

양이온 교환수지에 의한 암모니아성 질소 제거

이 동 환 · 이 민 규*
동의대학교 화학과 · 부경대학교 화학공학부
(2001년 12월 21일 접수; 2002년 3월 11일 채택)

Ammonia Nitrogen Removal by Cation Exchange Resin

Dong-Hwan Lee and Min-Gyu Lee*

Department of Chemistry, Donggeui University, Busan 614-714, Korea

*Division of Chemical Engineering, Pukyong National University, Busan 608-739, Korea

(Manuscript received 21 December, 2001; accepted 11 March, 2002)

This study was conducted to know the removal characteristics of ammonia nitrogen by commercially available cation exchange resins. Eight acidic cation exchange resins were investigated in batch reactors. Among them, the most effective resin for ammonia removal in solution was PK228, which was a strong acidic resin of Na⁺ type. PK228 was compared with activated carbon and natural zeolite. The effects of cation exchange capacity, ammonia concentration, resin amount, temperature and pH on ammonia removal by PK228 were investigated in batch reactor, and the effect of effluent velocity in continuous column reactor.

Strong acidic resins of porous type were more effective than weak acidic resins or gel type resins for ammonia removal in solution. PK228 was more effective than activated carbon and natural zeolite for ammonia removal in batch reactor.

With increasing initial ammonia concentration, the amount of ammonia removed by PK228 increased, but the proportion of removed ammonia to initial ammonia concentration decreased. The effect of temperature on ammonia removal by PK228 was very slight. The ammonia removal to acidic solution was more effective than that at basic solution. With decreasing effluent velocity of solution through column, breakthrough point extended, and ammonia removal capacity increased.

Key words : ammonia nitrogen, cation exchange resin, batch, continuous column, breakthrough point

1. 서 론

도시하수나 축산폐수 등을 통하여 수중에 유입된 유기질소는 시간이 경과함에 따라 수중 미생물의 작용을 받아 암모니아성 질소로 무기화 되고, 암모니아성 질소는 호기성 조건 하에서 아질산화균에 의해 아질산성 질소로, 질산화균에 의해 질산성 질소로 산화되며, 질산성 질소는 다시 동식물에 흡수되어 유기질소로 순환된다.¹⁾

수중에 존재하는 질소는 부영양화의 원인물질로서 수질을 악화시켜 생활용수로서의 가치를 크게

손상시키며, 특히 암모니아성 질소는 어류에 대하여 독성과 콘크리트 및 철체에 대한 부식의 원인이 되기도 한다.²⁾

암모니아성 질소의 제거방법으로는 암모니아 스트립핑법,³⁾ 생물학적 처리법,^{4~8)} 염소 처리법, 이온교환법^{9,10)} 등이 있는데, 천연제올라이트의 일종인 clinoptilolite를 이용한 연구가 많이 진행되어 오고 있다.^{11~13)} Bernal 등¹⁴⁾은 제올라이트를 이용하여 암모늄 이온 및 암모니아를 흡착 제거하는 연구를 하였으며, Williford 등¹⁵⁾은 메기양식장에서 발생하는 암모니아성 질소를 제올라이트를 이용하여 제거하는 연구를, 노 등¹⁶⁾은 국산 천연제올라이트에 의한 폐수중의 암모늄이온 제거에 대한 연구를 하였다. Clinoptilolite는 가격이 저렴하고, 이온교환능이 우

Corresponding Author : Min-Gyu Lee, Div. of Chemical Engineering, Pukyong National University, Busan 608-739, Korea
Phone : +82-51-620-1468
E-mail : mglee@pknu.ac.kr

Table 1. Properties of cation exchange resins

Resin Items	SK1B	SK104	PK216	PK218	PK220	PK228	WK10	WK20
Type	Gel	Gel	Porous	Porous	Porous	Porous	Porous	High Porous
Functional group	-SO ₃ ⁻	-SO ₃ ⁻	-SO ₃	-SO ₃ ⁻	-SO ₃ ⁻	-SO ₃	-COOH	-COOH
Cation form	Na ⁺	Na ⁺	Na ⁺	Na ⁺	Na ⁺	Na ⁺	H ⁺	H ⁺
Resin density	825	780	780	745	790	805	615	690
Water content(%)	43~50	57~67	46~52	58~68	41~47	37~43	50~56	40~46
Exchange capacity(meq/m ^l)	2.0	1.2	1.75	1.2	1.9	2.05	2.5	3.5
Thermal capacity	below 120℃	below 120℃	120	120	120	120	150	120
pH range	0~14	0~14	0~14	0~14	0~14	0~14	5~14	4~14
Diameter (mm)	0.4~0.6	0.4~0.6	0.4~0.55	0.4~0.55	0.4~0.55	0.4~0.55	0.35~0.55	0.35~0.55
Particle size (μ)	1,190~297	1,190~297	1,190~297	1,190~297	1,190~297	1,190~297	1,190~297	1,190~297
DVB [*] content (%)	8	5	8	7.5	9	9.5		

