

多段階 吸着装置를 이용한 人工제오라이트 펠렛의 암모니아 除去 特性

金杭泰 · 李成五 · 尹涓欵 · 申芳燮

全南大學校 工科大学 資源工學科

Ammonia Removal Characteristics of Artificial Zeolite Pellet Using Multi-Stage Adsorption Column

Wan-Tae Kim, Sung-Oh Lee, Yoen-Hum Yun and Bang-Sup Shin

Department of Mineral and Energy Eng., Chonnam National University

요 약

본 연구에서는 석탄회로부터 물리화학적 방법 에 의해 제오라이트 펠렛을 제조하고 이를 이용하여 폐수중의 암모니아에 대한 흡착 제거능 및 그 제거 특성을 조사하였다. 암모니아 흡착 실험은 다단계 흡착 방식으로, 흡착용 시료는 본 실험에서 제조한 제오라이트 펠렛과 천연 제오라이트 2종을 흡착 제거에 대한 비교 실험 시료로 사용하였다. 흡착 실험은 그 단계를 일정 시간 동안에 흡착이 일어나기 시작하는 초기, 흡착이 진행되는 중기, 흡착이 종료되는 말기로 나누어 각 흡착의 단계 및 사용하는 컬럼의 수에 따른 흡착량의 변화 등을 조사하였다. 흡착이 종료된 후의 흡착 효율은 천연 제오라이트의 경우 64.5%와 78.5%였으며, 본 실험에서 제조한 제오라이트 펠렛은 80.5%로 다른 시료에 비해 많은 양의 암모니아를 흡착하였다. 처리수의 암모니아 농도에 따른 흡착량의 변화는 암모니아의 농도가 증가할수록 흡착량도 따라서 증가하였다. 처리수의 pH변화에 따른 흡착량의 변화는 pH가 산성영역에서 보다는 중성이나 알칼리 영역에서 보다 많은 양의 암모니아를 흡착하는 경향을 보였다.

ABSTRACT

The study is to investigate the capacity and characteristics of ammonia removal from waste water by artificial zeolite pellet which was synthesized physicochemically using fly ash. A multi-stage adsorption method was adopted and the zeolite pellet as well as two types of natural zeolites are used for adsorption tests of ammonia in order to compare the adsorption capabilities with one another. The experiments was conducted into three stages, that is early, middle and last according to the adsorbing stage and the number of column used. When comparing the removal efficiency in the final stage natural zeolites rated 64.5% and 78.5%, while zeolite pellet rated 80.5%, which showed larger amount of ammonia was adsorbed continuously than in other samples. The amount of adsorbed ammonia increased as the concentration of ammonia increased and the variation depending on the pH range showed that larger amount of ammonia tended to be adsorbed in the neutral or alkali pH range than in the acid pH range.

1. 서 론

산업의 급속한 발달과 인구의 도시 집중화로 인하여 산업 폐기물 및 도시 폐수 등이 다량 방출되어 자연의 자정 능력을 초과함으로써 대기, 수질 및 토양 등이 오염되어 생태계 및 생물의 자생 환경을 변화시키는 사회적, 생물학적 문제를 야기시키고 있다. 따라서 갈수록 심화되어 가는 환

경오염을 방지하고 생태계를 보호하는 폐수 처리 기술 및 수질 향상의 연구가 행해지고 있다. 최근 수질의 오염원 중 에서 특히 문제시되고 있는 것이 암모니아성 질소로서 이는 하천이나 호수에 유입되어 인(P)과 더불어 부영양화의 원인이 되어 하천 및 호수를 부패시킨다.¹⁾ 암모니아를 함유 하는 폐수로는 도시하수 및 생활하수 뿐 아니라 축산 농가, 양어장 폐수 등이며, 암모니아의 제거는 환경 산업계의 중

요한 문제로 인식되고 있다. 한편 국내 화력발전소에서 발생되고 있는 석탄 회는 대부분 매립되어 발전소 인근의 해양 및 토양을 오염시키는 주요 오염원으로 그 처리가 시급한 실정에 처해 있으며 최근에는 이의 처리기술이 활발히 진행되고 있는 폐기물로 분류되고 있다.²⁾ 따라서 이를 수열합성을 통해 제오라이트를 제조하여 석탄회로 인하여 발생하는 환경오염을 방지하고 이를 수처리에 이용함으로써 재활용이 가능하리라 사료된다. 제오라이트의 활용 용도는 양이온교환능을 이용한 방취제, 비료 첨가제, 건조제, 토지개량제나 제지용 충전제 등으로 이용되며 특히 폐수 중의 중금속, 암모니아 및 유해 물질을 흡착 제거하는데 활용될 수도 있다.^{3,4)}

본 연구에서는 국내 서천 화력발전소에서 발생하는 석탄회를 물리화학적인 방법에 의하여 제오라이트를 제조하고 이를 펠렛화하여 다단계 컬럼 장치를 이용한 처리법에 의해 암모니아에 대한 흡착 제거능을 조사하였다.

