

<研究論文(學術)>

오존산화에 의한 반응성염료의 제거 및 THM생성능의 제어

¹한명호 · 김범수 · 허만우*

경일대학교 신소재환경공학부

²경일대학교 섬유패션학부

(2004. 2. 27. 접수/2004. 4. 15. 채택)

Ozonation of Reactive Dyes and Control of THM Formation Potentials

¹Myung Ho Han, Berm Soo Kim, and Man Woo Huh*

School of advanced materials and environmental engineering, Kyungil University, Kyungsan 712-701, Korea

²School of textile and fashion technology, Kyungil University, Kyungsan 712-701, Korea

(Received February 27, 2004/Accepted April 15, 2004)

Abstract—This study was conducted to remove the reactive dyes by the Ozone demand flask method which are one of the main pollutants in dye wastewater. Ozone oxidation of three kinds of the reactive dyes was examined to investigate the reactivity of dyes with ozone, Trihalomethane formation potentials(THMFs), competition reaction and ozone utilization on various conditions for single- and multi-solute dye solution. Concentration of dyes was decreased continuously with increasing ozone dosage in the single-solute dye solutions. THMFs per unit dye concentration were gradually increased with increase of ozone dosage. By the result of THMFs change with reaction time, THMFs were rapidly decreased within 1 minute in single-solute dye solutions. They were increased after 1 minute of reaction time, and then they were consistently decreased again after longer reaction time. Competition quotient values were calculated to investigate the preferential oxidation of individual dyes in multi-solute dye solutions. Competition quotients(CQ_i) and values of the overall utilization efficiency, η_{O_3} , were increased at 40mg/l of ozone dosage in multi-solute dye solutions.

Keywords : ozone oxidation, reactive dye, trihalomethane formation potential, competition quotients

1. 서 론

현재 섬유관련 산업체로부터 발생되는 염색폐수의 특성은 색도와 알칼리도, BOD, 온도 등이 높으며 오염원의 대부분은 원료에서 추출되는 불순물과 생산공정에서 사용되는 화학물질이 주류를 이루고 있으므로 적절한 처리를 거치지 않고 주변수계로 방류될 경우 미생물에 의한 자연정화작용을 방해하여 하천오염을 증가시키고 생태계의 심각한 파괴를 초래 할 수 있다.¹⁾ 염색산업체로부터 배출

되는 악성폐수인 염색폐수는 그 성상이 다양하고, 물리, 화학적 처리뿐만 아니라 생물학적 처리가 어려운 난분해성 물질을 다량 함유하고 있다.²⁾ 폐수중의 오염물질은 부유성 물질, 콜로이드성 물질 및 용해성 물질의 3가지 형태로 분류 할 수 있다. 폐수중의 이들 입자의 크기와 형태는 폐수처리공정에 큰 영향을 미치며 비교적 입자가 큰 부유물질은 처리하기 용이하나 콜로이드성 물질 및 용해성 물질은 처리가 어렵기 때문에 단일공정에서는 완벽한 제거가 불가능하다.³⁾ 국내에서 널리 이용되고 있는 미생물을 이용한 활성슬러지공정은 처리의 한계가 있어 생물학적 난분해성물질이 유입

*Corresponding author. Tel. : +82-53-850-7186 ; Fax. : +82-53-851-9523 ; e-mail : mhhan@kiu.ac.kr

