

촉매오존화에 의한 메틸렌 블루 제거특성

정재우

경남과학기술대학교 환경공학과

Removal Properties of Methylene Blue in Catalytic Ozonation

Jae-Woo Chung[†]

Department of Environmental Engineering, GNTECH

(Received: Jun. 9, 2017 / Revised: Jul. 12, 2017 / Accepted: Jul. 12, 2017)

ABSTRACT: Effects of operating parameters such as activated carbon dose, gaseous O₃ concentration and pH on the properties of methylene blue(MB) degradation in a catalytic ozonation were investigated through a series of batch experiments. Activated carbon catalyzed the self-decomposition of ozone, generating OH·, thus promoting MB degradation. Thus the increase of activated carbon dose enhanced the MB and TOC removal. The higher gaseous ozone concentration injected, the promoted MB and TOC removal obtained through the enhanced mass transfer. The MB removal was not significantly affected by the variation of aqueous pH. Catalytic ozonation can be considered as an efficient alternative in treating refractory pollutants in textile wastewater with faster and higher dye and TOC removal compared with ozonation and adsorption.

Keywords: Catalytic ozonation, Methylene blue, Operating parameters, Activated carbon, Gaseous ozone, pH

초 록: 촉매오존화에 의한 메틸렌 블루(MB) 제거특성과 그에 미치는 운전변수의 영향을 관찰하기 위해 회분식 실험을 수행하였다. 촉매오존화에서 오존 분해반응의 촉매로 작용하는 활성탄의 투입량이 증가함에 따라 MB 및 TOC 제거속도가 증가하는 것으로 나타났다. 반응기로 공급되는 가스상 오존의 농도가 증가함에 따라 물질전달이 크게 일어나므로 MB 제거속도를 증가시키는 것으로 나타났다. 촉매오존화에서 오존의 분해에 의해 생성된 OH·에 의해 MB의 분해가 일어나므로 오존화에 비해 MB의 제거속도가 빠를 뿐 아니라 훨씬 높은 TOC 제거율을 기대할 수 있는 것으로 나타났다. 촉매오존화에서 오염물질 처리는 pH의 변화에 큰 영향을 받지 않는 것으로 나타나 현장 적용시에 있을 수 있는 유입수의 변동에 대한 적용성이 높은 것으로 나타났다. 이러한 결과는 촉매오존화가 섬유산업에서 발생하는 난분해성 폐수를 처리하기 위한 효과적인 대안이 될 수 있음을 보여준다.

주제어: 촉매오존화, 메틸렌블루, 운전변수, 활성탄, 오존, pH

[†] Corresponding author(e-mail : jwchung@gntech.ac.kr)

1. 서론

섬유산업에서는 다양한 종류의 염료들과 안료들이 사용되고 있으며 이중 일부는 독성과 불쾌한 색도를 가지고 산업폐수와 함께 배출되어 수중 생태계를 위협하고 있다¹⁾. 염료들은 복잡한 분자 구조를 가지므로 생물학적 처리공정으로는 효과적으로 처리하기 어려운 것으로 알려져 있다. 즉, 염색폐수를 포함하는 산업폐수는 일반적으로 낮은 BOD/COD비를 가지므로 생물학적으로 처리하기 어렵다는 특징을 갖는다^{1,2)}. 생물학적, 물리적, 화학적 방법들과 이들 방법들의 조합들을 포함한 몇 가지 처리방법들이 섬유 폐수를 처리하기 위해 적용되어 왔다³⁾. 산화기술을 적용할 경우에 많은 오염물질이 완전히 산화되지 않고 부산물을 생성시킬 수 있으며 어떠한 경우에 부산물의 난분해성이 더 높은 경우도 있다. 이러한 문제들을 해결하기 위해 O_3/H_2O_2 , UV/O_3 , UV/H_2O_2 , 펜톤, $UV/$ 펜톤과 같은 고급산화공정들이 선호되어 왔다^{4,5)}. 고급산화공정에서 유기 오염물질들은 반응에서 생성된 수산화라디칼($OH\cdot$)에 의해 분해되므로 제거효율이 높을 수 있다⁶⁾. 그러나 이러한 공정들은 비용이 많이 소요되고 무기화 효율이 낮으므로 실제로 적용되기 어렵다⁷⁾. 이러한 문제들을 해결하기 위해 흡착, 응집, 전기방전, 오존화(ozonation)와 같은 몇 가지 기술들이 적용되어 왔다⁸⁻¹¹⁾. 흡착기술은 폐수처리에 있어서 효과적인 기술로 알려져 있으나 오염물질의 포화로 인해 빈번한 재생이 필요하다는 단점이 있다⁸⁾. 응집기술은 단독으로 사용되기 어려우며 전기방전 기술은 현장 적용이 어려운 것으로 평가된다.

