ISSN(Print): 1225-7672 / ISSN(Online): 2287-822X
DOI https://doi.org/10.11001/jksww.2022.36.2.59

미량오염물질 관리를 위한 산화 및 흡착 기반 하수 방류수 강화처리 기술의 연구 동향 및 시사점

Enhanced sewage effluent treatment with oxidation and adsorption technologies for micropollutant control: current status and implications

최상기[1]·이웅배[1]·김영모[2]·홍석원[3]·손희종[4]·이윤호[1,*]
Sangki Choi[1]·Woongbae Lee[1]·Young Mo Kim[2]·Seok Won Hong[3]·Heejong Son[4]·Yunho Lee[1,*]

[1]광주과학기술원 지구환경공학부, [2]한양대학교 건설환경공학과, [3]한국과학기술연구원 물자원순환연구센터,
[4]부산광역시 상수도사업본부 수질연구소
[1]*School of Earth Sciences and Environmental Engineering, Gwangju Institute of Science and Technology (GIST)*
[2]*Department of Civil and Environmental Engineering, Hanyang University*
[3]*Center for Water Cycle Research, Korea Institute of Science and Technology (KIST)*
[4]*Water Quality Institute, Busan Water Authority*

ABSTRACT

Conventional wastewater treatment plants (WWTPs) do not fully remove micropollutants. Enhanced treatment of sewage effluents is being considered or implemented in some countries to minimize the discharge of problematic micropollutants from WWTPs. Representative enhanced sewage treatment technologies for micropollutant removal were reviewed, including

Received 3 February 2022, revised 17 February 2022, accepted 18 February 2022.
*Corresponding author: Yunho Lee (E-mail: yhlee42@gist.ac.kr)

• 최상기 (박사후연구원) / Sangki Choi (Post-doctoral Researcher)
광주광역시 북구 첨단과기로 123, 61005
123, Cheomdangwagi-ro, Buk-gu, Gwangju 61005, Republic of Korea

• 이웅배 (박사과정) / Woongbae Lee (Ph.D. student)
광주광역시 북구 첨단과기로 123, 61005
123, Cheomdangwagi-ro, Buk-gu, Gwangju 61005, Republic of Korea

• 김영모 (교수) / Young Mo Kim (Professor)
서울특별시 성동구 왕십리로 222, 04763
222, Wangsimni-ro, Seongdong-gu, Seoul 04763, Republic of Korea

• 홍석원 (책임연구원) / Seok Won Hong (Senior Researcher)
서울특별시 성북구 화랑로 14길 5, 02792
5, Hwarang-ro 14-gil, Seongbuk-gu, Seoul 02792, Republic of Korea

• 손희종 (연구원) / Heejong Son (Researcher)
경상남도 김해시 상동면 동북로 691, 50804
691, Dongbuk-ro, Sangdong-myeon, Gimhae-si, Gyeongsangnam-do 50804, Republic of Korea

• 이윤호 (교수) / Yunho Lee (Professor)
광주광역시 북구 첨단과기로 123, 61005
123, Cheomdangwagi-ro, Buk-gu, Gwangju 61005, Republic of Korea

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

their current status of research and development. Advanced oxidation processes (AOPs) such as ozonation and UV/H_2O_2 and adsorption processes using powdered (PAC) and granular activated carbon (GAC) were mainly discussed with focusing on process principles for the micropollutant removal, effect of process operation and water matrix factors, and technical and economic feasibility. Pilot- and full-scale studies have shown that ozonation, PAC, and GAC can achieve significant elimination of various micropollutants at economically feasible costs(0.16-0.29 €/m^3). Considering the current status of domestic WWTPs, ozonation and PAC were found to be the most feasible options for the enhanced sewage effluent treatment. Although ozonation and PAC are all mature technologies, a range of technical aspects should be considered for their successful application, such as energy consumption, CO_2 emission, byproduct or waste generation, and ease of system construction/operation/maintenance. More feasibility studies considering domestic wastewater characteristics and WWTP conditions are required to apply ozonation or PAC/GAC adsorption process to enhance sewage effluent treatment in Korea.

Key words: Micropollutants, Sewage effluent, Ozone, Advanced oxidation process, Activated carbon

주제어: 미량오염물질, 하수 방류수, 오존, 고도산화, 활성탄

1. 서 론

본 총설은 하수 유래 미량오염물질 제거를 위한 하수 방류수 강화처리 기술 중 물리·화학적 처리공정의 연구 및 적용 현황에 대해 다루며, 이와 관련된 미량오염물질 검출 현황 및 관리 정책 방안에 대해서는 저자들의 이전 논문에서 주로 다루었다 (Choi et al., 2021). 활성슬러지를 이용한 생물학적 처리공정과 자외선 및 염소를 이용한 소독공정 등은 전통적인 하수처리시설에서 이용되며 유입원의 고형물, 영양성분(유기물, 무기물) 및 병원균 처리에 효과적이나, 미량오염물질 제거에는 제한적인 효율을 보이며 수환경의 미량오염물질 배출원으로 인식되고 있다 (Luo et al., 2014). 미량오염물질의 방류에 따른 수질오염과 잠재적인 생태학적 영향을 최소화하기 위해 하수 방류수를 대상으로 강화된 물리·화학적 처리공정 도입이 고려되고 있다 (Eggen et al., 2014). 국외에서는 하수방류를 통한 미량오염물질 환경 배출을 최소화하고자 분말/입상 활성탄 흡착공정 및 오존이나 자외선/과산화수소 산화공정과 같은 방류수 강화처리 기술에 대한 연구를 진행하였으며, 일부 서유럽 국가에서는 이러한 기술들이 현장에 적용되고 있다 (Bourgin et al., 2018; Miklos et al., 2018a; Zietzschmann et al., 2016). 특히 스위스의 경우 실 공정에서 오존과 분말활성탄 공정을 이용하여 미량오염물질 제거 및 수반되는 독성을 감소시켰으며, 더불어 정치적 수용과 기술적 타당성 및 비용 효율성을 종합평가하여 하수 배출수의 수질개선을 위해 이러한 공정들을 도입하기로 결정하였다 (Eggen et al., 2014).

최근 국내에서는 낙동강 소재의 하수 방류수에서 신경성 통증 치료제로 사용되는 gabapentin이 1 μg/L 이상 검출되었으며, 상수원수에서도 0.2 μg/L의 농도로 검출되었다 (Ra et al., 2020). 다른 연구에서도 낙동강 수계에서 carbamazepine, metformin과 같은 의약물질이 0.1 μg/L 이상 검출되었으며, melamine, benzotriazole과 같은 산업화학제품들이 1 μg/L 이상 검출되어, 수환경의 미량오염물질 오염이 보고되고 있다 (Park et al., 2021). 낙동강 유역과 같이 강 상류 소재 하수처리시설의 방류수에 영향을 받은 원수를 상수원으로 이용하는 부산, 양산과 같은 도시들은 사실상의 먹는물 재이용(unplanned potable reuse or de facto potable reuse)이 이뤄지는 실정이며, 상수원의 미량오염물질 유입 최소화를 위해 대책방안 마련이 요구되고 있다. 국내에서도 방류수 강화처리를 통한 미량오염물질 제거에 대한 일부 연구가 진행되고 있으나 대부분 실험실 규모 단계의 연구이며, 방류수 강화처리기술의 국내 하수처리시설 적용가능성에 대한 정보는 여전히 부족한 상황이다 (Jeong et al., 2017; Son and Jang, 2011). 이러한 배경하에 본 총설에서는 방류수 강화처리 기술 중 산화와 흡착을 통한 미량오염물질 제거 기작과 연구동향에 대해 살펴보고, 이러한 기술들의 국내 하수처리시설 적용 가능성 및 향후 발전 방향에 대하여 살펴보고자 한다.

2. 방류수 강화처리 기술

미량오염물질 제거를 위한 하수방류수의 강화처리 공정은 Fig. 1과 같이 크게 막여과, 산화, 흡착 공정으로

pp. 059-079
pp. 081-095
pp. 097-106
pp. 107-119
pp. 121-134

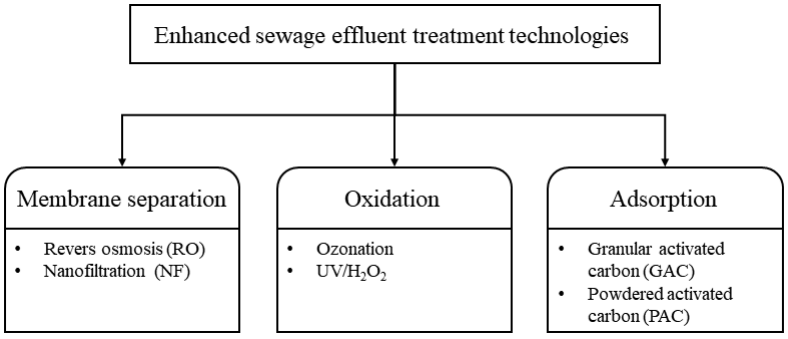

Fig. 1. Enhanced sewage effluent treatment technologies for micropollutants removal.

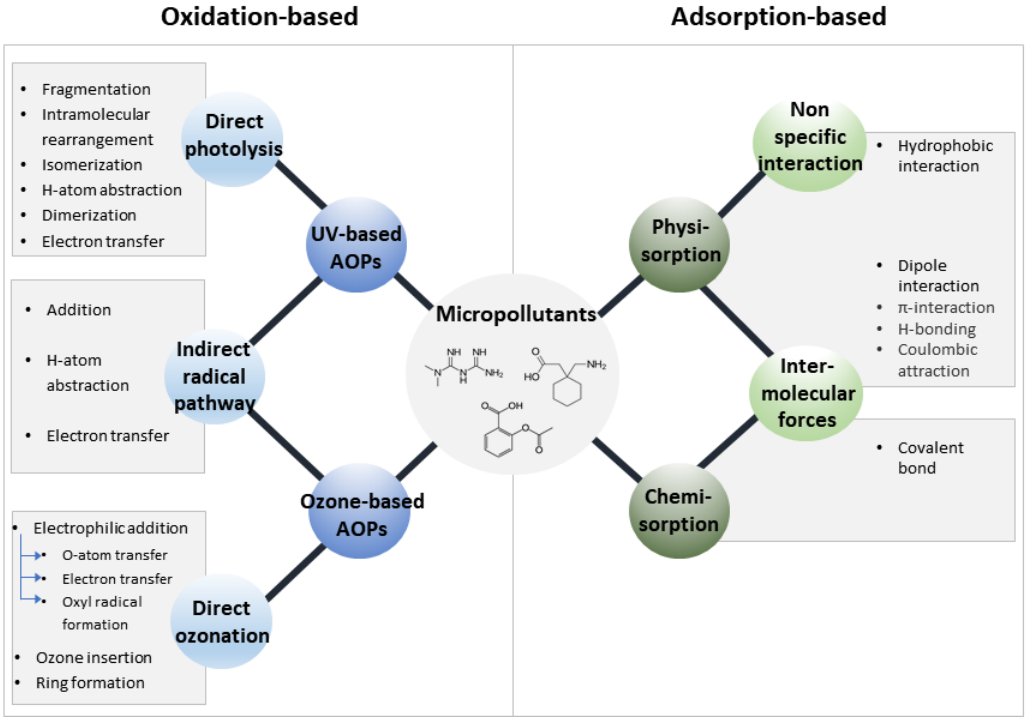

Fig. 2. Classification of removal mechanisms of enhanced sewage effluent treatment technologies.

분류된다. 미국과 싱가포르와 같은 일부 지역에서는 물 재이용을 목적으로 역삼투 공정과 UV/H_2O_2 산화 공정으로 구성된 초고도처리 (full advanced treatment, FAT) 공정이 주로 이용되고 있으나, FAT 공정은 역삼투 공정의 높은 운전비와 농축수 배출의 문제가 야기되며 내륙지방의 경우 분리/농축이 아닌 분해 혹은 제거에 기반을 둔 강화처리 공정이 대안으로 고려되고 있다 (Chuang and Mitch, 2017). 오존과 UV/H_2O_2 같은 산화기반 공정과 입상/분말 활성탄을 이용한 흡착기반 공정은 다양한 미량오염물질 처리에 유효하며 상대적으로 합리적인 운전비용으로 주목받고 있다 (Kosek et al., 2020; Rahman et al., 2018). 따라서, 본 총설에서는 산화 및 흡착기반 고도처리공정을 중점으로 미량오염물질 제거 기작(Fig. 2)을 살펴보고 기술 성숙도 및 국내 적용성에 대해 살펴보았다.

