

자성으로 표면개질된 제올라이트 흡착제를 이용한 수중 암모늄 이온 제거 특성

정용준[†]

부산가톨릭대학교 환경공학과

Removal Properties of Aqueous Ammonium ion with Surface Modified Magnetic Zeolite Adsorbents

Yong-Jun Jung[†]

Department of Environmental Engineering, Catholic University of Pusan

(Received : 22 April 2019, Revised: 08 May 2019, Accepted: 15 May 2019)

요약

본 연구는 수중 암모늄 이온을 처리하기 위하여 자성 제올라이트를 합성하여 흡착 특성을 평가하였다. 표면개질된 자성 제올라이트는 수열작용으로 합성되었다. 제올라이트와 Fe_3O_4 복합체는 SEM과 XRD 분석 결과 혼합비 12.6% 범위내에서 최적인 상태로 침투 혼합된 것으로 관찰되었다. 최적의 흡착 pH는 중성부근인 약 8근처에서 나타났고, 최대 흡착량은 Fe_3O_4 함량의 증가에 따라 감소하였다. 수중 암모늄 이온은 Langmuir 식에 근사하는 흡착식으로 나타났다. 개발된 합성제올라이트 흡착제는 질소농도의 관리가 필요한 습지환경 보호에도 적용 가능할 것으로 판단된다.

핵심용어 : 암모늄 이온, 흡착, 제올라이트, 자성, 표면개질

Abstract

The removal property of magnetic zeolite for the adsorption of aqueous ammonium ion was examined in this work. The surface modified magnetic zeolite was produced by hydrothermal synthesis. The complex of zeolite and Fe_3O_4 was established by the observation of SEM and XRD analysis and less than 12.6% of Fe_3O_4 content in magnetic zeolite was observed in the form of Fe_3O_4 particles. The optimum pH of adsorption was shown around 8 and the maximum adsorption linearly decreased with the increase of Fe_3O_4 content. The adsorption isotherm for aqueous ammonium ion was approximated by Langmuir equation. The developed surface modified magnetic zeolite adsorbent was recommended to control the nitrogen pollution for wetland environment system.

Key words : Ammonium ion, Adsorption, Zeolite, Magnetic, Surface modified

1. 서 론

하폐수내에 존재하는 암모늄 이온이 질산화가 충분히 진행되지 않은 상태에서 수계로 방류될 경우 추가 질산화로 인한 용존산소 고갈은 물론 어류독성과 수서생물의 호흡에 까지 영향을 끼쳐 수생태계에 전체적인 문제를 유발할 수 있다. 특히 겨울철 저수온에서 강수량이 부족할 경우 희석 효과도 감소하기 때문에 현재 0.5 mg/L의 먹는물 수질기준상의 암모니아성 질소가 동절기에는 2~3 mg/L을 초과하는 지역이 보고될 정도로 수원지의 오염을 초래할 수 있다 (Kim and Kim, 2003). 특히, 일부 농경지에서 발생하는 강우유출수의 질소 농도가 음용수 기준까지 초과(Oa, 2011)

하여, 인근의 습지환경에도 악영향을 초래함에 따라 습지 수질환경 보전이 필요한 실정이다.

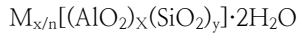
가정오수 뿐만 아니라 공장폐수에 포함된 암모늄 이온은 다양한 방법으로 처리되고 있다(Rozic 등, 2000). 수중 암모늄 이온을 제거하기 위한 처리 공정으로는 알칼리성 약품의 주입으로 pH를 10 이상으로 조절하여 대기중으로 증발시켜 암모니아 가스상태로 탈기하는 공기탈기와 이온교환, 화학응집 및 파과점 염소처리와 같은 물리화학적 방법과 질산화-탈질에 의한 생물학적 방법으로 구분할 수 있다 (Jung and Jung, 2016).

