

MBR 공정 적용을 위한 전처리 오존산화에 의한 형광증백제 제거 연구

Study on the Removal of Fluorescent Whitening Agent by Pretreatment Ozone Oxidation for MBR Process Application

*Corresponding author

Jang-Seung Choi
(jschoi@dyetec.or.kr)

최장승*, 류승한, 신동훈, 이재훈¹, 이수철¹, 김성기¹, 류재용², 신원식³, 이슬기⁴, 박민수⁴
다이텍연구원, ¹무림SP(주), ²경남대학교, ³경북대학교, ⁴(주)에코니티

Jang-Seung Choi*, Seung-Han Ryu, Dong-Hun Shin, Jae-Hun Lee¹, Soo-Chol Lee¹,
Sung-Gi Kim¹, Jae-Young Ryu², Won-Sik Shin³, Seul-Ki Lee⁴ and Min-Soo Park⁴

Environmental Technology Team, Korea Dyeing and Finishing Technology Institute (DYETEC) Daegu, Korea

¹MOORIM SP Co., Ltd, Daegu, Korea

²Department of Environmental Engineering, Kyungnam University, Masan, Korea

³Department of Environmental Engineering, Kyungpook National University, Daegu, Korea

⁴R&D, Econity Co., Ltd., Yongin, Korea

Received_February 16, 2017
Revised_March 16, 2017
Accepted_March 20, 2017

Abstract In this study, ozone oxidation experiment was carried out for the removal of fluorescent whitening agent which is widely used in textile dyeing and paper industry. The stilbene fluorescent whitening agent has been industrialized since the earliest, and the amount of current production is the highest. Due to the characteristics of the fluorescent whitening agent that can not be removed by conventional wastewater treatment methods, the fluorescent whitening agent in wastewater treatment has difficulty in using as recycled water in the process. Pre-treatment ozone oxidation experiment was conducted prior to the introduction of Membrane Bio Reactor(MBR) treatment process by converting biodegradable materials into biodegradable materials. The removal efficiencies of fluorescent whitening agents, a diaminstilbenedisulfonic acid derivative by ozone oxidation were evaluated by UV₂₅₄ Scan, COD_{Mn}, T-N and color using a synthetic wastewater sample (COD_{Mn}=433.0mg/l) and paper and papermill wastewater (COD_{Mn}=157.2mg/l).

Keywords paper and papermill, textile wastewater, fluorescent whitening agents, diaminstilbene disulfonic acid, ozone oxidation

Textile Coloration and Finishing

TCF 29-1/2017-3/11-17

©2017 The Korean Society of
Dyers and Finishers

1. 서 론

섬유 염색 산업 및 제지 산업에서 널리 사용되고 있는 형광염료 및 형광증백제는 제품을 하얗게 보이게 하여 누렇게 변색하는 것을 없애주므로 상품의 가치를 높여주는 역할을 한다. 1940년대부터 상용화되기 시작한 이래 현재까지 종이, 세제, 위생용품, 섬유, 플라스틱, 페인트 등 다양한 소비제품에 적용되어 널리 사용되고 있다.

섬유 산업은 총 폐수 배출업체 중 약6%를 차지하고 있고 폐수 배출량은 약 11.8%를 차지하고 있으나 BOD 오염 부하량은 전체의 약 22.9%를 차지하고 있어 공공수역에 미치는 영향은 매우 크다고 할 수 있다.

제지산업은 2013년 기준으로 제지산업관련업체는 총 폐수배출업체 중 약 0.9%를 차지하고 있으나 폐수 배출량은 약 14.2%를 차지하고 있으나 BOD 오염 부하량은 전체의 약 11.7%를 차지하고 있어 공공수역에 미치는 영향은 매우 크다고 할 수 있다¹⁾.

에너지 다소비 업종인 섬유 염색 산업 및 제지산업은 산업의 기본적 운영에 필요한 공업용수의 공급에 큰 제약을 받을 것으로 예상되므로 이에 대한 구체적 대처가 요청되고 있다.

