

국산 Clinoptilolite를 이용한 암모니아 제거 특성에 관한 연구 Part 1: Clinoptilolite의 특성 규명 및 회분식 반응기에서의 암모니아 제거 특성

문정민 · 손덕지* · 정종식†

포항공과대학교 화학공학과/환경공학부

*하얼빈공업대학 응용화학부

(1999년 3월 11일 접수, 1999년 12월 3일 채택)

A Study on Ammonia Removal Properties using Clinoptilolite Part 1: Characterization of Clinoptilolite and Ammonia Removal Properties in Batch Reactor

Jeong Min Moon, Dezhi Sun* and Jong Shik Chung†

Dept. of Chem. Eng./School of Environ. Eng., POSTECH, Korea

*Dept. of Applied Chemistry, Harbin Institute of Technology, China

(Received 11 March 1999; accepted 3 December 1999)

요 약

구룡포산 천연 제올라이트는 주성분이 clinoptilolite이며 heulandite와 mordenite가 혼재되어 있다. 나트륨으로 치환된 제올라이트의 암모니아에 대한 이온교환능력(CEC)은 1.41 meq/g이다. 회분식 실험에서 clinoptilolite의 입자크기가 작아질수록, 그리고 초기 나트륨 농도가 낮을수록, SR, 반응시간, 초기 암모니아 농도가 증가할수록 암모니아 제거효율은 증가하였다. 약 3 ppm의 암모니아와 0.7 ppm의 알루미늄이 녹아있는 용액 처리시 암모니아 제거효율은 상대적으로 조금 떨어졌고 알루미늄 제거효율은 70% 이상이였다. 폐제올라이트는 pH=12를 가진 염화나트륨 용액으로 SR가 2일 때 95%이상의 재생효율을 보였다.

Abstract – A natural zeolite, deposit located at Guryongpo, Young-il bay, was found to be clinoptilolite containing impurities of heulandite and mordenite. Cation exchange capacity(CEC) for ammonia was about 1.41 meq/g from Na⁺-form of the zeolite. In batch experiment, removal efficiency of ammonia was increased as particle size of zeolite and initial concentration of Na⁺ were decreased and SR(Stoichiometric Ratio), time, and initial concentration of ammonia increased. More than 70% aluminum ion could be removed from water having 3 ppm ammonia and 0.7 ppm Al³⁺ by the batch adsorption(ion exchange) experiment. Regeneration of used zeolite with NaCl solution of pH=12 has shown more than 95% of regeneration efficiency when SR(ratio of the amount of NaCl solution employed actually to the amount in a stoichiometric quantity) was equal to 2.0.

Key words: Zeolite, Clinoptilolite, Ammonia, Aluminium, Adsorption, Ion, Exchange

1. 서 론

수생계 중, 특히 음용수에서 암모니아는 1.5 ppm이상 존재하면 악취가 나며, 정수과정 중 염소 소독을 할 때 염소와 반응하여 삼염화물이나 클로로아민 등과 같은 유독한 염소화 유기물질을 만든다. 더구나 물고기를 포함한 수생생물에 유독하고 금속과 콘크리트를 부식시키며 수생계의 부영양화를 초래한다[1, 2].

암모니아를 제거하기 위한 주요한 방법에는 생물학적 처리에 의한 질산화-탈질화[3-5], 안정화지(oxidation pond)[4-6]와 공기탈기법[3, 5], 파괴점 염소주입법[4, 5, 7, 8], 전기투석법[8], 역삼투압법[7, 8], 그리고 이온교환법[3-5, 7-11] 등이 있다. 생물학적 처리법은 온도에 민감하며, 제어와 자동화가 어렵고 유독한 물질이 있는 원수에서는 적용이 어

렵다. 공기탈기법은 겨울에 낮은 온도에서 부적합하고 소음 및 심미적 문제가 있으며 파괴점 염소주입법은 너무 비싸고 지나친 염소사용으로 인한 많은 유독한 부생성물이 만들어진다. 전기투석법은 암모니아성 질소의 제거능력이 떨어지며, 역삼투압법은 광범위하게 사용되기 어렵다. 이에 비해 다른 여러 이온교환체와는 달리 천연 제올라이트(clinoptilolite)를 이용한 선택적 이온교환에 의한 암모니아 제거는 저가로, 그리고 저온에서도 이루어지며 재생 또한 용이하다.

천연 제올라이트(clinoptilolite)의 이온 교환 성질을 이용하여 물(오/폐수 포함)에서 암모니아를 제거하는 연구는 1970년대부터 본격적으로 연구가 진행되었으며, 현재 1990년대에도 활발히 연구가 진행되고 있다. Booker 등[3]은 호주산 천연 제올라이트를 사용하였는데 CEC(for Na⁺-form)값이 1.50 meq/g였으며 암모니아의 흡착평형과 분자운 동성질을 규명하였고, 파일릿 규모에서 실험을 행하였다. Schoeman[5]은 1.21 meq/g의 CEC(for Na⁺-form)값을 가지는 남아프리카산 clin-

