

철, 구리, 은 첨착활성탄을 이용한 브롬산염의 제거

최성우[†] · 박승조

동아대학교 환경공학과

(2005년 11월 23일 접수, 2006년 2월 7일 채택)

Removal of Bromate by Iron, Copper and Silver Impregnated Activated Carbon

Seong-Woo Choi[†] · Seung-Cho Park

Department of Environmental Engineering, Dong-A University

ABSTRACT : The purpose of this research is to remove the bromate that is a disinfection by-product of water purification by ozone. I achieved a high rate of removal with iron, copper, or silver impregnated activated carbon by using both the adsorbing power of granular activated carbon and the oxidizing power of metal ions as deoxidizing agents. In the removal test of bromate with the quantity of activated carbon input, I injected each activated carbon by 0.1, 0.3, 0.5, and 1.0 g and let them react for 240 minutes. I found the quantity of removed bromate was in proportion to the amount of input. The removal rate of bromate increased about 20% when I used acid treated activated carbon. The metal impregnated activated carbon had a higher removal rate of bromate than that of general activated carbon by about 30~50%. Iron impregnated activated carbon showed a 92% removal rate of bromate. Iron, copper, or silver impregnated activated carbon removed about 0.9~1.5 mg BrO₃/g while general activated carbon removed about 0.02~0.45 mg BrO₃/g. In the continuous column reaction, there were breakthrough phenomena at 96, 180, and 252 hours when I tested EBCT by 1, 2, and 3 minutes while I was changing the flux rate of bromate from 15.6 to 46.8 mL/min.

Key Words : Impregnated Activated Carbon, Bromate, Bromide, Oxidation, Reduction

요약 : 오존으로 상수처리시 생성되는 소독부산물로써 독성이 강한 브롬산염을 철, 구리, 은 첨착활성탄을 이용하여 제거할 목적으로 회분식과 연속식으로 실험하였다. 활성탄 주입량별 브롬산염 제거 실험에서 각각의 활성탄을 0.1, 0.3, 0.5, 1.0 g씩 주입하여 240 분 반응시킨 결과 브롬산염의 제거량은 주입량에 비례하였다. 그리고 산 처리한 활성탄을 사용할 때에는 브롬산염 제거 효율이 약 20% 정도 증대되었다. 철, 구리, 은 첨착활성탄은 일반 활성탄보다 약 30~50% 정도 제거 효율이 좋았으며 특히 철 첨착활성탄은 브롬산염을 약 92% 제거하였다. 일반 활성탄을 이용하여 브롬산염을 제거하였을 경우 약 0.02~0.45 mg BrO₃/g AC이었지만 철, 구리, 은 첨착활성탄은 약 0.9~1.5 mg BrO₃/g이었다. 연속식 칼럼 반응에서 브롬산염 유입량을 15.6~46.8 mL/min으로 변화시켜 EBCT를 1, 2, 3 분으로 실험한 결과 96, 180, 252 시간에서 파과 현상을 보였다.

주제어 : 첨착활성탄, 브롬산염, 브롬화물, 산화, 환원

1. 서 론

염소와 오존이 음용수 소독에 일반적으로 사용되는 화학약품으로 알려진 이후부터 유럽에서는 물의 고도처리에 오존이 수년간 사용되었다.¹⁾ 그러나 해안 부근의 물에는 브롬화물(bromide, Br⁻)이 함유되어 있어 이를 오존으로 처리하면 HOBr이나 OBr⁻로 생성된다고 보고된 바 있다.²⁾ 한편 지표수에는 존재하지 않던 브롬이온이 지질의 용해, 해수의 침투, 산업폐수 등에 의해 상수원수에 유입되어 오존처리시 브롬산염으로 생성되는 것으로 알려져 있다.³⁾

