

<研究論文(學術)>

## Ozone 산화처리에 의한 분산염료의 분해성 및 최적처리조건에 관한 연구

김삼수 · 허만우\* · 한명호\*\* · 윤종호\*\* · 조 환 · 김동권

영남대학교 섬유공학과  
\*경북산업대학교 섬유공학과  
\*\*경북산업대학교 공업화학과  
(1996년 1월 10일 접수)

## A Study on the Decomposition Properties of Disperse Dye Ozone Oxidation Treatment and the Optimum Treatment Condition(I)

Sam Soo Kim, Man Woo Huh\*, Myung Ho Han\*\*, Jong Ho Yoon\*\*, Hwan Cho and Dong Kwon Kim

*Dept. of Textile Eng., Yeung Nam Univ., Kyungsan, Korea*  
*\*Dept. of Textile Eng., Kyung Pook San up Univ., Hayang, Korea*  
*\*\*Dept. of Industrial Chem., Kyung Pook San up Univ., Hayang, Korea*  
(Received January 10, 1996)

**Abstract**—When some disperse dye was decolorized with oxidation power of ozone, the results in investigation of decoloration behavior with dye solution and its order of reaction and variation of TOC were as follow :

1. Order of decoloration for Some disperse dye is C.I. Disperse Blue 79>Blue 73>Red 343>Red 60>Blue 354>Yellow 42.
2. Velocity of decoloration for the all dyestuffs was the fastest when pH 3.
3. TOC was rapidly reduced between 10 min. and 20 min.
4. For the reduction of TOC ozone was needs many times as compared with decoloration of dyestuffs.

### 1. 서 론

최근 급속한 산업 발전과 함께 환경오염에 대한 관심이 집중되면서, 염색 가공의 폐수 처리 문제는 중요한 현안 중의 하나이다. 염색 가공으로부터 배출되는 폐수는 주로 활성탄에 의한 흡착, 미생물 처리, membrane, 이온교환수지의 응용 및 전기영동법으로 처리가 가능하지만, 이러한 처리방법은 염색 폐수의 특성을 고려할 때 그 효과 면에서는 여전히 많은 문제점이 지적되고 있다. 산화력이 우수한 오존을 이용한 염색폐수 처리 방법이 국내외에서 도입되면서 점차 오존에 대한 관심이

커져가고있는 실정이다.

1785년 Van Marum은 전기 불꽃이 될 때 이상한 냄새가 발생하는 것을 발견하고, 당시 과학자의 관심을 집중시켰지만, 그 현상은 단지 전기 특성의 하나로서 취급되었다. 1801년에는 Cruikshank가 물의 전기분해에 관한 연구에서 양극에서 생성되는 가스가 Van Marum에 의해 발견된 냄새와 같다는 것을 알았으며 1804년 Schobein 이 그 냄새의 물질을 오존이라고 명명하였다.

그 이후 오존 발생 방법으로 무성방전법, 전해법, 광화학법, 고주파 전계법, 방사선 조사법 등 여러 가지가 나타났다. 오존의 생성에는 이와 같은 여

러가지 방법이 가능하지만, 오존 제조를 위해서는 무엇보다도 전력 소비가 적어야하며, 성능이나 조작 및 제어에 있어서 안전하고 간단해야 하기때문에 공업적으로는 무성방전법이 널리 사용되고 있다<sup>1)</sup>

오존은 산소 원자 3개가 결합된 분자로,  $O_3$ 로 표시된다. 오존의 기체는 옅은 청색이지만 일반적으로 무색의 기체로 자극적인 냄새를 가지며, 액체와 고체는 각각 흑청색 및 암자색이다. 그 구조는 3개의 산소 원자가 각 원자간 거리 1.278 Å, 내각 116.49°로 결합된 구조로, 4개의 공명 혼성체로 되어 있다. 이러한 구조적인 특징때문에 오존은 구전자 시약, 구핵 시약으로 작용할 뿐만 아니라 1,3-쌍극자로도 반응한다. 가스 상태에서는 비 라디칼 구조도 생각되지만 수중에서는 별 의미가 없다<sup>2)</sup>고 생각된다.

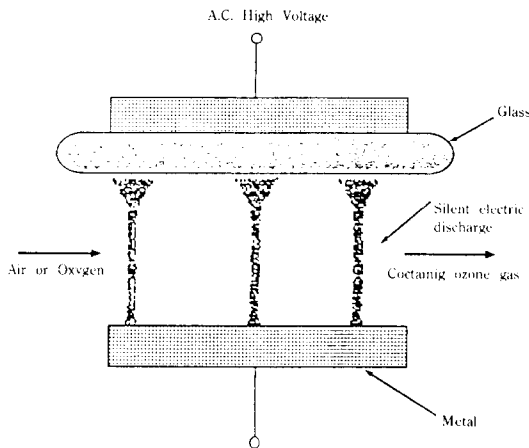


Fig. 1. Schematic diagram of silent electric discharge.

오존은 Hartley Band 라고 불리는 200~300nm의 자외선 파장 영역에서 흡수 특성이 있다. 극대 흡수 파장은 가스 상에서는 245nm, 수중에서는 260nm이다. 오존은 상당히 불안정하여 대기 중에서 또는 수중에서 자기 분해되고 그 속도는 온도, 농도, 압력 등에 의존한다. 수중에서의 안정성은 pH의 영향이 가장 크며 산성 용액에서는 안정하지만 알칼리성으로 되어 감에 따라 불안정하게 된다.

오존은 인간 생활 주변에 있어서 소량으로 존재하고 있지만 그다지 특이한 물질은 아니면서도

일부 사람들의 경우에 지대한 관심을 가지게 하는 이유는 오존이 가진 강력한 산화력(오존의 산화·환원전위는 자연계에서 불소 다음으로 높은 2.07V이다<sup>3)</sup>) 때문이다. 오존과 유기화합물의 반응성은 1,3-쌍극자 부가 반응, 친전자 공격, 구핵 공격, CH 결합에의 1,3-삽입 및 전자 이동으로 분류되며 이는 오존이 공명 구조를 취하는 것에 근거한다<sup>4)</sup>

강력한 산화력을 가진 오존이 적용되는 곳은 광범위하지만 특히 수처리 분야에서의 오존 처리의 목적과 이용 방법으로는 여러 균류의 살균과 소독, 철·망간 등 무기물질의 산화, 탈색, 탈취 및 유기물질의 산화 분해 등 여러 가지 분야에 이용되고 있다<sup>5)</sup>.

그 중에서 염료 탈색 분야의 응용에 대해서 살펴보면, 수용액에서 유기 염료가 들어 있는 물의 탈색에 대해서는, 염료의 화학 구조에 의해 크게 좌우되지만, 본래 탈색이 염료와 산화제의 1mol-1mol 반응으로 이루어지므로, 염료에 반응한 오존량이 처리 효율을 증가시키는데 중요한 요인이 된다. 그러나, 염료의 오존 처리에는 반응에 의한 염료의 분해 산물이 다시 오존을 소비하기 때문에, 탈색 효과(1mol의 오존에 의해 탈색되는 염료의 분자수)는 비교적 낮게 나타나며, 결과적으로 염료 단위량에 대해서 오존을 2~4배 소비하게 한다<sup>6)</sup>.

