

## 천연제올라이트의 암모늄이온교환에 미치는 입자 크기 및 온도영향에 관한 연구

### Effects of Particle Size and Temperature on the Ammonium Ion Exchange by Natural Zeolite

송창수\* · 김희준\*\* · 정태학\*\*\*

Song, Chang Soo\* · Kim, Hee Jun,\*\* · Chung, Tai Hak\*\*

#### Abstract

Ammonium ion is notorious for the adverse effects upon many of the important uses of water such as toxicity to fish, corrosion of metals and concrete, and concern over man's consumption. A clinoptilolite, which is a naturally occurring zeolite selective for ammonium ion exchange, has been used. Batch isotherm experiments were conducted for measuring ammonium ion exchange capacity. The ion exchange capacity was well described either by the Langmuir equation or by the Freundlich equation. As the particle size of the clinoptilolite decreased, exchange capacity was increased. The smaller particle size enhanced the exchange of ammonium ion due to the greater surface area and decreased diffusion to the exchange sites within the zeolite. Ammonium ion exchange capacity tended to decrease when the temperature increased from 20°C to 35°C, and the temperature correction factor was found to be 0.98 in the Langmuir equation.

#### 1. 서 론

천연제올라이트의 암모늄이온에 대한 선택성이 높은 것을 이용하여 수중에 존재하는 질소성분의 제거에 대한 많은 연구가 행해지고 있

다. 암모늄이온을 천연제올라이트를 이용하여 처리하기 위하여 단위 처리량에 필요한 제올라이트 양의 결정을 위해 이온교환용량을 결정해야 한다. 암모늄이온에 대한 제올라이트의 처리용량은 암모늄이온과 경쟁하는 다른 양이온 즉, 칼슘, 마그네슘, 나트륨 및 칼슘에 의해 영향을 받는다. 이와 같은 시스템을 상정해볼 때 각 양이온들간의 상호관계를 파악하기 위해서는 수많은 선택계수(selectivity coefficient)를 구하는 것이 필요하고, 이것을 이용하여 암모

\* 호남대학교 토목공학과 전임강사

\*\* 서울대학교 대학원 박사과정

\*\*\*서울대학교 도시공학과 교수

높의 이온교환용량을 결정할 수 있다. 그러나 현실적으로 이러한 선택계수를 모두 결정하는 것은 어려우므로 암모늄이온과 경쟁하는 모든 양이온을 하나의 총괄물질로 보고 이에 따른 이온교환으로 추정하는 방법을 사용할 수 있다. 이온교환을 일종의 흡착으로 볼 때, 이온교환 흡착(ion exchange adsorption) 용량은 일반적인 Langmuir식과 Freundlich식으로 표현이 가능하다.

Bernal 등<sup>1)</sup>은 입자 크기가 0.5mm 이하와 0.5-2.0mm 사이에 있는 제올라이트를 이용하여 등온흡착실험을 수행한 결과는 암모늄 이온교환능력이 First-order model보다 Langmuir식에 잘 일치한다고 보고하였다. Semmens 등<sup>2)</sup>은 금속이온에 대한 제거를 위해 천연 제올라이트를 이용하면서 Freundlich 및 Langmuir식을 활용하였다. Williford 등<sup>3)</sup>은 제올라이트의 이온교환 특성을 파악하면서 Langmuir식을 활용하여 제반 분석을 실시하였다. Ackley 등<sup>4)</sup>은 기체상태에서 각종의 양이온의 확산계수를 구하여 이를 적용하였다. 노 등<sup>5)</sup>은 15℃이하의 저온에서도 온도가 이온교환용량에는 영향을 주지 않는다고 발표하면서 저온에서 천연 제올라이트에 의한 질소성분의 제거가 가능함을 제시하였다.

본 연구에서는 천연제올라이트의 암모늄 이온에 대한 이온교환특성을 파악하기 위하여 천연제올라이트의 이온교환용량을 표현하기 위한 식으로서 Langmuir식 및 Freundlich식의 적용가능성에 대한 검증을 수행하였다. 또한 입자 크기에 따른 이온교환용량 및 이온교환속도의 변화를 조사하고, 온도에 따른 이온교환 용량의 변화를 규명하고자 하였다.

## 2. 실험재료 및 방법

본 연구에서는 국내에서 생산지가 다른 두가지 천연제올라이트(Zeolite-A 및 Zeolite-B)를 실험에 사용하였다. Zeolite-A와 Zeolite-B의 구성성분은 표 1과 같으며, 규소와 알루미늄 산화물이 제올라이트의 주요 구성 물질임을 알

표 1. 천연제올라이트의 구성성분

composition	content(%)	
	Zeolite-A	Zeolite-B
SiO <sub>2</sub>	68.59	69.52
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13.17	15.82
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.02	1.83
MgO	0.84	0.99
CaO	1.92	3.27
Na <sub>2</sub> O	2.47	2.12
K <sub>2</sub> O	1.94	4.03
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.13	0.14

수 있다. 실험에 사용한 모든 제올라이트는 파쇄후 체분석을 통하여 ASTM 4X10, 10X14 mesh를 취사선택하였으며, 입자의 대표입경은 기하평균을 채택할 경우 각각 3.082mm와 1.673mm에 해당한다. 체분석을 통해 얻은 제올라이트는 탈이온화된 증류수를 이용하여 세척하였으며, 표면에 붙어 있는 미립자와 불순물을 완전하게 제거하기 위해 3일정도 증류수에 담가둔 후 다시 6-7회에 걸쳐 세척후 105℃에서 건조 후 사용하였다.

