Korean J. Environ. Agric.
Vol. 15. No. 2. June 1996

牛舍 廢水中 암모니아態 窒素 除去를 위한 zeolite column의 適正條件

李東勳 · 崔 炡*

Optimum Condition for NH_4−N Removal in Cowshed Wastewater by Zeolite Column

Dong-Hoon Lee and Jyung Choi*

Abstract

This study was conducted to find out the optimum condition for NH_4-N removal from wastewater by a zeolite column.

The removal efficiency of NH_4-N by a glass column packed with decreased with the increase in initial concentration, percolation velocity and fraction number.

The result of multiple stepwise regression, NH_4-N removal efficiency by the zeolite column showed a high correlationship with various parameters such as percolation velocity, initial concentration, adsorption amount and fraction number.

Theoretical formula by parameter coefficients of multiple stepwise regression was found to be NH_4-N removal efficiency = 0.620 × amount of zeolite − 0.456 × percolation velocity − 0.212 × initial concentration − 3.038 × fraction number + 100.1

In the case of the NH_4−N removal efficiency in cattle farming wastewater, the experimental data were nearly coincident with the theoretical formula.

* 경북대학교 농화학과(Department of Agricultural Chemistry, Kyungpook National University, Taegu 702−701, Korea)

서 론

畜産業의 大型化와 人口의 都市集中에 따른 畜産廢水 및 生活下水 放出量이 增加하고 이들이 河川水에 流入되어 水質環境은 점차 惡化되어 가고 있는 실정이다. 특히, 畜産廢水 및 생활하수는 암모니아態 窒素의 含有比率이 높아[1] 이들은 河川에 流入될 경우 富營養化와 赤潮現狀을 일으키는 原因物質이 되고 上下水道의 汚染은 물론 生態系를 變化시킬 수도 있다.

이에 따라 환경처는 1989년 1월부터 湖沼의 水質環境基準에 窒素와 燐의 濃度基準을 等級別로 정해놓고, 1996년 1월 1일부터 廢水 및 下水의 排出許容基準과 放流水 水質基準에도 窒素와 燐을 規制項目으로 규정하고 있다.[2]

廢水에 含有된 암모니아態 窒素를 除去하기 위해서는 生物學的 및 物理學的 處理方法이 많이 硏究[3]되고 있으나, 암모니아態 窒素는 排出源에 따라 그 量과 濃度가 相異할 뿐만 아니라 旣存의 방법으로는 完全除去가 거의 불가능하다고 할 수 있다.

廢水中에 含有된 암모니아態 窒素를 迅速하고 完全하게 除去하기 위하여 zeolite의 吸着能을 利用함으로서 淨水하고 있다.[4] Zeolite는 迎日郡 一帶에 多量으로 埋藏되어 있는 天然鑛物로서[5] 암모니아態 窒素, 重金屬 및 各種 이온의 吸着能力이 優秀한 것으로 報告[6,7]되었다.

따라서 本 硏究에서는 國內産 天然 zeolite의 column을 利用하여 畜産廢水 中에 含有된 암모니아態 窒素를 除去코져 하였으며 암모니아態 窒素除去에 影響을 미치는 要因과 각 要因에 따른 除去能을 調査하였다.

材料 및 方法

1. 材料

1) 天然 zeolite

本 硏究에 使用한 天然 zeolite는 王標化學(株)에서 分讓받았으며 篩別하여 1mm 체위에 남은 것을 供試材料로 使用하였다. 分讓받은 天然 zeolite는 pH가 8.7, C.E.C는 132cmol kg^{-1}으로 良質의 zeolite에 속하였다.

2) 畜牛廢水

慶尙北道 達城郡 河濱面에 所在한 20頭의 肥肉牛를 사육하는 畜牛農家를 택하여 그 農家의 糞尿簡易貯藏槽에 貯藏된 牛舍廢水의 上澄液을 採取하여 實驗에 使用하였다. 採取液의 pH는 平均 7.84였고, 암모니아態 窒素의 濃度는 94mg kg^{-1} 이었다.

