

오존-활성탄 복합공정에 의한 페놀 제거

Phenol Removal by Ozone-Activated Carbon Hybrid Process

김환익 · 문지훈* · 정재우†

Hwanik Kim · Ji-Hoon Moon* · Jae Woo Chung †

경남과학기술대학교 환경공학과·녹색기술연구소 · *경남과학기술대학교 공동실험실습관

Department of Environmental Engineering & Green Technology Institute,

Gyeongnam National University of Science and Technology

*Central Laboratory, Gyeongnam National University of Science and Technology

(2013년 10월 27일 접수, 2014년 4월 21일 수정, 2014년 4월 25일 채택)

Abstract : Effects of operating parameters such as activated carbon dose and pH on the phenol oxidation in ozone-activated carbon hybrid process were investigated through a kinetic study. Activated carbon enhanced the self-decomposition of ozone, generating OH·, thus promoting phenol degradation. The pseudo-first order rate constants of phenol degradation increased and half-life of phenol decreased with activated carbon dose. The increase of pH enhanced OH· generation through chain reactions initiated by OH·, therefore increasing the phenol degradation rate. TOC removal efficiency increased about 3.2 times by adding activated carbon in ozonation process.

Key Words : Phenol, Ozone, Activated Carbon, Catalytic Oxidation, Hybrid Process

요약 : 오존-활성탄 복합공정에 의한 페놀제거 특성과 그에 미치는 운전변수의 영향에 관해 회분식 실험을 통하여 동력학적 연구를 수행하였다. 활성탄은 오존의 자가분해를 촉진시켜 OH· 발생시키므로 페놀분해 속도를 증가시키는 것으로 나타났다. 활성탄의 투입량이 증가함에 따라 페놀분해 반응의 유사 일차반응 속도상수가 증가하고 페놀제거의 반감기가 감소하는 것으로 나타났다. 수용액의 pH 증가는 수산화이온이 개시하는 오존분해의 연쇄반응에 의해 OH·를 생성시키므로 페놀분해 속도를 증가시키는 것으로 나타났다. 페놀의 완전산화 지표인 총유기탄소(TOC) 제거효율은 활성탄을 투입할 때 투입하지 않은 조건보다 약 3.2배 높은 결과를 얻을 수 있었다.

주제어 : 페놀, 오존, 활성탄, 촉매 산화, 복합공정

1. 서론

산업구조의 고도화와 다변화로 인해 다양한 화학물질들이 사용되고 있으며 이들 물질의 배출에 의한 환경오염이 심각한 사회문제로 대두되고 있다.¹⁾ 특히 약품제조, 석유화학공정, 제지산업 등에서 배출되는 폐수에는 다양한 종류의 난분해성 물질이 포함되어 있으므로 이를 처리할 수 있는 기술개발이 필요하다.^{2,3)} 비교적 최근부터 난분해성 물질을 효과적으로 처리할 수 있는 공정으로서 오존-활성탄 복합공정(ozone-activated carbon hybrid process)에 대한 관심이 증가하여 왔다. 오존(O₃)은 높은 산화력을 가지고 있으나 선택적 특성을 가지므로 난분해성 유기물질의 제거에 효과적으로 활용될 수 없는 것으로 알려져 있다. 즉, 많은 유기물질과 이의 산화에 의해 생성되는 중간생성물은 O₃과의 반응성이 좋지 않으므로 O₃ 처리에 의해 효과적으로 제거될 수 없다.⁴⁻⁶⁾ 따라서 O₃ 처리 과정에서 O₃의 분해반응을 촉진시켜 보다 강력한 산화력을 가진 수산화라디칼(OH·)을 생성시키기 위한 다양한 연구들이 수행되어 왔다.⁷⁻¹⁷⁾

오존-활성탄 복합공정은 활성탄에 의한 O₃의 자가분해를 촉진시켜 난분해성 유기물질의 제거를 증가시킬 수 있는 기술로서 매우 경제적으로 적용할 수 있는 기술이다. 이 공정

에서 활성탄은 O₃ 분해의 개시자(initiator) 또는 촉진자(promoter) 역할을 하는 것으로 알려져 있다.^{10,18,19)} 활성탄에 의한 OH· 생성은 활성탄의 표면적, 공극부피, 염기성 작용기 등과 관련 있다고 보고되고 있다.^{19,20)}

