

오존에 의한 반응성 염료의 탈색에 관한 연구

이문수

배재대학교 자연과학대학 의류학부

A Study on the Decolorization of Reactive Dyes by Using Ozone Treatment

Mun-Soo Lee

Dept. of Clothing & Textiles, Paichai University

염색가공 폐액중의 반응성 염료에 대한 탈색효과를 검토하기 위하여 산화력이 강한 오존을 사용하여 염료의 농도, 처리용액의 pH, 처리용액의 온도조건 등을 변화시켜 가며 오존의 농도와 피로시간에 대한 염료의 탈색과정에 대하여 연구하였다. 오존의 처리 능력은 염료 폐액의 농도가 높아지면 그만큼 오존이 많이 필요하게 되므로 처리 속도도 떨어졌다. 반응성 염료의 탈색 속도는 진한 색상인 blue가 제일 늦었으며 옅은 색상일수록 빠르게 탈색이 진행되었다. 오존의 처리 시간이 경과함에 따라 반응성 염료의 색상은 중간색을 거쳐 무색으로 변하여 색상이 파괴됨을 보였다. 반응성 염료는 색상에 따라 약간의 차이는 있지만 알칼리 영역에서보다는 산성영역에서 더 빠르게 탈색이 진행되었다. 오존처리 온도가 낮을수록 탈색속도가 빠르게 나타났지만 그 차이는 적었다.

We studied on the decoloring efficiency of a dyeing and finishing industrial wastewater containing reactive dyes in the ozone treatment system. The wastewater containing reactive dyes improved the decolorization by the ozone oxidation. In order to determine the optical conditions for ozonation, various operation factors such as initial wastewater concentrations, pH, temperature, and ozone dose were evaluated. Ozone utilization rate was improved in general with the increase of initial concentration of wastewater. And the decolorization speed of reactive dyes was more decreased in deep color of blue series than in light color such as yellow series. The colorization of wastewater containing reactive dyes was changed step by step through middle color depending upon increasing of ozone treated time. The efficiency of decolorization for wastewater was improved with the pH increased and the temperature of ozone treatment system decreased.

Key word : Ozone, Reactive dyes, Decolorization, Industrial wastewater

I. 서 론

최근의 급속한 공업의 발달은 여러면에서 우리

에게 편리함과 편안함을 주는 반면에 환경오염이라는 심각한 문제를 제공하고 있다. 날로 심각해져가는 환경오염 문제는 우리 일상생활과도 아주 밀접한 관계를 가지고 있으며, 많은 사회적 문제를 야기하는 등 현재를 살아가는 모든 사람들에게

큰 관심사로 되어 있다. 이와 같이 산업의 발달과 더불어 발생하는 산업폐기물의 양은 날로 증가하고 있고, 포함되어 있는 오염물질도 다양해져 대기뿐만아니라 수질에 대한 오염이 심각해지고 있는 실정이다.

그 중 섬유산업의 발달에 따라 수요자의 요구에 부응하기 위하여 점차 많은 염색가공제의 사용에 따라 염색가공 공장들이 사용후 배출하는 염색 폐액에는 염료를 비롯한 표백제, 정련제, 조제 등 기타 첨가제 뿐만아니라 다양한 오염 물질이 포함 되어 있다(서말용, 1992). 또한 이러한 오염 물질들은 미생물의 활성화에 저해를 가져올 뿐 아니라 인간에게 유해하기 때문에 폐수처리 시스템에 대하여 많은 관심을 갖게 하고 있다(Wang, 1989). 염색가공 공장으로부터 배출되는 폐수는 주로 활성탄에 의한 흡착, 미생물 처리, membrane, 이온교환수지의 응용 및 전기영동법으로 처리 가능하지만 이러한 처리방법은 염색 폐수의 특성과 경제적인 면등을 고려할 때 그 효과 면에서는 여전히 많은 문제점이 지적되고 있다(김삼수, 1996).

근간 하천수질 기준의 강화에 따라 보다 높은 양질의 처리수를 효과적으로 처리할 수 있는 폐수처리 시설이 요구되고 있는 바, 난분해성 오염물을 안정적으로 처리할 수 있는 폐수처리 기술의 개발이 필요한 실정이다. 그리하여 이를 충족시키기 위해 여러 처리 방법이 개발되고 있으며 난분해성 물질을 처리하는 대표적인 방법으로 오존을 이용하여 처리함으로써 기존의 처리방법의 한계성을 극복할 수 있게 되었다.