2. 實驗方法

透過 試驗을 위해 Fig. 1과 같은 裝置를 製作하여 使用하였다.

두께 2mm, 內徑 2−5.5cm, 길이 50cm의 유리column의 下部에 直徑 0.5cm의 glass ball을 1.5cm두께로 깔고, 그 위에 一定量의 zeolite 試料를 充鎭한 다음 10～200mg kg^{-1}의 NH_4Cl溶液 1 l를 10± 1 ml/min.～100± 5 ml/min. 의 速度로 透過되게 하였다. 透過된 溶液을 100ml씩 fraction別로 10回 採取하여 암모니아態 窒素 含量을 測定하였다. 除去效率은 溶液의 添加濃度와 透過濃度와의 差異를 溶液의 添加濃度에 대한 百分率로 나타내었다.

$$\text{除去效率} = \frac{\text{溶液의 添加濃度} - \text{溶液의 透過濃度}}{\text{溶液의 添加濃度}} \times 100$$

其他 理化學性 分析은 土壤學實驗[8] 및 農村振興廳 土壤化學分析法[9]에 準하였으며, 암모니아態 窒素는 Indophenol法으로 分析하였다.

結果 및 考察

1. 透水速度의 影響

Zeolite를 充鎭시킨 glass column에 암모니아態 窒素

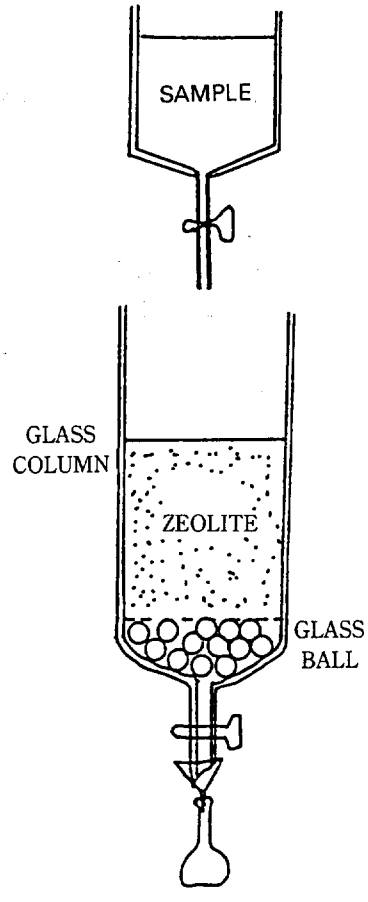

Fig. 1. The schematic diagram of glass column packed with the natural zeolite for percolation experiment.

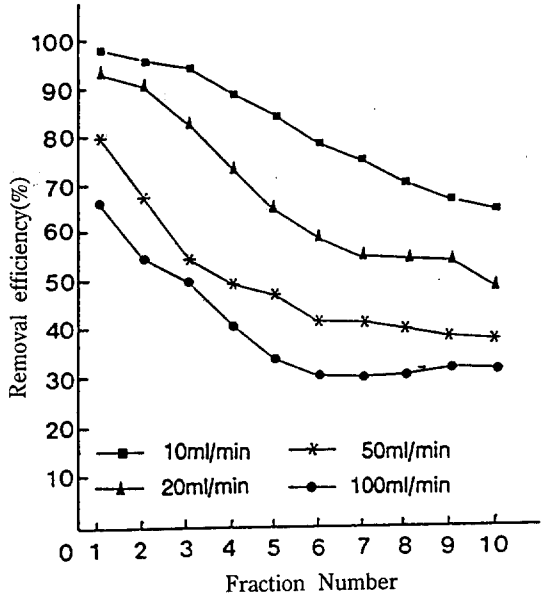

Fig. 2. Effect of percolation velocity on NH_4-N removal efficiencies by natural zeolite.
* 3cm i.d. glass columns were packed with 20grams of zeolite. Initial concentration of NH_4-N was 100mg kg^{-1}. The volume of each fraction is 100ml.

