

## 정수처리에서 제올라이트 여과를 이용한 암모니아성질소의 제거와 재생

김 우 항 · 이 승 희  
목포해양대학교 해양시스템공학부  
(2004년 2월 5일 접수; 2004년 6월 3일 채택)

## Ammonium Ion Removal and Regeneration for Zeolite Filtration in Drinking Water Treatment

Woo-Hang Kim and Soung-Hee Lee

Faculty of Ocean System Engineering, Mokpo Natural Maritime University, Mokpo 530-729, Korea  
(Manuscript received 5 February, 2004; accepted 3 June, 2004)

As the concentration of ammonium nitrogen could be reached 2~3 mg/L in the winter in the river. It was clear that the excessive concentration of chlorinated organics could be produced with the increase of chlorine addition to remove ammonium nitrogen. In the innovative ammonium nitrogen removal process, zeolite adsorption is very efficient as substitute for rapid sand filtration without other adverse quality change in the water.

This study is conducted to evaluate the feasibility of ammonium nitrogen removal and regeneration by zeolite adsorption in drinking water treatment. Also, the reuse possibility of zeolite is evaluated to change the removal efficiency of ammonium nitrogen through several times of regeneration.

The ammonium nitrogen was not removed in sand filter, but it was almost removed in zeolite filter during 7 days. The sand and zeolite filters have a similar result of turbidity removal. Therefore, zeolite filtration was confirmed the removal of turbidity and ammonium nitrogen as a media. When compared KCl with NaCl as a chemical for zeolite regeneration, it is demonstrated that KCl was more efficient than NaCl in the ability of zeolite regeneration.

The adsorption rate of ammonium nitrogen was almost not decreased in the results of several times of regeneration. It is indicated that both zeolite and regeneration solution were possible to reuse without variation of regeneration rate through this study.

Key Words : Zeolite, Ammonium nitrogen, Regeneration, Sand filtration

### 1. 서 론

강수량이 부족한 겨울철에는 고농도의 암모니아성질소가 수원지로 유입되고 있다. 실제 겨울철 유입수의 암모니아성 질소의 농도는 2~3 ppm을 초과하고 있는 곳도 있다<sup>1)</sup>. 정수처리에서 염소소독의 공정에서 염소의 주입량을 증가시키는 결과를 가져와 소독부산물의 생성량을 증가시키는 문제점을 유발

시킨다. 또한 우리나라에서 주로 사용되는 고도처리인 오존이나 활성탄 처리에서도 제거되지 않는 것으로 알려지고 있다. 이러한 암모니아성질소의 제거 공정으로는 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 등 위해한 성분들로 알려지고 있어서 처리에 큰 문제점을 안고 있다<sup>2,3)</sup>. 또한 생물학적처리는 질산화와 탈질 공정을 이용하여 처리를 하고 있으나 저농도에서 처리가 어려우며, 특

Corresponding Author : Woo-Hang Kim, Faculty of Ocean System Engineering, Mokpo Natural Maritime University, Mokpo 530-729, Korea  
Phone : +82-61-240-7293  
E-mail : whkim@mail.mmu.ac.kr

히 수온이 낮은 겨울철에는 처리가 거의 불가능하다. 탈기는 pH를 높여서 암모늄이온을 암모니아가스로 변화시켜 날려보내는 것으로 처리 후 다시 pH를 조절하여야 하는 어려움이 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 용이하다.

제올라이트를 이용한 연구는 폐수처리나 가정하수에서 암모니아성질소를 제거하는 연구들이 많으며, 특히, 제올라이트에 의한 암모니아성 질소의 제거<sup>4~6)</sup>, 유기물의 영향<sup>7)</sup>, 양이온의 영향<sup>8,9)</sup>, 입자 크기의 영향<sup>10)</sup> 등에 관한 연구들이 진행되었다. 이러한 단편적인 연구들은 많이 진행되었으나 현재의 정수처리장 적용방법에 대해서는 연구들이 많지 않다. 현재의 정수처리 공정을 그대로 이용하면서 암모니아성질소를 제거하는 것은 경제적인 측면과 수질의 안정성 문제에서 매우 유익하다고 할 수 있다.

