

브롬촉매와 암모니아의 오존산화 반응시 pH의 영향에 관한 연구

박문숙* · 안재동** · 노봉오***

*나주대학 치위생과

**서강정보대학 보건환경과

***조선대학교 화학교육과

The Effect on the pH in ozonation of ammonia with Br catalysis

Moon Sook Park*, Jae Dong Ahn** and Bong Oh Ro***

*Dept. of dental Hygiene, Naju College

**Dept. of Environmental Hygiene, Seokang College

***Dept. of chemical Education, Chosun University

Abstract

This study was conducted to supply basic informations on development of water treatment process for the ozonation of ammonia depend on pH variation with or without bromide catalysis. The results were as follows: The oxidation rate of ammonia increased depend on pH increase at ozone/bromide process. It was found that overall kinetics was zero order with respect to reaction time and reaction velocity constant of zero order increased depend on pH increase from 4.9 to 9.5 and the equation of linearization was $k_o = 0.00565 \times [\text{pH}] + 0.0069$ at ozone/bromide process. The denitrification reaction of ammonia was superior as the pH increase in the presence of bromide.

Keywords : Ammonia, Ozone, Bromide, pH, Oxidation

I. 서론

오늘날 인구증가와 산업의 발달로 상수원수에 각종 미생물, 무기물, 유기물질이 주된 오염원이 되고 있다¹⁾. 이러한 유해 물질 중에는 소독의 목적으로 사용되는 염소와 반응하여 THM이라는 발암성 물질을 생성하기도 하며, 특히 chloroform 자체가 동물 실험결과 발암성 물질로 밝혀졌다. 미국

환경 보호청(USEPA)에서는 1974년에 음용수 오염 물질 예비검사를 실시한 결과 약 120여종의 유해성 미량 유기 오염 물질이 발견되었다고 보고하였다²⁾. 이런 물질에는 발암성 물질 및 돌연변이성 물질이 상당히 포함되어 있어 인체에 대한 유해성 논란이 제시되기도 한다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 상수 처리에 오존을 사용하는데 현재 국내에서는 소독, 맛, 색도 유발물질, 냄새제거, 응

집침전 효율 향상 및 발암성 물질의 생성억제와 미량 유기물을 제거하기 위한 목적으로 정수장 등지에서 사용되고^{1,3)} 도금, 제지, 석유화학 계통에서 생성되는 독성물질을 산화하기 위하여 오존이 상수, 폐수처리장에 이용되고 있다. 오존은 불안정한 가스지만 화학적으로 매우 활성이 높아 공기나 물속의 박테리아, virus, 곰팡이균, 약취 원인물질, 유기물질 및 중금속 등을 산화시킨다.

국외에서는 오존에 관한 연구 사례가 많은 반면, 국내에서는 오존을 이용한 수처리 연구 역사가 짧고 그 응용폭이 매우 좁은 실정이며, 더욱더 오존을 이용한 암모니아 산화에 대한 연구는 매우 미진한 상태이다. 암모니아는 오염하수, 분뇨 및 가축 폐수 중에 다량 함유되어 있으며, 비료제조공업 폐수, 축산폐수, 생활하수 및 주정폐수 중에 상당량 함유되어 있어, 기존의 폐수처리 공정으로 처리할 때 수질기준을 만족시키기 어려운 문제점이 발생되고 있다⁴⁾.

그러나 오존처리법은 저농도 암모니아 폐수를 처리하는데 효과적이며, 오존 처리과정의 생성물인 산소가 용존산소를 증가시키고, THM과 같은 발암물질을 생성시키지 않으며, 오존의 과잉투여로 인한 2차 오염이 발생되지 않고, 단시간 내에 바이러스 및 염소에 내성이 있는 일반 세균까지도 살균시킬 수 있다⁵⁾. 암모니아는 오존에 의해 질산으로 산화되며⁶⁾, 암모니아 산화속도는 $pK_a(9.3)$ 이하의 pH에서는 매우 천천히 산화되어 최종 nitrate ion으로 산화된다⁷⁾.

