

페록시라디칼과 오존의 직접 반응을 이용한 유기물의 산화

Oxidation of Organics Using a Direct Reaction of Peroxyl Radical and Ozone

최 승 필¹⁾ · 김 종 오[†]

Choi, Seungpil · Kim, Jongoh

ABSTRACT : This study was conducted to assess the applicability of pilot scale system and to evaluate the treatment efficiency on operational parameters such as humic acid concentration, initial pH and air flow rate on the ozone/peroxyl radical reaction system. The decolorization of ozone/peroxyl radical system was higher than that of only process. Removal efficiency of ozone/peroxyl radical system was generally increased with the increase of initial concentration of humic acid but decreased over the range of 30mg/L. Treatment efficiency of HA at acid pH was smaller compared to that of neutral or basic pH and increased with increasing the air flow rate from 1L/min to 3L/min. In pilot-scale test, average removal of TOC and COD_{Cr} was about 70% and 60%, respectively and ozone/peroxyl radical reaction system was indicated a potential in water treatment application.

Keywords : Advanced oxidation processes, Ozone, Peroxyl radical, Direct reaction

요 지 : 본 연구에서는 휴믹산 농도, 초기 pH 그리고 공기주입유량과 같은 실험인자가 오존/페록시라디칼 반응시스템의 처리효율에 미치는 영향과 연속 처리를 통한 시스템의 처리 특성을 실험적으로 검토하였다. 오존과 페록시라디칼을 조합한 시스템의 처리효율은 각각의 단독공정에 비해 더 높은 색도 제거효율을 나타내었다. 초기 휴믹산 농도가 증가할수록 처리효율이 증가했지만 초기 휴믹산 농도 30mg/L 이상에서는 오히려 처리효율이 감소한 결과를 나타냈고 초기 pH의 경우 산성영역에서 보다는 중성과 알칼리성 영역에서 휴믹산 제거효율이 더 높았으며 공기주입유량이 증가할수록 시스템의 처리효율이 증가하였다. Pilot-scale 시스템을 실제 정수장 유입수에 적용시킨 결과, TOC와 COD_{Cr}에 대한 각각의 평균 제거율은 약 70%와 60%로 나타나 수중 난분해성 유기물 제거를 위한 적용가능성을 확인할 수 있었다.

주요어 : 고도산화공정, 오존, 페록시라디칼, 직접 반응

1. 서 론

국내의 경우 호소나 하천의 지표수가 용수공급의 91% 이상을 차지한다(유해웅, 2002). 최근 상수원에서 내분비계 장애물질의 검출 그리고 바이러스 및 조류에 의한 문제가 계속적으로 발생하여 수질기준의 강화 등 수질관리가 갈수록 어려워지고 있는 실정이다. 또한, 산업구조가 다양해지고 복잡하게 변화됨에 따라 이와 관련한 수질오염 문제가 심각하게 대두되어 공공 보건과 물의 안정성에 관한 인식이 높아지면서 국내 상수도 보급률은 전체 인구의 약 90%에 이르고 있으며(환경부, 2004), 수요자들이 충족할 수 있는 수질을 공급하기 위한 다양한 수처리 기술에 관한 연구가 진행 중이다. 이에 음용수 수질에 결정적인 역할을 하며 토양, 호소, 강 등에 용존 상태로 존재하는 humic substance의 처리에 대한 관심이 높아지고 있다(이준재 등, 2004).

자연수계에 존재하는 humic substance는 proteins, polysaccharides, amino sugars와 같은 매우 복잡한 구조를 가진 고분자 물질로 구성되어 있으며(Chemat 등, 2002), 크게 용존성과 분자량에 따라 HA(Humic Acid), FA(Fulvic Acid) 그리고 humin 물질로 분류한다(Domany 등, 2002; Katsumata 등, 2003). 자연수계에 존재하는 humic substance 중 대부분이 HA로 0.5-200mg/L 정도이며 90% 정도가 DOC(Dissolved Organic Carbon) 상태로 존재한다(Nina 등, 1996). 또한 자연수계 내에서 크게 안정화된 상태로 존재하므로 수처리 공정에서는 제거하기가 어렵고 염소소독공정에서 염소와 반응하여 소독부산물을 형성하고 중금속과의 착화합물 형성하는 등 지표수뿐만 아니라 지하수를 오염시킨다(강기훈 등, 2000). 일반적으로 HA 제거를 위해 사용된 수처리 기술은 생물학적 처리와 aluminum sulphate를 이용한 응집침전, 흡착 그리고 여과 등 물리·화학적 처리 기술들이 적용되었

1) 비회원, 강릉원주대학교 토목공학과 석사과정

† 정회원, 강릉원주대학교 토목공학과 부교수(E-mail : jokim@gwnu.ac.kr)

지만 많은 양의 슬러지 부산물과 설비비나 운전비가 비싸기 때문에 비경제적이고 생물학적 처리는 난분해성 물질 제거가 어려운 단점을 지니고 있다(Ollis 등, 1991). 따라서 이런 문제점을 극복하기 위한 새로운 수처리 기술의 개발이 필요하며 이와 같은 관점에서 고도산화처리 기술에 대한 많은 연구가 이루어지고 있다.