되면 처리가 어려울 뿐만 아니라 공정에서 발생되는 많은 양의 슬러지를 처분해야 하므로 많은 비용이 든다. 염색폐수 중 색을 유발하는 오염물질은 염료성분으로서 분자량이 비교적 크고 화학적으로 안정하여 생물학적으로 분해가 매우 어려운 물질이다. 수중의 염료성분을 효과적으로 처리하기 위해서는 강력한 산화력을 가진 오존을 이용하여 분해하는 공정 및 활성탄을 이용하여 염료성분을 활성탄 표면에 흡착시켜 제거함으로써 염색폐수 등의 색도를 제거하는 공정이 효과적인 것으로 연구, 보고 되고 있다⁴⁻⁷⁾. 이러한 염료는 수중에서 색도를 유발하고, 비교적 분자량이 큰 물질로 구성되어 있으므로 자연수중에서 생분해가 어려워 실제 폐수처리공정에서는 응집제를 다량 투입하여 처리하고 있다. 응집제, 탈색제 등의 약품에 의한 화학적 처리는 염료 및 기타물질과 반응하여 또 다른 2차적인 공해를 유발하므로 문제가 되고 있다.⁸⁾ 선진국에서는 이미 오존산화공정을 이용하여 염색가공후에 배출되는 폐수에 함유된 합성염료와 각종 호제 및 계면활성제를 처리하기 위한 목적으로 주로 사용이 되고 있으며, 활성탄 흡착공정을

병행함으로써 미량 유기오염물까지 제거할 수 있어 폐수를 다시 공업용수로 사용하는 적극적 환경오염 대책을 수립하고 있다⁹⁾. 오존은 자연계에서 불소 다음으로 강력한 산화력을 가지고 있으므로 이를 이용하여 유기물 뿐만 아니라 염료의 발색단을 쉽게 분해할 수 있기 때문에 색도제거에 있어서도 매우 효과적이며, 수중에서 오존 및 반응생성물에 의한 2차적 오염이 없고, 염소 및 기타의 탈색제와 같이 유해한 유기염소화합물 등을 생성하지 않는다¹⁰⁾. 공기 또는 산소를 원료로 하여 필요한 양의 오존을 생산할 수 있으므로 저장이나 운반이 필요 없고, 전압 조절에 의해 제어가 가능하며, 자동화 시스템 구축이 용이하다¹¹⁾. 본 연구에서는 수용액 중의 반응성염료를 비롯한 난분해성 유기오염물을 효과적으로 처리하기 위하여 단성분 반응성염료의 수용액 및 혼합성분 반응성염료의 수용액에서 제 조건에서 오존과 반응성염료와의 반응성을 조사하고, 오존에 의한 반응성염료의 분해능 및 반응성염료에 의한 THM생성능의 변화를 고찰함으로써 오존에 의한 반응성염료의 효율적 제거방안을 제시하고, 혼합성분 수용액에

Table 1. Characteristics of dyes using in this experiment

<p>C. I Reactive Blue19(M.w : 626.54 max : 592nm)</p>
<p>C. I Reactive Red120(M.w : 1338.07 max : 543nm)</p>
<p>C. I Reactive Yellow179(M.w : 771.9 max : 409nm)</p>

서의 경쟁반응, 오존이용효율 등을 조사하여 수용액 중의 염료를 효과적으로 처리하기 위한 기초를 제시하고자 한다.

2. 실험

2.1 재료 및 장치

본 실험에 사용된 반응성염료는 C.I. Reactive Blue 19(Blue color), C. I. Reactive Red 120(Red color) 및 C.I. Reactive Yellow 179(Yellow color)를 사용하였고, 염료의 분자구조 및 UV-VIS 흡수파장(λ_{max})은 Table 1에 나타내었다. 이들 염료는 섬유와의 결합력 면에서 볼 때, 섬유소재 섬유의 -OH기가 강력한 화학결합을 하는 염착양식 염료가 없었는데 이를 해결하고자 ICI회사에 의하여 1956년에 개발된 Procion이라는 명칭을 가지고 있는 반응성염료이다. 반응성염료는 분자 중에 amino기(-NH₂) 또는 수산화기(-OH)와 반응할 수 있는 활성반응기를 가지며, 이것이 amino기나 수산화기를 가지고 있는 섬유와 반응하여 염색된다.¹²⁾ 반응성염료는 양모, 견, 폴리아미드계 섬유에 널리 사용되며 염색방법에 따라 흡수염법, Pad 염법, 날염으로 분류하고 있다.¹³⁾