2.1 산화기반 수처리 기술

고도산화처리는 반응성이 높은 라디칼 화학종을 이용하여 수중 난분해성 미량오염물질을 화학적으로 분해하는 수처리 기술이다. 공정에 따라 수산화라디칼 (hydroxyl radical, •OH), 황산염 라디칼(sulfate radical, $SO_4^{\bullet-}$), 염소 라디칼(chlorine radical, •Cl) 등의 이용이

고려되며 그 중에서도 산화력이 높은 수산화라디칼이 가장 널리 이용되고 있다. 고도산화처리는 라디칼을 발생시키는 방법에 따라 오존, 오존/과산화수소, 오존/촉매로부터 라디칼을 발생시키는 오존기반 기술, H_2O_2, O_3, Cl_2, 과산화이중황산염(peroxydisulfate, PDS, $S_2O_8^{2-}$)을 라디칼 생성의 촉진제로 사용하는 UV기반 기술, SnO_2, PbO_2, TiO_2 등 전극을 이용하여 수산화라디칼을 발생키는 전기화학적 기술, 펜톤, 광(光)펜톤, UV/촉매 등 (금속) 촉매를 이용하는 촉매기반 기술, 전자빔, 초음파, 플라즈마 등을 이용하여 물에서 직접 수산화라디칼을 발생시키는 물리적 고도산화처리기술로 분류된다 (Miklos et al., 2018b). 이 중 오존기반과 UV기반 고도산화처리가 정수처리에서 수중 미량오염물질 처리를 위해 널리 적용되고 있다. 고도산화처리는 공통적으로 반응성이 높은 라디칼종, 그 중에서도 수산화라디칼에 의한 산화 반응이 주요 제거 기작이다. 그러나 오존이나 UV도 미량오염물질 분해에 기여할 수 있기 때문에, 고도산화처리 기술별 미량오염물질 제거 효율이 다를 수 있다. 본 장에서는 고도산화처리에서 공통적으로 기대되는 수산화라디칼에 의한 처리 효과를 다루고, 이후 오존 및 UV 기반 고도산화처리 각 기술에 대해서 미량오염물질 제거 특성, 수처리 기술의 장점 및 한계, 적용 사례에 대해서 살펴보았다.

2.1.1 수산화라디칼 반응 특성 및 영향 인자

고도산화처리의 효율은 미량오염물질과 산화제의 반응속도 및 산화제에 대한 노출 정도의 두 가지 인자로 결정된다. 미량오염물질과 산화제의 반응속도는 온도, pH, 산화제 및 유기화합물의 특성에 따라 결정되고, 산화제 노출량은 수중 산화제의 주입량과 소모량에 의해 결정된다.

수산화라디칼 반응은 대부분의 유기 화합물과 확산지배반응(diffusion-controlled reaction, 이차반응속도 상수 $k_{\bullet OH} \sim 1 \times 10^{10}$ M^{-1} s^{-1})에 가까울 정도로 빠르게 일어난다. 수산화라디칼은 1 전자 환원반응에 대해 pH 7에서 2.3 V_{NHE}의 높은 산화환원전위를 가지는 산화제로, 이러한 높은 산화력으로 다양한 유기화합물 구조와 비선택적으로 빠르게 반응하기 때문에 대부분의 미량오염물질을 효과적으로 제거할 수 있다. 미량오염물질과 수산화라디칼 간의 반응속도 연구는 그간 활발히 진행되어 현재는 상당한 수의 미량오염물질에 대한 이차반응속도 상수가 확보되었다. 또한, 각 작용기의 반응속도상수와 인접한 작용기의 영향을 고려하고 합산하여 수산화라디칼의 이차반응속도 상수를 예측하는 작용기 기여법(Group contribution methods, GCM)이 개발되어, 수산화라디칼 반응성을 모르는 화합물일지라도 GCM을 이용할 수 있는 작용기로 구성되어 있으면 오차범위 2배 이내로 이차반응속도를 예측할 수 있다 (Minakata et al., 2009).

수산화라디칼의 노출량은 수산화라디칼의 생성량이 일정하다고 가정할 때 원수의 수산화라디칼 소모에 의해 결정된다. 하수의 용존 유기물(Dissolved organic matter, DOM), 아질산이온(NO_2^-), 탄산이온(HCO_3^-/CO_3^{2-})은 발생한 대부분의 수산화라디칼을 소모한다. 이 중 용존 유기물이 가장 많은 양의 수산화라디칼을 소모하며, 전단 생물학적 처리공정에서 탈질과정이 제대로 이루어지지 않아 NO_2^- 농도가 0.1 mgN/L 이상으로 높은 경우에는 NO_2^-가 중요한 소모 인자가 되기도 한다. 고도산화처리의 효율은 수산화라디칼을 소모하는 요인 외에 수산화라디칼을 발생시키는 방법에 따라서 결정되는데, 오존 및 UV/H_2O_2의 처리효율에 영향을 미치는 인자는 2.1.2와 2.1.3에서 각각 후술한다.

고도산화처리에서는 미량오염물질이 수산화라디칼 반응에 의해 무기화까지 도달하는 경우는 드물기 때문에, 반응 후 생성된 변환부산물(Transformation products)과 모(母)화합물의 생물학적 활성의 변화를 비교하여 실제로 미량오염물질의 위험성이 저감되었는지 평가하는 연구가 진행되었다. 수산화라디칼 반응은 *in vitro* 생물검정 결과 항생제 (Dodd et al., 2009; Keen and Linden, 2013), 항바이러스제(Mestankova et al., 2012), 나이트로사민류 화합물(Mestankova et al., 2014), 에스트로겐류 화합물(Lee et al., 2008; Rosenfeldt et al., 2007)의 생물학적 활성 (혹은 독성)을 크게 감소시켰으며, 따라서 변환부산물은 모화합물에 비해 생물학적 활성이 매우 낮은 것으로 평가되었다. 그러나 여전히 표본의 양이 제한적이므로 다양한 범위의 미량오염물질의 고도산화처리 시 생물학적 활성 변화에 대한 추가 연구가 필요하다.

2.1.2 오존(O_3) 기반 고도산화처리

오존은 자극적인 냄새가 나는 투명한 기체이며, 1 전자 산화환원전위가 1.03 V_{NHE}인 그 자체로 강력한 산화제이다 (Koppenol et al., 2010). 오존은 수중 미생물에

대한 강력한 소독력과 다양한 유기오염물질에 대한 산화력을 갖기 때문에 정수처리에서 주로 사용되어 왔다 (Rice et al., 1981). 또한, 오존은 수산화이온(OH^-) 및 유기물과 반응하여 수산화라디칼을 생성하기 때문에 고도산화처리 효과도 갖고 있다. 오존 공정에서 수산화라디칼의 생성은 과산화수소나 금속 촉매의 주입을 통하여 증폭될 수 있다 (Beltran, 2004; Merenyi et al., 2010; Pines and Reckhow, 2002). 특히 오존/과산화수소 공정은 peroxone 공정이라 불리며 오존을 이용한 고도산화처리로 정수처리공정 및 하수 먹는물 재이용처리 공정에서 역삼투 공정(Reverse osmosis, RO) 후단에 적용되고 있다 (Miklos et al., 2018b). 방류수 강화처리에서 peroxone 공정은 하수유출수에 의한 수산화라디칼의 높은 소모율 때문에 오존 단독공정에 비해 산화 효과는 큰 차이가 없으나, 오존 분해를 가속시켜 오존 접촉조 용량이 최소화될 수 있으며 또한 독성 산화부산물인 브롬산염의 생성을 유의미하게 줄일 수 있다는 장점이 있다 (Bourgin et al., 2018; Hubner et al., 2015; Lee et al., 2016).

오존에 의한 미량오염물질 제거는 회분식(batch reactor) 및 관류형(plug-flow reactor) 반응기에서 Eq. (1)으로 설명될 수 있다 (Lee et al., 2013; Lee and von Gunten 2016).

$$-\ln\left(\frac{[MP]_t}{[MP]_0}\right)= k_{O_3}\times\int_0^t[O_3]dt \;+\; k_{\cdot OH}\times\int_0^t[\cdot OH]dt \qquad (1)$$

Eq. (1)에서 [MP]는 수중 미량오염물질의 농도, k_{O3}는 오존과 미량오염물질의 이차반응속도 상수, $k_{\cdot OH}$는 수산화라디칼과 미량오염물질의 이차반응속도 상수, ∫[O_3]dt 와 ∫[$^{\cdot}$OH]dt는 각각 오존 및 수산화라디칼 노출량이다. Eq. (1)에 따르면 미량오염물질의 제거율 (1-[MP]$_t$/[MP]$_0$ × 100)은 오존 반응속도, 수산화라디칼 반응속도, 오존 노출량, 수산화라디칼 노출량으로 결정된다. 오존 및 수산화라디칼 반응속도는 미량오염물질의 화학적 특성에 관련되며 동일 pH 및 온도에서 일정한 값이다. 상술했듯 산화제 노출량은 처리수의 수질 조건(pH, 용존유기물의 농도 및 성상, 무기이온 농도 등)에 따라 가변하는 값이다 (Elovitz and von Gunten 1999; Elovitz et al., 2000; von Gunten, 2003). 따라서, 오존에 의한 높은 미량오염물질 처리효율을 확보하기 위해서는 대상 미량오염물질의 산화제 반응성과 처리수의 수질 조건을 함께 고려해야 한다.

오존은 미량오염물질 제거에 효과적인 산화제이다. 오존은 그 자체로 전자밀도가 높은 작용기인 이중결합, 아민(amine), 유기황(sulfide), 페놀(phenol) 및 아닐린(aniline)처럼 활성화된 방향족 화합물과 반응성이 높기 때문에, 이러한 구조를 포함하고 있는 미량오염물질은 오존 반응속도 상수(k_{O3})가 높다 (von Gunten, 2003). 반면에, 전자밀도가 낮은 아마이드(amide), 나이트로벤젠(nitrobenzene) 같은 비활성화된 방향족 화합물과는 잘 반응하지 않아서, 이러한 작용기로 구성된 미량오염물질의 제거는 대부분의 작용기와 반응성이 높은 수산화라디칼에 의존하게 된다 (von Gunten, 2003).

미량오염물질의 오존 반응속도 상수는 다양한 문헌에서 인용 가능하며, 대략적인 반응속도 상수 값 범위를 계산할 수 있는 기법이 연구되어 왔다. 오존 반응속도 상수는 화합물의 치환기를 바탕으로 계산하는 정량적 구조-활성 관계(Quantitative Structure-Activity Relationship, QSAR, Lee and von Gunten, 2012)와 화합물의 분자에너지 수준을 이용하여 계산하는 양자화학적 계산 기법(Quantum chemical calculations)을 이용할 수 있다 (Lee et al., 2015; Lee et al., 2017). 미량오염물질의 수산화라디칼 반응속도 상수도 2.1.1.에서 기술한 대로 문헌에서 인용하거나 작용기 기여법을 통해 예측할 수 있다 (Minakata et al., 2009).

오존 산화에서 산화제 노출량은 오존 노출량과 수산화라디칼 노출량으로 구분된다. 오존 노출량은 용존 유기물 농도와 성상, NO_2^- 농도, pH 영향으로 오존이 분해되는 속도에 영향을 받는다. 오존의 초기 반응단계에서는 용존 유기물 내에 전자 밀도가 높아 오존 반응성이 높은 페닐(phenyl), 알켄(alkene), 아민(amine) 등의 작용기가 많아서 오존을 빨리 소모할수록 오존 노출량이 감소한다. 초기 반응 단계 이후의 오존 반응에서는 용존 유기물 내 오존 분해를 가속하는 O2·-를 많이 발생시키는 작용기(1, 2차 알코올 및 아릴(aryl)기 등)가 많을수록 오존 노출량이 감소한다 (Buffle et al., 2006; Staehelin and Hoigne, 1985). 또한, 용존유기탄소(dissolved organic carbon, DOC)가 높을수록 오존과 반응하는 수중 유기물이 많아져 오존 노출량이 감소한다 (Buffle et al., 2006). NO_2^-는 매우 빠른 속도 ($k_{O3,NO2-}$ = 3.7 × 10^5 M^{-1} s^{-1})로 오존을 소모해 질산염

(NO_3^-)이 되기 때문에 NO_2^- 농도가 높을수록 오존 노출량이 감소한다 (Lee and von Gunten, 2016; Naumov et al., 2010).

오존 산화 처리에서 수산화라디칼은 오존의 반응 중에 생성되므로 수산화라디칼 노출량은 오존 노출량에 영향을 받으며, pH, DOC, 알칼리도 등과 같은 수질인자에 따라서도 달라진다 (Elovitz and von Gunten, 1999). 수산화라디칼과 오존의 노출량 비율을 R_{ct}(=∫[•OH]dt /∫[O_3]dt)라고 하는데, R_{ct} 값은 자연수에서 10^{-6} ~ 10^{-8} 정도로 측정된다 (Elovitz and von Gunten, 1999; Elovitz et al., 2000). 수산화라디칼의 이차 반응속도 상수는 물질에 따라 비교적 일정하고($k_{•OH}$ ~ 10^9 – 10^{10} M^{-1} s^{-1}), 오존처리 상황에서 수중 오존분자가 수산화라디칼보다 10^6~10^8배 정도 많기 때문에 오존 반응속도 상수가 미량오염물질의 오존처리 시 주로 효율을 좌우한다. 오존 반응속도가 높은(k_{O3} > 10^4 M^{-1} s^{-1}) 물질은 오존이 주로 반응해 빠르게 처리되고, 오존 반응속도가 낮은(k_{O3} < 10 M^{-1} s^{-1}) 물질은 수산화라디칼에 의해 비교적 느리게 제거되며, 중간 범위의 오존 반응속도를 가진 물질은(10 M^{-1} s^{-1} < k_{O3} < 10^4 M^{-1} s^{-1})오존과 수산화라디칼이 함께 작용하여 제거된다 (Lee et al., 2014; Mathon et al., 2021).