제올라이트의 이온교환 능력을 규명하기 위해 등온이온교환실험을 행하였다. 등온 이온교환실험은 20℃에서 탈이온수에 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 농도가 50mg/l인 용액을 여러개의 100ml 시험관에 넣은 후 다양한 질량의 Zeolite-A를 각각의 시험관에 넣은 다음 밀봉하여 분당 40번의 횟수로 좌우로 흔들리는 교반기를 이용하여 수행하였다. 이온교환이 충분히 이루어 질 것으로 사료되는 48시간 경과 후 상정액을 glassfiber filter를 사용하여 여과한 뒤 Standard Methods<sup>6)</sup>의 phenate방법에 따른 자동분석기(skalar)를 이용하여 측정하였다. 이온교환 속도실험은 1l 용기에 준비된 Zeolite-A 10g씩 넣은 후 암모늄 이온농도가 일정한 용기에 담아 교반시키면서 시간에 따라 시료를 채취하였다. 수온의 변화에 따른 이온교환 용량의 변화는 4X10 mesh의 zeolite-B를 이용하여 반응온도를 항온실에서 20, 25, 35℃로 변화시키면서 등온이온교환실험을 수행하였다.



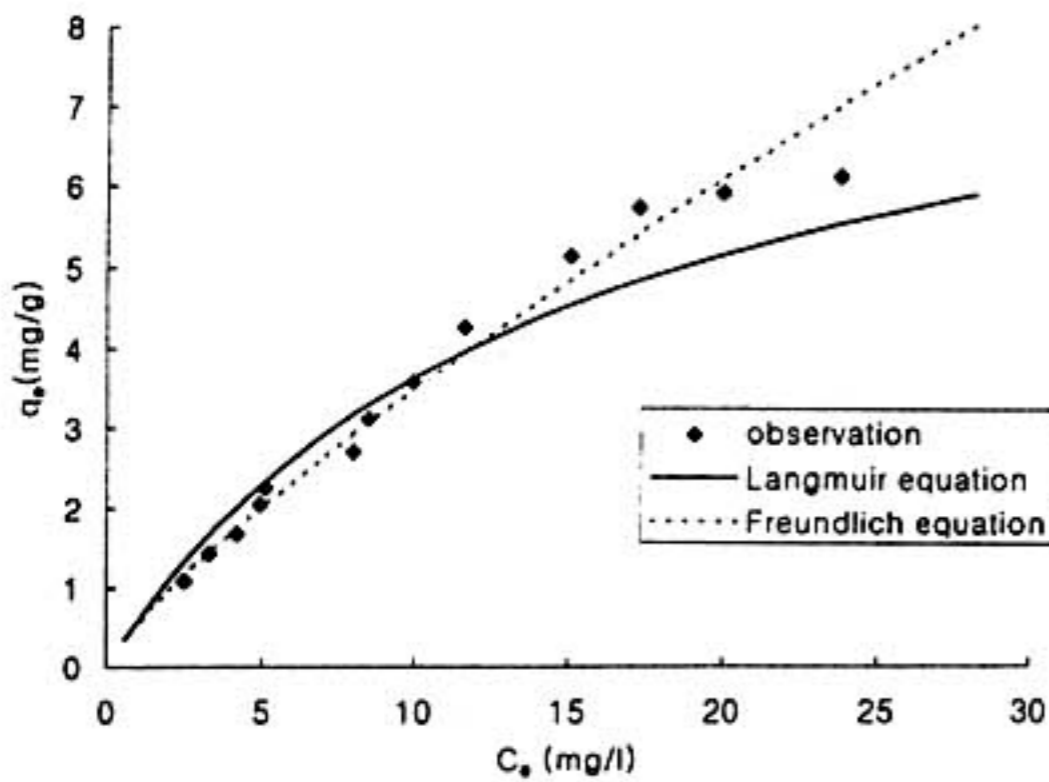


그림 1. 입자크기가  $4 \times 10$  mesh인 천연제올라이트의 암모늄 이온교환량 ( $20^\circ\text{C}$ , Zeolite-A)