한편, 수중에 브롬이온과 암모니아가 동시에 존재할 때 오존에 의한 암모니아의 산화반응은 수중에 브롬이온이 존재할 때 오존에 의해 Br^- 는 $HBrO$ 가 되고, 이는 암모니아와 반응하여 NH_2Br 이 되고, 최종 bromide와 nitrate ion으로 된다고 보고하고 있다^{6,8-10)}. 중간생성물인 NH_2Br 과 $NHBr_2$ 은 암모니아보다 빠르게 산화되며, 암모니아 산화속도도 함께 증가한다. 또한 브롬과 암모니아가 함유된 물을 오존처리 할 경우 탈질반응이 일어나는 것으로 보고하고 있다^{11,12)}.

이와 같은 기존의 연구를 바탕으로 본 연구에서는 ozone/bromide 공정에서 브롬축매가 암모니아 산화에 미치는 영향을 규명함과 동시에 오존의 산화 반응시 pH의 영향과 물속에 Br^- 가 존재할 경우

생성될 수 있는 Bromate 의 처리 방안에 대해 고찰하여 오존의 적용 가능성을 확대하고, 질소 함유 폐수처리시 기초자료를 제공하는데 본 연구의 목적을 두고 있다.

II. 재료 및 방법

1. 실험장치

오존에 의한 수용액상 암모니아의 산화특성 연구를 위한 실험장치는 반응기 높이 100cm, 내경 12cm인 아크릴 원통을 사용하여 제작하였으며, 2중관을 설치하여 반응기내의 온도를 일정하게 유지시켰다.

오존 발생기에서 발생된 오존과 피 처리수를 접촉시키는 방식은 산기접촉 방식을 택하여 반응기를 설계하였으며, 이를 위해 반응기 하단에 유리재질의 다공성 산기장치(DURAN-25G3)를 설치하여 미세한 기포가 발생되도록 하였다.

고농도 오존 측정 방법은 오존모니터(Orbisphere laboratories-3600, Switzerland)를 이용하여 주입 및 미반응 오존농도를 측정하였다.

오존을 이용하는 경우 오존 접촉조에서 반응하지 않은 오존가스가 대기중에 방출되어 인체나 장치에 나쁜 영향을 줄 우려가 있다. 이에 KI용액을 사용한 약액 세정법을 적용하여 미반응 오존을 흡수액인 KI 용액과 반응시켜 대기중으로 방출되는 오존가스를 제거하도록 하였다.

2. 실험방법

시료 제조시 사용한 물은 OH radical scavenger로 작용하는 HCO_3^- , CO_3^{2-} 이 함유된 수돗물을 사용하였으며, 수돗물의 성분분석결과는 Table 1과 같다.

표준 암모니아수 제조에는 NH_4Cl 특급시약(TEDIA Co., 99.5%)을 사용하였으며, 조제한 용액에 0.1%-NaOH(Yakuri Pure Chem., 96.0%) 용액이나 0.1%- H_2SO_4 (松野園製作所, 97.0%) 용액을 이용하여 pH를 조절하였다. Table 2와 같이 브롬농도 0.84mM에서 pH를 4.9~9.5의 범위 내에서 변화시켜 실험하였다. 이때 사용한 시약은 KBr 특급시약(Hayashi Pure Chemical Ind., 99.0~100.0%)을 사용하였다.

Table 1. Analytical results of water used in experiment

Items	Concentration(mg/ℓ)	Items	Concentration(mg/ℓ)
NH ₃ -N	ND	Hardness	141
NO ₃ -N	0.8	Cl ⁻	54
pH	6.7	KMnO ₄ Consumed	0.8
CO ₃ ²⁻	48	SO ₄ ²⁻ , Mn	ND
HCO ₃ ⁻	152		

Table 2. Operating conditions of ozone/bromide process

Br ⁻ concentration(mM)	0.84
pH	4.9, 5.6, 7.1, 8.7, 9.5
Ozone concentration(g/m ³)	18
Ozone flow rate(ℓ/min)	1.0
Reaction temperature(°C)	20
NH ₃ -N(mg/ℓ)	5

3. 분석방법

NH₃-N은 Rochelle Salt-PVA Reagent(HACH, cat.21994-49)와 Nessler Reagent(HACH, cat. 21194-49)를 이용하여 발색시킨 후 분광광도계 (DR-2010 Spectrophotometer, HACH)를 사용하여 425nm에서 측정하였다.

