

수용액에서 브롬산 이온을 제거하는 방법

임헌성 · 김종혁* · 이석근

한국화학연구원 화학분석센터

(2011. 8. 16. 접수, 2011. 9. 5. 승인)

Removal of BrO_3^- from aqueous solution

Heon-Sung Lim, Chong-Hyeak Kim* and Sueg-Geun Lee

Center for Chemical Analysis, Korea Research Institute of Chemical Technology,

P.O. Box 107, Yusong, Daejeon 305-606, Korea

(Received August 16, 2011; Accepted September 5, 2011)

요약: 본 연구는 수용액 중의 발암물질로 규제되고 있는 브롬산 이온(BrO_3^-)을 제거하는 방법에 관한 것이다. 브롬산 이온은 먹는 물의 정수 과정 중 브롬 이온의 존재 하에 오존 처리과정에서 생성되는 물질이다. 본 방법은 별다른 물리적 화학적 변화의 과정이 필요하지 않고, 활성알루미나를 이용하여 효과적으로 제거할 수 있어 먹는 물 등의 정수에도 유용하게 적용될 수 있다. 브롬산 이온 500 $\mu\text{g/L}$ 농도의 용액을 표면 개질된 산성 활성알루미나를 사용하여 1~2 분 내에 95% 이상 제거하는 효과를 나타내었다.

Abstract: The efficient removal of bromate (BrO_3^-) from aqueous solutions was investigated using activated alumina. Bromate is a disinfection by-product, generally formed by the reaction of ozone and bromide in drinking water during ozonation process. The removal efficiency was about 90% for bromate (500 ng/mL) ion with acidic activated alumina but over 95% with silver or aluminum treated acidic activated alumina without any treatments of neutral water within 1~2 min.

Key words : bromate, activated alumina

1. 서 론

해수가 유입되는 해안 근처의 원수 중에는 브롬 이온(Br^-)이 함유되어 있을 수 있고, 지질의 용해 또는 산업폐수 등에 의해 브롬화 이온이 상수 원수에 유입될 수 있으며, 브롬 이온 함유 원수의 오존처리 시 브롬산염이 생성되는 것으로 보고되었다.^{1,4} 브롬산 이온

(BrO_3^-)은 브롬 이온이 함유된 물을 오존(O_3)을 사용하여 살균 소독을 위한 수처리를 할 경우 생성되거나 또는 차아염소산 나트륨으로 염소 소독을 할 경우 포함된 불순물에 의하여 오염될 수 있다. 정수 처리를 할 때 사용되는 오존은 산화력이 강하기 때문에 미생물 등 세포의 원형질 등에 직접 작용하여 파괴하므로 살균제로 사용되어지고 있다. 특히 정수장의 소독뿐만

★ Corresponding author

Phone : +82-(0)42-860-7721 Fax : +82-(0)42-860-7794

E-mail : chkim@kriict.re.kr

아니라 강한 산화력으로 인한 탈취, 탈색, 탁도의 제거와 암모니아 및 아질산의 산화 등의 효능을 가지고 있기 때문에 병원 미생물의 살균과 배출수의 정화용으로 사용되고 있다.

그러나 오존처리 과정에서 부산물로 생성되는 브롬산염은 상당한 독성을 갖는 물질로 국제암연구소(IARC)에 의해서 브롬산갈륨의 화합물 형태로 Group 2B 그룹으로 분류되어 관리되고 있다. 먹는 물 중의 브롬산 이온은 1980년 EU 및 1998년 미국 EPA에서 MCL (maximum contaminant level)을 10 µg/L로, 그리고 2008년 WHO에서도 권고기준을 같은 수준으로 설정하였다.⁵⁻⁸ 국내에서도 지표수 및 지하수를 사용하여 시판되는 생수에서 검출되었다는 보고가 있다. 일반적으로 오존처리 후의 농도범위는 0.4~100 µg/L 정도로 보고되었다.⁹⁻¹⁰ 브롬산 이온의 생성과정을 살펴보면 오존은 브롬 이온과 반응하여 hypobromite(BrO⁻)와 산소를 생성하며($O_3 + Br^- \rightarrow O_2 + OBr^-$), 이렇게 생성된 hypobromite는 오존에 의해서 산화되거나 또한 오존에 의해서 생성된 hydroxyl radical과도 반응하여 bromate로 된다 ($2O_3(\text{or } OH^*) + OBr^- \rightarrow 2O_2 + BrO_3^-$).¹⁰⁻¹³

