

이온 치환된 천연 제올라이트를 활용한 암모니아성 질소, Mn, As의 제거

이 경 한 · 길 보 민 · 유 철 휘 · 황 갑 진[†]

호서대학교 일반대학원 그린에너지공학과
(2019년 9월 27일 접수, 2019년 10월 16일 수정, 2019년 10월 21일 채택)

Removal of Ammonia Nitrogen, Manganese and Arsenic in The Ion Exchanged Natural Zeolite

Kyung-Han Lee, Bo-Min Kil, Cheol-Hwi Ryu, and Gab-Jin Hwang[†]

Graduation School, Department Green Energy, Hoseo University, Chungnam 31499, Korea
(Received September 27, 2019, Revised October 16, 2019, Accepted October 21, 2019)

요 약: 암모니아성 질소(NH₄-N)는 산업 폐수, 농업 및 축산 폐수에 포함되어 있으며 인과 함께 수질의 부영양화를 일으키는 물질로 잘 알려져 있다. 또한 망간(Mn)과 비소(As)는 광산 처리수 등에 포함되어 있으며, 수질 오염의 원인 물질로 알려져 있다. 천연 제올라이트는 수중에서 암모니아성 질소를 제거하는데 사용되고 있지만 낮은 흡착능력을 가진다. 이러한 천연 제올라이트의 낮은 흡착능력을 개선하기 위해 Na⁺, Ca²⁺, K⁺, Mg²⁺로 이온 치환을 진행하였다. 암모니아성 질소(NH₄-N)의 흡착량과 제거율은 Na⁺로 이온 치환된 제올라이트에서 0.66 mg/g과 89.8%로 가장 높은 값을 보였다. 이온 치환된 제올라이트를 이용하여 Mn과 As의 흡착실험을 진행하였다. Mg²⁺로 이온 치환된 제올라이트에서 Mn과 As의 높은 흡착량과 제거율을 보였다.

Abstract: Ammonia nitrogen is well known as a substance that causes the eutrophication with a phosphorus in the water, because it is contained in the industrial wastewater, agricultural and the stockbreeding wastewater. In addition, manganese (Mn) and arsenic (As) are included in the mine treated water, etc., and are known as a source of water pollution. Natural zeolites are used to remove ammonia nitrogen in water but it have a low adsorption capacity. In order to improve the low adsorption capacity of the natural zeolite, ion substitution was carried out with Na⁺, Ca²⁺, K⁺ and Mg²⁺. The adsorption capacity and removal rate of ammonia nitrogen (NH₄-N) were the highest at 0.66 mg/g and 89.8% in Na⁺ ion exchanged zeolite. Adsorption experiments of Mn and As were performed using ion exchanged zeolites. Ion exchanged zeolite with Mg²⁺ showed high adsorption capacity and removal rates of Mn and As.

Keywords: ammonia nitrogen, natural zeolite, ion exchanged zeolite, adsorption, water treatment

1. 서 론

암모니아성 질소(NH₄-N)는 지표수의 주요 오염원의 하나로 산업폐수, 농업 또는 축산 폐수 등에 포함되어 있으며, 호수와 강의 자체정화를 방해하는 물질로 인과 함께 수질의 부영양화를 일으키는 물질이다[1,2]. 또한 암모니아성 질소는 어류의 성장저해와 집단 폐사의 원인물질로 알려져 있으며 식음료수에 포함되어 있을 경우 구토 및 신경장애를 일으킨다고 알려져 있다[3,4].

망간(Mn)과 비소(As)는 광산 처리수 등에 포함되어 있으며, 수질 오염의 원인 물질로 알려져 있다.

기존의 수처리 방법 중의 하나인 응고-침전-여과-소독 과정으로 이루어지는 물리적인 방법은 암모니아성 질소, Mn과 As를 효과적으로 제거할 수 없으며, 현재, 수중에 포함된 암모니아성 질소를 효과적이고 경제적으로 제거하는 방법에 대한 연구가 진행되고 있다[2]. 암모니아성 질소, Mn과 As의 제거에는 공기 스트리핑, 브레이크 포인트 염소화 및 이온 교환 등을 이용한 물

[†]Corresponding author(e-mail: gjhwang@hoseo.edu, <http://orcid.org/0000-0002-8350-8154>)

Table 1. The Typical Natural Zeolite[27]

Name	Chemical formula	Crystal structure
Phillipsite	(K, Na) ₁₀ [(AlO ₂) ₁₀ (SiO ₂) ₂₂] · 20H ₂ O	Monoclinic
Erionite	(Ca, Mg, K ₂ , Na ₂) _{4.5} · [(AlO ₂) ₉ (SiO ₂) ₂₇] · 27H ₂ O	Hexagonal
Faujasite	(Ca, Mg, K ₂ , Na ₂) _{29.5} · [(AlO ₂) ₅₉ (SiO ₂) ₁₃₃] · 235H ₂ O	Cubic
Mordenite	Na ₈ [(AlO ₂) ₈ (SiO ₂) ₄₀] · 24H ₂ O	Rhombic
Ferrierite	Na _{1.5} Mg ₂ [(AlO ₂) _{5.5} (SiO ₂) _{30.5}] · 18H ₂ O	Rhombic

리 화학적 방법[9,12,13,26], 생물학적 필터, 생물학적 접촉 산화 및 막 결합 생물 반응조 등 생물학적 방법 [14-16] 등이 적용되고 있다. 특히 막 결합 생물 반응조 (membrane bioreactor, MBR)는 고체·액체 분리가 가능한 중공사형 분리막을 생물 반응조에 침지시킨 방식으로 수질개선 및 하수재이용 등에 활용되고 있다.

