

천연 Zeolite와 산화철을 이용한 폐수 중 질소 및 인의 처리

원성연[†] · 이상일

[†] 동림건설기술(주) 기술개발연구소
충북대학교 환경공학과

Removal Nitrogen and Phosphorus from Wastewater using Natural Zeolite and Iron Oxide

Seung-Yeon Weon[†] · Sang-Il Lee

[†] Institute of Technology and Development, Donglim C&E. Co. Ltd.
Department of Environmental Engineering, Chungbuk National University

Abstract : Removal of nutrients from domestic sewage or industrial wastewater is needed to protect surface waters from eutrophication. This research was carried out to remove the nitrogen (N) and phosphorus (P) from the wastewater using the iron oxide obtained from the steel industry and the natural zeolite, respectively. This research was conducted in both batch and continuous systems. The removal efficiency of the nutrients was evaluated in the batch system using the varying concentrations of zeolite and iron oxide added. The removal efficiency of N was 60% at the 8g of zeolite added. In the same condition, the removal efficiencies of N were 76% and 82% at 12g and 16g of zeolite added, respectively. Removal efficiency of P was 80% as 8g of iron oxide was added. The removal efficiency of P was correspondingly increased as the concentration of iron oxide was increased. Continuous column system was also used to evaluate the removal efficiency of N and P by the addition of zeolite and ferric oxide, respectively. Removal efficiencies of N were compared in the mixed packing, two stage, and four stage columns, respectively. The removal efficiencies (80%) of N in the separate packed columns (two and four stages) were higher than the mixed packing column (40%) after 90 hr. Whereas, the removal efficiencies of P were similar to each other in the three columns.

keywords : Zeolite, Iron Oxide, Nitrogen, Phosphate

1. 서 론

질소 및 인과 같은 영양염류는 하천이나 호소로 유입시 부영양화를 유발시키며, 수질을 저하시킨다. 이를 제거하기 위해 일반적으로 생물학적 처리 방법이 이용되고 있다. 생물학적 처리 시스템은 경제적인 측면과 처리에 안정성이 높다는 장점을 가지고 있다. 하지만 특정 산업폐수 및 독성도가 높아 미생물에 의한 처리가 불가능 할 경우에는 물리화학적 처리방법이 이용 가능하다. 물리화학적 방법은약품비의 경제적인 부담과 온도 및 주변 환경 인자에 민감한 단점이 있으나, 이를 개선한다면 선택적으로 오염물을 제거할 수 있어 매우 유용한 방법이 될 수 있다.¹⁾

제올라이트는 규산알루미늄염의 일종으로서 여러 가지 크기의 창(window)과 동공(cavity) 그리고 채널(channel) 등으로 이루어진 다공성 물질로서 높은 열적 안정성과 구조적 및 물리화학적 특성으로 인하여 분자체, 이온교환제, 흡착제, 탈수제, 및 촉매제로서 산업일선에서 널리 쓰이고 있는 중요한 물질의 하나이다. 제올라이트는 결정형태에 따라

3~10 Å 직경의 세공을 갖는 것으로 알려져 있으며, 가열을 하면 끓는 것처럼 부풀어 오르기 때문에 "boiling stone"의 어원을 가진 제올라이트로 불리게 되었다.²⁾ 1970년 암모니아 제거에 대한 효과가 있다고 보고된 이래 수처리 분야에서는 부영양화 감소를 목적으로 zeolite(clinoptilite)를 이용하여 암모니아성 질소를 제거하는 폐수의 3차처리에 대한 연구가 활발해지기 시작하였다.³⁻⁶⁾ Zeolite를 이용한 이온교환 수지는 온도, pH, 양이온 및 음이온 성분의 조성 등에 영향을 받는 것으로 알려져 있다.^{7,8)} 하수종말처리장에서 질소 및 대형 혐기성소화조 등의 높은 암모니아성 질소의 제거는 수자원이 부족한 국내의 부영양화를 방지하기 위한 매우 중요한 일이다.