†E-mail: goodtime@postech.ac.kr

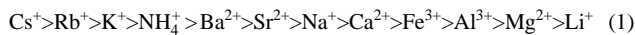
optilolite를 이용하여 암모니아를 제거하였다. McLaren 등[9]은 clinoptilolite에 의한 암모니아 제거에 영향을 주는 인자들에 대해서 연구를 하였고, Klieve 등[10]은 전처리한 천연 제올라이트를 이용하여 암모니아 제거 성능을 비교해 보았다. Piper 등[11]은 어류 양식에서 발생하는 암모니아를 clinoptilolite를 이용하여 제거하였고, 재생액을 사용하여 재생하였다. 이외에도 많은 연구자들이 천연 제올라이트를 이용하여 암모니아와 여러 중금속 이온을 제거에 관한 연구를 수행하였다. 하지만, 아직 국내에서는, 이를 이용하여 체계적인 연구가 미흡한 실정이다. 따라서 본 논문에서는 국산 clinoptilolite가 가지고 있는 여러 특성 및 회분식 반응기에서 나타난 암모니아의 제거 특성을 다루고자 하며 추후에는 이를 이용한 암모니아 경제적인 처리를 위한 수처리 시스템 개발에 목적을 둔다.

2. 이 론

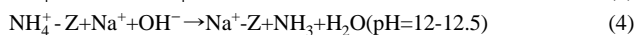
제올라이트는 규소와 알루미늄의 산소사면체가 골격을 이루고 있기 때문에 전하의 균형을 위하여 골격을 구성하는 원소들 외의 양이온이 필요하며 이 양이온이 다른 것으로 교환되는 성질이 있다. 따라서 이온 교환 가능한 양이온의 수는 알루미늄의 수와 같은 양이므로 알루미늄 함량이 높은 것이 이온 교환성이 크다. 교환될 수 있는 이온의 종류는 제올라이트의 구조에 따라 약간씩 다르며 이온이 있는 자리가 좁은 공간을 통과하여야 하고 교환될 이온의 크기가 크면 일부만이 교환될 수 있다[12-14].

이온 교환시 교환하고자 하는 이온과 교환되어 밖으로 나오는 이온의 종류에 따라 이온 교환의 선택성도 달라진다. 예를 들면 Na^+ 가 들어있는 제올라이트는 Ca^{2+} 로 교환하기는 쉬우나 반대로 Ca^{2+} 를 Na^+ 로 교환하기는 힘들다. 이온 교환의 선택도는 제올라이트의 종류에 따라 약간 다르다.

Clinoptilolite의 이온 교환 성질을 살펴보면 암모니아 이온 교환 능력(CEC, Cation Exchange Capacity)은 알루미늄(Al) 함량에 따라 결정되며 이온 교환 선택도는 아래와 같다[14-17].



암모니아의 이온 교환 반응을 살펴보면, 약산에서 다음과 같이 반응이 일어나며(2), (3), 알칼리 조건에서 재생된다(4).



3. 실험

3-1. 시료 준비

구룡포산 천연 제올라이트(clinoptilolite)를 사용하며 110 °C oven에서 4-5시간 정도 건조시킨 후 체로 쳐서 크기별(20×35, 35×45, 45×60, 60×100, 100×200 mesh)로 보관한다. Na^+ 형태의 제올라이트는 80 °C의 1 N NaCl에서 6시간동안 이온 교환시킨 후 물로 여러 번 씻어 준 후 110 °C oven에서 12시간 정도 건조시켜 크기별로 분류하였다.

3-2. 회분식 암모니아 제거 실험

염화암모늄(NH_4Cl)으로 암모니아 수용액을 만든 후, clinoptilolite에 의한 암모니아 제거에 영향을 주는 여러 인자들(전처리, 입자크기, pH, 시료량, 초기 암모니아 농도, 초기 나트륨 농도, 초기 알루미늄 농도)을 회분식(batch) 실험을 통해 분석하였다. 이하 사용되는 암모니아 농도는 모두 암모니아성 질소 농도($\text{NH}_4^+ - \text{N}$, $\text{NH}_3 - \text{N}$)를 의미한다. 전처리를 통한 암모니아 제거실험에서는 clinoptilolite(20×35 mesh)를 110 °C

에서 550 °C까지 열처리를 한 후, SR(Stoichiometric Ratio=제올라이트 내 이온 교환점의 당량/수용액 내 존재하는 암모늄 이온의 당량)=2인 조건에서 50 ppm($\text{NH}_4^+ - \text{N}$)-50 ml 암모니아 용액(수온=15 °C)에서 시간에 따른 제거효율을 관찰하였다. 또, 원시료를 1 N HCl로 2시간가량 산처리를 하여 같은 조건에서 실험을 하였다. 반응시간을 2시간 정도 준 이유는 시간에 따른 암모니아 제거효율을 보았을 경우 대부분 2시간 이내에 빠른 초기 흡착을 보인 후 천천히 흡착이 일어나기 때문이다. 입자크기에 따른 암모니아 제거실험의 경우, 1 g의 clinoptilolite를 20×35; 35×45; 45×60; 60×100; 100×200 mesh별로 250 ppm 암모니아 용액에서 시간에 따른 제거효율을 관찰하였으며 초기 pH는 약 6.1이었다. pH에 따른 암모니아 제거실험에서는 암모니아 초기농도가 3 ppm(200 ml), SR=9.58(35×45 mesh)의 조건에서 pH를 바꾸어 가면서 2시간 동안 반응을 시켰다. 시료량에 따른 실험에서는 반응시간을 2시간 정도 주고 초기 농도를 100 ppm으로 하였고 시료의 크기는 35×45 mesh로 하였다. 초기 암모니아 농도를 0.5-5 ppm까지 변화시키면서 SR=6(20×35 mesh)에서 실험을 하였고, 초기 나트륨 농도를 10; 20; 40; 80; 160; 320 ppm으로 변화시키면서 SR=4(35×45 mesh), $\text{C}_i=100$ ppm, $t=2$ hr 조건 아래서 실험을 하였다. 공존 양이온 실험에서 초기 알루미늄 농도를 0.00; 0.29; 0.69 ppm으로 변화시키고 $\text{C}_i=3$ ppm, SR=10(20×35 mesh)에서 암모니아 제거효율을 비교하였다.