본 실험에서는 공기를 원료로 하여 오존을 발생하는 오존발생기(발생량 100g- O₃/hr, 기보산업)를 사용하였으며, 반응기인 Ozone demand flask는 경질유리로 760ml가 되게 제작하여 사용하였다. 시료수 중의 염료농도를 분석하기 위해서 UV-spectrophotometer(Shimadzu, Model 2201)를 사용하였으며, Table 1에 나타낸 반응성 염료의 흡수파장(λ_{max})에서의 흡광도를 염료의 잔류농도로 하였다. THM생성능(Trihalomethanes Formation Potential)을 분석하기 위해서 Gas chromatograph (Shimadzu, Model 17A)를 사용하였으며, TOC농도를 분석하기 위해 Total Organic Carbon Analyzer(Shimadzu, Model 5000A)를 사용하였다.

2.2 실험 방법

오존은 전압과 공기유량을 유량계로 적절히 조절하면서 발생시키고, 발생된 오존농도를 측정하였다. Ozone demand flask를 이용하여 시료수를 가득 채운 다음에 일정량의 오존가스를 주입한 후 flask를 2분간 흔들어서 접촉시키고 4분간 반응시킨 다음 시료수 100ml를 분취 하여 잔류오존을 측정하였다. 그리고 일정시간 반응후 시료수에 질소기

체를 5분이상 통과시켜 오존을 분리시킨 후 분석항목별로 실험을 수행하였다. 이들 시료수의 분석방법은 U.S standard method에 의해 분석하였는데, THM생성능(Trihalomethane Formation Potential)은 Liquid-liquid Extraction Gas chromatographic Method로 하였으며, 잔류오존측정법은 Indigo colorimetric Method으로 분석하였다¹⁴⁾.

3. 결과 및 고찰

3.1 단성분 염료에 대한 오존산화와 THM 생성능

3.1.1 오존농도에 대한 영향

단성분수용액에서 염료와 오존과의 반응성을 조사하기 위하여 오존의 주입농도에 따른 염료의 농도변화를 Fig. 1에 도시하였다. 이때 pH는 7, 반응조건은 접촉시간 2분, 반응시간 4분이며, 염료의 초기농도는 30mg/l, 반응온도는 20°C이었다. 주입 오존농도의 증가에 따라 시험염료들이 비교적 잘 분해되어 농도가 지속적으로 감소되는 경향을 나타내었다. 오존을 40mg/l 주입한 경우, RR120이 이들 시험염료 중 가장 오존과의 반응성이 우수하여 90.60%의 제거율을 나타내었으며, RB19 및 RY179는 각각 80.63% 및 57%가 제거되었다. 이들 3종류의 반응성염료중 RR120이 오존과의 반응성이 가장 우수하다는 것을 알 수 있다.

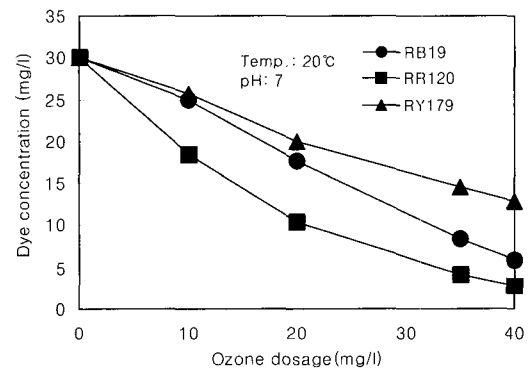


Fig. 1. Changes of dye concentration according to ozone dosages in single-solute solutions.

Fig. 2는 주입오존농도에 따른 잔류염료당 THM생성능의 비를 나타낸 것이다. 전반적으로 볼 때 주입오존농도가 증가할수록 잔류염료당 THM생성능은 점차적으로 증가됨을 알 수 있으며, 3종류 염료중 잔류염료당 THM생성능의 크기는 RB19, RR120, RY179의 순서로 나타났다. 이 결과

로 볼 때 THM생성능의 증가는 오존과의 직접산화반응에 의하여 고분자성물질이 THM을 생성하기 쉬운 저분자성물질로 변환되기 때문인 것으로 판단되며 주입오존 농도가 증가할수록 이 현상은 더욱 두드러졌다. 오존과 반응하기전의 염료별 THM생성능의 크기는 RY179, RB19, 및 RR120의 순으로 나타났으나, 오존과의 반응 후 RB19의 THM생성능이 가장 높게 나타났다.