브롬화물 그 자체는 건강에 직접적인 영향을 미치지 않는 것으로 알려져 있었지만 상수원수에 포함되어 오존과 반응하

여 소독부산물로 생성되는 브롬산염은 1990년 세계보건기구 국제 암연구 협회(LARC)에 의해 발암의심물질로 분류되었다.⁴⁾ 그 후 브롬산염의 강력한 독성에 대한 연구가 지속되고 있으며 Legube,⁵⁾ Kurokawa 등⁶⁾의 동물실험에 의해 브롬산염과 종양과의 관련성이 제시됨으로써 음용수에 대한 브롬산염의 규제필요성이 대두되고 있다. 세계보건기구(WHO)는 1993년 음용수 지침에서 브롬산염의 최대허용 오염기준치를 25 µg/L 이하로 제한하였으며⁷⁾ 같은 해 미국 환경보호청(USEPA)은 용량과 반응관계를 토대로 하여 최대허용 오염기준치를 10 µg/L 이하로 제한하였고⁸⁾ 유럽연합(EU)의 먹는물 위원회가 정한 지도지침에서도 10 µg/L 이하로 제한하고 있다.⁹⁾ 하지만 현재 우리나라는 이러한 독성에도 불구하고 브롬산염에 대한 기준이 정하여져 있지 않다.

현재 국립환경연구원에서 보고된 바에 의하면 우리나라의 상수원수 중 브롬화물 함량은 불검출~0.1 mg/L이다.¹⁰⁾ 이러한 수치는 지역적인 차이는 있겠지만 Mohamed 등¹¹⁾의 연구

† Corresponding author

E-mail: blue7931@hanmail.net

Tel: 051-200-5571

Fax: 051-200-7683

에서 0.1 mg/L 브롬화물 농도범위에서 일반적인 오존처리를 하였을 경우 생성되는 브롬산염의 농도가 10 µg/L 이상이 되어 WHO와 USEPA에서 정한 최대허용 오염기준치를 초과하게 되므로 이를 심각히 고려하여야 한다고 주장하였다. 또한 국내에서는 최근 고도정수처리를 위해 오존처리시설을 확충하고 있어 독성이 강한 브롬산염의 제거에 대한 연구가 있어야 할 것으로 생각된다.

지금까지 발표된 대부분의 연구는 수중에 존재하는 브롬산염을 제거하기보다는 오존처리 과정에서 오존 주입량, 브롬이온 농도, 유기성 전구물질의 농도, 온도, 알칼리도, 산 및 암모니아를 첨가하여 pH 등을 조절하는 브롬산염 생성 자체를 억제하는 기법에 대한 연구가 많다.^{3,11)} 그러나 이러한 기법도 브롬산염 생성을 억제하기보다는 생성속도를 저연시키는 것이라고 Mohamed,¹¹⁾ Howard,¹²⁾ Von Gunten 등¹³⁾은 주장하였다.

따라서 본 연구에서는 상수의 오존 처리시 생성된 독성이 강한 브롬산염을 제거할 목적으로 입상 활성탄에 철, 구리, 은 이온을 첨착한 금속 첨착활성탄을 이용하여 회분식 및 연속식 실험을 행하였다. 회분식 실험은 금속 첨착활성탄 주입량, 금속 첨착활성탄의 종류에 따른 브롬산염 제거효율을 측정하였고 연속 실험에서는 유량변화에 따른 파과곡선을 구하고 충진고와 제거율을 검토하였다.

2. 실험방법

2.1. 실험장치

본 실험에 사용한 회분식 장치는 폴리에틸렌 재질의 500 mL 용량 비이커를 사용하였으며 시료는 300 mL를 사용하였다. 본 실험이 진행되는 동안 교반은 60 rpm의 완속교반 하였다.

Fig. 1에 도시한 연속식 반응조는 내경이 30 mm이고 길이 200 mm인 원통형 아크릴관을 사용하였으며 칼럼 상부와 하부에 탈지면을 깔고 칼럼 내부에는 금속 첨착활성탄을 각각 30 g 충전한 후 시료 유입량을 변화시켜 체류시간을 1~3분 정도로 실험하였다. 유출수의 측정간격을 초기에는 30 분 간격으로 측정하고 그 이후에는 4시간 및 12시간 간격으로 시간 변화에 따른 유출 농도를 측정하여 파과곡선을 구하였다.

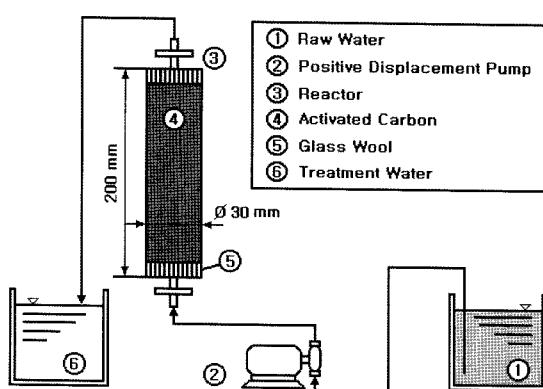


Fig. 1. Schematic diagram of continuous type experimental apparatus.

