

정수처리에서의 Peroxone (O_3/H_2O_2) 공정 Peroxone (O_3/H_2O_2) Process in Drinking Water Treatment

손희종[†] · 염훈식 · 빈재훈
Hee-Jong Son[†] · Hoon-Sik Yoom · Jae-Hoon Bin

부산광역시 상수도사업본부 수질연구소
Water Quality Institute, Water authority, Busan

(2009년 12월 17일 접수, 2010년 1월 27일 채택)

ABSTRACT : The peroxone process overcomes many of the limitations associated with conventional and advanced water treatment systems using chlorine disinfection and ozone oxidation processes. Ozone and hydrogen peroxide generate highly reactive hydroxyl free radical which oxidize various organic compounds and has highly removal efficiency. The key issue to operate peroxone process is developing the method to achieve high process effectiveness when scavengers that inhibit generation of OH radicals or consume OH radicals are co-existing in the process. Also many studies, to minimize inorganic oxidative by-products such as bromate and to reduce disinfection by-products after chlorination behind peroxone process, are needed. And we should consider the excess residual hydrogen peroxide in the water. On-line instruments and control strategies need to be developed to ensure effective and robust operation under conditions of varying load. If problems above mentioned are solved, peroxone process will be applied diversely for water treatment.

Key Words : Peroxone Process, Advanced Oxidation Process, Drinking Water Treatment, OH Radical, Oxidation By-Product.

요약 : Peroxone 공정은 정수처리 공정에서 기존의 염소와 오존 공정들의 여러 가지 한계점들을 극복할 수 있는 공정이다. 과산화수소와 오존에 의해 생성되는 OH 라디칼은 다양한 유기성 오염물질들에 대해 빠른 산화분해 및 높은 제거효율을 나타낸다. Peroxone 공정을 운영하는데 있어 주요 과제는 OH 라디칼 생성을 저해시키는 또는 생성된 OH 라디칼을 소모시키는 scavenger들과 공존할 때 peroxone 공정의 효율을 높일 수 있는 방안을 강구하는 것이다. Bromate와 같은 무기성 산화 부산물의 생성을 최소화할 수 있는 방안과 peroxone 공정 처리 후 염소 소독시 생성되는 염소 소독부산물들의 생성을 보다 저감할 수 있는 방안에 대해서도 많은 연구가 필요하다. 또한, 수중에 잔류하는 과산화수소에 대한 문제이다. 잔류 과산화수소를 on-line으로 측정할 수 있는 정밀한 측정장비의 개발 및 보급이 우선되어야 peroxone 공정의 운영에 있어서 안전성이 확보될 수 있다. 이러한 과제들이 해결이 된다면 peroxone 공정은 보다 다양한 목적으로 정수처리에 효율적으로 적용될 수 있을 것이다.

주제어 : Peroxone 공정, 고도산화공정, 정수처리, OH 라디칼, 산화 부산물

1. 서론

정수처리 공정에서 염소와 오존 같은 산화제는 바이러스나 원생동물의 불활성화 및 수중의 난분해성 물질의 산화목적으로 사용되어져 오고 있다.^{1,2)} 산업의 발전과 생활수준의 향상으로 우리가 제조하여 사용하는 합성 유기물질들은 엄청난 증가 추세를 보이고 있으며³⁾ 이러한 합성 유기물질들은 대부분이 난분해성으로 환경에 심각한 위해성을 나타낸다. 이런 물질들은 하·폐수 처리장 유출수 및 침출수 등에서 완전히 제거되지 못하고 상수원으로 유입되어 우리들의 건강을 위협한다.^{4~10)} 난분해성 오염물질들은 농약류, 합성

세제, 색도 유발물질, 의약품질 및 내분비계 장애물질들 등으로^{11~14)} 염소나 오존을 이용해서 이러한 물질들을 효과적으로 산화 제거하기에는 한계가 있다. 산화효율 증진을 위해 과다한 염소의 투입은 트리할로메탄과 같은 소독부산물을 과다하게 생성시키며 또한, 과다한 오존투입의 경우도 비경제적이다.

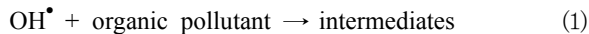
최근 낙동강에서는 1,4-dioxane 등과 같은 잦은 오염사고로 인해 고도 산화공정 (advanced oxidation process, AOP)의 도입을 추진하는 분위기가 조성되고 있다.¹⁵⁾ 낙동강에 위치한 대규모 정수장의 경우 오존과 활성탄 공정을 갖춘 고도 정수처리 공정을 운전하고 있기 때문에 오존공정과 연

[†]Corresponding author : E-mail : menuturk@hanmail.net TEL: 051-669-4625 FAX: 051-669-4609

계가 쉬운 AOP를 모색 중에 있고, 가장 적용이 용이한 AOP로 peroxone (O₃/H₂O₂) 공정¹⁶⁾이 주목받고 있다.

Peroxone 공정은 1970년대에 하·폐수 처리공정의 효율 증진을 위하여 연구되기 시작하였으며¹⁷⁾, 1980년대부터는 정수처리의 효율 증진 목적으로 연구·도입되기 시작하였다.^{18~20)} 당시 정수처리에서 문제시 되던 geosmin과 2-MIB 같은 이취물질, 잔류 농약과 trihalomethane (THMs)과 같은 염소 소독부산물들의 산화 제거 목적으로 도입이 되었다.^{21,22)} 또한, 지하수 중에 함유된 trichloroethylene (TCE)와 perchloroethylene (PCE)과 같은 염소계 유기화합물질들의 산화 제거 용도로도 도입이 되었다.^{23,24)}

Peroxone 공정은 강력한 산화력을 가진 OH 라디칼의 생성을 유도하여 산화 효율을 높이는 공정으로 OH 라디칼은 친전자체 (electrophiles)이기 때문에 거의 모든 유기물들과 비선택적으로 매우 빠르게 반응한다. 수중의 유기 오염물질과 OH 라디칼은 수중에서 반응하여 중간 생성물들을 형성하고 (식 (1)), 중간 생성물들과 OH 라디칼은 다시 반응하여 물과 이산화탄소로 최종 분해된다 (식 (2)).²⁵⁾



본 연구에서는 이미 연구 발표된 많은 자료들을 이용하여 peroxone 공정의 원리, 특성, 정수처리에서의 적용성 및 ozone 공정과 peroxone 공정과의 처리효율 비교를 통하여 peroxone 공정의 최근 연구동향 등을 중심으로 총체적으로 기술하였다.

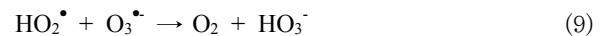
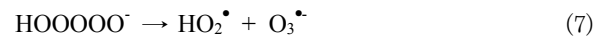
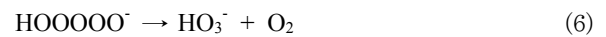
2. Peroxone 공정의 반응 메카니즘

Peroxone 공정에서 과산화수소와 오존의 반응은 느리게 일어나지만, 식 (3)에서와 같이 과산화수소가 이온화되어서 생성되는 과산화수소의 짝염기 (conjugate base)인 HO₂⁻는 오존을 분해하는 initiator로 작용하여 오존과 빠르게 반응한다.¹⁶⁾ 이때의 반응속도(k_{obs})는 식 (4)에 나타내었듯이 pH가 과산화수소의 pKa 보다 작을 때 식 (4)에 따른다. HO₂⁻는 OH⁻ 보다 빠르게 오존을 분해하여 OH 라디칼 (OH[•])을 생성하므로 오존 단독공정 보다 더 많은 양의 OH 라디칼을 생성시킨다.¹⁶⁾



$$k_{\text{obs}} = k(\text{OH}_2^- + \text{O}_3) \times 10^{(pH-pK_a)} \quad (4)$$

Sein 등²⁶⁾은 peroxone 공정의 반응속도가 결정되는 단계를 식 (5)의 단계로 보고하였다. HO₂⁻와 오존이 반응하여 HOOOOO⁻를 생성한다. HOOOOO⁻는 식 (6) 또는 식 (7)과 같이 반응하며, 식 (6)에서 생성된 HO₃⁻는 산화력을 가지는 활성 중간생성물(라디칼)들인 HO₂[•]와 O₃^{•-} 보다 반감기가 매우 짧아서 식 (8)에서와 같이 O₂와 OH⁻로 분해된다. 식 (7)에서 발생한 두 개의 라디칼 (HO₂[•]와 O₃^{•-})들은 solvent cage effect가 일어날 경우 식 (9)와 같이 반응하여 HO₂[•]와 O₃^{•-}가 산화력을 잃어버린다.