제올라이트는 다양한 오염물질을 대상으로 한 흡착제로 사용되고 있다(Bernal and Lopez-Real, 1993; Lang, 1958; Nguyen and Tanner, 1998). 환경 분야의 폐수 및 폐기물 (Gaffer 등 2017, Oliveira 등 2004)은 물론 특히 암모늄 이온에 대한 뛰어난 선택성을 이용한 흡착 연구가 국내외에서 연구되고 있으며, 사용된 제올라이트는 NaCl과 NaOH를

[†] To whom correspondence should be addressed.
Department of Environmental Engineering, Catholic University of Pusan
E-mail: yjjung@cup.ac.kr

이용하여 화학적 및 생물학적으로 재생하여 사용되기도 하였다 (Kang and Song, 2006).

제올라이트는 나트륨, 포타슘, 칼슘과 같은 알칼리 또는 알칼리토금속 원소의 결정형 알루미늄실리케이트이며 다음과 같은 화학적 구성으로 표시된다(Yang and Cho, 2006).



여기서 x와 y는 정수, $y/x \geq 1$, n은 양이온 M의 결합가, z는 단위격자 당 물분자수

제올라이트의 주 구조 단위는 실리콘과 알루미늄, SiO_4 와 AlO_4 의 사면체로, 이러한 단위들은 정사면체, 육각형 프리즘, 팔면체, 팔면체추 등과 같은 이차의 다면체 구조로 조립되어 양이온 치환능력이 우수함에 따라 중금속 제거를 위한 흡착제로 많이 사용되고 있다.

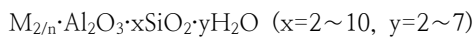
제올라이트 흡착에 의한 암모늄 이온 제거공정은 다른 공정에 비하여 제거속도가 크고, 수온의 변화에 대한 영향이 적으며, 저농도 뿐만 아니라 고농도에 대하여도 안정적인 처리효율을 보이는 것으로 보고되고 있으며, 공정 자체가 간단하여 기존의 정수 및 하수처리 시설에 적용하기가 용이하다 (Nam and Min, 1999). 특히 분리가 용이하도록 자성체를 제올라이트 표면에 부착시켜 흡착제를 제조한 후 환경분야에 적용한 사례도 보고되고 있다 (Cao 등 2008, Gutiérrez 등 2010, Liu 등 2013).

이에 따라 본 연구에서는 자성으로 표면을 개질한 합성제올라이트 흡착제를 개발하여 수중 암모늄 이온을 처리하고, 향후 지속적인 사용을 위해 자성체를 이용한 회수까지 할 수 있도록 pH, Fe_3O_4 의 양 변화에 따른 흡착특성을 비교·평가하였다.

2. 실험 및 방법

2.1 자성 제올라이트 제조

표면개질된 합성제올라이트는 수열합성방식으로 제조된 A-3형으로 화학식은 다음과 같다.



반응기는 내부에 PTFE로 코팅된 스테인레스 실린더를 사용하였다. 합성제올라이트는 Na_2SiO_2 와 $NaAlO_2$ 를 NaOH 용액에 주입한 후, Fe_3O_4 를 자성체로 첨가하면서 $150^\circ C$ 에서

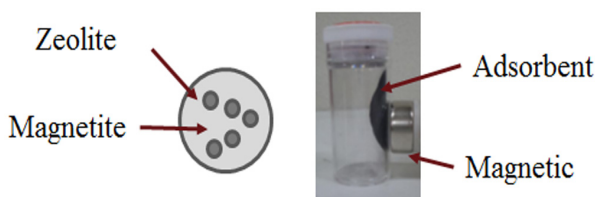


Fig. 1. Photograph of synthetic zeolite adsorbent and application

수열합성 방식으로 제조하였다. 합성제올라이트 흡착제의 크기는 $3 \mu m$ 이하였고, 제조과정에서 흡수한 수분은 $40^\circ C$ 오븐에서 하루 동안 건조하여 사용하였다. Fig. 1에는 본 연구에서 개발한 합성제올라이트의 모형과 반복 사용이 쉽게 이루어질 수 있도록 자성체를 이용한 흡착제 회수 모습을 표현하였다.