화학적으로 인을 제거하는 방법의 기본 원리는 폐수내 존재하는 인과 결합하여 불용성 이거나 용해도가 적은 염을 생성시키는 화학약품을 첨가함으로써 침전 및 공침에 의해 인을 제거하는 것이다. 이때 사용되는 화학약품은 alum, sodium aluminate, MgCl₂, MgO, ferric chloride 및 ferrous sulfate 등이다. 인을 제거하기 위해 사용할 약품을 선택하기 위해서는 유입되는 인의 농도 및 폐수의 부유물질 함유정도, 알칼리도, 약품의 가격 등이 우선적으로 고려되어야 한다. Wakatsuki⁹⁾ 등은 한 토양층에 1~25%의 금

[†] To whom correspondence should be addressed.
wonsydj@donglim21.com

속염 등을 혼합한 것으로 구성된 multi-soil-layering(MSL) 방법으로 도시하수에 대한 질소와 인의 높은 처리효율을 얻었으며, 이때 혼합한 금속염 중 산화철이 중심적 역할을 한다고 보고하였다.

본 연구에서는 폐수 중 질소 및 인을 화학적으로 제거하기 위해 천연 제올라이트와 산화철을 이용하였다. 이때 산화철은 철가공 공장에서 철의 가공시 발생하는 철을 수거하여 산화시켜 이용하였으며, 폐수 중 질소 및 인을 동시에 제거하고자 컬럼 충전 방법에 따른 질소 및 인의 제거효율을 검토하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 실험 재료

암모니아성 질소를 제거하기 위해 사용한 제올라이트는 0.5N NaCl 용액으로 전처리된 천연 제올라이트를 사용하였다. 천연 제올라이트의 특성 및 NaCl에 의한 전처리 전·후 성분분석 결과는 Table 1 및 2에 나타내었다.¹⁰⁾ 입자의 크기는 10×14 mesh 로서 평균 입경이 1.6 mm에 해당한다. 본 실험에서 사용한 합성폐수는 NH₄Cl 및 KH₂PO₄를 이용하여 질소 및 인의 농도가 각각 50 mg/L 및 10 mg/L의 혼합액을 만들어 사용하였다.

인을 제거하기 위해 사용한 산화철은 철가공산업에서 부산물로 발생한 철을 수거하여 Fig. 1과 같은 처리공정으로 산화철로 만들어 사용하였다. 입자의 크기는 1.2~2.0 mm의 입자를 이용하였으며, 철 부스러기 표면에 묻어있는 절삭유를 제거하기 위하여 물로 세척한 후 550°C 전기로에서 30분간 가열 후 물로 재세척하여 자연 건조시켰다. 절삭유를 제거한 후, 철 10 g을 기준으로 하여 HCl (35%)을 이

Table 1. Physical and chemical properties of natural zeolite

Properties	Ranges
True density	1.72 g/cm ³
pH	7.21 in 5% solution at 20°C
Particle size	20-30 mesh
Water adsorption	8.21% at R.H 50%
Purity	55~60% from XRD analysis

Table 2. Chemical compositions of raw and pretreated natural zeolite

Component	Raw zeolite (w/w %)	Pretreated zeolite (w/w %)
SiO ₂	63.70	62.91
Al ₂ O ₃	11.12	13.92
Fe ₂ O ₃	1.17	0.88
CaO	3.02	0.95
MgO	1.75	0.68
Na ₂ O	0.30	4.20
K ₂ O	2.94	3.05
H ₂ O	16.00	14.78
Total	100	100

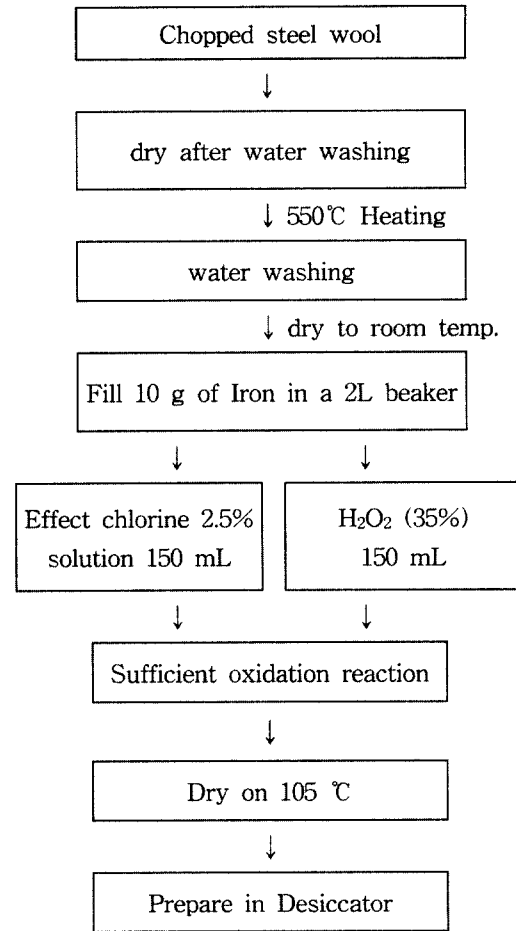


Fig. 1. Procedure for iron oxide preparation.

