

# 국산 천연제올라이트에 의한 폐수중의 암모늄이온 제거를 위한 기초연구 - 온도, pH 및 양이온의 영향 (연재 II)

노재성외2명

### 3. 2. 공존 양이온의 영향

이온교환 수지를 이용한 암모늄 이온의 제거는 양이온이 공존하게 되면 선택성 이온 교환능이 없어 제거 효율이 감소한다. 그러나 천연제올라이트는 공존양이온이 있음에도 불구하고 암모늄 이온에 대한 선택성이 뛰어난 특성이 있다.

이와 같은 선택성 이온교환능의 확인은 선택성계수를 측정함으로써 가능하다.  $NH_4^+$  이온과  $M_2^{++}$  이온이 공존하면 천연 제올라이트에 의하여 이온교환된 두 이온의 분율의 합은 식(8)과 같고 선택성 계수는 식(9)와 같이 나타내진다.

$$NH_{4z}^+ + M_{2z}^{++} = 1 \dots\dots\dots (8)$$

$$K_{NH_4^+}^{M^{++}} = \frac{[M^{++}](NH_4^+)^2}{[NH_4^+](M_2^{++})} \times \text{correction factor} \dots\dots\dots (9)$$

식(9)에서 보정계수는 Debye-Hukel 이론을 환경 영역에 필요한 형태로 변형한 Guntelberg식을 이용하여 구해지는 활량계수로 부터 식(10)에 의하여 계산된다.

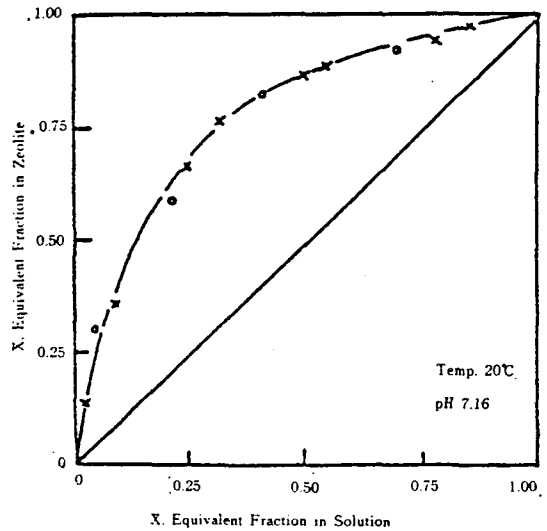


Figure 3. Comparison of Calculated and Measured Equilibrium Isotherm at  $C_0=25.204mg NH_4^+-N/L$ .  
-x- Calculated Data  
-o- Experimental Data

Table 4. Effect of Competitive Cationic Concentration on Ammonium-Ion Exchange Capacity of Natural Zeolite.

Conc. of Cation(mg/L)	Ca <sup>++</sup>		Mg <sup>++</sup>		Na <sup>+</sup>		K <sup>+</sup>	
	C	Q	C	Q	C	Q	C	Q
0	2.243	2.202	2.243	2.202	2.243	2.202	2.243	2.202
10	2.341	2.192	2.303	2.196	2.416	2.185	3.329	2.094
30	2.428	2.183	2.441	2.182	2.753	2.169	5.519	1.875
50	2.631	1.163	2.573	2.169	3.086	2.118	7.710	1.655
100	3.024	2.124	2.901	2.136	3.949	2.032	13.178	1.109
150	3.844	2.042	3.248	2.102	4.800	1.946	18.649	0.561

(C<sub>0</sub>=24.264mg NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N/L, Water Temp. 20°C. pH 6.82)

$$\text{Correction factor} = \frac{\left\{ \frac{f_{Mn^{++}}}{f_{NH_4^{++}}} \right\}_{\text{experimental solution}}}{\left\{ \frac{f_{Mn^{++}}}{f_{NH_4^{++}}} \right\}_{0.1N \text{ solution}}} \quad (10)$$

초기농도가 24.264mg NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N/L인 경우 Ca<sup>++</sup>, Mg<sup>++</sup>, Na<sup>+</sup> 및 K<sup>+</sup>의 공존 양이온에 대한 실험 결과를 <Table 4>에 보였으며 식 (8), (10)에 따른 선택성 계수를 <Fig. 4>에 도시했다.

그림에서 Ca<sup>++</sup> 및 K<sup>+</sup>이온의 농도가 증가하면 암모늄이온에 대한 선택성이 감소하나 Mg<sup>++</sup>이온의 영향은 비교적 작게 나타나고 있다. 공존 양이온의 농도 증가에 따른 암모늄이온의 제거효율을 <Fig. 5>에 나타냈으며 K<sup>+</sup>의 농도가 증가하면 암모늄이온의 제거효율이 크게 감소하고 있다.