Sanchez 등(1998)은 광촉매 공정에 오존처리 공정을 적용시켜 aniline 분해에 이용한 결과 ozonide 라디칼과 OH 라디칼 형성에 의한 시너지 효과(synergy effect)를 보고했다. Zhang 등(2003)은 가스 상의 톨루엔을 처리하는데 있어 UV/TiO₂ 공정에 오존의 첨가는 톨루엔의 분해효율을 크게 향상시키는 것으로 보고했으며 휘발성유기화합물(VOCs: Volatile Organic Compounds) 처리에 매우 전망적인 공정으로 평가했다. 최근에 많은 연구가들이 색도, carbaryl, nitrobenzene, Rex MX-5B, H-acid 그리고 2,4-D(2,4-dichlorophenoxyacetic acid)와 같은 물질을 분해하기 위해 오존을 결합한 광촉매 공정을 적용시킴으로써 공정 처리효율 향상에 대한 시너지 효과를 보고했다(Giri 등, 2007; Rajeswari 등, 2009; Sun 등, 2008; Wu 등, 2008; Yang 등, 2007; Zou 등, 2008).

본 연구에서는 lab-scale 오존/페록시라디칼 반응시스템을 이용해서 휴믹산을 처리할 경우 시스템의 처리효율에 영향을 미칠 수 있는 운전인자로서 휴믹산 농도, 초기 pH 그리고 공기주입유량 등에 대한 처리특성을 실험적으로 검토했으며 실제 정수장 유입원수의 처리를 통해 pilot-scale 시스템의 수처리 적용가능성에 대해 평가하였다.

2. 실험 재료 및 방법

2.1 시약 및 분석기기

본 연구에서 오존/페록시라디칼 시스템의 처리효율을 평

가하기 위해 사용된 휴믹산은 Sigma-Aldrich사(미국)의 특급시약을 사용했다. 휴믹산의 표준용액은 휴믹산 1g을 0.1N NaOH 20mL에 녹인 후 초순수를 가하여 1,000mg/L의 표준용액을 조제하여 적절히 희석시켜 운전인자에 대한 실험에 사용하였다(Urano 등, 1983). 냄새 유발물질인 2-MIB(2-Methylisoborneol)와 geosmin은 각각 Sigma-Aldrich 및 Wako Pure Chemical사(일본)의 제품을 이용했으며 실험에 이용된 2-MIB와 geosmin의 농도는 각각 50µg/L로 하였다. 휴믹산 농도는 HS 3100((주)휴마스, 한국)을 이용해서 색도를 측정함으로써 휴믹산 분해효율을 간접적으로 평가하였고, pilot-scale 시스템의 처리효율을 평가하기 위해 측정된 TOC와 COD_{Cr} 농도는 각각 Shimadzu TOC-Vesh TOC analyzer(일본)과 HS 3100을 사용하여 분석하였다.

2.2 TiO₂ 고정화

TiO₂(particle size 325 mesh, 99%) 입자는 코일형태의 석영관(지름 2mm × 길이 900mm) 내부에 고정화되었다. 코일 석영관은 1% HNO₃와 3차 증류수를 이용해서 코팅 전 세척을 하였다. TiO₂ 현탁액에 메탄올을 첨가시켜 교반시킨 후 코일관 내부로 주입하여 40°C에서 건조시켰다. 이와 같은 과정을 수차례 반복시킨 후 최종적으로 600°C에서 3시간 하소(calcination)시켰다(Kwon, 2008). 최종적으로 TiO₂가 코팅된 코일 석영관을 실내에서 냉각시킴으로써 TiO₂를 석영관의 내부에 고정화시켰다.

2.3 실험장치

본 연구에서 사용한 페록시라디칼/오존 반응시스템의 개요도를 그림 1에 나타내었다. 그림 1에서 볼 수 있듯이 반응시스템은 페록시라디칼 발생기, 오존발생기 그리고 활성탄으로 크게 구성되었다. 페록시라디칼을 생성하기 위해 사용

