

유연탄 Fly ash로부터 합성한 제올라이트 4A의 암모늄 이온교환 특성

연익준 · 박상찬^{*} · 김광렬

충북대학교 환경공학과 · 충주대학교 환경공학과^{*}

Characteristics of Ammonium ion-exchange on Zeolite 4A synthesized from Coal Fly Ash

Ik-Jun Yeon · Sang-Chan Park^{*} · Kwang-Yul Kim

Department of Environmental Engineering, Chungbuk National University

Department of Environmental Engineering, Chungju National University^{}*

Abstract

A study on the synthesis of zeolite from coal fly ash from power plant was carried out to reduce environmental problems and reuse industrial waste. The synthesized zeolite was proved to be Zeolite 4A type by means of the XRD and SEM analysis, and then the synthesized zeolite was used as an absorbent to remove the NH_4^+ ions in the wastewater and water.

In the ion exchange of single NH_4^+ ions by the natural zeolite and the synthesized zeolite, the ion exchange reached equilibrium within 10 min. and 1hr, respectively. The amount of ion exchanged NH_4^+ to the unit weight of natural zeolite and zeolite 4A were 1.09 and 3.54 meq/g respectively, and the amount of NH_4^+ ion exchanged by the synthesized zeolite was higher than by the natural zeolite. The ion exchange kinetics fitted very well to the Freundlich and Langmuir isotherm.

The effects of coexisting cations on the ion exchange properties of zeolites were studied in order to apply them to water treatment. In the bisolute system of the NH_4^+ - K^+ and NH_4^+ - Na^+ systems, the ion exchange capacity was smaller than the single NH_4^+ ion system. The effects of coexisting cations on the ion exchange system by the natural zeolite and the synthesized zeolite were found to be $\text{K}^+ > \text{Na}^+$ and $\text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+}$, respectively.

I. 서 론

화력발전소에서 발생하는 fly ash는 취급, 운반 및 저장시 표면건조에 의한 재비산과 fly ash내의 유해성분의 침출에 의한 토양 및 수질오염 등의 문제점이 제기되고 있으며 우리나라의 경우 국토

가 협소하여 매립지 확보가 어려워, 국내 화력발전의 설비용량이 유연탄의 경우 2006년까지 약 1700만 kw로 늘어남에 따라 fly ash의 발생량도 약 550만톤으로 급증할 것으로 전망됨¹⁾에 따라 효율적인 처리 및 처분방법이 시급히 해결해야 할 과제로 대두되고 있다.

fly ash는 비표면적이 크고 Al 및 Si가 전체의 80% 이상을 차지함으로써 충분한 재활용가치가 있는 것으로 알려져 있으나 우리나라에서는 아직 20% 정도만이 재활용되고 나머지는 매립처분되고 있는 실정²⁾이며, 유효이용으로 흡착제, 유가 금속의 회수 및 제올라이트 제조 등 부가가치를 높일 수 있는 방법과 시멘트나 클레등 다량으로 사용되는 용도로 연구되고 있다³⁾.

한편, 수중의 암모니아성 질소는 부영양화의 원인이 되고, 정수공정에서는 THM과 같은 염소화합물을 발생시키는 등 악영향을 미치며, 암모니아성 질소의 제거방법에는 air stripping, 역삼투, 전기투석 등에 의한 물리적 방법과 질산화-탈질 미생물을 이용한 생물학적 방법, 염소처리, 이온교환 등에 의한 화학적 방법이 있다⁴⁾. 그러나, air stripping은 처리수의 3000배의 공기를 취입하는데 필요한 동력비가 막대하고, 수온이 낮은 동절기에는 제거효율이 급격하게 떨어진다. 질산화 탈질에 의한 생물학적 방법은 암모니아 처리농도를 5mg/l 이하로 낮추는데에는 운영상의 여러 가지 어려움이 있으며, 처리시간이 길고, 수온변화에 민감하고 운전이 까다롭다는 단점이 있다. 염소처리방법은 조작이 간단한 반면, 소모되는 염소의 양이 증가하여 유독물질을 생성할 수 있다. 이온교환에 의한 처리방법은 기후조건에 영향을 거의 받지 않고 일정한 처리효율을 유지할 수 있으며, 이온교환 수지를 재처리하여 재활용 할 수 있다는 장점이 있지만 처리수 중 선택성이 좋은 다른 이온이 존재하는 경우 처리효율이 떨어지는 단점이 있는 것으로 알려져 있다.

최근에는 암모니아 질소제거에 천연제올라이트가 경제성 및 효율면에서 효과적인 것으로 보고되면서 이에 대한 연구가 많이 진행되고 있는 실정이며, 제올라이트에 의한 암모니아 제거공정은 다른 공정에 비하여 제거속도가 크고 수온변화에 대한 영향이 적으며, 고농도 뿐만 아니라 저농도의 암모니아에 대하여도 안정적인 처리효율을 보이는 것으로 알려져 있다⁵⁾. 또한 공정자체가 간단하여 기존의 정수 및 폐수처리 시설에 적용하기가 용이하며, 처리 후 발생하는 물리, 화학, 생물학적 부작용이 거의 없는 것으로 알려져 있다.

따라서, 본 연구에서는 유용한 폐기물의 재활용과 효율적인 수처리제의 개발을 위하여 화력발전소에서 배출되는 fly ash를 이용하여 제올라이트 4A를 합성하고, 이의 암모니아성 질소 흡착특성을 조사하여 천연제올라이트와 비교함으로써 보다 효율적인 이온교환재로서의 이용 가능성에 대하여 살펴보고자 하였다.

II. 이론적 고찰

1. 제올라이트의 합성

제올라이트는 SiO₂, Al₂O₃를 주성분으로 하는 결정성 규산알루미늄으로 특정한 크기의 세공을 갖는 화합물로서, 1756년 천연제올라이트가 처음으로 발견된 이후 많은 연구가 진행되어 근래에는 천연제올라이트대신 여러 가지 제올라이트가 합성, 개발되어 흡착, 분리, 정제, 전환, 합성공정등 각종 공업분야에 이용되었으며, 비료나 농약보조제, 가축사료등 농업분야와 생활하수의 처리, 악취제거등 환경분야에서 사용되고 있다⁶⁾.