2.2. 시료

본 실험에 사용한 활성탄은 (주)삼천리활성탄소에서 판매되고 있는 액상 흡착용 8×16 mesh 야자각 입상 활성탄을 사용하였다. 산처리 활성탄은 6 N HCl로 활성탄을 세척하여 미량의 불순물을 제거 후 중류수로 여러번 씻어주어 남아있는 HCl 을 제거한 후 사용하였다. 철, 구리, 은 첨착활성탄을 제조하기 위해 황산제일철(FeSO₄ · 7H₂O, Junsei, Japan, 특급시약) 27.802 g/L, 황산구리(CuSO₄ · 5H₂O, Junsei, Japan, 특급시약) 24.968 g/L, 질산은(AgNO₃, Junsei, Japan, 특급시약) 16.987 g/L를 각각 중류수에 녹여서 만든 0.1 M 용액을 이용하여 첨착처리하였다.

2.3. 실험방법

브롬산염 50 µg/L의 인공시료를 조제하여 500 mL 비이커에 300 mL 취하고 야자각(CAC), 산처리 야자각(CAC^a), 금속 첨착활성탄을 각각 0.1, 0.3, 0.5, 1.0 g씩 첨가하여 30분 간격으로 240분 동안 반응을 검토하였다. 또한 브롬산염의 제거 과정이 활성탄의 흡착에 의한 것인지 아니면 브롬화물로의 환원인지를 검토하기 위하여 처리수의 브롬화물 함량을 검사하였다. 각각의 조건에서 브롬산염 제거에 효과가 있는 활성탄을 선정하여 Fig. 1의 칼럼을 이용하여 연속 실험하였다.

2.4. 분석

브롬산염 분석은 DX-100 이온 크로마토그래피(IC, Dionex Co, USA)를 사용하여 분석하였고 분석조건은 EPA의 브롬산염, 염소산염, 그리고 브롬화물 분석 지침서에 표기된 방법을 사용하였다.¹⁴⁾ 브롬산염 분석을 위해 사용한 이온 크로마토그래피의 분석 조건을 Table 1에 제시하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 활성탄 주입량에 따른 브롬산염 제거

활성탄을 이용한 브롬산염 제거 효율을 비교하기 위하여 50 µg/L의 브롬산염 시료를 조제하여 30 분간격으로 240 분간 회분식 실험하였다. 회분식 반응에서 야자각 및 산처리 야자각 활성탄 주입량 변화에 따른 브롬산염 농도변화를 Fig. 2에 도시하였다.

Table 1. Analytical conditions of ion chromatography

		Dionex-100
Ion Chromatography		
Column	IonPac AS14 Analytical Column(250×4 mm I.D) IonPac AS9-HC Analytical Column(250×4 mm I.D)	
Detector	ED40 Electrochemical Detector	
Suppressor	Micromembrane Suppressor	
Eluent	3.5 mM Na ₂ CO ₃ + 1.0 mM NaHCO ₃	
Flow Rate	1.2~1.3 mL/min	
Analysis Time	10 min	
System Backpressure	1200~1500 psi	
Background Conductivity	18~20 µS	

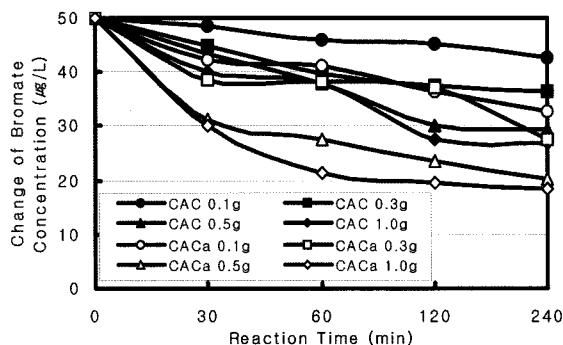


Fig. 2. Changes of bromate concentration by dosage of CAC and CAC^a.