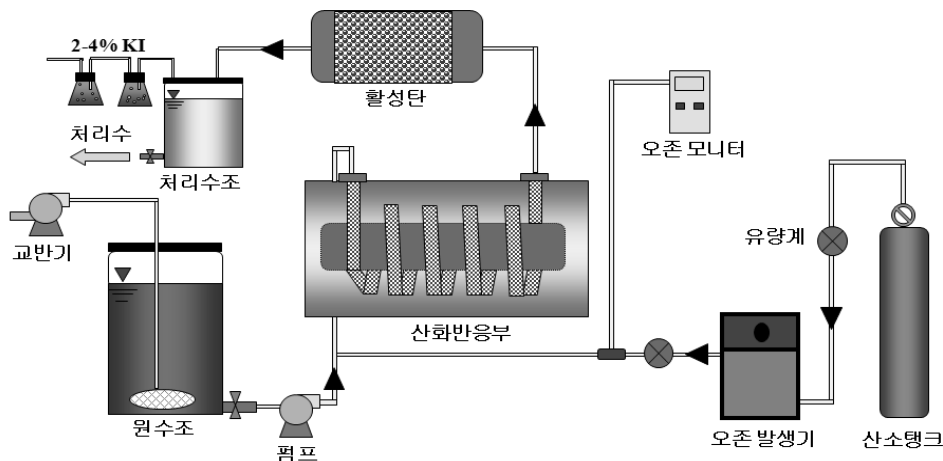


그림 1. 페록시라디칼과 오존의 직접 반응을 위한 시스템 개략도

한 UV 광원은 200-280nm의 파장영역과 254nm에서 중심파장을 가지는 8 W(lab test)와 32 W(pilot test)의 저압수은램프를 사용하였다. 페록시라디칼은 UV와 석영 코일관 내부에 코팅된 Degussa P-25 TiO₂가 반응하여 생성된다. 본 연구에 사용된 오존발생기(AZOCOZON Labco Co., Ltd. Korea)는 순산소를 이용해서 오존을 발생시키고 반도체식으로 즉시 가동 및 정지가 가능하며 시간에 관계없이 연속동작이 가능하다. 6-8gO₃/hr의 오존을 발생시킬 수 있으며 발생된 오존과 페록시라디칼을 80분간 반응시켜 운전인자에 대한 시스템의 처리효율을 평가했다. Lab-scale 시스템에서 반응에 필요한 총 시료량은 7L이며 실험 전 0.1N NaOH와 0.1N H₂SO₄를 이용해서 pH를 조절했다. 발생된 오존농도를 측정하기 위해 오존모니터(H-1 Analyzer, U.S.A)를 사용했으며 디지털방식으로 30초 내에 90%의 응답을 보이고 측정범위는 1-100g/m³이다.

3. 결과 및 고찰

3.1 각각의 산화공정별 휴믹산 처리효율 평가

본 연구에서는 페록시라디칼, 오존 그리고 두 공정을 조합한 페록시라디칼과 오존의 고도산화공정을 수중 휴믹산 처리에 적용하였을 때 처리수로부터 색도를 측정함으로써 각각의 산화공정별 휴믹산 처리효율을 검토하였다. 각각의 산화공정별 휴믹산 제거실험은 초기 운전조건을 휴믹산 농도 30mg/L, pH 7 그리고 시료주입유량 200mL/min으로 수행하였고 오존이 적용되는 공정들에서는 공기 주입량을 2L/min으로 유지시켜 오존주입농도를 94.5gO₃/m³으로 일정하게 주입하여 실험을 수행하였다. 각각의 산화공정에 대한 휴믹산 분해실

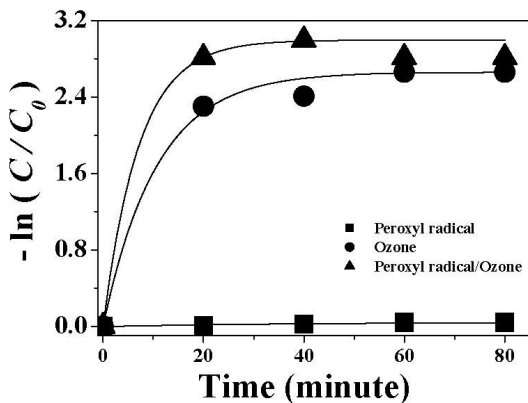
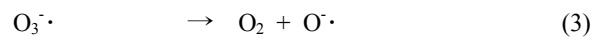
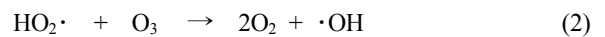
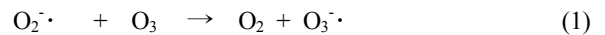


그림 2. 산화공정별 휴믹산(humic acid) 분해 속도(Conditions: contact time 80min, feed flow rate 200mL/min, temperature 20±1°C, UV intensity 8W, air flow rate 2L/min, HA 30mg/L, ozone 94.5gO₃/m³, pH 7±0.2)

험 결과를 그림 2와 표 1에 나타내었다. 운전 80분 동안 오존의 접촉 없이 페록시라디칼(·HO₂/·O₂) 단독에 의한 휴믹산 처리효율은 약 5% 미만으로 휴믹산 분해가 거의 일어나지 않는 것으로 나타났다. 그러나 오존처리를 가지는 다른 산화공정들의 경우에는 휴믹산 처리효율이 크게 증가하였다. 가장 높은 휴믹산 색도 처리효율은 오존처리와 페록시라디칼 복합 산화공정에서 나타났다. 페록시라디칼/오존 산화공정에서의 색도제거율과 분해속도상수는 각각 약 94%와 0.141min⁻¹이고 분해속도상수의 경우 단독 오존처리 공정에 비해 약 1.1배 높은 것으로 나타났다.