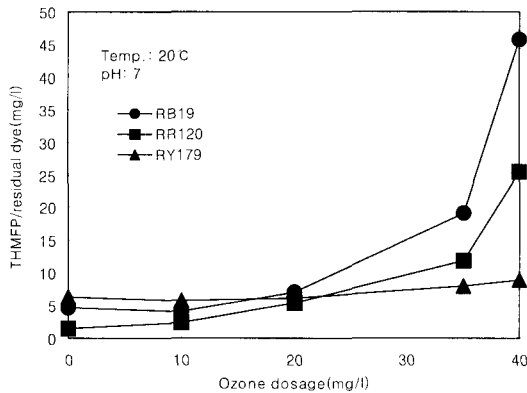


Fig. 2. Variation of THMFp/residual dye according to ozone dosages in single-solute solutions.

3.1.2 반응시간에 대한 영향

Fig. 3에는 일정량의 오존을 주입한 후 반응시간의 경과에 따른 TOC농도변화를 나타낸 것이다. 염료의 초기농도는 3mg/l이며, 접촉시간은 1분 그리고 오존주입량은 40mg/l이다. 오존과의 접촉시간인 1분 이내에 오존과의 직접산화반응에 의해 TOC가 현저히 제거되는 경향을 나타내고 있으며, 접촉시간 1분 이후의 반응시간 동안에는 점차적으로 TOC제거율이 저하됨을 알 수 있다. 수용액중의 잔류오존농도를 측정된 결과, 접촉시간 1분 이후부터는 거의 잔류오존이 없으므로 반응시간에 따른 TOC농도변화는 OH·라디칼에 의한 농도감소임을 알 수 있다. 그러므로 주입된 오존은 염료와의 직접산화반응에 의해서 염료의 발색단을 분해하는데 대부분 소비된 것으로 판단된다. 반응시간에 따른 THM생성능의 변화를 Fig. 4에 도시하였다. 전반적으로 접촉시간 1분 이내에 TOC농도의 감소와 더불어 THM생성능도 급격히 감소하며, 반응시간 1분 이후 다소 증가하다가 반응시간이 지속됨에 따라 다시 감소되었다. 이는 오존과의 직접산화반응에 의해 분해된 염료성분이 OH·라디칼반응에 의해 THM전구물질로 변환되었다가 OH·

라디칼반응이 더욱 진행되어 서서히 감소되기 때문인 것으로 판단된다. 이러한 OH·라디칼에 의한 반응은 수중에 오존이 거의 잔류하지 않음을 확인함으로써 알 수 있었다. 위의 결과는 오존직접산화반응에 의해 THM생성능이 초기에 급격히 감소하고 OH·라디칼반응에 의하여 THM생성능이 서서히 감소하므로 THM생성능을 효과적으로 저감시키기 위해서는 보다 높은 초기 오존농도와 반응시간의 조절이 필요할 것으로 사료된다.

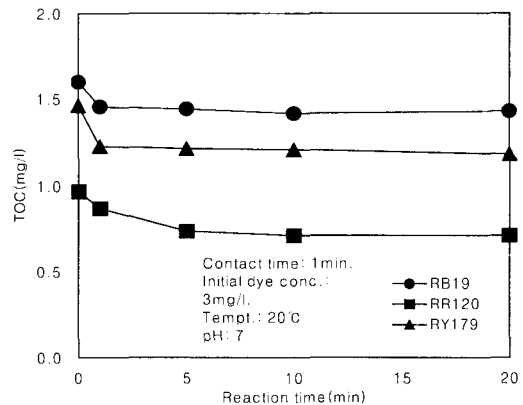


Fig. 3. Variation of TOC concentration during ozonation in single-solute solutions.

