

ORIGINAL ARTICLE

개질 영가철을 이용한 산성 및 염기성 염료의 탈색 특성

최정학 · 김영훈^{1)*}

부산가톨릭대학교 환경공학과, ¹⁾안동대학교 환경공학과

Decolorization Characteristics of Acid and Basic Dyes Using Modified Zero-valent Iron

Jeong-Hak Choi, Young-Hun Kim^{1)*}

Department of Environmental Engineering, Catholic University of Pusan, Busan 46252, Korea

¹⁾*Department of Environmental Engineering, Andong National University, Andong 36729, Korea*

Abstract

In this study, the reductive decolorization of three acid and basic dyes using modified zero-valent iron (i.e., acid-washed iron (Aw/Fe) and palladium coated iron (Pd/Fe)) at various pH conditions (pH 3~5) was experimentally investigated and the decolorization characteristics were evaluated by analyzing the absorbance spectra and reaction kinetics. In the case of acid dyes such as methyl orange and eriochrome black T, color removal efficiencies increased as initial pH of the dye solution decreased. However, the color removal of methylene blue, a basic dye, was not affected much by the initial pH and more than 70% of color was removed within 10 min. During the decolorization reaction, the absorbance of methyl orange ($\lambda_{\max} = 464$ nm) and eriochrome black T ($\lambda_{\max} = 528$ nm) decreased in the visible range but increased in the UV range. The absorbance of methylene blue ($\lambda_{\max} = 664$ nm) also decreased gradually in the visible range. Pseudo-zero order, pseudo-first order, and pseudo-second order kinetic models were used to analyze the reaction kinetics. The pseudo-second order kinetic model was found to be the best with good correlation. The decolorization reaction rate constants (k_2) of methylene blue were relatively higher than those of methyl orange and eriochrome black T. The reaction rate constants of methyl orange and eriochrome black T increased with a decrease in the initial pH.

Key words : Zero-valent Iron(ZVI), Reductive decolorization, Acid dye, Basic dye, Reaction rate constant

1. 서론

염색공정에서 발생하는 염색폐수는 취급하는 품목에 따라 그 염색법이 다르고, 염색방법이나 염색의 색조에 따라 사용되는 염료 및 매염제 등의 종류가 달라지기 때문에 그 성상이 매우 복잡하고 다양한 특성을

가진다. 이러한 특성 때문에 일반적인 생물학적 처리법에 의해 쉽게 처리가 되지 않는 경우가 많으며, 그 발생량 및 특성 면에서 공공수역에 미치는 영향이 큰 대표적인 난분해성 폐수 중의 하나이다.

염색폐수의 처리방법에는 응집(Kang et al., 2002), 활성탄 흡착(Pendyal et al., 1999), 막분리(Mutlu et

Received 20 April, 2016; Revised 27 December, 2016

Accepted 27 December, 2016

*Corresponding author : Young-Hun Kim, Department of Environmental Engineering, Andong National University, Andong 36729, Korea

Phone : +82-54-820-5818

E-mail : youngkim@andong.ac.kr

The Korean Environmental Sciences Society. All rights reserved.

© This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

al., 2002), 오존 처리(Chen, 2000), Fenton 산화(Kang et al., 2002), TiO_2/UV 처리(Alaton et al., 2002), 생물학적 처리(Banat et al., 1996; Fu and Viraraghavan, 2001) 등이 있는데, 각각의 처리법은 처리 효율과 경제성 측면에서 장단점을 동시에 가지고 있다. 우리나라의 경우, 대부분의 처리장에서 물리화학적 처리공정인 응집침전법과 생물학적 처리공정인 활성슬러지법을 조합하여 적용하고 있는데, 독성 및 난분해성 물질을 다량 함유하고 있는 염색폐수는 생물학적 처리만으로는 처리에 한계가 있고, 색도의 저하도 기대할 수 없으므로 생물학적 처리의 전처리 단계로 응집제를 이용한 화학적 처리를 병행하고 있다.

본 연구에서는 산화-환원 반응을 이용한 염료의 색도 제거와 다양한 반응 조건에서의 탈색 특성을 알아보고자 하였다. 환원제로는 영가철(zero-valent iron)을 사용하였는데, 이는 독성이 높은 염소계 유기화합물과 Cr(VI), nitrate 등의 무기오염물질을 환원하여 독성을 저감시키는 결과를 보이고 있으며, 지하수 및 토양오염 복원을 위한 반응벽체(PRBs) 공법에도 적용되고 있다(Blowes et al., 2000; Burriss et al., 1995; Choi et al., 2007; Choi et al., 2008; Choi et al., 2009; Choi and Kim, 2009; Helland et al., 1995; Johnson et al., 1998; Kim and Carraway, 2000). 염색폐수에 포함된 염료의 경우에도 영가금속을 이용한 환원처리에 의해 색도 제거가 가능하며(Cao et al., 1999; Deng et al., 2000; Ma et al., 2004; Nam and Tratnyek, 2000), 특히 아조계 염료(azo dye)의 경우는 발색단인 아조기(-N=N-)가 환원에 의해 끊어지면서 탈색되는 것으로 알려져 있다(Nam and Tratnyek, 2000). Nam and Tratnyek(2000)은 다양한 아조계 염료를 대상으로 영가철(Fe^0)을 이용한 환원반응을 통해 빠른 탈색을 유도하였으며, 특히 orange II의 경우 초기농도(C_0) 300 μM 염료용액에 200 g/L의 영가철을 주입함으로써 10분 내에 90% 이상의 염료가 제거됨을 보고하였다. 또한 orange II 염료의 환원분해로 sulfanilic acid와 1-amino-2-naphthol의 방향족 아민(aromatic amine)이 생성된다고 하였고, 1차 반응속도 모델에 의한 속도상수(k_{obs})는 반응조건에 따라 0.161~0.380 min^{-1} 로 제시하였다.