한편, 제올라이트를 합성하기 위한 연구중 fly ash를 이용한 것으로는 1985년 Berk⁷⁾ 등이 갈탄회와 응회암으로부터 제올라이트 A를 얻었고, 1992년 Shigemoto⁸⁾등이 373K에서 NaOH와 석탄 fly ash의 농도와 반응시간을 변화시켜 제올라이트 A와 P 그리고 Hydroxysodalite를 합성하였으며, Shih⁹⁾ 등은 A와 Faujasite를 합성하여 폐수중의 Cs⁺, NH₄⁺ 이온등을 처리하였으며, 국내에서도 1995년 Shin¹⁰⁾ 등이 석탄 fly ash를 NaOH용액에서 수열반응을 시킴으로써 제올라이트를 합성하여 NH₄⁺ 이온 등을 처리 하였다. 한편, 1997년 Kim¹¹⁾은 fly ash에 NaAlO₂를 첨가하여 대기압하에서 수산화나트륨과 수열반응시켜 제올라이트 A를 합성시 fly ash에 함유되어 있는 휘발분의 가스온도와 알칼리도가 제올라이트의 입자 형태와 크기 및 결정화수율에 미치는 영향 등에 대하여 연구하였다. Ju¹²⁾는 fly ash에 Na₂SO₄ 및 NaAlO₂를 첨가하여 반응 시킬 때 숙성시간, 결정화온도 등에 대한 영향을 연구하였다. 제올라이트의 합성 반응은 초기 반응물의 조성, 알칼리도, 숙성온도와 시간 및 혼합강도, 결정화온도

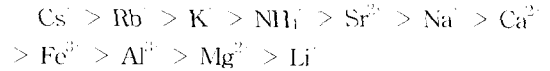
와 시간 및 혼합강도 등에 의해 크게 영향을 받으며 이들 반응 조건들은 서로 밀접하게 관계되어 있는 것으로 알려져 있다.

2. 제올라이트의 이온교환능

제올라이트의 이온교환 용량은 제올라이트의 구조상 양공극의 실리올에 대한 치환강도의 함수로서, Al의 치환량이 클수록 전하의 부족량이 많아지게 되고, 전하의 부족량이 클수록 전기적 중화에 필요한 양이온의 수가 증가하게 된다. 그러나 실제 이온교환에 영향을 미치는 인자는 제올라이트의 양이온 특성과 용액상의 양이온 농도 및 제올라이트 구조상의 특성 등이¹⁹⁾. 또한, 제올라이트의 이온교환능력은 물리화학적 인자들에 많은 영향을 받는 것으로 알려져 있다¹⁹⁾.

천연으로 산출되는 제올라이트는 수십종에 달하며, 이 중에서 mordenite, clinoptilolite를 주성분으로 하는 제올라이트가 비교적 높은 양이온 교환용량과 암모니아성 질소에 대한 높은 선택성을 보여 주는 것으로 보고되고 있고, 천연제올라이트의 전체 양이온 교환용량은 순도가 높은 것은 2meq/g (dry basis) 정도이며 일반적으로는 1.0~1.5meq/g 정도의 값을 갖는다¹⁹⁾.

Clinoptilolite의 이온선택성에 영향을 미치는 세 가지 요소로는 seive action, hydration of cation species, anion site separation 등을 들 수 있다¹⁹⁾. 제올라이트의 내부물격을 이루는 링보다 큰 이온이나 분자는 제올라이트 내부로 들어오지 못하게 되는데 제올라이트 격자안에 있는 물분자는 양이온을 쉽게 수화(hydration)시키므로 양이온의 실제 반경은 더욱 커지게 되며 따라서 그만큼 교환될 양이온과 제올라이트상의 음이온과 거리가 멀어지므로 정전기적인 결합력이 작아진다¹⁷⁾. 이 때문에 NH_4^+ 이온은 Ca^{2+} , Mg^{2+} 이온등 2가의 양이온보다 선택성이 높다. 또한 제올라이트에서 양이온의 선택성은 제올라이트 안에 있는 음이온 사이의 거리에 관계가 있으며, 이 거리는 Si/Al 비율이 큰 것은 2가의 양이온이 2개의 음이온과 결합할 수 있다. Ames는 연구에서 제올라이트의 양이온에 대한 선택도를 다음순으로 나타낸다¹⁸⁾고 밝혔다.



제올라이트는 NH_4^+ 이온에 대한 선택도가 원수 중에 일반적으로 공존하는 K^+ 이온을 제외하고는 Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ 이온에 대하여 높기 때문에, 이들 이온과 NH_4^+ 이온이 공존하더라도 NH_4^+ 이온을 제거할 수 있는 장점이 있다.

다른 양이온이 공존할 때 제올라이트에 대한 선택도는 선택도계수를 이용하여 구할 수 있는데, EPA의 연구결과에 의하면 양이온의 농도가 증가하면 NH_4^+ 이온에 대한 선택도는 감소되며, 특히 K^+ 이온의 농도가 증가하면 NH_4^+ 이온의 제거효율이 크게 감소되고, Mg^{2+} 이온의 영향은 비교적 적게 나타났다¹⁹⁾.

3. 이온교환에 대한 수학적 모형

제올라이트에 의한 암모니아성 질소의 이온교환량은 일반적으로 평온상태에서의 이온교환식으로 표시할 수 있는데, 단일용질계에서의 이온교환량은 Langmuir식, 또는 Freundlich식 등 흡착등온식이 주로 사용되고 있다²⁰⁾.

Langmuir식은 (2-1)로 표현되며 선형화하면 (2-2)식을 얻을 수 있다. 이 식의 기울기와 절편으로부터 제올라이트의 단위 질량당 최대 이온교환량 (q_{\max})와 암모니아성 질소와 제올라이트간의 친화력 (affinity)을 나타내는 상수 a 를 구할 수 있다.

$$q = \frac{a q_{\max} C_e}{1 + a C_e} \quad (2-1)$$

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{a q_{\max}} \cdot \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_{\max}} \quad (2-2)$$

또한 (2-3)식으로 표현되는 Freundlich식의 양변에 로그를 취하여 (2-4)식과 같이 선형식을 얻을 수 있고 기울기와 절편으로부터 이온결합강도를 나타내는 상수인 $1/n$ 값과 이온교환능과 관계 있는 상수값 K 를 결정할 수 있다.

$$q = K C_e^{1/n} \quad (2-3)$$

Table 1. Chemical compositions of bituminous coal fly ash.

