

Research Article



CrossMark

Open Access

## 고도산화공정인 오존처리에 의한 난분해성 염료 수용액의 분해특성

황세욱<sup>1</sup>, 박종환<sup>1</sup>, 이수림<sup>1</sup>, 엄주현<sup>1</sup>, 류성기<sup>2</sup>, 최익원<sup>3</sup>, 김성현<sup>4</sup>, 강세원<sup>5</sup>, 조주식<sup>6</sup>, 서동철<sup>1,2\*</sup>

<sup>1</sup>경상대학교 농업생명과학대학 응용생명과학부(BK21 Plus) & 농업생명과학연구원, <sup>2</sup>경상대학교 일반대학원 농화학과, <sup>3</sup>국립환경과학원 물환경연구부 물환경공학연구과, <sup>4</sup>농촌진흥청 농업환경부 토양비료과, <sup>5</sup>루이지애나주립대학교 레드리버연구소, <sup>6</sup>순천대학교 생명산업과학대학 생물환경학과

### Degradation Characteristics of Non-degradable Dye in Aqueous Solution by Ozonation

Se-Wook Hwang<sup>1</sup>, Jong-Hwan Park<sup>1</sup>, Su-Lim Lee<sup>1</sup>, Ju-Hyun Eom<sup>1</sup>, Sung-Ki Ryu<sup>2</sup>, Ik-Won Choi<sup>3</sup>, Seong-Heon Kim<sup>4</sup>, Se-Won Kang<sup>5</sup>, Ju-Sik Cho<sup>6</sup> and Dong-Cheol Seo<sup>1,2\*</sup> (1)Division of Applied Life Science (BK21 Plus) & Institute of Agriculture and Life Science, College of Agriculture and Life Sciences, Gyeongsang National University, Jinju 52828, Korea, (2)Agricultural Chemistry, Graduate Schools, Gyeongsang National University, Jinju 52828, Korea, (3)Water Environmental Engineering Research Division, Water Environment Research Department, National Institute of Environmental Research, Incheon 22689, Korea, (4)Soil and Fertilizer Division, Department of Agricultural Environment, National Institute of Agricultural Sciences, Rural Development Administration, Wanju 55365, Korea, (5)Red River Research Station, Louisiana State University Agricultural Center, Bossier City, LA 71112, USA, (6)Department of Bio-Environmental Sciences, College of Life Sciences Industry, Suncheon National University, Suncheon 57922, Korea)

Received: 4 March 2020/ Revised: 18 March 2020/ Accepted: 23 March 2020

Copyright © 2019 The Korean Society of Environmental Agriculture

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.

#### ORCID

Se-Wook Hwang  
<https://orcid.org/0000-0001-8254-5570>

Su-Lim Lee  
<https://orcid.org/0000-0001-8857-2895>

Sung-Ki Ryu  
<https://orcid.org/0000-0002-4012-5188>

Seong-Heon Kim  
<https://orcid.org/0000-0001-8132-5015>

Ju-Sik Cho  
<https://orcid.org/0000-0001-9610-5373>

Jong-Hwan Park  
<https://orcid.org/0000-0001-7296-0439>

Ju-Hyun Eom  
<https://orcid.org/0000-0001-6016-0266>

Ik-Won Choi  
<https://orcid.org/0000-0002-5942-0769>

Se-Won Kang  
<https://orcid.org/0000-0003-2038-5465>

Dong-Cheol Seo  
<https://orcid.org/0000-0001-8515-0670>

#### Abstract

**BACKGROUND:** Most of the researches on the dye removal using ozonation have been focused on the removal efficiency. However, the research on their removal characteristics and mechanism according to the reaction time has been still insufficient.

**METHODS AND RESULTS:** In this study, the effects of initial pH and dye concentration with reaction time on the degradation characteristics of methyl orange (MO) and methylene blue (MB) by ozonation were evaluated. The degradation efficiency of MB by ozonation increased with increasing pH. On the other hand, the degradation efficiency of MO by ozonation did not show a significant difference with varying pH. The both MO and MB by ozonation were decomposed within 30 min irrespective of the dye concentration, but the decomposition rates of dyes were faster at lower initial dye concentration. The decomposition

\*Corresponding author: Dong-Cheol Seo  
Phone: +82-55-772-1963; Fax: +82-55-772-1969;  
E-mail: [dcseo@gnu.ac.kr](mailto:dcseo@gnu.ac.kr)

efficiency of total organic carbon (TOC) in each dye solution by ozonation was low, which was found to be effective for partial decomposition such as decolorization rather than complete degradation of the dye.

**CONCLUSION:** Overall, ozonation was an effective method for removing nondegradable dyes. However, it is necessary to study the optimization of dye degradation under various environmental conditions for ozonation.

**Key words:** AOP (Advance oxidation process) Dye degradation, Methylene Blue, Methyl Orange, Ozonation

## 서 론

염료는 다양한 원료를 가공하거나 취급하는 석유화학 및 섬유화학 산업에 주로 쓰이고 있으며 주로 건설, 자동차, 기계, 전기 및 화공 등에서 마감소재나 미장용으로 많이 이용되고 있다[1-3]. 염료는 소비영역이 다양해짐에 따라 사용량이 증가하고 있으며 2016년 기준 72억 4,990만 달러에서 연평균 성장률 4.6% 정도로 증가하여, 2021년에는 90억 7,750만 달러까지 증가할 것으로 예상된다.