용하여 유효염소량 2.5%로 맞춘 용액 150 mL를 넣고 H₂O₂ (30%) 150 mL를 이용하여 수회 나누어 주입하여 충분히 산화 시킨 후 수분을 1차 자연 건조하였다. 다음 103°C로 공기건조기에서 2차 건조 후 데시케이터에 넣어 보관하여 사용하였다.

2.2. 실험 장치

실험은 회분식 및 연속식으로 나누어 행하였다. 천연 제올라이트에 의한 질소제거 실험을 위한 회분식 실험에서는 합성폐수 100 mL 씩을 250 mL 삼각플라스크 3개에 넣고 제올라이트를 각각 8, 12, 16 g 씩 주입하여 25°C 항온수조에서 76 rpm의 속도로 흔들며 주며 실험을 수행하였다. 이때 일정시간 간격으로 시료를 채취하여 0.45 μm membrane 여과지로 여과한 후 NH₄⁺-N의 농도를 측정하였다. PO₄³⁻-P를 제거하기 위한 실험에서는 철 가공공장에서 얻은 철을 실험실에서 산화하여 사용하였으며, 질소제거와 같은 방법으로 폐수시료 100 mL당 산화철의 양을 각각 8, 12, 16 g으로 하고 NH₄⁺-N 제거실험과 동일한 조건에서 수행하였다. 또한 제올라이트와 산화철을 각각 8 g 씩 혼합한 후 폐수시료 100 mL에 대하여 반응시키고 일정시간 간격으로 시료를 채취하여 질소 및 인의 농도 변화를 관찰하였다.

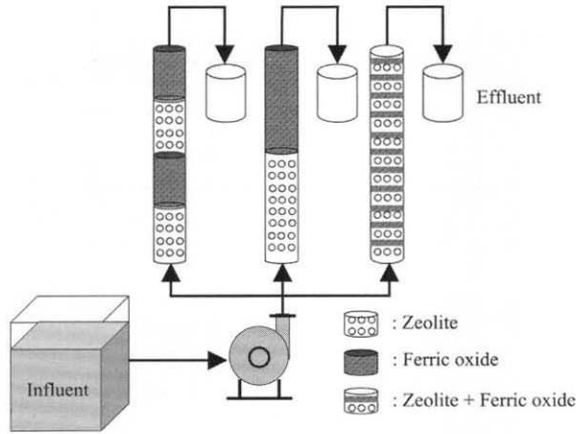


Fig. 2. Schematic diagram of continuous column.

연속식 컬럼 흡착 실험에서는 회분식 실험에서 얻어진 적정 반응시간인 1시간으로 운영하였다. 실험은 두가지로 나누어 행하였다. 첫 번째 실험은 컬럼에 충전 방법을 다르게 하여 관찰하였다(Fig. 2). 분말형태의 시약용 산화철과 제올라이트를 각각 25 및 15 g 씩을 완전하게 혼합하여 충전한 경우와 각각을 2단 및 4단으로 분리 충전하여 질소의 농도변화를 관찰하였다. 컬럼의 체류시간은 1시간으로 하였으며, 유입수의 암모니아성 질소는 28 mg/L이었다. 이때 pH는 7로 조정되었다. 두 번째 실험에서는 pH 영향을 알아보기 위한 실험으로 4단분리 반응조 4조를 이용하여 pH 3, 5, 7 및 9로 변화시켜 실험을 수행하였다. 연속컬럼 실험에서 이용된 산화철은 분말형태의 시약용 산화철을 이용하였다. 이때 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 및 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 의 농도는 각각 28 및 22 mg/L의 폐수를 이용하였다. $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 및 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 의 분석은 titrimetric method와 ascorbic acid method로 분석하였다.¹¹⁾ 연속실험 이후 철 가공공장에서 얻어진 산화철과 시약용 산화철의 인 제거효율을 비교 검토하기 위해 철 40 g 씩을 일정 용기에 넣고 pH 7의 같은 조건에서 인 제거효율을 비교하여 철 가공공장의 산화철 이용 가능성을 검토하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 반응시간 및 주입량의 영향(회분식 흡착실험)