2.2 흡착 실험

암모늄 이온의 흡착실험은 예비실험 결과에 도출된 5 mmol/L 농도에서 회분식으로 진행하였다. 흡착실험에 사용된 pH는 1 M농도의 NaOH와 HCl로 조정하였다. 합성제올라이트는 1,000 mg/L로 준비된 암모늄 이온 농도에 주입한 후 $20^\circ C$ 가 유지되는 항온조에서 하루 동안 교반하면서 포화 흡착이 진행되도록 흡착실험을 진행하였다.

2.3 분석

NH_4-N 과 Na 농도는 이온크로마토그래피(IC 850, Metrohm, Swiss)로 분석하였다. 흡착실험에 사용된 합성제올라이트는 멤브레인 필터($0.45 \mu m$, Advantec Toyo, Japan)로 여과하여 회수하였다. 제조한 합성제올라이트의 표면은 SEM(JSM-6330F, JEOL)과 X선 회절기(XRD-6100, Shimadzu, Japan)으로 구체적인 분석을 실시하였다. 자화곡선은 자화측정 장치(MA-7301S, EMIC)로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 표면 개질 합성제올라이트 흡착제 제조

합성제올라이트는 Fe_3O_4 의 함양 변화에 따른 합성 조건에 의해 제조되었다. 용액내의 Fe_3O_4 의 농도와 합성에 사용된 자성체의 회수율 및 합성제올라이트내 Fe_3O_4 의 함량을 Fig. 2에 제시하였다. Fe_3O_4 의 농도가 증가함에 따라 함량은 지속적으로 비례하여 증가하였지만, 회수율은 Fe_3O_4 의 농도가 5 g/L를 전후하여 80%를 유지하였다.

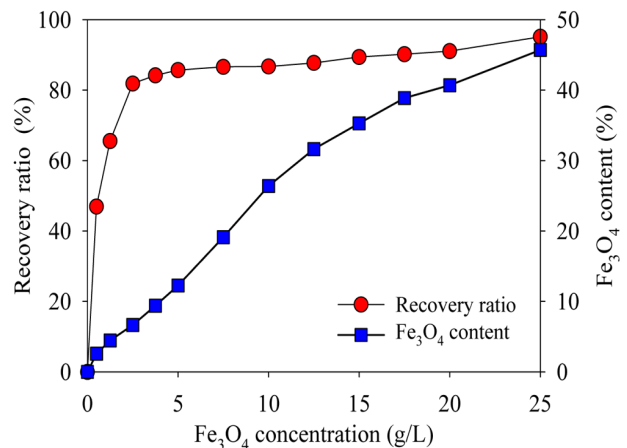


Fig. 2. Influence of Fe_3O_4 concentration in the synthetic solution on magnetic recovery ratio and Fe_3O_4 content of magnetic zeolite

