

天然 Zeolite를 이용한 上水原水 中の NH₃-N 除去에 관한 研究

이지현 · 김환범 · 안길원 · 박찬오 · 김익산 · 이종현 · 박혜영 · 박송인 · 이해훈

전남 보건환경연구원 환경연구부 수질감사과

A Study of Removal NH₃-N by Natural Zeolite in the Raw-Water

Ji-Heon Lee · Hwan-Beom Kim · Gil-Won Ahn · Chan-Oh Park · Ix-San Kim
Jong-Hyun Lee · Hye-Young Park · Song-in Park · Hae-Hoon Lee

Water Quality Inspection Division Environment Research Department

Abstract

This study was conducted to examine the adsorption capacity of NH₃-N by natural zeolite for the purpose of investigating the possibility for NH₃-N eliminator of Korea natural zeolite.

The dominant clay minerals of zeolite was clinoptilolite. The amount of NH₃-N absorption by zeolite was not significantly affected by the particle size of zeolite and increased with increasing the ratio of zeolite to the volume of solution. Removal ratio of 100% of NH₃-N by non, 1st, 2nd regenerated column was continued separately during 4.5, 18, 30hr and this amount was each 0.081, 0.324, 0.540g NH₃-N/zeo.100g.

The eluting amount of K, Ca, Mg was increased on the zeolite column according to that of Na decreased.

The amount of 74% of NH₃-N was desorbed on the zeolite column for regenerating treatment during 8hr.

The perfect removal amount was 0.216gNH₃-N/zeo.100g on the zeolite column with field sample.

I. 서론

인구의 도시집중과 식생활의 변화는 도시 생활하수의 증가를 가져왔고 이에따라 유기성 오염물의 점유비율이 점차 증가하고 있다. 또한 정부가 농가 소득증대의 일환으로 권장해온 축산과 양어는 인근 하천의 오염을 심화시키는 등 자연의 자정작용이 한계를 벗어나므로써 인류 생존의 터전인 생태계에 커다란 위협 요소로 나타나고 있다.

이와같은 유기오염 물질은 암모니아성질소(NH₃-N)의 함유비율이 높아 부영양화와 적조를 일으키는 원인물질

이 되고 상·하수도의 오염은 물론 이의 산화물인 질산성 질소(NO₃-N)를 섭취하였을 경우 체내에서 일반적으로 빠르게 아질산성질소(NO₂-N)로 변화하여 hemoglobine과 결합해 methahemoglobin화 된 적혈구는 호흡작용에 필요한 산소와 결합할 수 있는 능력을 잃게 된다.²⁾ 또한 NH₃-N는 수질오염의 유력한 지표로 이용되며 우리나라의 먹는물 수질기준은 0.5mg/l 이하로 규정하고 있다.³⁾

따라서 암모니아성질소가 수질환경에 미치는 악영향을 제거하기 위해 근래에 들어 정수 및 폐수처리시 암모니아성 질소 제거에 대한 관심이 더욱 증대되고 있는 실정이다.

여러 문헌에 발표된 암모니아성질소 제거방법중 물리적 처리로는 Airstripping, 역삼투, 전기투석에 의한 방법이 있고 생물학적처리로는 질산화, 탈질에 의한 방법등이 있으며 화학적처리로는 파괴점 염소주입, 이온교환에 의한 방법등이 있으나 암모니아성질소를 완전 제거하기는 어려운 일이다.

외국의 경우, 천연 zeolite를 이용한 이온교환 방법으로 폐수중의 암모니아성질소를 90%이상 제거하고 있으며 상수원의 암모니아성질소 완전 제거를 위해 zeolite컬럼을 이용하여 천연zeolite를 대량으로 정수에 사용하고 있다.⁴⁾

암모니아성질소의 제거제로 사용되는 천연zeolite는 약 40여종이 되는 것으로 알려지고 있으며 그 중 가장 많이 산출되는 광물로는 mordenite와 clinoptilolite로써 암모니아성질소에 대한 선택적 흡착능이 현저히 큰 특성을 지니고 있다.⁵⁾ 또한 천연zeolite에 의한 암모니아 제거공정은 타공정에 비해 암모니아 제거속도가 클 뿐만 아니라 수온의 변화에 따른 영향을 거의 받지 않으며 고농도 및 저농도의 암모니아에 대하여도 안정적인 처리효율을 나타내는 것으로 알려져 있다.⁶⁾

Zeolite는 세계적으로 널리 분포된 천연자원이며 토질 개선제, 공업용 촉매, 선택적 양이온 교환제, 경수 연화제 등 각종 용도로 다양하게 사용되고 있다.

국내에서도 신생대 3기층에 비교적 풍부한 천연 zeolite의 매장량이 확인된 바⁷⁾ 있으나 처리비용의 과다와 연구의 부족으로 인하여 국내에서는 수처리에 사용된 예는 거의 드물다 하겠다⁸⁾.

따라서 본 연구에서는 정수처리시 암모니아성질소의 제거를 위하여 경북 영일군에서 산출되는 국내산 천연 zeolite를 이용하였으며 다음과 같은 내용을 주된 연구과제로 설정하였다

- 첫째, 실험에 사용한 zeolite의 이화학적 특성을 조사하였다.
- 둘째, 반응시간 및 zeolite의 양 변화에 따른 암모니아성질소의 흡착 특성을 조사하였다
- 셋째, 이온교환시 zeolite에서 용출되는 양이온의 종류 및 양을 산출하였다
- 넷째, zeolite 컬럼의 재생에 따른 흡착효율을 비교 연구하였다.
- 다섯째, 현장 시료를 zeolite컬럼에 도입하여 NH_4^+ , NO_3^- , Al, Fe의 흡착특성을 연구하였다.

