Journal of the Korean Society of Dyers and Finishers
Vol. 5, No. 4, pp. 49~59 (1993. 12)

〈研究論文(學術)〉

오존(O_3)을 이용한 면직물의 표백에 관한 연구

조 환, 서말용*, 유재선*, 이병현*, 허만우**, 이광우***, 조인술****, 정희천

영남대학교 공과대학 섬유공학과
*섬유기술진흥원
**경북산업대학 섬유공학과
***상주산업대학 의상디자인학과
****영남공업전문대학 염색과
(1993년 11월 10일 접수)

A Study on the Bleaching of Cotton Fabrics by utilizing Ozone(O_3)

Hwan Cho, Mal Young Seo*, Jae Sun Yu*, Byung Hyun Lee*, Man Woo Huh**
Kwang Woo Lee***, In Sul Cho****, and Hee Cheon Jong

Department of Textile Engineering, College of Engineering, Yeung Nam University
**The Research Institute of Textile Technology*
***Department of Textile Engineering, Kyungpook Sanup University*
****Department of Clothing and Design, Sang Joo Sanup University*
*****Department of Coloration, Yeung Nam Junior College of Tech.*
(Received November 10, 1993)

Abstract—In order to study the bleaching of cotton fabrics, ozone which has been produced by an ozone generator, has been contacted with cotton fabrics in water at various conditions. The equipments used for the ozone treatment of cotton fabrics were the ozone generator and a liquor/ozone contactor. For the examination of the ozone bleaching effect on cotton fabrics the whiteness, tensile strength, wettability and clark softness of the ozone treated cotton fabrics were measured.

The conclusion obtained were, ozone concentration was increased, as the voltage was increased and flow rate was decreased and oxygen amount was increased. Bleaching effect of treated fabrics increased with increasing attributed more the net concentration of ozone rather than the total ozone amount of produced. The whiteness of treated fabrics was found to be best when treating temperature was 15~20℃, in acidic condition. The tensile strength of treated fabrics decreased as the treating time increased, and as the temperature raised, and the acidity increased. The wicking distance of treated fabrics increased slightly with increasing the treating time and the temperature. Clark softness of treated fabrics was not changed until passing 30min. of the treating time, then it decreasing linealy with increasing the treating time.

1. 서 론

최근 섬유가공업계가 안고 있는 폐수처리 문제를 획기적인 방법으로 해결하기 위해 기존 사용해 오던 산화 및 환원표백제를 사용하지 않고, silent electric discharge로 발생시킨 ozone을 물을 매개체로 하여 섬유소계 섬유인 펄프의 표백에 응용하여, 절수 및 에너지 절약과 저공해 표백처리를 한 연구가 보고된 바 있다.[1]

섬유소계 섬유용 표백제로는 NaClO, $NaClO_2$, H_2O_2 등이 널리 사용되고 있다.[2] H_2O_2표백은 섬유를 적게 취화시키고 염소계 표백제보다 저공해성이기

는 하나 중금속(Fe, Mn, Ni, Co) 등이 존재할 경우 촉매작용에 의하여 pin hole과[3] 안정제인 규산나트륨 첨가로 촉감을 저하시키는 문제점이 있다.

한편, 염소계표백제는[4] 최근 고급품 지향의 상품표백에 쓰이고 있기는 하나 미반응 염소에 의한 THM(trihalomethane)과 같은 발암성 물질이 만들어진다는 보고도 발표되었다.[5~7]

Lawrence와 Cappelli 등[8]은 그들의 최근 보고서에서 공기와 산소를 이용한 무성 전기방전과 물의 전기분해 및 건조공기와 산소에 UV를 照射하므로서 ozone을 발생시킬 수 있다고 하였다.

Ozone은 불소(F) 다음으로 강한 산화력을 지니고 있으며,[9,10] 또한 상온의 건조공기 중에선 수십시간의 半減期를 갖고, 산소분자(O_2)로 분해될 때, 활성산소 원자를 방출하므로서 강한 산화력을 발휘한다.[11]

Ozone은 착색성분을 선택적으로 제거하는 성질이 크고, 착색성분과 반응하여 유해물질을 만들거나 2차 오염을 일으킬 염려가 없으며, 전력만 있으면 필요한 장소에서 필요한 양만큼 만들 수 있어 부하변동에 용이하다.[12,13]

따라서 본 연구에서는 화학 표백제를 사용하지 않고 2차 오염이 없는, 강력한 산화력을 지닌 ozone을 직물가공공법에 응용할 목적으로 물을 매개로 하여 면직물의 표백에 적용하고, 아울러 섬유산업에서의 저공해, 절수식 표백을 연구, 검토하였다.

2. 실 험

2.1 시 료

동국방직(주)제 Cotton 평직물(40^{s}, 137本/inch ×134本/inch)을 상법에 따라 호발 정련한 후, 25 cm×40cm 크기로 끊어 60℃의 열풍건조기 내에서 2시간 이상 치수안정화시킨 다음, desiccator 내에서 24시간 이상 방치하여 恒量化시켜 표백시료로 사용하였다.

2.2 실험장치

2.2.1 Ozone 발생기

상온상압의 공기를 원료로 하여, 농도 12g/m^{3}의 ozone을 每時 5g/h씩 연속적으로 발생시킬 수 있는 MO-5A형 Ozone generator No. 6523[日本 Ozone Co., Ltd.]를 사용하였다.

