

## 물의 처리 및 재이용을 위한 산화제 기반 고도산화처리 기술

### Oxidant-based Advanced Oxidation Processes (AOPs) for the Treatment and Reuse of Water

#### 1. 서론

화학산업이 발전하면서 이미 수백만 종 이상의 화학물질이 산업적으로 생산되고 있고([www.cas.org](http://www.cas.org)), 계속해서 새로운 물질들이 합성되고 있다. 이를 통해 인류는 보다 편리하고 건강한 삶을 누릴 수 있게 되었지만, 화학물질을 합성하면서 막대한 양의 물을 소비하고 광범위한 수질오염이 발생하는 등의 다양한 부작용을 초래하기도 한다. 특히 다양한 신종 화학물질뿐만 아니라 이들을 생산하면서 발생하는 부산물까지 수계로 유출되면서 처리해야 할 오염물질의 종류가 다양해지고 있고, 난분해성, 독성, 잔류성 등의 환경 위해성이 급격히 증가하고 있는 추세이다. 이처럼 위해성이 큰 신종 오염물질들을 제어 및 처리하기 위해 기존의 수처리 방법을 이용하는 것은 여러 한계가 존재한다. 예를 들어, 침사, 응집, 흡착 등의 물리적 처리 방법은 처리 효율이 낮고, 필터, 흡착제 등을 주기적으로 교체를 해줘야 한다는 단점이 있다. 그리고 활성슬러지, 혐기성/호기성 소화법 등과 같은 생물학적 처리 방법의 경우에는 생물학적으로 난분해성 오염물질들을 처리하는데 적용하기 어렵다. 그럼에도 불구하고

고 여전히 많은 수처리 사업장에서는 설비 투자비가 낮고, 운전비가 저렴한 생물학적 처리 방법을 주로 채택하고 있다. 따라서, 신종 난분해성 오염물질을 효율적으로 처리하고, 더 나아가 처리된 물을 재이용할 수 있는 새로운 수처리 기술의 필요성이 점차 커지고 있다.

2019년도에 개정된 물환경보전법 시행령 및 시행규칙에 따르면 폐수 배출 시설의 수질오염물질 배출 허용 기준과 공공 폐수 처리 시설의 방류수 수질 기준 항목이 기존의 화학적산소요구량(COD: Chemical Oxygen Demand)에서 총유기탄소량(TOC: Total Organic Carbon)으로 전환되었다. 이는 COD 지표의 한계를 개선하고, 특히 더욱 다양해진 난분해성 오염물질의 증가 추세를 파악하고 이들을 보다 효과적으로 관리하기 위한 대책이라고 볼 수 있다. TOC는 COD보다 더 다양한 유기물을 정량화할 수 있는 지표이고, COD로 측정하기 어려운 난분해성 유기오염물질을 TOC로는 반영할 수 있다는 장점이 있다(김민식 외, 2020). 이 외에도, TOC는 국제적 통용성, 분석의 용이성, 높은 정밀도 및 정확도 등에서 COD보다 높은 타당성을 보인다(한대호 외, 2011). 이처럼 TOC로의 지표 변화에 따라 다양한 신종

난분해성 오염물질에 효과적으로 대응할 수 있는 수처리 기술 개발이 반드시 필요하다.

고도산화처리 기술은 반응성이 높은 수산화라디칼(hydroxyl radical,  $\cdot\text{OH}$ )과 황산염라디칼(sulfate radical,  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ) 등의 자유 라디칼(free radical)을 생성시켜 수계에 존재하는 난분해성 오염물질을 처리하는 화학적 수처리 기술이다(김민식 외, 2020). 이 기술은 처리 효율이 매우 높고, 다양한 수계 조건에서도 쉽게 반응을 발생시킬 수 있으며, 다양한 오염물질, 특히 난분해성 오염물질까지도 분해할 수 있는 장점을 갖고 있다(Xia et al., 2020). 여러 화학종 중에 가장 많이 이용되고 있는 수산화라디칼은 높은 산화환원전위( $E^\circ(\cdot\text{OH}/\text{OH}^-) = 2.8 \text{ V}_{\text{NHE}}$ , Bard et al., 1985)를 갖고 있고,  $10^8 \sim 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ 의 이차반응속도 상수로 다양한 유기 화합물들과 빠르게 반응할 수 있다(Buxton et al., 1988). 이러한 높은 산화력과 빠른 반응성을 통해 수산화라디칼은 다양한 난분해성 유기오염물질을 비선택적으로 빠르게 제거할 수 있다. 수산화라디칼은 유기 오염물질의 수소 원자를 빼앗으면서(hydrogen atom abstraction:  $\text{RH} + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{R}\cdot + \text{H}_2\text{O}$ ) 반응을 시작하고, 이 과정에서 생성된 유기 라디칼( $\text{R}\cdot$ )은 산소와 산화반응을 전개한다( $\text{R}\cdot + \text{O}_2 \rightarrow \text{RO}_2\cdot$ ). 반응 중 생성되는 중간 생성물들은 다시 수산화라디칼과 산소와 반응하여 최종적으로 이산화탄소와 물로 완전히 전환된다(무기화(mineralization) 과정). 한편, 황산염라디칼도 많은 관심을 받고 있는 산화제이다. 특히 황산염라디칼은 수산화라디칼과 비교하여 다음과 같은 장점을 갖고 있다. 황산염라디칼은 수산화라디칼보다 높은 산화환원전위를 갖고 있으며( $E^\circ(\text{SO}_4^{\cdot-}/\text{SO}_4^{2-}) = 3.1 \text{ V}_{\text{NHE}}$ ), 훨씬 다양한 방법을 통해 그리고 다양한 반응 조건에서도 황산염라디칼을 생성시킬 수 있다(Lee et al., 2020). 이러한 장점으로 황산염라디칼도 환경(특히 수처리) 분야에서 굉장히 많이 연구되고 있고 이용되고 있다.

고도산화처리 기술에서는 자유 라디칼을 많이 생성시키는 것이 핵심이라고 할 수 있다. 이를 위해 다양한 고도산화처리 기술들이 연구되고 있는데, 그 중에서도 산화제 기반 고도산화처리 기술은 가장 효율적으로 자유 라디칼을 발생시킬 수 있는 기

술 중의 하나로 잘 알려져 있다. 자유 라디칼 생성 효율이 높은 이유는 산소, 물 등과 같은 안정한 전구체를 활용하는 다른 고도산화처리 기술들과는 달리 산화제 기반 고도산화처리 기술은 반응성이 좋은 산화제를 전구체로 활용하기 때문이다. 이처럼 산화제 기반 고도산화처리 기술은 고농도의 자유 라디칼을 생성시킬 수 있고, 이를 통해 난분해성 오염물질을 효과적으로 분해할 수 있다. 물론, 수계에 추가 화학물질(산화제)을 주입시켜야 한다는 단점이 있음에도 불구하고, 난분해성 오염물질 처리와 이들의 TOC 분해 효율이 높기 때문에 물의 처리 및 재이용 기술로서 많은 관심을 받고 있다. 본 이슈레터에서는 다양한 산화제 중에서도 특히 많이 이용되고 있는 과산화수소(hydrogen peroxide), 과황산염(persulfate), 오존(ozone)의 특성과 이들의 활성화 방법, 그리고 이와 관련된 최근 연구 동향에 대해 소개한다. 끝으로 결론 부분에서는 산화제 기반 고도산화처리 기술을 더욱 발전시키고 실용화를 위해 필요한 연구들을 제안한다.

## 2. 과산화수소

### 2.1. 특징

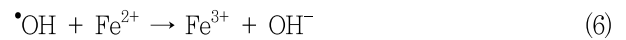
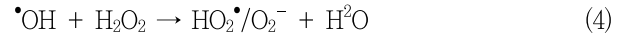
과산화수소 기반 고도산화기술의 종류로는 UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$ , Fenton, Fenton-like, Peroxone reaction 등이 있다. 모두 산화력이 강한 수산화라디칼을 통해 폐수 내의 난분해성 오염물질을 제거하는 화학적 처리방법으로 안정성을 가진다는 장점이 있다. 또한 수질의 특성이나 처리량 및 처리 목적에 따라 여러 기술을 혼합하여 사용하거나 생물학적 공정과 융합하여 적용할 수 있다. 과산화수소 기반 고도산화기술 중 많이 이용되고 있는 Fenton 반응을 기반으로 한 고도산화기술과 그 외의 고도산화기술로 나누어 다양한 예를 정리하였다.