3-3. 재생실험

재생액($\text{NaCl} + \text{NaOH}$)을 이용하여 알칼리 조건(pH=12)에서 SR(필요한 재생액의 당량비 대비 사용비율)을 변화시키면서(1.51; 2.32; 6.45) 폐제올라이트(암모니아가 흡착된 시료)를 $\text{Na}^+ - \text{Z}$ 로 재생한 후 CHNS analyzer로 N을 분석하였고 재생액의 나트륨 농도를 IC를 이용하여 분석하여 SR값을 구하였다.

3-4. 분석

시료(clinoptilolite)는 다음과 같이 분석하였다. 원소분석은 AA(Perkin-Elmer 5100PC)로, 비표면적은 BET surface area(Micromeritics ASAP 2010)로, 암모니아(암모니아성 질소)는 Phenate method(Spectronic 21 DUV, Milton Roy)로 분석하였으며, 기타 XRD(X-Ray Diffraction, DMAX-B Diffractometer-Rigaku), IC(IONPAC CS12 chromatography, DIONEX), CHNS analyzer(CHNS-932, LECO) 등의 분석장비를 이용하였다.

4. 결과 및 고찰

4-1. 국산 Clinoptilolite의 특성 분석

원소 분석 결과를 보면, 구룡포산 천연 제올라이트는 산화규소(SiO_2 , 64.28%)와 산화알루미늄(Al_2O_3 , 14.55%)이 약 80%정도 차지하는 전형적인 고규산질 제올라이트로 나트륨과 칼륨의 함량이 높고, 칼슘과 마그네슘 함량이 상대적으로 낮다. 즉, 알칼리 금속과 알칼리 토금속 간의 비가 상당히 높다. 원시료의 비표면적은 약 41.18 m^2/g 인 반면 산처리한 시료의 경우 dealumination이 일어나 Si/Al비가 3.90에서 6.98로, 비표면적은 약 224.38 m^2/g 로 크게 증가하였다(Table 1).

XRD 분석 결과(Fig. 1) 원시료는 clinoptilolite가 주성분이나 heulandite와 mordenite가 혼재되어 있으며, 암모니아에 대한 이온 교환 능력(CEC)은 나트륨이 치환된 형태에서 약 1.41 meq/g의 값을 가지며 이론적인 CEC(2.35 meq/g)의 약 60%정도를 보였다.

한편, 일반적으로 제올라이트에서 Si/Al ratio가 증가됨에 따라 산에 대한 안정도가 증가한다. 몇몇 high-silica 천연 제올라이트(mordenite, ferrierite, clinoptilolite)를 산처리하여 탈이온 및 탈알루미늄하여 구조에서 channel을 막고 있는 실리카와 양이온들을 용해시킴으로써 보다 향상된 또는 변형된 흡착제를 만들기도 한다. 그러나 clinoptilolite의

Table 1. Composition analysis of zeolite from Guryongpo

	Si	Al	Fe	Ca	Mg	Na	K			Si/Al	A/A-E	$S_A(m^2/g)$
NZ	30.05	7.70	1.43	0.28	0.50	2.10	2.31			3.90	5.65	41.18
AN	34.82	4.99	0.98	Tr	0.28	0.35	2.23			6.98	9.21	224.38
Na ⁺ -Z	30.29	7.76	1.34	Tr	0.35	3.24	0.38			3.90	10.34	50.46
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Ign. loss	Total	SiO ₂ /AlO ₃		
NZ	64.28	14.55	2.04	0.392	0.829	2.83	2.78	12.30	100	4.42		
AN	74.49	9.43	1.40	Tr	0.464	0.472	2.69	11.05	100	7.90		
Na ⁺ -Z	64.37	14.66	1.92	Tr	0.580	4.37	0.458	13.64	100	4.39		

NZ: Natural Zeolite, AZ: Acid-treated(1 N HCl) Zeolite, Na⁺-Z: Na⁺ ion-exchanged Zeolite

AA analysis: Perkin-Elmer 5100PC, ICP

A/A-E: Alka metal(Na+K)/Alkal Earth metal

$S_A(m^2/g)$: BET surface area(by Micromeritics ASAP 2010)

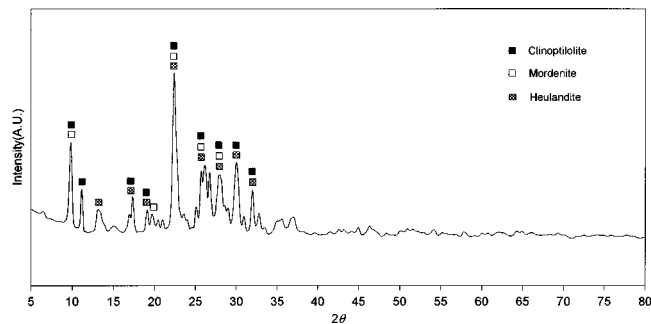


Fig. 1. XRD pattern of natural zeolite.
(drying at 110 °C)

