

정수처리에서 암모니아성질소 제거를 위한 제올라이트 여과

김 우 향 · 김 충 환*

목포해양대학교 해양시스템공학부 · 한국수자원공사 수자원연구소 상하수도 연구팀
(2002년 8월 5일 접수; 2003년 3월 17일 채택)

Zeolite Filtration for Ammonium Nitrogen Removal in Drinking Water Treatment

Woo-Hang Kim and Chung-Hwan Kim*

(Manuscript received 5 August, 2002; accepted 17 March, 2003)

Faculty of Ocean System Engineering, Mokpo Natural Maritime University, Mokpo 530-729, Korea

*Water supply & Sewerage Research Team, Water Resources Research Institute, Korea Water

Resource Cooperation, Deajeon 305-390, Korea

This study was conducted to evaluate the feasibility of ammonia removal by zeolite adsorption in drinking water treatment. In generally, drinking water treatment process is conducted coagulation/flocculation, sedimentation, sand filtration and disinfection. We tested feasibility with two method, one is powdered zeolite dosing to coagulation tank and the other is to substitute granular zeolite for sand of sand filter. In powdered zeolite test, raw water is used tap water with putting of 2 mg/l of $\text{NH}_4^+\text{-N}$. Filtration of granular zeolite was conducted with 80 cm of effective column high and 120 m/d of flow rate. At above 100 mg/l of zeolite dosage, ammonia concentration was decreased below 0.5 mg/l of $\text{NH}_4^+\text{-N}$ in powdered zeolite test. But, turbidity was increased to 30 NTU by powdered zeolite dosage. That turbidity was scarcely decreased in generally coagulant using condition in drinking water treatment. In granular zeolite test, ammonia was not detected in treated water until 8 days. This result suggest that using of granular zeolite in sand filter could be removal ammonia in winter. But we need regeneration at zeolite filtration for ammonia removal. So, it is to make clear that zeolite regeneration ability was compared KCl with NaCl. The result reveal that KCl was more excellent than NaCl. Optimum regeneration concentration of KCl was revealed 100 mM. Regeneration efficient was not increased at pH range 10~12.5

Key words : Drinking water treatment, Zeolite, Ammonium nitrogen, Regeneration

1. 서 론

하, 폐수에는 암모니아성질소가 많이 존재하고 있으며, 이것은 처리시설을 거쳐서 하천으로 유입되거나 처리장에서 거의 처리가 되지 않고 방류되고 있는 실정이다. 암모니아성질소는 겨울철 수온이 저하하여 질산화가 일어나기 힘들고, 강수량이 부족하여 희석의 효과도 적어, 고농도의 암모니아성질소가 수원지로 유입되고 있다. 우리나라의 먹는 물 기준의

암모니아성질소는 0.5 ppm이나, 실제 겨울철에 유입수의 암모니아성 질소의 농도는 2-3 ppm을 초과하고 있는 곳도 있다¹⁾. 이와 같은 암모니아성 질소는 재래식 정수처리인 응집침전, 모래여과, 소독으로는 처리가 어려우며, 고도처리인 오존이나 활성탄 처리에서도 제거되지 않는 것으로 알려지고 있다. 이러한 암모니아성질소의 제거공정으로는 전염소처리, 생물학적처리, 탈기, 이온교환 등이 있다. 그러나 전염소처리는 염소와 반응한 많은 부산물의 생성으로 인하여 유기염소화합물에 대한 위험성이 상당히 큰 것으로 보고되고 있다. 특히 Trihalomethanes, Haloacetic acids 등은 발암성이나, 변이원성, 염색체이상

Corresponding Author : Woo-Hang Kim, Faculty of Ocean System Engineering, Mokpo Natural Maritime University, Mokpo 530-729, Korea
Phone : +82-061-240-7293
E-mail : whkim@mmu.ac.kr

등 위해한 성분들로 알려지고 있어서 처리에 큰 문제점을 안고 있다^{2~4)}. 또한 생물학적처리는 수온이 높은 여름철에는 처리가 잘 이루어지나 겨울철에는 수온이 낮아 처리의 효율이 떨어지며, 탈기는 pH를 12이상으로 유지시켜야 하므로 현실적으로 정수처리에 어려움이 많이 있다.