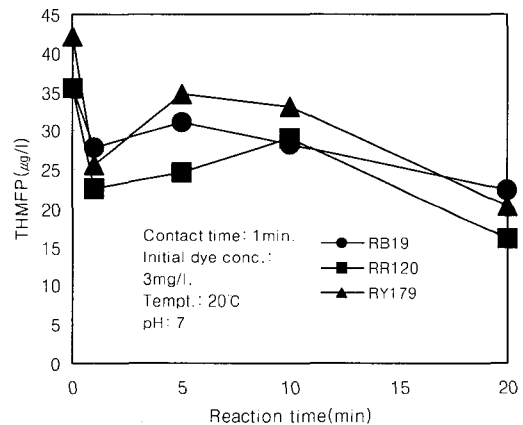


Fig. 4. Variation of THMFps during ozonation in single-solute solutions.

3.2 혼합성분에 대한 오존산화

3.2.1 혼합성분에 있어서의 염료의 오존산화

Fig. 5에는 RB19, RR120 및 RY179 3종류의 혼합염료수용액의 주입오존농도에 따른 염료의 잔류농도를 도시하였다. Fig. 1에 나타낸 단성분수용액에서의 처리결과와는 달리 3종류의 염료 중 RB19

가 가장 오존에 의하여 제거가 잘 되는 것으로 나타났으며, RY179는 거의 제거가 이루어지지 않는 것으로 나타났다. 주입오존농도 40mg/l에서 RB19의 제거율은 50.53%로서 RY179에 비하여 40.6% 더 높은 제거율을 나타내었으며, 이때 RR120의 제거율은 30.77%로서 RY179에 비하여 20.84% 더 높은 제거율을 나타내었다. 오존이 각 염료에 대한 반응성의 순서는 단성분수용액에서는 RR120 > RB19 > RY179이었으나, 혼합수용액에서는 RB19 > RR120 > RY179이었다. Fig. 6은 RB19, RR120 및 RY179의 혼합성분수용액을 일정량의 오존농도로 산화시킬 경우, 반응시간에 따른 3종류의 염료들에 대한 농도변화를 도시한 것이다. 혼합수용액에서 반응시간에 따른 염료의 제거는 대부분 접촉시간 1분 이내에 염료의 제거가 이루어 졌으며, 1분 이후의 반응시간 동안에는 염료의 제거는 더

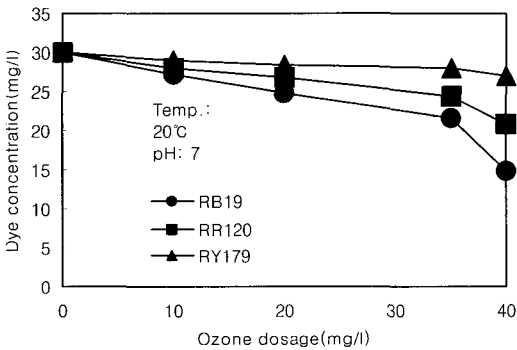


Fig. 5. Changes of dye concentration according to ozone dosages in a triple-solute solution. (RB19 + RR120 + RY179)

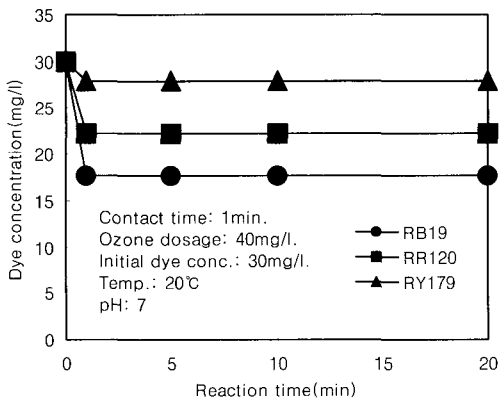


Fig. 6. Changes of dye concentration during ozonation time in a triple-solute solution. (RB19 + RR120 + RY179)