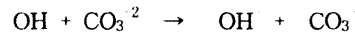
오존은 높은 산화전위를 갖는 강력한 산화제로, 특징적인 분자구조로 인하여 다양한 형태의 유·무기물과 선택적으로 산화 반응을 일으키며, 자기분해 반응에 의해 생성된 OH 라디칼(radical)은 비록 비선택적으로 산화 반응을 일으키지만 오존 분자보다 더 큰 반응성을 지니고 있다. 따라서 오존 처리에 의해 불포화 유기물질과 방향족 화합물들은 저분자 물질로 분해되며, 시안 이온(CN⁻), 철이온(Fe), 망간이온(Mn²⁺) 등의 무기물 이온들도 효과적으로 산화 처리 된다(Roy, 1988).

오존의 물에 대한 용해도는 산소보다 수배-수십배 크지만 온도와 압력에 좌우된다. 실제 상업적으로 생산되는 오존가스의 용해도는 상온상압에서 1-12 mg/L 정도이며 계의 압력이 크고 온도가 낮을수록 용해도가 커진다. 오존은 OH 라디칼을 제외하면 플르오르 다음으로 높은 산화 전위를 갖

는 강력한 산화제로서 오존에 의한 살균, 탈취, 탈색, 유·무기물과의 반응성은 모두 강력한 산화력에 기인된 것이다.

OH 라디칼은 O₃분자에 비해 비선택적으로 반응하나, OH 라디칼 자체의 높은 산화·환원전위에 의해 매우 짧은 시간(10⁻³ sec)에 방향족과 불포화탄화수소 (aromatic hydrocarbons & unsaturated compound), 지방족알코올(aliphatic alcohols) 또는 formic acid 등과 같은 용질과 함께 매우 빠르게 반응한다(김익근, 1991).

오존은 원래 불안정하여 물속에서 자기 분해 반응으로 인하여 산소로 변하는 과정 중 연속적인 산화반응을 일으켜 반응성이 더 큰 종을 생성한다(Hoigne, 1984). 이때 분해는 UV, pH, O₃농도 등에 의해 영향을 받는다. 즉, pH가 증가함에 따라서 오존분해가 가속화되며, 순수한 물에서는 OH⁻이온에 의해 많은 오존 분자들이 분해된다. 그러나 수중의 CO₃²⁻가 OH 라디칼과 반응하여 carbonate 라디칼을 형성하여 안정화되므로 더 이상의 오존분해반응이 일어나지 않게 된다(Glaze, 1987).



따라서 오존은 알칼리도가 높은 곳에서 안정화된다(임재림, 1992).

오존은 물속에서 기질과 직접적으로 반응하지만 어느 한계 pH값 이상에서는 기질과 반응하기에 앞서 자기분해되어 OH라디칼과 같은 중요한 산화제를 형성한다. 따라서 유기물과 오존의 반응은 오존분자의 직접반응과 오존분해반응에 의해 생성된 반응성이 큰 OH 라디칼의 간접반응으로 구분될 수 있다(Gurol & Singer, 1982).

공명구조를 지닌 오존분자는 쌍극자 전자 친화제, 핵친화제로서 작용한다(조 환 등, 1993).

오존을 과량으로 주입할 경우에는 자유라디칼 생성율이 증가하고 이때 유기물과 생성된 자유라디칼의 일차반응으로 인하여 COD가 급속히 감소한다(Hewes and Davison, 1971).

반응성 염료는 1956년 영국 I.C.I 社의 화학기술자 T. Vickerstoff에 의해 발명된 新型의 섬유소 섬유 염색용 염료이다. 이 염료는 섬유소가 갖는 -OH기와 화학반응에 의해 결합되어 염색되므로 이 이름이 붙여졌다. 발색단으로 三塩化 cyanil기를 가지고 있다(김경환, 1990). 모든염료는 그 색을 내기 위하여 발색단을 가지고 있다. 그 발색단은 불포화 화합물 즉 이중, 삼중 결합이 있는

화학 구조를 가지고 있으며, 이 이중결합을 분해하면 염료는 그 색을 잃게 된다. 오존은 염료와 반응하여 발색단의 이중결합을 분해하여 염료의 색을 탈색시키게 된다.

현재 염색공장에서 가장 많이 사용하고 있는 직접, 분산, 산성염료 등은 오존에 의한 탈색 연구가 진행 되어 있지만, 점차 사용량이 늘어나고 있으며 현재도 많은 량을 사용하고 있는 반응성염료에 대한 연구는 거의 없다. 따라서 반응성 염료를 오존으로 탈색하는 연구가 필요하다고 생각된다.

이상과 같이 오존의 우수한 산화력을 이용한 처리방법이 알려지면서 염료 용액에 대한 오존 연구가 많이 이루어지고 있으며, 반응성 염료의 수요

의한 분해성 등을 비교 검토하여 염료용액의 탈색에 관한 최적조건을 확립하고자 한다.

II. 실험

1. 염료 및 시약

본 실험에서 사용한 반응성 염료는 시판되고 있는 염료인 Apollozol blue R, Rifafix red 2 BN, Apolofix yellow XF 4GL을 사용하였다.

