

## 오존에 의한 암모니아 산화시 과산화수소가 미치는 영향

박문숙 · 안재동\*<sup>†</sup> · 노봉오\*\*

나주대학 보건위생과  
\*서강정보대학 환경공학과  
\*\*조선대학교 화학교육과

## Effect on the Hydrogen Peroxide in the Ozonation of Ammonia

Moon Sook Park, Jae Dong Ahn\*<sup>†</sup> and Bong Oh Ro\*

*Dept. of Health Hygiene, Naju College*

*\*Dept. of Environmental Engineering, Seokang College*

*\*\*Dept. of Chemical Education, Chosun University*

(Received 15 December 2000 ; Accepted 20 January 2001)

### ABSTRACT

Ammonia is used in the manufacture of fertilizers, refrigerants, stabilizers and many household cleaning agents. These wide applications resulted in ammonia contamination in water. Ammonia can be removed from water by physical, biological, and chemical methods. Ozonation is effective in the treatment of water with low concentration of ammonia. This study is undertaken to provide kinetic data for the ozonation of ammonia with or without hydrogen peroxide. The results were as follows; The destruction rate of ammonia increased gradually with the influent hydrogen peroxide concentration up to 0.23 mM and inhibited in the range of 0.23~11.4 mM, and the maximum removal rate of ammonia achieved at 0.23 mM of hydrogen peroxide, and the overall kinetics was first order. The combination effect of hydrogen and ozone to oxidize ammonia in aqueous solution was better than ozone alone. The reacted ammonia was converted completely to nitrate ion.

**Keywords :** Ammonia, Ozone, Hydrogen peroxide, Oxidation, Nitrate

### I. 서 론

오존은 상수의 고도처리, 중수도의 색도(humic, fulvic acid 등) 제거 및 살균, 풀장 및 양어장 용수처리, 분뇨·하수 처리에 이용되며, 반도체 분야에서도 초정밀 건조세정 목적으로 사용된다. 식품분야에서는 탈취 및 탈색, 어패류·굴과 같은 해산물의 가공시 살균 및 비브리오팀 제거 목적으로 사용되며, 공기의 악취 제거 및 살균, 필터의 탈취 및 살균 등의 공조분야에도 사용되고, 종이와 펄프, 고령토 표백을 위한 공정, 냉각탑 순환용수에서 레지오넬라균의 살균 등 다양한 용도로 사용된다.

오존은 강한 산화제 또는 살균제로 알려져 왔으며, THM의 생성억제, 맛 제거, 응집침전의 효율 증대 및

생물학적 활성도 증대 등의 효과가 있어 정수처리에 많이 응용되고 있다.<sup>1)</sup> 이론적으로는 오존만으로도 모든 유기물을 CO<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>O로 완전 분해할 수 있지만 실질적으로는 오존이 대부분의 유기물과 반응이 느리고, 또 어떤 유기물과는 전혀 반응하지 않는 등 유기물과의 반응이 선택적이라는 결점이 있다. 따라서 오존, 과산화수소, UV 등을 조합하여 사용함으로써 이와 같은 결점이 보완되어 기대 이상의 처리효과를 얻게 되는데, 이러한 공정들을 고급산화공정이라 한다. 원리적으로는 오존이 분해되는 과정에서 중간물질로 생성된 OH 라디칼의 생성량을 증가시키는 방법이며,<sup>2)</sup> ozone/high pH, ozone/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, ozone/UV 및 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV법이 있으나 본 연구에서는 ozone/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>법을 연구하였다.

과산화수소는 약산이며 부분적으로 hydroperoxide ion으로 해리된다. 과산화수소와 오존의 반응속도는 매우 느리지만,<sup>3)</sup> hydroperoxide 음이온과의 반응성은 매우 높아 pH가 증가할수록 과산화수소에 의한 오존 분해는 증가한다.

<sup>†</sup>Corresponding author : Department of Environmental Engineering, Seokang College  
Tel: 062-520-5184, Fax: 062-523-4606  
E-mail: ajd@seokang.ac.kr

Ozone/high pH에서는 hydroxide ion에 의해서 개시되어  $O_2 \cdot^-$  이 생성되고 연쇄반응에 의해서 OH radical이 생성되는 반면,<sup>4,6)</sup> ozone/ $H_2O_2$ 에서는 과산화수소의 적염기인  $HO_2^-$  이온에 의해 오존분해가 시작된다.<sup>7)</sup> 그러므로 hydroxide ion에 의해 개시되는 반응속도( $7 \times 10^4$ )보다 hydroperoxide ion에 의해 개시되는 반응속도( $2.2 \times 10^6$ )가 훨씬 빠르기 때문에 ozone/ $H_2O_2$  공정은 낮은  $HO_2^-$ 의 농도에서도 오존 분해가 시작되어 OH radical이 생성될 수 있기 때문에 오존처리 공정보다 반응속도가 빨라질 수 있다.