형광염료 및 형광증백제의 환경에 대한 영향에 대해서는 잘 분해되지 않고, 잔류가능성이 있다고 보고하고 있으나, 하천 및 호수 중 농도는 그리 높지 않아 영향이 크지 않은 것으로 평가되고 있으나 1990년대 중반부터 형광염료 및 형광증백제 노출에 대한 관심은 높아지고 있는 실정이다²⁾.

형광증백제는 자외부(330~380nm)의 빛을 흡수하여 가시부의 단파장측(400~450nm)에서 형광을 발하는 화합물 중에서 섬유 및 종이에 대하여 친화성을 가진 화합물로서 염료의 한 종속이다.

형광염료 및 형광증백제는 섬유류(섬유, 종이, 펄프 등)를 하얗게 하기 위해서는 산화 또는 환원제를 사용하여 표백함으로써 소재 자체를 하얗게 처리하는데 이러한 표백에서는 섬유에 남는 근소한 황갈색을 완전히 제거하지 못하므로 형광증백 처리가 행해진다^{3,4)}.

형광 증백제의 화학 구조상의 특징은 공액 이중 결합을 가지고 있으며, 기본적으로는 평면 구조를 가지고 있고, 전자 공여성기를 가지고 $-NO_2$, $-N=N-$ 과 같은 강한 전자 흡인기를 가지고 있으며, 섬유의 화학적 특성에 따라 적용되는 형광염료 및 형광증백제의 계열은 스틸벤계 형광 증백제, 크말린계 형광 증백제, 옥사졸계 형광 증백제, 나프탈 아미드계 형광 증백제로 구분되며 그 사용은 섬유의 형태에 따라 구분되어 사용되어 진다.

스틸벤계 형광증백제는 가장 오래전부터 공업화된 것으로 현재 생산량이 가장 많다. 대표적인 스틸벤계 형광증백제는 비스(트리아지닐아미노) 스틸베스트롤산 유도체나 비스티리비페닐 유도체가 있다. 직물에 대한 대부분 수용성 형광증백제의 물질들은 stilbene유도체들이고 4,4'-diaminostilbene-2,2'-disulphonic acid의 bistriazinyl유도체들은 특별히 중요한 물질이다⁵⁾.

셀룰로오스용 형광증백제는 대부분 diaminostilbene disulfon산 유도체를 사용하며 그 화학적 구조는 Figure 1에 나타내었다. 이는 섬유에서는 면, 마, 레이온, 뱀베르그 등에 사용되며, 셀룰로오스에 대한 친화성도 여러가지가 있다. 그 밖에 종이, 펄프의 증백에도 사용되며 합성세제에도 배합되어 있다.

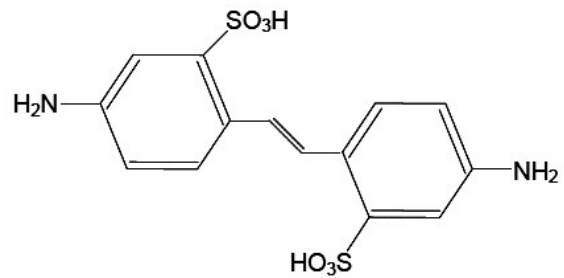


Figure 1. Chemical structure of diaminostilbene disulfonic acid.

그러나 형광증백제로 염색한 섬유 또는 제지 제품을 블랙라이트를 조사하면 청색으로 발광한다는 점에서 의도적으로 불쾌한 인상을 심어주지만 형광증백제는 인체에 안정성이나 환경오염들의 문제에서 유해물질이라는 오해가 빈번하며 고백색도의 고급인쇄, 필기용지의 수요가 증가함에 따라 형광증백제의 사용을 증가하고 있다.

오존은 높은 산화전위(2.08 eVolt)를 갖는 강력한 산화제로서⁶⁾ 특징적인 분자구조로 인하여 다양한 형태의 유·무기물과 빠른 속도로 산화반응을 일으킨다. 오존은 물속에서 매우 불안정하여 Cyclic 연쇄반응으로 자기 분해(Self-Decomosition)되어 Hydroperoxide radical(HO_2^*), Superoxide radical(O_2^*), Ozonide radical(O_3^*)같은 중간생성물을 거쳐 반응성이 더 큰 종인 OH radical을 생성하게 된다.