유기물의 성상에 따라 정도의 차이가 있지만, 오존 산화에서 산화제 노출량은 DOC 대비 동일한 농도의 오존을 주입하였을 때 대체로 유사하게 나타난다. 이에 따라 동일 오존 농도 주입시 DOC에 따라 미량오염물질 제거율이 다르게 나타나는 문제는, DOC 대비 오존 농도(specific ozone dose, gO_3/gDOC)로 정규화시키는 방법으로 상당 부분 해결될 수 있다 (Lee et al., 2013). NO_2^-에 의한 오존 소모량까지 고려한 보정된 오존 농도(gO_3/gDOC* = gO_3/gDOC - (48/14)(gNO_2-N/gDOC))를 사용하면 DOC와 NO_2^-에 대해 정규화된 오존 농도를 산정할 수 있다. Fig. 3은 gO_3/gDOC*에 따른 오존 및 수산화라디칼 노출량을 나타낸 것이다 (Lee and von Gunten, 2016). 여러 하수처리장에서 측정된 산화제 노출량은 동일한 gO_3/gDOC*에서 대체로 비슷한 범위에 있으므로, 하수 내 미량오염물질 제어에서 gO_3/gDOC*에 기반한 필요 오존 주입량 선정이 가능하다 (Lee et al., 2013; Lee and von Gunten, 2016).

오존은 수중 전구체 물질과 반응하여 브로민산염(BrO_3^-), 나이트로사민 화합물(N-Nitrosamine, 이하 나이트로사민) 등과 같은 산화부산물(oxidation byproducts)을 생성하는 것으로 알려져 있다. 브롬산염은 먹는물 수질기준에서 10 μg/L, 나이트로사민은 먹는물 수질감시항목 감시기준 NDMA 70 ng/L, NDEA 20 ng/L로 설정되어있는 독성물질이다. 브로민산염은 브로민화이온(Br^-)이 포함된 물에서 오존처리를 할 경우 발생하며 (von Gunten, 2003; von Sonntag and von Gunten, 2012),

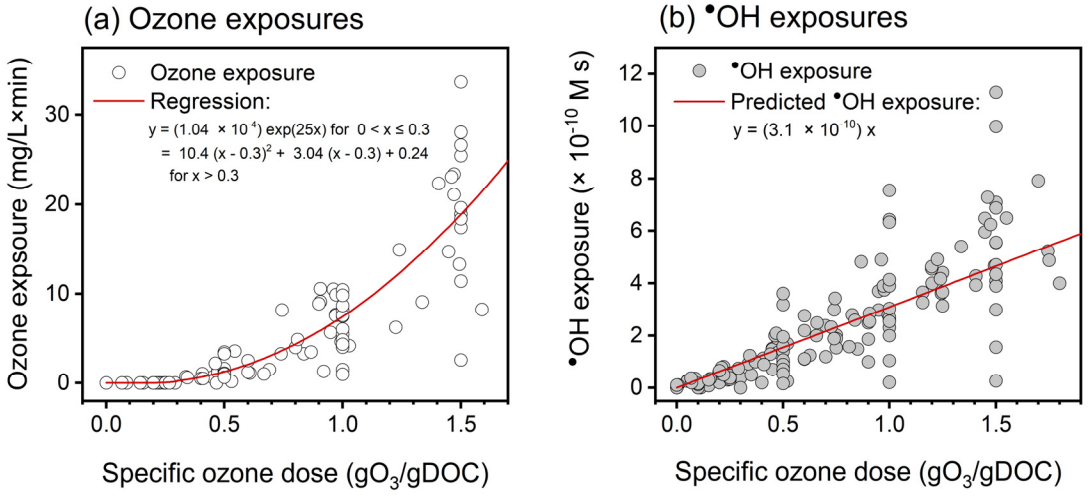

Fig. 3. (a) Ozone exposures and (b) hydroxyl radicals determined for various specific ozone doses (gO_3/gDOC*) in municipal wastewater effluent (※ Source: Lee and von Gunten, 2016). The red line in (a) indicates the fitting of data with empirical equations and the one in (b) represents the model prediction on hydroxyl radicals exposures calculated using the ozone exposures in (a). The detailed description on the regression and prediction model is provided in Lee and von Gunten (2012).

나이트로사민은 용존유기물이나 미량오염물질 등과 같은 아민기 전구체 물질의 오존처리로부터 발생한다 (Kosaka et al., 2014; Zimmermann et al., 2011). 또한, 오존 처리는 미량오염물질의 생물학적 활성 제거에는 효과적이지만 용존 유기물의 산화부산물(예, 알데히드) 생성으로 인해 일부 독성지표를 오히려 증가시키기도 하였다 (Magdeburg et al., 2014; Stalter et al., 2010a; Stalter et al., 2010b). 오존처리 후 발생하는 독성 산화부산물은 모래여과, 활성탄 등 후속 생물학적 여과공정을 통해 저감될 수 있다 (Chuang and Mtich, 2017; Magdeburg et al., 2014). 또한, 오존/과산화수소(peroxone) 공정으로 오존 단독공정보다 브로민산염 생성능을 낮추는 방안도 있다 (Lee et al., 2016; von Gunten, 2003).

오존은 효과적으로 미량오염물질을 제거하지만, 처리대상 원수의 성상(NO_2^-, Br^-, DOC 등)에 따라 처리효율이 영향을 받고 독성 소독부산물이 생성될 수 있기 때문에 오존 처리를 적용하려는 하수 2차 처리수 성상이 오존 처리에 적합한지 평가하는 과정이 필요하다. 스위스에서는 오존처리를 적용하고자 하는 하수에 대하여 1) 산화제 안정성, 2) 미량오염물질 제거율, 3) 독성 소독부산물(브롬산염, 나이트로사민) 생성, 4) 생태독성 변화, 5) 파일럿 테스트 단계로 구성된 적합성 평가과정을 제안하였고(Wildhaber et al., 2015), 적합성 평가 결과를 바탕으로 오존을 적용할 하수처리시설을 선정하고 있다. 그 결과, 0.4-0.6 gO_3/gDOC의 오존 농도와 모래여과 등의 생물학적 후처리의 조합이 미량오염물질 제거와 산화부산물, 생태독성 측면에서 적합성 평가를 통과하여 Neugut, Oberwynental, Bassersdorf, Werdholzli 하수처리장 등에서 오존을 이용한 강화된 하수처리시설을 선정 및 운영 중이다 (McArdell and Meier, 2019).

2.1.3 자외선(UV)기반 고도산화처리

자외선은 병원균에 대한 소독 효과가 뛰어나며 독성 부산물을 생성하지 않는 장점으로 수처리 분야에서 널리 사용되어 왔다. 수처리에서 사용되는 자외선 소독은 주로 280 nm 이하 파장대의 UV-C 영역에서 쓰이며 주로 사용되는 광원으로는 253.7 nm의 단파장 저압 수은 램프(Low-pressure mercury UV lamp, LPUV), 200 nm 이상의 연속파장에서 빛을 방출하는 중압 램프(Medium-pressure mercury UV lamp, MPUV), 비교적 최근에 개발된 LED 램프 등이 있다. 본 논의에서는 현재 상용화되어 가장 일반적으로 사용되는 저압 램프 기준으로 서술한다. 자외선 기반 고도산화처리는 대상수에 과산화수소(H_2O_2), 염소(HOCl), $S_2O_8^{2-}$ 등의 촉진물질(promoter)을 첨가하고 자외선에 노출시켜 반응성이 높은 라디칼을 발생시키는 방식으로 이뤄진다. 이 중 과산화수소를 촉진 물질로 쓰는 자외선/과산화수소(UV/H_2O_2)가 현재 가장 많이 사용되고 있다.

UV/H_2O_2 공정에서 미량오염물질 제거는 1) 자외선에 의한 제거와 2) 수산화라디칼에 의한 제거의 두 가지 기작으로 주로 이루어진다. 자외선에 의한 제거는 미량오염물질이 253.7 nm에서 자외선을 흡광하고, 화학적으로 들뜬 상태의 미량오염물질이 고(高)에너지 준위에서 화학적 변화를 거치며 진행된다. 수산화라디칼에 의한 제거는 자외선을 흡수한 과산화수소가 수산화라디칼로 분해되어 일어난다. UV/H_2O_2에서 자외선에 의한 제거는 화합물의 흡광 파장대가 UV-C 영역에 걸쳐 있는 일부 방향족 화합물에서 잘 일어나며, 빛을 흡수하지 못하는 화합물들의 제거는 수산화라디칼에 의존하게 된다. 253.7 nm 파장대에서 과산화수소의 몰흡광계수는 18.6 M^{-1} cm^{-1} 정도로 그리 높지 않기 때문에, 충분한 수산화라디칼 발생을 위해 5–20 mg/L 정도의 비교적 고농도의 과산화수소가 주입되고, UV 조사 후에도 80% 이상의 과산화수소가 잔류하여 제거가 필요하다는 점을 고려해야 한다 (Miklos et al., 2018a). 또한, 과산화수소 주입과는 별도로, 요구되는 UV 조사량이 보통 500 mJ/cm^2 이상으로 이는 UV 소독공정에서 요구하는 조사량 40 mJ/cm^2 보다 10배 이상 높다는 것이 특징이다. 따라서 UV/H_2O_2 공정을 운영하기 위한 에너지 요구량은 경쟁 기술인 오존보다 보통 높은 편이다 (Miklos et al., 2018a). 미량오염물질 제거 관점에서 UV/H_2O_2의 효율은 처리수의 UV-C (253.7 nm) 파장대의 흡광도와 수산화라디칼을 소모하는 물질(DOC, HCO_3^-, NO_2^-, Br^- 등)의 종류와 양에 영향을 받는다.

UV/H_2O_2 공정의 경우 수산화라디칼의 생성 측면에서 에너지 소모율이 높으나 브롬산염과 할로겐 계열 부산물을 거의 생성하지 않는 장점이 있다 (Shah et al., 2011; von Gunte and Oliveras, 1998). 또한, UV/H_2O_2는 나이트로사민 화합물 중 대표적인 물질인 NDMA를 분해하는 데 효과적으로 알려져 있다. NDMA는 오존 (k_{O3} = 0.052 M^{-1} s^{-1}, Lee et al., 2007) 및 수산화라디칼

($k_{\bullet OH}$ = 3.8 × 10^8 M^{-1} s^{-1}, Wols and Hofman-Caris, 2012) 반응성이 낮아서 산화로 인한 제거가 어렵지만, UV 광분해로 잘 제거된다 (Mitch et al., 2003; Sharpless and Linden, 2003; Stefan and Bolton, 2002). 소독부산물을 거의 생성하지 않는 장점은 특히 253.7 nm 파장대를 이용하는 저압램프(Low pressure UV, LPUV)에서도 두드러진다. 한편, 최근에는 질산염(NO_3^-)이 풍부한 물에서 질소계 독성 소독부산물의 발생이 확인되었다. 중압 램프(Medium pressure UV, MPUV)를 이용한 MPUV/H_2O_2 공정에서는 수계 내 NO_3^-가 풍부할 경우 NO_3^-의 광분해 부산물인 반응성 질소종(reactive nitrogen species) 과산화질산염(peroxynitrite, $ONOO^-$)이 용존유기물과 반응하여 질소계 산화부산물을 형성하는데, 이들은 돌연변이 유발성(mutagenic) 및 유전독성(genotoxic)을 띠는 것으로 알려졌다 (Hofman-Caris et al., 2015; Kolkman et al., 2015; Martjin et al., 2014; Martjin et al., 2015).

UV/H_2O_2를 이용하여 하수처리수 내 미량오염물질을 처리하는 연구는 실험실 규모(Kim et al., 2009; Lee et al., 2016; Rosario-Ortiz et al., 2010; Yu et al., 2015), 파일럿 규모 연구(Audenaert et al., 2011; Cédat et al., 2016; Köhler et al., 2012; Miklos et al., 2018a)에서 주로 진행되어 왔다. 일반적으로 하수처리수의 미량오염물질 제거목적으로 UV/H_2O_2를 사용하면 하수의 높은 UV 흡수율과 높은 수산화라디칼 소모율 때문에 처리효율이 비교적 낮다. 그러나 먹는물 재이용에서는 오존 등 다른 고도산화처리 기술에 비해 소독부산물 생성 우려가 낮은 점 때문에 UV/H_2O_2 처리가 이용되고 있으며, 그 적용 지점도 역삼투 처리를 거친 유기물 농도가 1 mg/L 이하인 물에 대해 잔류된 미량오염물질 제거 목적으로 적용되고 있다.

2.2 흡착기반 수처리 기술

2.2.1 활성탄 흡착공정

일반적으로 흡착공정은 다공성 흡착제인 활성탄을 이용하여 수중 오염물질들을 표면에 흡착시키는 물리/화학적 수처리 기술을 일컫는다. 수중에 용해된 오염물질은 활성탄 표면으로 상을 이전하는데, 이때 열역학적 에너지 차이를 기준으로 물리적 흡착(physical adsorption)과 화학적 흡착(chemisorption)으로 분류된다 (Worch, 2012). 이 중 물리적 흡착은 수처리에서 오염물질을 제거하는 가장 일반적인 제거 기작으로, 1) 쿨롱 상호작용(coulombic interaction); 2) 수소 결합; 3) π-π 결합; 4) 이중 극자간 상호작용(dipole interactions); 5) 소수성 결합 등 다양하게 분류된다 (Tong et al., 2019). Fig. 2에는 물리·화학적 흡착 분류 및 간단한 메커니즘을 요약하여 나타내었다.