물의 착색 원인은 자연광(백색광)에서 특정한 파장의 빛이 물에 흡수 또는 산란되어 사람이 색깔을 느끼기 때문이다. 착색의 원인 물질은 무기 및 유기물, 그들의 착체 등이 있고 또 물 속에서 콜로이드 미립자로서 현탁해 있는 경우도 있다.

물의 탈색 방법은 착색 원인 물질인 콜로이드 물질, 착색 고분자 물질, 용존착색물질을 응집 침전, 여과, 흡착 등에 의해 제거하는 물리적 제거방법과 특정한 파장의 광을 흡수하는 용존착색물질의 화학 구조를 산화제로서 산화 제거하는 화학적 방법이 있다.

오존은 물 속에서 공명 구조를 취하고 있고, 물속의 착색 물질 자신은 특정한 광을 흡수하기 위해 발색단, 조색단이라고 부르는 이중결합, 삼중 결합을 가지고 있다. 예를 들면 이중결합을 가진 유기물은 광의 흡수에 의해 여기되고 공명 구조를 가진 오존과는 전기적으로 반응하기 쉬운 구조가 된다. 이

이중결합과의 반응은 빠르고, 불안정한 ozonide 화합물을 거쳐 aldehyde, 유기산 등의 작은 분자로 분해한다. 이 결과 이중결합 물질이 가진 색깔은 완전히 제거되게 된다. 즉, 색소가 분해하여 탈색되는 것은 색소 분자 골격 중 오존의 공격에 비교적 약한 부위에 오존이 공격함으로써 일어난다<sup>8)</sup>. 오존 산화에 의한 염료 탈색에 관한 연구들을 소개하면, 대부분의 azo 염료는 미생물에 의한 분해가 곤란하기 때문에 일반적으로 폐수 중의 유기성 오탁 물질의 제거법으로 사용되는 활성오니법이나, 생물 처리법만으로는 농후폐액에서 높은 탈색율을 얻기란 쉽지 않다. 오존을 이용할 경우 azo 색소의 경우  $-N=N-$  결합에 대한 오존의 반응성은  $>C=C<$ 나  $>C=N-$  결합에 비해 극히 낮기 때문에, 오존은 azo 색소의 hydrazone 체를 공격하여 diazonium 이온과 ketone으로 변화하는 반응 기구가 알려져 있다<sup>9-14)</sup>. anthraquinone계 색소의 경우는  $>C=C<$  이중결합이 깨어져서 phthalic acid가 생성된다<sup>15)</sup>. 형광염료로 많이 사용되는 stilbene 색소에서 대표적인 예인 Chrysophenine G는 오존과 용이하게 반응하여, 정량적으로 상당한 aldehyde를 생성한다. 이때 오존에 의한 탈색은 중앙의 올레핀 결합에 오존이 1,3-부가반응해서 탈색되는 것으로 알려져 있다<sup>16)</sup>. Indigo 염료 역시 오존과 정량적으로 반응하며, Indigo의 청색색소가 오존의 주입으로 인해 탈색되므로, 오존의 정량 방법의 하나로 알려져 있다. 이때 Indigo와 오존이 반응해서 isatin을 생성한다. 이 반응도 역시 Indigo의 중앙에 olefin 결합에의 오존의 1,3-부가반응으로 탈색기구를 설명하고 있다<sup>17)</sup>. azomethine 색소를 오존과 반응시키면, 오존은  $>C=N-$  dimethyleamino기의 양쪽을 공격한다. oxazolidine 환의 생성은  $C=N$ 으로부터 전자가 풍부한 질소 상의 고립전자에서의 오존의 공격에서 시작되는 기구로 설명된다<sup>18-19)</sup>.

그러나, 오존은 응용면에서 양면성을 갖고 있기 때문에 강력한 산화력을 이용하여 살균작용, 바이러스나 미생물 등의 불활성화 또는 치료 등에 이용되고 있는 반면에 농도가 짙어지면 인체 및 생체 등에 독성을 나타낸다. 이는 생체막 조직을 구성하는 지질, 단백질, 핵산 등에 오존의 공격을 받기때문인 것으로 생각된다<sup>20)</sup>.

이상에서 오존의 우수한 산화력을 이용한 처리 방법이 알려지면서 염료 용액에 대한 오존의 연구는 주로 염료가 갖고 있는 발색단(chromophore)을 불안정한 구조의 ozonide 화합물, aldehyde 및 유기산 등으로 분해시켜 탈색 제거하는 연구<sup>21-25)</sup>가 주로 많이 이루어지고 있다. 또한 오존을 이용한 염색 폐수의 탈색 처리에서 최적 처리 조건의 검토가 진행되고 있고, 오존에 의한 분산염료의 분해에 대한 구조 추정 및 확인에 대한 연구의 필요성이 인식되고 있다. 따라서 이 연구에서는 구조가 상이한 6종의 분산염료를 pH, 온도, 염료의 농도 등의 조건을 달리하여 오존에 의한 분해성을 비교 검토하고 오존에 의해 처리된 염액의 TOC의 양을 측정하여 염료용액의 탈색 및 폐수 처리에 최적 처리조건 등을 확립하고자 한다.

## 2. 실험

### 2.1. 염료 및 시약

#### 2.1.1 염료

염료는 Table 1의 6종의 분산염료를 정제하지 않고 소정용액의 농도로 제조하여 실험에 사용하였다.

#### 2.1.2 시약

$H_2SO_4$ (德山藥品工業(株), 韓國)

$NaOH$ (德山藥品工業(株), 韓國)

$KI$ (德山藥品工業(株), 韓國)

$Na_2S_2O_3 \cdot 5 H_2O$ (德山藥品工業(株), 韓國)

Soluble Starch(純正化學(주), 日本) 등의 시약은 모두 1급 시약을 그대로 사용하였다. 또한, TOC 측정시 carrier gas로 사용한 pure air(99.999%)와 잔류 오존의 제거를 위해 사용한  $N_2$  gas(99.99%)도 시판품을 그대로 사용하였다.

### 2.2 실험장치

#### 2.2.1 Ozonizer

실제 공기를 원료로 하여 상압하에서 공기  $4l/min$  주입시 오존 발생량이  $49.8mg/l \cdot min$ 인 Ozonizer[(주) 크린테크, 韓國]를 사용하였다.

Table 1. Structure of used dyestuffs

Dyestuffs	Chemical structure
C.I. Disperse Red 60 (anthraquinone type)	
C.I. Disperse Red 343 (monoazo type)	
C.I. Disperse Blue 73 (anthraquinone type)	
C.I. Disperse Blue 79 (monoazo type)	
C.I. Disperse Blue 354 (methine type)	
C.I. Disperse Yellow 42 (nitro type)	

2. 2. 2 Ozone reactor

오존 반응기는 ø6cm×43cm의 glass로 만든 원통형 cylinder이며, 오존 발생기와 연결된 관의 끝부분에 glass filter를 설치하고, 오존 gas 주입시, 보다 많은 양의 작은 bubble이 생성될 수 있도록 하여 염료 분자와 오존이 좀더 많이 반응할 수 있도록 하였다.