그러나 이온교환을 이용한 방법은 유해한 부산물을 생성하지 않으며, 수온에 대한 영향이 거의 없으므로 암모니아성질소의 제거에 유리하다. 특히, 제올라이트는 암모니아성질소에 대한 이온교환 능력이 뛰어나며, 우리나라에 천연으로도 많이 존재하고 있으므로 적용하기 쉽다.

제올라이트를 이용한 연구는 폐수처리나 가정하수에서 암모니아성질소를 제거하는 연구들이 많으며, 특히, 제올라이트에 의한 암모니아성 질소의 제거^{5~9)}, 유기물의 영향¹⁰⁾, 금속의 영향¹¹⁾, 입자 크기의 영향¹²⁾ 등에 관한 연구들이 진행되었다. 그러나 정수처리에서 제올라이트를 이용한 암모니아성 질소의 제거에서 현재 정수처리공정을 이용하면서 암모니아성질소를 제거하는 연구는 거의 진행되어 있지 않다.

그러므로 본 연구에서는 현재 사용되고 있는 기존 정수처리장의 처리공정을 전제로 하여 겨울철에 고농도로 유입되는 암모니아성질소를 제올라이트를 이용하여 제거하는 방법을 평가보고, 또한 제올라이트의 재생에 있어서 재생효율을 증가시키는 방법을 평가하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 실험 재료

실험에 사용한 제올라이트는 분말과 입상을 사용하였으며 실험에 사용한 제올라이트의 물성은 Table 1에 나타내었다. 분말제올라이트는 200 mesh를 사용하여 통과하는 것을 사용하였으며, 응집지의 전에 주입하여 응집지에서 제거하는 하는 방법으로 기존의 정수처리장을 그대로 이용하면서 암모니아의 제거 가능성을 조사하였다.

분말제올라이트를 제거하기 위하여 응집제 PAC를 사용하였으며, pH는 NaOH를 사용하여 변화시켰다.

입상제올라이트는 모래여과의 여재로서 사용하는 방법으로 기존의 정수장에 적용가능성을 연구하였다. 연속식 실험을 위한 장치로는 직경이 2.7 cm이고 길이가 20 cm의 칼럼 4개로 하였으며, 총길이는 80 cm로 하였다. 사용한 제올라이트는 입상으로서 평균 직경이 1.5 mm였다.

파과된 제올라이트를 재생하는 재생제는 NaCl과

KCl을 사용하여, NaOH를 이용하여 pH를 변화시켰다.

Table 1. Characteristics of zeolite used in this experiment

Component	content
Al ₂ O ₃ (%)	11.50
SiO ₂ (%)	72.56
Fe ₂ O ₃ (%)	2.01
CaO (%)	1.62
MgO (%)	0.90
K ₂ O (%)	2.85
Na ₂ O (%)	1.74
Moisture (%)	8.5
*C.E.C(me/100g)	112

*C.E.C. : Cation Exchange Capacity

2.2. 실험 방법

분말제올라이트 실험은 500 ml의 비이커에 제올라이트의 농도를 10~500 mg/l 까지 변화시켜 주입하고 Jar Tester로 5 분간 반응시킨 후 30분간 침전시켜 상등수를 분석하였다. 또한 회분식으로 실험한 결과 침전되지 않은 제올라이트를 침전시키기 위해서 pH를 7에서 11까지 변화시켜 탁도를 측정하였다. 이 때 정수처리에서 일반적으로 사용되는 응집제인 PAC를 10 mg/l를 주입하여 실험하였다.

입상제올라이트 실험은 길이가 20 cm의 칼럼 4개를 직렬로 설치하였으며, 여과속도는 120 m/d로 하였다. 여과상의 총 길이는 80 cm로서 20 cm, 40 cm, 60 cm, 80 cm로 나누어서 시료를 채취하여 분석하였다. 유입수 암모니아성질소의 농도는 2 mg/l로 유지하였다.