오염물질의 흡착은 일반적으로 흡착 등온식(adsorption isotherm)을 통해 설명된다. 흡착 등온식은 일정한 온도 조건에서 흡착이 평형에 도달했을 때 활성탄에 흡착된 오염물질의 양(q)을 용매에 잔존하는 오염물질의 양(c)과의 관계로 나타내어지며, 이는 활성탄의 성상과 흡착공정을 평가하는 중요한 기본 정보이다. 일반적으로 사용되는 흡착 등온식은 Langmuir, Freundlich, Toth, Temkin 등이 있으며, 수처리 분야에서는 Freundlich 흡착 등온식이 널리 사용되고 있다 (Worch, 2012). Freundlich 흡착 등온식은 Eq. (2)와 같이 표현되며, 흡착의 강도를 나타내는 흡착 상수 K [(nmol/mg)(L/nmol)$^{1/n}$]와 활성탄 표면 에너지의 이질성을 나타내는 흡착 지수 1/n은 매개변수로써 산정된다. 비록 Freundlich 흡착 등온식은 경험적으로 유도되지만, Langmuir 등온식에서 보였던 단일층 흡착과 활성탄 표면 에너지의 균일성을 보완하여 수중의 오염물질 흡착을 잘 모사하여 수처리에서 표준 방정식으로 활용된다 (Worch, 2012).

$$q = KC^{1/n} \tag{2}$$

2.2.2 활성탄 특성

흡착은 표면 반응공정으로 활성탄 표면 특성에 의해 영향을 받는다. 활성탄의 표면 특성은 활성탄 원재료와 활성화 방법에 따라 다르게 나타난다. 입상 또는 분말 형태의 활성탄은 일반적으로 역청질(bituminous), 갈탄(lignite), 토탄(peat), 코코넛 껍질(coconut shell), 나무(wood) 등의 원재료를 탄화(carbonization) 하여 graphite 형태로 변형시킨 후 열적 또는 화학적 활성화(activation) 단계를 통해 미세기공을 형성하고 비표면적을 확장시킨다 (Knappe, 2006). 이렇게 제조된 다공성 활성탄은 일반적으로 넓은 비표면적(800-1500 m^2/g), 높은 기공 체적 등 수처리에 적절한 기공 구조를 가진다. 여기서 기공은 국제순수·응용화학연합(international union of pure and applied chemistry, IUPAC)의 기준에 따라 직경 2 nm 이하를 미세기공(micropore), 2 nm에서 50 nm까지를 중간세공(mesopore), 50 nm 이상을 거대기

공(macropore)으로 분류하며, 일반적으로 활성탄의 미세기공의 체적이 높을수록 우수한 미량오염물질 제거율을 보인다 (Crittenden et al., 2012). 이는 기공이 작아질수록 활성탄 표면과 오염물질간의 접촉점이 증가하여 흡착력이 증가하고, 미세기공의 증가는 비표면적을 증가시켜 미량오염물질이 흡착할 수 있는 구역을 증가시키기 때문이다 (Knappe, 2006).

이런 활성탄의 물리적 특성 외에도 재료 및 활성화 방법에 따라 표면 전하, 원자 비율, 표면 작용기 등 다양한 화학적 특성이 존재한다. 활성탄의 표면 전하(surface charge)는 쿨롱 인력에 의해 흡착되는 이온 분자에 대해 중요한 영향을 미친다. 한편, H/C 또는 O/C와 같은 원자 비율은 활성탄의 방향성(aromaticity)과 극성(polarity)을 나타내는 지표로 사용된다. 특히, 높은 O/C 비율을 보이는 활성탄은 극성 또는 이온화 물질에 대해 높은 친화성을 보였지만 소수성 물질에 대해 낮은 제거율을 나타내었다 (Kang and Xing, 2005). 최근 기계학습(machine learning)을 통해 미량오염물질 흡착에 영향을 미치는 활성탄의 주요 특성을 분석한 결과, 비표면적과 기공 체적과 같은 물리적 특성이 주요한 영향을 미친다고 보고되었다 (Sigmund et al., 2020; Zhang et al., 2020).

2.2.3 활성탄 흡착에 미치는 수질 영향 인자

본 장에서는 하수 처리수 내 유기물질, pH, 온도 등 다양한 수질 인자가 활성탄을 이용한 미량오염물질 흡착공정에 미치는 영향을 소개한다. 활성탄의 주입량, 접촉시간 등 공정 운영인자에 대한 영향은 다음 장에서 활성탄의 제형(분말/입상)에 따라 후술하였다.

활성탄을 이용한 흡착공정의 기본적인 원리는 용액 속의 미량오염물질을 활성탄 표면으로 이전하는 것이다. 그러나 정수처리 또는 하수처리를 위해 이용되는 흡착공정에서는 미량오염물질뿐만 아니라 수중에 있는 유기물질도 함께 흡착된다. 특히, 하수처리시설에서 활성탄 흡착공정은 2차 침전지 후단에 위치하는데, 이때 방류수 유기물질(effluent organic matter, EfOM)은 대상 미량오염물질과 경쟁흡착을 한다. 방류수 유기물질과 미량오염물질은 크게 다음과 같이 2가지 경로로 경쟁흡착을 한다: (1) 활성탄의 미세기공 내 흡착 구역에 대해 저분자 유기물질과 미량오염물질간의 직접적인 경쟁; (2) 고분자 유기물질이 활성탄에 흡착되어 미세기공의 기공막힘을 유발하여 간접적으로 미량오염물질의 흡착 방해 (Rizzo et al., 2019). 미량오염물질 제거를 위한 활성탄 주입 시 하수 내 유기물질의 농도를 고려하며 일반적으로 2~4 mgPAC/mgDOC를 주입하였을 때 60~80%의 미량오염물질 제거율을 보였다 (Zietzschmann et al., 2016). 다양한 유기물 성상이 함유된 하수에서 미량오염물질과 경쟁흡착을 비교한 연구에 따르면, 방류수 유기물 중 미량오염물질과 비슷한 크기의 저분자 유기물(low molecular weight organic compounds, LMW)이 미량오염물질과 직접적으로 경쟁하는 것으로 나타났다 (Zietzschmann et al., 2014).

용액의 pH 또한 이온화된 화합물의 흡착을 제어하는 중요한 요소로 알려져 있다. 먼저, 활성탄의 외부 표면에 산성 및 염기성 작용기가 존재하여 표면 전하를 띄게 되는데, 이때 용액의 pH와 영전하점(point of zero charge, pH_{pzc})을 기준으로 활성탄의 표면 전하를 결정할 수 있다. 일반적으로, 목재 계열의 활성탄은 pH_{pzc}가 3.5~5.4 범위로 산성의 특성을 보이며, 석탄계 활성탄은 pH_{pzc}가 9.0~9.5 범위로 염기성의 특성을 보였다 (Karanfil and Kilduff, 1999). 반면에 용액의 pH는 미량오염물질의 이온화에도 영향을 미친다. 용액의 pH 조건의 영향으로 이온화된 화합물과 활성탄 표면 전하의 정전기적 인력/척력에 따라 흡착능이 달라진다. 한 연구에서는 중성 pH(pH=7.8)에서 극성을 띄는 약산성과 약염기성 화합물인 5-fluorouracil과 cytarabine을 대상으로 pH 조건에 따라 활성탄에 흡착되는 정도를 조사하였다 (Kovalova et al., 2013). 해당 실험에서는 pH 6.2, 7.8, 9.6의 조건에서 실험하였으며, 사용된 활성탄은 HOK super의 석탄계 물질을 사용하며 pH_{pzc}가 10으로 모든 실험조건에서 활성탄은 양의 표면 전하를 보였다. Cytarabine 역시 모든 pH 조건에서 중성 형태로 존재하며 pH 조건별 흡착능의 차이를 보이지 않았다. 반면, 5-fluorouracil의 경우 pH 9.6에서 pH 6.2와 7.8보다 낮은 흡착성능을 보였다. pH 9.6에서 5-fluorouracil은 음으로 분화된 종의 비율이 높아졌으며, 활성탄 표면은 양의 전하를 띈 작용기의 농도가 감소하였다. 하지만, 여전히 활성탄의 표면 전하는 양의 전하를 띄며 정전기적 척력에 의한 흡착능 감소가 주요 기작이 아니었으며, pH 증가에 따라 수용성 음이온 형태로 존재하는 5-fluorouracil의 높은 수용해도에 기인하여 흡착 용량이 저해되기도 하였다 (Kovalova et al., 2013).

용액 내 이온 강도(ionic strength) 또한 활성탄 흡착에 영향을 주는 것으로 알려져 있는데, 한 실험에서는 5

mM과 100 mM의 인산 완충용액(phosphate buffer) 내에서 활성탄 주입량 별 흡착 용량을 비교하였다 (Kovalova et al., 2013). 5-fluorouracil는 pH 7.8 조건에서 이온 강도가 증가함에 따라 흡착 용량이 감소되는 것을 확인하였으며, 이는 완충용액 내 성분과의 경쟁 또는 활성탄과 5-fluorouracil 사이의 정전기적 상호작용을 차단함으로써 흡착성능을 감소시킨다고 보고되었다.

기본적으로 수처리에서 주요한 흡착 기작인 물리적 흡착은 발열 흡착 과정(exothermic process)으로, 용액의 온도 조건 또한 미량오염물질의 흡착에 영향을 준다 (Worch, 2012). 한 연구에서는 4°C와 20°C의 온도조건에서 미량오염물질의 제거율을 비교한 결과, 낮은 온도에서 제거율이 높은 것으로 확인되었다 (Kovalova et al., 2013). 반면, 다른 연구에서는 친수성과 소수성 화합물을 대상으로 5°C와 20°C의 온도 조건에서 미량오염물질의 제거율을 비교한 결과, 낮은 온도 조건에서 모든 조사대상 미량오염물질의 흡착이 감소되었다 (Nam et al., 2014). 특히, 소수성 화합물은 친수성 화합물 대비 온도의 영향을 크게 받았는데, 낮은 수온은 소수성 화합물의 활성탄 기공으로의 확산을 줄이고 접촉 빈도를 낮춤으로써 흡착성능을 낮춘다고 보고되었다 (Nam et al., 2014). 따라서, 수온이 미량오염물질의 흡착에 미치는 영향에 대해 추가적인 연구가 필요하지만, 생물학적 처리공정을 사용하는 하수 유출수의 경우 최저 수온이 10도 내외로 유지되어 대부분의 경우 온도 영향이 크지 않을 것으로 사료된다.

한편, 일반적으로 낮은 pH 조건에서 아민(amine)과 아질산성염(nitrite)은 니트르소화(nitrosation) 반응을 통해 발암물질인 나이트로사민(N-nitrosamine)을 생성한다 (Padhye et al., 2011). 그러나 일부 문헌에서 하수 처리수 내 아질산성 염의 유무와 상관없이 활성탄 흡착공정에서 나이트로사민이 발생하는 것을 확인하였다 (Padhye et al., 2010). 이는 활성탄이 촉매로 작용하여 산소와 질소 분자의 활성화를 통해 비대칭 디메틸히드라진(unsymmetrical dimethylhydrazine, UDMH)과 같은 2차 아민을 N-니트로소디메틸아민(N-nitrosodimethylamine, NDMA)으로 산화시켰기 때문으로 보고되었다 (Padhye et al., 2010). 하지만 일반적으로 2차 처리수 내에는 낮은 농도의 아민이 존재하며 활성탄 흡착공정의 접촉시간이 다소 짧은 것을 고려하였을 때 수처리 내 활성탄 흡착공정 중에서 발생하는 나이트로사민의 생성 빈도는 현저히 낮을 것으로 보인다 (Padhye et al., 2010).

2.2.4 분말활성탄 (PAC) 활용 기술

분말활성탄은 직경이 0.2 mm 이하의 활성탄을 일컬으며, 일반적으로 5~50 μm 크기의 활성탄이 대표적이다 (Kosek et al., 2020). 입자 크기가 작은 분말활성탄은 입상활성탄보다 비표면적이 상대적으로 크기 때문에 미량오염물질 제거에 더 효율적이며, 공정 운전 측면에서도 다양한 지점에 활성탄 투여가 가능하여 운전의 유연성이 있다 (Altmann et al., 2014). 분말활성탄의 투여 위치에 따른 미량오염물질 제거율을 비교한 Streicher의 연구에 따르면, 하수 성상별 용존 유기물의 평균 농도는 유입수, 혐기조, 무산소조, 호기조, 하수처리수에서 각각 76.2 mg/L, 25.4 mg/L, 12.5 mg/L, 12.2 mg/L, 10.8 mg/L로 각 용존 유기물 농도를 고려한 동일한 활성탄 주입조건(gPAC/gDOC)에서 미량오염물질 제거율이 유사하게 나타났다 (Streicher et al., 2016). 다만, 유입수 내 용존 유기물의 농도가 높아 투여하는 활성탄의 농도가 높아지는 문제점을 제시하였으며, 2차 침전지 유출수 지점에 폐분말활성탄을 회수할 수 있는 별도의 침전조가 필요하다는 문제가 있었다. 따라서, 활성탄 투입지점으로 생물반응조 내 무산소조가 가장 적절하다고 제안하였다. 그러나 생물반응조 내에 활성탄을 투여하는 것은 슬러지 소화(sludge digestion)에 문제를 일으킬 수 있으며, 폐슬러지를 퇴비화에 사용할 수 없다는 단점도 있어 일반적으로는 활성탄을 2차 침전지 방류수에 투여한다 (Rizzo et al., 2019). 전형적인 분말활성탄 반응조는 독립된 접촉 반응조와 폐분말활성탄을 회수하기 위한 침전조로 구성되어 있으며, 일반적으로 응집/침전공정과 함께 이용된다 (Rizzo et al., 2019).