## 2.2. 활성화 방법: Fenton 반응 기반 고도산화처리 기술

### 2.2.1. Fenton 반응

Fenton 반응은 1984년 Henry John Hortsman Fenton에 의해 처음 발표된 이후, 약 1960년대부터 폐수 내 유기오염물

처리에 이용되었다. 이는 과산화수소와  $\text{Fe}^{2+}$ 의 반응을 통해 수산화라디칼을 생성시킴으로써 오염물질을 제거하는 반응으로, 폐수 처리를 비롯한 다양한 환경기술 분야에서 응용 가능성이 높아 많은 주목을 받고 있다. Fenton 반응의 메커니즘을 살펴보면(그림 1) 먼저  $\text{Fe}^{2+}$ 와 과산화수소의 반응으로 인해 생성된 수산화라디칼(식 1)은 유기물과 반응하여 유기 라디칼( $\text{R}^\bullet$ )을 생성한 후(식 2)  $\text{R}^\bullet$ 은 과산화수소와 반응하여 산화된다(식 3). 수산화라디칼은 과산화수소와 반응하여 산화되어 물로 분해되거나(식 4), (식 5)와 (식 6)과 같은 경로를 통해 소모되어 라디칼 연쇄반응이 종료된다(Lim et al., 2005).



Fenton reaction에서 주로 사용하는 촉매는  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ 을 사용하는 균일계(homogeneous)와  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  및  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 와 같은 철 산화물, 영가 철(zero-valent iron,  $\text{Fe}^0$ )을 사용하는 비균일계(heterogeneous)로 나뉜다. 이러한 철 기반 촉매는 경제적이고 독성이 낮아 환경 친화적이라는 장점을 가지지만, 균일계 촉매의 경우 처리 용액의 pH가 중성에 가까워지면  $\text{Fe}^{3+}$ 와  $\text{OH}^-$ 의 반응으로  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  형태로 침전되어 반응 효율이 저하될 수 있다는 단점을 가진다. 따라서 용액의 pH를 4 이하로 유지시키거나 침전물을 제거하는 후속 조치가 필요하다(Alok et al., 2014). 최근에는  $\text{FeS}$ 를 촉매로,  $\text{MoS}_2$ 를 조촉매로 사용하는 나노복합체

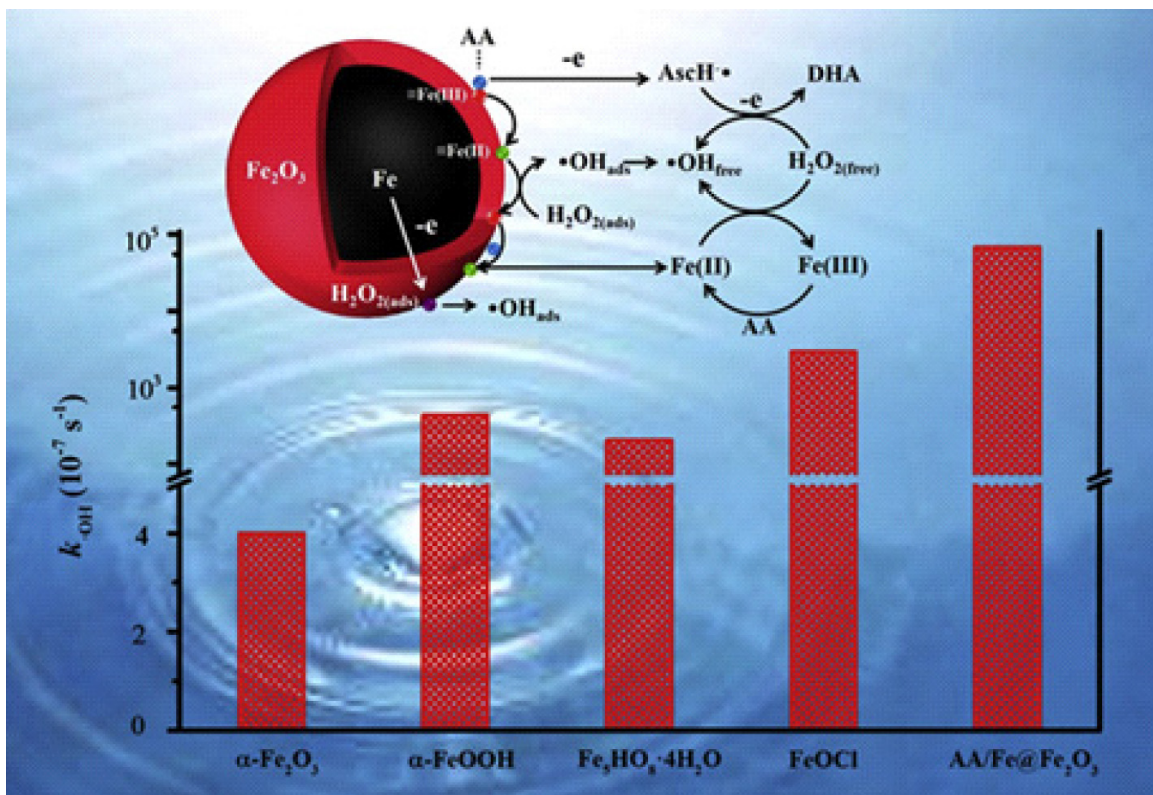


그림 1. Fenton 반응의 수산화라디칼 생성 과정과 생성 속도 상수 도식(Yan et al., 2020)

[자세히보기](#)

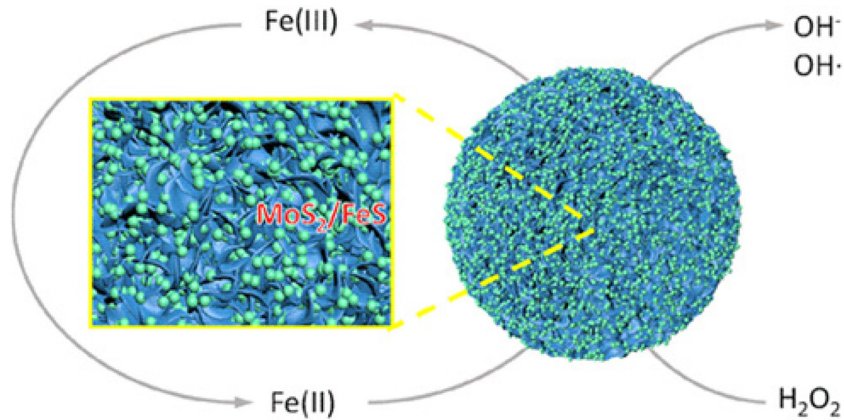


그림 2. FeS 촉매와 MoS2 조촉매를 사용한 Fenton 반응 연구(Yan et al., 2020)

[자세히보기](#)

를 이용하여  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  순환을 가속화하고, 중성에 가까운 조건에서 금속 이온으로 인한 침전물 문제 또한 해결한 연구(Yang et al., 2021)가 진행되었다(그림 2).

또한 Fenton reaction에 사용되는 촉매와 Membrane을 합성하여 기존의 Fenton 방식이나 Membrane system 방식보다 효율적인 연구가 진행되었다. 기존의 두 방식들보다 더 효율적으로 과산화수소를 소비할 수 있으며, 촉매와 Membrane을 합성함에 따라 그 기능이 향상되었다(그림 3; Zhang et al., 2021). 이와 같이 기존의 전통적인 Fenton 공정만이 아닌 다

양한 수처리 공정들과 서로 융합한 새로운 연구들이 활발히 진행되고 있다.

## 2.2.2. Fenton- like reaction

기존의 Fenton reaction은 중성 pH에서 침전된다는 점뿐만 아니라, OH radical과 유기 radical이 서로 재결합하여 산화반응의 효율이 저하될 수 있다는 문제점 또한 존재한다. 이러한 Fenton reaction의 철 촉매를 대체할 물질들이 연구되고 있으며 그 종류로는 Cu, Al, Mn, Co, Ru 등이 있다. 이를 Fenton-

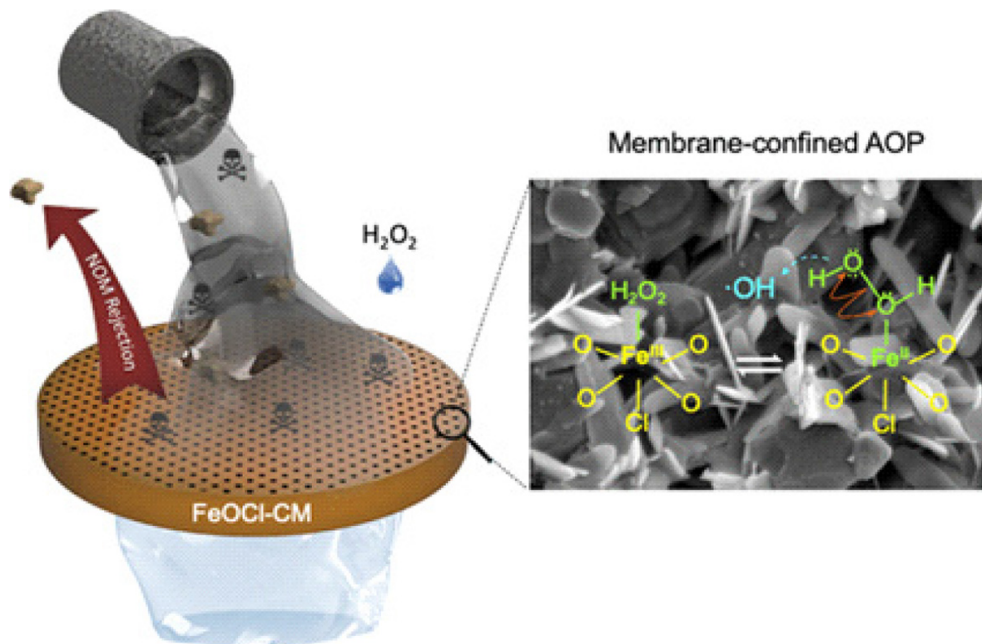


그림 3. Fenton 반응과 멤브레인 시스템을 융합한 연구(Zhang et al., 2021)

[자세히보기](#)

like reaction이라고 한다.