II. 연구 방법

1. 실험재료

1.1 Zeolite

본 실험에 사용된 zeolite는 경북 영일군 일대에서 산출되는 천연 zeolite를 사용하였다. Zeolite는 각 실험시 일정하게 선별 후 탈이온화된 증류수를 이용하여 미분이 나오지 않을때까지 세척하고, 105°C에서 건조하여 향량이 되도록 데시케이터에 보관하여 시료로 사용하였다.

Zeolite의 이화학적 분석은 토양학실험에 준하였으며 그 결과는 Table 1과 같다.

NH_4^+ 에 의하여 치환된 양이온은 $Na^+ > Ca^{2+} > K^+ > Mg^{2+}$ 의 순으로 나타났으며 그 중에서 Na^+ 이 약 50%를 차지하였다.

또한 양이온교환능력(CEC)는 131.6 meq/100g으로 이는 김(1991)⁸⁾이 분석한 133.3meq/100g과 유사하며 환경부의 수처리제 기준인 130meq/100g보다 약간 높게 나타났다.

Table 2는 시료 1g을 취하여 질산-과염소산 분해 후 원자흡광광도기(Varian-300)로 분석한 zeolite의 화학적 조성을 나타내었다.

작열감량은 주로 광물의 수분함량과 가연성물질의 함량을 나타내고 이 값의 크기는 광물의 종류와 관계가 있다. 이 값이 큰 광물은 표면적이 크고 결정구조내에 동공을 가져 흡습성이 큰 물질임을 의미한다.

Table 1. The physico-chemical properties of natural zeolite

Exchange cation				CEC (meq/100g)	pH
(meq/100g)					
K	Na	Ca	Mg		
28.1	64.3	31.8	7.3	131.6	6.5

Table 2 The chemical composition of zeolite

구성성분	성분비(%)
SiO ₂	63.9
Al ₂ O ₃	14.7
Fe ₂ O ₃	1.44
MgO	1.35
CaO	2.16
Na ₂ O	3.86
K ₂ O	3.18
TiO ₂	0.30
ZrO ₂	0.02
lg Loss	9.04
Si/Al	3.70

Si/Al값은 3.70으로 나타났으며 이는 Takeuchi등⁹⁾(1977)이 분석한 순수 천연clinoptilolite의 Si/Al값이 4.35~4.75인데 비해 규소의 함량이 적다. 그러나 대부분의 천연 zeolite는 단일광물이 아닌 혼합광이므로 이러한 화학 분석만으로 그 종류를 결정지을 수는 없다. 시료의 주된 점토광물의 분석을 위하여 X-선 회절분석

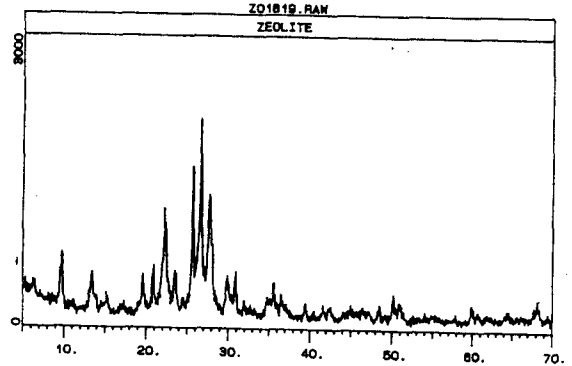


Fig. 1. X-ray diffractogram of zeolite.

(Geigerflex X-ray diffractometer, Rigaku co. Japan)을 한 결과는 Fig. 1와 같다.

Fig. 1에서 2θ가 11.15, 22.25, 30.05, 32.7 부근에서 clinoptilolite의 특성 peak를 볼 수 있으며 25.60과 27.65에서 mordenite로 보이는 특성 peak를 나타내었다. 따라서 시료의 주된 조성은 clinoptilolite계열이며 약간의 mordenite 계열이 섞인 것으로 판단된다.