분말활성탄 투여량은 미량오염물질 목표 제거율과 하수 내 잔류 유기물 농도에 따라 달라지며, 파일럿 또는 실 규모에서 2차 침전지 방류수를 대상으로 약 5~30 mgPAC/L의 농도로 투여하였다 (Krahnstover and Wintgens, 2018). 접촉조에는 분말활성탄과 함께 응집제도 투여하는데, 대부분의 경우 응집제 투여량은 분말활성탄의 농도를 고려하여 0.1~0.4 mgMetal/mgPAC의 범위로 주입하였다 (Margot et al., 2013). 한편, 응집제는 분말활성탄과 동시에 투여하여도 미량오염물질 처리에 영향을 주지 않는다고 보고되었으며 접촉조에 함께 투여하는 것이 긴 접촉시간을 보장하여 효율적인 것으로 보고된다 (Altmann et al., 2015). 또한, 효과적인 미량오염물질 제거를 위해서는 충분한 접촉

시간이 요구되며 일부 문헌에서는 5~15분의 접촉시간으로 높은 처리효율을 보인다고 보고하였지만 (Hu et al., 2016; Mailer et al., 2018), 대부분의 실 공정에서는 30분 이상의 접촉시간을 가진다 (Metzger et al., 2015). 하수처리시설에서 미량오염물질 제거를 위한 일반적인 분말활성탄 흡착공정의 설계 및 운영 조건을 Table 1에 나타내었다.

폐활성탄은 일반적으로 탈수, 건조 과정을 거쳐 최종적으로 소각되어 오염물질이 다른 환경으로 확산되는 것을 방지하고 있다 (Kosek et al., 2020). 그러나, 분말활성탄은 입상활성탄과 다르게 회수 및 재생에 한계를 보여 분말활성탄의 효율적인 사용이 중요하다. 일부 연구에서는 폐활성탄을 접촉조 또는 생물반응조로 재순환하여 효율을 극대화하였으며, 재순환 시 미량오염물질 제거율이 증가하였다 (Boehler et al., 2012). 다른 연구에서는 분말활성탄을 다단 접촉반응조에 연속적으로 재사용함으로써 투여하는 분말활성탄 용량을 보다 효율적으로 활용하여 높은 미량오염물질 제거율을 달성하였다 (Zietzschmann et al., 2015). 일부 파일럿 규모의 연구에서는 분말활성탄의 접촉효율 및 회수율 증대를 위해 SAUR사의 CarboPlus 상향류 접촉 반응조를 이용하여 접촉조와 침전조를 일원화하였다 (Mailer et al., 2015). 사용된 상향류 접촉 반응조는 10 mgPAC/L의 농도로 분말활성탄을 주입하였을 때, 미량오염물질이 평균 72-80%가 저감되었다. 최근에는 효과적인 분말활성탄 분리를 목적으로 활성탄 흡착공정 후단에 한외여과(ultrafiltration)나 부상공정(flotation) 등 다양한 기술들이 고려되고 있으나 여전히 연구단계에 있다 (Krahnstover et al., 2018).

2.2.5 입상활성탄 (GAC) 활용 기술

입상활성탄은 직경이 1.2~1.6 mm 범위의 활성탄을 일컫는다 (Kosek et al., 2020). 입상활성탄을 이용한 흡착공정은 적용성이 높고 운전과 유지보수가 용이하여 정수처리 또는 산업폐수 처리시설에서 널리 이용되고 있다 (Krahnstover et al., 2018). 입상활성탄은 대부분 고정층 반응기(fixed-bed reactor) 형태로 적용되며, 목적에 따라 이중매체여과(dual-media filtration)로 상부층을 다른 흡착제로 대체하여 운전되기도 한다. 입상활성탄을 이용한 고정층 반응기는 (1) 중력식 공급 접촉조(gravity feed contactor); (2) 압력 접촉조(pressure contactor); (3) 상향류 접촉 반응조(upflow fludized-bed contactor)로 나누어진다 (Crittenden et al., 2012). 일반적으로 고정층 반응조는 중력식 공급 접촉조로 운영되며 하수가 상부에 유입되어 하향류로 흐르며 상부의 활성탄부터 포화되어 파과에 미칠 때까지 운전된다. 대부분의 실 공정에서 고정층 반응조는 여러 반응조가 병렬로 운전되며 일부 반응기에서 파과 후 오염된 배출수는 효율적으로 처리된 배출수와 혼합되어 후단 공정으로 이송된다 (Krahnstover et al., 2018). 일부에서는 고정층 반응조를 연속적으로 설치하여 오염물질과 활성탄과의 접촉을 극대화시켰다 (Krahnstover et al., 2018).

입상활성탄 흡착공정에서 가장 중요한 운전 인자는 반응기의 직경과 수리학적 표면부하율과 관련된 공탑체류시간(empty bed contact time, EBCT)이다. 공탑 체류시간은 활성탄이 차지하는 부피를 유량으로 나눈 값으로, 미량오염물질 제거를 위해 일반적으로 5~40분으로 운전된다. 더불어, 표면유속(superficial flow)은 유량을 유속방향의 반응조 단면으로 나눈 값으로, 일반적으로 5~15 m/h의 속도로 운전된다 (Crittenden et al., 2012). 입상활성탄의 크기 특성 또한 오염물질 처리효율에 영향을 미친다. 만약 입상활성탄의 크기가 너무 조대하면 미량오염물질의 파과점을 앞당기며, 반대로 너무 미세하면 수두 손실을 일으켜 잦은 역세척(backwashing)이 필요하다 (Krahnstover et al., 2018). 한편, 입상활성탄 흡착공정의 파과곡선을 나타낼 때, 절대적 운전 시간을 사용하는 것이 아니라 bed volume (BV)을 이용하여 나타낸다. BV (m^3_{water}/m^3_{GAC})은 운전 시간동안 처리된 유량을 입상활성탄 부피로 나눈 값으로, 사용된 입상활성탄의 부피 및 선속도가 다른 공정이더라도 직접적으로 BV를 이용하여 파과곡선을 비교할 수 있다. 스위스의 물 보호법에 따라 미량오염물질 처리를 위한 BV는 20% (C/C_0=0.2)를 일반적인 파과점으로 사용하고 있으며, 유기물 처리를 위한 BV는 80% (C/C_0=0.8)을 기준으로 파과점을 설정하고 있다 (Benstoem et al., 2017). 다양한 파일럿 규모와 실 공정의 입상활성탄 흡착공정을 비교한 연구에서는 DOC, carbamazepine(CBZ), diclofenac(DCF), sulfamethoxazole(SMX)의 흡착처리시 파과에 도달하는 BV을 비교하였다 (Benstoem et al., 2017). DOC-BV 80%는 2,000~28,000 BV의 범위를 보였으며, CBZ-BV 20%, DCF-BV 20%는 각각 2,900~24,000 BV와 1,600~20,000 BV로 나타나 DOC와 유사한 범위를 보

였다. 이는 일반적으로 DOC가 20% 정도 처리되는 파과지점에서 CBZ와 DCF와 같은 흡착성이 강한 미량오염물질은 여전히 80%의 제거율을 보였다. 반면, SMX-BV 20%는 600~9,100 BV의 범위를 보이며 낮은 흡착성을 보였다. 하수처리시설에서 미량오염물질 제거를 위한 일반적인 입상활성탄 흡착공정의 설계 및 운영 조건을 Table 1에 나타내었다.

하수 내 잔존하는 유기물은 미량오염물질과의 경쟁흡착을 유발하여 입상활성탄을 이용한 고정층 반응조의 효율을 떨어뜨린다. 또한, 고분자 유기물이 많이 함유된 하수는 입상활성탄의 기공을 막으며 효율을 떨어뜨린다. 만약 고정층 반응조 유입수 내 부유 고형물(suspended solids, SS)의 농도가 10 mg/L 이상이라면, 반응조로 유입되지 않도록 우회(bypass)시켜 처리하여야 한다 (Mulder et al., 2015). 고형물로 인한 기공막힘(pore blocking)을 방지하기 위하여 모래여과(sand filtration)와 같은 전처리 공정과 결합하여 운영할 수도 있다. 또한, 반응조의 유기물 제거와 입상활성탄의 기공 막힘을 방지하기 위해 최종 방류수를 이용하여 역세척을 주기적으로 진행하며, 만약 물을 이용한 역세척을 진행하였음에도 불구하고 파과현상 및 수두손실이 발생하면 압축 공기를 이용하여 역세척을 진행하기도 한다.

일반적으로 파과점에 도달한 입상활성탄은 일부 회수되며 동일한 양만큼 신탄 또는 재생탄으로 보충된다 (Kosek et al., 2020). 입상활성탄은 폐활성탄의 회수가 용이하며 열처리를 통한 재생이 가능하다는 점에서 분말활성탄보다 높은 경쟁력을 갖는다 (Kosek et al., 2020). 재생과정을 통해 활성탄에 흡착된 유기성 오염물질은 휘발 또는 분해되며 추가적인 오염물질의 확산을 방지한다. 재생된 입상활성탄은 열처리 과정을 통해 흡착능을 회복하지만, 기공이 확장되고 비표면적이 감소하는 부작용으로 신탄 대비 낮은 효율을 보인다 (Son et al., 2021). 더불어 열처리 과정 중 전체 활성탄 질량의 약 10%가 소실되며 재생 횟수에 제한을 보였다 (Mulder et al., 2015). 또한, 재생을 위한 열처리는 에너지 소모가 심한 공정이며 높은 활성탄 재생 비용을 발생시킨다.

반면, 파과에 도달한 입상활성탄은 초기의 흡착능을 잃게 되지만, 활성탄을 지지체로 이용한 다양한 미생물이 자연적으로 군집을 형성하여 생물막을 형성하며 지속적으로 오염물질에 대한 제거능을 유지하였다 (Son et al., 2009). 이런 생물학적 활성을 이용한 오염물질 처리는 생물활성탄 공정(biological activated carbon, BAC)으로 명명되며 유기물, 소독부산물 제거 등을 목적으로 정수처리 공정에서 사용되어 왔다 (Son et al., 2009). 최근 연구에서는 하수처리시설에서 생물활성탄 공정을 후처리로 이용할 경우 유기물 저감 측면에서 입상활성탄의 수명을 25~42%까지 연장할 수 있다고 보고되었으나, primidone(PMD)와 CBZ 같은 생물학적 난분해성 물질에 대한 파과시점은 각각 5,500 BV와 17,000 BV의 낮은 처리효율을 보였다 (Fundneider et al., 2020). 따라서, 많은 연구들에서 오존 처리공정과 생물활성탄 공정(O_3/BAC)을 결합하여 사용하는 방류수 강화처리 공정이 고려되고 있다 (Bourgin et al., 2018; Chuang and Mitch, 2017). 하수처리공정 내 2차 처리수를 대상으로 O_3/BAC 공정이 적용된 경우 조사된 15 종의 미량오염물질 중 13종에 대해 80% 이상의 처리효율을 보였으며, 32%의 유기물 처리효율을 보였다 (Chen et al., 2017). 또한, O_3/BAC 공정은 오존 처리 공정에서 발생하는 trihalomethanes(THM), haloacetic acids(HAAs), bromate(BrO_3^-)와 같은 소독부산물 처리에 효과적이었으며 나이트로사민류 처리에도 효과를 보였으나 일부 NDMA에 대해서는 방류기준 (< 10 ng/L, California Notification Level)을 만족하기 위해 처리효율을 높이는 추가적인 연구가 진행되고 있다 (Chuang and Mitch, 2017).

Table 1. General design criteria for removal of micropollutants by activated carbon units (※ Source: Mulder et al., 2015)

Subject	Value	Unit
PAC		
Dosage	0.7-1.4	gPAC/gDOC
	10-20	mgPAC/L
Coagulant dosage	4-6	mg/L
Hydraulic retention time	30-40	Minutes
Surface load settler	2	m/h
Power consumption	45	W/m^3
GAC		
Empty bed contact time	20-40	Minutes
Upflow velocity	6-10	m/h
Backwash water	5-15	% of incoming
Power consumption	40	W/m^3

3. 방류수 강화처리공정 비교 및 국내 적용성 평가

Table 2는 미량오염물질 제거 목적으로 파일럿 및 실 공정에 적용된 오존, UV/H_2O_2, 및 활성탄 흡착 방류수 강화처리 공정사례를 정리하여 나타내었다 (Bourgin et al., 2018; Miklos et al., 2018a; Schwaller et al., 2021). 조사된 미량오염물질은 총 5종의 의약물질을 대상으로 비교하였다. 각 고도처리공정에서의 미량오염물질 제거율은 일반적인 운전조건을 나타내는 문헌을 바탕으로 수집된 정보이며, 오존은 0.67 gO_3/gDOC의 농도로 주입하였으며, UV/H_2O_2는 800 mJ/cm^2의 자외선 조사량에 H_2O_2를 10 mg/L의 농도로 주입하였고, 분말활성탄은 3.8 gPAC/gDOC의 농도로 주입되었다. 실제 적용을 고려한 산화제 및 활성탄 주입조건에서 처리효율을 비교하면, 오존과 분말활성탄 공정은 조사된 모든 물질에 대해 상대적으로 높은 제거율을 보였다 (> 60 %). 반면, UV/H_2O_2 공정은 CBZ과 PMD에 대해 각각 56%, 42%로 다른 물질대비 낮은 처리효율을 보였다. 5가지 의약물질은 수산화라디칼에 대해 상대적으로 유사한 반응속도를 보였으나 ($6.3 \sim 8.2 \times 10^9$ $M^{-1}S^{-1}$), CBZ와 PMD는 직접 광분해 (direct phoyolysis) 속도상수가 각각 $0.178 \cdot 10^{-5}$ m^2/J와 $0.882 \cdot 10^{-5}$ m^2/J로 다른 물질대비 현저히 낮은 값을 보였으며 처리효율에도 차이를 나타냈다. 전반적으로, 3가지 고도처리공정은 조사된 미량오염물질을 대상으로 적합한 제거율을 보였으나, 부산물 생성, 생태독성 등 다양한 영향에 대한 평가를 고려한 종합적인 비교가 추가적으로 필요하다.