를 含有한 廢水를 흘러보낼 때 透水速度가 zeolite에 의한 암모니아態 窒素 除去에 미치는 影響을 조사코져 하였다. 天然 zeolite 20g을 直徑 3cm column에 充鎭시킨 後 100mg kg^{-1}농도의 암모니아態 窒素 溶液을 透水速度 10, 20, 50 및 100 ml/min.으로 調節하여 透過시켰다. 透過水 中의 암모니아態 窒素 濃度를 測定하여 天然 zeolite에 의한 암모니아態 窒素의 除去效率을 測定한 結果는 Fig. 2와 같았다.

透水速度가 빠를수록 암모니아態 窒素의 除去效率은 減少하였다. 10回 分取때까지 zeolite에 吸着된 암모니아態 窒素의 總量은 透水速度가 10, 20, 50 및 100ml/min. 일때 各各 81.5, 69.4, 49.4 및 40.1mg/20g이었으며 이 값은 充鎭된 zeolite에 대해 22, 19, 13 및 11%의 암모니아態 窒素 飽和率을 나타내었다.

溶液 中 암모니아態 窒素가 完全除去가 되지 않은 것은 zeolite의 吸着容量이 不足해서가 아니라 zeolite의 吸着特性 때문으로 思料된다.

zeolite는 三次元의 網狀孔洞構造를 하고 있어 物質吸着表面은 孔洞內部에 分布하여 zeolite에 의한 吸着은 孔洞徑이 同一하면 그 길이에 影響을 받는다[10,11]. 一般的으로 溶液 中의 이온은 境膜擴散, 細孔擴散, 置換吸着의 順으로 固相表面에 吸着이 이루어지며 土壤과 같은 置換體에서의 擴散은 굴곡진 擴散通路 때문에 溶液 中에서 보다 느린 것[11]으로 報告되어 있다.

따라서 透水速度가 빠를 경우 NH_4^+이 zeolite 洞孔 속으로 충분히 侵入할 수 없었기 때문에 암모니아態

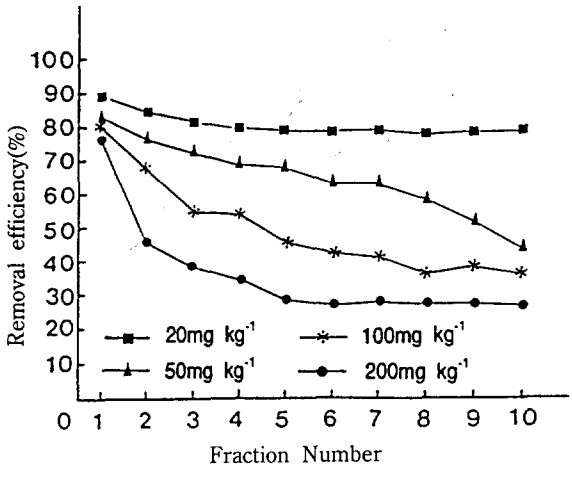

Fig. 3. Effect of initial concentration on NH_4-N removal efficiencies by natural zeolite.
*** 3cm i.d. glass columns were packed with 20grams of zeolite. Percolation velocity was 50ml/min. The volume of each fraction is 100ml.**

窒素의 除去效率이 減少한 것으로 思料된다.

2. NH_4^+ 添加濃度의 影響

直徑 3cm column에 天然 zeolite 20g을 充鎭시키고, 濃度가 10, 50, 100 및 200mg kg^{-1}의 암모니아態 窒素 溶液을 透水速度 50ml/min.으로 透過시켰다. 透過水中의 암모니아態 窒素 濃度를 測定하여 天然 zeolite에 의한 암모니아態 窒素의 除去效率을 測定한 結果는 Fig. 3과 같다.

