J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry,
Vol.7, No.1, February 1996, 43-50

천연제올라이트의 상규명 및 암모니아 제거 특성

김 화 중 · 유 재 철 · 이 명 철 · 이 기 정

건국대학교 공과대학 공업화학과
(1995년 8월 16일 접수, 1995년 11월 28일 채택)

A Study on the Phase Identification and Ion-Exchange Behavior of NH_4^+ at Natural Zeolite

Wha-Jung Kim, Jae-Churl Yoo, Myung-Churl Lee, and Gee-Jung Lee

Dept. of Ind. Chemistry, College of Eng., Kon Kuk Univ., Seoul 133-701, Korea
(*Received August 16, 1995, Accepted November 28, 1995*)

요 약 : Clinoptilolite 계열의 국내산 천연제올라이트에 대한 상규명과 암모늄 이온 제거능력에 대해 연구하였다. 영일만 지역에 매장되어 있는 국내산 천연제올라이트는 XRD와 FT-IR 분석에 의해 열적으로 불안정한 heulandite임이 증명되었다. 또한 K^+ 이온으로 이온교환된 heulandite가 가장 높은 열적 안정성을 보였다. 그러나 암모늄이온의 제거능력에 있어서는 이온교환하지 않은 제올라이트가 가장 우수한 제거능력을 보였다.

Abstract: A series of domestic natural zeolites were investigated to identify the phase and to study the capability of NH_4^+-ion removal from solution system. It was proved that the natural zeolite from Young-Il bay area was thermally unstable zeolite, heulandite by XRD and FT-IR analyses. In addition, the heulandite exchanged by K^+ ion showed the highest thermal stability upon heat-treatments. However, the best capability of removing NH_4^+-ion from the solution system was the non-exchanged zeolite.

1. 서 론

최근 들어 전세계적으로 지구촌의 환경문제가 심각하게 대두되면서 이러한 환경문제를 해결하기 위해 각 분야에서 많은 연구가 활발히 진행되고 있다. 여러 환경 문제중 방사능 폐기물의 처리 및 수질오염의 개선을 증진시키고자 우리 나라에서도 국내에 부존하고 있는 천연제올라이트를 이용하는 연구가 진행되고 있다. 1930년대 제올라이트의 흡착 및 특성이 알려지면서 그 이후로 제올라이트가 공업적으로 인정받기 시작하였으며 약 120여 종의 합성제올라이트가 개발되었고 지금까지 약 40여 종의 천연제올라이트가 존재하고 있는 것으로 보고되고 있다[1-2].

한편 합성제올라이트와 천연제올라이트가 지니고 있는 뛰어난 이온교환능을 이용하여 원자로에서 배출되는 폐용액으로부터 방사능 이온의 분리 및 수거, 합성 세제의 경수 연화제, 플라스틱 가공의 촉매제, 축산 폐수로부터 NH_4^+의 제거 등 다양한 분야에서 응용이 가능한 것으로 알려져 있다[3-13]. 특히 방사능 폐기물의 처리 및 폐수로부터 암모늄이온 제거 등의 목적으로 전세계적으로 널리 분포되어 있는 천연제올라이트인 clinoptilolite, chabazite, mordenite, erionite 및 philipsite 등이 사용되고 있으며 이에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다[14-17]. 특히 cli-

noptilolite는 방사능 폐기물의 처리 및 암모늄이온 제거에 매우 탁월한 특성을 가지고 있는 것으로 알려져 있다[18-21].

천연제올라이트인 clinoptilolite와 heulandite는 구조적으로 매우 밀접한 관계가 있으나 이 두 물질의 탈수 및 안정성에 관한 거동은 완전히 다른 것으로 알려져 있다[22-25]. Clinoptilolite는 탈수에 대하여 높은 안정성을 가지고 있으며 물분자나 이산화탄소를 쉽게 흡수할 수 있다. 또한 clinoptilolite의 경우에는 구조가 붕괴되기 시작하는 750℃ 부근까지는 구조의 전이가 일어나지 않는 반면 heulandite의 경우에는 clinoptilolite보다 열적 안정성이 훨씬 떨어져 230℃ 부근에서 구조변화가 일어난다. 두 물질간의 차이는 Si/Al의 비에 근거할 수 있는데 clinoptilolite의 경우에는 Si/Al의 비가 4 이상인 반면 heulandite의 경우에는 Si/Al의 비가 4 미만이다. 그러나 좀더 중요한 차이는 양이온의 함량에 기인한다. Clinoptilolite는 알칼리 금속이 풍부한 반면 heulandite는 알칼리 토류 금속이 풍부한 것으로 알려져 있다.

