Research Paper

A Study on the Optimization about Peroxone (O_3/H_2O_2 -AOP)-Quenching Process in G Water Treatment Plant for 2-MIB Treatment and Residual Ozone Removal

Jong-Il Park[†] · Young Lee · Kyoung-A Jang · Tae-Hoon Kim · Cheol-Jong Park · Jeong-Hee Yoo

K-water (Korea Water Resources Corporation)

(Received October 29, 2019; Revised December 17, 2019; Accepted December 19, 2019)

Objectives : In this study, Peroxone-Quenching process auto control system was developed and appropriate chemical was selected for 2-MIB treatment and residual O_3 remove in G WTP.

Methods : In order to analyze the disinfection effect by the O_3 process, the *Giardia* inactivation ratio by disinfection process (O_3 , Cl) was calculated by “Disinfection efficiency calculation program” made by Ministry of Environment. To optimize the Peroxone process, the 2-MIB removal rate was analyzed according to the operating conditions (O_3 injection, H_2O_2/O_3) and the equation of chemical injection rate was derived. To optimize the Quenching process, the correlation between dissolved O_3 and atmospheric O_3 , the reduction rate of dissolved O_3 concentration according to operation conditions (chemical injection rate, temperature, etc.) for each applied chemicals (H_2O_2 , $Na_2S_2O_3$) were analyzed. And the equation of chemical injection rate was derived. To appropriate chemical for Quenching process was selected by analyzing O_3 removal efficiency and economic feasibility.

Results and Discussion : When water production increases, it is expected that the optimal operation of the O_3 disinfection process will ensure the *Giardia* inactivation ratio over 1.0 in winter season. In the 2-MIB inflow, it was able to remove 70-100% of 2-MIB by Peroxone process operation. From the 2-MIB removal rate, an optimal O_3 injection rate equation could be derived and optimal H_2O_2/O_3 was confirmed to be 0.4. To reduce atmospheric O_3 , dissolved O_3 remove is required. Factors affecting dissolved O_3 removal by chemicals were injection rate, contact time, water temperature for H_2O_2 , and injection rate, residual Cl for $Na_2S_2O_3$. Using these factors, the equations of chemical injection rate for Quenching process were derived. As a result of the injection rate simulation for each chemicals, it is expected that the injection rate of $Na_2S_2O_3$ can be lower than H_2O_2 (6-96%). Because O_3 removal efficiency of $Na_2S_2O_3$ is higher than H_2O_2 , and $Na_2S_2O_3$ is not affected by water temperature. The annual chemical purchase costs for Quenching process operation are estimated to be 131 million KRW for H_2O_2 and 87 million KRW for $Na_2S_2O_3$. Considering to Quenching efficiency and economic feasibility, the application of $Na_2S_2O_3$ was decided to be reasonable.

Conclusions : The Peroxone-Quenching process auto control system was installed and is operated now. It is expected to produce high quality tap water even with 2-MIB inflow by Peroxone process auto control system. And by the optimization of Quenching process, atmospheric O_3 reduction for ensuring work place safety and economic operation would be expected.

Key Words : Ozone, AOP, Peroxone, Quenching, Residual Ozone Removal

[†] Corresponding author E-mail: styner15@kwater.or.kr Tel: 031-930-1271 Fax: 031-930-1291

연구논문

2-MIB 처리 및 잔류오존 제거를 위한 G정수장 Peroxone(O_3/H_2O_2 -AOP)-Quenching 공정 최적화 연구

박종일^{*} · 이 영 · 장경아 · 김태훈 · 박철중 · 유정희

한국수자원공사

목적: 본 연구에서는 G정수장의 2-MIB 처리 및 잔류 O_3 제거를 위하여 Peroxone-Quenching 공정의 자동 제어 시스템을 개발하고 적정 약품을 선정하였다.

방법: O_3 공정을 통한 소독 효과 분석을 위하여 환경부에서 개발한 “소독능 계산 프로그램”으로 소독 공정(O_3 , 잔류염소)별 *Giardia* 불활성화비를 계산하였다. Peroxone 공정 운영 최적화를 위해 운영 조건(O_3 주입률, H_2O_2/O_3)에 따른 2-MIB 제거율을 분석하여 적정 약품 주입률 산정식을 도출하였다. Quenching 공정 최적화를 위한 적정 약품 주입률 산정식은 용존 O_3 농도와 대기 O_3 농도의 상관관계, 적용 약품(H_2O_2 , $Na_2S_2O_3$) 별 운영 조건(주입률, 수온 등)에 따른 용존 O_3 감소율 분석을 통하여 도출하였다. Quenching 약품별 O_3 제거 효율과 경제성을 분석하여 최적 약품을 선정하였다.

결과 및 토의: 향후 용수생산량 증가 시에도 O_3 소독 적정 운영으로 동절기 *Giardia* 불활성화비 1.0 이상 확보가 가능할 것으로 예상된다. 2-MIB 유입 시 Peroxone 공정 운영을 통하여 70-100%의 제거가 가능하였다. 2-MIB 제거율을 통해 적정 O_3 주입률 산정식을 도출할 수 있었으며, 최적 H_2O_2/O_3 는 0.4로 확인되었다. 대기 O_3 농도 감소를 위해서는 용존 O_3 제거가 필요하다. 약품별 용존 O_3 제거 영향인자는 H_2O_2 는 주입률, 접촉시간, 수온이며, $Na_2S_2O_3$ 는 주입률, 잔류염소로 확인되었다. 해당 인자를 적용한 Quenching 공정 최적운영을 위한 약품 주입률 산정식을 도출하였다. 약품별 주입률 모의 결과, $Na_2S_2O_3$ 의 O_3 제거 효율이 H_2O_2 보다 높고, 수온에 영향을 받지 않기 때문에 연중 대부분의 기간에는 $Na_2S_2O_3$ 주입률이 H_2O_2 보다 낮게(6-96%) 운영할 수 있을 것으로 예상된다. Quenching 약품 연간 구매비는 H_2O_2 131백만원, $Na_2S_2O_3$ 87백만원으로 산정되었다. Quenching 효율과 경제성 고려 시, 상시 $Na_2S_2O_3$ 적용이 타당할 것으로 판단된다.