Table 3에는 오존, UV/H_2O_2, PAC, 및 GAC의 4가지 방류수 강화처리공정에 대해 경제적, 기술적 지표를 기준으로 비교 평가하여 제시하였다 (Bui et al., 2016; Kosek et al., 2020; Miklos et al., 2018a; Pesqueira et al., 2020). 조사된 방류수 강화처리 공정 중 UV/H_2O_2 공정은 운전에 필요한 에너지가 0.55~9 kWh/m^3으로 다른 공정들 대비 10~20배 이상의 에너지 소모량이 요구되었다. 오존처리 공정은 공정 운전에 필요한 에너지 소모량이 0.09~0.37 kWh/m^3으로 분말/입상활성탄 흡착공정(0.05~0.08 kWh/m^3) 대비 높은 에너지 소모량을 보였다. 반면, 각 공정에 필요한 산화제와 활성탄의 생산/유통에 필요한 에너지 소모량은 분말/입상활성탄이 0.36~0.72 kWh/m^3으로 오존처리 공정(0.03~0.09 kWh/m^3)대비 높은 에너지 소모량을 보였다. 전체적으로, 오존처리와 분말활성탄 공정은 유사한 수준의 운영비용을 보였으며, 입상활성탄은 주기적인 활성탄 교체 및 재생으로 인해 두 공정에 비하여 평균 25~45% 정도의 추가비용이 소요되었다. 입상활성탄은 단순한 공정 설계로 오존처리 공정과 분말활성탄 공정 대비 낮은 기술 설치비용을 보였으나, 동일한 처리효율 기준 분말활성탄 공정보다 많은 양의 활성탄 투여가 요구되었다. 이는 직경이 큰 입상활성탄은 동일한 체류시간에서 낮은 흡착속도를 보였으며, 일부 파과되지 않는 입상활성탄도 함께 정기적으로 교체되어 전체적으로 낮은 처리 효율을 보였다. 한편, 오존, UV/H_2O_2, PAC, 및 GAC의 4가지 방류수 강화처리공정은 Table 4와 같이 각기 다른 기술적 장·단점을 가져 대상 하수처리시설에 적합한 고도처리공정 적용이 고려되어야 한다. 먼저, 오존처리공정은 운영 비용이 가장 낮고 폐기물 발생이 없는 장점이 있으나, 유입되는 하수의 성상에 영향을 많이 받으며 부산물 생성에 대한 모니

Table 2. The removal efficiencies of micropollutants by advanced treatment processes in pilot- and full-scale wastewater treatment plants.

Compounds	Removal efficiencies of MPs by enhanced sewage effluent treatment technologies (%)		
	Ozonation	UV/H_2O_2	PAC
	0.67 gO_3/gDOC (43 min)	800 mJ/cm^2 + H_2O_2 10 mg/L	3.8 gPAC/gDOC
Benzotriazole	80	70	84
Carbamazepine	> 98	56	88
Diclofenac	> 99	> 99	74
Primidone	70	42	67
Sulfamethoxazole	> 97	86	60
Ref	Bourgin et al., 2018	Miklos et al., 2018a	Schwaller et al., 2021

Table 3. Overview of system costs and technical considerations of advanced treatment processes (※ Source: Miklos et al., 2018a; Kosek et al., 2020; Bui et al., 2016; Pesqueira et al., 2020)

Criteria	Ozonation	UV/H_2O_2	PAC	GAC
Primary energy demand (kWh/m^3)	0.09-0.37	0.55-9	0.05-0.08	0.04
Energy demand for production and transport (kWh/m^3)	0.03-0.09	Not available	0.36-0.72	0.36-0.72
CO2 emission (gCO_2/m^3)	60-130	Not available	150-240	250
Cost (€/m^3)	0.16-0.22	Not available	0.18-0.26	0.26-0.29
By-products	NDMA, bromates	None	None	None
Waste	None	None	Disposal of used PAC	Spent GAC
Ease of construction	Complicate system	Complicate system	Easy	Easy
Flexibility	Affected by matrix	Not valid for turbid	High	Moderate
Ease of operation	Professional	Professional	Simple	Simple
Maintenance requirements	Material from corrosion	UV lamp	Separation of PAC	Replacement of GAC

Table 4. Advantages and drawbacks for each advanced treatment processes (※ Source: Rizzo et al., 2019)

Advanced treatment	Advantages	Drawbacks	Recommendations
Ozonation	• High OMPs removal • Full scale evidence on practicability • Partial disinfection • Lower energy demand compared to UV/H_2O_2 and membranes	• Formation of by-products (NDMA, bromate) • Need for a subsequent biological treatment to remove organic by-products	• Toxicity test • NDMA and bromate should be monitored
UV/H_2O_2	• Moderate-good OMPs removal • Effective as disinfection process	• Formation of oxidation transformation products • No full-scale evidences on OMPs removal • Higher energy consumption	• Toxicity test
PAC	• High OMPs removal • Full scale evidence on practicability • Additional DOC removal • No formation of by-products	• PAC must be disposed • Post-treatment required to prevent discharge of PAC • Production of PAC needs high energy	• Test with different products/process configurations
GAC	• High OMPs removal • Full scale evidence on practicability • Additional DOC removal • No formation of by-products • GAC can be regenerated	• Production of GAC needs high energy • Still under investigation if more GAC is needed compared to PAC • Less flexible than PAC and O3	• Test with different products

터링이 요구된다. 반대로 분말활성탄 공정은 부산물이 생성되지 않고 공정의 유연성이 확보되지만, 분말활성탄 확보 및 폐활성탄의 분리와 폐기물의 발생 및 처리가 요구된다.

마지막으로, 국내 하수처리시설 현황을 바탕으로 언급된 오존처리 공정과 분말활성탄 흡착공정의 적용성에 대해 고찰·평가하였다. 일일 처리용량 500톤 이상의 하수처리시설 총 671개소 중 오존처리 공정을 운전 중인 시설은 17개소로 전체의 약 2.5%에 해당하였으며, 이들은 주로 소독, 색도, 유기물 제거 및 재이용 목적으로 오존처리 공정을 활용하고 있다 (MOE, 2019a). 염색 및 산업폐수는 일반적으로 유기물 부하

가 높고 반응성 염료가 다량 함유되어 고농도의 오존 주입량(18~24 mgO_3/L)이 요구되고 있다. 그러나 생활하수가 주 유입원인 대부분의 공공하수 처리시설은 2차 침전조 방류수 기준 DOC가 4~10 mg/L로 적절한 오존 주입량이 요구된다. 일례로 스위스에 위치한 실규모 하수처리시설을 대상으로 약 0.5 $gO_3/gDOC$로 오존을 주입할 경우 스위스 환경청에서 지정한 감시물질 12종에 대해 94% 이상의 제거율을 보였다 (Borugin et al., 2018). 이는 방류수의 DOC 농도 기준 약 2~5 mgO_3/L의 적절한 오존 주입량이 요구되었으며, 높은 미량오염물질 제거 성능을 확인하였다. 또한, 오존처리 공정에서 생성되는 부산물 중 하나인브로민산염(BrO_3)는 0.5 $gO_3/gDOC$ 조건에서 생성율이 1% 이하로 조사되었다 (Borugin et al., 2018). 이는 하수 유입수 내 브로민화 이온(Br^-)의 농도가 60~100 μg/L인 점을 감안할 때 0.6~1 μg/L 정도 생성될 것으로 예측되며 먹는물 수질기준(10 μg/L)보다 낮은 농도를 보였다. 또 다른 오존 부산물인 나이트로사민은 0.5 $gO_3/gDOC$ 조건에서 NDMA가 최대 30 ng/L 정도 발생하였으나, 이 또한 약 20배의 희석배수가 고려된 수계 농도를 감안하면 WHO와 독일 음용수 기준 이하로 생성되어 0.5 $gO_3/gDOC$ 정도의 오존 주입량은 전반적으로 부산물에 대한 우려가 높지 않았다 (Bourgin et al., 2018). 더불어 오존은 하수 방류수 수질 기준 지표 미생물종인 대장균(Escherichia coliform, E. coli), 분원성 대장균군(fecal coliform, FC), 총대장균군(total coliform, TC) 등에 대해 높은 소독력을 보여 현재 하수처리시설에서 운영하고 있는 UV 소독공정을 대체할 수 있을 것으로 사료된다. 다만, 소독공정으로서의 오존은 1) UV공정 대비 cryptosporidium에 대해 낮은 소독효과를 보이고, 2) 용존 유기물에 의해 빠르게 소모되어 후속되는 소독과정의 효과에 대한 한계를 보여 추가적인 연구와 개선방안이 요구된다.

한편 국내 하수처리시설 중 97.3%가 총인 처리시설을 운영 중이다. 이는 기존 응집/침전공정에 분말활성탄이 함께 투여되어 운전 가능한 장점을 보여 추가 설치비용을 절약할 수 있을 것으로 사료된다 (MOE, 2019b). 일례로 스위스 Lausanne에 위치한 하수처리시설은 인 처리를 목적으로 운전 중이던 응집/침전공정에 분말활성탄을 함께 투여하여 미량오염물질 처리 가능성을 평가하였다 (Margot et al., 2013). 해당 연구는 pilot 규모의 응집/흡착공정을 대상으로 10~20 mgPAC/L의 활성탄과 4~15 mg/L의 $FeCl_3$ 응집제를 투여한 결과, 총 58종의 소수성 미량오염물질을 대상으로 평균 80% 이상의 제거율을 달성하였다 (Margot et al., 2013). 이러한 분말활성탄을 이용한 방류수 강화처리공정은 대부분의 미량오염물질 제거에 효과적이며 문제시되는 부산물 생성에 대한 우려가 높지 않다는 장점이 있다. 반면 후속 공정에서 폐활성탄에 대한 적절한 회수가 이루어지지 않는다면, 수생태계에 독성을 미칠 가능성이 있다. 현재까지 조사된 연구에 의하면, 물벼룩을 대상으로 신탄과 미량오염물질이 흡착된 폐활성탄을 노출하여 독성을 평가한 결과, 21일 이상 노출시켰음에도 불구하고 뚜렷한 독성효과는 발견되지 않았다 (Woermann and Sures, 2020). 그러나 그 이상의 장기간 노출 및 침전물에 흡착된 활성탄의 영향에 대한 평가는 향후 추가 조사될 필요성이 있으며, 수생태계에 미치는 영향에 대한 평가는 향후 추가 조사될 필요성이 있으며, 이를 예방하기 위해 사전에 폐활성탄 회수를 위한 후속 공정이 요구된다 (Krahnstöver et al., 2018). 현재 국내 총인 처리시설에서는 후단 분리공정으로 여과(39%), 디스크필터(16%), 부상(25%), 침전(14%) 및 그 외(7%) 다양한 분리 공법이 적용되고 있다. 향후에는 기존에 운영중인 분리공정의 폐활성탄 분리와 회수에 대한 적합성 평가가 요구되며 한외여과와 같은 공정과의 결합을 통한 소독효과까지 고려될 수 있을 것으로 사료된다. 또한, 폐활성탄의 처분과 재생에 관한 추가적인 연구도 경제적 측면에서 연구될 필요성이 있다.

4. 요약 및 제언

방류수 강화처리공정은 미량오염물질에 의한 수질오염을 효과적으로 해결할 수 있는 기술로서, 국내·외적으로 지속적으로 연구되어 왔다. 특히 오존을 이용한 산화기반 공정과 분말활성탄을 이용한 흡착기반 공정은 미량오염물질을 효과적으로 처리하며 공정 운영 및 생산/유통에 필요한 에너지 소모량이 타 공정 대비 낮게 조사되어 일부 서유럽 국가의 하수처리시설에 도입되 그 활용 가능성이 입증되었다. 국내 하수처리시설 현황을 바탕으로 오존처리 공정과 분말활성탄 흡착공정의 적용성을 고찰한 결과, 오존처리공정은 운영 비용이 낮고 폐기물 발생이 없는 장점이 있으나 유입 하수의 성상에 영향을 받으며 부산물 생성

에 대한 모니터링이 요구되었다. 반면 분말활성탄 공정은 기존 총인 처리시설을 활용하여 기술 설치비용이 낮게 요구되며 부산물이 생성되지 않는 장점이 있으나 폐활성탄의 분리와 폐기물 처리에 대한 대책이 요구되었다. 이와 더불어 국내 방류수 강화처리공정 도입 시 규제 수질 기준과 기술 적절성에 대한 구체적인 논의가 필요하며, 이를 뒷받침하기 위한 연구와 조사가 필요하다. 따라서 국내 하·폐수처리시설 방류수에서 지속적인 미량오염물질 모니터링과 오존·활성탄 등의 강화처리에서 공정 운전조건에 따른 미량오염물질 제거율과 부산물 생성에 관한 기본 연구가 필요하며, 이를 바탕으로 현재 운영 중이거나 앞으로 도입될 방류수 강화처리공정의 미량오염물질 저감 전략이 수립될 수 있을 것이다. 또한, 하·폐수처리시설별로 도입될 강화처리기술에 대한 위해성 변화 평가가 포함된 적용성/적합성 평가가 시행되어야 하며, 이를 위한 평가 프로토콜의 정립이 필요하다.

