

하수로부터 질소(N)와 인(P)을 동시에 회수할 수 있는  
Mg-Zeolite의 제조

조헌영 · 서정목

공주대학교 자원재활용신소재연구센터(RRC/NMR)  
공주대학교 공과대학 화학공학부

**Manufacturing of Mg-Zeolite Using for Simultaneous  
Recovery of the N and the P from sewage water**

Heon-young Cho, Jung-mok Suh

Regional Research Center for New Materials by Recycling,  
School of Chemical Engineering, Kongju National University  
182, Shinkwan-dong, Kongju, Korea, 301-712

**Abstract**

To develop a Mg-Zeolite for simultaneous recovery of the N and the P from sewage water, the natural zeolite was treated with 20% MgCl<sub>2</sub> solution by changing the pH · the temperature and the treating time of the solution. And the contents of Ca · Fe · Na · K · Mg of Mg-Zeolite were analyzed by ICP. The optimum treatment condition for Mg-Zeolite was induced to pH 7.0 · 50°C in 20% MgCl<sub>2</sub> solution and for 80min treatment. And the Na and the K ions in natural zeolite are significant factors for Mg exchange in the zeolite.

Key words : natural zeolite, simultaneous recovery, optimum treatment condition  
Mg-zeolite, sewage water

## 1. 서론

최근 국내 댐·저수지 및 연안해안에서 적조와 녹조 피해가 급증함에 따라서 정부에서는 전 국토에 하수처리시설을 구축하고 생물여과막법 등을 사용하여 총질소(T-N)와 총인(T-P)을 규제하고 있다.

그러나 생물여과막법 만으로는 하수로부터 질소(N)와 인(P)을 효과적으로 제거할 수 없기 때문에[1], 일본·미국 등의 선진국에서는 3차 처리수로부터 질소와 인을 보다 효과적으로 제거할 수 있는 고도처리기술 도입을 강구하고 있다.

하수의 고도처리기술로는 역삼투압(RO)법·미세여과(MF)법·한외여과(UF)법 등이 있지만, 최근 일본에서는 천연제올라이트를 이용하는 방법이 새롭게 시도되고 있다 [2,3,4]

따라서 본 연구에서는 국내에서 생산되는 천연제올라이트[5]를 화학적으로 처리하여, 하수로부터 질소와 인을 동시에 제거할 수 있는 마그네슘 치환 제올라이트(Mg-Z)를 개발하기 위하여, 천연제올라이트 처리용액의 pH·온도·시간을 변화시키면서 각종 이온들의 변화량과 Mg의 치환량에 대하여 연구하였다.

## 2. 실험 재료

### 2.1 천연제올라이트

Table 1. The chemical components of natural zeolite

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Ig-loss	C.E.C. (me/100g)
60-70	11-16	1-3	1-3	1-2	8-11	100-140

경북 포항시 구룡포에서 생산된 토양개량재 용으로 사용되는 것을 그대로 사용하였으며, 그 화학적 조성은 표 1과 같다.

### 2.2 화학시약

천연제올라이트 처리용 MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O와 HCl, 완충 용액 제조용 CH<sub>3</sub>COOH와 CH<sub>3</sub>COONa는 시약급을 사용하였다.

### 2.3 MgCl<sub>2</sub> 20% 용액

MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O를 사용하여 MgCl<sub>2</sub> 20% 용액을 각 pH 용액으로 조제하여, 천연제올라이트를 처리하였다.

### 2.4 pH 1.0 용액

HCl 용액을 사용하여 조제하였다.

### 2.5 pH 4.0 완충용액

CH<sub>3</sub>COOH와 CH<sub>3</sub>COONa를 사용하여 조제하였다.

### 2.6 pH 7.0 용액

증류수를 만들어 즉시 사용하였다.