발암성 물질로 독성이 강한 브롬산 이온이 이러한 오존 소독과정을 거쳐 오히려 음용수 등에 함유될 수 있기 때문에 이를 효과적으로 제거하는 것은 매우 중요한 일이다. 국내에서도 최근 고도 정수처리를 위한 오존 처리시설을 확충하고 있어 브롬산염의 제거와 정밀한 분석법에 대한 연구가 계속되어야 할 것으로 생각된다. 물속에 있는 브롬산 이온을 제거하기 위해 시도되는 방안으로는 우선 먼저 브롬 이온이나 천연 유기화합물 등 브롬산염을 생성할 수 있는 전구체를 오존처리 공정 전에 제거하는 방법이다. 두 번째는 암모니아 등을 첨가하거나 pH를 조절하는 등 오존처리 공정의 환경을 변화시키는 방법이며, 마지막으로 생성된 브롬산 이온을 물리적 또는 화학적으로 처리하는 방법이 있다.¹⁴

현재까지 알려진 브롬산 이온을 제거하기 위한 방법으로는 활성탄, 특히 입자상 활성탄을 이용한 방법이 많이 알려져 있다.^{4,15-18} 브롬산 이온을 제거하기 위해서 사용하는 활성탄의 특성 즉, 제조할 때 원료의 종류(torbanite, coconut shell, wood, bituminous 등)에 따라서도 표면적, 기공, 표면 상태 등의 차이로 제거효율의 차이가 있음이 연구자들에 의해 알려져 있다.^{15,18} 또한 브롬산 이온의 흡착을 최대화시키기 위하여 활성탄에는 또는 철이나 구리 등을 침적시키거나 또는 분말 활성탄을 질소 분위기에서 고온 열처리하여 표면의

산소를 최대한 제거하기도 한 연구들이 발표되기도 하였다.^{14,19} 이러한 연구들은 대부분 흡착 제거를 위한 접촉시간이 많이 소요될 뿐만 아니라 완전한 흡착율의 달성이 어렵다는 문제로 더 많은 연구가 필요하기도 하다. 또한 소수의 연구결과로는 이온교환수지필름과 TiO₂ 등을 이용한 연구들도 있다.^{20,21}

따라서 본 연구에서는 다양한 활성 알루미늄이나 표면 성질을 이용하여 효과적으로 수용액 중에 존재하는 브롬산 이온을 제거하는 방법에 대한 검토 필요성을 제기하였다. 더욱 효과적으로 브롬산 이온을 제거하기 위하여 활성 알루미늄의 표면을 개질하였으며, 또한 분말 활성탄에 대해서도 동일 조건에서 실험하여 활성 알루미늄과 비교 검토하고자 하였다.

2. 실험

2.1. 기기 및 시약

본 실험에서 브롬의 농도를 분석하기 위해 사용된 유도 결합 플라즈마 질량분석기(ICP-MS)는 Thermo X series의 모델로 작동 조건을 최적화하여 사용하였다. 브롬산 이온을 제조하기 위하여 브롬화칼륨(KBrO₃)을 물에 용해하여 사용하였고, 흡착제로 사용한 활성알루미늄과 비교용으로 사용한 활성탄 분말은 Merck사 제품이며, 활성알루미늄의 표면을 개질하기 위하여 사용한 AgNO₃ 및 Al(NO₃)₃는 Junsei사의 특급시약이었다. 실험에 사용된 물은 Millipore Milli-Q를 2차 통과한 탈 이온수로서 비저항이 18.2 MΩ/cm 이상인 것을 사용하였다.

2.2. 실험 방법

알루미늄은 수산화면 표면에 히드록시기가 생성되며, 600 °C 정도로 소성하여도 표면 nm² 당 8~12개의 히드록시기가 잔존하는 산화물로서 브뤼스테드 형태의 산점이 형성되어 활성이 조금은 감소된다. 따라서 그 응용성이 제한되어지므로 산화물 표면의 화학적 활성을 높이기 위하여 화학적으로 처리하여 산적특성을 향상시켜 사용하기도 한다. 따라서 본 실험에서는 표면특성이 잘 알려져 있으며 상용화된 활성알루미늄을 구입하여 사용하였고, 또한 이온의 특성에 따라 표면을 은 및 알루미늄으로 개질하여 브롬산이온의 흡착이 효과적으로 이루어지도록 하였다.

2.2.1. 활성알루미늄의 표면 개질

여러 가지 특성이 있는 활성알루미늄(acidic, basic,

neutral) 분말의 표면을 그대로 사용하였으며, 이와 비교하기 위하여 각각 1% 질산알루미늄 및 질산은 수용액에 첨가하여 저어준 다음 표면에 알루미늄 및 은 이 침적되도록 하였다. 이것을 여과하여 얻어진 분말을 전기건조기에서 건조시켜 냉각 후 햇빛이 차단되는 갈색 병에 옮겨 보관하며 사용하였다.

