Journal of Korean Society on Water Quality, Vol. 25, No. 5, pp.750-757 (2009)

천연 제올라이트와 제올라이트 담체를 이용한 NH_4^+-N 이온교환 특성 평가

이광현† · 박민석 · 주현종

경기대학교 환경에너지시스템공학과

Evaluation of NH_4^+-N Ion Exchange Property using Natural Zeolite and Zeolite Carrier

Kwang Hyun Lee† · Min Suk Park · Hyun Jong Joo

Department of Environmental Energy System Engineering, Kyonggi University

(Received 18 June 2009, Revised 28 July 2009, Accepted 12 August 2009)

Abstract

The ammonium ion exchange characteristics of natural zeolite were investigated to remove NH_4^+-N. The effect of water temperature, particle size and competitive cation on the exchange capacity was examined. Ammonium ion exchange capacity tended to decrease when the temperature increased from 25°C to 40°C. Exchange capacity was increased according to the particle size of natural zeolite comes to be small. Batch isotherm experiments were conducted for measuring ammonium ion exchange capacity. The ion exchange capacity was well described either by the Langmuir isotherm model or by the Freundlich isotherm model. The ammonium ion exchange capacity (q_m) of zeolite carrier can be calculated 11.744 mg-NH_4^+/g-carrier. The ion exchange capacity of manufactured zeolite carrier was showed a similar tendency as ion exchange capacity of powder-sized natural zeolite. Therefore, zeolite carrier can be used for increasing of nitrogen removal efficiency in the wastewater treatment plants.

keywords : Freundlich isotherm model, Ion exchange, Langmuir isotherm model, Natural zeolite, Zeolite carrier

1. 서 론

급격한 산업의 발달과 도시화에 따른 인구집중 현상으로 인하여 도시하수와 산업폐수 배출량이 급격히 증가하였으며, 부적절한 처리 후 방류된 오염물질이 하천이나 호소로 무분별하게 유입됨에 따라 부영양화 현상이 야기되어 수질오염이 더욱 가속화되고 있다(Andrews, 1997; Burdick et al., 1982). 특히 질소 및 인 성분은 생물체의 성장 및 대사에 필수 영양소이지만 부영양화의 원인물질이기도 하다(고광백 등, 2007).

부영양화 현상을 근본적으로 해결하기 위해서는 오염물질을 배출하는 배출원에서의 질소와 인이 수계로 유입되는 것을 차단해야 하지만 현실적으로 어려움이 있다.

현재 암모니아성 질소의 제거 방법에는 일반적으로 암모니아 스트리핑에 의한 물리적 방법과 질산화-탈질의 미생물을 이용한 생물학적 방법, 이온교환 등에 의한 화학적 방법등이 있으며(고광백 등, 2007), 하수 및 오수처리에 있어서 질소제거는 대부분 생물학적인 방법을 사용하고 있다. 그러나 하수의 경우 낮은 C/N비 문제와 겨울철 낮은 수온에 의해서 질소를 제거하는데 어려움을 겪고 있으며, 특히 C/N비가 매우 낮아 유기물이 상대적으로 부족하여 탈질반응이 잘 일어나지 않는 경향을 보이게 되므로(Gayle et al., 1989), 방류수의 T-N 농도를 감소시키는데 한계가 있다. 이러한 문제점들을 극복하기 위해서는 기존 하수처리장을 영양염류 처리를 위한 시설로 개선이 필요하며(안윤희 등, 2007), 기존 시설을 최대한 활용할 수 있는 공정 또는 시스템 개발이 절실히 요구된다.

이온교환에 의한 처리방법은 기후조건에 영향을 받지 않고 일정한 처리효율을 유지할 수 있으며, 수중의 NH_4^+ 이온을 곧바로 제거할 수 있기 때문에 C/N비가 낮아서 질소제거에 어려움을 겪고 있는 처리장에 적용이 가능할 것이다. 이러한 장점을 가지고 있는 제올라이트를 이용하여 NH_4^+-N 제거를 위한 제올라이트 이온교환 특성 평가를 수행하였다.

본 연구에서는 생활하수 중에 포함되어 있는 NH_4^+ 이온을 제거하기 위하여 천연 제올라이트에 의한 암모니아성 질소의 제거 효율을 평가하고, 제올라이트 담체 제작을 위해 입자크기에 따른 이온교환 능력 평가 및 회분식 실험, 등온이온교환 실험 등을 실시하여, 최적의 제올라이트 담체 제작을 위한 인자들을 도출하였다. 또한 기존 천연 제올라이트와 제작된 담체의 암모니아성 질소 제거효율을 비교하여 실제 처리장의 적용 가능성에 대해 검토하였다.

2. 연구방법

2.1. 실험장치

본 연구에서 사용된 제올라이트는 경북 구룡포에서 산출된 것으로서 제올라이트를 구성하고 있는 광물상의 화학구

† To whom correspondence should be addressed.
kwang0513@hanmail.net

조를 알아보기 위하여, X-선 성질을 이용하여 고체의 구조를 밝히고 입자 크기를 계산해 낼 수 있는 X-Ray Diffractometer(XRD)를 실시하였다. 또한 제올라이트의 구조 특성 및 거대 기공의 형태를 알아보고자 주사 전자 현미경(Scanning Electron Microscope, SEM)을 이용하였다. 제올라이트의 이온교환속도를 평가하기 위하여 회분식 실험을 실시하였으며, 각 시료별로 동일한 조건에서 실험을 하기 위하여 0~260 rpm까지 조정이 가능한 디지털 Jar-tester를 사용하여 일정하게 교반하였다. 또한 일정시간 간격으로 채수된 시료의 암모늄이온 농도를 측정하기 위하여 Spectrophotometer(UV 425 nm)를 사용하였다.

제올라이트의 암모늄이온에 대한 이온교환 용량을 측정하기 위하여 등온이온교환 실험을 실시하였으며, 실험의 등온 조건을 만족시키기 위하여 항온 조절이 가능한 Shaking incubator에서 교반을 실시하였다. 온도는 실험조건에 맞춰 항온을 유지 하였으며, 진탕은 분당 40~50번의 횟수로 48시간 동안 교반하였다. 교반 후 상등수를 채수한 다음 filter에 여과하여 NH_4^+-N 농도를 측정하였다.