오존 발생기와 오존 반응기의 기본 구조는 Fig. 2와 같다.

2. 2. 3 UV-Visible spectrophotometer

오존 발생기로부터 발생된 오존의 농도와 오존과의 반응에 의한 염료 분해시의 염료 농도 변화를 관찰하고 각 염료의 오존에 대한 반응속도를 알

아보기 위해, UV-Vis. recording spectrophotometer UV-2201 형(Shimadzu Co., Ltd. Japan)을 사용하였다.

2. 2. 4 TOC 분석기

오존 처리 후 유해 물질인 유기 탄소의 감소량을 알아보기 위해, Total Organic Carbon Analyzer TOC-5000A 형(Shimadzu Co., Ltd. Japan)을 사용하였다.

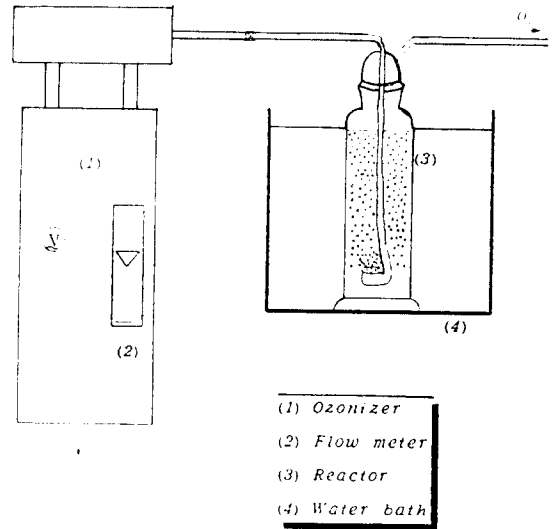


Fig. 2. Schematic diagram of Ozonizer and Ozone Reactor.

2. 3. 실험방법

2. 3. 1 공기 소비량에 따른 잔류오존량의 측정

2. 3. 1. 1 KI법에 의한 방법

수중의 오존을 기체로서 분리하고 이것을 KI 용액에 흡수시켜 석출하는 I<sub>2</sub>를 0.005 N Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 용액을 사용하여 적정해서 구하는 방법으로 반응식은 다음과 같다.



실험에 사용할 starch의 제조를 위해 증류수 100 ml에 soluble starch 1g을 넣고 녹을 때(반투명)

까지 hot plate로 가열, 교반한 후 정치해서 그 상등액을 사용하였고, 1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액과 10% KI 용액을 조제하여 KI 용액에 오존을 주입한 후 KI 용액의 색깔이 황색 또는 갈색으로 나타나면 KI 용액 100ml를 채취하여, 1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>로 pH를 2이하로 조절한다. 이 용액을 0.05 N Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 용액으로 적정하여 용액의 색이 담황색이 되면 starch 몇 방울을 가하여 용액의 색이 청, 남색에서 무색이 될 때까지 적정한다.

적정에 필요한 0.05 N Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 용액의 ml를 다음과 같이 구하였다.

$$O_3(\text{mg/l}) = \frac{(\text{N conc. of Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \times \text{volume of Na}_2\text{S}_2\text{O}_3(\text{ml}) \times 24,000)}{\text{volume of sample}(\text{ml})}$$

### 2. 3. 2 염료의 오존 산화

#### 2. 3. 2. 1 단일 수용액에서의 반응성

6종의 분산염료에 의해 50mg/l로 미리 만들어진 착색시료수 1000ml를 오존 반응기에 넣고, 오존 발생기로부터 발생시킨 오존 gas를 공기 유량 4 l/min으로 유지하면서 착색된 시료수를 연속적으로 탈색, 분해하였다. 이때 착색시료수의 처리온도는 25°C로 유지하였고, pH는 NaOH 및 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 희석 용액을 사용하여 3, 5, 7, 9, 11로 조절해 가면서 처리하였다. 각각의 조건에서 처리된 시료수의 시간 경과에 따른 색소 성분의 분해율을 알아보기 위하여 UV-Visible spectrophotometer를 이용하여 흡광도를 측정하고, 처리온도와 pH에 대한 최적처리조건을 결정한 후 6종의 분산염료가 오존과의 반응에 있어서 그 반응속도가 염료의 구조나 농도에 대해서 어떤 영향을 나타내는지 검토하였다.

또한, 처리시간의 경과에 따라 염료용액의 TO는 어떠한 변화를 나타내는지 알아보기 위해 염료 농도를 50mg/l로 하고 25°C, pH 7의 조건에서 오존 처리한 시료수를 N<sub>2</sub> gas로 5분간 폭기한 후 TOC Analyzer를 이용하여 그 값을 측정하였다.

#### 2. 3. 2. 2 염료의 반응차수

olefin을 출발물질로 하는 수많은 유기화합물과 오존과의 산화 반응은 화학 양론적으로 1:1 반응이 되고, 그 반응 차수는 1차 적분 속도 방정식으로 구할 수 있다. 따라서, 이 연구에서는 6종의 분산염료에 대해 반응 차수를 다음 식에 의해 구하였다<sup>26-27)</sup>.

$$V = \frac{dx}{dt} = K \cdot [O_3] [Dye]$$

이 속도식에서 [O<sub>3</sub>]는 근사적인 평형 농도 [O<sub>3</sub>]<sub>0</sub>로 일정하다고 하면

$$V = \frac{dx}{dt} = K_{obs} \cdot [Dye]$$

$$\text{where, } k_{obs} : k \cdot [O_3]_0$$

위 식을 적분하면,

$$\ln \frac{[Dye]_0}{[Dye]} = K_{obs} \cdot t$$

where, [Dye]<sub>0</sub>, [Dye] : dye conc. at t=0, t=t

#### 2. 3. 2. 3 염료 농도에 의한 영향

오존 처리에 미치는 염료 농도의 영향을 알아보기 위해 미리 UV-visible spectrophotometer를 사용하여 Lambert-Beer's law에 의해 검량선을 작성하고 염료의 농도를 환산하여 흡광도를 다음식과 같이 계산하였다.

$$A = \log_{10} \frac{I_0}{I} = \epsilon c l$$

where, I<sub>0</sub> : intensity of the incident light

I : intensity of the light transmitted through the sample solution

ε : molar absorptivity(l/mol · cm)

c : concentration of the sample solution

l : path length through the sample

A : absorbance(optical density, extinction)

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 공기 소비량에 따른 오존 발생량의 측정

오존 발생 방법으로 무성방전법을 사용할 경우, 오존의 생성 효율은 생성되는 오존의 농도에 따

라 다르지만 일반적인 오존발생조건은 다음과 같다. 실용 오존 농도 범위(공기 원료일 경우  $12\sim 20\text{g/m}^3$ , 산소 원료일 경우  $30\sim 60\text{g/m}^3$ ) 내에서, 방전소비 전력은 공기 원료 일 경우  $13\text{kWh/kg}\cdot\text{O}_3$ , 산소 원료일 경우  $6\text{kWh/kg}\cdot\text{O}_3$  정도라고 보고되고 있다<sup>28, 29</sup>. 이 실험에서는 공기 원료일 때 KI법에 의해 오존 발생량을 측정하여 Fig. 3에 나타내었다.