## 3. 실험방법

### 3.1 실험계획

실험 인자와 수준을 표 2와 같이 정하고, 실험 인자들 사이에 교호작용이 없는 것으로 보고, 직교배열 3인자 3수준(L<sub>9</sub>(3<sup>4</sup>)) 실험계획법에 따라서 실험하였다.

Table 2. Experimental factors and levels

Factor	Level		
	0	1	2
pH of soln.	1.0	4.0	7.0
Rxn. temp. (°C)	20	50	80
Rxn. time (min)	40	80	120

### 3.2 Mg-천연제올라이트(Mg-Z)의 조제

MgCl<sub>2</sub> 20% 용액 200ml에 건조된 천연제올라이트 50g을 넣고, 자석 교반기로 저어주면서 실험 계획에 따라서 반응시키고,

Whatman glass fiber filter(GF/F, pore size 0.7 $\mu$ m)로 여과 후 건조하여, Mg이 처리된 천연제올라이트 Mg-Z을 조제하였다.

### 3.3 Mg-Z의 ICP 분석

시료 0.2~0.3g을 왕수로 가열하면서 녹인 후, 40ml가 되도록 증류수로 희석하고, PerkinElmer사 ICP(모델:Optima 2000DV)를 사용하여 Ca, Fe, Mg, Na, K 변화량을 측정하였다.

## 4. 결과 및 고찰

### 4.1 칼슘 변화량

천연 제올라이트의 처리조건에 따른 Mg-Z에서의 Ca 변화량은 그림 1과 같다.

Mg-Z에서 Ca의 함량은 처리 용액의 pH가 7.0에서 가장 많으며, pH가 1.0~4.0에서 약간 적게 나타난 것으로 보아, Mg-Z에서 Ca의 교환량은 용액의 pH가 7.0에서 4.0으로 변함에 따라 약간 증가함을 알 수 있다.

Mg-Z 처리용액의 온도가 20 $^{\circ}$ C에서 80 $^{\circ}$ C으로 증가함에 따라서 Mg-Z 내의 Ca 함량은 약간 씩 감소하는 것으로 나타났다. 즉, 처리온도가 증가할수록 Ca 교환량이 증가한다.

그리고 Mg-Z 처리시간이 80분인 경우에 Ca의 교환량이 가장 많고, 처리시간에 따른 Ca 감소효과가 처리용액의 pH와 온도 효과보다 큰 것으로 나타났다.

### 4.2 Fe 변화량

처리조건에 따른 Mg-Z에서의 Fe의 변화량은 그림 2와 같다.

처리용액의 pH에 따른 Mg-Z에서 Fe의 변화량은 Ca의 변화 경향과 거의 같은 경향으로 처리조건에 따라서 변된다.

그러나 처리용액의 온도와 시간에 따른 Mg-Z 내에서 Fe의 변화량은 Ca 변화량에 비하여 상대적으로 적고, 처리조건에 따른 변화효과 또한 적은 것으로 나타났다.

### 4.3 Na 변화량

처리조건에 따른 Mg-Z에서의 1가 양이온인 Na의 변화량은 그림 3과 같다.

용액의 pH 변화에 따른 Na의 변화량은 극히 적은 것으로 나타났으나, 처리 온도와 시간에 따른 Na 교환량에 대한 효과는 Ca와 Fe에 비하여 대단히 큰 것으로 나타났다. 즉, Mg-Z의 처리온도가 80 $^{\circ}$ C에서 20 $^{\circ}$ C로 낮아짐에 따라서 Na의 함량이 감소되어 교환량이 증가되며, 처리시간이 40분에서 120분으로 증가함에 따라서 Na 양이 거의 직선적으로 감소되는 것으로 나타났다.

### 4.4 K 변화량

천연제올라이트 처리조건에 따른 Mg-Z에서의 K의 변화량은 그림 4와 같다.