비교적 최근부터 난분해성 물질을 효과적으로 처리할 수 있는 공정으로서 촉매오존화(catalytic ozonation)가 주목받고 있다. 오존은 높은 산화력을 가지고 있으나 선택성을 가지므로 난분해성 유기물질의 제거에 한계를 지니고 있다¹²⁾. 많은 유기물질이나 이의 산화에 의해 생성되는 중간생성물은 오존과의 반응성이 좋지 않으므로 오존화에 의해 효과적으로 제거되기 어렵다. 촉매오존화는 오존 분해반응의 촉매로 활성탄 등을 활용함으로써 강한 산화력을 가진 $OH\cdot$ 을 생성키는 기술이다. 활성탄은 오존 분해의

개시자(initiator) 또는 촉진자(promoter) 역할을 하는 것으로 알려져 있다.¹³⁻¹⁸⁾

촉매오존화가 산업현장에 적용할 수 있는 기술로서 개발되기 위해서는 다양한 오염물질의 제거특성과 그에 미치는 운전변수의 영향을 규명할 필요가 있다. 본 연구에서는 촉매오존화에 의한 염료 제거특성을 관찰하기 위해 의학용 또는 화학실험실에서 지시약으로 유용하게 사용되는 메틸렌 블루(methylene blue, MB)를 대상으로 회분식 실험을 수행하였다. 촉매오존화에서 MB를 제거할 때, MB 및 총유기탄소(total organic carbon, TOC) 제거특성에 미치는 다양한 운전인자의 영향에 관한 연구를 수행하였다.

2. 실험장치 및 방법

본 연구에서 사용된 실험장치의 구성도를 Fig. 1에 나타내었다. 실험장치는 본 연구팀에서 이루어진 사전연구에서 설명된 바 있으며 오존 발생기, 반응기와 분석 장치로 구성되어 있다¹⁹⁾. 오존 발생기(Fischer Ozone 500M, Germany)는 무성방전을(dielectric barrier discharge) 이용하여 가스상 오존을 생성시키기 위한 장치로 전압을 조정하여 오존 농도를 조절할 수 있다. 오존 발생기로 유입되는 가스로 순산소를 사용하였다. 반응기는 1.76L 용량(유효용량 1.0L)으로 유리재질을 이용하여 제작하였으며 직경대 높이의 비를 약 4.3으로 하여 오존 기포의 체류시간을 증가시키고자 하였다. 분석 장치는 가스상 오존 농도 측정을 위한 오존분석기(InUSA, In-2000,

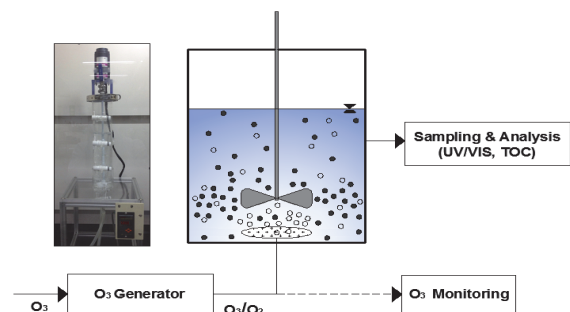


Fig. 1. Schematic diagram of experimental setup.

USA), MB 분석을 위한 UV/VIS spectrophotometer (Agilent Technologies 8453), TOC를 분석하기 위해 총유기탄소분석기(TOC-LCP, Shimadzu, Japan)로 구성되었다. MB의 분석은 665 nm의 파장에서 흡광도를 측정하여 이루어졌다.