이와 같이, 페록시라디칼/오존 산화공정이 다른 산화공정들 보다 휴믹산 처리효율과 분해속도가 증가한 것은 아래 반응식들에 나타난 것처럼 페록시라디칼과 오존간의 반응으로 생성된 OH 라디칼에 기인한 것이며 생성된 OH 라디칼은 오존보다 더 강력한 산화제로써 휴믹산 분해를 가속화시켜 단독 오존처리 공정보다 처리효율을 증가시킨 것으로 판단된다.

페록시라디칼과 오존간의 직접 반응을 통한 OH 라디칼 생성 메커니즘은 다음과 같다(Agustina 등, 2005; Wang 등, 2002).



3.2 휴믹산 농도의 영향

초기 휴믹산 농도는 페록시라디칼과 오존 산화공정의 처리효율에 영향을 미치는 중요한 인자이다. 본 연구에서는 다양한 휴믹산 농도가 페록시라디칼과 오존 산화반응공정의 처리효율에 미치는 영향과 실험에 이용된 lab-scale 시스템의 적정 휴믹산 처리농도에 대해 살펴보았다. 초기 휴믹산 농도는 1,000mg/L의 표준용액을 제조한 후 적정량을 3차 증류수에 희석시켜 사용하였다. 실험에 이용된 초기 휴믹산 농도는 10, 30, 50 그리고 100mg/L이며, 오존주입농도 94.5gO₃/m³와 8 W의 UV-C 램프를 80분 동안 조사시켰다. 초기 휴믹산 농도가 페록시라디칼과 오존 산화공정에 미치는 영향에 대한 실험결과를 그림 3에 나타내었다. 초기 휴

표 1. 공정별 휴믹산 분해 속도 상수와 상관계수

Process	Rate constant(min ⁻¹)	R ²
Peroxyl radical	0.0021	0.86998
Ozone	0.133	0.99254
Peroxyl radical/ozone	0.141	0.98992

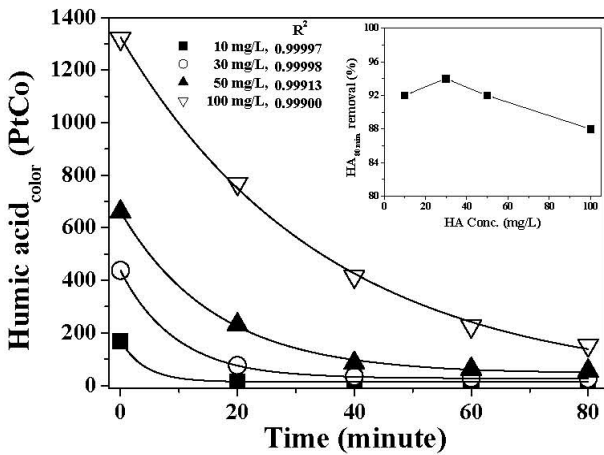


그림 3. 초기 휴믹산 농도의 영향(Conditions: contact time 80min, feed flow rate 200mL/min, temperature 20±1°C, UV intensity 8 W, air flow rate 2L/min, ozone 94.5gO₃/m³, pH 7±0.2)

믹산 농도를 10mg/L에서 30mg/L까지 증가시킬수록 휴믹산 제거효율이 증가하는 것으로 나타났다. 그러나 초기 휴믹산 농도 30mg/L 이상에서는 오히려 휴믹산 제거효율이 감소하는 것으로 나타났다. 이는 초기 휴믹산 농도를 적정 주입량 이상으로 주입할 경우, 휴믹산 자체가 오히려 UV 빛을 차단(shielding effect)시키는 역할을 하기 때문에 페록시라디칼 생성량이 감소하였고 결과적으로 OH 라디칼 생성량이 감소하여 시스템의 처리효율을 감소시킨 것으로 판단된다. Nam 등(2001)과 Yang 등(2006)의 연구결과에서는 각각 30mg/L와 15mg/L 이상의 휴믹산 농도에서 휴믹산 제거효율이 감소한다고 보고하였다.