식 (6)의 반응과 마찬가지로 식 (9)에서 일어나는 반응 역시 peroxone 공정의 산화효율을 결정짓는 활성 라디칼들의 생성 수율을 감소시키는 역할을 한다. 식 (7)에서 생성된 활성 라디칼 (HO₂[•]와 O₃^{•-})들은 식 (10)~(13)의 단계를 거치면서 분해되거나 또는 다른 라디칼 중 (O₂^{•-}와 OH[•])들을 생성한다.



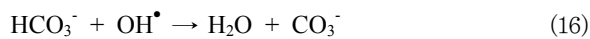
Peroxone 공정에서 생성되는 활성 라디칼들은 OH[•], HO₂[•], O₂^{•-}, 및 O₃^{•-} 4 종이며²⁷⁾, 위의 식들에서 이들의 생성 메카니즘을 나타내었다. 그러나 식 (6)과 (9)의 반응결과에서 알 수 있듯이 OH 라디칼의 생성을 방해하는 여러 가지 반응들도 함께 일어나기 때문에 OH 라디칼의 생성수율은 식 (14)²⁸⁾에 나타난 바와 같이 지금까지 알려져 있는 결과 보다 훨씬 낮은, 오존 소비량의 50% 정도에 해당된다는 연구보고도 있다.²⁹⁾ 하지만 이러한 결과는 원수의 성상에 많이 좌우되는 것으로 알려져 있다.²⁹⁾



3. Peroxone 공정에 영향을 미치는 인자들

Peroxone 공정의 효율에 영향을 미치는 인자들, 즉 OH 라디칼 생성에 영향을 미치는 인자들로는 원수의 pH와 알칼리도, 오존 투입농도와 과산화수소/오존 비 그리고 접촉시간 등이 있다.^{18,23)}

Peroxone 공정의 한 가지 단점은 OH 라디칼과 기질의 반응을 저해하는 중간 라디칼을 생성한다는 것이다. 알칼리도, 중탄산염 및 pH 등이 OH 라디칼의 생성과 주요한 관련이 있다. 유입수의 알칼리도가 높은 경우는 수중에 존재하는 중탄산염 (bicarbonate)과 탄산염 (carbonate)이 식 (15)~(16)과 같이 생성된 OH 라디칼의 scavenger로 작용하여 OH 라디칼들을 소모시킨다.³⁰⁾ 따라서 알칼리도 함량이 높은 원수에 peroxone 공정을 적용할 경우에는 peroxone 공정의 전단에 반드시 연수화 공정을 갖추어야 높은 효율을 기대할 수 있다.



과산화수소/오존 비의 경우 적정 투입비 보다 낮을 경우는 오존의 공급량 보다 과산화수소의 공급량이 적어서 OH 라디칼의 생성이 충분하지 않아 최적의 효율을 기대하기가 어렵고, 적정 투입비 보다 높을 경우는 과량으로 공급된 과산화수소가 OH 라디칼의 scavenger로 작용하기 때문에 효율을 감소시킨다.

4. Ozone 공정과 peroxone 공정

오존 공정과 peroxone 공정의 주요 차이점은 산화반응의 메카니즘 차이로 오존 공정의 경우 분자오존에 의한 직접 산화반응이 주를 이루며, peroxone 공정의 경우는 OH 라디칼에 의한 간접 산화반응이 주요 산화반응이다. 오존분자와 OH 라디칼은 수중의 유기 오염물질들과의 반응에 있어 매우 다른 메카니즘으로 반응하기 때문에 산화 및 소독효과에도 많은 차이가 있다. 오존의 경우는 올레핀계 및 방향족 화합물과의 반응성은 뛰어나지만 지방족 탄소 고리, 아마이드 및 니트로소 (nitroso) 화합물들에 대해서는 낮은 반응성을 나타낸다. 따라서 이런 물질들의 효과적인 산화·제거에는 OH 라디칼과의 반응을 유도하는 방식인 peroxone 공정이 더욱 효율적이라고 알려져 있다.³¹⁾

오존과 peroxone 공정에서 OH 라디칼과 오존의 농도비 ($R_{ct} = [\text{OH}^\bullet]/[\text{O}_3]$)인 R_{ct} 값³²⁾은 중요한 개념이다. 오존공정에서 생성되는 OH 라디칼의 농도는 대략 10^{-12} M 정도인 반면 peroxone 공정에서의 R_{ct} 값은 오존공정에 비해 3배 정도 높은 것으로 알려져 있다.³¹⁾ 오존공정의 경우 수중의 유기물질들이 오존 분해반응에서 initiator, promotor 및 inhibitor로 작용³³⁾할 수 있기 때문에 OH 라디칼의 생성에 많은 영향을 미친다. Elovitz 등³⁴⁾은 수중의 DOC 농도가 0.7~3.2 mg/L 범위에서 OH 라디칼 농도가 10배 증가하면 R_{ct} 값이 80배까지 증가하며, 오존농도는 60배 감소한다고 밝혀 OH 라디칼과 R_{ct} 값의 중요성을 보고하고 있지만 peroxone 공정에서는 과산화수소가 수중의 DOC 영향을 억제하고 오존분해의 initiator로 작용을 하기 때문에 수중의 유기물질 (DOC)은 R_{ct} 값에 큰 영향을 미치지 않는다.³¹⁾

오존과 peroxone 공정의 차이점을 비교·정리하여 Table

Table 1. Comparison between ozone and peroxone oxidation³⁵⁾

	Ozone	Peroxone
Ozone decomposition rate (water at a pH 10.9) ³⁶⁾	Normal decomposition producing OH radical as an intermediate product (1.9 sec)	Accelerated ozone decomposition increases the OH radical concentration above that of ozone alone (0.047 sec)
Ozone residual	5~10 min.	Very short lived due to rapid reaction
Oxidation path	Usually direct aqueous molecular ozone oxidation	Primarily OH radical oxidation
Ability to oxidize Fe and Mn	Excellent	Less effective
Ability to oxidize taste and odor compounds	Variable	Good
Ability to oxidize chlorinated organic	Poor	Good
Disinfection ability	Excellent	Good, but systems can only receive CT credit if they have a measurable ozone residual
Ability to detect residual for disinfection monitoring	Good	Poor, Cannot calculate CT value for disinfection credit

1에 나타내었다. 잔류오존과 소독능의 비교에서는 오존공정의 경우 오존접촉 후 5~10분 정도 오존이 잔류하기 때문에 소독능과 소독능을 인정하는 지표인 CT값이 우수하지만 peroxone 공정에서는 오존이 과산화수소와의 반응으로 매우 빨리 소모되기 때문에 수중에는 잔류 오존이 거의 존재하지 않는다. 따라서 CT값의 산출이 불가능한 단점이 있다. 또한, 이취물질과 염소계 유기화합물의 제거능을 비교해 보면 오존공정에서 이들의 효과적인 제거는 어려우나 peroxone 공정을 적용한 경우는 효과적인 제거가 가능하다. 그러나 수중의 용존성 철과 망간 산화능의 경우 오존공정은 탁월한 효과를 나타내는 반면 peroxone 공정은 오존공정 보다 용존성 철, 망간에 대해 낮은 산화능을 나타낸다.

5. 정수처리에서 Peroxone 공정의 적용

5.1. 과산화수소 투입지점 선정

Peroxone 공정은 오존과 과산화수소를 투입하여 오염물질에 대한 산화효율을 증진하는 방법이기 때문에 오존 투입 시설과 과산화수소 투입시설이 별도로 구비되어야 한다. 이 단계에서 중요한 점은 오존과 과산화수소 투입지점의 선정이다. Peroxone 공정은 전체 정수처리 공정 중에서 침전 공정 후단, 그리고 생물활성탄 (biological activated carbon, BAC) 공정과 같은 생물학적 처리 공정의 전단에 적용하고 있다.

Peroxone 공정에서 오존과 과산화수소의 일반적인 투입 방법을 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1에서 보는 바와 같이 오존접촉조는 여러 단으로 구성이 되어 있기 때문에 과산화수소 투입지점의 선정이 peroxone 공정의 효율에 많은 영향을 미칠 수 있다. 과산화수소는 오존투입 전, 오존과 동시 및 오존투입 후에 투입할 수 있으며, Fig. 1에 나타낸 바와 같이 오존처리 전 또는 오존처리 후에 과산화수소를 투입하는 방

식이 일반적이며, Fig. 1의 과산화수소 투입 지점 (1)~(4) 중에서 (2)~(4)와 같이 오존처리 후에 투입하는 것을 원칙으로 하고 있다. 이는 과산화수소 투입 전에 오존처리를 통하여 수중의 산화성 물질들을 미리 산화시킨 후 과산화수소 투입에 의해 생성되는 OH 라디칼을 효율적으로 활용할 수 있기 때문이며 또한, 약간의 CT값을 확보할 수 있는 이점이 있다.²⁰⁾ 따라서 (2)와 (3)의 투입지점이 가장 효율적이며, (4)와 같은 경우는 수중에 잔류오존이 충분하지 않을 경우 오존과 반응하지 않은 과산화수소가 후단 공정에 영향을 미치거나 정수에 잔류하여 소비자들에게 공급될 수도 있기 때문에 과산화수소 투입지점으로 (4)와 같은 경우는 권장하는 방법이 아니다.