NO₃-N은 NitraVer 5 Nitrate Reagent Powder Pillows(HACH, cat.14034)를 이용하여 400nm에서 측정하였으며, NO₂-N은 NitriVer 3 Nitrite Reagent Powder Pillows (HACH, cat. 14065-99)를 이용하여 507nm에서 측정하였다.

III. 결과 및 고찰

1) pH에 따른 영향

Ozone/bromide 공정에서 0.84mM의 브롬을 주입하고 pH에 따른 암모니아 산화반응 특성을 고찰하기 위하여 pH를 4.9, 5.6, 7.1, 8.7, 9.5로 변화시키면서 실험하였다.

Fig. 1은 pH 증가에 따른 반응시간별 반응기내의 pH를 나타낸 것이다. pH 4.9~9.5의 범위에서

반응이 진행됨에 따라 브롬을 가하지 않은 경우와 주입한 경우를 비교하여 보면 브롬을 주입한 경우가 pH가 약간 낮았고, 감소하는 추세가 더 컸다.

Fig. 2는 pH 증가에 따른 반응시간별 NH₃-N을 나타낸 것이다. pH가 4.9, 5.6, 7.1, 8.7, 9.5로 증가될 때 반응시간 80분에서 각각 2.2, 1.95, 1.33, 0.78, 0.13mg/ℓ의 NH₃-N 농도를 보여 브롬 존재 하에서 pH가 증가할수록 암모니아 탈질속도가 증가하였다. 브롬을 주입하지 않았을 때에는 4.8, 4.78, 4.73, 4.39, 3.74mg/ℓ을 나타내 브롬촉매가 존재할 경우 처리효율이 우수하였다. 브롬 존재 하에서 암모니아 탈질속도는 반응시간에 대하여 0차 반응을 적용하였다.

Fig. 2에 0차 반응속도에 따른 직선식을 반응시간에 대하여 함께 나타낸 결과 전반적으로 0차 반응에 잘 적용되었다.

0차 반응속도 상수와 NH₃-N 제거효율을 나타내면 Fig. 3과 같다. pH 4.9, 5.6, 7.1에서는 브롬을 가하지 않을 경우 3.83, 4.37, 5.5%로 NH₃-N 제거효율이 낮았지만, pH 8.7, 9.5로 증가되면서 12.2, 25.2%로 제거효율 증가폭이 커졌다. 그러나 브롬을 주입할 경우 NH₃-N 제거효율은 각각의 pH에서 56, 61, 73, 85, 98%을 보여 pH 증가에 대하여 직선적으로 증가하는 경향을 보였다.

0차 반응속도 상수는 pH 4.9~9.5에서 각각 0.035, 0.039, 0.047, 0.053, 0.063 mg/ℓ · min으로 pH에 대하여 식(1)과 같은 직선식으로 증가하였다.

$$k_0 = 0.00565 \times [\text{pH}] + 0.0069 \dots\dots\dots (1)$$

Fig. 4는 0.84mM의 브롬을 주입하면서 pH를 4.9, 5.6, 7.1, 8.7, 9.5로 증가시키면서 실험할 때 암

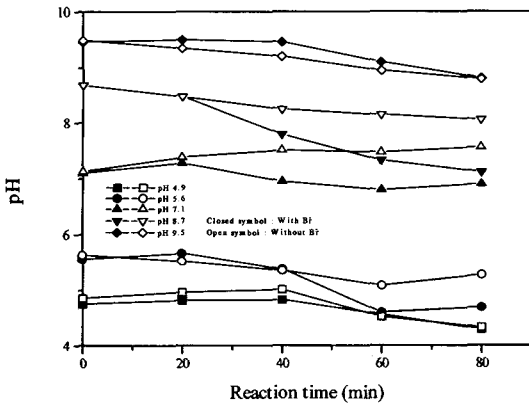


Fig. 1. Variation of pH with initial pH in ozone/bromide process.