처리조건에 따른 Mg-Z에서 K 변화량은 Na 변화량과는 달리, 용액이 pH가 4.0에서 7.0으로 증가함에 따라서 K가 크게 감소하며, 처리온도가 낮을수록 K 양이 적어서 교환량이 큰 것을 알 수 있지만 온도가 80 $^{\circ}$ C로 증가되면 K의 교환량이 적고 처리시간에 대한 효과가 거의 없다.

### 4.5 Mg 교환량

지금까지 고찰한 각 원소들의 변화량과는 다르게, Mg-Z에서 Mg의 변화량은 제올라이트에 많이 함유할수록 본 연구의 목적에 부합된다.

처리조건에 따른 Mg-Z에서 Mg 함량 변화는 그림 5에서 볼 수 있다.

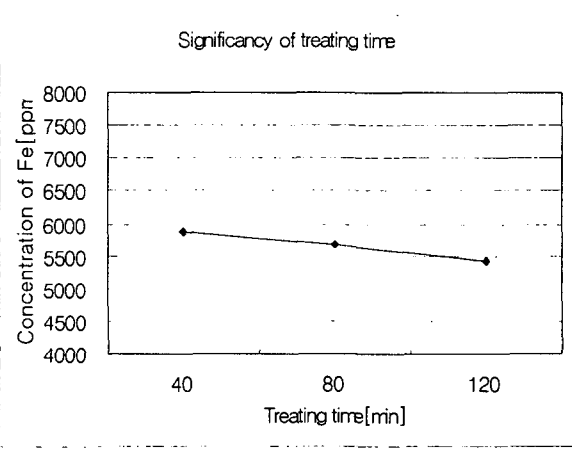
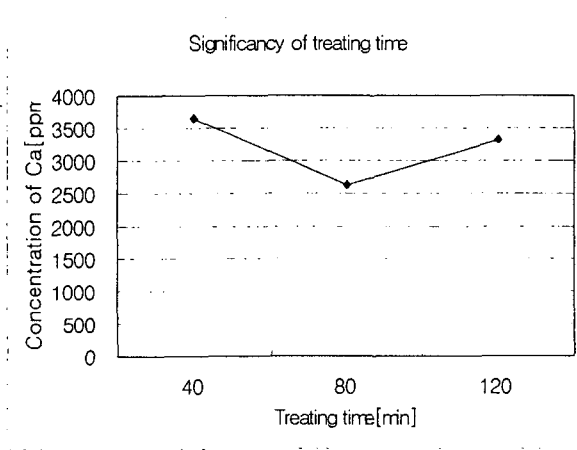
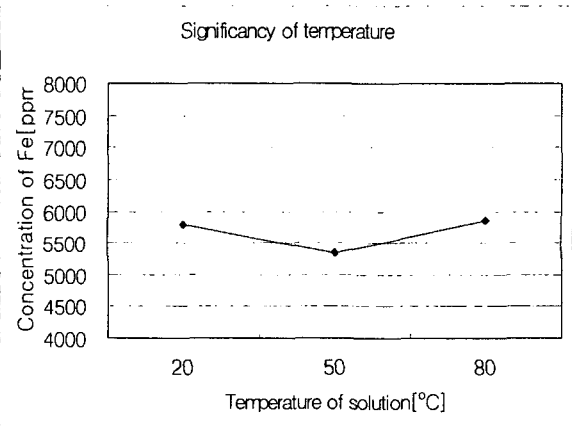
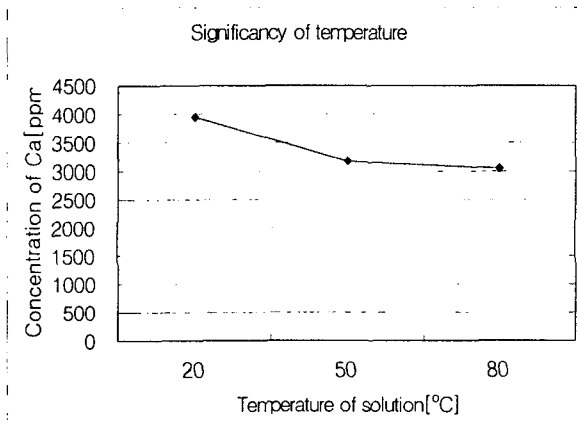
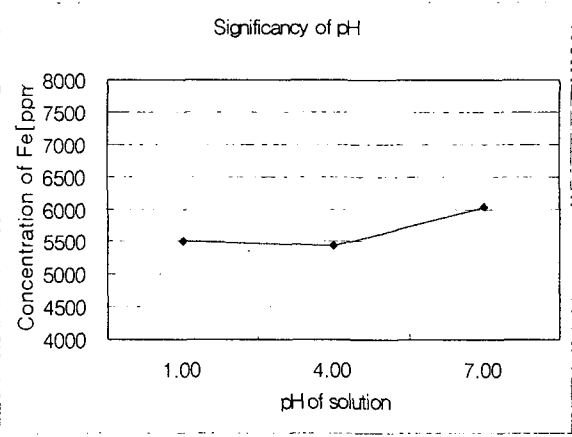
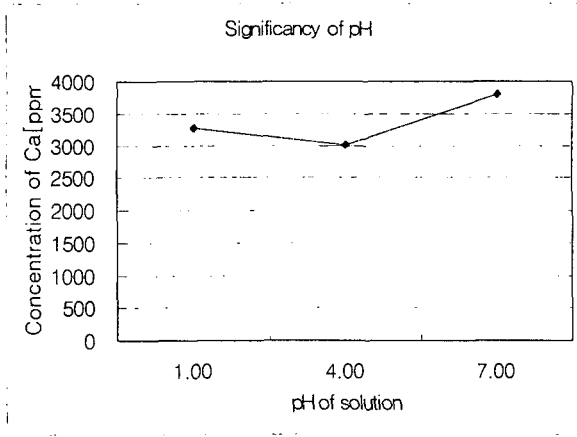