최근, 저가격이며 자원이 풍부하고 천연 제올라이트를 이용한 암모니아성 질소의 흡착제거 방법이 주목을 받고 있다[1,2,4-14,17-20]. 천연 제올라이트는 주로 SiO₄ 및 AlO₄ 정사면체를 갖는 입체 골격구조로 이루어져 있고, 여기에 Na⁺, Ca²⁺, K⁺, Mg²⁺ 등의 원소가 함유된 결정성 미세 다공의 알루미늄 실리케이트 광물로 다공성의 큰 비표면적을 가지며 골격구조에 음전하를 가지고 있기 때문에, 즉 Si의 일부가 원자인 Al로 치환되어 있기 때문에 음전하가 발생하며, Al 부근에 알칼리 또는 알칼리토 금속과 같은 양이온이 존재하고 있다. 이러한 이유로 천연 제올라이트에서의 양이온은 비교적 자유롭게 결정 세공 내부를 이동하기 때문에 액상 중에서 가역적으로 양이온의 이온교환이 가능하다고 알려져 있으며[27], 양이온의 흡착제, 토양 정화나 탈취제로 사용되어 왔다[18,19]. 또한 강과 호수의 수질 정화물질로 연구가 진행되고 있다[10,11,17]. 천연 제올라이트의 경우 수백 종류가 있지만 그 중에서 대표적인 것은 Table 1과 같다.

수질 정화과정에서 천연 제올라이트의 사용은 높은 안정성과 저렴한 비용이라는 면에서 관심을 받고 있지만 [17], 암모니아에 대한 천연 제올라이트의 낮은 흡착능력 때문에 이온교환 및 흡착특성의 개선이 필요하다. 천연 제올라이트의 낮은 금속이온 및 암모니아성 질소의 흡착특성을 개선하기 위해 ZSM-5, ZSM-22 등과 같은 합성 제올라이트에 대한 연구도 진행되었지만[21-25], 합성 제올라이트는 천연 제올라이트와 비교하여 가격이 비싸다는 단점이 있다.

Table 2. Composition Ratio of The Natural Zeolite

Element	Content (%)
SiO ₂	67.1
Al ₂ O ₃	17.6
Fe ₂ O ₃	2.93
CaO	3.29
MgO	1.78
K ₂ O	3.06
Na ₂ O	3.02

본 연구에서는 천연 제올라이트가 함유하고 있는 Na⁺, Ca²⁺, K⁺, Mg²⁺ 등의 원소를 단일 Na⁺, Ca²⁺, K⁺, Mg²⁺로 이온 치환하여 천연 제올라이트의 낮은 흡착능력을 개선하고자 하였다. 또한 Na⁺, Ca²⁺, K⁺ 또는 Mg²⁺로 이온 치환된 제올라이트의 암모니아성 질소, Mn과 As의 흡착특성을 비교 평가하였다.

2. 실험

2.1. 천연 제올라이트의 이온 치환

천연 제올라이트는 (주)엠케이그린텍에서 제조한 불 형태(입상)의 것을 사용하였으며, 성분비는 Table 2와 같다. Table 2의 조성비와 Table 1을 비교해보면, (주)엠케이그린텍에서 사용한 천연 제올라이트는 거의 에리온 나이트(erionite)일 것으로 판단된다.

천연 제올라이트의 Na⁺, Ca²⁺, K⁺, Mg²⁺로의 이온 치환은 다음과 같이 진행하였다.

입자경 5~6 mm, 비표면적 10.37 m²/g의 입상 천연 제올라이트 25 g을 1 M(mol/L)의 이온 치환 용액 1 L에 넣고 혼합기(WISD, SHO-2D)로 12 hr 동안 교반하였다. 이온 치환 용액은 Na⁺로의 치환을 위해 1 M NaCl (Junsei Co. 99.5%), K⁺로의 치환을 위해 1 M KCl (Junsei Co. 99.5%), Mg²⁺로의 치환을 위해 1 M MgCl₂

(Daejung Co. 98%), Ca^{2+} 로의 치환을 위해 1 M CaCl_2 (Daejung Co. 93%) 수용액을 사용하였다. 12 hr 동안 교반된 용액을 원심분리기(Hanil Co., Combi408)에 넣고 3,300 rpm에서 10 min 동안 원심분리를 진행하였다. 원심분리된 윗부분의 용액을 제거하고, 새로운 이온 치환 용액 1 L와 입상 천연 제올라이트를 혼합기에 넣고 12 hr 동안 교반하였다. 이 공정을 6회 반복 진행하였다.

6회 이온 치환이 종료된 제올라이트는 80 wt%의 에탄올 수용액 1 L에 넣어 혼합기로 12 hr 동안 세척을 진행하였다. 세척이 종료된 제올라이트는 60°C에서 약 24 hr 동안 건조하여, Na^+ , Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} 로 이온 치환된 제올라이트를 얻었다.

2.2. 이온 치환된 제올라이트의 이온교환용량

이온 치환된 제올라이트의 이온교환용량은 다음과 같이 측정하였다.

각각 Na^+ , Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} 로 이온 치환된 제올라이트 0.1 g과 10 mL의 1 M $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 용액을 50 mL의 용기에 넣고 혼합기를 이용하여 20 min 동안 교반하였다. 교반 후 교반용액을 취하고, 다시 10 mL의 1 M $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 용액을 넣고 20 min 동안 교반하였다. 이 과정을 3회 반복하였다. 3회에 걸쳐 취한 용액 중의 Na^+ , Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} 의 농도를 ICP (inductively coupled plasma)를 이용하여 분석하였다. 이온 치환된 제올라이트의 이온교환용량은 식 (1)에 의해 산출하였다.

$$\text{IEC} = \frac{C_{i,i} \times V}{m} \quad (1)$$

여기서 IEC는 이온교환용량(mg/g), $C_{i,i}$ 는 Na^+ , Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} 의 농도(mg/L), V는 용액의 부피(L), m은 제올라이트의 무게(g)이다.