Fig. 2에 의하면 브롬산염의 제거율은 활성탄의 주입량과 접촉시간에 좌우되는 것으로 나타났으며 이는 Hijnen¹⁵⁾과 Bao 등¹⁶⁾의 연구결과와 동일하였다. 산처리 활성탄은 산처리를 하지 않은 경우보다 초기 30분 반응이 빠르게 나타나 Kirisits 등¹⁷⁾의 연구과 동일하였으며 이는 활성탄을 산으로 세척함으로서 표면을 활성화 시켜줌과 동시에 불순물이 제거되어 성능을 향상시킨 결과라 판단된다. 그러나 Bao 등¹⁶⁾의 실험에서는 활성탄 주입량에 따른 제거효율이 약 70%로 나타났지만 본 연구에서는 최대 1.0 g의 야자각 및 산처리 야자각 활성탄을 투입하였음에도 불구하고 제거효율은 각각 50%와 60%이었다. 이는 실험에 사용한 활성탄의 종류와 입자크기, 주입량, pH 조건의 차이에 의한 것으로 생각된다. 또한 반응시간 240분 최종처리수의 농도도 각각 26.9 μg/L 및 20

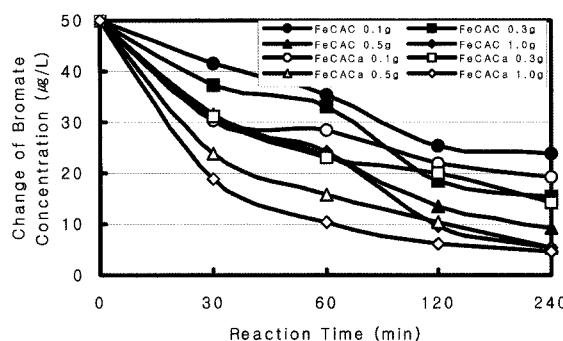


Fig. 3. Changes of bromate concentration by dosage of FeCAC and FeCAC^a.

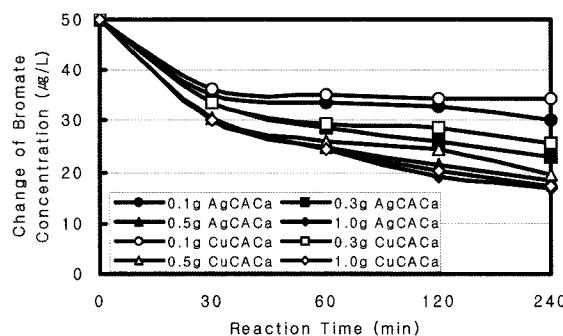


Fig. 4. Changes of bromate concentration by dosage of AgCAC^a and CuCAC^a.

μg/L로서 현재 세계보건기구의 브롬산염의 최대허용 오염기준치인 25 μg/L 이하,⁷⁾ 미국 환경보호청의 최대허용 오염기준치인 10 μg/L 이하에 미치지 못하였다.⁸⁾

철, 은, 구리 첨착활성탄 투여량과 접촉시간 변화에 따른 브롬산염 농도변화를 Fig. 3과 Fig. 4에 각각 도시하였다.

반응전 철 첨착활성탄의 표면은 약간 푸른빛을 띠는 금속성 색을 띠고 있었는데 브롬산염 제거 반응 후 표면의 일부가 적갈색으로 변하였다. 이것은 활성탄 표면의 Fe⁺²이 Fe⁺³로 산화된 것을 의미하며 따라서 Fig. 3에서와 같이 철 첨착활성탄을 사용시 약 92% 정도의 상당한 제거효과가 나타났다. 일반 활성탄을 이용하여 브롬산염 제거시 Mohamed 등¹¹⁾의 연구에서처럼 약 0.02~0.45 mg BrO₃⁻/g AC이였지만 철 첨착활성탄을 사용시 약 0.9~1.5 mg BrO₃⁻/g FeCAC정도 제거가 가능하였다. 이것은 활성탄 자체가 가지는 표면흡착 환원반응과 활성탄 표면의 첨착된 철이 다음의 반응식과 같이 산화되면서 BrO₃⁻를 Br⁻로 환원시켰기 때문에 브롬산염의 값이 낮아진 것으로 판단된다.