기타 사용된 시약은 오존농도측정을 위하여 사용된 potassium indigo trisulfonate (C₁₆H₇N₂O₁₁S₃K₃)는 특급시약을 사용하였으며, 수산화나트륨(NaOH), 황산(H₂SO₄) 등은 1급시약을 사용하였다.

2. 실험장치

1) Ozone 발생기

산소를 원료로 하여 농도 1-10 g/m³의 ozone을 연속적으로 발생시킬 수 있는 ozone generator를 사용하였다. 대략도는 Fig. 1과 같다.

2) 오존 용존조

오존 용존조는 Fig. 2와 같이 $\phi 60$ mm×170 mm의 pyrex glass 원통형 cylinder로 제작하여 사용하였다.

3) 흡광도 측정기

오존 발생기로부터 발생된 오존의 농도와 오존과의 반응으로 인한 염료의 탈색정도를 알아보기 위해서 UV/VIS Spectrophotometer V-500형 (Jasco Co, Ltd. 일본제)을 사용하였다.

3. 실험 방법

1) 오존 농도 측정 방법

수중의 녹아있는 오존의 농도를 측정하기 위하여 indigo에 의한 오존농도 측정방법을 사용하였다(이문수 등, 1996).

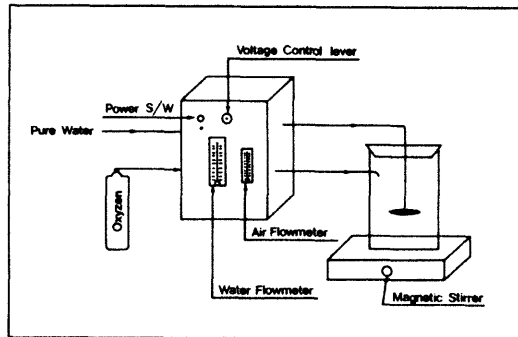


Fig. 1. Scheme of ozone generator.

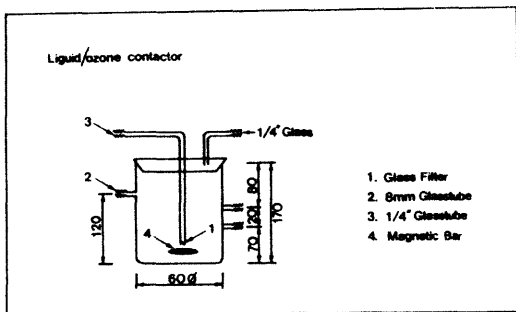


Fig. 2. Liquid/ozone contactor.

가 점차적으로 늘어나는 추세에 맞추어 반응성 염료의 분해와 최적 조건에 대한 연구의 필요성이 요구되고 있는 실정이다. 따라서 본 연구에서는 시판되고 있는 범용의 반응성 염료를 red, blue, yellow의 3가지 색상별로 pH, 온도, 염료의 농도 등의 조건을 변화시켜가며 오존에 처리하였을 때의 오존의

오존농도의 계산은

$$mgO_3 = \frac{100 \times \Delta A}{0.42 \times b \times v}$$

ΔA : Sample과 Blank와의 흡광도 차이

b : Cell의 경로 길이 (cm)

v : Sample의 체적 (ml) = 90 ml

을 사용하여 계산하였다.

2) 흡광도 측정

UV/VIS Spectrophotometer를 사용하여 각각의 측정시료를 채취하여 3 cm cell에 넣고 red계 염료는 230 nm, yellow계 염료는 400 nm, blue계 염료는 600 nm에서 측정하였다.

각 시료의 흡광도의 비율을 알아보기 위하여 흡광도율(percentage of absorbance)을 다음의 식에 의하여 계산하였다.

$$\% \text{ Absorbance} = \frac{A}{B} \times 100$$

단, A ; Absorbance of treated sample
by ozone

B ; Absorbance of non-treated sample
by ozone

3) 색도도 측정

색차계(color and color difference meter; Model TC-8600, Tokyo Denshoku Co.)를 이용하여 X, Y, Z 및 L, a, b 값을 측정하여 염료의 탈색과정에 대하여 측정하였다. 삼자극치 X, Y, Z 값을 이용하여 색을 표현하기 위하여 CIE가 정한 색좌표(chromaticity coordinate)와 색도도(色度圖, chromaticity diagram) (이시우 등, 1995)를 이용하여 색상의 변화를 측정하였다.

$$x = \frac{X}{X+Y+Z}, \quad y = \frac{Y}{X+Y+Z},$$

$$z = \frac{Z}{X+Y+Z} \quad x+y+z=1$$

윗식에서 색상과 채도를 나타내는 색좌표 x, y 값을 x축과 y축으로하여 표현한 2차원적 그림을 색도도라고 하며, 또한 명도는 Y로 표현하므로 색도도에서 나타내면 z축에 해당한다.