Fig. 1. The change of Ca content in Mg-Z by treating conditions

Fig. 2. The change of Fe content in Mg-Z by treating conditions

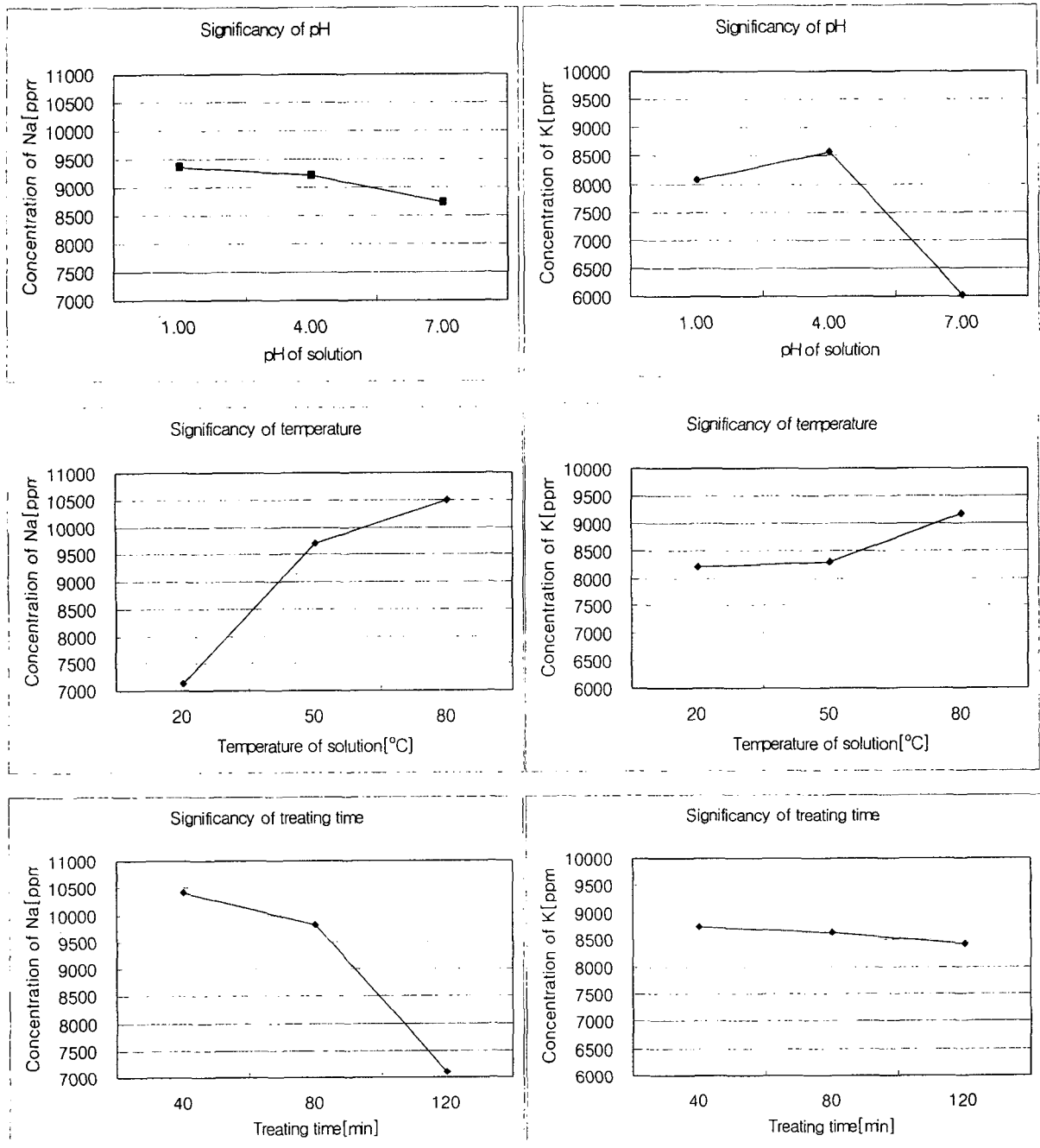


Fig. 3. The change of Na content in Mg-Z by treating conditions