그러나 이러한 천연제올라이트들은 2가지 이상의 상이 공존하는 경우가 많으며 다량의 불순물을 함유하고 있기 때문에 이미 언급한 분야들에 유용하게 이용하는데 많은 문제점이 있다. 국내에도 천연제올라이트가 경상남북도 일대(하동, 삼청 및 합천) 및 전남 등지에 부존하고 있는데 특히 경북 영일만 부근에 다량으로 부존하고 있는 것으로 알려져 있으나 많은 불순물이 함유되어 있어 다양한 용도로 이용되는데 제한이 따르고 있는 실정이다.

따라서 본 연구에서는 clinoptilolite의 NH_4^+에 대한 높은 선택성을 이용하여 상수원 및 축산 폐수중 NH_4^+ 이온의 제거를 목적으로 열적 안정성이 매우 낮고 불순물이 많이 함유되어 있는 clinoptilolite 계열의 heulandite의 사용 가능성에 대한 타당성을 알아보기 위하여 상규명과 결정구조의 열적 안정성을 조사하고 동일한 조건에서 Na^+ 및 K^+ 이온으로 이온교환시킨 후 각기 다른 온도에서 열처리하여 열적 안정성의 변화를 관찰하였다. 또한 Na^+ 및 K^+ 이온으로 교환시킨 heulandite를 이용하여 암모늄 용액으로부터 제올라이트 투여량 및 온도변화에 따른 암모늄 이온 제거능력을 조사하여 양이온 교환이 암모니아 제거 효율에 미치는 영향을 규명하는데 연구의 목적을 두었다.

2. 실 험

본 실험의 이온교환 처리 용액에 사용된 시료는 경북 영일만 부근에서 채취한 국내산 천연제올라이트를 건식 분쇄한 후 150mesh체를 통과한 시료만을 선별하여 수비선광법으로 불순물을 제거하였으며 100℃에서 2시간 건조시킨 후 본 실험의 시료로 사용하였다. 이와 같이 얻은 천연제올라이트 시료에 대한 화학조성은 Table 1과 같다.

열적 안정성의 향상을 위한 원시료의 전처리로서 원시료를 3개의 군으로 나누어 두 개의 시료는 0.5N NaOH 및 0.5N KOH 용액으로 70℃에서 이온교환을 실시하였다. 이온교환은 각 시료에 대하여 2시간 실시한 후 1 ℓ의 증류수로 여과 세척하였다. 이러한 방법으로 연속 3회 총 6시간의 이온교환을 실시하였다. 마지막으로 이온교환하지 않은 시료와 이온교환된 두 개의 시료들을 각각 100℃에서 2시간씩 건조하였고 이들 시료들의 일부는 300℃ 및 450℃에서 열처리를 하였다.

Table 1. The Composition of Natural Zeolite

Component	Composition (% wt.)	Component	Composition (% wt.)
SiO_2	55.8	Ig.loss	15.0
Al_2O_3	16.7	K_2O	0.79
Fe_2O_3	4.10	Na_2O	0.53
CaO	4.16	P_2O_5	0.15
MgO	2.70	H_2O	5.59

Table 2. The Conditions of Ion Exchange and Heat Treatment for the Sample

Sample No.	Ion Exchange			Heat Treatment	
	Cation	Time(hrs.)	T(℃)	Time(hrs.)	T(℃)
1	–	–	–	2	100
2	Na	6	70	2	100
3	K	6	70	2	100
4	–	–	–	6	300
5	Na	6	70	6	300
6	K	6	70	6	300
7	–	–	–	6	450
8	Na	6	70	6	450
9	K	6	70	6	450

또한 이들 세개군의 시료를 이용하여 암모늄 용액에 각각 0.5g, 1.0g, 1.5g씩 투여하여 동일한 조건에서 암모늄 이온을 제거한 후 UV-Vis 흡광분석을 이용하여 암모늄 이온의 제거율을 측정하였다.

앞에서 언급한 시료들의 전처리과정을 요약하여 Table 2에 나타내었다.

2.1. 시약

이온교환 처리에 사용한 시약은 특급의 NaOH (Shinyo Pure Chemicals Co., Ltd.) 및 KOH(Junsei Chemical Co. Ltd.)를 사용하였다. UV-Vis 흡광 분석을 위하여 사용한 표준용액 제조를 위하여 NH_4Cl (Junsei Chemical Co., Ltd.)을 사용하였다. 시료의 전처리 과정에서 사용된 시약은 황산아연 용액(Junsei Chemical Co., Ltd.)과 주석산 나트륨 칼륨용액 (Yakuri Pure Chemicals Co., Ltd.), NaOH 용액 및 Nessler 시약이 사용되었으며 물은 순수 제조기 (Young In Sci. Co. LTD., AQ312C)로부터 제조한 순수를 사용하였다. 그리고 FT-IR 분석에는 KBr (Fluka Chemical Ltd.)펠릿을 이용하였다.

2.2. 실험절차

2.1절에서 언급한 검량선 작성을 위한 표준용액의 제조 방법, 이온교환 방법 및 이온교환 후의 여과한 여액을 이용한 시료 제조 방법은 각각 다음과 같다.