수중에 존재하는 유기물은 오존분자에 의하여 직접적으로 제거될 수 있는 직접반응경로(Direct Reaction Pathway)와 오존의 분해에 의해 생성되는 반응성이 큰 OH 라디칼과 반응하는 간접반응경로(Indirect Reaction Pathway)를 통해 분해될 수 있다.

유기물은 오존과의 직·간접반응에 의해 오조나이드를 형성시킨 후 알데하이드(Aldehyde)와 단순 유기물로 분해되어 최종적으로 물과 이산화탄소로 완전히 산화한다⁷⁾.

환경적 측면에서 다양한 분야에서의 수자원 이용이 확대되어 수자원 확보의 필요성이 높아지고 있는 현실을 감안할 때 양적인 면에서 안정적으로 발생하는 하·폐수 처리수 재이용의 필요성 또한 현실적으로 증대되고 있는 상황이다.

따라서 본 연구에서는 화학적 처리 및 생물학적 처리로 대별되는 재래적인 폐수처리 방안으로 제거 되지 않

는 형광증백제의 특성으로 인하여 폐수 처리 후 방류수 중에 함유되어 수계로 배출될 경우에 대한 환경민원의 문제 및 공정내 재이용수로 재활용할 경우 재이용수 수질에 영향을 미치는 형광증백제를 대상으로 오존산화방식을 적용하여 Diaminostilbene disulfonic acid계 유도체인 형광증백제를 인공시료로 조제하고, 형광증백제가 함유된 실패수를 대상으로 오존산화에 의한 형광증백제의 제거효율 평가를 하였다.

2. 실험

2.1 실험재료 및 장치

본 연구의 실험에 사용된 형광증백제는 보편적으로 제지 산업에서 주로 이용하는 Diaminostilbene disulfonic Acid 유도체의 형광증백제를 인공적으로 제조하여 사용한 인공시료와 현재 M사의 조성공정에 사용되고 있는 Diaminostilbene disulfonic Acid 유도체의 형광증백제가 폐수에 함유된 것으로 추정되는 1차 처리수를 대상으로 하였으며, 시료의 채취는 폐수 처리 공정의 1차 화학 처리수를 대상으로 이용하였다.

인공적으로 조제한 형광증백제 Diaminostilbene disulfonic Acid 유도체는 원액의 COD_{Mn} 농도가 217,500mg/l, T-N 45.6mg/l 그리고 색도 283 도로 조성공정에서 사용되는 농도보다 약 500 배 높은 농도로 본 실험에서는 조제하였으며 이때 수질의 유기 오염도 및 이화학적 성질은 Table 1 과 같다.

본 연구에 사용된 실패수는 M사의 1차 화학 처리수를 직접 채수 한 폐수로서 폐수의 농도는 Table 2의 조성을 갖는 실패수를 이용하였다.

2.2 실험방법

본 실험에 사용된 오존발생기는 수전극방식의 오존 발생장치를 이용하였다. 실험은 산소 유량을 2 l/min 으로 설정하였으며, 이때 오존의 농도는 166g-O₃/m³

Table 1. Characteristics of synthetic fluorescent whitening agents wastewater

ITEM	Concentration
COD _{Mn} (mg/l)	433.0
T-N (mg/l)	45.6
Color (Unit)	283

Table 2. Characteristics of paper and paper mill wastewater

ITEM	Concentration
COD _{Mn} (mg/l)	157.2
T-N (mg/l)	13.5
Color (Unit)	40

으로서, 실험에 사용된 오존의 양은 20.0g-O₃/hr 으로 실험 하였다.

실험에 이용된 수전극방식 오존 발생장치는 Figure 2와 같으며 이중유전체를 사용하고, 유전체에 직접 접촉하는 워터자켓을 형성하여 냉각수에 의한 직접냉각이 되도록 하고, 일면에 양극이 이면에 음극이 인가되도록 한다.

