

# Methylene Blue의 오존(O<sub>3</sub>) 산화반응에 관한 연구

이철규<sup>†</sup> · 김문찬

청주대학교 이공대학 환경학부  
(2004년 12월 15일 접수, 2005년 4월 11일 채택)

## A study of Ozone Oxidation of Methylene Blue

Cheal-Gyu Lee<sup>†</sup> and Moon-Chan Kim

Department of Environmental Engineering, Chongju University, Chongju 360-764, Korea  
(Received December 15, 2004; accepted April 11, 2005)

본 연구에서는 methylene blue의 오존 산화하는 동안 BOD, COD, TOC, 흡광도 그리고 탈색 비율을 분석하였으며, 오존산화반응은 methylene blue가 충전되어 있는 원형모양의 반응기에서 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다. 탈색도는 최대파장( $\lambda_{max}$ , 660 nm)에서 흡광도를 측정하였다. 오존농도는  $50 \pm 10$  mg/L를 사용하였으며 40 min 후 거의 오존산화반응이 끝났다. 그 결과로 30 °C에서 오존산화 반응 후 TOC/TOC<sub>0</sub> 비율은 83.8%로 나타났고, COD는 초기값보다 44.0% 감소하였다. 그리고 BOD<sub>5</sub>/COD 비율은 64.2%에서 90.8%로 오존산화 반응 후 생분해도가 증가하는 것으로 나타났다. 반응속도상수는  $3.30 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ 로 나타났으며, 활성화 에너지는  $3.01 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ 로 나타났다.

In this study treatment efficiencies of methylene blue were evaluated in term of BOD, COD, TOC, absorbance and initial decolorization rates. Ozonation of the dye in distilled water was performed in a laboratory scale cylindrical batch reactor. The decolorization process of methylene blue was carried out by bubbling ozone at the bottom of a bubble column reactor containing the dye solution. Decolorization, determined by measuring the light absorbance at the maximum wavelength in the ( $\lambda_{max}$ , 660 nm), was almost complete after 40 min with an ozone concentration of  $50 \pm 10$  mg/L. The TOC/TOC<sub>0</sub> ratio after ozonation was about 83.8%, the COD was diminished to 44.0% of the initial value. The BOD<sub>5</sub>/COD ratio was increased from 64.2% to about 90.8%, indicating an enhancement of biodegradable compounds in the ozonated solutions. The pseudo first-order rate constants of the ozonation was  $3.30 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$  and the activation energy was  $3.01 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  at 30 °C.

**Keywords:** ozone, ozonation, methylene blue

### 1. 서 론

세계적으로 염료 총생산의 15%가 염색 과정에서 유실되고 색도를 가진 염색 폐수가 생태계에 방출되어 커다란 심미적 오염과 부영양화 등 수생태계의 변화를 일으킨다. 국제 환경기준(ISO1401, October 1996)을 계기로 환경기준이 더욱 엄격해짐에 따라 흡착 등 염료 오염 물질 제거를 위한 물리적인 처리법과 미생물 분해와 같은 생물학적 처리법, 염소화 및 오존 산화와 같은 화학적 처리법의 발달이 활기를 띠게 되었다.

Mishra G. 등은 염색 공정에서 직물에 염착되지 않은 과잉의 염료가 다양하게 배출되고 염색폐수 중에 치환된 방향족 핵종을 포함하는 복잡한 유기화합물이 존재하기 때문에 염료 성분이 빛과 미생물 분해에 대한 안정성을 나타내며 전통적인 방법으로 처리가 매우 어렵고 섬유 염료폐수와 염료제조폐수의 문제점 중 가장 중요한 것은 염료의

색도 제거라고 발표하였다[1,2].

염료에서 발생하는 폐수의 색도는 흡착, 화학적 응집과 같은 물리적 처리기술로 처리하기가 어렵고 특히 고농도 염료의 경우는 매우 어렵다. 이러한 물리적 처리 외에 오존, 염소, 차아염소산, 과산화수소, 과망간산칼륨 등의 산화제가 염료 색도를 파괴, 무색의 용액으로 처리하는데 사용되며, 파쇄된 부산물은 전통적인 생물학적 처리 공정에 의해 제거된다[3].

오존은 약 80년 전부터 수처리에 응용되기 시작하였으며, THM 생성억제, 맛 개선효과 및 생물학적 활성도 증대효과 등의 장점이 있어 최근 상수처리시에 사용이 점차 증대되는 추세이다. 우리나라는 부산 화명 정수처리장에서 약 60만톤 규모의 정수처리공정에 오존을 이용하고 있다[4].

오존은 분자 선택성과 분해속도가 우수하며 무기물질과 유기물질을 최고의 산화상태로 산화시킬 수 있고, 분해속도는 pH, 온도, 오존 농도에 영향을 받으며, 물에 용해된 유기물과 직접적인 오존 공격이나 간접적인 유리 라디칼 공격을 통하여 반응한다.

<sup>†</sup> 주 저자(e-mail: cglee@cju.ac.kr)

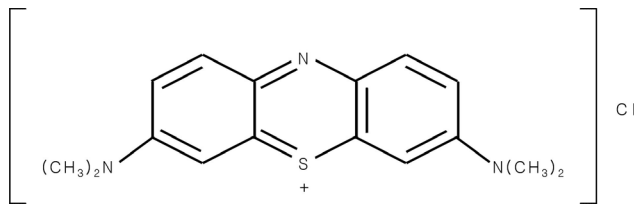


Figure 1. Molecular structure of methylene blue.