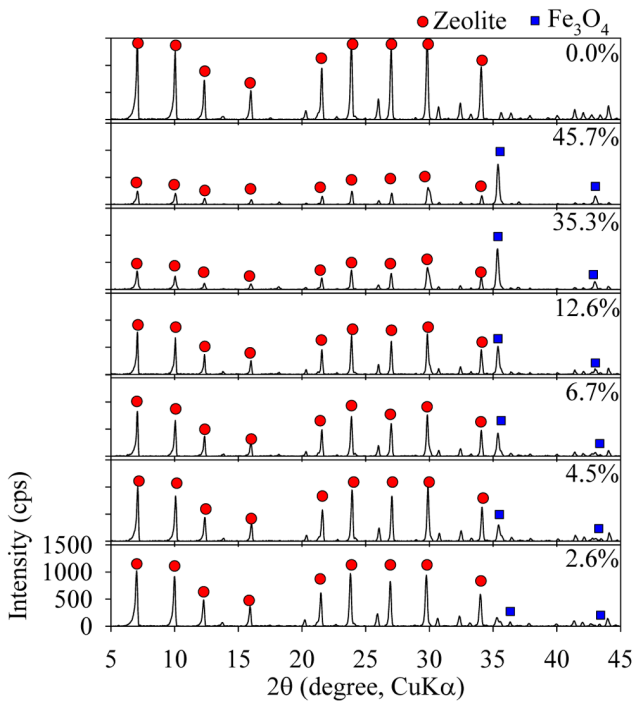


Fig. 3. XRD pattern of magnetic zeolite

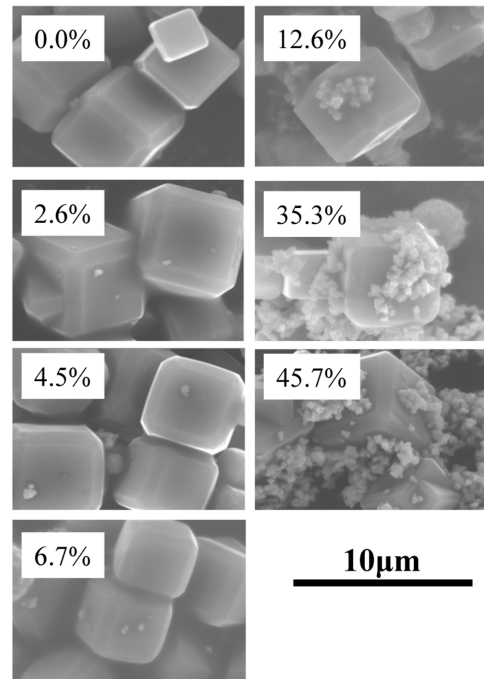


Fig. 4. Morphology of magnetic zeolite

회수율(R)과 Fe₃O₄의 함량(C_F)은 아래 식으로 계산하였다.

$$R = \left(1 - \frac{W_m}{W_t}\right) \times 100, \quad C_F = \frac{W_F}{W_m} \times 100$$

W_t: 합성에 사용된 약품의 전체량,

W_m: 자성 분리 회수량, W_F: Fe₃O₄ 첨가량

Fe₃O₄의 첨가량이 자성 제올라이트의 XRD 패턴과 표면 형태에 미치는 영향을 Fig. 3과 Fig. 4에 제시하였다.

XRD의 스캔 범위는 5~45 degree였고, 속도는 2 degree/sec로 하였다. Fe₃O₄의 첨가량은 0.5 g/L~25 g/L로 하였다. XRD 분석 결과, 합성제올라이트의 강도는 Fe₃O₄의 함량을 증가함에 따라 감소한 반면, Fe₃O₄의 강도는 증가하였다.

Fe₃O₄입자는 제올라이트 표면에서 관찰되었는데 합성과정에서 첨가제의 양이 증가함에 따라 Fe₃O₄의 입자도 증가하였다. Fe₃O₄의 첨가율은 제올라이트의 결정 구조에 영향을 미치지 않았는데, 이는 Fe₃O₄의 입자비율이 12.6%의 함량에서 내부 공간으로 확산될 만큼 포화되어 증가하였기 때문으로 판단된다. 합성제올라이트는 Fe₃O₄의 첨가율이 12.6% 이내에서 흡착제 표면에서의 석출물 증가가 감소하는 것으로 관찰되었는데, 이는 Fig. 4의 SEM사진 결과와 같이 제올라이트 내부로 자성체가 많이 분산되어 확산되었기 때문으로 판단된다 (Yamaura and Fungaro, 2013).