오존공정에서는 3몰의 오존으로 2몰의 OH radical이 생성되지만, ozone/ $H_2O_2$ 의 공정에서는 2몰의 오존으로 2몰의 OH radical이 생성된다. 그러므로 동일한 양의 오존을 주입할 경우 적정량의 과산화수소를 주입하게 되면 처리효율을 상승시킬 수 있다. 그러나 적정량 이상의 과산화수소를 주입할 경우 과량으로 주입된 과산화수소가 OH radical을 소모하는 scavenger로 작용하기 때문에 처리효율은 감소될 수 있다.<sup>8)</sup>

강은 4 mM- $HCO_3^-$ 에서 과산화수소를 0.0~1.0 w/w로 조절하고, 오존을 0.23 mg/l·min으로 주입하여 PCE 제거특성을 연구한 결과 오존대 과산화수소의 중량비가 0.5~0.6 w/w일 때 산화효율이 가장 높았고, 과산화수소

를 더 많이 주입하면 제거속도가 오히려 떨어진다고 보고하였다.<sup>2)</sup>

Echigo 등은 pH 7.5, 0.02 mM/min-ozone에서 malonate와 oxalate의 오존처리시 적정 과산화수소 주입량에 대하여 연구한 결과, 과산화수소 적정 주입량은 반응 시간과 과산화수소의 농도에 의존하며  $HCO_3^-$  농도가 증가할수록 과산화수소 주입량이 증가한다고 보고하였다.<sup>9)</sup>

Arai 등은 TOC 5 mg/l에 해당하는 humic acid를 제거하기 위하여 오존, UV 및 오존/UV 공정을 적용한 결과 오존/UV 공정이 가장 효과적이었다고 보고하였다.<sup>10)</sup>

Guroi과 Vatisas는 페놀화합물의 산화메커니즘을 연구하기 위하여 pH 2.5, 7 및 9에서 오존, UV 및 ozone/UV 공정을 적용한 결과 pH가 증가함에 따라 페놀 화합물의 제거율이 증가하였으며, ozone/UV > 오존 > UV공정 순으로 우수하였다고 보고하였다.<sup>11)</sup>

그러므로 ozone/ $H_2O_2$  공정에서 처리효율 향상을 얻기 위해서 설정된 공정에 맞는 과산화수소 적정 주입량을 구하는 것이 중요하다. 이에 본 연구에서는 pH 9.5, 오존농도 18 g/m<sup>3</sup>, 오존유량 1 l/min, 반응온도 20°C에서 과산화수소의 주입에 따른 암모니아 산화반응 특성을 고찰하고자 하였으며, 이 연구를 기초로 오존의 적용 가능성을 확대하고, 정수 처리시 또는 폐수

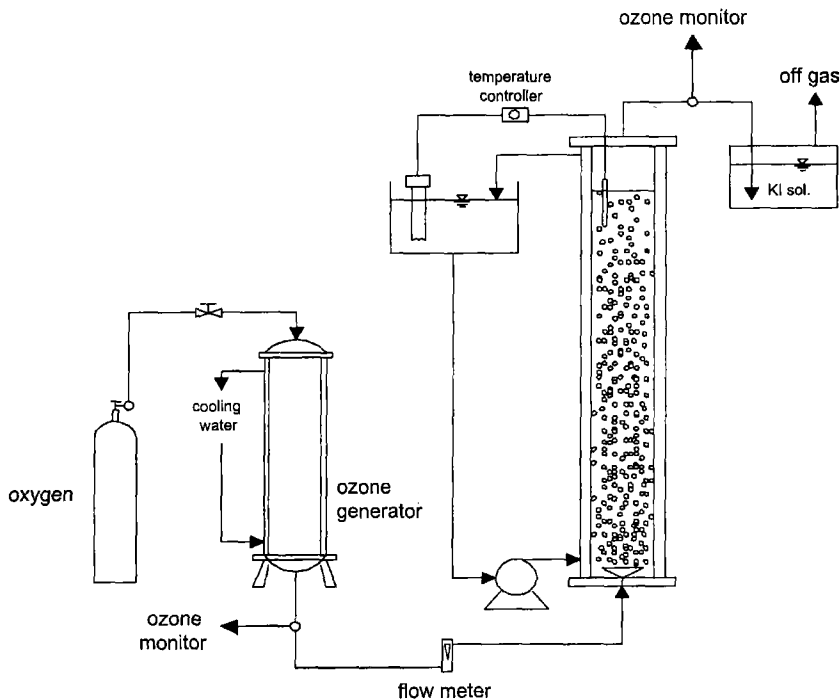


Fig. 1. Schematic diagram of the experimental apparatus.