5.2. Peroxone 공정의 적용 및 최적 주입비 선정

정수처리에서 peroxone 공정은 수중의 이취물질과 합성 유기화합물과 같은 유기성 오염물질의 산화 제거를 목적으로 적용되었다. Geosmin과 2-MIB 같은 이취물질들은 오존 산화에 대해 내성을 가지지만 peroxone 공정에서는 효과적으로 제거가 가능한 것으로 보고되고 있으며,^{21,37~39)} 1,1-dichloropropene, TCE, PCE, 1-chloropentane 및 1,2-dichloroethane과 같은 염소계 유기화합물들의 산화제거에도 오존공정 보다 peroxone 공정이 효과적인 것으로 보고되었다.^{21,23,24,40)} 또한, Peroxone 처리 후에는 수중 유기물질들의 생분해능 (biodegradability)이 증가하기 때문에 BAC 공정과 같은 생물학적 처리 공정을 함께 적용할 경우에는 더욱 효과적인 유기물 제거능을 얻을 수 있다.^{41~44)} 그러나 수중의 바이러스와 원생동물과 같은 병원성 미생물의 제거를 위해 peroxone 공정을 적용하는 것은 바람직하지 못하다. Wolfe 등^{45,46)}은 오존공정 보다 peroxone 공정에서의 병원성 미생물들의 불활성화율이 낮다고 보고하고 있으며, 과산화수소/오존 비가 0.2일 때 오존만 투입한 경우와 유사한 불활성화율을 나타내었고, 과산화수소/오존 비가 0.2 이상으로 증가할 경우에는 소독 효율이 더욱 낮아지며, peroxone 공정에서 오존의 직접 산화반응이 병원성 미생물들의 불활성화 메카니즘인 것으로 보고하였다. 그러나 Ferguson 등²¹⁾과 Scott 등⁴⁷⁾의 연구결과들에서는 오존공정과 peroxone 공정에서의 병원성 미생물들의 불활성화율이 거의 유사한 것으로 보고하고 있다.

과산화수소 주입비가 적정 투입비 보다 낮을 경우는 오존의 공급량 보다 과산화수소의 공급량이 적어서 충분한 OH 라디칼의 생성이 이루어지지 않으며, 적정 투입비 보다 높을 경우는 과량으로 공급된 과산화수소가 OH 라디칼과 반응하

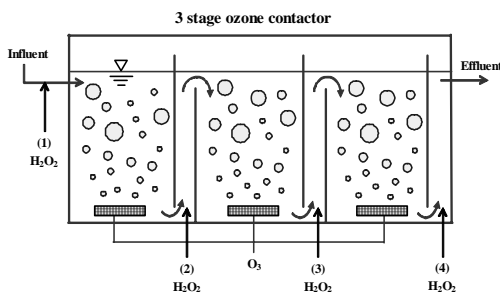


Fig. 1. H₂O₂ injection point in the multi stage ozone contactor.

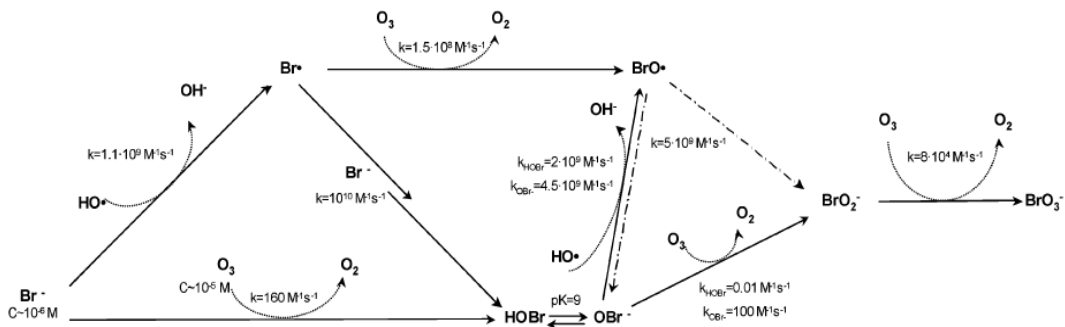
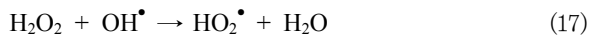


Fig. 2. Key reactions involved in bromate formation during ozonation.⁵⁵⁾

여 OH 라디칼 (2.80 eV)보다 산화력이 낮은 HO₂ 라디칼 (hydro-peroxyl radical, 1.70 eV)을 생성⁴⁸⁾하기 때문에 peroxone 공정의 효율을 감소시킨다 (식 (17)).^{49,50)} 하지만 과산화수소/오존의 최적 주입비는 여러 연구결과들에서 0.2~1.4 정도로 다양하게 보고되고 있어 유입수 성상과 반응기 형태와 같은 다양한 변수의 영향을 받는 것으로 보고되었다.^{22~24,28,31,51,52)} 또한, 특정 오염물질을 산화제거할 목적으로 peroxone 공정을 적용할 경우에는 수중에 존재하는 휴믹 물질 (부식질)이 OH 라디칼을 소모하여 목표 물질의 산화효율에 영향을 미친다.⁵³⁾



5.3. 산화 부산물

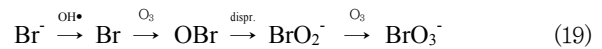
Peroxone 공정에서 생성되는 산화 부산물들의 종류는 일반적으로 오존 공정에서 생성되는 산화 부산물들과 거의 유사하며, OH 라디칼과의 반응에 의해서 생성되는 소독부산물인 부가적으로 생성될 수 있다. 오존처리 (분자오존 및 OH 라디칼)에 의해서 생성되는 산화 부산물들에는 유기성과 무기성 산화 부산물이 있으며, 대표적인 유기성 산화 부산물로는 알데히드류와 유기산류가 있고,⁵⁴⁾ 무기성 산화 부산물에는 bromate (BrO₃⁻)가 있다.⁵⁵⁾ 이들의 생성 메커니즘은 분자오존과의 직접반응과 OH 라디칼에 의한 간접 산화반응이 함께 관여하여 매우 복잡한 메커니즘에 의해 생성된다.^{56,57)} Fig. 2에는 분자오존과 OH 라디칼이 수중의 브롬이온과 반응하여 bromate를 생성하는 반응모식도를 나타내었다.⁵⁸⁾ Fig. 2에 나타난 분자오존 (O₃)에 의한 직접 반응과 OH 라디칼 (OH[•])에 의한 간접 반응에서의 bromate 생성 메커니즘은 간단히 식 (18)~(20)로 나타내어지며, bromate 생성 반응의 초기에 분자오존과 OH 라디칼이 모두 관여하는 것을 알 수 있다.⁵⁷⁾ von Gunten과 Hoigné의 연구⁵⁵⁾에서는

분자오존과 브롬이온과의 반응에서 생성되는 bromate 생성량 보다는 OH 라디칼과 분자오존이 공존할 때의 bromate 생성량이 훨씬 많은 것으로 보고하고 있으며, 여기에는 pH, 알칼리도, 암모니아성 질소 및 DOC 농도 등 많은 인자들이 영향을 미치는 것으로 보고하였다.

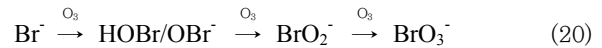
(Direct/Indirect)



(Indirect/Direct)



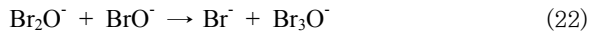
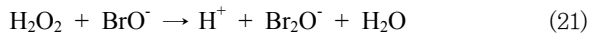
(Direct)



dispr. = disproportionation

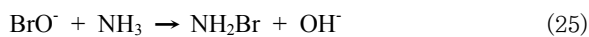
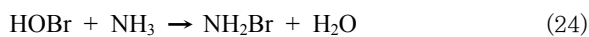
Amy 등⁵⁹⁾은 오존 공정에 과산화수소를 첨가시 bromate 생성에 미치는 영향을 연구한 결과, 과산화수소를 첨가한 경우에 생성된 bromate의 농도가 낮았으며, 이 때 pH가 높을수록 생성된 bromate 농도는 낮았고, pH가 낮아질수록 bromate 생성능은 증가한다고 보고하였다. 이는 오존이 과산화수소와 반응하여 매우 빨리 분해되는 것과 CT값의 감소가 bromate 생성능을 감소시키는 역할을 한다고 보고하였다. 이와는 반대로 Siddiqui와 Amy의 연구결과⁶⁰⁾에서는 오존 산화공정에 과산화수소를 첨가할 경우 식 (21)과 (22)에 나타난 반응에 의해 오존만 사용한 경우보다 평균 20% 정도 많은 bromate가 생성된다고 보고하였다. 하지만 식 (23)에서와 같이 과산화수소는 HOBr을 소모시키는 역할을 하기도 한다. 그러나 HOBr은 식 (18)과 (20)에서처럼 직접 산화반응이 관여하는 반응에서만 생성이 된다. 그러나 peroxone 공정에서는 투입되는 오존의 대부분이 OH 라디칼의 생성에 이용되기 때문에 사실상 HOBr의 생성량은 극히 적고 따라

