

연속식 PCR과 BCR에서 pH 변화에 따른 폐놀 폐수의 오존처리특성에 관한 연구

안재동 · 김민수 · 김용대* · 최석규**

전국대학교 화학공학과, 서강전문대학 환경위생과*, 경주전문대학 환경공업과**

The Characteristics of the Ozonation of phenol wastewater by the variation of pH using the continuous PCR and BCR

Jae-Dong Ahn, Min-Soo Kim, Yong-Dae Kim* and Seog-Gyu Choi**

Department of Chemical Engineering, KonKuk University

**Department of Environmental Hygiene, SeoKang College*

***Departemtn of Environmental Industry, KyeongJu College*

ABSTRACT

This study was performed to estimate the ozonation characteristics of phenol wastewater with increasing pH in the continuous packed column reactor (PCR) and the bubble column reactor (BCR). Among various influencing factors that affect phenol on decomposition through the ozonation, pH was chosen as reaction parameter. Upon increasing pH from 3 to 9, the phenol removal efficiency in PCR was improved approximately by 17% while in BCR approximately by 19.2%. The improvements in the phenol removal efficiency by increasing pH caused the enhancements in ozone utilization efficiency reaching almost 100% in PCR at pH 9. In conclusions, ozone has latent power for phenol wastewater treatment, and the performance of PCR was superior to that of BCR in the aspects of phenol removal and ozone utilization efficiency.

Keywords : ozonation, phenol wastewater, pH.

I. 서 론

페놀은 가장 보편적인 수용액성 오염물질중의 하나이다.¹⁾ 페놀은 수생 생물에게 독성을 끼치며, 인간에게도 해를 가한다. 페놀자체가 불쾌한 냄새를 가지고 있으며, 특히 염소 소독후 물속에서 냄새를 유발시키기도 한다. 제다가 페놀에 오염된 물에 염소 소독을 하였을 경우 더욱 독성이 강한 화합물이 생성되기도 한다.²⁾

페놀은 석탄 가스화와 액화 공정에서 유출되기 때문에, 석탄에서 계속적인 에너지를 공급받을 경우 페놀 오염 문제는 계속 지속될 것이다. 이에 페놀을 제거하기 위한 효과적인 방법이 필요하다. 생물학적 산화와 활성탄의 흡착을 사용할 수 있지만, 고농도의 페놀 폐수를 방출 허용 기준 이하로 감소시키기 위해서 오랜 체류시간을 필요로 하기 때문에 비 경

제적이다. 페놀을 제거하는 데 다른 합리적인 방법은 화학적 산화이다. 그러나 페놀 화합물은 공기와 산소에 의해 산화되기 어렵고, 페놀을 산화시키기 위하여 폐수를 가열하는 것은 매우 높은 heating cost를 필요로 하기 때문에 실용성이 없다. 그러므로 더욱 강하며, 쉽게 이용가능한 산화제가 필요하다. 불소(F₂), 염소(Cl₂), 오존(O₃), 이산화염소(ClO₂) 등 여러 산화제 중, 오존은 높은 산화력, 합리적인 경제성, 무해한 산소로 분해되고 독성 물질을 생성하지도 않기 때문에 페놀폐수외에 다방면의 산업 폐수의 처리에 많이 애용되고 있다.^{3,7)} 제다가 적당한 촉매를 사용하여 오존 반응속도와 오존 이용 효율을 증가시킬 수도 있다.^{8,9)}

오존을 이용한 페놀 폐수의 처리에 관한 연구가 현재까지 많이 행해졌으나, 대부분 용량이 작고, 회분식이었기 때문에 실제 운전 시의 결과를 예측하기

가 곤란하다. 이에 대량으로 발생하는 폐놀 폐수를 연속적으로 처리할 수 있는 시스템을 연구하기 위하여 10 l의 용량을 갖는 반응기를 제작하고, 유입 폐놀 폐수를 연속적으로 공급하는 시스템을 제작 및 실험 하여 연속 폐놀 폐수의 처리에 대한 기초 자료를 제시하고자 한다. 특히, 반응기내부에 ceramic raschig ring 충전물을 채운 packed column reactor(PCR)와 충전물을 채우지 않은 bubble column reactor(BCR)를 비교하여, 충전으로 인한 반응기의 처리 효율을 비교하고자 하였다.