Comp.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	TiO ₂	SO ₃	others
wt%	66.6	25.3	5.19	0.37	0.33	0.26	0.30	0.31	1.44

Table 2. Chemical compositions of the natural zeolite.

Comp.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O
wt%	62.91	13.92	0.88	0.95	0.68	4.20	3.05	14.78

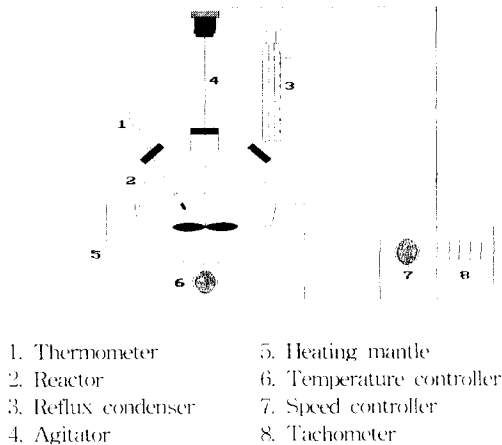


Fig. 1. Apparatus for zeolite 4A synthesis.

$$\log q = \frac{1}{n} \log C_c + \log K \quad (2-4)$$

III. 실험 방법

1. 시 료

제올라이트의 합성에 사용된 fly ash는 충남 보령 화력발전소에서 연소후 진기집진기에서 포집된 fly ash를 사용하였으며, 이의 평균입径은 22.24 μ m였고, ICP (Inductively Coupled Plasma, Lab8440, Labtam사)로 분석한 조성은 Table 1과 같다.

230mesh의 fly ash는 유리 및 황과 비연탄소분을 제거하기 위하여 KS. 1. 5450에 따라 800°C에서 항량이 되도록 강열한 후 데시케이터에서 보관하면서 제올라이트 합성용 시료로 사용하였다. 또한, 제올라이트 합성에 사용된 시약은 NaOH(Yakuri 사)와 NaAlO₂(Kanto 사)로 모두 특급시약을 사용하

었다.

한편, 합성된 제올라이트의 이온교환특성과 비교실험을 위해 사용한 천연제올라이트는 경남 울산에서 생산된 것으로 NaCl로 전치리를 거친 것을 구입하여 사용하였으며 이를 20~30mesh로 체분식하여 입자크기를 일정하게 한 후 사용하였다. 천연제올라이트의 전질도는 1.72g/cm³이었으며, 화학적 조성을 Table 2에 나타내었다.

각 제올라이트의 이온교환능 실험에서 사용한 암모니아 시료는 (NH₄)₂SO₄ (99.5%, SHINYO사)를 탈이온수에 용해하여 1000mg/L인 용액을 만들었으며 필요에 따라 이를 희석하여 사용하였다. 또한 NH₄⁺의 이온교환시 공존양이온의 영향에 대한 실험에서는 양이온 Na⁺와 K⁺이온이 공존할 경우에 대하여 살펴보았으며, KCl과 NaCl(99%, SIGMA사)을 사용하여 1000mg/L의 모액을 만들어 이를 희석하여 사용하였다.

2. 제올라이트 합성실험

본 실험에서 제올라이트 합성시 용출과 결정화 과정에서 사용한 반응기를 Fig. 1에 나타내었다. 반응기는 3L용량의 37 μ 플라스틱에 교반기와 온도계 그리고 환류냉각기를 각각 장치한 후, 이를 다시 맨틀히터로 고정시켰으며 온도조절기와 속도조절기를 이용하여 반응온도의 조절과 교반속도를 일정하게 유지시켰다.

Fly ash로부터 수열반응에 의해 제올라이트를 합성하는 실험은 크게 세단계로 나누어 수행되었는데, 첫 번째 단계가 fly ash로부터 Al과 Si성분을 용출시키고 NaAlO₂를 첨가하여 granular sodium aluminosilicate gel을 생성시키는 용출단계이

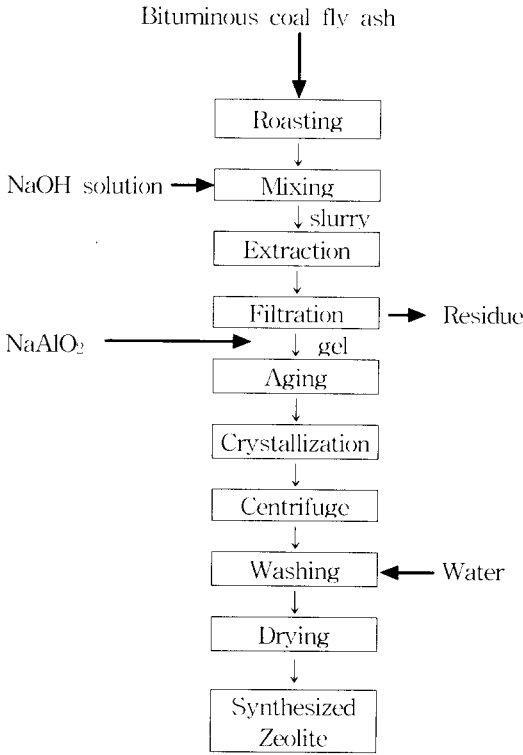


Fig. 2. Schematic flow diagram of synthetic procedure.

고 다음단계가 제올라이트 핵을 생성시키기 위한 숙성단계, 그리고 마지막 단계는 제올라이트 결정 생성을 유도하는 결정화 단계로 진행되었다. 전체 반응에 대한 흐름도를 Fig. 2.에 나타내었다.

제올라이트 4A 형태를 제조하기 위한 실험에서는 1L의 4N NaOH 수용액과 fly ash 80g을 함께 반응기에 넣고 100℃에서 500rpm으로 1hr동안 교반하여 fly ash로부터 알루미늄과 실리카 성분을 용출시켰으며, 반응이 끝난 생성물은 정지시키면서 방냉하여 상등액을 분리한 후 NaAlO₂를 첨가하여 sodium aluminosilicate 겔을 생성하였다. 이를 삼각플라스크에 넣어 진탕수조에서 20℃로 24hr 동안 110rpm으로 진탕시켜 숙성하였으며, 다시 3구 플라스크 반응기에 넣고 100℃에서 500rpm으로 1hr동안 교반하여 결정이 생성되도록 하였다. 반응 후 합성된 제올라이트 결정을 회수하기 위하여 이를 여과하고 여기서 얻어진 결정은 세척액의 pH가 10이하가 될 때까지 증류수로 반복하여 세척한 후

110℃에서 24hr동안 건조하였다.