溶液의 添加濃度가 높아짐에 따라 除去效率은 減少하는 傾向이었으며, 100mg kg^{-1} 以上의 高濃度에서는 除去效率이 50%以下로 急激하게 낮아짐을 알 수 있었다. 10回 分取때까지 zeolite에 의해 吸着된 암모니아態 窒素의 總量은 溶液의 添加濃度가 20, 50, 100 및 200mg kg^{-1}일 때 各各 16.1, 32.2, 49.0 및 71.0mg/20g으로 高濃度일수록 除去效率은 낮았으나 zeolite에 吸着된 總量은 많았다.

溶液 中 溶質의 濃度가 높아지면 擴散二重層의 두께가 減少하게 되어[12] 陽이온들이 陰荷電의 Helmholtz表面에 더욱 近接하게 됨으로 相互間의 靜電氣的 引力이 增加하여 吸着이 容易해진다[13].

그러나 zeolite같은 粘土鑛物은 吸着部位가 外表面뿐만 아니라 內表面에서도 吸着이 일어난다. 溶液 中 이온이 內表面으로 移動하여 吸着하기 위해서는 充分한 反應時間이 必要14)하므로 高濃度에서는 이온과 zeolite의 吸着部位가 充分히 접촉할 수 없기 때문에 除去效率이 낮아진 것으로 思料된다.

3. Zeolite 添加量의 影響

天然 zeolite 10, 20, 50 및 100g을 各各 直徑 3cm column에 充鎭시키고 100mg kg^{-1}의 암모니아態 窒素 溶液을 透水速度 50ml/min.으로 透過시켰다. 透過水中의 암모니아態 窒素 濃度를 測定하여 天然 zeolite에 의한 암모니아態 窒素의 除去效率을 測定한 結果는 Fig. 4와 같았다.

Fig. 4 Zeolite의 添加量이 增加할수록 암모니아態 窒素의 除去效率은 增加하였으며, 100g의 zeolite를 添加하는 경우에는 95% 以上의 암모니아態 窒素가 除去되었다.

吸着劑의 添加量이 增加함에 따라 陽이온置換容量 및 反應表面積이 增加하며[13,15] 또 Zeolite의 添加量이 많아 질수록 zeolite가 쌓인 높이가 높아지므로 zeolite表面과 透過하는 溶液間의 接觸時間이 길어지므로 암모니아態 窒素의 除去效率이 增加한 것으로 考察할 수 있다.

10回 分取때까지 zeolite에 의해 吸着된 암모니아態 窒素의 總量은 zeolite添加量이 10, 20, 50 및 100g일때 各各 27, 49, 86 및 99mg으로 充鎭된 zeolite의 CEC에 比해 15, 13, 10 및 5%의 암모니아態 窒素가 吸着된 것으로 나타났다.

이와 같이 zeolite의 添加量이 많을수록 암모니아態 窒素의 吸着量은 많으나 飽和率이 낮은 것은 充鎭된 zeolite가 100g일때는 外表面으로도 吸着部位가 充分하나 100g보다 적은 量일때는 外表面만으로는 吸着部位가 不足하여 內表面으로도 NH_4^+이 移動하여 吸着이