3.3 초기 pH의 영향

초기 pH는 수환경에서 오존의 안정성 및 TiO₂ 표면 반응

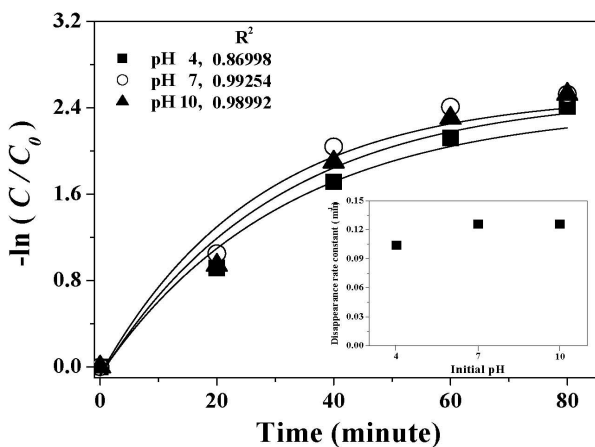


그림 4. 초기 pH의 영향 (Conditions: contact time 80min, feed flow rate 200mL/min, temperature 20±1°C, UV intensity 8W, air flow rate 2L/min, ozone 94.5gO₃/m³, HA 30mg/L)

특성에 영향을 미치는 운전인자이다. 용액의 초기 pH는 0.1N NaOH와 0.1N H₂SO₄를 이용해서 조절하였다. 페록시라디칼/오존 반응시스템의 초기 pH의 영향에 대한 실험결과를 그림 4에 나타내었다. 그림 4에서 보여준 것처럼, 초기 pH 7과 10에서의 휴믹산 제거효율 및 반응속도가 산성영역인 pH 4에서의 것보다 더 높은 것으로 나타났다. 초기 pH 4, 7 그리고 10에 대한 반응속도상수는 각각 0.104, 0.126 그리고 0.126min⁻¹였다. 이와 같이 초기 pH 7과 10에서 휴믹산 분해속도가 증가한 것은 중성과 알칼리 영역에서 수산화 이온의 농도가 증가하고 결과적으로 오존과 반응을 통해 하이드로 페록시라디칼(HO₂·)과 오존나이드(O₃·)와 같은 중간 라디칼 생성을 촉진시켜 OH 라디칼 생성량을 증가시키기 때문에 처리효율이 증가한 것으로 볼 수 있다. 관련 연구결과로 오존과 슈퍼옥사이드라디칼(O₂·)/하이드로페록시라디칼과의 반응에 대한 시너지 효과가 보고되었다(Hernandez-Alonso 등, 2002; Hoigne, 1998; Kopf 등, 2000; Moraes 등, 2000; Sánchez 등, 1998). 또한 pH 7 이상에서 휴믹산 처리효율이 증가하지 않은 것은 휴믹산이 카르복실기 외에 페놀기 등 여러 작용기를 가지고 있으며 이들 작용기의 광분해시 생성되는 용존 이산화탄소가 중탄산염과 탄산염으로 변환되어 이들이 OH 라디칼 소모제(scavenger)로 작용하기 때문에 처리효율의 증가가 없는 것으로 판단된다.

3.4 공기 주입유량의 영향

페록시라디칼과 오존 반응시스템의 휴믹산 처리효율을 평가하기 위해 반응효율에 영향을 미칠 수 있는 실험인자 중 공기 주입유량이 휴믹산 제거와 수중 용존 오존농도에 미치는 영향을 실험적으로 검토하였다. 공기 주입유량은 1L/min에서 3L/min까지 변화시켰으며 실험결과를 그림 5에 나타내었다. 그림 5(a)에서 운전 40분 동안 공기주입유량이 증가할수록 휴믹산 제거효율이 증가하는 것으로 나타났다. 공기 주입유량 3L/min의 휴믹산 분해속도는 0.11min⁻¹였으며 공기주입유량 1L/min과 2L/min의 분해속도보다 각각 약 2.9배와 1.1배 높은 것으로 나타났다. 그림 5(b)에는 오존을 10분 동안 폭기 시킨 후 공기 주입유량에 따른 용존 오존농도를 측정된 실험결과이다. 용존 오존농도는 공기주입유량이 증가할수록 증가했으며 공기 주입유량 3L/min의 용존 오존농도는 공기주입유량 1L/min과 2L/min의 것보다 각각 약 1.7배와 1.1배 높았다. 따라서 공기주입유량 3L/min에서 용존 오존농도의 증가에 의한 페록시라디칼과 오존과의 반응성 증가로 인해 OH 라디칼 생성을 보다 효과적으로 증가시켜 휴믹산 제거효율이 증가한 것으로 판단된다.

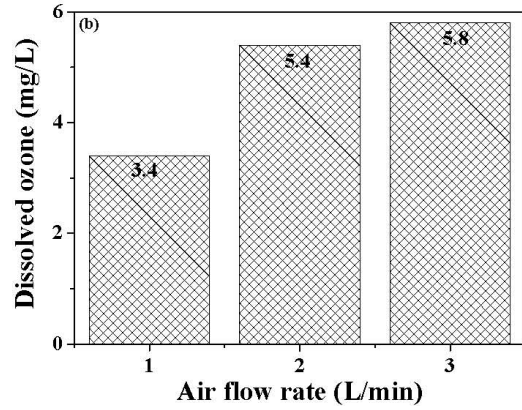
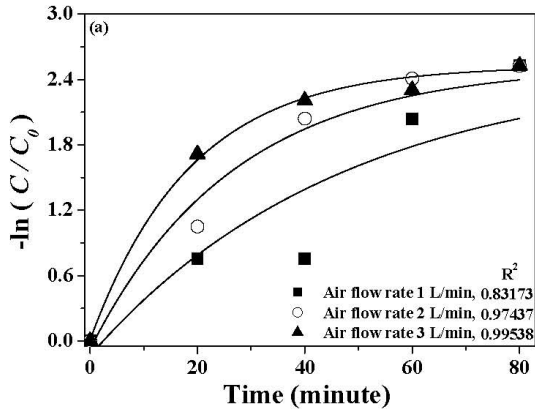