2.3. 암모니아성 질소, Mn, As의 흡착

암모니아성 질소의 흡착실험은 Fig. 1의 장치를 이용하여 다음과 같이 진행하였다.

이온 치환된 제올라이트 20 g을 Fig. 1의 칼럼(O.D: 24 mm, length: 200 mm)에 넣고, 100 mL의 암모니아성 질소 용액을 100 mL/min의 속도로 공급하면서 0, 30, 60, 120, 240 min마다 칼럼을 통과해 나온 용액 2 mL를 샘플로 채취하였다. 암모니아성 질소 용액은 NH_4Cl (Samchun Co. 98.5%)을 이용하여 농도가 150 ppm (=

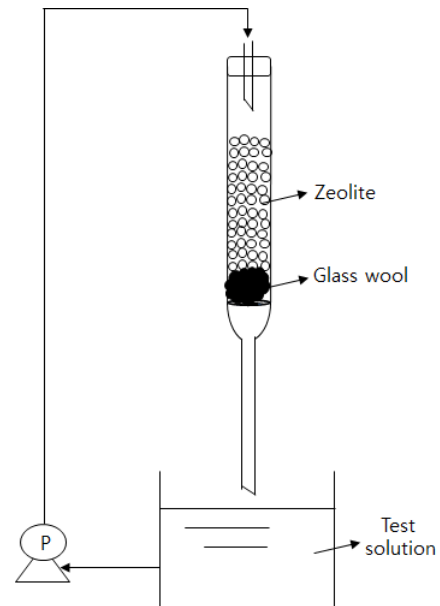


Fig. 1. Experimental apparatus for removal test of $\text{NH}_4\text{-N}$, Mn and As.

150 mg/L)이 되도록 제조하였다. 샘플 용액은 UV spectrophotometer (Mecasys Co., Optizen POP)를 이용하여 암모니아성 질소 농도를 표준방법에 의해 분석하였다.

Mn의 흡착실험은 이온 치환된 제올라이트 20 g을 Fig. 1의 칼럼에 넣고, 100 mL의 Mn 표준용액(100 ppm, Wako Co.)을 100 mL/min의 속도로 공급하면서 진행하였다. 0, 30, 60, 120, 240 min마다 칼럼을 통과해 나온 용액 2 mL를 샘플로 채취하였다. 샘플 용액은 ICP (inductively coupled plasma)를 이용하여 농도를 분석하였다.

As의 흡착실험은 이온 치환된 제올라이트 20 g을 Fig. 1의 칼럼에 넣고, 100 mL의 As 표준용액(100 ppm, Wako Co.)을 40 ppm으로 희석한 용액을 100 mL/min의 속도로 공급하면서 진행하였다. 0, 30, 60, 120, 240 min마다 칼럼을 통과해 나온 용액 2 mL를 샘플로 채취하였다. 샘플 용액은 ICP (inductively coupled plasma)를 이용하여 농도를 분석하였다.

암모니아성 질소, Mn과 As의 흡착실험에서 얻어진 농도변화를 이용하여 식 (2)에 의해 흡착량을 계산하였다.

$$Q = \frac{(C_0 - C_E) \times V}{m} \quad (2)$$

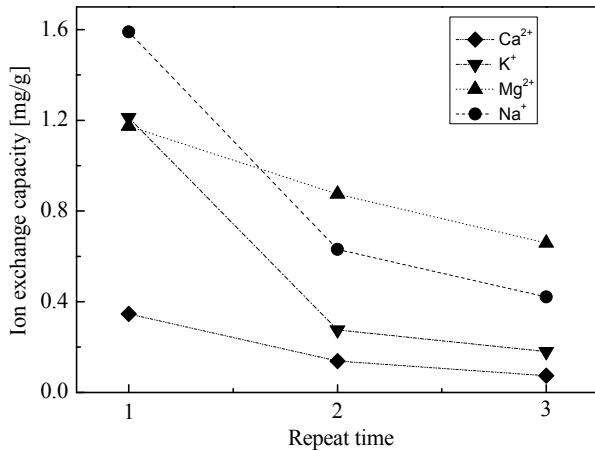


Fig. 2. The relationship between the repeat time and the ion exchange capacity in the ion exchanged zeolite.

여기서 Q 는 흡착량(mg/g), C_0 는 암모니아성 질소, Mn, As의 초기 농도(mg/L), C_E 는 샘플에서의 암모니아성 질소, Mn, As의 농도(mg/L), V 는 용액의 부피(L), m 은 제올라이트의 무게(g)이다.

또한 암모니아성 질소, Mn과 As의 흡착실험에서 얻어진 농도변화를 이용하여 식 (3)에 의해 제거율을 계산하였다.

$$R = \frac{(C_{in1} - C_{out})}{C_{in1}} \times 100 \quad (3)$$

여기서 R 은 제거율(%), C_{in1} 는 칼럼에 유입되는 용액에서의 암모니아성 질소, Mn, As의 농도(mg/L), C_{out} 는 칼럼에서 유출되는 용액에서의 암모니아성 질소, Mn, As의 농도(mg/L)이다.

3. 결과 및 토론

3.1. 이온 치환된 제올라이트의 이온교환용량

Fig. 2는 이온 치환된 제올라이트의 치환 회수에 따른 이온교환용량을 나타낸다.