결론: G정수장 Peroxone-Quenching 공정 자동 제어 시스템이 구축되어 현재 운영 중이다. Peroxone 자동 제어 시스템 활용으로 2-MIB 유입 시에도 고품질 수도물 생산이 가능할 것으로 예상된다. 또한 Quenching 공정 최적화로, 대기 O_3 저감을 통한 작업장 안전성 확보와 경제적인 운영이 가능할 것으로 기대된다.

주제어: 오존, 고도처리, 고도산화, 잔류오존제거, 켄칭

1. 서론

1990년대 낙동강 수계 페놀 오염, 2000년대 한강 및 낙동강 수계 조류에 의한 맛·냄새 물질 발생 등으로 취수원의 수질 저하 사례가 발생함에 따라, 이에 대응하기 위한 고도정수처리시설 도입이 필요하게 되었다. 고도정수처리시설은 일반정수처리공정으로서는 완전히 제거되지 않는 맛·냄새 유발 물질, 미량유기 오염물질, 내염소성 병원성 미생물 등을 제거하기 위하여 설치하는 시설을 의미한다(환경부 고도정수처리시설 도입 및 평가지침, 2013년). 2017년 기준, 국내에 고도정수처리 공정이 도입된 정수장은 개소

수 기준 14%(총 483개 중 67개), 시설용량 기준 40%(28백만 m^3 /일 중 11백만 m^3 /일)에 달하며(환경부 2017년 상수도 통계), 2019년 현재에도 여러 정수장에서 고도정수처리 도입을 위한 시설 개량을 진행하고 있다.

고도정수처리시설의 종류는 O_3 , 활성탄, 막여과, 고도산화(Advanced Oxidation Process, AOP) 등이 대표적이며, 국내 대부분의 고도정수장에서 유기물 산화를 위해 O_3 처리공정을 적용·운영하고 있다. O_3 는 산화력이 강해 맛·냄새 물질 등 유기물의 제거효율이 높고, 원생동물(*Cryptosporidium*, *Giardia* 등)에 대한 살균효율이 높은¹⁾ 장점이 있다. 또한 H_2O_2 와 병행하여 고도산화공정(AOP)인 Peroxone (O_3/H_2O_2 -AOP)²⁾

Fig. 1. Schematic diagram of G WTP (water treatment plant).

으로 운영함으로써 맛·냄새 물질^{3,4)}은 물론 다양한 유기물질^{5,6)}의 처리효율을 제고할 수 있다. 그러나 잔류 용존 O_3 이 GAC 흡착지 등의 후속 공정 시설 내에 휘발 및 농축되어 작업안전성을 저해할 우려가 있다.

O_3 은 자극성 기체로서, 0.1-0.25 ppm에 2시간 이상 노출 시 두통 및 호흡곤란, 장기 노출 시 폐기종 등 만성 기관지 질환을 유발시킬 수 있다.⁷⁾ 국내에서는 작업장에서의 대기 O_3 농도를 시간가중평균 노출기준(Time Weighted Average, TWA) 0.08 ppm, 단시간 노출기준(Short Term Exposure Limit, STEL) 0.2 ppm으로 규정하고 있다(고용노동부 고시 제2018-24호). AWWA O_3 설계지침에 따르면 작업환경기준 준수를 위한 잔류 용존 O_3 농도를 0.03 mg/L 이하(실내 건축물 기준)로 운영하도록 권고⁸⁾하고 있다.

G정수장은 조류에 의한 맛·냄새 물질(Geosmin, 2-MIB) 대응을 위해 고도정수처리 공정으로 Post O_3 (산화)+GAC(흡착)를 도입하였다. 최근 취수원에서 상대적으로 제거가 어려운 맛·냄새 물질인 2-MIB⁹⁾의 농도와 지속일수 증가에 대응하기 위하여 기존의 O_3 공정을 Peroxone으로 개선하였다. 또한, Post O_3 공정 상시가동에 따라 후속공정인 GAC 흡착지 시설 내에 대기 O_3 농도가 STEL 기준을 상회하는 경우가 자주 발생하여 잔류오존 제거(Quenching) 공정을 도입하게 되었다. 잔류 O_3 을 저감하기 위하여 O_3 접촉조 이후에 별도의 체류조나 안트라사이트 접촉조를 활용하는 방안이 효과적인 것으로 알려져 있으나¹⁰⁾, G정수장은 O_3 접촉조 유출 - GAC 흡착지 유입의 직관 거리가 10 m로 짧고, 해당 구간에 여유 부지가 없어 접촉조 건설이 불가능하다. 이에 따라, H_2O_2 나 $Na_2S_2O_3$ 등의 화학약품을 활용한 Quenching 적용이 더 타당할 것으로 판단되었다. 다만, 이 경우 수처리 공정 중에 화학 약품의 주입이 이루어지는 바, 약품의 성능과 경제성은 물론 안전성까지 고려할 필요가 있다.

본 연구에서는 G정수장 Peroxone-Quenching 공정의 자동 제어 시스템 개발 및 적정 약품 선정을 통한 최적 운영 방안을 정립하였다.

2. 시설 현황 및 연구 방법

2.1. 시설 현황

2.1.1. 정수장 시설 현황

G시에 위치한 G정수장은 한강수계 P1취수장을 취수원으

로 하며, 시설용량은 350,000 m^3 /일이다. 현재운영 가능한 용량은 210,000 m^3 /일이며, 140,000 m^3 /일은 장래 도입 예정이다. 현재 착수정, 오존 접촉조, 정수지는 시설용량(350,000 m^3 /일) 기준으로 설치 완료되었으며, 기타 공정(응집, 침전, 여과, GAC 흡착)의 설비는 장래분 도입 시 추가될 예정이다.

고도정수처리 공정으로 최초에는 Post O_3 (산화)와 GAC(흡착)가 도입되었으며, 2017년에 Post O_3 와 Peroxone을 선택·운영할 수 있도록 개선하였다. Fig. 1은 G정수장의 정수처리 공정도이다.

표준처리(혼화-응집-침전-여과) 후 고도처리(O_3 or Peroxone-GAC)가 이루어진다. 평상시에는 오존을 최소 수준(0.5 mg/L)으로 상시 주입하며, 취수원 맛·냄새 물질(2-MIB, Geosmin) 발생 등 수질 악화 시 O_3 주입 전단에 H_2O_2 를 주입하여 Peroxone으로 운영한다. O_3 및 H_2O_2 주입률은 원수의 맛·냄새 물질 농도를 고려하여 결정한다. 이후 GAC를 통한 흡착 처리 후 염소 소독을 거쳐 배수지로 송수된다.