처리시 이 분야에 대한 기초자료를 제공하고자 하였다.

## II. 실험장치 및 방법

### 1. 실험장치

오존에 의한 수용액상 암모니아의 산화특성 연구를 위한 실험장치는 Fig. 1과 같다. 반응기는 높이 100 cm, 내경 12 cm인 아크릴 원통을 사용하여 제작하였으며, 2 중관을 설치하여 반응기내의 온도를 일정하게 유지시켰다.

오존발생기에서 발생된 오존과 피처리수를 접촉시키는 방식은 초기 시절비, 처리효율 및 에너지 소비량 등에 큰 영향을 미친다. 국내에서는 산기접촉방식, 가압인젝터, 벤투리인젝터 방식 등이 사용되고 있으나, 산기접촉방식이 구조가 간단하고, 에너지 소비량이 적으며, 흡수효율이 높기 때문에 가장 많이 사용된다.<sup>12)</sup> 이에 본 연구에서도 산기접촉 방식을 택하여 반응기를 설계하였으며, 이를 위해 반응기 하단에 유리 재질의 다공성 산기장치(Diffuser, DURAN-25G3)를 설치하여 미세한 기포가 발생되도록 하였다.

고농도 오존 측정 방법은 화학분석법(알칼리성 요오드화칼륨법), 자외선 흡수법과 검지관법 등이 있으나, 본 연구에서는 오존모니터(Orbisphere laboratories-3600, Switzerland)를 이용하여 주입 및 미반응 오존농도를 측정하였다.

오존을 이용하는 경우 오존 접촉조에서 반응하지 않은 오존가스가 대기중에 방출되어 인체나 장치에 나쁜 영향을 줄 우려가 있다. 이와 같은 미반응 오존을 처리하는 방법으로는 활성탄 흡착법, 열분해법, 촉매분해법, 약액세정법, 토양분해법 등이 있다.<sup>13)</sup> 본 연구에서는 KI 용액을 사용한 약액세정법을 적용하여 미반응 오존을 흡수액인 KI 용액과 반응시켜<sup>12)</sup> 대기중으로 방출되는 오존가스를 제거하도록 하였다.

### 2. 실험방법

오존에 의한 암모니아 산화 반응에서 OH radical 생성량을 증가시키기 위하여 반응 시작 전에 일정량의 과산화수소를 주입함으로써 암모니아 산화속도를 증가시킬 수 있을 것으로 예상되어, 본 실험조건에서는 과산화수소의 주입량에 따른 암모니아 산화효율을 측정함으로써 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 적정 주입량을 조사하였다. 이에 Table 1에서와 같이 과산화수소의 양을 0.02~11.4 mM의 범위 내에서 일정량씩 증가시키면서 실험하였다. 실험은 80 분간 지속되었으며, 10분간격으로 시료를 채취하여 분석하였다.

Table 1. Operating conditions

Hydrogen peroxide(mM)	0.02, 0.05, 0.09, 0.11, 0.23, 0.34, 0.46, 0.57, 0.80, 1.14, 1.72, 2.29, 11.4
Ozone concentration(g/m <sup>3</sup> )	18
Ozone flow rate(l/min)	1.0
Reaction temperature(°C)	20
NH <sub>3</sub> -N(mg/l)	5

### 3. 분석방법

NH<sub>3</sub>-N은 Rochelle Salt-PVA Reagent(HACH, cat. 21994-49)와 Nessler Reagent(HACH, cat.21194-49)를 이용하여 발색시킨 후 분광광도계(DR-2010 Spectrophotometer, HACH)를 사용하여 425 nm에서 측정하였다.

NO<sub>3</sub>-N은 NitraVer 5 Nitrate Reagent Powder Pillows(HACH, cat.14034)를 이용하여 400nm에서 측정하였으며, NO<sub>2</sub>-N은 NitriVer 3 Nitrite Reagent Powder Pillows(HACH, cat. 14065-99)를 이용하여 507 nm에서 측정하였다.

## III. 결과 및 고찰

과산화수소 주입량을 0.02 mM에서 11.4 mM까지 단계별로 증가시키면서 실험하였으며, 편의상 두 영역으로 구분하여 나타내었다. 0.23 mM을 중심으로 0.02, 0.05, 0.09, 0.11, 0.23 mM일 때와 0.23, 0.34, 0.46, 0.57, 0.80, 1.14, 1.72, 2.29, 11.4 mM일 때로 구분하여 암모니아 산화특성을 고찰하였다.