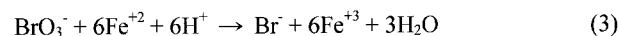


Fig. 4를 보면 Fig. 2의 일반 활성탄보다는 조금 더 많은 양의 브롬산염이 제거되었고 산처리한 금속 첨착활성탄의 경우 0.1 g의 소량주입에도 30분 반응에 브롬산염이 20% 이상이 제거가 되었다. 또한 은 첨착활성탄의 경우 구리 첨착활성탄보다 브롬산염 제거율이 높게 나타났다. 일반적으로 은의 경우는 구리보다 반응성이 적어서 브롬산염 환원량이 적을 것으로 예상되었지만 본 실험에서 사용한 금속 첨착활성탄의 경우 은이 구리보다 약 4배 정도 많이 결합되어 있기 때문에 은 첨착활성탄의 처리효율이 더 좋았던 것으로 생각되어진다. 반응이 진행됨에 따라 은의 표면이 약간 검게 변하는 것으로 보아 아래의 반응식과 같이 산화은으로 산화되면서 브롬산염이 브롬화물로 환원되어 제거되며 활성탄 표면에 결합된 구리는 브롬산염과 반응하여 아래의 반응식과 같이 산화구리를 형성하면서 브롬화물로 환원되어 제거된다.



3.2. 첨착활성탄 종류에 따른 브롬산염 제거

첨착활성탄 주입량에 따른 브롬산염 제거 연구결과에서 거의 모든 종류의 활성탄이 0.5 g과 1.0 g의 결과치가 유사하게 나타나므로 첨착활성탄의 적정 첨가량은 0.5 g으로 고정하였다. 50 μg/L 농도의 브롬산염 300 mL에 일반 활성탄과 철, 구리, 은 첨착활성탄을 각각 0.5 g 첨가하여 회분식 반응조에서 240분간 반응시킨 후 전존 브롬산염의 농도를 Table 2에 나타내었다.

Table 2. Concentration of bromate after removal treatment with various activated carbon and metal impregnated activated carbon

Item	CAC	CAC ^a	FeCAC	FeCAC ^a	CuCAC ^a	AgCAC ^a
Bromite(μg/L)	29.5	20.1	9.3	5.4	19.3	18.3

Table 2에 의하면 활성탄에 산 처리를 할 경우 브롬산염 제거 처리수 농도가 WHO에 지정한 브롬산염 최대허용 오염기준치인 25 μg/L이하로 나타났고 일반 활성탄 보다는 금속첨착활성탄이 브롬산염 제거에 효과적인 것으로 나타났다. 이는 Kirisits 등¹⁷⁾의 연구에서 나타난 바와 같이 브롬산염 제거 시 활성탄에 대한 산 처리가 상당 효과적이었다는 결론과 동일한 실험결과이며 특히 야자각으로 제조한 철 첨착활성탄의 경우는 USEPA에서 정한 브롬산염 최대허용 오염기준치인 10 μg/L 이하로 처리되는 것으로 나타나 브롬산염 제거에 상당히 효과적임을 알 수 있다.

3.3. 브롬산염의 분해생성물

활성탄에 의해 브롬산염 제거 과정을 거친 시료의 브롬화물로의 환원변화량을 파악하기 위하여 처리수의 브롬화물 물량을 분석하였다. 즉 정량적으로는 1 M의 BrO₃⁻가 1 M의 Br⁻를 생성하여야 하므로 0.1 mM 브롬산염 용액을 제조하여 각각의 활성탄을 10 g씩 투여해서 240분간 실험하였다. CAC^a, FeCAC^a, CuCAC^a, AgCAC^a 10 g에 대한 브롬산염의 분해생성물의 변화를 Fig. 5에 도시하였다.

Fig. 5를 보면 브롬산염이 전부 브롬화물로 환원되지 않은 것으로 알 수 있다. 이것은 BrO₃⁻가 초기 활성탄 표면에 부착되었다가 Br⁻로 환원되어 나오고 일부 Br⁻은 다시 활성탄 세공에 흡착되기 때문인 것으로 Kirisits 등에 의해 보고되었다.¹⁷⁾ 위 실험의 결과 철 첨착활성탄의 경우 80% 정도 브롬화물이 생성되는 것으로 봐서 철 첨착활성탄의 브롬산염 제거 과정의 주 반응은 철 이온의 산화에 의한 것으로 판단된다. 또한 야자각활성탄의 브롬화물 환원율이 약 30%였으며 구리와 은 첨착활성탄의 경우는 약 40%의 정도의 환원율이 나타나는 것으로 보아 금속 첨착활성탄의 경우 활성탄 표면에서 일어나는 반응이외에 금속이온의 산화에 의한 브롬산염의 환원이 일어난다고 판단된다. 또한 전반적인 제거