제올라이트와 산화철의 적정 반응시간을 알기 위해 주입량은 폐수 100 mL당 8 g씩을 주입하여 반응시간을 6시간 까지 증가시켜 질소 및 인의 농도 변화를 관찰하였다. 암모니아 및 인의 농도변화는 Fig. 3과 같다. 제올라이트에 의한 암모니아성 질소의 농도는 반응시 15분만에 급격히 감소되어 70%의 제거효율을 나타내었으며 반응 30분에는 7.2 mg/L로 급격히 감소되어 약 85%의 높은 제거율이 관찰되었다. 30분 이후의 암모니아성 질소의 농도변화는 거의 나타나지 않음을 보이고 있다. 따라서 제올라이트에 의한 암모니아성 질소의 제거는 30분 이내에 이루어짐을 알 수 있다. 반응 평형 후 암모니아성 질소의 교환량은 5.81 mg $\text{NH}_4^+\text{-N/g}$ zeolite를 나타내었다. 이는 Chung 등(2000)

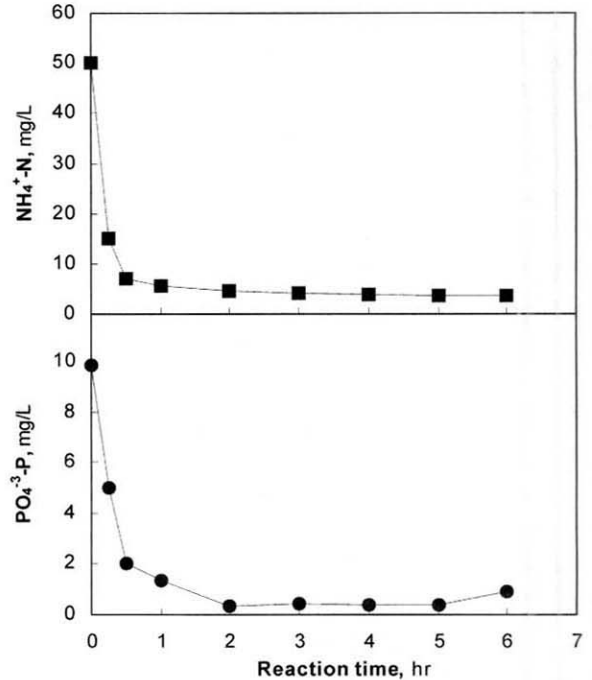


Fig. 3. Relationship between $\text{NH}_4^+\text{-N}$ and $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ concentration and reaction time in batch reactor(Dosage of zeolite and iron is 8 g).

이 분말형태의 제올라이트를 이용하여 얻은 8.6 mg $\text{NH}_4^+\text{-N/g}$ zeolite 보다 다소 낮은 값이다.¹²⁾ 하지만 입자상 제올라이트를 이용해서 얻은 5.5~8.5 mg $\text{NH}_4^+\text{-N/g}$ zeolite의 값과 유사한 값을 나타내었다.¹³⁾ 산화철에 의한 인의 제거는 반응 15분 후 인의 농도는 50%가 제거되었으며, 반응 30분 후에는 80%가 제거되었다. 또한 반응 2시간 후에는 0.3~0.4 mg/L로 약 96%가 제거되었다. 2시간 이후의 인의 농도변화는 크지 않음이 관찰되었다. Ratana-tamskul 등¹⁴⁾은 제올라이트-철을 이용하여 인이 70-92% 제거됨을 관찰하였다. 본 연구에서는 철이 산화된 상태이기 때문에 인과의 결합력이 강해 높은 제거효율을 얻었던 것으로 판단된다.

주입량의 영향을 알아보기 위한 실험에서는 약 10분 간격으로 시료를 채취하여 2시간 까지 질소 및 인의 농도변화를 관찰하였다. 제올라이트 및 산화철의 주입량을 각각 폐수 100 mL당 각각 8, 12, 16 g씩 주입량을 다르게 하여 암모니아성 질소 및 인의 농도변화를 관찰하였다. Fig. 4(top)와 같이 1시간 이내에 상당 부분의 질소 및 인의 제거가 이루어졌다. 1시간 이후에 질소 및 인의 농도변화는 크지 않음이 관찰되었다. 이는 1시간 이내에 반응의 평형에 도달하는 것으로 사료된다. 제올라이트의 주입량이 증가함에 따라 암모니아성 질소의 제거는 더욱 빠른 속도로 진행됨이 관찰되었다. 이는 폐수내 암모니아성 질소는 제올라이트의 표면적이 증가함으로써 반응이 빨라진 것으로 판단된다. 제올라이트가 8 g으로 주입된 경우 반응 1시간 후 암모니아성 질소가 초기 50 mg/L에서 22 mg/L로 감소하여 약 60%의 제거효율이 관찰되었다. 반면, 12 g을 주입한 경

