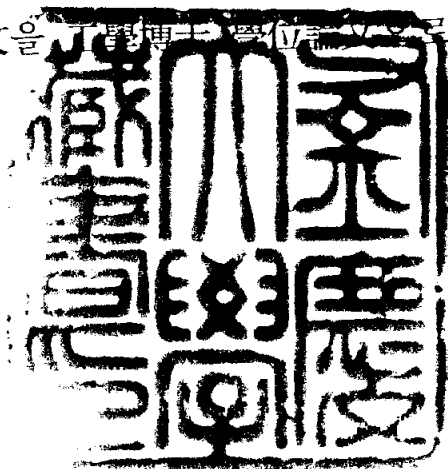


工学博士 學位論文

용융슬래그를 이용한 제올라이트 합성 및 NaA형
제올라이트를 이용한 해수중의 N, P 제거

指導教授 任 竣 燦

이 論文을 工学博士 學位論文으로 提出함



2003年 2月

釜慶大學校 大學院

化學工學科

鄭 珍 泳

鄭珍泳의 工學博士 學位論文을 認准함

2002年 12月 日

主	審	工學博士	李濟根
副	審	工學博士	禹熙哲
委	員	工學博士	徐根學
委	員	工學博士	申龍燮
委	員	工學博士	任竣熾



목차

목차	i
List of tables	iv
List of figures	v
Abstract	ix
1. 서론	1
2. 이론	8
2-1. 제올라이트	8
2-1-1. 제올라이트	8
2-1-2. 제올라이트의 구조 , 양이온 교환능 및 흡착 성질	9
2-2. 제올라이트 합성	23
2-2-1. 제올라이트의 분류	23
2-2-2. 제올라이트의 합성에 영향을 주는 인자.	24
2-3. 흡착평형 및 이온교환	28
2-3-1. 흡착평형 모델	28
3. 실험	32
3-1. 용융슬래그를 이용한 제올라이트 합성	32

3-1-1. 합성 재료	32
3-1-2. 제올라이트 결정의 합성	32
3-1-3. Al과 Si의 이용률 측정 실험	34
3-2. 제올라이트 4A를 이용한 해수중 N, P 제거	36
3-2-1. NH_4^+ 이온 및 양이온 제거평형	36
3-2-2. 인산인(PO_4^{3-} -P)흡착 평형	37
3-2-3. N, P 제거 반응속도 실험	37
3-2-4. N, P의 분석 방법	41
4. 결과 및 고찰	45
4-1. 용융슬래그를 이용한 제올라이트 합성	45
4-1-1. 용융슬래그의 물성	45
4-1-2. 용융슬래그를 이용한 제올라이트 합성	49
4-1-3. 용융슬래그중 Al과 Si의 이용률	54
4-1-4. 용융슬래그를 이용한 합성 제올라이트의 이온교환 능력	56
4-2. 제올라이트 4A를 이용한 해수중 N 제거	58
4-2-1. 담수에서 암모니아성 질소의 제거	58
4-2-2. 암모니아성 질소의 제거	61
4-3 해수 중의 양이온의 거동	67
4-3-1. 제올라이트에 의한 K^+ 의 거동	67
4-3-2. 제올라이트에 의한 Ca^{2+} 의 거동	74
4-3-3. 제올라이트에 의한 Mg^{2+} 의 거동	80
4-3-4. 양이온 교환 당량	86

4-4. 시간 변화에 따른 양이온의 거동	92
4-4-1. 양이온 교환 속도	92
4-4-2. 시간에 따른 양이온의 당량변화	101
4-5. 제올라이트 4A를 이용한 해수 중 P 제거	103
4-5-1. 온도 변화에 따른 인산인($\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$)의 제거	103
4-5-2. 초기농도 변화에 따른 인산인의 제거	106
4-5-3. 해수 중 P 제거 속도 실험	109
5. 결론	111
Nomenclature	113
참고문헌	114

List of tables

Table 1. Chemical compositions of waste molten slag	48
Table 2. Coefficients of Freundlich adsorption isotherms for NH_4^+ ion vs. zeolite	66
Table 3. Coefficients of Freundlich adsorption isotherms for K^+ ion vs. zeolite	73
Table 4. Coefficients of Freundlich adsorption isotherms for Ca^{2+} ion vs. zeolite	79
Table 5. Coefficients of Freundlich adsorption isotherms for Mg^{2+} ion vs. zeolite	85
Table 6. Ion exchange of zeolite with ammonium ion in sea water	91
Table 7. Coefficients of Freundlich adsorption isotherms for PO_4^{3-} -P ion vs. zeolite	108

List of figures

Fig. 1. The framework structure of zeolite unit.	11
Fig. 2. The framework structure of zeolite.	12
Fig. 3. ^{29}Si and ^{27}Al MAS-NMR spectrogram of zeolite Y.	14
Fig. 4. Crystal structure of modnite.	16
Fig. 5. Classification of some zeolite.	18
Fig. 6 Types of ion exchange isotherms for the adsorption.	20
Fig. 7. Schematic diagram of the zeolite synthesis.	35
Fig. 8. Schematic diagram of batch reactor.	40
Fig. 9. XRD analysis of molten slag.	47
Fig. 10. XRD analysis of products from zeolite synthesis experiment.	
(a) $\text{Al/Si}=0.3[\text{mol/mol}] + 1.0 \text{ mol NaOH}$,	
(b) $\text{Al/Si}=0.5[\text{mol/mol}] + 1.0 \text{ mol NaOH}$	51
Fig. 11. XRD analysis of products from zeolite synthesis experiment.	
($\text{Al/Si}=1.0[\text{mol/mol}] + 1.0 \text{ mol NaOH}$)	52
Fig. 12. XRD analysis of products from zeolite synthesis experiment.	
($\text{Al/Si}=1.5[\text{mol/mol}] + 1.0 \text{ mol NaOH}$)	53
Fig. 13. Concentration change of Al and Si in the liquid phase of slag with reaction time.(Slag + 1.0 NaOH)	55
Fig. 14. Equilibrium relation of $\text{NH}_4^+\text{-N}$ ion exchange by synthetic zeolite(initial concentration of $\text{NH}_4^+\text{-N}$; 8mmol, 20°C)	57

Fig. 15. Freundlich isotherm for NH_4^+ -N ion exchange on zeolite at various concentration of NH_4^+ -N (water , temperature 20°C)	60
Fig. 16. Freundlich isotherm for NH_4^+ -N ion exchange on zeolite at various temperature (seawater , initial NH_4^+ ion concentration ; (a) 8 (b) 5 (c) 3 mmol NH_4^+ -N/ ℓ)	63
Fig. 17. Freundlich isotherm for NH_4^+ ion exchange on zeolite at various concentration. (seawater, initial temperature ; (a) 10°C (b) 20°C (c) 30°C)	65
Fig. 18. Freundlich isotherm for K^+ ion exchange on zeolite at various temperature. (seawater , initial NH_4^+ ion concentration ; (a) 8 (b) 5 (c) 3 mmol NH_4^+ -N/ ℓ)	70
Fig. 19. Freundlich isotherm for K^+ ion exchange on zeolite at various concentration of NH_4^+ ion (seawater, initial temperature ; (a) 10°C (b) 20°C (c) 30°C)	72
Fig. 20. Freundlich isotherm for Ca^{2+} ion exchange on zeolite at various temperature (seawater , initial NH_4^+ ion concentration ; (a) 8 (b) 5 (c) 3 mmol NH_4^+ -N/ ℓ)	76
Fig. 21. Freundlich isotherm for Ca^{2+} ion exchange on zeolite at various concentration of NH_4^+ ion (seawater, initial temperature ; (a) 10°C (b) 20°C (c) 30°C)	78
Fig. 22. Freundlich isotherm for Mg^{2+} ion exchange on zeolite at various temperature (seawater , initial NH_4^+ ion concentration ; (a) 8 (b) 5 (c) 3 mmol NH_4^+ -N/ ℓ)	82

Fig. 23. Freundlich isotherm for Mg^{2+} ion exchange on zeolite at various concentration of NH_4^+ ion (seawater, initial temperature ; (a) 10°C (b) 20°C (c) 30°C)	84
Fig. 24. Ion exchange characteristics of zeolite with ammonium ion in sea water. (10°C, NH_4^+-N ; a) 12, b) 8, c) 5 mmol/ℓ)	88
Fig. 25. Ion exchange characteristics of zeolite with ammonium ion in sea water. (20°C, NH_4^+-N ; a) 12, b) 8, c) 5 mmol/ℓ)	89
Fig. 26. Ion exchange characteristics of zeolite with ammonium ion in sea water. (30°C, NH_4^+-N ; a) 12, b) 8, c) 5 mmol/ℓ)	90
Fig. 27. NH_4^+-N ion removal efficiency according to reaction time at various temperature. (initial concentration of NH_4^+-N ; 8mmol/ℓ)	96
Fig. 28. K^+ ion removal efficiency according to reaction time at various temperature. (initial concentration of NH_4^+-N ; 8mmol/ℓ)	97
Fig. 29. Ca^{2+} ion removal efficiency according to reaction time at various temperature. (initial concentration of NH_4^+ ; 8mmol/ℓ)	98
Fig. 30. Mg^{2+} ion removal efficiency according to reaction time at various temperature. (initial concentration of NH_4^+ ; 8mmol/ℓ)	99
Fig. 31. Total cation removal efficiency according to reaction time at various temperature. (initial concentration of NH_4^+ ; 8mmol/ℓ)	100
Fig. 33. Cation exchanged efficiency according to reaction time.	102
Fig. 33. Freundlich isotherm for $PO_4^{3-}-P$ ion adsorption on zeolite at various adsorption temperature. (a) 8, (b) 5, (c) 3 mg $PO_4^{3-}-P$ /ℓ	105
Fig. 34. Freundlich isotherm for $PO_4^{3-}-P$ ion adsorption on zeolite at various	

initial concentration. (a) 10°C (b) 20°C (c) 30°C	107
Fig. 35. Removal efficiency of $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ according to reaction time.	110

Synthesis of zeolite from molten slag and removal of
N and P in sea water by Na-A type zeolite

Jin-Young Jung

Department of Chemical Engineering, Graduate School,
Pukyong National University

Abstract

Zeolite was fabricated by the molten slag from the high temperature incineration of the municipal waste. After verifying that zeolite can be manufactured with the melting slags, this study examined, as the one way of using zeolite, the effect about the removal of ammonia nitrogen and phosphorus that cause the eutrophication occurred the adjoining seas. By hydrothermal reaction, the synthesized zeolite have been synthesized depending on the Al/Si ratio and reaction time. Na-A type zeolite was used as an adsorbent to remove $\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ ion in the artificial seawater.

Zeolite 4A was synthesised when the ratio of Al/Si is 1. In the case of synthesising zeolite with the slags, if adding in quantities of Al, it produces byproducts, such as, Sodium Aluminum Carbonate and Katoite, etc. As 2 hours goes by after synthesising zeolite, the reaction materials are produced. All the substantial reaction is completed after 4 hours or so. zeolite is more

required than in the fresh water, under the same conditions, in order to remove $\text{NH}_4\text{-N}$ in the sea water. It is because of the effect of positive ions, like K, Ca, Mg, etc., that exist in the sea water, and the exchanging ability of positive ions in zeolite is correspondent with the quantity of ion equivalent. The positive ions, including $\text{NH}_4\text{-N}$, in Freundlich type equation the value of $1/n$ value in the according to the rise in the temperature. The lower the thickness of $\text{NH}_4\text{-N}$ is in the early stage, the more the value of $1/n$ increases. In case of $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ indicated that the removal efficiency was relatively independent of temperature and $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ concentration. Freundlich parameter $1/n$ has the value under 2. So it shows that absorption is made with relatively ease. In case of the removal speed of $\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ with time, though the removal efficiency of $\text{NH}_4\text{-N}$ reached in the range of 0.5 -1 hr, $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ gets it after about 5 hours.

1. 서론

최근 수질오염을 비롯한 환경오염은 사회적으로 큰 관심이 되고 있으며, 특히 산업이 고도화되고 인구 집중 현상이 증가됨에 따라 필연적으로 생활하수 및 산업폐수의 발생량은 급격히 증가되고 있다. 이러한 오염물질은 대기, 수질, 토양 등 다양한 경로를 통하여 환경을 오염시키고 있으며 인간의 삶까지도 위협하고 있는 실정이다. 몇 년 전에 일어난 낙동강 폐놀 사건은 이러한 사실이 현실화되고 있음을 보여주고 있다. 따라서 오염물질의 효과적인 처리는 인간과 자연이 공존하기 위한 중요한 문제라 할 수 있다. 현재 많은 종류의 오염물질 중 특히, 폐-하수중의 질소와 인 등의 영양염류 등이 미처리된 상태에서 호수 및 하천 등의 상류원에 배출됨으로써 하천의 자정작용에 악영향을 미치고 있으며 부영양화에 의해 조류의 이상증식을 조장하는 원인이 되고 있다[1,2]. 이와 같은 질소와 인의 유입원은 생활폐수를 포함하여 농축산 폐수와 산업폐수를 들 수 있으며 특히 비료공업폐수, 식품폐수 및 각종 유기화학 폐수 등에는 많은 양의 질소와 인이 포함되어 있다. 이외에도 양식업의 발달과 더불어 수산동물의 가공으로부터 발생한 오염물로 인하여 연근해역의 오염은 갈수록 심화되고 있다. 현재 수산용수로 이용하기 위해서는 현행 법규상 암모니아성 질소($\text{NH}_4^+\text{-N}$)는 1ppm 이하가 되어야 하지만 연근해안의 오염으로 수산용수를 이용하는 양어장 등의 시설은 보다 깨끗한 수질을 찾아 낙도 등으로 이동해야 할 실정이다. 또한 질소, 인등의 영양염류의 유입으로 인하여 매년 수산업계에서는 적조에 의한 피해를 입고 있다. 적조에 의한 피해를 구체적으로 살펴보면, 우선 적조 현상이 일어나면 바다에 살고 있는 물고기나

조개류가 죽게 된다. 즉 많은 수의 식물성 플랑크톤은 물고기가 호흡하기 위해 물을 아가미로 통과시킬 때 아가미를 막아서 질식사킨다. 또 이들이 대량 번식했다가 죽으면 박테리아에 의해 분해가 되고, 이때 물 속에 녹아 있는 산소가 줄어들게 되어 물고기와 같이 호흡을 해야 되는 생물은 살 수 없게 된다. 최근에는 강한 독을 내뿜는 플랑크톤이 확산되어 공포의 대상이 되고 있는데, 이것은 어패류뿐만 아니라 사람들에게까지도 치명적인 영향을 미치는 것으로 알려졌다. 우리나라의 적조피해는 최근 몇 년 전부터 연속적으로 비슷한 시기에 *Cochlodinium polykrikoides*[3~5]에 의한 유해성 적조가 장기간에 걸쳐 대규모로 발생되어 남, 동해안의 양식어장에 많은 피해를 야기함에 따라 매년 여름철만 되면 그 피해가 가시적으로 나타난다. 이러한 암모니아성질소의 제거 법으로는 (1)Nitrification-dinitrification [6], (2) pH를 알칼리 상태로 조정하여 암모니아 가스를 탈기시키는 Air-stripping법[7], (3)이온교환법[8], (4)정수처리장에서 염소의 불연속적 주입을 통하여 암모니아성 질소를 제거하는 염소처리법, (5)생물학적 처리 방법으로 회전원판에 부착미생물을 이용한 RBC법, 호기-혐기공정의 SBR 법과 활성슬러지 변법 등[9]의 여러 가지 방법 등이 사용되고 있으나 각기 단점들을 갖고 있다. 즉, (1)의 방법은 잔류농도를 5ppm 이하로 제거하는데 어려움이 있으며 (2)의 방법은 잔류농도를 1ppm까지 가능하나 (5)의 방법과 마찬가지로 계절변화에 따른 수온저하에 의하여 제거 효율이 떨어진다. 방법 (4)는 질소농도의 증가에 따라 염소가스의 사용량이 증가하여 처리비용이 비싸며 황성탄 등에 의한 후처리가 뒤따라야 하고, 방법 (3)은 처리수중에 양이온이 존재하게 되면 암모니아 이온에 대한 선택적 이온교

환능이 떨어지는 것으로 알려져 있다[8].

한편 인의 제거방법에는 물리적, 화학적, 생물학적 방법이 있는데, 일반적으로 생물학적 처리방법이 더 경제적이며, 운전이 용이하고 처리장으로부터 제2의 오염물질 발생할 위험성이 적다는 등의 장점 때문에 관심의 대상이 되고 있다. 그러나 생물학적 처리는 부하변동에 대처하기 어렵고[10], 사후 슬러지를 처리하는 단계를 거쳐야 하는 등의 문제점이 뿐만 아니라 발생하는 슬러지의 처리에도 그 문제점을 보이고 있다[11, 12].

