

브롬촉매에 의한 암모니아의 오존산화시 특성

박문숙 · 양미경*

나주대학 호텔보건위생과 · 나주대학 피부미용과*

Characteristics of ammonia ozonation with bromide

Moon-Sook Park · Mi-Kyong Yang*

*Dept. of Hotel Health Hygiene, Naju College · Dept. of Skin and Beauty, Naju College**

Abstract

Ammonia is used in the manufacture of fertilizers, refrigerants, stabilizers and many household cleaning agents. The wide applications result in ammonia contamination in water. Ammonia can be removed from water by physical, biological, and chemical methods. Especially ozonation is effective in the treatment of water with low concentration of ammonia. Therefore, this study is undertaken to provide kinetic data for the ozonation of ammonia with bromide. The results were as follows;

Ammonia oxidized by ozone with bromide catalysis. The denitrification rate of the ammonia increased proportionally to the concentration of bromide, and the overall reaction order was zero. It was also found that the effect of bromide ion concentration on the denitrification can be expressed by Monod type equation and there was no more effect above a proper bromide ion concentration.

The reacted ammonia was converted completely to nitrate ion without bromide, but the denitrification of ammonia by ozone was conducted in the presence of bromide.

Key words : Ammonia, Ozone, Bromide, Denitrification.

I. 서 론

오존은 불안정한 가스지만 화학적으로 매우 활성이 높아 공기나 물속의 박테리아, virus, 곰팡이균, 악취 원인물질, 유기물질 및 중금속 등을 산화시킨다¹⁾. 현재 국내에서는 소독, 맛·냄새 제거, 응집침전 효율 향상 및 발암성 물질의 생성 억제와 미량 유기물을 제거하기 위한 목적으로 정수장 등지에서 사용되고, 도금·제지·석

유화학 계통에서 생성되는 독성물질을 산화하기 위하여 오존을 이용한 폐수처리장이 가동 중에 있다.

국외에서는 오존에 관한 연구 사례가 많은 반면, 국내에서는 오존을 이용한 수처리 연구 역사가 짧고 그 응용폭이 매우 좁은 실정이며, 더욱이 오존을 이용한 암모니아 산화에 대한 연구는 매우 미진한 상태이다. 이에 본 연구에서는 오존의 적용 가능성을 확대하고, 폐수처리시 오존

에 의한 암모니아 산화분해 특성을 고찰하고자 하였다.

오존에 의한 암모니아 산화시 브롬이 존재할 경우 오존에 의해 브롬이온은 HBrO가 되고 암모니아와 반응하여 bromamine이 되어 최종 브롬이온과 NO₃⁻으로 산화된다고 보고하였다^{2,3}. 그러나 최근에 들어 브롬과 암모니아가 함유된 물을 오존처리 할 경우에 탈질 반응이 일어나는 것으로 보고하였다^{4~7}. 이와 같은 상이한 기존의 연구를 바탕으로 본 연구에서는 ozone/bromide 공정에서 브롬 촉매가 암모니아 산화에 미치는 영향을 규명함과 동시에 브롬농도 변화에 따른 산화반응속도를 고찰하고자 하였다.

암모니아는 오염하수, 분뇨 및 가축 폐수 중에 다량 함유되어 있으며, 비료제조공업 폐수, 축산 폐수, 생활하수 및 주정폐수 중에 상당량 함유되어 있어, 기존의 폐수처리 공정으로 처리할 때 수질기준을 만족시키기 어려운 문제점이 발생되고 있다⁸.

수중의 NH₃-N 농도가 높을 경우 미생물이 산화하는 과정에서 용존산소를 고갈시키고, 수생생물에게 독성을 유발하며, 염소소독의 효율을 저하시키고, 공중보건상의 위해를 야기하기도 하며, 농업용수중에 NH₃-N 농도가 과량일 경우 식물뿌리의 기형화와 대사작용의 저해로 농작물 수량감소의 원인이 되기도 한다.

암모니아 제거법으로는 활성탄 흡착, 이온교환법, 질산화-탈질공정, 염소주입법 및 오존처리법 등이 있다. 활성탄 흡착이나 이온교환법은 암모니아 농도가 낮을 때 효과적이지만 재생공정의 추가와 재생액중의 질소를 다시 제거해야 하는 단점이 있다^{9,10}. 질산화-탈질공정은 메탄올등의 탄소원을 주입하여 처리하기 때문에 처리수중에 탄소성분이 잔류하고 저농도 암모니아 처리에는 부적합한 것으로 알려져 있다. 염소주입법은 처리수중에 THM과 같은 독성 유기 화합물을 생성하는 단점이 있어서 세계적으로 이 공정의 적용을 기피하고 있는 실정이다.