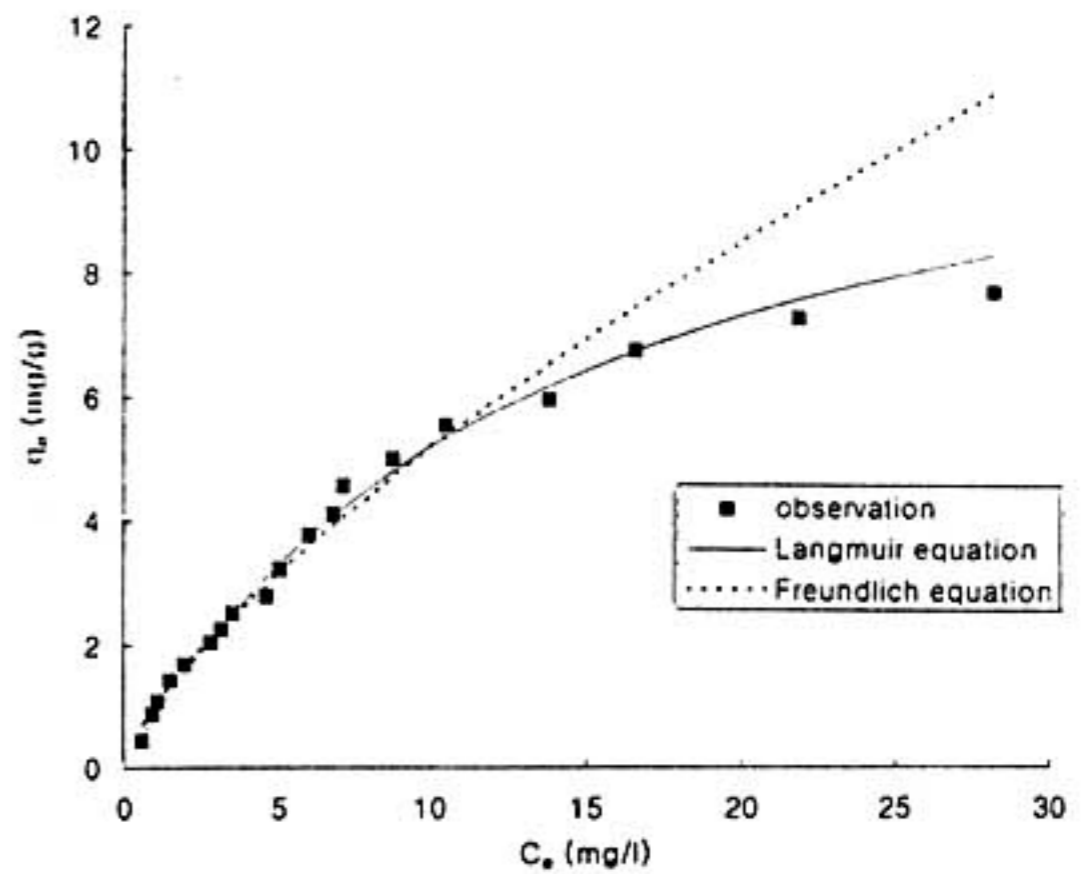


그림 2. 입자크기가  $10 \times 14$  mesh인 천연제올라이트의 암모늄 이온교환량 ( $20^\circ\text{C}$ , Zeolite-A)

### 3. 실험결과 및 분석

#### 3.1 천연제올라이트의 입자크기에 따른 이온교환 특성

Langmuir식은 표면에서의 흡착에너지가 균일하고 최대흡착은 표면이 단층의 피흡착제로 완전히 덮였을 때 일어난다는 가정하에 얻어진 평형식으로 다음과 같이 표현된다.

$$q_e = \frac{Q^0 b C_e}{1 + b C_e} \quad (1)$$

여기서,  $q_e$  = 흡착제에 대한 피흡착물질의 평형흡착량

$C_e$  = 피흡착물질의 액상에서의 평형농도

$Q^0$ : 최대흡착량

$b$ : 흡착에너지에 관계된 상수

반면에 Freundlich식은 순수한 실험식으로 다음과 같이 표현된다.

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (2)$$

위의 Freundlich식에서  $K_F$ 는 흡착능력, 그리고  $1/n$ 은 반응에너지와 관련된 상수이다.

암모늄 이온교환 특성을 파악하기 위하여  $20^\circ\text{C}$ 에서 등온이온교환 실험을 수행하였다. 암모늄 이온이 단독으로 존재할 경우 실험결과를

해석하기 위하여 흡착능력 해석에 널리 사용되는 Freundlich식과 Langmuir식을 적용하였다.

입자의 크기가  $4 \times 10$  mesh와  $10 \times 14$  mesh인 Zeolite-A의 암모늄이온 흡착능력은 평형상태에서 그림 1 및 그림 2와 같이 나타났다. 최소자승법에 의해 실험결과를 가장 적절하게 표현하는 Langmuir식을 실선으로 나타내고, Freundlich식을 점선으로 표시하였다.