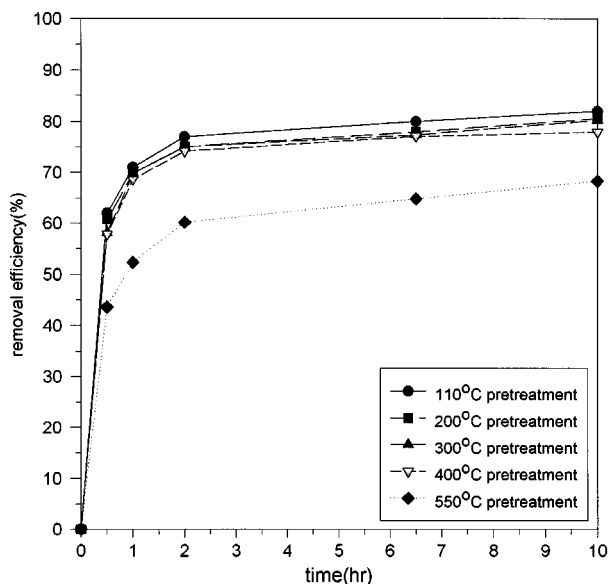


Fig. 2. Effect of heat treatment on the removal efficiency.
(SR=2, C_i =50 ppm, Z(zeolite): 20 × 35 mesh) [where, SR=Stoichiometric Ratio=(amount of zeolite*1.41 meq/g*14)/amount of NH_4^+ -N in solution]

경우 양이온의 blocking effect는 acid treatment에 의해 최소화할 수 있지만 이온 교환 능력은 50%이상 감소하였다.

4-2. Clinoptilolite를 이용한 회분식 암모니아 제거 실험

4-2-1. 원시료의 전처리에 따른 영향

원시료(clinoptilolite)를 열처리, 산처리 및 염화나트륨 처리한 후 암모니아 제거효율을 비교해 보았다. 110 °C에서부터 550 °C까지 열처리한 후 이온 교환 실험(SR=2, C_i =50 ppm, Z: 20×35 mesh)을 한 결과, Fig. 2에서 보듯이 건조만 시킨 경우가 가장 높은 암모니아 제거효율을 보였고 400 °C까지는 열적 안정성이 지켜지다가 550 °C로 열처리를 증가시키면 약 15%정도 제거효율이 갑자기 감소하였다. 이는 순수한 clinoptilolite가 700 °C 열처리에서도 구조적으로 안정한 것과 달리 천연 제올라이트가 열적으로 불안정한 heulandite가 섞여있는데 그 원인이 있는 것으로 사료된다. Fig. 3에서 원시료를 산처리한 경우는 암모니아 제거효율이 급격히 떨어졌는데 이는 dealumination으로 인한 Al의 감소로 이온 교환 능력이 급격히 감소를 보인 것으로 사료된다. NaCl로 전처리를 하여 건조시킨 시료가 가장 좋은 암모니아 제거효율을 보였다. 이하 실험에서는 NaCl로 전처리한 제올라이트를 사용하였다.

4-2-2. 입자크기에 따른 영향

Fig. 4는 입자 크기를 다섯 범위로 나눈 후 시간에 따른 암모니아 제거효율을 본 것으로 모두 같은 제거 경향을 보였다. 즉, 이온 교환 시간이 증가함에 따라 암모니아 제거효율이 증가하였고, 입자크기가 작을수록 접촉 면적의 증가로 인해 암모니아 제거효율이 증가하였다. 그리고 공통적으로 짧은 시간(1시간 이내)에 급격한 암모니아의 이온 교환이 일어나다가 이후 천천히 암모니아가 제거되었다. 이는 다음과 같이 설명될 수 있다.

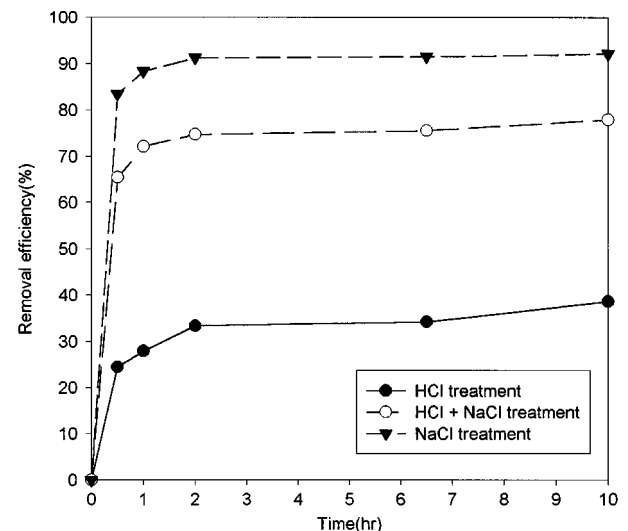


Fig. 3. NH_4^+ -N ion exchange with chemically treated zeolite.
(SR=2, C_i =50 ppm, Z: 20 × 35 mesh)

