

고도산화공정(AOPs)을 이용한 난분해성 염색폐수 처리

Treatment of Refractory Dye Wastewater Using AOPs

김종오* · 이권기** · 정종태*** · 김영노****

Kim, Jong-Oh · Lee, Kwon-Ki · Jung, Jong-Tae · Kim, Young-Noh

Abstract

The treatment performance of ozonation and three types of advanced oxidation processes (AOPs) such as O_3/H_2O_2 , O_3/UV , $O_3/H_2O_2/UV$ was experimentally investigated for the treatment of refractory synthetic dye wastewater. The removal efficiency of COD_{cr} , color and biodegradability (BOD_5/COD_{cr}) were relatively evaluated in each treatment unit with simulated dye wastewater. Optimal operational conditions of pH, temperature, dosage and circulation flow rate were also investigated. All suggested processes revealed an effectiveness for the removal of color within a short operational time, moreover, $O_3/H_2O_2/UV$ process showed the highest COD_{cr} removal and biodegradability enhancement among proposed oxidation process.

Keywords : Ozonation, AOPs, Dye wastewater, Optimal operational conditions, Biodegradability

요 지

난분해성 염색폐수를 처리하기 위한 화학적 처리 방법으로 오존단독처리와 3가지 경우의 고도산화공정 [AOPs(O_3/H_2O_2 , O_3/UV , $O_3/H_2O_2/UV$)]의 처리특성을 실험적으로 검토하였다. 각각의 처리방법에서 합성 염색폐수를 대상으로 COD_{cr} 및 색도의 제거효율, 생분해도(biodegradability)향상에 대한 처리특성을 상대적으로 비교·평가하였고 pH, 온도, 주입량, 순환유량 등을 주요운전인자로 하여 각 산화공정의 최적인전 조건을 파악하였다. 대상으로 한 모든 공정에서 염색폐수의 색도는 단시간에 대부분 제거되었지만, COD_{cr} 제거측면과 생분해도 향상에서는 $O_3/H_2O_2/UV$ 공정이 가장 좋은 처리효율을 나타냈다.

주요어 : 오존단독처리, 고도산화공정, 염색폐수, 최적인전조건, 생분해도

* 정회원 · 강릉대학교 토목공학과 조교수

** 비회원 · (주)맑은물지킴이 연구원

*** 정회원 · 강릉대학교 대학원 토목공학과 박사과정

**** 비회원 · 국립환경연구원 물환경연구부 수질공학과 선임연구원

1. 서론

염색 산업은 상당한 양의 물과 에너지 그리고 화학약품을 소비하는 산업이며 산업화의 진전에 따라 폐수발생량이 매년 증가하고 있는 실정이다. 발생하는 염색폐수는 생물학적인 처리방법으로 분해되기 어려운 난분해성이거나 제거속도가 매우 낮은 것이 일반적이고 생물학적 처리 후에도 높은 색도를 유지하여 보다 적절한 처리방법이 절실히 요구되고 있다(Kunz 등, 2001). 이러한 추세 속에서 막 여과 또는 활성탄 흡착과 같은 현재의 물리화학적 처리방법은 상당히 고가이고 비경제적이며 더욱이 이러한 공정은 폐수내의 오염물질을 완전히 제거하는 것이 아니라 단지 다른 상으로 이동시키는데 불과하다(Alaton 등, 2002).

한편 생물학적 난분해성 폐수의 처리방법으로 오존(ozone)을 이용한 화학적 처리방법이 주목을 받고 있다. 오존은 불소(fluorine) 다음으로 높은 산화전위(2.07V)를 갖는 강력한 산화제로서 특정한 분자구조로 인하여 다양한 형태의 유·무기물과 선택적으로 산화반응을 일으킨다. 또한 오존을 전(pre)처리 단계로서 이용하여 생물학적 처리효율을 향상시킴으로써 기존의 생물학적 처리방법으로 분해가 어려운 난분해성 물질의 처리에 효과적인 것으로 알려져 있다. 또한, 오존처리에 다른 화학적 단위공정을 결합시킨 고도산화공정(Advanced Oxidation Processes, AOPs)은 오존보다 더욱 산화력이 높고 여러 오염물질과 비 선택적으로 산화반응을 일으키는 OH radical(redox potential = 2.8V)을 생성하여 효과적인 수처리가 가능한 방법이며(Beltran 등 1999), 가장 일반적인 고도산화공정으로는 O_3/H_2O_2 , O_3/UV 와 $O_3/H_2O_2/UV$ 등을 들 수 있다.

본 연구의 목적은 생물학적 난분해성인 염색폐수의 처리를 위하여 오존단독처리와 3가지 고도산화공정 (O_3/H_2O_2 , O_3/UV 와 $O_3/H_2O_2/UV$)의 처리효과를 비교평가하고, 온도, pH, 주입량과 같은 주요 운전인자에서 최적인전조건 및 생분해도의 향상을 실험적으로 검토하며 생물학적 공정의 전(pre)처리로서의 적용 가능성을 평가하는 것이다.