염료의 사용 특성상 용매 형태로 다른 물질에 색을 입히는 방식은 여러 번의 염착 과정이 뒤따르며 이 과정에서 막대한 양의 물이 사용되어진다. 이에 따라 염료의 수요 증가는 자연스럽게 염료폐수의 증가로 이어진다. 최근들어 염료폐수에 의해 농업용수의 오염이 가중되어 주변 환경에 영향을 주고 있으며 염료폐수 발생량의 증가는 하수처리시설의 부하 및 인근 수계의 수질을 악화시키고 있는 실정이다[4-6]. 또한 미처리된 난분해성 염료를 함유한 하천 및 호소수는 인근 농가의 관개용수로 사용되고 있으며, 이들이 토양과 작물생육에 부정적인 영향을 미치는 것으로 보고되어졌을 뿐만 아니라 염색 산업단지 주변 농경지 토양 내에 총 염료농도는 12.3-456.2 mg/kg 정도로, 이들 대부분은 관개용수로 인하여 토양에 집적되었다고 보고하였다[7, 8]. 이와 같이 미처리된 염료는 수생태계 뿐만 아니라 인근 지역내에 토양오염 및 식물생육저하 등의 영향을 미치게 되므로 염료산업시설 및 폐수처리시설에서 인근수계로 방류되기 이전에 제거될 필요가 있다.

국내 염료산업시설 내 염료의 생산량은 산성염료, 염기성염료가 가장 높은 비중을 차지하는데 대표적으로 산성염료인 메틸오렌지(MO) 및 염기성염료인 메틸렌블루(MB)가 있다[9, 10]. 이러한 난분해성 염료폐수는 일반적인 하수에 비해 낮은 COD/BOD비를 가지고 있다. 이러한 이유 때문에 일반적인 생물학적 처리방식에 의한 하수처리장에서 난분해성 염료폐수를 처리하는 것에는 한계가 있는 것으로 보고되었다[11]. 난분해성 염료를 효과적으로 제거하기 위한 연구는 지난 수십 년간 보고되었으나, 그 중 오존을 이용한 고도산화공정(Advanced oxidation process, AOP)은 타 공정에 비해 경제성 및 효율성 면에서 염료폐수를 가장 효과적으로 제거할 수 있는 공정으로 보고되어진 바 있다[12, 13].

오존은 높은 산화환원전위를 가지는 물질 중 하나로 수중에서 강력한 산화제로 작용하여 유기물이나 난분해성 물질을 분해할 수 있다. 고도산화공정인 오존처리로 염료분자가 모두 분해되게 되면 최종 부산물이 CO<sub>2</sub> 및 H<sub>2</sub>O로 전환되기 때문에 별도의 부산물이 발생하지 않아 처리 이후에 부산물에 대한 부담이 없는 것으로 보고되었다[14]. 이러한 측면에서, 오존을 이용한 고도산화공정을 통한 염색폐수의 처리는 기존의 생물학적 처리의 한계와 문제점을 극복할 수 있는 것으로 알려져 있다. 하지만 대부분의 오존처리공정에 의한 염료의 제거는 분해 메커니즘 구명보다는 단일염료 수용액의 제거효율의 관점에서 연구가 주로 이루어졌으며 오존에 의해 염료가 산화될 때 해당 염료의 구조가 부분적으로 분해되는 것인지 아니면 완전분해에 따른 무기화에 이르는 것인지에 대한 연구는 아직 미비한 실정이다. 본 연구에서는 농업용수 등에서 문제가 되고 있는 염료인 MO와 MB의 오존처리에 따른 분해특성을 파악하기 위해 pH 및 농도 조건을 달리하여 MO와 MB의 분해특성 및 효율을 조사하였다.

## 재료 및 방법

### 실험장치

본 실험에 사용된 오존발생장치는 Lab-scale용 오존발생장치(MO-5A형 Ozone Generator No.6523, Ozone, Co. Ltd, Japan)를 사용하였다. 오존발생장치는 일정량의 오존농도(5 g/h)를 연속적으로 공급할 수 있도록 제작되었다. 오존 반응기는 2000 mL 용량의 3구 플라스크와 온도조절 및 교반을 수행하는 맨틀(DMSD635, Misung Scientific Co, Korea)로 구성되었으며 3구 플라스크는 각각의 구멍에 냉각관, 온도계 및 오존 발생장치와 연결된 노즐을 삽입하고 밀봉하여 오존의 유출 없이 수용액 내에 지속적으로 공급되었다. 또한 맨틀은 0-400℃까지의 온도 범위와 0-500 rpm까지 조절되는 것을 사용하였다.

### 공시재료

본 실험에 사용된 염료는 메틸오렌지(MO, Showa chemical Co. Ltd, Tokyo, Japan)와 메틸렌블루(MB, Samchun chemical Co. Ltd, Seoul, Korea)를 사용하였다. MO는 대표적인 산성염료이고 MB는 염기성 염료로 알려져 있으며 이들의 일반적인 특성은 Fig. 1에 보는 바와 같다.