일반적으로 전 파장에서 반사율이 100%(형광에 의한 영향이 없이)인 이상적인 흰색일 때를 Y=100으로 보며, 이때 CIE 표준광원 C는 X=98, Z=118을 갖는다.

한편, CIE의 색도도는 매우 불균일한 색채공간으로 올바른 색차를 정의하기가 힘들다. 즉, 색

차는 색채공간에서의 두점사이의 거리를 의미하므로, 불규칙한 색채공간의 경우에는 객관적인 판단 기준이 되지 못한다.

이러한 점을 개선하기 위해서 CIE가 개량한 삼차원적인 CIELAB color space를 이용하여 변색과정을 표시하였다.

$$L^* = 116 \sqrt[3]{\frac{Y}{Y_0}} - 16$$

$$a^* = 500 \left(\sqrt[3]{\frac{X}{X_0}} - \sqrt[3]{\frac{Y}{Y_0}} \right)$$

$$b^* = 200 \left(\sqrt[3]{\frac{Y}{Y_0}} - \sqrt[3]{\frac{Z}{Z_0}} \right)$$

where x_0, y_0, z_0 : The tristimulus values of a reference white.

L^* 값은 0~100까지의 값을 갖는 명도축을 나타내며, 이러한 극좌표들은 색의 속성들(즉, hue, lightness, chroma)과 직접적인 상호관계가 있다.

III. 결과 및 고찰

1. 처리시간에 따른 색상의 변화

오존의 처리시간에 대하여 red, blue, yellow계의 반응성 염료의 탈색과정을 알아보기 위하여 각각의 반응성 염료를 0.5 g/L의 농도로 하고 pH는 7, 온도는 25℃에서, 오존농도를 10 ppm으로 고정하고 처리시간을 5-45분간 처리하여 본 결과, 반응성 염료의 색상이 오존처리 시간이 길어 질수록 오존에 의하여 색상이 파괴되므로 변색되어 중간색으로 변하게 됨을 알 수 있었다. 그 결과를 Table 1에 CIE 값으로 나타내었다. 이를 Fig. 3- Fig. 4에서 나타냈듯이 색도도로 표시하여 색상의 변화를 나타내었다. 여기에서 반응성염료의 색상이 오존과 반응함에 따라 중간색을 거쳐 탈색하는 경향을 보였으며, 색도도의 중심으로 이동하는 것을 경향을 나타내는데 이는 색도도의 중심부분이 무색임을 나타낸다.

오존처리에 의한 색상의 변화를 간단히 적어보면, red의 염료는 오존 처리하기 전의 색상인 빨간색이 진한 흑장미색이었는데 오존처리가 계속되면서 연한 갈색에서 주황 그리고는 아주 연한 노랑이었다가 25분후에는 무색으로 되었다.

Blue계 염료는 남색을 처음에 나타내다가 오존 처

Table 1. CIE value of decolorization for various ozone treated time of reactive dyes

Treat time (min)	Reactive dyes																	
	Red						Blue						Yellow					
	X	Y	Z	L	a	b	X	Y	Z	L	a	b	X	Y	Z	L	a	b
0	31.1	14.8	8.8	38.4	77.5	13.2	3.8	3.1	18.6	17.7	7.0	49.6	54.0	61.6	8.6	78.5	-14.7	48.4
5	51.4	44.5	24.8	66.7	20.9	24.7	20.8	21.7	27.4	46.6	-2.0	2.2	56.0	64.4	23.0	80.3	-13.7	39.2
10	63.3	64.9	55.1	80.6	-0.8	15.8	-	-	-	-	-	-	61.9	64.2	63.6	80.1	-2.4	9.1
15	66.1	68.1	68.1	82.5	-1.2	8.8	41.3	41.4	35.3	64.4	1.9	12.5	-	-	-	-	-	-
20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	64.1	65.8	70.6	81.1	-0.9	5.1
25	65.2	67.1	68.3	81.9	-1.3	7.9	52.1	51.9	41.1	72.0	2.9	16.6	-	-	-	-	-	-
30	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
35	-	-	-	-	-	-	62.8	63.8	59.0	79.8	0.7	12.1	-	-	-	-	-	-
40	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
45	-	-	-	-	-	-	67.00	68.9	72.3	83.0	1.1	6.4	-	-	-	-	-	-