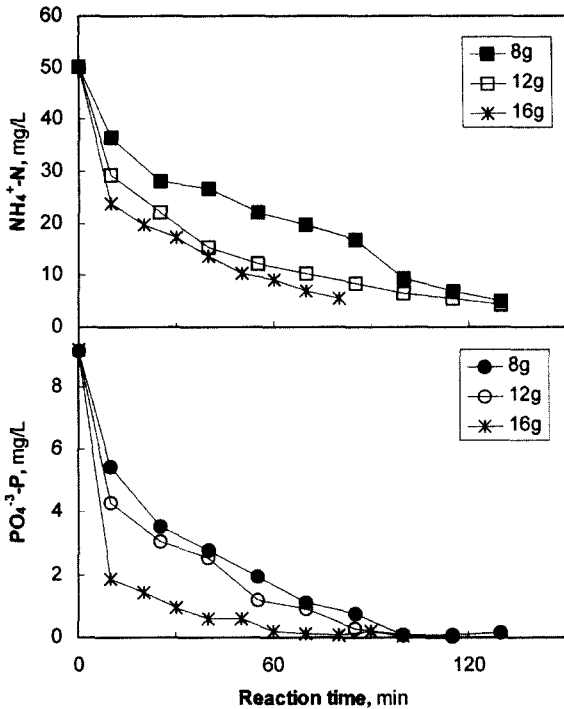


Fig. 4. Variation of $\text{NH}_4^+\text{-N}$ and $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ concentration as a function of time varying dosage of zeolite and iron oxide.

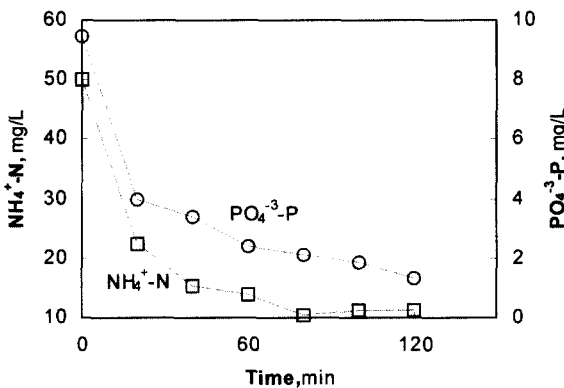


Fig. 5. Variation of $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ & $\text{NH}_4^+\text{-N}$ concentration as a function of time.

우는 1시간 후 12 mg/L로 감소하여 76%의 제거효율을 나타내었다. 또한 16 g이 주입된 경우는 같은 반응시간 후 9 mg/L로 감소하여 약 82%가 제거됨을 알 수 있다. 따라서 천연 zeolite는 반응시간 1시간 이내 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 의 효과적인 처리가 가능함을 알 수 있었다.

산화철에 의한 인의 제거는 Fig. 4(bottom)와 같이 8 g이 주입된 경우 초기농도 9.3 mg/L에서 1시간 후 2 mg/L로 약 80%의 제거효율을 보였다. 12 및 16 g이 주입된 경우는 각각 1.5 및 0.2 mg/L로 감소되어 제거효율이 각각 85 및 95%의 높은 제거효율이 관찰되었다. Fig. 5는 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 을 제거하기 위한 제올라이트와 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 를 제거하기 위한 산화철을 각각 8 g씩 혼합한 후 회분식 형태로 질소 및 인을 동시에 한 반응조에서 제거하기 위함이다. 20분만에 질

소 및 인이 각각 55 및 58%의 제거효율을 나타냈으며 반응 1시간에는 암모니아성 질소 및 인의 농도는 각각 14 및 2.1 mg/L로 72 및 78%의 제거효율을 나타내었다. 이는 제올라이트 및 산화철을 각각 분리하여 처리한 경우와 큰 차이가 없음을 알 수 있었다. 따라서 철 가공공장에서 얻어진 산화철은 인 제거에 충분히 사용가능한 것으로 판단되며, 질소 및 인의 동시처리를 위하여 제올라이트와 산화철을 혼합하였을 경우에도 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 및 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 를 동시에 제거할 수 있음을 알 수 있다.