2.2.1 표준용액 제조

8개의 50ml 용량 플라스크에 10ppm과 20ppm의 NH_4Cl 용액을 각각 0.05ml, 0.125ml, 0.2ml, 0.25ml씩을 취하였다. 각 플라스크에 증류수 30ml씩을 가한 후 황산아연 용액과 주석산 나트륨 칼륨용액, NaOH 용액을 차례대로 각각 0.5ml, 0.3ml, 1ml씩을 첨가하였다. 마지막으로 Nessler 시약을 적당량 가한 후 증류수로 50ml 표선까지 채우고 약 20분간 방치하였다. 이와 같이 제조한 표준용액은 UV-Vis 흡광분석기를 이용하여 400~450nm 사이의 흡광도를 측정하여 검량선을 작성하였다.

2.2.2. 암모늄이온 제거

암모늄이온 제거 실험은 일정한 속도로 움직이는 진동 수조에서 실시하였으며 삼각 플라스크에 세종류의 시료를 각각 0.5g, 1g, 1.5g씩을 넣고 10ppm과 20ppm NH_4Cl 용액을 첨가하여 제올라이트 시료와 용액을 합한 양이 100ml가 되도록 준비하였으며 이온교환 시간은 1시간으로 하였다. 또한 이온교환 온도는 각각 30℃, 50℃, 70℃에서 수행하였다.

암모늄이온 제거를 위한 이온교환을 실시한 후 여과를 하여 얻은 여액을 50ml 용량 플라스크에 1ml씩 취한 후 표준용액의 제조방법에서 언급한 것과 동일한 전처리 과정을 수행하였으며 앞에서와 같은 파장 범위에서 UV-Vis 흡광분석을 실시하였다.

2.3. 분석

시료를 이온교환 및 열처리를 수행하여 이온교환에 따른 열적 안정성 및 상전이 유무를 확인하기 위하여 X-선 회절 분석을 수행하였다. 분석에 사용된 기기는 Rigaku model D/Max III-a를 사용하였다.

XRD 분석 결과를 뒷받침하기 위하여 FT-IR 분석을 동일 시료에 대하여 수행하였다. 시료와 KBr을 1:50의 비율로 잘 혼합한 후 600kg/㎠의 압력을 가하여 내경 5㎜의 웨이퍼로 만들어 1500에서 400㎝$^{-1}$ 범위의 스펙트럼을 구하였다. 분석에 사용된 기기는 Nicolet model Impact 400이었다.

암모늄 이온 제거능을 측정하기 위하여 앞에서 언급한 대로 원시료, Na^+로 교환된 시료 및 K^+로 교환된 제올라이트 시료를 이용하여 암모늄 이온을 제거하고 얻어진 여액에 대한 UV-Vis 흡광분석(Jasco V-550)을 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. XRD 분석

실험절에서 이미 언급한 실험절차에 의하여 원시료를 얻은 후 시료의 일부는 금속 양이온 교환없이 100℃에서 2시간 동안 건조시킨 시료와 원시료를 70℃에서 0.5N NaOH 및 0.5N KOH 용액으로 2시간씩 연속 3회에 걸쳐 이온교환을 실시한 시료들을 100℃에서 건조한 후에 X-선 회절분석을 수행하여 Fig. 1에 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯이 모두 clinoptilolite 계열의 특성피이크를 9.8°, 22.3°, 30°에서 볼 수 있다.

그러나 clinoptilolite와 heulandite는 동일한 결정구조를 가지고 있기 때문에 위의 세 종류의 시료들을 heulandite의 상전이 온도보다 높은 300℃에서 각각 6시간 동안 하소를 한 후 얻어진 시료들에 대하여 X-선 회절분석을 수행하여 Fig. 2에 나타내었다.

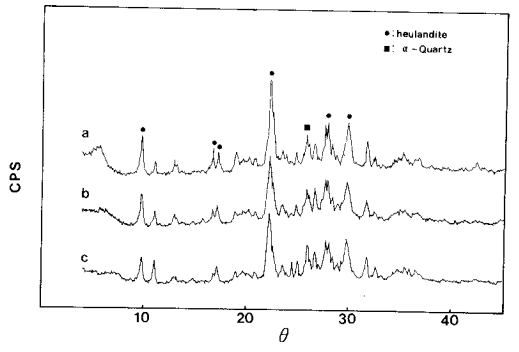

Fig. 1. XRD patterns of natural zeolites dried at 100℃ for 2hrs. (a) original, (b) Na^+-, (c) K^+-exchanged samples.

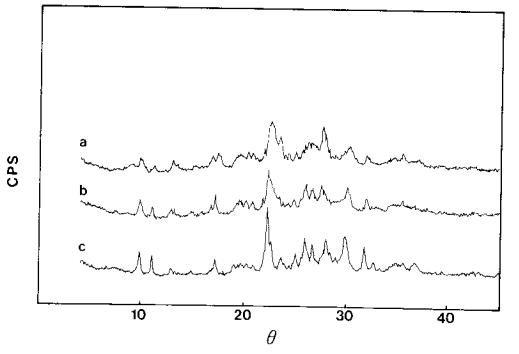

Fig. 2. XRD patterns of natural zeolites heat treated at 300℃ for 6hrs. (a) original, (b) Na^+-, (c) K^+-exchanged samples.