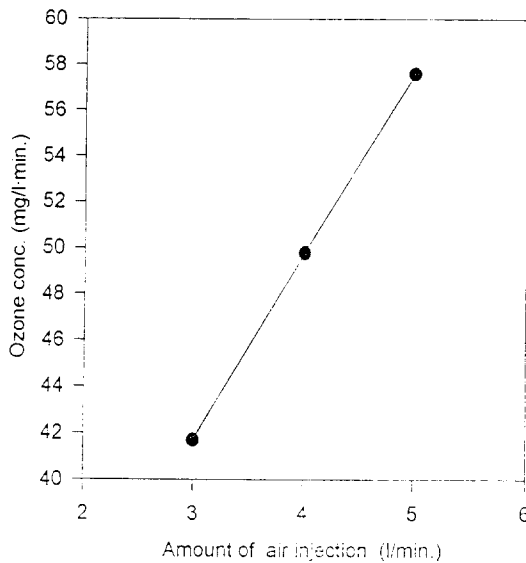


Fig. 3. Relation between the amount of air injection and the volume of generated ozone.

Fig. 3은 공기 소비량을 3, 4, 5 l/min으로 달리 하였을 때 발생한 오존의 양을 나타낸 것이다. 이때 오존 발생량은 실온에서 증류수 속에 잔류하는 오존의 농도를 KI법으로 적정하여 계산한 것으로, 공기 주입량이 증가할수록 오존 발생량도 거의 직선적으로 증가함을 알 수 있다. 이것으로 부터 일정한 조건하에서 발생하는 오존의 생성량은 원료 gas의 농도에 비례함을 알 수 있다.

따라서, 실험에 사용한 오존발생장치에서 공기 주입량에 따라 오존 발생량이 직선적으로 증가하는 것으로 보아, 소정 조건에서 행한 실험에 있어서 발생하는 오존의 양은 재현성이 우수할 것으로 여겨진다.

### 3.2 염료 탈색에 있어서 pH 의존성

오존은 불안정한 화합물이므로 수용액 중에서 빠르게 자기 분해한다. 특히 중성보다 높은 pH 영역에서는, pH의 상승에 따른 분해 속도가 크게 되어, 결국에는 순간적으로 분해된다. 이러한 조건하에서는 잔류 오존의 양은 처리시간에 영향을 받는 것이 아니고, 가스흡수속도 및 평형 농도 등의 자기분해반응에 영향을 받는다<sup>30-33</sup>. 오존의 자기 분해반응은  $2\text{O}_3 \rightarrow 3\text{O}_2$ 로 간단히 나타낼 수 있지만 실제로는 수많은 반응이 관여하고 있다고 생각된다<sup>34-35</sup>.

수용액 중에서의 액성에 따른 용존 오존 농도는 산성 영역으로 갈수록 증가하는데, 이는 산성에서는 오존이 수중에서 안정하여 분자 확산이 자기 분해 속도에 비해 커서 수용액에 흡수되는 오존의 양이 증가하기 때문이며, 알칼리성에서는 오존의 자기 분해 속도가 매우 빠르기 때문에 용존 오존 농도는 감소한다<sup>36</sup>.

Fig. 4~Fig. 9는, 6종의 분산염료를 오존 산화 처리에 의해 탈색시킬 때, 처리액의 pH에 대한 영향을 알아보기 위하여, 각각 1000ml의 증류수에 50mg/l의 농도로 분산시킨 염료 용액을 25°C에서 pH를 3, 5, 7, 9, 11로 각각 조절한 다음, 염액과 오존의 반응시간과 탈색속도와와의 관계를 잔류염료 농도로 나타낸 것이다.

전체적으로 볼 때 모든 염료가 반응초기에 탈색속도가 느리게 나타나는 것처럼 보이지만 이것은 반응기의 오존이 포화상태에 도달하기전 오존과 염료와의 부분반응에 의한 것이므로 포화상태에서의 오존반응은 초기부분을 제외하고 생각하여야 한다.

Hoigne 등<sup>37</sup>에 의하면, 수중에서의 용해성 유기물과 오존의 반응에는 용존하는 오존에 의한 직접 반응과 오존이 분해되어 생성된  $\text{OH}\cdot$  radical과 같은 free radical에 의한 간접 산화 반응이 있으며, 이들 2가지의 반응 경로는 선택성이 다르며 그 생성물도 다른 것으로 알려져있다. 이들 반응은 이론적으로는 동시에 일어나야 하지만, 실제로는 오존 처리 및 처리되는 물의 화학 조성에 따라 어떠한 반응이 우선적으로 일어날 수도 있다.

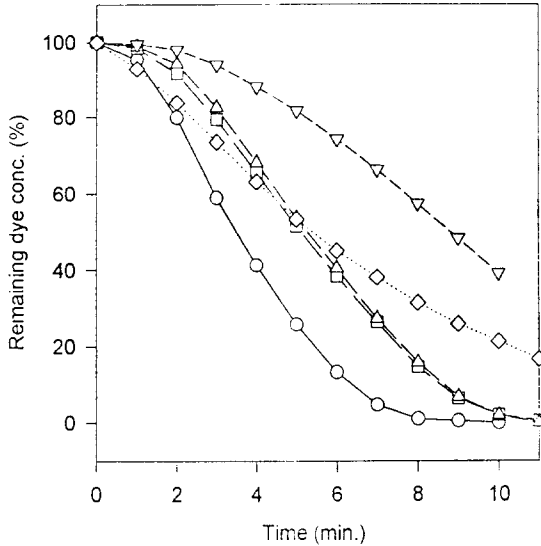


Fig. 4. Effects of pH on remaining dye concentration according to the reaction time at 25°C.

(condition ; dye conc. : 50mg/l dyestuff : Red 60)

-○- : pH 3, -□- : pH 5, -△- : pH 7, -▽- : pH 9, -◇- : pH 11

Fig. 4는, anthraquinone type의 분산염료인 C.I. Disperse Red 60에 대해 처리액의 pH 변화에 따른 처리 시간과 잔류염료농도와의 관계를 나타낸 것이다. 처리 시간이 길어질수록 염료의 색은 점차 옅어지고 있으며, pH가 산성으로 갈수록 특히 pH가 3일 때 색도 저하는 급격한 것을 알 수 있다. 이는 오존이 산성 조건에서는 안정하므로 오존의 자기 분해 속도는 느려지고 이에 따라 수중용존 오존의 농도가 상대적으로 알칼리성에 비해 높아 오존과 직접적으로 반응하는 염료가 많아지게 된다. 또한 오존의 자기 분해에 의해 발생하는 OH· radical을 소비하는 radical 소비 물질이 산성영역에서는 H<sup>+</sup>와의 반응에 의해 거의 존재하지 않기 때문에 OH· radical에 의한 간접반응도 활발하게 일어나는 것으로 추정할 수 있다.