실험결과는 실험농도범위에서 Langmuir식과 Freundlich식이 모두 암모늄이온 교환 능력을 잘 표현하고 있어 이온교환을 흡착의 한부분으로 고려하여 수식화하는 방법이 적절하다고 생각된다. 저농도에서는 두 식이 함께 좋은 결과를 보여주지만,  $15 \text{ mg/l}$  이상의 고농도에서는 Langmuir식이 더 좋은 결과를 보여주고 있다. 이것은 제올라이트 표면이 단분자층으로 이온교환된다는 Langmuir식의 기본가정이 적절하고, 내부공극이 미발달로 인하여 이온교환장소(exchange site)가 제한되어 농도구배에 따라 지속적으로 확산되는 것이 아니라 고농도에서 최대이온교환량( $Q^0$ )에 접근하는 것으로 판단된다.

Langmuir식의 상수  $Q^0$ 와  $b$ 는 식(1)의 역수를 취하여 선형화하여 구할 수 있다. 그림 1 및 그림 2의 결과를 선형화하여 그림 3에 표시하였고, 직선의 기울기와 절편으로부터 상수를

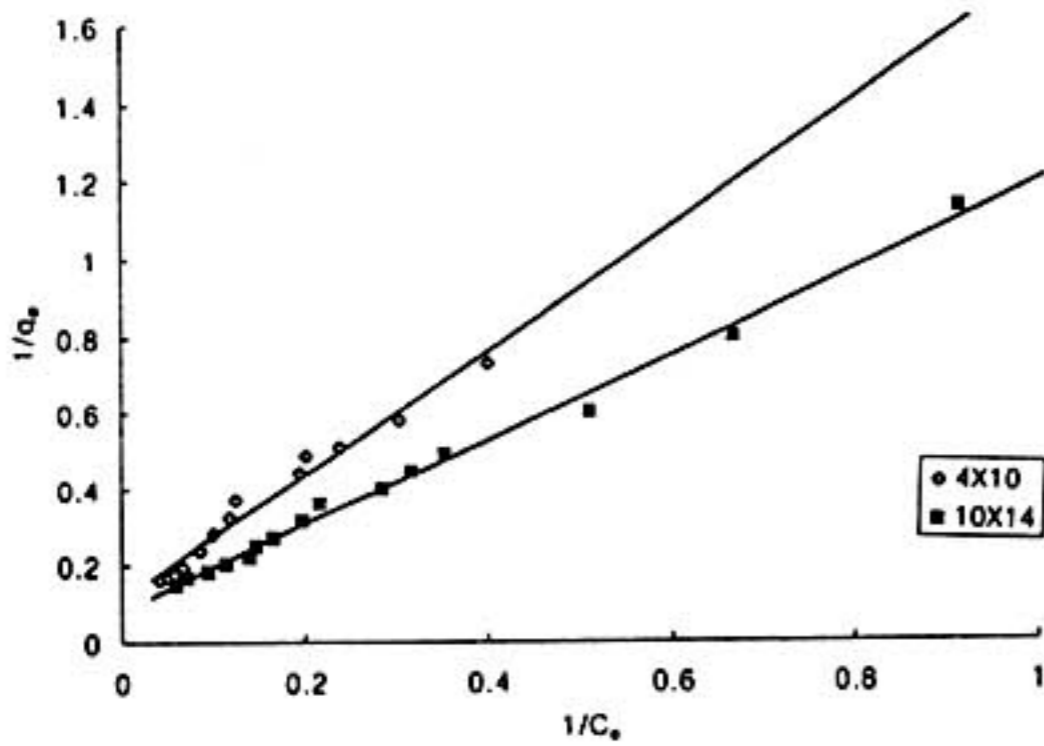


그림 3. 입자크기에 따른 암모늄 이온교환량을 표현하는 선형화된 Langmuir식

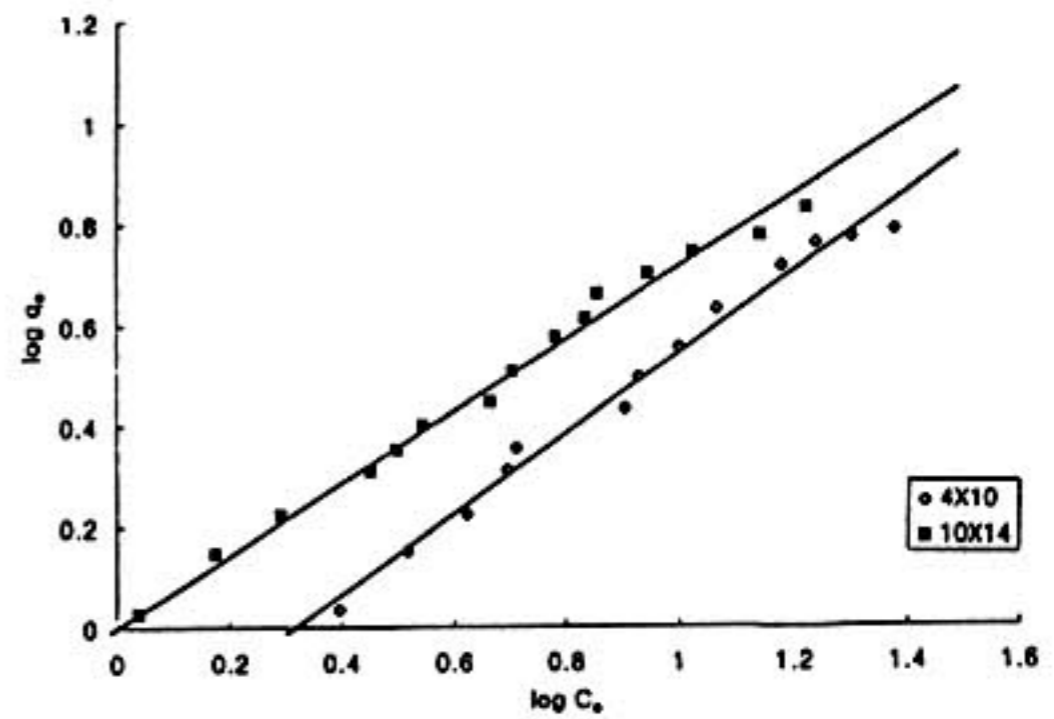


그림 4. 입자크기에 따른 암모늄 이온교환량을 표현하는 선형화된 Freundlich식

표 2. 입자크기에 따른 Langmuir 이온교환 특성 상수

size	$Q^0$	b	$R^2$