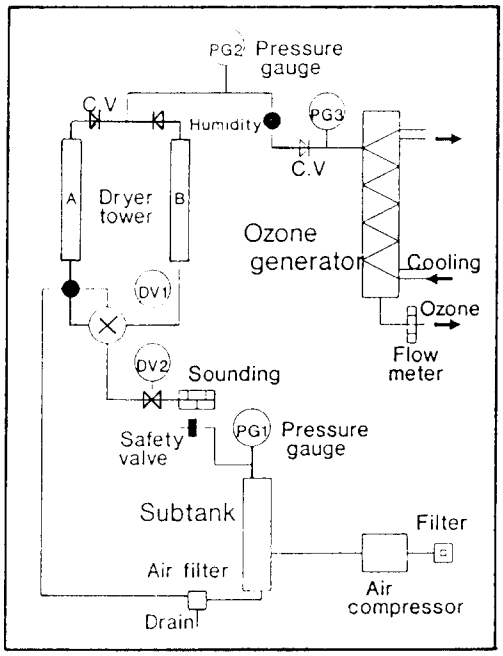


Fig. 1. Schematic diagram of ozone generator.

2.2.2 표백처리조

Ozone표백처리조는, φ92㎜×360㎜의 pyrex glass 원통형 cylinder로 자작하여 상부에 압력계(capacity : 500㎜Aq, Nisshin(주)제)와 온도계를 부착시켜 사용하였다.

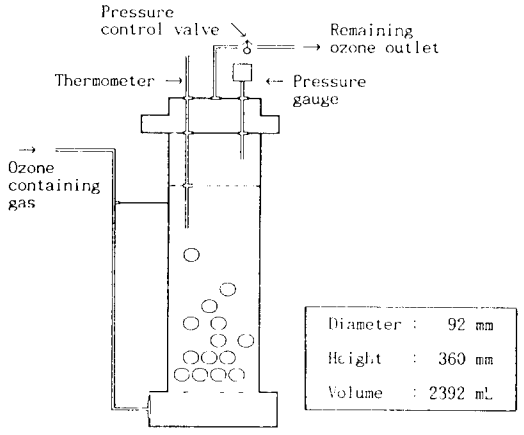


Fig. 2. Apparatus of ozone bleaching.

2.2.3 Padding mangle

Teflon coating한 padding mangle(Tsujii Senki Kogyo Co., Ltd. 일본)을 사용하였다.

2.2.4 냉각기

EYELA COOL ECS-50형(동경이화사) 냉각장치를 사용하였다.

2.2.5 냉각수 순환장치

Magnet gear pump MDG-H2RA 100형(Iwaki Co., Ltd. 일본)을 사용하였다.

2.2.6 UV-분광광도계

UV visible recording spectrophotometer UV-260형(Shimadzu Co., Ltd. 일본)을 사용하였다.

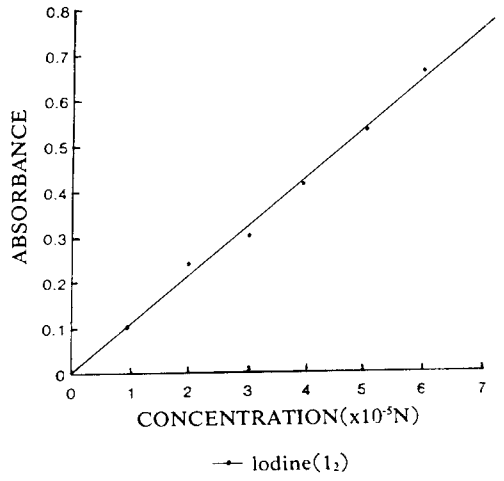


Fig. 3. Plot of UV absorance under at various iodine concentration(iodine solution temperature 20℃).

2.3 Ozone 농도 측정방법[14]

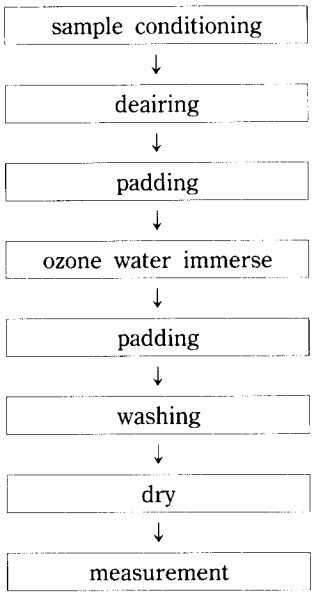
화학분석법(KI법)에 의한 방법을 이용하였으며, ozone과 KI의 반응은 다음과 같다.

$$O_3 + 2KI + H_2O \rightarrow O_2 + 2KOH + I_2$$

위에 나타낸 바와 같이, O_3는 I_2를 유리하여 정색하므로, UV분광 광도계를 흡광도를 측정하여 ozone의 농도를 계산하였다.

2.4 Ozone 표백처리방법

시료포를 내압용기 속의 물에 침지하고 aspirator로서 20분 동안 탈기한 다음 padding mangle로 pick up 70%한 후, 표백처리조 내에서 10㎜Aq를 유지한 상태로 표백처리를 하고 padding, 수세, 건조하였다.