처리액의 pH 변화에 따른 영향에서 pH 7의 조건이 pH 5의 조건에 비해 탈색 속도가 빠른 것은 pH 7에서는 오존이 pH 5에 비해 안정하지 못하기

때문에 분해 속도가 빨라지면서 염료분자와 빠르게 반응하는 것과 동시에, 자기 분해반응도 촉진되므로, 다량 발생한 OH· radical 이 pH 7의 중성에서는 비교적 radical 소비물질과 반응하는 비율이 상대적으로 작기 때문에 오존에 의한 직접 반응과 radical에 의한 간접 반응이 복합적으로 일어나는 것으로 여겨진다. 또한 pH 5와 pH 9의 처리조건에서 나타난 결과가 거의 비슷한 양상을 나타내는 것은 이미 기술한 바와같이 pH 5의 산성에서 오존의 직접 반응에 의한 탈색 반응과 pH 9에서 OH· radical에 의한 간접 반응이 추가된 탈색 반응의 속도가 균형을 이루기 때문이다. pH 11의 경우는 탈색 속도가 무척 느린데 이는 알칼리성에서는 오존이 불안정하여 자기 분해가 너무 빨리 일어나서 미처 소수성의 분산염료 분자를 분해할 만큼 안정하지 못함과 동시에 자기 분해에 의해 발생하는 OH· radical 들이 알칼리에서는 물 속에 녹아 있는 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 같은 radical 소비 물질과 반응하는 비율

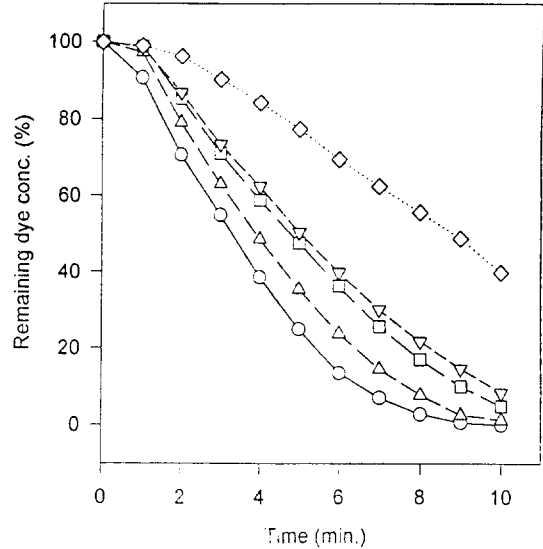


Fig. 5. Effects of pH on remaining dye concentration according to the reaction time at 25°C.

(condition ; dye conc. : 50mg/l dyestuff : Red 343)

-○- : pH 3, -□- : pH 5, -△- : pH 7, -▽- : pH 9, -◇- : pH 11

이 커지기 때문에, 이들과 분해하고자 하는 염료 분자가 경쟁 반응을 하므로 염료 분자에 작용하는 radical은 작아지기 때문이다.

Fig. 5는, monoazo type의 분산염료인 C.I. Disperse Red 343에 대해서 처리액의 pH 변화에 따른 처리 시간과 잔류염료농도와의 관계를 나타낸 것이다. 산성의 처리조건인 pH 3에서는 이미 기술한 바와같이 탈색 속도가 매우 빨라 잔류염료농도가 급격히 감소함을 확인할 수 있다. 또한 pH 5와 pH 7의 처리조건에서 탈색 속도가 비슷한 것은 Fig. 4의 경우와 마찬가지로 오존의 직접 반응에 의한 탈색 속도와 OH· radical 간접 반응에 의한 탈색 속도가 서로 균형을 맞추고 있기 때문인 것으로 여겨지며, pH 9가 pH 11에 비해 탈색 속도가 느린 것은 pH 9에서는 오존이 불안정하기 때문에 용존 오존의 농도가 매우 낮을 뿐만 아니라, OH· radical 이 염료 분자와 수중에 녹아 있는 radical들과 경쟁반응을하여 염료 분자와 반응하는 비율이 감소하기 때문이다. 또한, 상대적으로 pH 11의 경우는 이 염료가 앞의 C.I. Disperse Red 60에 비해 오존과 반응하여 분해되는 속도가 비교적 빨라서 오존의 자기분해가 빨라지는 경우에도 어느 정도 직접반응에 의한 염료분자의 탈색이 일어나고, 또한 오존이 알칼리에서 불안정하기 때문에 빠르게 자기분해가 일어나 이때 다량 발생한 OH· radical 이 처리시간이 증가됨에 따라 지속적으로 염료 분자에 대해 작용하기 때문이다. 또한 염료의 화학구조 자체가 알칼리에 약한 구조를 가지고 있기 때문에 오존에 의한 분해가 일어나기 전에 일부의 염료가 분해되는 것으로 생각된다.

Fig. 6은, anthraquinone type의 분산염료인 C.I. Disperse Blue 73에 대해서 처리액의 pH 변화에 따른 처리 시간과 잔류염료농도와의 관계를 나타낸 것이다. Fig. 6은 pH 3의 처리조건에서 나타낸 결과를 제외하고는 거의 비슷한 탈색 거동을 나타내고 있다. 이는 염료 구조 자체가 친수성기를 많이 가지고 있기 때문에 오존에 의한 직접 반응과 OH· radical에 의한 간접 반응이 쉽게 일어날 수 있는 구조로 오존의 자기 분해 속도에 의한 영향이 비교적 적은 경우라 여겨진다.

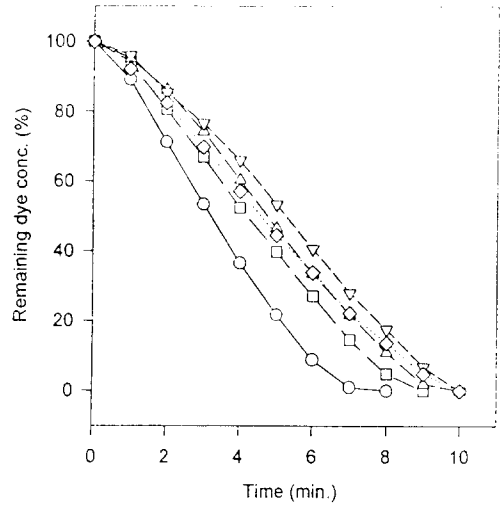


Fig. 6. Effects of pH on remaining dye concentration according to the reaction time at 25°C.