2.1.2. O_3 설비 및 운영 현황

O_3 설비 현황을 Table 1에 나타내었다. O_3 발생기는 코로나 방전 방식으로 2대가 설치되어 있으며 O_3 발생량은 대당 최대 10.5 kg/h, O_3 주입 방식은 side-stream이다. O_3 접촉지는 2지로 구성되어 있으며, O_3 접촉지의 총용량은 3,931 m^3 이다. 배오존파괴기는 O_3 접촉조에는 열분해식, GAC 흡착지에는 촉매산화식이 적용되었다.

G정수장에서 O_3 공정은 설비 점검 시를 제외하고 상시 운영하였다. 2018-2019년 운영 시 O_3 주입률은 0.3-0.9 mg/L, O_3 접촉조 체류시간은 19-76분, 수온은 2-31℃였다.

2.1.3. Peroxone-Quenching 설비 현황

Peroxone-Quenching 공정 운영을 위한 설비 현황을 Table 2에 나타내었다. 약품은 Peroxone 운영 시 H_2O_2 , Quenching 운영 시 H_2O_2 또는 티오황산나트륨($Na_2S_2O_3$)을 적용한다. 약품 주입 펌프는 대당 500 mL/min 용량의 튜브 펌프로, Peroxone용 2대, Quenching용 3대로 구성되어 있다. 약품 저장탱크는 내산성 PE 재질로 총 3개가 설치되어 있다. H_2O_2 (Peroxone용)와 $Na_2S_2O_3$ (Quenching용)를 동시에 사용할 경우, 약품의 혼입을 방지해야 하므로 탱크는 용도별로 분리되어 있다. 주입된 약품은 혼합수를 활용한 노즐 분사장치를 통해 혼화된다. 용존 O_3 농도는 O_3 접촉지 내 3개 지점[접촉조

Table 1. Detailed information on O₃ facilities in G WTP.

Classification		Contents
O ₃ generation and injection	Generation type	Corona discharge
	O ₃ generation capacity	10.5 kg/h × 2 ea
	Injection type	Side stream
O ₃ contact basin	Specification of Reservoir	B 18.0 m × L 18.2 m × H 6.0 m
	Quantity	2 ea
	Total Volume	3,931 m ³
	Disolved O ₃ monitoring	Real time measurement at 3 points
Off-gas O ₃ destroyer	O ₃ contact basin	Pyrolysis
	GAC adsorption basin	Catalytic oxidation

Table 2. Detailed information on Peroxone-Ouenching facilities in G WTP.

Classification		Contents
Chemical Injection	Applicable chemicals	Peroxone : H ₂ O ₂ Quenching : H ₂ O ₂ or Na ₂ S ₂ O ₃
	Injection pump	Tube pump, 500 mL/min/ea × 5 ea (2 ea for Peroxone, 3 ea for Quenching)
	Storage tank	3 m ³ /ea × 3 ea (1 ea for Peroxone, 2 ea for Quenching)
	Mixing type	Nozzle diffuser
O ₃ Monitoring	Dissolved O ₃	Measuring at 3 points in O ₃ contact basin
	Atmospheric O ₃	Measuring in GAC adsorption basin

Fig. 2. Schematic diagram of O₃ injection and contact basin.

유입부(A지점), Quenching 약품 주입 전단(B지점), 접촉조 유출부(C지점)], 대기 O₃ 농도는 GAC 흡착지 실내에서 실시간으로 측정된다.

O₃ 주입 및 접촉지 모식도를 **Fig. 2**에 나타내었다.

Peroxone 운영 시에는 O_3 주입 전에 H_2O_2 를, Quenching 운영 시에는 O_3 접촉조 후단(접촉용량 $349.6 \text{ m}^3/\text{지}$)에 H_2O_2 또는 $Na_2S_2O_3$ 을 주입한다. B지점 및 C지점의 용존 O_3 농도를 통하여 Quenching을 위한 약품 주입량의 적정성을 판

단할 수 있다. O_3 을 활용한 소독능 계산은 B지점 용존 O_3 농도를 활용한다.

2.2. 연구방법

2.2.1. O₃ 소독 효과 분석

G정수장에서는 안정적인 소독능 확보를 위하여 상시 O₃ 공정을 가동하여 소독에 활용하고 있다. O₃ 소독 효과를 분

석하기 위하여 환경부에서 개발한 “소독능 계산 프로그램”으로 G 정수장 소독공정(O_3 , Cl)에서의 *Giardia* 불활성화비를 계산하였다. 소독능 계산에 필요한 수질인자는 항목별 수질자동측정기[DKK TUF-1600(여과수 및 정수 탁도), INUSA Ozone analyzer(용존 O_3), YOKOGAWA YTA110(정수 수온), HACH CL-17(정수 잔류염소), YOKOGAWA YTA110(정수 수온)]를 통하여 측정된 시간데이터를 활용하였다.

2.2.2. 2-MIB 대응 효과 분석 및 약품 주입률 산정식 도출

맛·냄새 유발물질인 2-MIB는 최근 3년간(2016년-2018년) 동절기에 고농도로 발생했다. G정수장에서는 원수에서의 2-MIB 농도가 먹는물 감시항목 기준(20 ng/L) 이상 발생할 경우 고도처리 공정을 강화(O_3 및 H_2O_2 주입률 상향)하여 대응하였다. 2-MIB 발생 시 정수장 유입 원수 및 정수의 2-MIB 농도를 먹는물 수질감시항목 시험방법에 의거하여 일 1회 분석하였다.

원·정수의 2-MIB 농도를 통해 산정된 2-MIB 제거율과 해당 시기의 운영 조건(O_3 및 H_2O_2 주입률)을 통하여 2-MIB 대응 효과를 분석하고, Peroxone 공정의 최적 운영을 위한 약품 주입률 산정식을 도출하였다.

2.2.3. Quenching 공정 운영 효과 분석 및 약품 주입률 산정식 도출

GAC 흡착지 시설 내에 대기오존 농도 저감을 위해 Quenching 공정을 운영하였으며, 약품은 H_2O_2 및 $Na_2S_2O_3$ 을 적용하였다.