또한 본 연구에서는 pH에 따른 폐놀 폐수의 오존 처리 특성을 살펴보기 위하여 낮은 pH영역과 높은 pH영역으로 구분하여 실험을 하였다. 낮은 pH영역에서는 pH 3과 5에서, 높은 pH영역에서는 pH 7과 9에서 각각 실험을 하였다. 이에 따른 유출 폐놀농도와 폐놀 제거효율, 미반응 오존 농도와 오존 이용 효율을 상호 비교하였으며, 반응기의 특성을 살펴보기 위하여 반응기 높이별 폐놀 농도 분포를 살펴보았다.

II. 실험장치 및 방법

본 실험에서는 충전에 의한 반응기의 처리 효율을 비교 고찰하기 위하여, 충전을 하지 않은 bubble column reactor(BCR)와 raschig ring으로 충전한 packed column reactor(PCR)을 제작하여 실험을 하였으며, 실험장치를 개략적으로 나타내면 Fig. 1과 같다.

1. 실험장치

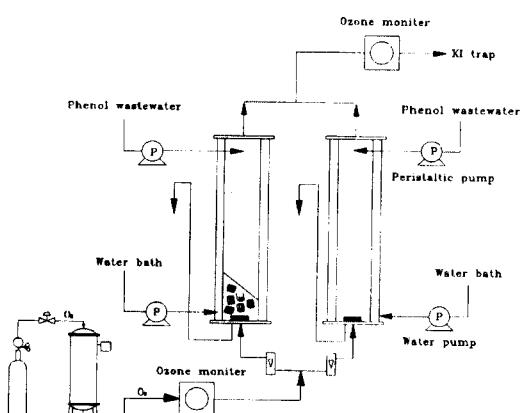


Fig. 1. Schematic diagram of the experimental apparatus.

반응기는 깊이 100 cm, 내경 12 cm, 부피 11 l의 PCR과 BCR을 제작하였다. 반응기 깊이에 따른 폐놀의 농도를 알아보기 위하여 15 cm 간격으로 시료를 채취할 수 있는 sample port를 설치하였다. 주입되는 오존 가스의 분산을 위하여 산기 장치(25G3)를 설치하여 미세한 기포를 발생시켰다. 반응기내의 온도를 일정하게 유지하기 위하여 반응기 외부에 water jacket을 설치하였다.

오존 발생기는 수직형이며, 상부로 산소가스가 주입되어 하부로부터 오존 가스가 방출된다. 오존 발생기 내부의 압력을 일정하게 유지하기 위해서 regulator를 설치하였고, 오존 발생기 전후에 유량계 (Kosima, RK1600R)를 각각 설치하였으며, 산기 장치를 통하여 반응기에 오존 기체를 주입하였다.

폐놀 폐수는 정량 펌프(Furue Science Co., RP-N3)에 의해 반응기 상부에서 주입되어 하부에서 유출되었다. 즉, 오존가스와 유체간의 접촉 방식을 countercurrent flow로 고정시켰다.

반응기 하부로 유입된 오존 가스는 폐놀폐수와 반응 후, 미반응 오존 가스는 반응기 상단으로 배출되었으며, 배출된 오존가스에 의한 대기 공해를 줄이기 위해 배출되는 미분해 오존 가스는 배기관을 통하여 KI용액에서 오존은 흡수된 후, 대기중으로 배출되었다.

2. 폐놀 폐수 제조

본 연구에서는 유입 pH에 따라 오존에 의한 폐놀 폐수의 처리 특성을 연구하기 위하여, 유입되는 폐놀 폐수의 조성이 일정해야 한다. 이에 폐놀 폐수를 제조하여 사용하였으며, 제조된 폐놀폐수의 pH를 조절하기 위하여 NaOH와 H₂SO₄용액을 이용하였다.