냉각수가 방전 전극으로 작용하며 직접 접촉에 의한 방전열의 냉각을 유도하는 방식으로서, 냉각수의 전기적 저항이 클지라도 유전체와 냉각수 전극의 밀착도가 우수하므로 오존 발생을 위한 방전효율이 우수하며 파티클 없이 오존 방전을 유도한다.

따라서 종래 금속밀착 전극에 비하여 전기적 방전효율과 냉각효율을 증대시며 오존의 변환률을 증가시키고, 열적 역반응에 의한 오존 생성저하 요인을 억제함으로써, 고순도 상태의 고농도 오존 발생을 가능하게 한다. 또한 실험에 이용된 반응조는 발생된 오존이 폐수와의 접촉효율을 극대화 하기 위한 구조로 설계된 오존 접촉

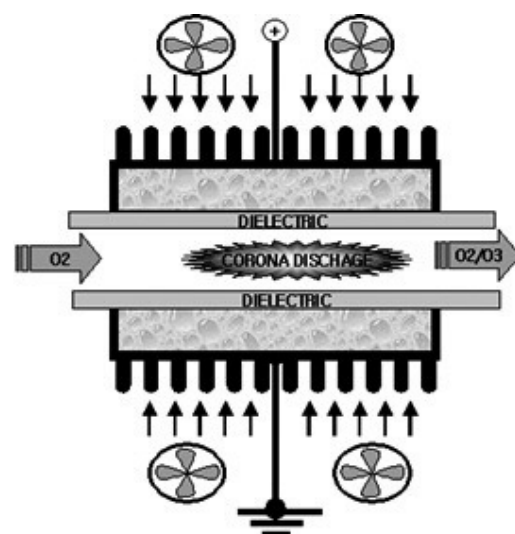


Figure 2. Schematic diagram of electric ozone discharge within water cooling.

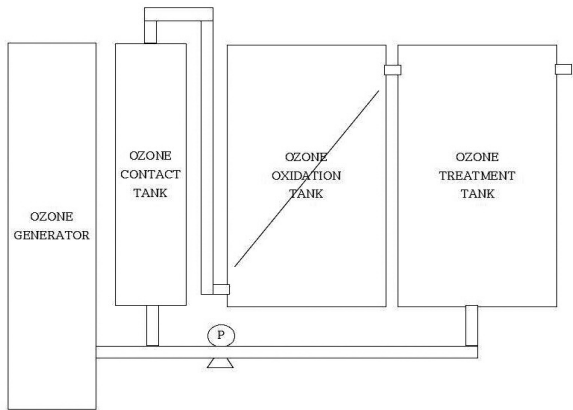


Figure 3. Schematic diagram of pilot plant ozone oxidation reactor.

조, 접촉후 잔류되는 오존의 안정화를 위하여 오존산화 반응조 그리고 처리수조를 구성되어 있는 반응조를 사용하였으며 반응조의 구조를 Figure 3에 나타내었다.

폐수유입은 처리수조에서 진공강 자흡식 펌프를 통하여 지그 재그형 유로 형성판 구조를 갖는 오존접촉조로 이송되어 폐수와 오존접촉으로 강력한 산화처리가 진행되며, 폐수에 잔류하는 잔류 오존을 처리하기 위한 오존산화장치로 이송되며, 기체상의 미반응 오존은 MnO₂ 촉매가 충전된 배오존 처리기에서 안정화 시킨 후 대기로 방출되며, 오존산화반응이 끝나 처리된 폐수는 처리수조로 이송되어 순환과정을 반복하여 실험 하였다.