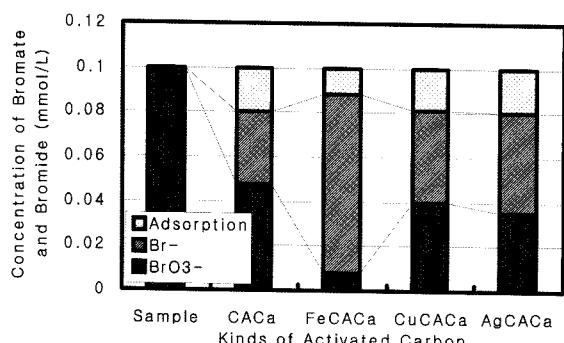


Fig. 5. Bromate removal and reduction by various activated carbon and metal impregnated activated carbon.

효율 역시 철 첨착활성탄이 92%, 은 첨착활성탄이 65%, 구리 첨착활성탄이 60%로 산처리 활성탄의 약 50% 제거 효율에 비해 우수하였다. 본 실험에서 구리, 은에 비해 철 첨착활성탄의 제거효율이 우수했던 이유는 각각의 첨착활성탄 제조시 사용한 0.1 M 용액에 대한 첨착량이 달랐으며 철의 경우 $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{+2}$, $\text{Fe}^{+2} \rightarrow \text{Fe}^{+3}$ 로의 산화가 복합적으로 진행되었기 때문으로 판단된다.

3.4. 유량변화에 의한 파과곡선

첨착활성탄을 이용한 브롬산염 제거 회분식 실험결과에서 제거효율이 우수하였던 FeCAC^a를 이용하여 소규모 칼럼 실험(RSSCT ; rapid small scale column test)을 하였다. 내경이 30 mm, 길이 200 mm인 원통형 연속식 칼럼에 FeCAC^a를 30 g을 충전한 후 50 μg/L 브롬산염의 시료 유입량을 15.6~46.8 mL/min으로 변화시켜 공상체류시간(EBCT ; empty bed contact time)을 1~3분으로 360시간 실험에서 얻은 결과를 시간에 따른 브롬산염 농도변화로서 Fig. 6에 도시하였다.

Fig. 6에 나타난 바와 같이 브롬산염 제거 효율은 EBCT가 길어질수록 증가함을 알 수 있었다. 이는 EBCT가 증가하므로 철 첨착활성탄과의 접촉 시간과 접촉 표면적이 증가하므로 제거율이 상승하게 된다. 또한 EBCT를 1, 2, 3분으로 변화하여 실험한 결과 각각 96, 180, 252시간에서 파과현상이 일어났다. 이것은 EBCT 감소에 따른 유량이 증가함으로써 파과현상이 가속화되어 철 첨착활성탄에 의한 브롬산염 제거 능력이 감소됨을 알 수 있다. 즉 브롬산염의 효과적인 제거를 위해서는 적은 유량과 높은 EBCT가 필요함을 알 수 있다. 입상 활성탄 칼럼을 이용한 Bao¹⁶⁾의 연구결과를 비교해보면 EBCT 0.45, 0.9, 1.35 분에서 17, 45, 70시간에서 파과현상이 진행되었다. 본 연구의 파과시간은 이보다 늦은 96, 180, 252시간으로 나타났는데 이것은 철 첨착활성탄의 경우 활성탄 자체의 흡착력과 첨착된 Fe의 산화에 따른 오염물질의 환원제거가 동시에 진행되어 파과시간이 일반 활성탄보다는 연장된 것으로 생각된다. 그리고 첨착활성탄 칼럼 통과 시 브롬산염의 일부가 탄소표면에서 이온교환되어 파과곡선의 포화상태에서 C_e/C_0 가 1이 되지 않는 결과를 나타난 것으로 판단된다.

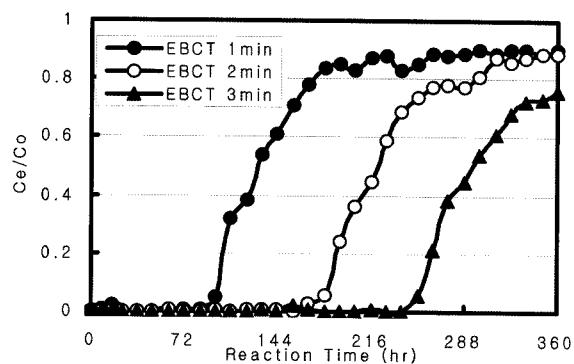


Fig. 6. Effect of EBCT on bromate reduction by FeCAC^a.