2.2.2. 흡착제에 따른 브롬산 이온의 제거실험

산성, 염기성, 중성 활성알루미나 및 알루미늄과 은으로 처리된 산성, 염기성, 중성 활성 알루미늄을 취해 브롬산 이온의 흡착 제거율 비교실험을 실시하였다. 흡착제는 0.2 g을 취하여 사용하였고, 흡착 제거율에 사용된 브롬산 이온은 500 µg/L, 10 mL 이었다. 흡착제에 용액을 첨가한 후 혼합기로 일정시간 혼합한 다음 membrane filter로 여과하여 여액을 ICP-MS로 브롬(^{81}Br) 농도를 분석하였다. 이 농도를 기준으로 브롬산 이온은 ICP-MS에서 브롬으로 검출되기 때문에 결과 치에 보정(BrO_3^-/Br)을 하였으며, 제반 실험은 지표수 및 지하수, 정수 등을 기준으로 중성상태에서 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 흡착제에 의한 브롬산 및 브롬 이온의 제거

Fig. 1에서와 같이 브롬산 이온은 산성 알루미늄 및 활성탄에 의해서만 제거되는 것을 확인할 수 있다. 염기성 및 중성 알루미늄에 의한 제거는 거의 이루어지지 않았으며, 산성 알루미늄에 의해서 약 87.5%, 활성탄에 의해서 약 80.4%가 제거되었다. 이것은 음이온인 브롬산 이온이 활성 산성알루미나 표면의 산성(acidic) 특성으로 인하여 쉽게 흡착이 이루어진 것으로 판단된다. 산성 활성알루미나 표면의 반응점(site)

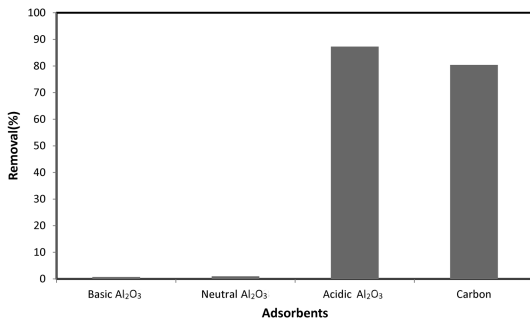


Fig. 1. Removal of bromate ion in water by various adsorbents (BrO_3^- : 500 ng/mL, Volume: 10 mL, Adsorbent: 0.2 g).

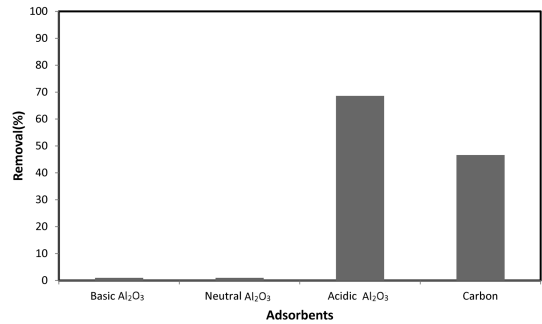


Fig. 2. Removal of bromide ion in water by various adsorbents (Br^- : 500 ng/mL, Volume: 10 mL, Adsorbent: 0.2 g).

들이 완전하게 산성특성으로 이루어진다면 브롬산 이온을 더욱 효과적으로 흡착하여 제거될 것으로 사료된다. 그러나 오랜 기간 산성 알루미늄 분말을 방치하게 되면 표면이 일부가 수화되어서 표면에 히드록시기가 생성되어 흡착이 이루어지지 않는 것으로 추정된다. 활성탄은 동시에 물리적 그리고 화학적 흡착이 이루어지는 것으로 확인되었으며, 우선 표면에 흡착된 브롬산 이온이 hypobromite로 환원된 다음 최종적으로 브롬 이온으로 환원되어지는 것으로 이전의 연구자들은 주장한다.⁴

Fig. 2에서 브롬 이온의 제거는 브롬산 이온 제거와 마찬가지로 음이온 특성상 산성 알루미늄 및 활성탄에 의해서만 이루어진 것을 알 수 있다. 염기성 및 중성 알루미늄에 의한 제거는 거의 이루어지지 않았고, 산성 알루미늄에 의해서 약 68.5%, 활성탄에 의해서 약 46.6%가 제거되었다. 브롬 이온은 EPA 및 WHO에 의해서 관심대상물질로 지정되지는 않았으나, 만일 산화될 조건이 충족된다면 브롬산 이온의 독성물질로 변화가 가능한 물질이므로 본 연구의 산성 알루미늄을 이용한 제거 조건은 이를 모두 충족할 수 있는 효과적인 흡착제로 사료된다.