본 연구에서 제올라이트 담체를 제조하기 위하여 천연 제올라이트를 파쇄와 분류 작업을 통하여 일정한 크기의 제올라이트 분말을 만들었다. 일반적인 믹서기를 이용하여 제올라이트를 파쇄하였으며, 입도 분석을 위해 Testing sieve를 사용하여 제올라이트 입자를 분류하였다. 유기 및 무기바인더와 분말 형태의 제올라이트를 일정한 비율로 혼합하여 반죽을 실시하고, 제올라이트 담체 형상을 만들기 위해 유압 Presser를 사용하여 압축하였다. 압축된 제올라이트 담체는 하루 정도 자연건조를 시킨 후 Microwave에서 소성을 실시하였다.

2.2. 실험방법

2.2.1. X-선 회절분석 및 SEM 분석

담체를 구성하고 있는 광물상의 화학구조를 알아보기 위하여 X-ray Diffractometer(이하 XRD)를 이용하였다. XRD 분석은 X-선의 성질을 이용하여 고체의 구조를 밝히고 입자 크기를 계산해 낼 수 있는 분석 방법이다. 특히 이 분석 장치는 분말은 물론 박막에서의 고온측정이 가능하여 실시간으로 온도를 변화시키고 결정의 구조를 분석할 수 있으며, X'Celerator라는 고속 검출기를 이용하여 측정하였다.

담체의 구조 특성 및 거대 기공의 형태를 알아보기 위하여 Scanning Electron Microscope(SEM)을 이용하였다. SEM은 전자선 Electron beam을 표본의 표면에 주사하여 전자선이 한 곳에 집중되면 일차전자만 굴절되고 표면에서 발생된 이차전자를 수집하기 때문에 시료 표면에서 발생하는 다양한 신호를 검출하여 물질의 형태 및 구조 등의 정보를 얻을 수 있는 분석기기이다. 반응하는 이차원자 에너지는 약 30eV로 극히 낮기 때문에 주로 시료표면 가까운 부분(10 nm 심도내)에서 발생하므로, 시료 표면의 정보를 얻을 수 있는 것이다. 광학 현미경과 비교해 특히 깊은 초점 심도를 얻을 수 있으므로 요철이 심한 시료라도 전체적으로 명료한 상을 얻을 수 있는 것이 특징이다.

2.2.2. 제올라이트 입경 및 투입량에 따른 NH_4^+이온 교환속도 실험

제올라이트 담체 제작을 위한 최적의 흡착능력을 나타내는 입자 크기를 결정하고, 천연 제올라이트의 암모늄이온의 이온 교환속도(Kinetic)를 평가하기 위하여 회분식 실험을 실시하였으며 Table 1에 회분식 실험 조건을 나타내었다.

회분식 실험을 수행하기 앞서 천연 제올라이트를 파쇄하여 ASTM 표준체 No. 8, No. 16, No. 28, No. 35, No. 150, No. 200으로 채분류를 실시하여, 천연 제올라이트 원재료 크기에 가까운 ASTM No. 8부터 분말 크기의 ASTM No. 200까지 다양한 입경별 제올라이트의 이온교환속도를 평가하였다. 회분식 실험에 NH_4^+ 50 mg/L인 합성폐수를 조제하여 사용하였으며, 합성폐수 1 L를 각각 비이커에 넣고, 다른 크기의 천연제올라이트를 일정한 무게로 투입하였다.

교반은 실온(17.5~19°C)의 조건하에서 실시하였으며, Jar-tester를 사용하여 150 rpm의 속도로 동일하게 교반하였다. 총 48시간 동안 일정한 시간 간격으로 채수를 하였으며, 일정한 양의 상등수를 채수하여 NH_4^+-N 농도를 측정하였다. 그리고, 천연 제올라이트의 제올라이트 투입량에 따른 NH_4^+ 이온교환 특성을 파악하기 위한 회분식 실험을 실시하였다. 제올라이트 분체 무게를 각각 1 g, 2 g, 3 g, 4 g, 5 g, 6 g으로 측정하여 NH_4^+ 농도가 50 mg/L인 합성폐수 1 L에 각각 투입하였으며, 1 g, 2 g, 3 g, 8 g, 10 g, 12 g을 측정하여 NH_4^+ 농도가 100 mg/L인 합성폐수 1 L에 각각 투입하여 실험을 실시하였다.

또한 실험 조건을 동일하게 유지하기 위하여 Jar-Tester를 이용하여 일정하게 교반(150 rpm)하였으며, 일정 시간 간격으로 교반중인 합성폐수의 상등수를 10 mL씩 채수하여 NH_4^+-N 농도를 측정하였다.

2.2.3. 온도변화에 따른 제올라이트의 NH_4+이온 등온흡착 실험

제올라이트의 NH_4^+이온 교환에 있어 온도가 미치는 영향을 알아보기 위하여 등온흡착 실험을 수행하였다. 온도 변화에 따른 등온흡착 실험을 하기 위하여 먼저 50 mg/L의 암모늄이온 합성폐수가 담긴 100 mL 삼각 플라스크에 각

Table 1. Experimental condition of NH_4^+ ion kinetic test

Items	Units	Values
Initial concentration	mg/L NH_3-N	50
Amount of zeolite weight	g	10
Zeolite size	ASTM Standard	No 8, 16, 28, 35, 150, 200
Mixer rate	rpm	150
Experimental time	hr	48

각 천연 제올라이트 1 g, 2 g, 3 g, 4 g, 5 g, 6 g을 투입하고 온도별(5°C, 10°C, 25°C, 40°C)로 실시하였다. 온도조절과 교반은 Shaking incubator를 사용하여 온도 조건별로 항온 상태를 유지하고, 일정한 조건으로 교반하였으며(교반속도 150 rpm), 12시간이 지난 후 NH_4^+-N 농도를 측정하였다.