GAC 흡착지 시설 내 대기오존 농도와 O_3 처리수의 용존 오존 농도의 상관관계를 분석하여, 목표 대기 O_3 농도 달성을 위한 용존 O_3 농도 산정식을 도출하였다. Quenching 운영 조건(약품 주입률, 체류시간, 수온 등)과 용존 O_3 제거 효율의 상관관계 분석을 통해 약품별 최적 주입률 산정

식을 도출하였다.

2.2.4. Peroxone-Quenching 공정 최적 운영 방안 수립

Peroxone 및 Quenching 공정의 안정적인 운영을 위해서는 수질 및 유량 등 운영 현황에 맞는 적정 약품 주입이 필요하다. 이를 위하여 실시간 측정인자로부터 적정 약품별 주입률을 산정 및 제어할 수 있는 자동제어 시스템을 구축하여 G정수장 감시 제어 시스템에 탑재하였다.

Peroxone 자동제어 시스템을 통하여 원수에서 2-MIB 발생 시 최적 약품 주입률을 산정할 수 있었다. 또한 Quenching 자동제어 시스템을 통하여 약품별 최적 주입률을 산정하고, Quenching 효율과 경제성을 비교하여 최적 약품을 선정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. O_3 소독 효과 분석 결과

2018년의 소독 적용 공정수(O_3 처리수, 정수) 수질 및 *Giardia* 불활성화비를 Fig. 3에 나타내었다. 동절기 시(12월-3월) 수온 저하와 pH 상승으로 소독능은 감소한다. Virus는 염소의 소독효과가 높아 G정수장에서는 동절기시에도 불활성화비 5 이상 달성이 상시 가능하나, *Giardia*는 염소에 대한 내성이 강해, 염소 소독만을 적용할 경우 동절기 용수생산량 증가 시 불활성화비 1 이상 달성이 어려운 경우가 발생할 수 있다. 현재 G정수장에서는 O_3 소독을 병행 운영하여 동절기 시에도 *Giardia* 불활성화 비 1.0 이상을 확보할 수 있다. 특히 O_3 의 경우 높은 살균효과로 인해, 염소보다 낮은 농도와 짧은 접촉시간으로도 안정적인 *Giardia* 불활성화가 가능하다.

G정수장의 용수생산량은 매년 증가하는 추세로 장래분 도입이 예정되어 있으나, 정수지는 시설용량 기준으로 도입이 완료되었으며 여유부지의 부재로 증설은 불가능하다.

Fig. 3. Water quality and *Giardia* inactivation ratio (2018).

Fig. 4. *Giardia* inactivation ratio by water production.

향후 용수생산량 증가시 정수지 체류시간이 짧아져 소독접촉시간(CT_{계산값})이 감소할 가능성이 높다.

용수생산량 증가에 따른 염소 및 O₃의 *Giardia* 불활성화비 산정결과를 Fig. 4에 나타내었다. 산정 조건은 수온 2°C, pH 7.8, 잔류염소 농도 0.7 mg/L, 잔류 O₃ 농도 0.1 mg/L, 정수지 수위 4 m(만수위의 80% 수준)이다. 산정 결과, 용수생산량 290,000 m³/일 이상 시 잔류염소 농도 0.7 mg/L로는 *Giardia* 불활성화비 1.0 이상 확보가 불가능하다. 그러나 O₃ 소독 병행 시 잔류 O₃ 농도 0.1 mg/L로 *Giardia* 불활성화비를 0.50-0.87 확보할 수 있으므로, 정수지 잔류염소를 현재 수준(0.7 mg/L)으로 운영하여도 안정적인 소독능 확보가 가능할 것으로 예상된다.

3.2. 2-MIB 대응 효과 분석 및 악품 주입률 산정식 도출 결과

최근 3년간(2016년-2018년) 2-MIB 대응 현황을 Fig. 5에 나타내었다. 2-MIB는 주로 동절기(11월-1월)에 주로 발생하였으며 발생 농도는 11-168 ng/L였다. 해당기간의 동안 매년 시간 경과에 따른 수온 감소가 있었으며, 탁도는 대부분 5

NTU 이하로 낮게 유지되었다. pH는 2018년에 상대적으로 낮게 나타났다(pH 2016-2017년 7.8-8.4, 2018년 7.3-7.7).

2-MIB 유입 시 O₃ 주입 또는 Peroxone 공정을 운영하여 대응하였으며, 상시 먹는물 감시항목 기준(20 ng/L 이하)을 만족할 수 있었다. Peroxone-Quenching 설비의 설치검사(화학물질관리법 의거)가 2017년 4월에 완료됨에 따라, Peroxone 공정은 그 이후부터 적용할 수 있었다.

2-MIB 제거 효율은 Peroxone 공정 적용 시가 O₃ 주입 시보다 더 높았음을 확인할 수 있다. 이는 2-MIB를 효과적으로 제거할 수 있는 OH·의 발생이 Peroxone 공정 적용 시에 더욱 촉진되기 때문인 것¹¹⁾으로 사료된다.

O₃ 주입과 Peroxone 공정 운영 시의 2-MIB 대응 비교 결과를 Table 3에 나타내었다.

Fig. 6은 O₃ 주입률 및 H₂O₂와 O₃의 비율(H₂O₂/O₃)에 따른 2-MIB 제거효율 분석 결과이다. 정수 2-MIB가 불검출되었을 때의 운영 조건은 약품이 과량 주입된 것으로 간주하여 해당 데이터를 배제하고 상관관계를 도출하였다. 각 데이터는 O₃ 주입률 구간별 2-MIB 잔류율의 평균값을 기준으로 분석하였다(ex. H₂O₂/O₃ 0.4에 O₃ 주입률 0.9 mg/L인 경우 2-MIB 잔류율은 0.03-0.12, 평균 0.08).

2-MIB의 잔류율은 1차 반응에 따라 O₃ 주입률이 높을수록 감소하는 경향을 나타내었다.

Table 3. 2-MIB treatment results (O₃ vs Peroxone).