2. 실험 재료 및 방법

2.1. 재료 및 시약

본 연구에 사용된 시료는 국내 무연탄을 연료로 사용하는 서천 화력발전소에서 발생하는 석탄회로 고구배 자력선별기(HGMS로 약칭함)를 이용하여 주 불순물인 철분을 미리 제거한 후 제오라이트 제조용 시료로 사용하였다. 비교 흡착 시료로 사용한 천연 제오라이트는 토지 개량용으로 국내에서 시판되는 제오라이트(NA-A로 약칭함)와 경

북 지방에서 채취한 제오라이트(NA-B로 약칭함)를 선택하여 -8/+20 mesh로 분쇄한 것을 시료로 사용하여 같은 조건에서 비교 실험하였다. 제오라이트 펠렛의 제조 및 암모니아 분석용 시약은 특급 및 1급 시약인 PVA(polyvinylalcohol), NaOH, NH₄Cl, NaClO, C₆H₅OH, Na₂[Fe(CN)₆NO] · 2H₂O, ethyl alcohol 등을 사용하였으며 물은 증류수를 사용하였다.

2.2. 제오라이트 및 제오라이트 펠렛의 제조

Fig. 1에 본 실험에서 사용한 제오라이트 펠렛의 제조 정도를 나타냈다. HGMS를 이용해 철분을 제거한 시료를 건조노에서 충분히 건조시킨 후 200 g을 취하여 4N 농도의 NaOH 용액 500 ml에 넣고 100°C에서 교반하면서 24시간 수열 합성하였다. 수열 합성 후 잔류하는 NaOH를 완전히 제거하기 위하여 증류수와 ethyl alcohol을 사용하여 3회 반복하여 세척하였으며, 제조한 제오라이트는 X-선 회절 분석을 통하여 제오라이트의 생성 피크를 관찰함으로써 제오라이트의 제조 여부를 확인하였다. 또한 수열합성 반응을 통해 제조한 제오라이트 100 g에 1.5% 농도의 PVA용액 50 ml를 가하여 혼합한 후 사출하여 직경 2 mm, 길이 2-3 mm의 원통형 펠렛을 제조한 후 펠렛타이저에서 30분간 회전시킨 후 구형의 펠렛을 제조하였다. 제조한 펠렛은 60°C의 건조로 내에서 24시간 건조시킨 후 암모니아 흡착용 시료(FA-Z로 약칭함)로 사용하였다.

2.3. 흡착 실험

Fig. 2에 본 실험에서 사용한 암모니아 제거 장치의 모식

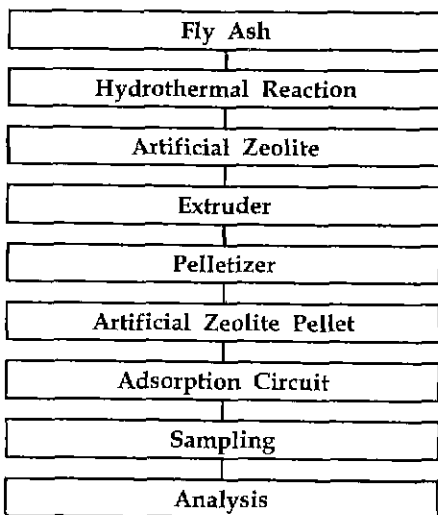


Fig. 1. Flowsheet of the experiment.

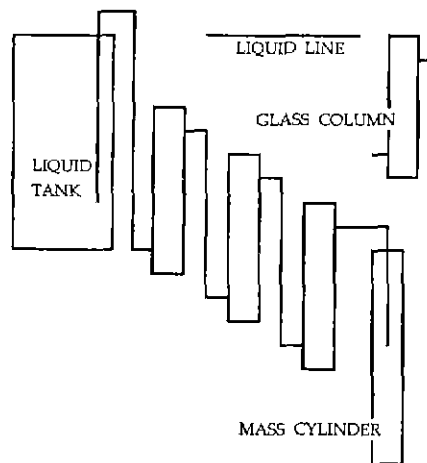


Fig. 2. Experimental apparatus for the column test.