상기 연구 결과들을 바탕으로 본 연구에서는 대표

적인 산성 염료(acid dye) 2종과 염기성 염료(basic dye) 1종을 대상으로 반응성을 향상시킨 영가철을 환원제로 사용하여 다양한 pH 조건에서의 탈색 양상을 살펴보고, kinetic 분석을 통해 각 반응 조건에 따른 속도상수를 도출하고자 한다.

2. 재료 및 방법

2.1. 실험 재료

환원제로 사용된 영가철(zero-valent iron)은 Aldrich사에서 구입한 영가철 분말(iron powder (fine), $\geq 9\%$)로 산화피막을 제거하기 위해 산세척 과정을 거친 Aw/Fe (acid-washed Fe)와 palladium (Pd) 촉매를 코팅한 Pd/Fe를 제조하여 염료의 탈색 처리에 사용하였다. Aw/Fe는 100 g의 영가철 분말에 0.05 N 염산(HCl) 용액 100 mL을 주입하고 180 rpm에서 10분간 shaking 후 증류수로 2회, 아세톤으로 2회 헹구어 건조 오븐 (60~65 °C)에서 6~7시간 동안 완전히 건조시켜 제조하였다. Pd/Fe는 PdCl_2 용액(5 wt.% solution in 10 wt.% HCl, Sigma-Aldrich, Inc.) 2 mL을 증류수 100 mL에 주입하여 희석시킨 후, 이 용액에 미리 제조해 둔 Aw/Fe 100 g을 넣고 180 rpm에서 20분간 shaking 후 증류수로 2회, 아세톤으로 2회 헹구어 건조 오븐 (60~65 °C)에서 6~7시간 동안 완전히 건조시켜 제조하였다. 제조한 Aw/Fe와 Pd/Fe는 암소에 보관하여 사용하였다. 색도제거 대상 염료로는 산성 염료인 methyl orange (extra pure grade, Junsei Co.)와 eriochrome black T (indicator grade, Junsei Co.), 염기성 염료인 methylene blue (extra pure grade, Junsei Co.)를 사용하였다. 사용된 각 염료의 화학적 구조를 Fig. 1에 나타내었다.

2.2. 실험 방법

실험에 사용된 3가지 염료는 증류수에 녹여 각각 50 mg/L 용액을 제조하여 초기 농도로 하였으며, pH에 따른 탈색 반응을 알아보기 위해 0.05 N 염산 용액을 이용하여 초기 pH를 3, 4, 5로 맞추어 실험을 진행하였다. 60 mL 용량의 vial에 염료 용액 40 mL과 Aw/Fe 또는 Pd/Fe 1.0 g을 주입한 후, shaking incubator (25 °C, 180 rpm)에서 반응을 진행시켰다.

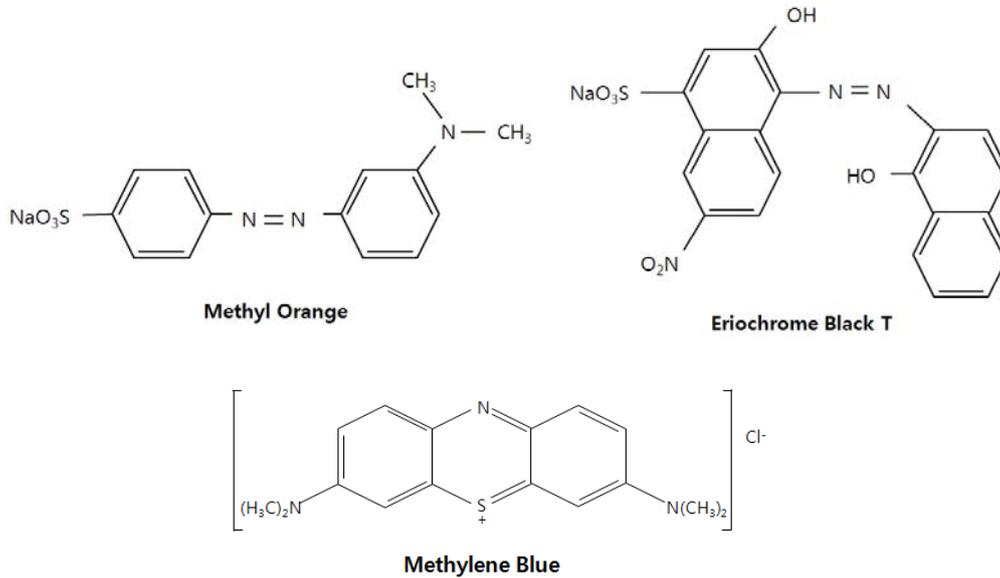


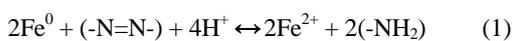
Fig. 1. Chemical structure of the dyes.

반응 시작 후 일정 시간 간격으로 샘플링하여 흡광도 (UV-Visible Spectrophotometer, Cary 50 Conc, Varian) 및 pH를 측정하였다. Methyl orange, eriochrome black T, methylene blue 염료의 최대 흡수 파장(λ_{max})은 각각 464 nm, 528 nm, 664 nm이며, 반응이 진행되는 동안 흡광 스펙트럼의 변화를 살펴 보기 위해 흡광도는 190~850 nm의 파장 범위에서 1 nm 간격으로 측정하였다. 모든 실험은 회분식으로 수행하였으며, 3회 반복실험을 통해 결과를 도출하였다.