한편, 산업화와 도시화에 따른 또 다른 문제로써 도시폐기물 발생량이 급증하고 있는 추세이다. 도시폐기물은 양적인 증가뿐만 아니라 질적으로도 매우 복잡하여 이들의 적정 처리방법에 관심이 집중되고 있다. 현재까지 도시폐기물은 주로 매립에 의해 처분되었으나 넓은 부지를 필요로 하기 때문에 국토의 효율적 이용 면에서 한계가 있다. 뿐만 아니라 악취 및 침출수 등으로 도시폐기물의 적정 처리에 많은 어려움이 있다. 이에 대해 도시폐기물의 처리방법으로 소각 후 잔사만을 매립하는 방법이 검토되고 있다. 폐기물을 소각처리하고 그 잔재만을 매립 처분하는 경우 매립폐기물의 부피를 85~90% 줄일 수 있기 때문에 매립장의 사용년한을 높일 수 있고, 소각시 발생하는 폐열을 재활용할 수 있는 장점이 있다. 그러나 소각 폐기물 중에 존재하는 중금속은 소각과정에서 제거되지 않고 소각잔재(바닥재 및 비산재) 중에 남게 된다. 또한 비산재(fly ash) 및 노하부 배출재(bottom ash)내에는 미연소된 상태로 배출된 유해성 유기물(다이옥신, 퓨란류 등)성분이 함유되어 있어 이들 소각잔류물을 안정화나 무해화 처리 없이 단순 매립할 경우 강우에 의해 소각잔류물 내의 유해성분이 침출됨에 따라 토양이나 지하수 등에 2차 환경

오염을 일으키게 된다[13~15]. 이들 소각잔류물의 유해성분 안정화 방법에는 일반적으로 고형화법 및 약품처리에 의한 안정화법으로 크게 구분할 수 있으나, 이중 고형화법이 유해성분의 안정화 측면에서 유리하다고 보고되어 있다[16]. 여러 가지 고형화법 중 고온 용융 고형화법의 경우 소각잔류물 내에 함유되어 있는 소량의 유기 물질을 완전히 분해시킴과 동시에 중금속 성분 및 유해성 무기 물질은 용융시켜 유리화 할 수 있어 소각잔류물의 최종처분시 2차 환경오염 문제가 거의 발생하지 않는 효과적인 처리방법이라 판단됨에 따라 이에 대한 응용 연구가 많이 이루어지고 있다[17~19].

최근에는 암모니아성 질소 제거에 제올라이트가 경제성 및 효율 면에서 효과적인 것으로 보고되면서 이에 대한 연구가 많이 진행되고 있는 실정[20]이며 제올라이트에 의한 암모니아 제거 공정은 다른 공정에 비해 선택적 이온교환능이 크며 가격이 싸고 수온 변화에 의한 이온 교환능의 저하가 없어 Mercer등 이 70년도 초에 연구를 시작하여 Mobil 사에서는 중간 시험 공장(265,000 L/day) 규모의 실험을 행한 바 있다[21]. 또한, 제올라이트는 고농도뿐만 아니라 저 농도의 암모니아에 대하여도 안정적인 처리 효율을 보이는 것으로 알려져 있다. 그리고 공정 자체가 간단하여 기존의 정수 및 폐수 처리 시설에 적용하기 용이하며, 처리후 발생하는 물리, 화학, 생물학적 부작용이 거의 없는 것으로 알려져 있다[22].

인의 제거 경우 크게 물리화학적 방법과 생물학적 방법으로 나누어진다. 그중 물리화학적인 방법은 금속염에 의한 응집 침전법과 Lime($\text{Ca}(\text{OH})_2$)을 이용한다. 이 방법은 하폐수의 알칼리도를 소모하여 침전을 형성하므로 알칼리도가 낮은 경우에는 문제가 발생할 수 있으며, 고가의 처리비용과

다량의 슬러지 발생이 문제될 수 있다. 또 하나의 방법으로써 생물학적인 방법은 인을 함유한 폐수가 혐기성 상태를 통과하는 중에 슬러지내 인을 방출하고 호기성 상태를 통과하면서 인을 과다 섭취하도록 하는 luxury uptake를 이용하는 것이다. 수중의 인 농도는 최종적으로 인이 과잉 축적된 슬러지를 폐기하므로 감소한다. 이러한 질소와 인의 제거에 관한 연구는 주로 하폐수 및 정수 처리 공정의 적용에 목적을 두고 있다. 따라서 해수를 이용하고 있는 양식장과 그 외 많은 사업장에 적용하기에는 아직까지는 부족한 실정이다. 현재 해수 중에 존재하는 부영양화 물질로서 질소와 인에 관련된 연구는 영양 염류의 농도 변화에 관련된 생태학적인 분야와 분석법 등으로 접근되고 있어, 질소와 인 제거에 관련된 직접적인 연구는 미진한 상태이다.

한편, 도시 폐기물로부터 만들어진 소각 잔류물의 효과적인 처리 방안 중의 하나로 소각 잔류물(비산재)의 주요 구성 성분인 SiO_2 와 Al_2O_3 가 제올라이트의 기본 구조와 유사하다는 점에서 소각 잔류물(비산재)로부터 제올라이트 합성을 통하여 고부가가치 물질로의 전환이 가능하다. 이렇게 합성된 제올라이트는 흡착제, 흡수제, 촉매, 이온 교환체등 각종 공업 분야와 비료나 농약 보조제, 가축사료등 농업 분야 그리고 생활 하수의 처리, 악취 제거, 환경 분야등 여러 분야에서 다양한 용도로 사용이 가능하다는 점에서 최근 활발히 이루어지고 있다. 이런 합성 연구는 Mondragon[23]이 비교적 장기간의 기간 동안(8~40일) 열린계와 닫힌 계에서 온도와 용액 농도를 인자로 하여, 알칼리 활성화에 의한 제올라이트 형성을 연구한 것이 처음이다. 제올라이트의 합성 반응은 초기 반응물의 조성 알칼리도, 숙성 온도와 시간 및 혼합 강도, 결정화도와 시간 및 압력 등에 의해 크게 영향

을 받으며 이들 반응 조건들은 서로 밀접하게 관계되어 있는 것으로 알려져 있다[24]. 최근 연구에서는 동일한 비산재로부터 활성인자(온도, 활성제, 활성 용액의 농도)를 변화시킴으로써 다른 종류의 제올라이트를 합성할 수 있음을 증명하였다[25~31]. 한편, 제올라이트를 합성하기 위한 연구 중 비산회를 이용한 것으로는 Berk[32]등이 갈탄회와 응회암으로부터 제올라이트 A를 얻었고, Shigemotoe[33]등이 373K에서 NaOH와 석탄 비산회의 농도와 반응시간을 변화시켜 제올라이트 A와 P 그리고 Hydroxysodalite를 합성하였으며, Lin[25]등은 3.45 Mpa의 압력에서 비산회로부터 NaOH농도와 온도의 변화를 주어 180~210meq/100g 정도의 이온교환 능을 갖는 제올라이트 P, analcime, hydroxysodalite를 합성하였다. 또한 Shih[34]등은 비산회로부터 제올라이트 A와 faujasite를 합성하여 폐수 중의 Cs^+ , NH_4^+ 이온 등을 처리하였다. 최근에는 비산회 뿐만 아니라, 소각 잔류물을 용융시켜 안정화된 용융슬래그를 이용하여 제올라이트 합성도 시도되고 있다[35].

본 연구는 이미 알아본 인간생활에 따른 환경문제와 이러한 문제를 처리하기 위한 기술적 배경을 바탕으로 다음과 같은 연구를 수행하였다. 연구는 크게 용융슬래그를 이용한 제올라이트 합성과 제올라이트를 이용한 질소와 인의 흡착 능력, 그리고 해수 중에 공존하는 양이온의 영향으로 나누어 살펴보았다. 그 첫 번째로서 용융슬래그를 이용한 제올라이트 합성은 용융슬래그의 물성조사를 통하여 슬래그의 구조 및 안정성을 알아보았다. 그리고 Al/Si의 비율을 변화시켜 용융슬래그를 이용한 제올라이트 합성을 하였으며, 실제 용융슬래그중 합성에 이용되는 Al과 Si의 비율을 측정하였다. 두 번째로, 해수 중에 존재하는 부영양물질의 주성분인 질소와 인에 대해서는 제올라이트를 적용하여 제거하였다. 해수에 존재하는 질소와 인

의 제거는 최근 연근 해안에 발생하는 적조 제거에 제올라이트를 주성분으로 한 물질이 사용되고 있으며 적조 제거에 효과가 있다[36]는 사실과, 제올라이트의 경우 이온교환 능력과 일정 수준의 흡착 능력이 있다는 사실을 근거로 접근하였다. 구체적인 연구로 담수에서와 해수에서의 제올라이트의 암모니아성 질소 제거 능력을 비교하였다. 그리고 해수 중에 존재하는 암모니아의 농도에 따른 제거 능력과 온도에 따른 영향, 제올라이트의 이온교환 성능에 영향을 미칠 것으로 여겨지는 Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} 의 거동에 대해 살펴보았다. 또한 제올라이트와 반응하는 양이온에 대하여 시간에 따른 제거 비율을 살펴보았다. 그리고 인에 대해서는 초기 인 농도, 온도, 그리고 시간에 따른 제거 효과를 살펴보았다.

2. 이론

2-1. 제올라이트

2-1-1. 제올라이트

제올라이트는 “결정성 알루미늄 규산염”의 총칭이다. 제올라이트는 결정 구조와 세공 크기의 제한으로 인하여 분자 크기에 따라 선택적으로 흡착된다는 현상이 알려지면서, 흡착제와 촉매 분야에서 많이 연구되었다. 분자 크기에 따른 분리 효과를 강조하여 분자체(molecular sieve)라는 이름으로 불리기도 한다[37].

또한, 제올라이트는 양이온을 교환시키거나 실리카/알루미나의 구성비를 바꾸어 산성도를 조절할 수 있는 특성으로 인하여, 촉매로서 관심이 높아졌다. 크래킹외에도 산 촉매반응인 크실렌의 이성화, 톨루엔의 알킬화, 접촉 개질(catalytic reforming)등 다양한 반응에 제올라이트가 촉매로 연구되었으며, 현재 중요한 공업 촉매로서 여러 공정에 사용되고 있다[38].

제올라이트는 결정의 기본단위는 규소와 알루미늄 원자(T)가 네 개의 산소 원자와 배위하여 이론 TO_4 단위이다. 다양한 결정 구조는 이 단위들의 배열 방법에 따라 이루어진다. 제올라이트는 규소와 알루미늄으로 이루어지나, 이들을 다른 원소로 대체한 제올라이트 유사 물질도 합성되었다. 규소 대신 알루미늄과 인으로 이루어진 $AlPO_4$ 계열분자체, 알루미늄 대신 티타늄이 들어 있는 규소-티타늄 분자체 이외에도 붕소, 갈륨, 철, 및 망간 등이 골격을 이루고 있는 분자체들도 보고되었다[39]. 이들을 제올라이트 유사

물질(zeolite-like material)로 분류하기도 하나, 제올라이트의 특징인 가역 흡착-탈착, 분자체 효과를 보이며, 제올라이트와 같은 방법으로 이루어진 다공성 결정이라는 점에서 제올라이트의 정의를 확대하여 이들도 제올라이트라고 보는 편이 타당하리라 생각한다. 즉, 구성 원소보다 결합 방법에 기준을 두는 쪽으로 개념을 확대시키는 것이 바람직하나, 아직은 알루미늄과 규소로 이루어진 물질을 제올라이트로 제한하여 부르기도 한다. 금속 원소가 골격에 포함된 금속 제올라이트(metallozeolite)는 금속 고유의 성질과 제올라이트 골격이 상승 작용하여 독특한 촉매작용을 나타낼 가능성이 있어, 새로운 촉매 재료로 기대되고 있다.

제올라이트의 양이온 교환 능력을 이용하여 세제 첨가제나 흡착 분리제로도 많이 쓰이고 있다. 인산염의 부영양화(eutrophication)에 의한 수질오염을 막기 위하여 합성 제올라이트가 세제 첨가제로 사용되고 있다. 이와 함께 1)넓은 표면적과 열적 안정성 2)규칙적인 결정 구조로 인한 형상 선택성 3)산세기와 산량의 조절 가능성, 4)양이온 주위에 형성되는 강한 정전기장으로 인한 반응성 증대 효과 등에 있어, 고체산 촉매로서 제올라이트의 응용 분야는 더 넓어질 전망이다. 금속이 포함된 제올라이트의 합성, 금속의 분산 담지 기술, 표면 성질을 조절하는 처리 방법 및 반응물과 생산물의 세공내 확산 제어 분야들에서 발전이 거듭되고 있어, 효과적인 촉매로서 제올라이트의 가능성은 매우 높다.

2-1-2. 제올라이트의 구조, 양이온 교환능 및 흡착 성질

제올라이트를 이루는 기본단위는 규소 원자나 알루미늄 원자가 주위에 있

는 네 개의 산소 원자가 이루는 정사면체(TO_4)이다. 이들이 꼭지점을 공유하여 Fig. 1에 보인 2차 결합 단위(secondary building unit ; SBU)를 이룬다. 꼭지점은 규소 원자나 알루미늄 원자를 나타내며, 각 선은 산소 원자로 이어진 결합을 나타낸다. Fig. 1은 제올라이트 구조에서 자주 나타내는 다면체들이다. 이들이 3차원적으로 결합되면서 제올라이트 결정을 형성한다. Fig. 1에 보인 구조는 소달라이트 단위(sodalite unit)라고 부르는 것으로 정팔면체의 각 꼭지점을 잘라 내면 얻어지는 모형이어서 꼭지점이 잘린 정팔면체(truncated octahedral)라고 부른다. 결합 단위인 꼭지점이 잘린 정면체가 사각형 면끼리 결합되어 겹사각형 고리(double 4-ring)를 만들면서 6방향으로 이어져 이루어진 제올라이트를 제올라이트 A라고 한다(Fig. 2). 제올라이트X나 Y는 꼭지점이 잘린 정팔면체가 겹육각형고리(double 6-ring 또는 hexagonal prism)를 만들면서 이루어진 것이다. 이와 같이 구성 요소는 비슷하여도 연결되는 방법에 따라 다양한 결정 구조가 가능하다. 제올라이트 구조에 관한 연구는 대부분 X-선 회절 방법에 의해 얻어진 것이다. 제올라이트의 결정 구조로부터 세공 모양과 크기 등이 유추되었으며, 양이온의 위치도 파악되어 있다. 각 구성 원소의 화학적 상태와 배열 방법들은 X-선 회절 분석만으로는 확실치 않다. 최근 MAS(magic angle spinning)방법에 의한 고분해능 고체 핵자기 공명(high resolution nuclear magic resonance)흡수 방법이 제올라이트의 결정 구조와 화학 상태를 파악하는데 활용되고 있다.

규소 원자는 산소 원자를 다리로 하여 다른 규소 원자나 알루미늄 원자와 결합되어 있는데, 알루미늄 원자가 주위에 몇 개가 있는가에 따라 규소 원자의 화학적 이동(chemical shift)이 달라진다. 제올라이트 A의 ^{29}Si MAS

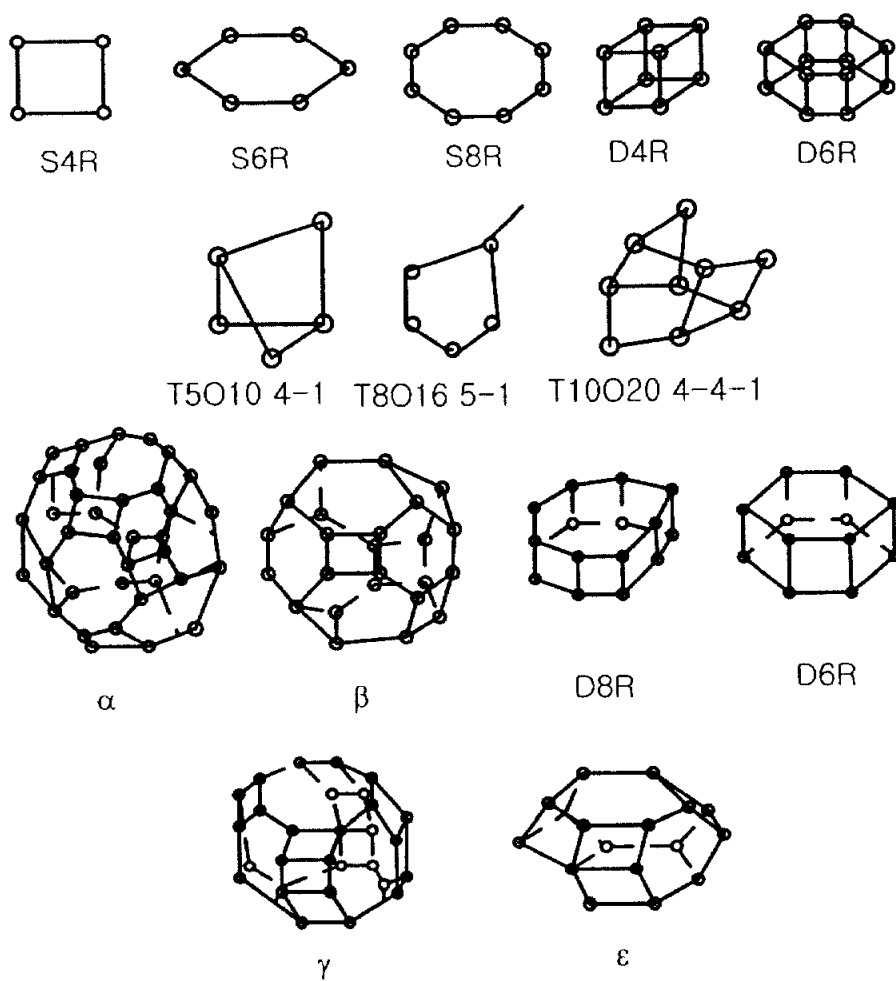


Fig. 1. The framework structure of zeolite unit.