2. 유기물 제거 반응식

오존을 이용한 산화공정에서 유기 오염물질의

제거는 일반적으로 다음의 식과 같은 반응식으로 표현된다.

$$-\frac{d[M]}{dt} = k'[M][O_3] \quad (1)$$

여기서,

$$-\frac{d[M]}{dt} : \text{시간에 따른 } M \text{농도의 변화 속도, (mg/L} \cdot \text{day), 혹은 (hr)}$$

$$k' : \text{2차 반응속도상수}$$

$$[M] : \text{시간 } t \text{에서 } M \text{의 농도, (mg/L)}$$

그러나 주입 오존의 농도가 일정할 경우, 오존의 산화 반응은 일차 반응으로 가정할 수 있으며, 이러한 경우 식 (1)은 다음과 같은 가-1차 반응(pseudo-first order reaction)으로 다시 나타낼 수 있다 (Wu 등, 1998; Alaton 등, 2000).

$$-\frac{d[M]}{[M]} = k[M] \quad (2)$$

여기서, k : 반응속도상수

식(2)를 적분하여 정리하면 식(3)과 같이 표현된다.

$$\ln[M] = \ln[M]_0 - k \cdot t \quad (3)$$

이 식은 직선식이기 때문에 1차 반응 결과는 로그 그래프 상에서 직선으로 나타난다. 여기에서 실험 결과가 직선으로 나타난다면, 그 반응은 가-1차 반응이고 그 직선의 기울기는 k 가 된다. 식(3)을 다른 형태로 나타내면 다음과 같다 (Reynolds 등, 1995).

$$\ln \frac{[M]}{[M]_0} = -k \cdot t \quad (4)$$

3. 실험장치 및 방법

본 연구에 사용된 실험실 규모 장치의 개요도를 그림 1에 나타내었다. 순 산소 발생장치에서 발생된 산소가 오존 발생기를 통과하고 이때 생성된 오존가스가 반응조로 유입되는 구조로 되어있다.

반응조에 유입된 오존가스는 세라믹 재질의 산기관(diffuser)에 의해 작은 기포로 분산되며, 배출 오존가스는 2~4% KI 용액과 반응시킨 후 대기중으로 방출된다. 오존 발생기(Model Lab-1, OZONETECH, Korea)는 최대 내압전압 18KV인 고전압 무성방전식으로, 시간당 13.4g의 오존을 발생시키며 오존의 발생 농도를 조절할 수 있도록 되어있다. 오존 반응조는 내경 10cm, 높이 100cm이며, 재질은 내 오존성이 높은 PVC로 구성되어 있다. 전체 용량은 약 7.9L이며, 온도조절이 가능하도록 가열장치가 부착된 수조를 오존 반응조의 외부에 설치하였다.

오존 발생장치에서 반응조로 유입되는 튜브는 테프론 튜브를 사용하였고, UV반응조로 순환되는 튜브는 Cole Parmer사의 내오존 및 내UV튜브인 NORPRENE 튜브를 사용하였으며, 펌프는 Masterflex를 사용하였다. 기체상태 오존농도는 모델명 OZ-30(Japan)인 오존모니터로 유입 오존 농도와 배출 오존 농도를 측정하였다.

UV 반응장치는 내경 48mm의 유리관, UV lamp 보호관의 외경 30mm, UV lamp의 3중 유리관으로 구성되어 있으며, 대상 염색폐수는 유리관과 UV lamp 보호관 사이를 통과하게 되고 반응한 폐수는 UV 반응장치 상단 유출구를 거쳐 다시 오존 반응기로 최대 2.4 L/min의 유량으로 재순환 되도록 하였다. UV lamp는 38W 용량의 lamp를 이용하였다.

본 연구에 사용된 폐수는 실제 염색폐수의 조성을 바탕으로 인위적으로 제조한 합성 염색폐수를 사용하였으며, 사용된 염료는 이화산업의 염료를 사용하였고, 성분은 표 1과 같다. 사용된 합성 염

색폐수의 수질특성을 표 2에 나타내었다. 제조된 합성 염색폐수의 pH는 NaOH와 H₂SO₄용액을 이용하여 조절하였다. 고도산화공정의 실험에 사용된 H₂O₂는 昭和化學(일본)의 H₂O₂ 30% 용액을 사용하였고 염색폐수의 오존단독처리 및 고도산화공정 처리의 각각의 실험조건은 각각 표 3과 표 4에 나타내었다.