반면 오존처리법은 저농도 암모니아 폐수를 처리하는데 효과적이며, 오존 처리과정의 생성물인 산소가 용존산소를 증가시키고, THM과 같은 발암

물질을 생성시키지 않으며, 오존의 과잉투여로 인한 2차 오염이 발생되지 않고, 단시간 내에 virus 및 염소에 내성이 있는 일반 세균까지도 살균시킬 수 있다¹¹.

암모니아는 오존에 의해 질산으로 산화되며², 암모니아 산화속도는 pK_a(9.3) 이하의 pH에서는 매우 천천히 산화되어 최종 nitrate ion으로 산화된다^{12,13}.

한편, 수중에 브롬이온과 암모니아가 동시에 존재할 때 오존에 의한 암모니아의 산화반응은 수중에 브롬이온이 존재할 때 오존에 의해 Br⁻는 HBrO가 되고, 이는 암모니아와 반응하여 NH₂Br이 되고, 최종 bromide와 nitrate ion으로 된다고 보고하고 있다^{2,3,14~16}. 중간생성물인 NH₂Br과 NHBr₂은 암모니아보다 빠르게 산화되며, 암모니아 산화속도도 함께 증가한다. 또한 브롬과 암모니아가 함유된 물을 오존처리 할 경우 탈질반응이 일어나는 것으로 보고하고 있다^{4~7,17}.

Haag²와 Hoigné 등³은 Br⁻가 오존에 의해 HBrO가 되고, 이는 암모니아와 반응하여 NH₂Br이 되고, 계속적인 산화에 의해 최종 bromide와 nitrate ion으로 산화되고, 브롬은 재생되어 촉매역할을 한다고 보고하였다.

Ozawa 등은 HBrO가 암모니아 산화에 관여하여 질산화 반응과 탈질 반응이 일어나며, 질산화와 탈질반응은 NH₃-N과 브롬이온의 농도비에 의해 결정되는 것으로 보고하였다^{4~7,13}. 국내에서도 오존을 이용한 폐수 처리 연구가 최근 들어 많은 관심을 받고 있으며, 이의 응용범위를 확대하기 위하여 여러 분야에서 응용되고 있는 실정이다. 본 연구도 그 분야의 일획을 담당하는 연구로써, 기존의 오존에 의한 암모니아 산화시 브롬이 존재할 경우 오존에 의해 암모니아 산화시 최종 브롬이온과 NO₃⁻으로 산화된다고 보고된 바가 있었으나, 최근 들어 탈질 반응이 일어나는 것으로 알려져 있다.

이와 같은 상이한 기존의 연구를 바탕으로 본 연구에서도 암모니아의 산화시 브롬촉매가 미치는 영향을 규명함과 동시에 오존의 적용 가능성을 확대하고, 질소함유 폐수처리시 기초자료를 제공하는데 본 연구의 목적을 두고 있다.

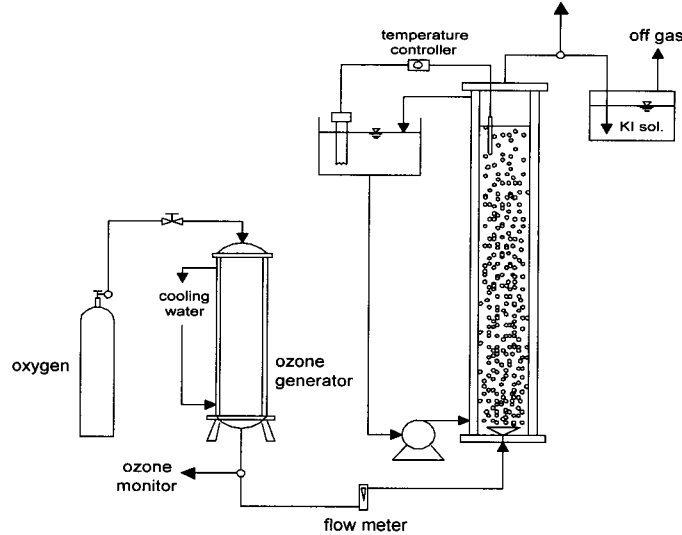


Fig. 1. Schematic diagram of the experimental apparatus.

II. 재료 및 방법

1. 실험장치

오존에 의한 수용액상 암모니아의 산화특성 연구를 위한 실험장치는 Fig. 1과 같다. 반응기는 높이 100cm, 내경 12cm인 아크릴 원통을 사용하여 내체적이 약 12ℓ 인 반응기를 제작하였으며, 외부에 자켓을 설치하여 반응기내의 온도를 20℃로 일정하게 유지시켰다.