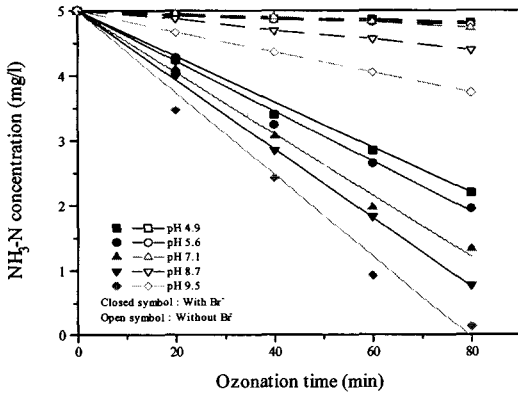


Fig. 2. Variation of NH₃-N with initial pH in ozone/bromide process.

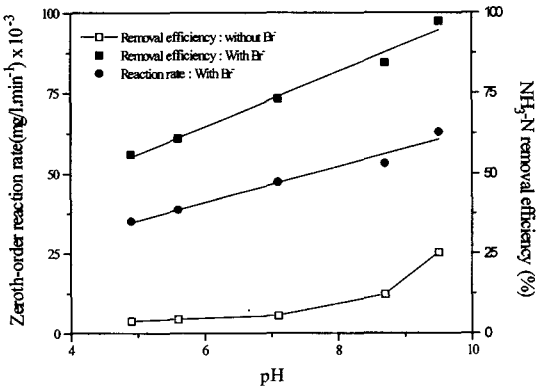


Fig. 3. The straight line relationship between zeroth-order reaction rate constant & NH₃-N removal efficiency(80min) and initial pH in ozone/bromide process.

모니아 산화로 생성된 NO₃-N을 나타낸 것이다. 이론적 생성량은 각각의 pH에서 2.8, 3.1, 3.7, 4.2, 4.9mg/l 이지만, 실제로는 0.3, 0.3, 0.3, 0.5, 0.6mg/l 가 생성되어 브롬 존재 하에서 탈질이 이루어지고 있음을 알 수 있다.

Fig. 5는 pH를 4.9~9.5까지 변화시킬 때 생성된 NO₂-N을 나타낸 것이다.

pH 9.5일 때 반응 20~60분까지 0.05mg/l 를 나타냈지만, 80분에서는 0.002mg/l 까지 떨어졌으며, 그 외의 조건에서는 0.002mg/l 이하의 낮은 농도를 나타냈다.

Fig. 6은 ozone/bromide 공정에서 pH 증가에 따라 반응기내에서 질소의 물질수지를 나타낸 것이다. pH가 증가할수록 NH₃-N은 2.2~0.13으로 감소하였지만, NO₃-N은 0.3~0.7mg/l 로 매우 낮은 농도를 보였다. 반응기내에 있는 전체 질소량은 2.5~0.8mg/l 정도로 낮게 나타났다. 이는 브롬 존재 하에서 암모니아가 탈질되었음을 의미한다. 브롬 존재 하에서 암모니아를 오존처리 할 때 pH가 증가할수록 암모니아 산화속도가 증가하였으며, 반응속도도 빨랐고 탈질반응이 우세하였다.

2) Bromate의 처리 방안

Br⁻이 함유된 물을 오존처리 할 경우 bromate (BrO₃⁻)가 생성되며, 이는 발암물질로 알려져 있기 때문에 오존처리시 많은 주목을 받고 있다. 이¹³⁾등에 의한 연구에서 볼 때 브롬 농도 2mM, pH 6.91, 오존 주입량 34mg/l, 25°C에서 NH₄⁺-N은 20분 이내에 대부분의 암모니아가 제거되었으며, 이때 Br⁻은 150mg/l 에서 125mg/l 까지 감소하였다. 암모니아가 대부분 제거된 20분 이후부터 Br⁻는 계속 감소하여 40분에서는 80mg/l 이 되었다. 즉 암모니아가 존재할 때에 Br⁻는 암모니아 분해에 촉매로 관여하여 농도변화가 작았지만, 암모니아가 모두 제거되었을 때 Br⁻는 오존과 반응하여 bromate가 생성되며 bromide의 감소만큼 bromate가 생성된 것으로 사료된다.

Bromide는 오존에 의해 감소되는 경향을 보이며, 감소된 bromide는 bromate와 TOBr(total organic bromine)로 전환되었다. TOBr은 물속에 NOM (natural organic matter)이 존재할 때 생성된다.