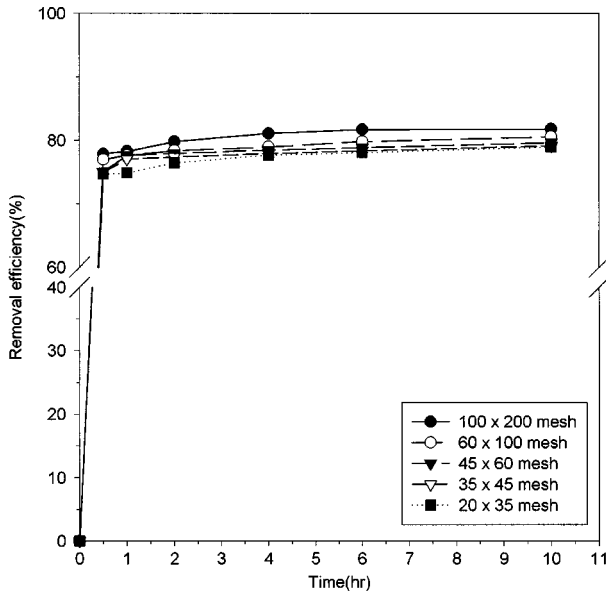


Fig. 4. Effect of zeolite size on ammonia removal.
(SR=1.58, C_i =250 ppm)

일반적으로 두 가지 mechanism(film diffusion, particle diffusion)이 제올라이트에서의 이온 교환 속도를 지배한다[3, 18]. 즉, film diffusion은 흡착된 NH_4^+ 가 stagnant boundary layer를 통하여 입자 표면에 확산되는 것이며 particle diffusion은 NH_4^+ 가 입자로부터 흡착 사이트로 확산되어 가는 것을 의미하며 particle diffusion이 흡착 속도를 지배한다. 따라서 제올라이트에서는 빠른 흡착이 먼저 일어나고 뒤따라서 천천히 흡착이 일어난다.

4-2-3. pH에 따른 영향

수용액에서 암모니아는 pH에 따라 두 가지 형태(NH_3 , NH_4^+)로 존재하는데, 후자만이 clinoptilolite에 의해 제거될 수 있다[식 (2)]. 수용액에서 존재하는 암모니아(NH_3) 및 암모니아 이온(NH_4^+)의 형태로 존재하는 이론적인 비율을 pH에 따라 %로 나타낼 수 있다. 간단한 계산에 의해, 몇 가지 예를 들면, pH=6.5에서는 NH_4^+ =99.82%, NH_3 =0.18%, pH=7.0에서는 NH_4^+ =99.43%, NH_3 =0.57%, pH=8.0에서는 NH_4^+ =94.59%, NH_3 =5.41%, 그리고 pH=10.0에서는 NH_4^+ =14.89%, NH_3 =85.11%이다[19].

Fig. 5를 보면 pH가 약 6.3근처에서 가장 높은 암모니아 제거효율을 보임을 알 수 있으며 이는 회분식 실험에서 암모니아 이온 교환의 최적 pH가 6-8이며 column에서는 4-8사이에서 가장 좋다고[15] 보고한 다른 연구자들의 결과와 일치한다. Low pH에서는 H^+ 와 경쟁하기 때문에 낮으며[15], high pH에서는 NH_3 형태가 지배적이기 때문이다.

4-2-4. Clinoptilolite의 양에 따른 영향

Fig. 6은 clinoptilolite양의 함수(SR, Stoichiometric Ratio)로서 암모니아의 제거효율과 이용효율(utilization efficiency)을 나타내고 있다. 제올라이트를 많이 넣어주면 줄수록 암모니아 제거효율은 높아지지만 반대로 이용효율은 급격히 감소한다. 이는 넣어주는 제올라이트가 많으면 단위시간당 접촉할 수 있는 물의 양이 그만큼 줄어들기 때문이다. 따라서 실제로는 제거효율과 이용효율을 동시에 고려하여 운전해야 하며 연속제거 공정(CSTR, PBR Process)시 최적의 SR을 찾아야 한다.

$$\text{SR} = \frac{W \times \text{CEC}}{C_i \times F} \quad (5)$$

여기서 W : 제올라이트 양(g)

CEC : 19.74 mg/g(=1.41 meq/g \times 14 g/mol)

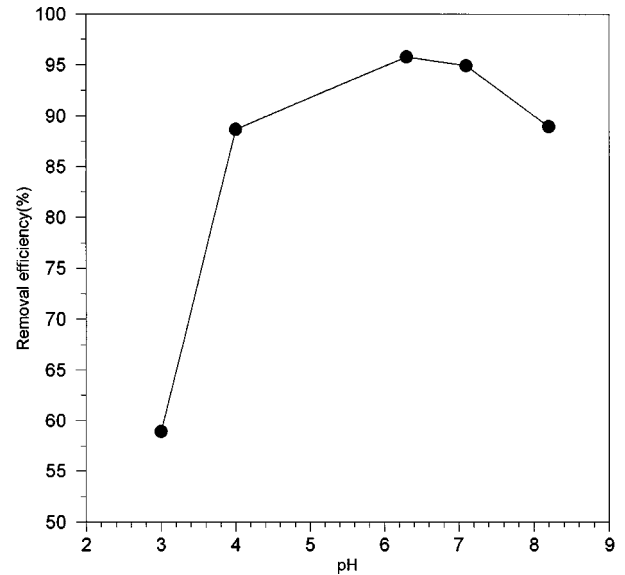


Fig. 5. Effect of pH on ammonia removal.
(SR=9.58, C_i =3 ppm(200 ml), Z: 35 \times 45 mesh, reaction time=2 hr)