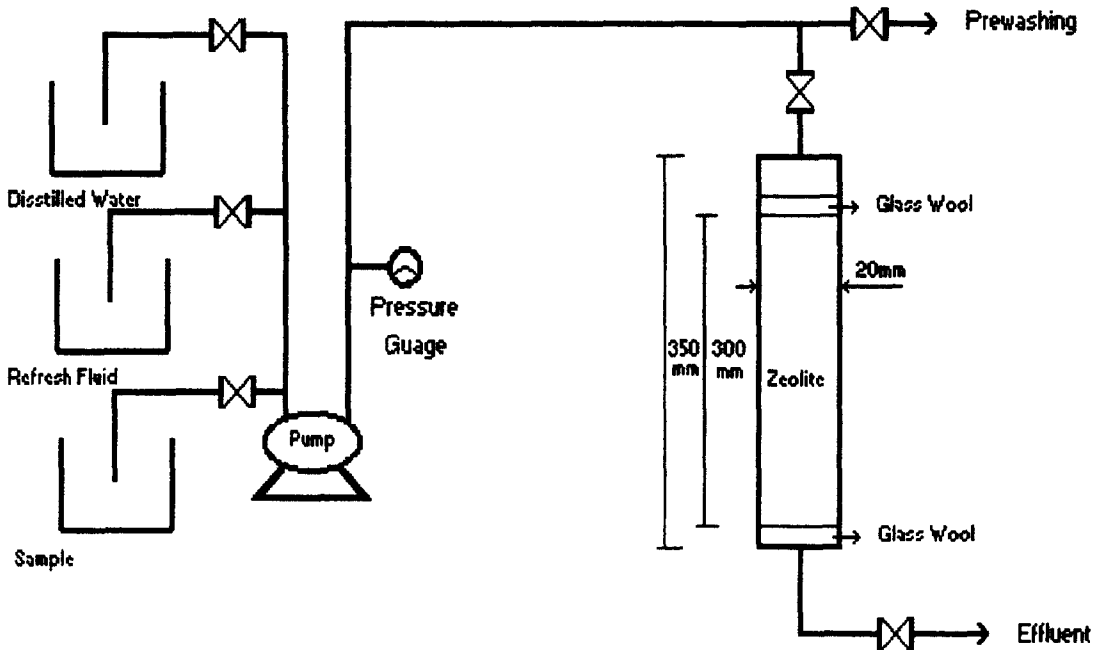


Fig. 2. Schematic diagram of fixed bed adsorption apparatus

1.2 Zeolite Column 구성

Zeolite 컬럼(Glass Column, ID20mm x 350mm)에 의한 암모니아의 연속흡착 특성 및 탈착재생에 대한 연구를 위하여 Fig. 3과 같이 장치상을 구성하였다.

컬럼에는 입경분포가 1.77mm ~ 2.38mm인 zeolite 100g을 조밀하게 충전하였으며 균일흐름을 유지하기 위하여 컬럼의 상단과 하단부에 유리섬유층을 삽입하였다. zeolite의 충전밀도는 1.13ml/g이며 충전높이는 30cm로 하였고 시료를 컬럼으로 공급하기 위하여 puls pump(Gilson, Model. M312)를 사용하였다.

2. 실험방법

2.1 Zeolite의 입경별 반응시간에 따른 NH₃-N의 흡착 변화

Zeolite를 입경 <0.15mm, 0.15 ~ 0.5mm, 0.5 ~ 0.85mm로 구분하여 각각 0.5g을 5개씩 200ml 삼각플라스크에 취하여 회분식으로 하였다.

NH₃-N용액 500mg/l을 50ml 취하여 각각의 삼각플라스크에 넣고 진탕기(우주과학, Model st-u)를 이용하여 진탕하였다.

진탕 혼합된 시료는 30, 60, 90, 150, 300min 간격으로 채취하였고 채취된 시료중 zeolite는 원심분리로 걸진시키고 그 상등액을 NH₃-N의 정량시료로 하여 zeolite의 흡착변화를 조사하였다.

실험에 사용된 NH₃-N용액은 탈이온수와 염화암모늄을 100°C에서 건조하고 대시게이터에서 방냉하여 조제하였고 NH₃-N의 정량실험은 인도페놀법¹⁰⁾을 이용하여 측정하였다.

2.2 Zeolite의 입경과 양에 따른 NH₃-N의 흡착변화

Zeolite를 입경별(<0.15mm, 0.15~0.5mm, 0.5~0.85mm)로 구분하여 각각0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8g을 200ml 삼각플라스크에 취하였다.

여기에 500ml/l의 NH₃-N용액 500ml를 넣고 진탕기를 사용하여 60분 동안 혼합시킨 후 원심분리 하였다.(15분, 2,000rpm)

이 용액의 상등액을 취하여 NH₃-N를 정량한 후 흡착변화를 조사하였다.

2.3 Zeolite 컬럼에 의한 NH₃-N의 연속 흡착 실험

Zeolite 컬럼에 의한 연속 흡착 실험을 위하여 유리컬럼을 사용하였고, 현장 시료 및 조제시료를 하향류로 고정하여 연속흐름을 유지하였다. 조제시료는 탈이온수에 염화암

모늄을 용해하여 10mg NH₃-N/l로 사용하였고 현장시료는 영산강(몽탄지점 상류 2km)에서 채수하였다.

유출 유량은 정수처리중 모래에 의한 급속여과시 걸보기 유속인 140m/day를 유지하기 위하여 1,800ml/1hr을 유지시켰으며, 유출시간에 따른 유출액의 암모니아성질소 농도 변화 및 K, Na, Ca, Mg의 변화를 측정하였으며 그 분석은 플라즈마 발광광도계(ICP:JOBEN YVON, JY139)를 이용하였다.

또한 현장시료를 이용하여 NH₃-N외의 음이온(NO₃-N)과 양이온(Al, Fe, Mn, Zn, Cr, Cd, Pb, Cu)을 측정하였고 음이온의 분석은 이온크로마토그래피(IC:DIONEX, DX-100)를, 양이온은 플라즈마발광광도계를 사용하였다.

2.4 재생 탈착실험

연속 흡착 실험 후 암모니아성질소 흡착제의 재생탈착¹¹⁾을 위하여 1N NaCl 용액 2ℓ를 준비하였다. 이 용액의 역성은 4% NaOH를 이용하여 pH 11로 유지하였고 Fig. 1의 1N NaCl 용기에 넣어 2ml/min의 유량으로 유출시켰다. NH₄⁺ 탈착액을 통과시킨 후 증류수로 세척하여 유출액의 pH가 8이하가 되도록 하였다. 흡착 재생의 반복 횟수와 재생액의 유출 유속에 따라 흡착 효율 및 재생 효율을 측정하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 반응시간에 따른 암모니아의 흡착변화

이온교환은 광의적 의미로 보면 흡착의 한 형태로 분류된다. 용질이 용액으로부터 이온교환 또는 흡착되기까지는 다음과 같은 몇 단계의 연속적인 과정을 거치게 된다. 첫 단계는 외부 용액내 확산 단계로서 교환과 이동류(advective flow)에 의하여 빠른 이동이 일어난다. 두번째는 유체격막내 확산단계로써 용질이 가장적인 막(film)을 통해 확산되는 과정이다. 세번째 단계는 zeolite표면에 도착한 용질이 zeolite 입자안에서 이온교환이 일어나는 장소까지 이동하는 단계이다. 마지막 단계는 이온교환 장소에 도착한 용질이 실제로 이온교환되는 과정이다. 이러한 네가지 단계중 일반적으로 유체격막 내 확산단계와 zeolite 표면에서 이온교환 장소까지 이동하는 과정이 이온교환 속도를 결정하는 유효단계(limiting step)로 알려져 있다.