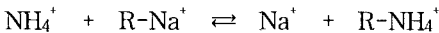
* divinyl benzene

트로 프리저트 나트륨용액 4 ml 와 차아염소산 나트륨용액 6 ml 를 잘 섞어 25℃~30℃에서 45분간 방치한 후 635 nm에서 UV-VIS(Japan, Shimatzu)로 정량을 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 회분식 반응기에서의 질소 제거

이온교환수지에 의해 물 속의 암모니아성 질소가 제거되는 원리는 다음과 같이 NH₄⁺이 수지의 이온(R-Na⁺)과 양이온 교환반응을 하기 때문이다.



회분식 실험을 통해 S사에서 제조되고 있는 여러 가지 양이온 교환수지들의 암모니아성 질소의 제거능을 비교 검토하였다. 각각의 수지 2 g을 취하여 15℃에서 암모니아성 질소의 농도가 50 mg/l 인 원수 1 l 에 가하고 180분 동안 교반한 후 잔존하는 암모니아성 질소의 농도를 조사하여 이들 수지의 암모니아성 질소 제거능을 산출한 결과는 Fig. 2와 같았다. 또한 Fig.3에는 수지의 양이온교환용량(Table 1)과 암모니아성 질소 제거능과의 관계를 나타내었다.

Fig. 2에서 보여지는 바와 같이 porous형 수지에서는 PK228>PK220>PK216>PK218, gel형 수지에서는 SK1B>SK104, H⁺형 약산성 수지에서는 WK20>WK10의 순서로 암모니아성 질소의 제거능이 좋은 결과를 보였는데, 이는 Fig. 3에서 알 수 있는 바와 같이 같은 형의 수지에서는 교환용량이 큰 순서와 일치하였다. 또한 약산성 수지는 교환용량의 절대값이 강산성 수지보다 크지만 암모니아성 질소의 제

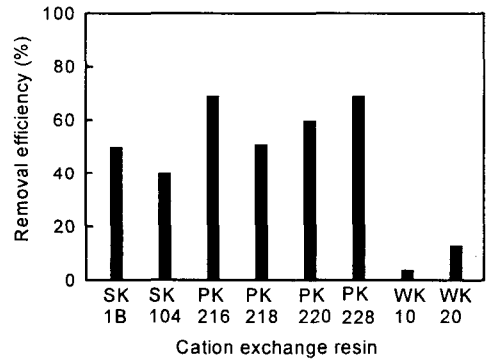


Fig. 2. Removal efficiencies of NH₄⁺-N for various cation exchange resins(Resin : 2 g, NH₄⁺-N : 50 mg/l, Temperature : 15℃).

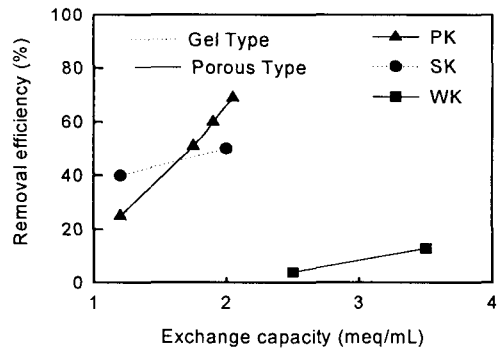


Fig. 3. Relation among cation exchange capacities of resins and removal efficiencies of NH₄⁺-N.

거능은 낮았는데, 이는 수지에서 발생하는 양이온의 농도 자체가 낮기 때문으로 생각된다. Table 1에서

보는 바와 같이 일반적으로 divinyl benzene(DVB) 함량이 증가함에 따라 수지의 교환용량 자체가 증가하여 결과적으로 암모니아성 질소의 제거능이 우수한 것으로 나타났다. porous형 수지와 gel형 수지의 암모니아성 질소의 제거능을 비교해 보면 교환용량이 1.5 meq/mℓ 이상인 수지에서는 porous형 수지가 우수한 것으로 나타났다.