Fig. 2에서 볼 수 있는 바와 같이 이온교환을 하지 않은 원시료를 300℃에서 열처리한 결과 특성 피이크가 거의 사라진 것을 볼 수 있다. 그러나 NaOH로 이온교환한 후 열처리한 시료는 열적 안정성이 약간 향상되었으나 피이크의 강도가 약해지고 특성 피이크의 d값이 약간씩 감소한 것을 알 수 있다. 한편 KOH로 교환한 후 300℃에서 열처리한 시료는 거의 변화가 없는 것을 알 수 있다. 일반적으로 heulandite 계열의 제올라이트는 격자내의 칼륨이나 칼슘을 이온교환에 의하여 밖으로 제거하기가 어려워 NaOH 용액에 의한 이온교환은 활발하게 진행되지 않은 것으로 사료되며 이의 결과로 구조의 열적 안정성의 괄목할만한 향상은 가져오지 않은 것으로 사료된다.

또한 원시료, Na^+ 및 K^+ 이온으로 교환한 시료를 450℃에서 각각 6시간씩 하소한 후 이에 따른 열적

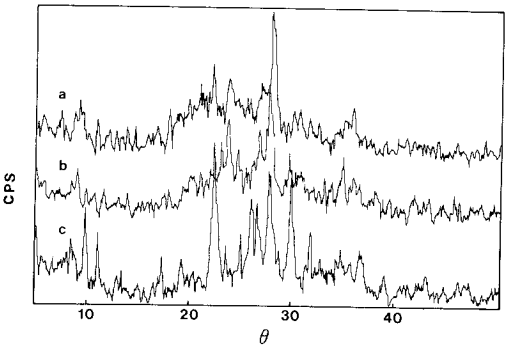

Fig. 3. XRD patterns of natural zeolite for 6hrs. of heat treatment at 450℃ : (a) original, (b) Na^+-, and (c) K^+- exchanged samples.

안정성을 XRD 분석을 통하여 알아 보았다. Fig. 3은 XRD 결과로서 K^+ 이온으로 교환한 경우를 제외하고는 특성 피이크가 완전히 사라진 것을 알 수 있다. 결론적으로 본 연구에서 사용한 천연 제올라이트는 clinoptilolite가 아닌 heulandite성 물질인 것을 알 수 있다.

3. 2. FT-IR 분석

앞에서 수행한 XRD 분석결과를 뒷받침하기 위하여 FT-IR 분석을 동일 시료들에 대하여 수행하였다.

먼저 Fig. 4의 (a)는 원시료를 100℃에서 2시간 건조시킨 시료에 대한 FT-IR 스펙트럼으로 heulandite 제올라이트의 주특성 피이크는 400~800cm^{-1}와 1000~1200cm^{-1} 영역의 밴드를 들 수 있는데 전형적인 heulandite의 스펙트럼을 보여주고 있다. 1200에서 1000cm^{-1} 사이의 특성밴드는 제올라이트의 사면체 내부(TO_4)의 비대칭 신축진동(←OT→ ←O)을 나타내고 720에서 650cm^{-1} 사이의 특성밴드는 사면체 내부(TO_4)의 대칭신축진동(←OTO→)을 나타내는 특성밴드이다. 사면체 내부의 진동에 해당하는 특성밴드는 500~420cm^{-1}에서도 나타나는데 이 것은 TO 굽힘 진동에 해당하는 밴드이다. 이들은 제올라이트의 구조 및 2차 구조단위의 배열 형태에는 민감하지 않다. 한편 820에서 750cm^{-1} 사이의 특성밴드는 사면체간 결합들의 대칭 신축진동에 해당하며 1150에서 1050cm^{-1}에 해당하는 특성밴드는 사면체간 결합들의 비대칭 신축진동에 해당하는 특성밴드로 제올라이트의 구조 및 2차 구조단위(SBU)를 이루고

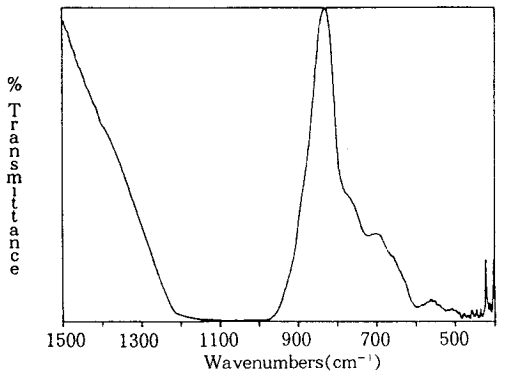

Fig. 4. Typical FT-IR spectrum of natural zeolite dried at 100℃ for 2hrs.