촉매오존화의 촉매로서 상용 입상활성탄(Norit GAC 1240, Netherland)을 분쇄한 분말 활성탄(PAC, powdered activated carbon)을 사용하였다. GAC는 분쇄하기 전에 35%의 염산을 이용하여 처리한 후에 증류수로 세척하여 불순물을 제거하고 표면작용기를 활성화시켰다.

실험에서 순도 99%의 시약용 MB(Samchun Chemical, Korea)를 사용하였고 증류수를 사용하여 1000 mg/L의 stock solution을 제조한 후에 희석하여 사용하였다. 0.1 M의 염산과 수산화나트륨 수용액을 사용하여 용액의 pH를 조절하였다. 반응기로부터 일정한 시간간격으로 시료를 채취하기 위해 0.2 μm의 필터 (ADVANTEC, Japan)를 장착시킨 시린지를 이용하였다. 약 3 mL의 시료가 채취되었으며 용존 오존과의 반응을 억제시키기 위해 0.1 mL의 Sodium thiosulfate(Na₂S₂O₃)를 주입하였다. 실험에서 변화시킨 주요 운전변수와 범위를 Table 1에 나타내었다. 활성탄 투입량은 0.3~1.5 g/L의 범위에서 실험하였으며 반응기로 공급되는 가스상 오존농도는 3000~7000 ppm의 범위에서 실험하였다. 용액의 pH는 5~12의 범위에서 운전하였으며 반응시간은 90분으로 설정하였다. 모든 실험은 2회 이상 수행하였고 평균값을 대푯값으로 취하였다. 모든 실험 데이터는 평균값의 6% 이내의 범위 내에 드는 것으로 나타났다.

Table 1. Operating Parameters and Ranges

Parameter	Range
Initial methylene blue(MB) concentration (ppm)	100
O ₃ gas flow rate (mL/min)	0.2
PAC dosage(g/L)	0.3~1.5
Gaseous O ₃ concentration (ppm)	3000~7000
pH	5~12
Reaction time (min)	90

3. 결과 및 고찰

3.1. 메틸렌 블루 제거에 미치는 운전변수의 영향

가스상 오존 농도가 5000 ppm이고 수용액의 pH가 5인 조건에서 초기농도가 100 mg/L인 MB를 제거할 때, MB 및 TOC 제거에 미치는 활성탄 투입량의 영향을 Fig. 2에 나타내었다. 모든 조건에서 반응시간이 경과함에 따라 MB 농도가 감소하였으며 활성탄 투입량이 증가함에 따라 분해가 빠르게 진행되는 것으로 나타났다. MB가 완전히 제거되기 위해 필요한 시간은 활성탄 투입량이 0.3 g/L인 조건에서

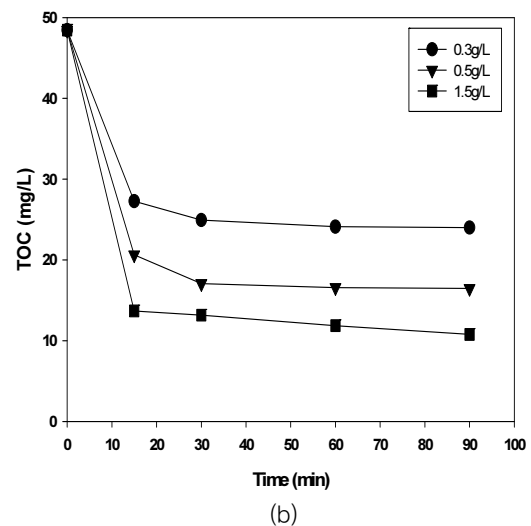
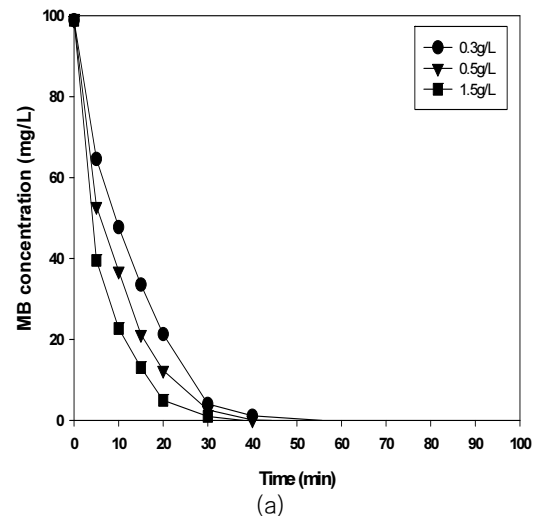
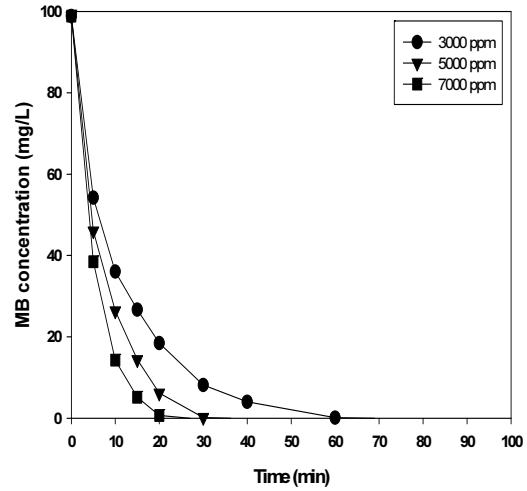