(condition : dye conc. : 50mg/l dyestuff : Blue 73)  
 ○ : pH 3, □ : pH 5, △ : pH 7,  
 ▽ : pH 9, ◇ : pH 11

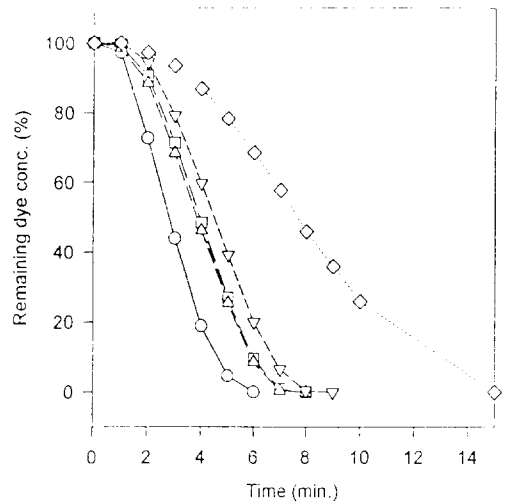


Fig. 7. Effects of pH on remaining dye concentration according to the reaction time at 25°C.

(condition : dye conc. : 50mg/l dyestuff : Blue 79)  
 ○ : pH 3, □ : pH 5, △ : pH 7,  
 ▽ : pH 9, ◇ : pH 11



Fig. 7은, monoazo type의 분산염료인 C.I. Disperse Blue 79에 대해서 처리액의 pH 변화에 따른 처리 시간과 잔류염료농도와의 관계를 나타낸 것이다. Fig. 7을 보면 전술한 바와같이 산성인 pH 3에서 탈색 속도가 가장 빠르며, pH가 낮을수록 탈색 속도가 빠르게 나타난다. 그리고 pH 11에서는 탈색속도가 현저하게 느리게 나타남을 알 수 있다. 이는 사용한 염료의 구조에 오존 직접 반응에 의해서 분해되기 쉬운  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{N}=\text{N}$  등이 많이 존재하고 있기 때문에 오존에 의한 분해가 훨씬 효과적이지만 알칼리에서 오존의 안정성이 감소되어 탈색효과는 크지 않았다.

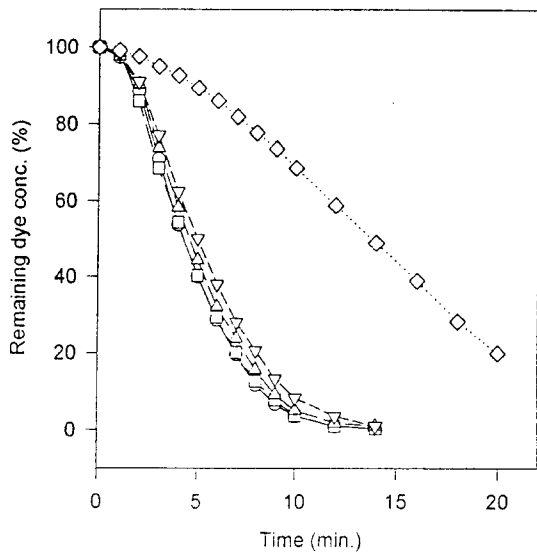


Fig. 8. Effects of pH on remaining dye concentration according to the reaction time at 25°C.

(condition ; dye conc. : 50mg/l dyestuff : Blue 354)

-○- : pH 3, -□- : pH 5, -△- : pH 7, -▽- : pH 9, -◇- : pH 11

Fig. 8은, methine type의 분산염료인 C.I. Disperse Blue 354에 대해서 처리액의 pH 변화에 따른 처리 시간과 잔류염료농도와의 관계를 나타낸 것이다. Fig. 8을 보면 pH 3, 5, 7, 9의 처리조건에서는 거의 비슷한 탈색 속도를 나타내는 것을 알 수 있다. 이는 사용한 염료 구조가 불포화 상태로

존재하는 곳이 많기 때문에 오존의 자기 분해가 비교적 빨리 진행되더라도 잔류하는 오존이 염료 분자와 접촉하면 다른 염료 구조에 비해 처리조건의 pH에 따른 영향을 덜 받기 때문에 비슷한 탈색 속도를 나타낸다. 그러나 pH 11의 경우는 다른 처리조건과는 전혀 다른 결과를 나타내고 있다. 이와같은 결과는 pH 11에서는 용존 오존 농도가 매우 작아서 오존의 직접반응에 의해서는 염료 구조상의 발색단이나 불포화 결합들에 대한 작용이 미미하고, 또한 염료 구조상  $\text{OH} \cdot$  radical 이 작용하기 어려운 구조인 것으로 생각된다.

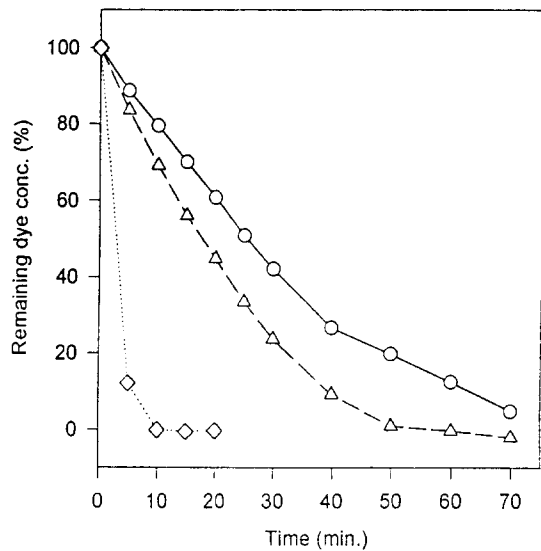


Fig. 9. Effects of pH on remaining dye concentration according to the reaction time at 25°C.

(condition ; dye conc. : 50mg/l dyestuff : Yellow 42)

-○- : pH 3, -□- : pH 5, -△- : pH 7, -▽- : pH 9, -◇- : pH 11

Fig. 9는, nitro type의 분산염료인 C.I. Disperse Yellow 42에 대해서 처리액의 pH 변화에 따른 처리 시간과 잔류염료농도와의 관계를 나타낸 것이다.

Fig. 9를 보면 앞의 경우와는 정반대의 결과를 보여주고 있다. 특히 pH 11의 경우는 탈색 속도가 다른 경우에 비해 현저히 빠르다. 이와같은 결과는 이 염료의 구조(nitro type)가 오존에 의한 직접

반응보다는 radical에 의한 간접 반응에 의해 분해되기가 쉽다는 것을 말한다. 또한 염료 자체가 알칼리에 무척 약하여 오존에 의한 분해가 일어나기 전에 NaOH에 의해서도 염료의 분해가 일어나는 것을 알 수 있으며 또한 오존과의 반응 중에도 마찬가지로 작용하여 전체적인 반응속도가 상당히 빨라지도록 하는 이유가 되고 있다. 전체적으로 볼 때 오존에 의한 탈색의 속도는 다른 구조의 염료와 비교하면 탈색속도가 매우 늦었는데 이는 이 염료 구조적으로 고리를 제외하고는 주쇄상에 불포화 결합이 전혀 없기 때문인 것으로 간주된다.

3.3 오존반응차수

물 속에서 오존의 분해속도에 미치는 pH의 영향에 대한 Onai38)의 연구 결과에 의하면 단일성분의 반응속도식에 기초하여 pH 4.54에서는 오존에 대하여 2차, pH 6.01, 7.03, 8.10에서는 1.5차, pH 9.13에서는 1차의 속도식에 따른다고 하였다.