수질분석 항목으로 BOD₅ (Biochemical Oxygen Demand), COD_{Cr} (Chemical Oxygen Demand), 색도와 pH를 측정하였다. BOD₅의 측정은 Standard Methods (1998, APHA)로 측정하였으며, COD_{Cr} (이하 COD)과 색도는 HACH DR-2010을 이용하여 측정하였다. pH는 ORION사(USA)의 Model 250A 휴대용 pH 측정기를 이용하였으며, 생분해도는 BOD₅/COD로 평가하였다. 시료는 오존 반응조 상단에서 채취하였으며, 시료 채취 후의 잔류오존에 의한 반응을 방지하기 위해 채취할 시료병에 미리 0.1N HCOONa 3(mL)를 주입한 후 시료를 채취하였다.

표 1. 합성 염색폐수 성분

Ingredient	Concentration(g/L)
Reactive Black 5	0.40
Reactive Blue 19	0.40
Reactive Red 120	0.40
Reactive Yellow 84	0.40
Acid Black 1	0.20
Na ₂ SO ₄	3.00
Na ₂ CO ₃	0.80
NaCl	1.00
PVA	0.02

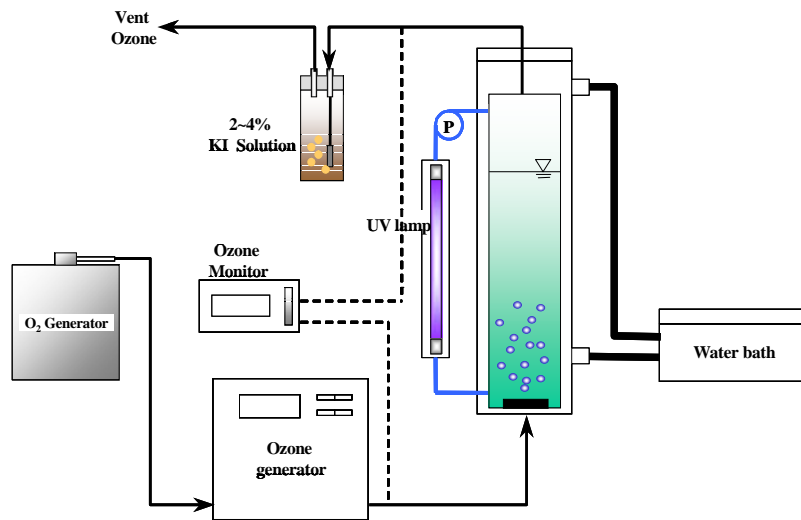


그림 1. 실험 장치 개요도

표 2. 합성 염색폐수 수질

Parameter	COD(mg/L)	BOD ₅ (mg/L)	Color(PtCo unit)	Cl ⁻ (mg/L)	SS(mg/L)
Concentration	1,010~1,100	18~20	41,000~43,300	900~1,000	-

표 3. 오존처리시 실험 조건

Parameter	Run 1	Run 2
Ozone concentration (gO ₃ /m ³)	40	20
Injection flow rate (L/min)	2.4	4.8
Temperature (°C)	30	30
Initial pH	9	9

표 4. 고도산화공정(AOPs)에서의 실험 조건

Process	Temperature (°C)	Initial pH	H ₂ O ₂ concentration (mg/L)	Wastewater circulation rate (L/min)
O ₃ /H ₂ O ₂	30	9	100	-
O ₃ /UV	30	9	-	1.2, 1.8, 2.4
O ₃ /H ₂ O ₂ /UV	30	9	200	2.4

*Ozone concentration: 40gO₃/m³, Ozone flow rate: 2.4L/min, Ozone reactor volume: 6L

4. 실험 결과 및 고찰

4.1 오존 단독 처리

4.1.1 주입 오존 농도와 주입 유량의 영향

각각의 경우에서 오존 주입량을 동일하게 한 후, 발생 오존의 농도와 주입 유량을 변화하였을 때의 유기물 제거 특성을 검토하였다. 여기에서 오존 주입량은 다음과 같이 표현될 수 있다.

$$\text{오존 주입량(mg/L)} = \frac{[\text{주입 오존 농도(mg/L)} \cdot \text{주입 유량(L/min)} \cdot \text{주입 시간(min)}]}{\text{반응조 용량(L)}}$$

시간의 변화에 따른 색도와 COD 제거율을 그림 2에 나타내었다. 동일한 오존 주입량에서 낮은 유량과 높은 오존농도일 때 색도 및 COD의 제거율이 높은 것으로 나타났다. 이는 오존 주입 유량을

증가시킴으로써 생성되는 오존 기체의 기포의 크기는 커지게 되는데, 오존 기체의 기포가 커지면 액체와 접촉하는 전체 표면적이 작아지기 때문에 그에 따른 처리효율이 감소한 것으로 생각된다.