(i) Cu (Copper): Fenton-like reaction에서 많이 사용되는 촉매 중에 하나는 구리(Cu)이다. 과산화수소에 대한 반응성 측면에서  $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ 는  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  시스템과 유사한 산화환원반응 특성을 가지기 때문에 Fe를 대체할 촉매로 이용되고 있다. 하지만 산성 및 중성 pH 조건에서  $\text{O}_2$ 에 의해  $\text{Cu}^+$ 가  $\text{Cu}^{2+}$ 로 쉽게 산화되어 과산화수소와 반응할 수 있는  $\text{Cu}^+$ 의 양이 감소하는 문제점이 있다. 실제 수처리 과정은 일반적으로 호기성 조건(aerobic)이기 때문에, Cu Fenton-like system은 기존의 Fenton reaction보다 더 많은 과산화수소를 필요로 한다(Alok et al., 2014). 따라서 호기성 조건에서 Fenton reaction과 비교하였을 때 Cu Fenton-like system이 낮은 효율을 나타낸다.

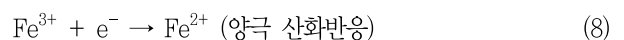
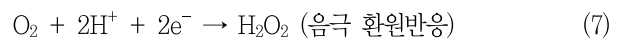
(ii) Mn (Manganese): Mn의 경우 0에서 +7까지의 다양한 산화상태로 존재할 수 있으며 Fenton-like reaction에서 높은 효율을 나타내는 촉매이다. Mn은 수용액 내에서는  $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{4+}$  상태로만 존재하기 때문에,  $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{4+}$  산화환원 반응을 이용해야 한다. 주로  $\text{MnO}_2$ 를 비롯한 MnO,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ,  $\text{MnOOH}$ 와 같은 불균일계 촉매가 많이 사용되고 있으며 이러한 촉매들은 수용액 상에서 과산화수소와 효율적으로 반응하지만 그 메커니즘은 매우 복잡하다는 단점이 있다. 산화물의 화학적 조성 및 농도, 물리적 조성에 따라 과산화수소의 분해는  $\text{HO}^\bullet$ ,  $\text{O}_2^{\bullet-}$  등의 다양한 ROS를 생성하는 특징을 가진다. 이러한 단점에도 불구하고 pH 3.5~7.0 범위에서 산화물의 반응성에 대한 변화가 크지 않고, pH 5.5 이상에서 Mn 자체가 용출되지 않아 안정성을 가지기 때문에 반복적으로 사용할 수 있다는 이점을 가진다. 최근 연구에 따르면 Cu와 Mn을 결합한  $\text{Mn}_{10}\text{CuO}$  촉매를 CuO와 비교했을 때  $\text{Mn}_{10}\text{CuO}$  촉매가 3배 이상의 과산화수소 분해율을 보여주었고, pH 3~10의 넓은 범위에서 구동될 수 있다는 것이 확인되었다(Tabasum et al., 2020).

(iii) Al (Aluminum): 균일 수용액 내에서 유일하게 존재할

수 있는 알루미늄의 형태는  $\text{Al}^{3+}$ 이다. 따라서  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  상태를 모두 가지는 Fe와 달리  $\text{Al}^{3+}$ 는 과산화수소와 반응하지 않아, 불균일계 촉매인 영가 알루미늄(ZVAL: Zero-Valent Aluminium,  $\text{Al}^0$ )이 촉매로 사용되고 있다. ZVAL은 Fe보다 약 3배가량 가벼운 무게를 가지고 있으며 자연계에 많이 분포하고 있다는 장점을 가진다. 하지만 ZVAL은 쉽게 산화되어 표면에  $\text{Al}_2\text{O}_3$  막이 생성되기 때문에 반응 효율이 저하된다는 문제점이 있다. 이러한 표면의  $\text{Al}_2\text{O}_3$  막은 중성 조건의 pH에서 쉽게 제거가 불가능하여, ZVAL 촉매 사용 시 Fenton reaction과 마찬가지로 처리용액을 산성으로 유지해야 한다. 그럼에도 ZVAL Fenton-like system은 높은 환원 전위로 인해 기존의 Fenton reaction과 비교하였을 때 높은 산화 용량을 가져 Fe 촉매의 효율적인 대안으로 떠오르고 있다(Alok et al., 2014).

### 2.2.3. Electro-Fenton reaction

최근 연구되는 과산화수소 기반 AOP 중 가장 활발히 연구되는 방식 중 하나는 전기화학을 활용하는 Electrochemical Advanced Oxidation Process (EAOP)이다(그림 4). 대표적인 EAOP 방식으로는 기존의 Fenton 방식을 활용한 Electro-Fenton reaction으로, 과산화수소를 직접 투입하지 않고 수중의 산소를 환원시켜 생성한 과산화수소를 활성화하여 OH radical을 생성하는 방식이다.



(식 7)과 같이 수중의 산소 분자를 환원시킨 후 기존의 Fenton 방식과 같이 OH radical을 생성한다. 하지만 기존의 Fenton 방식과 다른 가장 큰 차이점은  $\text{Fe}^{3+}$ 를 음극에서 직접 환원하기 때문에, OH radical과  $\text{Fe}^{3+}$  간의 반응을 줄여 더 효율적인 AOP가 가능하다는 장점이 있다(식 8).

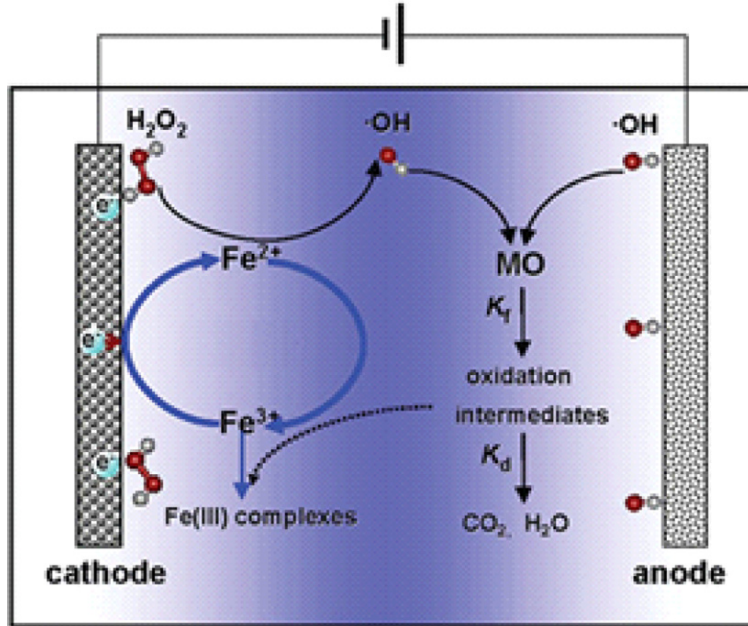


그림 4. 전기화학적 펜톤 반응의 메커니즘 모식도(Wang et al., 2012)

[자세히보기](#)

## 2.3. 그 외 과산화수소 기반 고도산화처리 기술

연구(Bar-Niv et al., 2022)를 그 예로 들 수 있다.

### 2.3.1. UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

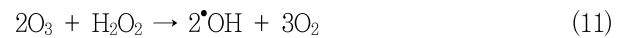
과산화수소 기반 고도산화처리 기술 중 가장 기본적인 방법은 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>이다. UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>는 균일계(homogeneous) 고도산화공정으로써 과산화수소 분자가 UV에너지를 받아 O 원자 간의 공유결합이 끊겨 OH radical을 생성하는 반응이다(식 9). 과산화수소의 표준 환원 전위는 1.77 V로, 이 자체로 유기물을 산화시키기에는 어려움이 존재한다. 하지만 동일한 전기음성도를 갖는 두 개의 -OH기를 가지고 있어 O-O의 결합이 약하기 때문에, 과산화수소가 300 nm 이하의 자외선 영역의 빛을 흡수하게 되면 광화학적으로 분해되어 2당량의 OH radical을 발생시킬 수 있다(Park et al., 1997).



UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 공정과 membrane 분리 공정을 결합하여 Bisphenol A를 흡착하는 연구(Moreira et al., 2019)를 비롯하여, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 공정 및 생물학적 처리 공정 결합을 통해 폐놀을 제거한

### 2.3.2. Peroxone

오존 및 과산화수소를 단일로만 사용하여 합성세제, 의약품질 등과 같은 난분해성 유기물을 효과적으로 제거하기 위해서는 큰 어려움이 뒤따른다. 따라서 산화 효율 증진을 위해 오존과 과산화수소를 함께 적용한 peroxone 공정이 주목받고 있다. 오존과 과산화수소의 반응은 느리게 일어나지만 (식 10)처럼 과산화수소가 이온화되어 HO<sub>2</sub><sup>-</sup>가 발생하게 되면, 오존을 분해하는 initiator로 작용하여 빠른 속도로 반응하게 된다(식 11; Son et al., 2010).



HO<sub>2</sub><sup>-</sup>는 OH<sup>-</sup>보다 더 빠른 속도로 오존을 분해하여 OH radical을 생성하기 때문에 오존만을 이용하는 UV/O<sub>3</sub> 공정보다 더 많은 양의 OH radical을 생성할 수 있다. 하지만

peroxone 공정의 경우  $O_3$  주입이 필요하며 이는 곧  $O_3$  generator가 필요하다는 것을 의미한다.  $O_3$  generator 사용에는 고전압이 소모되어, 최근에는 generator가 요구되지 않는 peroxone 공정에 대한 연구가 진행되고 있다. 그 예시로 MEA (Membrane Electrode Assembly) cell을 양극으로 사용하여 전기화학적으로 오존을 생성하고, C-PTFE (carbon-polytetrafluorethylene)를 음극으로 사용하여 과산화수소를 생성함으로써  $O_3$ 와 과산화수소의 동시 생성을 통해 기존의 peroxone system의 성능을 향상시키는 연구(Yang et al., 2018) 등이 진행되었다.

### 3. 과황산염

#### 3.1. 과황산염의 특성

과황산염(Persulfate)은 황산염과 퍼옥소결합으로 구성된 화합물로서 일반적으로 일과황산염(Peroxymonosulfate, PMS;  $HSO_5^-$ )과 이과황산염(Peroxydisulfate, PDS;  $S_2O_8^{2-}$ )을 의미한다. PMS와 PDS는 산화환원전위가 각각 1.75와 1.96  $V_{NHE}$ 으로 비교적 강한 산화력을 지닌 산화제이다(Spiro, 1979; Bard et al., 1985). 하지만, 이들 과황산염은 대부분의 유기 화합 물질들과의 반응성이 매우 낮으며(대표적인 오염물질 그룹인 페놀류와의 2차 속도 상수는  $10^{-2} M^{-1}s^{-1}$  미만; Behrman, 1988), 일반적인 현장에서의 처리 시간 규모를 고려할 때 과황산염에 의한 오염물질의 직접 산화 분해 효과를 기대하기 어렵다. 따라서, 대부분의 경우 과황산염은 강력한 라디칼을 생성하는 산화제 전구체의 역할을 수행한다. 과황산염은 2절에서 소개한 과산화수소와 마찬가지로 퍼옥소결합이 에너지 혹은 전자 전달에 의해 끊어지게 되면 매우 강한 산화력을 지닌 황산염라디칼( $E^o(SO_4^{\bullet-}/SO_4^{2-}) = +2.4 V_{NHE}$ ; Huie et al., 1991)과 수산화라디칼( $E^o(\bullet OH/OH^-) = +2.81 V_{NHE}$ ; Bard et al., 1985)을 생성한다.

과황산염의 화학적 특성 및 활성화 방법을 포함한 화학 반응에 관한 본질적 연구는 20세기 초부터 활발하게 이루어져 왔으

나, 환경 분야에서 오염물질의 처리를 위한 과황산염의 적용은 1990년대에 이르러서야 시작되었다. 초기 환경 분야에서 과황산염의 사용은 주로 토양 및 지하수 오염 처리에 집중되었다. 난분해성 유류물질에 의해 오염된 토양 및 지하수를 정화하기 위한 과산화수소의 사용은 토양 미생물 내 과수분해효소에 의해 비효율적으로 소모되는 단점이 지적되었고, 이에 대한 대체 산화제로 과황산염이 주목받아왔다. 1990년대 이후 과황산염을 활용한 오염물질 처리기술은 수처리 분야에서도 크게 각광받고 있다. 이는 과산화수소 기반의 고도산화기술 대비 과황산염 기반의 고도산화기술이 갖는 다음과 같은 장점들에 기인한다:

- 1) 수산화라디칼과 비견되는 강한 산화력
- 2) 활성화 방법의 다양성(3.2.2절 참조) 및 이에 따른 다양한 활성화 산화종
- 3) 수중 배경물질에 의한 산화효율의 비교적 낮은 저해도
- 4) 과황산염의 화학적 안정성으로 인해 케미컬의 보관 및 운송에 관한 비용 절감

과황산염 기반 고도산화기술에 있어서 우선적 고려사항은 산화제 전구체인 PMS와 PDS 중 하나를 선택하는 것이며, 이에 따라 적합한 활성화 방법도 결정된다. PMS는 황산염과 수산화기를 사이로 퍼옥소결합을 공유하고 있는 비대칭성을 띠는 반면, PDS는 황산염 두 분자 사이 퍼옥소결합이 공유되어 있어 대칭성적 구조를 갖는다. 이 같은 화학적 구조로 인해 PMS와 PDS의 퍼옥소결합의 해리 에너지는 각각 377과 92  $kJ mol^{-1}$ 이다(Ball and Edwards, 1956; House, 1962). PMS의 비대칭적 구조로 인해 PMS의 활성화 방식은 대칭적 구조를 띠는 PDS보다 환원된 전이금속에 의한 1전자 전달방식이 유리하다. PDS의 경우 PMS보다 상대적으로 낮은 퍼옥소결합 해리 에너지를 갖기 때문에 열 혹은 빛과 같은 에너지를 활용한 활성화 방식이 선호된다. 두 종의 과황산염에 관한 보다 구체적인 활성화 방법에 대해서는 균일계와 불균일계 방식으로 이분하여 아래 3.2절에서 상술하고자 한다(그림 5).

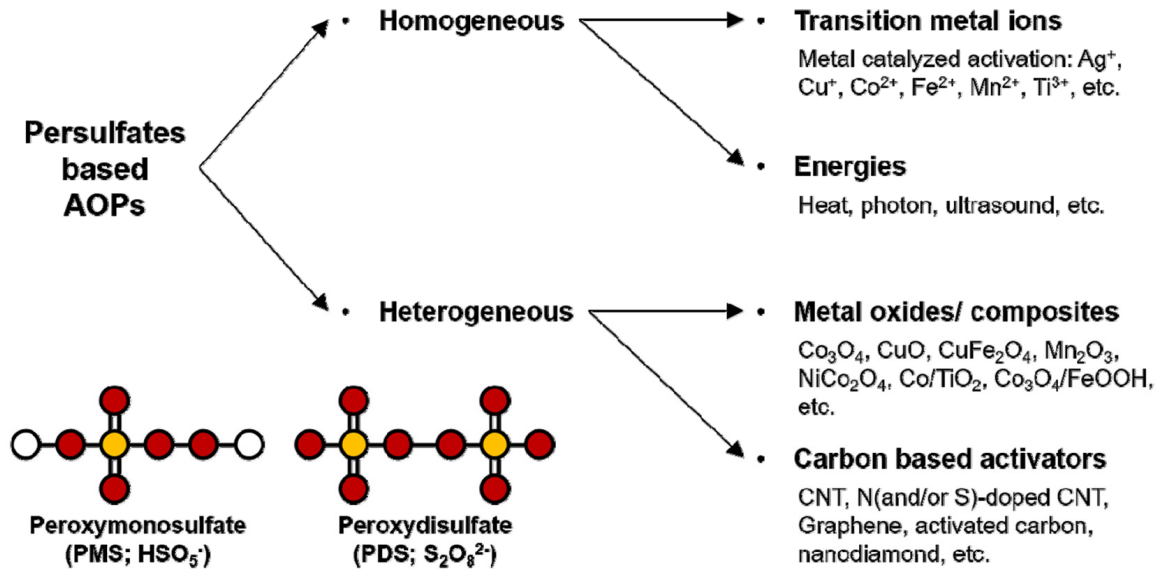


그림 5. 과황산염 기반 고도산화기술의 분류 체계

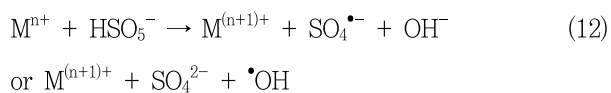
[자세히보기](#)

## 3.2. 과황산염의 활성화 방법

### 3.2.1. 균일계 활성화법

과황산염의 균일계 활성화법은 크게 전이금속을 이용한 전자 전달방식과 퍼옥소결합 해리 에너지 이상의 에너지를 직접 인가하는 두 가지 방식으로 나눌 수 있으며, 전이금속의 종류 그리고 에너지 인가 방식에 따른 세분류가 가능하다.