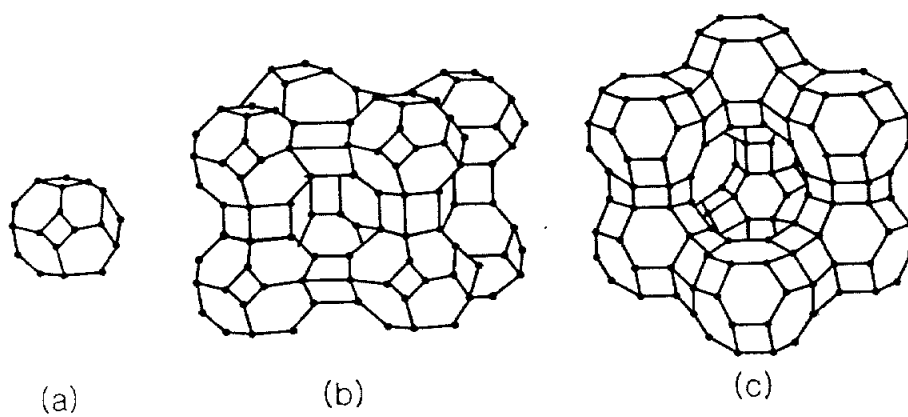


Fig. 2. The framework structure of zeolite.

(a) Sodalite (b)Zeolite A (c)Zeolite X or Y

NMR 스펙트럼에는 흡수 피크가 한 종류만 나타난다. 이 피크는 네 개의 알루미늄 원자에 연결된 규소 원자의 피크로서, 제올라이트 A의 골격은 전부 Si-O-Al-로 이루어졌음을 보여준다. 이로부터 -Al-O-Al-결합이 있을 수 없다고 한 Loewenstein 규칙이 제올라이트에 성립됨을 확인할 수 있다. 마찬가지로 ^{37}Al 의 NMR 피크도 하나만 나타난다. NH_4^+ 이온이 교환된 제올라이트 Y에서는 ^{29}Si 및 ^{27}Al 의 NMR 피크가 여러 개 나타난다[40]. 규소 원자는 주위에 존재하는 알루미늄 원자 개수에 따라 화학적 이동이 달라, Fig. 3(a)에서 보는 바와 같이 네 종류가 나타난다. 규소 원자 주위에 알루미늄 원자가 두 개가 있는 경우가 가장 많으며, 골격에 들어 있는 알루미늄 원자도 모두 정사면체 구조를 이루고 있다. 제올라이트 Y를 400°C 에서 1시간 소성 하면(Fig. 3(b)), 알루미늄 원자 일부가 골격에서 빠져나가 주위에 알루미늄 원자가 한 개만 있는 규소 원자가 많아진다. 이와 함께 정팔면체 상태의 알루미늄 원자가 관찰되어, 알루미늄 원자가 골격에서 빠져나갔음을 확인할 수 있다. 한 시간 동안 수증기 중에서 700°C 로 처리하면(Fig. 3(c))주위에 알루미늄 원자가 없는 규소 원자가 가장 많아지고, 정팔면체 상태의 알루미늄 원자도 많아져서 알루미늄 원자가 골격 밖으로 많이 빠져나갔음을 보여주고 있다. NMR을 이용하면 전 처리로 인해 결정 구조를 이루는 구성 원자의 화학적 상태가 달라짐을 정량적으로 조사할 수 있다. 규소와 알루미늄 외의 붕소, 인, 갈륨 등 다른 원소로 이루어진 분자체에서 이들이 골격을 이루고 있는지 아니면 세공 내에 산화물 상태로 존재하는지도 NMR을 이용하여 확인되는 경우가 많다[41, 42]. 양성자의 NMR 스펙트럼에서는 브뢴스테드산 점의 확인 및 산세기를 결정할 수 있다. 피리딘을 흡착시켜 ^{15}N 의 NMR 스펙트럼을 조사하면, 피리딘이

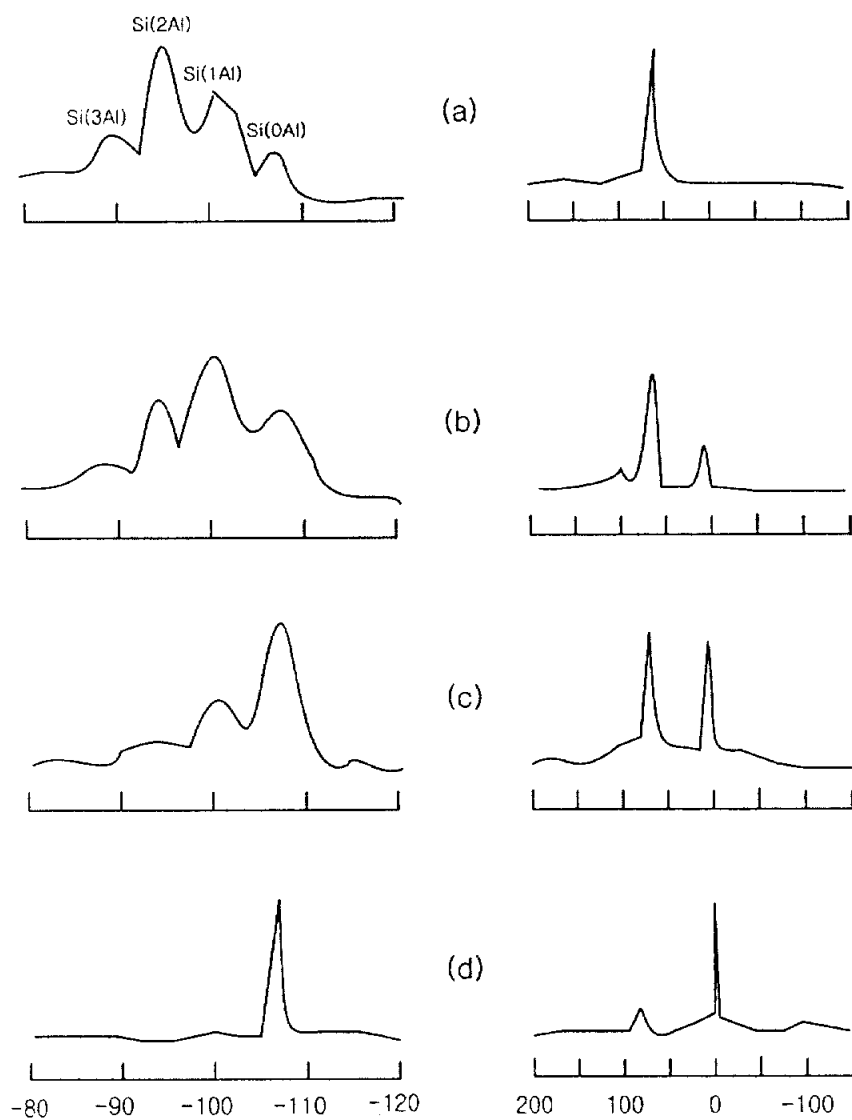


Fig. 3. ^{29}Si and ^{27}Al MAS-NMR spectrogram of zeolite Y.

브뢴스테드 또는 루이스 산 점에 흡착되었는지 아니면 물리 흡착되었는지를 구별할 수 있다[43]. 제올라이트의 구조를 물성 또는 촉매 성질과 연관되는 연구도 진행되고 있다. 결합 단위들이 서로 이어져 결정을 이루면 단위 사이에 비어 있는 공간이 생긴다. 제올라이트마다 결합 단위와 방법이 다르기 때문에 세공 모양과 구조가 제올라이트마다 다르다. 제올라이트 A는 Fig. 2에서 보는 바와 같이 직교하는 세 축을 따라 여섯 방향으로 연결된 세공 구조를 가지게 되나, 제올라이트X나 Y는 세공이 정사면체의 꼭지점 방향으로 연결되어 있다. Fig. 4에 보인 모더나이트의 결정 구조 모식도에서 모더나이트 세공은 직선형임을 볼 수 있다.

제올라이트를 가열하면서 배기할 때 구조가 부서진다는지 흡착된 물질이 세공 표면에 고착된다는지 하는 특수한 경우를 제외하면, 세공 내에 들어 있는 물질의 대부분은 가역적으로 탈착된다. 탈착된 후 비어 있는 세공에 흡착이 일어나고 세공 내에서 촉매반응도 진행되므로, 세공은 제올라이트의 흡착이나 촉매 성질을 이해하는데 중요하다. 제올라이트에 흡착되는 물질은 세공 입구를 지나야 하므로 세공 입구보다 큰 분자는 세공 내에 들어올 수 없고, 또 세공 내에서 생성된 분자도 세공 입구보다 크면 세공 밖으로 빠져나갈 수 없다. 이로 인해 분자 크기에 따라 흡착-탈착의 가능성이 결정되는 현상이 제올라이트에서 나타난다. 제올라이트A의 세공 입구는 8개의 산소 원자로 이루어져 물이나 암모니아처럼 작은 분자만이 흡착될 수 있다. 이에 비해, 제올라이트Y의 세공 입구는 12개의 산소 원자로 이루어져 있어, 벤젠이나 크실렌같은 큰 분자도 흡착된다. 이와 같이 세공 입구의 크기가 세공 내에 흡착 또는 탈착되는 분자를 크기에 따라 구별하므로, 제올라이트 고유의 분자체 효과가 나타난다.

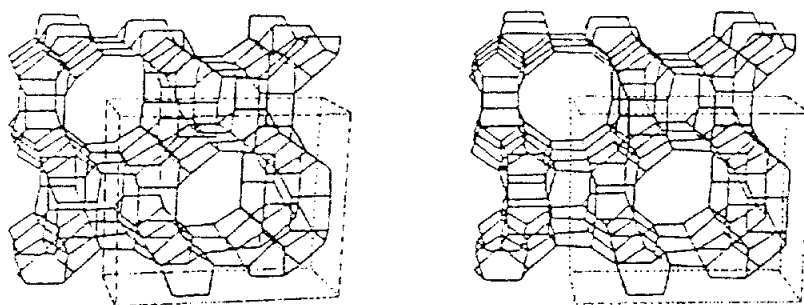


Fig. 4. Crystal structure of modnite.

제올라이트의 세공 입구는 산소 원자 고리의 개수 외에도 산소 원자 고리의 배열 형태에 따라서도 달라진다. 산소 8개로 이루어진 제올라이트 중 고리 모양이 평면인 제올라이트A는 입구 지름이 0.43nm이지만, 고리가 약간 비틀어진 에리오나이트(erionite)에서는 세공 입구가 큰 쪽이 0.52nm, 작은 쪽이 0.36nm으로 타원에 가까운 모양이다. 제올라이트A는 보통 나트륨 이온을 양이온으로 하여 합성된다. 양이온이 나트륨 이온인 A형의 유효 세공 크기는 0.4nm 정도이다(4A형). 양이온이 칼륨 이온이면 유효 세공 크기가 0.3nm(3A형), 양이온이 칼슘 이온이면 0.5nm(5A형)로 달라진다. 제올라이트X는 양이온이 나트륨 이온이면 세공 크기가 1.3nm이어서 13X라고 부르나, 양이온이 칼슘 이온이면 세공 크기가 1.0nm 정도로 줄어 10X라고 부른다. Fig. 5에는 대표적인 제올라이트의 세공 크기와 레나드 존스(Lennard-Jones)포텐셜로 계산된 분자 크기를 보였다. 프로판은 칼슘 이온이 교환된 제올라이트A 세공 내로 들어가 흡착되지만, 이소부탄은 흡착되지 않는다. 즉, 가지 달린 탄화수소는 세공 내에 들어가지 못하고 직선형 탄화수소만 세공 내에 들어 갈 수 있다. 따라서 직선형 탄화수소만 선택적으로 세공 내에 들어가 산점에서 반응되므로, 저급 탄화수소로 크래킹되어 쉽게 분리, 제거된다. 이 현상은 제올라이트5A를 이용하여 가솔린의 옥탄가를 높이는 공정에 이용되고 있다. 또 직선형과 가지 달린 파라핀을 분리하는데 예도 세공 크기에 의한 분자체 효과가 응용되고 있다.

규소와 알루미늄으로 이루어진 제올라이트가 전기적으로 중성이 되려면 다른 양이온이 있어야 한다. 즉, 규소 원자의 전하는 +4로서 네 개의 주위 산소 원자와 전기적으로 중화되어 있으나, 알루미늄 원자의 전하는 +3으로 주위 산소 원자와 전기적인 균형을 이루지 못한다.

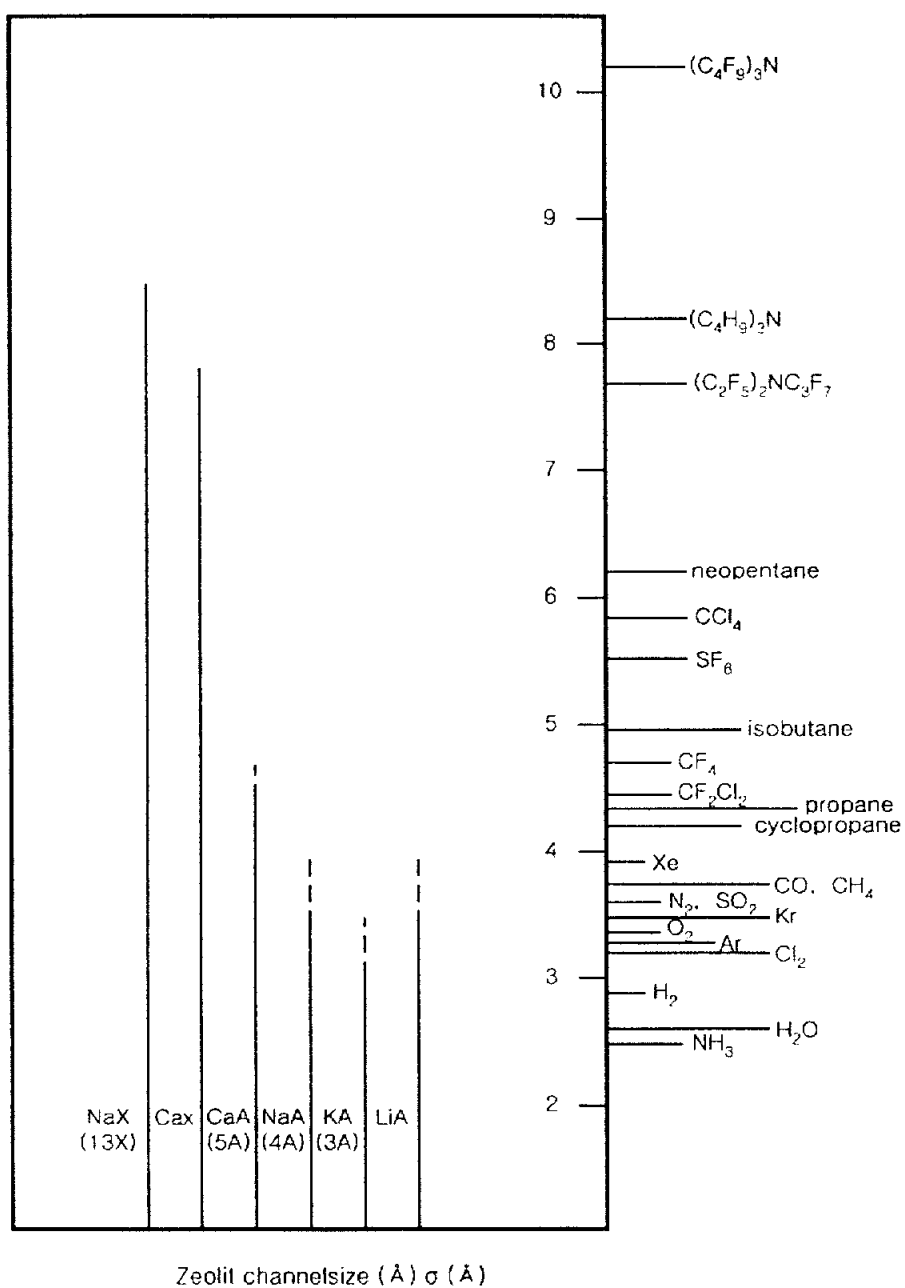


Fig. 5. Classification of some zeolite.