서 식 (23)의 반응은 사실상 일어나기가 어렵다.⁶⁰⁾



또한, Hofmann과 Andrews의 연구⁶¹⁾에서는 peroxone 공정에서 유입수중에 암모니아성 질소가 존재할 때 오존처리만 한 경우 암모니아성 질소에 의한 영향으로 bromate 생성이 미미하였으나 과산화수소를 첨가한 경우에는 생성된 OH 라디칼이 식 (19)와 같이 간접/직접 산화반응에 의해 오존만 처리한 경우 보다 4~8배 정도 많은 bromate를 생성시킨다고 보고하였다. 따라서 암모니아성 질소가 공존할 때 오존분자에 의한 직접 산화반응에 의한 bromate의 생성 메카니즘은 암모니아성 질소에 의한 영향으로 제한되어지나 OH 라디칼에 의한 간접 산화반응에 의해 bromate 생성 반응이 진행된다.

수중에 암모니아성 질소가 존재할 때 오존 공정에서의 반응식을 나타내면 식 (24)~(26)로 나타낼 수 있다.⁵⁸⁾ 오존과 브롬이온의 반응으로 생성된 HOBr이 아주 빨리 NH₃와 반응하여 HOBr을 소모시킨다. 또한, 오존과의 반응에 의해 생성된 BrO⁻의 경우도 식 (25)에 나타난 암모니아성 질소와의 반응에 의해 후단의 bromate 생성 단계로 진행되지 못한다. 따라서 이론적으로 암모니아성 질소는 식 (18)과 식 (20)에 나타난 직접/간접 산화반응과 직접 산화반응의 경로를 차단하여 bromate 생성을 저해한다.



수중에 중탄산염 (bicarbonate)과 탄산염 (carbonate)이 존재하면 식 (15)와 (16)에서와 같이 OH 라디칼의 scavenger로 작용하기 때문에 bromate 생성 반응 메카니즘에서 OH 라디칼에 의한 생성경로는 일단 차단되어 bromate 생성능이 현저히 낮아진다. 그러나 CO₃⁻의 경우는 OBr⁻를 OBr로 전환시킨다 (식 (27)).³⁰⁾ 이 반응은 식 (18)과 (19)에 나타난 직접/간접 산화반응과 간접/직접 산화반응에서 중간 생성물인 OBr의 생성을 나타낸다. 따라서 Buxton 등³⁰⁾은 수중의 CO₃⁻는 bromate 생성반응을 촉진한다고 밝히고 있다.



오존/염소 공정과 peroxone/염소 공정에서의 염소 소독 부산물 생성을 조사한 Duguet 등의 연구결과²⁰⁾에서 오존만 투입한 경우 보다 오존과 과산화수소를 함께 투입하였을 경우 유기물질 및 THM 전구물질의 제거능이 훨씬 높았다고 보고하였다. 또한, Siddiqui와 Amy의 연구결과에서는 오존만 처리한 경우 보다 오존과 과산화수소를 함께 처리한 경우에 브롬화 반응에 의해 생성이 되는 THM 전구물질의 생성율이 낮아진다고 보고하였다.⁶⁰⁾

그러나 Ferguson 등의 연구²¹⁾에서 오존/염소 공정 보다 peroxone/염소 공정에서 THMs 생성이 10~38% 정도 증가하였으며, haloacetic acids (HAAs)와 chloral hydrate (CH)도 오존/염소 공정 보다 peroxone/염소 공정이 높은 것으로 보고하고 있으며, Shukairy 등의 연구⁶²⁾에서도 유사한 결과를 나타내었다. Peroxone 처리 후에 염소 소독을 할 경우 염소 소독부산물 생성능이 높아지는 정확한 메카니즘에 대해서는 규명된 바는 없지만 수중의 NOM이 peroxone 처리에 의해 생성되는 OH 라디칼과의 산화 반응을 통하여 구조적으로 화학적인 변형을 일으켜 염소와 더욱 반응성이 높은 물질로 전환되었다고 설명하고 있다.^{21,63)} 최근의 연구에서도 오존/염소 공정 보다 peroxone/염소 공정에서의 THM 생성능이 훨씬 높게 나타났으며, 그 증가폭이 무려 71~185%로 보고되었다.⁶⁴⁾

또한, Irabelli 등의 연구⁶⁵⁾에서는 수중의 브롬이온 농도가 11~31 µg/L 범위인의 유입수를 오존과 peroxone 공정으로 처리한 후 THM 생성능 및 THM 생성능 구성종의 비율을 조사한 결과에서 오존공정 보다 peroxone 공정에서의 THM 생성능이 높게 나타났고, 과산화수소/오존 비가 증가할수록 이런 경향은 더욱 심화되었으며, 오존공정에 비해 peroxone 공정 처리 후에 클로로포름 (CHCl₃) 생성능의 비율이 증가한다고 보고하였다.

염소 소독부산물 생성을 제어하는 한 방법으로 Ferguson 등²¹⁾은 소독제를 염소 대신 클로라민으로 대체하여 오존처리와 peroxone 처리 후의 THMs 생성능을 조사한 결과, 두 공정 모두 유사한 THMs 생성능을 나타내었으며, 후단의 소독제로 염소와 클로라민을 사용하여 THM 생성능을 직접 비교한 결과 염소를 사용한 경우는 67~160 µg/L, 클로라민을 사용한 경우는 3.5 µg/L 이하로 생성되었다고 보고하고 있어 peroxone 공정에서는 2차 소독제로 클로라민을 사용하는 것이 THMs 같은 염소 소독부산물의 생성을 제어하는데 효과적인 방법으로 제시되었다.

또한, Roche 등²²⁾은 오존과 peroxone 공정을 이용하여 농약류의 일종인 atrazine을 제거한 연구에서 오존만 처리한 경

우 보다 peroxone 공정을 사용한 경우에 deisopropylatrazine 과 desethylatrazine과 같은 중간 생성물의 생성율이 훨씬 낮았다고 보고하고 있어 peroxone 공정의 경우 오존 산화공정 보다는 오염물질이 산화·분해되면서 생성되는 중간 생성물이 적게 생성되는 것으로 나타났다.

5.4. 잔류 과산화수소 모니터링

Peroxone 공정의 문제점 중 하나는 오존과 미반응한 수중의 잔류 과산화수소이다. 앞에서 언급하였듯이 적정 과산화수소/오존 주입비 이상으로 투입된 과산화수소는 OH 라디칼의 생성을 방해하는 역할 뿐만 아니라 각 가정으로 공급되는 수도물에 잔류할 가능성이 있기 때문에 소비자들의 건강에 악영향을 미칠 수 있다. 또한, peroxone 공정의 후단에 BAC와 같은 생물학적 처리공정이 있을 경우 잔류 과산화수소가 BAC에 부착되어 있는 박테리아 군집 (bacterial consortium)에 손상을 입혀 생물학적 처리효율을 저감시키는 요소로 작용할 수 있다.⁶⁶⁾ 무엇보다도 수중에 잔류하는 과산화수소는 염소처리시 생성되는 차아염소산 (HOCl)과 반응하여 차아염소산을 소모하기 때문에 수중의 잔류염소 농도 유지가 어렵다.⁶⁷⁾ 따라서 peroxone 공정 후단에 잔류 과산화수소를 고정 (quenching)하는 시설 및 잔류 과산화수소를 모니터링할 수 있는 계측장비가 필수적이다.⁶⁸⁾ 또한, 잔류 과산화수소의 모니터링은 peroxone 공정의 성능을 평가하는 하나의 지표로도 활용되고 있으며, 수중의 산화제 요구량 변화에 대한 지표로도 활용이 가능하여 적정 투입량 조절로 인한 경제적인 측면도 있다.⁶⁹⁾

Standard methods에는 과산화수소 측정법이 기술되어 있지 않다.⁷⁰⁾ Gordon 등⁷¹⁾이 소개한 몇 가지의 과산화수소 측정법으로는 적정법 (titration method), 분광광도법 (spectrophotometric method) 및 형광법 (fluorescent method)이 있다. Table 2에는 몇 가지 과산화수소 측정법의 분석가능한 농도 범위, 정확도, 방해물질 및 현재 사용현황 등을 나타내었다. 적정법에는 요오드 적정법과 과망간산염