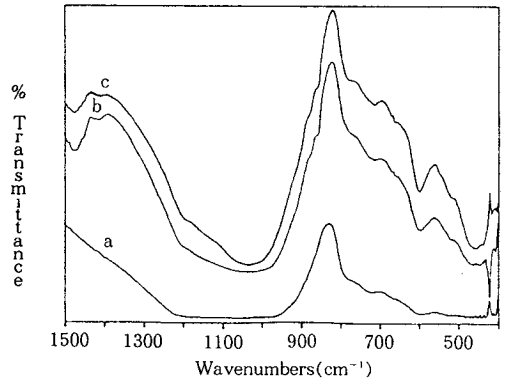

Fig. 5. FT-IR spectra of natural zeolite dried at 100 ℃ for 2hrs. (a) original, (b) Na^+-, (c) K^+-, exchanged samples.

있는 사면체의 상호연결에 매우 민감하다. 또한 650에서 500cm^{-1} 사이의 특성밴드는 D6R 및 D4R의 존재 여부를 나타내고 특히 600에서 500cm^{-1} 사이의 특성밴드는 사면체간의 연결, 구조 및 구조를 이루는 2차 구조단위의 배열 형태에 매우 민감하다.

따라서 제올라이트의 구조의 안정성은 각 사면체의 외부 결합에 매우 의존한다. Fig. 5의 (a), (b) 및 (c)에서 보면 사면체간의 외부결합에 해당하는 1150~1050cm$^-$, 820~750cm$^-$ 및 650~500cm$^-$에서 원시료, Na^+, K^+로 이온교환된 시료순으로 특성밴드가 날카로와지는 것을 알 수 있다. 이것은 K^+ 이온으로 교환시킴에 따라 각 사면체간의 구조의 규칙성 또는 결정성이 더욱 치밀하게 발달되었다는 것을 알 수 있다. 이것을 뒷받침 할 수 있는 것으로 K^+ 이온으로 교환된 시료의 경우 1200에서 1100cm$^-$ 사이에서 shoulder가 나타남을 알 수 있다.

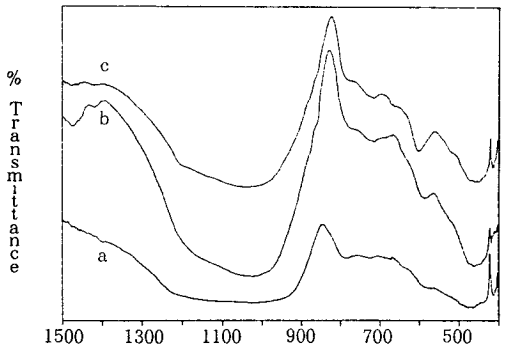

Fig. 6. FT-IR spectra of natural zeolite heat treated at 300℃ for 6hrs. (a) original, (b) Na^+-, (c) K^+-, exchanged samples.

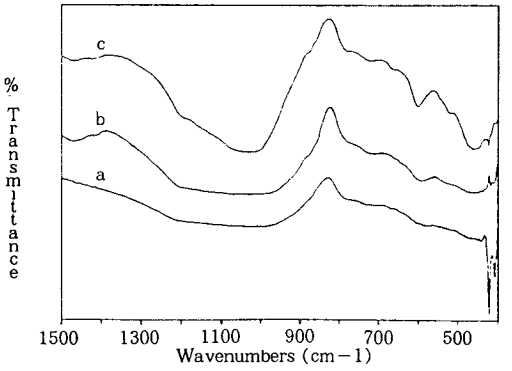

Fig. 7. FT-IR spectra of natural zeolite heat treated at 450℃ for 6hrs. (a) original, (b) Na^+-, (c) K^+-, exchanged samples.

위에서 얻은 결론을 토대로 하여 이온교환에 따른 구조의 발달이 열적 안정성에 미치는 영향을 알아 보기 위하여 동일 시료들에 대하여 300℃에서 6시간씩 각각 열처리를 하여 FT-IR 분석을 수행하여 얻어진 스펙트럼을 Fig. 6의 (a), (b) 및 (c)에 나타내었다. (a)와 (b)는 원시료 및 Na^+ 이온으로 이온교환한 제올라이트를 300℃에서 6시간 열처리한 시료에 대한 스펙트럼으로 600cm^{-1} 부근의 D6R에 해당하는 외부결합이 거의 붕괴된 것을 알 수 있다. 그러나 K^+ 이온으로 교환한 시료는 1150cm$^-$ 부근의 shoulder와 600cm^{-1} 부근의 특성밴드가 거의 유지되고 있는 것을 알 수 있다.