음하전을 중화시키기 위하여 구조 내 여러 곳에 양이온이 있어야 한다. 제올라이트와 양이온 종류에 따라 양이온이 존재하는 위치가 다르다. 제올라이트의 양이온은 교환되는 이온의 종류나 교환 용액의 농도에 따라 다른 양이온으로 교환될 수 있다. 양이온 교환능은 금속 이온을 분리하는데 이용되기도 하지만 제올라이트의 산성도를 조절하고 금속 이온을 제올라이트에 도입하는 수단이 되기도 한다. 규소만으로 이루어진 실리카라이트나, 알루미늄 관과 인으로 이루어져 전기적으로 중화되어 있는 $AlPO_4$ 계 제올라이트는 양이온 교환능이 없으며 산성도 없다.

양이온 교환 정도는 교환 용액의 농도와 온도뿐만 아니라, 세공 내 양이온의 위치, 이온의 교환 선택도 및 수화된 이온 크기에 따라서도 달라진다. 제올라이트 X나 Y형에서 알칼리 금속 이온에 대해서는 이온교환 정도가 낮을 때, 교환 선택도는 $Cs > Rb > K > Na > Li$ 순으로 이온 크기와 일치된다. 그러나 이온교환 정도가 50% 이상이면 X형에서는 $Na > K > Rb > Cs > Li$ 순이고, Y형에서는 $Cs > Rb > K > Na > Li$ 순이 된다. 양이온 교환에 대한 선택도의 측정 결과는 많이 알려져 있으나 이에 대한 체계적인 이론 정립이나 예측은 미흡한 상태이다.

양이온의 교환 정도는 흡착 등온선으로 나타낸다. Fig. 6은 용액내 양이온 농도에 대해 이 용액과 평형 상태에 있는 제올라이트내 양이온 농도를 나타낸 이온교환 등온선이다. 다섯 가지로 구분될 수 있는데, (a)형은 전 농도 범위에서 이온교환이 유리하여 100%까지 교환될 수 있는 경우이다. (b)형은 낮은 농도에서는 이온교환이 유리하지만, 높은 농도에서는 이 경향이 바뀌는 경우이다. (c)형은 어느 농도에서나 이온교환이 불리한 경우이며, (d)형은 어느 농도까지만 이온교환이 진행되는 경우이다. 이온교환 과정에

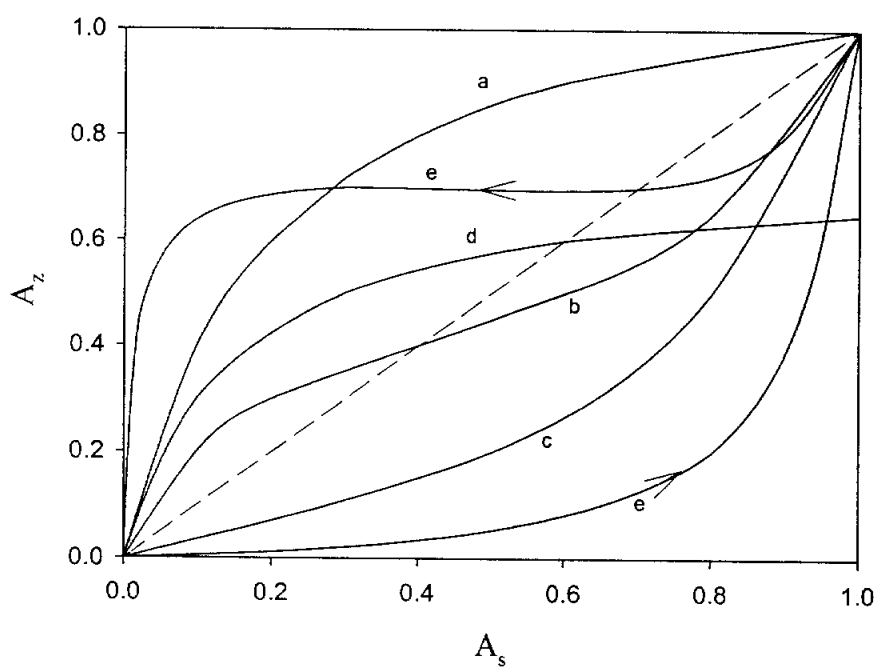
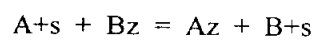


Fig. 6 Types of ion exchange isotherms for the adsorption.



서 히스테레시스(hysteresis) 현상이 나타나면 (e)형이 된다. (d)형에서처럼 어느 농도까지만 이온이 교환된다. 이는 교환되는 양이온이 커서 제올라이트의 작은 세공 내로 양이온이 들어가지 못하기 때문이다. 이온 크기가 큰 바륨 이온을 제올라이트 X에 교환시키면 25℃에서는 82%만 교환된다. 이는 이온 크기가 커서 입구 크기가 작은 소달라이트 구조 내로 양이온이 들어오지 못하여, 소달라이트 구조 내에 있는 양이온이 교환되지 못하기 때문이다. 온도를 올려 50℃에서 교환시키면, 100% 교환이 가능하다. 온도가 높아지면 수화된 물분자 개수가 작아져 소달라이트 구조 내로 들어가 이온교환이 이루어진다. 교환 온도에 따른 이온교환의 선택도 경향은 결정 격자의 수축이나 활동도 계수의 변화 등으로 반대가 될 수도 있다. 2가나 3가 양이온을 ZSM-5 제올라이트에 교환시키는 경우, 실리카/알루미나 비에 따라 교환 가능성이 달라진다. 실리카 함량이 많고 알루미늄의 함량이 적으면 음이온이 상당한 간격을 두고 존재한다. 이 음이온에 대응하는 양이온이 2가나 3가이면 둘이나 세 개의 음이온과 중화되어야 하므로, 결정 구조의 제한으로 이온교환이 이루어지지 않는 위치도 있다. ZSM-5 제올라이트에서 2가 양이온의 교환율이 낮으며, 3가 양이온의 교환율은 더욱 낮다. 3가인 갈륨 이온을 교환시키면 1.2wt%까지는 이온교환 되지만, 제올라이트에 들어 있는 그 이상의 갈륨은 이온 교환된 상태가 아니고 산화물로 세공 내에 존재한다고 생각되고 있다.

ZSM-5 제올라이트의 양이온 위치는 아직도 확실하지 않다. ZSM-5 제올라이트의 양이온이 달라져도 파라핀이나 방향족 화합물의 흡착 속도는 달라지지 않고 흡착량만 변한다. 이 결과를 설명하기 위해 ZSM-5 제올라이트의 양이온은 세공이 서로 교차하는 위치에 존재하는 것이라고 주장되고

있다. 물은 실리카겔이나 알루미나에 비해 제올라이트 A에 대단히 강하게 흡착된다. 특히 증기압이 아주 낮을 때나 물의 끓는점 근처에서도 상당히 많이 흡착된다. 제올라이트 A나 X등 실리카/알루미나 비가 작은 제올라이트에서는 물 뿐 아니라 암모니아나 알코올, 유화수소 등 극성 물질도 잘 흡착된다. 그러나 실리카/알루미나의 비가 아주 큰 ZSM-5 제올라이트나 실리카로만 이루어진 실리카라이트는 이와는 흡착 성질이 전혀 다르다. 실리카 함량이 많아지면 극성 물질이 흡착량은 줄어들고 도리어 비극성 탄화수소의 흡착량이 많아진다. 실리카/알루미나 비가 다른 합성 모데나이트에 대한 물과 시클로hex산의 흡착량을 비교할 경우 실리카/알루미나 비가 커서 실리카 함량이 많아지면 물의 흡착량이 매우 작아진다. 이에 대해 시클로hex산은 실리카 함량이 큰 모데나이트에도 상당히 많이 흡착된다. ZSM-5나 실리카라이트처럼 실리카 함량이 많은 제올라이트에는 물은 조금밖에 흡착되지 않으나, 시클로hex산은 세공 용적만큼 흡착된다. 즉, 실리카 함량이 많아지면 제올라이트의 세공 표면은 친수성에서 소수성으로 달라진다. 양이온이 달라지면 세공 크기도 달라지나. 세공 내 정전기 장도 달라져 흡착 성질이 달라지기도 한다. 칼륨 이온을 교환시킨 제올라이트 X나 Y에서 p-크실렌의 흡착 선택성이 커지는 것은 제올라이트의 산성도 감소에 기인한 것으로 설명된다.

2-2. 제올라이트 합성

2-2-1. 제올라이트의 분류

제올라이트는 그 분류가 화학 조성, 골격의 SiO_2 분자비(Quartz ratio)등에 따라서 다르며, 교환성 양이온의 비가 일정하지 않고, 단위 몰당 물분자의 수가 정해지지 않았기 때문에 그 구조는 다양하다. 이것 때문에 골격 구성에 있어서의 기본 구조는 단위의 관계(사면체의 연결 양식), 특히 2차 구조 단위(SBU, Secondary Building Unit)가 조립되는 방법을 기본으로 하여 분류하는 것이 보통이다. 구조가 미결정된 제올라이트도 있지만 지금까지의 밝혀진 구조를 바탕으로 하여 분류하면 다음과 같다.

- ① analcite group:정계가 등축 또는 비등축으로, 너무 큰 틈새나 공동을 갖지 않고, 함수량도 적다.
- ② sodalite group:등축 또는 비등축인 점은 analcite와 같지만 이쪽에는 큰 구멍이 있어 제올라이트의 특징을 잘 나타내고 있다.
- ③ faujasite group:등축 정계에 속하지 않고 이방성이 있다. 큰 구멍을 갖는 점으로는 제올라이트의 대표적인 구조를 가진다. 흡착, 이온교환 등 제올라이트의 특징적인 여러 가지 성질이 처음으로 설명되며, 천연 제올라이트인 chabazite가 대표적이다.
- ④ naturalist group : 결정이 섬유상 형태로 발달하고 산출하는 것이 많기 때문에 섬유상 돌이라는 별명이 있다
- ⑤ phillipsite group : 구조는 층상으로 넓어진 축합 형식이 탁월하며, 층간으로 축합하기 때문에 전체로는 삼차원 골격을 구성한다.

⑥ mordenite group : 구조는 사면체의 5원환을 포함하는 것이 특징이다.

실리카가 풍부하기 때문에 양이온이 적고, 물분자가 비교적 많이 존재한다.

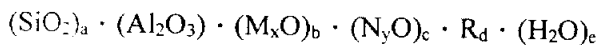
천연에 존재하지 않은 즉, 인공적으로 합성한 제올라이트는 분자체(molecular sieve)로 알려져 있는 제올라이트A(A형 제올라이트라고 하며, 3A, 4A, 5A등이 있고 각각, 세공경이 3Å, 4Å, 5Å이다.)는 최초의 합성 제올라이트이다. 5A type은 직쇄상의 n-paraffin은 흡착하지 않기 때문에 양자를 분리하는데 이용할 수 있다. 3A는 물분자를 특히 강하게 흡착하는 성질이 있으며 강력한 탈수 효과의 건조제로 이용되고 있다.

2-2-2. 제올라이트의 합성에 영향을 주는 인자.

제올라이트의 결정화 과정에서 영향을 미치는 주요 인자들로는 반응물의 물 조성, 반응물의 pH, 반응 온도 및 시간, 구조 배향물질등이 있다.

가. 반응물의 물 조성

합성에 사용되는 물질의 화학적 조성은 다음과 같이 산화물의 형태로 표현된다.



여기서 M과 N은 알칼리 금속 및 알칼리 토류 금속을 표시하며, R은 유기 구조 형성체를 나타낸다. 제올라이트가 결정화되기 위해서는 이들 금속의 상대적인 양이 중요한 인자로서 작용하며, 이들의 양에 따라 특정 제올라이트가 생성된다. 따라서 결정화에 대한 조성의 영향으로 SiO_2 에 대한 각

성분의 조성비로서, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, M_xO or $\text{N}_y\text{O}/\text{SiO}_2$, R/SiO_2 , $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 로 표현되며 이들은 결정화 속도와 핵의 생성, 결정의 성질, 격자 내의 Al의 함량과 분포 그리고 결정의 형태와 크기를 결정하는데 사용되며[44, 45], 수열합성 반응에서는 알칼리 농도에 따라서 알루미늄과 실리카의 용해를 촉진시키기 때문에 핵의 생성과 물질 전달이 달라져서 결정화 속도에 영향을 미친다고 하였다[46].

나. 반응물에 대한 pH의 영향

합성 용액의 pH는 강알칼리성을 가지며, 제올라이트의 형성에 중요한 역할을 한다. OH^- 이온은 Si와 Al 그리고 수화물들을 적당한 속도로 용액 쪽으로 이동시키는 광화제(mineralizing agent)의 역할을 하게 된다. OH^- 이온에 의해 합성 용액 중 용해가 가능한 전구체 들이 사면체 구조를 형성하게 되므로, 이에 따라 용액은 과포화 상태로 되며, 핵 생성과 결정 성장이 일어난다[47]. 그러나 OH^- 이온의 농도가 너무 높으면 모액에 존재하는 핵과 결정을 용해시키게 되므로 일정한 시간에 결정을 성장시키기 위해서는 최적의 OH^- 의 양을 정하는 것이 중요하다.

다. 반응물에 대한 반응시간과 온도의 영향

반응물을 이용하여 제올라이트의 합성시 반응시간과 온도는 제올라이트의 형성에 많은 효과를 주는데, 반응시간이 길면 많은 핵이 생성되므로 이를 결정화시켜 얻는 입자는 작지만 양은 증가하고, 온도를 증가시키면 결정화 속도와 선형 성장률이 증가되나 시간의 경과함에 따라 결정 성장이 지배적으로 증가하여 입자의 크기가 불 균일해지며, 온도가 낮으면 핵 생성은

일반적으로 느리기 때문에 결정 성장을 위한 활성화 에너지보다는 핵 생성을 위한 활성화 에너지가 작아지므로 결정의 성장보다 핵 생성이 우세하게 나타난다[48, 49].

따라서 결정화 시간은 제올라이트의 합성의 연속적인 상의 전이 법칙 (ostwald's rule of successive phase transformation)을 따른다[50].

이는 열역학적으로 불안정한 상이 가장 먼저 결정화되고 시간이 경과함에 따라 연속적으로 가장 안정하나 상이 형성되며, 결정화 온도는 결정화되는 생성물의 형태에 영향을 주는 것으로 알려져 있으며, 온도가 증가하면 액상에서 물의 분율이 감소되면서 결정은 보다 치밀한 형태를 가지고, 제올라이트의 종류에 따라서 특정한 결정화 온도를 갖게 되는데, 일반적으로 350℃ 이하의 온도에서 합성된다.

라. 반응물에 대한 구조배향 물질의 영향

구조배향 물질은 제올라이트가 합성되는 동안에 격자의 형성에 속도론적 또는 열역학적으로 기여한다. 이는 겔의 형성이나 핵의 형성에 관여하기도 하며, 제올라이트가 합성하는 동안에 제올라이트의 격자 내에 위치하여 화학 퍼텐셜을 낮추는 역할을 한다. 여기서는 화학 퍼텐셜을 낮추는 역할에 대하여 설명하면, 반응 혼합 용액에 포함된 구조배향 물질은 반응 혼합 용액 내에서 Si 이온들과 결합(수소결합, 정전기적 결합, Van der Waals 결합)하여 안정화되는데, 구조배향 물질의 크기와 형태는 제올라이트가 특별한 구조 위상이 되도록 제어한다. 구조배향 물질의 기하학적 또는 물리적인 성질에 의하여 발생하는 양이온 밀도 변화가 제조되는 제올라이트의 구조 위상의 화학적 조성(Si/Al 비)에 반영된다.

마. 핵종(seed)의 공급에 대한 영향

핵종(seed)이란 제올라이트의 결정 구조를 완전히 성형하지 못한 무정형의 물질로 과포화 상태의 혼합 용액에 작은 입자를 성형시켜 크기가 큰 입자를 얻기 위한 것으로, Kerr[51]에 의하면 겔의 온도를 100℃로 높여 핵 성장을 시킬 때 핵종은 중심점이 되기 때문에 핵은 더 이상 생기지 않게 되므로 여분의 반응물이 모두 핵종을 중심으로 석출되어 결정의 성장을 촉진한다고 하였다. 그러므로 핵종을 외부로부터 가해 주면 gel 자체의 핵종과 가해 준 핵종이 중심점으로 되면서 핵 성장의 중심점이 많아져 각각의 핵종에 석출되는 반응물이 상대적으로 작아지기 때문에 반응물로부터 제올라이트의 성분들이 모두 석출되어도 결정의 크기가 커지지 않는다[52]. 따라서 핵종을 공급하는 것은 핵 형성 과정과 유도 기간을 생략할 수 있기 때문에 긴 합성 시간이 요구되는 제올라이트의 합성에 이용된다[53].

2-3. 흡착평형 및 이온교환

2-3-1. 흡착평형 모델

흡착 등온선은 일정 온도에서 벌크용액의 농도 변화에 따른 흡착량을 나타내는 것으로 $q=f(C_A)$ 와 같이 수학적으로 표현되며 q 는 선형 모델, Langmuir 등온 모델, Freundlich 등온 모델 및 Redlich & Perterson 등온 모델의 네 가지로 나타낼 수 있다. Langmuir 등온식과 Freundlich 등온식은 비선형 등온식으로서 묶은 용액에서 사용되어진다.