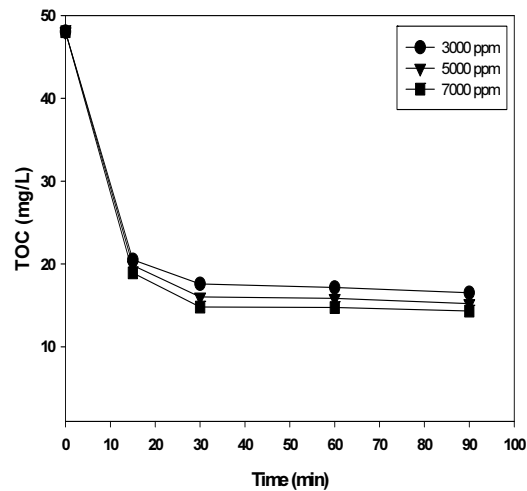
Fig. 2. Effect of activated carbon dose on methylene blue(a) and TOC(b) removal.

는 약 50분이었으나 투입량이 0.8 g/L와 1.5 g/L로 증가함에 따라 각각 40, 30분으로 감소하였다. TOC 초기농도는 대략 48.4 mg/L이었고 모든 조건에서 반응시간이 15분까지는 TOC가 빠르게 감소하였으며 그 이후에는 느리게 감소하는 것으로 나타났다. 90분의 반응시간이 경과한 후에 TOC 제거효율은 활성탄 투입량이 1.5 g/L인 조건에서 77.8%로 가장 높았고 0.5 g/L와 0.3 g/L로 감소함에 따라 각각 66.0%와 50.4%로 감소하는 것으로 나타났다. 활성탄 투입량이 증가함에 따라 MB의 분해속도가 증가하는 현상은 활성탄으로의 흡착량 증가와 더불어 오존의 자가분해가 촉진되어 일어난 현상으로 판단된다. 일반적으로 촉매오존화에서 유기오염물질의 제거는 촉매로 사용되는 물질이 오존을 분해시켜 OH·의 발생을 촉진시키기 때문인 것으로 알려져 있다. 본 연구에서는 촉매물질로 활성탄을 사용하였으므로 활성탄에 의한 MB의 흡착현상도 제거 메커니즘의 하나로 작용할 수 있을 것으로 판단된다. 또한 촉매오존화에 관한 기존의 연구에서 밝혀진 바와 같이 오존분해의 촉매작용에 의해 활성탄의 양이 증가할수록 오존의 자가분해가 촉진되어 OH·의 발생이 증가하게 된다.

Fig. 3은 활성탄 투입량이 1 g/L이고 수용액의 pH가 5인 조건에서 가스상 오존농도의 변화에 따라 MB와 TOC의 제거경향을 나타내고 있다. 촉매오존화 반응기로 공급되는 오존농도가 증가함에 따라 MB가 빠르게 제거되는 현상을 볼 수 있다. MB가 완전히 분해되는데 소요되는 시간은 가스상 오존농도가 3000, 5000, 7000 ppm으로 증가함에 따라 각각 50, 30, 20분으로 각각 감소하였다. 반응시간 90분이 경과한 후에 TOC 제거율은 오존농도가 3000 ppm인 조건에서 65.6%이었으며, 5000 ppm과 7000 ppm으로 증가함에 따라 각각 68.3%와 70.2%로 증가하는 것으로 나타났다. 오존농도가 증가함에 따라 MB와 TOC 분해속도가 증가하는 현상은 가스상 오존의 수용액으로의 물질전달이 증가함으로써 오존의 자가분해에 의한 OH·의 발생이 증가하기 때문인 것으로 판단된다.