그리고 파과된 제올라이트를 사용하여 재생하는 실험은 일반적으로 많이 사용되는 NaCl을 사용하여 재생실험을 하였으며, 다른 재생제인 KCl과 재생능력을 비교하였다. 실험은 0.1 M의 NH₄Cl을 길이가 10cm인 제올라이트의 여과상에 120 m/d의 속도로 1시간 주입하여 흡착시켰으며, 수돗물을 사용하여 칼럼속에 남아있는 암모니아성질소를 제거한 후 재생 실험을 하였다. 또한, 100 mM의 KCl을 사용하여 pH를 10-12.5까지 변화시키면서 재생효율이 증가하는지를 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 분말 제올라이트 실험

분말제올라이트를 사용하여 주입량의 변화에 따른 암모니아성질소의 농도를 Fig. 1에 나타내었다. 분말제올라이트는 응집지의 전에 주입하여 혼화지

를 거쳐 응집침전지에서 제거되는 것을 고려하여 실험을 실시하였다. 실험에 사용된 원수의 암모니아성질소의 농도는 겨울철에 강의 하류에서 1-2 ppm에 달하는 것을 고려하여 2 ppm으로 만들어 실험하였다. 실험은 10 °C와 25 °C에서 실시하였다. 그 결과 분말제올라이트의 농도가 증가하면서 암모니아성질소의 농도는 감소하여 분말제올라이트의 농도가 약 100 ppm에서 암모니아성질소의 농도가 먹는 물 수질기준인 0.5 ppm이하로 감소하였다. 그 이상에서는 계속 감소하여 약 300 ppm에서는 0.2 ppm이하로 감소하였다. 수온의 변화에 변화를 알아본 결과 차이는 거의 없는 것으로 나타났다.

그러나 분말제올라이트의 주입량이 증가함에 따라 탁도가 증가하였으며, 증가된 탁도를 제거하기 위하여 정수처리에서 많이 사용되는 응집제인 PAC를 사용하였다. 분말제올라이트의 농도를 300 mg/l, pH 7로 조정후 PAC의 농도를 30 mg/l까지 증가시킨 결과 탁도는 거의 제거되지 않았다. 그러므로 PAC의 농도를 10 mg/l로 조정한 후, pH를 7에서

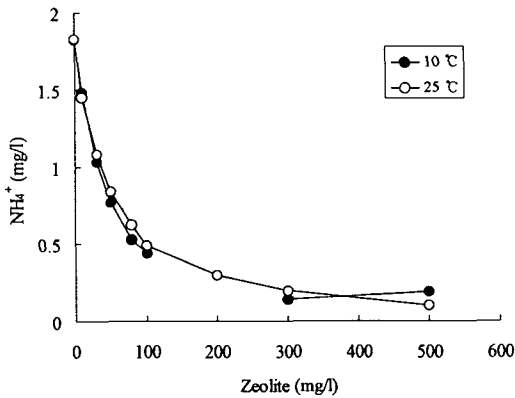


Fig. 1. Concentration profiles of NH₄⁺-N with powdered zeolite dose.

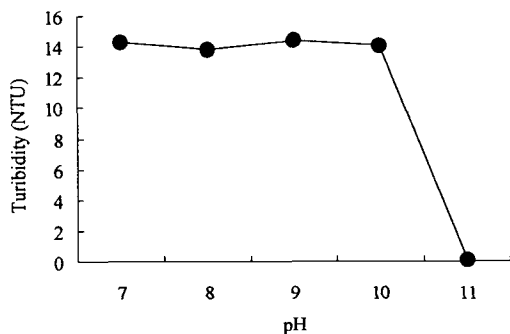


Fig. 2. Variation of turbidity with pH increasing after adding 10 mg/l of polyaluminium chloride.