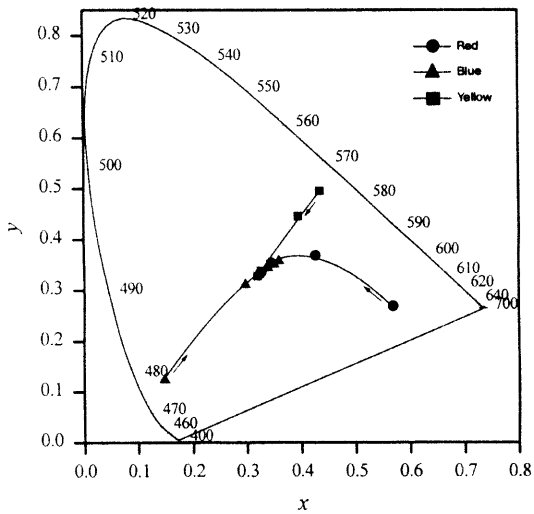


Fig. 3. CIE chromaticity diagram for decolorization of ozone treatment.

리가 계속 될수록 색상은 열어지지만 회갈색으로 변하고 회갈색에서 갈색, 갈색에서 계속 색이 열 어지다가 45분후에는 무색이 되었다.

Yellow계 염료는 처음에서부터 색상이 노란색 에서부터 시작해서 계속 오존처리를 하면서 색의 변화는 없고 계속 연하게 노란색을 띠다가 20분정

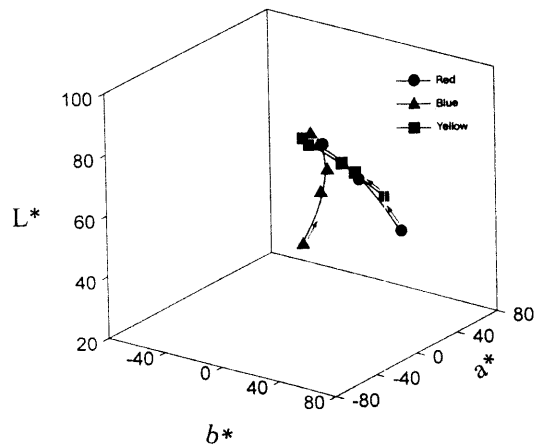


Fig. 4. CIELAB color space diagram for decolori- zation of ozone treatment.

도 부터는 무색이 되었다.

이는 모든 염료가 고유한 색상을 내기 위하여 발색단을 가지고 있으며, 이 발색단은 불포화 화 합물 즉 이중, 삼중 결합이 있는 화학구조로 되어 있다. 그러나 이 이중결합을 오존에 의하여 분해 되므로써 발색단의 이중결합이 끊어져 점차적으로

염료의 고유한 색상을 잃게됨으로써 중간색을 거쳐 무색으로 변색이 되는 것으로 사료된다.

2. 반응성 염료의 색상과 농도에 따른 탈색효과

Fig. 5 - Fig. 7에서 볼 수 있듯이 반응성 염료의 농도가 0.5 g/L, 1.0 g/L 일 때 오존의 처리에 의하여 흡광도가 0.01이하 즉 무색으로 변색되는 시간을 측정하여 본 결과 yellow, red, blue 순으로 빨리 탈색됨을 알 수 있었다.

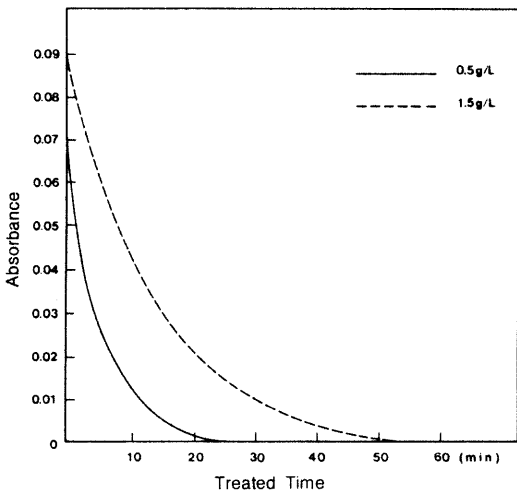


Fig. 5. The decoloring efficiency for various concentration of reactive dyes by using ozone (Yellow series).

또한 염료농도가 1.0 g/L 일때가 0.5 g/L일 때 보다 2배 정도 오존 처리시간이 많이 걸림을 볼 수 있으며 이는 농도가 짙으면 짙을수록 탈색에 관여하는 오존의 양이 많이 필요함을 나타내었으며 같은 시간에 농도가 짙은 색상을 탈색하기 위하여는 고 농도의 오존이 필요함을 알 수 있었다.

이것은 색이 진한 염료일수록 또 염료의 농도가 많을수록 더 많은 발색단의 이중 결합이 존재하므로 이것을 분해하는데 그만큼의 오존이 더 필요하게 되고 따라서 더 많은 처리 시간이 필요로 하게 된다. 흡광도가 0에 가까워질수록 흡광도의 감소가 둔화 되는데 이것은 염료의 탈색이 진행됨에 따라 분해하여야 할 오존의 농도가 낮아지고 이에 따라서 오존과 염료간의 충돌도 희박해져 처음 흡광도의 감소율보다 현저히 둔화 됨을 알 수 있었다.