과황산염의 활성화에 사용되는 전이금속으로는 Ag, Cu, Co, Fe, Mn, Ti 등이 대표적이며, 이들의 수중에서 안정한 원자가 상태( $\text{M}^{(n+1)+}$ )보다 1전자 환원된 상태의 금속이온( $\text{Mn}^{+}$ )이 PMS와 PDS를 활성화하여 라디칼을 생성할 수 있다.



(식 12)와 (식 13)은 과산화수소와 2가 철의 반응인 펜톤 반응과 동일한 방식으로 라디칼을 생성시키는 주요 병목 반응으로서 이들 반응의 반응속도가 느릴 경우 전체적인 산화 시스템의

오염물질 제거효율이 매우 낮아진다. (식 12)와 (식 13)의 반응 속도는 적용되는 금속 이온의 종류에 따라 다른 값을 갖게 된다. 예를 들어, PMS의 경우  $\text{Fe}^{2+}$ 와  $\text{Ti}^{3+}$ 에 대한 2차 속도상수는 각각  $26$ 과  $200 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ , PDS의 경우 같은 금속 이온에 대해 각각  $3.7 \times 10^4$ 와  $7.0 \times 10^2 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ 으로 보고되었다(Fürholz and Haim, 1987; Gilbert et al., 1988; Lente et al., 2009). 일반적으로 (식 12)와 (식 13)은 pH의 증가에 따라 가속화되는데, 이는 금속이온이 수화됨에 따라 전자 공여 능력이 증가하기 때문이다. 금속 이온을 이용한 과황산염 고도산화기술의 산화제 생성 효율 증가를 위해 단순히 pH를 증가시키는 방법은 금속 이온 종의 침전 문제와 결부되어 있기 때문에, 최적의 pH 운전 조건에 대한 고려가 필수적이다. pH 변화는 또한 (식 12)와 (식 13)의 반응 메커니즘 전환과도 연결되어 있다. 최근 연구에 따르면, 금속 이온별 pH 변화에 따라 과황산염의 1전자 전달 메커니즘이 2전자 전달 메커니즘으로 전환되어 고원자가 금속이온(예, Fe(IV), Cu(III), Mn(V) 등)을 생성하는 것으로 알려져 있다. 이들 고원자가 금속이온은 대체로 강한 산화력을 갖지만 동시에 반응 선택성이 매우 높기 때문에 범용적 수처리 기술로서의 적용보다는 타겟형 수처리 기술로서의 개발 및 적용이 요구된다.

에너지 인가를 통한 과황산염 활성화의 대표적 방법으로는 과

황산염의 열분해 그리고 광분해가 있다. 에너지 인가 방식은 퍼옥소결합을 직접 끊기 때문에 한 분자의 과황산염으로부터 두 분자의 라디칼을 유도할 수 있는 장점이 있다. 3.2.1절에서 전술한 바와 같이 PDS의 퍼옥소결합 해리 에너지가 PMS보다 작기 때문에, 기술의 경제적 측면에서 에너지 활성화 방식에는 PDS가 PMS보다 유리하다. 과황산염의 열분해를 통한 라디칼 생성 속도는 온도의 함수인 활성화 에너지에 의해 결정된다. PMS와 PDS의 활성화 에너지는 각각 13 및 28~31 kJ mol<sup>-1</sup>으로 보고되어 있어(Ball and Edwards, 1956; House 1962), 온도 의존성은 PDS가 PMS보다 더 높다. 과황산염의 광분해를 통한 라디칼 생성 속도는 과황산염의 양자수득률( $\Phi$ )과 특정 파장을 갖는 광에 대한 흡수율( $\epsilon$ )에 의해 결정된다. 수처리에서 주로 사용하는 자외선 파장인 248 nm에 대하여 PMS의  $\Phi$ 와  $\epsilon$ 값은 각각 0.68~1.18과 19.1 M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>으로 보고되었으며, 같은 파장에 대해 PDS의 경우 1과 26 M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>으로 알려져 있다(Kanakaraj and Maruthamuthu, 1983; Herrmann, 2007).

### 3.2.2. 불균일계 활성화법

수처리에 있어서 수중에 인위적으로 주입한 케미컬이 무해한 형태로 전환되지 않을 경우 처리된 물과 해당 케미컬(혹은 반응 후 부산물)의 분리는 필수적이다. 따라서, 에너지 인가 방식을 제외한 과황산염 기반 고도산화기술은 궁극적으로 처리수와 과황산염 활성 촉매의 분리가 가능한 불균일계 시스템으로의 엔지니어링이 필요가 있다. 과황산염의 불균일계 촉매에 의한 활성화법은 촉매의 재질에 따라 크게 금속 기반과 탄소 기반 불균일계 촉매로 구분된다. 금속 기반 불균일계 촉매의 경우 균일계 전이금속을 활용한 과황산염의 활성화의 메커니즘을 공유한다. 대표적인 과황산염 활성 금속 산화물 및 복합체에는 영가 전이금속(철, 구리 등), Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, CuO, CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 등이 있다(Lee et al., 2020). 대부분의 문헌에서 금속 산화물 표면에서의 원자가 산화환원(식 12)과 (식 13)을 통한 라디칼 생성을 주장한다. 하지만 이 같은 주장은 금속 산화물에서 용존된 전이금속 이온에 의한 균일계 활성화 효과와 명확하게 구분되어야 하며,

이를 구분하기 위한 세심한 대조군의 실험적 증거가 뒷받침되어야 한다.

과황산염의 활성화를 위한 탄소 기반 불균일계 촉매로 가장 많이 활용되는 물질은 단연 탄소나노튜브(Carbon nano tube, CNT)이다. CNT는 우수한 전도성 및 내구성을 바탕으로 N, S 등의 원소 도핑 및 금속 산화물과의 복합체 개질 등을 통해 우수한 과황산염 활성 촉매로서 주목받고 있다. 탄소 기반 불균일계 촉매를 활용한 과황산염 기반 산화 시스템에서는 유기오염물질의 분해에 관한 다양한 메커니즘들이 제시되고 있다. 라디칼 생성을 통한 유기오염물질의 산화 분해 외에도 일중항 산소(Singlet oxygen, <sup>1</sup>O<sub>2</sub>)의 생성 및 유기오염물질로부터 탄소 기반 재료를 거쳐 과황산염으로 전자가 전달되는 일명 중재적 전자 전달(Mediated electron-transfer) 메커니즘 등이 여러 실험적 증거들을 통해 규명된 바 있다. 라디칼을 제외한 유기오염물질의 산화 분해 방식은 반응 선택성이 매우 높기 때문에, 이들의 수처리 적용 시 처리 대상의 명확한 설정이 선행되어야 한다.

## 4. 오존

### 4.1. 특징

오존은 비교적 강한 산화력( $E^{\circ} = 2.07 \text{ V}_{\text{NHE}}$ )을 가지며, 1900년대 초부터 수처리 과정에서 산화제와 소독제로 널리 사용되어왔다(von Sonntag and von Gunten, 2012). 오존에 기반한 고도산화처리 공정에서 수중의 오염물질 제거효율은 오존에 의한 직접 산화와 오존이 분해되면서 생성되는 수산화라디칼에 의한 간접산화에 의해 결정된다. 오존은 유·무기 오염물질과 반응함에 있어, 반응물의 화학구조에 따른 선택적 반응성( $k_{app} = 0.01 \sim 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ )을 보이며, 주로, 전자가 풍부한 이중결합, 아민, activated aromatic ring(예, 페놀)과 높은 반응성을 보인다(Lee and von Gunten, 2012). 실제 물에서 오존 반응은 부산물로 수산화라디칼을 생성하게 되는데, 이로 인해 오존 단독공정 그 자체로 고도산화처리라 일컫기도 한다. 오존 처리 시, 수산화라디칼은 오존과 수산화이온의 반응으로 생성되

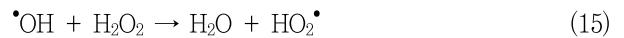
는데, 사실 이 초기 반응은 상당히 느리다( $k_{app} = 70 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ , Staehelin & Hoigné, 1982). 수산화라디칼은 오존과 용존유기물(주로 페놀과 아민 그룹)의 반응으로도 생성된다. 특히 하수처리공정에서는 오존 처리 시 수중에 고농도의 용존유기물이 존재함에 따라, 수산화라디칼은 주로 오존과 유기물의 반응으로부터 생성된다. 오존 기반 고도산화처리 공정에서 수산화라디칼의 생성을 촉진시키는 방법으로는 크게 1)  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  (peroxone 공정); 2)  $\text{O}_3/\text{UV}$ ; 3) 오존/촉매로 나누어 볼 수 있다.