4 × 10 mesh	8.8183	0.0702	0.9712
10 × 14 mesh	12.2549	0.0732	0.9941

표 3. 입자크기에 따른 Freundlich 이온교환 특성 상수

Size	$K_F$	1/n	$R^2$
4 × 10 mesh	0.5562	0.7976	0.9861
10 × 14 mesh	0.9896	0.7144	0.9768

결정하여 표 2에 제시하였다. 상수 b는 입자크기에 관계없이 일정하지만 최대이온교환량 ( $Q^0$ )은 10 × 14 mesh의 경우에 4 × 10 mesh에 비해 39% 증가하였다.

한편 Freundlich식의 상수  $K_F$ 와  $1/n$ 은 식 (2)의 대수를 취하여 선형화하여 결정할 수 있다. 시험결과와 이를 잘 만족시키는 선형화된 Freundlich식이 그림 4에 표시되어 있다. 직선의 기울기와 절편으로부터 얻은 이온교환 특성 상수는 표 3에 제시하였다. 입자크기에 따라  $K_F$ 와  $1/n$ 이 함께 변화하지만,  $K_F$ 에 미치는 영향이 훨씬 큰 것으로 나타났다. 평형농도 1mg/l에 대한 평형흡착량을 의미하는  $K_F$ 는 10 × 14 mesh의 제올라이트가 4 × 10 mesh에 비해 78% 증가하는 것으로 나타났다.

제올라이트에 의한 암모늄이온의 교환 속도를 파악하기 위한 회분 실험결과를 그림 5에 표시하였다. 입자가 작을 경우 이온교환이 보다 신속하게 진행되었다. 입자 크기가 작아질수록 표면적이 증가하므로 이온교환능력과 이