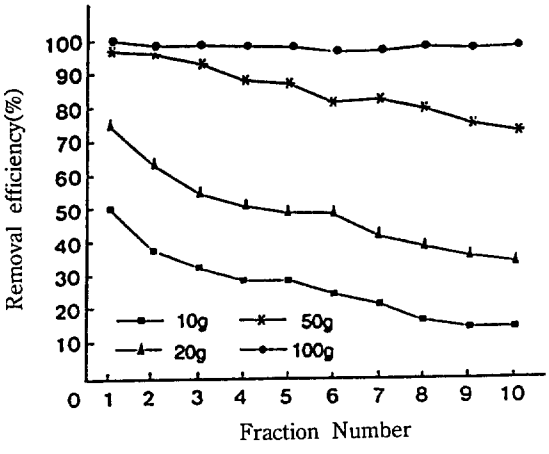

Fig. 4. Effect of the added amount of zeolite on NH_4-N removal efficiencies by natural zeolite.
* 3cm i.d. glass columns were packed with zeolite. Initial concentration of NH_4-N was 100mg kg^{-1}. Perolation velocity was 50ml/min. The volume of each fraction is 100ml.

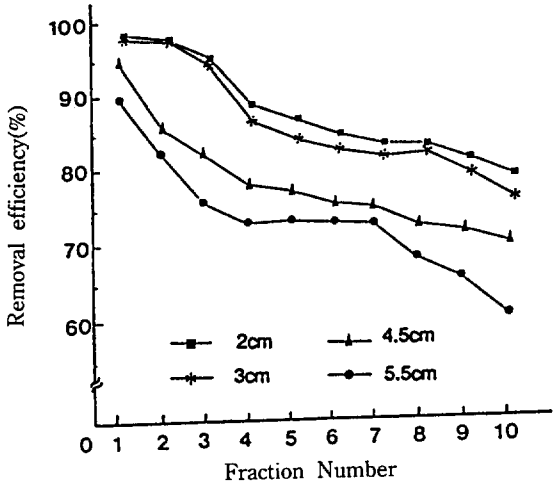

Fig. 5. Effect of diameter of percolation column packed with natural zeolite on NH_4-N removal efficiencies.
* Grass columns were packed with 50 grams of zeolite, Initial concentration of NH_4-N was 100mg kg^{-1}. Percolation velocity was 50mg/min. The volume of each fraction is 100ml.

일어나기 때문으로 判斷된다.

10回 分取때까지 zeolite에 飽和된 암모니아態 窒素量은 10% 內外임으로 10回 以上 繼續 암모니아態 窒素의 除去를 위해 使用할 수 있다. 그러나 10回 以上에서는 주로 內表面에 의한 吸着이 일어나므로 암모니아態 窒素의 除去效率을 높이기 위해서는 溶液과 吸着劑 間에 충분한 接觸時間이 필요할 것이다.

4. Column 直徑의 影響

直徑이 2, 3, 4.5 및 5.5cm인 glass column에 天然 zeolite 50g을 各各 넣고 100mg kg^{-1}의 암모니아態窒素 溶液을 透水速度 50ml/min.으로 透過시켰다. 透過水 中의 암모니아態 窒素 濃度를 測定하여 天然 zeolite에 의한 암모니아態 窒素의 除去效率을 測定한 結果는 Fig. 5와 같다.

Column의 直徑이 작아질수록 암모니아態 窒素의 除去效率은 높았으며 3cm 以下의 굵기에서 75% 以上의 除去效率을 보였다.

Column의 直徑이 2, 3, 4.5 및 5.5cm일때 충진된 높이가 各各 15.2, 6.7, 3.0 및 2.0cm로 column의 直徑이 커질수록 充鎭된 높이가 낮아지므로 溶液의 移動距離가 짧아 zeolite 表面과 溶液間에 充分한 接觸反應이 이루어지지 못하였던 때문에 그 效果가 낮아진 것으로 判斷된다.

따라서 實際 畜牛廢水淨化에 zeolite를 使用할 경우 溶液의 充分한 移動距離가 必要하므로 column을 設置할 경우 넓게 設置하는 것보다 길게 設置하는 것이 암모니아態 窒素의 除去效率이 높을 것으로 思料된다.