2.2.4. 공존 양이온에 따른 제올라이트의 NH_4^+이온 교환 속도 실험

제올라이트가 수중의 NH_4^+을 이온교환 하는데 있어 공존 양이온이 미치는 영향을 알아보기 위하여 회분식 실험을 실시하였다. 5% NaCl 용액으로 전처리 후 증류수로 5회 이상 세척하여 표면의 미분들과 불순물을 제거한 제올라이트를 각각 10 g씩을 준비하고, NaCl, KCl, $CaCl_2$를 사용하여 공존 양이온의 농도를 조절하였다. Table 2에 나타난 바와 같이 공존 양이온(Na^+, K^+, Ca^{2+})의 조합비율에 따른 용액을 1 L씩 제조하여, 2용질 및 4용질 상태의 다양한 공존 양이온 조건 하에서 NH_4^+이온 교환 속도를 관찰하였다. 실험은 Jar-Tester를 통해서 수행되었으며, 온도는 21~23°C, 교반속도는 150 rpm에서 실시하였고, 12시간동안 일정 시간 간격으로 샘플을 채수하여 분석하였다.

2.2.5. 제올라이트 담체 제작 방법 및 특성 파악 실험

제올라이트 담체를 제작하기 위하여 깨끗하게 세척된 천연 제올라이트를 파쇄한 후 Sieve를 통해 ASTM No. 200 크기의 제올라이트를 선별하였다. Zeolite powder(ASTM No. 200 크기)를 담체화하기 위한 바인더로서 Methyl cellulose (2% solution in water)를 사용하였다. 바인더와 혼합된 제올라이트 반죽을 지름 0.7 cm, 1.5 cm의 원기둥형 담체가 성형되도록 압축틀에 넣고 압축기로 압력(3,000 psi)을 각각 5분과 10분 동안 가하였다. 압축시 충진물이 압축되면서 압력게이지가 떨어지는데 이때 압축기의 지렛대를 사용하여 3,000 psi의 압력을 일정하게 유지하였다. 압축 후 성형된 제올라이트 담체를 자연 건조시킨 후 Microwave를 이용하여 50~60초간 건조하였으며, 건조된 담체를 데시게이터(Desiccator)에서 약 24시간 이상 자연 건조하였다.

제작된 담체의 표면적(Surface area) 및 기공 부피(Pore volume), 기공분포특성을 파악하기 위하여 Brunauer-Emmett-Teller(BET)분석을 실시하였다. 담체의 비표면적(Specific surface area)과 기공 크기 분포(Pore size distribution) 측정을 위해 Micromeritics Co.의 ASAP 2010C를 사용하였으며 BET식을 이용하여 비표면적을 구하였다. 기공 크기 분포는 Kelvin식을 통해 유체의 Meniscus의 평균반경과 상대압력에서의 흡착층 두께를 이용하여 기공 크기를 계산하는 방법인 Barrett-Joyer-Hanlenda(BJH)법에 의하여 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 천연 제올라이트의 특성(X-선 회절 분석 및 SEM 분석)

본 실험에 사용된 천연 제올라이트의 결정을 알아보기 위해 SEM 및 X-선 회절분석(XRD)을 실시하였고 Fig. 1 및 Fig. 2와 같은 결과를 얻었다. 또한 XRD 분석을 통해 얻

Table 2. Values of various co-existing cation concentrations at each set

Items	1 set		2 set		3 set		4 set			
Cation	NH_4^+	Na^+	NH_4^+	K^+	NH_4^+	Ca^{2+}	NH_4^+	Na^+	K^+	Ca^{2+}
Concentration (mg/L)	50	0	50	0	50	0	50	0	0	0
		25		25		25		50	25	25
		50		50		50		25	50	25
		100		100		100		25	25	50

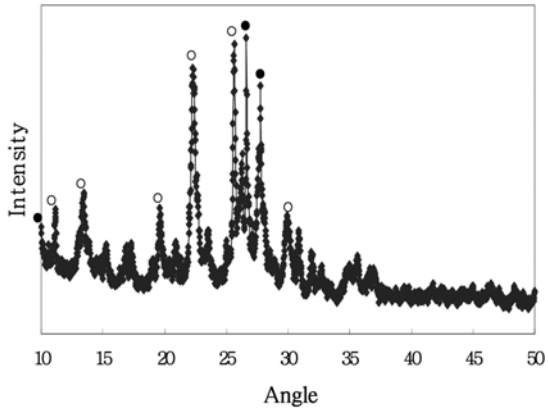


Fig. 1. XRD patterns of natural zeolite.
(○: clinoptilolite major patterns, ●: mordenite major patterns)

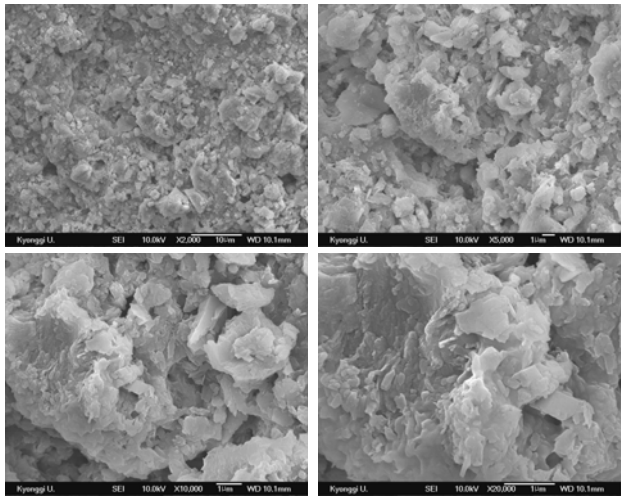


Fig. 2. SEM patterns of natural zeolite.

은 선택 시료의 주 피크 값이 11.15°, 13.47°, 19.62°, 22.33°, 25.64°, 29.98°과 같이 나타났으며, 이러한 결과를 Clinoptilolite 결정 구조와 비교 분석한 결과 신뢰도 있는 유사성을 나타내었다. 따라서 본 연구에 사용된 천연 제올라이트는 양이온 교환능력이 뛰어난 것으로 알려진 Clinoptilolite를 주성분으로 하고 있음을 알 수 있었으며, 추가적으로 발생하는 다른 피크 특성은 mordenite(10.01°, 26.62°, 27.76°) 결정의 구조 특성을 보여주고 있는 것으로 나타났다. 일반적으로 국내 생산 제올라이트의 대부분은 Clinoptilolite 구조를 가지고 있는 것으로 보고되고 있으며(노진환, 1989), 결정 구조상으로 본 실험에 사용된 제올라이트는 Clinoptilolite임을 알 수 있었다.