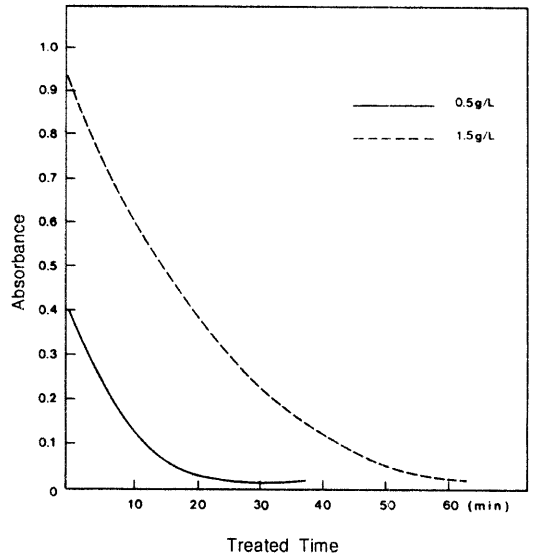


Fig. 6. The decoloring efficiency for various concentration of reactive dyes by using ozone (Red series).

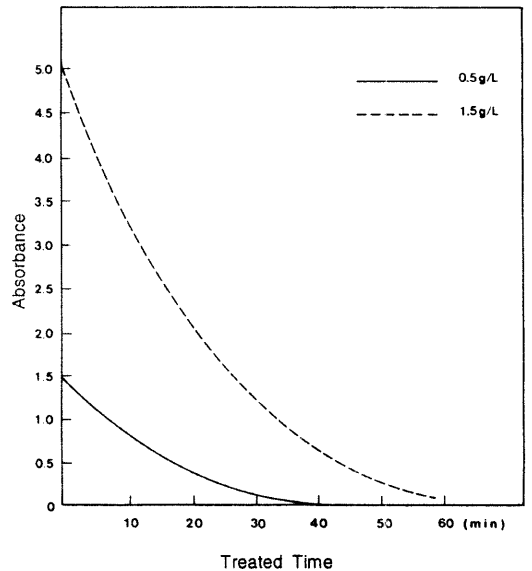


Fig. 7. The decoloring efficiency for various concentration of reactive dyes by using ozone (Blue series).

3. pH의 변화에 따른 반응성 염료의 탈색효과

0.5 g/L의 농도의 반응성 염료를 25℃에서 pH를

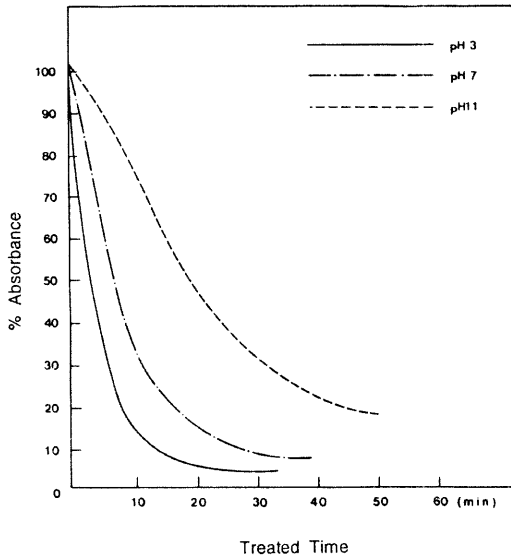


Fig. 8. The decoloring efficiency for various pH of reactive dyes by using ozone (Yellow series).

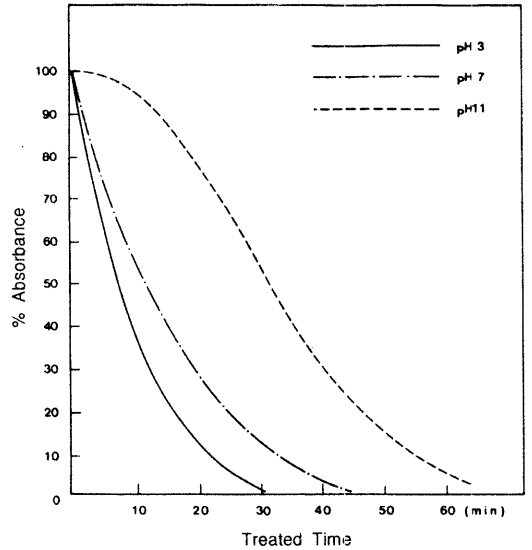


Fig. 10. The decoloring efficiency for various pH of reactive dyes by using ozone (Blue series).