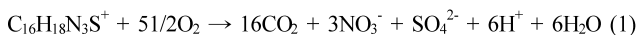
Bowers 등은 염소, 과산화수소, 과망간산칼륨 그리고 오존 등의 산화제 연구를 통하여 오존은 조건이 적절하다면 일반적으로 염료를 무독성의 물질로 분해하여 이산화탄소나 물로 전환시키며 과잉의 오존은 다른 산화제와는 달리 빠른 시간 내에 무해한 산소로 분해됨을 발표하였다[5].

Michelsen 등에 의하면 오존 산화반응은 처리 유출수의 화학적 슬러지가 발생되지 않고 한 단계로 색깔 제거와 유기물을 제거할 수 있으며 적은 설치공간으로 현장에 쉽게 설치할 수 있고 현장에 과산화수소나 다른 화학 약품의 저장을 하지 않기 때문에 위험성이 적어 쉽게 운전 조작이 가능하고 또한 모든 잔류 오존은 산소와 물로 쉽게 분해되는 것으로 나타났다[6].

본 연구에서는 염기성 염료인 methylene blue 염료를 선택하여 염색폐수를 제조하였고 methylene blue와 오존이 산화 반응하여 발생하는 염료의 색도 및 pH, BOD, COD, TOC 등의 농도변화에 대하여 연구하고 염료의 흡광도 변화를 바탕으로 반응속도론적 연구를 수행하였다.

### 1.1. Methylene Blue의 기본 골격구조와 산소의 산화반응

Methylene blue는 냄새가 없는 진한 녹색의 결정으로, 분자량 373.90이다. 물, 에탄올, 클로로포름에 잘 녹아 청색 용액이 되나, 에테르에는 녹지 않는다. Methylene blue 분자 구조식을 Figure 1에 나타내었고 methylene blue가 이론적으로 산소에 의해 완전히 산화된 반응식을 식 (1)에 나타내었다. 그러나 오존에 의한 methylene blue의 완전한 산화 반응식에는 methylene blue의 기본 골격 분자구조와 음이온인 Cl<sup>-</sup>가 오존분자와 반응하거나 오존이 분해되어 생성된 산소 분자가 매우 복잡한 반응을 일으켜 다양한 분해 물질을 생성할 것으로 예측할 수 있다.



그리고 오존 산화반응 실험에 사용된 염료 분자의 화학적 특성과 실험값을 Table 1에 나타내었다.

### 1.2. 오존 산화반응에 따른 Methylene Blue의 성분변화

오존의 산화포텐셜(2.07 volts)은 염소보다 1.52 더 높다. 오존은 산화능이 높기 때문에 거의 대부분의 유기 화합물을 분해할 수 있다. 그 오존의 산화능은 제3 또는 발생기 산소로부터 유도된 것이다. 오존과 수산화 라디칼 수용액상에서 생성된 하이드록실 라디칼은 방향족 고리를 파괴시키는 능력을 가지고 있다.

전형적으로 오존 산화반응은 드물게 완전히 CO<sub>2</sub>나 H<sub>2</sub>O로 무기물을 생성한다. 그러나 생성물 분자 내 많은 탄소 위치로 산소가 도입된 유기산 알데히드, 케톤과 같은 부분적인 산화 생성물을 생성하기도 한다.

이론적으로 오존은 분자 선택성과 분해속도에 의존하여 무기물질

Table 1. The Characteristics of Methylene Blue

M. W.	373.90 (AU)
$\lambda_{max}$	660 nm
C <sub>MB</sub>	$2.50 \times 10^{-5}$ mol/L
BOD	14.1 mg/L
COD	21.9 mg/L
TOC	23.8 ppm
BOD <sub>5</sub> /COD	64.2%

과 유기물질을 최고의 산화상태로 산화시킬 수 있다. 오존의 분해 속도는 pH, 온도, 그리고 오존농도 등에 영향을 받는다. 오존은 물에 용해된 유기물과 직접적인 오존 공격이나 간접적인 유리 라디칼 공격을 통하여 반응한다.

하이드록실 라디칼은 수용액상에서 오존분해에 의해 생성된다. 그리고 특별히 높은 pH에서 하이드록실 이온에 의해 촉매 반응을 하거나 포름산과 같은 분해 촉진 특성을 가지는 오존의 중간 생성물이다. 낮은 pH에서 분자 오존에 의한 산화반응의 우수성은 이미 알려져 있다. 더욱이 약간의 임계 pH 수준 이상에서 하이드록실 라디칼은 우수한 산화종이다. 수용액상의 다른 화학 조성에서는 다른 임계 pH를 가질 것이다. 또 오존 처리 과정에서 염료는 발색단의 산화성 파괴에 의하여 색깔을 잃는다. 탄소-탄소 이중 결합과 다른 작용기의 파괴는 높은 전자 밀도를 가지고 가시광선 영역 밖으로 분자의 흡수 스펙트럼을 이동시킨다[7].

### 1.3. Methylene Blue의 오존 산화반응 속도론

#### 1.3.1. 오존 농도와 염료의 산화속도

초기 염료 농도에 오존을 주입하여 오존 산화 반응이 일어나면 시간변화에 따라 염료의 농도 변화를 UV spectrum 상에 나타나는  $\lambda_{max}$ 의 흡광도를 측정하여 결정할 수 있다. 오존 산화반응에서 초기 염료 농도가 변화되는 시간은 염료농도가 증가함에 따라 증가한다.

$$t_D = mc \quad (2)$$

여기서  $t_D$ 는 염료탈색시간(min),  $m$ 은 상수, 그리고  $c$ 는 초기 염료농도(mg/L)이다. 주입되는 오존농도가 증가하면 염료제거의 속도는 증가한다. 오존농도가 증가함에 따라 탈색시간이 선형적으로 감소하는 결과는 질량 전달 이론과 일치한다[8].