Fig. 2는 과산화수소 주입량 변화에 따른 반응기 밖

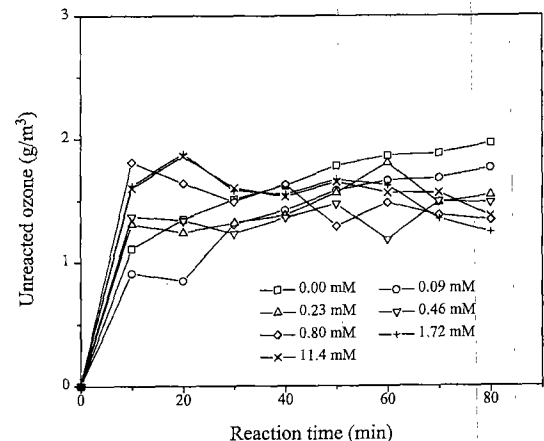


Fig. 2. Variation of unreacted ozone with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentration.

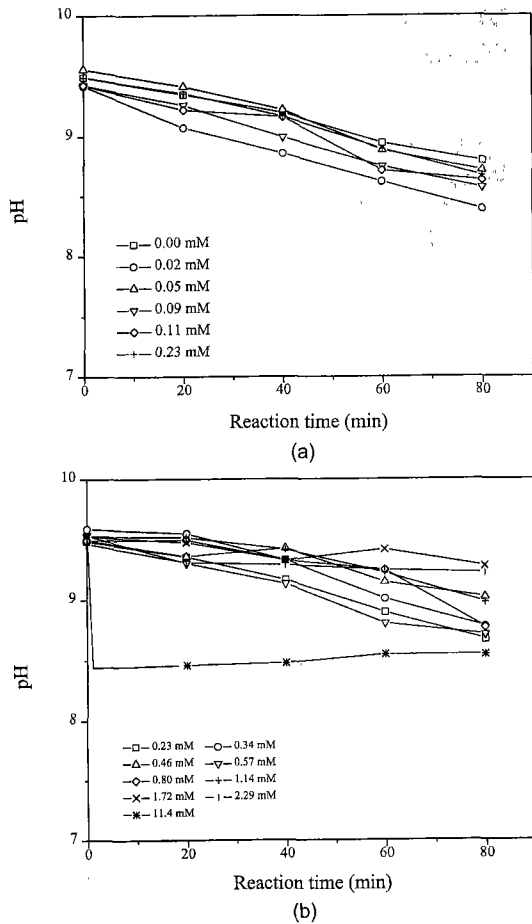


Fig. 3. Variation of pH with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentration; (a) at concentrations of 0.00 through 0.23 mM, (b) at concentrations of 0.23 through 11.4 mM.

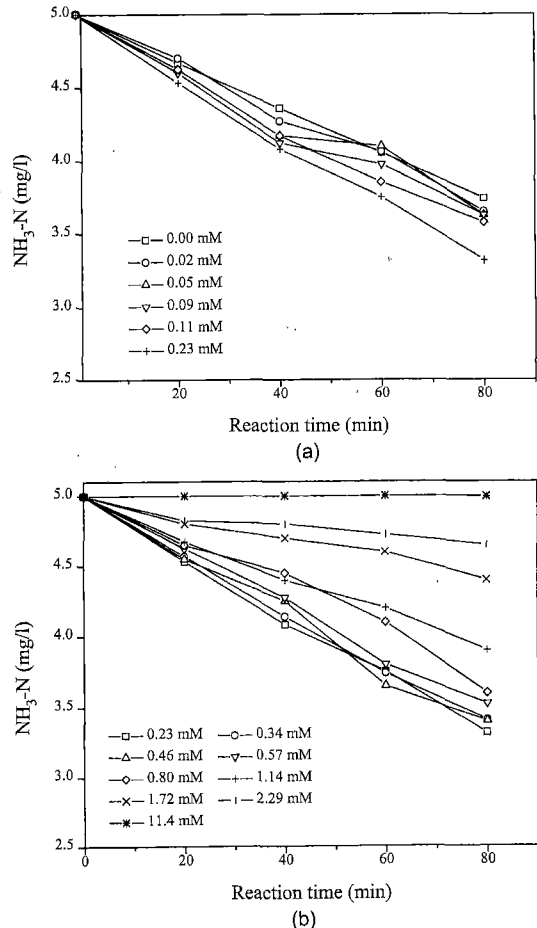


Fig. 4. Variation of NH<sub>3</sub>-N with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentration; (a) at concentrations of 0.00 through 0.23 mM, (b) at concentrations of 0.23 through 11.4 mM.