오존발생기에서 발생된 오존과 폐수의 접촉방식은 구조가 간단하고, 에너지 소비량이 적고, 흡수효율이 높은 산기접촉방식을 택하여 설계하였다¹⁸⁾. 이를 위해 반응기 하단에 유리 재질의 다공성 산기장치(Diffuser, DURAN-25G3)를 설치하여 미세한 기포가 발생되도록 하여 피처리수와와의 접촉효율을 증가시켰다.

고농도 오존 측정 방법은 화학분석법, 자외선 흡수법과 검지관법 등이 있으나, 본 연구에서는 오존모니터(Orbisphere laboratories-3600, Switzerland)를 이용하여 측정하였다.

오존을 이용하는 경우 오존 접촉조에서 반응하지 않은 오존가스가 대기중에 방출되어 인체나 장

치에 나쁜 영향을 미치므로 활성탄 흡착법, 열분해법, 촉매분해법, 약액세정법 등의 방법이 이용되어 제거되나¹⁸⁾ 본 연구에서는 KI용액을 사용한 약액세정법을 적용하여 미반응 오존을 흡수액인 KI 용액과 반응시켜 대기중으로 방출되는 오존가스를 제거하도록 하였다.

2. 실험방법

브롬이온이 존재할 때 오존에 의한 암모니아 산화특성을 고찰하고자, 브롬농도와 pH를 변화시키면서 실험하여 브롬이온이 암모니아의 오존산화에 미치는 영향을 규명하고, 브롬농도가 오존산화 반응속도에 미치는 영향을 고찰하고자 브롬농도(0.1~12mM)를 변화시켜 실험하고자 한다.

Table 1. Operating conditions of ozone/bromide process

| | |
|----------------------------------------|------------------------------------------------|
| Br ⁻ concentration(mM) | 0.08, 0.42, 0.84, 1.68, 2.52, 5.04, 8.40, 12.6 |
| pH | 7.1 |
| Ozone concentration(g/m ³) | 18 |
| Ozone flow rate(ℓ/min) | 1.0 |
| Reaction temperature(℃) | 20 |
| NH ₃ -N(mg/ℓ) | 5 |

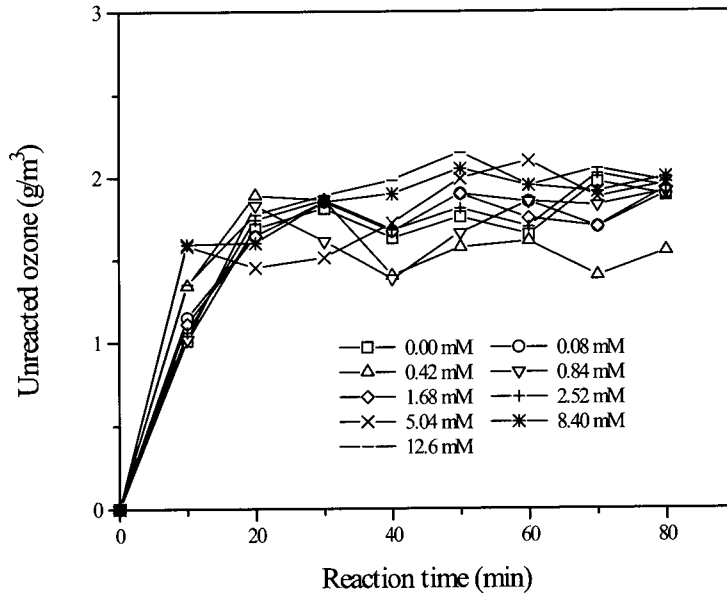


Fig. 2. Variation of unreacted ozone with bromide concentration in ozone/bromide process.

3. 분석방법

오존가스 농도는 대기 압력과 온도에 따라 자동 보정되는 오존 모니터(Orbisphere laboratories-3600, Switzerland)를 이용하여 측정하였다. pH는 pH meter(ORION-430A, USA)를 이용하여 측정하였다.

NH₃-N은 Rochelle Salt-PVA Reagent(HACH, cat.21994-49)와 Nessler Reagent(HACH, cat.21194-49)를 이용하여 발색시킨 후 분광광도계(DR-2010, HACH)를 사용하여 425nm에서 측정하였다. NO₃-N은 NitraVer 5 Nitrate Reagent(HACH, cat.14034)를 이용하여 400nm에서 측정하였으며, NO₂-N은 NitriVer 3 Nitrite Reagent(HACH, cat.14065-99)를 이용하여 507nm에서 측정하였다.

III. 결과 및 고찰

Ozone/bromide에 의한 암모니아 산화특성을 고찰하기 위하여 오존농도는 18g/m³, pH 7.1, 오존유량은 1 l/min, 반응온도는 20℃로 유지하면서, 브롬농도를 0.08, 0.42, 0.84, 1.68, 2.52, 5.04, 8.40,

12.6mM로 증가시키면서 실험하였다.