가장 우수한 양이온 교환수지 PK228의 암모니아성 질소 제거능과 같은 양의 활성탄이나 천연 제올라이트를 사용한 경우의 암모니아성 질소 제거능을 비교한 결과를 Fig. 4에 나타내었다.

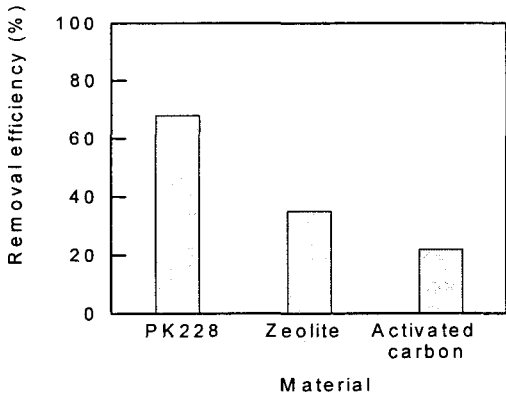


Fig. 4. Comparison of removal efficiency for various materials(Initial concentration of $\text{NH}_4^+\text{-N}$: 50 mg/ℓ, Resin weight : 2 g, Temperature : 15°C).

그림에서 보여지는 바와 같이 암모니아성 질소의 초기농도가 50 mg/ℓ인 경우에 PK228의 암모니아성 질소 제거능은 약 70% 이상이었으나 활성탄의 경우 약 20%, 그리고 천연제올라이트의 경우 약 30%를 나타내었다. 따라서 PK228의 제거능은 활성탄이나 천연제올라이트에 비해 월등히 우수하다는 것을 알 수 있었다.

폐수에서 암모니아성 질소제거에 많이 이용되고 있는 천연 제올라이트는 이온교환수지에 비해 가격적인 면에서 월등히 저렴하다는 이점이 있지만, Fig. 4에서 보면 암모니아성 질소의 제거능은 이온교환수지에 훨씬 못 미치고 있다. NaCl로 재생시 이온교환체의 선택성이 NH_4^+ 이 Na^+ 보다 훨씬 좋아 천연 제올라이트의 재생과정은 더욱 어려울 것으로 예상되며, 이온교환수지와는 다르게 오래 사용하면 외관이 부서져서 칼럼의 압력강화를 가져와 사용할 수가 없게 된다.¹⁷⁾ 따라서 낮은 농도의 막대한 수량을 취급해야하는 상수의 수처리에는 이온교환수지가 바람직할 것으로 생각된다.

Fig. 5는 PK228수지 2 g을 15°C에서 농도가 10,

25, 50 mg/ℓ인 암모니아성 질소 용액 1ℓ에 첨가한 후 일정 속도로 교반하면서 시간에 따른 질소 제거량을 조사한 결과이다.

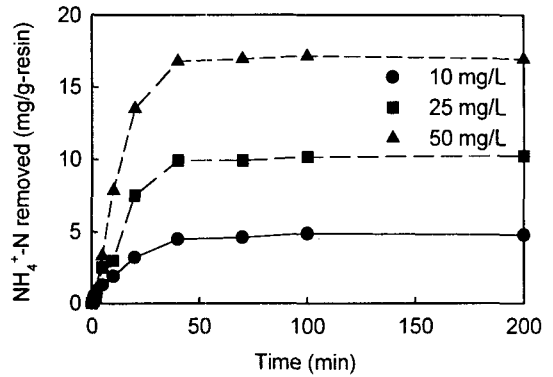


Fig. 5. The effect of initial solution concentration on uptake profile in batch reactor(Resin : 2 g, $\text{NH}_4^+\text{-N}$: 10, 25, 50 mg/ℓ, Temperature : 15°C)

원수의 초기농도가 증가할수록 제거율은 감소하였으나, 수지 1 g당 암모니아성 질소의 제거량은 원수의 초기농도가 높아짐에 따라 수지 1 g당의 제거량은 증가하는데, 이는 이온교환수지의 양이온과 용액내의 암모니아성 질소와의 이온교환반응이 수지 표면에서만 일어나는 것이 아니라 수지내부에서도 이온교환반응이 일어나며, 이때 암모니아성 질소가 수지내부에 확산해 가는 추진력은 수지 내부와 용액사이의 농도구배가 클수록 입자의 확산이 잘되기 때문으로 생각되어진다. 원수의 농도가 25 mg/ℓ일 경우에 이온교환수지 1 g당 약 17 mg의 암모니아성 질소를 제거할 수 있는 것으로 나타났는데, 이는 동일한 원수 농도조건 하에서 천연제올라이트를 사용한 경우에 약 2.3 mg의 암모니아성 질소가 제거되는 결과¹⁶⁾와 비교할 때 약 7배 이상의 우수한 제거능을 보여준다.