이상 이루어지지 않았다. 각 반응시간에서 잔류오존을 측정하였으나, 잔류오존의 농도는 0mg/l이었으며, 반응시간에 따른 색도의 변화도 없었다. 이를 볼 때 오존산화에 의한 수용액중의 반응성염료의 제거는 OH·라디칼반응 보다는 대부분 오존의 직접산화반응에 의한 것임을 알 수 있다. RB19, RR120 및 RY179 3종류의 염료가 1 : 1 : 1로 혼합된 수용액 중에 일정농도의 오존을 주입한 후 접촉시간인 1분 동안의 반응성염료의 제거율을 보면 RB19가 40.83%이고, RR120이 25.77%이며, RY179가 6.83%이었다.

3.2.2 경쟁반응계수

각각의 혼합염료수용액에서 오존산화 시 경쟁반응결과를 조사하기 위하여 반응계수, CQ_i (Competition quotient)를 각 염료에 대하여 구하였다. 단일염료성분과 반응한 오존의 전체 소비량에 대한 비율, $f_{i(e)}$ 는 다음과 같이 계산 할 수 있다.¹⁵⁾

$$F_{i,e} = \frac{b_i \Delta C_i}{\Delta C O_3}$$

여기서

ΔC_i : 각 염료의 농도변화[mg/l]

b_i : 화학량론적 계수[주입오존(mg)/초기(mg)]

$\Delta C O_3$: 오존주입량에 따른 소비된 총오존농도 [mg/l]

그리고, 혼합수용액에서 각 염료의 오존소비분율, $F_{i(M)}$ 은 다음과 같이 구할 수 있다.

$$F_{i,M} = \frac{b_i \Delta C_{i,M}}{\Delta C O_3}$$

여기서

$\Delta C_{i,M}$: 혼합수용액에서 i 염료의 농도변화[mg/l]

만일 오존과 각 염료가 비슷한 농도비에서 상호 영향을 받지않고 자유롭게 오존과 반응을 했다면 $f_{i(M)} = f_{i(e)}$ 이어야 하며, 또 $f_{i(M)} \neq f_{i(e)}$ 이라면 이것은 상호경쟁반응의 영향일 것이다. 그러므로 경쟁반응계수를 $f_{i(M)} / f_{i(e)} = CQ_i$ (Competition quotient)로 정의하고, 혼합물중 특정염료의 경쟁반응계수, $CQ_i > 1$ 이면 그 물질은 오존과 선택적으로 반응하고, $CQ_i \leq 1$ 이면 비선택적으로 반응함을 의미한다. RB19, RR120 및 RY179의 혼합성분수용액에서 주입오존농도에 따른 경쟁반응계수를 조사하여 그 결과를 Fig. 7에 도시하였다. RB19, RR120 및

RY179 3종류 염료 모두 CQ_i 가 1이하로 나타나 오존과 비선택반응을 하는 것으로 조사되었다. 이들 3종류의 염료중 RB19가 가장 선택성이 우수하였으며(CQ_i 0.38-0.63), RR120(CQ_i 0.16-0.34) 및 RY179(CQ_i 0.13-0.17)는 매우 낮은 CQ_i 수치를 나타내었다. 전반적으로 볼 때 주입오존농도가 낮을 때 보다 높을 경우(40mg/l)에서 오존과의 반응이 향상되어 CQ_i 가 높게 나타난 것을 알 수 있었다.

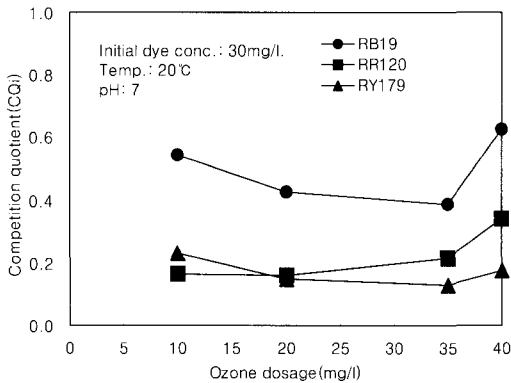


Fig. 7. Competition quotients for dyes in a triple-solute solution according to various ozone dosages.(RB19 + RR120 + RY179)

