

## Zeolite를 이용한 폐수중의 암모니아성 질소제거특성

정진영 · 하기성 · 임준혁 · 이제근\* · 박맹언\*\* · 장영남† · 윤기섭‡

부경대학교 화학공학과 · \*부경대학교 환경공학과

\*\*부경대학교 환경지질과학과 · †한국자원연구소 · ‡로드테크(주)

## 1. 서론

급격한 산업화와 도시화에 따라 폐쇄성 수역에 있어서 부영양화현상이 발생하여 이로 인한 생활환경은 크게 위협받고 있다. 이들 현상은 주로 인, 질소 등의 영양염류의 과다로 인한 것으로 보고되고 있다. 이러한 현상의 방지와 산업폐수의 재 이용을 목적으로 하는 기술의 하나로서 폐수중의 질소화합물의 제거에 관한 관심이 고조되고 있다. 이러한 가운데, 미국에 있어서는 zeolite가  $\text{NH}_4^+-\text{N}$ 의 제거제로서 크게 이용하고 있으며, 이와 관련된 연구보고와 실제처리장이 건설 및 가동되고 있다[1]. 1971년 EPA가 Battelle-Northwest의 협력으로 California주 Tahoe에 있는 하수처리장에서  $\text{NH}_4^+-\text{N}$ 의 제거실험을 행하여 좋은 성과를 올렸다고 보고하고 있으며, Minnesota주 Rosemount에 있는 2,300 ton/day 하수처리장에서는 암모니아성 질소의 제거목적으로 40,000 kg의 zeolite가 사용되고 있다[2]. 그 외 zeolite는 cement 공업, 토지개량제, 폐수의 처리제(주로 암모니아질소제거)로서 이용되고 있다. 본 연구는 zeolite에 대해 이를 수처리 혹은 그 외 분야에서 이용하기 위해 이온교환특성을 연구하였다. 이온교환 특성을 조사하기 위해  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Na}^+$ 을 대상으로 하여 각 양이온의 교환 평형을 측정하여 이온교환평형관계를 정식화하였으며, 또 열량계에 의한 이온교환반응열을 측정하여 적분교환열 및 미분교환열을 산출하였다.

## 2. 실험

## 2.1 시료

zeolite를 sieving 하여 입경이 46/60, 180/200mesh의 것을 취하여 이온교환평형계수 측정 및 이온교환반응열 측정에 이용하였다. 이들 시료는 산출시 이온교환 가능한 양이온으로서 K, Na, Ca, Mg 등을 함유하고 있다. 그러나 실험에서는 조작을 간단히 하기 위하여, 이들 양이온은 전부 Na 혹은  $\text{NH}_4$ 로 선택하였다. 교환평형 측정에 사용한 Na형 zeolite는 다음과 같은 방법으로 제조하였다. Sieving한 시료를 column에 충전하여  $2 \times 10^3 \text{ eq/m}^3$  NaCl 수용액을, 출구에서 Na이온 이외 다른 양이온이 검출되지 않을 때까지 유입시켰다. 그 후 증류수를 염소이온 이외의 이온이 검출되지 않을 때까지 흘려보내 층내를 세정하고 시료를 105°C의 건조기에서 24시간 건조시킨 후 desiccator중에 보관하였다.

## 2.2 평형관계

zeolite의 이온교환 평형관계는 회분식 실험에 의해 구하였다. 먼저  $\text{NH}_4-\text{Na}$ 의 교환 평형관계의 측정은 다음과 같이 행하였다. 이미 제조한 Na형 zeolite의 소정량을 flask에 취하여, 소정농도의 염화암모늄 수용액의 일정량을 flask에 넣고, 20°C 항온수조에 2시간 진탕시켜 반응을 완료시켰다. 평형에 도달한 후 액상에서의 농도변화로부터 다음식에 의해 입자내의 농도를 계산하였다.

-----  
 임준혁, 부산시 남구 용당동 산100번지 부경대학교 용당캠퍼스, 051-620-1469, jhlim@pknu.ac.kr

$$q_{NH_4} = V_L(C_{NH_4} \cdot o - C_{NH_4})/W_s$$

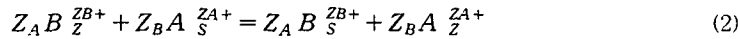
NH<sub>4</sub><sup>+</sup>의 초기농도는 0.374~19.0eq/m<sup>3</sup>의 범위에서 행하였다.

### 2.3 교환 반응열의 측정

이온교환 반응열량 측정은 Fig. 1에 나타낸 전도열량계를 사용하였다. 일정량의 Na형 zeolite를 ample에 취하여 2×10<sup>-6</sup>m<sup>3</sup>의 증류수로 적신 후 입구를 봉입하여 시료측에 넣고, 또 2×10<sup>-6</sup>m<sup>3</sup>의 증류수만 들어있는 ample를 비교측에 set하였다. Ample beaker에는 소정농도의 NH<sub>4</sub>Cl 수용액을 2.5×10<sup>-3</sup>m<sup>3</sup>넣은후 장치에 set하였다. 하룻밤 장치를 안정시켜 계가 20℃에서 열적 평형에 도달한 후 깨뜨림봉으로 시료 및 비교 ample를 동시에 깨뜨리고 교환반응을 개시하여, 반응열을 측정하였다. 평형에 도달한 후 기준열과의 비교에서 이온교환반응열량을 산출하였다.