3. 운전 조건

폐놀폐수는 정량펌프를 사용하여 0.17 l/min의 유속으로 반응기에 연속적으로 주입되었으며, 오존 기체는 10 mg/l의 농도, 1 l/min의 유속으로 반응기 하부의 산기 장치를 통하여 주입되었다. 유입 pH에 따른 폐놀의 분해효율 및 오존 이용효율을 고찰하기

Table 1. Experimental conditions of reactors

Phenol conc.	Influent flow rate	Ozone conc.	Ozone flow rate	pH
50	0.17	10	1.0	3, 5, 7, 9

위하여 pH를 3, 5, 7, 9로 조절하였으며, 정리하면 Table 1과 같다.

4. 분석방법

시료는 일정한 시간 간격으로 반응기의 유출수에서 채취되었으며, pH는 pH meter를 사용하여 즉시 측정하였고, 폐놀의 농도를 측정하기 위하여 시료를 다음과 같은 전처리 과정을 통하여 보관되었다. 시료속에 녹아 있는 용존 오존을 제거하여 생성물이 오존과 더 이상의 반응이 일어나지 않도록 하기 위하여 터오 황산나트륨 임자 2~3개를 시료 채취 용기에 미리 넣어 둔 상태에서 시료를 넣은 후, 시료는 성분변화 방지를 위하여 즉시 냉장고에 보관되었다.

폐놀 농도의 측정은 시료를 채취한 직후 UV-흡광도계(Shimazu -1201)를 이용하여 흡광도를 측정하여 비교한 후, GC(Shimadzu GC14B)를 이용하여 정량분석을 하였다.

GC에서 사용된 컬럼은 Capillary(Shimadzu CPB-5, 25 m × 0.25 mm)였으며, 주입구, 컬럼, 검출기의 온도는 각각 250, 100, 250°C였다. UV-흡광광도 측정 방법은 시료 1 ml를 취해서 NH₄Cl-NH₄OH 완충액으로 pH를 10±0.2로 고정시키고, 4-아미노안티페린과 폐리시안화 칼륨으로 발색시켜 3분간 정지한 후, 510 nm에서 흡광도를 측정하였다.¹⁰⁾

오존 측정기(Orbisphere Laboratories, Model 3600 Analyzer)를 이용하여 반응기에 주입되는 오존 기체 농도와 반응 후 미반응 오존 기체 농도를 측정하였다.

III. 결과 및 고찰

폐놀 폐수의 오존 처리시 미치는 영향 인자로는 pH, 온도, 주입오존농도, 오존가스 유량, 유입 폐놀 농도, 유입속도, 이온 성분 함량 등 여러 가지가 있을 수 있으나, pH는 오존과 폐놀의 반응시 폐놀의 제거효율에 미치는 영향력이 가장 큰 것으로 알려져 있다. 따라서 본 실험에서는 pH의 영역을 크게 낮은 pH영역과 높은 pH영역으로 구분하여 실험을 하였다. 낮은 pH영역에서는 pH 3과 5에서, 높은 pH영역에서는 pH 7, 9에서 실험을 각각 행하여 폐놀 폐수의 오존 처리시 미치는 정도를 고찰하였다.

1. 유출 폐놀 농도

유입 폐수의 pH를 3, 5, 7, 9로 변화시켰을 때 접

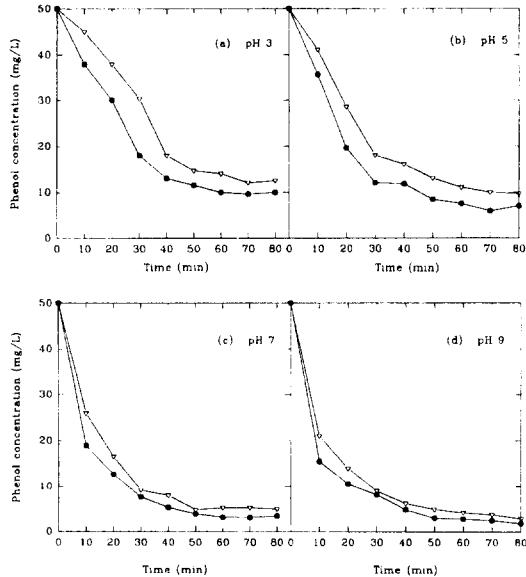


Fig. 2. Variations of phenol concentrations with time in each reactor. ● : PCR, ▽ : BCR

촉 시간에 따른 유출수중의 폐놀 농도 변화를 Fig. 2 (a)~(d)에 나타내었다.