Fig. 4. The change of K content in Mg-Z by treating conditions

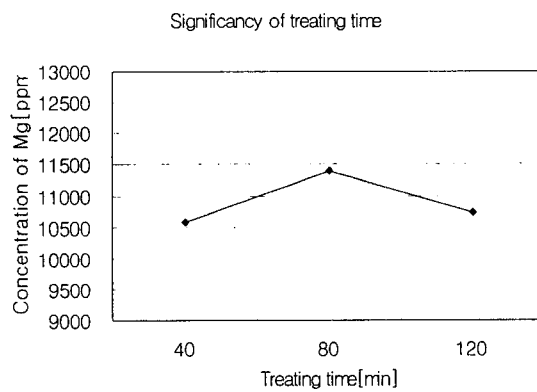
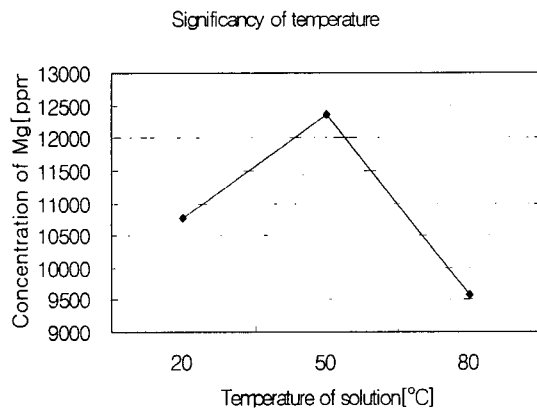
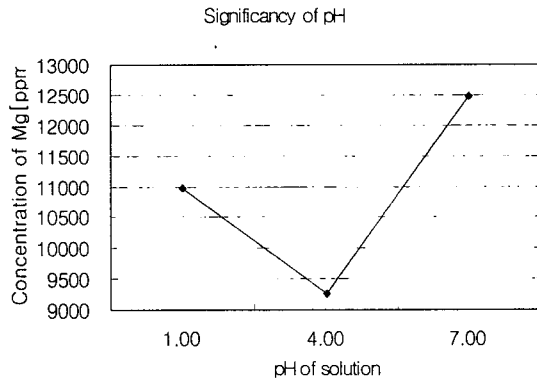