가. 선형 등온 모델

액상 흡착에서 선형 등온 모델은 일반적으로 Henry 법칙으로 언급되는데 식(1)과 같이 나타낼 수 있다.

$$q=KC \quad (1)$$

여기서 C 는 평형에서 본체 용액의 농도, q 는 흡착제 무게당 흡착된 용질의 질량이며 K 는 흡착 평형 상수이다. 이러한 선형 등온식은 묶은 용액에 사용된다.

나. Langmuir 등온 모델

Langmuir는 고체 표면에 기체 분자나 원자가 흡착될 수 있는 흡착점이 존재하며, 이 흡착점이 다 채워진 최대 흡착에서 단일 분자 층에 대응하는 흡착 에너지는 일정하고 흡착된 용질 사이에는 어떠한 분자 상호작용이 없

다는 가정하에서 식(2)과 같은 흡착식을 유도하였다.

$$q = \frac{q_m b C}{1 + b C} \quad (2)$$

여기서 q_m 은 흡착제의 단위 무게당 흡착된 흡착량이며, b 는 흡착 에너지에 관련되는 상수로서 식(3)으로 표현되어진다.

$$b = b_0 e^{\frac{-E}{RT}} \quad (3)$$

여기서 b_0 는 흡착 엔트로피를 포함한 상수이며 E 는 흡착 에너지이다.

흡착량이 적을 경우 Langmuir모델은 $q=q_m$ 인 선형 흡착등온식으로 변형되며 흡착량이 많은 경우에 대비해서는 $q=q_m^{bc}$ 인 포화 등온식으로 변형된다.

Langmuir모델의 두 파라미터를 얻기 위해서 식(4)과 같이 직선화할 수 있다.

$$\frac{C}{q} = \frac{1}{b C} + \frac{1}{b q_m} \quad (4)$$

여기서 두상수 q_m 과 b 는 직선의 기울기로부터 q_m 을 구하고 절편으로부터 b 를 구할 수 있다.

다. Freundlich 등은 모델

Freundlich 등은 모델은 어떠한 온도 범위에서도 흡착 평형 실험 값이 비교적 잘 성립하는 실험식으로 액상 흡착에서 Freundlich 등온흡착식은 실험에서 구해진 경험식이나 최근 불균일 표면에 있어서 흡착 이론에서 얻어진 흡착량과 흡착열과의 관계에서도 이 식이 적용된다. Freundlich 등온흡착식은 식(5)과 같이 나타낼 수 있다.

$$q = k_F \cdot C_e^{1/n} \quad (5)$$

여기서 k_F 는 Freundlich 등온식의 상수이며 n 은 실험 상수이다.

식(5)의 양변에 $\log$ 를 취하면 식(6)이 된다.

$$\log q = \log k_F + 1/n \cdot \log C_e \quad (6)$$

식(5)과 식(6)의 매개변수인 C_e 와 q , $\log C_e$ 와 $\log q$ 는 비선형 회귀 또는 선형 회귀로 나타나며, 이 직선의 기울기가 절편으로부터 Freundlich식을 간단하게 구할 수 있다.

한편, 식(6)에서 직선의 기울기가 작을 경우 흡착제의 농도는 저 농도에서부터 고농도에 걸쳐 잘 흡착되며, 기울기가 클 경우 고농도에서의 흡착량이 큰 반면에 저 농도에서 흡착량이 작아진다. 일반적으로 피흡착질 물질의 값이 0.1~1.0 범위이면 흡착이 쉬운 반면, 2이상이면 난 흡착성 물질이라 한다.

라. Redlich & Perterson 등온모델

세개의 파라메타를 포함하는 경험적인 흡착 등온선으로 Redlich 와 Perterson이 molecular sieves의 기상 흡착에서 처음 제안한 후 Radke와 Prausnitz[48, 49]가 활성탄에 대한 5가지 유기물질의 액상 흡착 실험 결과는 넓은 농도 범위에서 잘 맞는다고 밝혀으며 이 모델을 수학적으로 식(7)과 같이 나타내었다.

$$q = \frac{a \cdot C}{1 + a/b \cdot C^{1-\beta}} \quad (7)$$

여기서 a, b, β 는 실험적인 상수이다.

식(20)에서 낮은 농도 범위에서는 $a/b \cdot C^{1-\beta} \ll 1$ 이기 때문에 선형등온식으로 줄일 수 있고 높은 농도 범위에서는 $a/b \cdot C^{1-\beta} > 1$ 이기 때문에 Freundlich 등온식으로 따르며 β 가 0인 경우는 Langmuir 등온식을 따른다.

3. 실험

3-1. 용융슬래그를 이용한 제올라이트 합성

3-1-1. 합성 재료

제올라이트 합성에 Al 및 Si의 원료로 사용한 용융슬래그(molten slag)는 안산시 도시 폐기물 소각재를 용융 상태에서 10시간 이상의 비중 분리로 중금속은 바닥으로 떨어뜨려서 분리하고 최상부층의 주성분이 Aluminosilicate로 이루어진 용융체를 채취하여 shutter box에서 분쇄 한 미분체를 사용하였다. 제올라이트 합성반응시 반응을 빠르게 진행시키기 위해 슬래그 용융체로부터 얻어진 미분체는 다시 ball mill로 2차 분쇄하여 평균 입경이 150 μm 이하가 되도록 하였다. 합성의 원료인 용융슬래그에는 Al과 Si 등 제올라이트의 원료가 되는 성분도 있지만 Fe등의 불순물도 존재하므로 용융슬래그의 물리화학적 특성을 살펴보았다. 결정 구조는 XRD(PHILIPS, Netheland, X' Pert-MPD System)분석을 이용하였고, 화학적 구성 성분은 XRF(SHIMADZU, Japan, XRF-1700)분석법을 이용하였다.

3-1-2. 제올라이트 결정의 합성

용융슬래그를 이용한 제올라이트 합성은 교반기가 부착된 회분 반응기에서 합성하였고, 실험 장치는 Fig. 7에 나타내었다. 반응기는 1ℓ의 스테인레스 스틸 용기이며 내부에는 테프론으로 코팅 처리하였다. 교반날개

(impeller)의 경우도 테프론으로 코팅 처리하여 화학반응으로부터 안정하게 하였다.

제올라이트의 합성에 있어서 원료 물질의 SiO_2 와 Al_2O_3 의 비율, 합성 온도, 혼합물의 교반과 pH가 중요한 인자로 알려져 있다. 특히 원료 물질의 SiO_2 와 Al_2O_3 의 비율은 제올라이트의 구조를 결정하는 것으로 알려져 있다. 따라서 본 실험의 경우 용융슬래그를 구성하는 Al 성분 비율에 대하여 NaAlO_2 의 양으로 SiO_2 와 Al_2O_3 의 비율을 조절하였다. 일반적인 열수합성에서 반응용액의 $[\text{OH}^-]$ 가 증가함에 따라 SiO_2 활동도가 감소하여 hydroxysodalite가 생성되는 것으로 보고되었다[56, 57]. 따라서 제올라이트 합성에 필요한 알칼리 용액은 1.0 mol NaOH 수용액을 사용하였다. 용융슬래그를 이용한 제올라이트의 합성은 다음과 같은 방법으로 실험하였다.

- ① 용량 1ℓ의 반응조 안에 용융슬래그를 200 g을 주입하고 일정량의 NaAlO_2 를 추가하였다.
- ② 1.0 mol NaOH 수용액을 363K(90℃)의 항온조 속에 넣어 항온조와 동일한 온도가 되도록 한다.
- ③ 용융슬래그와 NaAlO_2 가 들어 있는 반응조를 363K의 항온조 속에 넣고 항온조와 동일한 온도의 1.0 mol NaOH 수용액을 반응조에 주입한다.
- ④ 교반날개를 회전시켜 제올라이트 합성을 시작한다. 회전속도는 150rpm으로 조작하였다.
- ⑤ 24시간 반응후 반응물을 여과기에 통과시켜 반응을 중지시키고, 여과후 pH가 10이 되도록 탈이온수로 세척하였다.

- ⑥ 세척후 제조된 결정은 105℃에서 24시간 건조후 XRD분석을 하여 제올라이트의 생성 유무와 결정도를 확인하였다.

3-1-3. Al과 Si의 이용률 측정 실험

용융슬래그 중 실제로 제올라이트 합성에 이용되는 Al과 Si의 물비를 측정하기 위해 용량 1ℓ의 반응조에 용융슬래그를 단독으로 주입후 363K 온도의 1mol NaOH수용액을 혼합하여 반응조의 온도를 363K로 유지하였다. 시료는 2, 4, 6, 9시간 간격으로 채취하였으며, 시료 여과후 여과액을 ICP[PERKIN-ELMER (U.S.A), Optima 3300XL]분석을 통해 Al과 Si의 조성을 분석하였다. 단계적인 실험 방법은 제올라이트 합성 실험 방법의 ①~④에 준하여 수행하였다.

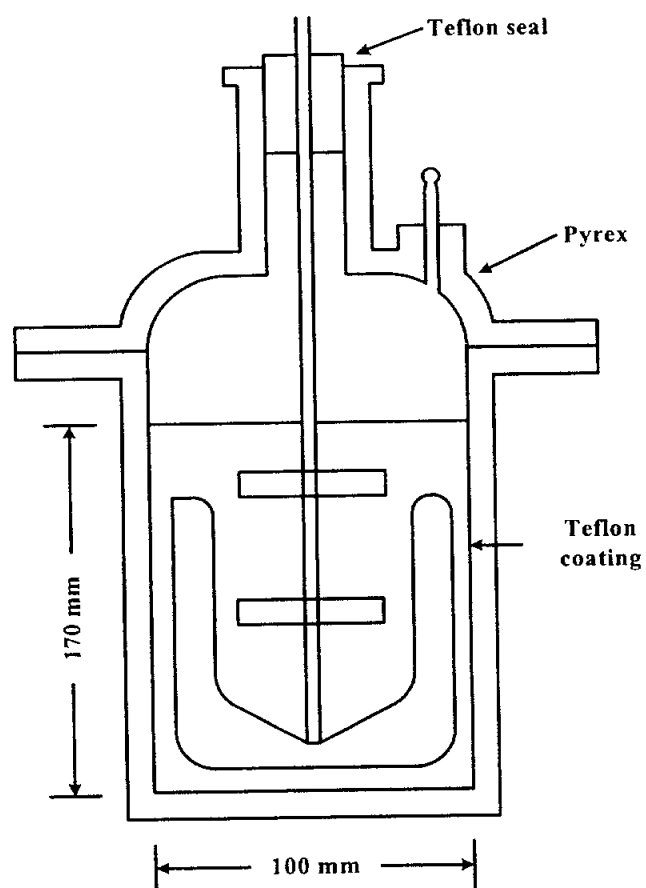


Fig. 7. Schematic diagram of the zeolite synthesis.

3-2. 제올라이트 4A를 이용한 해수중 N, P 제거

3-2-1. NH_4^+ 이온 및 양이온 제거평형

가. 재료

실험에 사용된 해수는 실험의 일관성을 유지하기 위해 Instant Ocean사의 인공 해수염을 이용하여 제조하였다. 인공 해수는 제조후 $0.45\mu\text{m}$ 막에 여과 하였으며, 20°C 표준 해수의 비중인 1.022에 맞는지 확인 실험 후 사용하였다. 슬래그로부터 합성된 제올라이트는 슬래그의 조성에 따라 제올라이트의 품질이 불균일한 문제를 보였다. 따라서 일관된 실험 결과를 얻기 위해서는 균일한 제올라이트의 품질이 요구되었다. 따라서 N과 P 제거 실험에서는 COSMO사의 합성 Na-A형 제올라이트를 사용하였다. 실험전 전처리로서 탈이온수로 세척후 105°C 에서 24시간 건조시킨 후 desiccator 속에 보관시켰다.

나. 암모니아성 질소($\text{NH}_4^+\text{-N}$) 제거 평형

인공 해수에서 제올라이트 4A를 이용한 암모니아성 질소의 제거 평형은 회분식 실험 장치에서 다음과 같은 방법으로 실험하였다.

- ① 실험전 탈이온수로 세척후 105°C 에서 건조된 제올라이트 시료를 log 간격으로 0~8g까지 변화시켜 200ml 삼각 플라스크에 평취한다.
- ② NH_4Cl 시약(Aldrich, Ep.)을 이용하여 인공해수내 암모니아성 질소의 초기 농도가 각각 12, 8, 5 mmol $\text{NH}_4^+\text{-N}/\ell$ 인 용액 200ml를 제올라이트가 들어있는 플라스크에 주입한다.

- ③ 283K, 293K, 303K의 3가지 온도 조건에서 항온 상태를 유지시킨 후 200 rpm으로 24시간 교반하여 이온 교환시킨다.
- ④ 24시간 교반후 시료수는 GF/C(Whatman, 47mm)여과지로 여과하여 각각의 암모니아성 질소의 잔류 농도를 측정하였다.

시료수는 채수한 즉시 4℃에서 보관하였으며, 48시간 이내에 분석하였다. 시료의 암모니아성 질소 농도는 Phenol- Hypochlorite method로 분석하였다. 사용된 분석 기기로서는 오스트레일리아 PERKIN ELMER사의 UV/VIS Spectrometer Lambda Bio 20을 사용하였다.

3-2-2 인산인($\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$)흡착 평형

인공 해수에서 제올라이트 4A를 이용한 인산인의 흡착 평형은 회분식 실험 장치에서 실험하였으며, 암모니아성 질소 제거 평형 실험에 준하여 실험하였다. KH_2PO_4 시약을 이용하여 인공 해수내 인산인의 초기 농도가 각각 3, 5, 8 mg $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}/\ell$ 인 용액에서 실험하였다. 시료수는 채수한 즉시 4℃에서 보관하였으며, 48시간 이내에 분석하였다. 시료의 인산인 농도는 Ascorbic acid method로 분석하였다.

3-2-3. N, P 제거 반응속도 실험

제올라이트 4A에 대한 암모니아성 질소와 인산인의 이온교환 및 흡착 속도 측정에 사용된 실험 장치는 Fig. 8에 나타내었다. 반응기는 경화 유리

반응조 안에 교반기를 삽입한 형태로 이루어져 있다. 또한 교반기가 작동할 때 고상과 액상간의 물질 전달이 원활하도록 방해판(baffle)을 직각으로 4개 설치하였다. 이렇게 장치하여 용액을 단순히 회전시켜 주는 것이 아니라 와류에 의한 교반작용이 일어나게 함으로써 회전에 의해 고액간의 접촉을 촉진시켰다.

가. 암모니아성 질소($\text{NH}_4^+\text{-N}$) 이온교환 속도

인공 해수에서 제올라이트 4A를 이용한 암모니아성 질소의 이온교환 속도는 다음과 같은 방법으로 실험하였다.

- ① 용량 2.5 ℓ의 반응조 안에 농도 8 mmol $\text{NH}_4^+\text{-N}/\ell$ 의 암모니아성 질소 수용액 2 ℓ를 넣는다.
- ② 반응조를 293K의 항온조 속에 넣어 균일한 온도가 되게 한다.
- ③ 건조된 제올라이트 10 g을 용액 속에 주입하고, 회전날개를 회전시켜 이온교환 조작을 시작한다. 회전속도는 입자 외부의 표면 경막에 물질 이동 저항을 없애기 위해서 400rpm으로 조작하였다.[58]
- ④ 이온교환 개시 시간으로부터 일정 시간 간격으로 반응조 내의 용액을 소량(10 ml) 채취하여 GF/C여과지로 여과하여 반응을 멈추게 한 후 각각의 암모니아성 질소의 농도를 분석하였다.

위와 같은 실험 방법으로 초기 농도 8 mmol $\text{NH}_4^+\text{-N}/\ell$ 의 암모니아성 질소 수용액 2 ℓ 대해 제올라이트의 주입량을 30, 50g 으로 변화시켜 동일한 실험을 시행하였다.

나. 인산인($\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$)의 흡착 속도

인공 해수에서 제올라이트 4A를 이용한 인산인의 흡착 속도는 암모니아성 질소($\text{NH}_4^+\text{-N}$) 이온교환 속도에 의한 방법에 준하여 실험하였다.

해수 중에 존재하는 인산인의 농도는 $8 \text{ mg PO}_4^{3-}\text{-P}/\ell$ 이며, 1회 실험에 사용된 수용액의 양은 2ℓ 이다. 반응조의 온도는 293 K 이며 건조된 제올라이트는 수용액의 양은 2ℓ 당 각각 $40, 80 \text{ g}$ 을 주입하여 2번의 실험을 수행하였다. 회전날개의 회전속도는 400rpm 으로 조작하였으며, 흡착 개시 시간으로부터 일정 시간 간격으로 반응조 내의 용액을 소량(10ml) 채취하여 GF/C여과지로 여과하여 각각의 인산인의 농도를 분석하였다.