### pH 수준별 MO 및 MB의 분해 특성 조사

pH 수준별 염료의 분해 특성조사는 각각의 염료 농도가 20 mg/L인 수용액 500 mL을 pH 4, 7 및 10으로 조정된 후에 오존반응기에 투입한 다음 200 rpm의 속도로 반응시켰으며 시료를 5 min 간격으로 채취한 뒤 60 min 후 반응을 종료하였다. 이후 채취된 샘플의 MO 및 MB의 농도는 Spectrophotometer(X-ma3000PC, Human Corporation, Korea)를 이용하여 분석하였다. 염료수용액의 pH조절은 0.1 M HCl과 0.1 M NaOH를 이용하였으며 매 채취시간마다

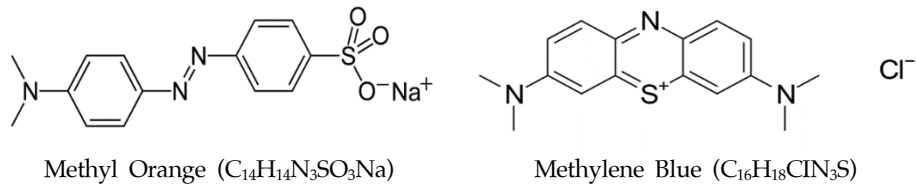


Fig. 1. Basic structure characteristics of dyes used.

pH meter(Orion 2 Star, Thermo scientific, Singapore)를 이용하여 pH를 측정하였다. 반응 이후 오존에 의해 MO 및 MB가 반응하여 분자구조상의 변화를 확인하기 위해 sulfate 함량과 TOC 함량을 조사하였다. Sulfate 함량을 측정하기 위해 3반복으로 60 min 동안 수행되었으며 시료채취간격은 반응초기부터 15 min 간격으로 총 5개의 시료를 채취하였다. TOC는 60 min 동안 오존반응 시킨 후 샘플을 채취하여 분석하였다. Sulfate 함량은 ICS-2000 Ionchromatography(Dionex, USA)에 의해 분석되었으며, TOC 함량은 Total organic carbon analyzer(Shimadzu, Japan)에 의해 분석되었다.

#### 염료 농도별 MO 및 MB 분해특성 조사

염료 농도별 분해특성 조사는 염료 분해 효율이 가장 좋은 pH수준에서 MO 및 MB의 농도를 각각 20, 40 및 80 mg/L로 제조한 후 수용액 500 mL을 오존반응기에 주입하고 pH와 동일하게 5 min 동안 시료를 채취한 후 총 60 min 동안 반응시켰으며 이후 UV-VIS Spectrometer를 이용하여 정량하였다. 다음으로 각각 20, 40 및 80 mg/L의 농도에서 염료의 농도 변화를 관찰하였으며, 오존처리에 따른 염료의 농도 변화를 분해효율로서 평가하였다. 또한 염료 농도별 sulfate 함량을 측정하기 위해 각각의 염료농도 조건에서 sulfate 함량을 분석하였으며, 최종 오존반응 후의 각각의 농도에 대하여 pH를 측정하여 분해경향을 확인하였다.

#### 오존처리에 따른 MO와 MB의 반응비와 분해속도 조사

최적 pH조건 내 농도수준에 따른 MO 및 MB의 반응비 및 분해속도를 조사하였다. MO 및 MB에 대하여 20, 40, 및 80 mg/L 농도에 대하여 오존반응을 5 min 간격으로 총 60 min 동안 수행한 이후 염료의 반응비(C/C<sub>0</sub>) 및 분해속도(k)를 측정하였다. 분해속도는  $\frac{dC}{dt} = -kC$ 의 1차 반응속도식을 사용하였으며 이 식을 변형하여  $\ln(C/C_0) = -k \cdot t$  형태로 만든 다음 분해속도 상수 값(k)을 산출하였다.

### 결과 및 고찰

#### pH수준별 MO 및 MB 분해 특성

pH 수준별 MO의 농도변화는 Fig. 2A에 나타내었다. MO는 오존처리시 pH조건에 따라 큰 차이가 나타나지 않았다. 초기 20 mg/L에서 오존을 5 min동안 처리했을 때 약 8.87-9.27 mg/L 정도로 분해되었고, 20 min이 경과하면서

농도가 1.56 mg/L으로 약 90%가 분해되었다. 20 min에서부터 60 min까지는 MO농도에 큰 차이가 없었다.

Fig. 2B에서 MO의 pH 변화는 조건별로 차이가 발생하였다. MO의 경우 pH수준이 높아질수록 반응초기에 pH의 감소폭이 컸으며 pH수준이 낮아질수록 감소폭이 작았다. pH 10에서 5 min동안 오존처리 후 MO의 pH는 7.44 정도였으며 pH가 7 및 4에서는 6.39 및 3.95로 초기 pH와 큰 차이가 나타나지 않았다. 이후 오존반응을 15 min 이상 지속했을 때 pH 10에서는 35 min 이후 큰 차이를 보이지 않았으며, pH 7 및 4에서는 pH 10과 달리 15 min정도 반응했을 때 pH의 감소폭이 큰 차이가 없었다.

일반적으로 pH가 높아질수록 오존처리에서 유기물의 산화능력은 증가하지만 MO가 서로 다른 수준의 pH에서 조건과 상관없이 유사한 처리효율을 보이는 것은 pH에 독립적인 선택적 산화에 기인한다. MO의 경우 아조기(N=N)를 포함하고 있는데, 이 작용기는 오존에 의하여 강력한 선택적 산화가 일어난다고 보고된 바 있다[15]. 따라서 부차적인 산화능력을 기대할 수 있는 pH조건과 관계없이 수행된 모든 pH에서 MO는 오존처리로 높은 제거효율을 보인 것으로 판단된다. 그러나 MO의 경우 오존처리 후 색이 연해짐에도 불구하고 MO의 구조는 오존에 의해 완전분해되었다고 할 수 없다. 일반적으로 염료의 색은 염료구조 내에 방향족(aromatic)-π 그룹에 지배적인 영향을 받게 되는데, 오존은 이들 방향족-π 그룹을 분해하는데 효과적이라고 알려져 있다[16]. 그러므로 오존에 의한 반응은 방향족 그룹을 산화하기 좋으나 특정 그룹의 산화가 염료 구조의 분해로 판단할 수 없다.