5. 多重回歸 分析 結果

암모니아態 窒素의 除去效率에 비교적 寄與度가

Table. 1. The multiple regression of various parameters on the apparent removal efficiency of NH_4−N.(n=160)

Dependent variable	Independent variable	Parameter coefficient	Standard error	F	Prob > F
Removal efficiency of NH_4-N	Intercept	100.095	5.294	357.44	0.0001
	Zeolite amount	0.620	0.051	148.80	0.0001
	Flow velocity	−0.456	0.062	54.42	0.0001
	NH_4-N concentration	−0.212	0.032	44.60	0.0001
	Fraction No.	−3.038	0.379	64.25	0.0001
	Column diameter	0.276	1.468	0.04	0.8512

높은 吸着劑의 量, 透水速度, 溶液의 添加濃度, 分取回數 및 column의 直徑과 除去效率과의 多重回歸分析한 結果는 Table. 1과 같았다.

암모니아態 窒素의 除去效率은 zeolite量, 透水速度, 溶液의 濃度, 分取 回數와는 99.9% 以上의 有意性이 認定되었으나 column의 直徑과는 有意性이 認定되지 않았다.

有意性이 認定되지 않은 column의 直徑要因을 除外한 變數들의 回歸式은 다음과 같다.

除去效率 = (0.620×Zeolite의 添加量) − (0.456 × 透水速度) − (0.212 × 添加溶液의 濃度) − (3.038 × 分取回數) + 100.1

6. 理論値와 實際 畜牛廢水 適用實驗値와의 比較

多重回歸 分析結果에 의한 回歸式으로 算出된 除去效率과 실제 畜牛廢水를 直徑 3cm크기의 column에 50g의 天然 zeolite를 充塡시키고 50ml/min. 速度로 透水 시킨 後 透過水 中의 암모니아態 窒素 濃度를 測定하여 天然 zeolite에 의한 암모니아態 窒素의 除去效率을 比較한 結果는 Fig.6과 같았다.

回歸式에 의한 理論値와 실제 畜牛廢水에 의한 實驗値는 거의 一致하는 것으로 나타났다.

그러나 6回 分取때 까지와 13回 分取 이후 부터는 實際 畜牛廢水의 透水實驗에서 除去效率이 높게 나타났다. 이는 回歸式은 끝까지 直線的으로 除去率이 減少하는 반면 13回 分取 以後부터는 畜牛廢水의 實驗

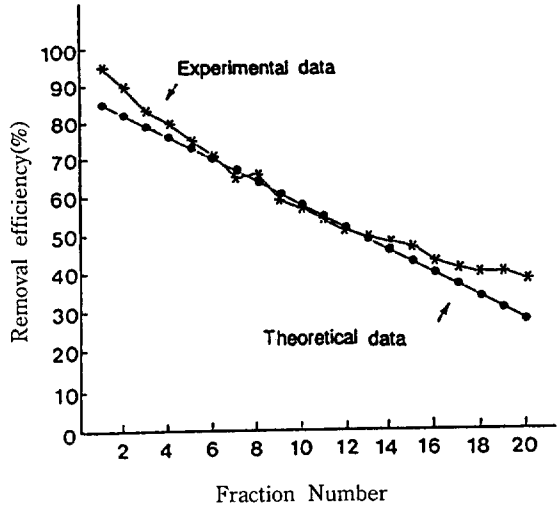

Fig. 6. Comparision of experimental data of NH_4-N removal efficiency in cattle farming wasterwater with theoretical formular.
* 3cm i.d. glass column were packed with 50grams of zeolite. Initial concentration of NH_4-N was 94mg kg^{-1}. Percolaton velocity was 50ml/min. The volume of each fraction is 100ml.

値는 減少程度가 줄어들어 實驗値와 理論値와의 差異가 커진 것으로 判斷된다.

Zeolite에 의한 吸着은 外表面에서만 일어나는 것이

아니라 洞孔을 통한 內表面에서도 일어난다[16].