### 3. 결과 및 고찰

제올라이트에 있어서 이온교환반응은



$$X_A = \frac{Z_A m_S^A}{Z_A m_S^A + Z_B m_S^B} = \frac{C_A}{C_O} \quad (3)$$

$$Y_A = \frac{\text{No. equivalent of exchanging cation A}}{\text{cation exchange capacity of zeolite}} = \frac{q_A}{q_O} \quad (4)$$

$$X_A + X_B = 1, \quad Y_A + Y_B = 1 \quad (5),(6)$$

여기서 Z<sub>A</sub>, Z<sub>B</sub>는 교환양이온의 가전하이고 밑에 표시한 기호 z와 s는 zeolite상과 액상을 나타낸다. m<sub>A</sub>와 m<sub>B</sub>는 A와 B이온의 molality이다.

Z<sub>A</sub>=Z<sub>B</sub>=univalent인 경우 반응식 (2)의 열역학적 평형상수는

$$K_{aB}^A = \frac{Y_A X_B f_A \gamma_B}{Y_B X_A f_B \gamma_A} \quad (7)$$

또 zeolite의 B이온에 대한 A이온의 선택계수를

$$K_{cB}^A = \frac{Y_A X_B \gamma_B}{Y_B X_A \gamma_A} = \frac{Y_A X_B}{Y_B X_A} \quad (8)$$

와 같이 정의하면

$$K_{aB}^A = K_{cB}^A \frac{f_A}{f_B} \quad (9)$$

과 같이 된다.

Barrer 등[3]은 X선 결정학에 의해 천연 zeolite의 결정구조를 조사하였는데, 입자내의 교환 site가 1개 이상의 동질구조를 가지고 있는 것으로 밝혔다. 이에 따라서 zeolite의 선택계수는 입자내 교환율의 함수로서 다음식으로 나타낼 수가 있다.

$$\text{Log} K_{cB}^A = \text{Log} K_{cB}^A + f(Y_A) \quad (10)$$

함수 f(Y<sub>A</sub>)는 실험에서 얻어진 평형관계로부터 결정할 수 있다.

#### 3.1 NH<sub>4</sub>-Na의 교환 평형계수;

zeolite 시료에 대해 서로 다른 초기농도를 가진 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>(0.987, 1.87, 5.16eq/m<sup>3</sup>)에 대하여 측정한 NH<sub>4</sub>-Na의 교환 평형계수를 Fig. 3에 나타내었다. 각 초기농도에 대한 평형곡선은 이 시료의 교환용량에 해당하는 1.95eq/kg에 접근하고 있음을 알 수 있다. 이 평형관계에서 (8)식에 의해 zeolite의 Na<sup>+</sup>에 대한 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>의 선택계수를 계산하여 입자내 NH<sub>4</sub>의 교환율에 대하여 plot한 것이 Fig. 3이다. Fig. 3의 결과에서 선택계수와 입자내 교환율과의 계수를 (10)식과 같이 정리하면 다음식이 얻어진다.

$$\text{Log} K_{\text{CNa}}^{\text{NH}_4} = 1.07 - 0.52 Y_{\text{NH}_4}^3 \quad (11)$$

이식을 (8)식에 대입하여  $\text{NH}_4\text{-Na}$ 의 이온교환반응에 있어서 평형계수식은 다음과 같이 정리되었다.

$$X_{\text{NH}_4} = \frac{Y_{\text{NH}_4}}{Y_{\text{NH}_4} + (11.8)10^{-0.52 Y_{\text{NH}_4}^3} (1 - Y_{\text{NH}_4})} \quad (12)$$

이 평형관계식을 plot한 결과 Fig. 4의 실선과 같이 실측의 결과와 잘 일치함이 확인되었다.

