

제올라이트를 이용한 수중의 암모니아성 및 질산성 질소 제거에 관한 연구

김충곤[†]

(주)도화엔지니어링

Removal of Ammonium and Nitrate Nitrogens from Wastewater using Zeolite

Choong Gon Kim[†]

Dohwa Engineering Co., Ltd

(Received: Mar. 4, 2016 / Revised: Mar. 14, 2016 / Accepted: Mar. 14, 2016)

ABSTRACT: The objective of this study lies in identifying the applicability of zeolite for the removal of wastewater ammonium and nitrate nitrogens. To this end, the author tracked adsorption variations as seen with the adsorption removal of wastewater ammonium and nitrate nitrogens. As a result, it was indicated that the maximum adsorption of zeolite acting on the adsorption removal of ammonium nitrogen would reach 120mg/g (weight of ammonium nitrogen divided by that of zeolite), and that Langmuir adsorption isotherm explained the adsorption of ammonium and nitrate nitrogens better than Freundlich adsorption isotherm. This means that zeolite makes ion exchanges with adsorbate for unilayer adsorption. It was also indicated that the removal efficiency of ammonium nitrogen with varying pH would be higher in the order of pH7 > pH5 > pH9 > pH3.

Keywords: Zeolite, Ammonium nitrogen, Nitrate nitrogen, Adsorption, pH

초 록: 본 연구는 제올라이트를 이용한 수중의 암모니아성질소 및 질산성질소 제거특성을 알아보려고 수중의 암모니아성질소 및 질산성질소의 흡착제거에 대한 흡착변화를 조사하였다. 연구결과 암모니아성질소 흡착제거에 대한 제올라이트의 최대흡착량은 120mg/g(암모니아성질소 / 제올라이트 무게)임을 알 수 있었고, 암모니아성 및 질산성질소의 흡착에 대해 Freundlich식과 Langmuir식을 비교해 보았을 때 Langmuir 등온흡착식에 더 일치함을 알 수 있었다. 이는 제올라이트가 피흡착제와 이온교환 및 단층흡착함을 의미한다. 또한, pH 변화에 따른 암모니아성질소의 처리효율은 pH 7 > pH 5 > pH 9 > pH 3 순임을 알 수 있었으며, 제올라이트가 암모니아성질소 인공폐수의 pH를 상승시킴을 알 수 있었다.

주제어: 제올라이트, 암모니아성질소, 질산성질소, 흡착, 수소이온농도

[†] Corresponding Author (e-mail: choonggon@gmail.com)

1. 서론

최근 호소나 하천으로 유입되는 질소 화합물로 인해 자주 발생하는 부영양화 현상은 수질환경에 많은 악영향을 미치고 있다.^{1,2)} 따라서 질소 오염원을 많이 배출하는 하·폐수, 축산폐수, 매립지 침출수 등의 암모니아성질소 오염원을 적절한 방법으로 조절, 제거하는 것은 매우 중요하다.³⁾ 일반적으로 암모니아성질소의 제거법으로는 nitrification-dinitrification, air-stripping, 이온교환법, 염소처리법, algae를 이용하여 처리하는 방법 등이 있다.⁴⁾

이 중 이온교환법은 용액 속에 내포되어 있는 이온들을 이온교환능력이 있는 매질에 통과시켜 제거하고자 하는 이온을 선택적으로 흡착 분리하는 방법으로, 플러스 전하를 띤 폐수 중의 금속 이온을 제거하기 위해 이온교환방법이 사용될 수 있으며, Ca, Mg 이온이 많이 포함된 경수를 이온교환방법을 이용하여 Na 이온을 함유한 연수로 전환시키는 데에도 사용된다. 최근에는 이온교환 능력이 뛰어난 제올라이트를 이용하여 암모니아성질소(플러스 전하)를 제거하기 위한 이온교환방법이 많이 연구되고 있다.

