

# NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 吸着劑로서의 天然 Zeolite의 利用

金相洙 · 許南皓 · 崔 炅

## Utilization of Natural Zeolite for NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N Adsorbent

Sang-Su Kim, Nam-Ho Hur, Jyung Choi

### Abstract

This study was conducted to examine the adsorption capacity of NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N by natural zeolite for the purpose of investigating the possibility for NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N eliminator of Korean natural zeolite.

The dominant clay minerals of zeolite were clinoptilolite and mordenite. The reaction of NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N adsorption by zeolite reached equilibrium after 4hrs.

The amount of NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N adsorption by zeolite was not significantly affected by the particle size of zeolite.

The order of NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N adsorption by zeolite according to exchangeable cations was Na<sup>+</sup> > Ca<sup>2+</sup> > K<sup>+</sup>-saturated zeolite.

The amount of NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N adsorption by zeolite was increased with increasing pH of solution and the ratio of zeolite to the volume of solution.

The isothermal curve of NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N adsorption by zeolite was conformed to Langmuir equation.

### 序 論

인구의 도시집중과 식생활의 변화는 都市生活下水의 증가를 가져왔으며 그에따라 有機性 廢水の 占有比率도 점차 증가하고 있다. 특히 정부에서는 농가소득증대의 일환으로 畜産과 養魚를 적극 권장하고 있으며 기업적으로 대량 飼育하는 곳도 적지 않다.<sup>1)</sup> 이와 같은 生活下水와 畜産廢水는 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N의 含有比率도 높아 河川에 유입될 경우 富營養化와 赤潮現狀을 일으키는 原因물질이 되고 상하수의

오염은 물론, 生態界 變化를 수반하여 인간의 生存權까지 위협할 수 있다. 환경에 유해한 영향을 미치는 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N은 金<sup>2)</sup>이 조사한 바에 의하면 畜産廢水의 경우 1,000 ppm을 초과하고 生活下水에서도 200 ppm까지 檢出되고 있다. 河 등<sup>3)</sup>도 김해평야 지대의 灌溉水中 공장폐수와 생활하수 유입지점의 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N의 平均値가 11.89 ppm 및 16.22 ppm으로 他地點에 비해 높게 나타났으며 醱酵工場廢水도 사용원료에 따라 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N의 含有量이 800 ppm을 초과하는 경우가 있다.<sup>4, 5)</sup> 이러한 폐수를 함유한

慶北大學校 農科大學 農化學科

Department of Agricultural Chemistry, College of Agriculture, Kyungpook National University, Taegu, Korea

하천수가 灌溉水로 사용될 경우 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N의 濃度가 필요이상으로 높으면 植物根의 奇型化와 代謝作用의 저해로 收量減少의 原因이 되기도 한다.<sup>2)</sup>

따라서 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N는 排出源에서 하천으로 유입되기 전에 적절한 分離方法에 의해 제거되어야 될 것이나 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N는 排出源에 따라 그 量과 濃度가 相異할 뿐만 아니라 Sand-filtration으로도 제거가 거의 불가능하므로 既存의 方法으로는 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N의 完全제거는 容易한 일 이 아니다. 外國의 경우는 天然 zeolite를 이용한 이온 交換方法으로 폐수중의 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N를 90% 이상 제거하고 있으며 上水源의 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N의 完全한 제거를 위해 zeolite column을 이용하므로서 天然 zeolite를 대량으로 淨水에 사용하고 있다.<sup>6)</sup> 이와 같이 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N의 除去劑로서 활용되는 天然 zeolite는 현재까지 40餘種이 되는 것으로 밝혀져 있으며 그 중에서 가장 많이 산출되는 鑛物로는 mordenite와 clinoptilolite로서 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N, Cs<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>에 대한 選擇의 吸着能이 현저히 큰 특성을 지니고 있다.<sup>7)</sup> 국내에서도 新生代 三紀層에서 비교적 풍부한 天然 zeolite의 매장량이 張 등<sup>8)</sup>에 의해 확인된 바 폐수중의 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N의 제거제로서의 이용전망을 밝게 해 주고 있으나 현재까지 체계적인 연구의 부족으로 이용이 制限되어 왔다.