3. 결과 및 고찰

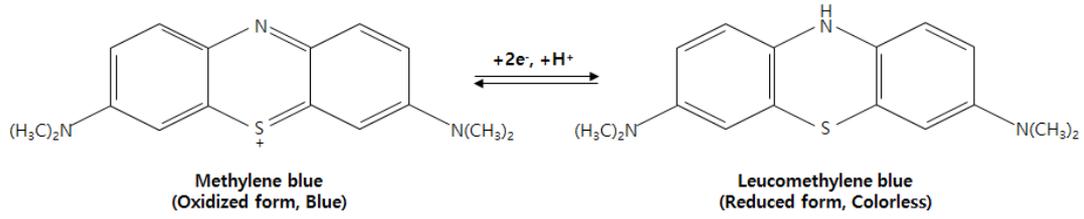
3.1. 염료의 색도 제거

각 염료의 색도 제거 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 산성 염료인 methyl orange와 eriochrome black T의 경우, 초기 pH가 낮을수록 색도 제거율이 높게 나타났다. 이는 아래의 식(1)과 같이 발색단인 아조기 (-N=N-)의 결합을 끊는데 있어서 영가금속으로부터 전자를 받는 H^+ 의 역할이 중요한 기작임을 알 수 있는 결과이다(Guo et al., 2011; Nam and Tratnyek, 2000).



80분 반응 후 methyl orange는 67~90%(Aw/Fe), 72~88%(Pd/Fe)의 제거율을 보였고, eriochrome black T는 17~39%(Aw/Fe, 80분), 25~50%(Pd/Fe, 60분)의 제거율을 보여 methyl orange의 탈색이 보다 쉬운 것으로 나타났다. 이는 두 염료가 가지는 화학적 구조에 따른 차이라고 판단되는데, Nam and Tratnyek(2000)의 영가철(ZVI)을 이용한 9종의 azo 염료에 대한 환원분해 결과에 따르면, 염료의 구조, ring의 개수, 분자량 등에 따라 1차 반응(분해) 속도상수가 다르게 나타나고 있으며, eriochrome black T와 유사한 구조를 보이는 amaranth의 속도상수가 orange I 및 orange II의 속도상수보다 작은 경향을 보이고 있다. 또한 Aw/Fe와 Pd/Fe의 탈색 성능을 비교해 보면 methyl orange의 경우 큰 차이를 보이지 않았으며, eriochrome black T의 경우는 Pd/Fe의 탈색 효율이 좀 더 높은 결과를 보였다.

염기성 염료인 methylene blue의 경우는 초기 pH 설정 값에 관계없이 거의 유사한 제거 양상을 보였으며, 반응 시작 후 초기 10분 이내에 73~74%(Aw/Fe), 68~70%(Pd/Fe)의 제거율을 보여 산성 염료에 비해 탈색 반응이 매우 빠르게 진행됨을 확인할 수 있었다. Methylene blue의 탈색은 수용액 상에서 이온화되어



Scheme 1. Schematic representation of the reduction of methylene blue (Ncube et al., 2015).