(a)



(b)

Fig. 3. Effect of gaseous ozone concentration on methylene blue(a) and TOC(b) removal.

Fig. 4는 가스상 오존농도가 5000 ppm이고 활성탄 투입량이 1 g/L인 조건에서 MB 및 TOC 제거에 미치는 pH의 영향을 나타내고 있다. 실험된 모든 pH 조건에서 약 40분이 경과하면 MB가 완전히 제거되는 것으로 나타났다. 이러한 결과는 촉매오존화에서 MB 제거에 미치는 pH 변화의 영향은 무시할 만한 수준임을 보여준다. pH의 변화는 TOC 제거 특성에도 큰 영향을 주지 않는 것으로 나타났다. 실험된 pH의 범위에서 반응시간이 90분 경과한 후에 TOC 제거율은 66.6~69.9%의 범위를 가지는 것으로 나타났다. 이러한 결과는 촉매오존화에서 MB를 제거할 때, MB나 TOC의 제거가 pH의 영향을 거의 받지 않

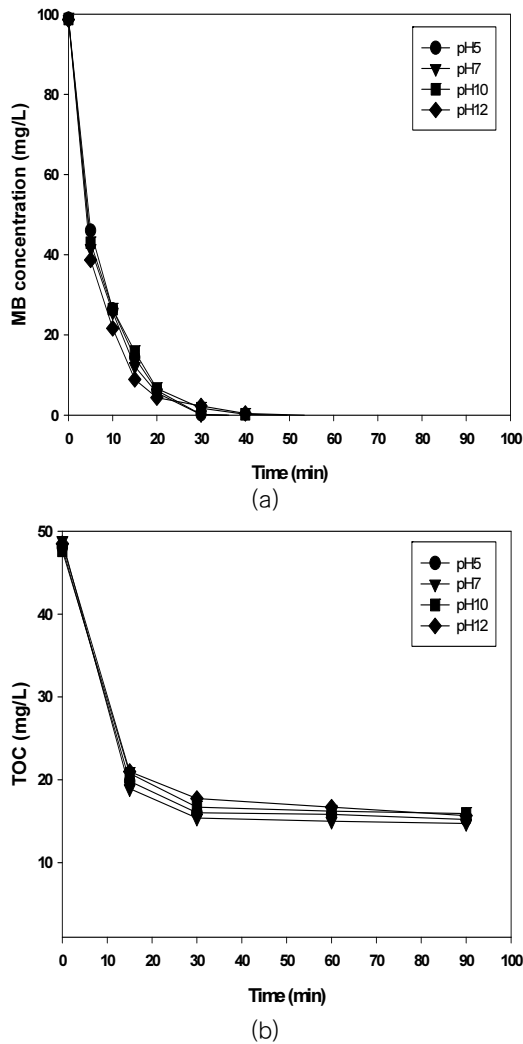


Fig. 4. Effect of pH on methylene blue(a) and TOC(b) removal.

는다는 사실을 보여준다. 오존의 자가분해 반응은 수용액의 pH에 의해 영향을 받는 것으로 알려져 있다. pH가 증가하면, 수산화이온(OH⁻)에 의해 오존의 자가분해가 증가함으로써 강한 산화력을 가진 OH⁻의 생성이 증가하게 된다.^{20,21)} 따라서 유기물질을 오존으로 처리할 경우에 일반적으로 pH가 증가함에

따라 처리효율이 증가하는 현상이 관찰된다.^{20,22)}

Fig. 4의 결과는 촉매오존화에서는 활성탄이 오존분해를 촉진시키므로 pH의 변화가 메틸렌 블루의 제거에 큰 영향을 미치지 않음을 보여준다.