2.3 분석 방법

연구에서는 제지 폐수에 함유된 형광염료 및 형광증백제가 처리되는 최적 오존량을 평가하기 위하여 폐수 재순환이 가능한 형태로 실험하였으며, 폐수의 수질과 오존 접촉후 수질의 평가를 위하여 COD_{Mn}, T-N 및 색도 및 UV₂₅₄ SCAN을 분석하였다. 수질에 대한 분석 방법은 COD_{Mn}과 T-N 및 색도는 수질오염공정시험법, UV₂₅₄ SCAN은 Standard Methods 5910의 Methods로 측정 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 형광증백제 공시 시료에 대한 오존산화 실험

3.1.1 형광증백제의 흡광 광도를 이용한 흡수 파장 분석

본 연구에서는 백상지를 제조하는 과정에서 종이의 백색도를 향상시키기 위해서 형광증백제를 조성공정에

서 사용되고 있는 형광증백제를 실험에 사용하였다. 본 실험에 사용된 형광증백제는 셀룰로오즈계 섬유의 염색공장 그리고 제지공장에서 종이의 백색도 향상에 가장 효과가 좋다고 알려진 Diaminostilbene disulfonic Acid계 유도체 계통의 형광증백제를 주로 사용하고 있음을 보고하고⁹⁾ 있는 형광증백제로 알려져 있는 물질을 사용하였다.

조제된 형광증백제는 현장에서 사용되는 량을 환산하여 500배 이상의 높은 농도로 조제 하였으며, 이때 유기 오염도를 평가한 결과 약 COD_{Mn}의 농도가 433.0mg/l, 색도가 283도 그리고 T-N이 45.6mg/l 의 값을 보여주었다.

Diaminostilbene disulfonic Acid 유도체로 구성된 형광증백제만 함유된 시료를 0-90분간 오존산화 실험을 진행 한 결과를 Figure 4에 나타 내었다.

Diaminostilbene disulfonic Acid 유도체 산화전 최대흡수파장은 420nm의 최대 Peak를 보이고 있음을 나타내고 있다. 이는 Diaminostilbene disulfonic Acid 유도체의 영역대를 280-330nm으로 또는 355nm로 보고⁸⁾ 하고 있으나 본 연구 에서는 다른 연구보다 높은 420nm로 나타나는 것은 현장의 실 사용량보다 500배 더 많은 양의 Diaminostilbene disulfonic Acid 계 증백제의 발색단의 아민기의 전자주 성질이 증가한 결과 장파장쪽으로 영역대의 파장⁹⁾으로 이동한 것으로 판단되며, 오존 산화가 개시된 시점부터 발색단의 제거가 이루어져, 처리시간 5분에서 최대 흡수파장이 380nm 에서 그리고 30분에서 최대 흡수파장이 350nm 미만의 영역대가 형성되어 짐으로 미루어 보아 형광염료의 발색단제거의 완료가 30분 이내에 완

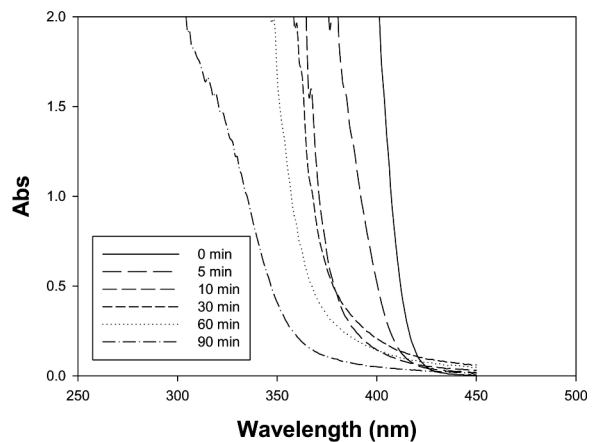


Figure 4. Effect of ozone oxidation of fluorescent whitening agents on UV₂₅₄ scan.

료됨을 알 수 있었고, 발색단의 제거로 인하여 유기물 파장의 ABS 영역대가 2-3에서 유기물의 빈도를 다양화하여 오존산화가 활발하게 산화 환원의 여러 절차를 통해서 중간생성물로 분해가 진행됨을 알 수 있었다.

Diaminostilbene disulfonic Acid 유도체의 산화 실험에서 오존산화 반응시간 10분 이내에서는 형광증백제와 섬유 또는 제지의 반응기와 섬유 또는 제지에 결합을 유도하는 아미노기와 술폰기의 제거가 주된 반응을 이루며, 오존과 급격히 반응하여 Methyl기와 aldehyde를 생성하기 시작하며^{10,11} 30분부터는 Di-aminostilbene Sulfonic Acid계의 분해 과정으로 이어지며, 반응시간 90분에서 50%이상 제거율을 보여주고 있다.