오존 가스의 주입유량을 변화시킴에 따라 반응속도 상수는 변화하며, 반응속도 상수는 오존 주입 유량에 반비례한다. 이것은 기포의 생성 주기가 일정하다는 가정 하에, 낮은 주입유량에서 단위시간당 생성되는 기포수는 유량증가에 따라 감소하며, 기포의 크기는 유량에 따라 증가한다 (Roth 등, 1982).

동일한 오존 주입량일 경우 오존농도를 높이고 주입유량을 줄여주는 방법이 오존농도를 낮추면서 주입유량을 증가시키는 방법보다 유기물 분해에 더욱 효과적인 것으로 판단된다.

색도의 제거율이 COD의 제거효율 보다 높게 나타난 것은 COD 유발 물질보다 색도 유발 물질이 오존에 의해 우선적으로 산화되었기 때문이며 색도 유발 물질이 주로 쉽게 산화되는 이분해성 물질임을 알 수 있다.

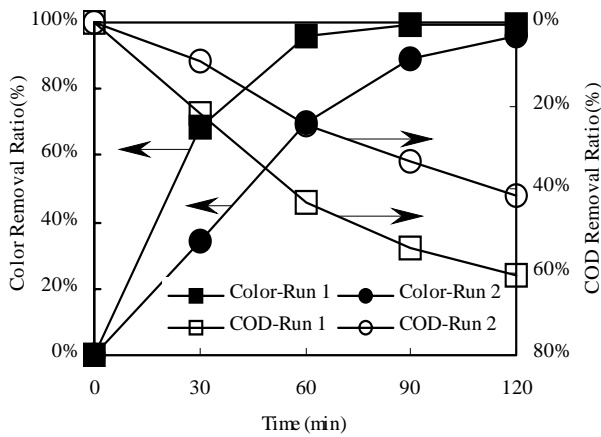


그림 2. 시간의 변화에 따른 색도와 COD 제거율

그림 3 에는 시간의 경과에 따른 pH 변화를 나타내었다. 오존처리에 의한 반응이 경과됨에 따라 pH가 상당히 감소하는 것을 알 수 있고, 이는 유기물이 분해되면서 다양한 종류의 산이 생성되었기 때문으로 판단된다.

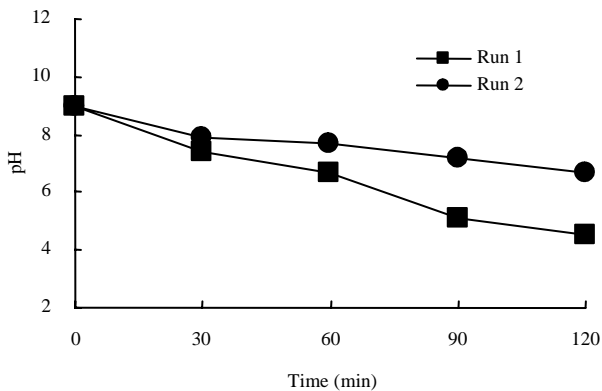


그림 3. 시간의 경과에 따른 pH 변화

4.1.2 온도의 영향

반응온도에 따른 염색폐수의 유기물 제거 특성을 알아보기 위하여 Run 1과 같은 조건으로 온도를 20, 30, 40°C로 변화시키며 실험을 행하였다. 그림 4에 나타난 바와 같이 온도가 증가할수록 k_{-1} 차 반응속도는 증가한 것으로 나타났다. 반면 40°C에서는 반응속도의 증가가 둔화되었고 이는 35°C 이상에서는 오존의 용해도가 급격히 감소하기 때문으로 판단된다(김태성 등, 2001). 그림 5에서는 온도변화에 따른 생분해도의 변화를 나타내었다. 생분해도의 향상 측면에서는 30°C에서의 처리효율

이 가장 높은 것으로 나타났으며 설정온도에서 오존처리에 의해 염색폐수의 COD 성분이 생물학적으로 쉽게 분해 가능한 성분으로 가장 많이 전환되었음을 알 수 있다.