Fig. 2를 보면 알 수 있듯이, K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} 이온의 농도는 초기에 높은 농도로 치환됨으로 보여주고 있으며, 치환 횟수가 증가함에 따라 치환 농도는 감소하는 경향을 보였다. 3회 걸쳐 진행된 이온 치환에 따른 이온교환용량은 Ca^{2+} 로 이온 치환한 경우 0.56 mg/g, K^+ 로 이온 치환한 경우 1.67 mg/g, Mg^{2+} 로 이온 치환

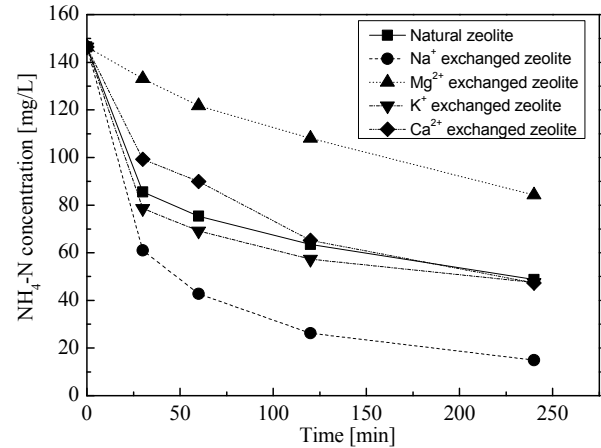


Fig. 3. The relationship between the time and the NH_4 -N concentration in the natural zeolite and ion exchanged zeolite.

한 경우 2.71 mg/g, Na^+ 로 이온 치환한 경우 2.64 mg/g을 보였다. 이온교환용량은 Mg^{2+} 로 이온 치환 > Na^+ 로 이온 치환 > K^+ 로 이온 치환 > Ca^{2+} 로 이온 치환의 순서로 증가하였으며, Mg^{2+} 에서 가장 높은 값을 가졌다.

3.2. 암모니아성 질소의 흡착

Fig. 3은 천연 제올라이트와 이온 치환된 제올라이트의 시간에 따른 암모니아성 질소의 농도변화를 나타낸다.

Fig. 3을 보면 알 수 있듯이, 암모니아성 질소(NH_4 -N)의 농도는 시간이 증가함에 따라 감소하는 경향을 보였다. 천연 제올라이트의 경우, 초기(0 min) 150 mg/L에서 240 min 후에 48.8 mg/L로 감소하였다. Na^+ 로 이온 치환된 제올라이트의 경우 240 min 후에 14.9 mg/L로, Mg^{2+} 로 이온 치환된 제올라이트의 경우 240 min 후에 84.3 mg/L로, K^+ 로 이온 치환된 제올라이트의 경우 240 min 후에 47.5 mg/L로, Ca^{2+} 로 이온 치환된 제올라이트의 경우 240 min 후에 47.3 mg/L로 감소하였다.

암모니아성 질소의 농도는 시간변화와 함께 Mg^{2+} 로 이온 치환된 제올라이트 > 천연 제올라이트 > K^+ 로 이온 치환된 제올라이트 > Ca^{2+} 로 이온 치환된 제올라이트 > Na^+ 로 이온 치환된 제올라이트의 순서로 감소하였으며, Na^+ 로 이온 치환된 제올라이트에서 가장 높은 암모니아성 질소의 농도 감소를 보였다.

Fig. 4는 이온 치환된 제올라이트에서 암모니아성 질소의 양이온교환 반응식을 나타낸다.

Fig. 5는 천연 제올라이트와 이온 치환된 제올라이트

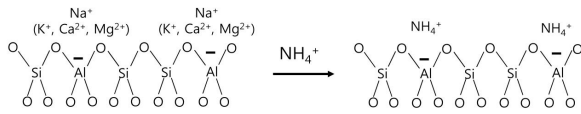


Fig. 4. Reaction equation of the cation exchange in the ion exchanged zeolite.

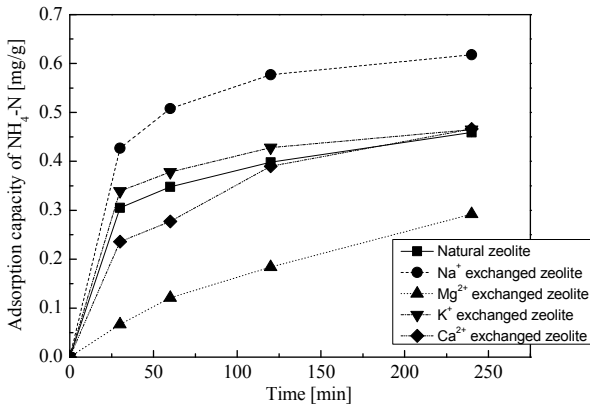


Fig. 5. The relationship between the time and the adsorption capacity of NH₄-N in the natural zeolite and ion exchanged zeolite.

의 시간에 따른 암모니아성 질소의 흡착량을 나타낸다.

Fig. 5를 보면 알 수 있듯이, 암모니아성 질소의 흡착량은 시간의 증가와 함께 증가하는 경향을 보였다. 천연 제올라이트의 암모니아성 질소 흡착량은 30 min에 0.31 mg/g이었으며, 시간 경과와 함께 조금씩 증가하여 240 min에 0.49 mg/g로 증가하였다. Na⁺로 치환된 제올라이트는 30 min에 0.43 mg/g에서 240 min에 0.66 mg/g로, Mg²⁺로 치환된 제올라이트는 30 min에 0.07 mg/g에서 240 min에 0.31 mg/g로, K⁺로 치환된 제올라이트는 30 min에 0.34 mg/g에서 240 min에 0.50 mg/g로, Ca²⁺로 치환된 제올라이트는 30 min에 0.24 mg/g에서 240 min에 0.50 mg/g로 시간 경과와 함께 조금씩 증가하였다.

암모니아성 질소의 흡착량은 Na⁺로 치환된 제올라이트 > K⁺로 치환된 제올라이트 ≃ Ca²⁺로 치환된 제올라이트 > 천연 제올라이트 > Mg²⁺로 치환된 제올라이트의 순서로 증가하였으며, Na⁺로 치환된 제올라이트에서 0.66 mg/g으로 가장 높은 흡착량을 보였다.