그림 5. 공기 주입 유량이 휴믹산 제거와 수중 용존 오존농도에 미치는 영향(Conditions: contact time 80min, feed flow rate 200mL/min, temperature $20 \pm 1^\circ\text{C}$, UV intensity 8W, ozone $94.5\text{gO}_3/\text{m}^3$, HA 30mg/L, pH 7 ± 0.2)

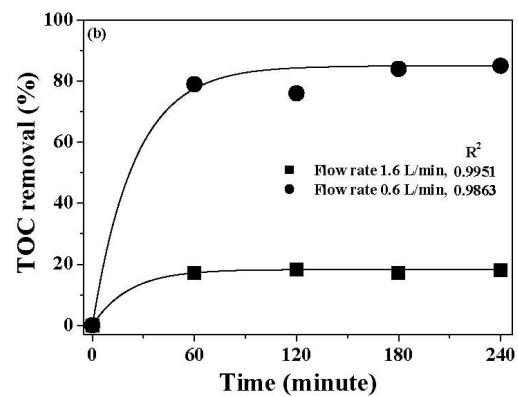
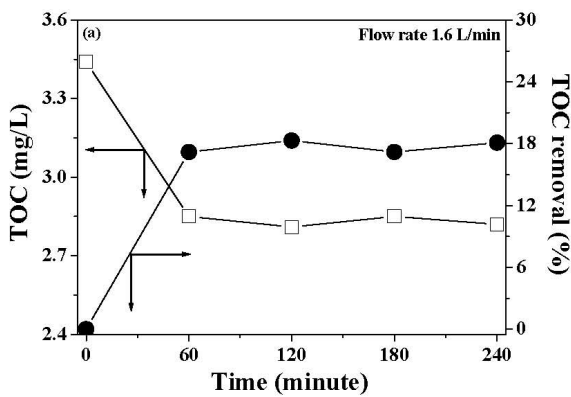


그림 6. 처리수의 유량 변화에 따른 TOC 제거(Conditions: contact time 240min, feed flow rate 1.6L/min: TOC 3.4mg/L, pH 6.4; feed flow rate 0.6L/min: TOC 3.9mg/L, pH 7.1)

3.5 Pilot scale 시스템의 적용가능성

Pilot scale 오존/페록시라디칼 시스템의 실제 적용가능성을 검토하기 위해 G시 정수장 유입수를 대상 시료로 사용했으며 이 시료에 냄새 유발물질인 geosmin과 2-MIB를 첨가하였고 처리수의 TOC와 COD_{Cr} 을 측정함으로써 pilot scale 오존/페록시라디칼 시스템의 처리효율을 평가했다. 시료 유입유량에 대한 시스템의 처리효율을 분석한 결과를 그림 6에 나타내었고 공기유입유량은 2L/min과 $94.5\text{gO}_3/\text{m}^3$ 의 오존을 주입하여 실험을 하였다. 그림 6(a)에서, 시료 유입유량 1.6L/min에 대한 pilot-scale 시스템의 TOC를 분석한 결과 운전 240분 동안 평균 약 20% 미만의 낮은 처리효율을 보였다. 그림 6(b)에서, 시료 유입유량을 1.6L/min에서 0.6L/min로 변화시켜 240분 동안 pilot-scale 오존/페록시라디칼 시스템의 처리효율을 분석한 결과, 시스템의 TOC 처리효율은 평균 약 80% 정도로 시료 유입유량 1.6L/min의 것보다 약 4배 정도 높은 처리효율을 나타내었다. Pilot-scale 오존/페

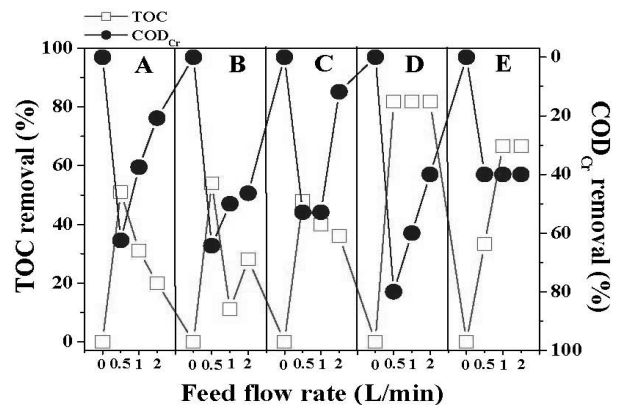


그림 7. 페록시라디칼/오존 공정에서 유입 유량 변화에 따른 TOC 및 COD_{Cr} 제거(Conditions: ozone $94.5\text{gO}_3/\text{m}^3$, air flow rate 2.3L/min, sampling time 1hr)