따라서 Fig. 2C에서는 pH수준 별로 오존처리를 했을 때 MO의 분자구조가 실제로 변형이 일어난 것을 확인하기 위해 MO 내에 함유하고 있는 sulfate의 함량을 조사하였다. 반응초기인 0 min에서 15 min사이에는 pH수준에 따른 sulfate의 함량차이가 크게나지 않았다. 하지만 15 min에서부터 pH 10에서 sulfate함량이 급격하게 상승하였다. pH 10에서 60 min동안 오존처리 후 최종 sulfate함량은 2.93 mg/L 으로 가장 높은 sulfate함량을 나타내었다. 반면 pH 7 및 4에서는 pH 10과 다르게 반응시작부터 반응종결까지 일정하게 상승하였으며, 최종 반응 후 sulfate 농도는 각각 1.32 mg/L 및 1.09 mg/L였다. pH 10 조건에서 sulfate의 함량이 많아진 것은 알칼리성 조건 내에서 오존이 발생하면서 부가적으로 생성된 OH·의 산화능력과 생성량에 기인한다. 일반적으로 OH·(E° = 2.8 V)은 O<sub>3</sub>(E° = 2.1 V)에 비해 높은 산화력을

가지고 있기 때문에 높은 pH에서 오존의 자가분해반응으로부터 유도된 OH·염료를 분해시킴에 따라 분해능이 상승한 것으로 판단된다[17].

MO의 sulfate함량에서 pH 수준과 상관없이 sulfate함량이 증가하는 것은 염료분자가 실질적으로 분해되고 있는 과정을 의미하지만, 이러한 구조적 변화가 오존처리에 따른 최종적인 무기화를 판단하기는 어렵다. 궁극적으로 고도산화공정에서 염료와 같은 난분해성 유기물질은 오존처리에 따른 무기화가 요구되며 무기화의 최종산물인 CO<sub>2</sub> 및 H<sub>2</sub>O로 전환되어야 한다. 이에 Fig. 2D에서는 오존처리에 따른 유기물의 무기화를 확인하기 위해 TOC함량을 조사하였다. 60 min 동안 오존반응 후 pH 10 조건에서 TOC함량은 8.12 mg/L로서 알칼리성 조건에서 TOC함량이 다른 pH 조건에 비해 낮았다. 상대적으로 산성인 pH 7 및 pH 4에서는 각각 8.79 mg/L 및 9.23 mg/L로서 산성조건일수록 TOC함량이 높았으며, 이는 앞선 Fig. 2C의 결과와 일치한다. 이러한 오존처리에 따른 염료 수용액 내 TOC함량은 pH와 밀접한 관련이 있는데, 오존을 통한 염료의 분해에 있어 pH는 산화제인 오존 및 OH·의 발생과 함께 영향을 미치는 중요한 요소로 작용된다[18]. Turhan et al. [18]은 오존처리 중 용액 내 pH가 낮아짐에 따라 오존의 자기분해가 억제되어 OH·의 발생이 제한된다고 보고하였다. 시간이 지남에 따라 pH가 감소되는 것은 분해반응이 진행됨에 따라 분해된 염료로부터 발생된 유기산과 sulfate, nitrate 및 chloride와 같은 작용기를 포함한 중간생성물들의 농도가 높아져 pH는 점진적으로 낮아지기 때문이다[19, 20]. 따라서 중간생성물로 인한 pH의 감소가 OH·발생의 저하로 이어져 TOC의 함량에도 영향을 끼친 것으로 판단된다. 이상의 결과를 미루어 보았을 때 MO의 경우 Fig. 2A에서 pH 수준과 상관없이 농도가 저하되는 것은 오존에 의한 선택적 산화에 기인하며 실질적으로 염료분자를 분해하는 것은 높은 pH 조건에서 생성되는 오존과 부가적으로 발생하는 OH·의 영향이 큰 것으로 판단된다.

오존처리에 따른 pH 수준별 MB의 농도변화는 Fig. 2E에 나타내었다. MB는 pH조건에 따라 알칼리성 조건에서 분해가 더욱 빠르게 일어났다. pH 7 및 4에서 5 min 오존처리 후 MB의 농도는 각각 13.4 및 9.6 mg/L정도의 감소를 보였다. MB의 경우 오존반응 20 min 후 대부분의 농도가 줄어드는 것을 확인할 수 있었다. MB의 경우 pH수준이 높아짐에 따라 농도가 더 큰 폭으로 감소되었다. pH 10의 경우 5 min 처리 후 농도는 8 mg/L로서 더욱 빠르게 분해되었다. MB는 MO와 다르게 pH처리조건에 차이가 발생하였다(Fig. 2F). 이는 pH조건이 분해에 밀접한 관련이 있는 것으로 판단된다. Fig. 2E에서 오존처리시 낮은 pH조건에서는 알칼리성 조건에 비해 MB의 농도가 높았는데, MB의 경우 방향족(Heterocyclic aromatic chemical compound) 구조로 되어 있기 때문에 상대적으로 OH·의 반응에 의해 쉽게 분해되는 특성을 가지고 있다[21]. 이에 pH수준이 높을수록 OH·의 생성능이 증가함에 따라 분해능력 또한 상승하는 것으로