이 이론에 따르면 전달되는 오존 농도가 증가함에 따라 염료 용액으로 전달되는 전달 오존의 원동력이 증가하여 용액의 농도가 증가하고 염료산화의 속도가 증가한다. 탈색화 시간은 탈색시간이 최저에 도달 할 때까지는 기체 유량이 증가하면 감소하고 그 다음은 기체 유량을 더 증가시켜도 탈색화 시간은 증가하였다. 가스 유량( $V_g$ ) 증가에 따른 탈색시간의 초기 감소는 오존 기포에서 액체상으로의 질량전달 속도의 증가에 기인한다. 결과적으로 상승하는 기체에 의해 발생된 와류는 기포를 두고 있는 확산층 두께를 감소시킨다. 기체 포획은 식 (3)에 따라 증가한다[9].

$$\varepsilon \propto (V_g)^n \quad (3)$$

가스 포획의 증가는 기체액체 접촉면적을 증가시키고 기체 기포에서 용액으로 오존의 질량전달속도를 증가시킨다. 최저 탈색시간에 다

다른 후에 가스 유량 증가에 따라 탈색시간이 증가하는 것은 기포 체제에서 기포 충돌과 합체의 결과로 큰 기포를 형성하기 시작하는 불균질 체제에 기인하는 것이다. 큰 기포의 생성은 가스액체 접촉면을 매우 감소시키고 기체상에서 액상으로 오존전달 속도의 오존 전달속도를 감소시킨다. 결과적으로 용액속의 오존 농도가 감소하면 염료의 산화속도가 감소한다. 즉 액상전달상수가 기체상에서 액상으로 질량전달속도를 조절한다고 추정할 수 있다. 이러한 가정은 수용액상에서 O<sub>3</sub>의 낮은 용해도에 의해 입증되었다[10].

1.3.2. 오존 산화반응의 반응속도

일반적으로 오존 산화반응 경로는 오존에 의한 직접산화와 OH·에 의한 라디칼 산화가 포함되어 있다. 산성 조건에서 직접 산화반응은 더 선택적이고 우세하며 염기성 조건에서 라디칼 산화반응은 선택적이고 더 우세하다. 오존 분자보다 하이드록실 라디칼의 산화 전위가 높기 때문에 직접산화가 라디칼 산화보다 더 느리다.

오존 산화반응의 반응속도는 O<sub>sat</sub>가 도달한 후에 결정하였다. 여기서 용액상에서 오존의 농도는 일정하기 때문에 기체 상태에서 액상으로의 오존 전달 저항은 중요하지 않다. 이 경우 오존 소비 속도는 단지 용적내에서 화학 반응속도에 의해 측정하였다. 오존 산화 능력은 분자 오존이나 하이드록실 유리라디칼로 부터 발생되기 때문에 염료 소멸속도는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$-\frac{d[D]}{dt} = k_O[D][O_3] + k_{OH\cdot}[D][OH\cdot] \quad (4)$$

여기서 [D]는 용액중의 염료농도, [O<sub>3</sub>]와 [OH·]은 오존과 하이드록실라디칼, k<sub>O</sub>와 k<sub>OH·</sub>는 각각 속도 상수이다. 오존을 충분히 주입하고 용액중의 하이드록실 유리라디칼과 오존 농도는 정상상태가 되면 식 (4)는 유사1차반응인 식 (5)로 정리할 수 있다. 여기서 k는 전체 또는 유사1차반응 상수이다.

$$-\frac{d[D]}{dt} = -(k_O[O_3] + k_{OH\cdot}[OH\cdot])[D] = -k[D] \quad (5)$$

1.3.3. 속도상수의 결정

Methylene blue의 오존분해 속도상수를 결정하기 위하여 시간변화에 따른 최대흡수파장(λ<sub>max</sub>) 660 nm의 흡광도를 측정하고, 식 (6)에 의하여 최소자승법으로 속도상수를 구하였다. Figure 9에 오존의 분해 시간에 대한 log absorbance를 도시하여 나타내었다.

$$\log[A] - \log[A_0] = \frac{-kt}{2.303} \quad (6)$$

여기서, t는 methylene blue 염료와 오존의 반응시간(min)이고 A는 시간 t에서 잔존하는 methylene blue의 흡광도를 나타내며 A<sub>0</sub>는 최초 methylene blue의 흡광도를 나타낸다.