3.2. 산화철 및 제올라이트의 혼합 및 분리구조에 따른 영향(컬럼 흡착 실험)

Fig. 6(top)은 운영시간에 따른 유출수의 암모니아성 질소의 농도 및 제거효율을 나타내고 있다. 연속식 컬럼 운영은 약 230시간 동안 운영되었다. 2단 및 4단으로 충전된 컬럼은 운영 32시간까지 유출수의 농도가 약 3 mg/L로 변화가 없었으며, 제거효율은 약 88%가 제거되었다. 32시간 이후부터 유출수의 암모니아성 질소의 농도가 점진적으로 증가하였으며, 약 180시간 이후에는 약 18 mg/L로 유출되어, 약 35%의 제거효율이 관찰되었다. 2단으로 충전한 경우와 4단으로 충전한 경우 4단으로 나누어 충전한 경우가 2단으로 충전한 경우보다 운영시간에 따라 제거효율이 다소 높게 나타났다. 반면, 제올라이트와 산화철을 혼합하여 충전한 경우는 컬럼 운영 15시간 이후부터 계속적으로 증가함이 관찰되었다. 질소 제거효율은 2단 및 4단으로 분리 충전한 경우에 비해 질소 제거 효율이 낮음을 알 수 있다. 제올라이트와 산화철을 혼합하여 충전한 경우는 입자가 상

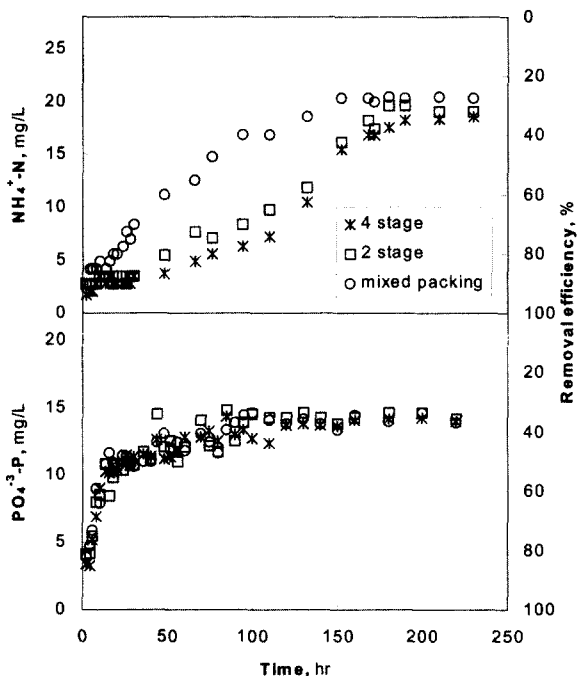


Fig. 6. Variation of concentration and removal efficiency of $\text{NH}_4^+\text{-N}$ & $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ in mixed and separate packing with zeolite and iron oxide.

대적으로 큰 zeolite 표면을 분말형태의 산화철이 둘러싸므로 폐수 중에 존재하는 암모니아성 질소의 이온들과 zeolite 입자간의 접촉을 방해했기 때문인 것으로 생각된다. 2단 및 4단으로 분리 충전한 경우, 유출수의 농도변화는 운영시간이 90시간 일 때에도 약 80%의 제거효율을 나타내었지만, 혼합 충전한 경우는 40%의 낮은 제거효율이 관찰되었다. 따라서 본 연구에서 사용한 제올라이트와 산화철량을 효과적으로 이용하기 위해서는 90시간까지 운영하는 것이 바람직하며, 효율적인 처리를 위해서는 산화철과 제올라이트를 분리하여 충전하는 것이 바람직함을 알 수 있다. 또한 인의 농도변화는 Fig. 6(bottom)과 같다. 유출수내의 인의 농도는 반응시간이 20시간 일 때까지 지속적인 증가추세를 보이다가 약 20시간 이후 부터는 농도의 변화가 크지 않고 12 mg/L로 유출되어 인 제거효율이 약 30%로 일정하게 유지됨이 관찰되었다. 하지만, 질소 처리와는 다르게 인의 농도변화는 2단, 4단 및 혼합 충전에 따른 영향은 크지 않음이 관찰되었다. 이는 산화철형태가 미세한 분말형태이므로 폐수 중에 존재한 phosphate 이온과 접촉면적에 커다란 차이가 없었기 때문인 것으로 판단된다.