		O ₃	Peroxone
2-MIB Concentration (ng/L)	Raw water	11 - 47	13 - 168
	Clean water	3 - 16	0 - 9
Removal rate (%)		25 - 78	70 - 100
Injection of chemical (mg/L)	O ₃	0.2 - 1.0	0.5 - 1.5
	H ₂ O ₂	-	0.2 - 0.5

Fig. 5. Status of 2-MIB treatment (2016-2018).

Fig. 6. 2-MIB remain ratio at different O₃ injection and H₂O₂/O₃.

Fig. 7. Status of Quenching operation (2018-2019).

Table 4. Operating condition of Peroxone-Quenching (2018.01.-02. vs 2019.01.-02.).

Year	Injection of O ₃ (mg/L)	Injection of H ₂ O ₂ (mg/L)		Water Temperature (°C)	Dissolved O ₃ at B point (mg/L)	Atmospheric O ₃ (ppm)
		Peroxone	Quenching			
2018	0.50-0.61	-	0.01-1.81	1.9-2.8	0.20-0.27	0.38-3.13
2019	0.32-0.57	0.12-0.24	0.15-1.43	2.3-4.6	0.03-0.24	0.09-0.80

H₂O₂/O₃ 역시 Peroxone 최적운전을 위한 중요한 요소로 작용한다. 여러 연구결과에서 H₂O₂/O₃는 0.2-1.4로 다양하게 제시됨¹¹⁾에 따라, 현장에 맞는 값을 도출하여 운영할 필요가 있다. 최근 3년간(2016년-2018년) 2-MIB 대응 현황 시 다양한 비율의 H₂O₂/O₃를 적용한 2-MIB 제거율을 비교한 결과, O₃ 주입률과 2-MIB 잔류율 상관관계식의 H₂O₂/O₃별 적용 계수(A)는 2.421-3.117 (R²=0.8853-0.9999)로 H₂O₂/O₃ 0.4일 때의 제거 효율이 가장 높음을 확인할 수 있었다.

2-MIB 제거율과 O₃ 주입률 및 H₂O₂/O₃를 통하여 다음과 같은 주입률 산정식(1)을 도출할 수 있었다.

$$P-O_3 = \frac{\ln(M_T/M_I)}{-3.117} \quad (1)$$

$$P-H_2O_2 = 0.4 \times O_3$$

where, P-O₃ : O₃ injection for Peroxone (mg/L),
M_T : target concentration of 2-MIB (ng/L),
M_I : influent concentration of 2-MIB (ng/L),
P-H₂O₂ : H₂O₂ injection for Peroxone (mg/L)

3.3. Quenching 공정 운영 효과 분석 및 약품 주입률 산정식 도출 결과

G정수장의 Quenching 공정 운영 현황을 Fig. 7에 나타내었다.

Quenching 공정 미운영 시 수온이 감소할 때 대기 O₃ 농도는 상승하는 경향을 보이며, 최대 4.5 ppm (STEL 기준 22배, TWA 기준 56배 이상)까지 측정되었다.

Quenching 공정은 시운전(2018년 1, 2, 4월 일부 기간)을 거쳐 2018년 10월 이후 상시 가동하였다(2019년 8-9월은

설비 점검으로 미가동). Quenching 공정 상시 가동기간에는 대기 O₃ 농도를 저감시킬 수 있었다.

시운전 기간에는 Quenching 효율을 검증하기 위하여 약품 주입률을 다양하게 적용하였다. 2018년 1-2월 시운전 시 Quenching 용 H₂O₂를 주입하였음에도 불구하고 대기 O₃ 농도가 2019년 1-2월 대비 높게 나타났다. 2018년 1-2월은 2019년 1-2월 대비 O₃ 주입률이 높았고 Peroxone용 H₂O₂를 주입하지 않아 B 지점의 용존 O₃ 농도가 높게 검출되었으며, 수온도 낮았기 때문인 것으로 사료된다. 이를 통하여 효과적인 대기 O₃ 농도를 저감을 위해서는 용존 O₃ 농도 및 수온 등의 운영 인자에 따른 약품의 적정 주입이 필요하다고 판단할 수 있었다. 해당 기간의 운영 조건을 Table 4에 나타내었다.

O₃와 H₂O₂의 반응 메커니즘¹²⁾에 따라, Peroxone 및 Quenching 공정 운영으로 처리수의 용존 O₃ 농도는 감소할 수 있음을 알 수 있다.

Peroxone 공정 운영으로 용존 O₃의 충분한 제거가 이루어진다면 Quenching 공정 운영은 불필요할 수도 있다. 이를 확인하기 위하여, Peroxone 공정 운영 시 Quenching 공정 운영 여부에 따른 대기 O₃ 농도 현황을 비교하였다(Fig. 8).

O₃ 접촉조 유출수(C지점)의 용존 O₃ 농도는 Peroxone 공정만 운영할 경우 0.000-0.155 mg/L, Peroxone과 Quenching 공정 모두 운영할 경우 0.000-0.004 mg/L였으며, 대기 O₃ 농도의 TWA 기준(0.08 ppm) 만족을 위한 용존 O₃ 농도는 수온에 따라 0.001-0.003 mg/L로 나타났다. 또한 특정 수질 조건(수온 26°C 이상 & O₃ 주입률 0.7 mg/L 이하) 외에는

Fig. 8. Atmospheric O₃ comparison of without/with Quenching when Peroxone operation.

Quenching 공정 운영 없이 대기 O₃ 농도의 STEL 기준(0.2 ppm)도 만족할 수 없었다. 이에 따라 용존 O₃의 충분한 제거를 통한 대기 O₃ 농도 저감을 위해서는 Quenching 공정의 적정 운영이 필요하다고 판단할 수 있었다.

다양한 수온에서의 O₃ 접촉조 유출수 중 용존 O₃ 농도(C 지점)와 GAC 흡착지 시설 내 대기 O₃ 농도 분석 결과를 **Fig. 9**에 나타내었다. 각 데이터는 수온별 용존 O₃ 농도 구간별 대기 O₃ 농도의 평균값을 기준으로 분석하였다(ex. 수온 3.11°C에서 용존 O₃ 농도 0.001 mg/L일 때 대기 O₃ 농도는 0.0433-0.2642 ppm, 평균 0.1265 ppm). 각각의 그래프에는 구간별 평균값과 error-bar(최대값과 최소값 기준)를 표시하였다.