도를 나타냈다. 본 실험에서 제조한 FA-Z와 비교 대상으로 선택한 NA-A, NA-B 2종을 각각 일정량 취하여 컬럼에 투입하고 여기에 일정 농도의 암모니아 용액을 하부에서 상부로 이동하도록 조작하여 흡착 실험을 행하였다. 흡착실험에 사용한 컬럼은 길이 250 mm, 내경 25 mm의 유리관으로 하부에 glass wool을 약 5 mm 두께로 채우고 그 상층에 시료를 충전시킨 후 다시 glass wool을 5 mm 두께로 채운 후 흡착 실험에 사용하였다. 흡착 실험은 사용한 시료의 양에 대한 처리수의 양(Volume/Volume), 처리수의 농도, 처리수의 유속, 처리수의 pH 등을 변화시키면서 1~3개의 컬럼을 사용하는 다단계 처리방법에 의하여 암모니아 제거 효율을 조사하였다.

2.4. 암모니아 분석

흡착 반응시킨 용액을 원심분리기를 이용하여 여과시킨 후 공해 공정 시험법의 암모니아성 질소 시험법에 의해 처리수의 잔류 암모니아 농도를 분석하였다. 암모니아의 분석은 점수 10 ml를 시험관에 넣고 페놀니트로푸루지드나트륨 용액 5 ml와 차아염소산나트륨 용액 5 ml를 차례로 넣고 혼돈 후 25~30°C에서 60분간 방치한 후 Ultra-Violet spectro-photometer (Shimadzu사제, UV-160A)를 이용하여 가시광선 영역인 640 nm에서 정량 분석하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1. 시료의 화학조성 및 광물학적 특성

Table 1은 본 실험에 사용된 시료의 화학 성분 및 양이온 교환용량을 나타낸 것이다. 시료로 사용한 석탄회는 SiO₂함유량이 49.51%이며, Na₂O가 0.25%이었으나, 제오라이트 합성후 SiO₂는 34.23%으로 감소한 대신 Na₂O는 9.73%으로 증가하였으며, 따라서 CEC값이 7.5이던 것이 195로 양이온 교환능이 높은 제오라이트가 생성되었음을 보여주고 있으며 이는 XRD 결과로도 확인할 수 있었다. 또한 비교 실험 대상으로 선택한 천연 제오라이트 2종 중 비교적 암모니아 제거능이 우수한 것으로 판단되는 NA-B의 화학분석 결과 SiO₂는 58.57%, Al₂O₃는 17.22%로 SiO₂와 Al₂O₃의 몰비가 5.8로서 알루미늄내성 제오라이트임을 알 수 있으며,^{5,6)}

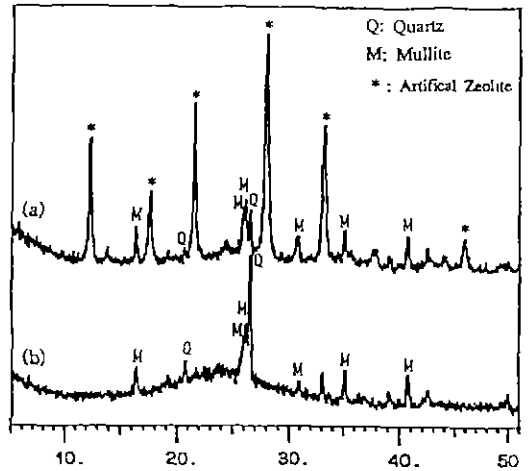


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of raw sample(b) and artificial zeolite(a).

CEC값은 148로서 비교적 우수한 제오라이트임을 알 수 있었다. 수열합성 실험에서 소량의 CaO, K₂O는 용출되어 감소하였으며 시료중의 미연소 탄소의 영향으로 작열감량이 크게 나타남을 알 수 있었다.