#### 4. 결론

국산 천연 제올라이트를 이용하여 폐수중의 암모늄이온을 제거하기 위한 기초조사로서 온도, pH 및 공존 양이온의 영향을 실험한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 천연 제올라이트에 의한 암모늄이온의 이온 교환능은 수온이 낮을수록 향상 되었으나 온도범위 5°C - 20°C에서의 교환능 차는 상당히 미약하였으며 암모늄이온 최대 교환능은 7.116mg NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N/g zeolite로 나타났다.

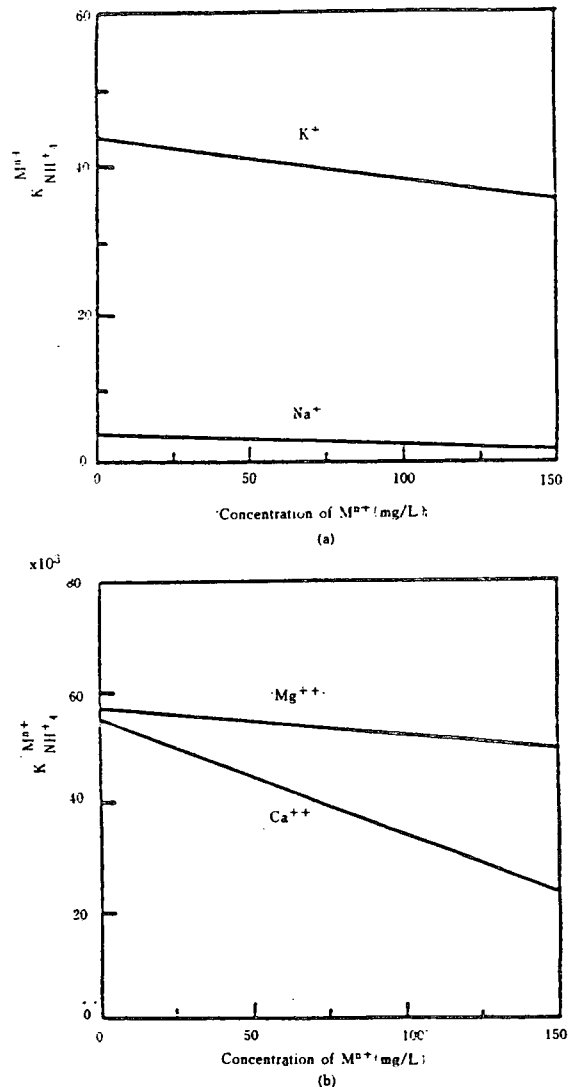


Figure 4. Variance of Selectivity Coefficient as a Function of Cationic concentration: (a) Na<sup>+</sup> and K<sup>+</sup>, (b) Ca<sup>++</sup> and Mg<sup>++</sup>

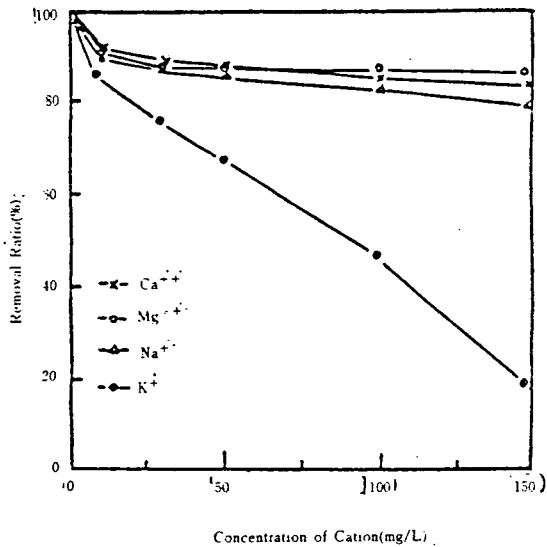


Figure 5. Effect of Cationic Concentration on the Ratio of Ammonium-Ion Removal by Natural Zeolite

- 온도의 영향과는 달리 pH의 영향은 커서 교환능차를 비교해볼 때, pH가 중성 이하인 경우는 작고 알칼리성인 경우는 크게 나타났는데 이는 NH<sub>3</sub>가 pH에 따른 거동이 다른데서 기인한다.
- 암모늄이온이 다른 이온과 공존하면 선택성 이온 교환능은 양이온에 따라 차이가 있어 선택성 이온 교환능을 감소시키는 이온의 세기는 K<sup>+</sup> > Na<sup>+</sup> > Ca<sup>2+</sup> > Mg<sup>2+</sup>의 순이었다.\* (이 자료는 대한환경공학회에서 발간한 「대한환경공학회지 제12권1호에서 발췌 게재한 것입니다.)