2. 실험

2.1. 실험 장치

Methylene blue의 오존 산화반응 실험 장치를 Figure 2에 나타내었다. 실린더에서 나온 산소는 오존발생기(대화 Engineering Co. DXO-5)로 유입되며, 전기방전(코로나효과)에 의해 오존이 생성된다. 생성된 오존은 오존 분석기(Skei Electronics Co. SOZ-6324)로 유입시켜 오존

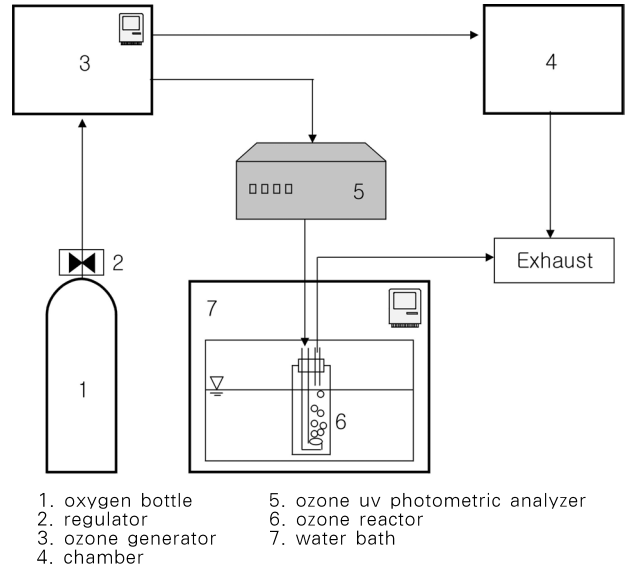


Figure 2. Schematic diagram of ozonation.

농도를 측정하여 오존 농도를 제어하였다. 오존분석기를 통과한 가스는 methylene blue가 충전되어 있는 반응기로 유입된다. 반응기는 내경이 5 cm, 높이가 20 cm이며 용량은 200 mL의 원통형으로 유리를 사용하여 제작하였다. 반응기는 항온조(Autonics Co. Tz4st) 내에 위치시켜 반응온도를 정밀하게 제어하였다. 반응기를 통과한 가스는 배기 후드로 배출시키며 모든 실험은 반응온도 20±0.1 °C, 30±0.1 °C, 40±0.1 °C 및 오존 농도 50 ppm 범위에서 수행하였다. 반응 후 염료의 성분농도 변화를 측정하기 위하여 UV 측정기는 Shimadzu Co. UV-2140을 사용하였으며, pH 측정기는 Orion Co. 410A<sup>+</sup>를 사용하여 측정하였다. 그리고 TOC 측정기는 Shimadzu Co. TOC 5000A를 사용하여 측정하였다.

2.2. 실험 방법

2.2.1. 오존 산화반응

본 실험에 사용된 염료인 methylene blue SHINYO Pure Chemicals Co., Ltd. 제품을 초기 농도 2.50×10<sup>-5</sup> M 용액으로 실험을 수행하였다. 그리고 99% 이상의 순도를 가지는 산소를 사용하여 발생시킨 오존의 농도는 50 ppm, 유량은 2 L/min 조건에서 실험을 수행하였다. 시료를 20 °C, 30 °C 그리고 40 °C에서 각각 10 min, 20 min, 30 min, 40 min 간격으로 시행하였으며, 오존화 반응 후 흡광도 및 pH, BOD, COD, TOC의 성분 변화를 측정하였고, 시간 변화에 따른 흡광도 변화로부터 속도상수를 구하고 활성화 파라미터를 계산하였다.

2.2.2. 반응 후 시료 성분농도 분석

(1) pH

pH 측정기는 Orion Co. 410A<sup>+</sup>를 사용하여 측정하였다.

(2) BOD

시료 적당량을 넣은 후 BOD용 희석수 또는 식중 희석수로 희석배율에 맞는 눈금의 높이까지 채운다. 공기가 갇히지 않게 조심하면서 2개의 BOD 병에 완전히 채운다 한 병은 마개를 닫아 물을 마개를 밀봉하여 BOD용 배양기에 넣고 20 °C 어두운 곳에서 5일간 배양하였다. 나머지 한 병은 15 min간 방치한 후 시료 자체의 용존 산소를 측

정하였다. 5일간 저장 한 다음 산소의 소비량이 40~70% 범위의 희석검액을 선택하여 처음의 용존산소량과 5일간 배양한 다음 남아 있는 용존산소량의 차를 이용하여 BOD를 계산하였다.

### (3) COD

실험을 위해 염료 분석에 사용된 수질오염분석방법은 COD<sub>Mn</sub> (chemical oxygen demand)으로 standard method에 따른 분석으로 실험하였다. COD<sub>Mn</sub>의 실험 측정원리는 시료를 황산산성으로 하여 KMnO<sub>4</sub>을 일정량 과량으로 넣고 30 min간 수욕상에서 가열 반응시킨 다음, 소비된 KMnO<sub>4</sub>으로부터 이에 상당하는 산소의 양을 측정하는 방법이다. 시간별로 채취한 시료 중 적당량을 COD Bottle에 취한 후, 물을 가한 후 황산과 AgSO<sub>4</sub>을 가하고 흔들어 수분간 방치한 후, 0.025 N KMnO<sub>4</sub> 넣은 후 수욕상에서 30 min간 가열시켰다. 3 min 경과 후 수욕조에서 꺼내어 0.025 N Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 넣고 60~80 °C 상에서 0.025 N KMnO<sub>4</sub>로 종말점을 홍색이 되는 시점까지 적정하였다. 또한 동일 조건하에 바탕시험으로 보정하였다.

### (4) TOC

TOC 측정기는 Shimadzu Co. TOC 5000A를 사용하여 측정하였다.

### (5) UV

UV는 Shimadzu사의 UV-1240을 사용하여 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. Methylene Blue의 오존산화반응 결과

Methylene blue가 오존과 반응하여 분해될 때 나타나는 화학적 성분 및 생물학적 특성의 변화를 알아보기 위하여 20 °C, 30 °C 그리고 40 °C 각각에서 pH, BOD, COD, 그리고 TOC 등의 농도를 측정하고 비교 검토하였다.