으로 유출되어지는 미반응 오존농도를 나타낸 것이다. 주입된 오존농도는 18 g/m<sup>3</sup>이었지만 오존은 수용액상에서 반응을 통해 감소되어져 과산화수소의 주입량에 관계없이 미반응 오존가스 농도는 1.2~2.0 g/m<sup>3</sup>으로 빠른 시간내에 일정하게 됨을 볼 수 있다.

Fig. 3에서 (a)는 과산화수소를 0.00~0.23 mM 주입할 때, (b)는 0.23~11.4 mM을 주입할 때의 pH를 나타낸 것이다. 과산화수소를 0.00 mM에서 0.23 mM까지 주입할 경우 pH는 반응시간에 따라 점차적으로 감소하여 주입된 과산화수소의 양에 상관없이 80분 반응후 8.7정도의 pH를 보여주고 있다.

그러나 0.23 mM에서 2.29 mM 범위 내에서 과산화수소를 주입할 경우 pH는 점차 감소하였지만 과산화수소의 주입량이 증가할수록 반응시간 80분에서의 pH는

점차 증가하였다. 최종 pH가 증가하는 것으로 보아 이 구간에서는 암모니아 산화효율이 점차 감소할 것으로 예측된다. 11.43 mM을 주입할 경우 초기조건인 pH 9.5에서 8.5로 떨어졌으며, 반응과는 관계없이 일정한 pH를 보였다. 이와 같은 현상은 오존에 의한 암모니아 산화 반응이 불가능하다는 것을 보여준다.

Fig. 4의 (a)는 0.00~0.23 mM, (b)는 0.23~11.4 mM의 과산화수소를 주입할 때의 NH<sub>3</sub>-N 농도를 나타낸 것이다. 과산화수소의 주입량을 0.02, 0.05, 0.09, 0.11, 0.23 mM로 증가시킬 때 NH<sub>3</sub>-N이 점차적으로 감소하였으며, 이 범위 내에서는 과산화수소의 주입량이 증가할수록 산화반응속도가 빨라졌다.

그러나 0.23 mM에서 시작하여 0.34~11.4 mM로 증가되면서 NH<sub>3</sub>-N 농도가 계속 증가하여 그 효율이 감

소되었다. 11.4 mM의 과산화수소를 주입할 경우에는 pH가 8.48까지 강하될 뿐만 아니라 NH<sub>3</sub>-N 산화도 거의 이루어지지 않았다.

과산화수소를 주입하지 않았을 경우 80분에서의 NH<sub>3</sub>-N 평균농도는 3.74 mg/l이었으나 과산화수소를 0.02 mM에서 0.80 mM 범위 내에서 주입할 경우 NH<sub>3</sub>-N 농도는 약 3.3~3.6 mg/l를 나타내 NH<sub>3</sub>-N 산화효율이 증가되었다. 그러나 과산화수소의 주입량을 1.72, 2.28 mM로 증가시킬 경우 암모니아 산화효율은 급격히 감소하였다. 즉 ozone/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 공정에서는 적당량의 과산화수소를 가할 때에는 처리효율이 증가하지만, 적정량 이상의 과산화수소를 주입할 경우에는 암모니아 산화속도가 작아졌다.<sup>9)</sup> 본 실험조건에서는 과산화수소 적정 주입량은 0.23 mM이었으며, 오존농도와 과산화수소의 중량비로는 0.43 w/w(g-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/g-O<sub>3</sub>)이었다.

Fig. 5는 과산화수소 주입량을 0.02 mM에서 11.4 mM까지 단계적으로 주입할 때 1차 반응속도 상수값과 NH<sub>3</sub>-N 산화효율을 나타낸 것이다.

과산화수소를 주입하지 않을 때의 암모니아 산화 반응속도는 0.00252 min<sup>-1</sup>이었지만, 과산화수소의 주입량이 0.23 mM일 때에는 반응속도가 0.00337 min<sup>-1</sup>으로 0.02에서 0.23 mM까지는 반응속도가 계속 증가하였다. 0.23 mM에서 0.8 mM까지는 반응속도가 0.0028 min<sup>-1</sup>까지 감소하여 과산화수소를 주입하지 않았을 때와 별 차이가 없었다. 그러나 1.14 mM 이상의 과산화수소를 주입할 경우 반응속도는 계속 감소하였으며, 적정량 이상의 과산화수소를 주입할 경우 주입된 과산화수소는 오히려 OH radical을 소모하는 scavenger로 작용한다는 설명과 일치한다.<sup>2)</sup> 11.4 mM의 과산화수소를 주입할 경우 산화반응은 거의 이루어지지 않았다.