### NOMENCLATURE

- A, B, C, D : characteristic constants in equation (5)-(7)
- C: residual ammonium-ion concentration, mg NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N/L
- C<sub>0</sub>: initial ammonium-ion concentration, mg NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N/L
- f: activity coefficient from Güntelberg equation
- K: thermodynamic equilibrium constant
- K<sub>b</sub>: true equilibrium constant between ammonia and its ion

K<sub>obsd</sub>: observed equilibrium constant

K<sub>NH<sub>4</sub><sup>+</sup></sub><sup>Mn<sup>2+</sup></sup>: selectivity coefficient for competitive cation

Q: ammonium-ions taken up by natural zeolite, mg NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N/g-zeolite

Q<sub>0</sub>: maximum ammonium-ion exchange capacity of natural zeolite, mg NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N/g-zeolite

T: temperature, K

Superscripts

n: characteristic constant in equation (1)

v: valences of competitive cation in equation (8)

-(10)

Subscript

z: natural zeolite

### REFERENCES

- Semmens, M. J. and Poter, P.S., "Ammonium Removal by Ion Exchange: Using Biologically Restored Regenerant", J. Water Poll. Control Fed., Vol.51, No.12, 2928-2940(1979).
- Mercer, B.W., et al., "Ammonia Removal from Secondary Effluents by Ion Exchange", J. Water Poll. Control Fed., Vol.42, No.2, 95-107(1970).
- Johnson, W.K. and Schroepfer, "Nitrogen Removal by Nitrification and Dinitrification", J. Water Poll. Control Fed., Vol.36, No.8, 1015-1023(1964).
- Sletchta, A.F. and Cuil, G.L., "Water Reclamation Studies at the South Tahoe Public Utility District", J. Water Poll. Control Fed., Vol.39, No.5, 787-792(1967).
- Koon, J.H. and Kaufman, W.J., "Ammonia Removal from Municipal Wastewaters by Ion Exchange", J. Water Poll. control Fed., Vol.47, No.3, 448-465(1975).
- Jorgensen, S.E., Libor, O. and Lea Graber, K., "Ammonia Removal by Use of Clinoptilolite", Water Res., Vol.10, 213-224(1976)
- Jorgensen, S.E., "Recovery of Ammonia from Industrial Wastewater", Water Res., Vol.9, 1187-1191(1975).

- 
8. Semmens, M.J., et al., "Modeling Ammonium Exchange and Regeneration on Clinoptilolite", Water Res. Vol.15, 655-666(1981).
9. Breck, D.W., Zeolite Molecular Sieves, 1st Ed., John Wiley & Sons, New York, p.50(1974).
10. 경천용 외 3인, "Zeolite의 염기치환용량 및 입자도가 Broiler중체, 사료효율 및 사료영양소 이용율에 미치는 영향", 한축지, 제20권6호, 622-630(1978).
11. 한인규, 하종규, 김춘수, "Zeolite의 사료화에 관한 연구", 한축지, 제17권5호, 595-199(1975).
12. Sawyer, C.N. and McCarty, P.L., Chemistry for Environmental Engineering. 3rd Ed. McGraw Hill, Inc., p.445(1978).
13. Jorgensen, S.E., et al., "Equilibrium and Capacity Data of Clinoptilolite", Water Res., Vol.13, 159-165(1979).
14. Donnan, F.G., "The Theory of Membrane Equilibria", Chem. Rev., Vol.1, 73-90(1925)
15. Blandamer, M.J., et al., "Some Observations Concerning the Temperature Dependence of the Reaction of Ammonia with Water", J. Am. Chem. Soc., Vol.103, 5923-5924(1981).
16. A.P.H.A., Standard Method for the Examination of Water and Wastewater, 16th Ed., p.374(1985).
- 



각 회원사에서 일어나고 있는 일들, 연구·개발현황, 공지사항, 제언 그리고 시·수필 등을 200자원고지에 적어 보내주시면 본지에 선별·게재하고 게재된 원고는 소정의 고료를 드립니다. 단, 보내주신 원고는 일체 반환치 않습니다.

보내실곳 : 서울시 중구 남대문로 4가 45 상공회의소 1221호  
 (사) 환경보전협회 홍보부  
 T E L : 753-7640, 7669