Fig. 6은 PK228수지를 사용하여 15°C에서 암모니아성 질소의 농도가 25 mg/ℓ인 용액 1ℓ에 대하여 이온교환수지의 양을 달리하였을 경우에 질소의 제거능을 나타낸 것이다. 여기서 질소의 제거능은 반응 개시 후 일정한 시간 간격으로 시료를 2 mℓ 씩 채취하여 그 농도를 분석하여 용액의 농도(C)를 초기농도(C_0)로 나눈 값(C/C_0)으로 표시하였다.

사용하는 이온교환수지의 양이 많아질수록 이온교환용량이 증가함으로써 암모니아성 질소의 제거율이 증가하였다. 그러나 이온교환수지 1 g당 암모니아성 질소의 제거량은 감소하였다.

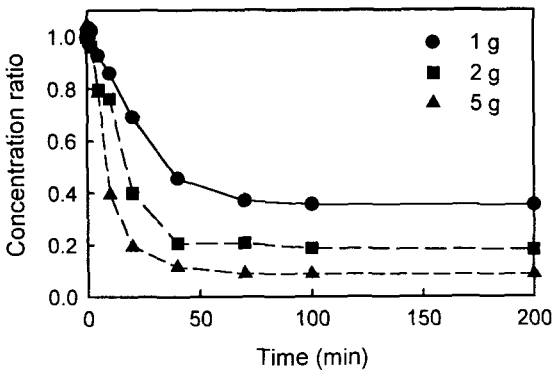


Fig. 6. The effect of resin amount on concentration profile in batch reactor(Resin : 2 g, $\text{NH}_4^+\text{-N}$: 25 mg/ℓ, Temperature : 15°C).

Fig. 7은 PK228수지 2 g을 사용하여 25 mg/ℓ의 암모니아성 질소 용액 1ℓ에 대하여 원수의 온도를 15, 25, 50°C로 변화시켰을 경우 질소의 제거능을 나타낸 것이다.

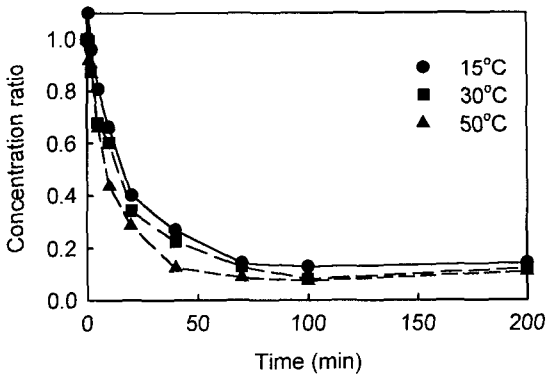


Fig. 7. The effect of temperature on concentration profile in batch reactor(Resin : 2 g, $\text{NH}_4^+\text{-N}$: 25 mg/ℓ, Temperature : 15°C).

온도가 높아질수록 암모니아성 질소의 제거는 미세하지만 증가하는 것으로 나타났다. 그러나 온도의 영향은 매우 미세하며, 이는 미생물학적 처리법이나 암모니아 스트리핑법에 의한 암모니아성 질소의 제거방법이 온도의 영향을 받아 겨울철에는 적용하기에 어려운 방법인데 반하여, 이온교환수지는 계절적인 영향을 거의 받지 않고 공정을 가동할 수 있다는 점에서 큰 장점이 될 것으로 생각된다.

Fig. 8은 PK228수지 2 g을 사용하여 15°C에서 25 mg/ℓ의 암모니아성 질소 용액 1ℓ에 대하여 용액의 pH를 달리하였을 경우 질소의 제거에 미치는 나타낸 것이다. 원수의 pH는 HCl과 NaOH를 사용하여 조절하였다.