GAC 흡착지 시설 내 대기 O₃ 농도는 용존 O₃ 농도와 선형으로 비례하는 상관관계를 보이며, 수온별 대기 O₃ 농도/용존 O₃ 농도는 20.510-87.685로 나타났다($R^2=0.9543$ - 0.9817).

수온이 낮을수록 용존 O₃ 농도 대비 대기 O₃ 농도의 비율이 높아지는 추세를 보였다. GAC 흡착지 시설 내에는

냉·난방 장치가 없어 대기 온도는 수온과 비슷한 변화 경향을 보인다. 이로 인해, 수온이 낮은 시기에는 대기 온도도 낮아 O₃ 가스의 확산이 저하되어 배풍기에 의한 외부 배출 효율이 감소하고, O₃의 자산화(自酸化) 효율도 저하될 것으로 예상된다. 또한, O₃ 접촉조 유출수의 GAC 접촉 시간(약 15분)에도 Quenching 반응이 이루어질 수 있는데, 수온이 낮을 경우 용존 O₃의 제거 효율 또한 감소될 것으로 예상된다. 이에 따라 수온이 낮을 때에 GAC 흡착지 시설 내에 O₃ 가스가 더 많이 축적되어 더 높은 대기 O₃ 농도를 나타내는 것으로 사료된다.

수온과 용존 O₃ 농도 대비 대기 O₃ 농도의 비율의 상관관계를 **Fig. 10**에 나타내었다.

용존 O₃ 농도 대비 대기 O₃ 농도의 비율은 수온과 높은 상관관계를 나타냄을 확인할 수 있었으며, 다음과 같은 목표 대기 목표 O₃ 농도 달성을 위한 목표 용존 O₃ 농도 산정식(2)를 도출할 수 있었다($R^2=0.9675$).

$$O_{TD} = \frac{O_{TA}}{-2.766 \times t + 93.895} \quad (2)$$

where, O_{TD} : target dissolved O₃ (mg/L),

O_{TA} : target atmospheric O₃ (ppm),

t : water temperature (°C)

H₂O₂는 잔류 O₃ 제거에 효과가 있다고 알려져 있으며¹³⁾, 현재 국내 다수의 정수장에서 Quenching 공정에 활용 중이다.

H₂O₂를 적용한 Quenching 운영 시, O₃ 제거율은 수온, H₂O₂ 주입률 및 체류시간에 따라 달라지는 것으로 알려져 있다.¹⁰⁾

Fig. 9. Correlation between dissolved O₃ and atmospheric O₃ by water temperature.

Fig. 10. Correlation between water temperature and atmospheric O₃/dissolved O₃.

본 연구에서는 다양한 수온에서의 운영 조건(H₂O₂ 주입률×접촉시간)과 용존 O₃ 잔류비(C지점 농도/B지점 농도)의 상관관계를 분석하였다(**Fig. 11**). 각 데이터는 운영조건 구간별 용존 O₃ 잔류비의 평균값을 기준으로 분석하였다(ex. 수온 3.11°C에서 운영조건 3.52-4.0 mg/L·min일 때 O₃ 잔류비는 0.023-0.065, 평균 0.033). 각각의 그래프에는 구간별 평균값과 error-bar (최대값과 최소값 기준)를 표시하였다.

H₂O₂ 주입률×체류시간과 용존 O₃ 잔류비의 상관관계는 1차 반응에 의함을 확인할 수 있었으며, 수온별 용존 O₃ 감소계수(K_O)는 0.667-3.458 mg/L·min⁻¹ (R²=0.8252-0.9822)로 나타났다.

수온이 상승할수록 Quenching 효율이 높아지는 추세를 보였으며, 수온과 O₃ 감소계수(K_O)의 상관관계를 Arrhenius equation을 이용하여 도출한 결과를 **Fig. 12**에 나타내었다.

분석 결과, 다음과 같은 수온별 O₃ 감소계수(K_O) 산정식

(3)을 도출할 수 있었다(R²=0.9597).

$$K_O = e^{(-4.680 \times 1000 / (273 + t) + 16.518)} \quad (3)$$

where, t : water temperature (°C)

Quenching 공정 운영 시 목표 용존 O₃ 농도 달성을 위한 적정 H₂O₂ 주입률 산정식(4)를 다음과 같이 도출할 수 있었다.

$$Q - H_2O_2 = \frac{\ln(O_{TD}/O_B)}{-K_O \times T} \quad (4)$$

where, Q-H₂O₂ : H₂O₂ injection for Quenching (mg/L),
O_{TD} : target dissolved O₃ (mg/L),
O_B : dissolved O₃ at B point (mg/L),
K_O : O₃ decrease coefficient (mg/L·min⁻¹),
T : contact time (min)

Na₂S₂O₃는 환원제로서, O₃와의 반응 메카니즘¹⁴⁾은 다음과 같다.

Na₂S₂O₃에 의한 O₃ 제거는 수온의 영향을 받지 않으며, 20-30초 내에 반응이 완료됨¹³⁾을 고려할 때, Na₂S₂O₃ 주입률 결정의 주요 인자는 용존 O₃ 감소 농도로 판단된다. Na₂S₂O₃와 O₃의 이론적 반응비(몰농도 비율)는 0.25이며¹⁴⁾, S시의 연구결과에 따르면, lab test를 통해 몰농도 비율

Fig. 11. Dissolved O₃ remain ratio at different Quenching operation condition.

Fig. 12. Correlation between O_3 decrease coefficients (K_0) and temperatures by Arrhenius equation.

0.27 수준으로 잔류 O_3 를 완전하게 제거할 수 있었다.¹⁰⁾

$Na_2S_2O_3$ 는 잔류염소와 반응하여 염소를 제거할 수 있기 때문에, 소량 주입할 경우에는 염소와의 반응으로 Quenching 효율이 감소할 수 있고, 과량 주입할 경우에는 후속 공정인 후염소 주입 시 염소 요구량이 증가하는 문제가 발생할 수 있다.

G정수장에서는 전염소를 주입함에 따라, 침전수에서 0.1-0.5 mg/L의 잔류염소가 검출된다. 따라서 $Na_2S_2O_3$ 의 주입률은 용존 O_3 와 잔류염소 농도에 영향을 받을 것으로 예상된다.