#### 4.2. Peroxone ( $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ ) 공정

2절에서 잠깐 다루었던 peroxone 공정은 오존 기반 고도산화처리 중 가장 많이 알려진 기술이다. 해당공정은 오존에 과산화수소를 주입함으로써, 수산화라디칼의 생성을 촉진시키는 방법으로, 실제 정수 및 하폐수 처리에 널리 사용되고 있다. 수중에서 과산화수소는  $\text{H}_2\text{O}_2$ 와  $\text{HO}_2^-$ 로 존재하는데( $\text{pK}_a = 11.8$ , Sein et al., 2007), 오존은  $\text{H}_2\text{O}_2$ 와는 반응하지 않고( $k < 0.01 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ , Staehelin & Hoigné, 1982),  $\text{HO}_2^-$ 와 빠르게( $k = 9.6 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ , Sein et al., 2007) 반응한다(식 14). 따라서 peroxone 공정의 성능은 pH에 크게 영향을 받는다. 예를 들어, pH 8에서 수산화라디칼의 생성 속도는  $1.5 \times 10^3 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ 이며, pH 7에서는 이보다 10배 낮은  $150 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ 로 아래 식을 통해 계산해 볼 수 있다.

$$k_{\text{obs}} = k(\text{HO}_2^- + \text{O}_3) \times 10^{(\text{pH} - \text{pK}_a)} \quad (14)$$

낮은 pH에서는 peroxone 공정의 성능을 높이기 위해, 과산화수소의 주입량을 증가시킬 수 있으나,  $\text{H}_2\text{O}_2$ 가 아래의 식( $k = 2.7 \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ , Buxton et al., 1988)과 같이 수산화라디칼을 scavenge 할 수 있다(식 15). 따라서 peroxone 공정에서 최대효율을 달성하기 위해서는 적정 과산화수소 주입량 산정이 필요하다.



오존 공정은 다양한 장점을 동반하지만, 국제암연구소(IARC)가 지정한 잠재적 발암물질인 브롬산염( $\text{BrO}_3^-$ )을 생성할 수 있어, 수중에 브롬이온( $\text{Br}^-$ )이 고농도로 존재할 경우, 브롬산염 생성을 우려하여, 오존처리 공정을 가동하지 못할 수도 있다. peroxone 공정은 브롬산염의 생성을 크게 감소시킬 수 있다. 오존 단독공정에서는 오존이 브롬이온을 산화시켜, 중간생성물인 하이포아브롬산( $\text{HOBr}$ )을 생성하게 되는데, peroxone 공정에서는 촉진된 오존 분해로 인해 오존 노출량이 낮아,  $\text{HOBr}$  생성량이 적고, 생성된  $\text{HOBr}$ 은 과산화수소에 의해 빠르게 브롬이온으로 환원되어, 브롬산염의 생성을 억제할 수 있다(그림 6).

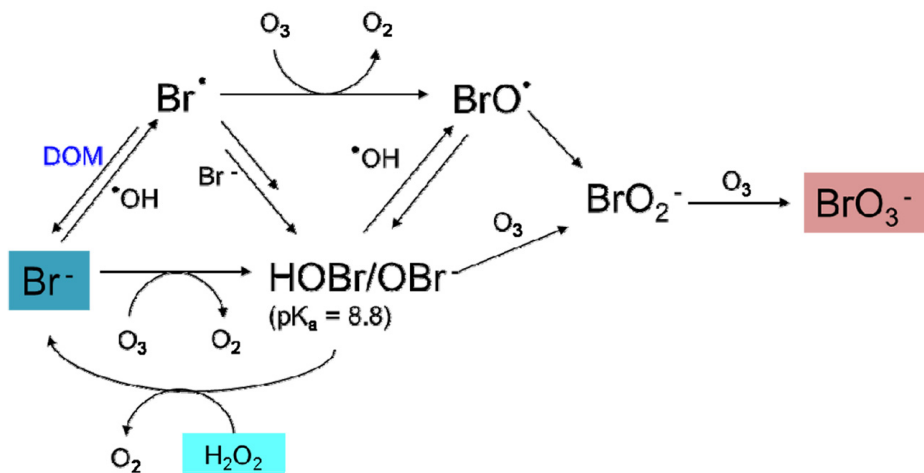


그림 6. 오존 및 peroxone 공정에서 브롬산염 생성 메커니즘(adapted from von Gunten, 2003)

자세히보기

### 4.3. O<sub>3</sub>/UV

오존에 자외선( $\lambda < 300 \text{ nm}$ )을 조사하게 되면, 오존의 분해로부터 OH라디칼의 생성을 촉진시킬 수 있다(Glaze et al., 1982; Reisz et al., 2003; von Sonntag, 2008). O<sub>3</sub>/UV 조합공정은 UV와 오존 각각에 의한 오염물질의 분해, 조합공정에서 발생하는 라디칼에 의한 오염물질의 분해로 다양한 유·무기 오염물질을 제거할 수 있다는 장점을 가진다. 하지만, 오존 발생기와 고도산화처리에 사용되는 UV램프의 경우, 모두 많은 양의 전기에너지를 필요로 하므로, UV와 오존의 조합공정은 경제성 확보가 어려워, 실제 수처리에 적용된 사례가 극히 드물다. 또한, 브롬산염생성 저감 측면에서도 peroxone 공정과 비교하면, 그 효과가 미미하다. 브롬산염 생성 단점을 보완하고, 각 단위공정의 장점들을 동반하는 O<sub>3</sub>/UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 공정에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

### 4.4. O<sub>3</sub>/촉매

앞서 살펴보았듯이, 오존 기반 고도산화처리는 오존과 수산화라디칼을 동시에 산화제로 사용함에 따라 다양한 장점을 가진다. 하지만 오존 기반 수처리공정은 높은 에너지를 필요로 하고, 가스상으로 공급된 오존의 액상으로의 전환이 느리며, 일반적인 수처리 온도 조건에서 용해도가 낮다. 이러한 한계점들을 극복하기 위하여 오존/촉매 공정이 개발되었다. 일반적으로 오존/촉매 공정은 촉매 특성에 따라 균일계와 불균일계로 구분할 수 있다(Pirgalioglu and Özbelge, 2009).

우선, 균일계 오존 촉매공정에서는 Zn<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>와 같은 수화된 금속을 활용하여 오존의 분해를 촉진시켜, 수산화라디칼을 생성한다(Huang et al., 2016). 고농도의 촉매 사용은 과도한 수산화라디칼 scavenging으로 이어질 수 있어, 적정 농도의 촉매 주입이 필요하다. 해당 공정은 후단에 금속이온을 어떻게 제거 혹은 회수할지 고려되어야 한다(Pines and Reckhow, 2002).

균일계 오존 촉매공정의 단점을 보완하기 위하여, 안정성과 효율이 높은 고체 촉매가 개발되었다. 특히, 금속산화물 및 복합

체(예, TiO<sub>2</sub>, MnO<sub>2</sub>, AlO<sub>3</sub>, Cu-TiO<sub>2</sub>, Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Re-CeO<sub>2</sub>)에 대한 연구가 진행되고 있다. 이들은 오존 분해를 촉진시키고, 유기오염물질을 변환시킬 수 있다(Beltran et al., 2003).

오존/촉매 공정에서 해결해야 할 과제들로 경제적 촉매제 선택, 효율적인 재생 및 재사용 프로토콜 개발, 촉매 침출 제어를 위한 예방 전략 및 공정 지속 가능성 확인을 위한 처리수의 잔류 독성 평가 등이 필요하다.

## 4.5. 그 외 오존 기반 고도산화처리 기술

### 4.5.1. O<sub>3</sub>/PMS

2절에서 소개된 PMS를 활용하여, 오존 분해를 촉진시키는 방법이다. O<sub>3</sub>/PMS 공정은 2015년에 개발되었으며(Yang et al., 2015), 이후 연구가 매우 활발히 진행 중이다. peroxone 공정과 비교하였을 때, O<sub>3</sub>/PMS 공정에 과산화수소와 동일 농도로 PMS를 주입하게 되면, peroxone 공정과 유사한 수준의 수산화라디칼이 생성되고, 이에 더하여 유사한 수준의 황산염라디칼도 생성된다. 다만, 오존과 황산염라디칼이 동시에 존재하게 됨에 따라, 브롬산염의 생성 정도가 오존 단독공정보다 높게 나타나, 수중에 브롬이온이 고농도로 존재시, 해당 공정의 적용이 어려울 수 있다(Wen et al., 2018).