2.5 시료포의 물성측정

2.5.1 시료포의 백색도 측정

Computer color matching system(Macbeth MS-2000, 영국 ICS)을 사용하여, JIS L 1081 C법(Hunter법)에 따라 측정하였다.

2.5.2 시료포의 흡수성 측정

JIS L 1004 B법으로 각 시료에 대하여 5회씩 측정한 후 그 평균치를 구하여 흡수성을 나타내었다.

2.5.3 시료포의 인장강도 측정

인장강도 시험기(Autograph LS-500형, Shimadzu(주)제)를 사용하여, JIS L 1020. 5.9법에 따라서 인장강도를 측정하였다.

2.5.4 시료포의 유연도 측정

강연도 측정기(Yesuda Seiki Co.)로 KSK 0539법에 따라 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 전압 및 유량에 따른 발생 ozone의 농도

Fig. 4는 ozone발생기의 전극부위를 8℃의 냉각수로 순환시키면서 공기를 원료로 하여 ozone을 발생시킬 때, 전압증가에 따른 ozone 농도변화를 plot한 것이다.

Fig. 5는 ozone발생기의 전극부위를 8℃의 냉각수로 순환시키면서, 산소를 원료로 하여 ozone을 발생시킬 때, 전압에 따른 발생 ozone농도를 plot한 그림이다.

Fig. 4와 5에서 알 수 있는 바와 같이 전압이 증가함에 따라 생성하는 ozone의 농도가 증가하고 있다.

이와 같은 결과는, 전압이 높아짐에 따라 전극에서 방출되는 전자가 높은 운동 에너지를 가지게 되므로 전자가 갖는 운동 에너지가 방전관 내부에 체류하고 있는 공기 중의 산소와 충돌하여 산소원자나, 여기상태 산소분자를 생성하기 때문이다. 여기에서 생성된 산소원자나 여기상태 산소분자가 ozone의 생성반응에 관여하게 되기 때문에 생성하는 ozone의 농도가 증가하는 것으로 생각된다.

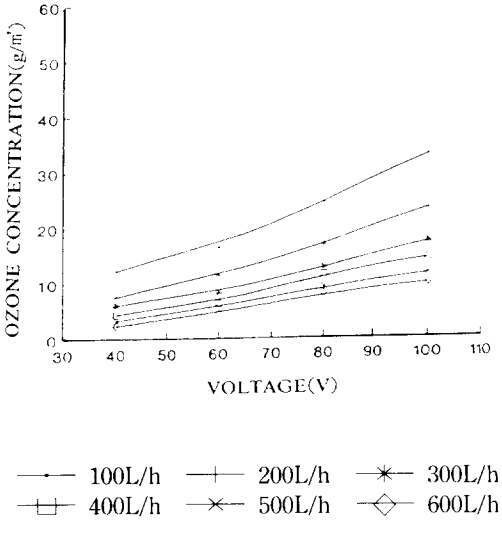


Fig. 4. Polt of ozone concentration against voltage under various air flow rate (ozone generator cooling temperature : 8℃).

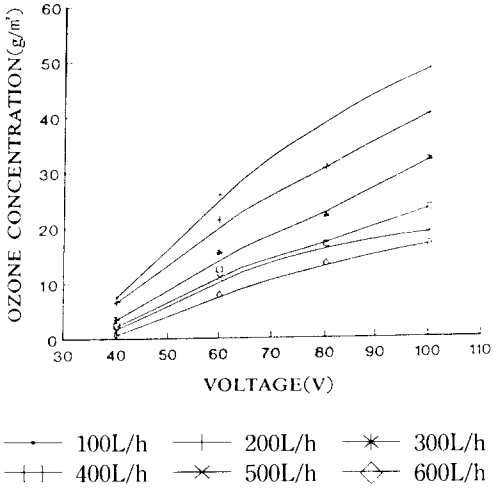


Fig. 5. Polt of ozone concentration against voltage under various oxygen flow rate(ozone generator cooling temperature : 8℃).

Fig. 6은 ozone발생기의 전극부위를 8℃의 냉각수로 순환시키면서 공기를 원료로 하여 ozone을 발생시킬 때, 공기유량에 따라 발생하는 ozone의 농도를 plot한 것이다.

Fig. 7은 ozone발생기의 전극부위를 8℃의 냉각수로 순환시키면서, 산소를 원료로 하여 ozone을 발생시킬 때, 공급산소 유량에 따라 변하는 발생 ozone농도를 plot한 것이다.

Fig. 6과 7에서 알 수 있는 바와 같이 유량이 증가할수록 ozone의 농도가 감소하고 있다. 그 이유는 유량이 증가함에 따라서 유속이 빨라져서 산소분자가 받는 전자의 충돌 에너지가 감소되는 결과를 가져오고, ozone의 생성반응보다 ozone의 분해반응이 커지기 때문에 발생되는 ozone의 농도가 낮아진 것으로 추정된다.

또한, 이러한 결과는 ozone생성효율에 가장 크게 영향을 미치는 인자가, 바로 산소의 농도라는 것을 입증하는 실험적 사실이라고 할 수 있다. Ozone을 발생시킬 때 공급 gas로서 산소를 사용하는 것이 공기를 사용할 때보다 ozone농도가 약 2배정도 증가한다는 보고가 있어[15] 이 실험 결과와 잘 일치하고 있음을 알 수 있다.

