

국산 천연제올라이트에 의한 폐수중의 암모늄이온 제거를 위한 기초연구

- 온도, pH 및 양이온의 영향

연재 I

노재성외2명

1. 서론

각종 폐수에 존재하는 암모늄이온은 어류에 대한 독성과 콘크리트 및 철재에 대한 부식의 원인이 되며 인(P)과 함께 부영양화(eutrophication)를 유발하여 수중생태계를 변질시키고 있다.

이와 같은 암모니아의 유입원은 생활폐수를 포함하여 농축산 폐수와 산업폐수를 들 수 있으며 특히 비료공업폐수, 식품폐수 및 각종 유기화학 폐수등에 높은 농도의 암모늄이온이 함유되고 있다. 이러한 암모니아성 질소의 제거법으로는

(1) nitrification-dinitrification, (2) air-stripping, (3) 이온교환법, (4) 염소처리법, (5) algae를 이용하여 처리하는 방법등이 있으나 각기 단점을 갖고 있다.

즉, (1)의 방법은 잔류농도를 5mg-N/L이하로 제거하는데 어려움이 있으며 (2)의 방법은 잔류농도를 1mg-N/L까지 가능하나 (5)의 방법과 마찬가지로 계절변화에 따른 수온의 저하에 의하여 제거효율이 크게 떨어진다. 방법(4)는 질소농도의 증가에 따라 염소가스의 사용량이 증가하여 처리비용이 비싸며 황성탄등에 의한 후처리가 뒤따라야 하고 방법 (3)은 처리수

중에 양이온이 존재하게되면 암모늄 이온에 대한 선택적 이온교환능이 떨어진다.

이와 같은 이유로 인하여 암모늄 이온의 효율적제거를 위하여 천연 제올라이트의 일종인 clinoptilolite의 이용에 관하여 연구가 계속되어 왔다.

Clinoptilolite는 암모늄 이온에 대한 선택 이온교환능이 크며 가격이 싸고 수온의 변화에 의한 이온 교환능의 저하가 없어 Mercer등이 70년도 초에 연구를 시작하여 Mobil사에서는 pilotplant (265,000 liter/day) 규모의 실험을 행한 바 있다.

Clinoptilolite은 $T_{10}O_{20}$ (T=Al 또는 Si)의 2차 결정단위(secondary building unit)를 갖는 천연제올라이트로 일반식은 $Na_6[(AlO_2)_6(SiO_2)_{30}]_4H_2O$ 이며 이온교환된 금속 양이온의 종류에 따라 Na, Ca, K형으로 분류된다.

현재 위와 같은 국내산 천연 제올라이트는 비료 또는 토양개량제등으로 생산되고 있으며 기축 사료에 대한 첨가물로써 연구가 진행되고 있다. 따라서 본 연구에서는 국내 경남 울산 지역에서 산출되는 천연 제올라이트로 폐수중 암모늄이온 제거를 시도한 기초연구

로서, 이온 교환에 의한 폐수처리의 기본조건이 되는 온도, pH 및 공존양이온에 따른 이온교환능의 변화를 알아보기 위하여 인위적으로 조절한 서로 다른 농도의 암모니아 수용액을 사용하여 실험하였다. 특히 공존 양이온의 영향을 알아보기로 Debye-Hukel 이론으로부터 Guntelberg가 응용 변형시킨 식으로부터 활량 계수(activity coefficient)를 구하여 Ca^{++} , Mg^{++} , K^+ , Na^+ 이온과 NH_4^+ 이온에 대한 선택성 계수(selectivity coefficient)를 구성하였다.

2. 실험

2.1. 시료

실험에 사용한 시료는 경남 울산지역에서 산출되는 천연 제올라이트로 물리적, 화학적 성질을 <Table 1>에 나타냈다.

시료의 입도분포 측정은 시료 100g을 140mesh체에 넣고 30분간 진동체로 체질하여 통과분을 무게비로 표시했으며 시료는 사용전에 105°C에서 12시간 건조시켜 건조계가 들어있는 데시케이터에 보관하였다. 또한 시료에 대한 X-선 회절분석은 cuka target와 Ni filter를 이용했으며 20는 2-45도 까지 측정하여 standard card와 비교하여 clinoptilolite의 특성 peak를 C로 표시한 결과를 <Fig. 1>에 나타냈다.

2.2.3. 공존 양이온의 영향

Ca, Mg, Na 및 K의 각 염화물을 암모늄이온의 농도가 24.264mg NH_4^+-N/L 인 용액에 10, 30, 50, 100, 1

50mg/L가 되도록 가하고 pH를 6.82로 조절하였다. pH가 조절된 용액 200ml를 취하여 천연 제올라이트 2.0g을 넣고 20°C에서 6시간 이온교환시키고 여과하여 암모늄이온의 잔류농도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 온도 및 pH의 영향

천연 제올라이트에 의한 암모늄이온의 제거는 이온 교환에 의한 흡착으로서 이온 교환능의 해석은 Donnan의 식(1)을 이용했다.