적정법이 있으며, 이들 방식으로 잔류 과산화수소 농도를 측정하는 것은 정확도가 낮다고 알려져 있다.⁷²⁾ 분광광도법에는 티타늄(IV)염 산화법, 페놀프탈레인 산화법 및 코발트(III)/HCO₃⁻ 산화법이 있다. 티타늄(IV)염 산화법은 분광광도법에서 가장 많이 사용되는 방법으로 노란색 복합체가 생성되면 410 nm 파장에서 흡광도를 측정한다.⁷³⁾ 페놀프탈레인 산화법은 5~100 µg/L의 과산화수소 농도 범위에서만 충분한 정밀도를 나타내기 때문에 현실성이 떨어지는 방법이다.⁷¹⁾ 코발트(III)/HCO₃⁻ 산화법은 260 nm 파장에서 측정하며, 검출한계는 0.01 mg/L으로 수중에 100 mg/L 농도의 질산염 (nitrate)과 1 mg/L 농도의 아염소산염 이온 (chlorite ion)이 존재하면 색도 측정에 방해요인으로 작용한다.⁷¹⁾ 형광법은 HRP를 사용하여 낮은 농도의 잔류 과산화수소를 분석에 적용되며, 분석시 방해물질의 영향에 대해서는 아직 알려져 있지 않다.⁷¹⁾ Table 2에는 나타내지 않았으나 이 밖에도 전기화학적 (electrochemical) 측정법⁶⁹⁾과 biosensor법⁷⁴⁾이 있다. 전기화학적 측정법은 아주 높은 감도로 인해 주로 생물학적인 시료들에 있는 과산화수소의 농도측정에 활용이 되지만 분석장비가 고가라는 단점이 있다.^{69,75)} 최근에 개발된 biosensor법은 과산화수소를 *Aspergillus niger*에서 생성되는 catalase (효소)를 사용하여 수중의 과산화수소를 물과 산소로 분해시켜 산소 발생량을 측정하여 과산화수소의 농도를 정량하는 방법으로 1~700 mg/L의 범위에서 적용이 가능한 것으로 보고되었다.⁷⁴⁾

6. 정수처리에서 peroxone 공정의 최근 연구 동향 및 향후 과제

2000년 이후에 발표된 연구논문을 중심으로 peroxone 공정을 정수처리에 적용하기 위한 연구 내용들을 요약하여 Table 3에 나타내었다. Table 3에서 볼 수 있듯이 의약품, 내분비계 장애물질류, NDMA, 과불화 화합물류, 농약류

Table 2. Characteristics and comparisons of hydrogen peroxide analytical methods³⁵⁾

Type of test	Working range (mg/L)	Expected accuracy (±%)	Interferences	pH range	Field test	Automated test	Current status
Iodometric titration	> 10	5	Oxidizing species	Acidic	Yes	No	Currently used
Permanganate titration	0.1~100	5	Oxidizing species	Acidic	Yes	No	Currently used
Colorimetry, Titanium IV	0.1~5	Not reported	Ozone	Acidic	Yes	No	Not recommended
Colorimetry, Leuco base of phenolphthalein	0.005~0.1	Not reported	Ozone	Neutral	Yes	Yes	Not recommended
Colorimetry, Cobalt III/HCO ₃ ⁻	0.01~1	Not reported	Ozone	Neutral	Yes	Yes	Not recommended
Horseradish peroxidase (HRP) fluorescence	10 ⁻⁸ ~10 ⁻⁵	Not reported	Other peroxides, ozone	4.5~5.5	No	Yes	Currently used

Table 3. Treatment of micropollutants in waters by peroxone process

Peroxone process features	Target compound (initial conc.)	H ₂ O ₂ /O ₃ ratio (H ₂ O ₂ conc.)	Matrix	Scale	Measure of degradability	Summary of results	References
1~5 mg/L O ₃ alone or O ₃ /H ₂ O ₂ at pH=7	Clofibric acid, diclofenac, ibuprofen (2 μg/L each)	0.4	Distilled water and natural river water	Bench	Specific drug	Reactivity order: diclofenac > ibuprofen > clofibric acid. Rates decrease in river water compared to distilled water. H ₂ O ₂ enhances performance.	76)
81 mg/L O ₃ alone or O ₃ /H ₂ O ₂ at pH=6.55 and 7.65	Methyl- <i>tert</i> -butyl ether (100 mg/L)	0.33	Tap water and 3 groundwaters	Bench	Specific compounds	O ₃ /H ₂ O ₂ process provides a more efficient and economical treatment alternative for the remediation of MTBE-contaminated water than O ₃ process.	77)
0.1~2 mg/L O ₃ alone or O ₃ /H ₂ O ₂ at pH=8	Sulfamethoxazole, carbamazepine, diclofenac, 17α-ethinylestradiol, roxithromycin, ibuprofen, iopromide, bezafibrate, diazepam (0.5 μm each)	0.35	Lake water, river water, well water	Bench	Specific drug	Degradation follows second-order kinetics. First 5 drugs far more reactive than the rest. Water matrix affects ozone stability, radicals formation and scavenging. Both direct and indirect oxidation responsible for degradation. Degradation below quantification limit for each compound within 18 min.	78)
21.7 mg/L · min for 120 min O ₃ alone or O ₃ /H ₂ O ₂ at pH=11	5 Fluorinated surfactants (20 mg/L each)	0.38	Distilled water	Bench	Specific drug	PFOS could not be oxidized during O ₃ alone and O ₃ /H ₂ O ₂ , but FAEO could be oxidized 90% by O ₃ /H ₂ O ₂ and oxidized 70% by O ₃ for 120 min.	79)
33~47 mg/L for 30 min O ₃ alone or O ₃ /H ₂ O ₂ at pH=8.95~9.16	Humic acid and fulvic acid (80,000 mg/L each)	0.032~0.088	Distilled water	Bench	COD, TOC	For humic and fulvic acids, results revealed that the best removal of COD and TOC was with 0.04 H ₂ O ₂ /O ₃ at 20 min where 50% of COD and 78% of TOC were removed. While an increase of H ₂ O ₂ /O ₃ can improve the elimination of DOC, the elimination of TOC was better at decreasing it.	80)
1 mg/L O ₃ alone or O ₃ /H ₂ O ₂ at pH=7	Sodium dodecylbenzenesulphonate (2.8×10 ⁻⁵ M)	0.34	Distilled water	Bench	Specific compounds	Removal efficiencies of SDBS were 18.6% and 30.2% in the 5 min treatment by the O ₃ and O ₃ /H ₂ O ₂ process. The value of the O ₃ decomposition constant obtained for the O ₃ /H ₂ O ₂ (2.5×10 ⁻³ s ⁻¹) process was higher than for the O ₃ (1.3×10 ⁻⁴ s ⁻¹) process.	81)
15.7 mg/L · min O ₃ alone or O ₃ /H ₂ O ₂ at pH=11~12	Phenol (100 mg/L)	1.08	Distilled water	Bench	Specific compounds, TOC	Final TOC removals were 36.1% and 23.0% in the 60 min treatment by the O ₃ and O ₃ /H ₂ O ₂ process. The value of the O ₃ decomposition constant obtained for the O ₃ (0.1028 min ⁻¹) process was higher than for the O ₃ /H ₂ O ₂ (0.0881 min ⁻¹) process.	82)
4.6 mg/L O ₃ alone or O ₃ /H ₂ O ₂ at pH=3.65~11.83	2,4-Dichlorophenoxyacetic acid (8.26 mg/L)	0.3~1.2	Distilled water and tap water	Bench	Specific compounds, oxidation mechanism	The presence of H ₂ O ₂ highly enhanced the removal of 2,4-D from water. 2,4-D removal efficiency was highly improved with the increasing of H ₂ O ₂ /O ₃ ratio and pH value of the 2,4-D solution within certain range.	83)
20~320 μm O ₃ alone or O ₃ /H ₂ O ₂ at pH=6~8	<i>N</i> -nitrosodimethylamine (1 μm)	0.5	2 Lake waters	Bench	NDMA, by-products, rate constant, R _{ct}	NDMA could not be significantly oxidized during O ₃ alone. O ₃ /H ₂ O ₂ is necessary for >50% NDMA oxidation depending on the OH radical scavenging rates of the natural waters.	84)
2~6 mg/L O ₃ alone or O ₃ /H ₂ O ₂ at pH=7	Tannic acid (3~10 mg/L)	0.43	Distilled water and natural river water	Bench	Tannic acid, TOC, DBPs	The addition of H ₂ O ₂ has improvement on the ozonation effect of tannic acid. TOC removal efficiency of O ₃ /H ₂ O ₂ is higher than O ₃ alone.	85)
0.6 mg/L · min O ₃ alone or O ₃ /H ₂ O ₂ at pH=7	30 Pharmaceuticals (8.2~122.6 μg/L)	0.174	Distilled water	Bench	Specific drug	Degradation follows first-order kinetics. K _{O₃/H₂O₂} values were 1.26~2.18 times higher than K _{O₃} values.	86)
1.8~4.4 mg/L O ₃ alone or O ₃ /H ₂ O ₂ at pH=7.2 and 8.2	6 Herbicides and 3 substituted benzenes (0.5~1 μm)	1~10	Distilled water	Bench	Specific compounds	Degradation follows second-order kinetics. Linuron, diuron, prometon, RDX, nitrobenzene, 2,4-dinitrotoluene and 2,6-dinitrotoluene show low reactivity toward O ₃ alone. But all chemical (except RDX) demonstrate high reactivity toward O ₃ /H ₂ O ₂ .	87)
1~25 mg/L O ₃ alone or O ₃ /H ₂ O ₂ at pH=3, 7, 11	17β-Estradiol and 17α-ethinylestradiol (each 10 and 50 μg/L)	0.5	Distilled water	Bench	Specific drug	O ₃ and O ₃ /H ₂ O ₂ were effective for 2 estrogens removal in aqueous solution. Estrogens removals were higher than 96% for all O ₃ doses and pH values investigated. The addition of H ₂ O ₂ to the O ₃ process did not improve estrogens removal.	88)
2 mg/L O ₃ alone or O ₃ /H ₂ O ₂ at pH=6.8~7.0	Thialomethane formation potential (THMFP)	0.1~0.35	Natural river water	Pilot	THMFP, DOC, Bromide	The removal of DOC from raw water by the peroxone system was more effective than ozone alone, with the post ozonation peroxone system achieving the greatest removal. The post ozonation peroxone system removed 61% compared to 53% by ozone. THMFP were up to 47% higher in the post ozonation peroxone system vs. ozone.	65)
660~3680 mg/L O ₃ alone or O ₃ /H ₂ O ₂ at pH=3, 7, 10	Ciprofloxacin (7.5~45 mg/L)	0.06~30	Distilled water	Bench	Specific drug	Water matrix affects ozone stability, radicals formation and scavenging. Both direct and indirect oxidation responsible for degradation. H ₂ O ₂ enhances performance.	89)
Saturated O ₃ solution or Saturated O ₃ solution/H ₂ O ₂ at pH=2~12	Dibutylsulfide (250 mg/L)	(10 ⁻⁴ ~1 mol/L)	Distilled water	Bench	Specific compounds	With increasing H ₂ O ₂ concentration for DBS oxidation at various pH, two predominant reaction mechanisms may be differentiated: ionic and radical. The ionic mechanism dominates in acidic environment, at pH<3; contribution of the radical mechanism increases with increasing pH value, reaching its maximum at pH 9.	90)