3.2.3 오존이용계수

혼합성분수용액에서 오존주입량, 각 염료의 농도 등을 고려한 오존의 이용효율을 검토하기 위하여 오존의 총괄상대이용율을 조사하였다. 오존의 총괄상대이용율(Overall relative utilization efficiency, η_{O_3})이라고 다음과 같이 정의하였다.¹⁶⁾

$$\eta_{O_3} = \left(\frac{\sum b_m \sum C_m}{\sum O_{3,m}} \right) / \left(\frac{\sum b_s \sum C_s}{\sum O_{3,s}} \right)$$

- b_s : 단성분수용액에서 각 염료의 화학양론적 계수[오존주입량(mg)/초기염료량(mg)]
- b_m : 혼합성분수용액에서 각 염료의 화학양론적 계수[오존주입량(mg)/초기염료량(mg)]
- C_s : 단성분수용액에서 각 염료의 농도변화 [mg/l]
- C_m : 혼합성분수용액에서 각 염료의 농도변화 [mg/l]
- $\sum O_{3,s}$: 단성분수용액에서 각 염료과 반응하여 소비된 오존농도[mg/l]
- $\sum O_{3,m}$: 혼합분수용액에서 각 염료과 반응하여 소비된 오존농도[mg/l]

Fig. 8은 혼합성분수용액에서 주입오존농도에 따른 각 염료의 제거 시 주입오존농도에 따른 오존의 총괄상대이용율을 나타낸 것이다. 주입오존농도가 35mg/l까지는 오존의 총괄상대이용율이 0.8부근에서 별 변화를 보이지 않았으나, 주입오존농도 40mg/l에서는 오존의 총괄상대이용율이 1.2로 급격히 증가하여 매우 우수한 오존이용율을 나타내었다. 이는 주입오존농도를 40mg/l이상으로 높이는 것이 3종류의 염료 혼합수용액의 오존산화시 오존의 총괄상대이용율을 높일 수 있다는 결과를 나타내고 있다.

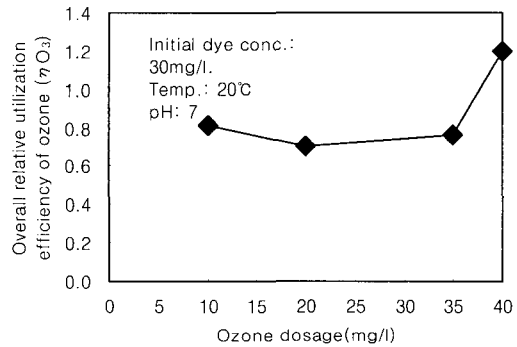


Fig. 8. Overall relative utilization efficiency of ozone in multi-solute solutions according to various ozone dosages.

4. 결 론

오존산화공정에 의하여 단성분 및 혼합성분의 염료수용액 중에 존재하는 반응성염료를 Ozone demand flask를 이용하여 처리할 경우, 제 조건에서 오존과 각 반응성염료와의 반응성, THM생성능의 변화, 혼합성분수용액에서의 경쟁반응, 오존의 이용효율 등을 조사하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 단성분의 반응성염료 수용액에서 오존에 의해 처리할 경우 주입오존농도의 증가에 따라 염료농도는 지속적으로 감소되었으며, 시험 염료 중 RR120이 가장 제거율이 우수하였다. 주입오존농도에 따른 반응성염료의 제거율은 RR120이 90.6%, RB19는 80.63% 및 RY179는 57%이었다.
2. THM생성능은 오존과의 직접산화반응에 의해 급격히 감소하였고, 수중에 잔류오존이 존재하지 않음이 확인된 이후에는 OH·라디칼반응에 의하여 오존 직접산화 반응에 의해 어느 정도 분해된 산물의 분해가 진행되어 THM을 생성하기 쉬운 저분자성물질로 변환

되었기 때문임을 알 수 있었다. 또한 라디칼 반응에 의해 증가된 THM생성능은 반응시간이 지속됨에 따라 저감되었다.