3.2. pH 영향

회분식 흡착 실험은 12.6% Fe₃O₄ 중량으로 제조한 흡착제로 1시간동안 진행하였다. 제올라이트의 흡착량(q_e)은 Fig. 5에 표시한 바와 같이 용액 pH에 영향을 받는 것으로

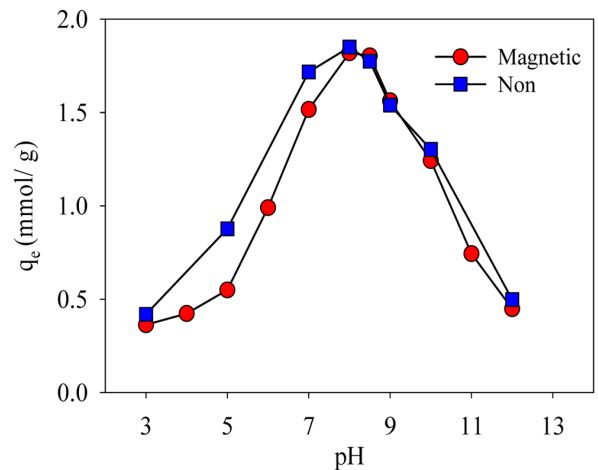


Fig. 5. Influence of pH on adsorption amount with magnetic and non-magnetic zeolite adsorbent

나타났다. 실험 기간 동안 목표 pH는 유지되는 가운데, 중성 영역에서 최대 흡착량을 나타낸 이후, 산성과 알칼리성 영역에서는 급격히 감소하였다. 또한, pH의 변화에 따른 흡착 용량은 자성체를 첨가하지 않은 흡착제가 자성체를 첨가한 흡착제보다 약간 높게 나타났지만, 자성체의 첨가 여부에 크게 영향을 받지 않는 것으로 나타났다.

3.3. Fe₃O₄의 함량이 흡착에 미치는 영향

자성체로 표면을 개질한 제올라이트 흡착제에서 Fe₃O₄의 함량 증가는 흡착량의 감소가 예상되었다. 중성 pH를 유지하면서 Fe₃O₄의 함량 변화에 따른 흡착량의 변화를 관찰한 Fig. 6과 같이 점진적으로 감소하는 것으로 나타났다. 흡착량은

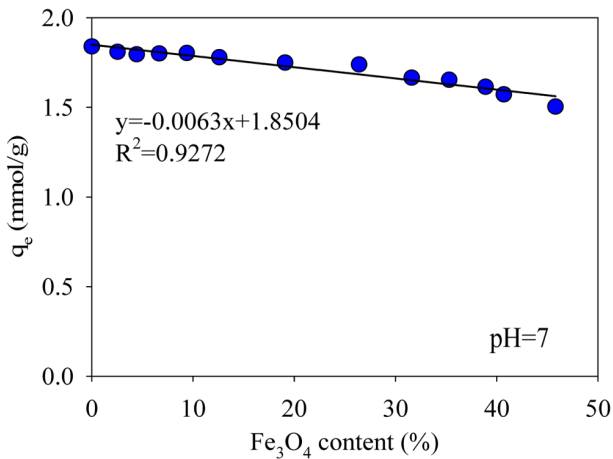


Fig. 6. Influence of adsorption amount on Fe_3O_4 content

Fe_3O_4 의 함량이 45%까지 증가함에 따라 지속적으로 감소하는 것으로 나타났지만, 자성체의 사용에 따른 회수율이 상대적으로 증가함에 따라 이에 따른 적정 범위 설정이 필요하였다. 향후 합성제올라이트 흡착제는 흡착량과 회수율의 적정 범위를 설정한 경제적 관점에서의 Fe_3O_4 의 함량 조절이 필요한 것으로 판단되었다.