오존처리 공정에서 유기물의 분해는 O₃에 의한 직접산화나 O₃의 분해생성물인 OH·에 의한 간접산화에 의해 일어나는 것으로 알려져 있다.²²⁾ 따라서 O₃ 처리 과정에서의 페놀 제거 속도는 식 (1)에 의해서 표현될 수 있다.

$$-\frac{d[Ph]}{dt} = k_1[Ph][O_3] + k_2[Ph][OH\cdot] \tag{1}$$

여기서 [Ph]는 페놀 농도, k₁과 k₂는 각각 페놀의 직접산화 및 간접산화 반응의 속도상수를 나타낸다. O₃이 연속적으로 공급되는 조건에서 O₃의 농도는 일정하게 유지되는 것으로 가정할 수 있다. 이와 더불어 OH·의 농도도 일정하게 유지되는 것으로 가정할 수 있다.^{11,23)} 따라서 O₃ 산화반응에서 페놀의 제거반응은 다음과 같이 유도된다.

$$-\frac{d[Ph]}{dt} = k[Ph] \tag{2}$$

† Corresponding author E-mail: jwchung@gntech.ac.kr Tel: 055-751-3348 Fax: 055-751-3484

$$k = k_1[O_3] + k_2[OH\cdot] \quad (3)$$

여기서 k 는 페놀제거 반응의 유사 일차반응 속도상수이다. 반응시간에 따른 페놀의 농도와 페놀농도가 초기농도의 1/2이 되는 반감기는 식 (2)를 적분하면 다음과 같이 표현된다.

$$-\ln(C_t/C_0) = kt \quad (4)$$

$$t_{1/2} = \frac{-\ln(1/2)}{k} \quad (5)$$

본 연구에서는 오존-활성탄 복합공정에 의한 페놀산화 특성과 그에 미치는 운전인자의 영향에 관한 회분식 실험을 수행하였다. O_3 의 자가분해 및 페놀분해에 미치는 pH와 활성탄 투입량의 영향을 동력학적으로 해석하였으며 페놀의 무기화 반응을 비교하기 위하여 총유기탄소(Total Organic Carbon, TOC) 분석을 수행하였다.

2. 실험장치 및 방법

본 연구에서 사용된 실험장치의 구성도를 Fig. 1에 나타내었다. 반응기로 500 mL 용량의 유리반응기를 사용하였으며 자석교반기를 이용하여 균일한 반응을 유도하였다. 반응기로 O_3 을 공급하기 위해 오존발생기(Fischer Ozone 500 M, Germany)를 사용하였다. O_3 발생을 위해 순산소를 이용하였으며 약 5,000 ppm의 가스상 O_3 농도를 가진 O_3 과 산소의 혼합가스를 0.5 L/min의 속도로 반응기에 공급하였다. 실험에 사용된 활성탄은 상용 입상활성탄(Norit GAC 1240, Netherland)이며 실험조건에 따라 0~2 g/L로 조절하여 투입하였다. GAC의 입경은 대략 0.43~1.70 mm의 범위를 가지며 불순물을 제거하고 표면작용기를 활성화시키기 위해 염산을 이용하여 산처리한 후에 증류수로 세척하여 사용하였다. SEM-EDS (Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive

X-ray spectrometer, Jeol, Japan)를 사용하여 활성탄의 원소 조성을 분석한 결과, 탄소(95.76%)와 산소(4.24%)로 구성되어 있는 것으로 나타났다. 입자-공극 분석시스템(ASAP2010, Micromeritics, USA)을 사용하여 77 K 질소상태에서 분석한 활성탄의 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 비표면적은 1156.22 m^2/g 이었으며 Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 공극분포 분석으로부터 얻어진 공극크기와 공극부피는 0.415 nm 및 0.64 cm^3/g 이었다. 실험에서 순도 99%의 시약용 페놀(Samchun Chemical, Korea)을 사용하였고 증류수를 사용하여 1,000 mg/L의 stock solution을 제조한 후에 희석하여 사용하였다. 페놀 수용액의 pH를 조절하기 위해 0.1 M의 염산과 수산화나트륨 수용액을 사용하였다. 실험에 사용된 수용액의 양은 500 mL이다.