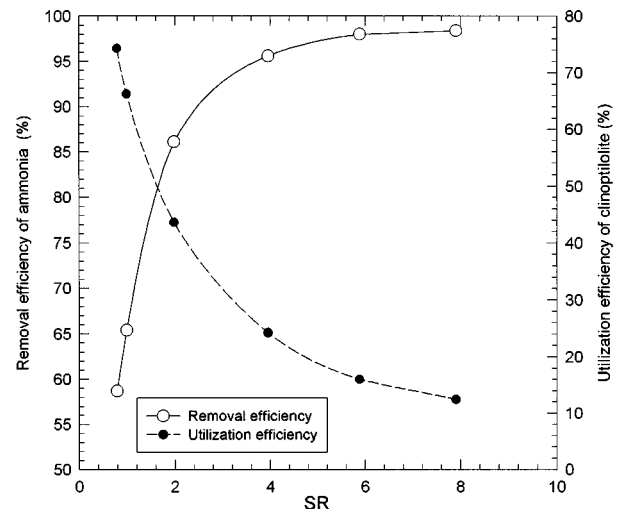


Fig. 6. Effect of amount of zeolite on ammonia removal.
(C_i =100 ppm, Z: 35 \times 45 mesh, rxn time=2 hr in batch condition)

C_i : 초기 암모니아 농도(ppm=mg/l)

F : 용액부피(l)

4-2-5. 초기 암모니아 농도에 따른 영향

암모니아 초기 농도에 따른 제올라이트의 성능은 상당히 다르며, 고농도일수록 암모니아 제거효율은 높다. 이는 첫째로, 이온 교환 평형에서 비롯되었고, 둘째로 초기 암모니아 농도가 제올라이트와 물 사이의 암모니아의 모든 물질 전달 저항을 극복하는데 필요한 추진력을 제공하기 때문이다. 다시 말하면, 초기 암모니아 농도가 높을수록 제올라이트 g당 암모니아 흡착능은 증가한다. Fig. 7은 5 ppm미만의 저농도에서의 암모니아 제거를 보여주고 있고 모든 반응은 초기에 암모니아를 빠르게 이온 교환한다.

4-2-6. 초기 나트륨 농도에 따른 영향

이온 교환 과정에서 제올라이트에서 Na^+ 이온은 NH_4^+ 이온으로 이온 교환되어 물 속으로 나온다. 따라서 점차적으로 물 속에서는 Na^+ 이온이 증가할 것이다. 여기서 과연 competing 이온으로서 초기 Na^+ 이온의 존재는 이온 교환 과정에서 어떤 영향을 미치는가 하는 점이

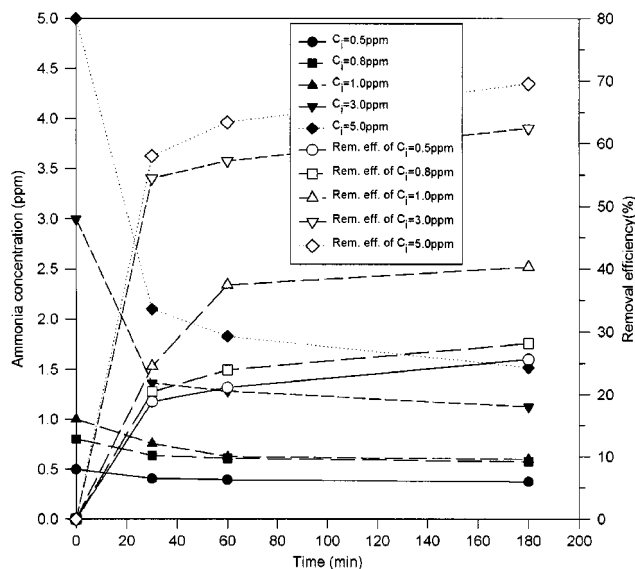


Fig. 7. Effect of initial ammonia concentration on removal efficiency. (low conc. range, SR=6, Z: 20×35 mesh)

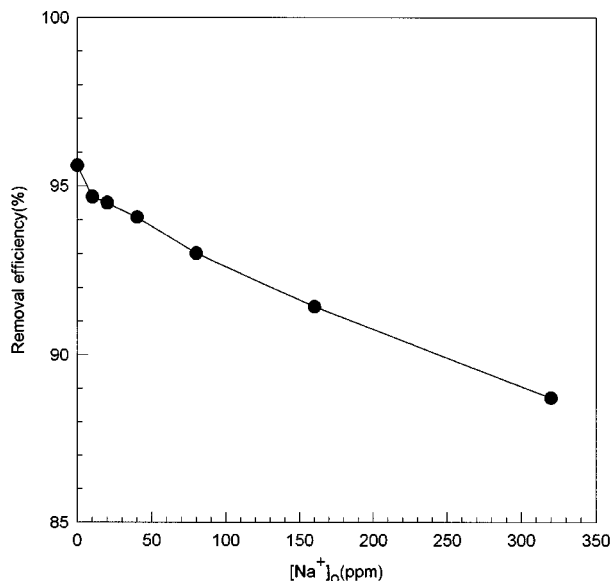


Fig. 8. Effect of initial Na^+ concentration on ammonia removal. (SR=4, C_i =100 ppm, Z: 35×45 mesh, t=2 hr)

다. Fig. 8에서도 보듯이 나트륨 이온의 농도가 증가함에 따라 암모니아 제거효율은 점차적으로 떨어진다. 왜냐하면 물 속에 있는 Na^+ 이온이 제올라이트에 있는 Na^+ 이온의 NH_4^+ 이온과의 이온 교환으로 인한 물 속으로의 확산을 제한하기 때문이다.