따라서 본 연구에서는 국내산 天然 zeolite의 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N의 제거제로서의 利用可能性을 검정하고 吸着

效率을 높이기 위해 이온교환에 영향을 미치는 몇 가지 環境要因을 설정하고 그에 따른 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N의 吸着性을 조사하였다.

### 材料 및 方法

Zeolite는 原鑛을 분쇄한 후 증류수내에서 2.0~1.0, 0.5~0.25 및 0.1 mm 以下로 篩別하여 풍건 후 試料로 사용하였다. zeolite의 이화학성 분석은 土壤學 實驗<sup>10)</sup>에 준하였으며 X-線 回折分析은 X-線 回折分析機(Rigaku Co. XRD<sup>D</sup>/MAX-IV B)를 사용하여 粉末法<sup>11)</sup>으로 행하였다.

吸着實驗은 zeolite시료 250mg을 100ml 원심관에 秤取하고 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N로서 10~1,000 ppm되는 황산암모늄 용액 50ml를 가한 후 밀봉하여 30°C 항온실에서 往復振盪機(60 times/min.)로 6시간 진탕시킨 다음 즉시 여과하여 여액중의 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N를 Kjeldahl法으로 정량하였다. 이때 Zeolite가 첨가되지 않은 황산암모늄용액만을 진탕시킨 Blank test도 병행하였다. NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N의 吸着量은 添加濃度와 濾液中的 濃度와의 차이를 吸着에 의한 것으로 看做하여 계산하였다.

### 結果 및 考察

Zeolite의 이화학적 성질을 조사한 결과는 Table 1과 같았다.

Table 1. Physico-chemical properties of zeolite.

Sample	Particle size(mm)	pH (1:5)	O.M (%)	T.N (%)	CEC (me/100g)	Exch. cations(me/100g)			
						Na	K	Mg	Ca
Zeolite	2-1	6.6	tr	tr	132.4	40.9	33.3	1.4	1.6
	0.5-0.25	6.7	tr	tr	130.0	35.5	32.6	1.6	1.6
	< 0.1	6.5	tr	tr	137.5	37.3	34.3	1.4	1.6

tr : Trace

대부분의 점토광물은 粒子의 크기가 작아질수록 比表面積이 커져서 陽이온 置換容量이 커진다. 그러나 zeolite의 陽이온 置換容量은 粒徑別로 큰 차이가 없었다. 이는 zeolite의 陽이온 吸着은 대부분 孔洞 内部에 존재하는 永久陰電荷에 의한 것이므로 他粘土鑛物에 비해 陽이온 置換容量에 대한 변동리 電荷의 영향이 작기 때문으로 사료된다.

粘土鑛物의 同定을 위해 X-線 回折分析을 행한 결과는 Fig. 1과 같았다.

Zeolite의 특징을 뚜렷이 나타내는 回折線은 9.08, 5.28, 3.98, 3.44, 3.18, 2.98 Å이며 그 이외에 強度가 다소 약한 回折線을 나타내었다. 이들은 久保 등<sup>11)</sup>의 方法에 의해 同定해본 결과 clinoptilolite가 主된 粘土鑛物이고 mordenite와 smectite도

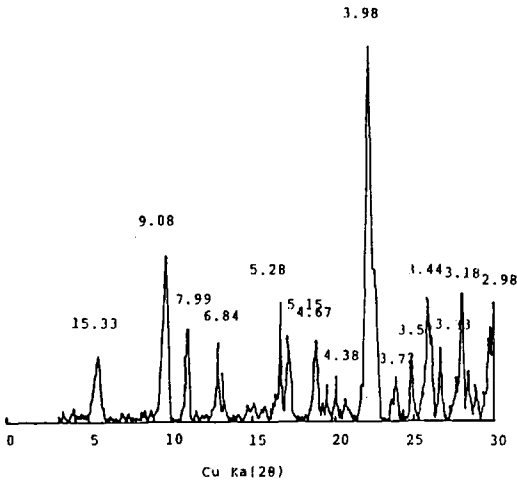


Fig. 1. X-ray diffractogram of natural zeolite.