4. 결 론

상수의 오존처리시 생성되는 소독부산물로써 독성이 강한 브롬산염을 제거할 목적으로 기존 정수처리공정에서 사용하고 있는 입상 활성탄에 비교적 산화력이 큰 철, 구리, 은 이온을 첨착하여 입상 활성탄의 흡착능력과 환원제로써의 금속이온의 산화력을 동시에 이용하여 브롬산염 제거효율을 높이고자 회분식과 연속식으로 실험한 결과 활성탄 주입량별 브롬산염 제거 실험에서 각각의 활성탄을 0.1, 0.3, 0.5, 1.0 g 씩 주입하여 240분 반응시킨 결과 브롬산염의 제거량은 주입량에 비례하였다. 그리고 산으로 처리한 활성탄을 사용할 때에는 브롬산염 제거 효율이 약 20% 정도 증대되었다. 철, 구리, 은 첨착활성탄은 일반 활성탄보다 약 30~50% 정도 제거 효율이 좋았으며 특히 철 첨착활성탄은 브롬산염을 약 92% 제거하였다. 무처리 활성탄을 이용하여 브롬산염을 제거하였을 경우 약 0.02~0.45 mg BrO₃⁻/AC g이였지만 철, 구리, 은 첨착활성탄은 약 0.9~1.5 mg BrO₃⁻/g가 가능하였다. 또한 연속식 칼럼실험에서 브롬산염 유입량을 15.6~46.8 mL/min으로 변화시켜 EBCT를 1, 2, 3분으로 조절하여 실험한 결과 96, 180, 252시간 경과 후 파과 현상을 보였다. 따라서 철, 구리, 은 첨착활성탄을 이용하여 브롬산염을 제거한 결과 제거 효율이 우수함을 알 수 있었고 앞으로 실용화를 위한 계속적인 연구가 필요할 것으로 생각된다.

참 고 문 헌

1. Rice, G. R. and Browning, M. E., "First international symposium on ozone for water and wastewater treatment," *International Ozone institute*, 910(1973).
2. Kosak-Channing, L. and Helz, G. R., "Ozone reactivity with seawater components," *J. Int. Ozone Ass.*, **1**, 39~46(1979).
3. Siddiqui, M. S. et al., "Factors affecting DBP formation during ozone-bromide reactioins," *AWWA*, **Jan.**, 63~72(1993).
4. WHO, "LARC Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans," **52**, (1990).
5. Legube, B., et al., "Bromide/Bromate workshop on bromate and water treatment," Paris, November(1993).
6. Kurokawa, J., et al., "Dose-response studies the carcinogenicity of potassium bromate F344 rats after long-time oral administration," *J. Natl. Cancer Inst.*, **77**, 977 (1986).
7. World Health Organization, "Guidelines for drinking water quality," WHO, Geneva, Switzerland(1993).
8. USA., "Federation regulation," USA., **59:145:38668**, July 29(1994).
9. Amtsblatt der Europaischen Gemeinschaften, "Vorschlag fur eine richtlinie des rates uber die qualitat vin wasser fur den menschlichen gebrauch," Nr. C 131/5(1995).
10. 국립환경연구원, "고도정수 처리시 생성되는 브로메이트에 대한 조사"(1997).
11. Mohamed S. Siddiqui, et al., "Bromate ion formation : a critical review," *J. AWWA*, **87**, 58(1995).
12. Howard, S. Weinberg and William, H. Glaze, "An overview of ozonation disinfection by-products", CRC Press., 165(1996).
13. Von Gunten, U. and Hoigné, J., "Factors affecting the formation of BrO₃⁻ during ozonation of bromide-containing waters," *J. Water SRT-Aqua*, **41**, 5(1992).
14. Pfaff, J. D., "Determination of inorganic anions by ion chromato-graphy," EPA Method 300.1(1997).
15. Hijnen, W. A. M., et al., "Bromate removal in a denitrifying bioreactor used in water treatment," *Water Res.*, **33**(4), 1049~1053(1999).
16. Bao, M. L., et al., "Removal of bromate ion from water using granular activated carbon," *Water Res.*, **33** (13), 2959~2970(1999).
17. Mary Jo Kirisits, et al., "The reduction of bromate by granular activated carbon," *Water Res.*, **34**(17), 4250~4260(2000).