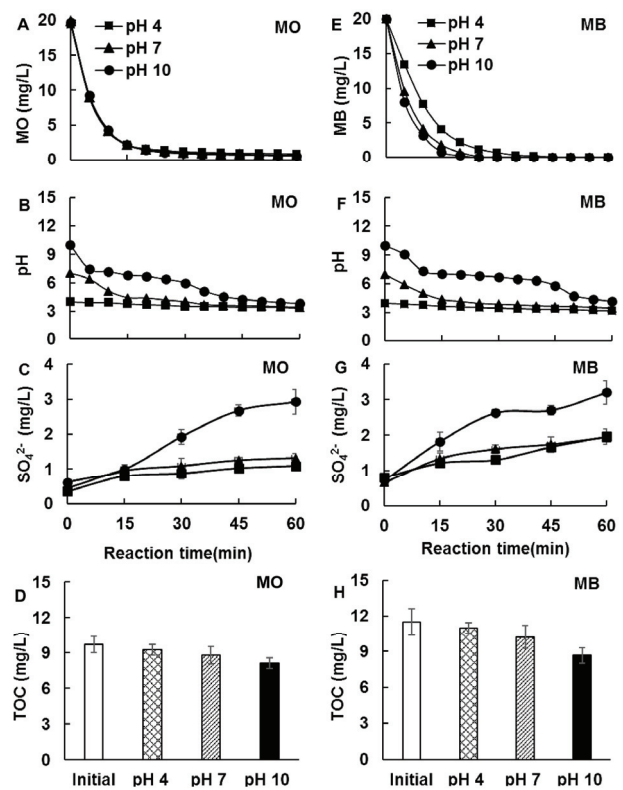


Fig. 2. Degradation characteristic of MO and MB at different pH levels by ozonation.

판단된다. MO와 마찬가지로 MB의 구조가 OH·에 의해 변형을 가져왔다는 것을 확인하기 위하여 sulfate함량을 조사하였다(Fig. 2G). Sulfate함량은 pH수준이 높아짐에 따라 증가하였다. pH 10에서 60 min동안 오존처리 하였을 때 sulfate함량은 3.20 mg/L으로 가장 많은 함량을 나타내었으며 MO와 마찬가지로 OH·에 의해 MB의 구조의 변형이 발생하였다. 이에 오존처리를 통한 MB의 무기화 정도 결과를 Fig. 2H에 나타내었다. MB의 초기 TOC함량은 9.71 mg/L이었으며, pH 10에서 60 min동안 오존처리 후 함량은 8.12 mg/L로 24.6% 정도 CO<sub>2</sub>로 변환된 것으로 판단된다. MO 및 MB는 pH 10에서 TOC감소량이 컸으며, 특히 MB가 MO보다 TOC 감소량이 더 컸다.

이상의 결과를 종합할 때 오존에 의한 MO 및 MB의 분해를 조사한 결과, MO의 경우 오존을 처리했을 때 pH에 영향을 받지 않으며 오존에 의한 분해가 지배적었고, MB의 경우 pH수준이 높아질수록 OH·의 증가로 인해 분해능이 상승하는 특성을 보였다.

**염료농도별 MO 및 MB 분해특성**

오존반응에서 염료농도에 따른 염료의 분해특성 조사는 상기 pH별 최적조건인 pH 10에서 수행되었으며, 그 결과는 Fig. 3에서 보는 바와 같다. 오존처리에 따른 염료 농도가 염료분해 특성에 미치는 영향을 조사한 결과(Fig. 3A, 3B, 3E 및 3F), MO의 경우 전반적으로 오존처리 15-30 min까지

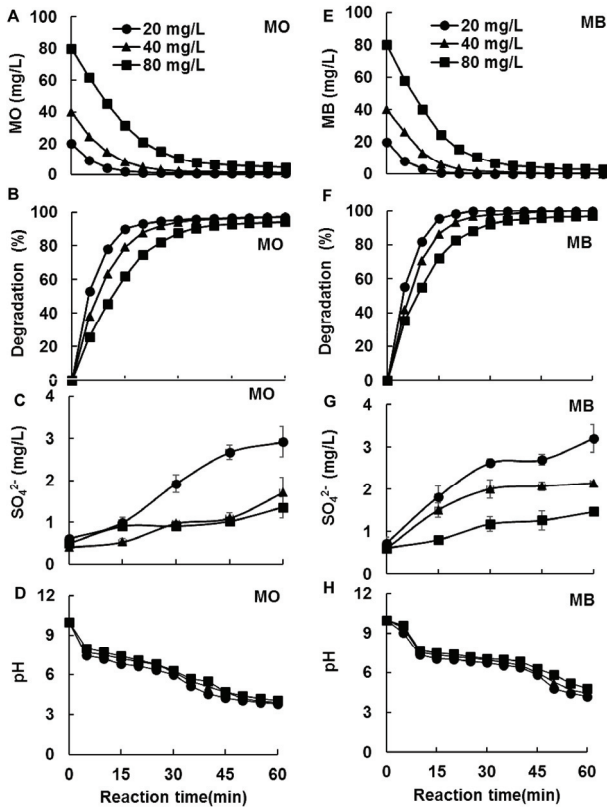


Fig. 3. Degradation characteristic of MO and MB at different dye concentration levels by ozonation.