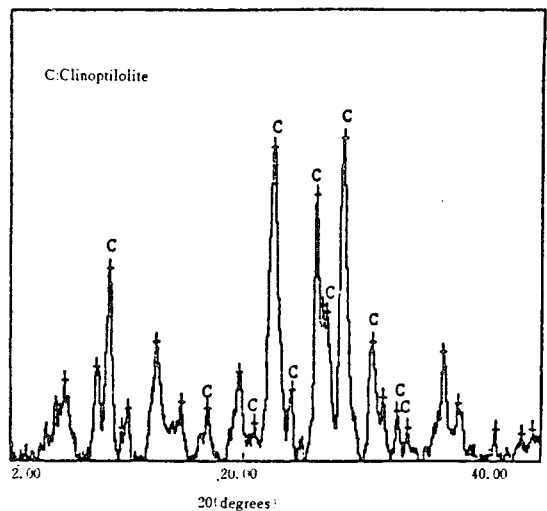


Figure 1. X-Ray Diffraction Pattern of Natural Zeolite.

Table 1. Physical and Chemical Properties of Natural Zeolite.

Components	%	Properties	
SiO ₂	68.59	True Density	1.72 g/cm ³
Al ₂ O ₃	13.17	pH	7.21 with 5% solution at 20°C
CaO	1.92	Particle Size	16.25% through 140mesh sieve
MgO	0.84		
K ₂ O	1.94	Water Adsorption	8.21% at R.H. 50%
Na ₂ O	2.47	Purity	55-60% from X-RD analysis
Fe ₂ O ₃	1.02		
<u>miscell.</u>	<u>0.13</u>		
Total	100.00		

$$K = \left(\frac{Q}{C}\right) \frac{C_0 - C}{Q_0 - Q} \dots\dots\dots (1)$$

식 (1)의 양변에 대수를 취하면 식(2)가 된다.

$$\ln \frac{C_0 - C}{Q_0 - Q} = \ln K - n \ln \frac{Q}{C} \dots\dots\dots (2)$$

식(2)에서 k와 n값은 <Table 2>의 실험 결과치인 C₀, C, Q₀와 Q를 대입하여 도식하고 그 기울기로 부터 n를 절편으로부터 K를 pH 7.15-7.22일때 5℃,

15℃, 20℃에 따른 값과 수온이 20℃이고 pH가 서로 다른 때의 값을 산출하였다.

<Table 2>에서 암모늄이온 교환 최대용량(Q₀)은 암모늄 이온의 초기농도(C₀)를 증가시키면서 천연 제올라이트의 암모늄이온 교환용량(Q)을 측정하여교환량의 증가분이 둔화되는 최대치인 7.116mg NH₄⁺-N/g으로 하였다. 이와 같은 방법에 의하여 구하여진 K와 n값을 <Table 3>에 나타냈다.

산출된 K와 n값을 이용하여 암모늄이온의 초기농도

Table 2. Experimental Equilibrium Data of Ammonium-Ion Exchange Capacity for Natural Zeolite at Different pH and Temperature.

C ₀ mg NH ₄ ⁺ -N/L	pH	℃	C mg NH ₄ ⁺ -N/L	Q mg NH ₄ ⁺ -N/g
11.911	4.23	20	0.530	1.138
		5	0.542	1.137
	7.20	15	0.553	1.136
		20	0.562	1.135
	9.22	20	0.876	1.104
25.204	4.20	20	2.068	2.314
	7.15	5	2.140	2.307
		15	2.156	2.305
	9.19	20	2.162	2.304
		20	2.917	2.229
56.560	4.20	20	9.400	4.716
		5	10.162	4.640
	7.17	15	10.192	4.637
		20	10.222	4.634
	9.22	20	10.500	4.366
95.200	4.19	20	25.780	6.942
		5	26.325	6.888
	7.22	15	26.421	6.878
		20	26.488	6.871
	9.20	20	33.320	6.188
112.000	4.23	20	40.840	7.116 Q ₀
		5	42.805	6.920
	7.18	15	42.896	6.910
		20	42.980	6.902
	9.24	20	47.880	6.412

Table 3. Values of K and n from Logarithmic Plot.

pH	℃	K	n
4.19-4.23	20	5.58	1.53
	5	5.16	1.56
7.15-7.22	15	4.95	1.57
	20	4.86	1.57
9.19-9.29	20	2.46	1.61