Fig. 6은 천연 제올라이트와 이온 치환된 제올라이트의 시간에 따른 암모니아성 질소의 제거율을 나타낸다.

Fig. 6을 보면 알 수 있듯이, 암모니아성 질소의 제거율은 시간의 증가와 함께 증가하는 경향을 보였다. 실

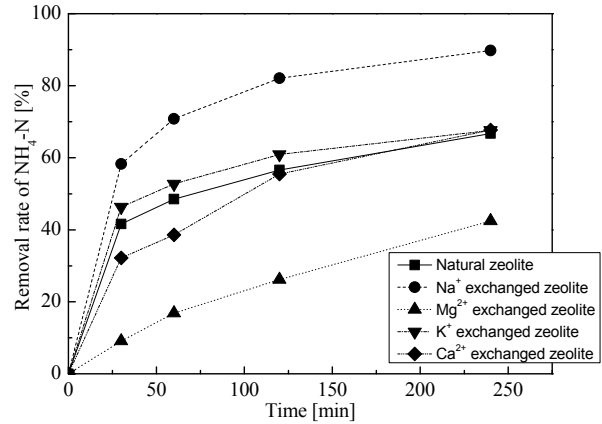


Fig. 6. The relationship between the time and the removal rate of NH₄-N in the natural zeolite and ion exchanged zeolite.

험시간 240 min에서 암모니아성 질소의 제거율은 천연 제올라이트에서 66.7%, Na⁺로 치환된 제올라이트에서 89.8%, Mg²⁺로 치환된 제올라이트에서 42.4%, K⁺로 치환된 제올라이트에서 67.7%, Ca²⁺로 치환된 제올라이트에서 67.6%를 보였다. 암모니아성 질소의 제거율은 Na⁺로 치환된 제올라이트 > K⁺로 치환된 제올라이트 ≃ Ca²⁺로 치환된 제올라이트 > 천연 제올라이트 > Mg²⁺로 치환된 제올라이트의 순서로 증가하였으며, Na⁺로 치환된 제올라이트에서 가장 높은 제거율을 보였다.

3.3. 망간(Mn)의 흡착

Mn의 흡착실험을 240 min 동안 진행한 결과, 천연 제올라이트, K⁺로 이온 치환된 제올라이트와 Ca²⁺로 이온 치환된 제올라이트에서 시간이 변화하여도 농도 변화가 거의 없었으며, Mn의 흡착이 거의 진행되지 않는 것을 확인할 수 있었다.

Fig. 7은 Na⁺와 Mg²⁺로 이온 치환된 제올라이트에서 시간에 따른 Mn의 흡착량을 나타낸다.

Na⁺로 이온 치환된 제올라이트의 Mn 흡착량은 30 min에 0.02 mg/g에서 시간 경과와 함께 조금씩 증가하여 120 min에 0.09 mg/g을 보인 후, 240 min에 0.03 mg/g로 감소하였다. Mg²⁺로 이온 치환된 제올라이트에서의 Mn의 흡착량은 시간 경과와 함께 증가하는 경향을 보였으며, 30 min에 0.03 mg/g에서 240 min에 0.23 mg/g로 증가하였다.

Mn의 흡착량은 Mg²⁺로 치환된 제올라이트 > Na⁺로 치환된 제올라이트의 순서로 증가하였으며, Mg²⁺로 치

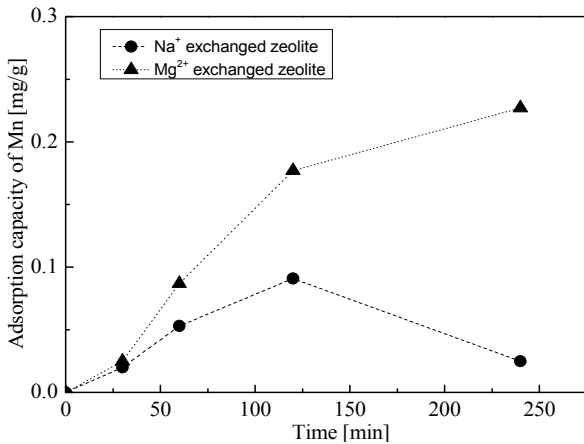


Fig. 7. The relationship between the time and the adsorption capacity of Mn in the Na⁺ and Mg²⁺ exchanged zeolite.

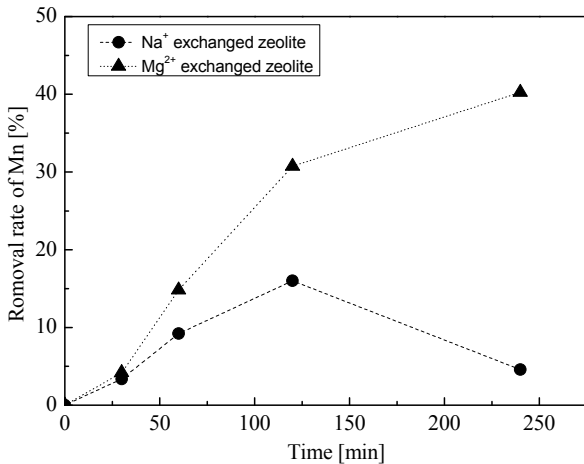


Fig. 8. The relationship between the time and the removal rate of Mn in the Na⁺ and Mg²⁺ exchanged zeolite.

환된 제올라이트에서 0.23 mg/g으로 가장 높은 흡착량을 보였다.