소량 함유된 것으로 판단되었다. 反應時間에 따른  $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 의 흡착량을 조사하기 위해 시료에 100 ppm 용액을 가한 후 振盪反應時間別로  $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 의 흡착량을 구한 결과는 Fig. 2와 같았다.

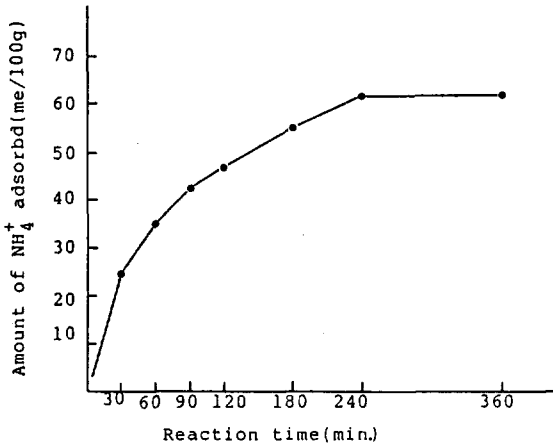


Fig. 2. Effect of reaction time on adsorption of  $\text{NH}_4^+$  by zeolite.

시료에 의한  $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 의 흡착량은 반응시간이 經過할수록 증가하는 경향이였으며 4시간의 반응으로 吸着平衡에 도달하였다. 따라서 본 연구에서는 실험의 便宜를 위해 吸着實驗을 위한 반응시간을 6시간으로 하였다. 飽和 陽이온에 따른  $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 의

시료에 의한 흡착량을 조사한 결과는 Fig. 3과 같았다.

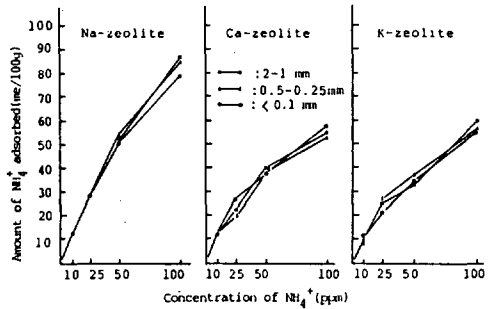


Fig. 3. Effect of saturation cation and concentration of  $\text{NH}_4^+$  on adsorption of  $\text{NH}_4^+$ .

흡착량은 同一 濃度에서  $\text{Na} > \text{Ca} > \text{K}$ -zeolite의 順이었다. 이러한 흡착량의 차이는 飽和 陽이온들의 離液順位와 시료로 사용한 zeolite의 構成粘土礦物인 clinoptilolite와 mordenite의 이온 選擇性的<sup>12)</sup> 결과로 판단된다. Ames<sup>13)</sup>는 이온교환실험에서 clinoptilolite의 이온 選擇성은 이온의 半徑이 작을수록 감소한다고 하였다. 본 연구에서 zeolite를 飽和시키는 데 사용한 이온의 半徑은  $\text{K} > \text{Ca} > \text{Na}$ 의 順이므로 이온 半徑이 작아짐에 따라 zeolite의 이온 選擇성이 감소된 故로 고찰된다.

반응용액의 pH가 시료에 의한  $\text{NH}_4^+$ 의 흡착에 미치는 영향을 조사하기 위해 용액의 pH를 3~9로 調節한 1,000 ppm용액을 사용하여  $\text{NH}_4^+$ 의 흡착량을 조사한 결과는 Fig. 4와 같았다.