(a)에 나타난 바와 같이 유입 폐수의 pH가 3인 경우, 유출수의 폐놀 농도의 변화는 접촉 시간 40분까지는 유출수의 폐놀 농도의 감소경향이 완만하나, 접촉 시간 70분 이후에는 정상 상태에 도달하여 두 반응기 모두 유출수중의 폐놀 농도가 일정하게 유지되었다.

유입 폐수의 pH를 5로 변화시켰을 때, 두 반응기의 접촉 시간에 따른 유출수의 폐놀 농도 변화는 (b)와 같다. pH 3일 때에 비해 유출수중 폐놀 농도의 감소경향이 두드러지고, 접촉 시간이 30분일 때 주입 폐놀 농도의 약 60%가 제거되었으며, 그 이후에는 완만한 감소가 이루어지다 60분 이후에 정상 상태에 도달하였다.

(c)는 유입 폐수의 pH를 7로 변화시켰을 경우, 유출수의 폐놀 농도 변화를 보여주고 있다. pH가 5일 때 보다도 빠른 반응의 경향을 나타내고 있다. 접촉 시간 30분이 지난 후 초기 폐놀 농도의 80%정도 제거되었으며, 접촉 시간 50분이 경과된 후부터 유출수중의 폐놀 농도가 일정하게 유지됨을 알 수 있다.

또한 (d)에 나타난 바와 같이 유입 폐수의 pH가 9인 경우 유출수의 폐놀 농도는 pH 7일 때보다 전체적으로 낮게 나타났으므로, 폐놀 폐수의 오존 처리

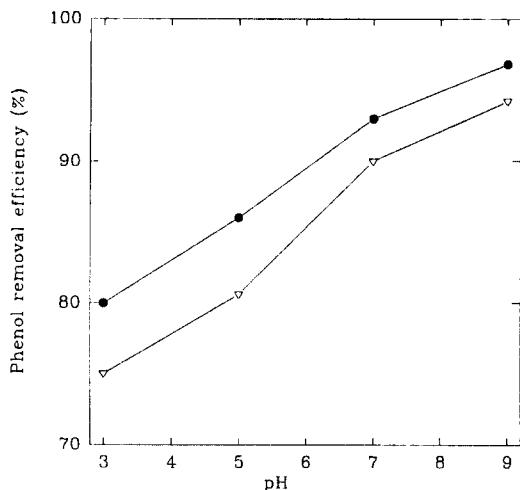


Fig. 3. Comparisons of phenol removal efficiencies with pH in each reactor. ● : PCR, ▽ : BCR.

는 알카리성 영역에서가 산성 영역에서 보다 반응이 빠르고 처리 효율이 높음을 알 수 있다.

이상의 실험 결과 유입 폐수의 pH를 변화시키면서 반응기가 정상 상태에 도달하였을 때 폐놀 제거 효율을 Fig. 3에 나타내었다. 전체 pH 구간에서 PCR이 BCR보다 폐놀 제거 효율이 3~5%정도 높게 나타났으며, 두 반응기 처리 효율을 비교해 보면 PCR에서 pH 9일 때 폐놀 처리 효율이 96.8%로서 가장 높게 나타났다.

폐놀과 오존의 반응은 낮은 pH 영역에서는 폐놀과 오존 분자의 직접 반응에 의하여 분해가 일어남으로 인하여 반응이 느리나, 높은 pH 영역에서는 오존에 의해 발생한 오존 보다 높은 산화력을 가진 OH라디칼에 의해 분해가 이루어지기 때문에, 낮은 pH영역에서 보다 높은 pH 영역에서 폐놀 제거 효율이 높게 나타남을 확인할 수 있었다. 또 초기 pH가 낮을수록 두 반응기에서 유출수 중의 폐놀 농도의 차이는 크며, pH가 높아짐에 따라 반응성이 증가되어 중성과 알카리성에서는 그 차가 매우 작게 나타났다.