반응기로부터 일정한 시간간격으로 시료를 채취하기 위해 0.2 μm 의 필터(ADVANTEC, Japan)를 장착시킨 syringe를 이용하였다. 약 3 mL의 시료가 채취되었으며 추가의 O_3 반응을 억제시키기 위해 0.1 mL의 Sodium thiosulfate ($Na_2S_2O_3$)를 주입하였다.

용존 O_3 농도를 분석하기 위해 인디고 시약의 탈색특성을 이용한 인디고 방법(indigo method)을 사용하였다.¹⁵⁾ 채취된 시료의 페놀 농도를 분석하기 위해 고성능액체크로마토그래피(High Performance Liquid Chromatography, Agilent Technologies 1200 Series)를 사용하였다. 이동상 용매로 증류수와 메탄올을 60 : 40 비율로 혼합하여 사용하였으며 264 nm의 파장에서 분석하였다.⁴⁾ 시료의 총 유기탄소(Total Organic Carbon, TOC)를 분석하기 위해 총유기탄소분석기(multi N/C 2100s, analytik jena)를 이용하였다. 모든 실험은 2회 이상 수행하였으며 평균값을 대푯값으로 취하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 활성탄의 투입량에 따른 용존 오존 농도

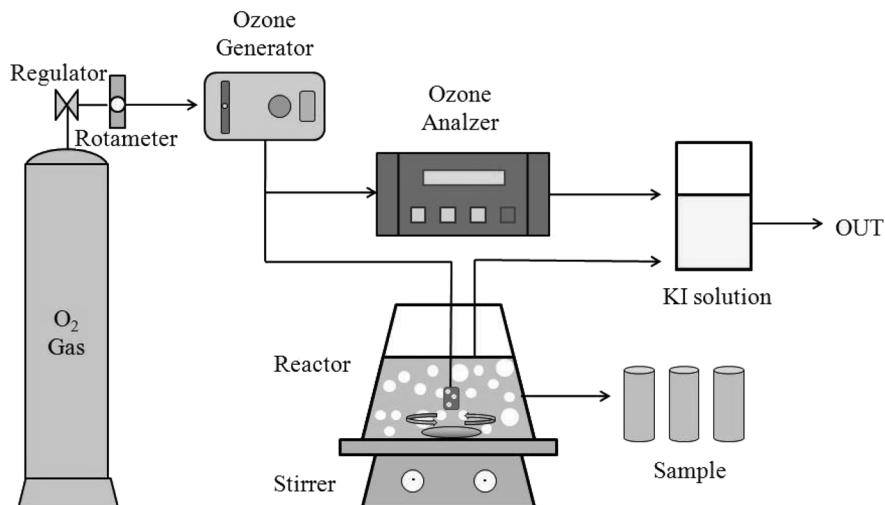


Fig. 1. Schematic diagram of experimental setup.

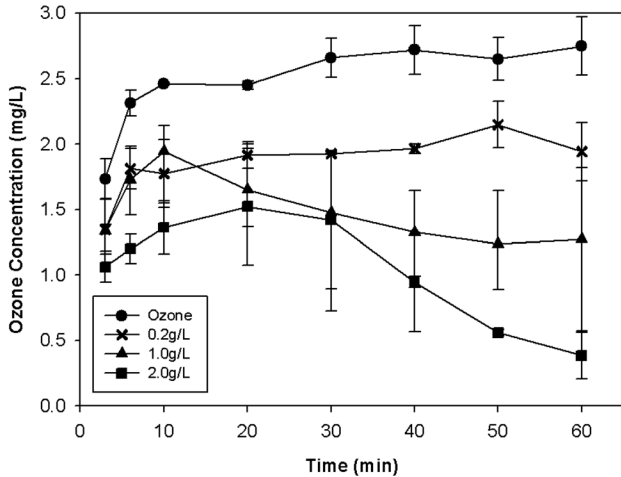


Fig. 2. Effect of activated carbon on dissolved ozone concentration with reaction time.