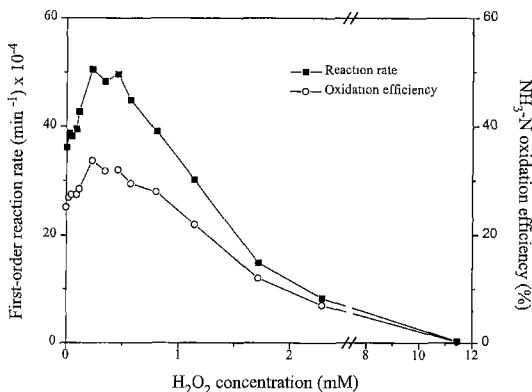


Fig. 5. Relationship between first-order reaction rate constant & NH<sub>3</sub>-N oxidation efficiency (80 min) and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentrations.

NH<sub>3</sub>-N 산화효율도 반응속도 상수와 비슷한 경향을 보였으며, 0.23 mM의 과산화수소 주입시 33.7%의 산화효율을 보여 과산화수소를 주입하지 않았을 때인 25.2%보다 8.5%의 NH<sub>3</sub>-N 산화효율이 증가되었다. 그러나 0.23 mM 이상의 과산화수소 주입시 산화효율도 점차 감소하였으며, 11.4 mM의 과산화수소 주입시에는 암모니아가 거의 산화되지 않았다.

Fig. 6의 (a)는 0.02~0.23 mM, (b)는 0.23~11.4 mM의 과산화수소를 주입할 때 생성된 NO<sub>3</sub>-N을 나타낸 것이다. 0.02~0.23 mM까지는 1.3~1.6 mg/l의 NO<sub>3</sub>-N이 생성되었으며, 0.23 mM에서 1.6 mg/l로 가장 많이 생성되었다. 0.23 mM 이상의 과산화수소를 주입할 경우에는 NO<sub>3</sub>-N 생성량이 점차 감소하였다. 1.72 mM 이상의 과산화수소 주입시에는 생성된 NO<sub>3</sub>-N이 0.6 mg/

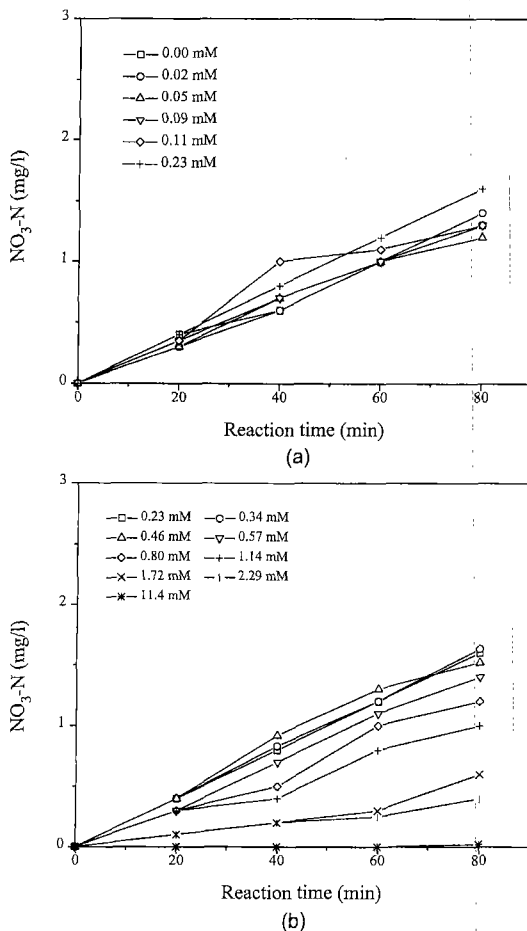


Fig. 6. Variation of NO<sub>3</sub>-N with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentration; (a) at concentrations of 0.00 through 0.23 mM, (b) at concentrations of 0.23 through 11.4 mM.