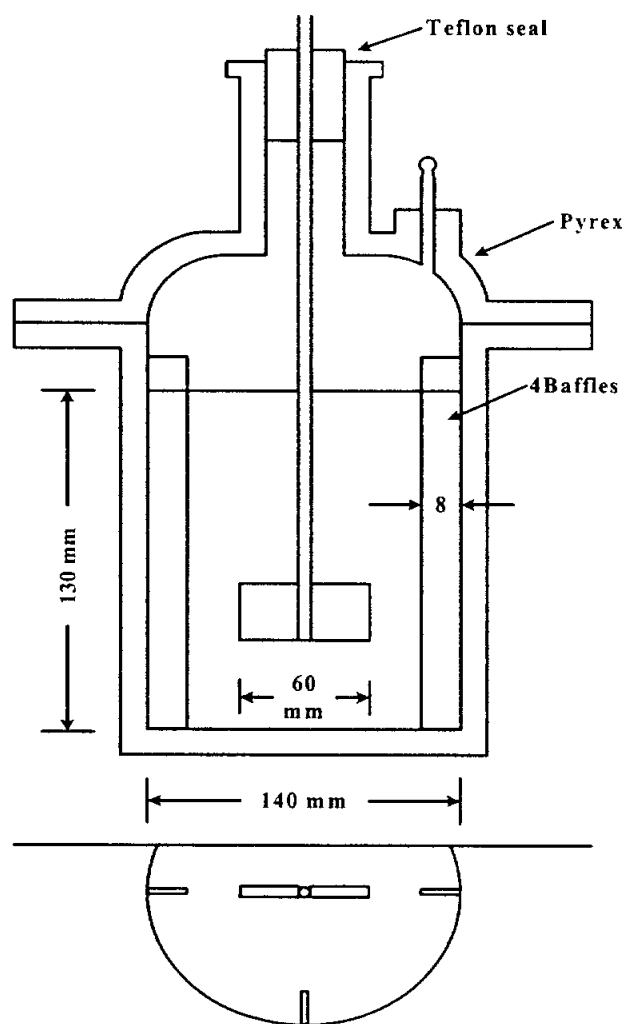


Fig. 8. Schematic diagram of batch reactor.

3-2-4. N, P의 분석 방법

가. 암모니아성 질소($\text{NH}_4^+\text{-N}$)

1) 원리

암모니아성 질소의 분석법은 Phenol - Hypochlorite Method[59, 60] 을 이용하였다. 이 분석법의 원리는 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 이 알칼리성에서 페놀과 차아염소산의 존재 하에서 니트로프로시드의 축매작용으로 페놀과 반응하여 청색의 Indophenol이 생성되는데 이의 흡광도를 측정하여 암모니아 질소를 정량한 것이다. 이 분석법은 열분 효과가 없어서 해수, 담수에 모두 사용할 수 있고 정량 범위는 $0.01\sim 0.5\text{mg NH}_4^+\text{-N}/\ell$ 으로 알려져 있다.

2). 시약

- a. 페놀-알콜용액 ; Phenol 10g + 95% EtOH 100ml
- b. 0.5% Sodium nitroprusside ($\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)용액
- c. 구연산 나트륨 용액 (Alkaline solution)
; $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 100g + NaOH 5g + H_2O 500ml
- d. 12% NaOCl
- e. 산화 용액 ; 100ml 구연산나트륨용액 + 25ml 12% NaOCl
- f. 100ppm $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 표준 원액
- g. 이온교환 수지를 사용해서 암모니아를 제거한 증류수

3) 실험의 조작

시수를 50ml 취하여 페놀-알콜용액 2ml를 넣고 혼합 후 0.5% 니트로프루

시드 나트륨 용액 2ml를 넣어 혼합 후 산화 용액 5ml를 넣어 혼합하여 실온(22℃~27℃)에서 1시간 방치한 후 24시간 이내에 바탕 시험액을 대조로 해서 640nm의 파장에서 흡광도를 측정하였다. 이 때 바탕 시험액은 한 묶음의 시수 측정 때마다 다시 만든 것을 사용하였다. 별도로 작성된 검정선으로부터 암모니아 질소 농도를 구하였다.

4) 기타

- a. 시료를 채수한 즉시 실험을 해야 하나 만약 시료의 보존이 필요할 때에는 시료를 냉동 보존하였으며 이 경우도 48시간을 초과하지 않았다.
- b. 실험에 사용하는 물, 용액 및 표준액의 조제에 사용하는 물은 암모니아를 제거한 증류수 또는 탈염수를 사용하였으며, 증류수는 24시간 이상 초과하여 사용하지 않았다.
- c. 암모니아 정량법으로서는 인도페놀청법이 가장 많이 이용되고 있지만 이 방법은 알칼리성에서 발색 반응이 일어나기 때문에 해수 중의 암모니아 질소를 측정하는데 있어 마그네슘과 칼슘 이온의 침전으로 문제가 있어, 본 실험에서는 구연산을 처리하여 칼슘과 마그네슘 착염을 형성시켜 침전에 의한 방해 작용을 제거하였다.
- d. 검수에 탁도가 있는 경우에는 여과가 필요하지만 여지로부터 암모니아가 용출하므로, 여과하기 전에 여지를 잘 세척하여 여지로부터의 암모니아 혼입을 방지하였다.

나. 인산인($\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$)

1) 원리

해수중 존재하는 인산인($\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$)의 분석은 아스코르브산법(Ascorbic Acid Method)[60]을 이용하였다. 이 분석법의 원리는 몰리브덴산 암모늄과 타르타르산 안티모닐 칼륨은 산성 용액에서 인산 이온과 반응하여 황색의 인 몰리브덴산 착체를 형성하고 이를 아스코르브산으로 환원시키면 청색의 몰리브덴 청이 생성되는데 이 청색의 강도는 인산 이온의 농도에 비례하므로 흡광광도법으로 인산인을 정량하였다. 0.01~6mg $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}/\ell$ 까지 정량이 가능하며 다른 방법에 비하여 재현성이 좋은 것으로 알려져 있다.

2)시약

a. 5N 황산 용액

b. 타르타르산 안티모닐 칼륨 용액

; $\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O} \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ 1.3715g + H_2O 500ml

c. 몰리브덴산 암모늄 용액

; $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 20g + H_2O 500ml

d. 0.01M 아스코르브 용액

e. 혼합 시약

; 50ml의 5N 황산 용액과 5ml 타르타르 안티모닐 칼륨 용액과 15ml 몰리브덴산 암모늄 용액과 30ml 아스코르브산 용액을 순차적으로 혼합

f. 인산인 표준 원액

3) 실험의 조작

50ml 시수를 취하여 여기에 8ml 혼합 시약을 주입하고 잘 혼합시킨 후 10~30분 사이에 바탕 시험액을 해서 880nm에서 흡광도를 측정한다. 표준 용액을 사용하여 별도로 작성한 검량선으로부터 농도를 구하였다.

4) 기타

- a. 시료는 채수 즉시 측정하는 것이 좋으나 시료 보존이 필요할 시는 시료에 HgCl_2 를 첨가하거나 2일 이내에 측정해야 한다.
- b. 몰리브덴청법에 대한 환원재로는 본법에서 이용한 아스코르브산 이외에 염화 제일 주석을 사용하는 법이 있다. 아스코르브산법은 염분 효과가 거의 없다. 따라서 염화제 1주석법을 해수 분석에 적용할 때는 염분 효과가 크게 나타나기 때문에 검정선 작성시에 인공 해수를 사용해서 인산인 표준 용액을 회석하였다.

4. 결과 및 고찰

4-1. 용융슬래그를 이용한 제올라이트 합성

4-1-1. 용융슬래그의 물성

실험에 사용될 용융슬래그의 물리화학적 특성을 살펴보았다. 결정 구조는 XRD 분석을 이용하였고, 화학적 구성 성분은 XRF 분석법을 이용하여 용융슬래그의 결정 구조와 조성을 측정하였다.

Fig. 9는 용융슬래그의 XRD 결과이다. 결과에서 보는 바와 같이 base line 이 각도에 따라 평형에서 벗어난 상태이므로 용융슬래그는 무정형 유리질 상으로 이루어진 것을 알 수 있다. 제올라이트를 합성할 경우, 합성에 이용되는 원료 물질의 결정 구조가 유리질일 경우 합성이 용이하다고 알려져 있다[61]. 또한 용융슬래그 제조시 고온에서 제거되지 않고 남아 있을 수 있는 중금속 등이 유리 형태인 규산염 속에 결합된 상태임을 알 수 있다. 구성 원소의 조성은 XRF법으로 분석하였으며, 결과는 질량을 기준으로 백분율 조성을 Table 1에 나타내었다. 전반적으로 용융슬래그를 구성하는 물질 중 제올라이트의 원료가 되는 SiO_2 , CaO , Al_2O_3 , Na_2O 가 전체 슬래그 중량의 85% 로써 대부분을 차지하고 있음을 알 수 있다. 폐기물 소각재에 포함된 중금속의 경우 용융슬래그 제조시 용융 상태에서 10시간 이상의 비중 분리로 중금속을 분리하는 공정이 포함되어 중금속의 비율이 미량으로 나타났다. 따라서 용융슬래그에는 재활용 가능한 물질이 대부분을 차지하고 있으며, 유해 성분에 의한 문제점이 없는 것으로 나타났다.

이러한 물리화학적 특성을 가지는 슬래그를 이용하여 제올라이트를 합성하는데 있어서 합성에 필요한 주요 성분은 Al과 Si와 Na이다. 그중 특히 Al과 Si의 구성 비율에 대해 살펴보면 $\text{Al/Si(mol/mol)}=0.315$ 로 나타났다. 한편 zeolite 4A의 경우 분자식이 $\text{Na}_{92}\text{Al}_{92}\text{Si}_{100}\text{O}_{384}$ 로써 Al과 Si의 몰 비가 약 1:1 비율을 가지는 것을 볼 수 있다. 즉 제올라이트 합성에 있어서 슬래그를 사용할 경우 슬래그를 구성하는 Al의 양이 부족하다는 것을 알 수 있다. 따라서 본 연구는 용융슬래그를 이용한 제올라이트 합성시 부족한 Al에 대해 NaAlO_2 를 추가하여 Al과 Si의 몰 비를 조정하였다.

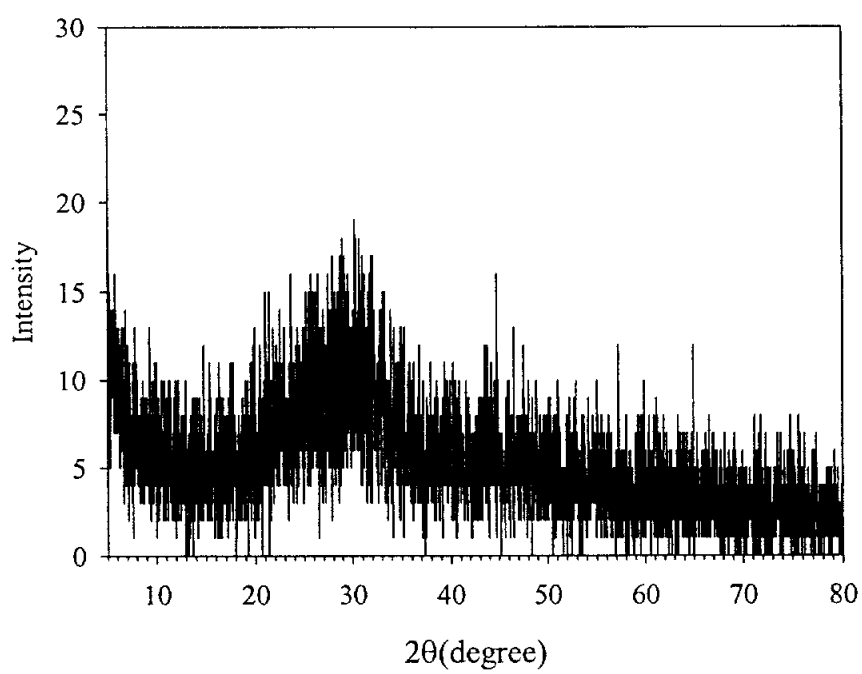


Fig. 9. XRD analysis of molten slag.

Table 1. Chemical compositions of waste molten slag

Analytical Object	composition(wt.%)
SiO ₂	39.51
CaO	24.30
Al ₂ O ₃	10.57
Na ₂ O	9.90
Fe ₂ O ₃	3.49
MgO	2.70
P ₂ O ₅	2.56
K ₂ O	1.80
Cl	1.44
TiO ₂	1.42
ZnO	0.66
SO ₃	0.66
BaO	0.34
MnO	0.24
I	0.11
CuO	0.07
SrO	0.05
ZrO ₂	0.02

4-1-2. 용융슬래그를 이용한 제올라이트 합성

용융슬래그를 이용한 제올라이트 합성은 교반기가 부착된 회분반응기에서 합성하였다. 반응 조건은 90℃에서 150rpm으로 조작하였으며, 합성된 물질은 종이 여과지에 여과후, 탈이온수로 세척시켜 110℃에서 24시간 건조 후 XRD와 XRF를 이용하여 분석하였다.

Fig. 10(a)은 슬래그 분말과 농도 1.0 mol-NaOH를 이용하여 363K에서 0, 2, 4, 6, 9시간 반응 후의 XRD결과이다. Fig. 10에서 보여지는 시간의 변화에 따른 각각의 XRD 결과는 초기 슬래그의 XRD결과와 비교하여 결정 구조의 변화가 진행되지 않고 있음을 보여준다. 따라서 슬래그 단독 상태에서 수열 합성을 통한 제올라이트 합성은 불가능하다는 것을 알 수 있다.

Fig. 10(b)은 슬래그 분말에 존재하는 Al, Si와 Al 첨가제로서 NaAlO_2 를 이용하여 반응물의 Al과 Si의 몰 비를 0.5:1로 조정후 1.0 mol-NaOH, 363K 조건에서의 합성 결과이다. 이 결과 역시 Fig. 10(a)과 유사한 형태로 나타났다. 따라서 Al과 Si의 몰 비가 0.5:1인 조건에서도 수열 합성 반응에 의한 제올라이트 합성은 불가능한 것으로 나타났다.

Fig. 11는 슬래그 분말에 존재하는 Al, Si와 Al 첨가제로서 NaAlO_2 를 이용하여 반응물의 몰비를 1:1로 조정후 1.0 mol-NaOH, 363K 조건에서의 합성 결과이다. 이 결과에서 Fig. 10의 결과와는 달리 전반적으로 시간의 경과에 따라 특정 위치의 피크 증가 현상을 보였다. 각각의 피크는 6.8, 9.8, 12, 23.6, 26.7, 33 위치에서 주피크가 나타나는 것으로 보아 제올라이트 4A 형태임을 확인할 수 있다. 시간에 따른 변화에 대해 살펴보면 합성반응후 약 2시간 경과 하였을 때 제올라이트의 결정 구조를 보이기 시작하고 있

다. 그리고 약 4시간 경과하였을 때 피크의 intensity를 6, 9시간 경과 후의 결과와 비교하여 보면, 주피크 6.8에서 4시간을 기준으로 2, 4, 6, 9시간 경과 후 피크 intensity의 비를 나타내면 0.66, 1, 0.78, 0.66으로 나타났으며, 주피크 9.8에서는 0.84, 1, 0.82, 0.66으로 나타났다. 따라서 제올라이트의 실질적인 합성은 4시간 전후에서 완료된 것을 알 수 있다. 한편, 그리고 4시간 경과 후 6.8, 9.8에서의 피크 intensity가 약해지는 반면 주피크 14에 hydroxysodalite의 피크가 성장하기 시작하여 결정 전이가 일어남을 알 수 있었다[56, 57, 62]. 이러한 현상은 비교적 높은 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 의 조건에서 준안정성 물질인 제올라이트 4A가 안정성 물질인 hydroxysodalite로 전환되기 때문이다[56]. 따라서 슬래그를 이용한 제올라이트 4A의 합성에서 반응시간의 증가는 제올라이트의 수율을 감소시킬 수 있음을 보여주고 있다.

Fig. 12은 슬래그 분말에 존재하는 Al과 Si의 몰비를 1:1.5로 조정 후 1.0 mol-NaOH, 363K 조건에서의 합성 결과이다. 이 결과는 Fig. 12와 같이 시간의 변화에 따라 결정 구조가 변화되고 있다. 그리고 피크의 intensity도 계속적으로 증가되고 있다. 하지만 피크는 제올라이트의 특성 피크 위치가 아닌 곳에 나타나고 있다. 따라서 이 반응에서는 제올라이트의 합성이 이루어지지 않고 있다. 합성된 물질은 Sodium Aluminum Carbonate ($\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6(\text{NO}_2)(\text{CO}_3)_{0.5}$) 또는 Katoite($\text{Ca}_{2.93}\text{Al}_{1.97}\text{Si}_{0.64}\text{O}_{2.56}(\text{OH})_{9.4}$)와 같은 물질 이었다. 즉 제올라이트 합성에 있어 Al/Si의 비율은 1:1 비율이 최적임을 알 수 있다. 이러한 결과는 순수화학법으로 4A형 제올라이트를 합성하기 위한 최적의 몰비인 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=2$ 와 잘 일치한다[63, 64].