2. 미분해 오존 농도

유입 폐놀 폐수의 pH를 3에서 9까지 단계적으로 변화시켜, 오존 기체를 접촉시켰을 때 유출수의 폐놀의 농도가 PCR에서는 10~1.6 mg/l였으며, BCR은 12.5~2.9 mg/l였다. 즉, pH가 증가하면서 유출수의 폐놀 농도는 감소하였는데, 그로 인하여 미반응

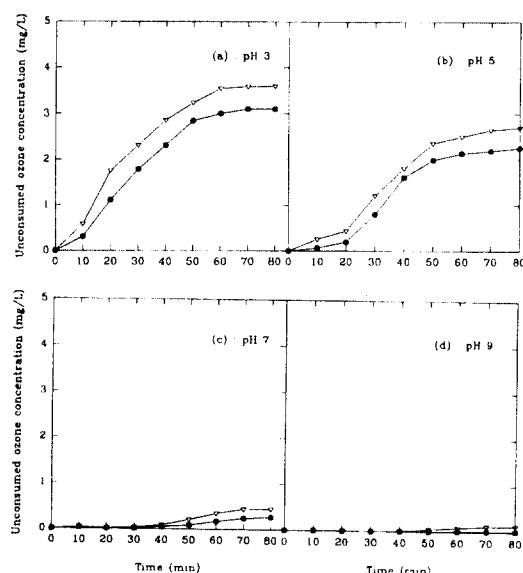


Fig. 4. Variations of unconsumed ozone concentrations with time in each reactor. ● : PCR, ▽ : BCR.

오존 농도도 변화를 가져와 그 거동을 고찰하였다.

유입 폐놀 폐수의 pH를 3에서 9까지 단계적으로 변화시켰을 때 시간에 따른 미분해 오존 농도의 거동을 Fig. 4 (a)~(d)에 나타내었다. (a)에 나타낸 바와 같이 pH를 3으로 하였을 때, 미분해 오존 농도의 시간에 따른 변화는 접촉 시간 60분까지는 미분해 오존 농도가 완만하게 증가하여, 70분 정도에서 일정하게 유지되었다. 정상 상태에서 주입되는 오존 기체의 약 65%가 폐놀과 반응하고, 35%정도는 미분해 상태로 방출되었다. 두 반응기의 실험 결과를 비교하여 보면, 미분해 오존 기체는 폐수 중의 폐놀과 오존 기체의 접촉 기회가 상대적으로 많은 PCR이 BCR 보다 0.5 mg/l정도 낮게 방출됨을 알 수 있었다.

유입 폐놀 폐수의 pH가 5일 경우 미분해 오존 농도의 시간에 따른 변화는 (b)에 나타낸 것과 같다. 접촉 시간이 증가함에 따라 미분해 오존 농도가 증가되어 접촉 시간 60분일 때 정상 상태에 도달하였으며, 이 때 미분해 오존 기체의 농도는 2.5 mg/l이었다. 또한 pH 5일 때 정상 상태에서 오존의 이용 효율은 약 75%정도이었으며, pH 3일 때에 비하여 10%정도 오존 이용 효율이 높게 유지됨을 알 수 있었다.

pH 7로 증가시킨 폐놀 폐수에 오존 기체를 주입하여 반응기를 통과한 미반응 오존 기체 농도의 시

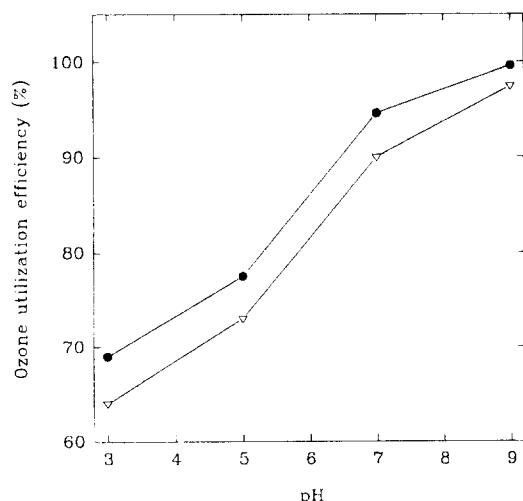


Fig. 5. Comparisons of ozone utilization efficiencies with pH in each reactor. ● : PCR, ▽ : BCR.