4-2-7. 초기 알루미늄 농도에 따른 영향(competing effect)

Fig. 9를 보면 competing ion으로 알루미늄 이온의 농도가 각각 0.00 ppm, 0.29 ppm과 0.69 ppm일 때 암모니아 제거효율을 관찰한 결과 후자의 경우 전자보다 점차적으로 약 10% 정도의 제거효율 감소를 보였다. 이는 이온 교환 선택도에서 알루미늄 이온이 NH_4^+ 이온보다 훨씬 낮지만, 부분적으로나마 제올라이트의 이온 교환 사이트의 일부분을 차지하기 때문이다. 그리고 알루미늄의 제거효율은 시간이 지남에 따라 0.29 ppm에서는 40% 이상을, 0.69 ppm에서는 약 70% 이상의 제거효율을 보였다.

4-3. 재생실험결과

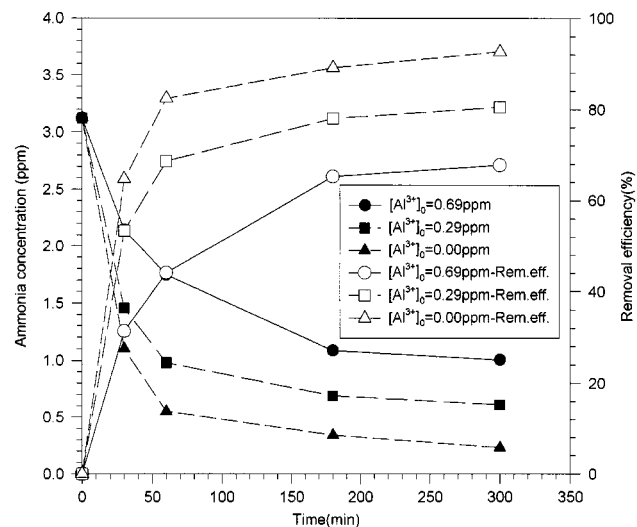


Fig. 9. Effect of initial Al^{3+} concentration in solution on ammonia removal. (SR=10)

재생은 주로 재생 속도를 가속시키기 위해서 알칼리 조건(pH=12-12.5, NaOH로 조절)에서 NaCl로 처리한다.

식 (4)에서도 알 수 있듯이 high pH에서 암모늄 이온(NH_4^+)은 free ammonia로 바뀌고 이 암모니아는 제올라이트의 작은 세공으로부터 잘 확산되어 나온다. 회분식 조건에서 재생액을 이용하여 SR과 시간에 따른 폐제올라이트의 재생 효율을 알아보았다. Fig. 10을 보면 SR에 따라 재생 속도가 거의 차이가 나지 않았고 2시간 이후부터는 SR에 관계없이 95% 이상의 재생 효율을 보였다. 따라서 재생은 거의 당량비로 사용이 가능한 것을 알 수 있었다.

$$SR' = \frac{M}{W' \times CEC \times UE} \quad (6)$$

여기서 M : Na^+ 몰랄농도(meq)

W' : 폐제올라이트 양(g)

CEC : 암모니아 이온 교환능(1.41 meq/g)

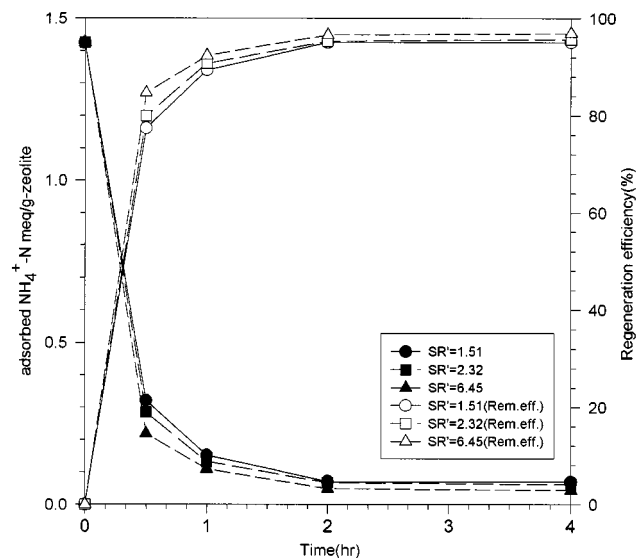


Fig. 10. Regeneration of NH_4^+ -zeolite under batch condition. (SR'=Na⁺ amount(meq/g) in regenerant/ NH_4^+ amount(meq/g) adsorbed on the NH_4^+ -z)

UE : 암모니아 제거시 제올라이트 이용효율

감 사

본 연구는 통상산업부(위탁기관: 산업기술정책연구소) 공업기반기술 개발사업의 지원아래 진행되었으며, 이에 감사를 드립니다.