3. 일반적 경우와는 달리 혼합성분의 염료수용액에서는 비선택적 반응을 하여 3종류의 성분이 혼합된 경우 오존주입에 따른 염료의 제거율은 단성분 수용액에 비하여 매우 낮게 나타났다. RB19, RR120, RY179 3종류의 혼합염료 수용액 중에서 주입오존농도에 따른 염료의 제거율을 조사하였는데, 단성분수용액에서의 결과와는 달리 3종류의 염료 중 RB19가 가장 오존에 의하여 제거가 잘되는 것으로 나타났다. 오존이 각 염료에 대한 반응성의 순서는 단성분수용액에서는 RR120, RB19, RY179이었으나, 혼합성분수용액에서는 RB19, RR120, RY179이었다.
4. 3종류의 혼합성분수용액에서 경쟁반응을 조사한 결과, 오존에 대한 각 염료의 선택성은 다소 차이는 있었으나, 경쟁반응계수(CQ_i)가 1이하로서 비선택반응을 하는 것으로 나타났으며, 전반적으로 저농도인 경우보다는 고농도인 경우가 반응성이 향상되었다.
5. 혼합성분수용액에서의 오존의 총괄상대이용율, η_{O_3} ,은 주입오존농도가 35mg/l이하에서는 낮은 이용율을 나타내다가, 주입오존농도 40mg/l에서 오존이용율이 1.2로 급격히 증가하는 결과를 나타내었다.

감사의 글

본 연구는 2003년도 경일대학교 학술연구비에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. S. Beszedits, "Ozonation to Decolor Textile Effluents", American Dyestuff Reporter, pp.301~305(1980).
2. C. Nebel, "Ozone Decolorization of Pulp and Paper Mill Secondary Effluents", Advanced Ozone Treatment Systems Welannach Ozone System Corporation, pp.948~695(1981).
3. Y. Y. Yang, The Present Conditions and Countermeasures of Dyeing Wastewater, *J. of Env. Hi-Tech.* **4**, 2-11(1996).
4. 南成 妥夫, 오존을 이용한 착색배수와 탈색 기술, *染色工業* **40**, 324-331(1992).
5. 安武 重雄, 排水處理におけるオゾン利用, *用水と廢水* **34**, 315~320(1992).
6. F. Rakoczi, "Proc. 9th Ozone World Congress New York USA", pp.353~363(1989).
7. Y. Onori, Ozone Oxidation for removal of Organic Color in Waste Waters from dyeing Industry, *Sensyoku-Kogyou* **40**, 324~331(1992).
8. J. J. Rook, Formation of Haloforms during Chlorination Natural Water. *Water Treatment Exam.* **23**, 234~243(1974).
9. 宗宮 功, "オゾン利用水處理技術", 公害對策技術同友會, pp.254~257(1989).
10. 堺 好雄 外, 오존의下水處理의適用, *用水と廢水*, **34**, 309~314(1992).
11. F. L. Evans, "Ozone in Water and wastereater Treatment", Environmental Protection Agency, pp.3~14(1977).
12. K. J. Yoon, D. S. Ji and J. R. Han, "Theory of Dyeing", Daewoo Publisher, pp.415~452(1993).
13. I. K. Kim, "New Dyeing Chemisty", Munundang, p.2(1992)
14. "Standard Method for the Examination of water and waster" 18th, AHPA, AWWA, WPCF, pp. 4~38(1992)
15. F. M. Saunder, The effect of solute Competition on Ozonolysis of Industrial dye *Water Res.* **17**, 1407~1419(1983).
16. Y. K. Park, C. H. Lee and M. H. Han, Utilization and Competition Reaction on Ozonolysis of Micro-Pollutant in Aqueous Solution *J. of Kor. Soc. Env. Eng.* **7**, 50~58(1985).