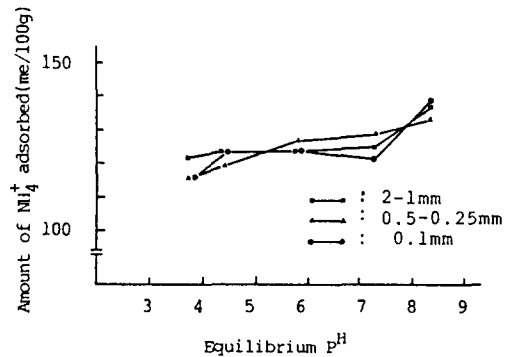


Fig. 4. Effect of particle size of zeolite on  $\text{NH}_4^+$  adsorption as a function of pH.

흡착량은 pH가 높아감에 따라 다소 증가하는 경향이였다. 이와 같은 결과는 시료에 포함된 活性 Fe, Al 및 유기물의 함량에 起因하는 pH 依存電荷量の 증감 때문이다.<sup>14, 15)</sup> 또한 酸性狀態에서 용액 중의 H<sup>+</sup>와 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>의 競爭吸着이 이루어지기 때문에 흡착량이 감소한 것으로 판단된다. 시료량의 增減과 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>의 흡착량과의 관계를 조사하기 위해 시료를 100~2,000 mg으로 달리하고 1,000 ppm의 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 용액을 가하여 반응시킨 후 흡착량을 구한 결과는 Fig. 5와 같았다.

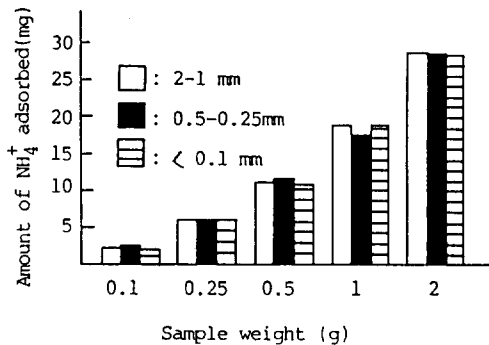


Fig. 5. Effect of solution vs. sample ratio on adsorption of NH<sub>4</sub><sup>+</sup> by zeolite.

시료량이 많을수록 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>의 吸着量은 증가하였으나 同一 試料量에서 粒徑別 吸着量에는 큰 차이가 없었다. 이와 같은 결과는 시료량의 증가는 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>에 대한 反應表面積이 증가하게 됨으로 吸着量이 증가하는 것으로 사료된다.

NH<sub>4</sub><sup>+</sup>의 농도변화에 따른 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 흡착량을 조사한 결과는 Fig. 6과 같았다.

용액중의 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>농도가 높아짐에 따라 흡착량은 증가하였는데 同一 濃度에서 입경별로는 큰 차이가 없었다. 이와 같은 결과는 陰荷電을 띤 試料表面에 陽荷電을 띤 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>의 密度가 높아짐에 따라 擴散 二重層의 두께가 작아져서 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>이온의 흡착이 容易해지기 때문으로 여겨진다. NH<sub>4</sub><sup>+</sup>흡착곡선은 Langmuir 式<sup>16)</sup>에 잘 適用되었다. 본 연구에서 zeolite에 의한 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>의 結合력을 결정하는 常數 K는 0.025 였으며 b는 22,451.7 mg/kg으로 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>흡착을 나타내는 Langmuir 式은

$$\frac{C}{x/m} = 0.002 + c/22,451.7 \quad (r=0.9962)$$

로 나타낼 수 있다. 따라서 용액중의 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>을 효

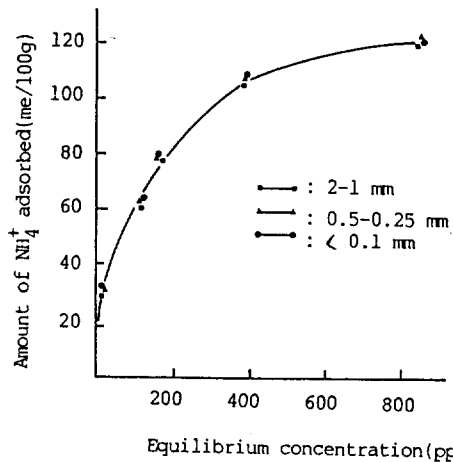


Fig. 6. Isothermal curve of NH<sub>4</sub><sup>+</sup> adsorption by zeolite.