11까지 변화시킨 결과를 Fig. 2에 나타내었다. pH를 변화시킨 결과 pH 10까지는 높은 탁도를 나타내고 있으며 pH가 11에서 탁도가 완전하게 제거되었다. 위의 결과로부터 분말제올라이트를 사용하여 암모니아성질소를 제거하는 것은 제올라이트에 의해 암모니아성질소도 완벽하게 제거되지 않았으며, 제올라이트 분말에 의해 높은 탁도를 나타내었다. 그러므로 탁도를 낮추기 위해서는 pH 11로 유지하는 것이 필요하였다. 실제 정수처리에서 암모니아성질소를 제거하기 위하여 분말제올라이트를 혼화지에 주입하여 응집침전으로 제거하는 공정은 어려움이 있는 것으로 밝혀졌다.

3.2. 입상제올라이트 실험

다음 실험은 정수처리에서 모래여과상의 여재로서 제올라이트를 사용할 경우를 가상하여 입상 제올라이트를 칼럼에 충전하고 실험을 실시하였다. Fig. 3은 시간에 따른 암모니아성질소의 농도를 측정한 결과를 나타내었다. 이 때의 유속은 모래여과의 유속과 비슷하게 120 m/d로 하였다. 그 결과 20 cm에서는 1일 후에 암모니아성질소가 유출되었으며 2일 후에 파과에 도달하였다. 그리고 40 cm에서는 2일, 60 cm에서는 5일 이후에 암모니아성질소가 유출되었다. 그리고 최종 유출수인 80 cm에서는 약 8일 후에 암모니아성질소가 유출되었다. 그러므로 암모니아성질소가 유출되지 않게 운전을 하기 위해서는 제올라이트의 길이가 80 cm 이고 유속이 120 m/d를 기준으로 8일에 한번씩 재생이 필요한 것으로 나타났다.

3.3. 재생실험

위의 결과는 제올라이트를 모래여과의 여과속도로 운전할 경우 약 1주일에 1회의 재생이 필요한 것으로 나타났다. 약품을 사용한 재생법으로는 NaCl

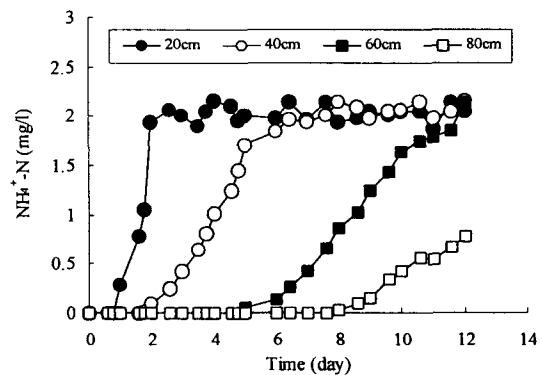


Fig. 3. Variation of filter depth (filtration rate : 120 m/d).

과 KCl을 사용한 중성재생과 NaOH나 Ca(OH)₂를 사용하는 알칼리 재생법이 있다. 정수처리에서는 중성 재생법이 중화를 할 필요가 없으므로 유리하다. 그러므로 NaCl과 KCl을 사용하여 재생효율을 평가하였으며, 중성재생을 사용하면서 알칼리제를 첨가하는 경우 재생효율이 증가하는지를 평가하였다. Fig. 4는 NaCl을 사용하여 암모니아성질소로 포화된 제올라이트를 재생한 결과를 나타내었다. NaCl의 농도는 10 mM, 100 mM, 500 mM을 사용하여 재생효율을 비교한 결과 10 mM에서는 초기 농도가 낮게 유출되는 것으로 보아 재생이 잘 이루어지지 않고 있으나, 100 mM과 500 mM에서는 높은 농도로 유출되어 재생이 잘 이루어지는 것을 알 수 있다. 재생에 있어서는 재생시간 60분에서 10 mM에서는 39 %, 100 mM에서는 46 %, 500 mM에서는 64 %의 재생율을 나타내었다.