등의 난분해성 미량오염물질들을 제거하기 위한 목적으로 적용되었다. 이러한 물질들은 기존의 산화공정에 내성을 가지고 있기 때문에 높은 제거율을 기대할 수 없다. 적용된 peroxone 공정에서 과산화수소/오존 주입비는 0.3~0.5의 범위가 대부분을 차지하였고, 유입수의 성상에 따라 다양한 범위의 과산화수소/오존 주입비에 대해 실험을 하였으며, 오존 단독공정 보다는 peroxone 공정을 적용한 경우에 미량 유해물질들에 대한 제거율 및 산화분해 속도 상수가 증가하였다고 보고하고 있다.

수중의 의약품질 제거목적으로 AOP의 적용에 대해 연구한 Klavarioti 등의 연구¹³⁾에서 peroxone 공정은 전체 AOP 비율의 4.7% 정도로 보고하고 있다. AOP에서 peroxone 공정의 비율이 높지 않은 이유로는 다른 AOP에 비해 낮은 OH 라디칼 생성능도 하나의 이유지만 무엇보다도 오존과 관련되어 있는 다양한 소독부산물의 생성이 큰 결점으로 작용한다.⁹⁾ 최근에는 오존을 대체하기 위해 자외선 (ultraviolet) 조사공정이 많이 연구되고 있으나 초기 시설비와 높은 운전 비용으로 인해 적용에는 아직 한계가 있다.⁹⁾

5. 결론

Peroxone 공정은 정수처리 공정에서 기존의 염소와 오존 공정들의 여러 가지 한계점들을 극복할 수 있는 공정이다. 과산화수소와 오존에 의해 생성되는 OH 라디칼은 다양한 유기성 오염물질들에 대해 빠른 산화분해 및 높은 제거효율을 나타낸다.

Peroxone 공정을 운영하는데 있어 주요 과제는 OH 라디칼 생성을 저해시키는 또는 생성된 OH 라디칼을 소모시키는 scavenger들과 공존할 때 peroxone 공정의 효율을 높일 수 있는 방안을 강구하는 것이다. Bromate와 같은 무기성 산화부산물의 생성을 최소화할 수 있는 방안과 peroxone 공정 처리 후 염소 소독시 생성되는 염소 소독부산물들의 생성을 보다 저감할 수 있는 방안에 대해서도 많은 연구가 필요하다. 또한, 수중에 잔류하는 과산화수소에 대한 문제이다. 따라서 잔류 과산화수소를 on-line으로 측정할 수 있는 정밀한 측정장비의 개발 및 보급이 우선되어야 peroxone 공정의 운영에 있어서 안전성이 확보될 수 있다.

이러한 과제들이 해결이 된다면 peroxone 공정은 보다 다양한 목적으로 정수처리에 효율적으로 적용될 수 있을 것이다.

KSEE

참고문헌

1. Dodd, M. C. and Huang, C. H., "Transformation of the anti-bacterial agent sulfamethoxazole in reactions with chlorine: kinetics, mechanism and pathways," *Environ. Sci. Technol.*, **38**, 5607~5615(2004).
2. 손희종, 최영익, 배상대, 정철우, "오존과 활성탄 공정에서의 1,4-dioxane 제거 특성," *대한환경공학회지*, **28**(12), 1280~1286(2006).
3. Veriansyah, B. and Kim, J. D., "Supercritical water oxidation for the destruction of toxic organic wastewaters: a review," *J. Environ. Sci.*, **19**, 513~522(2007).
4. de Mes, T. Z. D., Kujawa-Roeleveld, K., Zeeman, G., and Lettinga, G., "Anaerobic biodegradation of estrogens-hard to digest," *Water Sci. Technol.*, **57**(8), 1177~1182.
5. Lin, A. Y. C., Yu, T. H., and Lin, C. F., "Pharmaceutical contamination in residual, industrial, and agricultural waste streams: risk to aqueous environments in Taiwan," *Chemosphere*, **74**, 131~141(2008).
6. Balest, L., Mascolo, G., Di Iaconi, C., and Lopez, A., "Removal of endocrine disruptor compounds from municipal wastewater by an innovative biological technology," *Water Sci. Technol.*, **58**(4), 953~956.
7. Bandala, E. R., Peláez, M. A., García-López, J., Salgado, M. J., and Moeller, G., "Photocatalytic decolourisation of synthetic and real textile wastewater containing benzidine-based azo dyes," *Chem. Eng. Proc.*, **47**, 169~176(2008).
8. Schrank, S. G., José, H. J., Moreira, R. F. P. M., and Schröder, H. Fr., "Elucidation of the behavior of tannery wastewater under advanced oxidation conditions," *Chemosphere*, **56**, 411~423(2004).
9. Petrović, M., Gonzalez, S., and Barceló, D., "Analysis and removal of emerging contaminants in wastewater and drinking water," *Trends Anal. Chem.*, **22**(10), 685~696(2003).
10. Matošić, M., Terzić, S., Jakopović, H. K., Mijatović, I., and Ahel, M., "Treatment of a landfill leachate containing compounds of pharmaceutical origin," *Water Sci. Technol.*, **58**(3), 597~602(2008).
11. Zapata, A., Velegraki, T., Sánchez-Pérez, J. A., Mantzavinos, D., Maldonado, M. I., and Malato, S., "Soalr photo-Fenton treatment of pesticides in water: effect of iron concentration on degradation and assessment of ecotoxicity and biodegradability," *Appl. Catal. B: Environ.*, **88**, 448~454(2009).