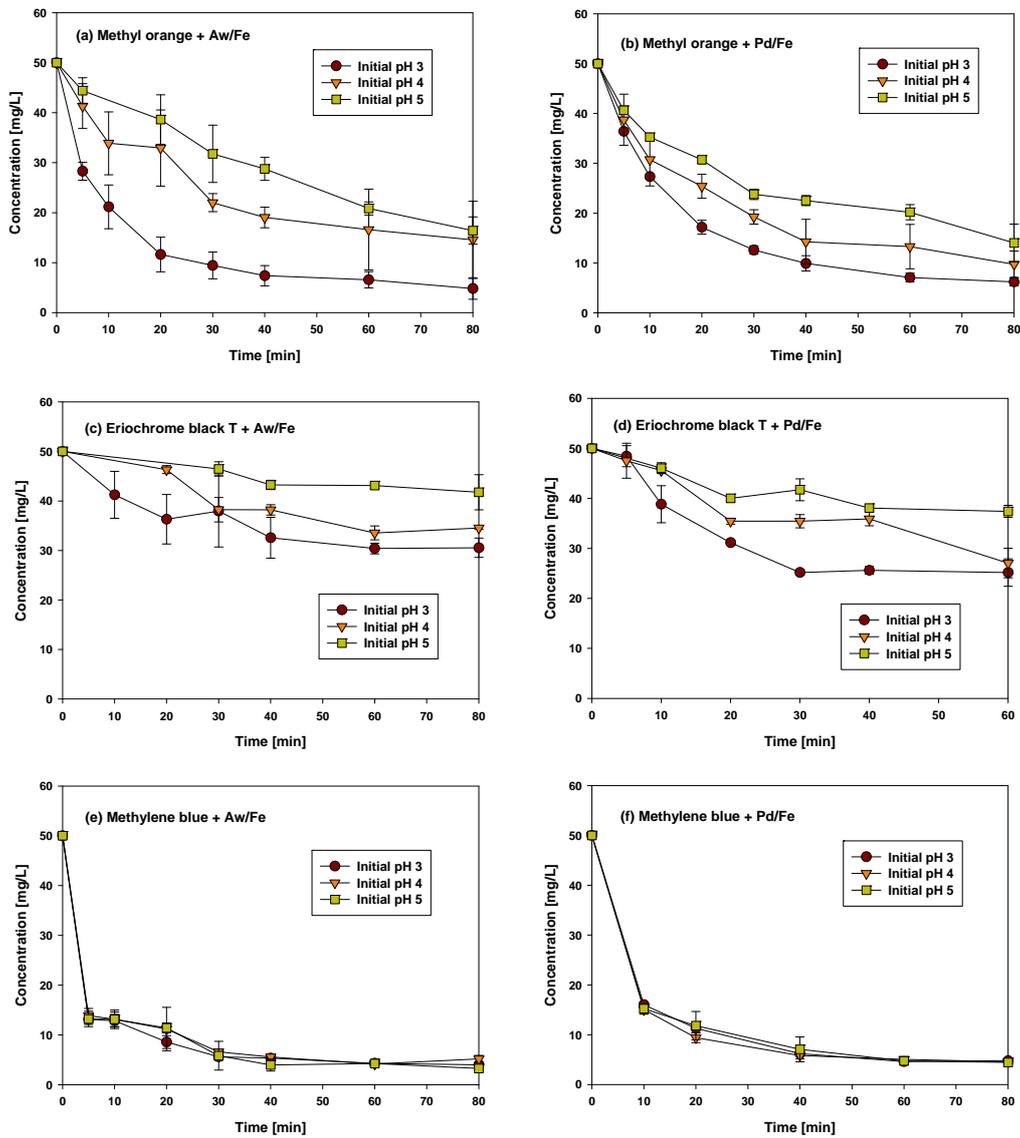


Fig. 2. Decolorization of the dyes using modified zero-valent iron at various pH conditions.

발색된 methylene blue가 아래의 환원 반응에 의해 무색의 leucomethylene blue로 환원됨에 따른 것으로 판단된다. Vidhu and Philip(2014)은 silver nanoparticle의 존재 하에서 8~20분 이내에 methylene blue가 leucomethylene blue로 환원되어 탈색이 이루어짐을 보고하였으며, 이는 본 연구에서의 탈색 효과와 유사한 결과라 사료된다. 또한, Ncube et al.(2015)는 palladium 및 gold nanoparticle을 촉매(PdDENs와 AuDENs)로 사용하여 methylene blue의 환원 탈색에 적용한 결과를 보고하였다. 이후 80분 반응 후의 methylene blue 색도 제거율은 90~93%(Aw/Fe), 90~91%(Pd/Fe)로 나타났으며, methylene blue에 대한 Aw/Fe와 Pd/Fe의 탈색 성능은 큰 차이를 보이지 않는 것으로 나타났다.

영가금속을 이용한 염소계 유기화합물과 nitrate 등의 환원처리에 있어서 영가금속 표면을 산세척(acid washing) 하거나 촉매 금속을 입힌 이중금속(bimetal)을 사용하여 반응성을 향상시킨 연구 결과들이 있으며(Choi et al., 2007; Choi et al., 2008; Choi et al., 2009; Choi and Kim, 2009), 촉매를 입힌 이중금속을 사용할 경우 환원 반응에 관여하는 수소 이온(H^+)이 촉매 금속의 격자 내에 삽입(intercalation)되어 H_2 기체로 환원되기보다 대상물질을 환원시키는데 유리하도록 만드는 효과가 있어 반응성이 향상되는 것으로 알려져 있다(Cheng et al., 1997). 본 연구에서는 Pd를 촉매로 한 이중금속(Pd/Fe)을 사용하였는데, 산성 염료인 methyl orange와 eriochrome black T의 경우에는 Aw/Fe와 반응성이 유사하거나 소폭 상승한 결과를 보였으며, 염기성 염료인 methylene blue에 대해서는 Aw/Fe와 거의 유사한 반응성을 보여 Pd 촉매의 효과가 크게 나타나지 않았다. 이는 제조한 Pd/Fe를 보관하는 동안 표면에 산화피막이 형성되어 Pd 촉매의 기능을 충분히 발휘하지 못한 결과라 사료된다.

3.2. 흡광 스펙트럼의 변화 양상

염료의 탈색 반응이 진행됨에 따른 전체적인 흡광도 변화를 살펴보기 위해 자외선 및 가시광선 영역의 파장 범위(190~850 nm)에서 1 nm 간격으로 흡광도를 측정하여 각각의 흡광 스펙트럼을 Fig. 3에 나타내었다. Methyl orange와 methylene blue는 모두 5배 희

석하여 측정된 결과이고, eriochrome black T 시료는 희석 없이 측정하였다. Methyl orange의 경우 반응이 진행됨에 따라 최대 흡수 파장($\lambda_{max} = 464$ nm)에서의 흡광도가 점점 감소하고, 자외선 영역에서의 흡광이 증가하는 새로운 형태의 스펙트럼을 나타내었다. 이는 발색단에서의 흡광이 감소하고 있음을 보여주는 결과이며, 발색단인 아조기(-N=N-)가 환원에 의해 끊어진 것으로 판단된다. Eriochrome black T의 경우도 반응이 진행됨에 따라 최대 흡수 파장인 528 nm에서의 흡광도가 감소하고, 자외선 영역에서의 흡광도가 증가하는 스펙트럼을 보이고 있다. Methylene blue의 경우 반응 진행에 따라 가시광선 영역($\lambda_{max} = 664$ nm)에서의 흡광도가 순차적으로 감소하는 결과를 보였는데, 이는 methylene blue의 환원으로 무색의 leucomethylene blue가 생성됨에 기인한 것으로 판단된다.