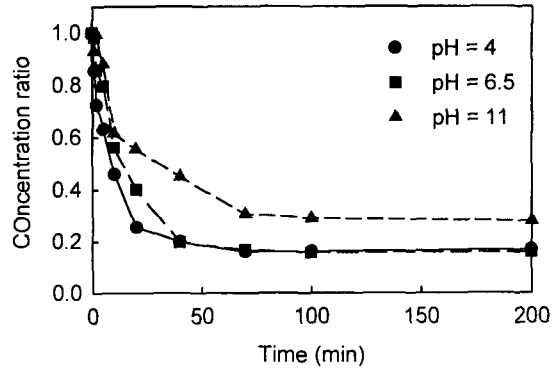


Fig. 8. The effect of pH on concentration profile in batch reactor(Resin : 2 g, $\text{NH}_4^+\text{-N}$: 25 mg/ℓ, Temperature : 15°C).

pH가 4와 6.5에서는 암모니아성 질소의 농도분율이 변하지 않았으나 pH가 11정도가 되었을 때에는 농도분율이 크게 높아지는 것으로 나타났다. 이것은 물 속에서 NH_4^+ 과 NH_3 는 해리 평형관계에 있는데 비이온성 NH_3 와 NH_4^+ 의 존재비율은 pH에 따라 달라지게 되며, pH 11에서는 비이온성 NH_3 의 비율이 높아서 이온교환이 이루어지지 못하기 때문이라 생각된다.

3.2. 연속식 반응기에서의 질소제거

Fig. 9는 연속식 질소제거 반응에서 유속의 영향을 알아보기 위하여 온도 15°C에서 이온교환 수지 10 g을 채운 칼럼에 농도가 25 mg/ℓ인 암모니아성 질소용액을 유속이 각각 2.1, 3.0 및 3.9 ℓ/hr으로 달리하여 통과시킨 후 칼럼을 흘러나온 용액의 질소농도를 구하여 주입 용액의 농도로 나눈 값(C/C_0)을 처리된 수용액의 부피에 해당하는 bed volume(BV)의 함수로 파과곡선을 구한 것이다.

각 유속에 대해 얻어진 파과곡선은 서로 뒤엉켜 있는데 파과곡선의 왼쪽 면적은 처리수의 용량을 나타내므로 유속이 변하더라도 물질수지가 같아 처리수의 용량은 거의 같은 사실을 확인할 수 있었다. 그러나 유속이 느릴수록 파과곡선은 밑으로 깔리면서 기울기가 급격하게 증가하는 경향을 나타내고 있는데, 이는 유속이 늦어지면 유입수와 이온교환수지의 접촉시간이 길어지기 때문이라 생각된다. 유출액중의 암모니아성 질소의 제거율이 90%인 점을 파과점으로 할 때 본 실험 범위의 유속에서 약 600~800BV 정도의 유출량이 처리 가능하였으며, 또한 유속이 늦어지면 처리량은 같으나 파과곡선이 급격히 증가하여 파과점 시간이 길어지는 것으로 나타났다. 본 연구결과는 암모니아성 질소 단일 이온이 존재시에 얻어진 결과이다. 일반적으로 원수 중에는

여러 가지 이온들이 공존하고 있으므로, Ca^{2+} , Mg^{2+} 등과 같은 타이온들이 공존시에 공존이온이 미치는 영향에 대한 연구가 앞으로 좀 더 검토되어야 한다.

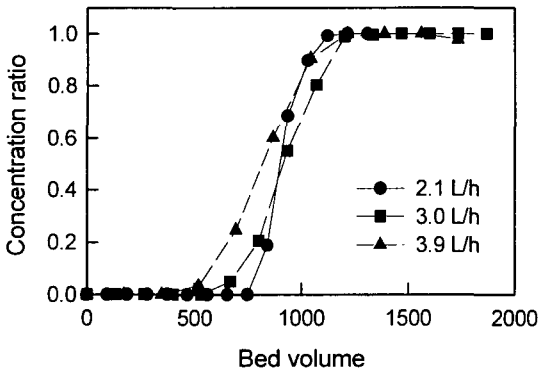


Fig. 9. The effect of feed flow rate on concentration profile in continuous column(Resin : 10 g, NH_4^+-N : 25 mg/ℓ, Temperature : 15°C).

4. 결 론

상수중의 암모니아성 질소를 이온교환수지를 사용하여 제거하는 공정개발의 초기단계의 연구로서 국내 S사에서 제조한 양이온 교환수지를 사용하여 실제 정수공정에서 변수가 되는 다양한 인자에 의한 암모니아성 질소의 제거특성을 회분식과 연속식 반응으로 조사한 결과는 다음과 같았다.