3.3. pH의 영향(컬럼 흡착 실험)

산화철과 제올라이트를 이용한 컬럼 실험에서 pH가 미치는 영향을 관찰하였다. 충전 방법을 변화한 실험에서 2단 및 4단 분리 충전한 경우 큰 차이가 관찰되지 않았기 때문에 본 실험에서는 2단으로 산화철과 zeolite를 각각 25 및 15 g 으로 분리 충전하고 pH를 3, 5, 7, 9로 조정하여 실시하였다. 운영 기간 중 측정된 질소 및 인의 농도는 Fig. 7에 나타내었다. 암모니아성 질소 제거는 컬럼 운영 약 70시간까지 2 mg/L로 유출되어 90%이상의 좋은 제거효율을

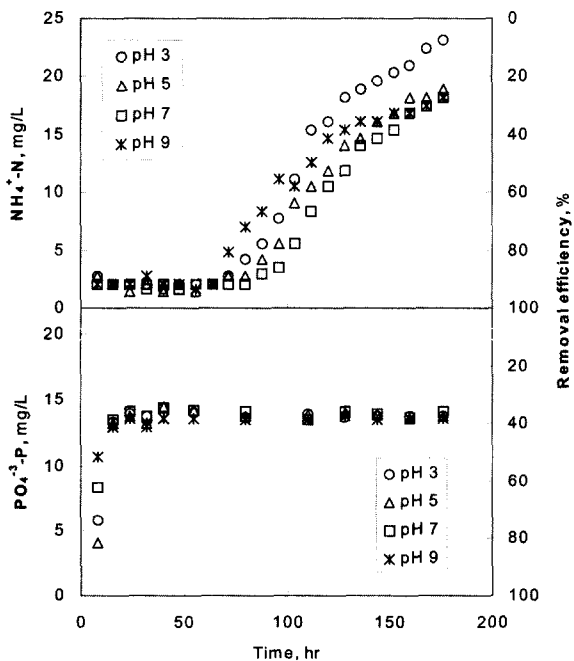


Fig. 7. Variation of concentration and removal efficiency of $\text{NH}_4^+\text{-N}$ & $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ varying pH.

보이고 있다. 반면 70시간 이후부터는 질소농도가 점차 증가 하였으며 이때 pH에 대한 영향도 나타나기 시작하였다.

pH가 7인 경우 컬럼 운영 100시간까지 높은 제거효율(90%)을 나타내었다. 70시간 이후 100시간 사이에는 pH 영향이 매우 크게 관찰 되었으며, 제거효율은 pH 7>5>3>9의 순서로 나타났다. 운영 100시간 이후에는 pH 변화에 따른 질소제거효율이 일괄적이지 못하고 pH 5, 7, 9는 처리효율이 유사하였다. pH 3인 조건에서는 처리효율이 급격히 감소되는 현상이 나타났다. 인의 처리에 있어 pH에 대한 실험 결과는 Fig. 7(bottom)과 같다. 인의 경우는 pH의 영향이 크지 않은 것으로 나타났으며 이는 철염이 인과 결합 시 적정 pH가 넓은 범위를 가지기 때문인 것으로 판단된다. 15시간 이후 인의 농도는 약 14 mg/L로 제거효율은 약 36%로 유지됨이 관찰되었다. 제올라이트에 의한 질소제거는 산화철에 의한 인 제거시 보다 pH에 대한 영향이 큼을 알 수 있다.

3.4. 산화철의 비교실험

인 제거실험 결과는 회분식과 연속식 실험에서 큰 차이를 나타내고 있다. 회분식 조건에서 이용된 산화철은 앞서 설명한 바와 같이 철 가공공장에서 발생하는 철을 수거하여 실험실에서 산화시켜 이용하였다. 반면 연속식 실험에서 이용된 산화철은 분말형태의 시약용 산화철이 이용되었다. 산화철의 인 제거 효율을 비교하기 위해 회분식 비교 실험을 행하였다.

500 mL 비이커에 20 g 썩의 산화철을 각각 넣고 15시간 동안 반응시킨 후 인의 농도 관찰하였다. 초기 16 mg/L의 인은 15시간 반응 후 시약용 산화철의 경우 4.4 mg/L로 73%의 제거효율을 나타내었다. 반면, 철 가공공장에서 얻어진 철을 산화시켜 제조된 산화철의 경우는 0.2 mg/L이하로 99%가 제거됨이 관찰되었다. 따라서 철 가공공장에서 발생하는 철을 산화하여 이용하는 것이 인 제거측면에 바람직할 것으로 사료된다.