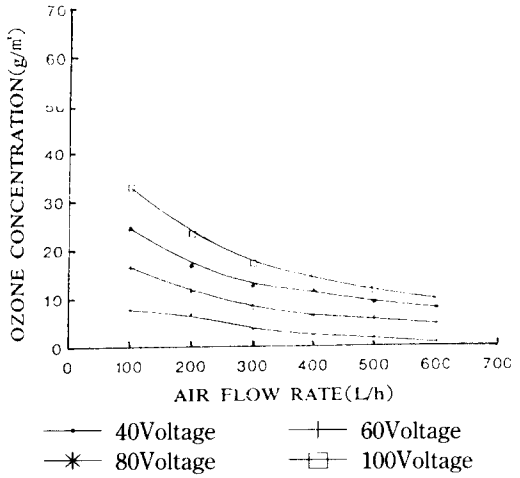


Fig. 6. Plot of ozone concentration against air flow rate under various voltage (ozone generator cooling temperature : 8℃).

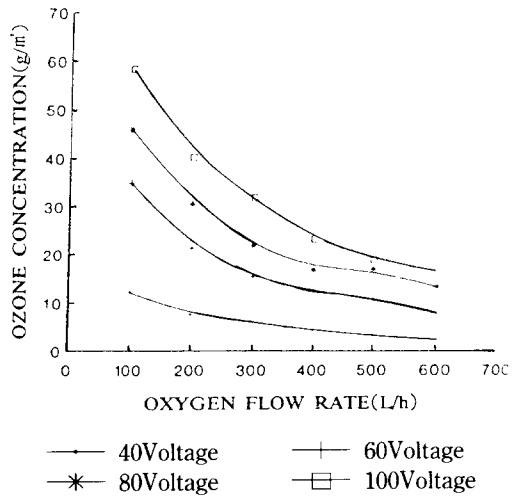


Fig. 7. Plot of ozone concentration against oxygen flow rate under various voltage(ozone generator cooling temperature : 8℃).

3.2 원료 gas의 공급유량에 따른 총 ozone의 발생량

Fig. 8은 ozone발생기의 전극부위를 8℃의 냉각수로 냉각시키면서 공기를 원료로 하여 유량변화에 따른 ozone의 발생량을 plot한 것이다.

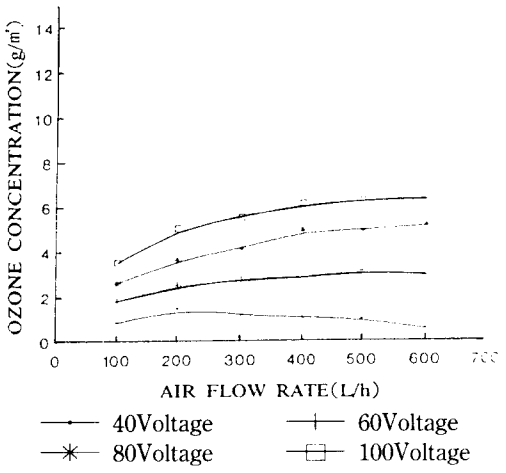


Fig. 8. Plot of total ozone products against air flow rate under various voltage (ozone generator cooling temperature : 8℃).

Fig. 8에서 알 수 있는 바와 같이 공기의 유량이 증가할수록 ozone의 발생량은 증가하고 있다.

이와 같은 사실은 낮은 ozone농도라고 할지라도 유량이 많으면 ozone발생기로 부터 발생되는 ozone의 발생량은 증가하리라고 생각되는 상식적인 결과와 잘 일치하고 있다.

Fig. 9는 ozone발생기의 전극부위를 8℃의 냉각수로 냉각시키면서 산소를 원료로 하여 유량의 변화에 따른 ozone의 발생량을 plot한 것이다.

여기서도 산소와 유량이 증가할수록 ozone의 발생량은 증가하고 있고, 공기를 사용했을 때보다 전반적으로 ozone의 발생량이 더 증가한 결과를 보이고 있다.

이와 같은 결과는 전극에서 방출되는 전자와 산소분자의 충돌빈도는 산소의 농도가 증가할수록 보다 더 커져서 ozone발생환경이 고밀도로 형성됨에 기인한 것이라고 생각된다.

3.3 처리시료포의 백색도

3.3.1 처리온도에 따른 처리시료포의 백색도

Fig. 10은 전압 100V에서 공기와 산소를 원료로 하여 유량을 각각 100L/h, 600L/h로 조절해서, 발생시킨 ozone으로 처리시간 30분, pH 5.38의 조건

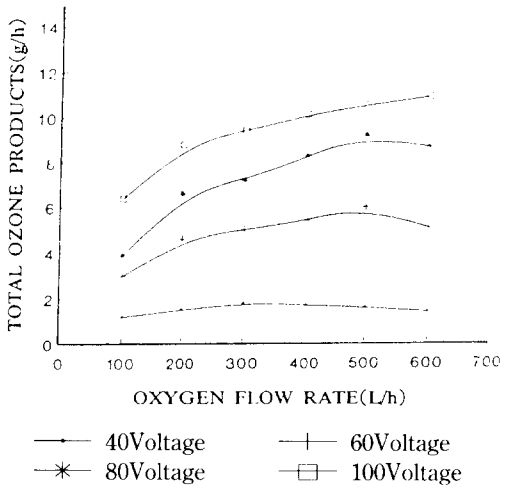


Fig. 9. Plot of total ozone products against oxygen flow rate under various voltage(ozone generator cooling temperature : 8℃).