Zeolite에 의한 NH₄⁺의 교환은 대개 반응 시작 후 2~3시간 뒤에 초기 유입농도의 90% 이상이 이루어 진다고 보고되고 있다. 따라서 zeolite의 이온교환 용량을 최대한

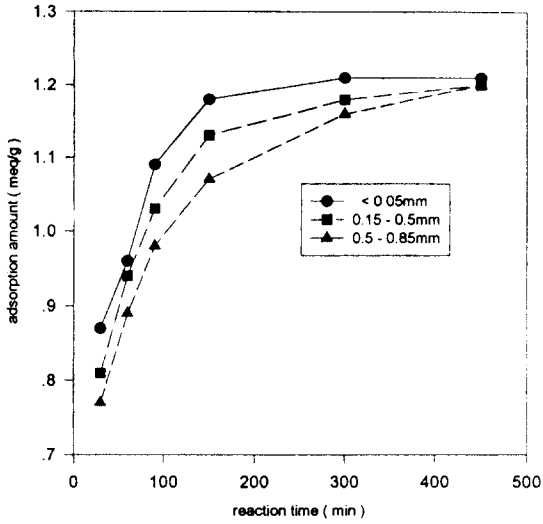


Fig. 3. Effect of reaction time on adsorption of ammonia by zeolite

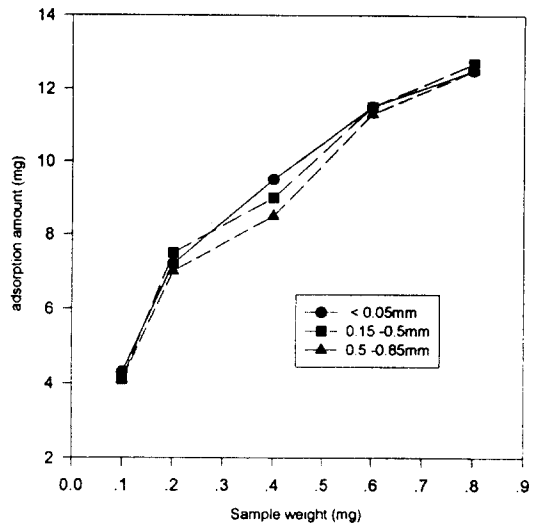


Fig. 4. The removal efficiency of ammonia with variation of the weight of zeolite

이용하기 위하여 적어도 2시간 이상이 필요하다. 회분식 실험결과를 나타낸 Fig. 3과 Table 3을 보면 실험초기 30분까지는 암모니아 제거가 급속히 이루어 지다가 그 이후부터는 완만하게 증가하는 것을 볼 수 있는데 이러한 현상은 실험초기에 용액중의 NH₄⁺이온들이 zeolite의 입자 외부에 도달하여 가상적 액막을 통하여 확산되는 과정이 지배적이기 때문이다.

Table 3과 Fig. 4는 Zeolite의 입경과 반응시간에 따른 NH₃-N의 흡착용 변화를 보인다.

Zeolite의 입경이 작을수록 반응초기에 다소 높은 흡착속도를 나타냈고 NH₃-N와의 흡착평형에도 먼저 도달하였다. 입경이 0.05이하는 3시간, 0.15~0.5mm는 5시간, 0.5~0.85mm는 6시간 이후부터 거의 흡착평형에 도달하였다. 그러나 흡착평형 도달이후의 단위 zeolite당 흡착량은

1.20meq/g으로 입경에 따라 큰 차이를 보이지 않았다. 이는 김(1991)등의 실험에서 얻어진 0.6meq/g보다 높은 결과이다. 따라서 흡착반응 속도를 높이기 위하여 zeolite의 입경이 작은 것을 사용해야 함을 알 수 있다.

Table 3. The adsorption amount of NH₃-N by variation of reaction time (단위 : meq/g)

시간(min)	30	60	90	150	300	450
입경(mm)						
<0.05mm	0.87	0.96	1.09	1.18	1.21	1.21
0.15~0.5mm	0.81	0.94	1.03	1.13	1.18	1.20
0.5~0.85mm	0.77	0.89	0.98	1.07	1.16	1.20

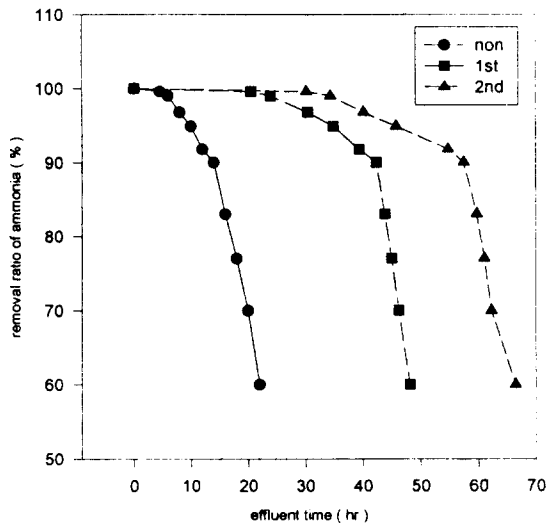


Fig. 5. Variation of removal ratio with flow time on the non, 1st, 2nd regenerated column

Table 4. The removal amount of NH_3-N with variation of the weight of zeolite.