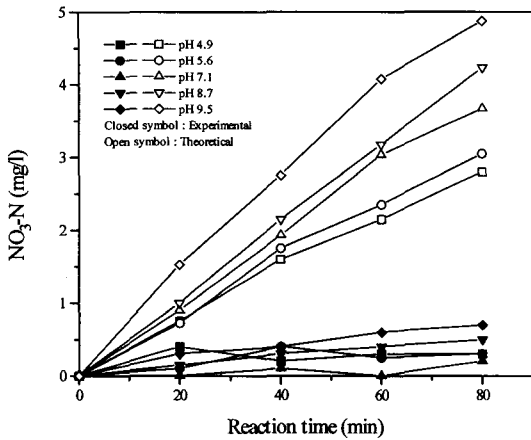


Fig. 4. Variation of NO₃-N with initial pH in ozone/bromide process.

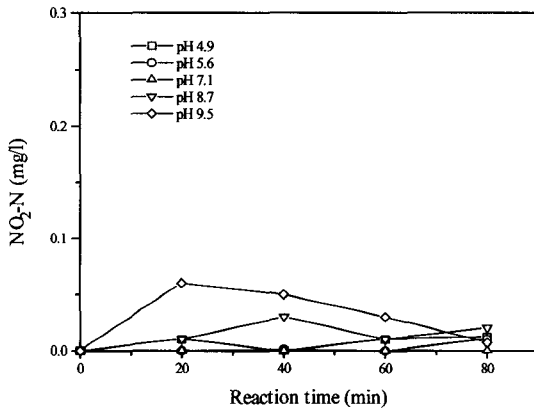


Fig. 5. Variation of NO₂-N with initial pH in ozone/bromide process.

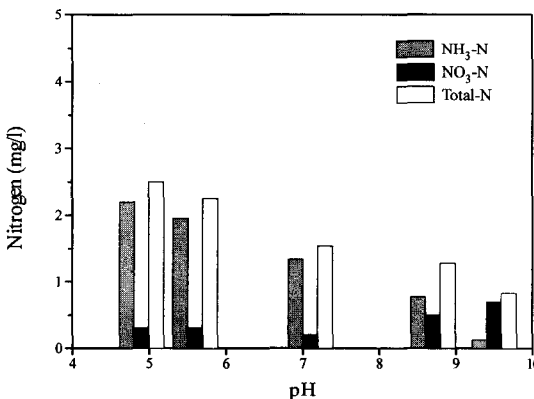
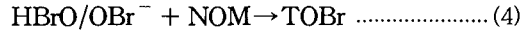
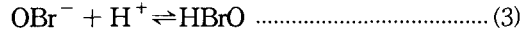
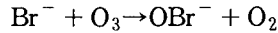


Fig. 6. Nitrogen mass balance with initial pH in ozone/bromide process.



Amy 등은 미국내 100개의 수원에 대하여 조사한 결과 bromide의 평균농도가 100µg/l이며, 전형적인 오존처리 조건 하에서 bromide의 20%가 bromate로 전환된다고 하였다¹⁴⁾. 미국 환경 보호국 (USEPA)에서는 BrO₃⁻에 대한 최대허용농도 (maximum contaminant level, MCL)를 10µg/l로 제안하고 있으며, 음용수 중에 0.05, 0.5, 5µg/l의 bromate가 존재할 때 그 위험성은 70kg의 성인이 70년 동안 1일 2l의 물을 먹는다고 할 때 10⁻⁶, 10⁻⁵, 10⁻⁴이었다. 그러므로 bromide를 함유한 물을 오존처리 할 때에는 bromate의 생성과 그 처리방안을 고려하여야 한다고 보고하였다¹⁵⁾.

Hijnen 등은 수원으로 사용하고 있는 지표수에 bromide가 포함되어 있는 경우, 또는 해수와 같이 bromide를 함유한 물을 오존처리 할 때 생성된 bromate를 탈질 반응기를 이용하여 제거하는 연구를 하였다. 12°C에서 실험한 결과 25 또는 35µg/l의 bromate를 0.6과 0.8µg/l·min의 속도로 제거할 수 있었지만, 10⁻⁵의 cancer risk level인 3µg/l 이하의 농도를 얻기 위하여 25~50분의 접촉시간과 처리후의 biomass 제거를 위한 여과, 완벽한 탈질을 위한 과량의 에탄올 주입 등의 문제로 인하여 현실적으로 해결할 수 있는 방법은 아니라고 보고하였다¹⁶⁾.