위의 결과로부터 알 수 있는 것은 본 연구에서 채택한 국내산 천연 제올라이트는 열적으로 매우 불안정하고 구조가 치밀하게 발달하지 않은 heulandite계

의 제올라이트임을 알 수 있었다. 그러나 이와 같이 구조가 약한 heulandite의 경우에 K^+ 이온으로 교환하는 경우 구조가 치밀해지고 열적 안정성이 발달하게 된다는 것을 알 수 있었다. 따라서 이러한 이온교환에 의하여 열적 안정성이 얼마나 향상될 수 있는지 규명하기 위하여 동일한 시료들에 대하여 450℃에서 6시간 동안 열처리를 한 후 FT-IR 분석을 수행하여 Fig. 7에 나타내었다. 450℃에서 열처리한 경우에도 300℃와 거의 유사한 결과를 얻었다. 특이할 만한 사항은 820~750cm^{-1}의 TO 사면체의 외부 결합들의 신축대칭 진동을 나타내는 특성밴드가 (a)의 원시료와 (b)의 Na^+으로 이온교환한 시료들의 경우 거의 사라진 것을 알 수 있다. 그러나 K^+ 이온으로 교환한 경우에는 거의 구조를 유지하고 있는 것을 알 수 있었다.

3. 3. NH_4^+- 이온의 제거

열적으로 안정성이 향상된 제올라이트의 이온교환 능력을 알아 보기 위해 실험절에서 언급한 방법에 의해 실험을 수행하였다.

본 연구에서 사용한 천연제올라이트는 Table 1에 보여주고 있는 바와 같이 전체 원소분석 결과를 보면 Si/Al의 비가 약 11.4로 일반적인 clinoptilolite보다도 훨씬 높은 반면 $(Na^+K)/(Ca+Mg)$의 비는 0.24로 heulandite성 물질인 것으로 사료된다[26]. 이와 같이 격자 내의 양이온의 함량은 heulandite성 물질인 반면 Si/Al의 비는 clinoptilolite에 가까운 것은 본 천연제올라이트가 많은 불순물을 함유하고 있기 때문으로 사료된다. 결과적으로 본 연구에서 사용한 천연제올라이트는 열적 안정성이 매우 낮고 알칼리토류 금속 양이온이 알칼리 금속 양이온보다 많은 heulandite계의 제올라이트인 것을 알 수 있다.

Fig. 8은 세 가지 종류의 제올라이트 시료를 투여량을 증가시면서 30℃, 50℃ 및 70℃에서 이온교환을 실시하여 얻어진 암모늄 이온의 제거율을 나타내는 그림이다. Fig. 8에서 볼 수 있는 바와 같이 제올라이트 시료의 종류에 관계없이 암모늄이온의 제거율은 온도 및 제올라이트 시료의 투여량이 증가함에 따라 증가하는 것을 알 수 있다.

그러나 본 연구에서 목적으로 하고 있는 이온교환에 따른 열적 안정성의 향상과 이에 따른 암모늄이온의 제거율 경향을 보면 온도에 관계없이 원시료, 나트륨-, 칼륨- 제올라이트 순으로 제거율이 감소하

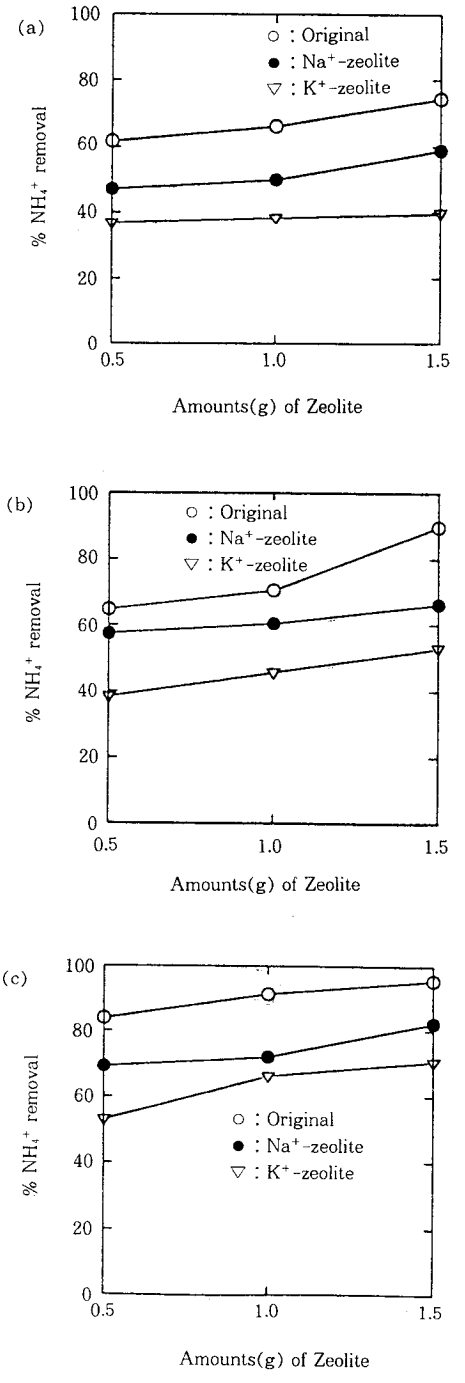

Fig. 8. % Removal of NH_4^+-ion from 10ppm NH_4Cl solution by three different zeolite samples at various temperatures. (a) 30℃ (b) 50℃ and (c) 70℃.