(단위: mg)

Zeolite 첨가량 (mg)	0.1	0.2	0.4	0.6	0.8
입 경(mm)					
< 0.05	4.3	7.2	9.5	11.5	12.5
0.15 ~ 0.5	4.1	7.5	9.0	11.5	12.7
0.5 ~ 0.85	4.1	7.0	8.5	11.3	12.5

2. Zeolite의 입경크기와 양에 따른 NH_3-N 의 흡착 변화

Zeolite량의 증가에 따른 암모니아성질소의 흡착량 변화는 Table 4 및 Fig. 5와 같다.

Zeolite의 첨가량이 많을수록 암모니아성질소의 흡착량은

Table 5. The concentration of NH_3-N by the variation of time on the non regenerated column of zeolite.

No.	NH_3-N (mg/l)	경과시간 (hr)	제거율 (%)
1	0.0407	4.5	99.6
2	0.0764	5.0	99.2
3	0.1357	6.0	99.0
4	0.2146	7.0	97.9
5	0.3237	8.0	96.8
6	0.421	9.0	95.8
7	0.512	10.0	94.9
8	0.598	11.0	94.0
9	0.816	12.0	91.8
10	0.932	13.0	90.7
11	1.000	14.0	90.0
12	1.300	15.0	87.0
13	1.700	16.0	83.0
14	1.917	17.0	80.8
15	2.302	18.0	77.0
16	2.637	19.0	73.6
17	3.000	20.0	70.0
18	3.502	21.0	65.0
19	4.000	22.0	60.0

초기농도 : 10mg/l

Table 6. The concentration of NH_3-N with the effluent time by the 1st regenerated column of zeolite

No.	NH_3-N (mg/l)	경과시간 (hr)	제거율 (%)
1	0.012	18	99.9
2	0.020	20	99.8
3	0.087	22	99.1
4	0.104	24	99.0
5	0.120	26	98.8
6	0.230	28	97.7
7	0.299	30	97.0
8	0.380	32	96.2
9	0.472	34	95.3
10	0.549	36	94.5
11	0.672	38	93.3
12	0.881	40	91.2
13	1.150	42	88.5
14	1.748	44	82.5
15	2.884	46	71.2
16	3.901	48	61.0
17	4.888	50	51.1

초기농도: 10mg/l

증가 하였으며 zeolite의 입경에 따른 암모니아성질소의 흡착량 변화는 큰 차이를 보이지 않았다. 이것 또한 zeolite의 흡착은 활성탄의 흡착처럼 단지 비표면에 의존하지 않는다는 것을 보여준다.

따라서 zeolite컬럼에 의한 암모니아 제거시 충전된 zeolite에 의한 압력손실을 최소화하기 위하여 사용하는 zeolite의 입경크기를 효율적으로 선택할 수 있다는 것을 알 수 있다.

3. Zeolite의 컬럼에 의한 연속 흡착 변화

3.1 조제시료에 의한 연속 흡착 변화

Zeolite컬럼에 의한 NH_3-N 의 연속 흡착 변화를 측정하기 위하여 10mg/l의 NH_3-N 용액을 제조하였다.

재생 횟수에 따라 Non, 1st, 2nd regenerated column로 구분하여 연속 유출시킨 결과는 Table 5, 6, 7과 같다.

Table 5에서 보는 바와 같이 유출 45시간부터 NH_3-N 가 약간씩 유출되기 시작하였으며 유출 경과시간 약 14시간

Table 7. The concentration of NH₃-N with the effluent time on the 2nd regenerated column of zeolite

No.	구분	NH ₃ -N (mg/l)	경과시간 (hr)	제거율 (%)
1		0.033	30	99.7
2		0.0719	32	99.3
3		0.1078	34	98.9
4		0.2276	36	97.7
5		0.3092	38	96.9
6		0.4051	40	95.9
7		0.4490	42	95.5
8		0.4927	44	95.1
9		0.5396	46	94.6
10		0.5958	48	94.0
11		0.6388	50	93.6
12		0.6921	52	93.1
13		0.7511	54	92.5
14		0.8344	56	91.7
15		1.060	58	89.4
16		1.710	60	82.9
17		2.8477	62	71.5
18		3.9560	66	60.4
19		4.3130	70	56.9

초기농도 : 10 mg/l

부터 유출율이 점차 높아지다가 22시간에 도달하였을때 zeolite결럼은 원수 농도에 비해 60%의 NH₃-N제거율을 나타내었다.

Table 6은 유출실험을 마친 후 재생액에 의하여 1회 재생조작을 거친 zeolite결럼을 이용한 연속유출 결과로서 NH₃-N는 유출 18시간 이후부터 점차 유출되기 시작하였고 약 40시간 이후부터 NH₃-N의 유출량이 급격히 높아졌으며 유출경과 시간이 48시간에 도달하였을때 zeolite결럼에 의한 NH₃-N의 제거율은 약 60%을 나타내었다

Table 7은 1차 재생후 유출실험을 마친 zeolite결럼을 2차 재생하여 NH₃-N용액을 유출시킨 결과로서 NH₃-N의 유출은 30시간 이후부터 시작되었으며, 유출시간이 66시

Table 8. Removal amount of NH₄⁺ with 100% by zeolite cloumn

Item	Non regenerated cloumn	1st regenerated cloumn	2nd regenerated cloumn
유출시간	4.5 hr	18 hr	30 hr
NH ₄ ⁺ 흡착량 zeo.100g (as NH ₃ -N)	0.104 g (0.081g)	0.416 g (0.324g)	0.693 g (0.540g)
NH ₄ ⁺ 흡착량 CEC	4.4 %	17.6 %	29.2 %

간 일때까지 60%이상의 제거 효율을 나타내었다.

각 컬럼의 유출실험에서 NH₃-N의 제거가 100%을 유지할때까지 zeolite결럼에 의해 흡착된 양 및 Table 1의 양이온 교환용량과 비교한 결과는 Table 8과 같다.