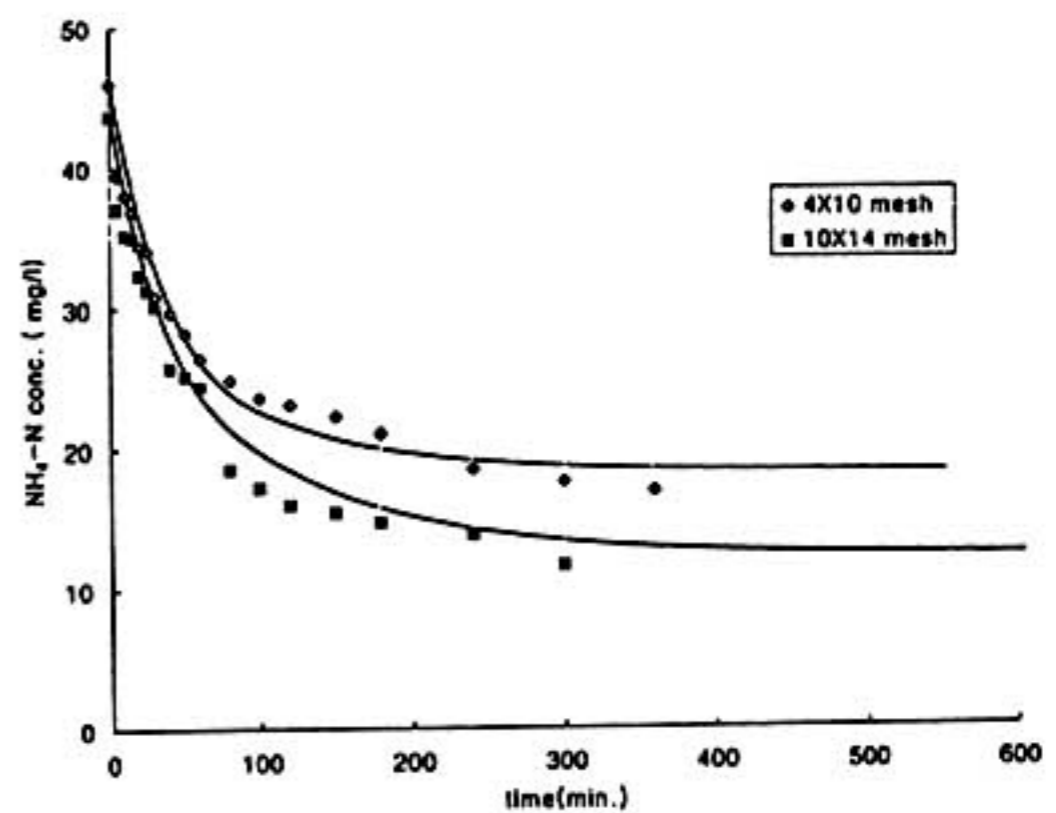


그림 5. 입자크기에 따른 암모늄 이온 교환 속도

온교환 속도가 상승한 것으로 생각된다. 아울러 입자 크기가 작을수록 제올라이트 표면에서 matrix안의 이온교환 부위(exchange site)까지의 확산거리가 짧아져서 이온과의 접촉기회가 증가하여 이온교환 용량 및 이온교환 속도가 함께 증가하는 것으로 사료된다.



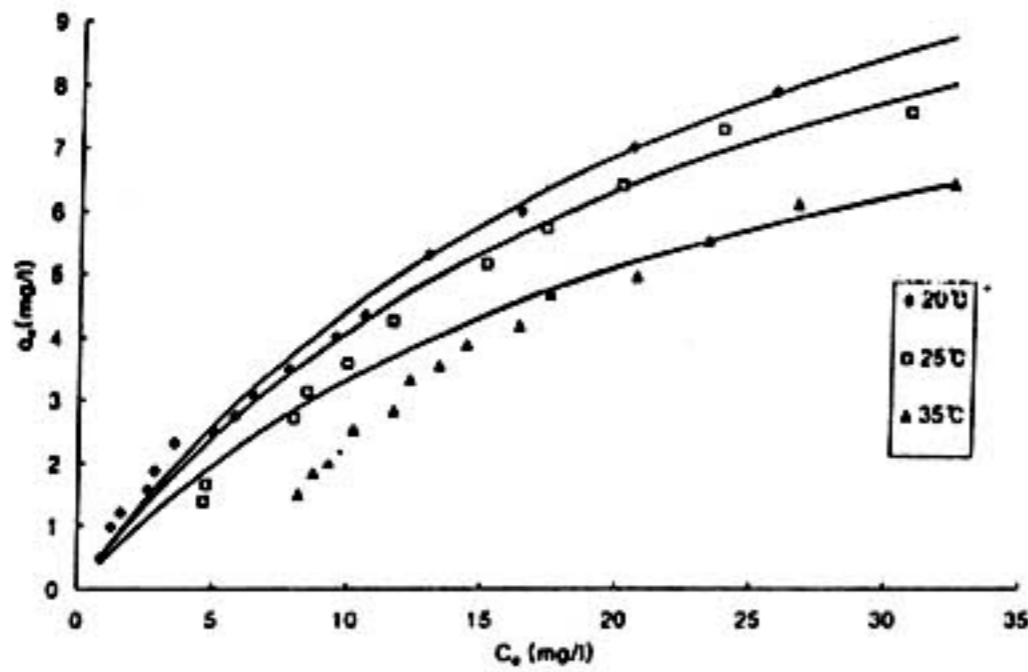


그림 6. 각 온도에서의 암모늄 이온교환량과 Langmuir식 (Zeolite-B 4 × 10 mesh)