합성된 제올라이트는 X-선 회절분석기(RINT2000 RIGAKU사)와 SEM(PSM-75, RJREE사)을 통하여 제올라이트의 형태와 종류를 확인하였고, 결정화도는 ASTM card²¹로부터 확인하여 상대적인 값(%)으로 계산하였다.

3. 암모늄 이온의 이온교환능 실험

NH₄⁺ 이온의 이온교환실험은 NH₄⁺ 이온의 농도가 10, 30, 50, 70, 100mg/L인 용액에 대하여 각각의 제올라이트를 일정량씩 투입하여 지름이 120mm인 원통형 회분식 반응기에서 실험하였으며 이때 교반은 6.5cm의 bar로 magnetic stirrer를 이용하여 120rpm으로 교반하면서 진행하였으며 반응시간을 1min에서 24hr까지 변화시켜 가면서 실험하였다. 다만, 천연제올라이트의 경우에는 입자가 크므로 효과적인 접촉을 위하여 250rpm으로 교반하면서 실험을 진행하였다.

시료는 반응기에서 반응시간별로 20mL씩 채취하였으며 이를 적당히 희석하여 IC(Ion Chromatography, DX1-03, DIONEX사)로 분석하였다. 이때 각 제올라이트의 단위 무게당 이온교환된 NH₄⁺ 이온의 양은 (3-1)식 및 (3-2)식으로 계산하였으며, 다른 공존 양이온에 대한 이온교환량도 역시 (3-1)식 및 (3-2)식으로 계산하였다. 또한, NH₄⁺ 이온이 이온교환됨에 따라 제올라이트에서 용출되는 해당 이온의 양은 (3-3)식으로 계산하여 이온교환에 대한 물질수지를 계산하였다.

$$q_1 \text{ (mg NH}_4^+ \text{/g zeolite)} = \frac{(C_a - C_c) \times V}{M} \quad (3-1)$$

$$q_2 \text{ (meq NH}_4^+ \text{/g zeolite)} = \frac{(C_a - C_c) \times V}{M} \times \frac{1}{MW} \quad (3-2)$$

$$q_{\text{meq } i} \text{ (meq } i^+ \text{/g zeolite)} = \frac{C_c \times V}{M} \times \frac{1}{MW_i} \quad (3-3)$$

IV. 결과 및 고찰

1. 제올라이트의 합성

천연제올라이트와 fly ash로부터 합성한 제올라

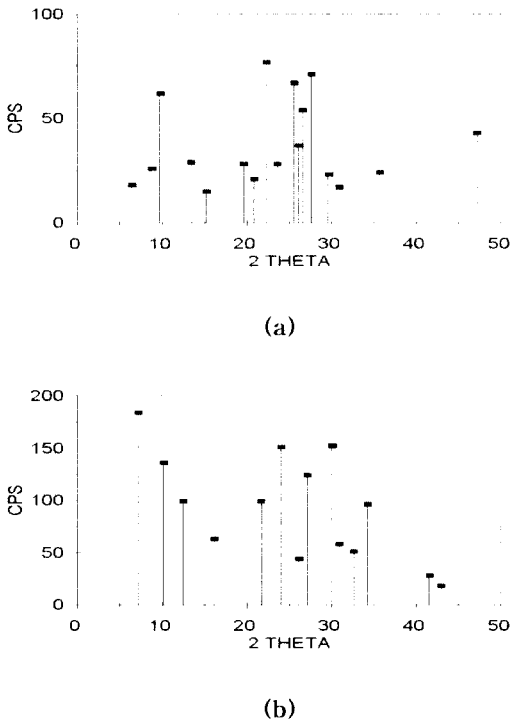


Fig. 3. X Ray Diffraction patterns
 (a) Natural Zeolite
 (b) Synthesized zeolite (Zeolite 4A)

이트에 대하여 각각 XRD 분석을 한 결과를 Fig. 3.에 나타내었다. 천연제올라이트의 경우에는 2θ 값이 6.51, 9.77, 22.20, 25.63, 27.67인 곳에서 주피크가 나타났고, 합성제올라이트의 경우에는 2θ 값이 6.8, 9.8, 12, 21, 23.6, 26.7, 33 등에서 각각 주피크가 나타나는 것으로 보아 천연제올라이트는 Mordenite형태이고, 합성제올라이트는 4A형태임을 확인할 수 있었다. 또한 합성제올라이트의 경우에는 ASTM 방법에 따라 계산한 결과 결정화도가 90% 이상임을 알 수 있었고, Fig. 4.에 나타낸 바와 같이 SEM사진을 통하여 각 제올라이트 결정생성물의 형태를 알아보았다.

2. 암모늄 이온의 이온교환 특성

2.1 이온교환속도와 이온교환능

NH₄⁺이온의 제거실험을 통하여 각각의 제올라이트에 대한 이온교환속도와 이온교환능에 대한

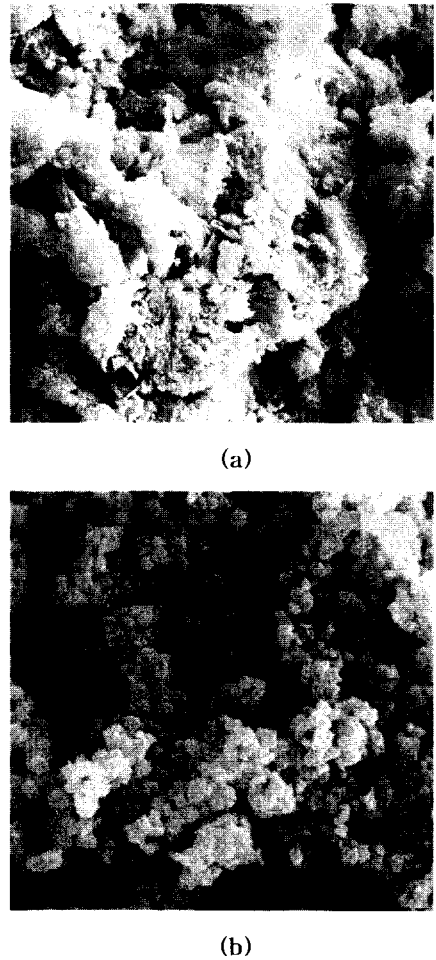


Fig. 4. SEM photographs
 (a) Natural Zeolite
 (b) Synthesized zeolite (Zeolite 4A)

실험을 한 결과는 다음과 같다.