대부분이 분해되었고, 그 이후부터 60 min까지 추가적인 분해가 거의 일어나지 않았으며, MO의 주입농도가 높을수록 MO 분해율(20 mg/L: 89.1%, 40 mg/L: 79.5%, 80 mg/L: 60.6%: 15 min 기준)이 낮아지는 경향을 보였다. MB의 오존처리에 따른 염료농도가 염료분해특성에 미치는 결과도 MO와 유사하였다. 이와 같이 염료의 농도가 높을수록 염료의 분해효율이 낮아지는 이유는 많아진 염료에 비해 오존과 OH·의 함량이 상대적으로 적어지기 때문에 분해효율이 떨어지는 것으로 판단된다. Tehrani-Bagha et al. [22]의 연구에서도 염료의 농도가 증가됨에 따라 오존에 의해 분해효율은 감소된다고 보고하였으며, 이는 본 연구결과와 유사하였다. 따라서 오존을 이용하여 MO와 MB 등의 염료를 효과적으로 분해하기 위해서는 오존과 염료의 반응비율을 고려해야 할 것으로 판단된다.

염료가 오존에 의해 분해되는 동안의 염료구조와 반응조건 변화를 구명하기 위해 sulfate함량과 pH 변화조건을 조사하였으며, 그 결과는 Fig. 3C, 3D, 3G 및 3H에서 보는 바와 같다. 오존처리시 염료농도별 sulfate함량은 MO와 MB 모두에서 오존반응시간이 경과할수록 점점 증가하였으며, 특히 주입염료의 농도가 낮아질수록 sulfate함량이 증가하는 특성을 보였다. 오존처리시 염료농도별 pH는 오존반응이 진행되면서 꾸준히 감소하여 약 60 min 후 MO의 경우 3.81-4.01, MB의 경우 4.19-4.80 범위로 염료 종류에 상관없이 큰 차이

는 없었다.

따라서 오존 및 그로부터 유도된 OH·에 의한 염료의 분해 메커니즘을 조사한 결과 반응초기와 반응후기의 분해메커니즘에 차이가 있음을 확인할 수 있었다. 상기 염료농도와 sulfate함량과의 패턴차이를 통해 반응초기(30 min 이전)에는 색을 띄게 하는 조색단의 분해를 통한 탈색반응이 주요 분해 메커니즘인 반면에, 반응 후기(30 min 이후)에는 떨어진 짧은 사슬이 분해되는 반응이 주요 분해 메커니즘으로 판단된다. Tizaoui and Grima [23] 등의 연구에서도 오존처리가 염료의 탈색에 매우 효과적이었음이 제시된 바 있으나 염료의 탈색효과가 모화합물 분자의 완전한 제거를 의미하는 것은 아니라고 보고하였다. 이상의 결과를 통해 미루어 볼 때, 오존에 의한 염료의 처리는 염료의 농도가 증가함에 따라 분해능력은 감소하였으며 30 min이내의 짧은 시간의 반응에서는 염료의 완전분해보다는 탈색에 가까우므로 완전분해를 위해서는 오존의 접촉시간을 충분히 확보할 필요가 있을 것으로 판단된다.

#### 오존처리에 따른 MO 및 MB의 반응비와 분해속도

오존처리에 따른 MO 및 MB의 반응비(Fig. 4A, 4C)와 분해속도(Fig. 4B, 4D)를 조사하였다. MO 및 MB를 5 min 동안 오존처리했을 때, 20 mg/L에서 MO 및 MB의 처리 후 반응비는 0.46 및 0.39로서 초기반응비인 1에서 가장 큰 감소를 보였다. 30 min 이상 오존처리한 후에는 MO 및 MB의 농도조건과 상관없이 반응비는 큰 차이가 없었다. MO 및 MB의 반응비가 오존처리 30 min이내에 대부분 줄어드는 것은 MO 및 MB의 분해가 초기 30 min이내에 빠른속도로 분해된 것으로 판단된다. 이에 오존처리에 따른 MO 및 MB의 분

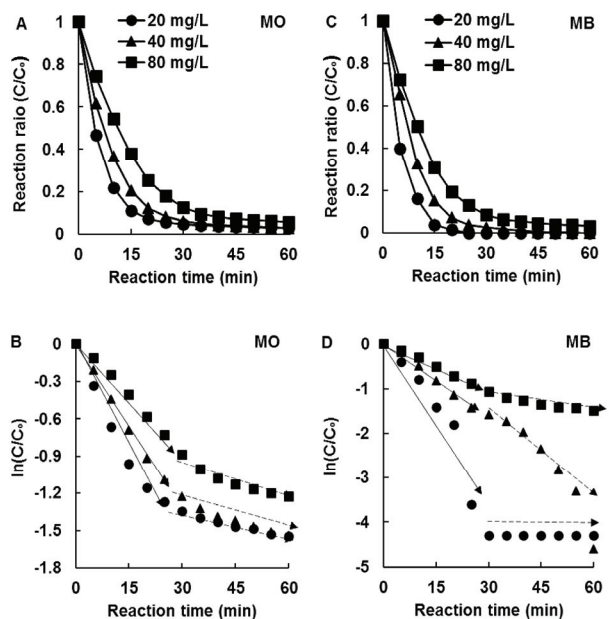


Fig. 4. Reaction ratios and removal velocities of MO (A and B) and MB (C and D) during ozone oxidation reaction.