오존산화 시간 5-10분 사이에서 T-N의 농도가 점진적으로 증가하며, 10분 이후의 T-N 농도가 일정한 것으로 미루어 보아 발색단이 모두 오존 산화에 의해 떨어져 나온 아미노기가 T-N의 농도 증가 요인으로 분석되고 있다.

그러나 색도의 분석에서 변화가 심하지 않은 것으로 나타났다. 원수의 색도가 280도 정도 된 것은 벤젠의 황갈색의 파장에서 색도가 높아진 결과로, 형광염료는 자외부 특수 파장의 빛을 흡수하여 형광을 발하는 특징으로 인하여, 가시부의 영역에서 파장 변화가 거의 없음을 알 수 있었다.

공시시료인 형광증백제의 형광증백효과가 제거되는 시간은 10분 이내에 완료됨으로 형광증백제의 제거에 필요로 하는 오존량은 3.3g-O₃/hr에서 최적인 것으로 나타났다.

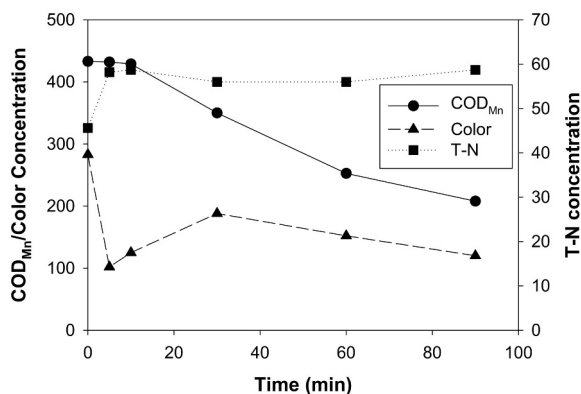


Figure 5. Effect of ozone oxidation of fluorescent whitening agents on COD_{Mn}, T-N and Color.

3.2 제지 폐수에 함유된 형광증백제의 제거 실험

3.2.1 제지폐수에 함유된 형광증백제의 오존산화의 흡수 파장 분석

UV₂₅₄ Scan 분석방법은 원수에 대하여 유기물질 특히 방향족 화합물 등이 얼마나 많은 양이 존재하는지의 여부를 판단하는 분석방법으로 많이 이용된다.

염색산업 또는 제지산업에서는 염료 및 조제 등에서 방향족 화합물의 사용 등으로 생물학적 처리에서 폐수의 수질 확보에 애로를 겪는 본 연구에서는 제지산업에서 많이 사용되고 있는 Diaminostilbene disulfonic Acid계 형광염료 역시 p-nitrotoluene으로부터 산화 환원되어 제조된 방향족 화합물로서 제조된 형광증백제이다.

백상지 제조공정의 조성공정에서 사용된 형광증백제의 사용량은 실 폐수로 COD_{Mn} 농도로 약 7mg/l 미만정도 존재하고 있으나, 본 연구에서는 약 10배정도 높은 농도로 형광염료만 추가로 실험폐수에 첨가 하여 실험하였으며 그 결과를 Figure 6에 나타 내었다.

오존산화에 의한 UV₂₅₄ Scan에서의 특이 파장을 분석한 결과 약 280nm에서 최대 파장과 320nm에서 약간의 피크를 나타나는 것으로 보아 320nm에서 형광염료에서는 친수성의 방향족 화합물인 형광염료와 같은 물질과 280nm에서는 제지 폐수 내 존재하는 다양한 유기화합물들이 존재함을 알 수 있다.