일반적으로 오존 산화반응에서 용액의 pH는 감소한다. 오존 산화반응 경로는 오존에 의한 직접산화반응과 OH 라디칼에 의한 라디칼 산화반응을 포함한다. 직접 산화반응은 산성 조건에서 더 선택적이고 우세하다. 반면에 라디칼 산화반응은 덜 선택적이고 염기성 조건에서 우세하다. 하이드록실 라디칼의 산화력은 오존 분자보다 높기 때문에 직접 산화반응은 라디칼 산화반응보다 느리다.

20 °C에서 본 연구에 사용한 methylene blue ( $2.50 \times 10^{-5}$  M)의 pH 값은 초기 실험값이 6.63이다. 오존에 의한 산화반응을 10 min에서 40 min까지 10 min 간격으로 처리한 결과 pH는 점차 감소하여 40 min 오존처리 후에는 5.29로 점차 감소하였다. 30 °C와 40 °C에서도 20 °C와 마찬가지로 pH가 각각 5.19, 4.90으로 감소하였다. 이것은 methylene blue가 오존과 직접 반응하여 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>와 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 음이온이 생성된 결과 pH가 낮아지고 높은 온도에서 분해 반응이 잘 일어남을 알 수 있다. Methylene blue 분자가 오존과 반응하여 pH가 변화하는 형태를 Figure 3에 나타내었다.

20 °C에서 본 연구에 사용한 methylene blue ( $2.50 \times 10^{-5}$  M)의 BOD 값은 초기 실험 값이 14.1 mg/L이다. 오존에 의한 산화반응을 10 min에서 40 min까지 10 min 간격으로 처리한 결과 BOD는 점차 감소하였으며, 40 min 오존처리 후에는 BOD가 8.94 mg/L로 감소하였다. 30 °C와 40 °C에서도 20 °C와 마찬가지로 각각 8.74 mg/L, 8.34 mg/L로 감소하였다.

Methylene blue가 오존과 반응하여 BOD 변화를 나타내는 BOD 측

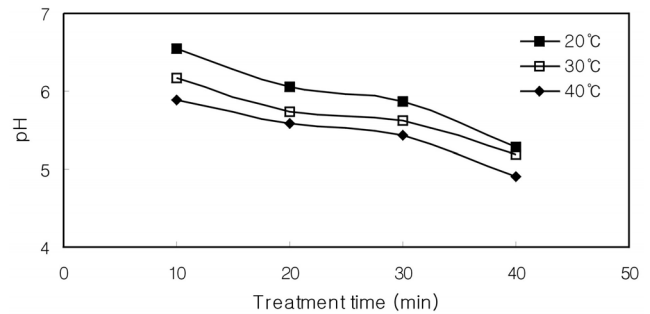


Figure 3. pH change during the ozonation of methylene blue.

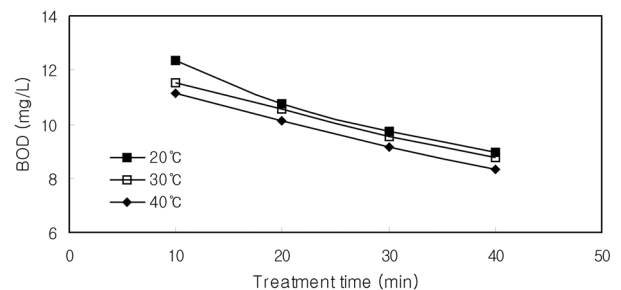


Figure 4. BOD change during the ozonation of methylene blue.

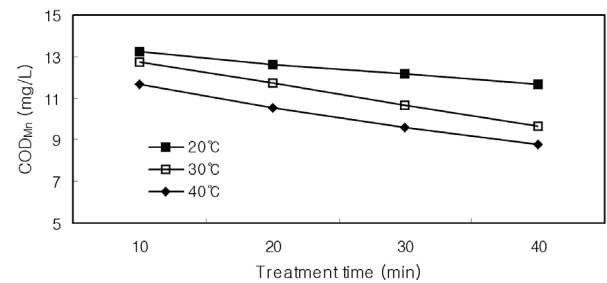


Figure 5. Kinetics of removal of chemical oxygen demand (COD).

정치를 Figure 4에 나타내었다.

20 °C에서 본 연구에 사용한 methylene blue ( $2.50 \times 10^{-5}$  M)의 COD 값은 초기 실험 값이 21.9 mg/L이다. 오존에 의한 산화반응을 10 min에서 40 min까지 10 min 간격으로 처리한 결과 점차 COD가 감소하였으며, 40 min 오존처리 후 11.7 mg/L로 측정되었다. 30 °C와 40 °C에서도 20 °C와 마찬가지로 COD가 각각 9.63 mg/L, 8.75 mg/L로 감소하였다.

Methylene blue가 오존과 직접 반응하여 COD 제거는 효율적이었고, 20 °C, 30 °C 그리고 40 °C에서 오존 처리 후 초기 COD 값에 대한 제거율이 각각 53.3%, 44.0% 그리고 40.0%로 높게 나타났다. 온도가 높을수록 반응 속도는 증가함을 알 수 있다. 이러한 결과는 우세한 산화 조건 상태에서 완전히 무기물화가 되지 않더라도 염료 파괴에 따라 작은 유기분자 조각이 생성된 것으로 판명된다. Methylene blue가 오존과 반응하여 COD 변화를 나타내는 COD 측정치를 Figure 5에 나타내었다.