**Table 1. Removal velocity constant and correlation coefficient of MO and MB by ozone oxidation reaction**

Treatments	Stage	Methyl Orange		Methylene Blue	
		Equation	Removal Velocity ( <i>k</i> )	Equation	Removal Velocity ( <i>k</i> )
20 mg/L	1 <sup>st</sup>	$y=-0.0457x-0.138(R^2=0.9468^{**})$	0.0457	$y=-0.1452x+0.418(R^2=0.9303^{**})$	0.1452
	2 <sup>nd</sup>	$y=-0.0065x-1.164(R^2=0.9828^{**})$	0.0065	-	-
40 mg/L	1 <sup>st</sup>	$y=-0.0422x-0.020(R^2=0.9929^{**})$	0.0422	$y=-0.0562x+0.040(R^2=0.9919^{**})$	0.0562
	2 <sup>nd</sup>	$y=-0.0101x-0.957(R^2=0.9615^{**})$	0.0101	$y=-0.0933x+1.579(R^2=0.8958^*)$	0.0933
80 mg/L	1 <sup>st</sup>	$y=-0.0302x+0.030(R^2=0.9968^{**})$	0.0302	$y=-0.0365x+0.030(R^2=0.9972^{**})$	0.0365
	2 <sup>nd</sup>	$y=-0.0107x-0.618(R^2=0.9244^{**})$	0.0107	$y=-0.0134x-0.712(R^2=0.9542^{**})$	0.0134

\* and \*\* denote significance at 5.0% and 1.0% levels, respectively.

해속도를 알아보기 위하여 MO 및 MB를 30 min을 기준으로 이전(1<sup>st</sup> stage)과 이후(2<sup>nd</sup> stage)의 분해속도를 평가하였다(Table 1). MO 및 MB의 분해속도는 염료의 종류와 상관없이 1<sup>st</sup> stage에서 2<sup>nd</sup> stage보다는 상대적으로 높은 분해속도를 보였으며, 동일한 농도조건에서는 MB의 분해속도가 MO의 분해속도보다 상대적으로 더 빨랐다. 또한 MO 및 MB의 농도가 높아질수록 MO 및 MB의 분해속도는 감소되었다. Table 1 에서 보는 바와 같이 20 mg/L에서 MO 및 MB의 1<sup>st</sup> stage 분해속도는 MO의 경우 0.0457이었고 MB의 경우 0.1452로서 2<sup>nd</sup> stage의 MO와 MB 분해속도에 비해 빨랐다. MB의 경우 20 mg/L에서 1<sup>st</sup> stage동안 오존처리했을 때 MO보다 분해가 더 빠르게 일어났는데 이는 MO는 초기에 빠른 분해가 일어난 뒤 평형에 이른 것으로 판단된다. 염료의 1<sup>st</sup> stage와 2<sup>nd</sup> stage 분해속도는 MO의 경우 40 및 80 mg/L 일때 각각 0.0422 및 0.0302로 전반적으로 1<sup>st</sup> stage 가 2<sup>nd</sup> stage 보다 빨랐고 2<sup>nd</sup> stage 에서 농도별 반응속도는 큰 차이가 없었다. MB의 경우 40 mg/L을 제외하면 2<sup>nd</sup> stage 에서 분해속도 또한 큰 차이 없었다. 40 mg/L의 경우, 2<sup>nd</sup> stage 에서도 상대적으로 분해속도가 빨랐는데, 이는 30 min 이상의 오존반응에도 지속적으로 반응이 일어나고 있다는 것을 의미한다.

이상의 결과를 종합하면 다음과 같다. 오존처리에 따른 MO 및 MB의 처리는 염료종류와 상관없이 초기반응(30 min 이전)에 대부분 반응하는 것으로 판단되며 MO 보다는 MB가 분해에 효과적이다. 하지만 MO 및 MB의 농도가 높아질수록 분해속도는 감소하였으며, 염료의 형태와 농도에 따른 충분한 오존반응시간을 고려해야할 것으로 판단된다. 상대적으로 MB가 높은 농도에서는 오존반응에 더 많은 시간을 요구할 것으로 판단되며 추가적인 연구가 필요하다.

### Note

The authors declare no conflict of interest.

### Acknowledgment

This work was supported by the National Research Foundation of Korea (NRF) grant funded by the Korea Government (MSIP), [NRF-2017R1A2B4004635; NRF-2019R1C1C1004572]. This work was also supported by a grant from the Ministry of Science and ICT (MSIT) through the National Research Foundation (NRF) of Korea (NRF-2019R1A4A1029125).

### References

- Sewu DD, Boakye P, Woo SH (2017) Highly efficient adsorption of cationic dye by biochar produced with Korean cabbage waste. *Bioresource Technology*, 224, 206-213. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.11.009>.
- Kansal SK, Sood S, Umar A, Mehta SK (2013) Photocatalytic degradation of Eriochrome Black T dye using well-Crystalline anatase TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Journal of Alloys and Compounds*, 581, 392-397. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.07.069>.
- Huang D, Hu C, Zeng G, Cheng M, Xu P, Gong X, Wang R, Xue W (2017) Combination of Fenton processes and biotreatment for wastewater treatment and soil remediation. *Science of the Total Environment*, 574, 1599-1610. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.08.199>.
- Bobu M, Yediler A, Siminiceanu I, Schulte-Hostede S (2008) Degradation studies of ciprofloxacin on a pillared iron catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, 83, 15-23. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.01.029>.
- Zhang C, Zhou M, Ren G, Yu X, Za L, Yang J, Yu F (2015) Heterogeneous electro-Fenton using modified iron-carbon as catalyst for 2,4-dichlorophenol degradation: Influence factors, mechanism and degradation pathway. *Water Research*, 70, 414-424.