그러므로 본 연구에서는 현재 사용되고 있는 기존 정수처리장의 처리공정에서 모래여과를 제올라이트여과로 전환하여 사용하는 경우 현재의 모래여과의 역할에 암모니아성질소의 제거를 동시에 달성할 수 있는지를 평가하고 반복재생에 따른 제올라이트의 암모니아성질소의 제거능과 재생효율의 변화를 평가하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 모래와 제올라이트 비교 실험

본 연구에서는 모래여과상과 제올라이트여과상을 제작하였으며 Fig. 1에 나타내었다. 직경이 5.9cm인 칼럼에 모래와 제올라이트를 70 cm 충전하였으며, 여과 속도는 급속여과속도를 고려하여 10.4 cm/min (150 m/d)로 하였다. 여재로 사용한 모래와 제올라이트는 유효경 0.45 mm, 균등계수 1.7인 것을 사용하였다. 유입수는 NH<sub>4</sub>Cl과 수돗물을 사용하여 암모니아성 질소를 약 2 mg/l로 조절하였다. 또한 탁도는 카울린을 사용하였으며, 실제 모래여과에 유입되는 탁도보다 높은 농도인 18NTU로 실험하였다.

### 2.2. 재생제의 비교

재생제의 재생능력을 비교하기 위하여 NaCl과 KCl을 사용하였다. 암모니아성 질소원으로는 NH<sub>4</sub>Cl을 사용하여 100 mM로 조절하여 제올라이트에 유입시켰다. 재생용 제올라이트 여과상은 직경이 2.7 cm 이고 유효길이가 10 cm인 것을 사용하였다. 재생제의 비교실험은 100 mM의 암모니아성질소를

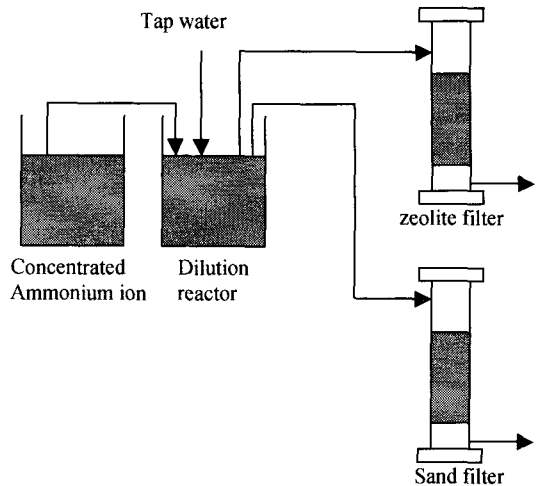


Fig. 1. Experiment scheme for zeolite and sand filtrations.

8.3 cm/min의 속도로 1시간 주입하여 흡착시켰으며, 수돗물을 사용하여 칼럼속에 남아있는 암모니아성 질소를 제거한 후 100 mM의 KCl과 NaCl을 사용하여 재생시켰다. 또한, KCl 재생제의 농도에 따른 재생효율을 비교하기 위하여 10 mM, 100 mM, 500 mM을 사용하였으며 재생방법은 위에 설명한 방법과 같다.

### 2.3. 반복 재생실험

반복 재생실험은 흡착시간을 단축하기 위하여 고농도의 암모니아성질소(NH<sub>4</sub>-N 2000ppm) 20 L를 주입하여 빠른 시간 내 평형에 도달하도록 하였다. 주입 후 제올라이트의 여과상의 사이에 존재하는 제올라이트를 제거하기 위하여 5 L의 수돗물을 사용하여 충분히 세척하였다. 그리고 흡착된 암모니아성질소를 100 mM의 KCl 20 L를 사용하여 탈착시켜 재생하였다.

또한 재생 후 재생수에 포함된 암모니아성질소는 NaOH를 사용하여 pH 12로 조정 후, 2시간 탈기시켜 암모니아를 제거하였다. 암모니아성질소가 제거된 재생용액은 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 사용하여 pH 7로 조정하고 다시 100 mM KCl을 주입하여 재생수로 반복 사용하였다. 위의 실험을 6회 반복하였다.