1) 암모니아성 질소 제거에 사용되는 이온교환수지는 약산성보다는 강산성이, 같은 형의 수지에서는 이온교환용량이 클수록 효율적이었다. 이온교환용량이 어느 정도 이상에서는 porous형이 gel형보다 암모니아성 질소 제거능이 좋았고, 수지의 DVB함량이 높을수록 이온교환용량이 커져 암모니아성 질소의 제거능이 좋았다.

2) 암모니아성 질소를 제거하는데는 이온교환수지가 활성탄이나 천연제올라이트보다 매우 우수하였다.

3) 이온교환수지의 암모니아성 질소의 제거특성은 원수의 질소농도가 낮을수록, 수지의 양이 많을수록 많은 양의 원수를 처리할 수 있었다.

4) 이온교환수지에 의한 암모니아성 질소 제거에 있어서 온도의 영향은 미세하였다.

5) 파과곡선에서 제거율이 90%인 점을 파과점으로 하여 구한 파과용량은 본 실험 조건에서 약 700BV의 유출량을 처리할 수 있었다.

참 고 문 헌

1) Sedlak, R. I., 1991, Phosphorus and Nitrogen

Removal From Municipal Wastewater, Lewis Publishers, 2nd. ed., NY, 240.

2) Semmens, M. J., A. C. Booth, and G. W. Tauxe, 1978, Clinoptilolite column ammonia removal model, J. Environ. Eng. Div., EE2, 231-244.

3) Sletchta, A. F. and G. L. Cuil, 1967, Water reclamation studies at the South Tahoe Public Utility District, J. Water Poll. Control Fed., 39(5), 787-792.

4) Johnson, W. K. and Schroepfer, 1964, Nitrogen removal by nitrification and denitrification, J. Water Poll. Control Fed., 36(8), 1015-1023.

5) Daigger, G. T., G. D. Waltrip, E. D. Romm, and L. M. Moraes, 1988, Enhanced secondary treatment incorporating biological nutrient removal, J. Water Poll. Control Fed., 60(10), 1883-1842

6) Sen, D., C. W. Randall, and T. J. Grizzard, 1990, Biological nitrogen and phosphorus removal in oxidation ditch and high nitrate recycle systems, CHP/TRS 47/90, Chesapeake Bay Program, U. S. EPA, 120.

7) Watanabe, Y., S. Masuda, and M. Ishiguro, 1992, Simultaneous nitrification and denitrification in micro-aerobic biofilms, Wat. Sci. Tech., 26(3-4), 511-522.

8) Shanableh, A., D. Abeyasinghe, and A. Hijazi, 1997, Effect of cycle duration on phosphorus and nitrogen transformations in biofilters, Water Res., 31(1), 149-153.

9) Koon, J. H. and W. J. Kaufman, 1975, Ammonia removal from municipal wastewaters by ion exchange, J. Water Poll. Control Fed., 3, 448-465.

10) Semmens, M. J. and P. S. Potter, 1979, Ammonium removal by ion exchange : Using biologically restored regenerant, J. Water Poll. Control Fed., 51(12), 2928-2940.

11) Jorgensen, S. E., O. Libor, and K. L. Graber, 1976, Ammonia removal by use of clinoptilolite, Water Res., 10, 213-224.

12) Jorgensen, S. E., 1975, Recovery of ammonia from industrial wastewater, Water Res., 9, 1187-1191.

13) 송창수, 김희준, 정태학, 1998, 천연제올라이트의 암모늄이온교환에 미치는 입자 크기 및 온도영

양이온 교환수지에 의한 암모니아성 질소 제거

- 향에 관한 연구, 대한상하수도학회지, 12(3), 75~80.
- 14) Bernal, M. P. and J. M. Lopez-Real, 1993, Natural zeolites and sepiolite as ammonium and ammonia adsorbent materials, *Bioresource Technology*, 43, 27~33.
- 15) Williford, C. W., W. R. Reynolds, and M. Quiros, 1992, Clinoptilolite removal of ammonia from simulated and natural catfish pond waters, *Applied Clay Science*, 6, 271~291.
- 16) 노재성, 홍성수, 강호, 1990, 국산 천연제올라이트에 의한 폐수 중의 암모늄이온 제거를 위한 기초 연구 - 온도, pH 및 양이온의 영향, *대한환경공학회지*, 12, 31~38.
- 17) Mercer, B. W., 1970, Ammonia removal from secondary effluents by ion exchange, *J. Water Poll. Control Fed.*, 42(2), 95~107.
- 18) Lin, S. H. and C. L. Wu, 1996, Ammonia removal from aqueous solution by ion exchange, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35(2), 553~558.