먼저, NH₄⁺이온의 농도가 낮은 일반 폐수에서 이를 제거하기 위하여 제올라이트를 이용할 수 있는지에 대한 가능성을 살펴보기 위하여 NH₄⁺이온의 농도가 10mg/L인 용액 1L에 대하여 제올라이트를 각각 3g씩 투입하여 반응시간에 따른 제거효율(%)을 실험한 결과를 Fig. 5.에 나타내었다. 이온교환이 평형에 도달하는 시간은 각 제올라이트별로 약간씩의 차이를 보임을 알 수 있었으나, 이온교환 평형에 도달하였을때 NH₄⁺이온의 제거효율은 대략 85~95% 정도로 2가지 제올라이트 모두

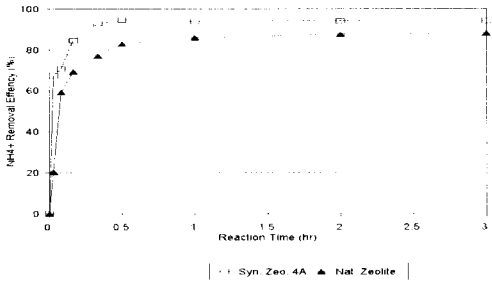


Fig. 5. Variation of NH_4^+ removal efficiency according to the reaction time (initial concentration of NH_4^+ : 10mg/L)

낮은 농도의 NH_4^+ 이온 제거에 효율적인 것을 알 수 있었다.

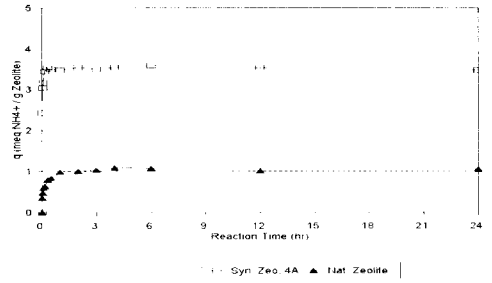
다음은 NH_4^+ 이온의 농도가 30, 50, 70, 100, 150mg/L인 용액 1L에 합성 제올라이트를 0.5g씩, 천연제올라이트의 경우에는 1.0g씩 각각 넣고 반응시간에 따라 제거되는 NH_4^+ 이온으로부터 각각의 제올라이트에 대한 이온교환능을 측정하였으며, 특히 NH_4^+ 이온의 농도가 50, 100mg/L이었을때의 결과를 Fig. 6.에 나타내었다.

그림에서 보는 바와 같이 2종류의 제올라이트에 의해 이온교환되는 NH_4^+ 이온의 양은 반응이 시작된 후 5~10분 이내에 급격히 증가하며 그 후에는 완만히 증가하고 있다. 이온교환이 평형상태에 도달하는 시간은 제올라이트 4A가 10분 이내로 합성 제올라이트의 경우에는 이온교환속도가 비교적 빠른 것으로 나타났으나, 천연제올라이트의 경우에는 적어도 1시간 이상 소요되었는데 이는 제올라이트에 따른 입자크기와 제올라이트내에 확산되는 속도의 차이에서 기인하는 것으로 생각된다.

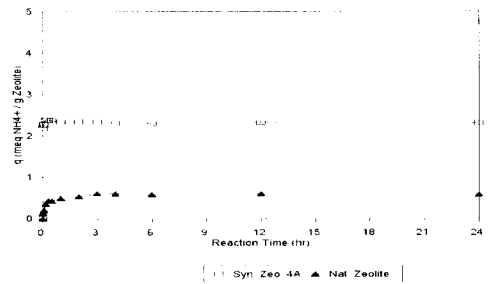
두 종류 제올라이트의 이온교환능은 제올라이트 4A가 천연제올라이트보다 높은 것으로 나타났으며, 암모늄의 농도가 높을수록 이온교환능은 점차 커져서 초기의 NH_4^+ 이온의 농도가 100mg/L인 경우 이온교환능은 각각 3.54meq/g, 1.09meq/g 정도이다.

2.2 이온교환 등온식에의 적용

각각의 제올라이트에 의한 암모늄이온의 이온교환량을 단일용질계에서의 이온교환량으로 가정하



(a)



(b)

Fig. 6. Variation of NH_4^+ ion exchanged capacity according to the reaction time.

(a) initial concentration of NH_4^+ : 50mg/L.
 (b) initial concentration of NH_4^+ : 100mg/L.

여 이온교환식으로 표시할 수 있는데, 이상의 실험 결과를 Langmuir식과 Freundlich식에 각각 적용하여 구한 각 등온식의 여러 상수값을 Table 3.에 나타내었으며, 이로부터 두가지 등온식에 의한 평형흡착량을 실험치와 비교하여 Fig. 7.와 Fig. 8.에 각각 나타내었다.

여기서 구한 상관계수로부터 각 제올라이트에 의한 암모늄이온의 이온교환현상은 두가지 모두 Langmuir식과 Freundlich식에 의하여 잘 해석됨을 알 수 있었으며, 특히 Langmuir식에 적용하여 구한 제올라이트 단위 무게당 이온교환되는 암모늄 이온의 최대량 q_{max} (mg/g)은 천연제올라이트의 경우가 80.61mg/g이었고, 합성제올라이트인 제올라이트 4A의 경우가 각각 87.15mg/g, 정도로 추정되어 제올라이트 4A가 천연제올라이트 보다 이온교환능이 높은 것을 확인할 수 있었다.

Table 3. Isotherm parameters for NH_4^+ ion exchanged by each zeolite.

Type of Zeolite	Langmuir isotherm			Freundlich isotherm		
	R Sq.	Q_{max}	a	R Sq.	K	1/n
Syn. Zeolite 4A	0.992	80.610	0.0408	0.979	5.235	0.581
Natural Zeolite	0.90	53.390	0.0223	0.906	3.003	0.559

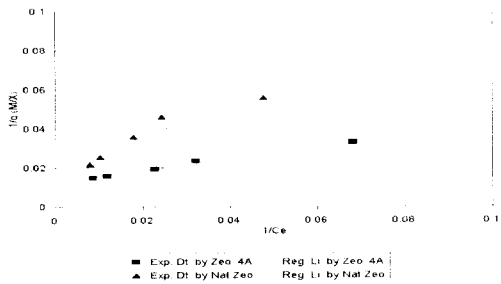


Fig. 7. Langmuir plot of the NH_4^+ single solute system.