Fig. 2는 브롬농도를 0.08~12.6mM로 변화시키면서 실험할 때 미반응 오존가스 농도를 나타낸 것으로써 브롬농도에 관계없이 미반응 오존가스 농도는 약 1.5~2.0g/m³이었다.

Fig. 3은 브롬농도 증가에 따른 pH를 나타낸 것으로서 반응이 진행되어도 초기 pH인 7.1로 거의 일정한 값을 유지하였다.

Fig. 4는 브롬 농도 증가에 따른 NH₃-N을 나타낸 것이다. pH 7.1에서 브롬이 존재하지 않을 때 반응시간 80분에서의 NH₃-N은 4.73mg/l 이었으나, 브롬을 주입할 경우와 브롬농도가 증가할수록 암모니아 산화속도가 더욱 빨라졌다²⁾. 1.68mM의 브롬을 주입하였을 때 60분에서 0.85mg/l 를 보여 대부분의 암모니아가 산화되었으며, 2.52mM을 주입할 경우에는 0.38mg/l 의 NH₃-N을 보였으며, 80분에서는 잔류하는 NH₃-N이 거의 없었다. 12.6mM을 주입할 경우에는 20분에서 2.75mg/l, 40분에서 대부분의 암모니아가 산화되었다.

Fig. 5는 브롬 농도 증가에 따른 NH₃-N 제거효율을 나타낸 것이다. 브롬을 주입하지 않았을 경

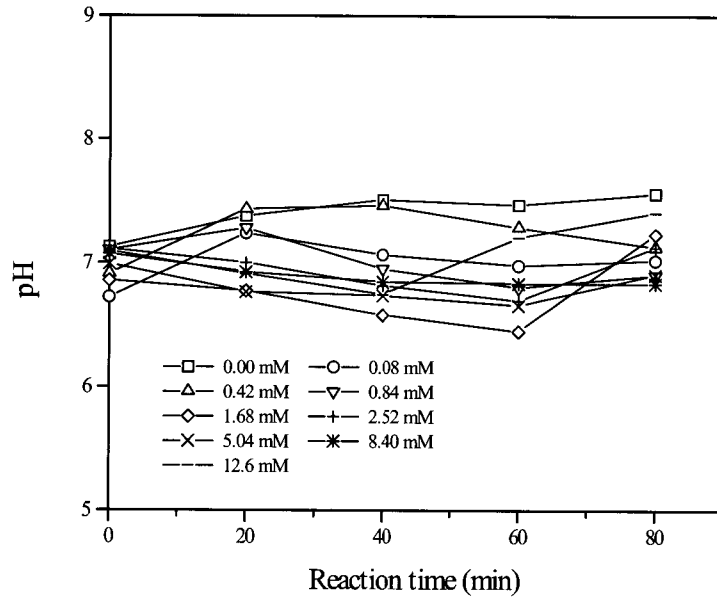


Fig. 3. Variation of pH with bromide concentration in ozone/bromide process.

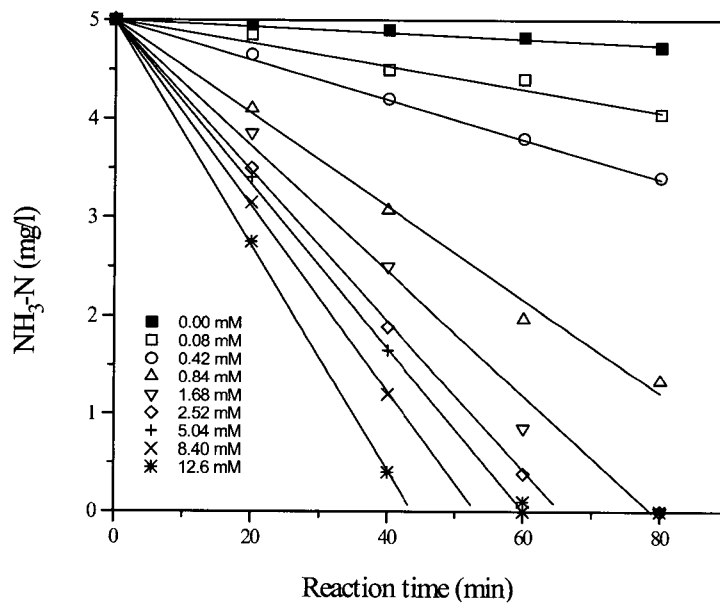


Fig. 4. Variation of NH₃-N with bromide concentration in ozone/bromide process.