과적으로 제거하기 위해서는 zeolite의 이온 交換特性 및 溶液의 性質이 우선적으로 考慮되어야 할 것이다.

### 要 約

국내산 天然 zeolite의 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 除去劑로서의 利用可能性을 검정하기 위해 天然 zeolite에 의한 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N의 吸着能을 조사하였다. zeolite의 主構成粘土 鑛物은 clinoptilolite와 mordenite였다. Zeolite에 의한 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>의 흡착반응은 4시간 후에는 吸着平衡에 도달하였다. NH<sub>4</sub><sup>+</sup>흡착량은 zeolite의 粒徑에 의해 영향을 크게 받지 않았다. 치환성 陽이온에 따른 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>흡착량은 Na> Ca> K-zeolite의 順이었다. 反應溶液의 pH가 높을수록 또 同一量의 용액에 대한 시료량이 증가할수록 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N흡착량은 증가하였다. Zeolite에 의한 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>흡착등온곡선은 Langmuir 式에 適用되었다.

### 參考文獻

1. 金福榮, 金奎植, 朴永大 (1988) : 畜産廢水의 汚染物質除去를 위한 水草選抜利用研究, 韓國環境農學會誌, 7(2), 111.
2. 金福榮 (1988) : 水質汚染과 農業, 韓國環境農學會誌, 7(2), 153~169.

3. 河浩成, 許種洙 (1989): 金海平野 灌溉水 汚染도가 비 營養生理에 미치는 影響(窒素養分 供給과 數量을 中心으로), 韓國環境農學會誌, 8(2), 93~102.
4. 鄭永浩, 金福永, 韓基確 (1971): 우리나라 水質汚染의 實態調査, 農事試驗研究, 15(植物環境篇), 7~13.
5. 金萬壽 (1985): 農作物 被害 調査 事例報告書, 農業技術研究所, 59~171.
6. L. b. Sand and F. A. Mumpton (1976): Natural zeolites, Pergamon press, pp. 463~407.
7. 姜信正, 崔炡 (1988): 天然 Zeolite의 粒徑別 水蒸氣 吸收量과 比表面積 計算上의 問題點, 韓國農化學會誌, 31(1), 86~91.
8. 姜信正, 江頭和彥, 崔炡 (1987): 韓國產セオライト의 粒徑別 陽イオン 交換容量, 粘土科學, 27, 27~31.
9. 張南日, 崔炡 (1987): 慶北道內에 賦存된 優良粘土의 開發에 關한 研究(11) (Zeolite 質 凝灰岩의 鑛粉中の 粘土鑛物의 同定), 慶北大學校 論文集, 26, 593~599.
10. 崔炡, 金鼎齊, 申榮五 (1985): 土壤學 實驗, 螢雪出版社, 서울, pp. 1~226.
11. 久保輝日郎, 膽誠仇 (1985): X-線 回折による化學分析, 日本工業新聞社, 東京, pp. 309~315.
12. Lery, R., P. Fine and A. Fekgin (1985): Soli-city levels of soils equilibrated with waste water, Soil Sci. Soc. Amer. J., 49, 36~39.
13. Ames, L. L. (1960): The cation sieve properties of clinoptilolite. Am. Mineral, 45, 603~701.
14. Galindo, G. G. and F. T. Bingham (1977): Homovalent and heterovalent cation exchange equilibria in soils with variable surface charge. Soil Sci. Soc. Amer. J., 41, 883~886.
15. Parker, J. C., L. W. Zelazny, S. Sampath, and W. G. Harris (1979): A critical evaluation of the extention of zero point of charge (ZPC) theory to soil systems, Soil Sci. Soc. Amer. J., 43, 668~673.
16. 慶尹富長 (1965) 吸着, 共立全書, 東京, pp. 32~33.