pH가 5인 조건에서 용존 O₃ 농도에 미치는 활성탄 투입량의 영향을 Fig. 2에 나타내었다. 활성탄이 투입되지 않는 조건의 경우에 반응기로 O₃이 공급됨에 따라 용존 O₃ 농도가 증가하여 대략 20~30분이 경과되면 2.64~2.74 mg/L로 포화되는 것으로 나타났다. 활성탄의 투입량이 0.2 g/L인 조건에서도 시간이 경과함에 따라 용존 O₃ 농도가 포화되는 경향을 보였으나 포화농도가 1.92~2.14 mg/L로 감소하는 것으로 나타났다. 이에 비해 활성탄 투입량이 1.0 및 2.0 g/L인 조건에서는 각각 10분과 20분까지 용존 O₃ 농도가 증가하다가 시간이 추가로 경과함에 따라 감소하는 경향을 보였다. 활성탄 투입량이 0, 0.2, 1.0, 2.0 g/L인 조건에서 60분이 경과한 후의 용존 O₃ 농도는 각각 2.74, 1.94, 1.27, 0.38 mg/L로 나타났다. 활성탄 투입에 의한 O₃의 자가분해 속도가 증가하는 현상은 기존의 연구에서도 관찰된 바 있다.^{16,20} 오존-활성탄 복합공정에서 활성탄은 O₃ 자가분해의 개시자나 촉진자 역할을 함으로서 O₃이 OH·로 전환하는 것을 촉진하는 것으로 알려져 있다.^{20,21} 따라서 실험에서 얻어진 결과는 활성탄 표면의 작용기가 O₃의 자가분해를 촉진함으로써 활성탄의 투입량이 증가함에 따라 용존 O₃ 농도가 감소함으로써 얻어진 것으로 판단된다. 활성탄의 투입량이 1 g/L보다 높은 조건에서는 O₃과 반응할 수 있는 작용기의 양이 충분히 많으므로 반응시간이 경과함에 따라 O₃의 분해 반응이 계속적으로 진행되어 O₃이 분해됨으로써 용존 O₃ 농도가 감소한 것으로 사료된다.

3.2. 활성탄의 투입량에 따른 페놀의 분해 특성

Fig. 3은 초기 페놀농도가 300 mg/L이고 pH가 5인 조건에서 페놀제거에 미치는 활성탄 투입량의 영향을 나타내고 있다. 모든 조건에서 반응시간이 경과함에 따라 페놀이 분해되어 농도가 감소하였으며 활성탄 투입량이 증가함에 따라 페놀 분해속도가 증가하는 것으로 나타났다. 반응시간 60분이 경과한 후에 페놀의 제거효율은 활성탄 투입량이 0, 0.2, 1.0, 2.0 g/L인 조건에서 각각 58.89, 64.90, 79.64, 87.34%

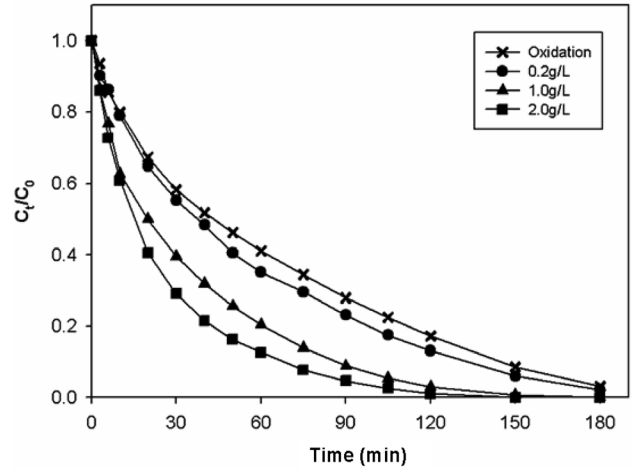


Fig. 3. Effect of activated carbon dose on phenol removal ([Ph₀] = 300 mg/L, pH₀ = 5).

Table 1. Kinetic parameters for phenol removal according to activated carbon dose in ozone-activated carbon process ([Ph₀] = 300 mg/L, pH₀ = 5)

Activated carbon dose (g/L)	k (min ⁻¹)	t _{1/2} (min)	R ²
0	0.0149	46.51	0.9778
0.2	0.0171	40.53	0.9804
1.0	0.0274	25.29	0.9822
2.0	0.0352	19.69	0.9858