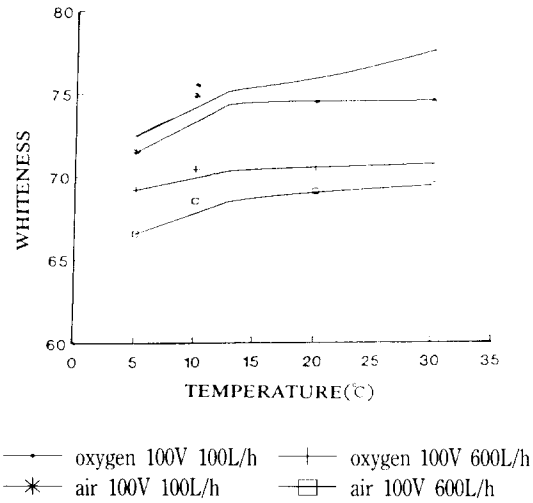


Fig. 10. Plot of whitenss against temperature (treating time : 30min. pH : 5.38, ozone generator cooling temperature : 8℃).

으로 표백한 시료포의 온도에 따른 백색도 측정값을 plot한 것이다.

Fig. 10에서 알 수 있는 바와 같이 온도가 올라갈수록 백색도가 점차적으로 증가하고 있다. 5℃에서 10℃까지는 온도가 상승함에 따라 백색도의 증가는 쉽게 알 수 있으나, 10℃에서 30℃까지는 온도증가에 따라 백색도의 증가는 아주 완만하다.

일반적으로 ozone과 같은 기체의 용해도는 온도와, gas의 분압력에 따라 영향을 받으며, 온도가 낮을수록 gas압력이 높을수록 그 용해도는 증가한다.

Table 1. Solubility of ozone in water

Temperature(℃)	Bunsen coefficient(a)
0	0.490
5	0.440
10	0.375
20	0.285
30	0.200
40	0.145
50	0.105

Table 1은 물에 대한 ozone의 용해도를 나타낸 것이며 온도가 올라갈수록 물에 대한 용해도는 감소하고 있다.[16] 유기 색소물질들은 물속에 용해되어 있는 ozone과 ozonolysis반응에 의해서 파괴될 수 있을 것이다. 한편, ozone의 수중분해로 ·OH, ·OOH와 같은 활성 radical들이 생성되기도 할 것이다. 이러한 산소활성종들이 이중결합들과 삼중결합들을 이루고 있는 색소물질을 파괴하므로 순백(純白)하게 된다.[17]

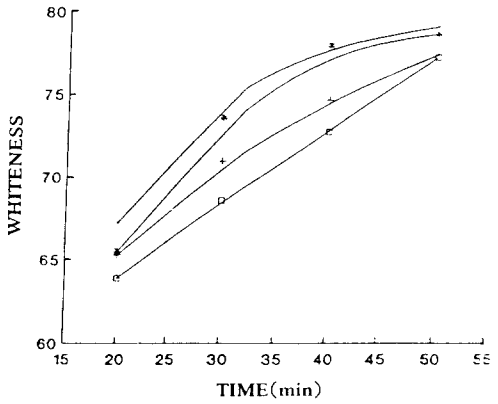
그러나, Table 1에서 알 수 있는 바와 같이 30℃가 5℃보다 ozone의 용해도가 낮지만, Fig. 10에서 보인 실험결과에서는 오히려 백색도가 높게 나타나 있다. 이 까닭은, 면섬유의 구성성분인 cellulose와 색소유기물들의 분자운동이 온도가 낮은 상태에서는 활발하지 못해서, 활성 radical들과 용해 ozone이 색소유기물들을 파괴할 수 있는 충돌확율이 낮았기 때문이라 추정된다.

3.3.2 처리시간에 따른 사료포의 백색도

Fig. 11은 전압 100V에서 공기와 산소를 원료로 하여 유량을 각각 100L/h, 600L/h로 조절해서 발생시킨 ozone으로 처리온도 20℃, pH 5.38의 조건으로 시료포를 표백했을 때 처리시간에 따른 백색도를 plot한 것이다.

Fig. 11에서 알 수 있는 바와 같이 처리시간이

길수록 백색도가 증가하고 있다. 이 결과는 ozone 발생장치로부터 발생된 ozone분자들을 물에 폭기시켰을 때, 생성된 활성 radical의 양이 장시간에 걸쳐 많이 생성되어 다수의 색소유기물질들이 파괴된 결과라 생각된다.



oxygen 100V 100L/h — oxygen 100V 600L/h
air 100V 100L/h — air 100V 600L/h

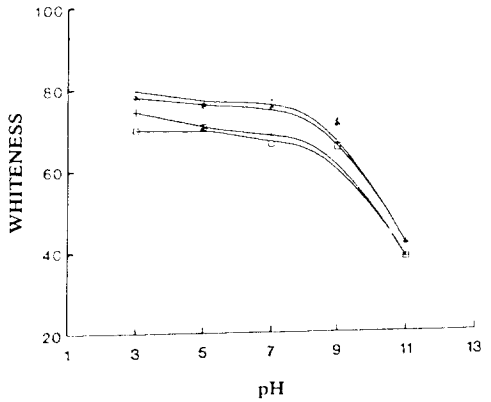
Fig. 11. Plot of whitenss against treating time (bath temperature 20℃ pH : 5.38, ozone generator cooling temperature : 8℃).