3.4. 흡착 등온식

Fig. 7은 12.6%의 Fe_3O_4 함량 합성제올라이트 흡착제를 사용한 흡착 실험 결과이다. 평형 흡착량은 약 1.8 mmol/g으로 나타났고, pH는 조절되지 않았기 때문에 8.3까지 증가하였다. 평형상태에서 흡착 등온식은 아래와 같은 수정된 Langmuir 등온식에서는 98.5%의 가장 높은 상관관계를 나타내어 본 연구에서 개발된 합성제올라이트 흡착제의 흡착 등온식에 적합한 것으로 판단했다.

$$q_e = \frac{3.777 C_e}{1 + 1.5022 C_e}$$

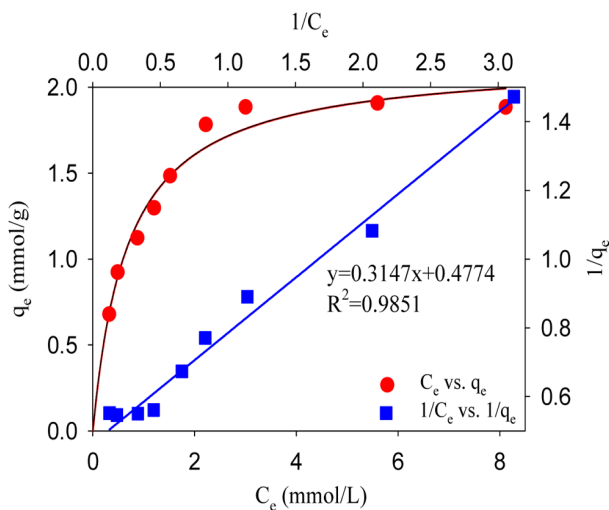


Fig. 7. Adsorption isotherm of magnetic zeolite adsorbent for ammonium ion

4. 결론

수중 암모늄 이온을 제거하기 위해 제올라이트와 Fe_3O_4 를 결합시킨 합성제올라이트 흡착제를 제조한 후 흡착 특성을 비교·평가한 결과는 다음과 같다.

1. 개발된 합성제올라이트는 Fe_3O_4 의 첨가율이 12.6% 범위에서 최대로 제올라이트 내부로 침투되는 것을 XRD와 SEM 분석으로 확인하였다.

2. Fe_3O_4 의 첨가량을 증가시키에 따라 합성제올라이트의 Fe_3O_4 함유율은 증가하였고, 합성시의 자기분리에 따른 회수율은 Fe_3O_4 의 함유량이 약 13% 이상에서 일정하게 나타났다.

3. 합성제올라이트의 Fe_3O_4 함유량이 증가할수록 흡착용량은 조금씩 감소하였고, pH를 3에서 12까지 조정하는 실험조건에서 제올라이트에 Fe_3O_4 의 첨가전과 첨가 이후에 따른 흡착 현상을 관찰하였으나, 흡착용량과 흡착등온선은 Fe_3O_4 의 첨가에 영향을 받지 않는 것으로 나타났다.

4. 표면개질된 합성제올라이트 흡착제를 사용한 암모늄 이온 흡착은 Langmuir 식에 근사하였고, 평형 흡착량이 1.8 mmol/g으로 나타나 암모늄 이온의 관리가 필요한 습지환경 보호 지역에도 적용 가능할 것으로 판단되었다.