3.2. 표면 개질된 흡착제에 의한 브롬산 이온의 제거

Fig. 3에서와 같이 표면이 개질된 산성 알루미늄에 의한 브롬산 이온의 제거는 표면 개질 전보다 제거율이 증가된 것이 확인되었다. 은 이온으로 표면을 개질한 것은 95.5%의 제거율을 나타내고 있으며, 알루미늄으로 개질한 표면의 경우도 95%로 유사하게 나타났다. 이것은 초기 흡착제 표면 전체의 반응점이 산성 특성을 나타내지 못하므로, 양이온으로 그 반응점을 산성화시킨 결과로 판단된다. 두 가지 이온 즉, 은 및

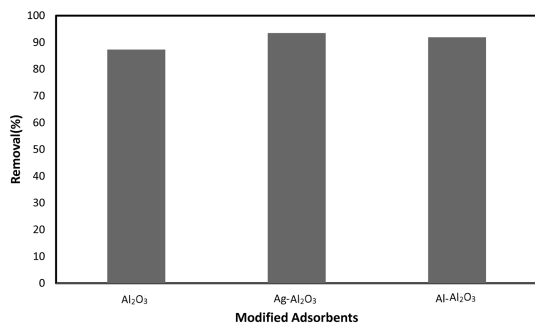


Fig. 3. Removal of bromate ion in water by surface modified acidic alumina adsorbents (BrO_3^- : 500 ng/mL, Volume: 10 mL, Adsorbent: 0.2 g).

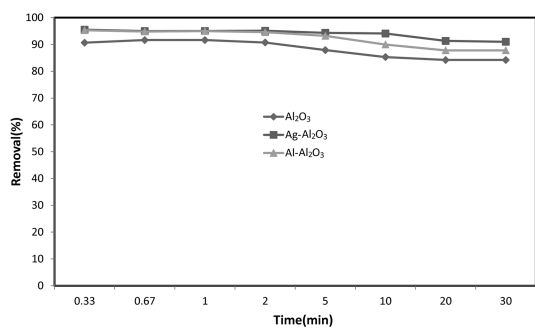


Fig. 4. Removal of bromate ion in water by surface modified acidic alumina adsorbents according to the adsorption time (BrO_3^- : 500 ng/mL, Volume: 10 mL, Adsorbent: 0.2 g).

알루미늄으로 개질하였지만 은으로 개질한 경우 햇빛에 노출되면 표면의 은이 환원되어 회색빛으로 흡착제를 변하게 하였다. 따라서 은 보다 알루미늄으로 개질하는 것이 고가의 은으로 인한 경제적인 문제뿐만 아니라 빛에 의해 쉽게 환원되는 문제를 해결할 수 있을 것으로 사료된다.

3.3. 시간변화에 따른 브롬산 이온의 흡착량 변화

흡착제에 브롬산 이온을 흡착한 다음 20 초 경과 후부터 30 분까지 흡착량의 변화를 관찰하였다. Fig. 4에서와 보는 바와 같이 제거율의 곡선은 시간이 경과할수록 큰 차이는 나타나지 않으나 흡착 제거율이 5 분 경과 후 부터는 약간 기울고 있음을 알 수가 있다. 산성 알루미늄 흡착제는 표면적 및 기공도 등에 의한 영향도 있겠지만, 산성 반응점의 발달이 충분히 이루어지면 음이온인 브롬산 이온의 흡착이 원활하게 이루어질 것으로 추정된다. 개질하지 않은 알루미늄의 경우, 흡착한 다음 2 분이 지난 후 거의 제거율의 변

화가 안정적으로 나타나는 20 분 까지 초기에 비해 약 6% 감소되었으나, 은 및 알루미늄으로 개질된 알루미늄 흡착제의 경우 약 3%로 개질하지 않은 경우보다 감소폭이 줄어들었다. 따라서 표면을 개질한 경우, 그렇지 않은 경우보다 브롬산 이온의 흡착이 보다 안정적으로 이루어졌음을 알 수 있었고, 20-30 분 후는 더 이상 변화는 나타나지 않았다.