간에 따른 변화를 (c)에 나타내었다. pH 3과 5일 때와는 다른 양상을 보였다. 즉 접촉 시간 30분까지 미분해 오존 기체의 농도는 아주 낮았다. 30분 이후부터 오존 기체 농도가 아주 완만하게 증가하여 70분에 이르러 정상 상태에 도달하였으며 이때 미분해 오존 기체의 농도는 0.36 mg/l이었다.

유입 폐놀 폐수의 pH가 9일 때 방출되는 미분해 오존 농도의 시간 변화에 따른 결과는 (d)와 같다. PCR에서는 pH 7일 때와는 달리 주입 오존 기체가 접촉 시간에 관계없이 거의 100% 반응에 이용됨으로서 미분해 오존 기체의 농도는 0.02 mg/l를 나타내었다. BCR인 경우 접촉 시간이 80분에 이르러 정상 상태에 도달하였으며, 이때의 미분해 오존 기체 농도는 0.13 mg/l를 나타내었다.

실험을 실시한 각 pH에서 반응이 정상 상태에 도달하였을 때 오존 이용 효율은 Fig. 5와 같다. pH가 증가함에 따라 PCR과 BCR 모두 폐놀의 제거 효율 및 오존 이용 효율은 증가한 반면, 미분해 오존 농도는 감소함을 알 수 있었다. 또한 낮은 영역의 pH에서 보다 높은 pH영역에서 폐놀 제거 효율이 높았으며, 미분해 오존 농도도 매우 낮았다. 이와 같은 현상은 높은 pH영역에서 오존과 폐놀의 반응성이 낮은 pH영역에서 보다 훨씬 높다는 것을 의미한다.

두 반응기의 실험 결과를 비교하여 볼 때, PCR이 BCR보다 실험한 pH범위에서 오존 이용 효율이 약 2.2~5.0%정도 높게 나타났으며, pH가 증가함에 따

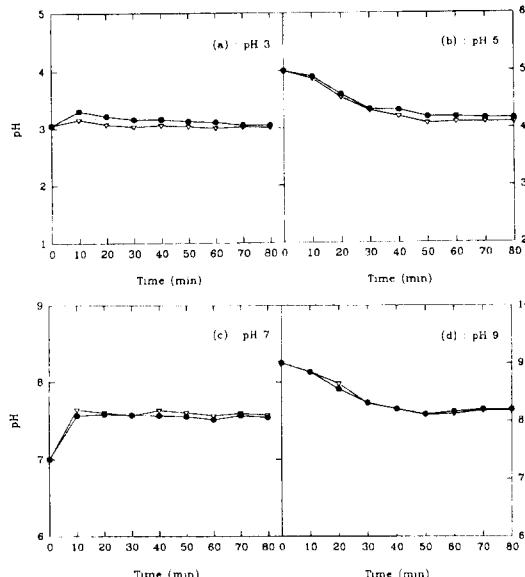


Fig. 6. Variations of pH with time in each reactor. ● : PCR, ▽ : BCR.

라 두 반응기의 오존 이용 효율의 차가 점차 줄어드는 경향을 나타내었다.

3. 유출 pH

폐놀 폐수를 오존으로 처리할 때 폐놀은 분해되면서 여러 가지 다른 성분으로 분해되는데 이를 성분들과 최종적으로 생성되는 CO_2 , 그리고 지하수 중에 녹아있는 여러 성분들에 의하여 pH 변화가 예상되며 이러한 결과는 폐수 처리장의 설계시 유출수 관리에 중요한 지표가 된다. 본 실험은 폐놀 폐수의 pH를 3, 5, 7, 9로 단계적으로 증가시키면 오존 처리를 하였을 때, 접촉 시간에 따른 유출수의 pH를 측정하여 그 결과를 Fig. 6 (a)~(d)에 나타내었다.