20 °C에서 본 연구에 사용한 methylene blue ( $2.50 \times 10^{-5}$  M)의 초기 TOC 실험값은 23.8 mg/L이다. 오존에 의한 산화반응을 10 min에서 40 min까지 10 min 간격으로 처리한 결과 TOC가 점차 감소하였으며, 40 min 오존처리 후 20.1 mg/L로 측정되었다. 또한 30 °C, 40 °C에서

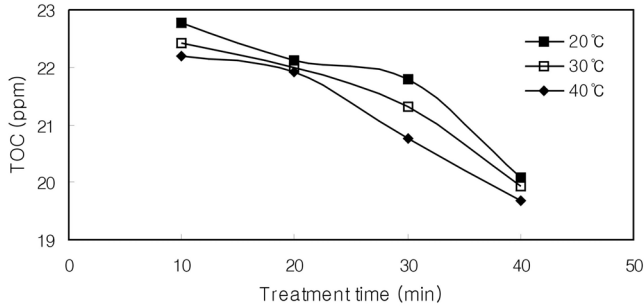


Figure 6. Kinetics of removal of total organic carbon (TOC).

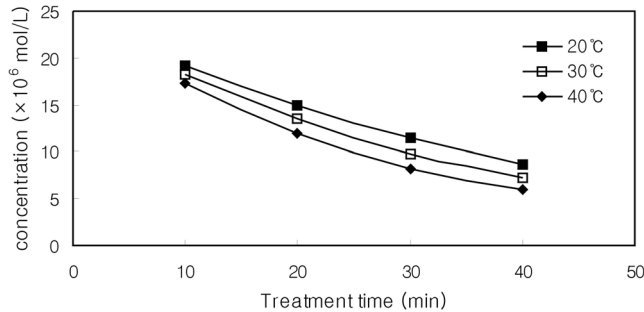


Figure 7. Methylene blue concentration change as a function of treatment time.

동일한 조건하에 40 min 오존처리 후 TOC가 각각 19.9 mg/L, 19.7 mg/L로 감소하였다. 이것은 methylene blue가 오존과 직접 반응하여 유기탄소를 분해함에 따라 생분해도가 증가됨을 알 수 있으며, 온도가 높으면 반응 속도는 증가함을 알 수 있다. Methylene blue가 오존과 반응하여 TOC 변화를 나타내는 TOC 측정치를 Figure 6에 나타내었다.

Methylene blue 용액의 BOD<sub>5</sub>/COD 비율은 BOD<sub>5</sub>/COD 비율은 30 °C 기준으로 오존 농도 50 ± 10 mg/L일 때 오존산화 후 64.2%에서 90.8%로 증가하였다. 이것은 methylene blue가 오존과 직접 반응하여 생물 분해성 요소를 증가시킴으로서 염료의 생분해성 향상에 도움이 되는 것을 알 수 있으며, 높은 온도에서 분해 반응이 잘 일어남을 알 수 있다.

3.2. Methylene Blue의 오존 산화반응 속도론

3.2.1. 오존 농도와 염료의 산화속도

20 °C에서 methylene blue (2.50 × 10<sup>-5</sup> M)의 오존에 의한 산화반응을 10 min에서 40 min까지 10 min 간격으로 처리한 결과 오존 처리 후 염료 농도가 8.72 × 10<sup>-6</sup>로 점차 감소하였으며, 30 °C와 40 °C에서도 20 °C와 마찬가지로 각각 7.18 × 10<sup>-6</sup>, 5.91 × 10<sup>-6</sup>으로 측정되었다. Methylene blue가 오존과 직접 반응하여 오존 산화가 일어나는 동안 농도가 감소함을 알 수 있으며, 높은 온도에서 분해 반응이 잘 일어남을 알 수 있다. Methylene blue가 오존과 반응하여 농도 변화를 나타내는 농도측정치를 Figure 7에 나타내었다.

3.2.2. Methylene Blue의 오존분해 속도상수

Methylene blue의 오존 분해속도상수는 최대 흡수파장(λ<sub>max</sub>) 660 nm의 흡광도 변화로부터 구하였다. 20 °C에서 나타나는 가시광선 영역의 파장변화를 Figure 8에 나타내었다.

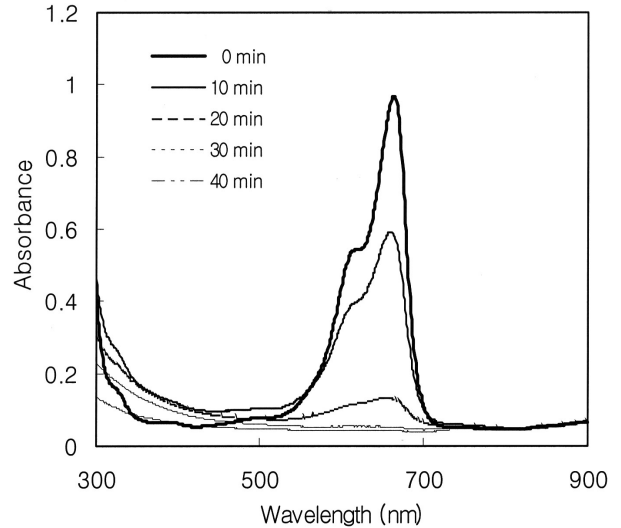


Figure 8. Ultraviolet visible absorption spectrum of methylene blue as a function of ozonation time.