Meijer 등은 bromate의 생성을 억제하거나 제거하는 방법을 다음과 같이 제시하였다. 오존처리 전에 pH 6 이하의 낮은 pH에서 역삼투압을 통해 bromide를 제거함으로써 bromate의 생성을 억제할 수 있다.

과산화수소는 OH radical 생성을 가속화시키며, 고농도의 과산화수소 조건에서 오존은 빠르게 분해되어 오존이 bromide를 산화시킬 수 없게 되므로 bromate 생성을 억제할 수 있다.

오존처리 후에 GAC 여과를 통해 잔류오존과 HBrO의 접촉시간을 줄임으로써 bromate의 생성을 억제할 수 있다. GAC 여과에 의해 bromate를 제거할 수 있지만, Meijer 등은 bromate를 환원시켜

유리 브롬화 하여 활성탄을 사용하여 유리 브롬을 제거하는 방법을 제시하였다. pH 5에서는 6시간 후에 10%의 제거효율을 보였으며, pH 3에서는 40%의 제거효율을 보였다. pH 1에서는 유리브롬이 아주 빠르게 생성되었으며, 생성된 유리 브롬을 PAC를 통해 제거할 수 있으나 pH가 너무 낮아 실용적인 면에서 부적당함을 보고하였다.

Song 등은 bromate 생성 메커니즘을 Fig. 7과 같이 세가지 경로를 제시하였다¹⁷⁾.

Fig. 7에서 bromate의 생성은 OH radical에 의해서 생성되기 쉽기 때문에 pH를 산성으로 하거나 OH radical scavenger를 주입함으로써 bromate의 생성을 줄일 수 있다.

여과법, 역삼투막을 이용하여 물속의 NOM을 제거함으로써 bromide의 약 17%만이 bromate로, 7%가 TOBr로 전환되어 bromate의 생성을 줄일 수 있다.

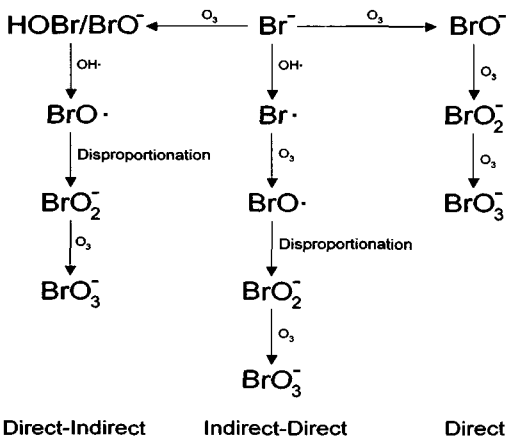


Fig. 7. Bromate formation pathways.

NOM 존재 하에서 과산화수소의 주입은 TOBr의 생성을 줄일 수 있으며, 물의 상태에 따라 BrO_3^- 의 생성이 증가·또는 감소하였다. Ammonia의 주입은 BrO_3^- 와 TOBr의 생성을 모두 줄일 수 있었으며, 초기 bromide의 농도가 작을수록, DOC(dissolved organic carbon)대 주입 오존비가 작을수록 BrO_3^- 와 TOBr의 생성이 작아짐을 보고하였다.

브롬을 함유한 물을 오존 처리할 경우에는

bromate의 생성을 고려해야 하고 이를 제어하기 위한 후속공정이 설계되어야 하며, 앞으로 이 분야에 대한 연구가 실시되어야 할 것으로 사료된다.