(a)~(d)를 통하여 오존에 의해 폐놀 폐수를 연속적으로 처리할 때, 유출수의 pH는 초기 폐놀 폐수의 pH값에 따라 반응기 종류에 관계없이 거의 일정한 값으로 수렴함을 알 수 있다.

종합적으로 초기 pH가 3인 경우 약 3으로 수렴하였으며, 초기 pH가 5인 경우에는 약 4.2로 감소하여 수렴하였다. 또한 초기 pH가 9인 경우에는 약 8.2로 감소하여 수렴하였다. 그러나 초기 pH가 7인 경우에는 약 7.6으로 증가하여 수렴하였다.

이러한 현상은 반응기 내의 pH가 오존이 물속에

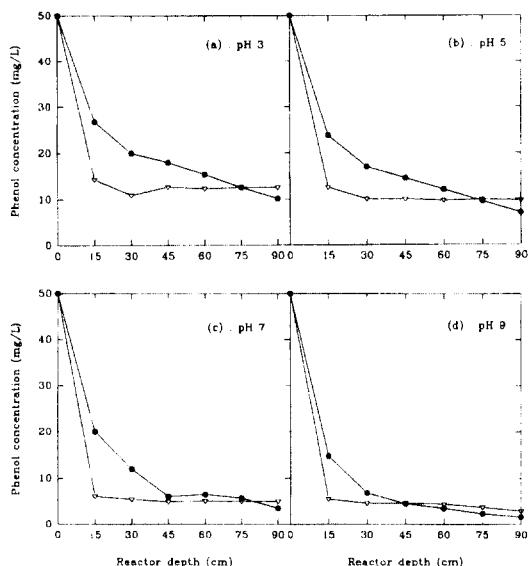


Fig. 7. Profiles of pH with reactor depth in each reactor. ● : PCR, ▽ : BCR.

서 분해되어 생성되는 OH-과 폐놀이 오존에 의해 분해되어 생성된 muconic acid, oxalic acid, formic acid, CO₂, 그리고 지하수내에 존재하는 알카리도 유발 물질의 완충 작용 등의 상호작용에 의해서 초기 폐놀 폐수의 pH에 따라 수렴하는 점이 달라지는 것으로 생각된다.

4. 반응기 깊이에 따른 특성

유입 폐놀 폐수의 pH를 3, 5, 7, 9로 변화시켜, 각 pH에서 정상 상태에 도달하였을 때 반응기 깊이에 따른 폐놀 농도의 변화를 알아보기 위하여 반응기에 15cm간격으로 설치되어 있는 sample port에서 채취한 시료를 분석하여 폐놀 농도의 분포를 Fig. 7(a)~(d)에 나타내었다.

유입 폐놀 폐수의 pH가 3과 5 일 때 반응기 깊이에 따른 폐놀 농도의 변화 모습은 (a) 및 (b)와 같다. 폐놀의 농도는 유입 폐놀 폐수가 주입되어 첫번째 sample port 높이에서 급격히 감소된 후 반응기 하부로 내려갈수록 낮아지는 경향을 확인할 수 있었다. 정상 상태에서 두 반응기의 폐놀 농도 분포를 비교할 때, PCR에서는 폐놀 폐수가 주입되는 반응기 상단부에서 폐놀 농도가 급격히 감소된 후 반응기 하부쪽으로 내려갈수록 완만한 감소를 보이지만, BCR은 반응기 첫번째 sample port 높이에서 급격한 감소를 보인 후 거의 일정해지는 것을 확인할 수 있었다.

이러한 현상은 주입 폐수의 반응기내 혼합에 있어서 PCR은 충전물이 들어 있어, 반응기 상부와 하부의 혼합이 신속히 이루어지지 못하여 농도 구배가 발생한 반면에, BCR에서는 오존 기체의 상승에 의해 반응기 상.하부의 혼합이 잘 이루어져 폐놀 농도 차가 거의 발생하지 않는 것으로 사료된다.