### 3.2 이온교환반응열

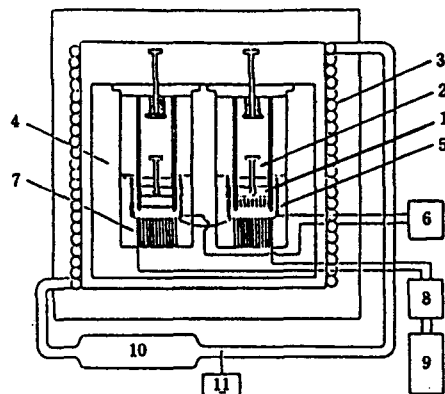
$\text{NH}_4\text{-Na}$ 의 교환반응에 있어서 zeolite내의  $\text{NH}_4$ 의 교환율이 0.1, 0.55, 0.90에 있어서 측정된 이온교환반응 적분열을 측정하였다. 이 적분열로부터 각 교환율에 있어서 미분반응열을 산출하여  $\text{NH}_4$ 의 교환율에 대하여 plot한 것이 Fig. 6이다. 열측정에 의한 고체표면의 연구에는 고체와 기체 혹은 액체와의 상호작용을 에너지적으로 해명이 가능하므로 고체의 표면현상 이해에 중요한 정보를 제공해 준다. 교환반응열은 최근의 열검출기 발전과 함께 미소의 열량도 측정이 가능해지므로 zeolite의 표면연구에 가끔 이용이 되고 있다. 본 실험에서 측정된 부분교환반응열( $\Delta H_V$ )은 zeolite 입자내의 Na가 교환반응에 의해  $\text{NH}_4$ 가 교환될 때 발생하는 열이다. 입자내에 있어서 각각의 교환 site에서의 교환반응발생열이 동량이라면, 즉 교환 site가 동질의 경우는 입자내의 교환율에 관계없이 일정한 미분반응열을 나타내게 된다. 그러나 천연 zeolite에 의한  $\text{NH}_4\text{-Na}$ 의 교환반응에 있어서는 Fig. 6에 나타낸 바와 같이 미분반응열은  $\text{NH}_4$ 의 교환율이 증가함에 따라서 감소하고 있다. 이러한 것은 zeolite의 입자내의 각 교환 site에 있어서 교환반응열이 동량이 아니고 어떤 분포를 갖고 있는 것으로 해석된다. 이것은 각 이온교환평형에서 선택계수가 입자내 이온의 농도의 함수로 주어지는 것으로 확인된다.

### 참고문헌

1. Mercer, B.W. and Ames, L.L.: Natural Zeolite Occurrence, Properties, Use, Pregamon 3 (1978).
2. Battle-Northwest: EPA Report NO. 17010 (1971)
3. Barrer, R.M. and Klinowski, J.: j. Chem. Sco. Faraday Trans., 73(1971)

### 감사의 글

본 연구는 2000-2001년도 산업폐기물 재활용 기술산업단의 지원으로 수행되었습니다. 이에 깊은 감사를 드립니다.



1. ampoule
2. ampoule beaker
3. constant temp. bath
4. aluminum block
5. standard electric heater
6. electric source for standard heater
7. thermomodule
8. amplifier
9. recorder
10. circulator
11. thermocontroller

Fig. 1. Schematic drawing of twin conduction type calorimeter for the measurement of the interaction energy between solid and liquid.

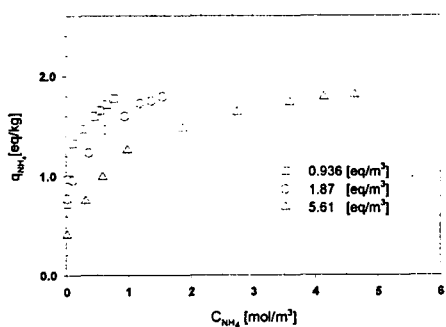


Fig. 2. Equilibrium relation of  $\text{NH}_4\text{-Na}$  ion exchange by zeolite for different initial ammonium concentration.

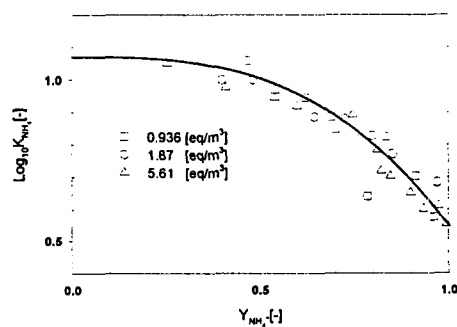


Fig. 3. Plots of  $\log K_{\text{CNa}}^{\text{NH}_4}$  against ammonium fraction in the zeolite.

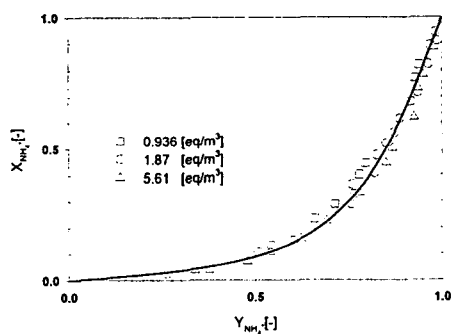


Fig. 4. Comparison of calculated and measured  $\text{NH}_4\text{-Na}$  ion exchange isotherm at 293K.

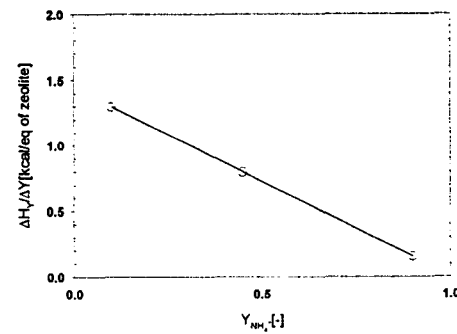


Fig. 5. Differential heats of partial exchange of ammonium ion.