오존산화 초기 30분 경과시간에서 두 최대파장의 감소를 확인할 수 있었고, 이는 형광염료의 발색단의 경우 약 99% 이상 제거 됨으로써 형광증백 특성을 잃었다고 추론할 수 있으며, 254nm의 영역으로 전환되고,

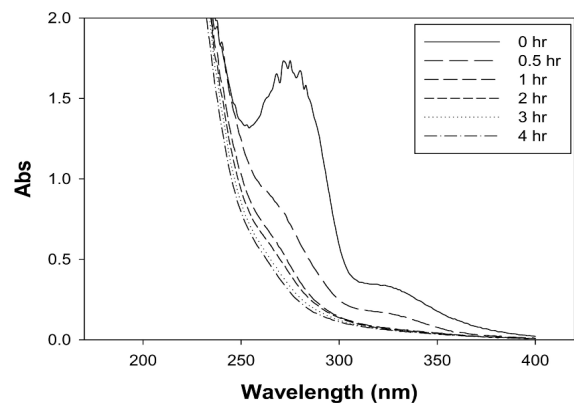


Figure 6. Effect of ozone oxidation of the paper and paper mill wastewater contained fluorescent whitening agents on UV₂₅₄ scan.

1시간 이후 유기물질의 감소율은 오존 투입량에 비례적으로 감소하는 경향을 보였다.

실패수에 대한 형광염료의 분해 완료는 30min 경과 후 완료되는 것으로 UV₂₅₄ Scan 결과를 근거로 실패수의 오존산화를 통한 형광증백제의 제거에 필요로 하는 오존량은 10.0g-O₃/hr이 필요한 것으로 나타났다.

3.2.2 제지폐수에 함유된 형광증백제의 오존산화에 의한 유기오염도 변화

형광증백제의 오존산화 실험을 위하여 제지 폐수처리장 1차 화학처리수를 채수한 후, 형광염료의 양을 현장보다 10배 높은 농도로 실험을 진행하였다.

그 결과를 Figure 7에 나타내었다. 초기 COD_{Mn}은 약 150 mg/l로 오존산화 초기 30분에는 발색단의 아미노기의 파괴가 진행되고 이러한 일련의 과정은 약 1시간 정도 지속적인 산화 환원의 과정이 반복적으로 진행되는 것으로 판단되며, 반응 2시간 이후부터는 비교적 산화 속도가 가속화 되어 반응 240분에서는 COD_{Mn}이 35mg/l의 수질을 나타냈다.

이러한 결과를 바탕으로 제지공정 폐수의 오존 산화의 기대효과를 검토해보면, 오존산화처리 30분 경과 처리수에 대하여 난분해성 COD 성분의 생분해성 COD로의 전환과정이 순환되고, 이에 T-N 농도의 증가로 오존산화 30분의 처리 후 생물학적 처리를 병행 한다면, 생물학적 처리의 영양염류인 질소성분의 증가로 인하여 생물대사에 유익한 결과를 가져올 수 있을 것으로 판단된다.

따라서 제지폐수의 생물학적 처리를 위한 연계시 오존 투입량은 10g-O₃/hr이 필요하며, 이때 COD_{Mn}을 유발하는 중간생성물의 변화 및 T-N 농도 변화가 최대값을 보여주고 있다.

4. 결 론

Diaminostilbene disulfonic acid계 유도체인 형광증백제를 인공시료로 조제한 공시 시료(COD_{Mn} 433.0mg/l)와 형광증백제가 함유된 실패수(157.2 mg/l)를 대상으로 MBR 공정도입을 위한 전처리 공정으로 오존산화에 의한 실험 결과는 아래와 같다.

1. 공시시료(COD_{Mn} 433.0mg/l)인 Diaminostilbene

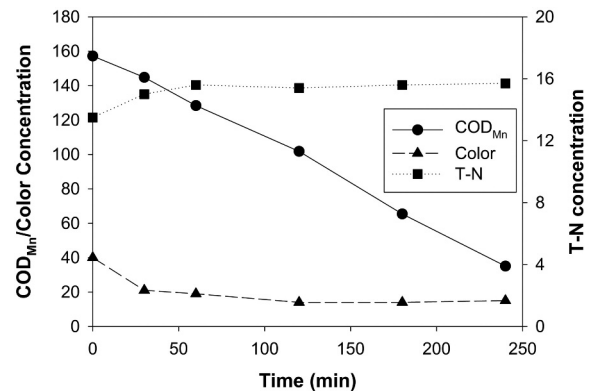


Figure 7. Effect of ozone oxidation of the paper and paper mill wastewater contained fluorescent whitening agents on COD_{Mn}, T-N and Color.

sulfonic acid계 형광증백제의 형광증백효과가 제거되는 시간은 10분 이내에 완료되었으며, 이때 제거에 필요로 하는 오존량은 3.3g-O₃/hr으로 나타났다.