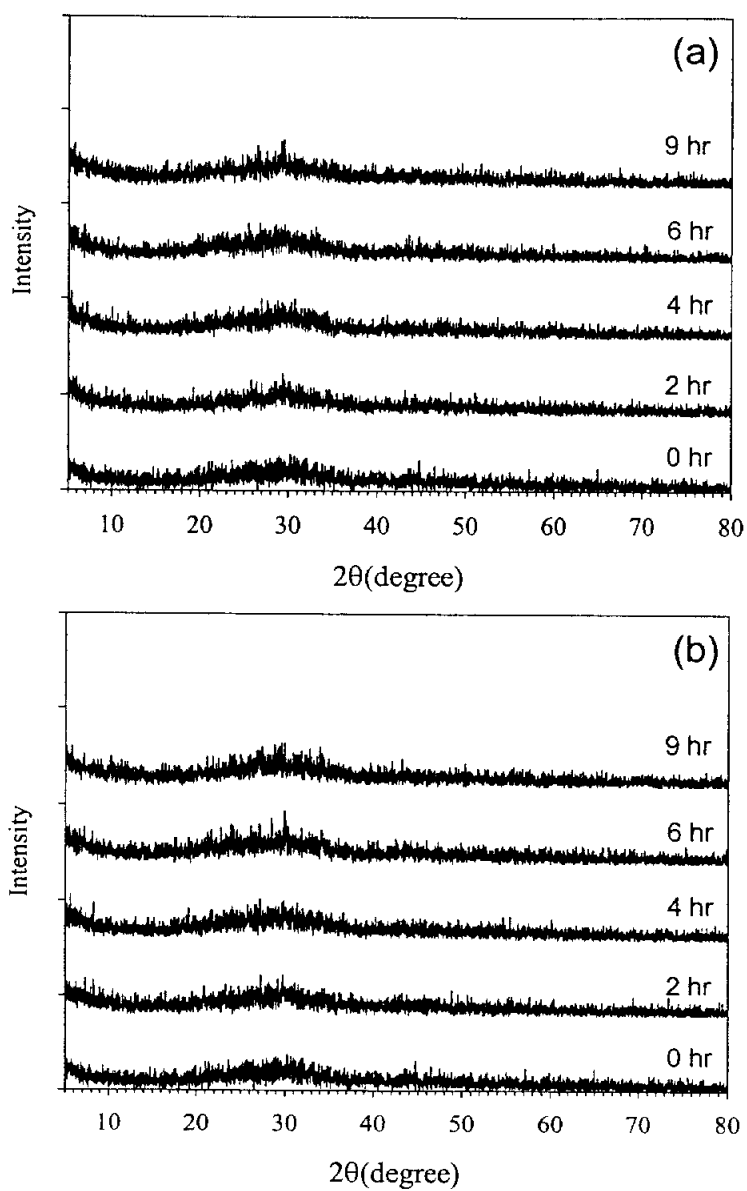


Fig. 10. XRD analysis of products from zeolite synthesis experiment. (a) $\text{Al/Si}=0.3[\text{mol/mol}] + 1.0 \text{ mol NaOH}$, (b) $\text{Al/Si}=0.5[\text{mol/mol}] + 1.0 \text{ mol NaOH}$

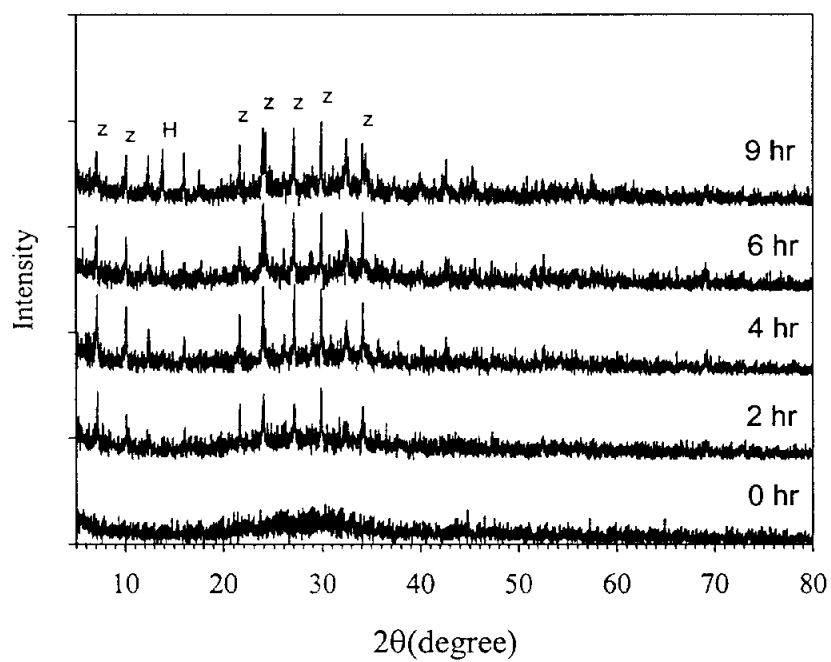


Fig. 11. XRD analysis of products from zeolite synthesis experiment. (Al/Si=1.0[mol/mol] + 1.0 mol NaOH)

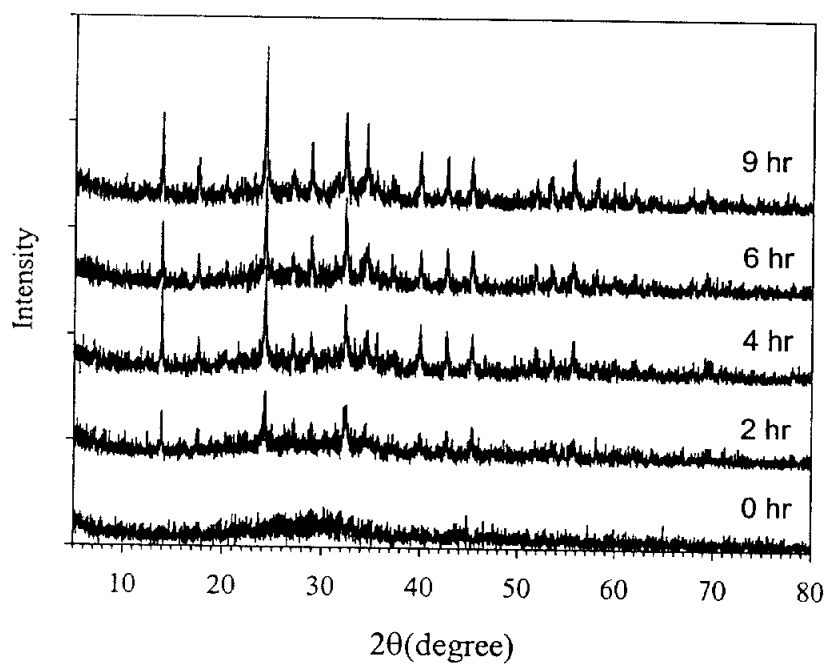


Fig. 12. XRD analysis of products from zeolite synthesis experiment. (Al/Si=1.5[mol/mol] + 1.0 mol NaOH)

4-1-3. 용융슬래그중 Al과 Si의 이용률

슬래그를 이용한 제올라이트 합성은 슬래그내에 존재하는 Al과 Si를 용해된 후 제올라이트 결정으로 합성된다. Fig. 13는 실제 제올라이트 합성 반응에 사용될 수 있는 Al과 Si의 비율을 살펴본 것이다. 즉 시간의 변화에 따라 슬래그에서 얻어지는 Al과 Si의 몰수와 Al/Si의 몰비를 나타내었다. Fig. 13에 나타난 결과를 살펴보면 슬래그에서 용해되어 나오는 Al과 Si는 물질의 종류에 관계없이 약 2시간 이내에 완료됨을 보인다. 슬래그 100g에서 얻어지는 Si는 28mol, Al은 20mol 정도였다. 이때의 Al 대 Si 비율은 $Al/Si(mol/mol)=0.7$ 로서 슬래그에 존재하는 $Al/Si(mol/mol)=0.3$ 과 차이를 보이고 있다. 따라서 용융슬래그를 제올라이트 합성에 이용할 경우 제올라이트 합성에 참여할 수 있는 Si의 양이 슬래그내의 전체 Si의 양에 비해 낮은 것을 알 수 있다.

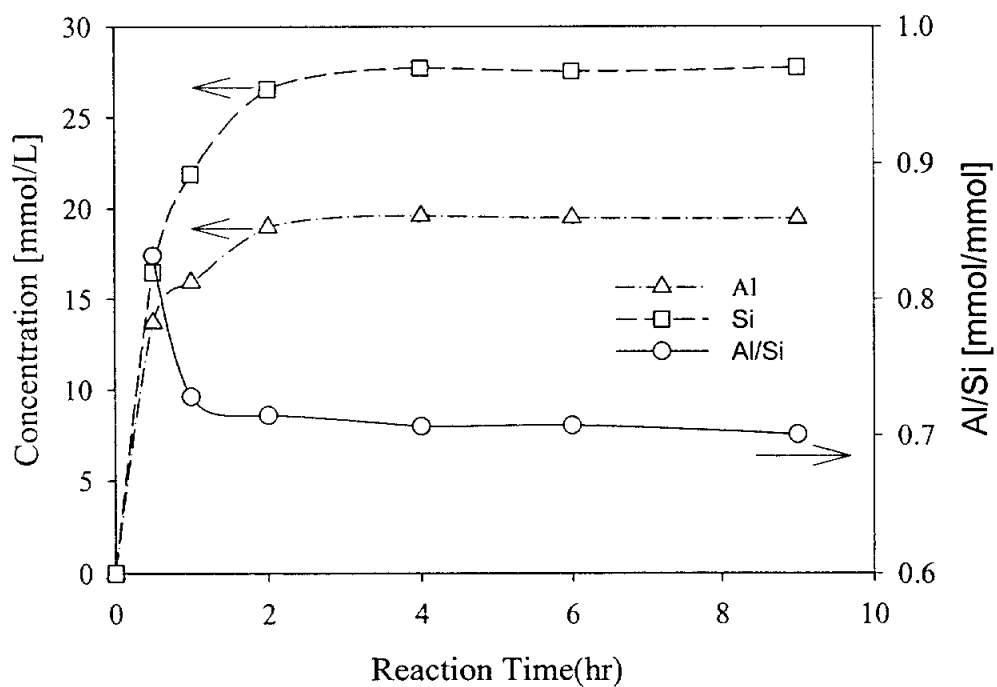


Fig. 13. Concentration change of Al and Si in the liquid phase of slag with reaction time.(Slag +1.0 NaOH)

4-1-4. 용융슬래그를 이용한 합성 제올라이트의 이온교환 능력

Fig. 14는 슬래그로부터 합성된 제올라이트의 이온교환 능력을 측정한 것이다. 합성 제올라이트의 이온교환 능력은 $1.09[\text{meq NH}_4^+-\text{N/g-zeolite}]$ 로 나타났다. 비산재를 이용한 타인의 연구에서 합성 제올라이트의 이온교환 능력은 $2.1\sim 2.6[\text{meq/g-zeolite}]$ 값을, 천연 제올라이트의 경우 $1.8\sim 2.0[\text{meq/g-zeolite}][65]$ 값을 가져 슬래그로부터 합성된 제올라이트는 비산재 합성 제올라이트의 약 45%, 천연 제올라이트의 약 60% 이온교환 능력을 가지는 것으로 나타났다. 이러한 차이는 기존에 연구되어진 비산재를 이용한 합성된 제올라이트가 비산재로부터 Si와 Al을 추출후, 추출되어진 용액만으로 합성에 이용한 것에 반하여, 본 실험은 용융슬래그를 전처리 없이 바로 제올라이트 합성에 사용한 것이 원인으로 여겨진다. 이러한 사실은 슬래그에서 이용될 수 있는 Al과 Si이용률에 관한 실험에서 볼 수 있듯이 제올라이트 합성에 사용된 슬래그의 이용 효율이 낮아 합성에 이용되지 않은 슬래그가 상대적으로 제올라이트의 순도를 낮추고 있는 것으로 확인된다.

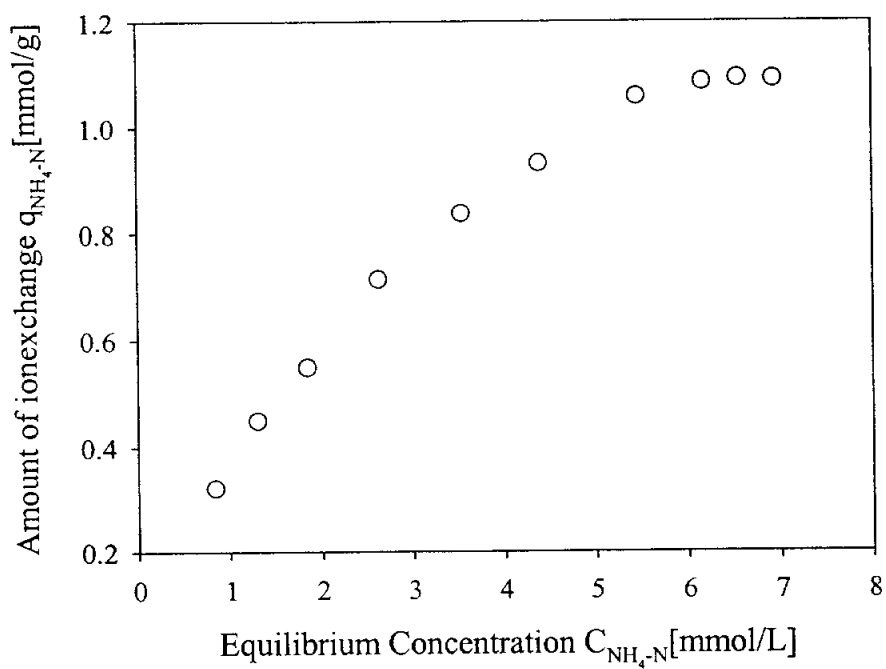


Fig. 14. Equilibrium relation of $\text{NH}_4^+\text{-N}$ ion exchange by synthetic zeolite(initial concentration of $\text{NH}_4^+\text{-N}$; 8mmol, 20°C)

4-2. 제올라이트 4A를 이용한 해수중 N 제거

제올라이트 (4A type)를 이용하여 해수(sea water)중의 암모니아성 질소 ($\text{NH}_4^+\text{-N}$)를 제거할 경우에 온도와 농도에 따른 영향을 실험하였다. 실험은 회분식 반응기를 이용하여 수행하였으며, 사용된 해수는 실험의 균일성을 위해 인공 해수를 이용하였다. 해수 내에 암모니아성 질소의 초기 농도는 NH_4Cl 을 이용하여 5, 8, 12 mmol $\text{NH}_4^+\text{-N}/\ell$ 로 정하였다. 조제 폐수 용액 200ml에 건조 보관된 제올라이트의 주입량을 log 간격으로 0~8g까지 각각 변화시켜 주입하였다. 200 rpm으로 24시간 교반한 후 시료수는 GF/C여과지로 여과하여 각각의 암모니아성 질소의 잔류 농도를 측정하였다.

한편, 실험에 사용된 인공 해수의 조성을 살펴보면 전체 양이온중 Na^+ 이온이 400 mmol/ ℓ 로 가장 높았으며, Mg^{2+} 는 48.6, K^+ 는 9.4, Ca^{2+} 는 7.9 mmol/ ℓ 로 존재하고 있었다.

4-2-1. 담수에서 암모니아성 질소의 제거

해수 중에 존재하는 암모니아성 질소의 제거에 앞서 해수와 담수에서의 암모니아 성능을 비교하기 위해 담수에서 암모니아성 질소의 제거 실험을 하였다.

Fig. 15은 담수에서 제올라이트를 이용하여 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 의 제거에 대한 평형 도표이다. 실험은 20℃에서 이루어졌으며, 초기 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 의 농도는 0.936, 1.87, 5.61 mmol이다. x- 축은 평형 농도로 제올라이트와 담수내 존재하는 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 사이의 이온교환 반응이 평형에 도달하여 아무런 반응이 없을 때

담수에 존재하는 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 의 농도이다. y-축은 평형 농도에 대응하는 제올라이트의 단위 질량당 제올라이트와 결합하고 있는 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 의 양이다. x축과 y축은 해석상의 편의를 위해 로그-로그 좌표로 표현하였다. 실험의 결과는 Freundlich 흡착등온식 $q=kC^{(1/n)}$ 을 이용하여 해석하였다. Freundlich 흡착등온식은 실제 공정에서 흡착용량을 알 수 있는 수단이다. k는 흡착점의 수와 상관되는 상수이며, n은 흡착 세기와 흡착된 분자 사이의 반발력에 관계되는 상수이다. n값이 1이면 흡착량은 농도의 증가에 선형적으로 증가하며, n값이 아주 크면 농도가 높을 때 흡착량이 일정해져서 Langmuir 흡착등온식과 비슷해진다. n 값에 따라 Freundlich 흡착 등온선은 선형에서부터 Langmuir 흡착 등온선까지 다양한 형태로 나타나기 때문에 실험 결과를 모사 하는데 적합하다. 흡착 평형 도표를 log-log좌표로 표현할 때 결과의 경향을 Freundlich 흡착등온식 $q=kC^{(1/n)}$ 으로 나타내면 지수 $1/n$ 은 기울기이다. 따라서 $1/n$ 이 작을 경우 피 흡착질의 농도는 저 농도에서 고농도까지 전 농도 범위에서 잘 흡착하는 것으로 알려져 있으며, $1/n$ 이 클수록 고농도에서 흡착량이 큰 반면 저 농도에서는 적어진다. 일반적으로 $1/n$ 값이 0.1~1.0 일 경우 흡착이 비교적 쉬우나, 2이상일 때는 난 흡착성 물질로 알려져 있다[66].