록시라디칼 시스템의 처리효율을 재평가하기 위해 G시 정수장 유입수를 대상으로 총 5회 실시한 실험결과를 그림 7에 나타내었다. 그림 7에서, 시료 유입유량을 0.5, 1 그리고

2L/min으로 변화시켜 TOC와 COD_{Cr}을 측정된 결과, 시료 유입유량 0.5L/min에서 가장 높은 처리효율을 나타내었으며 pilot-scale 오존/페록시라디칼 시스템의 평균 TOC와 COD_{Cr}의 처리효율은 각각 약 70%와 60% 제거효율을 나타내었다. 시료 유입유량 0.5L/min에서 COD_{Cr}의 제거율은 1L/min과 2L/min의 것보다 각각 약 1.3배와 1.9배 높았고 TOC 제거율은 각각 약 1.5배 높은 것으로 나타났다. 또한 5회 운전동안 얻어진 처리수를 보건환경연구원에 수질분석 의뢰한 결과 먹는 물 수질기준에 부합되는 처리결과를 확인함으로써 실제 현장에서의 적용가능성을 확인했다.

4. 결 론

본 연구에서는 오존과 페록시라디칼의 직접 반응을 이용한 수처리 시스템에서 운전인자별 유기물의 산화 효율을 실험실 규모와 pilot 규모의 시스템을 통하여 실험적으로 검토하였으며 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) 오존, 페록시라디칼 단독공정보다는 두 공정을 조합한 경우가 처리효율이 높았으며 또한 휴믹산 농도 30mg/L에서 휴믹산 처리효율이 가장 높은 것으로 나타났다.
- (2) pH 변화에 대한 페록시라디칼/오존 반응시스템의 처리효율을 분석한 결과 산성영역에서보다 중성과 알칼리성 영역에서 처리효율이 높은 것으로 나타났다. 또한 공기 주입유량을 증가시킬수록 처리효율이 높은 것으로 나타났으며 공기 주입유량이 증가할수록 용존 오존농도도 증가하는 결과를 보였다.
- (3) 실제 정수장 유입원수에 대한 페록시라디칼/오존 반응시스템의 처리효율을 평가한 결과 시료 유입유량이 감소할수록 시스템의 처리효율이 향상되었으며 시스템의 평균 TOC와 COD_{Cr}의 처리효율은 각각 약 70%와 60%로 나타나 먹는 물 수질기준에 부합되는 처리수질을 보여줌으로써 실제 현장에서의 적용가능성을 확인 하였다.

감사의 글

이 논문은 2009년도 교육과학기술부의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초 연구사업(2010-0017124)으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. 강기훈, 신현상, 박희경(2000), 매립 연령에 따른 침출수 중에

- 존재하는 휴믹물질의 분광학적 특성 분석, *대한환경공학회지*, Vol. 22, No. 6, pp. 1113~1126.
2. 유해웅(2002), *TiO₂ 광촉매를 이용한 Geosmin의 분해에 관한 연구*, 석사학위논문, 경상대학교. p. 1.
 3. 이준재, 서정권, 홍지숙, 이정민(2004), 광촉매 현탁액을 이용한 Humic Acid 분해 효율 평가, *대한환경공학회지*, Vol. 26, No. 6, pp. 719~725.
 4. 환경부(2004), 2004상수도 통계, <http://www.kowata.or.kr/link/2005/2004상수도통계.zip>.
 5. Agustina, T. E., Ang, H. M. and Vareek, V. K.(2005), A Review of Synergistic Effect of Photocatalysis and Ozonation on Wastewater Treatment, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, Vol. 6, No. 4, pp. 264~273.
 6. Chemat, F., Teunissen, P. G. M., Chemat, S. and Bartels, P. V.(2002), Sono-Oxidation Treatment of Humic Substances in Drinking Water, *Ultrasonic Sonochemistry*, Vol. 8, No. 3, pp. 247~250.
 7. Domany, Z., Galambos, I., Vatai, G. and Bekassy-Molnar, E. (2002), Humic Substances Removal from Drinking Water by Membrane Filtration, *Desalination*, Vol. 145, No. 1-3, pp. 333~337.
 8. Giri, R. R., Ozaki, H., Ishida, T., Takanami, R. and Taniguchi, S. (2007), Synergy of Ozonation and Photocatalysis to Mineralize Low Concentration 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid in Aqueous Solution, *Chemosphere*, Vol. 66, No. 6, pp. 1610~1617.
 9. Hernandez-Alondo, M. D., Coronado, J. M., Javier Marira, A., Soria, J., Loddó, V. and Augugliaro, V.(2002), Ozone Enhanced Activity of Aqueous Titanium Dioxide Suspensions for Photocatalytic Oxidation of Free Cyanide Ions, *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 39, No. 3, pp. 257~267.
 10. Hoigne, J.(1998), Chemistry of Aqueous Ozone and Transformation of Pollutants by Ozonation and Advanced Oxidation Processes, in : O. Hutzinger (ED), *The Handbook of Environmental Chemistry*, Springer-Verlag, Berlin, Vol. 5, pp. 84~141.
 11. Katsumata, H., Kaneco, S., Matsuno, R., Itoh, K., Masuyama, K., Suzuki, T., Funasaka, K. and Ohta, K.(2003), Removal of Organic Polyelectrolytes and Their Metal Complexes by Adsorption onto Xonotlite, *Chemosphere*, Vol. 52, No. 5, pp. 909~915.
 12. Kopf, P., Gilvert, E. and Eberle, S. H.(2000), TiO₂ Photocatalytic Oxidation of Monochloroacetic Acid and Pyridine: Influence of Ozone, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, Vol. 136, No. 1-2, pp. 163~168.
 13. Kwon, B.G.(2008), Characterization of the Hydroperoxyl/Superoxide Anion Radical(HO₂·/O₂⁻) Formed from the Photolysis of Immobilized TiO₂ in Continuous Flow, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, Vol. 199, No. 1, pp. 112~118.
 14. Moraes, S. G., Freire, R. S. and Duran, N.(2000), Degradation and Toxicity Reduction of Textile Effluent by Combined Photocatalytic and Ozonation Processes, *Chemosphere*, Vol. 40, No. 4, pp. 369~373.
 15. Nam, E. J., Cho, H. H., Choi, J. W., Lee, M. H. and Lee, H. K.(2001), The Removal of Humic Acid and Heavy Metals by using TiO₂ Photocatalysis, *Journal of Korean Society of Water Quality*, Vol. 17, No. 2, pp. 179~190.
 16. Nina, C., Peter, B. and Maaret, K.(1996), Degradation Products