촉매오존화에서 MB 분해는 오존에 의한 직접산화나 오존의 분해생성물인 OH⁻에 의한 간접산화에 의해 일어난다고 볼 수 있다. 따라서 촉매오존화에서 MB 제거반응의 속도는 식 (1)과 같은 유사 일차 반응으로 표현될 수 있으며, 이를 적분하면 식 (2)가 얻어진다^{2,21)}.

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

$$-\ln(C_t/C_0) = kt \quad (2)$$

여기서 k는 MB 제거반응의 속도상수이며 C₀는 초기농도, C_t는 반응시간 t에서의 농도이다. 실험에서 얻어진 MB의 초기농도와 반응시간에 따른 농도의 비를 반응시간에 대해서 그래프를 그리면 기울기로부터 제거반응의 속도상수(k)를 구할 수 있다.

촉매오존화에서 일어나는 MB 제거반응의 실험조건별로 계산된 속도상수와 결정계수의 값을 Table 2에 나타내었다. 실험조건별로 얻어진 결정계수(R²)의 값은 0.926~0.996의 값을 가져 MB 제거반응이 식(1)과 식(2)의 속도모델에 의해 적절하게 설명될 수 있는 것으로 나타났다. 속도상수의 값은 활성탄 투입량이 0.3, 0.8, 1.5 g/L로 증가할 때 각각 0.102, 0.118, 0.151 min⁻¹으로 증가하였으며 가스상 오존농도가 3000, 5000, 7000 ppm으로 증가할 때, 각각 0.079, 0.199, 0.239 min⁻¹로 증가하였다. 실험된 pH 범위에서 속도상수의 값은 0.128~0.154 min⁻¹의 값을 가지는 것으로 나타났다.

Table 2. Comparison of Degradation Rate Constants of Methylene Blue According to Experimental Parameter

Experimental parameter	PAC dose (g/L)			Gaseous O ₃ conc.(ppm)			pH			
	0.3	0.8	1.5	3000	5000	7000	5	7	10	12
Rate constant(k)	0.102	0.118	0.151	0.079	0.199	0.239	0.134	0.139	0.128	0.154
R ²	0.949	0.984	0.993	0.992	0.926	0.969	0.995	0.994	0.988	0.996

3.2. 적용기술별 메틸렌 블루 제거 경향

수용액의 pH가 5인 조건에서 100 mg/L의 초기농도를 가진 MB와 TOC의 제거특성을 촉매오존화, 오존화, 흡착 기술별로 비교하여 Fig. 5에 나타내었다. 오존화와 촉매오존화에서 가스상 오존은 5000 ppm의 오존가스를 0.2 LPM으로 공급하였으며 촉매오존화와 흡착실험에서 활성탄 투입량은 1 g/L였다. 흡착반응은 일반적인 오염물질의 흡착반응에서 관찰되는 바와 같이 초기에는 빠르게 진행되었고 일정한 시간이 경과하면 흡착지점의 감소로 인해 서서히 진행되는 것으로 나타났다. 활성탄으로의 MB 흡착은 약 60분의 시간이 경과하면 포화되었으며 PAC의 흡착용량은 대략 78.6 mg/g이었다. 이러한 현상은 흡착기술을 이용할 때, 약 80%의 제한된 제거효율을 얻을 수 있음을 보여준다. 오존화 및 촉매오존화에서 MB는 실험된 반응시간내에 완전히 제거되는 것으로 나타났다. 오존화에서 약 60분의 시간이 경과하면 MB가 완전히 제거되었다. 이에 비해 촉매오존화에서는 30분이 경과하면 MB가 완전히 제거되어 상대적으로 빠른 분해가 일어남을 알 수 있었다. 특히, TOC 제거특성은 오존화를 능가하는 촉매오존화의 특징을 잘 보여준다. 반응시간이 90분 경과한 후에 TOC 제거율은 오존화가 17.6%로 가장 낮았으며 흡착기술이 65.2%, 촉매오존화가 68.3%로 나타났다. 비록 산화기술인 오존화와 촉매오존화는 MB를 완전하게 제거하지만 TOC 제거율에는 큰 차이를 보이고 있다. 이러한 현상의 원인은 MB를 제거하는 과정에서 생성되는 중간생성물의 영향때문인 것으로 판단된다. 산화기술을 적용하여 난분해성 유기오염물질을 처리할 때, 원래의 물질이 완전히 제거되더라도 분해가 어려운 중간생성물이 생성될 수 있다. 오존화 공정에서는 MB의 분해과정에서 오존과의 선택성이 더 낮은 중간생성물이 생성되므로 MB는 완전히 제거되지만 TOC 제거율이 낮은 것으로 판단된다. 촉매오존화를 적용할 경우에는 활성탄이 MB의 흡착지점으로 작용할 뿐 아니라 오존분해의 촉매로 작용하여 산화력이 강하고 선택성이 낮은 OH·을 생성시키므로 MB뿐만 아니라 높은 TOC 제거율도 기대할 수 있음을 보여준다.