5. 결 론

참고문헌

암모니아의 유독성에 대한 사람들의 인식이 증가함에 따라 특히 음용수에서의 암모니아 제거문제가 대두되었다. 하지만 기존 정수장에 있는 공정에 의해서는 암모니아를 효과적으로 제거할 수가 없었다. 따라서 본 연구는 물 속에 녹아 있는 암모니아를 국산 clinoptilolite를 이용하여 경제적으로 처리하는 공정 개발에 앞서 연구된 천연 제올라이트의 특성 및 이의 암모니아 제거 특성에 관한 연구로 현재까지의 연구의 결론을 요약하면 다음과 같다.

(1) 구룡포산 천연 제올라이트는 전형적인 고규산질 제올라이트로 clinoptilolite가 주성분이며 heulandite와 mordenite가 혼재되어 있다. 그리고 암모니아에 대한 이온 교환 능력(CEC)은 나트륨으로 치환된 형태에 대해서 1.41 meq/g의 값을 가지며 이론적인 CEC(2.35 meq/g)의 60%정도이다.

(2) 회분식 실험에서 암모니아 제거에 영향을 주는 인자들을 조사해 보면, 천연 제올라이트는 열적으로 안정하지 못하기 때문에 200 °C 이상 열처리를 할 경우 열처리 온도가 증가함에 따라 암모니아 제거능력은 조금씩 떨어졌으며 550 °C 이상에서는 급격한 감소를 보였다. 제올라이트 입자크기가 작을수록 diffusion속도가 빠르며 암모니아 제거효율도 더 좋다. pH는 6.3부근에서 가장 좋고 pH가 증가함에 따라 암모니아는 암모늄 이온 형태에서 free NH₃형태로 바뀐다. 제올라이트 양이 증가함에 따라 암모니아 제거효율은 높아지지만 상대적으로 제올라이트 이용 효율은 떨어졌다. 물 속에 나트륨 이온이 많을수록 제올라이트와 물 사이에서 평형상태를 형성하기 때문에 또한 암모니아 제거효율이 떨어졌다. 그리고 원수가 저농도의 암모니아를 가질수록 SR에 따른 암모니아의 상대적인 제거율은 떨어졌다.

(3) 제올라이트는 암모니아뿐만 아니라 여러 가지 중금속 이온들도 흡착하여 제거하는데 인체에 아주 유해한 알루미늄도 잘 이온 교환하여 제거한다. 하지만 암모니아와 경쟁관계에 있으므로 상대적으로 암모니아의 이온 교환 능력은 떨어진다.

(4) Batch상태에서 폐제올라이트를 재생액(NaCl+NaOH)을 이용하여 pH를 12정도로 맞추면 SR가 2정도만 되어도 재생효율은 95%이상을 보였다.

1. Park, S. G., An, S. K. and Eon, S. W.: "Treatment of Drinking Water," Dongwha Technology, Seoul(1996).
2. Mercer, B. W., Ames, L. L., Touhill, C. J., Van Slyke, W. J. and Dean R. B.: *Journal WPCF*, **42**(2), R95(1970).
3. Booker, N. A., Cooney, E. L. and Priestly, A. J.: *Wat. Sci. Tech.*, **34**(9), 17(1996).
4. Jorgensen, S. E., Libor, O., LeaGraber, K., Barkacs, K. and LaszloKuna: *Water Research*, **13**, 159(1979).
5. Schoeman, J. J.: *Water SA*, **12**(2), 73(1986).
6. Soares, J., Silva, S. A., de Oliverira, R., Araujo, A. L. C., Mara, D. D. and Pearson, H. W.: *Wat. Sci. Tech.*, **33**(7), 165(1996).
7. Saracco, G. and Genon, G.: *J. Har. Materials*, **37**, 191(1994).
8. Metcalf and Eddy: "Wastewater Engineering," 3rd ed., McGraw-Hill, New York(1991).
9. McLaren, J. R. and Farquhar, G. J.: *J. Envi. Eng. Div.*, **EE4**, 9901(1993).
10. Klieve, J. R. and Semmens, M. J.: *Wat. Res.*, **14**, 161(1979).
11. Piper, R. G. and Smith, C. E.: *Int. Com. On Natural Zeolites*, **15**, 2(1983).
12. Tsitsishvili, G. V., Andronikashvili, T. G., Kirov, G. N. and Filizova, L. D.: "Natural Zeolites," Ellis Horwood, New York(1992).
13. Townsend, R. P. and Loizidou, M.: *Zeolites*, **7**, 153(1987).
14. Papadopoulos, A., Kapetanios, E. G. and Loizidou, M.: *J. Envi. Sci. Health*, **A31**(1), 211(1996).
15. Koon, J. H. and Kaufman, W. J.: SERL Rept. No. 71-5, Univ. of California, California(1971).
16. Breck, D. W.: "Zeolite Molecular Sieves," John Wiley & Sons(1974).
17. Sibilis, J. P.: "A Guide to Materials Characterization and Chemical Analysis," VCH, New York(1988).
18. Robinson, S. M., Arnold, W. D. and Byers, C. H.: *AIChE J.*, **40**(12), 2045(1994).
19. Moon, J. M.: "Development of Water Treatment Process Using Domestic Clinoptilolite," MS Thesis POSTECH(1998).