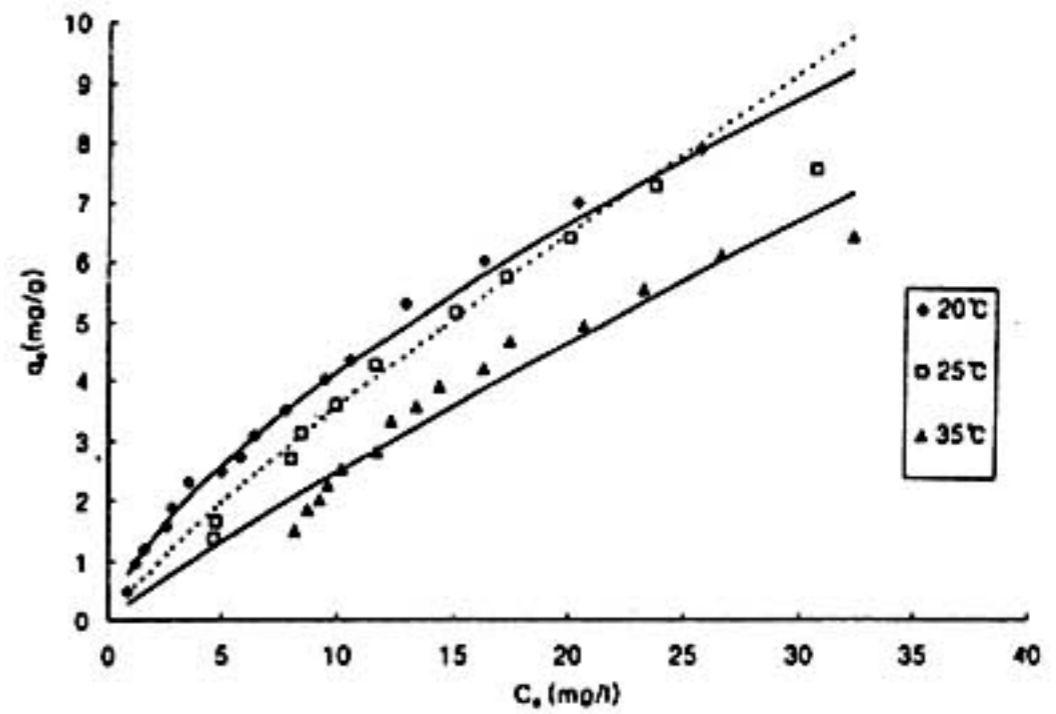


그림 7. 각 온도에서의 암모늄 이온교환량과 Freundlich식 (Zeolite-B 4 × 10 mesh)

### 3.2 온도가 제올라이트의 이온교환에 미치는 영향

온도가 천연제올라이트의 암모늄 이온교환에 미치는 영향을 파악하기 위하여 20, 25, 35℃에서 Zeolite-B 4 × 10 mesh를 사용하여 등온이온교환실험을 행하였다. 등온이온교환실험결과와 이를 적절히 만족시키는 Langmuir식을 그림 6에 표시하였다. 그리고 Langmuir식의 선형화를 통해 얻은 이온교환 특성 상수를 표 4에 제시하였다.

아울러 동일한 실험결과를 적절하게 만족시키는 Freundlich식을 그림 7에 표시하였다. 그리고 Freundlich식의 선형화를 통해 이온교환 특성상수를 결정하여 표 5에 제시하였다.

전반적으로 암모늄 이온교환 능력은 온도증가에 따라 현저하게 감소하였다. Langmuir식에서  $Q^0$ 는 20℃에서 15.45mg/g인데 비해 35℃에서는 10.99mg/g으로 2/3 수준으로 떨어졌다. 한편 제올라이트의 생산지와 제품의 차이에 따라 암모늄 이온 교환 능력이 크게 다른 것이 확인되었다. 크기가 4 × 10 mesh인

표 4. 온도에 따른 Langmuir 이온교환 특성 상수

Temperature	$Q^0$	b	$R^2$
20℃	15.4509	0.0401	0.9784
25℃	13.9665	0.0414	0.9534
35℃	10.9890	0.0434	0.9131

표 5. 온도에 따른 Freundlich 이온교환 특성 상수

Temperature	$K_F$	1/n	$R^2$
20℃	0.8648	0.6792	0.9928
25℃	0.4941	0.8572	0.9869
35℃	0.3075	0.9049	0.9438

Zeolite-A의  $Q^0$ 가 표 2에 표시한 바와 같이 20℃에서 8.82mg/g인데 이는 동일한 크기의 Zeolite-B의 57% 수준에 불과하다. 두 재료의 화학적 조성이 유사함에도 불구하고 제품에 따라 암모늄 이온교환 선택성의 차이가 크기 때문에 천연제올라이트의 상품가치가 크게 영향을 받는다.

Langmuir식의 이온교환특정상수 b는 표 4에 나타낸 바와 같이 0.040~0.043으로 일정하였고  $Q^0$ 만 큰 폭으로 변화하였다. 반면에 표 5에 제시한 Freundlich 상수  $K_F$ 와 1/n은 온도에 따라 함께 변화하였다. 즉 평형농도 1mg/l에서의 평형이온교환량을 의미하는  $K_F$ 는 온도증가에 따라 감소하지만, 농도의 영향을 주로 반영하는 1/n은 증가하는 경향을 나타낸다.