12. Krause, H., Schweiger, B., Schuhmacher, J., Scholl, S., and Steinfeld, "Degradation of the endocrine disrupting chemicals (EDCs) carbamazepine, clofibric acid and iopromide by corona discharge over water," *Chemosphere*, **75**, 163~168(2009).
13. Klavarioti, M., Mantzavinos, D., and Kassinos, D., "Removal of residual pharmaceuticals from aqueous system by advanced oxidation processes," *Environ. Int.*, **35**, 402~417(2009).
14. Esplugas, S., Bila, D. M., Krause, L. G. T., and Dezotti, M., "Ozonation and advanced oxidation technologies to remove endocrine disrupting chemicals (EDCs) and pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in water effluents," *J. Hazard. Mater.*, **149**, 631~642(2007).
15. 손희중, 최영익, 배상대, 정철우, "오존과 활성탄 공정에서 1,4-dioxane 제거 특성," *대한환경공학회지*, **28**(12), 1280~1286(2006).
16. Staehelin, J. and Hoigné, J., "Decomposition of ozone in water: rate of initiation by hydroxide ions and hydrogen peroxide," *Environ. Sci. Technol.*, **16**, 676~681(1982).
17. Nakayama, S., Esaki, K., Namba, K., Taniguchi, N., and Tabata, N., "Improved ozonation in aqueous systems," *Ozone Sci. Eng.*, **1**, 119(1979).
18. Glaze, W. H., Kang, J. W., and Chapin, D. H., "The chemistry of water treatment processes involving ozone. hydrogen peroxide and ultraviolet radiation," *Ozone Sci. Eng.*, **9**(4), 335~352(1987).
19. Brunet, R., Bourbigot, M. M., and Doré, M., "Oxidation of organic compounds through the combination ozone-hydrogen peroxide," *Ozone Sci. Eng.*, **6**, 163(1984).
20. Duguet, J. P., Brodard, E., Dussert, B., and Mallevalle, J., "Improvement in the effectiveness of ozonation of drinking water through the use of hydrogen peroxide," *Ozone Sci. Eng.*, **7**, 241~258(1985).
21. Ferguson, D. W., McGuire, M. J., Koch, B., Wolfe, R. L., and Aieta, E. M., "Comparing peroxone and ozone for controlling taste and odor compounds, disinfection by-products, and microorganisms," *J. AWWA*, **82**(4), 181~191(1990).
22. Roche, P., Volk, C., Carbonnier, F., and Paillard, H., "Water oxidation by ozone/hydrogen peroxide using the 'Ozotest' or 'Peroxotest' methods," *Ozone Sci. Eng.*, **16**(2) 135~155(1994).
23. Glaze, W. H. and Kang, J. W., "Advanced oxidation processes for treating groundwater contaminated with TCE and PCE: laboratory studies," *J. AWWA*, **80**(5), 57~63(1988).
24. Aieta, E. M., Reagan, K. M., Lang, J. S., McReynolds, L., Kang, J. W., and Glaze, W. H., "Advanced oxidation processes for treating groundwater contaminated with TCE and PCE: pilot-scale evaluations," *J. AWWA*, **80**(5), 64~72(1988).
25. Marhaba, T. F. and Bengraïne, K., "Review of strategies for minimizing bromate formation resulting from drinking water ozonation," *Clean Technol. Environ. Policy*, **5**, 101~112(2003).
26. Sein, M. M., Golloch, A., Schmidt, T. C., and von Sonntag, C., "No marked kinetic isotope effect in the peroxone (H₂O₂/D₂O₂ + O₃) reaction: mechanistic consequences," *Chem. Phys.*, **8**, 2065~2067(2007).
27. Wojnárovits, L. and Takács, E., "Irradiation treatment of azo dye containing wastewater: an overview," *Radiat. Phys. Chem.*, **77**, 225~244(2008).
28. Glaze, W. H. and Kang, J. W., "Advanced oxidation processes: description of a kinetic model for the oxidation of hazardous materials in aqueous media with ozone and hydrogen peroxide in a semibatch reactor," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **28**, 1573~1580(1989).
29. von Sonntag, C., "Advanced oxidation processes: mechanistic aspects," *Water Sci. Technol.*, **58**(5), 1015~1021(2008).
30. Buxton, G. V., Greenstock, C. L., Helman, W. P., and Ross, A. B., "Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals in aqueous solution," *J. Phys. Ref. Data*, **17**(2), 513~851(1988).
31. Acero, J. L. and von Gunten, U., "Characterization of oxidation processes: ozonation and the AOP O₃/H₂O₂," *J. AWWA*, **93**(10), 90~100(2001).
32. Elovitz, M. and von Gunten, U., "Hydroxyl radical/ozone ratios during ozonation processes. I. The R_{ct} concept," *Ozone Sci. Eng.*, **21**, 239~260(1999).
33. Westerhoff, P., Song, R., Amy, G., and Minear, R., "Application of ozone decomposition models," *Ozone Sci. Eng.*, **19**(1), 55~73(1997).
34. Elovitz, M., von Gunten, U., and Kaiser, H., "Hydroxyl radical/ozone ratios during ozonation processes. II. The effect of temperature, pH, alkalinity and DOM properties," *Ozone Sci. Eng.*, **22**, 123~150(2000).
35. US EPA, *Alternative Disinfectants and Oxidants*, 1999.
36. Forni, L., Bahnemann, D., and Hart, E. J., "Mechanism of the hydroxide ion initiated decomposition of ozone in aqueous solution," *J. Phys. Chem.*, **86**, 255~259(1982).
37. Ferguson, D. W., Gramith, J. T., and McGuire, M. J., "Applying

- ozone for organics control and disinfection: a utility perspective," *J. AWWA*, **83**(5), 32~39(1991).
38. Huck, P. M., Anderson, W. B., Lang, C. L., Anderson, W. A., Fraser, J. C., Jasim, S. Y., Andrew, S. A., and Pereira, G., "Ozone vs. peroxone for geosmin and 2-methylisoborneol control: laboratory, pilot and modeling studies," *Proceedings of AWWA Annual Conference*, Anaheim, CA, (1995).
 39. 이화자, 손희중, 노재순, 이상원, 지기원, 유평중, 강임석, "오존과 과산화수소를 이용한 geosmin과 2-MIB 산화: 동력학적 평가," *대한환경공학회지*, **29**(7), 826~832(2007).
 40. Masten, S. J. and Hoigné, J., "Comparison of ozone and hydroxyl radical-induced oxidation of chlorinated hydrocarbons in water," *Ozone Sci. Eng.*, **14**(3), 197~214(1992).
 41. Balcioglu, I. A. and Otker, M., "Treatment of pharmaceutical wastewater containing antibiotics by O₃ and O₃/H₂O₂ processes," *Chemosphere*, **50**, 85~95(2003).
 42. Arslan-Alaton, I. and Dogruel, S., "Pre-treatment of penicillin formulatopn effluent by advanced oxidation processes," *J. Hazard. Mater.*, **112**, 105~113(2004).
 43. 이화자, 손희중, 노재순, 이상원, 지기원, 유평중, 강임석, "오존과 과산화수소를 이용한 이취미 물질 산화 제거," *대한환경공학회지*, **28**(12), 1323~1330(2006).
 44. Suh, J. H. and Mohseni, M., "A study on the relationship between biodegradability enhancement and oxidation of 1,4-dioxane using ozone and hydrogen peroxide," *Water Res.*, **38**, 2596~2604(2004).
 45. Wolfe, R. L., Stewart, M. H., Liang, S., and McGuire, M. J., "Disinfection of model indicator organisms in a drinking water pilot plant by using peroxone," *Appl. Environ. Microbiol.*, **55**(9), 2230~2241(1989).
 46. Wolfe, R. L., Stewart, M. H., Scott, K. N., and McGuire, M. J., "Inactivation of *Giardia muris* and indicator organisms seeded in surface water supplies by peroxone and ozone," *Environ. Sci. Technol.*, **23**, 744~745(1989).
 47. Scott, K. N., Wolfe, R. L., Stewart, M. H., "Pilot-plant-scale ozone and peroxone disinfection of *Giardia muris* seeded into surface water supplies," *Ozone Sci. Eng.*, **14**(1), 71~90(1992).
 48. Legrini, O., Oliveros, E., and Braun, A. M., "Photochemical processes for water-treatment," *Chem. Rev.*, **93**(2), 671~698(1993).
 49. Peyton, G. R. and Glaze, W. H., "Mechanism of photocatalytic ozonation," In *Photochemistry of Environmental Aquatic Systems*, ACS Symposium Series 327, Zika, R. G. and Cooper, W. J.,(Eds.), American Chemical Society, Washington DC, pp. 76~88, (1986).
 50. Acar, E. and Ozbelge, T., "Oxidation of Acid Red-151 aqueous solutions by the peroxone process and its kinetic evaluation," *Ozone Sci. Eng.*, **28**, 155~164(2006).
 51. Duguet, J. P., Anselme, C., Mazounie, P., and Mallevalle, J., "Application of combined ozone-hydrogen peroxide for the removal of aromatic compounds from a groudng water," *Ozone Sci. Eng.*, **12**(3), 281~294(1990).
 52. 손희중, 유수전, 황영도, 노재순, 유평중, "산화공정에서의 diclofenac, ibuprofen 및 naproxen의 제거특성 평가," *대한환경공학회지*, **31**(10), 831~838(2009).
 53. Glaze, W. H., "Reaction products of ozone: a review," *Environ. Health Perspec.*, **69**, 151~157(1986).
 54. Carlson, K. H. and Amy, G., "BOM removal during biofiltration," *J. AWWA*, **90**(12), 42~52(1998).
 55. von Gunten, U. and Hoigné, J., "Bromate formation during ozonation of bromide-containing waters: interaction of ozone and hydroxyl radical reactions," *Environ. Sci. Technol.*, **28**(7), 1234~1242(1994).
 56. Krasner, S. W., McGuire, M. J., Jacangelo, J. G., Patania, N. L., Reagan, K. M., and Aieta, E. M., "The occurrence of disinfection by-products in US drinking water," *J. AWWA*, **81**(8), 41~53(1989).
 57. Song, R., Westerhoff, P., Minear, R., and Amy, G., "Bromate minimization during ozonation," *J. AWWA*, **89**(6), 69~78 (1997).
 58. Buffle, M., Galli, S., and von Gunten, U., "Enhanced bromate control during ozonation: the chlorine-ammonia process," *Environ. Sci. Technol.*, **38**(19), 5187~5195(2004).
 59. Amy, G. L., Westerhoff, P., Minear, R. A., and Song, R., *Formation and Control of Brominated Ozone By-Products*, AWWA, Denver, Colo., (1997).
 60. Siddiqui, M. S. and Amy, G. L., "Factors affecting DBP formation during ozone-bromide reaction," *J. AWWA*, **85**, 63~72(1993).
 61. Hofmann, R. and Andrews, R. C., "Impact of H₂O₂ and (bi)carbonate alkalinity on ammonia's inhibition of bromate formation," *Water Res.*, **40**, 3343~3348(2006).
 62. Shukairy, H. M., Miltner, R. J., and Summers, R., "Bromide's effect on DBP formation, speciation and control: part 1, ozona-