- Formed During UV-Irradiation of Humic Waters, *Chemosphere*, Vol. 33, No. 2, pp. 245~255.
17. Ollis, D.F., Pelizzetti, E. and Serpone, N.(1991), Destruction of Water Contaminant, *Environmental Science & Technology*, Vol. 25, No. 9, pp. 1523~1529.
 18. Rajeswari, R. and Kanmani, S.(2009), A Study on Synergistic Effect of Photocatalytic Ozonation for Carbaryl Degradation, *Desalination*, Vol. 242, No. 1-3, pp. 277~285.
 19. Sanchez, L., Peral, J. and Domenech, X.(1998), Anilin Degradation by Combined Photocatalysis and Ozonation, *Applied Catalysis B:Environmental*, Vol. 19, No. 1, pp. 59~65.
 20. Sun, L., Lu, H. and Zhou, J.(2008), Degradation of H-Acid by Combined Photocatalysis and Ozonation Processes, *Dyes and Pigments*, Vol. 76, No. 3, pp. 604~609.
 21. Urano, K., Wada, H. and Takemasa, T. (1983), Empirical Rate Equation for Trihalomethane Formation with Chlorination of Humic Substances in Water, *Water Research*, Vol. 17, No. 12, pp. 1797~1802.
 22. Wang, S., Shiraishi, F. and Nakano, K.(2002), A Synergistic Effect of Photocatalysis and Ozonation on Decomposition of Formic Acid in an Aqueous Solution, *Chemical Engineering Journal*, Vol. 87, No. 2, pp. 261~271.
 23. Wu, C. H., Chang, C. L. and Kuo, C. Y.(2008), Decolorization of Procion Red MX-5B in Electrocoagulation (EC), UV/TiO₂ and Ozone-Related Systems, *Dyes and Pigments*, Vol. 76, No. 1, pp. 187~194.
 24. Yang, J.K. and Lee, S.M.(2006), Removal of Cr(VI) and Humic Acid by Using TiO₂ Photocatalysis, *Chemosphere*, Vol. 63, No. 10, pp. 1677~1684.
 25. Yang, Y., Ma, J., Qin, Q. and Zhai, X.(2007), Degradation of Nitrobenzene by Nano-TiO₂ Catalyzed Ozonation, *Journal of Molecular Catalysis A:Chemical*, Vol. 267, No. 1-2, pp. 41~48.
 26. Zhang, P., Liang, F., Yu, G., Chen, Q. and Zhu, W.(2003), A Comparative Study on Decomposition of Gaseous Toluene by O₃/UV, TiO₂/UV and O₃/TiO₂/UV, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, Vol. 156, No. 1-3, pp. 189~194.
 27. Zou, L. and Zhu, B.(2008), The Synergistic Effect of Ozonation and Photocatalysis on Color Removal from Reused Water, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, Vol. 196, No. 1, pp. 24~32.

(접수일: 2010. 4. 2 심사일: 2010. 4. 6 심사완료일: 2010. 7. 10)