Fig. 3은 원료 석탄회와 제조한 FA-Z의 광물학적 특성을 조사하기 위한 X선 회절분석 결과를 나타낸 것이다. 분석 결과 원료 석탄회는 quartz와 mullite의 특성 피크가 관찰되었으나, 제조한 FA-Z에서는 이들 특성 피크가 줄어들면서 새로운 2θ값인 12.30, 17.50, 21.55, 27.95, 33.15, 45.95에서 제오라이트 특성 피크들을 나타내고 있다. Fig. 4는 제조한 FA-Z의 전자현미경 사진이다. 전체적으로는 구형을 이루고 있으면서 그 구를 중심으로 많은 기공이 형성되어 있고, 표면에 미세공이 잘 발달되어 있음을 관찰할 수 있었다

3.2. 처리수의 유출량에 따른 암모니아 제거 효과

본 실험에서 제조한 FA-Z와 비교 대상으로 택한 제오라이트의 암모니아 흡착 제거능을 측정하기 위해 20 ppm의 암모니아 용액을 제조하였다. 각각의 시료 5g을 컬럼에 투입하여 고정시키고 1차 컬럼을 통해 유출되는 처리 용액을 일정량 취하여 잔류 암모니아 농도를 측정하므로써 각 시료의 암모니아 제거량을 측정하고 그 결과를 Fig. 5에 나타

Table 1. Chemical analysis of samples

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	MnO	Ig.loss	CEC
Raw Ash	49.51	25.56	5.74	1.38	0.82	0.81	0.25	3.74	0.053	11.36	7.5
FA-Z	34.23	27.61	3.73	1.39	1.37	0.67	9.73	1.06	0.029	18.99	195
NA-B	58.57	17.22	2.99	1.02	2.03	1.25	1.67	4.27	0.05	6.22	148

(unit : wt%)

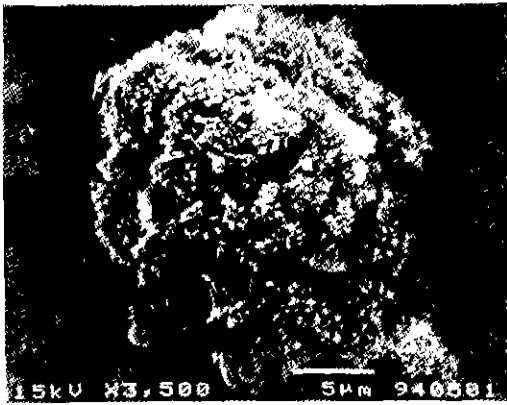


Fig. 4. Scanning electron microscopy of artificial zeolite.

났다. 이때 암모니아 용액의 pH는 7로 고정하였고, 유출되는 용액의 양은 컬럼의 bed용적에 대한 유출 용액의 용적비(V/V)가 10, 20, 40, 60, 100, 140, 180이 되도록 하였으며 유출 속도는 25 ml/min.로 일정하게 하였다. 1차 처리 결과 NA-B와 FA-Z의 경우는 약간의 차이가 있으나 NA-A에 비해 우수한 암모니아 제거능을 보여주었다 또한 각 시료 모두 유출되는 암모니아 용액의 양이 용적비로 100이상 증가하여도 흡착이 평형에 이르지 않고 지속적으로 흡착이 이루어지고 있음을 알 수 있었다.

Fig. 6은 제조한 FA-Z를 5g씩 투입한 컬럼 3개를 이용하여 다단계 흡착방식으로 암모니아 흡착 제거량을 측정할 결과를 나타내었다 1차 처리보다는 2차, 3차 처리로 처리

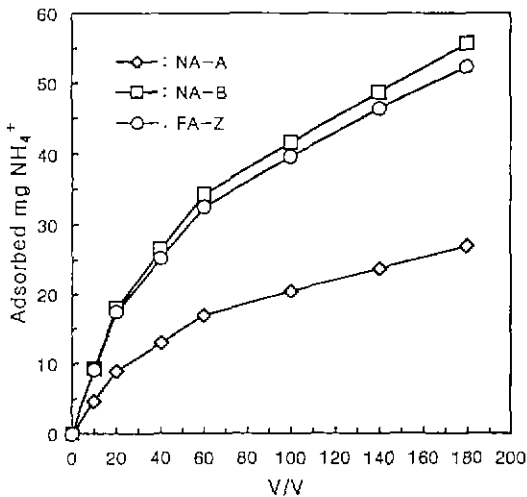


Fig. 5. Ammonia adsorption as a function of effluent volume in the step 1 column.