유출수중 NH₃-N가 100% 제거되는 유출시간은 2nd regenerated cloumn이 30시간이며 Non regenerated cloumn에 비해 약 1.7배 더 긴 시간동안 진행되었다. 완전 제거되는 NH₃-N의 양은 2nd regenerated cloumn에서 0.540g으로 가장 높게 나타났으며 Table 1의 zeolite의 양이온교환능력(CEC)인 131.6meq/100g(2.37gNH₄⁺/100g)과

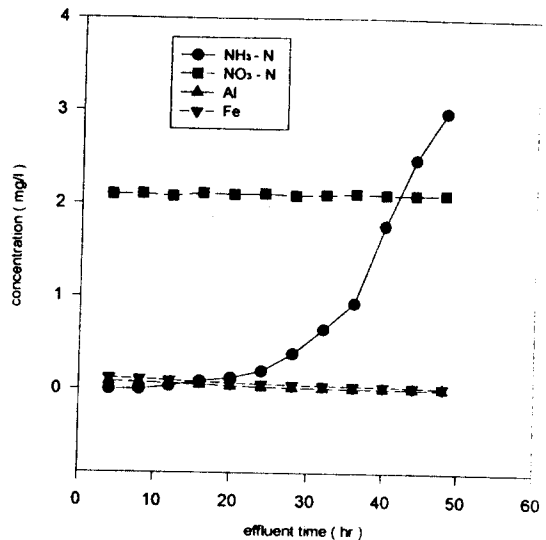


Fig. 6. Variation of concentration of ammonia with the regenerating treatment

비교하면 약 29.2%에 해당된다. 따라서 $\text{NH}_3\text{-N}$ 의 완전제거를 위한 zeolite의 흡착여력은 1.68g/100g(CEC의70.8%)가 남아있는 것이 되므로 차후 유출유속의 조절, 컬럼의 이온단수의 증가, 재생방법의 개발 및 반복성에 의한 컬럼의 100% 흡착제거 능력을 극대화 시킬 수 있는 방안에 대한 연구가 계속 진행되어야 할 것으로 사료된다.

Fig. 6는 각 컬럼에 대한 $\text{NH}_3\text{-N}$ 용액 유출 시간 변화에 따른 원수중 $\text{NH}_3\text{-N}$ 제거율이 60%를 나타낼때까지의 변화를 나타내었다.

2nd regenerated column은 약 66시간후에 $\text{NH}_3\text{-N}$ 의 제거율이 60%로 낮아졌으며, 이는 Non regenerated column의 3배, 1st regenerated column의 1.4배에 해당하는 시간이며 컬럼의 재생, 탄착공정의 반복에 의하여 $\text{NH}_3\text{-N}$ 의 제거효율이 급격히 상승하였음을 의미한다.

이는 zeolite의 재생시 불활성으로 남아 있는 zeolite의 비활성점들이 NaCl과 pH 10.0으로 조정된 재생액에 의해 활성화되었으며 zeolite의 세공에 존재하는 치환성 이온 및 염들이 $\text{NH}_3\text{-N}$ 와의 치환성이 큰 Na로 교체되었기 때문으로 판단된다.

3.2 Zeolite컬럼에 의한 연속유출수 중 치환성 양이온의 변화

Zeolite컬럼을 2차 재생후 10mg $\text{NH}_3\text{-N}/\ell$ 용액을 유출시켰을때 $\text{NH}_3\text{-N}$ 와의 교환반응에 참가한 유출액중 Na, Ca, K, Mg의 농도변화는 Table 9과 같다.

Table 9. Concentration of $\text{NH}_3\text{-N}$, Na, Ca, K, Mg with effluent time on the second regenerated column

No.	유출 시간 (hr)	$\text{NH}_3\text{-N}$ (mg/ℓ)	Na (mg/ℓ)	Ca (mg/ℓ)	K (mg/ℓ)	Mg (mg/ℓ)
1	10	-	27.8	0.075	0.148	0.015
2	20	-	27.1	0.062	0.132	0.042
3	30	0.033	25.7	0.057	0.127	0.090
4	40	0.405	25.1	0.052	0.094	0.148
5	50	0.639	23.3	0.043	0.051	0.217
6	60	1.710	18.5	0.039	0.040	0.261
7	70	4.313	9.0	0.036	0.029	0.326

유출수중 치환된 양이온은 Na이 대부분을 차지하였으며 Na의 유출량이 감소함에 따라 미량이지만 K, Ca 역시 감소하였다. 그러나 Mg는 약간씩 증가 하는 경향을 보였다.

Na의 유출농도는 유출 50시간 이후부터 급격히 낮아지기 시작한 반면 $\text{NH}_3\text{-N}$ 의 유출농도는 0.639mg/ℓ으로 원수농도의 6.4%에 해당하였으며 이후 급격한 증가 현상을 나타내었다.

이는 컬럼 재생시 재생액의 주성분인 NaCl중의 Na에 의해 대부분의 치환 가능한 양이온이 치환되었으며 유출 공정시 $\text{NH}_3\text{-N}$ 와의 가장 주된 치환이온으로 작용하였음을 의미하고 Na의 치환용량이 줄어들자 $\text{NH}_3\text{-N}$ 의 유출량이 상대적으로 많아지게 되었다.

3.3 탈착 · 재생 실험

연속유출 흡착실험에 사용된 1차 재생 column의 2차 탈착 · 재생을 위하여 1N NaCl용액을 제조하여 Fig. 2의 연속흡착장치에 넣고 재생액의 유출 유속을 10ml/5min으로 하였을때 유출액중의 $\text{NH}_3\text{-N}$ 과 Na의 변화를 측정할 결과는 Table 10과 같고 $\text{NH}_3\text{-N}$ 의 농도 변화는 Fig. 7에 나타내었다.