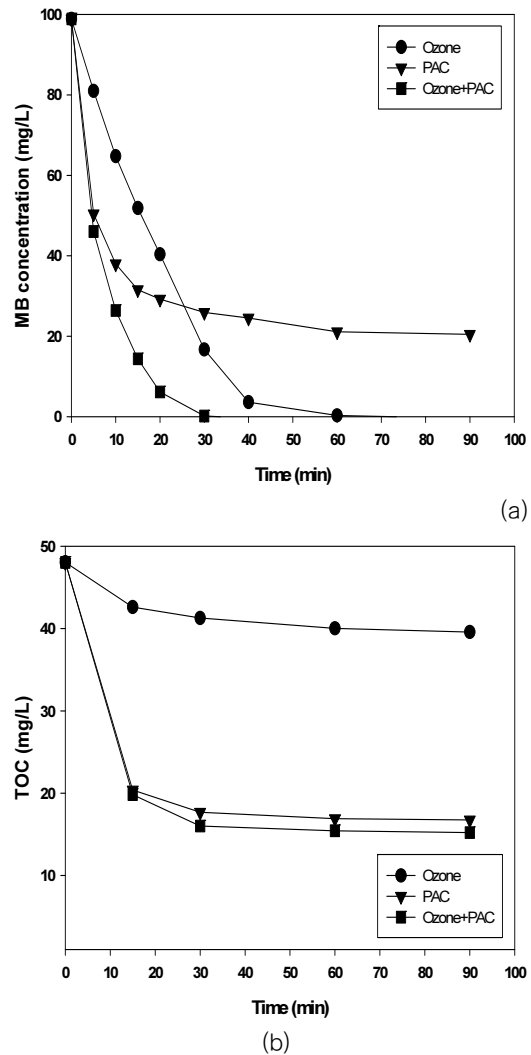


Fig. 5. Comparison of methylene blue(a) and TOC(b) removal according to treatment method.

4. 결론

촉매오존화에서 MB 처리특성에 미치는 운전변수의 영향에 관해 실험하였다. 또한 촉매오존화와 그 요소기술인 오존화 및 흡착기술의 MB 처리 특성을 비교하였다. 촉매오존화에서 활성탄의 투입량이 증가함에 따라 흡착지점이 증가하고 오존 분해반응이 증가하므로 MB 및 TOC 제거속도가 증가하는 것으로 나타났다. 활성탄 투입량을 0.3, 0.8, 1.5 g/L로 증가시킬 때, MB 분해분행의 속도상수는 0.102, 0.118, 0.151 min^{-1} 으로 증가하였으며 90분의 반응시간이

경과한 후의 TOC 제거율은 50.4, 66.0, 77.8%로 증가하였다. 반응기로 공급되는 가스상 오존의 농도가 증가함에 따라 물질전달이 크게 일어나므로 MB와 TOC 제거속도를 증가시키는 것으로 나타났다. 가스상 오존농도가 3000, 5000, 7000 ppm으로 증가할 때, MB 분해반응의 속도상수는 0.079, 0.199, 0.239min⁻¹으로 증가하였으며 TOC 제거율은 65.6, 68.3, 70.2%로 증가하였다. 활성탄을 사용하는 축매오존화에서 활성탄은 흡착지점을 제공하고 오존을 분해시켜 OH·생성을 촉진시키므로 오존화에 비해 MB의 제거속도가 빠를 뿐 아니라 훨씬 높은 TOC 제거율을 기대할 수 있는 것으로 나타났다. 또한 축매오존화에서 오염물질 처리는 pH의 변화에 큰 영향을 받지 않는 것으로 나타나 현장적용시에 있을 수 있는 유입수의 변동에 대한 적용성이 높은 것으로 나타났다. 이러한 결과는 축매오존화가 섬유산업에서 발생하는 난분해성 폐수를 효과적으로 처리할 수 있는 유용한 대안이 될 수 있음을 보여준다.