References

- Bernal, M.P., Lopez-Real, J. M. (1993). Natural zeolites and sepiolite as ammonium and ammonia adsorbent materials. *Bioresource Tech.*, 43, pp. 27-33. [[https://doi.org/10.1016/0960-8524\(93\)90078-P](https://doi.org/10.1016/0960-8524(93)90078-P)]
- Cao, J. L., Liu, X. W., Fu, R., Tan, Z. Y. (2008). Magnetic P zeolites: Synthesis, characterization and the behavior in potassium extraction from seawater. *Sep. Purif. Technol.*, 63(1), pp. 92-100. [<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2008.04.015>]
- Gaffer, A., Kahlawy, A. A., Aman, D. (2017). Magnetic zeolite-natural polymer composite for adsorption of chromium (VI). *Egyptian J. of Petroleum*, 26, pp. 995-999. [<https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2016.12.001>]
- Gutiérrez, M., Escudey, M., Escrig, J., Denardin, J. C., Altbir, D., Fabris, J. D., Cavalcante, L. C. D., García-González M. T. (2010). Preparation and characterization of magnetic composites based on a natural zeolite. *Clays and Clay Miner.*, 58(5), pp. 589-595. [<https://doi.org/10.1346/CCMN.2010.0580501>]
- Jung, J. O., Jung, Y.J. (2016). Industrial wastewater treatment containing high concentration of ammonia with low energy micro-bubble reactor. *J. of Wetlands Research*, 18(3), pp. 286-291. [Korean Literature] [<https://dx.doi.org/10.17663/JWR.2016.18.3.286>]
- Kang, Y. T., Song, K. K. (2006). Characteristics of ion exchange and nitrification of biofiltration for ammonia nitrogen removal. *J. Kor. Soc. of Wat. Sci. Tech.*, 14(2),

- pp. 9–15. [Korean Literature].
- Kim, W. H., Kim, C. H. (2003). Zeolite filtration for ammonium nitrogen removal in drinking water treatment. *J. of Env. Sci. Int.*, 12(3), pp. 281–286. [Korean Literature] [<https://doi.org/10.5322/JES.2003.12.3.281>]
- Lang, C.A. (1958). Simple Microdetermination of Kjeldahl Nitrogen in Biological Materials. *Anal. Chem.*, 30(10), pp. 1692–1693. [<https://doi.org/10.1021/ac60142a038>]
- Liu, H., Peng, S., Shu, L., Chen, T., Bao, T., Frost, R. L. (2013). Effect of Fe₃O₄ addition on removal of ammonium by zeolite NaA. *J. Coll. Int. Sci.*, 390(1), pp. 204–210. [<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2012.09.010>]
- Nam, Y. W., Min, J. G. (1999). A study on removal of ammonium from water and waste water by zeolite (III). *J. of Kor. Soc. of Waste Manag.*, 16(2), pp. 151–156. [Korean Literature]
- Nguyen, M.L., Tanner, C.C. (1998). Ammonium removal from wastewater using natural New Zealand zeolites. *New Zealand journal of Agricultural Res.*, 41, pp. 427–446. [<https://doi.org/10.1080/00288233.1998.9513328>]
- Oa. (2011). Nutrients transport pathway for watershed impact analysis of livestock wastes and its resources. *J. of Wetlands Research*, 13(3), pp. 465–470. [Korean literature]
- Oliveira, L. C. A., Petkowicz, D. I., Smaniotto, A. Pergher, S. B. C. (2004). Magnetic zeolites: a new adsorbent for removal of metallic contaminants from water. 38(7), pp. 3699–3704. [<https://doi.org/10.1016/j.watres.2004.06.008>]
- ROZIC, M. S., Lang, CERJAN-SC.A., TEFANVOIC, S., VANCINA, K. V., HODZIC, E. (2000). Ammonical nitrogen removal from water by treatment with clays and zeolites. *Water Res.*, 34(14), pp. 3675–3681. [[https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(00\)00113-5](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(00)00113-5)]
- Salah El-Din T. A., Elzatahry, A. A., Aldhayan D. M., Al-Enizi A. M., Al-Deyab S. S. (2011). Synthesis and characterization of magnetite zeolite nano composite. *Int. J. of Electrochem. Sci.*, 6, pp. 6177–6183. [<https://DOI.10.1016/j.coolsurfa.2011.09.013>]
- Yamura, M., Fungaro, D. A. (2013). Synthesis and characterization of magnetic adsorbent prepared by magnetite nanoparticles and zeolite from coal fly ash. *J. Mater Sci.*, 48, pp. 5093–5101. [<https://DOI.10.1007/s10853-013-7297-6>]
- Yang, R. T., Cho, S. H. (2006). *Adsorbents: Fundamental and Application*, Earth book Co.