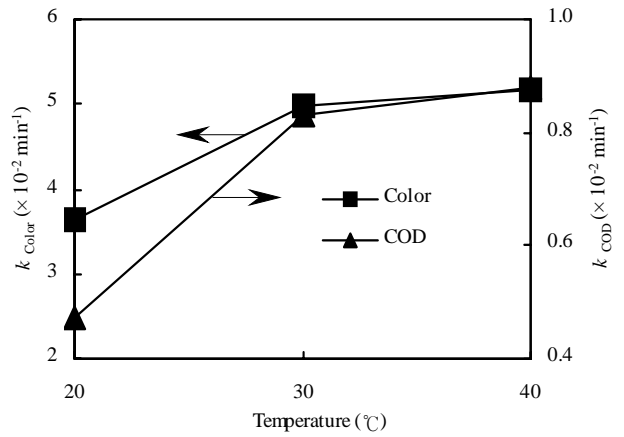


그림 4. 오존 산화시 온도 변화에 따른 색도 및 COD 반응 속도 상수

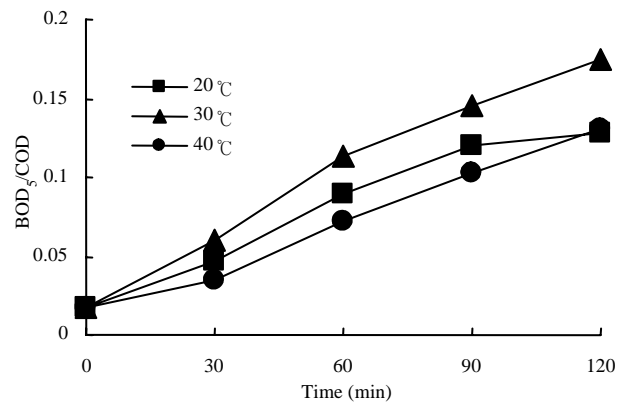


그림 5. 온도 변화에 따른 생분해도

4.1.3 초기 pH의 영향

Run 1의 조건에서 초기 pH를 변화시켜 색도와 COD의 감소속도를 파악하였고 결과를 그림 6에 나타내었다. pH가 증가할수록 색도와 COD에 대한 k_{-1} 차 반응속도상수가 증가하는 것으로 나타났고, 이러한 결과는 산성영역에서는 오존분자가 주요 산화제인데 반하여 알칼리 영역에서는 오존분해로 발생된, 비선택적이고 반응속도가 훨씬 더 빠른 radical(주로 OH radical)에 의한 산화가 이루어졌기 때문으로 판단된다(Balcioğlu 등, 2003). 따라서 산성영역에서보다 알칼리성 영역에서의 오존

산화가 난분해성 유기물의 산화에 더 적합한 것으로 판단된다.

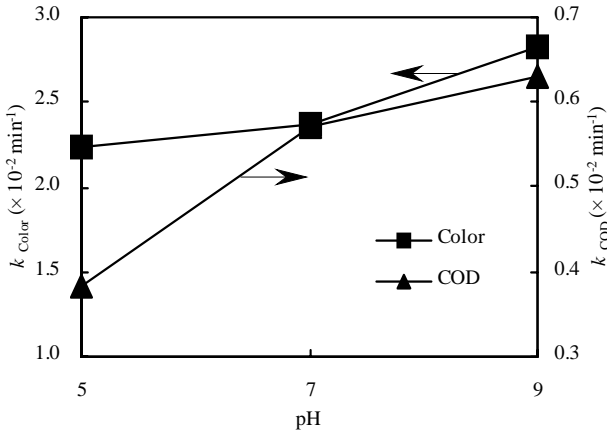


그림 6. pH 변화에 따른 색도 및 COD 반응 속도 상수

4.2 O₃/H₂O₂ (PEROXONE)

H₂O₂ 주입량에 따른 염색폐수의 유기물 제거 특성을 알아보기 위하여 주입오존농도 40gO₃/m³, 주입 유량 2.4L/min, 반응시간 150min, pH 9, 온도 20°C의 실험조건하에서 초기 H₂O₂의 농도를 각각 0, 75, 100, 150mg/L로 변화시켜 실험을 실시하였다. 색도와 COD의 제거율은 H₂O₂의 주입량과는 상관없이 오존단독 처리시 보다 높게 나타났다. 한편, H₂O₂의 농도에 따른 COD의 가-1차 반응속도 상수 값은 그림 7에 나타낸 바와 같이 초기 H₂O₂의 농도를 증가시킬수록 COD의 제거속도는 점차 증가하였으며, 초기 H₂O₂농도가 100mg/L 에서 가장 높게 나타났다. 그러나 그 이상 주입되었을 경우 오히려 반응속도가 감소하는 결과를 보였다. 이처럼 과도한 H₂O₂ 주입량에서 COD의 제거율이 저하되는 것은 H₂O₂ 자체가 radical scavenger로 작용하였기 때문으로 판단된다(Hernandez 등, 2002; Gottschalk 등, 2000; Balcioglu 등, 2003).

생분해도 향상 측면에서도 그림 8에 나타낸 바와 같이 초기 H₂O₂가 100mg/L 일 때 가장 높은 것으로 나타났으며(총 오존주입량/H₂O₂ 주입량 = 1/24), 주입량이 150mg/L인 경우 30분 동안의 오존처리 후 시료의 BOD 측정이 불가능 하였다. 이는 미 분해된 H₂O₂의 독성이 미생물에 영향을 미친 것으로 판단되며, 시간이 지남에 따라 BOD는 점차적으로 증가하였다. 따라서 COD의 제거와 생

분해도 향상을 위해서는 총 오존 주입량에 대한 H₂O₂의 비가 중요한 운전인자로 작용함을 알 수 있다.