Fig. 10은 각각 1000ml의 증류수에 50mg/l의 농도로 분산시킨 염료 용액을 25°C, pH 11에서 오존에 의해 산화분해시키고, 염료의 오존 산화 탈색 속도식에 의해 1차 탈색 속도의 일례를 나타낸 것이다. 어느 것이나 양호한 직선관계를 나타내고 있어, 이 반응은 시간 변화로 볼 때 어느 경우나 염료 농도에 대해서는 1차 속도식이 되는 것을 나타내고 있다. 또한 염료의 탈색실험에서 탈색속도가 느린 염료일수록 직선의 기울기가 감소하는 경향을 보임을 알 수 있다.

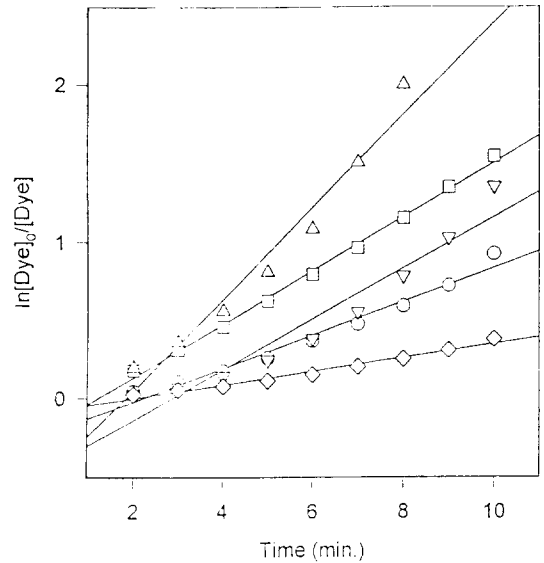


Fig. 10. Pseudo first-order plots for the decoloration of disperse dyes with ozone in aqueous solution at 25°C. Ozone supply : 49.8mg/l · min., Initial conc. of dye : 50mg/l  
 -○- : Red 60, -□- : Red 343,  
 -△- : Blue 73, -▽- : Blue 79,  
 -◇- : Blue 354

오존의 반응 차수를 1차 반응으로 생각하고 대입법에 의해 염료의 반응차수를 구하면 Table 2와 같이 된다.

Table 2를 보면 pH가 산성의 조건이 될수록 반응차수는 커지는 것을 알 수 있으며 (단, Yellow 42 제외), 이와같은 결과는 앞에서 살펴본 염료의 탈

Table 2. The effects of pH on the order of reaction

(condition : temp. 25°C, conc. 50mg/l)

pH	Dye	Order of reaction					
		Red 60	Red 343	Blue 73	Blue 79	Blue 354	Yellow 42
3		0.478	0.523	0.448	0.598	0.308	0.028
5		0.287	0.355	0.406	0.385	0.294	
7		0.400	0.312	0.301	0.402	0.277	0.046
9		0.229	0.088	0.239	0.446	0.237	
11		0.087	0.154	0.267	0.127	0.036	0.120

색 속도에 대한 결과와 같음을 알 수 있다. 반응 차수는 염액의 조건이 달라질 때마다 그 우열이 바뀌지만 대체로 Blue 79의 경우가 가장 반응 차수가 크며, Blue 354의 경우가 가장 반응 차수가 작다. Yellow의 경우 pH 11의 경우를 제외하고는 반응 차수가 매우 작음을 확인 할 수 있다.

### 3. 4. 오존산화처리와 TOC와의 관계

6종의 분산염료를 오존 산화 처리에 의해 탈색 시킬 때, TOC(Total Organic Carbon)의 양에 어떠한 영향을 미치는가를 알아보기 위하여, 각각 1000ml의 증류수에 50mg/l의 농도로 분산시킨 염료 용액을 pH 7, 처리액의 온도 25°C에서, 염액과 오존의 반응시간과 TOC 감소량과의 관계를 Fig. 11과 12에 나타내었다.

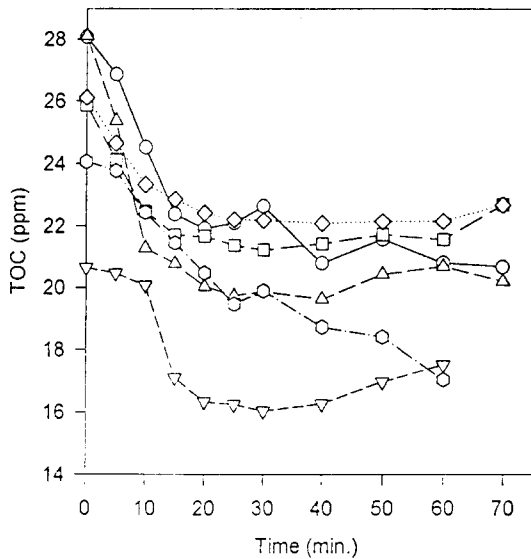


Fig. 11. Relations between TOC and reaction time at 25°C, pH : 7.

- : Red 60, -□- : Red 343,
- △- : Blue 73, -▽- : Blue 79,
- ◇- : Blue 354, -⬡- : Yellow 42

Fig. 11을 보면 사용된 모든 염료는 초기에 TOC 농도가 급격히 감소하다가 처리시간이 경과됨에 따라 그 감소량이 완만하거나 오히려 증가하는 경향을 나타내었다. 이는 분산염료가 수중에서 용

해된 것이 아니라 덩어리 상태로 분산되어 존재하기 때문에 경우에 따라서 TOC 분석기에 주입할 때 용액전체가 균일한 분산상태로 주입되지 못하기 때문에 나타나는 오차라 생각된다. 따라서, 처리 시간이 경과함에 따라 TOC 량이 증가하는 것처럼 보이는 것은 단지 측정기계에 의한 실험오차로 생각할 수 있다. 단, nitro type인 C.I. Disperse Yellow 42 염료의 경우는 처리시간이 경과함에 따라 꾸준히 감소하는 경향을 나타내었다. 즉, 오존에 의한 분해성이 가장 느린 nitro type의 염료는 실험 조건인 처리 시간 60분까지는 계속해서 오존에 의해 분해가 일어나 유기 탄소가 제거됨을 알 수 있다. 이는 오존에 의한 염료 분자의 분해가 느리게 진행되고 염료 구조상에 존재하는 유기탄소 역시 느리게 제거되는것을 의미한다.

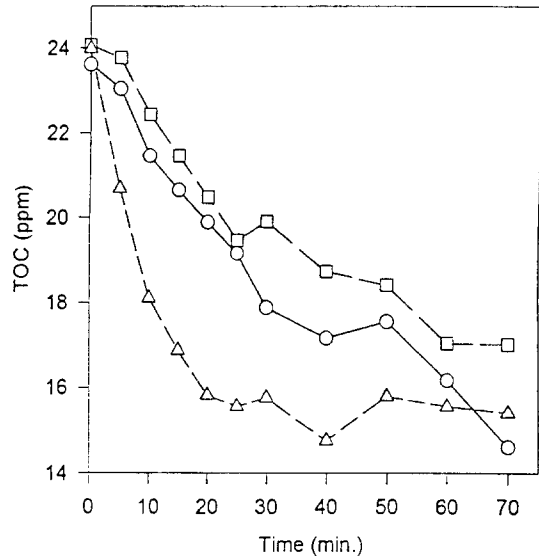


Fig. 12. Relations between TOC and reaction time at 25°C.