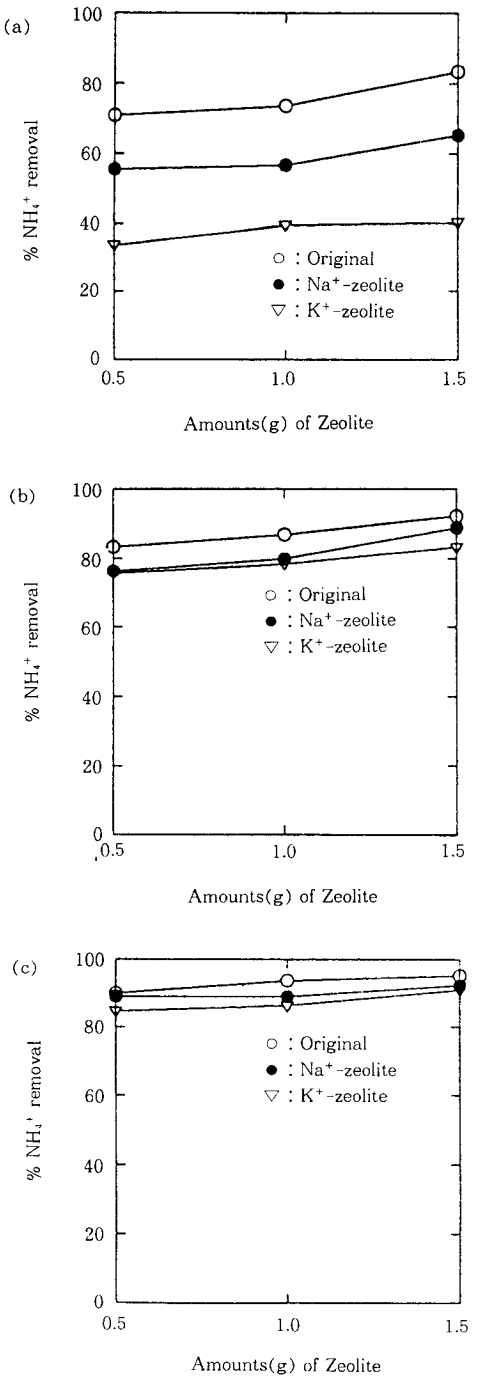

Fig. 9. % Removal of NH_4^+-ion from 20ppm NH_4Cl solution by three different zeolite samples at various temperature (a) 30℃ (b) 50℃ and (c) 70℃.

는 것을 알 수 있다. 이러한 현상은 본 연구에서 사용한 heulandite와 같이 Si/Al의 비가 약 11.4[27]로 제올라이트상 내의 정전기장이 약한 경우에는 이온반경이 클수록 제올라이트에 의한 선택성이 증가하는데 [1] 기인한다. 양이온들의 이온반경을 보면 NH_4^+ (1.48), K^+(1.33), Ca^{2+}(0.99), Na^+(0.95) 순이다. 실제로 나트륨으로 교환하는 경우에도 격자 내에 존재하는 칼륨의 농도는 거의 일정한 농도를 유지하고 있다는 것도 확인한 바 있다[27]. 따라서 칼륨으로 교환된 제올라이트보다 나트륨으로 교환된 제올라이트 시료들에 의한 암모늄이온 제거율이 커지게 되는 것을 알 수 있다. 이온교환 처리하지 않은 원시료의 경우에는 암모늄이온이 격자 내에 존재하는 모든 금속 양이온들보다 선택성이 크므로 암모늄이온 제거율이 가장 큰 것으로 사료된다.

암모늄 이온의 농도가 20ppm인 용액을 이용한 경우에는 10ppm 용액의 경우와 같이 전반적인 경향은 매우 유사한 결과를 나타내고 있는 것을 Fig. 9에서 확인할 수 있다. 그러나 10ppm 용액의 경우와 비교하여 특이할 만한 현상은 나트륨 및 칼륨으로 이온교환한 시료의 경우 원시료에 비하여 온도 증가에 따른 암모늄 이온의 제거율 향상율이 훨씬 크다는 것을 알 수 있다. 이러한 현상은 크게 두 가지 요인에 기인한다. 첫째는 용액중의 암모늄 이온의 유동성이 온도가 증가함에 따라 현저히 증가하게 되어 K^+ 이온과의 교환이 더욱 활발히 진행되는데 기인한다. 두번째는 용액 중의 암모늄 이온의 농도가 증가할수록 용액상과 제올라이트상간의 암모늄 이온의 농도구배가 증가하여 기공내로의 확산이 향상되는데 기인한다. 이 두 가지 요인이 동시에 작용하는 경우 이미 언급한대로 K^+ 이온에 대한 제올라이트의 높은 선택성을 극복하면서 이온교환이 활발히 일어난다. Fig. 8 및 9의 (c)를 보면 용액 중의 농도가 20ppm으로 증가하고 온도를 70℃로 증가시키는 경우 원시료와 K^+ 이온으로 교환된 제올라이트 시료의 암모늄 이온 제거율에 있어서 10ppm과 비교시 차이가 현저히 감소한 것을 알 수 있다. 따라서 K^+ 이온으로 교환하는 경우 열적 안정성이 현저하게 향상되고 상온보다 높은 온도에서 암모늄 이온을 제거하는 경우에는 암모늄 이온의 제거 효율성이 매우 향상될 것으로 사료된다.