- 실패수(COD_{Mn}=157.2mg/l)에 대한 형광염료의 분해는 UV₂₅₄ Scan 결과 30분 경과 후 완료되는 것으로 나타났으며, 이를 근거로 실패수의 오존산화 처리를 통한 형광증백제의 제거에 필요로 하는 오존량은 10g-O₃/hr이 필요한 것으로 나타났다.
- 제지폐수의 오존 산화 및 MBR 공정의 연계시 전처리 오존산화반응은 30분이 최적으로 판단되며, 이때 오존 투입량은 10g-O₃/hr이 필요하며, 이때 COD_{Mn}을 유발하는 중간생성물로서 Methy기와 Aldehyde 및 Acetic Acid가 다량 생성되며, 생물학적 처리 영양원으로서 T-N 농도가 10% 정도 상승한 값을 보여주고 있다.

감사의 글

본 연구는 환경부 ‘글로벌탑 환경기술개발사업 PHASE II’의 “하·폐수고도처리기술개발 사업단”의 지원(과제번호: RE201606119)에 의해 수행되었으며 이에 감사를 드립니다.

References

- NIER, “Occurrence and Treatment of Factory Wastewater, Ministry of Environment”, Sejong, pp.10-12, 2013.

2. G. B. Lim, J. Y. Lee, C. H. Kim, S.Y. Kim, and J. H. Park, Study on the Factors Influencing the Fluorescence Index of Internal Fluorescent Whitening Agent, *J. of Korea TAPPI*, **46**(1), 11(2014).
3. C. H. Kim, J. Y. Lee, B. H. Kim, J. S. Choi, G. B. Lim, and D. M. Kim, Study on the Thermal Fastness of Fluorescent Whitening Agents, *J. of Korea TAPPI*, **44**(1), 10(2012).
4. H. Zhang, Z. He, Y. Ni, H. Hu, and Y. Zhou, "Using Optical Brightening Agents(OBA) for Improving the Optical Properties of HYP-Containing Paper Sheets", Pulp and Paper, Canada, p.20, 2009.
5. NIER, "Survey on Exposure of Fluorescent Brightener Agents by Products", Korea Environment Corporation, Incheon, p.4, 2007.
6. I. Karat, "Advanced Oxidation Processes for Removal of COD from Pulp and Paper Mill Effluents", Master of Science Thesis, Stockholm, p.24, 2013.
7. H. S. Shin and J. L. Lim, Improving Biodegradability of Naphthalene Refinery Process Wastewater by Ozonation, *J. of KSEE*, **15**(2), 478(1993).
8. I. J. Chin and C. S. Jang, Characterization of Epoxy Cure by Chromophore Labeling Technique, *Polymer(Korea)*, **14**(3), 285(1990).
9. B. U. Cho and J. M. Won, Effect of PVAm Application for Fine Paper on Effectiveness of Optical Brightening Agent, *J. of Korea TAPPI*, **48**(3), 24(2016).
10. S. S. Kim, A Study On the Decomposition Properties of Disperse Dye Ozone Oxidation Treatment and the Optimum Treatment Condition(I), *Textile Coloration and Finishing*, **8**(1), 45(1996).
11. W. Peng, Y. Chen, S. Fan, F. Zhang, G. Zhang, and X. Fan, Use of 4,4'-Dinitrostilbene-2,2'-Disulfonic Acid Wastewater As a Raw Material for Paramycin Production, *Environ. Sci. Technol*, **44**, 9159(2010).