Na⁺로 이온 치환된 제올라이트에서 Mn의 흡착이 120 min 이후에 감소하는 이유는 120 min까지 Mn의 흡착이 진행되어 포화상태에 도달하여 흡착평형을 이루고 미흡착 부분이 없어지고, 이 시간 이후에는 흡착된 Mn이 시간 경과와 함께 제올라이트에서 탈착되기 때문으로 판단된다.

Fig. 8은 Na⁺와 Mg²⁺로 이온 치환된 제올라이트의 시간에 따른 Mn의 제거율을 나타낸다. Na⁺로 이온 치환된 제올라이트의 Mn의 제거율은 120 min에 16%로 높은 값을 보이다가 시간 경과와 함께 조금씩 감소하여 240 min에 4.6%로 감소하였다. Mg²⁺로 이온 치환된 제

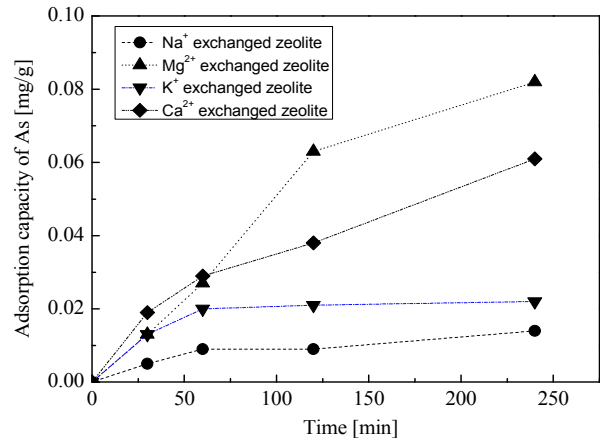


Fig. 9. The relationship between the time and the adsorption capacity of As in the ion exchanged zeolite.

올라이트의 Mn의 제거율은 시간의 증가와 함께 증가하여 240 min에 40.3%를 보였다.

3.4. 비소(As)의 흡착

As의 흡착실험을 240 min 동안 진행한 결과, 천연 제올라이트에서는 시간이 변화하여도 농도 변화가 거의 없었으며, As의 흡착이 거의 진행되지 않는 것을 확인할 수 있었다.

Fig. 9는 이온 치환된 제올라이트의 시간에 따른 비소(As)의 흡착량을 나타낸다.

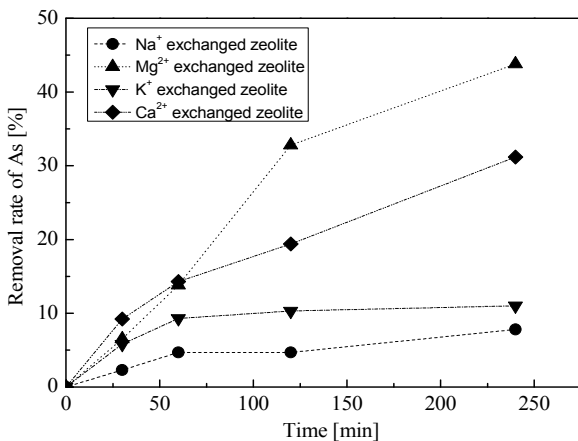
Fig. 9를 보면 알 수 있듯이, Na⁺와 K⁺로 이온 치환된 제올라이트의 As의 흡착량은 시간의 증가와 함께 증가하여 60 min에 가장 높은 값을 보인 후 60 min 이후에는 거의 동등한 값을 가졌다. Mg²⁺와 Ca²⁺로 치환된 제올라이트의 As의 흡착량은 시간의 증가와 함께 증가하는 경향을 보였다.

Na⁺로 치환된 제올라이트의 As 흡착량은 60 min에 0.009 mg/g에서 240 min에 0.014 mg/g로 약간 높은 값을 보였다. K⁺로 치환된 제올라이트는 60 min에 0.02 mg/g에서 240 min에 0.022 mg/g로 거의 같은 값을 보였다. Mg²⁺로 치환된 제올라이트는 30 min에 0.013 mg/g에서 240 min에 0.082 mg/g로, Ca²⁺로 치환된 제올라이트는 30 min에 0.019 mg/g에서 240 min에 0.061 mg/g로 시간 경과와 함께 증가하였다.

As의 흡착량은 Mg²⁺로 치환된 제올라이트 > Ca²⁺로 치환된 제올라이트 > K⁺로 치환된 제올라이트 > Na⁺로 치환된 제올라이트의 순서로 증가하였으며, Mg²⁺로 치환된 제올라이트에서 0.082 mg/g으로 가장 높은 흡착

Table 3. The Adsorption Test Results of NH₄-N, Mn and As in The Natural Zeolite and Ion Exchanged Zeolite

		Natural zeolite	Ion exchanged zeolite			
			Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺
NH ₄ -N	Adsorption capacity (mg/g)	0.49	0.66	0.5	0.5	0.31
	Removal rate (%)	66.7	89.8	67.7	67.6	42.4
Mn	Adsorption capacity (mg/g)	-	0.09 (120 min)	-	-	0.23
	Removal rate (%)	-	16	-	-	40.3
As	Adsorption capacity (mg/g)	-	0.014	0.022	0.061	0.082
	Removal rate (%)	-	7.8	11	31.2	43.8

**Fig. 10.** The relationship between the time and the removal rate of As in the ion exchanged zeolite.

량을 보였다.

Fig. 10은 이온 치환된 제올라이트의 시간에 따른 As의 제거율을 나타낸다.