3.3.3 pH에 따른 시료포의 백색도

Fig. 12는 전압 100V에서 공기와 산소를 원료로 하여 유량을 각각 100L/h, 600L/h로 조절하여 발생시킨 ozone으로 처리온도 20℃, 처리시간 300분의 조건하에서 표백했을 때 pH에 따른 백색도를 plot한 그림이다.

Fig. 12에서 알 수 있는 바와 같이 pH 9까지는 백색도가 거의 일정하다가, pH 9를 지나 강 alkali성으로 되었을 때 백색도 현저히 저하하는 경향을 나타내고 있다.

이는, 수중에서 ozone의 안정성은 pH에 크게 의존하고 분해과정에서 생성된 ·OH, ·OOH와 같은 활성 radical들과 색소분자들의 반응은 ozone의 자기분해반응이 경쟁적으로 일어나서, 색소분자들의 농도가 낮을 때는 ozone의 작용효율이 낮게 되고, pH가 10 이상일 때는 생성된 ·OH와 같은 radical이 O^-로 변질하여 오히려 색소분자와의 반응성을 저하시키기 때문이라 생각된다. 또한, 면섬유의 구성성분인 cellulose가 alkali성에서 안정하고 산성에서 불안정한 구조를 가지기 때문에, radical의 공격 강도가 약하게 됨에 기인된 것일 가능성도 있다.



oxygen 100V 100L/h — oxygen 100V 600L/h
air 100V 100L/h — air 100V 600L/h

Fig. 12. Plot of whitenss against pH(treating time : 30min. bath temperature 20℃, ozone generator cooling temperature : 8℃).

3.4 시료포의 인장강도

3.4.1 처리온도에 따른 시료포의 인장강도

Fig. 13은 전압 100V에서 공기를 원료로 하여, 유량을 각각 100L/h, 600L/h로 조절하여 조건하에서 발생시킨 ozone으로, 처리시간 300분, pH 5.38의 조건으로 처리했을 때, 온도에 따른 인장강도를 plot한 것이다.

Fig. 13에서 알 수 있는 바와 같이, 온도가 높아짐에 따라 강도저하에 미세하게 일어나고 있으며, 강도저하율은 ozone발생기에 공급한 원료공기의 유량이 100L/h일 때가 600L/h일 때보다 크다. 이와 같이 강도저하가 일어난 원인을 Katai[18]는, ozone 촉매작용에 의한 glucoside결합의 가수분해반응과, ozone에 의해 개시되는 radical연쇄반응으로 설명했다.

따라서, 온도가 증가함에 따라 ozone분자들의

수온의 영향을 받아 기상분해하기 때문에, 물에 대한 용해도는 낮아지지만 유체경막을 통해 물로 확산 이동된 ozone이 ·OH, ·OOH와 같은 활성 radical종들을 생성하므로서, 강도저하가 일어난 것으로 추정된다.

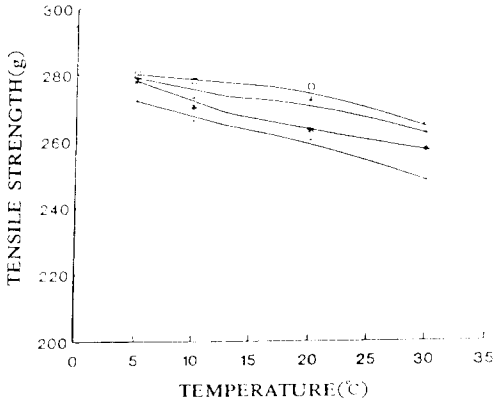


Fig. 13. Plot of tensile strength against temperature(treating time : 30min., pH : 5.38, ozone generator cooling temperature : 8℃).

3.4.2 처리시간에 따른 시료포의 인장강도

Fig. 14는 전압 100V에서 공기와 산소를 원료로 하고, 유량을 각각 100L/h, 600L/h로 조절하여 발생시킨 ozone으로, 처리온도 20℃, pH 5.38의 조건으로 처리했을 때, 처리시간에 따른 인장강도 변화를 plot한 것이다.

Fig. 14에서 알 수 있는 바와 같이, 처리시간이 길어짐에 따라 강도가 저하하고 있으며 고농도 ozone일수록 강도저하율이 크다. 이러한 사실은 cellulose분자쇄를 이루고 있는 glucose분자들 사이의 glucoside결합이 가수분해를 받는 시간이 길어짐에 따라 중합도 저하로 강도가 저하된 것으로 추정된다.

3.4.3 pH에 따른 시료포의 인장강도

Fig. 15는 전압 100V에서 공기와 산소를 원료로 하여, 유량을 각각 100L/h, 600L/h로 조절하여 발

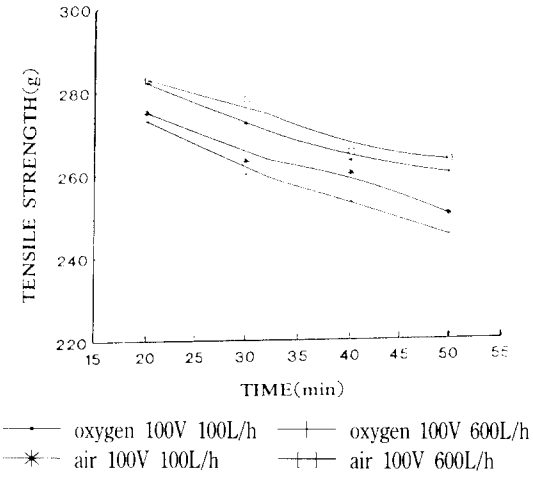


Fig. 14. Plot of tensile strength against time (bath temperature 28℃ pH : 5.38, ozone generator cooling temperature : 8℃).