로 나타났다. 모든 실험조건에서 약 100분까지 페놀의 농도가 유지되므로 90분까지의 페놀제거 결과에 대해 식 (4)와 식 (5)를 사용하여 페놀 분해반응의 유사 일차반응 속도상수(k)와 반감기(t_{1/2})를 계산한 결과를 Table 1에 나타내었다. 모든 실험조건에서 결정계수(R²)의 값이 0.97보다 높게 나타나 오존-활성탄 복합공정에서 페놀제거의 동력학적 거동이 반응속도가 본 연구에서 적용한 속도모델에 의해 적절하게 설명될 수 있는 것으로 나타났다. 활성탄의 투입량이 0, 0.2, 1.0, 2.0 g/L인 조건에서 속도상수의 값은 각각 0.0149, 0.0171, 0.0274, 0.0352 min⁻¹로 나타났으며 반감기는 46.51, 40.53, 25.29, 19.69 min으로 나타났다. 활성탄 투입량의 증가에 따른 이러한 페놀 분해속도의 증가현상은 Fig. 2에서 관찰된 바와 같이 O₃의 자가분해 현상과 관련하여 설명할 수 있다. 즉, 활성탄의 투입량이 증가함에 따라 O₃의 자가분해에 의해 반응성이 높은 OH·이 생성되기 때문으로 판단된다. 페놀과 OH·의 반응속도 상수의 값은 2.1 × 10⁹ ~ 4.50 × 10⁹ M⁻¹s⁻¹으로 O₃과의 반응속도 상수의 값인 1.3 × 10³ M⁻¹s⁻¹보다 높은 것으로 알려져 있다.²⁴

3.3. pH변화에 따른 페놀의 분해 특성

O₃의 자가분해 반응은 pH에 따라 큰 영향을 받는 것으로 알려져 있다.²⁵ 페놀의 초기농도가 300 mg/L이고 활성탄의 투입량이 1 g/L인 조건에서 페놀제거에 미치는 pH의 영향을 Fig. 4에 나타내었다. 페놀의 분해는 pH가 증가함에 따라

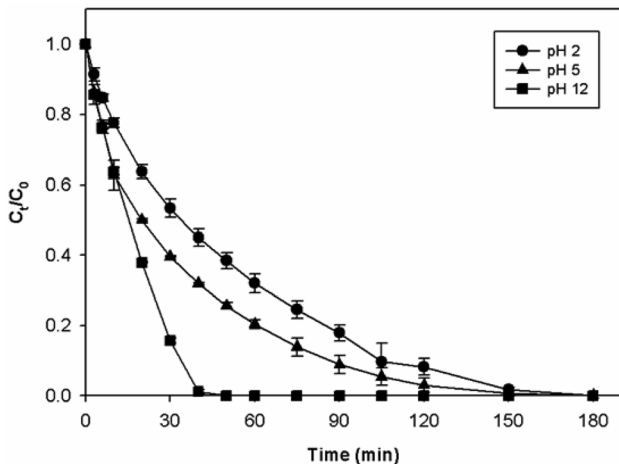


Fig. 4. Effect of pH on phenol removal ([Ph₀] = 300 mg/L, Activated carbon dose = 1 g/L).

Table 2. Kinetic parameters for phenol removal according to pH in ozone-activated carbon process ([Ph₀] = 300 mg/L, Activated carbon dose = 1 g/L)

pH	k (min ⁻¹)	t _{1/2} (min)	R ²
2	0.0219	31.65	0.9856
5	0.0335	20.69	0.9514
12	0.0563	12.31	0.9717

증가하는 것으로 나타났다. pH가 2, 5, 12인 조건에서 반응 시간 30분을 기준으로 각각 46.66, 60.44, 84.27%의 페놀이 제거되는 것으로 나타났으며 페놀 분해가 완료되는 시간은 각각 180분, 150분, 40분으로 pH가 증가함에 따라 페놀 분해 효율이 증가하는 것으로 나타났다.