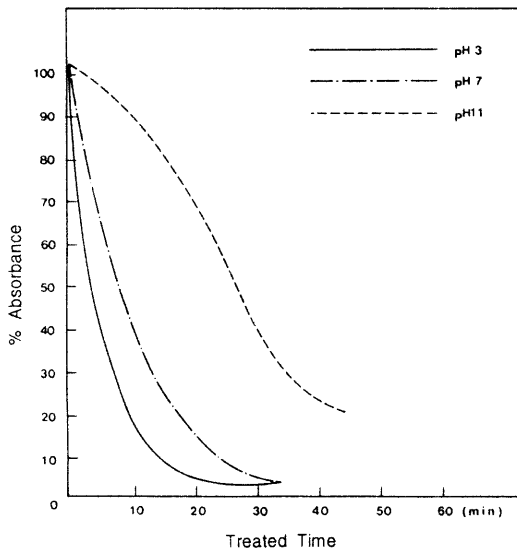


Fig. 9. The decoloring efficiency for various pH of reactive dyes by using ozone (Red series).

3, 7, 11으로 변화시켰을 때의 pH의 영향에 대하여 알아보았다. 그 결과는 Fig. 8, Fig. 9, Fig. 10에서 알 수 있듯이 세가지 색상 모두 산성 영역인 pH가 3에서 가장 빠르게 반응하였고, pH가 11일 때에 가장 늦게 반응하였다.

이는 오존이 산성 조건에서는 안정하므로 오존의 자기 분해속도는 느려지고 이에 따라 수중용존 오존의 농도가 상대적으로 알칼리성에 비해 높아 염료와 직접적으로 반응하는 오존이 많아지게 된다. 또한 radical에 의한 간접반응도 일어나리라 예상되므로 결과적으로 이와같은 현상이 나타나는 것으로 추정할 수 있다.

알칼리에서는 오존이 불안정하여 자기 분해가 너무 빨리 일어나므로 미처 반응성염료 분자를 분해할 만큼 안정하지 못함과 동시에 자기 분해에 의해 발생하는 OH radical들이 알칼리에서는 물속에 녹아 있는 radical 소비 물질과 반응하는 비율이 커지므로 이들과 분해하고자 하는 염료분자가 경쟁 반응을 하므로써 염료 분자에 작용하는 radical은 작아지기 때문이라 추정된다.

4. 온도의 변화에 따른 반응성 염료의 탈색효과

농도가 0.5 g/L인 blue 색상의 반응성 염료에 대하여 pH 7에서의 오존처리 용액의 온도를 5, 15, 25, 30℃로 변화시켜 가면서 염료가 탈색되어지는 반응속도의 차이를 알아 보았다.

그 결과는 Fig. 12에서 보는 바와 같이 온도가 낮을수록 탈색효과가 우수한 것을 알 수 있었다. 그 이유는 Fig. 11에 나타난 바와 같이 오존의 용존되는 양이 온도가 올라 갈수록 적어지는 것에서

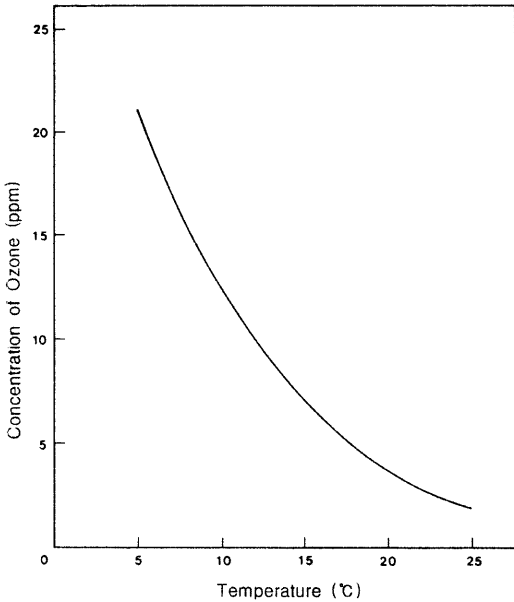


Fig. 11. The temperature efficiency of ozone concentration for liquid/ozone solution

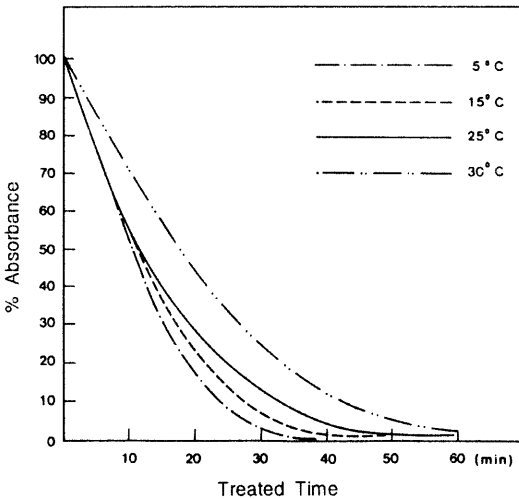


Fig. 12 The decoloring efficiency of reactive dyes for various temperature of liquid/ozone solution (Blue series, 0.5 g/L, pH 7).