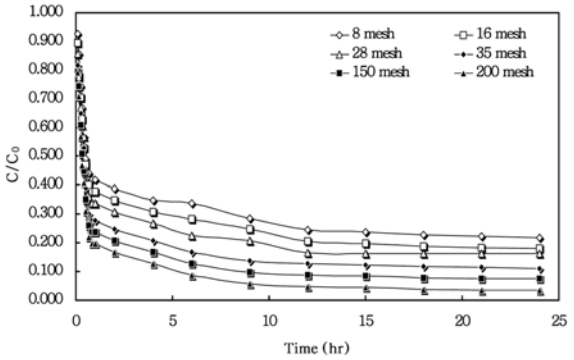
3.2. 천연 제올라이트 입자 크기 및 투입량에 따른 NH_4^+이온의 이온교환 특성

천연 제올라이트 입자 크기에 따른 NH_4^+이온의 이온교환 특성을 파악하기 위하여 채분류를 통해서 분류된 각각의 제올라이트에 대하여 회분식 실험을 실시하였으며, 실험 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 입자 크기가 분말 형태에 가까운 ASTM No. 200의 이온교환 속도가 ASTM No. 8에 비해 매우 향상되는 것을 확인할 수 있었다.

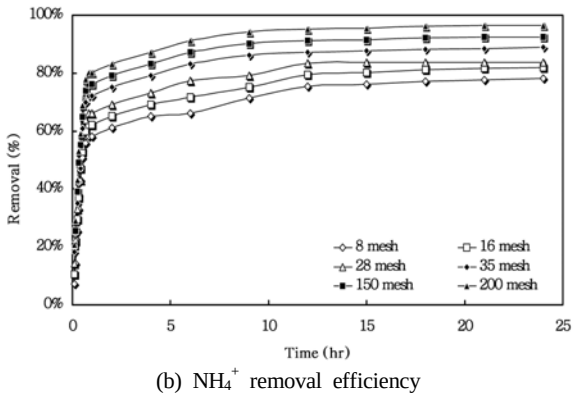
천연 제올라이트의 일반적인 크기라고 할 수 있는 ASTM No. 8의 NH_4^+ 제거율이 78%로 나타났지만, 분말 크기의 ASTM No. 200은 96%의 향상된 제거효율을 보였다. 입자의 크기가 작을수록 제올라이트 표면으로부터 이온교환 부위까지의 확산거리가 짧아져서 NH_4^+이온과 접촉할 수 있는 기회가 증가하여 이온교환 능력이 향상되는 것으로 사료되며, 또한 제올라이트 입경이 작을수록 흡착제의 사면(dead volume)이 감소하기 때문에 NH_4^+이온의 제거율이 증가되는 것으로 판단되며, 송창수 등(1998)의 연구 결과와도 유사한 경향을 나타내었다.

그리고 실험 반응시간 초기 60분까지 모든 실험군에서 빠른 이온교환 속도를 보였으며, 60분 이후에는 이온교환 속도가 점차 감소하여 평형상태에 도달하는 것을 확인할 수 있었다. ASTM No. 200 경우 초기 60분까지의 제거율은 80%이며, 12시간 후 95%, 24시간 후 96%의 NH_4^+-N 제거율을 나타내었다.

제올라이트 투입량에 따른 NH_4^+ 이온교환 특성을 Fig. 4에 나타내었으며, 대부분의 이온교환 반응은 초기 1시간

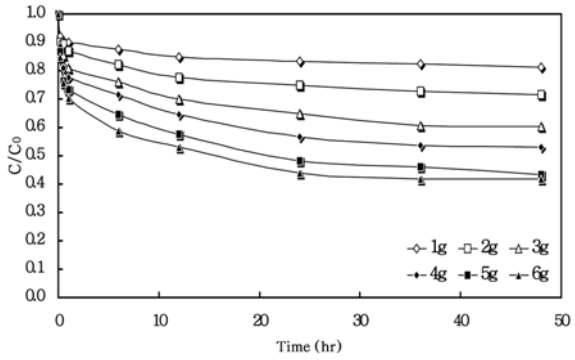


(a) NH_4^+ ion exchange rate

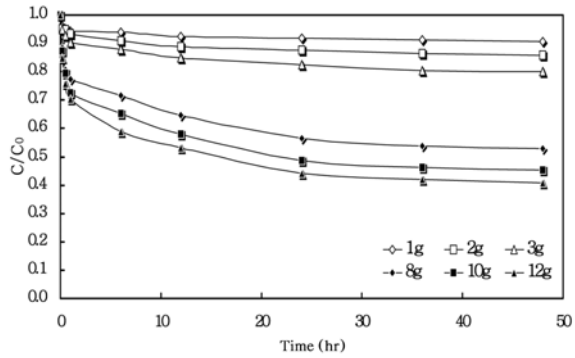


(b) NH_4^+ removal efficiency

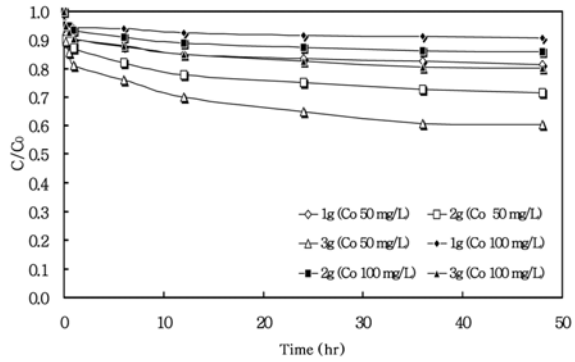
Fig. 3. NH_4^+ ion exchange characteristic according to zeolite size.



(a) Case 1 (NH_4^+ conc. : 50 mg/L)



(b) Case 2 (NH_4^+ conc. : 100 mg/L)



(c) Case 3 (NH_4^+ conc. : 50 mg/L vs 100 mg/L)

Fig. 4. NH_4^+ ion exchange rate according to zeolite weight.