(c)와 (d)에 나타낸 pH 7과 9에서는 반응기 첫번째 sample port 높이에서 보다 더 급격한 감소를 보인다. pH 3과 5일 때와 유사한 경향을 보였다.

전체적으로 볼 때, PCR은 초기 pH가 3, 5, 7일 경우 5번째 sample port(반응기 깊이 75 cm)로부터, 그리고 pH가 9일 경우는 3번째 sample port(반응기 깊이 45 cm)로부터 BCR보다 폐놀 농도가 낮아졌다. 이러한 현상은 높은 pH에서 폐놀과 오존의 반응성이 크기 때문으로 사료된다.

IV. 결 론

연속식 PCR(packed column reactor)과 연속식 BCR(bubble column reactor)에서 pH 증가에 따라 폐놀 폐수의 오존 처리 특성을 살펴본 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 오존에 의한 폐놀 폐수의 처리시 pH는 폐놀의 분해에 큰 영향을 주었다. 폐놀 제거 효율이 PCR인 경우는 pH 3에서 9로 증가함에 따라 17%, BCR인 경우에는 19.2%의 증가를 나타내어 pH가 증가함에 따라 폐놀 제거 효율이 증가함을 보았다.

2. pH가 증가함에 따라 미분해 오존농도는 감소하였으며, 오존 이용 효율은 증가하였다. 즉, 높은 pH영역에서 오존과 폐놀의 반응성이 낮은 pH영역에서 보다 훨씬 높았다.

3. 폐놀 폐수의 오존처리시 반응전 pH는 중간생성산, 알카리도 등의 상호작용에 의해 반응후 일정한 pH에 수렴하였다.

결론적으로 폐놀 폐수는 오존에 의해 처리가 가능하였으며, 충전을 한 PCR이 BCR보다 폐놀 제거 효율과 오존 이용 효율면에서 우수하였기 때문에, 폐놀 폐수의 연속적인 오존 처리시 향류식 충전탑 반응기에서 높은 pH 조건에서 처리하는 것이 가장 적합한 것으로 사료된다.

참고문헌

- 1) Y. Yamamoto, E. Niki, H. Shiokawa and Y. Kami-

- ya : Ozonation of organic compounds : 2. Ozonation of phenol in water, *J. Org. Chem.*, **4**(13), 1979.
- 2) J.Hoign , H.Bader, W.R.Haag and J.Staehelin : Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water-III, *Wat. Res.*, **19**(8), 993-1004, 1985.
- 3) M.D. Gurol and Seyyedhassan Nekoulnaini : Kinetic Behavior of Ozone in Aqueous Solutions of Substituted Phenols, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **23**, 54-60, 1984.
- 4) K.Y. Li et al. : A Kinetic Study of Ozone-Phenol Reaction in Aqueous Solutions, *J. of AIChE.*, **25**(4), 583-590, 1979.
- 5) F. J. Beltran, J. M. Encinar and J. F. Garcia-Araya : Ozonation of o-Cresol in Aqueous Solutions. *Wat. Res.* **24**(11), 1309-1316, 1990.
- 6) V. Augugliaro and L. Rizzuti : The pH Dependence of Ozone Absorption Kinetics in Aqueous Phenol Solutions, *Chemical Engineering Science*, **33**, 1441-1447, 1978.
- 7) J.E. Whitlow, and J.A. Roth : Heterogeneous Ozonation Kinetics of Pollutants in Wastewater, *Envir. Prog.*, **7**, 52-57, 1988.
- 8) R.Brunet, M.M. Bourbigot, M. Dore : Oxidation of organic compounds through the combination ozone-hydrogen peroxide, *Ozone : Science and Engineering*, **6**, 163-183, 1984
- 9) 강준원 : 오존, 과산화수소, UV를 이용한 고급 산화 처리 공정의 kinetic에 관한 연구(I), *대한환경공학회지*, **15**(2), 501-510, 1993.
- 10) 金種澤 : 環境汚染公定試験法解説, 新光出版社, 283-287, 1992.