Fig. 10을 보면 알 수 있듯이, Na⁺와 K⁺로 이온 치환된 제올라이트에서 As의 제거율은 시간의 증가와 함께 증가하여 60 min에 가장 높은 값을 보인 후 60 min 이후에는 거의 동등한 값을 가졌다. Mg²⁺와 Ca²⁺로 치환된 제올라이트의 As의 흡착량은 시간의 증가와 함께 증가하는 경향을 보였다. 실험시간 240 min에서 As의 제거율은 Na⁺로 치환된 제올라이트에서 7.8%, K⁺로 치환된 제올라이트에서 11%, Mg²⁺로 치환된 제올라이트에서 43.8%, Ca²⁺로 치환된 제올라이트에서 31.2%를 보였다. As의 제거율은 Mg²⁺로 치환된 제올라이트 > Ca²⁺로 치환된 제올라이트 > K⁺로 치환된 제올라이트 > Na⁺로 치환된 제올라이트의 순서로 증가하였으며, Mg²⁺로 치환된 제올라이트에서 가장 높은 제거율을 보였다.

Table 3에 암모니아성 질소, Mn과 As의 흡착실험 결

과를 정리하였다.

Table 3을 보면 알 수 있듯이, 암모니아성 질소는 Na⁺로 이온 치환된 제올라이트가 0.66 mg/g과 89.8%로 가장 높은 흡착량과 제거율을 보였다. Mn은 Mg²⁺로 이온 치환된 제올라이트가 0.23 mg/g과 40.3%로 가장 높은 흡착량과 제거율을 보였다. As은 Mg²⁺로 이온 치환된 제올라이트가 0.082 mg/g과 43.8%로 가장 높은 흡착량과 제거율을 보였다.

이상의 결과로부터 암모니아성 질소의 제거에는 천연 제올라이트를 Na⁺로 이온 치환한 제올라이트를 사용하고, Mn과 As의 제거에는 천연 제올라이트를 Mg²⁺로 이온 치환한 제올라이트를 사용하는 것이 유리하다는 것을 알 수 있었다.

향후 NH₄-N, Mn, As에 대한 흡착평형 도달 시간까지의 실험과 이 결과로부터 흡착량과 평형농도를 이용한 흡착등온선 그래프를 그리고, Langmuir식에 의해 흡착평형상수와 포화 흡착량을 산출하는 연구가 필요하다고 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 강과 호수, 광산 수의 수질 개선에 사용되고 있는 천연 제올라이트가 함유하고 있는 Na⁺, Ca²⁺, K⁺, Mg²⁺ 등의 원소를 단일 Na⁺, Ca²⁺, K⁺ 또는 Mg²⁺로 이온 치환하여 천연 제올라이트의 낮은 흡착능력을 개선하고자 하였다. 또한 Na⁺, Ca²⁺, K⁺, Mg²⁺로 이온 치환된 제올라이트의 암모니아성 질소, Mn과 As의 흡착특성을 비교 평가하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 이온교환용량은 Mg²⁺로 이온 치환 > Na⁺로 이온 치환 > K⁺로 이온 치환 > Ca²⁺로 이온 치환의 순서로 증가하였으며, Mg²⁺에서 2.71 mg/g으로 가장 높은 이온

교환용량 값을 보였다.

2) 암모니아성 질소($\text{NH}_4\text{-N}$)의 흡착량은 천연 제올라이트에서 0.49 mg/g, Na^+ 로 치환된 제올라이트에서 0.66 mg/g, Mg^{2+} 로 치환된 제올라이트에서 0.31 mg/g, K^+ 로 치환된 제올라이트에서 0.50 mg/g, Ca^{2+} 로 치환된 제올라이트에서 0.50 mg/g이었으며, Na^+ 로 치환된 제올라이트에서 가장 높은 흡착량을 보였다.

3) 암모니아성 질소의 제거율은 Na^+ 로 치환된 제올라이트에서 가장 높은 89.8%를 보였다.

4) Mn의 흡착은 천연 제올라이트, K^+ 로 이온 치환된 제올라이트와 Ca^{2+} 로 이온 치환된 제올라이트에서 진행되지 않았으며, Na^+ 로 이온 치환된 제올라이트와 Mg^{2+} 로 이온 치환된 제올라이트에서 Mn의 흡착량은 각각 0.09와 0.23 mg/g이었다.

5) Mn의 제거율은 Mg^{2+} 로 이온 치환된 제올라이트에서 가장 높은 40.3%를 보였다.

6) As의 흡착은 천연 제올라이트에서 진행되지 않았으며, 이온 치환된 제올라이트에서 As의 흡착량은 Na^+ 로 치환된 제올라이트에서 0.014 mg/g, K^+ 로 치환된 제올라이트에서 0.022 mg/g, Ca^{2+} 로 치환된 제올라이트에서 0.061 mg/g, Mg^{2+} 로 치환된 제올라이트에서 0.082 mg/g으로 가장 높은 흡착특성을 보였다.

7) As의 제거율은 Mg^{2+} 로 치환된 제올라이트에서 가장 높은 43.8%를 보였다.

8) 이상의 결과로부터 암모니아성 질소의 제거에는 Na^+ 로 이온 치환한 제올라이트를 사용하고, Mn과 As의 제거에는 Mg^{2+} 로 이온 치환한 제올라이트를 사용하는 것이 유리하다는 것을 알 수 있었다.

감 사

본 연구는 산업통산자원부와 한국산업기술평가원이 지원하는 소재부품기술개발사업(벤처형 전문소재기술개발사업)의 연구비를 지원을 받아 수행되었으며 재원지원에 감사드립니다(No. 10080288).