References

1. Zhang, J., Lee, K.-H., Cui, L. and Jeong, T., "Degradation of methylene blue in aqueous solution by ozone-based processes," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 15(2), 185-189. (2009).
2. Kim, H., Lee, M.E., Kang, S. and Chung, J.W., "Thermodynamic Analysis of Phenol Adsorption by Powdered Activated Carbon," *Journal of Korean Society of Environmental Engineers*, 35(3), 220-225. (2013).
3. Kasprzyk-Hordern, B., Ziólek, M. and Nawrocki, J., "Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment," *Applied Catalysis B: Environmental*, 46(4), 639-669. (2003).
4. Kajitvichyanukul, P., Lu, M.-C., Liao, C.-H., Wirojanagud, W. and Koottatep, T., "Degradation and detoxification of formaline wastewater by advanced oxidation processes," *Journal of Hazardous Materials*, 135(1~3), 337-343. (2006).
5. Kusic, H., Koprivanac, N. and Bozic, A. L., "Minimization of organic pollutant content in aqueous solution by means of AOPs: UV- and ozone-based technologies," *Chemical Engineering Journal*, 123(3), 127-137. (2006).
6. Lei, L., Gu, L., Zhang, X., Su, Y., "Catalytic oxidation of highly concentrated real industrial wastewater by integrated ozone and activated carbon," *Applied Catalysis A: General*, 327(2), 287-294. (2007).
7. Thiruvengkatachari, R., Kwon, T. O., Jun, J. C., Balaji, S., Matheswaran, M. and Moon, I. S., "Application of several advanced oxidation processes for the destruction of terephthalic acid(TPA)," *Journal of Hazardous Materials*, 142(1~2), 308-314. (2007).
8. Zhang, X., Chen, P., Wu, F., Deng, N., Liu, J. and Fang, T., "Degradation of 17 α -ethinylestradiol in aqueous solution by ozonation," *Journal of Hazardous Materials*, 133(1~3), 291-298. (2006).
9. 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," *Chemical Engineering Journal*, 157(2-3), 348-356. (2010).
10. Kang, S.F. and Chang, H.M., "Coagulation of Textile Secondary Effluents with Fenton's Reagent," *Water Sci. Technol.*, 36(12), 215-222. (1997).
11. Lee, H.-D., Kim, J.-O. and Chung, J.-W., "Degradation of Methyl Orange by Pulsed Corona Discharge Process in Water," *Desalination and Water Treatment*, 53(10), 2767-2773. (2015).
12. 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," *Journal of Korean Society of Environmental Engineers*, 26(1), 52~57. (2004).
13. 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 Research*, 42(15) 4163-4171. (2008).
14. Oliveira, T.F., Chedeville, O., Fauduet, H. and 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).
 15. Valdés, H. and Zaror, C.A., "Heterogeneous and homogeneous catalytic ozonation of benzothiazole promoted by activated carbon: Kinetic approach," *Chemosphere*, 65(7), 1134-1136. (2006).
 16. Moon, J.H., "The catalytic effect of the ozone/CNT process using para-chlorobenzoic acid," Department of Environmental Engineering, Graduate School Yonsei University, (2013)
 17. Álvarez, P.M., García-Araya, J.F., Beltrán, 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).
 18. 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).
 19. Lee, M.-E., Kim, J.-E. and Chung, J.W., "Effect of operating parameters on methyl orange in catalytic ozonation," *Journal of Korean Society of Environmental Engineers*, 39(7), 412-417. (2017).
 20. Rivas, F.J., Beltrán, F., Gimeno, O., Acedo, B. and Carvalho, F., "Stabilized leachates: Ozone-activated carbon treatment and kinetics," *Water Research*, 37(20), 4823-4834. (2003).
 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. Jans, U. and Horigne, J., "Activated Carbon and Carbon Black Catalyzed transformation of aqueous ozone into OH radical," *Ozone Science & Engineering*, 20(1), 67-87. (1998).