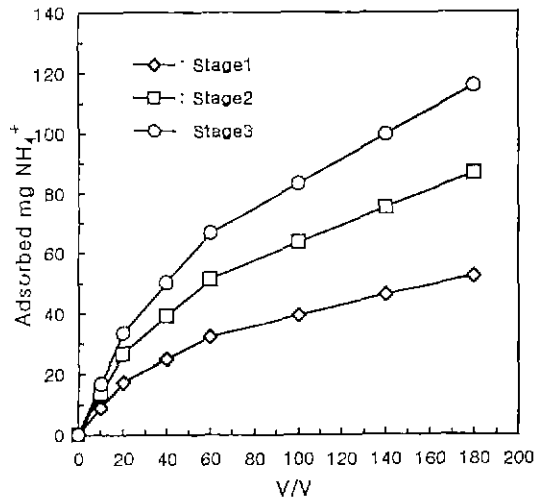


Fig. 6. Ammonia adsorption as a function of effluent volume using artificial zeolite in the multi-stage column (3 columns) test.

단계가 늘어남에 따라 흡착된 암모니아의 양이 증가하고 있음을 알 수 있었다. Fig. 7은 각 시료 모두 3차 처리한 후의 암모니아 제거량을 나타내고 있다. 1차 처리후의 시료별 암모니아 제거량을 나타낸 결과와는 달리 3차 처리한 결과는 각 시료 모두 유사한 결과를 보여주었다. 이는 다단계 처리방식이 암모니아의 제거에 보다 효과적임을 보여주는 결과로 암모니아 제거능이 다소 떨어지는 NA-A의 경우도

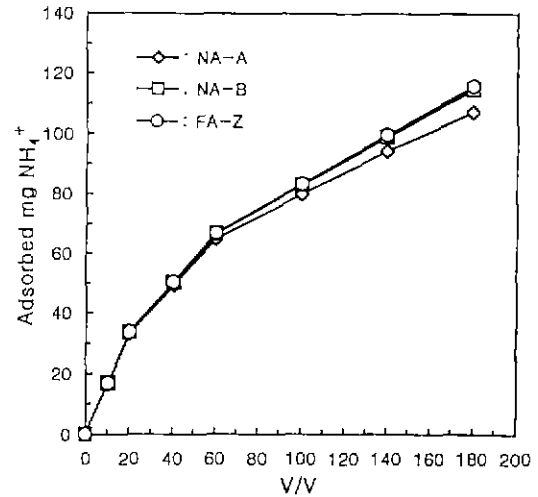


Fig. 7. Ammonia adsorption as a function of effluent volume using multi-stage column (3 columns) in the different samples of zeolite.

다단계 처리방식에 의해 암모니아 제거능이 우수한 NA-B나 FA-Z와 유사한 처리 결과를 얻을 수 있음을 의미한다. 따라서 폐수중의 암모니아 제거에 처리능이 다소 떨어지는 저급의 제올라이트를 사용한 경우에도 다단계 처리방식을 택한다면 우수한 암모니아 제거 결과를 기대할 수 있을 것으로 사료된다

3.3. 흡착 시간 및 처리 단계에 따른 암모니아 제거 효율

Figs. 8, 9, 10은 유출량이 증가함에 따라 흡착이 진행되는 시간별 각 시료의 암모니아 제거 효율을 나타냈다. 초기 흡착의 경우(V/V · 10) 컬럼의 수가 늘어날수록 각 시료 모두 암모니아 제거 효율이 증가하여 3차 처리를 마친 후 모두 85% 이상의 암모니아 제거 효율을 나타냈다. 특히 FA-Z는 1차 처리의 경우 NA-B보다 낮은 처리 효율을 나타냈으나 처리 단계가 늘어날수록 높은 처리효율을 보여주며 NA-A나 NA-B보다 우수한 결과를 나타냈다. 중기 흡착의 경우(V/V : 100) 초기 흡착 결과와 유사한 경향을 나타내고 있으며 3차 처리를 마친 후 제거효율이 NA-A의 경우 78.5%, NA-B와 FA-Z는 82.5%의 처리 효율을 보였으며, 처리수의 양이 증가할수록 시료 NA-A는 점차 처리효율이 낮아지고 있음을 알 수 있었다. 말기 흡착의 경우(V/V : 180) 3차 처리를 마친 후 각 시료별 제거효율이 NA-A의 경우 64.5%, NA-B의 경우 78.5%에 반하여 FA-Z의 경우 80.5%로 FA-Z가 다른 시료에 비해 지속적으로 암모니아를 흡착함으로써 가장 우수한 결과를 나