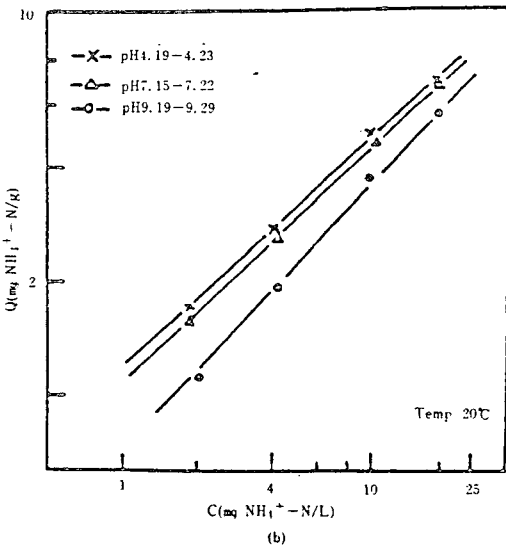
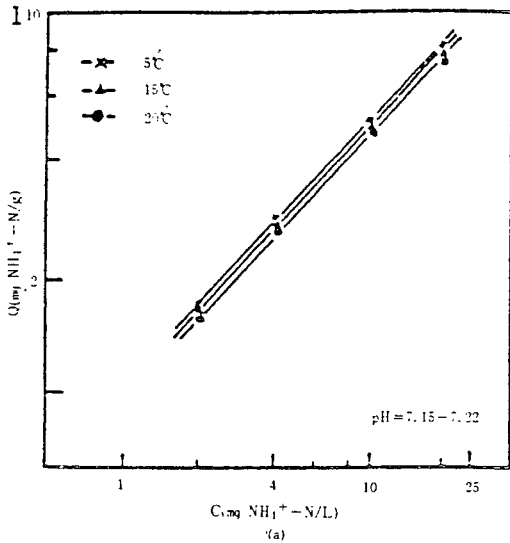
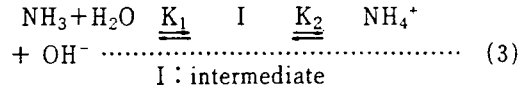


Figure 2. Equilibrium Ammonium-Ion Exchange Capacity of Natural Zeolite at Different (a) Temperature and (b) pH. ($C_0 = 40.0 \text{ mg NH}_4^+ - \text{N/L}$)

가 $40.0 \text{ mg NH}_4^+ - \text{N/L}$ 일 때 온도 및 pH에 따른 이온 교환량의 변화를 $Q=f(C)$ 의 함수관계로 <Fig. 2>에

나타냈다.

그림에서 천연 제올라이트의 온도 변화에 따른 이온 교환량은 수온이 낮아수록 증가하나 그 차는 상당히 미약하다. 따라서 천연 제올라이트에 의한 암모늄이온의 제거는 수온의 변화에 의한 영향을 받지 않으므로 기타 다른 방법의 단점인 수온 저하에 따른 제거효율의 감소를 극복할 수 있으리라 기대된다. 수온의 저하에 따라 암모늄이온 교환량이 증가하는 것은 제올라이트의 일반적인 이온교환과는 반대되는 현상으로 Blaudamer 등의 이론에 의하여 설명된다. 즉, 암모니아가 물과 반응하면 식(3)과 같이 된다.



식(3)에서 암모니아가 암모늄이온이 되고자 하는 관찰상의 평형상수는 (K_{obsd})는 식(4)와 같이 나타내진다.

$$K_{\text{obsd}} = K_1 K_2 / (1 + K_1) = K_b / (1 + K_1); \dots \quad (4)$$

식(4)에서 K_b 와 K_1 은 온도와 상관지어 식(5), (6)이 된다.

$$\ln K_b = (A/T) + B \dots \quad (5)$$

$$\ln K_1 = (C/T) + D \dots \quad (6)$$

따라서 K_{obsd} 는 식(5)와 (6)을 식(4)에 대입하여 정리하면 식(7)과 같이 된다.

$$K_{\text{obsd}} = \frac{\exp[(A/T) + B]}{1 + \exp[(C/T) + D]} \dots \quad (7)$$

결국 식(7)에서 K_{obsd} 는 온도의 증가에 따라 감소하고 중간체 I를 거쳐 NH_4^+ 이온이 되려는 경향은 감소한다.

그러나 pH에 따른 이온교환능의 변화는 산성과 알칼리성 분위기에 따라 차이가 있다. 즉 산성쪽에서 NH_3 는 NH_4^+ 이온상태로 존재하나 알칼리쪽에서는 NH_3 상태로 존재한다. pH에 따른 NH_4^+ 이온과 NH_3 의 상태는 암모늄이온의 농도에 따라 다르며 NH_3 는 천연제올라이트에 의한 이온교환이 불가능하다.

본 실험에서 적용한 식(1)의 타당성을 검토하기 위하여 <Fig. 3>에 등온평형도를 제시했다. 그림에 pH 7.16, 온도 20℃이고 초기농도가 25.204mg $\text{NH}_4^+ - \text{N/L}$ 일 때의 K와 n값을 이용하여 잔류농도와 흡착된 양을 분율로 표시한 식(1)에 의한 값과 실험으로부터 얻어진 값이 잘 일치되고 있다. * (다음호에 계속)