초기 pH 조건별 페놀분해의 동력학적 특성을 계산한 결과를 Table 2에 나타내었다. pH가 12인 조건에서는 40분이 경과하면 페놀제거가 완료되므로 모든 조건에서 30분까지의 페놀 제거결과를 가지고 동력학적 특성값을 계산하였다. 모든 조건에서 결정계수(R²)의 값은 0.95보다 높게 나타났으며 pH가 2, 5, 12인 조건에서 유사 일차반응 속도상수의

값은 각각 0.0219, 0.0335, 0.0563 min⁻¹으로 나타났고 반감기는 31.65, 20.69, 12.31 min으로 나타났다.

pH가 증가함에 따라 페놀의 분해속도가 증가하는 현상은 수산화이온(OH⁻)에 의한 O₃의 자가분해 증가에 의해 나타난 결과로 설명될 수 있다. 오존은 OH⁻와 반응하면 HO₂[·], O₂⁻, O₃⁻ 등이 참여하는 일련의 연쇄반응을 통해 OH[·]를 생성시키는 것으로 알려져 있다.^{4,12)} 즉, pH가 증가할수록 증가하는 OH⁻는 오존 자가분해의 촉진제 역할을 하며 이로 인해 OH[·]을 생성시켜 페놀 분해를 증가시키게 된다.

3.4. 페놀 및 총 유기탄소 제거 특성

유기오염물질을 처리하기 위해 산화기술을 적용할 때, 유기물이 완전히 제거된다고 하더라도 유기물 자체보다 생물학적 분해성이 낮고 독성이 높은 부산물이 생성될 수 있다.^{15,22)} 따라서 유기물이 완전히 산화되어 CO₂와 H₂O로 무기화되는 경향을 검토할 필요가 있으며 이를 위해 총 유기탄소(TOC)는 중요한 지표가 될 수 있다. Fig. 5는 페놀 및 TOC 제거에 미치는 활성탄 투입의 영향을 나타내고 있다. 활성탄을 투입한 경우에 투입하지 않은 경우보다 빠르게 페놀이 제거되는 것으로 나타났으나 180분이 경과하면 활성탄의 투입 여부와 상관없이 거의 모든 페놀이 제거되는 것으로 나타났다. O₃ 처리에서 활성탄의 투입에 의한 효과는 TOC 제거특성에서 분명하게 관찰되는 것으로 나타났다. 반응시간 180분이 경과한 후에 TOC 제거효율은 활성탄을 투입하지 않은 조건에서 약 12.7%로 나타났으나 활성탄을 투입한 경우에는 약 41.07%로 나타나 활성탄 투입에 의해 TOC 제거효율이 약 3.2배 증가하는 것으로 나타났다. 페놀의 산화과정에서는 hydroquinone, catechol, resorcinol, benzoquinone, 무론산, 글리옥살, 글리옥살산 등이 생성되는 것으로 알려져 있다.^{17,21,24,25)} 활성탄 투입에 의해 발생된 OH[·]은 O₃에 비해 페놀분해의 중간생성물과의 빠른 반응을 유도하므로 TOC 제거효율을 향상시키는 것으로 판단된다. 이러한 결과는 활성탄이 O₃ 산화 공정의 효율을 높이기 위해 유용하게 활용될 수 있음을 보여준다.

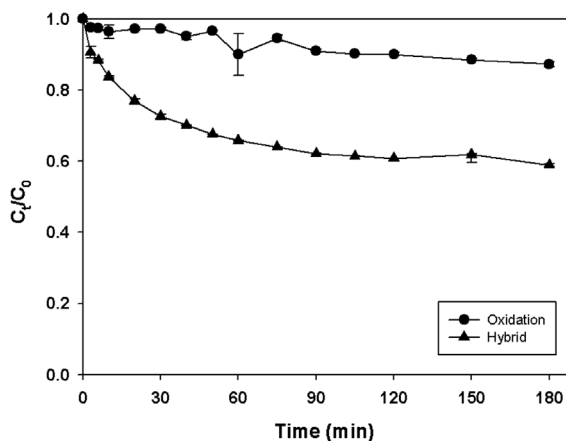
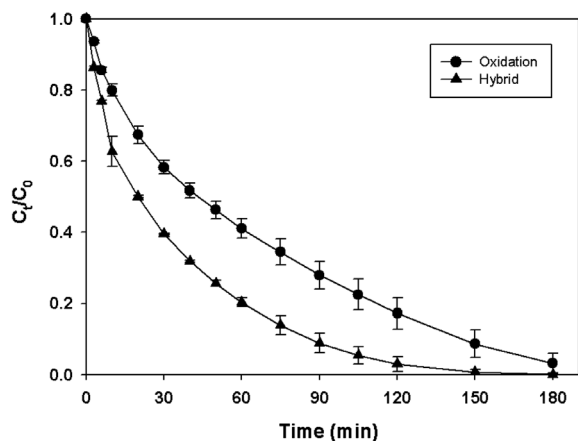


Fig. 5. Effect of activated carbon on the removal of phenol and total organic carbon ([Ph₀] = 300 mg/L, Activated carbon dose = 1 g/L, pH₀ = 5).