이내에 급격하게 진행되는 것으로 나타났다. 그 이후에 완만하고 느린 정체기의 이온교환 반응은 이루어지는 것을 알 수 있었다. NH_4^+ 농도가 각각 50 mg/L, 100 mg/L를 설정한 실험에서 주입된 제올라이트 질량이 증가함에 따라 NH_4^+의 이온교환 능력이 향상됨을 확인할 수 있었다.

그러나 동일한 질량의 제올라이트에서 NH_4^+농도가 50 mg/L에서 100 mg/L로 증가한 경우에 NH_4^+의 이온교환 능력이 감소하는 것으로 나타났다. 제올라이트의 질량이 동일하기 때문에 각각의 이온교환 능력이 비슷할 것으로 예상하였으나, 결과는 그렇지 않은 것으로 확인할 수 있었다. 따라서 투입되는 제올라이트의 양과 초기 NH_4^+의 농도 모두 이온교환 능력을 결정함을 알 수 있었다.

3.3. 온도 변화에 따른 천연 제올라이트의 NH_4^+ 이온교환 특성

온도 변화에 따른 천연 제올라이트의 NH_4^+ 이온교환 특성을 알아보기 위하여 온도 조건에 따라 등온 흡착 실험을 실시하였으며, 제올라이트의 최대 흡착량과 NH_4^+ 이온교환 특성 파악을 위해 Langmuir와 Freundlich의 이온교환 등온 흡착식(Karadag et al., 2007; Liang and Ni, 2009)을 활용하여, Table 3의 결과를 도출할 수 있었다.

○ Langmuir 등온 흡착식

$$q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + bC_e} \quad (1)$$

여기서, q_e = 평형 흡착량 (mg NH_4^+-N/g zeolite)
q_m = 최대 흡착량 (mg NH_4^+-N/g zeolite)
b = 평형 흡착상수 (L/mg)
C_e = 액상에서의 평형 농도 (mg NH_4^+/L)

○ Freundlich 등온 흡착식

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

여기서, K_f(흡착능력 간접지표)와 n(흡착강도)은 실험적인 흡착특성 상수이다.

제올라이트의 NH_4^+ 이온교환 정도는 낮은 5°C에서 25°C까지 서서히 증가하는 추세를 보였으며, 40°C에서는 5°C보다 이온교환 능력이 더 감소하는 것을 관찰할 수 있었다. Table 3에 제시된 바와 같이 10°C와 4°C에서는 이온교환 특성 상수의 차이가 거의 없었으며, 25°C에서의 최대이온교환량(q_m)과 흡착강도(K_f)는 10°C, 4°C로 온도가 낮아지면서 감소하는 것으로 나타났지만, 40°C에 비해 이온교환 능력이 크게 감소하지는 않았다.

노재성 등(1990)의 연구 결과에 따르면 5°C, 10°C, 20°C에서의 NH_4^+ 이온교환 용량 차이가 거의 없는 것으로 나왔으며, NH_4^+ 제거는 20°C 이하 수온의 변화에 의한 영향이 크지 않기 때문에 생물학적 질소 제거 방법에 있어서 수온 저하에 따른 질소 제거효율의 감소문제를 제올라이트 NH_4^+ 이온교환을 통해 어느 정도 해결할 수 있을 것으로 판단된다.

Langmuir 모델에서 5°C, 10°C, 25°C 및 40°C NH_4^+ 최대 이온교환량(q_m)은 각각 9.624 mg-NH_4^+/g-zeolite, 9.234 mg-NH_4^+/g-zeolite, 11.842 mg-NH_4^+/g-zeolite, 8.942 mg-NH_4^+/g-zeolite로 나타났다. 일반적으로 Freundlich 식에서 1/n값이 0.1~0.5 범위에서 흡착이 잘 일어나고 2 이상이면 흡착이 어렵다고 알려져 있는데(손대희, 2002), 1/n 값은 0.334~0.756으로 나타나 높은 온도구간을 제외하면 비교적 흡착반응이 잘 일어남을 알 수 있다. 실험 데이터와 Freundlich와 Langmuir모델의 일치도를 판단하는 R^2값은 높은 값을 나타냄에 따라 두 모델을 통해 제올라이트 NH_4^+ 이온교환을 설명하기에 적절하다고 판단된다.

3.4. 공존 양이온에 따른 NH_4^+ 이온교환 특성

실제 하수 및 오수 중에 존재 가능성이 있는 경쟁 공존 양이온 K^+, Na^+, Ca^{2+}를 대상으로 제올라이트의 NH_4^+ 이온교환 속도를 알아보는 실험을 실시하였다. 실험에 사용된 Clinoptilolite 계열의 제올라이트는 $K^+ > NH_4^+ > Na^+ > Ca^{2+} > Mg^{2+}$ 와 같은 선택도를 지니고 있는 것으로 알려져 있다(EPA, 1993). 이러한 제올라이트 재료를 이용하여 유입 NH_4^+ 농도(50 mg/L) 대비 Na^+, K^+, Ca^{2+}의 농도를 단계별로 높인 상태에서 NH_4^+이온의 상대적인 이온교환 속도를 알아보는 2용질 및 4용질 실험을 실시한 결과를 Table 4에 나타내었다.