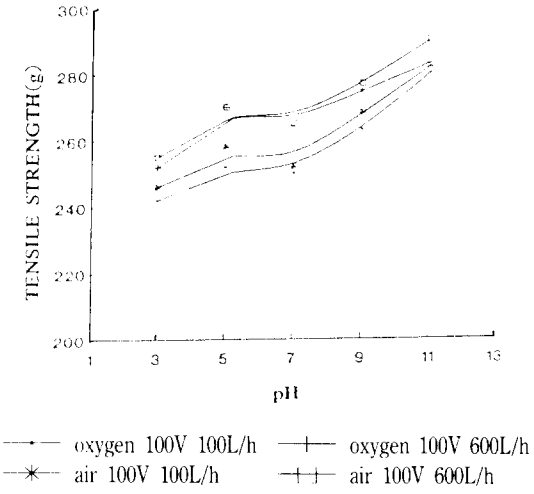


Fig. 15. Plot of tensile strength against pH (treating time : 30min., bath temperature 20℃, ozone generator cooling temperature : 8℃).

생시킨 ozone으로, 처리시간 30분, 처리온도 20℃의 조건으로 표백했을 때, pH에 따른 인장강도 변화를 plot한 것이다.

Fig. 15에서 알 수 있는 바와 같이, pH가 증가할수록 인장강도의 감소율은 감소하고 있으며, 산

성으로 갈수록 감소율은 증가하고 있다. 이와 같은 사실은 cellulose는 산촉매하에 수중에서 가수분해 반응을 하므로 중합도가 떨어지게 된다.

3.5 시료포의 흡수성

Fig. 16은 전압 100V에서 공기와 산소를 원료로 하고 유량을 각각 100L/h로 조절하여 발생시킨 ozone으로 처리시간 30분, pH 5.38의 조건으로 처리했을 때, 온도에 따른 흡수성을 plot한 것이다.

Fig. 16에서 알 수 있는 바와 같이 온도가 올라감에 따라 흡수성이 다소 증가하고 있으며, 원료가 공기일 때보다 산소일 때가 흡수성이 더 좋은 사실을 알 수 있다.

이러한 결과는, 온도가 올라감에 따라 면섬유를 이루고 있는 구성성분 중, 소수성 wax와 불순물인 색소 및 유기물질들의 분자 움직임이 저온에서보다 활발하여, 활성 radical의 공격을 쉽게 받아 파괴될 확율이 높아지기 때문일 것으로 생각된다.

Fig. 17은 전압 100V에서 공기와 산소를 원료로 하고 유량을 각각 100L/h로 조절하여 발생시킨 ozone으로 pH 5.38, 처리온도 20℃ 조건하에서 표백처리를 했을 때, 처리시간에 따른 시료포의 흡수성을 plot한 것이다.

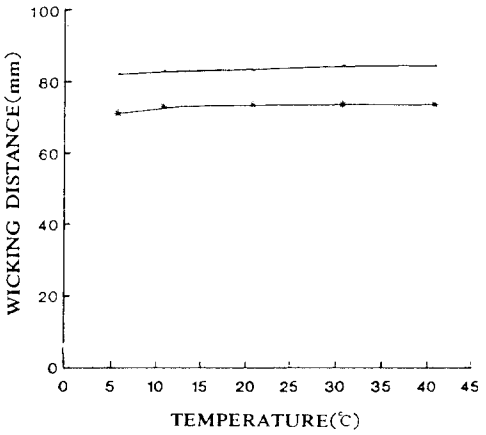


Fig. 16. Plot of wicking distance against temperature(treating time : 30min., pH : 5.38, ozone generator cooling temperature : 8℃).

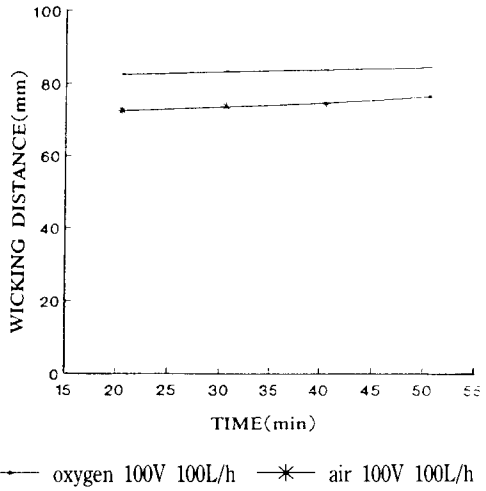


Fig. 17. Plot of wicking distance against time (bath temperature 20℃ pH : 5.38, ozone generator cooling temperature : 8℃).

Fig. 17에서 알 수 있는 바와 같이 처리시간이 증가함에 따라 미소하게나마 흡수성이 증가하고 있다.