4. 결론

본 연구에서는 오존-활성탄 복합공정에 의한 페놀의 제거 특성과 그에 미치는 운전변수의 영향을 규명하고자 하였으며 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) O₃의 자가분해는 활성탄 표면의 작용기의 영향을 받아 촉진되므로 활성탄의 투입량이 증가함에 따라 분해속도가 증가하여 용존 O₃ 농도가 감소하는 것으로 나타났다.
- 2) 활성탄의 투입량이 증가함에 따라 O₃의 자가분해에 의해 OH· 생성이 촉진되므로 페놀 분해속도가 증가하는 것으로 나타났다. 활성탄의 투입량이 0, 0.2, 1.0, 2.0 g/L로 증가함에 따라 유사 일차반응 속도상수의 값은 각각 0.0149, 0.0171, 0.0274, 0.0352 min⁻¹로 증가하였으며 반감기는 46.51, 40.53, 25.29, 19.69 min으로 감소하는 것으로 나타났다.
- 3) 수용액의 pH가 증가하면 OH⁻에 의한 O₃의 자가분해 연쇄반응에 의해 OH· 생성이 증가하므로 페놀 제거속도가 증가하는 것으로 나타났다. pH가 2, 5, 12로 증가함에 따라 페놀분해의 유사 일차반응 속도상수는 0.0219, 0.0335, 0.0563 min⁻¹로 증가하였으며 반감기는 31.65, 20.69, 12.31 min으로 감소하였다.
- 4) 활성탄 투입에 의해 발생된 OH·은 페놀분해의 중간생성물과의 빠른 반응을 유도하므로 오존-활성탄 복합공정은 오존 단독공정에 비해 TOC 제거효율을 약 3.2배 증가시키는 것으로 나타났다.

사사

“이 논문은 2013년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(No. 2012R1A1-A4A01014928)