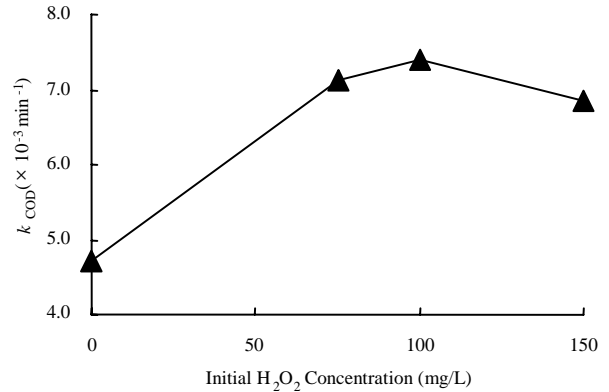


그림 7. O₃/H₂O₂ 공정에서 초기 H₂O₂ 농도에 따른 COD 반응 속도 상수

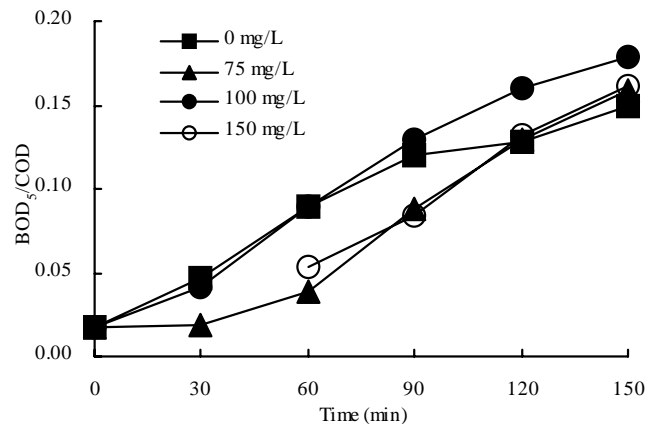


그림 8. O₃/H₂O₂ 공정에서 초기 H₂O₂ 농도에 따른 생분해도

4.3 O₃/UV

UV 반응장치의 유입펌프에 의한 순환유량과 합성염색폐수 처리의 상관관계를 고찰하기 위해 Run 1과 같은 조건에서 순환유량을 1.2, 1.8, 2.4 L/min 로 조절하여 실험을 수행하였고 시료의 채취는 오존단독처리와 동일한 곳에서 실시하였다.

그림 9에는 순환유량의 증가에 따른 색도와 COD의 가-1차 반응속도상수의 변화를 나타내었다. 순환유량을 증가시킴으로써 색도와 COD의 가-1차 반응속도상수는 증가하였으며, 오존과 UV의 복합에 의한 상승작용(synergistic effect)으로 단 시간 내에 색도성분 및 COD 성분 물질의 제거가

가능함을 알 수 있다. 이는 순환 유량이 증가하면서 UV 반응조를 통과하는 합성염색폐수 내의 유기물질과 용존 오존이 UV와 더욱 많은 접촉기회를 가지기 때문이라 판단된다.

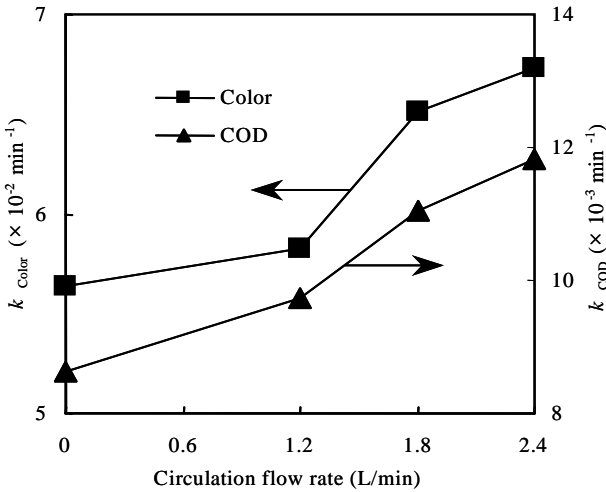


그림 9. O₃/UV 공정에서 순환유량의 증가에 따른 색도와 COD의 반응 속도 상수

4.4 O₃/H₂O₂/UV

Run 1과 같은 조건에서 UV 반응로의 염색폐수 순환 유량을 2.4L/min로 고정시키고, 초기 H₂O₂ 농도의 영향을 살펴보기 위해 H₂O₂ 농도를 0, 100, 200, 400mg/L로 변화시켜 실험을 실시하였다.