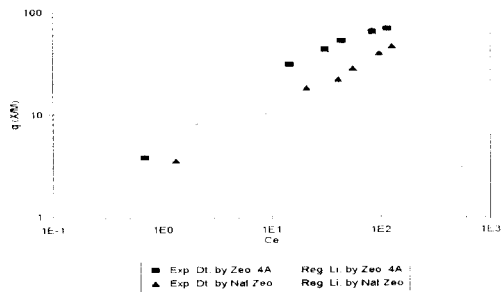


Fig. 8. Freundlich plot of NH_4^+ the single solute system.

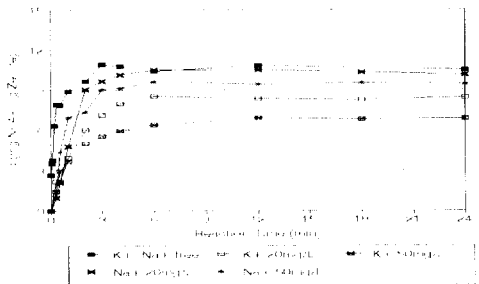


Fig. 9. Effects of coexisting cation on the NH_4^+ removal using the natural zeolite.

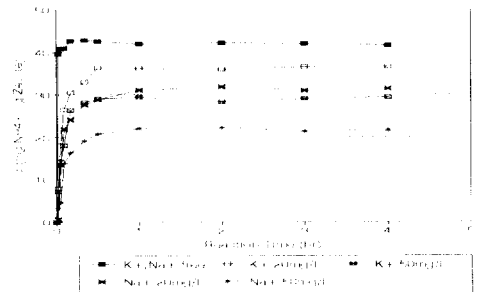


Fig. 10. Effects of coexisting cation on the NH_4^+ removal using zeolite 4A.

2.3 공존하는 양이온의 영향

수중에 NH_4^+ 이온 이외의 다른 이온이 동시에 존재할 경우 제올라이트에 의한 NH_4^+ 이온의 이온교환에 미치는 영향을 살펴보기 위하여 NH_4^+ 이온이 50mg/L인 용액 1L에 대하여 Na와 K 이온이 각각 20mg/L 혹은 50mg/L인 2용질계에 대한 각각의 제올라이트에 의한 이온교환속도와 양을 실험한 결과를 Fig. 9와 10에 나타내었다. 이때 투입한 제올라이트의 양은 천연제올라이트의 경우에는 1.0g을, 합성제올라이트의 경우에는 0.5g을 각각 투입하여 실험하였다.

결과에서 보는 바와 같이 천연제올라이트에 의

한 NH_4^+ 이온의 이온교환시 K⁺ 이온이 공존하는 경우, NH_4^+ 이온이 단독으로 존재하는 경우에 비하여 이온교환능이 감소하였으며 공존하는 K⁺ 이온의 농도가 높아질수록 이온교환능 감소 영향이 커져 K⁺ 이온의 농도가 20mg/L, 50mg/L일 경우 제올라이트의 단위 무게당 이온교환되는 NH_4^+ 이온의 양은 6.90mg/g, 8.50mg/g 정도로 NH_4^+ 이온만 존재할 경우에 비하여 각각 22.0%, 36.7%정도 이온교환능이 감소하는 것으로 나타났다. Na⁺ 이온이 공존하는 경우에도 비슷한 경향을 보이고 있어 Na⁺ 이온의 농도가 20mg/L, 50mg/L일 경우 각각 3.6%, 12.2% 정도 이온교환능이 감소하였다.

Table 4. Material balance on the ion exchanged between extracted cations and adsorbed NH_4^+ .

Samp. No.	Type of Zeolite	C_0 (mg/L)					C_e (mg/L)				
		NH_4^+	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	NH_4^+	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}
1	Natural Zeolite	51.975	0	0	0	0	41.079	7.590	7.429	0.410	0.485
2		56.247	0	50.727	0	0	49.350	9.847	41.985	0.600	0.874
3		51.205	49.829	0	0	0	41.640	47.713	10.947	1.890	1.097
4	Zeolite NaA	52.554	0	0	0	0	31.114	26.382	1.184	0.080	0.175
5		56.377	0	56.159	0	0	41.670	29.291	38.361	0.010	0.121
6		53.083	52.463	0	0	0	41.970	67.517	2.355	0.019	0.060

Samp. No.	NH_4^+		other component (melting component)								$\sum q_{e^*}$	$q_2 - \sum q_{e^*}$
	q_1 (mg/g)	q_2 (meq/g)	q_{1^*}				q_{2^*}					
			Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}		
1	10.896	0.605	7.590	7.429	0.410	0.485	0.330	0.190	0.021	0.040	0.581	+0.024
2	6.897	0.383	9.847	8.742	0.600	0.874	0.428	0.224	0.030	0.072	0.306	+0.077
3	9.565	0.531	2.116	10.947	1.890	1.097	-0.092	0.280	0.094	0.090	0.372	+0.159
4	42.879	2.382	52.737	2.368	0.160	0.350	2.294	0.061	0.008	0.029	2.392	-0.010
5	29.415	1.634	58.582	35.596	0.020	0.242	2.547	0.910	0.001	0.020	1.658	0.024
6	22.225	1.235	30.107	4.710	0.040	0.038	1.309	0.120	0.002	0.010	1.441	0.206

C_0 : initial concentration of each cation, (mg of i/L)

C_e : equilibrium concentration of each cation, (mg of i/L)

q_1 : amount of ion exchanged NH_4^+ at equilibrium state, (mg of NH_4^+ / g of zeolite)

q_2 : amount of ion exchanged NH_4^+ at equilibrium state, (meq of NH_4^+ / g of zeolite)

q_{1^*} : amount of melting cation at equilibrium state, (mg of i / g of zeolite)

q_{2^*} : amount of melting cation at equilibrium state, (meq of i / g of zeolite)

$\sum q_{e^*}$: total amount of melting cations ($\text{Na}^+ + \text{K}^+ + \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$), (meq of i / g of zeolite)

이와같이 양이온이 공존할 경우 이온교환능이 감소하는 것은 제올라이트에 공존하는 양이온이 경쟁적으로 이온교환되기 때문인 것으로 추정되며, 또한 K^+ 이온이 공존하는 경우 Na^+ 이온 보다는 이온교환능이 두드러지게 감소하여 천연제올라이트에 의한 NH_4^+ 의 이온교환에는 Na^+ 이온보다 K^+ 이온이 더 큰 영향을 미치는 것을 알 수 있었는데 이는 앞에서 고찰한 바와 같이 천연제올라이트에 대한 이온친화도가 Na^+ 이온보다 K^+ 이온이 크기 때문에 NH_4^+ 이온의 제거에 대한 공존양이온의 저해 효과가 차이를 나타내는 것으로 생각할 수 있다.

