducing degradation of azo dye by zero-valent iron in aqueous solution. *Chemosphere*, **38**, pp. 565-571.
- Chun, H. and Yizhong, W. (1999). Decolorization and biodegradability of photocatalytic treated azo dyes and wool textile wastewater. *Chemosphere*, **39**, pp. 2107-2115.
- Chung, K. T. and Stevens, S. E. (1993). Degradation of azo dyes by environmental microorganisms and helminthes. *Env. Tox. Chem.*, **12**, pp. 2121-2132.
- Devlin, J. F., Klausen, J., and Schwarzenbach, R. P. (1998). Kinetics of nitroaromatic reduction on granular iron in recirculating batch experiments. *Environ. Sci. Technol.*, **32**, pp. 1941-1947.
- Hitz, H. R., Huber, W., and Reed, R. H. (1978). Publication sponsored by ETAD: The adsorption of dyes on activated sludge. *JSDC.*, **94**, pp. 71-76.
- Lee, J. W., Cha, D. K., Oh, Y. K., Ko, K. B., and Song, J. S. (2009). Zero-valent iron pretreatment for detoxifying iodine in liquid crystal display (LCD) manufacturing wastewater. *J. of Haz. Mat.*, **164**, pp. 67-72.
- Nam, S. and Tratnyek, P. G. (2000). Reduction of azo dyes with zero-valent iron. *Wat. Res.*, **34**, pp. 1837-1845.
- Oh, S. Y., Lee, J. W., Cha, D. K., and Chiu, P. C. (2006). Reduction of acrolein by elemental iron: kinetics, pH effect, and detoxification. *Environ. Sci. Technol.*, **40**, pp. 2765-2770.
- Perey, J. R., Chiu, P. C., Huang, C. P., and Cha, D. K. (2002). Zero-valent iron pretreatment for enhancing the biodegradability of azo dyes. *Water Environ. Res.*, **74**, pp. 221-225.
- Ramakrishna, K. R. and Viraraghavan, T. (1997). Dye removal using low cost adsorbents. *Wat. Sci. Technol.*, **36**, pp. 189-196.
- Razo-Flores, E., Luijten, M., Donlon, B., Lettinga, G., and Field, J. (1997). Biodegradation of selected azo dyes under methanogenic conditions. *Wat. Sci. Technol.*, **36**, pp. 65-72.

- Shaul, G. M., Holdsworth, T. J., Dempsey, C. R., and Dostal, K. A. (1991). Fate of water and soil using zero-valent iron. *J. Environ. Qual.*, **27**, pp. 1240-1245.
- Tratnyek, P. G. and Agrawal, A. (1996). Reduction of nitro aromatic compounds by zero-valent iron metal. *Environ. Sci. Technol.*, **30**, pp. 153-160.
- Weber, E. J. (1996). Iron-mediated reductive transformations: investigation of reaction mechanism. *Environ. Sci. Technol.*, **30**, pp. 716-719.