IV. 결론

브롬 촉매 유무에 따른 암모니아와 오존 산화 반응시 pH변화와 암모니아의 산화효율 관계를 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. pH 증가에 따른 반응시간별 반응기내의 pH변화는 브롬을 주입하지 않았을 때보다 주입하였을 경우 pH가 약간 낮았고 감소폭이 커졌다.
2. pH증가에 따른 반응시간별 NH_3-N 농도는 브롬을 주입하였을 경우 pH가 4.9, 5.6, 7.1, 8.7, 9.5에서 반응시간 80분후 pH가 각각 2.2, 1.95, 1.33, 0.78, 0.13mg/l로 나타나 처리효율이 우수하였다.
3. 브롬 존재 하에서 암모니아 탈질 속도는 반응시간에 대하여 0차 반응이 적용되었으며 0차 반응속도 상수는 pH증가에 대하여 $k_0 = 0.00565 \times [pH] + 0.0069$ 와 같은 직선식으로 증가하였다.
4. ozone/bromide 공정에서 pH 증가에 따라 반응기내에서 질소의 물질수지를 실험한 결과 pH가 증가할수록 반응기내에 있는 전체 질소량은 2.5~0.8mg/l 정도로 낮게 나타나 브롬 존재 하에서 암모니아가 탈질되었음을 알수 있었다.

참고 문헌

1. 한국 수자원 공사 수도 운영처 : 고도 정수처리에 관한 연구, 1991
2. 최준호, 김종식, 이성호 : 오존을 이용한 수처리 공정개발에 관한 연구, Bull, I.I.S. vol.19-1(I) Dec. 1996.
3. Y.Richard and L.Brener : Removal of ammonia and other nitrogen derivatives from drinking water with ozone, Ozone science and engineering Vol.7, pp.123-130, 1983.
4. Kuo, C. H., Fang Yuan, Donald O. Hill : Kinetics of oxidation of Ammonia in solutions containing ozone with or without Hydrogen

- Peroxide. *Ind. Eng. Chem. Res.* 36:108-4113, 1997.
5. Doré, M. and Legube, B : Mechanism of the Ozonation of Monocyclic aromatic Compounds. *Jour. Français d'Hydrologie*, 14:1:11, 1983.
 6. Haag, W. R. et al : Improved Ammonia Oxidation by Ozone in the Presence of Bromide Ion During Water Treatment. *Water. Res.* 18:1125, 1984.
 7. 박문숙, 안재동, 김용대. : 오존에 의한 암모니아성 질소의 산화특성 연구. 서강정보대학 산업과학연구, 1-12, 2000.
 8. Haruta, K. and Takeyama, T. : The Kinetics of Oxidation of Aqueous Bromide Ion by Ozone. *Jour. Phys. Chem.* 85:2383, 1981.
 9. Haag, W. R. and Hoigné, J. : Ozonation of Bromide-Containing Waters: Kinetics of Formation of Hypobromous Acid and Bromate. *Envir. Sci. Technol.* 17:261, 1983.
 10. Gunten, W. von and Hoigné, J. : Bromate formation during ozonation of bromide containing water. In *Proceedings 11th Ozone World Congress.* S.9.42-S.9.49, San Francisco. 1993.
 11. Ozawa, T. Yotsumoto, H and Kobaysshi, T. : Application of ozone to close loop aquaculture, In *Proceedings of the 1991 IOA and 10th Ozone World Congress* 2:471-482, 1991.
 12. Ozawa, T. et al. : Closed circulatory system for mariculture using ozone. *Ozone Science & Engineering* 15:311-330, 1993.
 13. 이현동. : 브롬축매와 휴믹산 존재 하에서 오존 산화에 의한 암모니아성 질소의 직접 탈질에 관한 연구. *대한환경공학회지*, 17:1-18, 1995.
 14. Amy, G. L. et al. : *National Bromide Survey*, Denver: AWWARF Report, 1993.
 15. Song, R., Minear, R., Westerhoff, P., and Amy, G. : Modeling and Risk Analysis of Bromate Formation from Ozonation of Bromide-Containing Waters. *Wat. Sci. Technol.* 34:79-85, 1996.
 16. Hijnen, W. A. M. Jong, R. and Van Der Kooij, D. : Bromate Removal in a Denitrifying Bioreactor Used in Water Treatment. *Wat. Res.* 33:1049-1053, 1999.
 17. Arai, H. Arai, M. and Sakumoto, A. : Exhaustive Degradation of Humic acid in water by Simultaneous Application of Radiation and Ozone, *Wat. Res.* 20:885-891, 1986.