Fig. 5. The change of Mg content in Mg-Z by treating conditions

처리용액의 pH가 4.0인 경우에 가장 적게 Mg이 치환되며, pH 7.0인 경우에 가장 많은 양의 Mg가 교환된 것으로 나타났다.

처리용액의 온도는 50°C인 경우에 가장 많은 Mg가 치환되었으며, 처리시간에 대한 효과는 용액의 pH와 온도에 대한 효과에 비하여 상대적으로 적은 것으로 나타났다.

## 5. 결론

하수의 고도처리기술 개발의 일환으로 천연제올라이트를 20% MgCl<sub>2</sub> 용액을 사용하여, 처리 용액의 pH·온도·시간을 변화시키면서 질소(N)과 인(P)를 동시에 흡착 회수할 수 있는 마그네슘처리 천연제올라이트(Mg-Z)을 제조하여, Ca·Fe·Na·K·Mg의 함량변화를 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) Mg-Z 제조를 위한 최적 처리조건은 처리용액의 pH 7.0, 처리온도 50°C, 처리시간 80분이다.

2) 최적조건에서 천연제올라이트를 20% MgCl<sub>2</sub> 용액으로 처리하며, 12500 ppm[Mg]이 함유된 Mg-Z을 얻을 수 있다.

3) 천연제올라이트에서 Na와 K가 Mg 치환에 가장 큰 효과를 나타낸다.

4) Mg-Z 제조를 위한 처리 조건에서 용액의 pH와 처리온도의 유효성이 처리시간에 비하여 크다.

[본 연구는 한국과학재단 지정 공주대학교 자원 재활용 신소재 연구센터의 지원에 의함 것입니다]

## 참고문헌

- 1) 허목 · 이용두 · 한지용: SBR 공정에서 폭기/교반 시간비의 변화에 따른 하수중의 질소 · 인 제거, 한국수처리기술연구회 제9권 제1호 53-61(2001)
- 2) Yasuhiro IMANURA · Naoto INABA · Hikoyoshi KANAYAMA · and Yoshitomo TODA: Simultaneous Removal of Phosphate and Ammonium Ions by Adsorption-Membrane Separation Hybrid System, Inorganic Material, Vol.4, Sep. 448-455(1997)
- 3) Yasuhiro IMANURA · Ikuko KIGAWA · Hikoyoshi KANAYAMA · Kazuaki HASHIMOTO and Yoshitomo TODA: Simultaneous Removal of Phosphate and Ammonium Ions on the Zeolite Rock Modified by the Magnesium Ion Exchange Reaction, Inorganic Material, Vol.4, Sep. 456-463(1997)
- 34 Fumio ISO · Yoshiaki GOTO · Osamu MACHINAGA and Zenjiro OSAWA: Simultaneous Adsorption of Ammonium and Phosphate Ions on the Mixed Adsorbents of Zeolite/Allophane, Zeolite/Aluminum Aludge and Zeolite/Lime, Inorganic Material, Vol.2, No.255, 100-107(1995)
- 5) 김양 · 김덕수 · 장세복 · 박상윤: 포항산 천연 제올라이트와 합성 제올라이트에 의한 금속이온의 제저, 대한환경공학회지 Vol.18, No. 5, 587-602(1996)