### 2.4. 분석방법

탁도는 탁도계(HACH Pocket Turbidimeter 52600-00)로 측정하였고, pH는 pH ORION model 250A를 사용하여 측정하였다. 암모니아성 질소의 농도는 공정시험법에 의한 흡광도법(인도페놀법)으로 측정하였다. 실험에 사용된 제올라이트의 물성을 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Characteristics of zeolite used in this experiment

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

\*C.E.C. : Cation Exchange Capacity

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 제올라이트와 모래여과의 비교

겨울철 암모니아성질소가 유입되는 경우를 가정하여 제올라이트와 모래여과의 처리수에서 암모니아성질소의 농도를 Fig. 2에 나타내었다. 유입수 암모니아성질소의 평균 농도는 약 2 mg/l였으며, 여과의 속도는 급속모래여과의 여과속도와 비슷하게 10.4 cm/min로 유지하였다. 모래여과수에서 암모니아성질소는 전혀 제거되지 않고 있으나 제올라이트 여과에서는 7일 동안 거의 유출되지 않고 있다. 그러나 8일부터는 약 0.4 mg/l로 조금씩 유출되고 있는 것으로 나타났다. 그러므로 위와 같은 조건에서 제올라이트여과를 실시할 때 약 1주일에 한번 정도의 재생이 필요하다고 할 수 있다.

급속여과에서 모래여과의 역할은 일반적으로 응집침전 후 제거되지 않은 탁도 성분을 제거하는 것이 목적이므로 제올라이트여과와 비교하여 탁도의 제거율이 변화가 없는지를 조사하였다. 양 여과 공정에서 처리수의 탁도 제거율을 Fig. 3에 나타내었다.

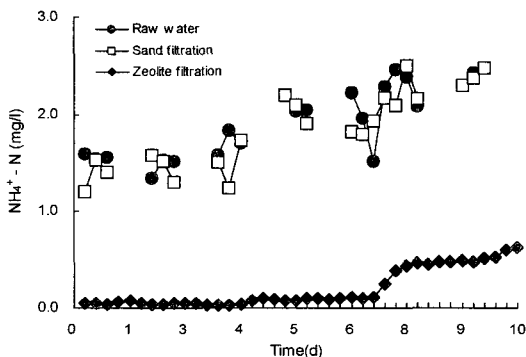


Fig. 2. Ammonium nitrogen at zeolite and sand filtrations.

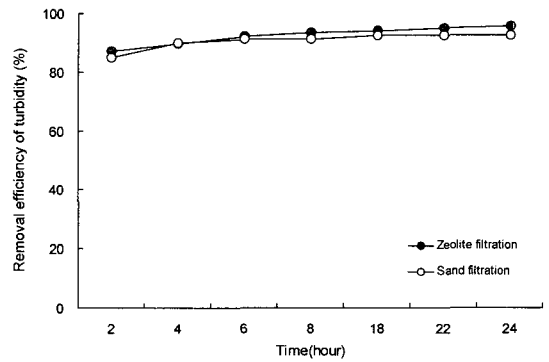


Fig. 3. Removal efficiency of turbidity at zeolite and sand filtrations.

제올라이트와 모래여과에서 거의 비슷한 탁도의 제거율을 나타내고 있다. 초기에는 약 85 %의 제거율을 나타내었으나 시간이 경과하면서 약 6시간 이후에는 90 %이상의 제거율을 나타내었다. 그러므로 제올라이트를 모래여과의 여재 대신 사용하는 경우 탁도의 제거에서도 모래여과의 역할을 할 수 있는 것으로 나타났다.

#### 3.2. 재생제의 비교

NaCl과 다른 재생제로 KCl을 사용하여 재생능력을 비교한 것을 Fig. 4에 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 재생율을 나타내었다. 그러므로 제올라이트에서 K<sup>+</sup>의 선택성이 Na<sup>+</sup> 보다 높기 때문에 재생율이 증가하는 것을 알 수 있으며, KCl을 사용하여 재생을 실시하면 NaCl 보다 높은 재생율을 얻을 수 있는 것으로 나타났다.

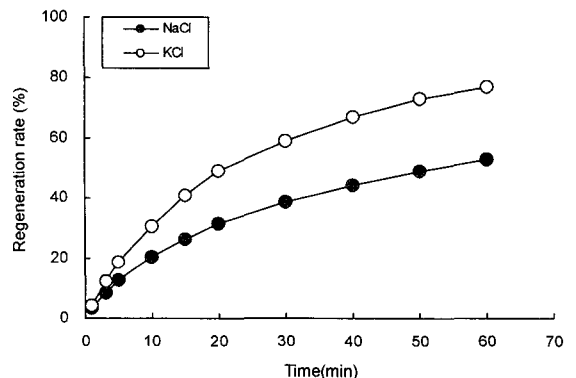


Fig. 4. Comparison of regeneration rate at the KCl and NaCl solution.