사 사

본 결과물은 환경부의 재원으로 한국환경산업기술원의 상하수도 혁신 기술개발사업의 지원을 받아 연구되었습니다 (2019002710004).

References

Altmann, J., Ruhl, A.S., Zietzschmann, F. and Jekel, M. (2014). Direct comparison of ozonation and adsorption onto powdered activated carbon for micropollutant removal in advanced wastewater treatment, Water Res., 55, 185-193.

Altmann, J., Zietzschmann, F., Geiling, E.L., Ruhl, A.S., Sperlich, A. and Jekel, M. (2015). Impacts of coagulation on the adsorption of organic micropollutants onto powdered activated carbon in treated domestic wastewater, Chemosphere, 125, 198-204.

Audenaert, W.T.M., Vermeersch, Y., Van Hulle, S.W.H., Dejans, P., Dumoulin, A. and Nopens, I. (2011). Application of a mechanistic UV/hydrogen peroxide model at full-scale: Sensitivity analysis, calibration and performance evaluation, Chem. Eng. J., 171(1), 113-126.

Beltran, F.J. (2004). *Ozone Reaction Kinetics for Water and Wastewater Systems.* Lewis Publishers, Boca Raton, Fla.

Benstoem, F., Nahrstedt, A., Boehler, M., Knopp, G., Montag, D., Siegrist, H. and Pinnekamp, J. (2017). Performance of granular activated carbon to remove micropollutants from municipal wastewater—A meta-analysis of pilot- and large-scale studies, Chemosphere, 185, 105-118.

Boehler, M., Zwickenpflug, B., Hollender, J., Ternes, T., Joss, A. and Siegrist, H. (2012). Removal of micropollutants in municipal wastewater treatment plants by powder-activated carbon, Water Sci. Technol., 66(10), 2115-2121.

Bourgin, M., Beck, B., Boehler, M., Borowska, E., Fleiner, J., Salhi, E., Teichler, R., Von Gunten, U., Siegrist, H. and McArdell, C.S. (2018). Evaluation of a full-scale wastewater treatment plant upgraded with ozonation and biological post-treatments: Abatement of micropollutants, formation of transformation products and oxidation by-products, Water Res., 129, 486-498.

Brienza, M., Manasfi, R. and Chiron, S. (2019). Relevance of N-nitrosation reactions for secondary amines in nitrate-rich wastewater under UV-C treatment, Water Res., 162(2), 22-29.

Buffle, M. and Von Gunten, U. (2003). "The chlorine-ammonia process for enhanced bromate minimization", Proceedings of Water Quality Technology Conference, 2-6 Nov, 2003, Philadelphia, USA, American Water Works Association.

Buffle, M.O., Schumacher, J., Meylan, S., Jekel, M. and Von Gunten, U. (2006). Ozonation and advanced oxidation of wastewater: Effect of O3 dose, pH, DOM and HO.-scavengers on ozone decomposition and HO. generation, Ozone Sci. Eng., 28(4), 247-259.

Bui, X.T., Vo, T.P.T., Ngo, H.H., Guo, W.S. and Nguyen, T.T. (2016). Multicriteria assessment of advanced treatment technologies for micropollutants removal at large-scale applications, Sci. Total Environ., 563, 1050-1067.

Cédat, B., de Brauer, C., Métivier, H., Dumont, N. and Tutundjan, R. (2016). Are UV photolysis and UV/H_2O_2 process efficient to treat estrogens in waters? Chemical and biological assessment at pilot scale, Water Res., 100, 357-366.

Chen, Z., Li, M. and Wen, Q. (2017). Comprehensive evaluation of three sets of advanced wastewater treatment trains for treating secondary effluent: Organic micro-pollutants and bio-toxicity, Chemosphere, 189, 426-434.

Choi, S., Lee, Y., Kim, Y.M., Hong, S.W., Son, H. and Lee, Y. (2021). A review on status of organic micropollutants from sewage effluent and their management strategies, J. Korean Soc. Water Wastewater, 35(3), 205-225.

Chuang, Y.H. and Mitch, W.A. (2017). Effect of ozonation and biological activated carbon treatment of wastewater

effluents on formation of N-nitrosamines and halogenated disinfection byproducts, Environ. Sci. Technol., 51(4), 2329-2338.

Crittenden, J.C., Trussell, R.R., Hand, D.W., Howe, K.J. and Tchobanoglous, G. (2012). *MWH's Water Treatment: Principles and Design.* John Wiley & Sons.

Dodd, M.C., Kohler, H.P.E. and Von Gunten, U. (2009). Oxidation of antibacterial compounds by ozone and hydroxyl radical: elimination of biological activity during aqueous ozonation processes, Environ. Sci. Technol., 43(7), 2498-2504.

Eggen, R.I., Hollender, J., Joss, A., Schärer, M. and Stamm, C. (2014). Reducing the discharge of micropollutants in the aquatic environment: the benefits of upgrading wastewater treatment plants, Environ. Sci. Technol., 7683-7689.

Elovitz, M.S. and Von Gunten, U. (1999). Hydroxyl radical/ozone ratios during ozonation processes. I. The R(ct) concept, Ozone Sci. Eng., 21(3), 239-260.

Elovitz, M.S., von Gunten, U. and Kaiser, H.P. (2000). Hydroxyl Radical/Ozone Ratios During Ozonation Processes. II. The Effect of Temperature, pH, Alkalinity, and DOM Properties, Ozone Sci. Eng., 22(2), 123-150.

Environmental Protection Agency (EPA). (2006). National Primary Drinking Water Regulations: Long Term 2 Enhanced Surface Water Treatment Rule; Final Rule, Federal Register 40 CFR Parts 9, 141-142.

Fundneider, T., Alonso, V.A., Wick, A., Albrecht, D. and Lackner, S. (2020). Implications of biological activated carbon filters for micropollutant removal in wastewater treatment, Water Res., 189, 116588.

Hofman-Caris, R.C.H.M., Harmsen, D.J.H., Puijker, L., Baken, K.A., Wols, B.A. Beerendonk, E.F. and Keltjens, L.L.M. (2015). Influence of process conditions and water quality on the formation of mutagenic byproducts in UV/H_2O_2 processes, Water Res., 74, 191-202.

Hu, J., Aarts, A., Shang, R., Heijman, B. and Rietveld, L. (2016). Integrating powdered activated carbon into wastewater tertiary filter for micro-pollutant removal, J. Environ. Manage., 177, 45-52.

Hübner, U., Zucker, I. and Jekel, M. (2015) Options and limitations of hydrogen peroxide addition to enhance radical formation during ozonation of secondary effluents, J. Water Reuse Desal., 5(1), 8.

Jeong, D., Ham, S., Lee, W., Chung, H. and Kim, H. (2017). Study on occurrence and management of organic micropollutants in sewer systems, J. Korean Soc. Water Wastewater, 31(6), 551-566.

Kang, S. and Xing, B. (2005). Phenanthrene sorption to sequentially extracted soil humic acids and humins, Environ. Sci. Technol., 39(1), 134-140.

Karanfil, T. and Kilduff, J.E. (1999). Role of granular activated carbon surface chemistry on the adsorption of organic compounds. 1. Priority pollutants, Environ. Sci. Technol., 33(18), 3217-3224.

Keen, O.S. and Linden, K.G. (2013). Degradation of antibiotic activity during UV/H_2O_2 advanced oxidation and photolysis in wastewater effluent, Environ. Sci. Technol., 47(22), 13020-13030.

Kim, I., Yamashita, N. and Tanaka, H. (2009). Performance of UV and UV/H_2O_2 processes for the removal of pharmaceuticals detected in secondary effluent of a sewage treatment plant in Japan, J. Hazard. Mater., 166(2-3), 1134-1140.

Knappe, D.R.U. (2006). Surface chemistry effects in activated carbon adsorption of industrial pollutants, Interface Sci. Technol., V(10), 155-177.

Köhler, C., Venditti, S., Igos, E., Klepiszewski, K., Benetto, E. and Cornelissen, A. (2012). Elimination of pharmaceutical residues in biologically pre-treated hospital wastewater using advanced UV irradiation technology: A comparative assessment, J. Hazard. Mater., 239-240, 70-77.

Kolkman, A., Martijn, B.J., Vughs, D., Baken, K.A. and van Wezel, A.P. (2015). Tracing nitrogenous disinfection byproducts after medium pressure UV water treat- ment by stable isotope labeling and high resolution mass spectrometry, Environ. Sci. Technol., 49(7), 4458-4465.

Koppenol, W.H., Stanbury, D.M. and Bounds, P.L. (2010). Electrode potentials of partially reduced oxygen species, from dioxygen to water, Free Radical Biol. Med., 49, 317-322.

Kosaka, K., Asami, M., Ohkubo, K., Iwamoto, T., Tanaka, Y., Koshino, H., Echigo, S. and Akiba, M. (2014). Identification of a New N-nitrosodimethylamine precursor in sewage containing industrial effluents, Environ. Sci. Technol., 48(19), 11243-11250.

Kosek, K., Luczkiewicz, A., Fudala-Książek, S., Jankowska, K., Szopińska, M., Svahn, O., Tränckner, J., Kaiser, A., Langas, V. and Björklund, E. (2020). Implementation of advanced micropollutants removal technologies in wastewater treatment plants (WWTPs)-Examples and challenges based on selected EU countries, Environ. Sci. Policy, 112, 213-226.

Kovalova, L., Knappe, D.R., Lehnberg, K., Kazner, C. and Hollender, J. (2013). Removal of highly polar micropollutants from wastewater by powdered activated carbon, Environ. Sci. Pollut. Res., 20(6), 3607-3615.

Krahnstöver, T. and Wintgens, T. (2018). Separating powdered activated carbon (PAC) from wastewater-Technical process options and assessment of removal efficiency, J. Environ. Chem. Eng., 6(5), 5744-5762.

Lee, C., Yoon, J. and von Gunten, U. (2007). Oxidative degradation of N-nitro- sodimethylamine by conventional ozonation and the advanced oxidation process ozone/hydrogen peroxide, Water Res., 41(3), 581-590.

Lee, M., Zimmermann-Steffens, S.G., Arey, J.S., Fenner, K. and von Gunten, U. (2015). Development of prediction models for the reactivity of organic compounds with ozone in aqueous solution by quantum chemical calculations: The role of delocalized and localized molecular orbitals, Environ. Sci. Technol., 49(16), 9925-9935.

Lee, M., Blum, L.C., Schmid, E., Fenner, K. and von Gunten, U. (2017). A computer-based prediction platform for the reaction of ozone with organic compounds in aqueous solution: kinetics and mechanisms, Environ. Sci. Process Impacts, 19(3), 465-476.

Lee, Y., Escher, B.I. and Von Gunten, U. (2008). Efficient removal of estrogenic activity during oxidative treatment of waters containing steroid estrogens, Environ. Sci. Technol., 42(17), 6333-6339.

Lee, Y. and Von Gunten, U. (2012). Quantitative structure-activity relationships (QSARs) for the transformation of organic micropollutants during oxidative water treatment, Water Res., 46(19), 6177-6195.

Lee, Y., Gerrity, D., Lee, M., Bogeat, A.E., Salhi, E., Gamage, S., Trenholm, R.A., Wert, E.C., Snyder, S.A. and von Gunten, U. (2013). Prediction of micropollutant elimination during ozonation of municipal wastewater effluents: use of kinetic and water specific information, Environ. Sci. Technol., 47(11), 5872-5881.

Lee, Y., Kovalova, L., McArdell, C.S. and von Gunten, U. (2014). Prediction of micropollutant elimination during ozonation of a hospital wastewater effluent, Water Res., 64, 134-148.

Lee, Y. and von Gunten, U. (2016). Advances in predicting organic contaminant abatement during ozonation of municipal wastewater effluent: Reaction kinetics, transformation products, and changes of biological effects, Environ. Sci.: Water Res. Technol., 2(3), 421-442.

Lee, Y., Gerrity, D., Lee, M., Gamage, S., Pisarenko, A., Trenholm, R.A., Canonica, S., Snyder, S.A. and von Gunten, U. (2016). Organic contaminant abatement in reclaimed water by UV/H_2O_2 and a combined process consisting of O3/H_2O_2 followed by UV/H2O2: Prediction of abatement efficiency, energy consumption, and byproduct formation, Environ. Sci. Technol., 50(7), 3809-3819.

Luo, Y., Guo, W., Ngo, H.H., Nghiem, L.D., Hai, F.I., Zhang, J., Liang, S. and Wang, X.C. (2014). A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment, Sci. Total Environ, 473, 619-641.

Magdeburg, A., Stalter, D., Schlüsener, M., Ternes, T. and Oehlmann, J. (2014). Evaluating the efficiency of advanced wastewater treatment: Target analysis of organic contaminants and (geno-) toxicity assessment tell a different story, Water Res., 50, 35-47.

Mathon, B., Coquery, M., Liu, Z., Penru, Y., Guillon, A., Esperanza, M., Miège, C. and Choubert, J.M. (2021). Ozonation of 47 organic micropollutants in secondary treated municipal effluents: Direct and indirect kinetic reaction rates and modelling, Chemosphere, 262.