- tion," *J. AWWA*, **86**, 72~87(1994).
63. AWWARF, *Pilot-scale Evaluation of Ozone and Peroxone*, AWWARF and AWWA, (1991).
 64. Mosteo, R., Miguel, N., Martin-Muniesa, S., Ormad, M. P., and Ovelheiro, J. L., "Evaluation of trihalomethane formation potential in function of oxidation processes used during the drinking water production process," *J. Hazard. Mater.*, **172**, 661~666(2009).
 65. Irabelli, A., Jasim, S., and Biswas, N., "Pilot-scale evaluation of ozone vs. peroxone for trihalomethane formation," *Ozone Sci. Eng.*, **30**, 356~366(2008).
 66. Ledakowicz, S. and Gonera, M., "Optimization of oxidants dose for combined chemical and biological treatment of textile wastewater," *Water Res.*, **33**(11), 2511~2516(1999).
 67. Krasner, S., Glaze, W., Weinberg, H., Daniel, P., and Najm, I., "Formation and control of bromate during ozonation of waters containing bromide," *J. AWWA*, **85**(1), 73~81(1993).
 68. Lafi, W. K., Shannak, B., Al-Shannag, M., Al-Anber, Z., and Al-Hasan, M., "Treatment of olive mill wastewater by combined advanced oxidation and biodegradation," *Sep. Purif. Technol.*, **70**, 141~146(2009).
 69. Brandhuber, P., "Detecting hydrogen peroxide concentration in advanced oxidation treatment processes," *Waterscapes*, **17**(1), 5~6(2006).
 70. APHA, AWWA, WEF, *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 21st edition, Eaton, A. D., Clesceri, L. S., Rice, E. W., and Greenberg, A. E., (Eds.), AWWA, Baltimore, Maryland, (2005).
 71. Gordon, G., Cooper, W. J., Rice, R. G., and Pacey, G. E., *Disinfectant Residual Measurement Methods*, 2nd edition, AWWARF and AWWA, Denver, Colorado, (1992).
 72. Masschelein, W., Denis, M., Ledent, R., "Spectrophotometric determination of residual hydrogen peroxide," *Water Sewage Works*, 69~72(1977).
 73. Dukes, E. K. and Hydier, M. L., "Determination of peroxide by automated chemistry," *Anal. Chem.*, **36**, 1689~1690(1964).
 74. Modrzejewska, B., Guwy, A. J., Dinsdale, R., and Hawkes, D. L., "Measurement of hydrogen peroxide in an advanced oxidation process using an automated biosensor," *Water Res.*, **41**, 260~268(2007).
 75. Pashkova, A., Svajda, K., Black, G., and Dittmeyer, R., "Automated system for spectrophotometric detection of liquid phase hydrogen peroxide for concentrations up to 5% w/w," *Rev. Sci. Instru.*, **80**, 1~5(2009).
 76. Zwiener, C. and Frimmel, F. H., "Oxidative treatment of pharmaceuticals in water," *Water Res.*, **34**, 1881~1885(2000).
 77. Safarzadeh-Amiri, A., "O₃/H₂O₂ treatment of methyl-*tert*-butyl ether (MTBE) in contaminated waters," *Water Res.*, **35**(15), 3706~3714(2001).
 78. Huber, M. M., Canonica, S., Park, G. Y., and von Gunten, U., "Oxidation of pharmaceuticals during ozonation and advanced oxidation processes," *Environ. Sci. Technol.*, **37**, 1016~1024(2003).
 79. Schröder, H. Fr. and Meesters, R. J. W., "Stability of fluorinated surfactants in advanced oxidation processes-a follow up of degradation products using flow injection-mass spectrometry, liquid chromatography-mass spectrometry and liquid chromatography-multiple stage mass spectrometry," *J. Chromatogr. A*, **1082**, 110~119(2005).
 80. Alsheyab, M. A. and Muñoz, A. H., "Reducing the formation of trihalomethanes (THMs) by ozone combined with hydrogen peroxide (H₂O₂/O₃)," *Desalination*, **194**, 121~126(2006).
 81. Rivera-Utrilla, J., Méndez-Díaz, J., Sánchez-Polo, M., Ferro-García, M. A., and Bautista-Toledo, I., "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**, 1717~1725(2006).
 82. 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," *Chem Eng. J.*, **123**, 127~137(2006).
 83. Yu, Y., Ma, J., and Hou, Y., "Degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in water by ozone-hydrogen peroxide process," *J. Environ. Sci.*, **18**(6), 1043~1049(2006).
 84. Lee, C., Yoon, J., and von Gunten, U., "Oxidative degradation of *N*-nitrosodimethylamine by conventional ozonation and the advanced oxidation process ozone/hydrogen peroxide," *Water Res.*, **41**, 581~590(2007).
 85. Ji, M. S., Xue, Y. L., Zhong, L. C., Xiao, H. G., Xue, Z., and Zhen, Z. X., "Degradation of macromolecular tannic acid by O₃/H₂O₂," *Water Sci. Technol.*, **57**(12), 2043~2050(2008).
 86. Kim, I. H., Tanaka, H., Iwasaki, T., Takubo, T., Morioka, T., and Kato, Y., "Classification of the degradation of 30 pharma-

-
- ceuticals in water with ozone, UV and H₂O₂,” *Water Sci. Technol.*, **57**(2), 195~200(2008).
87. Chen, W. R., Wu, C., Elovitz, M. S., Linden, K. G., and Suffet, I. H., “Reaction of thiocarbamate, triazine and urea herbicides, RDX and benzenes on EPA Contaminant Candidate List with ozone and with hydroxyl radicals,” *Water Res.*, **42**, 137~144(2008).
88. Maniero, M. G., Bila, D. M., and Dezotti, M., “Degradation and estrogenic activity removal of 17 β -estradiol and 17 α -ethinylestradiol by ozonation and O₃/H₂O₂,” *Sci. Total Environ.*, **407**, 105~115(2008).
89. De Witte, B., Dewulf, J., Demeestere, K., Van Langenhove, H., “Ozonation and advanced oxidation by the peroxone process of ciprofloxacin,” *J. Hazard. Mater.*, **161**, 701~708(2009).
90. Popiel, S., Nalepa, T., Dzierzak, D., Stankiewicz, R., and Witkiewicz, Z., “Rate of dibuthylsulfide decomposition by ozonation and O₃/H₂O₂ advanced oxidation process,” *J. Hazard. Mater.*, **164**, 1364~1371(2009).
91. Li, K., Hokanson, D. R., Crittenden, J. C., Trussell, R. R., and Minakata, D., “Evaluating UV/H₂O₂ processes for methyl *tert*-butyl ether and tertiary butyl alcohol removal: effect of pre-treatment options and light sources,” *Water Res.*, **42**, 5045~5053(2008).