그림 10에 나타난 바와 같이 초기 H₂O₂의 농도가 증가할수록 COD의 가-1차 반응속도 상수는 점차 증가하다 200 mg/L 이상의 농도에서는 감소하는 경향을 보였다. 따라서 본 연구에 사용된 반응

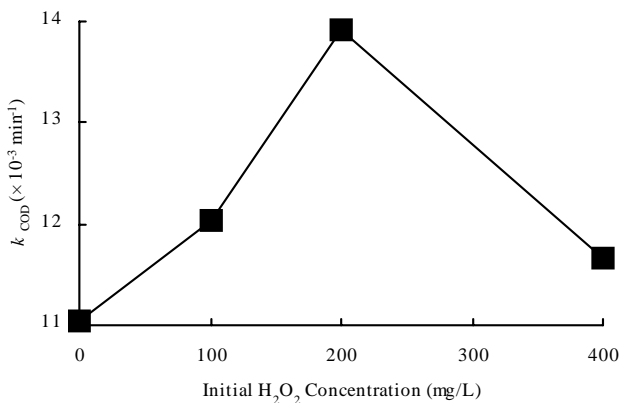


그림 10. O₃/H₂O₂/UV 공정에서 초기 H₂O₂ 농도에 따른 COD 반응속도상수

기에서 O₃/H₂O₂/UV 공정의 최적 H₂O₂ 주입량은 200mg/L 정도, 즉 총 오존주입량의 1/12 이 적절한 주입농도인 것으로 나타났고, 이와 같이 O₃/H₂O₂ 공정 보다 최적 H₂O₂ 주입량이 높게 나타난 것은 H₂O₂가 오존뿐만 아니라 UV에 의해서도 분해가 된 결과라 판단된다. 생분해도의 향상 측면에서도 H₂O₂의 주입 농도가 200 mg/L일 때 가장 높은 것으로 나타났다(그림 11 참조).

4.5 종합평가

지금까지의 실험 결과를 바탕으로 각각의 공정에 대한 색도와 COD제거율, 가-1차 반응속도, 생분해도 향상 등을 비교하였다. 식(4)를 이용해 얻어진 색도와 COD에 대한 가-1차 반응속도상수를 표 5와 표 6에 각각 나타내었다.

모든 공정에서 색도는 단 시간에 높은 제거 속도를 보였으며, 비교적 낮은 오존 주입량으로도 쉽게 제거가 되었다. 결과로부터 오존단독처리의 경우 COD 90% 이상을 제거하기 위해서는 약 267 분이 소요되고 색도의 경우는 약 41분이 소요됨을 알 수 있다. COD의 제거율이 색도의 제거 효율 보다 낮게 나타난 것은 색도 유발 물질의 성분이 COD 성분보다는 오존에 의해 쉽게 산화되는 유기물질이기 때문이며, 따라서 염색폐수에서 보다 효과적인 COD의 저감을 위해서는 고도산화공정의 도입이 필요할 것으로 판단된다. 생분해도의 척도인 BOD₅/COD는 반응시간이 진행됨에 따라 점차 증가되어 생분해성이 향상됨을 알 수 있으나, 각각의 공정별로 증가효과가 크게 다른 것으로 나타났다.

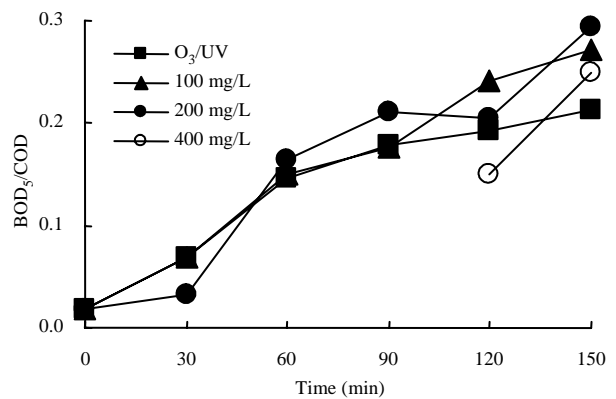


그림 11. O₃/H₂O₂/UV 공정에서 H₂O₂ 주입 농도에 따른 생분해도

표 5. 가-1차 반응속도상수와 색도 제거를 위한 소요 시간

Process	$k(\times 10^{-2} \text{ min}^{-1})$	t_{50}^* (min)	t_{90}^* (min)	R^2
Ozonation	5.64	12.29	40.83	0.988
O ₃ /H ₂ O ₂	6.11	11.34	37.69	0.988
O ₃ /UV	6.73	10.30	34.21	0.977
O ₃ /H ₂ O ₂ /UV	6.77	10.24	34.01	0.975

$t_{50}^* t_{90}^*$: 색도의 50% 혹은 90%가 제거되는 데 소요되는 시간

표 6. 가-1차 반응속도상수와 COD 제거를 위한 소요 시간

Process	$k(\times 10^{-3} \text{ min}^{-1})$	t_{50} (min)	t_{90} (min)	R^2
Ozonation	8.63	80.3	266.8	0.969
O ₃ /H ₂ O ₂	10.71	64.7	214.9	0.991
O ₃ /UV	11.83	58.5	194.6	0.981
O ₃ /H ₂ O ₂ /UV	15.53	44.6	148.2	0.996

5. 결론

본 연구에서는 난분해성 염색폐수를 오존단독처리 및 고도산화공정의 도입시 염색폐수의 COD 성분 제거를 위한 최적 운전 조건과 생물학적 처리를 위한 전처리로서 가능성을 실험적으로 검토하였다.