4. 결 론

Zeolite와 산화철을 이용하여 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ and $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 의 함유 폐수처리를 처리시 얻은 결론은 다음과 같다.

1. Zeolite와 산화철을 무게비 1:1로 혼합하여 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 와 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 를 동시에 함유한 폐수를 회분식으로 1시간 처리 하였을 때 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ and $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 의 제거효율은 각각 75% 및 80%로 동시처리가 가능함이 관찰되었다.
2. 연속컬럼 실험에서 Zeolite와 산화철을 같은 부피로 혼합 및 분리 충전하여 질소 및 인을 처리한 결과 질소 제거는 분리 충전한 경우가 높은 제거효율을 나타내었으나 인 제거는 모두 같은 제거율이 관찰되었다.
3. Zeolite와 산화철을 같은 부피로 2단 분리 충전한 컬럼에서 pH가 3-9의 경우 60시간까지 제거율은 같았으나, 이후 반응시간 에서는 pH 7이 가장 높은 제거효율을 나타내었다. 인의 제거는 10시간까지 pH에 의한 영향을

보였으며 10시간 이후에는 영향이 없는 것으로 관찰되었다.

4. 인 제거시 철가공 공장에서 부산물로 얻어진 산화철의 이용은 시약용 산화철의 이용보다 폐기물 재활용 측면에서 보다 효과적일 것으로 사료된다.

참고문헌

1. US Environmental Protection Agency, *Manual nitrogen control*, EPA/625/R-93/010. Office of water, Washington, D.C. (1995).
2. Vaughan, D. E. W., Synthesis and manufacture of zeolites, *Chem. Eng. Prog.*, **84**(2), pp. 25-31 (1988).
3. Liberti, L., Boari, G. and Passino, R., Phosphates and Ammonia Recovery from Secondary Effluents by Selective Ion Exchange with Production of a Slow-Release Fertilizer, *Water Res.*, **13**(1), pp. 65-73 (1978).
4. Nguyen, M. L., and Tanner, C. C., Ammonia removal from wastewater using natural New Zealand zeolite, *N Z L Agric Res*, **41**, pp. 427-436 (1998).
5. Jorgensen, T. C., and Weatherley, L. R., Ammonia removal from wastewater by ion exchange in the presence of organic contaminants, *Water Res.*, **37**(8), pp. 1723-1728 (2003).
6. Milan, Z., Sanchez, E., Weiland, P., De las Pozas, C., Borja, R., Mayari, R. and Roviroso, N., Ammonia removal from anaerobically treated piggery manure by ion exchange in columns packed with homoionic zeolite, *The Chemical Engineering Journal*, **66**(1), pp. 65-71 (1997).
7. Torracca, E., Galli, P., Pansini, M. and Colella, C., Cation exchange reactions of a sedimentary chabazite, *Microporous and Mesoporous Materials*, **20**(1-3), pp. 119-127 (1998).
8. Kesraoui-Ouki, S. and Kavannah, M., Performance of natural zeolites for the treatment of mixed metal-contaminated effluents, *Waste Management & Research*, **15**(4), pp. 383-394 (1997).
9. Wakatsuki, T., Esumi, H. and Omura S., High performance and N,P-removable On-site domestic wastewater treatment system by multi-soil layering method, *Water Sci. Tech.*, **27**(1), pp. 107-113 (1993).
10. 홍지숙, 천연 zeolite를 이용한 생물학적 처리수의 암모니아성 질소제거, *충남대학교 석사학위논문* (1994).
11. APHA, AWWA and WEF., *Standard methods for the Examination of Water and Wastewater*, 19th Ed., Washington DC, USA. (1995).
12. Chung, Y. C., Son, D. H. and Ahn, D. H., Nitrogen and organics removal from industrial wastewater using natural zeolite media, *Wat. Sci. and Technol.*, **42**(5-6), pp. 127-134 (2000).
13. 정태학, 김희준, 송창수, 천연제올라이트의 암모늄이온 교환에 미치는 입자크기 및 온도영향에 관한 연구, *대한상하수도학회지*, **12**(3), pp. 75-80 (1998).
14. Ratanatamskul, C., Chemchaisri, C. and Yamamoto, K., The use of a zeolite-iron column for residual ammonia and phosphorus removal in the effluent from a membrane process as an on-site small-scale domestic wastewater treatment, *Water Sci. Tech.*, **31**(9), pp. 145-152 (1995).