합성 제올라이트 4A의 경우에도 NH_4^+ 이온이외에 K^+ 나 Na^+ 이온이 공존함에 따라 이온교환능이 감소함을 Fig. 10.에서 볼 수 있었으며, 이때에는 천연제올라이트와는 달리 K^+ 이온보다는 Na^+ 이온

이 공존하는 경우 이온교환능에 더 크게 영향을 미쳐 Na^+ 이온이 50mg/L일 경우 48.2%까지 이온교환능이 감소하는 것으로 나타났다. 이는 NH_4^+ 이온과 주로 이온교환이 일어나는 것으로 추정되는 Na^+ 이온의 농도가 암모늄이온의 제거량에 더 큰 영향을 미치기 때문인 것으로 사료된다.

Na^+ 이온의 농도가 높을 경우에는 천연제올라이트가, K^+ 이온의 농도가 높을 경우에는 합성제올라이트를 적용하는 것이 공존양이온의 영향을 줄이면서 효과적으로 NH_4^+ 이온을 제거할 수 있는 방안이 될 것으로 사료되었다.

2.4 이온교환에 대한 물질수지 (Material balance)

제올라이트에 의한 NH_4^+ 이온의 제거는 흡착반

음이 아닌 이온교환에 의해 이루어지므로 단일용질계에서의 반응이라고 할지라도 실질적으로는 용출되는 양이온이 액상에 존재하는 다성분계가 되므로 흡착과는 달리 다소 복잡한 것으로 알려져 있다. NH_4^+ 이온과 이온교환반응에 의해 액상으로 용출되는 양이온의 종류와 분질수지를 알아보기 위하여 암모늄이온과 이온교환되어 용출될 것으로 생각되는 Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} 등의 양이온에 대한 평형농도와 그 결과로부터 이온교환된 NH_4^+ 이온의 당량수와 비교한 결과를 Table 4에 나타내었다.

이때의 실험은 역시 NH_4^+ 이온의 농도가 50mg/L 인 용액과 Na^+ 와 K^+ 이온이 각각 50mg/L씩 공존하는 2용질계 용액 1L에 대하여 천연제올라이트의 경우 1.0g을, 합성제올라이트의 경우에는 0.5g을 각각 투입하여 6시간동안 반응시켜 실험하였으며, 이때 반응전 용액을 분석하여 농도를 보정하였다.

결과에서 보는 바와 같이 이온교환된 NH_4^+ 이온의 양이 많아질수록 상대적으로 많은 양이온이 용출되는 것을 알 수 있었으며, 천연제올라이트의 경우에는 암모늄이온이 주로 Na^+ 와 K^+ 이온과 이온교환되지만 합성제올라이트에 비하여 Ca^{2+} 나 Mg^{2+} 이온과 이온교환되는 양도 비교적 많은 것으로 나타났다. 또한 Na^+ 와 K^+ 이온이 각각 50mg/L씩 공존하는 경우 NH_4^+ 이온과 경쟁적으로 이온교환되어 Na^+ 나 K^+ 이온의 농도가 감소하는 대신 다른 양이온의 용출량이 증가하는 것을 알 수 있었다.

한편, 합성제올라이트의 경우에는 Na^+ 이온의 용출량이 특히 많아져서 NH_4^+ 이온이 Na^+ 이온과 이온교환되는 양이 많음을 알 수 있는데 이는 이들 구성성분중 Na^+ 이온의 양이 많기 때문에 상대적으로 양이 적고 결합력이 센 것으로 알려진 K^+ 이온보다 더 많이 용출되는 것으로 볼 수 있다. 특히, 합성제올라이트의 경우에는 K^+ 나 Na^+ 이온이 같은 농도로 공존할 경우 K^+ 이온의 경우에는 NH_4^+ 이온과 경쟁적으로 이온교환되어 그 농도가 약간 감소하지만 Na^+ 이온의 경우에는 이온교환되지 않고 오히려 용출로 인해 농도가 더 높아지고 있다. 따라서, 2,3.절에서 합성제올라이트의 이온교환능이 K^+ 이온보다 Na^+ 이온에 더 큰 영향을 받는 것은 NH_4^+ 이온과 이온교환되는 양이온중 Na^+ 이온이 K^+ 이온보다 많기 때문이며, Na^+ 이온의 농도가 높을

수록 이온교환능이 저하하는 것은 르샤틀리에의 원리에 의해 공존하는 양이온의 종류와 농도에 따라 평형반응이 영향을 받기 때문인 것으로 생각되었다.

마지막으로 이온교환되는 NH_4^+ 이온의 양과 용출되는 양이온의 전체양과의 관계를 당량대 당량으로 계산하여 비교해본 결과 $-0.206 \sim +0.024 \text{ meq/g}$ 정도의 범위내에서 서로 평형을 이룰 수 있었으며, 따라서 암모늄이온은 이들 네가지 양이온과 대부분 이온교환되는 것으로 생각할 수 있었다.

V. 결 론

Fly ash로부터 합성한 제올라이트와 천연 제올라이트를 이용하여 NH_4^+ 이온의 이온교환 특성에 대하여 연구한 결과는 다음과 같다.