- <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.12.022>.
6. Huang D, Hu C, Zeng G, Cheng M, Xu P, Gong X, Wang R, Xue W (2017) Combination of Fenton processes and biotreatment for wastewater treatment and soil remediation. *Science of the Total Environment*, 574, 1599-1610.  
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.08.199>.
  7. Topac FO, Dindar E, Uçaroğlu S, Başkaya HS (2009) Effect of a sulfonated azo dye and sulfanilic acid on nitrogen transformation processes in soil. *Journal of Hazardous Materials*, 170, 1006-1013.  
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.05.080>.
  8. Ayed L, Mahdhi A, Cheref A, Bakhrouf A (2011) Decolorization and degradation of azo dye Methyl Red by an isolated *Sphingomonas paucimobilis*: Biotoxicity and metabolites characterization. *Desalination*, 274, 272-277. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.02.024>.
  9. Lee Yuri, Kim HG, Park CH, L.Byunghwan, K.Sangyoung (2004) Decolorization of dye solution using membrane bioreactor (MBR) by *Trametes versicolor*. *Clean Technology*, 10(3), 131-137.
  10. Ali Fil, B., C.Özmetin and M. Korkmaz. 2012. Cationic Dye (Methylene Blue) Removal from Aqueous Solution by Montmorillonite. *Bull Korean Chem Soc*, 33(10), 3184-3190.  
<https://doi.org/10.5012/bkcs.2012.33.10.3184>.
  11. Badawy MI, Wahaab RA, El-Kalliny AS (2009) Fenton-biological treatment processes for the removal of some pharmaceuticals from industrial wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, 167, 567-574.  
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.01.023>.
  12. Guedes, AMFM, Madeira LMP, Boaventura RAR, Costa CAV (2003) Fenton oxidation of cork cooking wastewater-overall kinetic analysis. *Water Research*, 37, 3061-3069.  
[https://doi.org/10.1016/s0043-1354\(03\)00178-7](https://doi.org/10.1016/s0043-1354(03)00178-7).
  13. Bokare AD, Choi W (2014) Review of iron-free Fenton-like systems for activating H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in advanced oxidation processes. *Journal of Hazardous Materials*, 275, 121-135.  
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.04.054>.
  14. Munoz M, de Pedro ZM, Casas JA, Rodriguez JJ (2015) Preparation of magnetite-base catalysts and their application in heterogeneous Fenton oxidation – A review. *Applied Catalysis B: Environment*. 176-177, 249-265. <https://doi.org/10.1016/j.acatb.2015.04.003>.
  15. Castro FD, Bassin JP, Dezotti M (2016) Treatment of a simulated textile wastewater containing the Reactive Orange 16 azo dye by a combination of ozonation and moving-bed biofilm reactor: evaluating the performance, toxicity, and oxidation by-products. *Environmental Science and Pollution Research*, 24, 6307-6316.  
<https://doi.org/10.1007/s11356-016-7119-x>.
  16. Zhang F, Yediler A, Liang X (2007) Decomposition pathways and reaction intermediate formation of the purified, hydrolyzed azo reactive dye. C.I. Reactive red 120 during ozonation. *Chemosphere*, 67, 712-77.  
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.10.076>.
  17. Lucas MS, Peres JA, Puma GL (2010) Treatment of winery wastewater by ozone-based advanced oxidation processes (O<sub>3</sub>, O<sub>3</sub>/UV and O<sub>3</sub>/UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) in pilot-scale bubble column reactor and process economics. *Separation and Purification Technology*, 72, 235-241.  
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2010.01.016>.
  18. Turhan K, Durukan I, Ozturkcan SA, Turgut Z (2012) Decolorization of textile basic dye in aqueous solution by ozone. *Dyes and Pigments*, 92, 897-901.  
<https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2011.07.012>.
  19. Mansouri L, Tizaoui C, Geissen SU, Bousselmi L (2019) A comparative study on ozone, hydrogen peroxide and UV based advanced oxidation processes for efficient removal of diethyl phthalate in water. *Journal of Hazardous Materials*, 363, 401-411.  
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.10.003>.
  20. Huang F, Chen L, Wang H, Yan Z (2010) Analysis of the degradation mechanism of methylene blue by atmospheric pressure dielectric barrier plasma. *Chemical Engineering Journal*, 162, 250-256.  
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.05.041>.
  21. Yuan R, Ramjaun SN, Wang Z, Liu J (2011) Effect of chloride ion on degradation of Acid Orange 7 by sulfate radical-based advanced oxidation process: Implications for formation of chlorinated aromatic compounds. *Journal of Hazardous Materials*, 196, 173-179.  
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.09.007>.
  22. Tehrani-Bagha A.R, Mahmoodi NM, Menger FM (2010) Degradation of a persistent organic dye from colored textile wastewater by ozonation. *Desalination*, 260, 34-38.  
<https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.05.004>.
  23. Tizaoui C, Grima N (2011) Kinetics of the ozone oxidation of Reactive Orange 16 azo-dye in aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*, 173, 463-473.  
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.08.014>.