KCl의 농도를 10 mM, 100 mM, 500 mM로 하여 재생효율을 비교한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 10 mM에서는 탈착 암모니아성질소의 초기농도가 약 80 mg/l로서 재생 시간이 경과함에 따라 큰 변화가 없었다. 그러나 100 mM과 500 mM에서는 초기의 재생 암모니아성질소의 농도가 344 mg/l, 387 mg/l로서 높게 재생되고 있는 것을 알 수 있다.

### 3.3. 재생에 따른 암모니아성질소의 제거능과 재생효율의 변화

암모니아성질소로 포화되어있는 제올라이트를 화학적으로 재생시킬 때 반복 재생에 따른 암모니아성질소의 제거능이 감소하는 경우 제올라이트를 교체하여야 한다. 그러므로 암모니아성질소를 제올라이트에 흡착시킨 후 재생을 반복하면서 암모니아성질소의 제거능 변화를 알아보았다. 재생제는 KCl을 사용하였으며, 실험은 단시간 내에 제올라이트 컬럼을 포화시켜 재생실험하기 위해 2000 ppm의 고농도의 암모니아성질소 용액을 사용하였다.

Fig. 6은 반복 재생에 따른 암모니아성질소의 제거율을 나타내고 있다. 1회 재생 후 제거되는 암모

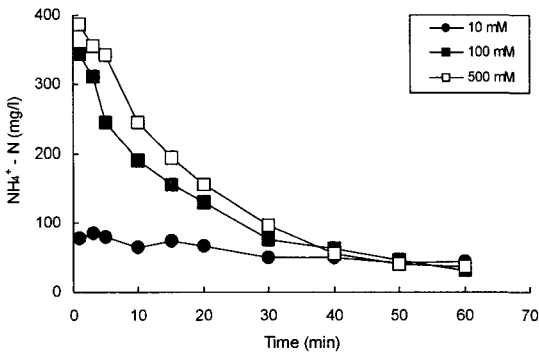


Fig. 5. Elution of NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N from the zeolite by KCl regeneration.

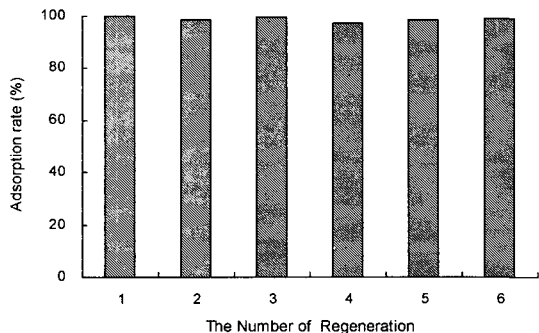


Fig. 6. Variation of adsorption rate with repeated regeneration.

니아성질소량을 기준으로 6회까지 반복 재생하여 제거비율을 상대적으로 나타내었다. 재생을 반복하면서 암모니아성질소의 제거율은 거의 변화가 없는 것으로 나타났다. 그러므로 반복 재생하는 경우 암모니아성질소의 제거율이 감소하지 않으므로 제올라이트를 교환하지 않고 사용이 가능하다고 할 수 있다. 암모니아성질소가 흡착된 제올라이트를 재생하는 경우 높은 농도의 암모니아성질소가 재생수에 존재하게 된다. 경우에 따라서는 재생수를 처리없이 하수도에 버리는 경우도 있으나 우리나라의 하수처리장에서 질소의 제거가 거의 이루어지지 않고 있는 실정에서는 다시 하천으로 방류되는 악순환이 반복된다. 그러므로 재생수에 포함된 암모니아성질소를 탈기를 사용하여 제거하고 다시 재생제를 주입하여 사용하는 경우 재생효율을 평가하였다. 재생제는 KCl을 사용하였으며 반복사용하는 경우 염소이온의 증가로 인하여 재생효율이 감소하는지를 알아보는 것이다. 재생수에 고농도의 암모니아성질소를 탈기시키고 재생제를 주입한 후 탈착율의 변화를 Fig. 7에 나타내었다. 평균 탈착율은 96 %이었으며 재생이 반복되어도 탈착율의 감소는 일어나지 않았다. 그러므로 재생수를 반복 사용하는 경우에도 암모니아성질소의 탈착율이 저하하지 않으므로 재생수를 처분하지 않고 재사용하는 것이 가능한 것으로 나타났다. 재생수에서 평균 탈착율이 100 %보다 약간 낮은 것은 재생수를 흘려보내 재생한 후 세척과정에서 약간의 암모니아성질소가 유실된 것으로 추정된다.