제올라이트는 정사면체 구조의 단위로 이루어진 복합 산화물로서 일반적인 상황에서 세공 내에 물을 포함하고 있으며, 양이온 교환 성질이 있고, 골격구조나 조성에 따라 종류가 다양하게 존재하며 흡착제로 많이 사용되고 있다.⁵⁾ 제올라이트에 있어서 이온교환은 양이온의 종류, 이온교환 온도, 양이온의 농도, 용매의 종류 등의 인자에 영향을 받는다.⁶⁾

제올라이트를 이용한 암모늄 제거는 제거 속도가 빠르고, 수온의 변화에 대한 영향이 적으며, 저농도 뿐만 아니라 고농도에 대해서도 안정적인 처리 효율을 보이는 것으로 알려져 있다. 또한, 공정자체가 간단하여 기존의 정수 및 폐수 처리 시설에 적용하기가 용이하며, 처리 후 발생하는 물리, 화학적, 생물학적 부작용이 거의 없는 것으로 알려져 있다.

따라서 본 연구는 부영양화의 유발물질 중의 하나인 질소를 제거하기 위해 제올라이트를 이용한 암모니아성질소 및 질산성질소의 흡착제거 실험을 수행하였다.

2. 실험장치 및 방법

2.1 실험재료

본 연구에 사용된 제올라이트는 WP화학에서 제조한 것으로, 주성분은 Hydrated sodium potassium calcium aluminum silicate($(Na, Ca)_2(Al_2Si_3O_{10}) \cdot 8H_2O$)로 구성되어 있다.

또한, 실험에 사용된 인공폐수는 Standard methods⁷⁾에 따라 암모니아성질소는 NH_4Cl 를 사용하여 제조하였고, 질산성질소는 KNO_3 를 사용하여 제조하였다.

2.2 제올라이트를 이용한 암모니아성질소의 흡착제거 특성 실험 방법

인공폐수로 NH_4Cl 를 사용하여 암모니아성질소 농도를 30mg/L로 한 후 각각의 Falcon tube에 인공폐수 40ml와 제올라이트 0.1, 0.2, 0.4, 0.8g을 넣고 Rotator로 0, 5, 10, 15, 30, 60, 120, 240분간 회전시켰다. 제올라이트 무게당 암모니아성질소 최대흡착량과 각각의 시간에 대한 암모니아성질소의 제거농도를 통해 흡착곡선을 작성하여 암모니아성질소의 흡착제거 특성을 알아보았다. 시료는 원심분리기로 2분간 회전시킨 후 UV Spectrophotometer (SHIMADZU사, UV-1601 Model)를 이용하여 제올라이트의 흡착제거 특성을 분석하였으며, 암모니아성질소 측정은 Standard methods⁷⁾에 따라 분석하였다.

2.3 제올라이트를 이용한 질산성질소의 흡착제거 특성 실험방법

인공폐수로 KNO_3 를 사용하여 질산성질소 농도를 10, 20, 40, 80, 160mg/L로 한 후 각각의 Polypropylene bottle에 인공폐수 100ml와 제올라이트 5g을 넣고 Rotator로 0, 5, 10, 15, 30, 60, 120, 240분간 회전시켰다. 각각의 시간에 대한 질산성질소의 제거농도를 통해 흡착곡선을 작성하여 질산성질소의 흡착제거 특성을 알아보았다. 시료는 원심분리기로 2분간 회전시킨 후 UV Spectrophotometer (SHIMADZU사, UV-1601 Model)를 이용하여 제올라이트의 흡착제거 특성을 분석하였으며, 질산성질소 측정은 Standard methods⁷⁾에 따라 분석하였다.

2.4 pH 변화에 따른 암모니아성질소 흡착제거 특성 실험 방법

인공폐수로 NH₄Cl를 사용하여 암모니아성질소 농도를 30mg/L로 제조한 후 각각의 Falcon tube에 인공폐수 30ml와 제올라이트 0.3g를 넣고 0.5N HCl, 0.5N NaOH 시약으로 pH를 3, 5, 7, 9로 조절한 후 Rotator로 0, 5, 10, 15, 30, 60, 120, 240 분간 회전시켰다. 각각의 시간에 대한 암모니아성 질소의 제거농도를 통해 흡착곡선을 작성하여 암모니아성질소의 흡착제거 특성과 pH 변화를 알아보았다. 시료는 원심분리기로 2분간 회전시킨 후 UV Spectrophotometer(SHIMADZU사, UV-1601 Model)를 이용하여 제올라이트의 흡착제거 특성을 분석하였으며, 암모니아성질소 측정은 Standard methods⁷⁾에 따라 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 암모니아성질소의 흡착 특성