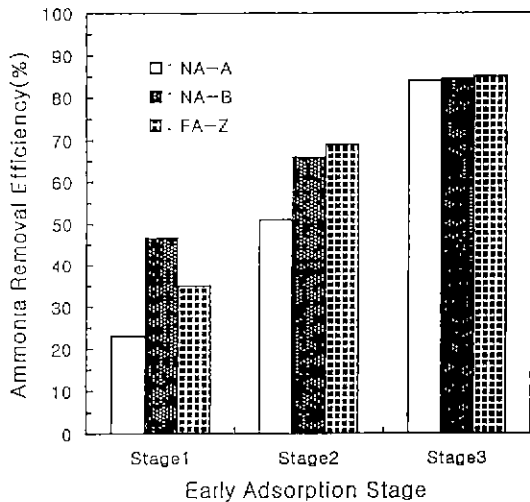


Fig. 8. Ammonia adsorption efficiency as a function of effluent volume using multi-stage column (3 columns) in the different samples of zeolite at early adsorption stage (V/V:10).

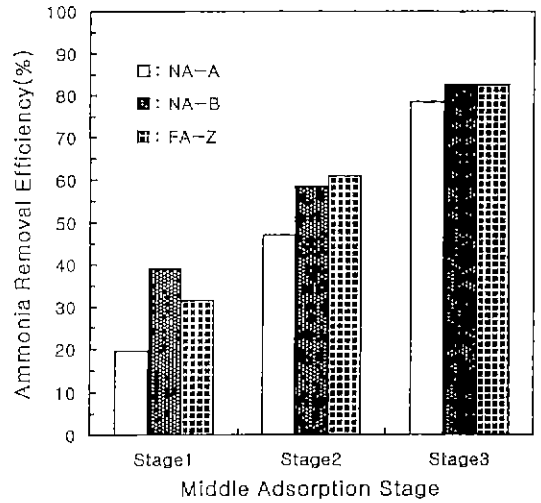


Fig. 9. Ammonia adsorption efficiency as a function of effluent volume using multi-stage column (3 columns) in the different samples of zeolite at middle adsorption stage (V/V:100).

타냈다. 따라서 다량의 암모니아성 폐수를 지속적으로 처리해야할 필요가 있는 하수종말 처리장이나 위생처리장, 또는 축산폐물 처리장과 같은 대단위 폐수처리시설에 FA-Z를 이용한 다단계 처리시설을 적용한다면 우수한 처리결과를 기대할 수 있을 것으로 사료된다.

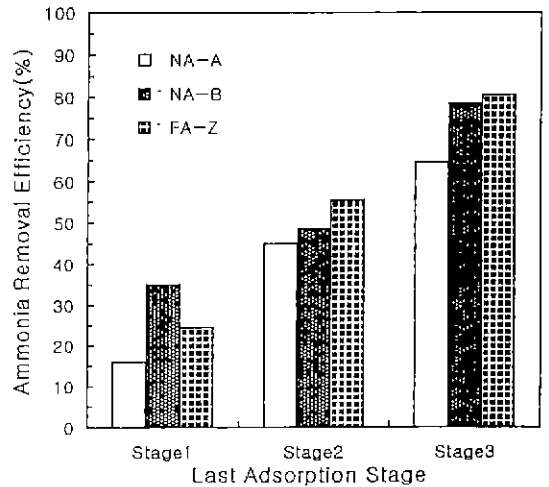


Fig. 10. Ammonia adsorption efficiency as a function of effluent volume using multi-stage column (3 columns) in the different samples of zeolite at last adsorption stage (V/V:180).

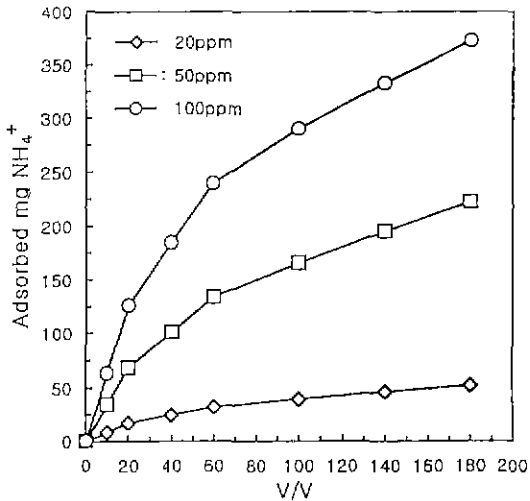


Fig. 11. Ammonia adsorption as a function of effluent concentration using multi-stage column (3 columns) in the sample of artificial zeolite.