재생액의 유출이 44시간 경과하는 동안 zeolite컬럼에서 제거되는 총 $\text{NH}_3\text{-N}$ 의 양은 1.218g이었으며 그 중 0.903g인 74%가 재생초기 8시간안에 유출되었고 90% 이상이 유출 20시간내에 탈착되었다. 반면 Na는 유출초기에 상승하다가 20시간이 지나면서 큰 변화를 보이지 않았다.

또한 Table 8의 1st regenerated column의 초기유출 18시간 동안 100%의 $\text{NH}_3\text{-N}$ 제거량인 0.324g과 비교해 보면 흡착 총량을 약 1.218g이라 가정할때 총제거량의 23% 이상이 유출초기에 컬럼에 의해 100%제거 되었으며 이후 32시간동안 나머지가 제거되었다는 것을 추정해 볼 수 있다.

따라서 이러한 조건으로 수처리 공정에 적용시 효율적인 재생시간은 90%이상의 탈착율을 보인 20시간 정도가 적절할 것으로 사료되며 차후 재생조작시 재생액의 유출 속도 변화 및 하향류 흐름에 대한 제거효율의 고찰이 필요할 것으로 생각된다.

3.4 현장시료에 대한 연속 흡착 특성

현장시료는 영산강 수계 몽탄지점 상류 약 2km에서 직접 채수하여 사용하였으며, 유리섬유여지(5종 A)를 통과시켜 부유물질을 제거하고 실험용액으로 하였다. 분석 항

Table 10. The concentration of NH₃-N, Na⁺ with the regenerating treatment

Time (hr)	항목	NH ₃ -N 유출농도 (g/ℓ)	NH ₃ -N 유출량 (g)	Na (g/ℓ)
4		1.343	0.645	18.9
8		0.537	0.903	21.2
12		0.202	1.000	21.9
16		0.114	1.056	22.5
20		0.093	1.101	22.7
24		0.072	1.136	22.8
28		0.054	1.162	22.9
32		0.048	1.185	23.0
36		0.033	1.201	23.0
40		0.021	1.211	23.1
44		0.015	1.218	23.1

목은 NH₃-N를 비롯하여 먹는물 수질기준 항목인 수은과 비소를 제외한 중금속 8개 항목이며 그 분석결과는 Table 11과 같다.

1차 재생한 zeolite킬럼에 의한 연속유출 실험결과 원수에서 거의 검출되지 않았던 Mn의 5개항목은 역시 검출되지 않았으며 유출액중 NH₃-N, NO₃-N, Al, Fe의 농도 변화는 Table 12와 같다.

Table 11. The analytical results of the field Sample

Item	Conc.
NH ₃ -N	3.610
NO ₃ -N	1.820
Al	0.021
Fe	0.044
Mn	0.002
Zn	0.003
Cr	0.000
Cd	0.000
Pb	0.000
Cu	0.002

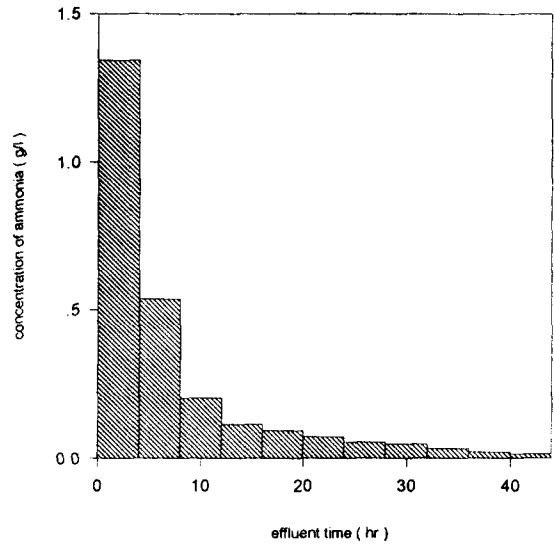


Fig. 7. Variation of concentration of NH₃-N, NO₃-N, Al, Fe with the field sample by the zeolite column

유출시간이 10시간 경과할때까지 NH₃-N는 유출액중에서 검출되지 않았고 킬럼내에서 완전 제거되었으며 그 양은 0.216gNH₃-N/100g이었다. 이것은 Table 8에 나타난 1차 재생킬럼에 의한 조제시료의 유출실험에서 완전제거되는 NH₃-N의 양이 0.324g인것과 비교하면 약 67%수준이며 조제시료와 현장시료의 초기 NH₃-N농도가 10mg/ℓ, 3.61mg/ℓ임을 고려하고 이에 따른 농도구배에 의한 제거효과를 감안한다면 그 차이는 좀 더 줄어들 것이라고 예상된다. 또한 2차 재생킬럼을 현장시료의 유출실험에 적용한다면 더욱 향상된 NH₃-N제거 효과를 볼 수 있을 것이다.

현장시료에 의한 각 성분의 유출 농도변화는 Fig. 8과 같다.

NH₃-N의 유출량은 약 35시간 이후부터 급격히 증가하는 경향을 보였으나 그 변화율은 조제시료에 의한 유출 실험에서 보다 완만하였다.

유출 시간에 따른 NO₃-N의 농도변화는 미미하였으며 유출전 초기농도와 거의 동일하였다. 여러 문헌에 의하여 밝혀진 바와 같이 zeolite는 NO₃-N등의 음이온 계열에 대하여 흡착 능력이 없음을 시사한다.