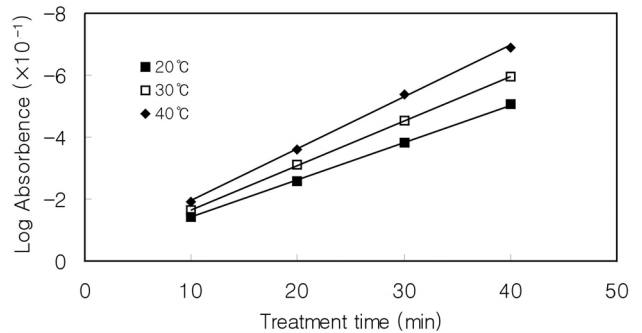


Figure 9. Change of methylene blue absorbance (at 660 nm) as a function of ozonation time.

Methylene blue의 오존분해 속도상수를 결정하기 위하여 시간변화에 따른 최대흡수파장(λ<sub>max</sub>) 660 nm의 흡광도를 측정하고, 식 (6)에 의하여 최소자승법으로 속도상수를 구하였다. Figure 9에 오존의 분해 시간에 대한 log absorbance를 도시하여 나타내었다.

식 (6)에 따라서 계산한 결과로서 methylene blue 오존분해 반응속도상수 k는 20 °C, 30 °C, 40 °C에서 각각 2.77 × 10<sup>-2</sup> min<sup>-1</sup>, 3.30 × 10<sup>-2</sup> min<sup>-1</sup>, 3.86 × 10<sup>-2</sup> min<sup>-1</sup>으로 나타났다.

3.2.3. Methylene Blue의 오존분해 활성화 파라미터

20 °C, 30 °C 그리고 40 °C에서 구한 각각의 반응속도상수로부터 Arrhenius 식 (7)을 사용하여 활성화 에너지(Ea)를 계산하였으며, 활성화 엔탈피(ΔH<sup>‡</sup>), 활성화 엔트로피(ΔS<sup>‡</sup>) 및 활성화자유에너지(ΔG<sup>‡</sup>)는 다음 식 (7), (8), (9), (10)에 의하여 계산하였다.

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} \tag{7}$$

$$\Delta H^\ddagger = E_a - R \cdot T \tag{8}$$

$$\ln A = 1 + \ln \frac{k_b \cdot T}{h} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} \tag{9}$$

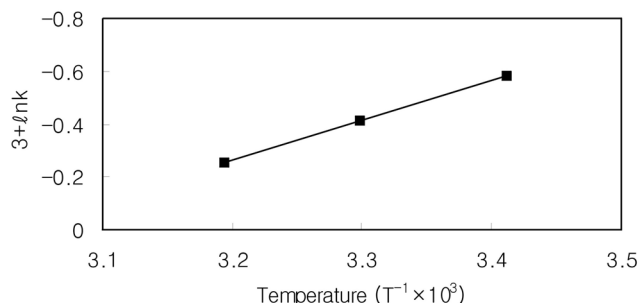


Figure 10. Arrhenius plot for the ozone-included degradation of methylene blue.

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T \cdot \Delta S^\ddagger \quad (10)$$

여기서  $k_b$ 는 Boltzmann 상수( $1.380 \times 10^{-16}$  erg · deg<sup>-1</sup>),  $h$ 는 Planck 상수( $6.624 \times 10^{-27}$  erg · sec) 그리고  $R(1.987$  cal · mole<sup>-1</sup> · deg<sup>-1</sup>)은 기체상수를 나타낸다. 온도변화에 따른 반응속도로부터 활성화파라미터를 계산하여 Table 2에 나타내었다.

### 3.2.4. 기존 오존산화 연구와의 비교

오존에 의한 염색폐수의 처리과정을 속도론적으로 연구한 최근 연구와 비교해보면, 아조염료로 Reactive Black 5를 사용하여 20 °C에서 속도상수를 구한 연구[11]와 아조염료로 C. I. Acid 종류의 염료를 사용하여 오존과 UV/오존, UV/과산화수소 등을 사용하여 연구하거나 [12], 염료로 Acid Blue 9을 사용하여 29 °C에서 속도상수를 구한 연구와[13], 염료로 Reactive Yellow 84와 Reactive Black 5를 사용하여 속도상수를 구한 연구[14] 등이 있다. 반응속도는 염료와 오존농도, 반응조건에 따라 달라질 수 있는데, Acid Blue 9을 염료로 사용한 것은 131.29/min, Reactive Black 5를 사용한 염료는 0.0616/min, C. I. Acid 종류의 염료들은 0.026/min 정도이며, 본 실험에 사용된 메틸렌 블루의 30 °C에서의 반응속도는 0.033/min이었다. 따라서 염료별 거의 동일한 조건에서는 Acid Blue 9이 오존에 대한 분해속도가 가장 빠를 것으로 판단되며, 본 실험에서 사용된 메틸렌 블루는 C. I. Acid 종류의 염료들과 오존분해 속도가 비슷할 것으로 예상된다.

그리고, 오존산화에 대한 속도론적인 최근의 연구와 본 연구의 공통점은 염료들에 대한 오존산화반응의 차수가 pseudo-first order로 일치한다는 점이며, 차별성은 오존 산화반응에 사용된 염료의 종류가 다르며, 속도상수를 반응온도 20 ± 0.1 °C, 30 ± 0.1 °C, 40 ± 0.1 °C의 온도별로 결정하였으며, 활성화파라미터까지 계산하여 반응속도론을 구체화시켰다.