(condition : dye conc. : 50mg/l dyes-tuff : Yellow 42)

- : pH 3, -□- : pH 7, -△- : pH 11

Fig. 12는 Yellow 42가 처리액의 pH 변화에 따른 TOC의 농도관계를 나타낸 것이다. 처리액의 pH가 11인 경우에는 초기에 급격하게 TOC가 감소하였으나 처리시간이 경과함에 따라 그 감소량이 크지않았다. 또한 pH 3과 7의 경우는 TOC가 꾸준히

감소하였다. 이와같은 결과는 염료의 탈색 속도는 곧 염료 분자의 분해속도를 나타내기도 하므로 염료의 탈색 속도가 TOC 의 감소 속도와 밀접한 관계가 있음을 보여주고 있다.

전체적으로 볼 때 TOC 양이 비교적 많이 감소한 경우는 Red 60, Blue 73, Yellow 42의 경우였으며, 처리시간에 따라서는 대개 10~20분 사이에서 TOC 감소가 이루어지는 것으로 나타났다. 이는 발색단이 오존산화작용에 의해 공격을 받아 탈색이 일어난 후 비로소 유기 탄소의 제거가 활성화되고 20분 정도가 되면 일정 농도의 오존으로는 분해하기 어려운 구조들이 잔류함으로 해서 오존의 산화작용이 억제되기 때문인 것으로 생각된다.

#### 4. 결 론

산화력이 강한 오존을 사용하여 구조가 다른 여러 분산 염료를 각각의 조건에서 탈색하였을 때 반응 조건에 따른 염료 용액의 탈색거동과 그때의 반응속도 및 TOC 의 변화에 대해 살펴본 결과 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 6종 분산염료의 탈색 속도는 각각의 조건에 따라 차이가 있었으나, C.I. Disperse Blue 79>Blue 73>Red 343>Red 60>Blue 354>Yellow 42의 순서로 진행된다.

2. Yellow 42를 제외한 5종의 분산염료는 처리액의 pH는 3일 경우에 가장 탈색속도가 빠르다.

3. 오존 처리에 의한 TOC의 변화는 10분에서 20분 사이에서 급속하게 감소가 일어나며, 처리시간이 경과해도 큰 변화가 없다. C.I. Disperse Yellow 42의 경우는 탈색 정도에 관계없이 전 시간대에 걸쳐 지속적인 감소가 일어났으나 TOC의 감소는 한계가 있는 것을 확인할 수 있다.

4. TOC의 감소를 위해서는 염료의 색소 성분의 탈색에 필요한 오존에 비해 수배 이상의 오존이 필요한 것을 알 수 있으며, 오존에 의한 TOC의 감소는 한계를 가진다.

#### 감사의 글

이 논문은 1995학년도 영남대학교 학술연구조

성비에 의한 것임을 밝혀두며, 이에 감사드립니다.

#### 參 考 文 獻

- 1) 海賀信好, "오존이용수처리기술", p. 27, 1989.
- 2) 二木 銳雄, 水と廢水, 34, 293(1992).
- 3) R. N. Kinman, "Ozone in water and wastewater Treatment", Ann Arbor Science, chap. VII, pp. 124~130, 1972.
- 4) 松居正樹, 染色工業, 41, 240(1993).
- 5) 宗宮 功, "오존이용의 新技術", pp. 3~5, 1986.
- 6) 宗宮 功, "오존이용의 新技術", pp. 11~12, 1986.
- 7) 海賀信好, "오존이용수처리기술", p. 88, 1989.
- 8) 松居正樹, 染色工業, 41, 239(1993).
- 9) M. Matsui, T. Hibino, K. Shibata Y. Takase, *Am. Dyestuff Reporter*, 72, 35(1983).
- 10) 男成安夫, 日本化學會誌, 1570(1978).
- 11) 男成安夫, 日本化學會誌, 1017(1989).
- 12) 石崎紘三, 日本化學會誌, 1124(1979).
- 13) Y. Onari, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 58, 2526 (1985).
- 14) 男成安夫, 日本化學會誌, 1526(1983).
- 15) 松居正樹, 染色工業, 41, 243, 246(1993).
- 16) M. Matsui, T. Hibino, K. Shibata, Y. Takase, *Am. dyestuff. Rep.*, 72, 40(1983).
- 17) 松居正樹, 森田昌明, 柴田勝喜, 高湘福巳, *日本化學會誌*, 1268(1982).
- 18) D. P. Harnish, H. J. Osborn, B. W. Rossiter, *J. Org. Chem.* 34, 1687(1969).
- 19) G. H. Kerr, O. Meth-Cohn, *J. Chem. Soc.*, 1369(1971)
- 20) 松居正樹, 染色工業, 41, 240(1993).
- 21) 中山繁樹, 田中滿男, 水處理技術, 17, 57(1976).
- 22) H. Barder, J. Hoigen, *Water Research*, 15, 449(1981).
- 23) 佐塚隆一, "오존이용의 新技術", 67(1986).
- 24) M. Matsui, T. Koike, K. Shibata, *J. Soc. Dyers.*

- Colour*, 104, 482(1988).
- 25) M. Matsui, T. Hibino, K. Shibata, *Am. dyestuff. Rep.*, 72, 35(1983).
- 26) 男成妥夫, *日本化學會誌*, 1572(1983).
- 27) 李德秀, “化學反應速度論”, pp. 27~30, 1991.
- 28) N. Tabata, “*High power Density ozonizer, 3rd Int. Symp. on Ozone Technology*”, Paris(1977), International Ozone Institute.
- 29) M. Sreinberg, M. Beller, and J. R. Powell, “*Large scale ozone production in Chemonuclear reactors for water treatment, 1st Int. Symp. on Ozone for water & was tewater treatment*”, p. 10, 1973.
- 30) 堀江正治, 靜野一夫, 武内宏, *用水と廢水*, 15, 59(1973).
- 31) 高橋信行, 香月收, 24, 28(1982).
- 32) 高橋信行, 香月收, 24, 20(1982).
- 33) 高橋信行, 香月收, *일본화학회지*, 9, 486(1981).
- 34) Staehelin, J. and Hoign, *Environmental Science & Technology*, 16, 676(1982).
- 35) Staehelin, J. and Hoign, *Environmental Science & Technology*, 19, 1206(1985).
- 36) 諸岡誠治, 池永善雄, *化學工學論文集*, 4, 377 (1978).
- 37) Hoigen, J. and Bader, H, *OZONE : SCIENCE AND ENGINEERING*, 1, 73(1979).
- 38) 宗宮 功, 安樂幸一, 小林幸夫, 牧 豊, *用水と廢水*, 29, 259(1987).