3.4. 처리수의 농도의 변화에 따른 영향

FA-Z를 이용하여 상기한 다단계 처리장치를 이용하여 암모니아의 농도를 50 ppm과 100 ppm으로 변화시키면서 유출 농도에 따른 암모니아 제거량을 측정하였다. Fig. 11에서 보는 바와 같이 암모니아의 농도가 증가함에 따라 흡착량도 증가하고 있음을 알 수 있었다. 암모니아의 농도가 증가함에 따라 단위 흡착제 당량 흡착량이 증가하는 현상은 처리수의 암모니아의 농도가 낮을 때에는 제오라이트의 표면에서만 흡착이 이루어지다가 처리수의 농도가 높아지면 제오라이트의 미세공에서도 흡착이 이루어지기 때문이다.^{7,8)} 이는 FA-Z를 고농도의 폐수처리에 사용하여도 효과적임을 의미한다.

3.5. 처리수의 유출 속도의 변화에 따른 영향

처리수의 유속에 따른 암모니아 제거량의 변화를 측정하기 위해 유입수의 유속을 50 ml/min와 100 ml/min로 변화시키면서 흡착 실험을 행하였다. 그 결과 Fig. 12에 나타낸 바와 같이 처리수의 유속이 100 ml/min로 증가함에 따라 암모니아의 흡착량이 유속 25 ml/min에 비해 약 50%정도 감소하는 현상을 나타냈다 이는 처리수의 유속이 낮을수록 제오라이트와의 접촉시간이 증가하기 때문에 제오라이트를 폐수처리의 흡착제로 실제 공업적으로 이용할 경우에는 유출속도의 경제성 검토가 있어야 할 것으로 사료된다.

3.6. 처리수의 pH의 변화에 따른 영향

FA-Z를 이용하여 처리수의 pH에 따르는 암모니아의 흡

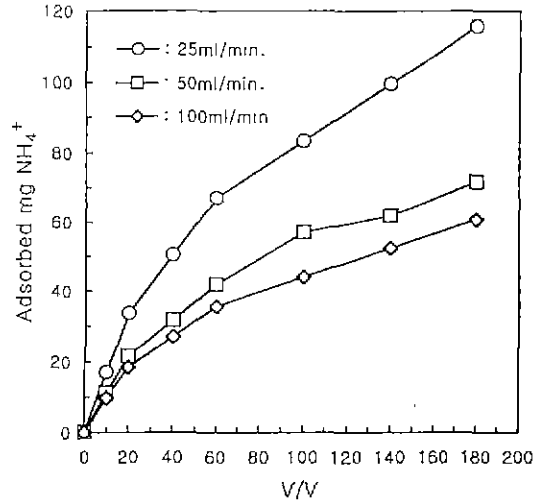


Fig. 12. Ammonia adsorption efficiency as a function of effluent velocity using multi-stage column (3 columns) in the sample of artificial zeolite.

착 제거 특성을 알아보기 위해 처리수의 농도를 20 ppm로 고정시키고, pH를 3, 5, 7, 9,로 변화시키면서 pH에 대한 암모니아의 흡착량을 측정하였다. Fig. 13에 나타낸 바와 같이 pH가 높아짐에 따라 암모니아의 제거량이 증가하고 있음을 알 수 있었다. 이와 같이 산성 영역보다는 중성이나 염기성 영역에서 흡착량이 증가하는 것은 제오라이트에 포함된 활성 Fe, Al 및 무기물의 함량에 기인하는 pH 의존 부

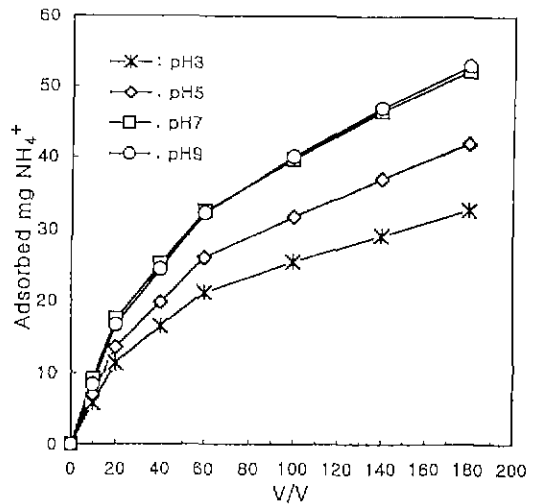


Fig. 13. Ammonia adsorption efficiency as a function of effluent pH using multi-stage column (3 columns) in the sample of artificial zeolite.