볼 수 있듯이 오존처리수에 녹아 있는 오존의 양이 적어질 뿐만 아니라 온도가 높아질수록 오존의 자기 분해가 빠르게 일어나기 때문일 것으로 추측할 수 있다. 한편, 온도의 차이에 따른 탈색효과의 차이는 pH의 영향보다는 덜 받는 것으로 나타나는

데 그 이유는 자기 분해되는 오존에서 OH radical을 생성하여 선택적이지는 않지만 오존보다 더 반응성이 크므로 이것들에 의해 온도의 의한 영향은 그만큼 덜 받는 것으로 사료된다.

IV. 결 론

염색 폐액중의 반응성 염료에 대한 탈색효과를 검토하기 위하여 산화력이 강한 오존을 사용하여 염료의 농도, 처리용액의 pH, 처리용액의 온도의 조건을 변화시켜 가며 오존의 농도와 피로시간에 대한 염료의 탈색과정에 대하여 검토하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

- 1) 반응성 염료의 탈색 속도는 진한 색상인 blue가 제일 늦었으며 옅은 색상일수록 빠르게 탈색이 진행되었다.
- 2) 염료의 농도가 높아지면 그만큼 오존이 많이 필요하게 되어 탈색 속도도 늦어졌다.
- 3) 오존의 처리 시간이 진행됨에 따라 반응성 염료의 색상은 중간색을 거쳐 무색으로 색상이 파괴됨을 보였다.
- 4) 반응성 염료는 색상에 따라 약간의 차이는 있지만 알칼리 영역에서보다는 산성영역에서 더 빠르게 탈색이 진행되었다.
- 5) 오존처리 온도가 낮을수록 탈색속도가 빠르게 나타났지만 그 차이는 적었다.

감사의 글

본 연구의 실험을 도와준 의류학과 오병길군, 이민숙씨, 이주희씨에게 감사드립니다. 본 논문은 1996학년도 배재대학교 교내 학술연구비 지원에 의하여 수행된 것임.

V. 인용 문헌

김경환. 1990. 염색학-이론과 공예염색-. 學文社.
 김삼수 외 5인. 1996. Ozone 산화처리에 의한 분산염료의 분해성 및 최적처리조건에 관한 연구. 한국염색학회지. 8: 43-55.
 김익곤. 1991. 환경산업 분야에서의 오존 이용기술. 화학공업과 기술. 9(1) : 8-17.
 서말용. 1992. 오존을 이용한 면직물의 표백에 관

- 한 연구. 영남대학교 대학원 석사학위 논문.
- 이문수의 4인. 1996. 오존을 이용한 천연직물소재의 표백성 향상에 관한 연구. 충남대학교 공과대학 국책사업 보고서. 94-G-3 : 1-82.
- 이시우 외 4인. 1995. CIE색 분류법에 의한 Color CRT의 응용(II) -표준염색포와 CRT의 이론적 칼라매칭-. 한국섬유공학회지. 32(12): 1197-1204.
- 임재림. 1992. 난분해성 산업폐수의 오존처리에 의한 생분해성 향상. 한국과학기술원 석사학위논문.
- 조환 외 7인. 1993. 오존을 이용한 면직물의 표백에 관한 연구. 한국염색가공학회지. 5(4): 49-59.
- Bollyky, L.J. 1989. Ozone in wastewater treatment and industrial application. *Proceeding of Nineth Ozone World Congress*. 2: 186-202.
- Glaze, W.H. 1987. Drinking water treatment with ozone. *Environ. Sci. Technol.*, 21(3): 214-230.
- Gurol, M.D. and Singer, P.C. 1982. Kinetics of ozone decomposition : A dynamic approach. *Environ. Sci. Technol.*, 16(7) : 377-383.
- sHewes, C.G., and Davison, R.R. 1971. Kinetics of ozone decomposition and reaction with organic in water. *AICHE*, 17(1): 141-147.
- Hoigne, J. 1984. Rate constants of reaction of ozone with organic and inorganic compounds in water dissociating organic compounds. *Wat. Res.*, 18: 185-194.
- Roy, D. 1988. Uses of Ozone in drinking water treatment. *AWWA*. (2): 44-56.
- Wang, Yi-Tin. 1989. Effects of preozonation on the methanogenic toxicity of 5-dichlorophenol. *Ozone Sci. Eng.*, 4 : 170-194.
-