NaCl과 다른 재생제로 KCl을 사용하여 재생능력을 비교한 것을 Fig. 5에 나타내었다. NaCl과 KCl의 농도는 각각 100 mM을 사용하였으며 시간의 변화에 따른 암모니아성질소의 재생율을 비교하였다. 재생제 KCl이 NaCl 보다 같은 조건에서 높은 재생율을 나타내고있으며, 60 분 경과후 재생율은 NaCl이 46 %, KCl이 77 %로서 KCl이 30 %이상 높은 재생

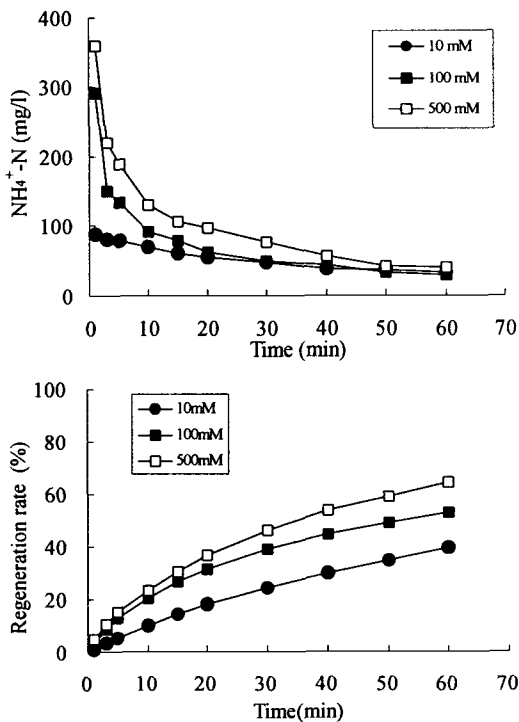


Fig. 4. Elution of NH₄⁺-N from the zeolite by NaCl regeneration.

율을 나타내었다. Ames의 연구에서 밝혀진 제올라이트의 양이온에 대한 선택성은 Cs⁺ > Rb⁺ > K⁺ > NH₄⁺ > Ba²⁺ > Sr²⁺ > Na⁺ > Ca²⁺ > Fe³⁺ > Al³⁺ > Mg²⁺ > Li⁺ 순으로 나타났다¹³⁾. 그러므로 제올라이트에서 K⁺의 선택성이 Na⁺ 보다 높기 때문에 재생율이 증가하는 것을 알 수 있으며, KCl을 사용하여 재생을 실시하면 NaCl 보다 높은 재생율을 얻을 수 있는 것으로 나타났다.

KCl의 농도를 10 mM, 100 mM, 500 mM로 하여 재생효율을 비교한 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 10 mM에서는 초기 농도가 약 80 mg/l로서 재생 시간이 경과함에 따라 큰 변화가 없었다. 그러나 100 mM과 500 mM에서는 초기의 재생 암모니아성질소의 농도가 344mg/l, 387 mg/l로서 높게 재생되고 있는 것을 알 수 있다. 60 분 경과 후 재생율은 10 mM, 100 mM과 500 mM에서 45%, 77 %와 91 %를 나타내었다. 이것은 재생수의 농도에 따라서 재생효율은 다르게 나타나며, 재생제의 농도가 100 mM 이상에서는 높은 재생효율을 나타내는 것을 알 수 있다. 또한 90% 이상의 재생율을 나타내기 위해서는 500 mM에서 120 m/d의 유속으로 1시간 정도의 시간이 필요하다는 것을 나타낸다.

NaOH를 사용하여 pH를 변화시킨 후 재생율을 측정하여 Fig. 7에 나타내었다. pH는 11에서 13까지 변화를 시켰으며, pH 11에서는 거의 재생이 일어나지 않는 것으로 나타났다. pH 12에서는 초기에서 60 분이 경과할 때까지 낮은 농도로 재생이 일어났다. pH 12.5와 13에서는 초기에 높은 농도로 재생이 일어났으며, 시간이 경과하면서 낮게 재생되었다. 재생율은 pH 12, pH 12.5, pH 13에서 각각 36 %, 60 %, 68 %를 나타내었다.

위의 결과에서 강알칼리성으로 유지하는 경우 재생이 이루어지는 것을 알 수 있었다. 瀧澤 智 등에

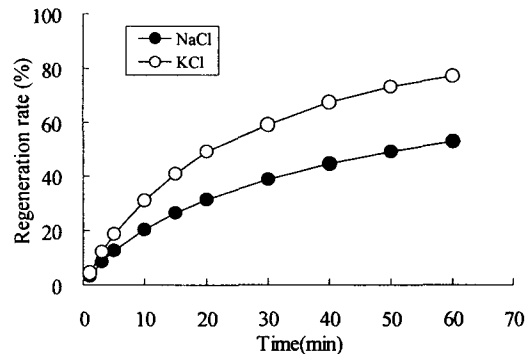


Fig. 5. Comparing of regeneration efficiency between NaCl and KCl.