이러한 결과는, 친수성기인 carboxyl기의 도입이라든지 소수성의 wax류 등이 ozone의 산화에 의해 분해가 시간이 길어질수록 많아지기 때문일 것으로 추정된다.

3.6 시료포의 유연도

Fig. 18은 전압 100V에서 공기와 산소를 원료로 하고, 유량을 각각 100L/h로 조절하여 발생시킨 ozone으로, 처리온도 20℃, pH 5.38의 조건하에서 처리한 시료의 Clark softness측정값을 처리시간에 대하여 plot한 것이다.

Fig. 18에서 알 수 있는 바와 같이 처리시간이 길어짐에 따라 Clark softness값이 작아지고 있으며 원료 gas가 산소일 때가 공기를 사용했을 때보다 더 낮은 값을 나타내고 있다.

이와 같은 결과는 ozone발생장치로부터 발생된 ozone분자들을 물에 폭기시켰을 때, 생성된 활성 radical들이 면섬유의 미소협잡물의 산화와 ozone 분자에 의한 glucoside결합의 가수분해반응을 일으킴으로서 중합도의 저하가 일어나기 때문이라 추정된다. 또한, 산소를 원료로 했을 때가 공기를 원

료로 했을 때보다 cellulose의 산화가 더 많이 일어나서 더 부드러운 값을 나타내고 있는 것으로 생각된다.

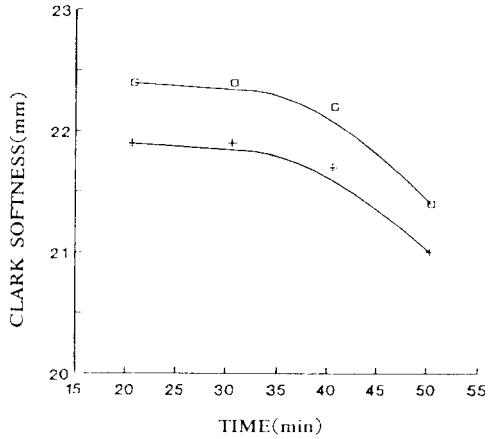


Fig. 18. Plot of clark softness against time (bath temperature 20℃, pH : 5.38, ozone generator cooling temperature : 8℃).

4. 결 론

면포의 저공해 절수식 표백처리를 하기 위하여, ozone의 발생실험과 그 gas를 이용하여 표백실험한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 발생 ozone의 농도는 전압이 높을수록, 원료 gas의 유량이 적을수록 공급 gas의 산소함유량이 많을수록 증가하였다.

2) 처리포의 표백효과는 ozone발생 총량보다 ozone의 농도가 보다 효과적으로 기여하였다.

3) 처리포의 백색도는 처리온도가 15~20℃일 때가 효과적이며, pH는 약산성에서, 처리시간은 길수록 증가하였다.

4) 처리포의 강도는 처리시간이 길어질수록, 온도가 높을수록, pH가 산성일수록 저하하였다.

5) 처리포의 흡수성은 처리 시간이 길어질수록, 온도가 높아질수록 점진적으로 증가하였다.

6) 처리포의 강연도는 30분까지는 큰 변화가 없다가 30분을 지나면서 급격하게 떨어졌다.

參 考 文 獻

1. 細谷修 ㄴ, "オゾンによる新しパルプ製造技術" オゾン利用の新技術(1986).
2. 大東京造, 奥田良 · 등 "染色化學 1 資料" 日本 纖維工業教育會 p. 49.
3. 的場由穗, "染色ノウハウの理論化" p. 356(1986).
4. 的場由穗, "染色ノウハウの理論化" p. 346(1986).
5. 李鉉東, "Studies on the Ozone Oxidation of the Aqueous Dyes Solutions" 漢陽大學校 環境科學大學院, 12(1986).
6. Rip G. Rice, 中西賢 "美國における上水處理へのオゾン處理導入狀況" 水道協會雜誌, 第59券 第1號.
7. J. Katz, "generation and usage of alternate disinfection" Ozone and Clorine Dioxide Technology for Disinfection Drinking Water. Noyes Data Coporation p. 108(1977).
8. J. Katz "ozone" Ozone and Chlorine Dioxide Technology for Disinection Drinking Water Noyes Data Coporation p. 3(1977).
9. 久保田 昌治, "オゾンによる上下水の處理" 造水促進 センター( ).
10. 男成安夫, "ゾンを利用した着色排水處理と脫色技術" 染色工業 40( ).
11. 難波敬典, "環境－オゾンを利用した水處理技術" オゾン利用の新技術(1986).
12. "오존을 이용한 착색폐수의 탈색기술" FITI Testing Inspection Center 6(1992).
13. 小林次郎, "オゾンによる染色廢水處理" 加工技術 27(1992).
14. 細谷水 ㄴ, "オゾン濃度測定技術" オゾン利用の新技術 11장(1986).
15. 出口富雄, "オゾンを中心とした高度淨水處理技術" p. 94(1990).
16. Shaukat Farooq and Abdul Bari "TERTIARY TREATMENT OF WASTEWATERS WITH FERATE AND OZONE" Wastewater Teatment Technology

17. 細谷水二, "オゾンによる劣化と防止技術" オゾン利用の新技術, 10章(1986).

18. 細谷水二, "オゾンによる新しパルプ製造技術" オゾン利用の新技術(1986).