$Na_2S_2O_3$ 를 적용한 Quenching 운영 시, $Na_2S_2O_3$ 주입률은 용존 O_3 제거량(B지점 농도-C지점 농도)과 높은 상관관계($R^2=0.7085$)가 있으며, 침전수 잔류염소 농도와도 유의미한 상관관계($R^2=0.5429$)가 있음을 확인할 수 있었다(**Fig. 13**).

다항회귀분석을 통해 O_3 제거량과 침전수 잔류염소를 고려한 $Na_2S_2O_3$ 주입률 산정식(5)를 다음과 같이 도출하였다. 해당 산정식의 adjusted R^2 는 0.722임을 고려할 때 유의미하다고 판단할 수 있었다.

$$Q - Na_2S_2O_3 = 3.665 \times (O_B - O_{TD}) + 0.308 \times C_S - 0.131 \quad (5)$$

where, $Q - Na_2S_2O_3$: $Na_2S_2O_3$ injection for Quenching (mg/L),

O_B : dissolved O_3 at B point (mg/L),

O_{TD} : target dissolved O_3 (mg/L),

C_S : residual Cl in settled water (mg/L)

Fig. 13. Correlation of $Na_2S_2O_3$ injection with dissolved O_3 removal concentration and residual Cl in settled water.

3.4. Peroxone-Quenching 공정 최적 운영 방안 수립 결과

Peroxone-Quenching 공정 운영을 위한 약품 주입률 결정 알고리즘을 **Fig. 14**에 나타내었다. 각 약품별 주입률은 식 (1-5)를 활용하여 도출하였으며, 적용상수(A-G)는 도출된 값을 적용하되 향후 데이터 분석을 통하여 입력값을 변경할 수 있도록 구성하였다. 또한 공정 운영 시 약품 주입률의 직관적인 조정을 위해 조정상수(K_1 - K_4)를 입력할 수 있도록 하였다.

Peroxone 자동제어 시스템을 통하여 산정한 원수 2-MIB 농도별 최적 O_3 주입률 산정 결과를 **Table 5**에 나타내었다. H_2O_2 주입률은 산정된 O_3 주입률의 40%를 적용한다. 향후 상수원수 2-MIB 발생 시 Peroxone 자동제어 시스템을 활용하여 약품 주입률을 산정·적용하고, 정수의 2-MIB 실측 결과를 고려하여 약품 주입률을 조정하여 대응함으로써 안정적인 수돗물 생산이 가능할 것으로 예상된다.

최근 1년(2018년 10월-2019년 9월)의 공정 운영 조건에서 Quenching 자동제어 시스템을 통하여 대기 O_3 농도 0.064 ppm(TWA 기준의 80% 수준) 달성을 위한 약품별 최적 주입률 및 약품 구매비를 분석하였다. 공정 운영 조건을 **Table 6**에 나타내었다.

해당 공정 운영조건에서의 약품별 주입률 모의 결과를

Table 5. O_3 injection (mg/L) by 2-MIB target concentration in clean water.

2-MIB Concentration in raw water (ng/L)	2-MIB target concentration in clean water				
	2 ng/L	4 ng/L	6 ng/L	8 ng/L	10 ng/L
20	0.74	0.52	0.39	0.29	0.22
40	0.96	0.74	0.61	0.52	0.44
60	1.09	0.87	0.74	0.65	0.57
80	1.18	0.96	0.83	0.74	0.67
100	1.26	1.03	0.90	0.81	0.74
120	1.31	1.09	0.96	0.87	0.80
140	1.36	1.14	1.01	0.92	0.85
160	1.41	1.18	1.05	0.96	0.89

Fig. 14. Chemical injection algorithm for Peroxone-Quenching.

Table 6. Process operation condition (2018. 10. - 2019. 09.).

	Water temperature (°C)	Residual Cl in Settled water (mg/L)	For Peroxone		Dissolved O ₃ at B point (mg/L)	Water production (m ³ /day)
			O ₃ Injection (mg/L)	H ₂ O ₂ Injection (mg/L)		
Average	14.45	0.37	0.47	0.11	0.089	225,011
Max	28.32	0.62	0.90	1.01	0.296	264,854
Min	2.29	0.08	0.12	0.00	0.003	173,802

Fig. 15. Simulation result of chemical injection by operation condition.

Fig. 15에 나타내었다. H₂O₂ 주입률은 수온이 낮고 B지점 O₃ 농도가 높을 때 상승하며 최대 주입률은 2.02 mg/L로 산정되었다. Na₂S₂O₃ 주입률은 B지점 O₃ 농도와 침전수 잔류염소 농도에 영향을 받으며, 최대 주입률은 1.14 mg/L로 산정되었다. Na₂S₂O₃의 Quenching 효율이 H₂O₂보다 높고,

Table 7. Comparative condition of chemicals for economical efficiency.

Chemical	Unit price (KRW/kg)	Density (kg/L)
H ₂ O ₂	660	1.13
Na ₂ S ₂ O ₃	1,320	1.30

수온에 영향을 거의 받지 않기 때문에 연중 대부분의 기간에는 Na₂S₂O₃의 주입률이 H₂O₂의 주입률 보다 낮게(6-96% 수준) 운영할 수 있을 것으로 예상된다. 그러나, 하절기 수온이 높아 H₂O₂의 Quenching 효율이 향상될 때에는 H₂O₂의 주입률이 Na₂S₂O₃의 주입률보다 낮아(42-96% 수준)질 수 있다.

H₂O₂와 Na₂S₂O₃ 적용시의 경제성 비교 분석을 위한 약품별 단가 및 밀도를 다음 Table 7에 나타내었다.

H₂O₂와 Na₂S₂O₃ 적용시의 약품비 모의 결과를 Fig. 16에 나타내었다.

Fig. 16. Simulation result of chemical cost by operation condition.

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 의약품 단가 및 밀도가 더 높지만, 대부분 기간의약품 주입률이 H_2O_2 보다 낮아약품비는 더 저렴한 것으로 산정되었다. 다만,약품 단가와 비중 고려 시, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 주입률이 H_2O_2 주입률의 57% 이상인 경우에는 H_2O_2 의 구매비가 더 저렴한 것으로 산정된다. 수온과 B지점 O_3 농도가 높아 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 의 주입률이 H_2O_2 의 60-150%로 산정될 경우, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 의 높은 단가로 인해약품비가 역전하는 경우가 발생할 수 있다.