우 pH 7.1에서 제거효율이 5.5%이었지만, 브롬농도가 0.08~12.6mM로 증가되면서 제거효율이 18.5, 32, 73.3, 100, 100, 100, 100, 100%였다.

브롬농도가 0.08~1.68mM까지 NH₃-N 제거효율

은 직선적으로 증가하였으며, 1.68mM 이상에서는 완전히 제거되었다. 또 완전 제거 시간도 1.68mM은 80분에서, 2.52~12.6mM에서는 60~40분으로 시간이 점차 빨라졌다.

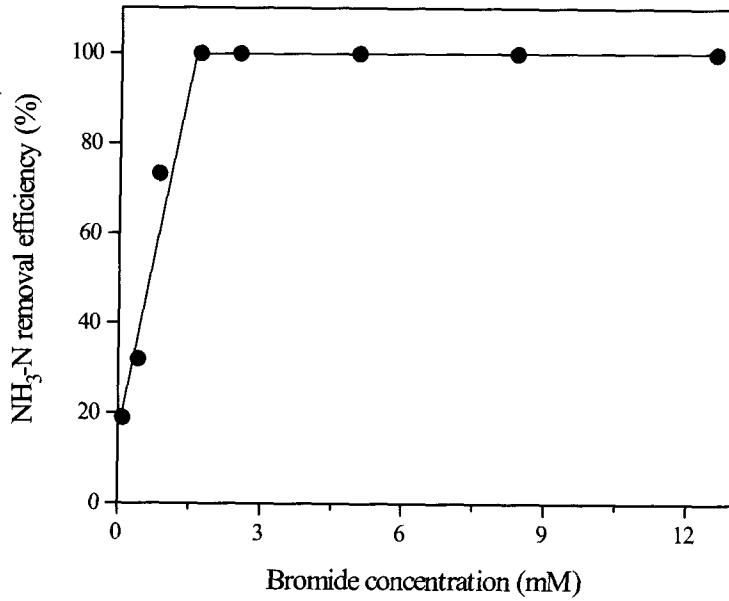


Fig. 5. Relationship between NH₃-N removal efficiency(80min) and bromide concentration in ozone/bromide process.

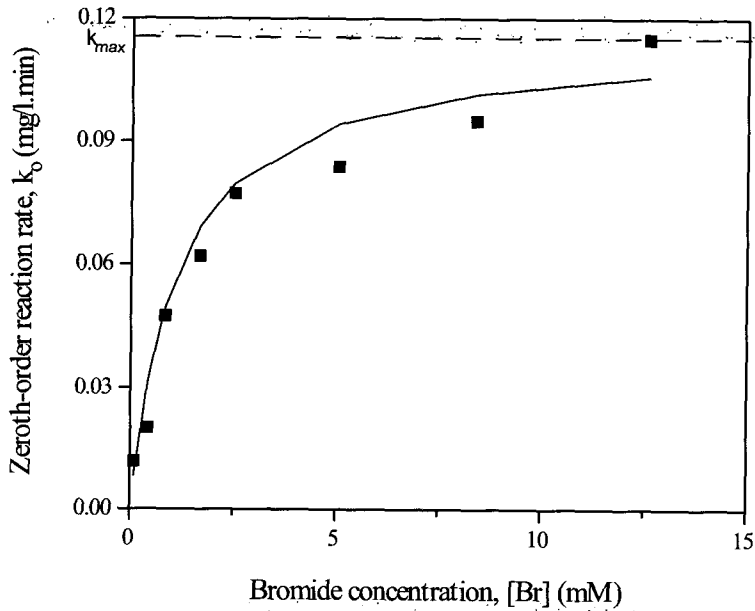


Fig. 6. Relationship between zeroth-order reaction rate constant and bromide concentration.

오존에 의한 암모니아 산화시 bromide가 존재할 경우 암모니아 산화속도가 촉진되었으며, bromide 농도가 증가할수록 반응속도도 증가하였다. Bromide 촉매 존재 하에서 암모니아는 오존에