### 4. 결론

겨울철에 고농도로 유입되는 암모니아성 질소를 제거하는 방법으로 현재 사용하는 급속모래여과방식의 시설을 그대로 사용하면서 여재를 제올라이트로 교환하여 암모니아성질소와 탁도의 제거능력을

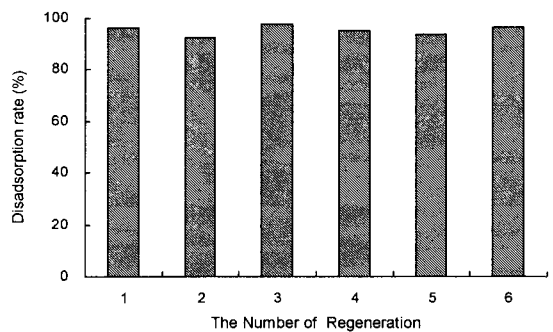


Fig. 7. Variation of disadsorption rate with repeated regeneration.

평가하였다. 또한 재생제의 재생효율을 비교평가와 더불어 반복재생에 따른 제올라이트의 흡착능의 변화와 재생수의 재생효율 변화를 측정하여 평가한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 모래와 제올라이트의 암모니아성질소 제거효율 비교 실험에서는 제올라이트 여과의 경우 약 160 시간까지는 거의 완벽하게 제거되었으며, 모래 여과에서는 전혀 제거되지 않았다. 제올라이트 여과에서 탁도는 모래여과와 거의 같은 제거효율을 나타내었다.
- 2) 재생제 KCl을 사용한 결과 NaCl보다 60분 경과 후 재생율이 30% 이상 좋은 결과를 나타내었으며, KCl의 농도를 변화시킨 결과 100 mM에서 좋은 효율을 나타내었다.
- 3) 반복재생에 따른 암모니아성질소의 제거효율은 거의 변화가 없는 것으로 나타났으며, 또한 재생수의 반복사용에 따른 재생효율의 변화도 거의 없는 것으로 나타났다. 그러므로 겨울철에 한시적으로 유입되는 암모니아성질소를 제거하기 위해 제올라이트여과를 사용하는 경우 제올라이트와 재생수는 교체 없이 사용이 가능한 것으로 나타났다.

### 참 고 문 헌

- 1) 한국수자원공사, 1998, 금강수도 고도정수처리 적용방안 연구(1,2차년도), 수자원연구소.
- 2) 相澤貴子, 1993, 塩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) Symons, J. M. and K. L. Worley, 1995, An advanced oxidation process for DBP control, J. AWWA, 87(11), 66-75.
- 4) Koon, J. H. and W. J. Kaufman, 1975, Ammonia removal from Municipal waste waters, WPCF, 47(82), 64-67.
- 5) 노재성, 홍성수, 강호, 1990, 국산 천연제올라이트에 의한 폐수중의 암모늄이온 제거를 위한 기초연구 - 온도, pH 및 양이온의 영향, 대한환경공학회지, 12(1), 31-38.
- 6) 남영우, 백현성, 1999, 천연 제올라이트에 의한 상하수의 암모니아성 질소 제거에 관한 연구 (III), 한국폐기물학회지, 16(2), 151-156.
- 7) 박지훈, 송창수, 정태학, 1998, 제올라이트를 이용한 암모늄 이온교환에 있어서 유기물 간섭효과, 대한환경공학회 98추계학술대회 논문집, 181-182pp.
- 8) 최재완, 1996, 정수처리에서 제올라이트에 의한 암모니아 제거에 공존 양이온이 미치는 영향, 서울대학교 대학원 박사학위논문, 12-17pp.
- 9) 김양, 김덕수, 장세복, 박상윤, 1996, 포항산 천연 제올라이트와 합성 제올라이트에 의한 금속이온의 제거, 대한환경공학회지, 18(5), 587-602.
- 10) 송창수, 김희준, 정태학, 1998, 천연제올라이트의 암모늄이온교환에 미치는 입자 크기 및 온도영향에 관한 연구, 대한상하수도학회지, 12(3), 75-80.