정수처리에서 암모니아성질소 제거를 위한 제올라이트 여과

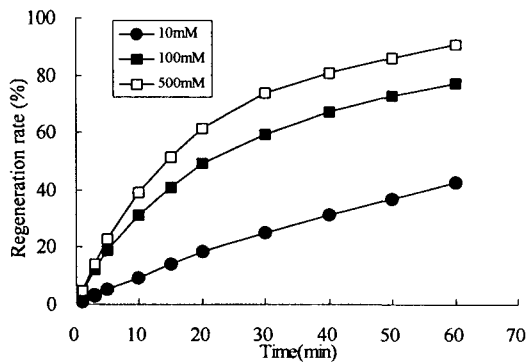
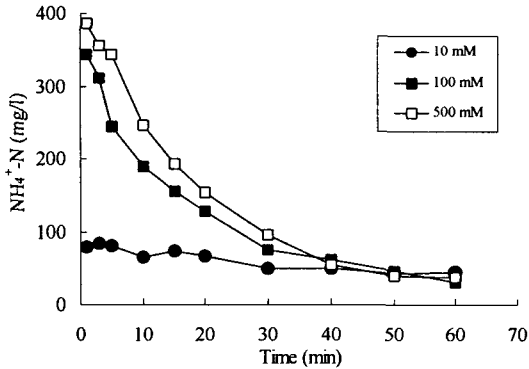


Fig. 6. Elution of $\text{NH}_4^+\text{-N}$ from the zeolite by KCl regeneration.

의하면 pH를 강알칼리로 유지하면서 NaCl을 사용하여 재생하는 경우, 재생율이 증가하는 것으로 나타났다¹⁴⁾. 본 연구에서는 KCl의 경우 강알칼리성에서 재생율이 증가하는지를 평가하였다. KCl의 경우 100 mM에서 pH를 10에서 12.5까지 변화시키면서 재생율이 증가하는지를 평가하였다. 그 결과 pH 10 보다 pH 11 에서 약간의 재생효율이 증가하였으나 pH 11 에서 pH 12.5 사이에서는 거의 차이를 나타내지 않는 것으로 나타났다. 그러므로 KCl을 사용하여 재생하는 경우 pH변화에 따른 재생율은 pH 12.5까지는 거의 변화가 없는 것으로 밝혀졌다.

4. 결 론

겨울철에 고농도로 유입되는 암모니아성질소를 제거하는 방법으로 현재 사용되고 있는 정수처리 방식의 시설을 그대로 이용하는 것을 전제로 하여 제올라이트를 제거 실험을 행하였다. 또한 재생 효율을 증가시키기 위하여 KCl을 일반적으로 많이 사용하는 NaCl과 비교 평가하였다.

그 결과, 혼화지에 분말 제올라이트를 주입하는 것을 가정하여 분말제올라이트를 주입한 결과 약 100 mg/l 이상에서 암모니아성질소의 농도가 0.5

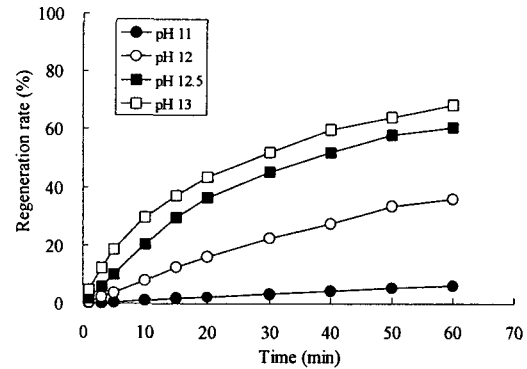


Fig. 7. Elution of $\text{NH}_4^+\text{-N}$ from the zeolite by NaCl generation with pH.