Reference

1. T. Wajima and Y. Ikegami, "A study on ammonium removal using natural zeolite: Ammonium adsorption in seawater and improvement by ion exchange", *OTEC(Sagadaigaku Rikougakubufuzoku Kaiyounestuenerugihenkan Jikensisestu Houkoku)*, **10**, 50 (2005).
2. M. Li, X. Zhu, F. Zhu, G. Ren, G. Cao, and L. Song, "Application of modified zeolite for ammonium removal from drinking water", *Desalination*, **271**, 295 (2011).
3. C.-W Lee, T.-K. Yoon, B.-I. Noh, B.-H. Moon, and K.-C. Lee, "Removal of nitrate using anion exchange resin", *Theor. Appl. Chem. Eng.*, **4**, 661 (1998).
4. P. Ahmadiannamini, S. Eswaranandam, R. Wickramasinghe, and X. Qian, "Mixed-matrix membranes for efficient ammonium removal from wastewaters", *J. Membr. Sci.*, **526**, 147 (2017).
5. N. Karapnar, "Application of natural zeolite for phosphorus and ammonium removal from aqueous solutions", *J. Hazard. Mater.*, **170**, 1186 (2009).
6. L. Lin, C. Wana, D.-J. Lee, Z. Lei, and X. Liu, "Ammonium assists orthophosphate removal from high-strength waste waters by natural zeolite", *Sep. Purif. Technol.*, **133**, 351 (2014).
7. A. Ates, "Effect of alkali-treatment on the characteristics of natural zeolites with different compositions", *J. Coll. Inter. Sci.*, **523**, 266 (2018).
8. G. J. Millar, A. Winnett, T. Thompson, and S. J. Couperthwaite, "Equilibrium studies of ammonium exchange with Australian natural zeolites", *J. Water Pro. Eng.*, **9**, 47 (2016).
9. R. Malekian, J. AbediKoupai, S. S. Eslamian, S. F. Mousavi, K. C. Abbaspour, and M. Afyuni, "Ion-exchange process for ammonium removal and release using natural Iranian zeolite", *Appl. Clay Sci.*, **51**, 323 (2011).
10. N. Widiastuti, H. Wu, H. M. Ang, and D. Zhang, "Removal of ammonium from greywater using natural zeolite", *Desalination*, **277**, 15 (2011).
11. J. Liua, X. Cheng, Y. Zhang, X. Wang, Q. Zou, and L. Fu, "Zeolite modification for adsorptive removal of nitrite from aqueous solutions", *Micropor. Mesopor. Mater.*, **252**, 179 (2017).
12. T. A. Kurniawan, W. H. Lo, and G. Y. S. Chan, "Physico-chemical treatments for removal of recalcitrant contaminants from landfill leachate", *J.*

- Hazard. Mater.*, **129**, 80 (2006).
13. H. Kurama, C. Karaguzel, T. Mergan, and M. S. Celik, "Ammonium removal from aqueous solutions by dissolved air flotation in the presence of zeolite carrier", *Desalination*, **253**, 147 (2010).
 14. C. Fux, M. Boehler, P. Huber, I. Brunner, and H. Siegrist, "Biological treatment of ammonium-rich wastewater by partial nitrification and subsequent anaerobic ammonium oxidation in a pilot plant", *J. Biotech.*, **99**, 295 (2002).
 15. M. Lee, J. Oh, N. Park, D. Go, H. Jang, and Y. Ahn, "Change of sludge denitrification and nitrification rate according to the operating conditions in advanced wastewater treatment processes", *Membr. J.*, **28**(1), 31 (2018).
 16. S. Kim and H. Lee, "Effect of media in advanced treatment of sewage using submerged membrane-coupled sequencing batch reactor", *Membr. J.*, **26**(6), 470 (2016).
 17. M. Li, X. Zhu, F. Zhu, G. Ren, G. Gao, and L. Song, "Application of modified zeolite for ammonium removal from drinking water", *Desalination*, **271**, 295 (2011).
 18. T. S. Jamil, H. S. Ibrahim, I. H. A. El-Maksoud, and S. T. El-Wakeel, "Application of zeolite prepared from Egyptian kaolin for removal of heavy metals: I. optimum conditions", *Desalination*, **258**, 34 (2010).
 19. O. Can, D. Balkose, and S. Ulku, "Batch and column studies on heavy metal removal using a local zeolitic tuff", *Desalination*, **259**, 17 (2010).
 20. Y. F. Wang, F. Lin, and W. Q. Pang, "Ammonium exchange in aqueous solution using Chinese natural clinoptilolite and modified zeolite", *J. Hazard. Mater.*, **142**, 160 (2007).
 21. A. Ates, "Effect of alkali-treatment on the characteristics of natural zeolites with different compositions", *J. Coll. Inter. Sci.*, **523**, 266 (2018).
 22. J. C. Groen, J. A. Moulijn, and J. Perez-Ramirez, "Desilication: On the controlled generation of mesoporosity in MFI zeolites", *J. Mater. Chem.*, **16**, 2121 (2006).
 23. J. C. Groen, W. Zhu, S. Brouwer, S. J. Huynink, F. Kapteijn, J. A. Moulijn, and J. Pérez-Ramírez, "Direct demonstration of enhanced diffusion in mesoporous ZSM-5 zeolite obtained via controlled desilication", *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 355 (2007).
 24. D. Verboekend, A. M. Chabaneix, K. Thomas, J.-P. Gilson, and J. Pérez-Ramírez, "Mesoporous ZSM-22 zeolite obtained by desilication: Peculiarities associated with crystal morphology and aluminium distribution", *Cryst. Eng. Comm.*, **13**, 3408 (2011).
 25. S. Mitchell, N.-L. Michels, K. Kunze, and J. Pérez-Ramírez, "Visualization of hierarchically structured zeolite bodies from macro to nano length scales", *Nat. Chem.*, **4**, 825 (2012).
 26. H.-J. Choi, K.-S. Yang, K.-B. Heo, B.-S. Kim, and M. Kim, "Adsorption characteristic of ammonia by the cation-exchange membrane", *Membr. J.*, **17**(1), 54 (2007).
 27. D. W. Breck, "Zeolite molecular sieves", pp. 1-244, Krieger publishing company, Florida, FL (1974).