하량의 증가 때문으로 생각되며,^{9,10)} 또한 산성 영역에서 흡착량이 감소하는 것은 용액중의 H⁺와 NH₄⁺가 제오라이트에 경쟁 흡착이 이루어지기 때문으로 사료된다.

4. 결 론

본 연구는 국내 화력발전소에서 산업폐기물로 다량 발생하고 있는 석탄회를 리사이클링하여 제조한 제오라이트 펠렛을 이용하여 폐수 중의 암모니아를 다단계 흡착방식을 이용하여 흡착 제거하는 실험 결과로 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 본 실험에서 제조한 제오라이트 펠렛 및 비교실험의 대상으로 택한 천연 제오라이트 2종에 대한 처리수의 유출량에 따른 암모니아의 흡착 제거량을 측정된 결과 유출량이 증가하여도 흡착이 평형에 이르지 않고 지속적으로 흡착이 이루어지고 있음을 알 수 있었다.
2. 다단계 흡착방식을 이용하여 흡착 실험을 행한 결과 초기에는 천연 제오라이트의 흡착량이 우수하였으나 3차 처리 후의 결과는 본 실험에서 제조한 제오라이트 펠렛이 보다 우수한 흡착능을 나타냈다.
3. 다단계 흡착방식을 이용한 암모니아 흡착 실험에서 흡착이 진행되는 시간별 제거효율을 측정된 결과 탈기 흡착(V/V: 180) 단계에서도 본 실험에서 제조한 제오라이트 펠렛은 80%이상의 암모니아 제거 효율을 나타냈다.
4. 처리수의 암모니아의 농도가 증가할수록 흡착량도 증가하는 경향을 보였으며 유속의 변화에 따른 암모니아의 흡착 특성은 유속이 낮을수록 흡착량이 증가하는 경향을 나타냈다.
5. 처리수의 pH 변화에 따른 암모니아의 흡착량을 측정

한 결과 산성 영역보다 중성 영역이나 알카리 영역에서 보다 우수한 흡착 경향을 나타냈다.

참고문헌

1. O. Liber, K. LeaGraber and K. Barkace: "Ammonia Removal by Use of Clinoptilolite", *Water Reaserch*, 10, 213-224 (1976)
2. 석탄합리화사업단: "석탄광시설투자 유인을 위한 정부지원 체제 연구", 271-274 (1992).
3. 한국전력공사기술연구원: "석탄회의 농업적 활용 기초연구", 190 (1990).
4. 신방섭, 김진만, 권숙문: "국내산 천연 Zeolite광물의 활성화와 폐수중의 중금속 제거에 관한 연구", *대한광산학회지*, 19(4), 306-312 (1982).
5. Clean Japan Center: "Introduction of a Demonstration Plant for The Production of Zeolite from Fly Ash", (1991).
6. B.S. Shin, S.O. Lee and N.P. Kook, "Preparation of Zeolitic Adsorbent from Waste Coal Fly Ash" *The Korean Journal of Chemical Engineering*, 12(3), 352-357 (1995).
7. 炭素材料學會編: "活性炭-基礎と應用", 64 (1975).
8. 김광제: "Sodium Dedyel Sulfate의 活性炭에의 흡착속도", 25. 전남대학교대학원 석사학위논문 (1983).
9. G.G. Galindo and F.T. Bingham: "Homovalent and Heterovalent Cation Exchange Equilibria in Soils with Variable Surface Charge", *Soil Sci. Soc. Am Jr*, 41, 883-886 (1977).
10. J.C. Parker, L.W. Zelazny, S. Sampath and W.G. Harris: "A Critical Evaluation of the Extention of Zero Point of Charge(ZPC) Theory to Soil System, *Soil Sci. Soc. Am. Jr.*, 43, 668-673 (1979).