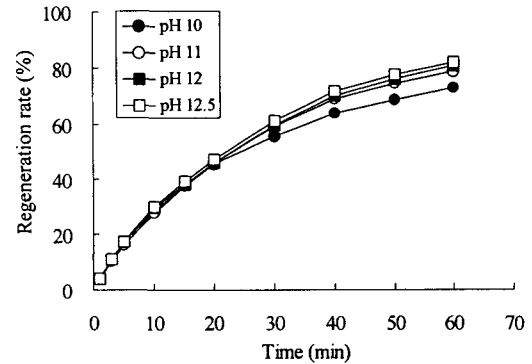


Fig. 8. Elution of $\text{NH}_4^+\text{-N}$ from the zeolite by KCl (100 mM) generation with pH.

mg/l 이하로 낮아졌다. 그러나 분말 제올라이트로 인하여 탁도가 높아져 기존에 사용하고 있는 응집 처리법으로는 거의 제거되지 않았다. 모래여과의 여재로서 제올라이트를 사용하는 것을 가정한 실험에서는 유속을 120 m/d, 여과상의 길이를 80 cm로 하여 처리한 결과 암모니아성질소가 8일까지 유출되지 않았다. 또한 일반적으로 많이 사용되는 재생제 NaCl과 또 다른 재생제인 KCl의 재생능력을 비교한 결과 KCl이 우수한 결과를 나타내었다. 그러나 KCl의 경우 pH를 12.5까지 증가시킨 결과 재생효율은 증가되지 않았다.

참 고 문 헌

- 1) 한국수자원공사, 1998, 금강수도 고도정수처리 적용방안 연구(1,2차년도), 수자원연구소.
- 2) 相澤貴子, 1993, 鹽素處理による消毒復生成物の生成特性, 水環境學會誌, 16(12), 830-835.
- 3) J. M. Symons and K. L. Worley, 1995, An

- advanced oxidation process for DBP control, J. AWWA, 87(11), 66-75.
- 4) 佐藤敦久, 水處理(その新しい展開), 技報堂出版, 1995. 51-56pp.
 - 5) Mercer B. W. and L. Ames, 1970, Ammonia removal from secondary effluents by selective ion exchange, WPCF, 42, 95-107.
 - 6) Koon, J. H. and W. J. Kaufman, 1975, Ammonia removal from Municipal waste waters, WPCF, 47(82), 64-67.
 - 7) 노재성, 홍성수, 강호, 1990, 국산 천연제올라이트에 의한 폐수중의 암모늄이온 제거를 위한 기초 연구 - 온도, pH 및 양이온의 영향, 대한환경공학회, 12(1), 31-38.
 - 8) 남영우, 백현성, 1999, 천연 제올라이트에 의한 상하수의 암모니아성 질소 제거에 관한 연구(III), 한국폐기물학회지, 16(2), 151-156.
 - 9) 남영우, 백현성, 1999, 천연 제올라이트에 의한 상하수의 암모니아성 질소 제거에 관한 연구(IV), 한국폐기물학회지, 16(2), 157-163.
 - 10) 박지훈, 송창수, 정태학, 1998, 제올라이트를 이용한 암모늄 이온교환에 있어서 유기물 간섭효과, 대한환경공학회, 98추계학술대회 논문집, 181-182.
 - 11) 김양, 김덕수, 장세복, 박상윤, 1996, 포항산 천연 제올라이트와 합성 제올라이트에 의한 금속이온의 제거 대한환경공학회지, 18(5), 587-602.
 - 12) 송창수, 김희준, 정태학, 1998, 천연제올라이트의 암모늄이온교환에 미치는 입자 크기 및 온도영향에 관한 연구, 12(3), 75-80.
 - 13) 최재완, 1996, 정수처리에서 제올라이트에 의한 암모니아 제거에 공존 양이온이 미치는 영향, 서울대학교 박사학위논문.
 - 14) 瀧澤 智, 加納 裕士, 桃非清至, 1990, 再生廢水の生物處理を目的としたアンモニア選擇性ゼオライトの再生方法の關する研究(I), 水道協會雜誌, 59(11), 24-37.