3.3. pH 변화 양상

탈색반응 진행에 따른 pH 변화 양상을 Fig. 4에 나타내었다. 산성 염료인 methyl orange와 eriochrome black T의 경우, 초기 pH를 3, 4, 5로 각각 설정하고 반응을 진행시킨 결과 pH가 지속적으로 상승하는 경향을 보여 Aw/Fe에서는 methyl orange가 5~10까지, eriochrome black T가 9~11까지, Pd/Fe에서는 methyl orange가 5~6까지, eriochrome black T가 5~8까지 증가함을 확인할 수 있었다. 또한, pH 증가폭은 Pd/Fe에서 Aw/Fe보다 작게 나타났는데, 이는 환원 반응에 관여하는 수소 이온(H^+)이 촉매로 사용된 Pd 격자 내에 삽입됨(intercalation)으로 인해 나타나는 결과라 판단된다(Cheng et al., 1997).

염기성 염료인 methylene blue의 경우는 pH 변화 폭이 상대적으로 작게 나타났는데, 이는 methylene blue 염료의 환원에 이용되는 H^+ 의 양론적 소모량이 methyl orange나 eriochrome black T에 비해 적기 때문에 환원 반응에 따른 pH 증가폭이 작게 나타난 것으로 사료된다. 또한, 반응 초기에 pH 증가 양상을 보이다가 이후 거의 일정한 pH 범위를 유지하는 결과를 보였는데, 이는 초기 10분 이내에 methylene blue의 환원에 의한 탈색반응이 급격하게 진행되었음을 간접적으로 보여주는 결과이다.

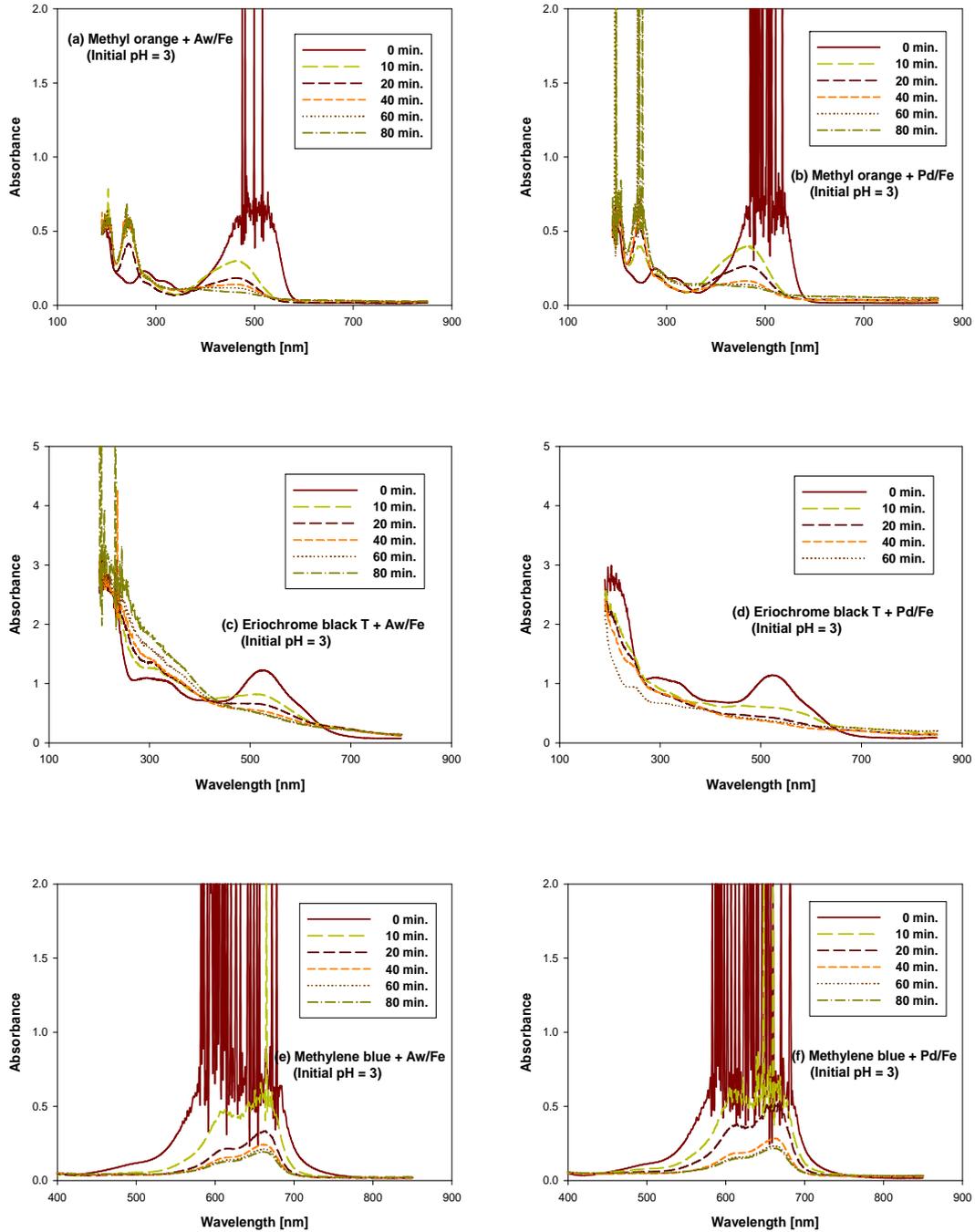


Fig. 3. Variations of the absorbance spectrum during the decolorization reaction of the dyes.