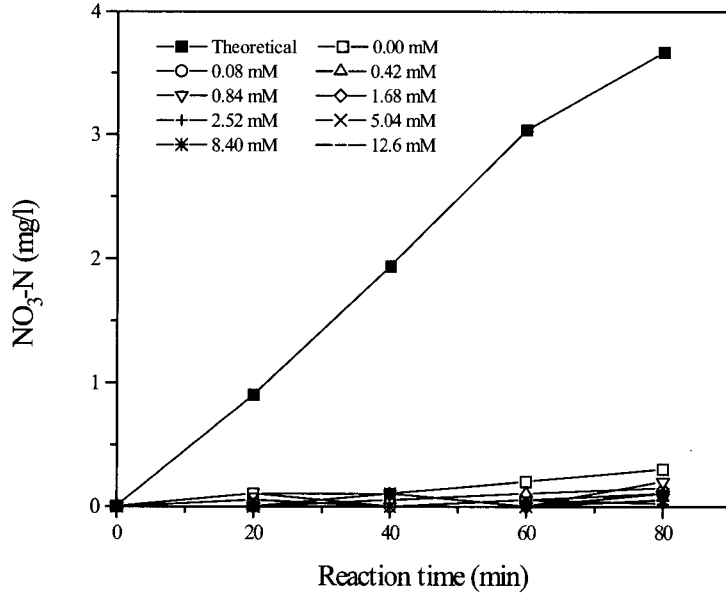


Fig. 7. Variation of NO₃-N with bromide concentration in ozone/bromide process.

의해 빠르게 분해되고 일정한 오존농도에서 NH₃-N 제거속도를 0차로 간주^{6,7)}할 경우, 단위시간당 NH₃-N 농도 변화는 식(1)과 같다.

$$-\frac{dC}{dt} = k_0 \quad \text{or} \quad C = C_0 - k_0 t \quad (1)$$

여기서 k₀는 0차 반응속도상수(mg/l · min)이다.

브롬농도가 2.52~12.6mM일 때 NH₃-N 농도가 0.1mg/l 이하로 낮은 경우에는 반응속도에서 제외하고 상수값을 구하였다.

0차 반응속도 상수와 브롬 농도의 관계를 Fig. 6에 나타내었다. 오존농도가 일정할 경우, 브롬 농도가 증가할수록 0차 반응속도 상수값이 증가하지만 브롬 농도가 더욱 커질수록 반응속도의 증가추세가 둔화되어 한계점(k_{max})에 이르게 되어 식(2)와 같은 Monod 형태의 식으로 표현할 수 있다.

$$k_0 = k_{\max} \times \frac{[Br]}{M + [Br]} \quad (2)$$

여기서 k_{max}는 최대 탈질 속도(mg/l · min)이며, M은 상수(mM)이다.

브롬농도가 0.08mM일 때 0차 반응속도상수(k₀)는 0.01175mg/l · min이었으며, 2.52mM일 때에는 0.077, 12.6mM일 때는 0.115였다. 0차 반응속도상수는 브롬 농도가 증가하면서 증가하였지만, 2.52mM 이상부터는 증가되는 경향이 둔화되었다. 이를 식(2)의 형태로 나타내면 식(3)과 같고, 최대 탈질속도는 0.115mg/l · min이었다.

$$k_0 = 0.115 \times \frac{[Br]}{1.11 + [Br]} \quad (3)$$

Fig. 7은 브롬농도 증가에 따라 생성된 NO₃-N을 나타낸 것이다. pH 7.1에서 암모니아 산화로 생성되어야 할 이론적 NO₃-N 농도는 반응 80분에서 3.67mg/l 이지만, 실질적으로 생성된 NO₃-N은 각각 0.1, 0.2, 0.3, 0.1, 0.1mg/l를 보여 이론적 농도와 큰 차를 보였다.

Fig. 8은 브롬농도 증가에 대하여 중간물질로 생성된 NO₂-N을 나타낸 것으로서 전체적으로 0.008mg/l 이하의 낮은 농도를 보였다.

Fig. 9는 ozone/bromide 공정에서 브롬농도 증가에 따라 반응기내에서 질소의 물질수지를 나타낸 것이다. 0.08~12.6mM까지 브롬농도가 증가할

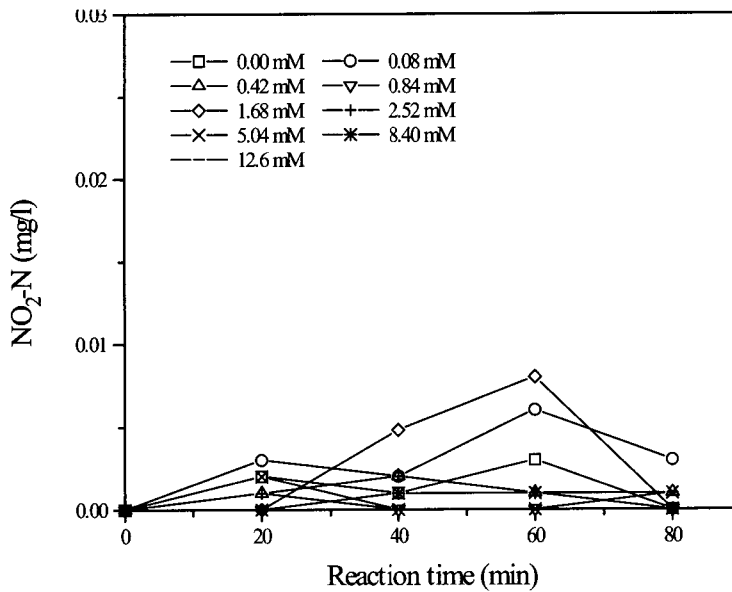


Fig. 8. Variation of NO₂-N with bromide concentration in ozone/bromide process.