1년간의 총약품비를 산정한 결과, H_2O_2 는 131백만원, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 는 87백만원으로 산정되었다. Quenching 효율과 경제성을 고려할 때, Quenching 약품은 상시 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 를 적용하는 것이 더 타당할 것으로 판단된다. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 는 화관법상 유해화학물질에 해당되지 않으며, 독성이 낮고 시안 중독시 복용 약물로도 활용될 수 있다. 또한 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 이 오존과 반응하여 생성되는 황산이온의 먹는물 수질기준(250 mg/L)과 G정수장에서의 평상시 검출 농도(10-20 mg/L), $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 의 주입률(최대 1.14 mg/L)을 고려할 때, 수처리 안전성에는 문제가 없을 것으로 사료된다.

4. 결론

G정수장의 Peroxone-Quenching 공정 자동제어 시스템 구축 및 최적 운영 방안 정립을 목표로 한 본 연구의 결론은 다음과 같다.

1) O_3 공정 상시 가동으로 동절기 시 수온 저하와 pH 상승에도 안정적인 *Giardia* 불활성화비 확보가 가능하였다. 또한 용수생산량 증가 시에도 O_3 소독 병행으로 안정적인 소독능 확보가 가능할 것으로 분석되었다.

2) Peroxone 공정 운영으로 2-MIB는 70-100% 제거가 가능하였다. 2-MIB 제거효율은 O_3 주입률 및 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ 에 영향을 받으며, 원수 2-MIB 농도 및 정수 목표 2-MIB 농도를 고려한 적정 약품 주입률 산정식을 도출할 수 있었다.

3) Quenching 공정 운영으로 대기 O_3 농도를 저감시킬 수 있었다. 잔류 용존 O_3 감소 효율에 영향을 미치는 인자는 수처리제 주입률, 접촉시간, 수온 등이며 해당 인자를 통하여 목표 대기 O_3 농도 달성을 위한 수처리제별 적정 주입

률 산정식을 도출할 수 있었다.

4) Peroxone 자동제어 시스템을 통하여 향후 원수 2-MIB 발생 시 약품 주입률을 산정·적용하고, 정수의 2-MIB 실측 결과를 고려하여 약품 주입률을 조정하여 대응함으로써 안정적인 수돗물 생산이 가능할 것으로 예상된다.

5) Quenching용 약품 성능 비교 결과, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 의 Quenching 속도가 H_2O_2 보다 빠르고, 수온에 영향을 거의 받지 않기 때문에 연중 대부분의 기간에는 주입률을 낮게 운영할 수 있을 것으로 예상된다. 경제성 분석 결과, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 의약품 단가 및 비중이 더 높지만, 대부분 기간의약품 주입률이 H_2O_2 보다 낮아(6-96% 수준)약품비는 더 저렴한 것으로 산정되었다. 연간약품비는 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 의 적용 시 87백만원, H_2O_2 적용 시 131백만원으로 산정됨에 따라, 상시 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 의 적용으로 연간 44백만원의약품비 절감이 가능할 것으로 예상된다.

References

1. J. L. Rennecker, B. J. Marinas, E. W. Rice, J. H. Owens, Inactivation of *Cryptosporidium parvum* oocysts with ozone, *Water Res.*, 31(11), 2481-2488(1999).
2. S. Nakayama, K. Esaki, N. Taniguchi, N. Tabata, Improved ozonation in aqueous systems, *Ozone Sci. Eng.*, 1, 119(1979).
3. D. W. Ferguson, M. J. McGuire, B. Kochi, R. L. Wolfe, E. M. Aieta, Comparing peroxone and ozone for controlling taste and odor compounds, disinfection by products, and microorganisms, *J. AWWA*, 82(4), 181-191(1990).
4. H. J. Lee, H. J. Son, J. S. Roh, S. W. Lee, K. W. Ji, P. J. Yoo, L. S. Kang, Oxidation of Geosmin and 2-MIB in water using $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$: Kinetic evaluation, *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, 29(7), 826-832(2007).
5. J. H. Suh, M. Mohseni, A study on the relationship between biodegradability enhancement and oxidation of 1,4-dioxane using ozone and hydrogen peroxide, *Water Res.*, 38, 2569-2604(2004).
6. C. Baus, M. Sona, H. J. Brauch, Ozonation and combined ozone/ H_2O_2 , UV/ozone and UV/ H_2O_2 for treatment of fuel oxygenates MTBE, ETBE, TAME and DIPE from water, *Proceedings of 4th IWA Oxidation Technology Conference for Water and Wastewater Treatment*, 15-17 May, Goslar, Germany(2006).
7. B. Weinhold, Ozonation : EPA standard panned by the people, *Environ. Health Perspect.*, 116(7), 302-305(2008).
8. K. L. Rakness, Ozone in drinking water treatment, *AWWA*(2005).
9. L. Ho, J. P. Croue, G. Newcombe, The effect of water quality and NOM character on the ozonation of MIB and geosmin, *Water Sci. Technol.*, 49(9), 249-255(2004).
10. M. Kwon, S. Kim, Y. Ahn, Y. Jung, W.-H. Joe, K. Lee, J. Kang, Removal of residual ozone in drinking water treatment using hydrogen peroxide and sodium thiosulfate,

- Journal of Korean Society of Water and Wastewater, 29(4), 481-491(2015).
11. H. J. Son, H. S. Yoom, J. H. Bin, Peroxone(O_3/H_2O_2) process in drinking water treatment, J. Korean Soc. Environ. Eng., 32(3), 296-308(2010).
 12. W. H. Glaze, J. W. Kang, Advanced oxidation process; description of a kinetic model for the oxidation of hazardous materials in aqueous media with ozone and hydrogen peroxide in a semibatch reactor, Ind. Eng. Chem. Res., 28, 1573-1580(1989).
 13. S. R. McAdams, B. Koo, M. Jang, S. Lee, Use of hydrogen peroxide with ozone to simultaneously reduce MIB and quench ozone residual in existing water treatment plants sourcing water from the Han river, J. of Korean Soc. on Water Environ., 5(5), 704-716(2012).
 14. K. L. Rackness, Ozone in drinking water treatment : process, operation, and optimization, AWWA(2006).