오존단독 반응에서는 초기 pH와 온도가 오존단독 및 오존 결합형 고도산화공정에서 중요한 운전인자로 작용하였다. O₃/UV 공정에서는 UV 반응기 재순환 유량을 향상시킬수록 용존오존과 UV에너지와의 접촉기회가 많아져 COD의 제거율이 향상되었으며, UV를 오존반응기 내부에 설치할 경우 더 높은 효과를 기대할 수 있을 것이다.

O₃/H₂O₂ 공정과 O₃/H₂O₂/UV 공정에서는 주입된 H₂O₂의 농도가 100 mg/L 이상일 경우, COD와 색

도의 제거에 오히려 역효과를 보였고, 총 오존주입량에 대한 H₂O₂의 적정 주입량은 O₃/H₂O₂ 공정의 경우 1/24, O₃/H₂O₂/UV 공정의 경우 1/12로 나타났다.

본 연구에서 제안된 공정 중 O₃/H₂O₂/UV 공정이 COD의 제거와 생분해도의 향상과 유기물질의 무기화에 효과적인 공정으로 나타났으며 오존단독 처리만으로도 단시간 내에 대부분의 색도제거는 가능하였다.

6. 감사의 글

본 연구는 산업자원부의 지역 R&D 클러스터 구축사업의 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

(접수일 : 2005. 8. 4. 심사완료일 : 2005. 10. 18.)

참 고 문 헌

1. 김용대, 안재동, 이준(1996), 연속식 PCR과 BCR에서 기·액 접촉 방법 및 주입 오존 유량에 따른 페놀 폐수의 오존 처리특성. 한국환경위생학회지, 제22권. 제1호, pp. 57~64.
2. 김태성, 문병현, 이택순, 서규태(2001), O₃와 O₃/UV를 이용한 수용액중의 음이온계면활성제의 처리에 관한 연구. 7개국립대학 환경연구논문집, 제1권. 제1호, pp. 56~62.

3. Alaton I. A., Balcioglu I. A.(2000), Effect of common reactive dye auxiliaries on the ozonation of dyehouse effluents containing vinylsulphone and amin- ochlorotriazine dyes. *Desalination*, Vol.130, No.1, pp. 61~71.
4. Alaton I. A., Balcioglu I. A., Bahnemann D. W.(2002), Advanced oxidation of a reactive dyebath effluent: comparison of O₃, H₂O₂/UV-C and TiO₂/UV-A processes. *Water Research*, Vol.36, No.5, pp. 1143~1154.
5. APHA, AWWA, WEF(1998), *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 20th Ed., American. Public Health Association.
6. Balcioglu I. A., Ötker M.(2003), Treatment of pharmaceutical wastewater containing antibiotics by O₃ and O₃/H₂O₂ processes. *Chemosphere*, Vol.50, No.1, pp. 85~95.
7. Beltrán F. J., Rivas J., Álvarez P. M., Alonso M. A., Acedo B.(1999), A kinetic model for advanced oxidation processes of aromatic hydrocarbons in water: Application to phenathrene and nitrobenzene. *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol.38, No.11, pp. 4189~4199.
8. Gilbert E.(1987), Biodegradability of ozonation products as a function of COD and DOC elimination by example of substituted aromatic substances. *Water Research*, Vol.21, No.10, pp. 1273~1278.
9. Gottschalk C., Libra J. A., Saupe A.(2000), *Ozonation of Water and Waste Water*. John Wiley & Sons.
10. Hernandez R., Zappi M., Colucci J., Jones R.(2002), Comparing the performance of various advanced oxidation processes for treatment of acetone contaminated water. *J. Hazard. Mater.*, Vol.92, No.1, pp. 33~50.
11. Kunz A., Reginatto V., Durán N.(2001), Combined treatment of textile effluent using the sequence Phanerochaete chrysosporium-ozone. *Chemosphere*, Vol.44, No.2, pp. 281~287.
12. Reynolds T. D., Richards P. A.(1995), *Unit operations and processes in environmental engineering*; Second Edition, Thomson Learning.
13. Roth J. A., Moench, W. L., Kenneth J., Debalak A.(1982), Kinetic modeling of the ozonation of phenol in water. *WPCF*, Vol.54, No.2, pp. 135~139.
14. Wu J., Eiteman M. A., Law S. E.(1998), Evaluation of membrane filtration and ozonation processes for treatment of reactive-dye wastewater. *J. Environ. Eng.*, Vol.124, No.3, pp. 272~277.