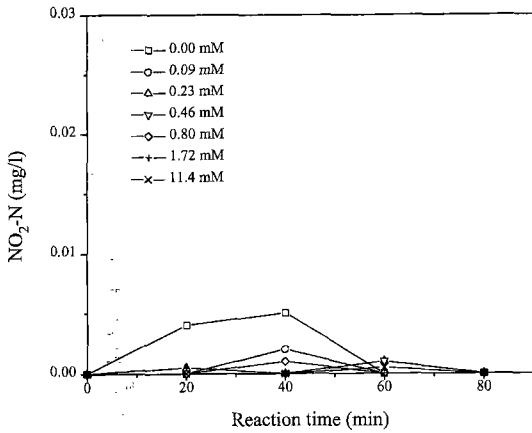
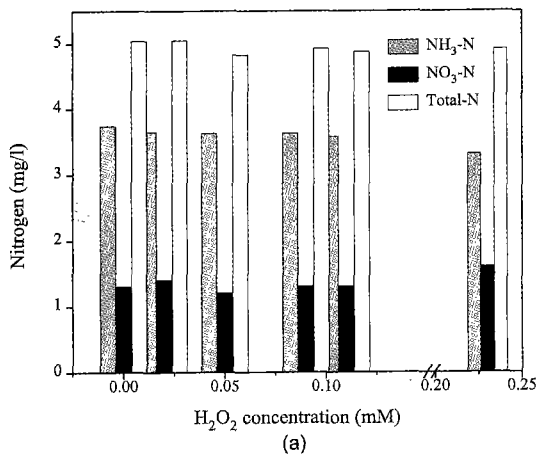
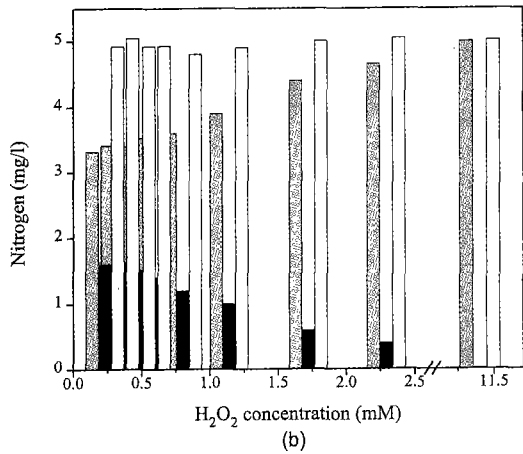


Fig. 7. Variation of NO<sub>2</sub>-N with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentration.



(a)



(b)

Fig. 8. Nitrogen mass balance with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentration; (a) at concentrations of 0.00 through 0.23 mM, (b) at concentrations of 0.23 through 11.4 mM.

l 이하였으며, 11.4 mM일 때는 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N이 거의 생성되지 않았다.

Fig. 7은 ozone/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 공정에서 과산화수소 주입량 증가에 따라 생성된 NO<sub>2</sub>-N을 나타낸 것으로써 0.002 mg/l 이하로 매우 낮았으며, 과산화수소를 주입할 경우 아질산 이온의 농도는 더욱 낮게 나타났다.

Fig. 8의 (a)는 0.02~0.23 mM, (b)는 0.23~11.4 mM의 과산화수소 주입량에 따라 반응시간 80분을 기준으로 반응기내에서 질소의 물질수지를 나타낸 것이다. 0.02~0.23 mM까지는 잔류된 NH<sub>3</sub>-N은 3.73~3.32 mg/l로 약간씩 감소하였으며, NO<sub>3</sub>-N은 1.3~1.6 mg/l 범위 내에 있어 전체 질소량은 4.8~5.0 mg/l이었다. 이때 반응 전에 주입된 전체 질소량은 5.0 mg/l이었다. 0.23~11.4 mM 범위에서 잔류된 NH<sub>3</sub>-N은 3.31~4.99 mg/l까지 증가한 반면, NO<sub>3</sub>-N은 1.6~0.01 mg/l까지 감소하여 당량점 이상의 과산화수소를 주입할 경우 암모니아의 산화효율이 점차 작아지는 것을 볼 수 있다. 전체 질소량은 4.8~5.0 mg/l의 범위내에 있기 때문에 암모니아의 최종 산화물이 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>임을 알 수 있다.

과산화수소 적정주입은 공정의 처리효율을 증가시켰으며, 본 연구에서는 5 mg/l의 NH<sub>3</sub>-N, 18 g/m<sup>3</sup>의 오존농도, 1 l/min의 오존유량, 20°C의 조건에서 오존만으로 처리할 경우 25.2%의 NH<sub>3</sub>-N 산화효율을 얻었지만 0.23 mM의 과산화수소를 주입할 경우 8.5%가 상승된 33.7%의 처리효율을 얻을 수 있었다.