제올라이트의 주입량 변화에 따른 암모니아성질소 흡착특성 실험 결과를 [Fig. 1]~[Fig. 4]에 나타내었다. 실험결과 [Fig. 1]과 같이 제올라이트의 주입량이 많을수록 암모니아성질소의 농도가 감소하였으며, [Fig. 2]에서 제올라이트 무게당 암모니아성질소 최대흡착량은 120mg/g(암모니아성질소 / 제올라이트무게)임을 알 수 있었다. 제올라이트의 암모니아성질소 흡착능력을 알아보기 위해 Langmuir와 Freundlich 흡착등온식에 적용하여, 그 결과값을 Freundlich 흡착등온식과 Langmuir 흡착등온식에 적용하여 비교해 보았을 때, [Fig. 3], [Fig. 4]와 같이 나타났으며 Langmuir 흡착등온식에 잘 맞는 것으로 나타나 흡착에 용이함을 알 수 있었다. 이를 통해 제올라이트가 피흡착제와 이온교환 및 단층흡착함을 알 수 있었다.⁸⁾

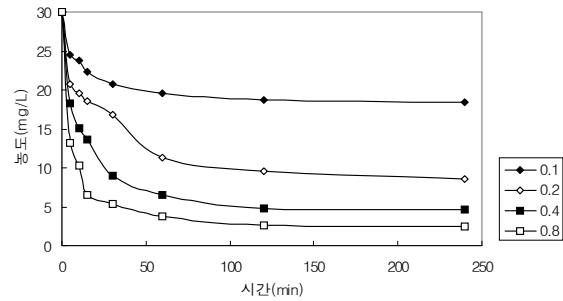


Fig. 1. Ammonium nitrogen adsorption variations with the changing quantity of zeolite injection.

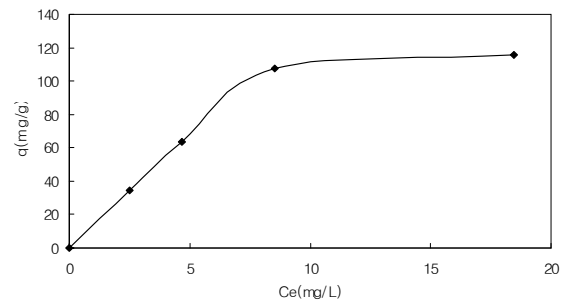


Fig. 2. Ammonium nitrogen adsorption curve.

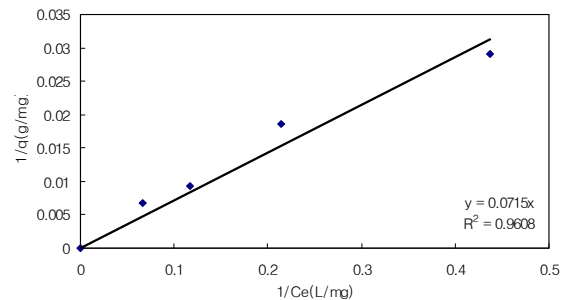


Fig. 3. Result of applying ammonium nitrogen to the Langmuir adsorption isotherm.

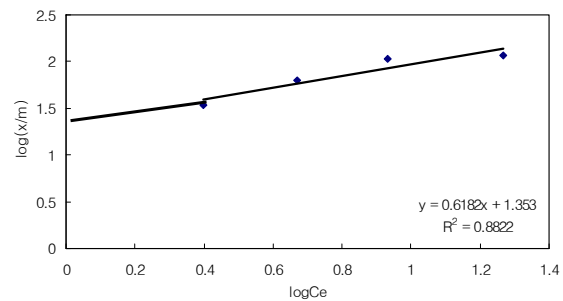


Fig. 4. Result of applying ammonium nitrogen to the Freundlich adsorption isotherm.