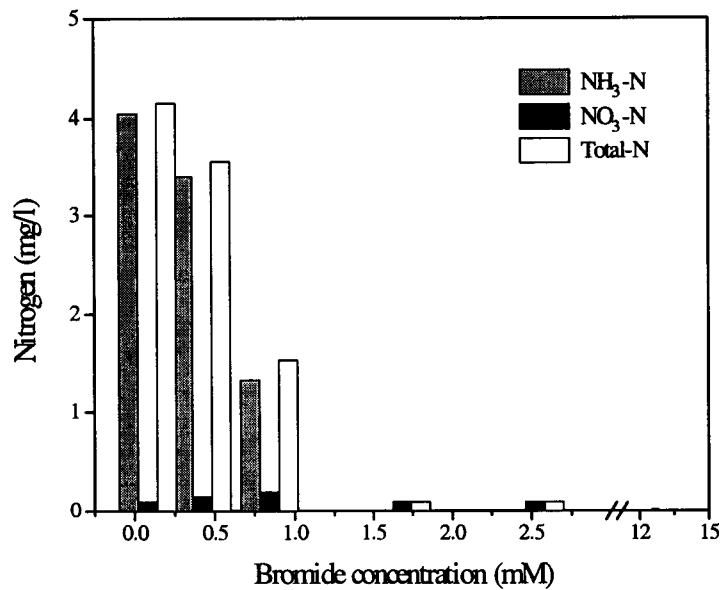


Fig.9. Nitrogen mass balance with bromide concentration in ozone/bromide process.

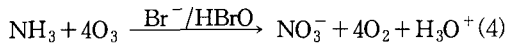
수록 잔류된 NH₃-N은 4.1~0mg/l로 급격히 감소하였고, NO₃-N은 0.05~0.15mg/l로 매우 낮은 농도를 보였으며, NO₂-N은 0.008mg/l 이하로 매우 낮았기 때문에 무시하였다. 그러므로 반응기내에 있는 전체 질소량은 1.08~0.84mM까지는 4.15~

1.53mg/l였으며, 1.68~12.6mM까지는 0.1mg/l 이하였다.

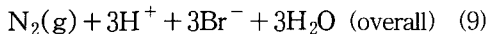
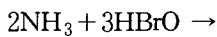
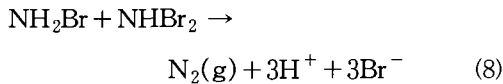
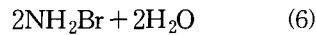
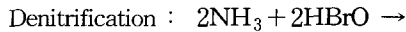
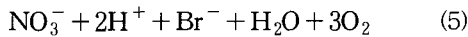
즉, 반응기내에서 질소의 물질수지가 맞지 않아 이를 근거로 수중에 존재하는 암모니아는 브롬 존재 하에서 오존에 의해 질산화 반응이 아닌 탈질

반응이 진행된 것으로 사료된다.

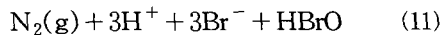
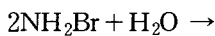
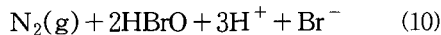
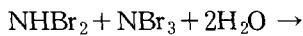
Haag²⁾와 Hoigné 등³⁾은 Br⁻가 오존에 의해 HBrO가 되고, 이는 암모니아와 반응하여 NH₂Br이 되고, 계속적인 산화에 의해 식(4)와 같이 최종 bromide와 nitrate ion으로 산화된다고 보고하였다. 브롬은 재생되어 촉매역할을 한다.



그러나 Ozawa 등은 HBrO가 암모니아 산화에 관여하여 식(5)의 질산화 반응과 식(6), (7), (8) 및 (9)와 같은 탈질 반응이 일어난다고 제안하였다^{4,17)}. 질산화와 탈질반응은 NH₃-N과 브롬이온의 농도비에 의해 결정되지만, 많은 연구^{4~7,17)}를 통해서 탈질반응이 우세한 것으로 나타났다.



이외에도 (10), (11) 반응에 의해 탈질이 수행된다^{2,4)}.



이 등은 수용액중에서 오존에 의한 암모니아 산화시 bromide의 영향을 고찰하기 위하여 오존 분해의 개시제 또는 촉매제로 사용되는 humic acid 존재 하에서 산화특성을 연구한 결과 bromide 존재 하에서 암모니아는 탈질과정을 거친다고 보고하였다^{6,7)}.