이와 같이 산성 활성알루미늄에 의한 브롬산 이온의 효과적인 제거는 주로 표면 성질(acidic)에 의한 뿐만 아니라, 큰 표면적과 우수한 흡착력을 나타내는 알루미늄의 특성을 활용한 결과이다. 즉, 브롬산 이온의 음이온을 반대되는 전하를 나타내는 산성 알루미늄의 표면 성질을 이용하여 효과적으로 제거할 수 있었다. 특히 표면을 은이나 알루미늄으로 개질하여 보다 더욱 표면의 특성을 산성화하여 브롬산 이온의 우수한 흡착제거를 제조할 수 있었다. 수돗물이나 생수 등 음용수같이 덜 복잡한 매질의 경우, 효과적으로 미량의 브롬산 이온 제거특성이 있으나, 매질의 농도가 진하고 복잡한 일반 산업폐수에 적용할 때는 이에 대한 방해 영향의 고찰이 진행되어야 할 것이다.

4. 결 론

본 연구에서는 활성알루미늄을 이용하여 수용액 중의 브롬산 이온을 효과적으로 흡착하여 제거하였다. 브롬산 이온의 경우, 산성 활성알루미늄을 은 이온이나 알루미늄 이온으로 개질하여 제조된 흡착제를 사용할 경우 약 95% 이상 제거되었다. 브롬산 이온이 함유되어 있는 수용액에 대해 별다른 처리를 하지 않았으며, 제거한 다음 흡착제로부터 다른 이온의 용출 없이 1~2 분 내에 효과적으로 제거되었다. 따라서 이 방법은 독성물질로 분류된 브롬산 이온 함유 음용수에 대해 어떠한 물리적 처리나 화학물질의 첨가 없이 효과적으로 브롬산 이온을 제거할 수 있는 매우 간단한 방법으로 먹는 물의 원수에도 적용이 가능할 것으로 사료된다.

참고문헌

1. W. R. Haag, *Environ. Sci. Technol.*, **17**, 261-267 (1983).
2. Y. Kurogawa, Y. Hagashi, Y. Maekawa, M. Takahashi and T. Kokubo, *Gann*, **73**, 335-341 (1982).
3. D. C. Wolf, L. M. Crosby, M. H. George, S. R. Kilburn, T. M. Moore, R. T. Miller and A. B. deAngelo,

- Toxicol. Pathol.*, **26**, 724-729 (1998).
4. W. J. Hunag and Y. L. Cheng, *Sep. Purif. Technol.*, **59**, 101-107 (2008).
 5. T. F. Marhaba and K. Benggraine, *Clean Technol. Environ. Policy*, **5**, 101-112 (2003).
 6. European Union, *Official J. Eur. Communities*, **11**, 23(L229) 1980.
 7. U.S. EPA National primary drinking water standards, <http://www.epa.gov/safewater/contaminants/index.htm#listmcl>.
 8. WHO, Guide lines for drinking water quality, Chemical Aspect, Vol. 2, Geneva 1996.
 9. L. S. Downing and R. Nerenberg, *Biotechnol. Bioeng.*, **98**, 543-550 (2007).
 10. R. Butler, A. Godley, L. Lytton and E. Cartmell, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, **35**, 193-217 (2005).
 11. H. Kim, H. Yamada and H. Tsuno, *Water Res.*, **41**, 1441-1446 (2007).
 12. B. Legube, B. Parinet, K. Gerinet, F. Berne and J. P. Croue, *Water Res.*, **38**, 2185-2195 (2004).
 13. U. Pinkernell and U. von Gunten, *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 2525-2531 (2001).
 14. L. Wang, J. Zhang, J. Liu, H. He, M. Yang, J. Yu, Z. Ma and F. Jiang, *J. Environ. Sci.*, **22**(12), 1846-1853 (2010).
 15. M. L. Bao, O. Griffini, D. Santianni, K. Barbieri, D. Burrini and F. Pantani, *Water Res.*, **33**(13), 2959-2970 (1999).
 16. A. H. Konsowa, *Desalination and Water Treatment*, **12**, 375-381(2009).
 17. M. Asami, T. Aizawa, T. Morioka, W. Nishijima, A. Tabata and Y. Magara, *Water Res.*, **33**(12), 2797-2804 (1999).
 18. W. J. Huang, C. Y. Chen and M. Y. Peng, *Water SA*, **30**(3), 369-375 (2004).
 19. S. W. Choi and S. C. Park, *J. of KSEE*, **26**(2), 178-182 (2006).
 20. C. T. Matos, S. Velizarov, M. A. M. Reis and J. G. Crespo, *Environ. Sci. Technol.*, **42**, 7702-7708 (2008).
 21. F. M. M. Paschoal, G. Pepping, M. V. B. Zanoni and M. A. Anderson, *Environ. Sci. Technol.*, **43**, 7496-7502 (2009).