한편 폐수처리에 응용하기 위하여, BOD와 COD, TOC 등을 측정하여 본 결과 40 min 반응 후 거의 오존산화반응이 끝났다. 그 결과로 30 °C에서 오존산화 반응 후 TOC/TOC<sub>0</sub> 비율은 83.8%로 나타났고, COD는 초기값보다 44.0% 감소하였다. 그리고 BOD<sub>5</sub>/COD 비율은 64.2%에서 90.8%로 오존산화 반응 후 생분해도가 증가하는 것으로 나타난 것으로 보아, 본 실험 조건을 최적화하여 공정에 적용할 경우 염색폐수 처리에도 효과적으로 적용가능성이 있을 것으로 판단된다.

## 4. 결 론

본 연구에서는 염기성 염료인 methylene blue의 농도  $2.50 \times 10^{-5}$  M, 오존 가스의 주입농도 50 ± 10 mg/L 그리고 유량 2 L/min 조건에서

Table 2. The Pseudo-first Order Decay Rate Constant and Activation Parameters

Ea	3.01 kcal · mol <sup>-1</sup>
ΔH <sup>‡</sup>	2.41 kcal · mol <sup>-1</sup>
ΔS <sup>‡</sup>	-65.6 (e · u)
ΔG <sup>‡</sup>	22.3 kcal · mol <sup>-1</sup>

오존에 의한 methylene blue 염료의 분해 반응에 대한 methylene blue의 분해 생성물과 농도를 측정하고 UV spectrum의 최대 흡수파장 λ<sub>max</sub>, 660 nm에 나타난 흡광도의 변화로부터 반응속도 상수를 구하고 활성화 파라미터를 계산하였다. Methylene blue 염료의 오존분해 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) Methylene blue가 오존과 직접 반응하여 오존 산화가 일어나는 동안 λ<sub>max</sub>, 660 nm UV spectrum의 흡광도가 감소하였다. 또한 오존 주입량이 증가함에 따라 methylene blue 염료의 색도가 쉽게 파괴되고 40 min 이내에 반응이 완결되었다.

(2) 온도에 따른 methylene blue의 성분 변화를 측정한 결과 methylene blue가 오존과 직접 반응하여 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>와 H<sup>+</sup>이온이 생성되어 pH가 감소하였고, BOD, COD, TOC 성분 농도가 감소하였다. 이것으로부터 methylene blue의 골격구조가 오존에 의해 분해되어 간단한 형태의 탄소 화합물로 분해된 결과로 볼 수 있다.

(3) Methylene blue의 오존 산화반응에서 나타난 UV spectrum의 최대 흡수파장(λ<sub>max</sub>, 660 nm)에 나타난 흡광도의 변화로부터 구한 반응속도 상수값은 20 °C, 30 °C, 40 °C에서 각각  $2.77 \times 10^2$  min<sup>-1</sup>,  $3.30 \times 10^2$  min<sup>-1</sup>,  $3.86 \times 10^2$  min<sup>-1</sup>으로 나타났다. Arrhenius 식으로부터 구한 활성화 에너지(Ea) 값은 3.01 kcal · mol<sup>-1</sup>이고 ΔH<sup>‡</sup>와 ΔS<sup>‡</sup>는 각각 2.41 kcal · mol<sup>-1</sup>, -65.6 cal · k<sup>-1</sup> · mol<sup>-1</sup>이었다.

(4) 오존산화반응은 40 min 후 모두 끝났으며, 30 °C에서 오존산화 반응 후 TOC/TOC<sub>0</sub> 비율은 83.8%로 나타났고, COD는 초기값보다 44.0% 감소하였다. 그리고 BOD<sub>5</sub>/COD 비율은 64.2%에서 90.8%로 오존산화 반응 후 생분해도가 증가하는 것으로 나타난 것으로 보아, 본 실험 조건을 최적화하여 공정에 적용할 경우 염색폐수 처리에도 효과적으로 적용가능성이 있을 것으로 판단된다.

## 참 고 문 헌

1. G. Mishra, *Colourage*, **40**, 35 (1993).
2. E. H. Sinider and J. J. Poter, *American Dyestuff Reporters*, 36 (1974).
3. I. Rizzuti, V. Augugu Liaro, and G. Marrucci, *Chem. Eng. Sci.*, **31**, 877 (1976).
4. S. H. Lee, Master Thesis, Seoul National Univ., Seoul, Korea (1991).
5. A. R. Bowers, Department of Civil Engineering, Vanderbilt University, USA (1990).
6. D. L. Michelsen, In AATCC Book of Paper, 165 (1992).
7. R. Gerald, *Chemosphere.*, **28**, 1447 (1994).
8. E. L. Cussler, Cambridge University Press, Cambridge, UK (1984).
9. C. H. Kuo, *Environ. Progress.*, **1**, 189 (1982).
10. Y. T. Shah, B. G. Kelkar, S. P. Godbole, and W. D. Deckwer, *AIChE J.*, **28**, 353 (1982).
11. W. U. Jiangning and W. Tingwei, *Wat. Res.*, **35**, 1093 (2001).
12. H. Y. Shu and M. C. Chang, *Dyes and Pigments*, **65**, 25 (2005).
13. R. Y. Peng and H. J. Fan, *Dyes and Pigments*, **67**, 153 (2005).
14. I. Arslan and I. A. Balcioglu, *Desalination*, **130**, 61 (2000).