최적 범위 이상의 과산화수소를 주입할 경우 오히려 처리효율이 감소하여 과량으로 주입한 과산화수소가 OH radical을 소모하는 것을 볼 수 있었으며, 11.4 mM 정도의 과산화수소를 주입할 경우 오존에 의한 암모니아 산화는 전혀 이루어지지 않는 것으로 나타났다. 이는 주입된 오존이 암모니아를 분해하기에 앞서 과산화수소를 분해하는데 소비되었기 때문으로 사료된다.

#### IV. 결 론

고급산화공정인 Ozone/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 공정에서 처리효율 향상을 얻기 위해서 설정된 공정조건에 맞는 적절한 과산화수소 주입량을 구하는 것이 중요하다. 이에 본 연구에서는 pH 9.5, 오존농도 18 g/m<sup>3</sup>, 오존유량 1 l/min, 반응온도 20°C의 실험 조건 하에서 과산화수소의 주입량에 따른 암모니아 산화반응 특성을 고찰하였으며, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 0.23 mM의 과산화수소를 주입할 경우 NH<sub>3</sub>-N 산화효율은 33.7%인 반면, 과산화수소를 주입하지 않았을 경우에는 25.2%를 나타내어 0.43 w/w(g-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/g-O<sub>3</sub>)

의 과산화수소를 주입할 때  $\text{NH}_3\text{-N}$  산화효율이 가장 높았다.

2. 일정한 오존 농도 조건 하에서 오존에 의한 암모니아 산화속도는 1차 반응이었으며, 과산화수소의 주입량이 0.23 mM일 때  $33.7 \times 10^{-4} \text{min}$ 으로 가장 빨랐고, 적정량 이상의 과산화수소 주입시 산화반응 속도가 점차 감소하였다.

3. 질소의 물질수지를 기초로 오존에 의한 암모니아 산화의 최종 생성물은 질산이온임을 확인하였다.

### 참고문헌

- 1) Hirata T.: "오존의 소독효과", 『첨단환경기술』 3월호, 33-37, 1994.
- 2) 강준원 : "오존, 과산화수소, UV를 이용한 고급산화처리 공정의 kinetic에 관한 연구(I)", 『대한환경공학회지』 15, 501-510, 1993.
- 3) Taube, H. Bray, W. C.: "Chain Reactions in Aqueous Solutions Containing Ozone, Hydrogen Peroxide and Acid," *Jour. Amer. Chem. Soc.*, **62**, 3357, 1940.
- 4) Staehelin, J. and Hoigné, J.: "Decomposition of Ozone in Water in the Presence of Organic Solutes Acting as Promoters and Inhibitors of Radical Chain Reactions," *Environ. Sci. Technol.*, **19**, 120-126, 1985.
- 5) Bahnemann, D., and Hart, E. J.: "Rate Constants of the Reaction of the Hydrated Electron and Hydroxyl Radical with Ozone In Aqueous Solution," *J. Phys. Chem.*, **86**, 252-255, 1982.
- 6) Bahnemann, D., Fornl L., and Hart, E. J.: "Mechanism of the Hydxodie ion Initiated Decomposition of Ozone in Aqueous Solution," *J. Phys. Chem.*, **86**, 255-259, 1982.
- 7) Gordon, G.: "The Very Slow Decomposition of Aqueous Ozone in Highly Basic Solutions," *Prcl. 8th Ozone World Congress, IOA. Zürich, Switzerland*, 1987.
- 8) Brunet, R., Bourbigot, M. M. and Dore M.: "Oxidation of Organic Compounds Through the Combination Ozone-Hydrogen Peroxide," *Ozone Science and Engineering*, **6**, 163-183, 1984.
- 9) Echigo, S., Kosaka, K., Yamada, H., Matsui, S., and Shishida, K.: "The Effect of Water Quality Characteristics on the Optimal Hydrogen Peroxide Dose for the Ozone/Hydrogen Peroxide Process," *水環境學會誌*, **21**, 444-449, 1998.
- 10) Arai, H. Arai, M. and Sakumoto, A.: "Exhaustive Degradation of Humic acid in water by Simultaneous Application of Radiation and Ozone," *Wat. Res.* **20**, 885-891, 1986.
- 11) Gurol, M. D. and Vatistas, R.: "Oxidation of Phenolic Compounds by Ozone and Ozone + u.v. Radiation: A Compoarative Study," *Wat. Res.* **21**, 895-900, 1987.
- 12) Hoigné, J. and Bader, H.: "Ozonation of water : Selectivity and rate of oxidation of solutes," *Proc. 3rd IOA congress, Paris, France*, 1977.
- 13) Doré, M. and Legube, B.: "Mechanism of the Ozonation of Monocyclic aromatic Compounds," *Jour. Français d'Hydrologie*, **14**, 1-11, 1983.