Al과 Fe의 농도는 유출초기가 유출전 농도보다 각 6.3배,

Table 12. The concentration of NH_4^+ , NO_3^- -N, Al, Fe with the field sample by the 1st regenerated column

No	시간 (hr)	제거율 (%)	NH_3 -N (mg/l)	NO_3 -N (mg/l)	Al (mg/l)	Fe (mg/l)
1	4	-	-	2.098	0.081	0.121
2	8	-	-	2.105	0.074	0.113
3	12	99.0	0.035	2.080	0.063	0.097
4	16	97.5	0.092	2.114	0.054	0.083
5	20	96.5	0.128	2.100	0.040	0.070
6	24	94.5	0.200	2.111	0.029	0.062
7	28	89.1	0.392	2.093	0.023	0.055
8	32	81.8	0.657	2.103	0.020	0.048
9	36	74.0	0.937	2.112	0.016	0.044
10	40	51.0	1.770	2.102	0.013	0.039
11	44	31.4	2.477	2.099	0.010	0.032
12	48	17.2	2.988	2.103	0.008	0.028

3.5배 더 높게 나타났으며 시간이 경과함에 따라 점차 감소하였다. 또한 NH_3 -N의 제거율이 82%, 74%일때 초기 농도와 유사하게 나타났다. 이는 zeolite를 구성하고 있는 Al과 Fe이 NH_3 -N과 이온교환반응에 참여했음을 나타내며 주로 NH_3 -N과 치환되는 양이온은 Table 1에 나타났다.

IV. 결 론

본 연구는 국내에서 산출되는 천연 zeolite를 이용하여 정수처리 및 폐수처리시 NH_3 -N 제거공정에 응용하고자 zeolite에 의한 NH_3 -N의 흡착특성 및 제거효율과 탈착, 재생에 관하여 연구하였고 그 결과는 다음과 같다.

1. 본 연구에 사용된 zeolite에서 NH_3 -N에 의하여 치환된 양이온은 $Na > Ca > K > Mg$ 순으로 나타났으며 Na의 양이 약 50%를 차지하였다. 또한 CEC는 131.6meq/100g이며 이 광물의 주된 조성은 Si/Al비가 3.7인 clinoptilolite계열인 것으로 판단된다.
2. NH_3 -N의 흡착평형은 zeolite 입경이 0.05mm이하는 3시간, 0.15~0.5mm는 5시간, 0.5~0.85mm는 6시간으로

나타났으나 흡착평형 도달 이후의 단위 zeolite당 NH_3 -N제거량은 평균 0.93meq/g으로 별차이를 나타내지 않았다. 또한 zeolite량이 많을수록 NH_3 -N의 흡착량은 증가하였다.

3. Non, 1st, 2nd regenerated된 Zeolite column에 의한 NH_3 -N의 100%제거율은 각각 4.5, 18, 30hr동안 계속되었고 그 흡착량은 0.081, 0.324, 0.540g NH_3 -N/zeo.100g으로 2차 재생 column에 의한 NH_3 -N제거효율이 가장 높게 나타났다.
4. 각 zeolite컬럼에 의한 NH_3 -N의 완전제거량은 CEC의 4.4, 17.6, 29.2%로써 차후 컬럼 Treating기술의 개발에 의한 NH_3 -N의 완전제거 능력을 향상시킬 수 있는 가능성을 보여 주었다.
5. 1차 재생 column에 의한 연속유출 실험중 컬럼내에서 NH_3 -N과 주로 치환된 양이온은 Na이었으며 Na의 치환용량이 감소하자 NH_3 -N의 유출량이 상대적으로 많아졌고 미량의 K, Ca, Mg의 유출량은 약간씩 증가하였다.
6. Zeolite컬럼의 재생액 유출 8시간 동안 흡착된 NH_3 -N의 74%가 탈착되었고 20hr동안 90% 이상이 탈착되었다.
7. 1차 재생 column에 의한 현장시료의 흡착제거 실험결과 NH_3 -N의 완전 제거량은 0.216g NH_3 -N/zeo.100g으로 조제시료 유출시의 67% 수준이며 NO_3 -N는 zeolite컬럼에서 제거 되지 않았다.

참 고 문 헌

1. 金福榮, 金奎植, 朴永大 : 蓄産廢水の 오염물질 除去을 위한 水草選拔 이용 연구, 한국환경농학회지, 7(2), 111, 1988.
2. 김남천, 이진하 : 상수시험 방법, 동화기술, 168, 1993.
3. 환경부령 제11호 : 먹는물 수질기준 및 검사등에 관한 규칙, 1995.
4. L.b sand F.A. Mumpton : Natural zeolites, pergamon press, 463-407, 1976.
5. 姜信正, 崔姪 : 천연 zeolite의 입경별 수중기 흡착량과 비표면적 계산상의 문제점, 한국농화학회지, 31(1), 86-91, 1988.
6. Semmens, M.J., et al. : Clinoptilolite Column Removal Model, ASCE, Vol.104, 1978.

7. 장남일, 최정 : 경북도내에 부존된 우량점토의 개발에 관한 연구(11). 경북대학교 논문집. 26. 593~599, 1987.
8. 金聖洙, 朴滿, 許南皓, 崔 埏 : 천연 zeolite를 이용한 중금속 흡착제의 개발, Korean Environ. Agric., Vol.10, No.1, June, 1991.
9. Takeuchi. y. & K. Koyana : Ztschrift für Kristallograph, 145, 217, 1977.
10. 수질오염공정시험법 : 환경부, 1995.
11. Seyforth, M. C. : The Selectivity of Clinoptilolite for heavy Metal Cation, M.S. Thesis, University of Illinois, Urbana, 1975.
12. Jargensen, S. E., Libor, O., Grader, K. L. : Ammonia Removal by use of Clinoptilolite., Water Reserch, Vol.10, 213-224, 1976.