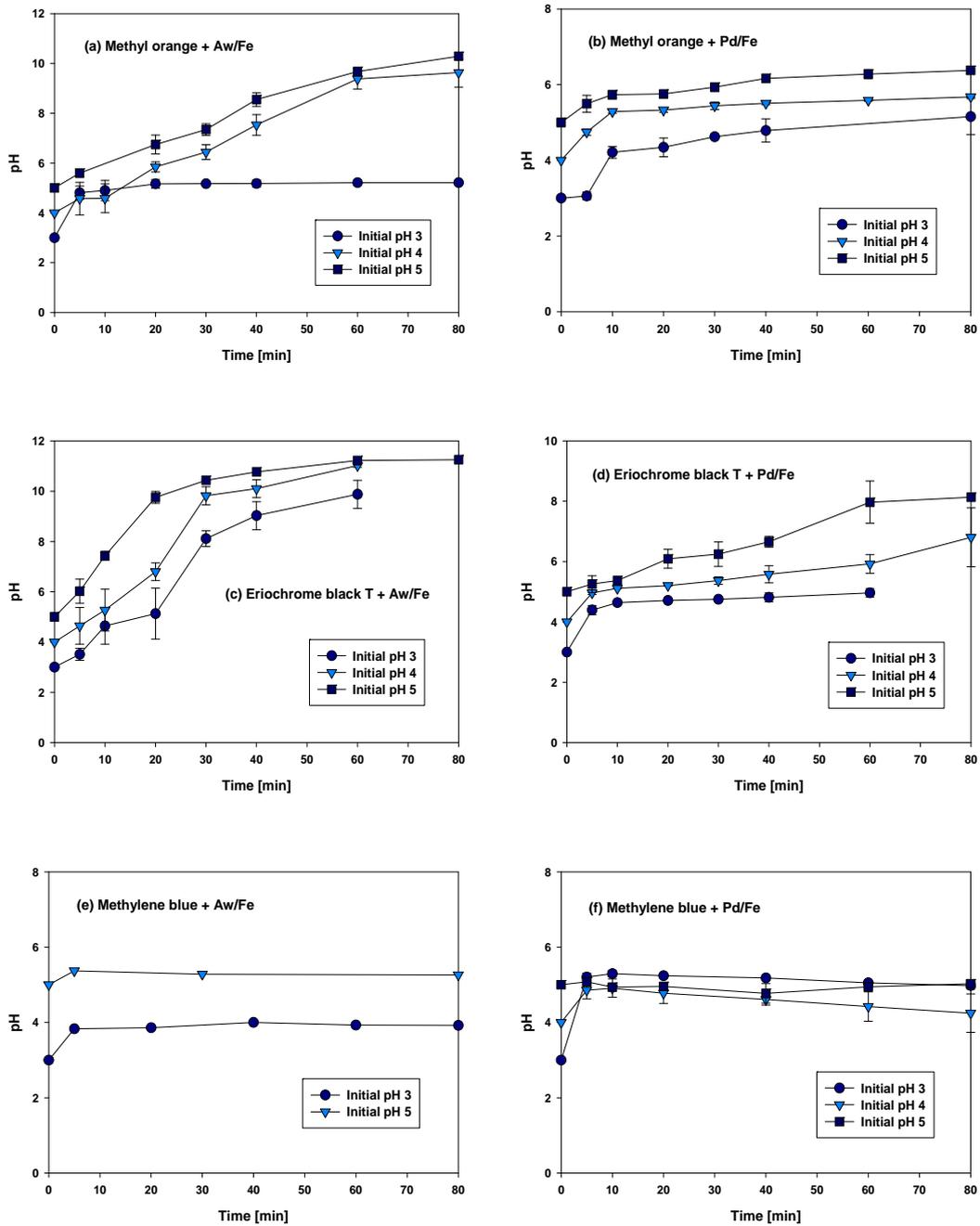


Fig. 4. pH variations during the decolorization reaction of the dyes using modified zero-valent iron.

3.4. 반응속도 모델 및 속도상수

반응 조건에 따른 각 염료의 탈색반응을 아래의 유사 0차, 1차, 2차 반응속도 모델에 각각 적용하여 반응 특성 및 속도상수를 도출하였다(Table 1).

pseudo-zero-order kinetic

$$: C_0(\text{dye}) - C(\text{dye}) = k_0 t$$

pseudo-first-order kinetic

$$: -\ln\left[\frac{C(\text{dye})}{C_0(\text{dye})}\right] = k_1 t$$

pseudo-second-order kinetic

$$: \frac{1}{C(\text{dye})} - \frac{1}{C_0(\text{dye})} = k_2 t$$

본 연구의 실험 조건에서는 대부분의 반응이 유사 2차 반응속도 모델에 잘 맞는 것으로 평가되었으며, 이는 유사 1차 반응속도 모델을 염료의 제거 양상으로 제안한 기존의 연구 결과와는 차이를 보였다(Guo et al., 2011; Nam and Tratnyek, 2000). 반응 초기 탈색 반응이 빠르게 진행된 methylene blue의 반응속도상수(k_2)가 0.0024~0.0035 L/mg·min으로 methylene orange의 0.0005~0.0023 L/mg·min, eriochrome black T의 0.00005~0.0004 L/mg·min 보다 상대적으로 높게 나타남을 알 수 있었다.