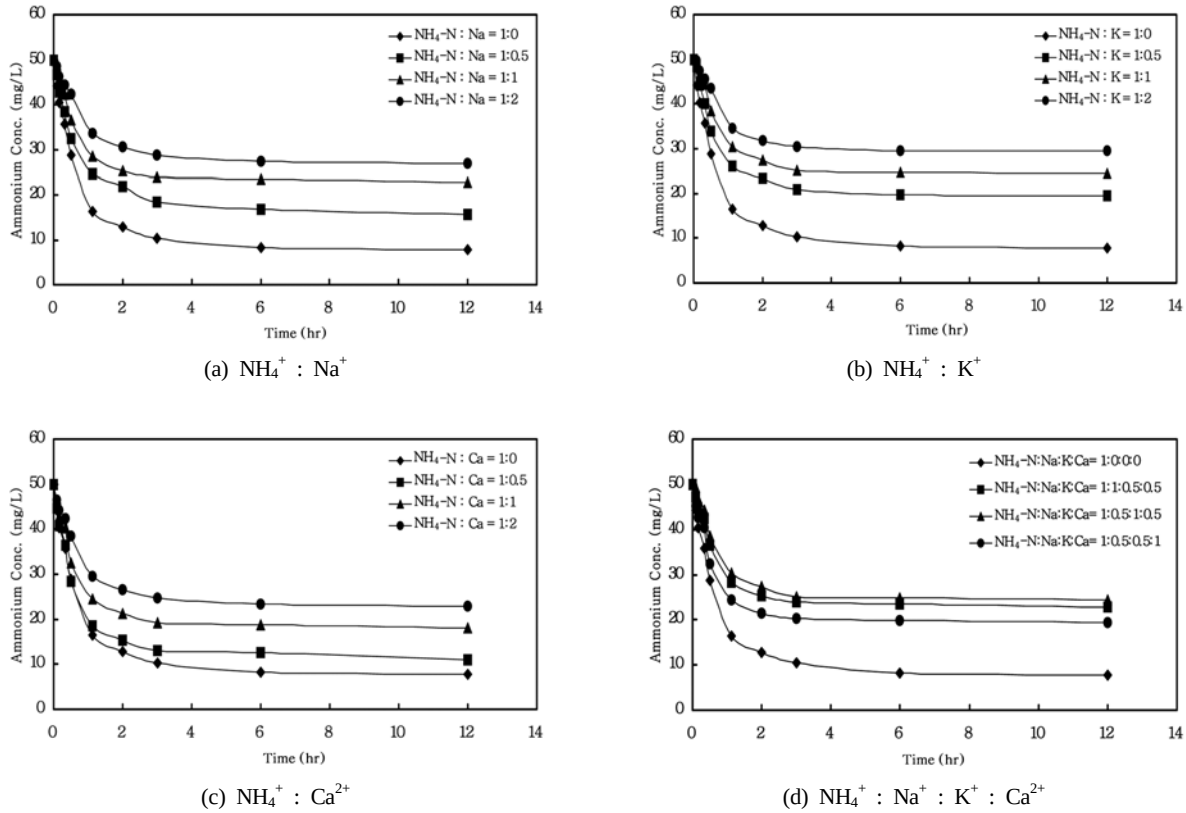
2용질의 공존 양이온 농도 단계별 시간에 따른 제올라이트 NH_4^+ 이온교환 속도는 모두 비슷한 경향을 나타내고 있다. 반응초기 1~2시간 안에 대부분의 암모늄 이온교환이 진행되었으며, 3시간 이후부터는 서서히 정체상태에 도달하였다. Fig. 5에 나타난 바와 같이 공존 양이온이 존재하지 않은 조건에서의 NH_4^+ 이온교환 속도가 제일 큰 것을 보여주고 있으며, 2용질의 경우 공존 양이온(Na^+, K^+, Ca^{2+})의 양에 따라 NH_4^+ 이온교환 속도가 점점 낮아지는 것을 확인할 수 있었다.

Table 3. Freundlich and Langmuir adsorption isotherm parameter according to temperature

Temp.	Freundlich			Langmuir		
	1/n	K_f	R^2	q_m	b	R^2
5°C	0.441	5.1843	0.97	9.624	0.0037	0.94
10°C	0.438	5.0152	0.96	9.234	0.0072	0.96
25°C	0.334	7.8484	0.98	11.842	0.0042	0.94
40°C	0.756	1.4564	0.95	8.942	0.0062	0.97

Table 4. Relative removal efficiency of ammonium ion at co-existing cation conditions

Mixing ratio [NH_4^+ : Na^+ / K^+ / Ca^{2+}]	NH_4^+ removal efficiency (%) [at two co-existing cation]		
	[Na^+]	[K^+]	[Ca^{2+}]
1 : 0	84	84	84
1 : 0.5	69	61	78
1 : 1	54	51	64
1 : 2	46	41	54
Mixing ratio [NH_4^+ : Na^+ : K^+ : Ca^{2+}]	NH_4^+ removal efficiency (%) [at four co-existing cation]		
1 : 0 : 0 : 0	84		
1 : 1 : 0.5 : 0.5	54		
1 : 0.5 : 1 : 0.5	51		
1 : 0.5 : 0.5 : 1	61		



(a) NH_4^+ : Na^+ (b) NH_4^+ : K^+

(c) NH_4^+ : Ca^{2+} (d) NH_4^+ : Na^+ : K^+ : Ca^{2+}

Fig. 5. Relative removal efficiency of ammonium ion at co-existing cation conditions

2용질의 공존 양이온 중에 K^+가 있을 경우 NH_4^+ 제거율이 가장 낮은 것으로 나타났으며, Na^+, Ca^{2+} 순으로 EPA (1993) 연구 결과와 일치하는 것을 확인할 수 있었다. 2용질 실험에서 NH_4^+: Cation = 1:2 조건일 때 NH_4^+ 제거율이 최대 40%까지 감소하는 것을 볼 수 있었으며, 양이온의 종류에 따라 최대 이온 교환량의 차이가 발생하는 것은 제올라이트의 양이온 선택도에 의한 것으로 사료된다. 4용질의 공존 양이온 농도 단계별 이온교환 속도 또한 2용질의 실험값과 유사한 경향을 보였으나, 공존 양이온의 암모늄 이온교환 방해는 총 공존 양이온 농도와 종류에 따라 결정될 수 있다고 판단된다.

3.5. 제작된 제올라이트 담체의 특성 평가

3.5.1. 제올라이트 담체의 구조 및 특성

천연 제올라이트를 분채화 하여 회수 가능한 암모늄 이온 제거용 담체를 제작하는 과정을 Fig. 6에 나타내었으며, 제작된 담체의 세공 구조를 파악하기 위하여 BET분석을 실시하였으며 그 결과를 Table 5에 제시하였다. 또한 실험에 사용된 천연제올라이트의 물성치(비표면적, 세공분포 특성)와 비교를 하였으며, 담체의 물성치가 천연제올라이트의 물성치보다 약간 낮은 특성 값을 나타내었다.