3.2 질산성질소의 흡착특성

질산성질소의 농도 변화에 따른 제올라이트 흡착 특성 실험 결과를 [Fig. 5]~[Fig. 7]에 나타내었다. [Fig. 5]를 보면 반응 초기 2시간 내에 50%의 흡착이 일어났고 반응 시작 후 2시간 이후에는 농도의 감소가 매우 적게 나타났으며, 제올라이트를 이용한 흡착제거 실험을 통해 질산성질소의 농도별 처리율은 40mg/L > 160mg/L > 80mg/L > 20mg/L > 10mg/L 순임을 알 수 있었다. 또한, 제올라이트의 질산성질소 흡착능력을 알아보기 위해 Langmuir와 Freundlich 흡착등온식에 적용해 본 결과 [Fig. 6] 및 [Fig. 7]과 같이 나타났으며, Freundlich과 Langmuir을 비교해 보았을 때 Langmuir 흡착등온식에 잘 맞는 것으로 나타나 흡착에 용이함을 알 수 있었다.

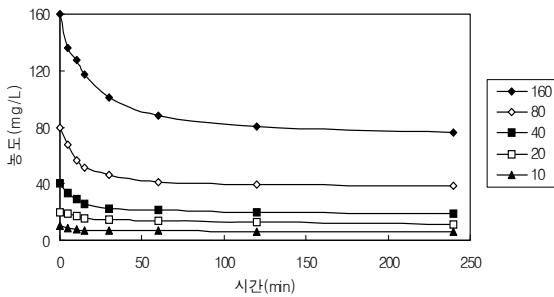


Fig. 5. Zeolite adsorption variations with the changing concentration of nitrate nitrogen.

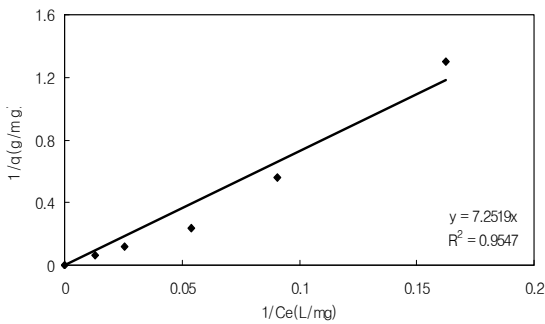


Fig. 6. Result of applying nitrate nitrogen to the Langmuir adsorption isotherm.

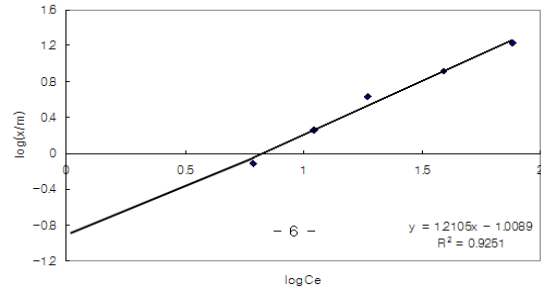


Fig. 7. Result of applying nitrate nitrogen to the Freundlich adsorption isotherm.

3.3 pH 변화에 따른 암모니아성질소의 흡착특성

pH 변화에 따른 제올라이트의 흡착특성 결과와 시간에 대한 pH 변화를 [Fig. 8]~[Fig. 9]에 나타내었다. 실험결과 [Fig. 8]과 같이 암모니아성질소에 대해 pH 3, pH 5, pH 7, pH 9의 네 가지 조건에서 처리효율을 살펴보았으며, pH 7에서 제거효율이 가장 높게 나타났다. 이를 통해 pH 7에서 암모니아성질소의 흡착제거시 가장 유리한 조건임을 알 수 있었다.

또한, [Fig. 9]에서 보듯이 시간에 따라 pH가 올라가는 것을 볼 수 있었으며, 이는 제올라이트 내의 Ca성분이 이온교환반응에 의해 다른 양이온과 치환되어 pH 상승효과를 가져온 것으로 사료된다.

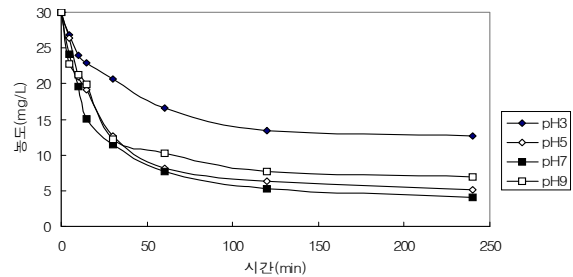


Fig. 8. Adsorption variations by pH with time.