KSEE

Reference

1. Kim, H., Lee, M. E., Kang, S. and Chung, J. W., “Thermodynamic Analysis of Phenol Adsorption by Powdered Activated Carbon,” *J. Kor. Soc. Environ. Eng.*, **35**(3), 220~225(2013).
2. Liu, Q.-S., Zheng, T., Wang, P., Jiang, J.-P. and Li N., “Adsorption isotherm, kinetic and mechanism studies of some substituted phenols on activated carbon fibers,” *Chem. Eng. J.*, **157**, 348~356(2010).
3. Dąbrowski, A., Podkościelny, P., Hubicki, Z. and Barczak, M., “Adsorption of phenolic compounds by activated carbon—a critical review,” *Chemosphere*, **58**(8), 1049~1070(2005).
4. Park, J., “Effects of operating parameters on ozone generation and phenol conversion in ozonation process,” Department of Environmental Engineering, Graduate School Jinju National University(2009).
5. Song, S. J., Oh, B. S., Kim, K. S., Na, S. J., Lee, E. T. and Kang, J. W., “A Study on the Advanced Oxidation Process by Catalytic Ozonation with Granular Activated Carbon,” *J. Kor. Soc. Environ. Eng.*, **26**(1), 52~57(2004).
6. Kang, J. W., “Kinetic Studies of the Advanced Oxidation Processes Involving Ozone, Hydrogen peroxide, and Ultraviolet Radiation(I),” *J. Kor. Soc. Environ. Eng.*, **15**(2), 501~510(1993).
7. Zhang, J., Lee, K. H., Cuic, L. and Jeong, T. S., “Degradation of methylene blue in aqueous solution by ozone-based process,” *J. Ind. Eng. Chem.*, **15**(2), 185~189(2009).
8. Lei, L., Gu, L., Zhang, X. and Su, Y., “Catalytic oxidation of highly concentrated real industrial wastewater by integrated ozone and activated carbon,” *Appl. Catal. A: General*, **327**(2), 287~294(2007).
9. Orra, P. T., Jonesa, G. J. and Hamilton, G. R., “Removal of saxitoxins from drinking water by granular activated carbon, ozone and hydrogen peroxide-implications for compliance with the Australian drinking water guidelines,” *Water Res.*, **38**(20), 4455~4461(2004).
10. Dehoulia, H., Chedeville, O., Cagnon, B., Caquereta, V. and Portea, C., “Influences of pH, temperature and activated carbon properties on the interaction ozone/activated carbon for a wastewater treatment process,” *Desalination*, **254**(1-3), 12~16(2010).
11. Oliveira, T. F., Chedeville, O., Cagnon, B. and Fauduet, H., “Degradation kinetic of DEP in water by ozone/activated carbon process: Influence of pH,” *Desalination*, **269**(1-3), 271~275(2011).
12. Rivas, F. J., Beltrán, F., Gimeno, O., Acedo, B. and Carvalho, F., “Stabilized leachates: Ozone-activated carbon treatment and kinetics,” *Water Res.*, **37**(20), 4823~4834(2003).
13. Poloa, M. S., Gunten, U. V. and Utrilla, J., “Efficiency of activated carbon to transform ozone into OH radicals: Influence of operational parameters,” *Water Res.*, **39**(14), 3189~3198(2005).
14. Utrilla, J. R., Díaz, J. M., Polo, M. S., García, F. M. A. and Toledo, I. B., “Removal of the surfactant sodium dodecylbenzenesulphonate from water by simultaneous use of ozone and powdered activated carbon: Comparison with systems based on O₃ and O₃/H₂O₂,” *Water Res.*, **40**(8), 1717~1725(2006).
15. Polo, M. S., Utrilla, J. R., Joya, G. P., García, M. A. F. and Toledo, I. B., “Removal of pharmaceutical compounds, nitroimidazoles, from waters by using the ozone/carbon system,” *Water Res.*, **42**(15), 4163~4171(2008).
16. Oliveira, T. F., Chedeville, O., Fauduet, H., Cagnon, B., “Use of ozone/activated carbon coupling to remove diethyl phthalate from water: Influence of activated carbon textural and chemical properties,” *Desalination*, **276**(1-3), 359~365(2011).
17. Valdés, H., Zaror, C.A., “Heterogeneous and homogeneous catalytic ozonation of benzothiazole promoted by activated carbon: Kinetic approach,” *Chemosphere*, **65**(7), 1134~1136(2006).
18. Moon, J. H., “The catalytic effect of the ozone/CNT process

- using para-chlorobenzoic acid,” Department of Environmental Engineering, Graduate School Yonsei University(2013).
19. Álvarez, P. M., García-Araya, J. F., Beltrána, F. J., Giráldez, I., Jaramillo, J. and Gómez-Serrano, V., “The influence of various factors on aqueous ozone decomposition by granular activated carbon and the development of mechanistic approach,” *Carbon*, **44**(14), 3102~3112(2006).
 20. Jans, U. and Horigne, J., “Activated Carbon and Carbon Black Catalyzed transformation of aqueous ozone into OH radical,” *Ozone Sci. Eng.*, **20**(1), 67~87(1998).
 21. Sánchez-Polo, M. and Rivera-Utrill, J., “Effect of the ozone-carbon reaction on the catalytic activity of activated carbon during the degradation of 1, 3, 6-naphthalenetrisulphonic acid with ozone,” *Carbon*, **41**(2), 303~307(2003).
 22. Kang, J. W., Choie, H. C., Jung, S. W. and Choie, S. I., “Evaluation of the Ozone / high pH and Ozone / Hydrogen Peroxide Advanced Oxidation Processes(II),” *J. Kor. Soc. Environ. Eng.*, **15**(3), 537~547(1993).
 23. Gunten, U., “Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation,” *Water Res.*, **37**(7), 1443~1467(2003).
 24. Zeng, Z., Zou, H., Lic, X., Arowo, M., Sun, B., Chen, J., Chu, G. and Shao, Lei., “Degradation of phenol by ozone in the presence of Fenton reagent in a rotating packed bed,” *Chem. Eng. J.*, **229**, 404~411(2013).
 25. Wu, J., Rudy, K. and Spark, J., “Oxidation of aqueous phenol by ozone and peroxidase,” *Adv. Environ. Res.*, **4**(4), 339~346 (2000).