따라서 分取回數가 增加할수록 zeolite表面과 溶液間의 反應時間이 길어져 內表面에 의한 吸着이 增加하기 때문에 實驗値는 減少程度가 줄어드는 반면 理論値는 계속적으로 減少하여 實驗値와 理論値가 差異나는 것으로 思料된다.

要 約

廢水 中 암모니아態 窒素를 zeolite column을 利用하여 除去할 경우 그 除去效率을 높이기 위한 zeolite column의 適正條件을 調査하였다.

암모니아態 窒素 溶液의 column 透過速度, 流入水의 濃度 및 分取回數가 增加할수록 除去效率은 減少하였다.

Zeolite添加量이 增加할수록 암모니아態 窒素의 除去效率은 增加하였으나, column의 直徑이 커질수록 그 效率은 減少하였다.

암모니아態 窒素의 除去效率에 미치는 要因들을 多重回歸分析한 結果 zeolite의 添加量, 透過速度, 溶液의 添加濃度 및 分取回數와 除去效率 간에는 高度의 有意性이 認定되었으나, column의 直徑과는 有意性이 認定되지 않았다.

Column의 直徑要因을 除外한 變數들에 대한 回歸式은 암모니아態 窒素의 除去效率(%) = 0.620 × zeolite의 量 − 0.456 × 透過速度 − 0.212 × 溶液의 添加濃度 − 3.038 × 分取回數 + 100.1로 나타났다.

回歸式에 의한 除去效率 理論値와 실제 畜產廢水의 透過實驗結果인 實驗値는 거의 一致하는 것으로 나타났다.

參考文獻

1. 金福榮(1988). 水質汚染과 農業, 韓國環境農學會誌, **7**(2) : 153－169.
2. 環境處(1991). 水質環境保全法, p.115－135
3. 盧明圭(1991). 畜產廢水의 生物學的 脫窒效率에 關한 硏究, 漢陽大 碩士學位 論文
4. Sand L.B. and Mumpton F.A.(1976). Natural zeolites, Pergamon press, p. 463－407
5. 張南日,崔烜(1987). 慶北道 內에 賦存된 優良粘土鑛物의 開發에 關한 硏究, 慶北大學校 論文集, **26** : 593－599
6. 金相水, 許南晧, 崔 烜(1991). NH_4－N 吸着劑로서의 天然zeolite의 利用, 韓國環境農學會誌, **10**(1) : 27－31
7. 金英俊, 李楨載, 崔 烜(1986). 天然zeolite에 의한 Cadmium의 吸着, 韓國環境農學會誌, **5**(2) : 101－105
8. 崔 烜, 金鼎濟, 申榮五(1985). 土壤學實驗, 螢雪出版社, 서울, p.9－107.
9. 農村振興廳(1988). 土壤化學分析法, 三美印刷社, p. 219－240.
10. 金鍾渙, 文熙壽(1978). 三紀層 堆積岩 中 沸石의 產出狀態, 鑛山地質, **11**(2) : 59－68.
11. 姜信正, 崔烜(1988). 天然 Zeolite의 粒徑別 水蒸氣吸着量과 比表面積 計算上의 問題點, 韓國農化學會誌, **31**(1) : 86－91.
12. Bohn, H.L., Mcneal, B.L. and O' Conner, G.(1986) Soil Chemistry, John wiley and Sons., Inc., NewYork, p. 141－170.
13. 李楨載(1987). 土壤에 의한 重金屬 Ion의 吸着, 慶北大學校 博士學位論文.
14. Sparks,D.L.(1988). Kinetics of soil chemical process, Academic press,Inc., London p.99－127.
15. Mackown, C.T. and Tuker T.C.(1985). Ammonium nitrogen movement in a coarsetextured soil amended with zeolite, Soil Sci. Soc. Am. J. **49** : 235－258.
16. Weber, M.A., Barbarick K.A., and Westfall D.G.(1982). Ammonium adsorption by a zeolite in a static and dynamic system, Environ.Qual., 12 : 549－552.