산성 염료인 methyl orange와 eriochrome black T의 경우는 초기 pH가 낮을수록 속도상수가 증가하는 양상을 보인 반면, 염기성 염료인 methylene blue의 경우는 초기 pH 조건에 따른 속도상수의 변화가 크게

Table 1. Kinetic analysis of decolorization reactions of the dyes using modified zero-valent iron at various pH conditions

Dye	Reductant	Initial pH	Pseudo zero-order reaction kinetic model		Pseudo first-order reaction kinetic model		Pseudo second-order reaction kinetic model	
			k_0^a	R ²	k_1^b	R ²	k_2^c	R ²
Methyl orange	Acid-washed Fe (Aw/Fe)	3	0.4204	0.5853	0.0261	0.8285	0.0023	0.9735
		4	0.4106	0.8151	0.0153	0.9045	0.0006	0.9611
		5	0.4144	0.9685	0.0139	0.9956	0.0005	0.9745
	Pd/Fe	3	0.4729	0.7100	0.0259	0.8979	0.0019	0.9895
		4	0.4409	0.7866	0.0194	0.9228	0.0010	0.9784
		5	0.3883	0.8440	0.0143	0.9400	0.0006	0.9628
Eriochrome black T	Acid-washed Fe (Aw/Fe)	3	0.2166	0.7629	0.0057	0.8093	0.0002	0.8469
		4	0.2094	0.8222	0.0051	0.8358	0.0001	0.8460
		5	0.1038	0.8916	0.0023	0.8975	0.00005	0.9027
	Pd/Fe	3	0.4445	0.7557	0.0127	0.7873	0.0004	0.8105
		4	0.3663	0.8914	0.0097	0.9107	0.0003	0.9149
		5	0.2031	0.7981	0.0047	0.8142	0.0001	0.8287
Methylene blue	Acid-washed Fe (Aw/Fe)	3	0.3356	0.3750	0.0245	0.6755	0.0028	0.9100
		4	0.3352	0.3864	0.0232	0.6588	0.0024	0.8050
		5	0.3517	0.4074	0.0275	0.7312	0.0035	0.8995
	Pd/Fe	3	0.4122	0.5283	0.0262	0.7825	0.0025	0.9227
		4	0.4012	0.4940	0.0254	0.7408	0.0025	0.9300
		5	0.4112	0.5311	0.0265	0.8139	0.0026	0.9705

^{a)}Pseudo zero-order reaction rate constant [mg·L⁻¹·min⁻¹]

^{b)}Pseudo first-order reaction rate constant [min⁻¹]

^{c)}Pseudo second-order reaction rate constant [L·mg⁻¹·min⁻¹]

나타나지 않았다. 영가철을 이용한 염료의 환원 반응에 있어서 pH의 영향은 pH에 따른 영가철 표면에서의 산화반응 속도와 염료의 환원에 이용되는 H⁺의 양적 공급 측면으로 요약할 수 있다. 산성 염료인 methyl orange와 eriochrome black T의 경우는 아조기 1개를 환원 분해시키는데 4개의 H⁺가 소모되며, methylene blue 1분자를 leucomethylene blue로 환원시키는 경우에는 1개의 H⁺가 소모된다. 따라서 pH 조건에 따른 영가철 표면에서의 산화반응 속도가 차이가 나는 부분도 있지만, 염료의 환원에 이용되는 H⁺의 양론적 소모량 차이로 인해 methylene blue의 환원 반응이 methyl orange나 eriochrome black T에 비해 초기 pH의 영향을 적게 받은 것으로 판단된다. 또한 methyl orange와 eriochrome black T의 환원 반응의 경우 발색단인 아조기(-N=N-)의 이중결합이 끊어져 탈색이 이루어지는 반면, methylene blue의 경우는 H⁺의 환원 결합에 의해 탈색이 진행되므로 상대적으로 반응 속도가 빠르게 나타난 것으로 사료된다.

4. 결론

대표적인 산성 염료와 염기성 염료를 대상으로 개질 영가철을 이용한 환원적 탈색 실험을 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 산성 염료인 methyl orange와 eriochrome black T의 경우, 초기 pH가 낮을수록 색도 제거율이 높게 나타났으며, eriochrome black T에 비해 methyl orange의 탈색이 보다 쉬운 것으로 나타났다. 또한 Aw/Fe와 Pd/Fe의 탈색 성능을 비교해 보면 methyl orange의 경우 큰 차이를 보이지 않았으며, eriochrome black T의 경우는 Pd/Fe의 탈색 효율이 좀 더 높은 결과를 보였다. 염기성 염료인 methylene blue의 경우는 초기 pH 변화에 관계없이 유사한 제거 양상을 보였으며, 반응 후 초기 10분 이내에 70% 이상의 제거율을 보여 산성 염료의 색도 제거 양상과는 차이를 보였다. 한편, methylene blue에서 Aw/Fe와 Pd/Fe의 탈색 성능은 큰 차이를 보이지 않았다.

2) 반응이 진행됨에 따른 전체적인 흡광 스펙트럼의 변화를 살펴본 결과, methyl orange와 eriochrome black T의 경우 가시광선 영역의 최대 흡수 파장(λ_{max})

에서 흡광도가 점점 감소하고 자외선 영역에서의 흡광도가 증가하는 스펙트럼을 보였으며, methylene blue의 경우 역시 가시광선 영역에서의 흡광도가 순차적으로 감소하는 결과를 보였다.

3) 산성 염료인 methyl orange와 eriochrome black T의 경우, 반응이 진행됨에 따라 pH가 지속적으로 증가하는 경향을 보였으며, pH 증가폭은 Aw/Fe가 Pd/Fe보다 크게 나타났다. 염기성 염료인 methylene blue의 경우는 pH 변화폭이 상대적으로 작게 나타났으며, 반응 초기에 pH 증가 양상을 보이다가 이후 거의 일정한 pH 범위를 유지하였다. 이는 반응 초기에 methylene blue의 환원에 의한 탈색반응이 급격하게 진행되었기 때문인 것으로 판단된다.

4) 반응 조건에 따른 각 염료의 탈색반응을 유사 0차, 1차, 2차 반응속도 모델에 각각 적용한 결과, 모든 반응이 유사 2차 반응속도 모델에 잘 맞는 것으로 평가되었으며 methylene blue의 반응속도상수(k_2)가 상대적으로 높게 나타났다. 산성 염료인 methyl orange와 eriochrome black T의 경우는 초기 pH가 낮을수록 속도상수가 증가하는 결과를 보인 반면, 염기성 염료인 methylene blue의 경우는 초기 pH 조건에 관계없이 거의 유사한 속도상수 값을 보였다.