Kobayashi는 브롬과 암모니아가 포함된 해수를 대상으로 암모니아 산화에 필요한 오존량을 연구한 결과 암모니아 산화로 생성된 NO₃-N이 초기 암모니아 양의 1% 이하 값을 얻어 브롬이 포함된 암모니아수를 오존 처리할 경우 탈질이 일어났음을 보고하였다⁵⁾.

본 연구에서도 브롬의 존재 하에서 초기 NH₃-N의 2~4% 정도만이 NO₃-N으로 산화되었기 때문에 96~98%는 탈질반응이 진행된 것으로 간주할 수 있다.

IV. 결 론

Ozone/bromide 공정에서 브롬촉매가 암모니아 산화에 미치는 영향과 브롬농도와 산화반응속도의 관계를 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 암모니아는 브롬촉매에 의해 산화효율이 향상되었고, 이 공정의 주요 영향인자는 반응시간과 브롬농도이었다. 이 공정은 0차 반응이었으며, 반응속도는 2.52mM까지는 직선적으로 증가하고 그 이상에서는 증가속도가 둔화되어 $k_0 = (0.115 \times [\text{Br}]) / (1.11 + [\text{Br}])$ 식으로 표현되었으며, 최대탈질속도는 0.115 mg/l · min이었다.
2. 브롬이 존재하지 않을 때 암모니아는 오존에 의해 산화되어 nitrate ion이 되며, 반응속도는 느리고 1차 또는 2차 반응이었으나 브롬 존재 하에서는 탈질반응에 의해 총질소량이 이론값보다 매우 작았고, 반응속도는 매우 빠르며 0차 반응이었다.
3. 본 연구는 바닷물과 같이 브롬이온이 함유되어 있는 폐수 처리나 암모니아가 고농도로 함유되어 있는 분뇨나 축산폐수 처리시 그 응용범위를 넓힐 수 있을 것으로 보인다.

참 고 문 헌

1. 青木豊明. "各國におけるオゾンの用水處理の歴史と利用狀況." *用水と廢水* 34:287-292, 1992.
2. Haag, W. R. et al.. "Improved Ammonia Oxidation by Ozone in the Presence of

- Bromide Ion During Water Treatment." *Water Res.* 18:1125, 1984.
3. Hoigné, J. Bader, H. Haag, W. R. and Staehelin, J.. "Rate Constants of Reactions of Ozone with Organic and Inorganic Compounds in Water-III: Inorganic Compounds and Radicals." *Water Res.* 19:993-1004, 1985.
 4. 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.
 5. Kobayashi, T.. "플장 및 양어장에서의 오존이용." 『첨단환경기술』 3월호:38-42, 1994.
 6. 이현동. "브롬촉매와 휴믹산 존재 하에서 오존 산화에 의한 암모니아성 질소의 직접 탈질에 관한 연구." 『대한환경공학회지』17:1-18, 1995.
 7. 李鉉東, 宗官 功, 藤長 愛一郎. "有機物存在下でアンモニア性窒素のオゾン酸化." *水道協會雜誌* 64:12-17, 1995.
 8. 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.
 9. 박문숙, 안재동, 김용대. "천연제올라이트에 의한 폐수내의 질소제거 특성." 서강정보대학 논문집, 1999.
 10. 박문숙, 안재동, 김용대. "국내산 천연제올라이트의 재생에 관한 연구." 서강정보대학 산업과학연구, 159-174. 1999.
 11. Doré, M. and Legube, B.. "Mechanism of the Ozonation of Monocyclic aromatic Compounds." *Jour. Français d'Hydrologie*, 14:1:11, 1983.
 12. 박문숙, 안재동, 김용대. "오존에 의한 암모니아성 질소의 산화특성 연구." 서강정보대학 산업과학연구, 1-12, 2000.
 13. 박문숙, 안재동, 노봉오. "오존에 의한 암모니아 산화시 과산화수소가 미치는 영향." 한국환경위생학회지 Vol.27, No.1, 1-7, 2001.
 14. Haruta, K. and Takeyama, T.. "The Kinetics of Oxidation of Aqueous Bromide Ion by Ozone." *Jour. Phys. Chem.* 85:2383, 1981.
 15. 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.
 16. 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.
 17. Ozawa, T. et al.. "Closed circulatory system for mariculture using ozone." *Ozone Science & Engineering* 15:311-330, 1993.
 18. 조성호·이주봉. "오존발생장치 및 오·폐수처리 적용현황(2)." 『첨단환경기술』 3월호 :24-32, 1994.