본 연구에서는 두 개의 특성상수에서 하나를 온도와 무관한 상수로 간주할 수 있는 Langmuir식을 이용하여 온도영향을 해석하였다. 온도보정계수  $\theta$ 를 이용하여 온도의 영향을 표시하는 일반적 방법을 도입하여 T℃ 및 20℃

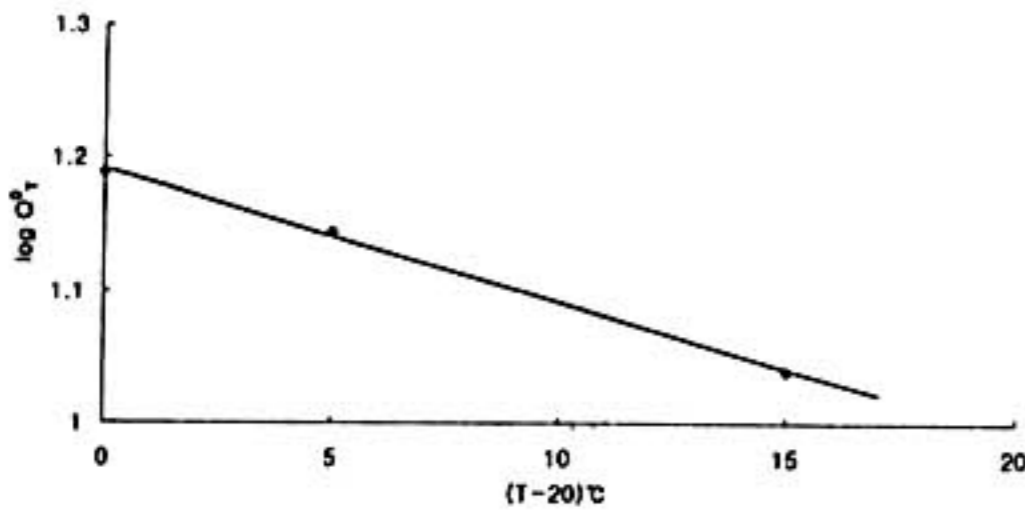


그림 8. 각 온도에서의 최대 이온 교환량

에서의 최대 이온교환량을  $Q_T^0$ 와  $Q_{20}^0$ 라 할 때, 관계식은 다음과 같이 표시된다.

$$Q_T^0 = Q_{20}^0 \theta^{T-20} \quad (3)$$

$$\text{또는 } \log Q_T^0 = \log Q_{20}^0 + (T-20)\log \theta \quad (4)$$

선형화된 식(4)를 본 실험에서 얻어진 결과에 적용시켜 그림 8에 나타냈으며, 직선의 기울기는  $\log \theta$ 를 의미한다. 온도보정계수  $\theta$ 가 1.0보다 작을 경우 온도의 증가에 따라 최대 이온교환량이 감소함을 의미하는데, 본 연구에서는 0.98이 얻어져 적절한 것으로 판단된다.

#### 4. 결 론

국내에서 생산되는 제올라이트를 이용하여 암모늄 이온을 효과적 제거하기 위한 기초연구로서 천연제올라이트의 크기 및 온도에 따른 암모늄 이온교환 특성의 변화를 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 천연제올라이트에 의한 암모늄 이온교환을 일종의 흡착으로 간주하여 Langmuir 및 Freundlich식을 적용함으로써 이온교환의 특성을 쉽게 설명할 수 있다. 저농도에서는 두가지 식이 모두 적절하였으나, 15mg/l 이상의 고농도에서는 Langmuir식이 이온교환 능력을 더

잘 표현한다.

2) 천연제올라이트의 입자 크기가 작아질수록 이온교환용량이 증가하였으며, Langmuir식의 b는 일정하지만  $Q^0$ 는 크게 증가하였다.

3) 천연제올라이트에 의한 암모늄이온교환 속도는 입자의 크기가 작을수록 표면적이 증가하고 이온교환 부위로의 확산거리가 짧아져서 증가하는 것으로 나타났다.

4) 온도가 높아질수록 이온교환 용량은 감소하였으며, Langmuir식을 적용할 경우 b는 일정하고  $Q^0$ 는 감소한다.

5) 암모늄 이온 교환 용량에 온도가 미치는 영향을 나타내는 온도보정계수는 0.98로 나타났다.

#### 참고문헌

1. M. P. Bernal and J.M. Lopez-Real : "Natural Zeolites and Sepiolite as Ammonium and Ammonia Adsorbent Materials", *Bioresource Technology*, Vol. 43, p 27-33, 1993.
2. M.J. Semmens and W.P. Martin: "The Influence of Pretreatment on the Capacity and Selectivity of Clinoptilolite for Metal Ions", *Water Research*, Vol.22, p537-542, 1988.
3. C.W. Williford, W.R. Reynolds and M. Quiros: "Clinoptilolite Removal of Ammonia from Simulated and Natural Catfish Pond Waters", *Applied Clay Science*, Vol.6, p271-291, 1992.
4. M.W. Ackley and R.T. Yang: "Diffusion in Ion-Exchanged Clinoptilolite", *AIChE Journal*, Vol. 37, p1645-1656, 1991.
5. 노재성, 홍성수, 강호: "국산 천연제올라이트에 의한 폐수중의 암모늄이온 제거를 위한 기초 연구 - 온도, pH 및 양이온의 영향", *대한환경공학회지*, 제12권, p.31~38, 1990.
6. APHA, AWWA and WEF, *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 19th Ed., American Public Health Association, 1995.