3.5.2. 제올라이트 담체의 NH_4^+ 등온흡착 특성(천연 제올라이트와의 비교 평가)

본 연구에서 제작된 제올라이트 담체(Zeolite carrier)의 등온흡착 실험을 실시하여 Freundlich와 Langmuir 모델의

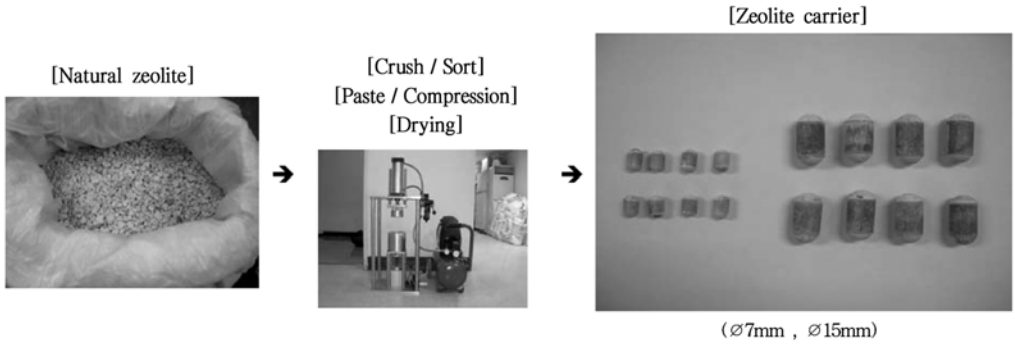


Fig. 6. Manufacturing process of zeolite carrier.

Table 5. Physical properties of zeolite carrier by BET analysis

Items	Units	Zeolite carrier	Natural zeolite	Literature	
				Natural zeolite (powder)	Synthetic zeolite (powder)
Surface area	m^2/g	93	101	108	45
Average pore diameter	Å	100	105	108	102

이온교환 특성상수 값을 도출하였다. 또한 천연 제올라이트와 비교를 통하여 NH_4^+ 이온교환 능력을 비교 평가하였으며, Freundlich와 Langmuir 모델을 이용하여 계산된 이온교환 특성상수 값을 Table 6과 Fig. 7에 나타내었다.

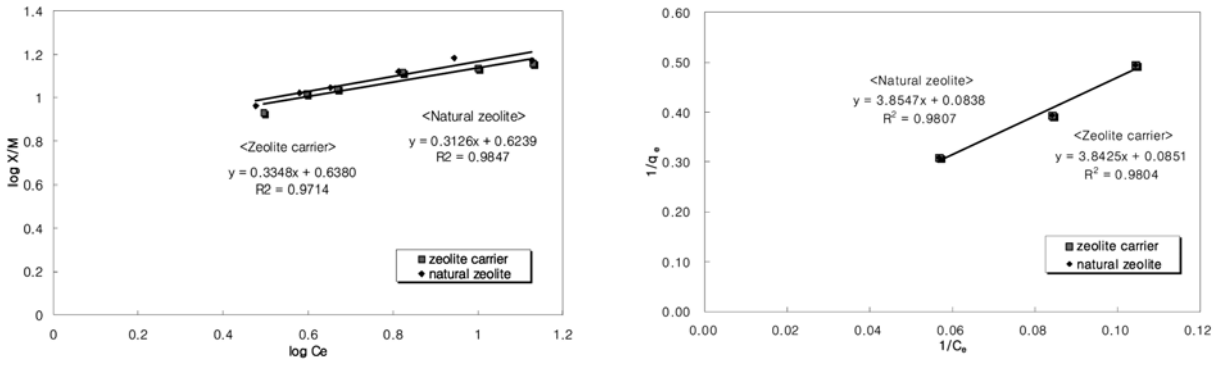
제올라이트 담체의 최대이온교환량(q_m)은 11.744 mg-NH_4^+/g-carrier로 분말 형태의 천연 제올라이트의 q_m과 비슷한 수준으로 나타났으며, Freundlich 모델에서 흡착강도를 나타내는 K_f 역시 비슷한 경향을 보였다. Freundlich 모델에서 흡착강도(K_f)가 2~10사이의 값을 지니면 흡착이 용이한 것으로 보고되고 있다(이전식 등, 1987). 분말 형태의 천연 제올라이트 이온교환 능력을 그대로 유지하는 담체를 현장 적용할 경우 회수 및 재생이 용이하기 때문에 활용 용도가 클 것으로 사료된다.

Lei 등(2008)은 NaCl 용액과 Microwave를 이용하여 전처리한 제올라이트의 이온교환 실험을 통하여 전처리를 전혀 하지 않은 제올라이트보다 NH_4^+ 이온교환 능력이 증가하는 것을 확인하였으며, Freundlich와 Langmuir모델에서 이온교환 특성상수인 K_f와 q_m을 각각 5.09와 13.74로 도출하였다. 그러나 본 연구에서는 제올라이트 담체를 만드는 과정에서 Microwave로 소성을 하였음에도 이온교환 능력의 향상은 볼 수 없었다. 담체 제작시 바인더로 사용되는 Methyl cellulose가 제올라이트 표면적 일부분에 막을 형성시켜 이온교환에 활용되지 않는 부위(exchnge site)가 발생하기 때문에 천연 제올라이트보다 이온교환 능력이 향상되지 않는 것으로 판단된다.

제작된 제올라이트 담체의 이온교환 능력은 Natural Hungarian zeolite(Hlavay et al. 1982), New Zealand zeolite (Nguyen and Tanner, 1998), New Zealand clinoptilolite

Table 6. Freundlich and Langmuir adsorption isotherm parameter of natural zeolite and zeolite carrier

Items	Freundlich			Langmuir		
Parameter	1/n	K_f	R^2	q_m	b	R^2
Natural zeolite	0.335	4.207	0.98	11.924	0.0042	0.98
Zeolite carrier	0.313	4.345	0.97	11.744	0.0039	0.98



(a) Freundlich (b) Langmuir

Fig. 7. Adsorption isotherm parameter of natural zeolite and zeolite carrier.

(Weatherley and Miladinovic, 2004)의 이온교환 능력 보다 큰 것으로 나타났다. 이러한 이유는 전 세계적으로 채광되고 있는 제올라이트의 특성이 다르기 때문인 것으로 판단되며, 일반적으로 제올라이트 광화작용(노진환, 1989)에 의해서 제올라이트 광석의 특성이 달라진다고 알려져 있다. 본 연구에서 제작된 제올라이트 담체의 이온교환 특성은 Fruendlich와 Langmuir모델의 일치도를 판단하는 상관계수(R2)가 모두 0.97로 양호하므로, 도출된 특성 상수가 적합하다고 판단된다.