## 5. 결론

새로운 난분해성 오염물질을 효과적으로 처리하고, 처리된 물을 재이용하기 위해 고도산화처리 기술의 필요성이 커지고 있다. 이에 따라, 오랜 시간 동안 고도산화처리 연구들이 많이 진행되었고, 의미 있는 기술들도 많이 개발되었다. 특히 산화제 기반 고도산화처리 기술은 높은 효율, 다양한 활성화 방법 활용 가능, 다양한 수계 조건에서 반응 가능 등의 장점을 갖고 있어 다양한 물 환경 분야에서 연구가 활발히 진행되고 있다.

초기에는 UV, 열, 초음파 등의 높은 에너지를 가해주거나 균일계 촉매를 이용하여 산화제를 활성화시킨 방법들이 많이 연구

되었는데, 이 방법들은 낮은 경제성, 많은 에너지 소모, 반응 동안에 발생하는 부산물로 인한 2차 오염 초래, 오염물질 처리 후 균일계 촉매 회수의 어려움 등과 같은 여러 문제가 알려져 있다. 이러한 문제를 해결하기 위해 최근에는 다양한 종류의 방법들이 고안되고 있다. 그 중에서도 불균일계 촉매를 활용하여 산화제를 활성화시키는 방법은 다음과 같은 장점을 갖고 있어 특히 많은 관심을 받고 있다. 이 방법은 경제성과 환경친화성이 높고, 에너지를 소모하지 않고도 높은 TOC 효율을 보이며, 따라서 부산물 생성이 적어 2차 오염 발생 위험도가 낮다. 뿐만 아니라, 다른 방법들에 비해 다양한 수계 조건에 적용 가능하고, 불균일계 촉매 회수와 운용이 상대적으로 쉽기 때문에 실용화 가능성 또한 높은 것으로 평가받고 있다. 그럼에도 불구하고 이 방법의 실용화는 여전히 더딘 상태이다. 이 방법의 실용화를 앞당기기 위해서는 다음과 같은 기술을 확보할 필요가 있다. 먼저, 촉매 생산비, 설비 투자비, 운전비의 절감 등을 통해 생물학적 처리 기술들과 경쟁할 수 있을 정도의 경제성을 확보해야 하며, 촉매의 대량 생산 및 대면적화 그리고 이에 적합한 반응기의 대용량화와 같은 기술도 확보할 필요가 있다. 또한, 회수되지 않은 촉매와 잔여 산화제들이 실제 물 환경에 어떤 영향을 끼칠 수 있는지를 확인하는 물 환경 영향 평가 연구도 필요하다. 끝으로, 다양한 성질의 실제 물(상하수, 폐수 등)을 처리하고 재이용할 수 있도록 촉매와 반응 조건을 최적화하는 연구도 중요하다. 사실 이러한 연구들은 산화제 기반 고도산화처리 기술에서 뿐만 아니라 광촉매나 전기화학 등과 같이 실용화에 어려움을 겪고 있는 다른 수처리 기술에서도 매우 중요하며, 반드시 수행될 필요가 있다. 이처럼 오염된 물의 처리와 재이용을 위한 산화제 기반 고도산화처리 기술을 확보하기 위해서는 장기적인 관점으로 더 많은 연구와 기술 혁신이 필요하다. 새로운 산화제 활성화 방법 개발, 산화제의 화학반응 및 난분해성 오염물질 분해 기작 규명 등과 같은 실험실 규모(lab-scale)의 연구에서부터 앞서 언급한 실용화 연구까지 모두 중요하다. 한편, 산화제 기반 고도산화처리 기술 자체를 발전시키는 연구도 중요하지만, 이 기술을 생물학적/물리학적 기술과 같은 기존의 수처

리 기술들과 적절히 조합하여 현재 수처리 시스템의 단점을 개선하고 성능을 크게 향상시키는 방안에 대해서도 연구할 필요가 있다.

## 참고문헌

- 김민식, 이기명, 이창하 (2020), 난분해성 산업폐수 처리를 위한 고도산화기술. 상하수도학회지 34, 445-462.
- 한대호, 최지용 (2011), 지표수 수질관리를 위한 적정 유기물질지표 선정. 환경정책연구 10(4), 61-80.
- Xia, X.; Zhu, F.; Li, J.; Yang, H.; Wei, L.; Li, Q.; Jiang, J.; Zhang, G.; Zhao, Q. (2020), A review study on sulfate-radical-based advanced oxidation processes for domestic/industrial wastewater treatment: Degradation, efficiency, and mechanism, *Frontiers in Chemistry* 8, 592056.
- Bard, A. J.; Parsons, R.; Jordan, J. (1985), *Standard Potentials in Aqueous Solution*, Marcel Dekker Inc., New York and Basel.
- Buxton, G. V.; Greenstock, C. L. (1988), Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ( $\cdot\text{OH}/\text{O}^-$ ) in aqueous solution, *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 17, 513.
- Lee, J.; Gunten U. v.; Kim, J.-H. (2020), Persulfate-based advanced oxidation: Critical assessment of opportunities and roadblocks, *Environmental Science & Technology* 54(6), 3064-3081.
- Lim, H.; Namkung, K. C.; Yoon, J. (2005) Theoretical understanding of Fenton chemistry, *Applied Chemistry for Engineering* 16(1), 9-14.
- Yan, Q.; Zhang, J.; Xing, M.; (2020) Cocatalytic Fenton reaction for pollutant control, *Cell Reports Physical Science* 1(8), 100149.
- Bokare, A. D.; Choi, W. (2014) Review of iron-free Fenton-like systems for activating  $\text{H}_2\text{O}_2$  in advanced oxidation processes, *Journal of Hazardous Materials* 275, 121-135.
- Yang, Y.; Wang, Q.; Aleisa, R.; Zhao, T.; Ma, S.; Zhang, G.; Yin, Y. (2021)  $\text{MoS}_2/\text{FeS}$  nanocomposite catalyst for efficient fenton reaction, *ACS Applied Materials & Interfaces* 13(44), 51829-51838.