감사의 글

본 연구는 2014년도 부산가톨릭대학교 교내학술연구비 지원에 의하여 수행되었습니다.

REFERENCES

- Alaton, I. A., Balcioğlu, I. A., Bahnemann, D. W., 2002, Advanced oxidation of a reactive dyebath effluent: Comparison of O₃, H₂O₂/UV-C and TiO₂/UV-A processes, *Water Res.*, 36, 1143-1154.
- Banat, I. M., Nigam, P., Singh, D., Marchant, R., 1996, Microbial decolorization of textile-dye-containing effluents: A Review, *Bioresour. Technol.*, 58, 217-227.
- Blowes, D. W., Ptacek, C. J., Benner, S. G., McRae, C. W. T., Bennett, T. A., Puls, R. W., 2000, Treatment of inorganic contaminants using permeable reactive barriers, *Journal of Contaminant Hydrology*, 45,

- 123-137.
- Burris, D. R., Campbell, T. J., Manoranjan, V. S., 1995, Sorption of trichloroethylene and tetrachloroethylene in a batch reactive metallic iron-water system, *Environ. Sci. Technol.*, 29, 2850-2855.
- Cao, J., Wei, L., Huang, Q., Wang, L., Han, S., 1999, Reducing degradation of azo dye by zero-valent iron in aqueous solution, *Chemosphere*, 38, 565-571.
- Chen, L. C., 2000, Effects of factors and interacted factors on the optimal decolorization process of methyl orange by ozone, *Water Res.*, 34, 974-982.
- Cheng, I. F., Fernando, Q., Korte, N., 1997, Electrochemical dechlorination of 4-chlorophenol to phenol, *Environ. Sci. Technol.*, 31, 1074-1078.
- Choi, J. H., Choi, S. J., Kim, Y. H., 2008, Hydrodechlorination of 2,4,6-trichlorophenol for a permeable reactive barrier using zero-valent iron and catalyzed iron, *Korean J. Chem. Eng.*, 25, 493-500.
- Choi, J. H., Kim, Y. H., 2009, Reduction of 2,4,6-trichlorophenol with zero-valent zinc and catalyzed zinc, *J. Hazard. Mater.*, 166, 984-991.
- Choi, J. H., Kim, Y. H., Choi, S. J., 2007, Reductive dechlorination and biodegradation of 2,4,6-trichlorophenol using sequential permeable reactive barriers: Laboratory studies, *Chemosphere*, 67, 1551-1557.
- Choi, J. H., Shin, W. S., Choi, S. J., Kim, Y. H., 2009, Reductive denitrification using zero-valent iron and bimetallic iron, *Environ. Technol.*, 30, 939-946.
- Deng, N., Luo, F., Wu, F., Xiao, M., Wu, X., 2000, Discoloration of aqueous reactive dye solution in the UV/Fe⁰ system, *Water Res.*, 34, 2408-2411.
- Fu, Y., Viraraghavan, T., 2001, Fungal decolorization of dye wastewaters: A Review, *Bioresour. Technol.*, 79, 251-262.
- Guo, J., Jiang, D., Wu, Y., Zhou, P., Lan, Y., 2011, Degradation of methyl orange by Zn(0) assisted with silica gel, *J. Hazard. Mater.*, 194, 290-296.
- Helland, B. R., Alvarez, P. J., Schnoor, J. L., 1995, Reductive dechlorination of carbon tetrachloride with elemental iron, *J. Hazard. Mater.*, 41, 205-216.
- Johnson, T. L., Fish, W., Gorby, Y. A., Tratnyek, P. G., 1998, Degradation of carbon tetrachloride by iron metal: Complexation effects on the oxide surface, *Journal of Contaminant Hydrology*, 29, 379-398.
- Kang, S. F., Liao, C. H., Chen, M. C., 2002, Pre-oxidation and coagulation of textile wastewater by the Fenton process, *Chemosphere*, 46, 923-928.
- Kim, Y. H., Carraway, E. R., 2000, Dechlorination of pentachlorophenol by zero valent iron and modified zero valent irons, *Environ. Sci. Technol.*, 34, 2014-2017.
- Ma, L. M., Ding, Z. G., Gao, T. Y., Zhou, R. F., Xu, W. Y., Liu, J., 2004, Discoloration of methylene blue and wastewater from a plant by a Fe/Cu bimetallic system, *Chemosphere*, 55, 1207-1212.
- Mutlu, S. H., Yetis, U., Gurkan, T., Yilmaz, L., 2002, Decolorization of wastewater of a baker's yeast plant by membrane processes, *Water Res.*, 36, 609-616.
- Nam, S., Tratnyek, P. G., 2000, Reduction of azo dyes with zero-valent iron, *Water Res.*, 34, 1837-1845.
- Ncube, P., Bingwa, N., Baloyi, H., Meijboom, R., 2015, Catalytic activity of palladium and gold dendrimer-encapsulated nanoparticles for methylene blue reduction: A Kinetic analysis, *Applied Catalysis A: General*, 495, 63-71.
- Pendyal, B., Johns, M. M., Marshall, W. E., Ahmedna, M., Rao, R. M., 1999, Removal of sugar colorants by granular activated carbons made from binders and agricultural byproducts, *Bioresour. Technol.*, 69, 45-51.
- Vidhu, V. K., Philip, D., 2014, Catalytic degradation of organic dyes using biosynthesized silver nanoparticles, *Micron*, 56, 54-62.