Mailler, R., Gasperi, J., Coquet, Y., Deshayes, S., Zedek, S., Cren-Olivé, C., Cartiser, N., Eudes, V., Bressy, A., Caupos, E. and Rocher, V. (2015). Study of a large scale powdered activated carbon pilot: Removals of a wide range of emerging and priority micropollutants from wastewater treatment plant effluents, Water Res., 72, 315-330.

Margot, J., Kienle, C., Magnet, A., Weil, M., Rossi, L., De Alencastro, L.F., Abegglen, C., Thonney, D., Chèvre, N., Schärer, M. and Barry, D.A. (2013). Treatment of micropollutants in municipal wastewater: ozone or powdered activated carbon?, Sci. Total Environ., 461, 480-498.

Martijn, B.J., Boersma, M.G., Vervoort, J.M., Rietjens, I.M.C.M. and Kruithof, J.C. (2014). Formation of genotoxic compounds by medium pressure ultraviolet treatment of nitrate-rich water, Desalin. Water Treat., 52(34-36), 6275-6281.

Martijn, B.J., Kruithof, J.C., Hughes, R.M., Mastan, R.A., Van Rompay, A.R. and Malley, J.P. (2015). Induced genotoxicity in nitrate-rich water treated with medium-pressure ultraviolet processes, AWWA, 107(6), E301-E312.

McArdell, C.S. and Meier, A. (2019). “The Swiss approach in reducing micropollutants in wastewater”, *STOWA Workshop, Beating micropollutants in WWTPs*, 5 Nov 2019, Amsterdam, Netherland.

Merenyi, G., Lind, J., Naumov, S. and von Sonntag, C. (2010). The reaction of ozone with the hydroxide ion: mechanistic considerations based on thermokinetic and quantum chemical calculations and the role of HO4- in superoxide dismutation, Chem. Eur. J., 16(4), 1372-1377.

Mestankova, H., Schirmer, K., Escher, B.I., von Gunten, U. and Canonica, S. (2012). Removal of the antiviral agent oseltamivir and its biological activity by oxidative processes, Environ. Pollut., 161, 30-35.

Mestankova, H., Schirmer, K., Canonica, S. and von Gunten, U. (2014). Development of mutagenicity during degradation of N-nitrosamines by advanced oxidation processes, Water Res., 66, 399-410.

Metzger, S., Rößler, A., Türk, J., Antakyali, D., Schulz, J., Wunderlin, P. and Meier, A. (2015). Status quo der Erweiterung von Kläranlagen um eine Stufe zur gezielten Spurenstoffelimination, Wasserwirtsch, Wassertech., 14-19.

Miklos, D.B., Hartl, R., Michel, P., Linden, K.G., Drewes, J.E., and Hübner, U. (2018a). UV/H_2O_2 process stability and pilot-scale validation for trace organic chemical removal from wastewater treatment plant effluents, Water Res., 136, 169-179.

Miklos, D.B., Remy, C., Jekel, M., Linden, K.G., Drewes, J.E. and Hübner, U. (2018b). Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment-A critical review, Water Res., 139, 118-131.

Minakata, D., Li, K., Westerhoff, P. and Crittenden, J. (2009). Development of a group contribution method to predict aqueous phase hydroxyl radical (HO•) reaction rate constants, Environ. Sci. Technol., 43(16), 6220-6227.

Ministry of Environment (MOE). (2019a). Statistics of sewerage.

Ministry of Environment (MOE). (2019b). Evaluation of the deterioration of public sewage treatment facilities and feasibility study for improvement, 38-39.

Mitch, W.A., Sharp, J.O., Trussell, R.R., Valentine, R.L., Alvarez-Cohen, L. and Sedlak, D.L. (2003). N-nitrosodimethylamine (NDMA) as a drinking water contaminant: a review, Environ. Eng. Sci. 20(5), 389-404.

Mulder, M., Antakyali, D. and Ante, S. (2015). Costs of removal of micropollutants from effluents of municipal wastewater treatment plants-general cost estimates for the Netherlands based on implemented full scale post treatments of effluents of wastewater treatment plants in Germany and Switzerland, STOWA and Waterboard the Dommel, the Netherlands, 55.

Nam, S.W., Choi, D.J., Kim, S.K., Her, N. and Zoh, K.D. (2014). Adsorption characteristics of selected hydrophilic and hydrophobic micropollutants in water using activated carbon, J. Hazard. Mater., 270, 144-152.

Naumov, S., Mark, G., Jarocki, A. and von Sonntag, C. (2010). The reactions of nitrite ion with ozone in aqueous solution - new experimental data and quantum-chemical considerations, Ozone Sci. Eng., 32(6), 430-434.

Padhye, L.P., Hertzberg, B., Yushin, G. and Huang, C.H. (2011). N-nitrosamines formation from secondary amines by nitrogen fixation on the surface of activated carbon, Environ. Sci. Technol., 45(19), 8368-8376.

Padhye, L., Wang, P., Karanfil, T. and Huang, C.H. (2010). Unexpected role of activated carbon in promoting transformation of secondary amines to N-nitrosamines, Environ. Sci. Technol., 44(11), 4161-4168.

Park, N. and Jeon, J. (2021). Emerging pharmaceuticals and industrial chemicals in Nakdong River, Korea: Identification, quantitative monitoring, and prioritization, Chemosphere, 263, 128014.

Pesqueira, J.F., Pereira, M.F.R. and Silva, A.M. (2020). Environmental impact assessment of advanced urban wastewater treatment technologies for the removal of priority substances and contaminants of emerging concern: A review, J. Clean. Prod., 261, 121078.

Pines, D.S. and Reckhow, D.A. (2002). Effect of dissolved cobalt(II) on the ozonation of oxalic acid, Environ. Sci. Technol. 36(19), 4046-4051.

Ra, J., Yoom, H., Son, H. and Lee, Y. (2020). Occurrence and transformation of gabapentin in urban water quality engineering: Rapid formation of nitrile from amine during drinking water chlorination, Water Res., 184, 116123.

Rahman, S.M., Eckelman, M.J., Onnis-Hayden, A. and Gu, A.Z. (2018). Comparative life cycle assessment of advanced wastewater treatment processes for removal of chemicals of emerging concern, Environ. Sci. Technol., 52(19), 11346-11358.

Rice, R.G., Robson, C.M., Miller, G.W. and Hill, A.G. (1981). Uses of ozone in drinking water treatment, AWWA, 73(1), 44-57.

Rizzo, L., Malato, S., Antakyali, D., Beretsou, V.G., Đolić, M.B., Gernjak, W., Heath, E., Ivancev-Tumbas, I., Karaolia, P., Ribeiro, A.R.L. and Fatta-Kassinos, D. (2019). Consolidated vs new advanced treatment methods for the removal of contaminants of emerging concern from urban wastewater, Sci. Total Environ., 655, 986-1008.

Rosario-Ortiz, F.L., Wert, E.C. and Snyder, S.A. (2010). Evaluation of UV/H2O2 treatment for the oxidation of pharmaceuticals in wastewater, Water Res., 44(5),

1440-1448.

Rosenfeldt, E.J., Chen, P.J., Kullman, S. and Linden, K.G. (2007). Destruction of estrogenic activity in water using UV advanced oxidation, Sci. Total Environ., 377(1), 105-113.

Schwaller, C., Hoffmann, G., Hiller, C.X., Helmreich, B. and Drewes, J.E. (2021). Inline dosing of powdered activated carbon and coagulant prior to ultrafiltration at pilot-scale-Effects on trace organic chemical removal and operational stability, Chem. Eng. J., 414, 128801.

Semitsoglou-Tsiapou, S., Templeton, M.R., Graham, N.J.D., Mandal, S., Leal, L.H. and Kruithof, J.C. (2018). Potential formation of mutagenicity by low pressure-UV/H2O2 during the treatment of nitrate-rich source waters, Environ. Sci.: Water Res. Technol., 4(9), 1252-1261.

Shah, A.D., Dotson, A.D., Linden, K.G. and Mitch, W.A. (2011). Impact of UV disinfection combined with chlorination/ chloramination on the formation of halonitromethanes and haloacetonitriles in drinking water, Environ. Sci. Technol., 45, 3657-3664.

Sharpless, C.M. and Linden, K.G. (2003). Experimental and model comparisons of low- and medium-pressure Hg lamps for the Direct and H_2O_2 assisted UV photodegradation of N-nitrosodimethylamine in simulated drinking water, Environ. Sci. Technol., 37(9), 1933-1940.

Sigmund, G., Gharasoo, M., Hüffer, T. and Hofmann, T. (2020). Deep learning neural network approach for predicting the sorption of ionizable and polar organic pollutants to a wide range of carbonaceous materials, Environ. Sci. Technol., 54(7), 4583-4591.

Son, H., Yoo, S.J., Roh, J.S. and Yoo, P.J. (2009). Biological activated carbon (BAC) process in water treatment, J. Korean Soc. Environ. Eng., 31(4), 308-323.

Son, H. and Jang, S. (2011). Occurrence of residual pharmaceuticals and fate, residue and toxic effect in drinking water resources, J. Korean Soc. Environ. Eng., 33(6), 453-479.

Son, H., Choi, S., An, B., Lee, H. and Yoom, H.S. (2021). Effect of changes in physical properties of granular activated carbon (GAC) on the adsorption of natural organic matter (NOM) with increasing the number of thermal regeneration: Pore size and NOM molecular weight, J. Korean Soc. Environ. Eng., 43(7), 537-546.

Staehelin, J. and Hoigne, J. (1985). Decomposition of ozone in water in the presence of organic solutes acting as promoters and inhibitors of radical chain reactions, Environ. Sci. Technol., 19(12), 1206-1213.

Stalter, D., Magdeburg, A. and Oehlmann, J. (2010b). Comparative toxicity assessment of ozone and activated carbon treated sewage effluents using an in vivo test battery, Water Res., 44(8), 2610-2620.

Stalter, D., Magdeburg, A., Weil, M., Knacker, T. and Oehlmann, J. (2010a). Toxication or detoxication? In vivo toxicity assessment of ozonation as advanced wastewater treatment with the rainbow trout, Water Res., 44(2), 439-448.

Stefan, M.I. and Bolton, J.R. (2002). UV direct photolysis of N-nitrosodimethylamine (NDMA): kinetic and product study, Helv. Chim. Acta, 85 (5), 1416.

Streicher, J., Ruhl, A.S., Gnirß, R. and Jekel, M. (2016). Where to dose powdered activated carbon in a wastewater treatment plant for organic micro-pollutant removal, Chemosphere, 156, 88-94.

Tong, Y., McNamara, P.J. and Mayer, B.K. (2019). Adsorption of organic micropollutants onto biochar: a review of relevant kinetics, mechanisms and equilibrium, Environ. Sci. Water Res. Technol., 5(5), 821-838.

von Gunten, U. (2003). Ozonation of drinking water: part I. Oxidation kinetics and product formation, Water Res., 37(7), 1443-1467.

von Gunten, U. and Oliveras, Y. (1998). Advanced oxidation of bromide- containing waters: bromate formation mechanisms, Environ. Sci. Technol., 32, 63-70.

von Sonntag, C. and von Gunten, U. (2012). *Chemistry of Ozone in Water and Wastewater Treatment.* IWA Publishing, London.

Wildhaber, Y.S., Mestankova, H., Schaerer, M., Schirmer, K., Salhi, E. and von Gunten, U. (2015). Novel test procedure to evaluate the treatability of wastewater with ozone, Water Res., 75, 324-335.

Woermann, M. and Sures, B. (2020). Ecotoxicological effects of micropollutant-loaded powdered activated carbon emitted from wastewater treatment plants on Daphnia magna, Sci. Tot. Environ., 746, 141104.

Wols, B.A. and Hofman-Caris, C.H.M. (2012). Review of photochemical reaction constants of organic micropollutants required for UV advanced oxidation processes in water, Water Res., 46 (9), 2815-2827.

Worch, E. (2012). Adsorption Technology in Water Treatment: Fundamentals, Processes, and Modeling, Walter de Gruyter.

Yu, H.W., Anumol, T., Park, M., Pepper, I., Scheideler, J. and Snyder, S.A. (2015). On-line sensor monitoring for chemical contaminant attenuation during UV/H_2O_2 advanced oxidation process, Water Res., 81, 250-260.

Zhang, K., Zhong, S. and Zhang, H. (2020). Predicting aqueous adsorption of organic compounds onto biochars, carbon

nanotubes, granular activated carbons, and resins with machine learning, Environ. Sci. Technol., 54(11), 7008-7018.

Zietzschmann, F., Altmann, J., Hannemann, C. and Jekel, M. (2015). Lab-testing, predicting, and modeling multi-stage activated carbon adsorption of organic micro-pollutants from treated wastewater, Water Res., 83, 52-60.

Zietzschmann, F., Aschermann, G. and Jekel, M. (2016). Comparing and modeling organic micro-pollutant adsorption onto powdered activated carbon in different drinking waters and WWTP effluents, Water Res., 102, 190-201.

Zietzschmann, F., Worch, E., Altmann, J., Ruhl, A.S., Sperlich, A., Meinel, F. and Jekel, M. (2014). Impact of EfOM size on competition in activated carbon adsorption of organic micro-pollutants from treated wastewater, Water Res., 65, 297-306.

Zimmermann, S.G., Wittenwiler, M., Hollender, J., Krauss, M., Ort, C., Siegrist, H. and von Gunten, U. (2011). Kinetic assessment and modeling of an ozonation step for full-scale municipal wastewater treatment: micropollutant oxidation, by-product formation and disinfection, Water Res. 45(2), 605-617.