4. 결 론

본 연구를 통하여 얻은 몇 가지 결론을 요약하면 다음과 같다.

1. 열적으로 불안정한 heulandite를 K^+ 이온으로 교환하는 경우 구조의 치밀화를 유도하여 약 500℃ 이상까지 열적 안정성을 기할 수 있을 것으로 사료된다.

2. 본 천연 제올라이트의 암모늄 이온 제거율은 매우 우수하여 적절한 양이온으로 교환하는 경우 열악한 조건에 있는 폐수로부터 암모늄 이온을 효율적으로 제거할 수 있을 것으로 사료된다.

3. 본 천연제올라이트에 대한 양이온 교환에 따른 암모늄 이온의 제거 효율은 Si/Al의 비가 높고 정전기장이 비교적 약하기 때문에 양이온 의 반경이 큰 K^+ 이온보다 반경이 작은 Na^+ 이온으로 교환된 경우에 암모늄 이온의 제거율이 높은 것을 알 수 있었다.

4. 천연 제올라이트의 투여량을 적절히 조절하는 경우 상온에서도 약 80% 이상 제거할 수 있는 우수한 제올라이트인 것으로 사료된다.

참고문헌

1. D. W. Breck, "Zeolite Molecular Sieves", John Wiley and Sons(1974).
2. A. Dyer, An Introduction to Zeolite Molecular Sieves, John Wiley and Sons(1989).
3. E. Czaran, A. Meszaros-Kis, E. Domokos, and J. Papp, *Acta Chim, Hung.*, **125**, 201(1988).
4. H. Uyama, Y. Kanzaki, and O. Matsumoto, *Mat. Res. Bull.*, **22**, 157(1987).
5. M. Loizidou and R. P. Townsend, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*,1911(1987).
6. M. J. Semmens and W. P. Martin, *Wat. Res*, **22**, 537(1988).
7. C. M. Callahan, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **28**, 2743 (1966).
8. M. Vokacova, Z. Matejka, and J. Eliasek, *Acta Hydrochem, Hydrobiol.*, **14**, 605(1986).
9. C. L. Renschler and C. Arnold, *J. Mat. Sci. Lett.*, **5**, 1169(1986).
10. M. J. T. Carrondo, R. Perry, and J. N. Lester., *J. Wet. Pollut. Control Fed.*, **52**, 2796(1980).
11. W. F. Holman and W. D. Hopping., *J. Wet. Pollut. Control Fed.*, **52**, 2887(1980).
12. J. E. King, W. D. Hopping, and W. F.. Holman., *J. Wet. Pollut. Control Fed.*, **52**, 2875(1980).
13. M. Ishii and K. Kaji., *Gypsum at Lime.*, **186**, 8 (1986).
14. L. L. Ames, *J. Amer, Mineral.*, **45**, 689(1960).
15. L. L. Ames, *J. Amer, Mineral.*, **46**, 1120(1961).
16. L. L. Ames, *J. Amer, Mineral.*, **48**, 868(1961).
17. B. W. Mercer, and L. L. Ames, U. S. A. E. C. Report, HW, **78**, 461(1963).
18. I. A. Breger, J. C. Chandler, and P. Zubovic, *Amer. Mineral.*, **55**, 825(1970).
19. L. A. Bray and H. T. Fullam, *Advan. Chem. Ser.*, **101**, 450(1971).
20. J. H. Koon and W. J. Kaufman., U. S. Report for the EPA(1971).
21. P. Ciambelli, P. Corbo, C. Porcelli, and A. Rimoli., *Zeolite.*, **5**, 184(1985).
22. W. O. Milligan and H. B. Weiser, *J. Phys. Chem.*, **41**, 1029(1937).
23. F. A. Mumpton, *Amer. Mineral*, **45**, 351(1960).
24. R. M. Barrer and D. E. W. Vaughan, *Surf. Sci.*, **14**, 77(1969).
25. I. A. Breger, *J. C. Chandler and P. Zubovic, Amer. Mineral*, **55**, 825(1970).
26. 김화중, 이재익, *J. Korean Ind. & Eng. Chem.*, **3**, 488(1993).
27. 이재익, 건국대학교 공과대학 공업화학과 석사학위논문, 24(1993).