4. 결 론

본 연구는 현재 국내에서 출토되고 있는 천연 제올라이트의 NH_4^+ 이온교환 특성을 알아보고, 수중의 NH_4^+-N을 제거하기 위한 제올라이트 담체를 제작하여 담체의 특성 파악 및 현장 적용을 위한 기초연구로서 천연 제올라이트의 크기, 온도 및 공존 양이온에 따른 이온교환 속도 및 등온흡착 능력을 평가하여 다음과 같은 결론을 도출하였다.

1) 천연 제올라이트의 크기 및 투입량에 따른 이온교환능력은 일종의 흡착으로 간주하여 Freundlich와 Langmuir 등온흡착 모델을 통하여 이온교환 특성을 설명할 수 있었으며, 천연 제올라이트의 입자 크기가 작아질수록 최대 이온교환량이 증가하였다.
2) 낮은 온도 구간과 높은 온도 구간에서보다 상온에서의 암모늄 이온교환 능력이 상대적으로 우수한 것으로 나타났으며, Freundlich, Langmuir식 모두 암모늄이온 교환에 적합한 모델이었다. 또한 상온 보다 낮은 온도에서 상대적으로 이온교환능력이 저하되었으나, 도출된 이온교환 특성 상수(q_m, K_f)를 비교해 보았을 때 큰 차이를 보이지 않기 때문에, 동절기 수온저하로 인해 질소제거에 어려움을 겪고 있는 공공하수 및 개인하수 처리시설에 적용이 가능할 것으로 판단된다.
3) 2용질 및 4용질 공존 양이온 조건하에서의 NH_4^+ 이온교환 속도는 모든 실험 조건에서 유사한 경향을 보였으며, 제올라이트의 NH_4^+ 이온교환 능력을 감소시키는 정도는 $K^+ > Na^+ > Ca^{2+}$ 순으로 나타났다.
4) 천연 제올라이트와 제올라이트 담체의 이온교환속도 및 흡착 능력을 비교하는 실험을 통하여 ASTM No. 200크기의 천연 제올라이트와 제작된 담체의 NH_4^+ 제거효율, Freundlich와 Langmuir 모델의 이온교환 특성 상수(q_m, K_f)에 대한 비슷한 경향을 확인할 수 있었다. 따라서 제작된 담체가 천연 제올라이트의 효능을 유지하고 있기 때문에 ASTM No. 200크기의 천연 제올라이트를 담체 제작에 사용할 수 있다는 것을 확인할 수 있었다. 그리고 제올라이트 담체의 현장적용을 위해서는 담채의 재생주기, 연속흐름에 대한 이온교환 특성 평가, 공정 구성 등 추가적인 연구가 반드시 필요하다.

참고문헌

고광백, 김영관, 윤주환, 임재명, 함무영, 강선홍, 김동진, 김진호, 독고석, 박철휘, 송창수, 조욱상(2007). *폐수처리공학*, **4판**, 동화기술.

노재성, 홍성수, 강호(1990). 국산 천연제올라이트에 의한 폐수중의 암모늄이온 제거를 위한 기초연구-온도, pH 및 양이온의 영향. *대한환경공학회지*, **12**(1), pp. 31-38.

노진환(1989). 제올라이트 광물(1) : 응용광물학적 특성. *광물과산업*, **2**(1), pp. 31-34.

손대희(2002). 제올라이트의 생물학적 재생을 이용한 질소함유 폐수 처리공정개발. 박사학위논문, 서울시립대학교.

송창수, 김희준, 정태학(1998). 천연제올라이트의 암모늄이온교환에 미치는 입자 크기 및 온도영향에 관한 연구. *상하수도학회지*, **12**(3), pp. 75-80.

안윤희, 박찬규, 고광백, 이강수(2007). 섬모상 담체를 이용한 고도처리공정의 운전인자 도출. *수질보전 한국물환경학회지*, **23**(5), pp. 761-765.

이전식, 이정재, 최정(1987). 폐수처리제로서의 zeolite의 이용. *한국환경농학회지*, **6**(2), pp. 46-52.

Andrews, J. F. (1997). Kinetic models of biological waste treatment processes. *Biotechnology and Bioengineering, Symposium No. 2*, John Wiley & Sons, Inc., New York.

Burdick, C. R., Refling, D. R., and Stensel, H. D. (1982). Advanced biological treatment to achive nutrient removal. *Journal WPCF*, **59**(4), pp. 112-116.

EPA (1993). *Manual Nitrogen Control*. EPA/625/R-93/010.

Gayle, B. P., Augers, E. A., Gough, G. R., and Gilham, P. T. (1989). Biological denitrification of water. *J. of Env. Engr. Amer. Soc. of Civil Engr.*, **115**, pp. 928-931.

Hlavay, J., Vigh, Gy., Olaszi, V., and Inczied y, J. (1982). Investigations on natural Hungarian zeolite for ammonia removal. *Water Res.*, **16**, pp 417-420.

Karadag, D., Koc, Y., Turan, M., and Ozturk, M. (2007). A comparative study of linear and non-linear regression analysis for ammonium exchange by clinoptilolite zeolite. *Journal of Hazardous Materials*, **144**, pp. 432-437.

Lei, L., Li, X., and Zhang, X. (2008). Ammonium removal from aqueous solution using microwave-treated natural Chinese zeolite. *Separation and Purification Technology*, **58**, pp. 359-366.

Liang, Z. and Ni, J. (2009). Improving the ammonium ion uptake onto natural zeolite by using an integrated modification process. *Journal of Hazardous Materials*, **166**, pp. 52-60.

Nguyen, M. N. and Tanner, C. C. (1998). Ammonium removal from wastewaters using natural New Zealand zeolite. *N. Z. J. Agric. Res.*, **41**, pp. 427-446.

Weatherley, L. R. and Miladinovic, N. D. (2004). Comparison of the ion exchange uptake of ammonium ion onto New Zealand clioptilolite and mordenite. *Water Res.*, **38**, pp. 4305-4312.