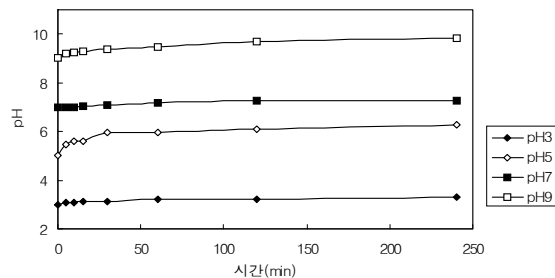


Fig. 9. pH variations with time.

4. 결론

본 연구는 부영양화의 유발물질 중의 하나인 질소를 제거하기 위해 제올라이트를 이용한 암모니아성 및 질산성질소의 흡착제거 실험을 수행하였으며, 본 연구결과 아래와 같은 결론을 얻었다.

1. 제올라이트를 이용한 암모니아성질소와 질산성질소의 흡착제거 실험결과 제올라이트 무게당 암모니아성질소 최대 흡착량은 120mg/g (암모니아성질소 / 제올라이트무게)임을 알 수 있었다. 또한 Langmuir과 Freundlich 흡착등온식을 적용시켰을 때 Langmuir 흡착등온식에 더 일치하였고, 이를 통해 제올라이트가 피흡착제와 이온교환 및 단층흡착함을 알 수 있었다.
2. 질산성질소의 농도 변화에 따른 제올라이트 흡착특성 실험 결과를 반응 초기 2시간 내에 50%의 흡착이 일어났으며 반응 시작 후 2시간 이후에는 농도의 감소가 매우 적게 나타났다. 질산성질소의 농도별 처리율은 40mg/L > 160mg/L > 80mg/L > 20mg/L > 10mg/L 순임을 알 수 있었다. 제올라이트의 질산성질소 흡착능력을 알아보기 위해 Langmuir와 Freundlich 흡착등온식에 적용해 Langmuir 흡착등온식에 잘 맞는 것으로 나타나 흡착에 용이함을 알 수 있었다.
3. pH 변화에 따른 암모니아성질소 흡착제거 실험결과 흡착율은 pH 7 > pH 5 > pH 9 > pH 3 순임을 알 수 있었고 반응 시간에 따라 pH가 증가함을 알 수 있었다.

본 연구결과를 통해 제올라이트는 수중에 질소성분인 암모니아성질소 및 질산성질소를 제거하는데 충분한 가능성이 있음을 확인하였다.

References

1. Park, S. J., Shin, J. S., Kawasaki, J., "Ammonia removal of activated carbons treated by anodic oxidation", *J. Korea Ind. Eng. Chem.*, 14(4), pp. 418~422. (2003).
2. Mainstone, C. P. and Parr, W., "Phosphorus in river-ecology and management". *Sci. Total Environ.*, 282, pp. 25~47. (2002).
3. Yang, X. E., Wu, X., Hao, H. L. and He, Z. L., "Mechanisms and assessment of water eutrophication". *J. Zhejiang Univ.-Sci. B*, 9(3), pp. 197~209. (2008).
4. Cooney, E. L., Booker, N., Shallcross, D.C., Stevens, G. W., "Ammonia removal from wastewater using natural australian zeolite. II. Pilot-scale study using continuous packed column process," *Sep. Sci. Technol.*, 34(14), pp. 2741~2760. (1999).
5. Sherry, H. S. and Walton, H. F., "The ion exchange properties of zeolites," *J. Phys. Chem.*, 71, pp. 1457. (1975).
6. Pebalan, R. T. and Bertetti, F. P., "Cation-exchange properties of natural zeolites," *Geochemical Society*, pp. 453~518. (2001).
7. APHA, "Standard methods for the examination of water and wastewater", 21st ed., American Public Health Association, (2005).
8. [백주현, 김금용, 류홍덕, 이상일, "호소수내 암모니아성 질소 및 인 동시 제거를 위한 란탄-제올라이트 복합체 개발", *대한환경공학회지*] Paek, J., Kim, K., Ryu, H., and Lee, S., "Development of La(III)-zeolite Composite for the Simultaneous Removal of Ammonium Nitrogen and Phosphate in Confined Water Bodies' *J. KSEE.*, 32(8), pp. 761~766. (2010).