1. 유연탄 fly ash에 다량 함유되어있는 알루미늄과 규산염 성분을 이용하여 제올라이트 4A를 합성할 수 있었고 이는 XRD와 SEM사진을 통하여 확인하였다.
2. 합성 제올라이트인 4A와 천연제올라이트에 의한 NH_4^+ 이온의 이온교환능은 각각 3.54meq/g, 1.09meq/g 정도로 나타나 합성제올라이트가 천연제올라이트 보다 이온교환능이 훨씬 높은 것으로 나타났다.
3. 이온교환 평형상태에 도달하는 시간은 합성제올라이트는 10분 이내로 나타난 반면 천연제올라이트는 1시간 정도로, 이온교환속도가 천연제올라이트보다 합성제올라이트가 빠르게 나타났는데 이는 각 제올라이트의 입자 크기의 차에서 기인하는 것으로 사료된다.
4. 각 제올라이트에 의한 암모늄이온의 이온교환 현상을 Langmuir식과 Freundlich식에 적용하여 본 결과 이 두가지 등온식에 의하여 잘 해석되었으며, Langmuir식에서 구한 최대 이온교환량 $q_{\text{max}}(\text{mg/g})$ 은 각각 87.15mg/g, 53.39mg/g 정도로 Zeolite 4A가 천연제올라이트보다 이온교환능이 높은 것으로 나타났다.
5. 제올라이트에 의한 NH_4^+ 이온제거시 공존양이온의 영향을 살펴본 결과 공존양이온의 농도가 높아질수록 NH_4^+ 이온의 제거속도와 이온교

환능이 공존양이온의 영향으로 감소하였으며, 천연 제올라이트의 경우에는 제올라이트에 대한 친화도가 큰 K⁺이온이 Na⁺이온보다 더 큰 영향을 미치는 것으로 나타났으나, 합성 제올라이트의 경우에는 NH₄⁺이온과 이온교환이 주로 일어나는 Na⁺이온의 농도가 암모늄이온의 제거량에 더 큰 영향을 미침을 알 수 있었다.

6. 각 제올라이트에 따라 NH₄⁺이온과 이온교환하는 양이온의 종류와 양이온 공존시 물질수지에 대하여 살펴본 결과 천연제올라이트의 경우는 주로 Na⁺와 K⁺이온과 이온교환되며 이들이 NH₄⁺이온과 경쟁적으로 이온교환되는 반면, 합성제올라이트의 경우에는 Na⁺이온과의 이온교환량이 많았으며, K⁺이온 공존시에는 경쟁적으로 이온교환되나 Na⁺이온의 경우에는 용출로 인해 농도가 더 높아졌다. 또한 각 제올라이트에 의한 NH₄⁺이온의 이온교환은 Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺의 네가지 양이온과 일어남을 알 수 있었다.

본 연구결과 fly ash로부터 합성한 제올라이트를 이용하여 수중의 NH₄⁺이온 제거시 천연제올라이트보다 흡착능이 뛰어나 매우 효과적일 것으로 기대되며, 추후 제올라이트의 친처리방법 및 회수에 대한 연구가 선행되어 진다면 NH₄⁺이온을 제거하는데 좋은 이온교환제로 활용될 수 있을 것으로 사료된다.

Nomenclature

- a : constant for Langmuir isotherm
- C_e : equilibrium concentration of NH₄⁺ ion, (mg/L)
- C₀ : initial concentration of NH₄⁺ ion, (mg/L)
- K, n : constant for Freundlich isotherm
- M : weight of zeolite, (g)
- MW_i : molecular weight of i component
- q_e : amount of ion-exchanged NH₄⁺ at equilibrium state, (mg of NH₄⁺ / g of zeolite)
- q_{max} : maximum amounts of ion-exchanged NH₄⁺ for Langmuir isotherm, (mg of NH₄⁺ / g of zeolite)

- R Sq. : a coefficient of correlation in regression line
- V : volume of NH₄⁺ bearing solution, (L)

참 고 문 헌

1. Lee, Sijin et. al. : J. of Korean Society of Environmental Engineering, 10, 10, 1017-1029, 1995.
2. Um, Myeongheon et al. : J. Korean Solid Wastes Engineering Society, 12, 1, 69-77, 1995.
3. 김현구 : 1994년 하반기 학술연구 논문집(II), 사단법인 신소재 및 품질개발연구회, 1994.
4. 최재환 : 정수처리과정에서 제올라이트에 의한 암모니아 제거에 공존 양이온이 미치는 영향, 서울대학교 박사학위논문, 1996.
5. Semmens, M. J., Tuuxe, G.W. and Booth, A. C. : Clinoptilolite column ammonia removal model, ASCE 104, EE2, 231-244, April, 1987.
6. D. W. Breck : Molecular Sieve Zeolite, John Wiley and Sons, 1974.
7. Berk, Karl Heinz et. al. : Chem. Tech., 37(6), 1985.
8. Naoya, Shigemoto et. al. : 日本化學會誌, 5, 484-492, 1992.
9. Wei Heng Shih, Hsiaso can Chang Chemical Letters 28, 263-268, 1986.
10. Shin, Bangsup et. al. : Korean J. of Chem. Eng., 12, 3, 352-357, 1995.
11. 김재환 외2인 : 화력발전소 비산회분 이용한 제올라이트 합성, 대한위생학회지, 12, 1, 1997.
12. 주소영 : 유연탄 Fly ash와 Na₂SO₄로부터 Zeolite 합성, 충북대학교 석사학위논문, 1996.
13. 하기성 : 국산천연 Zeolite의 양이온 교환특성, 화학공학, 12, 4, 409-417, 1987.
14. Jorgensen, S. E., Libor, O., Graber, K. L., and Barkacs, K. : Ammonia removal by use of Clinoptilolite, Water Research, Vol. 10, pp.13-224, 1976.
15. 하기성 : 천연제올라이트에 의한 상수의 암모니아성 질소의 제거 및 회수에 관한 연구, 수

- 도, 제67호, 54-55, 1994.
16. Barrer, R. M., Rapadopoulos, R. and Rees, L. U. C. : Exchange of sodium clinoptilolite by organic ions, *Journal of Inorganic Nuclear Chemistry*, 20, pp.2047, 1967.
 17. Ames, L. I. : Cations seive properties of the open zeolite, Chabazite, Mordenite, Erionite and Clinoptililite, *American Mineralogist*, 46, Sept. Oct., pp.1120, 1961.
 18. Ames, L. I. : Zeolite remova of ammonium ions from agricultural waste waters, *Proceedings of the 13th Pacific Nortywest Ind. Waste Conf.*, Washington State Univ., Pullman Wash., pp.135, 1967.
 19. U.S. EPA. : *Process design manual for nitrogen control*, 1975.
 20. 남영우 등 : 천연 제올라이트에 의한 상하수의 암모니아성 질소 제거에 관한 연구(I), *한국 폐기물학회지*, 14, 7, 784-791, 1997.
 21. ASTM card No.11-590, 1993.