- Zhang, S.; Hedtke, T.; Zhu, Q.; Sun, M.; Weon, S.; Zhao, Y.; Kim, J. H. (2021) Membrane-confined iron oxychloride nanocatalysts for highly efficient heterogeneous fenton water treatment. *Environmental Science & Technology* 55(13), 9266–9275.
- Tabasum, A.; Bhatti, I. A.; Nadeem, N.; Zahid, M.; Rehan, Z. A.; Hussain, T.; Jilani, A. (2020) Degradation of acetamiprid using graphene-oxide-based metal (Mn and Ni) ferrites as Fenton-like photocatalysts. *Water Science & Technology* 81(1), 178–189.
- Wang, Y.; Zhao, H.; Gao, J.; Zhao, G.; Zhang, Y.; Zhang, Y. Rapid mineralization of azo-dye wastewater by microwave synergistic electro-Fenton oxidation process. (2012) *The Journal of Physical Chemistry C* 116(13), 7457–7463.
- 박대원. (1997) 폐수처리 기술 (1). 환경관리인, 133, 18–22.
- Moreira, C. G.; Moreira, M. H.; Silva, V. M.; Santos, H. G.; Bila, D. M.; Fonseca, F. V. (2019) Treatment of Bisphenol A (BPA) in water using UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and reverse osmosis (RO) membranes: Assessment of estrogenic activity and membrane adsorption. *Water Science & Technology* 80(11), 2169–2178.
- Bar-Niv, N.; Azaizeh, H.; Kuc, M. E.; Azerrad, S.; Haj-Zaroubi, M.; Menashe, O.; Kurzbaum, E. (2022) Advanced oxidation process UV-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> combined with biological treatment for the removal and detoxification of phenol. *Journal of Water Process Engineering* 48, 102923.
- Son, H. J.; Yoom, H. S.; Bin, J. H. (2010) Peroxone (O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) process in drinking water treatment. *Journal of Korean Society of Environmental Engineers*, 32(3), 296–308.
- Yang, B.; Deng, J.; Yu, G.; Deng, S.; Li, J.; Zhu, C.; Guo, T. (2018) Effective degradation of carbamazepine using a novel electro-peroxone process involving simultaneous electrochemical generation of ozone and hydrogen peroxide. *Electrochemistry Communications* 86, 26–29.
- Ball, D. L.; Edward, J. O., (1956) The kinetics and mechanism of the decomposition of Caro's acid. *Journal of American Chemical Society* 78, 1125–1129.
- Behrman, E. J., (1988) The persulfate oxidation of phenols and arylamines (The Elbs and the Boyland-Sims oxidations). *Organic Reactions*; John Wiley & Sons, Inc., 421–511.
- Fürholz, U.; Haim, A., (1987) Kinetics and mechanisms of the reactions of mononuclear and binuclear ruthenium(II) ammine complexes with peroxydisulfate. *Inorganic Chemistry* 26, 3243–3248.
- Gilbert, B. C.; Stell, J. K.; Jeff, M., (1988) Electron spin resonance studies of the effect of copper(II) and copper(I) on the generation and reactions of organic radicals formed from the Fenton reaction and the Ti(III)-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and Ti(III)-S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> redox couples. *Journal of Chemical Society Perkin Transactions* 2(2), 1867–1873.
- Herrmann, H. (2007) On the photolysis of simple anions and neutral molecules as sources of O<sup>-</sup>/OH, SO<sup>x-</sup> and Cl in aqueous solution. *Physical Chemistry Chemical Physics* 9, 3935–3964.
- House, D. A., (1962) Kinetics and mechanism of oxidants by peroxydisulfate. *Chemical Review* 62, 185–203.
- Huie, R. E.; Clifton, C. L.; Neta, P., (1991) Electron transfer reaction rates and equilibria of the carbonate and sulfate radical anions. *International Journal of Radiation Applications and Instrumentation, Part C, Radiation Physics and Chemistry* 38, 477–481.
- Kanakaraj, P.; Maruthamuthu, P., (1983) Photochemical reactions of peroxomonosulfate in the presence and absence of 2-propanol. *Journal of Chemical Kinetics* 15, 1301–1310.
- Lente, G.; Kalmár, J.; Baranyai, Z.; Kun, A.; Kék, I.; Bajusz, D.; Takács, M.; Veres, L.; Fábián, I., (2009) One- versus two-electron oxidation with peroxomonosulfate ion: Reactions with iron(II), vanadium(IV), halide ions and photoreaction with cerium(III). *Inorganic Chemistry* 48, 1763–1773.
- Spiro, M. (1979) Standard potential of the peroxosulfate-sulfate couple. *Electrochimica Acta* 24, 313–314.
- Lee, Y.; von Gunten, U. (2012) Quantitative structure-activity relationships (QSARs) for the transformation of organic micropollutants during oxidative water treatment. *Water Research* 46, 6177–6195.
- Yang, Y.; Jiang, J.; Lu, X.; Ma, J.; Liu, Y. (2015) Production of sulfate radical and hydroxyl radical by reaction of ozone with peroxymonosulfate: A novel advanced oxidation process. *Environmental Science & Technology* 49(12), 7330–7339.
- von Gunten, U. (2003) Ozonation of drinking water: Part II. Disinfection and by-product formation in presence of

- bromide, iodide or chlorine. *Water Research* 37(7), 1469–1487.
- Glaze, W. H.; Peyton, G. R.; Lin, S.; Huang, R. Y.; Burleson, J. L. (1982) Destruction of pollutants in water with ozone in combination with ultraviolet radiation. II. Natural trihalomethane precursors. *Environmental Science & Technology* 16(8), 454–458.
- Reisz, E.; Schmidt, W.; Schuchmann, H. P.; von Sonntag, C. (2003) Photolysis of ozone in aqueous solutions in the presence of tertiary butanol. *Environmental Science & Technology* 37(9), 1941–1948.
- Sein, M. M.; Golloch, A.; Schmidt, T. C.; von Sonntag, C. (2007) No marked kinetic isotope effect in the peroxone ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{D}_2\text{O}_2 + \text{O}_3$ ) reaction: Mechanistic consequences. *ChemPhysChem* 8, 2065–2067.
- Staehelin, J.; Hoigne, J. (1982) Decomposition of ozone in water: rate of initiation by hydroxide ions and hydrogen peroxide. *Environmental Science & Technology* 16, 676–681.
- Wen, G.; Wang, S.; Wang, T.; Feng, Y.; Chen, Z.; Lin, W.; Ma, J. (2020). Inhibition of bromate formation in the  $\text{O}_3/\text{PMS}$  process by adding low dosage of carbon materials: Efficiency and mechanism. *Chemical Engineering Journal*, 402, 126207.
- von Sonntag, C.; von Gunten, U. (2012) *Chemistry of ozone in water and wastewater treatment: From basic principles to applications*. IWA Publishing, London.
- Pirgalioglu, S.; Özbek, T. A. (2009) Comparison of non-catalytic and catalytic ozonation processes of three different aqueous single dye solutions with respect to powder copper sulfide catalyst. *Applied Catalysis A: General* 363(1–2), 157–163.
- Huang, X.; Xu, Y.; Shan, C.; Li, X.; Zhang, W.; Pan, B. (2016) Coupled Cu (II)–EDTA degradation and Cu (II) removal from acidic wastewater by ozonation: Performance, products and pathways. *Chemical Engineering Journal* 299, 23–29.
- Pines, D. S.; Reckhow, D. A. (2002) Effect of dissolved cobalt (II) on the ozonation of oxalic acid. *Environmental Science & Technology* 36(19), 4046–4051.
- Beltrán, F. J.; Rivas, F. J.; Montero-de-Espinosa, R. (2003) Ozone-enhanced oxidation of oxalic acid in water with cobalt catalysts. 1. Homogeneous catalytic ozonation. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 42(14), 3210–3217.
- von Sonntag, C. (2008) Advanced oxidation processes: Mechanistic aspects. *Water Science & Technology* 58(5), 1015–1021.

## ■ 집필진 소개(가나다 순)



**김민식 교수**는 현재 전북대학교 환경공학과 조교수로 재직 중이며 주요 연구 분야는 미량 오염물질 제어용 고도산화기술 개발, 산화공정 최적화 알고리즘 개발, 유기성 폐자원의 산화분해 전처리 등이다. 현재까지 Environ. Sci. Technol., Water Res., J. Hazard. Mater. 등 국제 저명 학술지에 총 29편의 논문을 게재하였다.



**김형일 교수**는 현재 연세대학교 건설환경공학과에 조교수로 재직 중이며 주요 연구 분야는 신재생에너지를 활용한 수질정화 및 대기오염 물질 저감용 신기술 개발, 미량오염물질 제거를 위한 고도산화기술, 에너지 중립형 수처리 기술 개발, 환경정화용 건설복합 재료 개발 등이다. 현재까지 Environ. Sci. Technol., Energy Environ. Sci., Appl. Catal. B 등 환경분야 국제저명학술지에 50여 건의 국제 학술지 논문을 게재했다. 산업통상자원부 국가기술표준원 물재이용(ISO/TC282) 전문위원으로 수처리기술 국제표준(ISO 20468-7, 고도산화 수처리기술 성능평가방법)을 제안했으며, 대한환경공학회/대한토목학회 국문편집위원, 대한상하수도학회 이사 등을 역임하고 있다.



**신재돈 교수**는 현재 군산대학교 환경공학과 조교수로 재직 중이며 주요 연구 분야는 유해 부산물 생성 최소화 및 오염물질 제거율 향상을 동반하는 수처리공정 개발 및 반응기 CFD 모델링 등이다. 현재까지 Environ. Sci. Technol.와 Water Res. 등 환경분야 국제저명 학술지 논문 12편을 게재하였으며, 대한환경공학회 국문편집위원, 기획위원 등을 역임하고 있다.



**임종훈 교수**는 현재 성신여자대학교 청정융합 에너지공학과 조교수로 재직 중이며 주요 연구 분야는 촉매, 광촉매, 전기화학을 이용한 고도산화 수처리 기술 개발 및 이와 관련된 반응기작 규명 등이다. 현재까지 Environ. Sci. Technol., Appl. Catal. B, J. Hazard. Mater. 등 국제 저명 학술지에 총 20편의 논문을 게재하였다.

### 한국물환경학회-대한상하수도학회 통합 미래위원회

위원장 | 이재우, 최용주

위 원 | 김상현, 김영진, 김이중, 김형일, 명재욱, 박새롬, 박성직, 박제량, 박주영, 배성준, 배효관, 부찬희,  
손아정, 윤석환, 이태권, 정석희, 정성필, 조강우, 조경화, 최정권

Water4FutureCity 2022년 7호

한국물환경학회 서울특별시 종로구 삼봉로 81 두산위브 파빌리온 1137호

Tel. 02-389-4250 | Fax. 02-385-3702 | E-mail. kswe@kswe.org

대한상하수도학회 서울특별시 강남구 광평로 280 로즈데일빌딩 1323호

Tel. 02-507-1170 | Fax. 02-502-1170 | E-mail. ksww@ksww.or.kr

※ 본 이슈레터는 2019년 1호부터 한국물환경학회와 대한상하수도학회가 공동으로 운영하는 통합 미래위원회에서 발간합니다.