우선 초기 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 농도가 0.936, 1.87, 5.61 mmol 일 때 Freundlich 등온식의 $1/n$ 값은 0.23, 0.20, 0.28로 전반적으로 약 0.2~0.3의 일정한 제거 기울 값을 가지고 있다. k값은 1.93, 1.60, 1.18로 초기 농도 증가에 따라 k값의 감소 현상을 보이고 있다.

4-2-2. 암모니아성 질소의 제거

가. 초기 농도 변화에 따른 암모니아성 질소의 제거

Fig. 16에서는 해수내 존재하는 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 의 초기 농도를 각각 5, 8, 12 mmol $\text{NH}_4^+\text{-N}/\ell$ 로 고정하고, 온도를 10, 20, 30℃로 변화시켰을 때 제올라이트 주입에 따른 제거 효과를 살펴보았다.

Fig. 16(a)에서는 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 농도가 12mmol일 때 온도에 따른 흡착 평형 도표이다. 도시된 실험 data는 Freundlich 등온선으로 실험 결과물에 대한 연관성을 살펴보았다. 전반적으로 동일한 초기 농도에서는 온도 변화에 따른 Freundlich 등온식의 경향은 큰 차이를 보이지 않았다. Fig. 16(a)에서의 Freundlich 등온식의 지수 $1/n$ 은 10℃, 20℃, 30℃에서 각각 0.83, 0.80, 0.85로 전반적으로 온도에 관계없이 약 0.83의 일정한 값을 가지고 있다. k 값은 0.030, 0.039, 0.038로 온도의 증가에 따라 k 값의 증가 현상을 보이고 있다. 이것은 온도의 증가에 따라 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 과 반응하는 제올라이트 내에 존재하는 반응점의 수가 변화되고 있음을 알 수 있다. 또한 Fig. 16에서 알 수 있듯이 온도의 증가에 따라 이온교환에 의해 제거되는 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 의 양이 증가되는 것을 볼 수 있다. 따라서 제올라이트에 의한 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 의 제거는 화학 흡착 현상으로 이루어지고 있다.

Fig. 16(b)은 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 의 초기 농도가 8mmol일 때 온도에 따른 흡착 평형 도표이다. Fig. 16(b)에서 Freundlich 등온식의 지수 $1/n$ 은 10℃, 20℃, 30℃에서 각각 0.89, 0.71, 0.71로 온도에 따라 약간의 차이는 있으나 거의 일정한 값을 가지고 있다. k 값은 0.028, 0.045, 0.049로 온도의 증가에 비례하고 있다. 온도에 따른 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 의 제거량은 12mmol의 결과와 동일하게 온도의 증

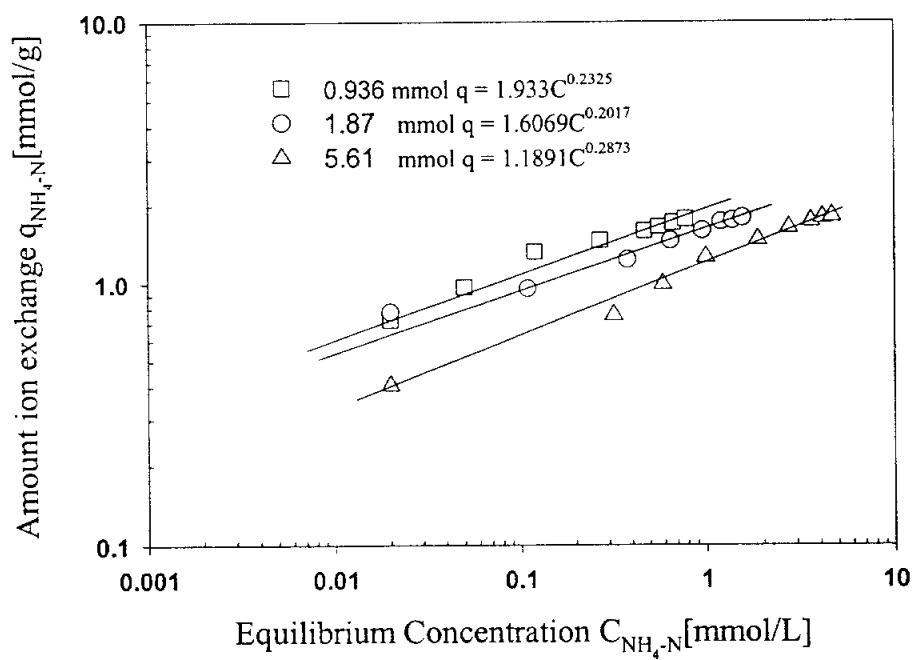


Fig. 15. Freundlich isotherm for $\text{NH}_4^+\text{-N}$ ion exchange on zeolite at various concentration of $\text{NH}_4^+\text{-N}$ (water, temperature 20°C)

가에 따라 이온교환에 의해 제거되는 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 의 양이 증가되는 것을 볼 수 있다.

Fig. 16(c)은 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 의 초기 농도가 5mmol일 때 온도에 따른 흡착 평형 도표이다. Fig. 20에서의 Freundlich 등온식의 지수 $1/n$ 은 10℃, 20℃, 30℃에서 각각 0.97, 0.82, 0.93으로 거의 일정한 제거 기울 값을 가지고 있다. k 값은 0.030, 0.048, 0.044로 온도의 증가에 따라 k 값의 증가하지만 20℃, 30℃의 경우 거의 동일한 값을 보이고 있다. 온도에 따른 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 의 제거량은 앞서 보여진 12mmol과 8mmol의 결과와 동일하게 온도의 증가에 따라 이온교환에 의해 제거되는 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 의 양이 증가되는 것을 볼 수 있다.

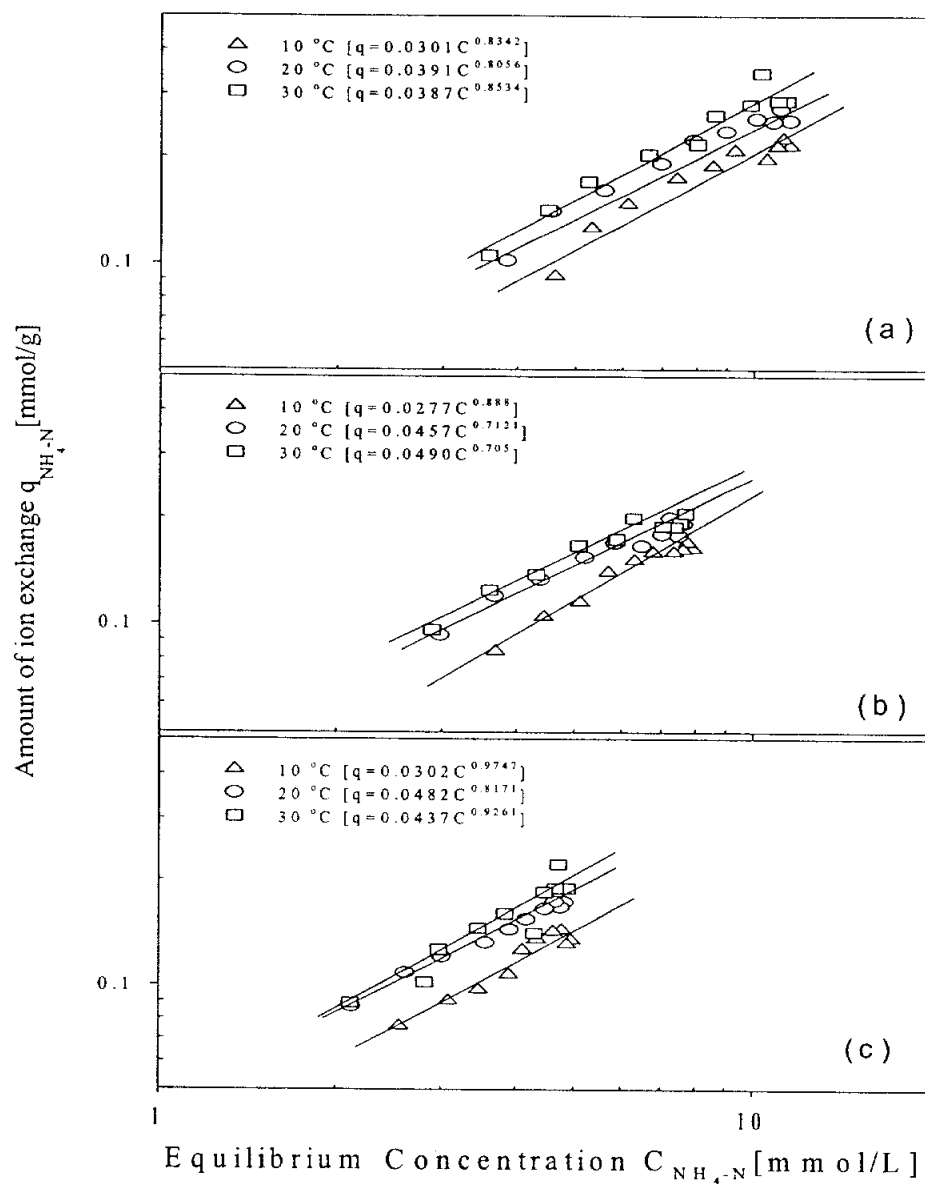


Fig. 16. Freundlich isotherm for $\text{NH}_4^+\text{-N}$ ion exchange on zeolite at various temperature (seawater, initial NH_4^+ ion concentration; (a) 8 (b) 5 (c) 3 mmol $\text{NH}_4^+\text{-N}/\ell$)

나. 초기 온도 변화에 따른 암모니아성 질소의 제거

Fig. 17은 해수의 온도를 10, 20, 30℃로 고정시키고 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 의 농도를 각각 5, 8, 12 mmol $\text{NH}_4^+\text{-N}/\ell$ 로 변화시켰을 때 제올라이트 주입에 따른 제거 결과를 흡착등온식 형태로 도시한 것이다. 5, 8, 12 mmol $\text{NH}_4^+\text{-N}/\ell$ 에서 각각 Freundlich 등온식의 지수 $1/n$ 을 비교하여 보면 10℃에서는 0.98, 0.89, 0.83, 20℃에서는 0.81, 0.71, 0.81, 30℃에서는 0.93, 0.71, 0.85로 나타났다. 결과에서 $1/n$ 값의 범위는 0.7~0.98 사이로 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 의 제거가 쉽게 일어나고 있었으며, 초기 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 의 농도가 낮을수록 $1/n$ 값의 증가를 보이고 있다. 따라서, 초기 농도가 높을수록 넓은 농도 범위에서 제거가 잘 이루어짐을 알 수 있다. 그리고 Freundlich 등온식의 상수 k 값은 10℃에서는 0.03, 0.03, 0.03, 20℃에서는 0.05, 0.05, 0.04, 30℃에서는 0.04, 0.05, 0.04로써 초기 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 농도의 따른 차이는 보이지 않는다. 따라서 흡착점의 수와 상관되는 k 값은 온도에 관계될 뿐 초기 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 농도와의 연관성은 적었다.

한편, 제올라이트를 이용한 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 의 제거에 대해 담수에서의 결과 Fig. 15과 해수의 결과 Fig. 17을 비교하면 다음과 같다. 담수에서의 $1/n$ 값은 약 0.2~0.3으로 해수에서의 0.7~0.98과 비교하면 해수의 $1/n$ 값이 약 3배 증가된 것을 볼 수 있다. 따라서 해수의 경우 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 의 농도가 고농도일 때 흡착량이 큰 반면 저 농도에서는 흡착량이 적어지는 것을 알 수 있다. 한편 흡착점의 수와 상관되는 k 값은 담수에서 초기 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 농도와 k 값은 반비례 관계를 보이는데 반해, 해수에서는 온도에 따른 k 값의 연관성을 볼 수 없었다.

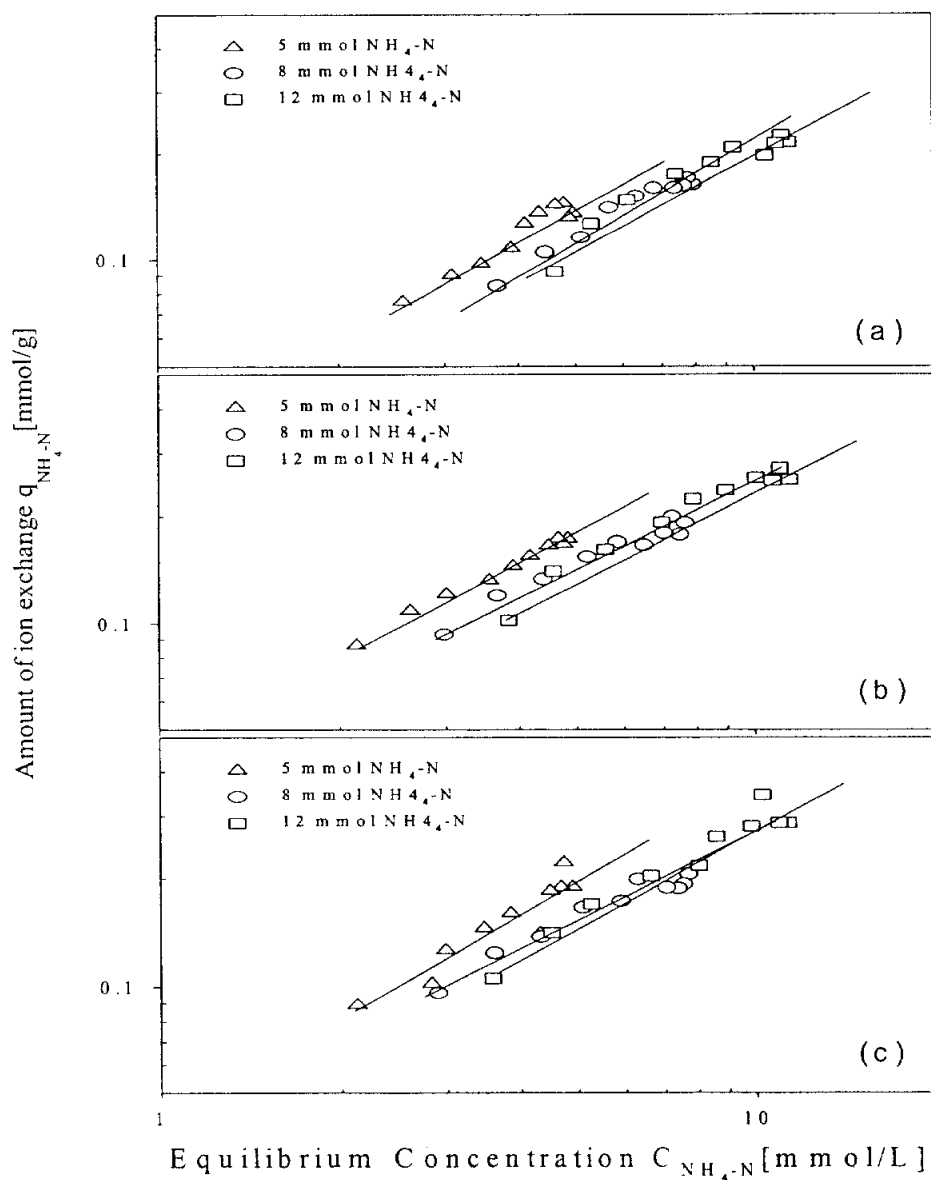


Fig. 17. Freundlich isotherm for NH_4^+ ion exchange on zeolite at various concentration. (seawater, initial temperature ; (a) 10°C (b) 20°C (c) 30°C)

Table 2. Coefficients of Freundlich adsorption isotherms for NH_4^+ ion vs. zeolite

$\text{NH}_4^+\text{-N}$	12(mmol)		8(mmol)		5(mmol)	
temp.(°C)	k	1/n	k	1/n	k	1/n
10	0.030	0.834	0.028	0.888	0.030	0.975
20	0.039	0.806	0.046	0.712	0.048	0.817
30	0.039	0.853	0.049	0.705	0.044	0.926

4-3 해수 중의 양이온의 거동

4-3-1. 제올라이트에 의한 K^+ 의 거동

가. 온도 변화에 따른 K^+ 의 제거

Fig. 18는 해수 내 존재하는 NH_4^+-N 의 초기 농도를 각각 5, 8, 12 mmol NH_4^+-N/ℓ 로 고정하고, 온도를 10, 20, 30℃로 변화시켰을 때 제올라이트 주입에 따른 해수 중에 존재하는 K^+ 이온의 제거 효과이다.

Fig. 18(a)는 12 mmol NH_4^+-N/ℓ 일 때 온도에 따른 K^+ 이온의 흡착 평형 도표이다. 도시된 실험 data는 Freundlich 등온선으로 실험 결과물에 대한 연관성을 살펴보았다. 전반적으로 공존하는 NH_4^+-N 의 초기 농도가 동일할 때, 온도 조건 변화에 따른 K^+ 이온의 Freundlich 등온식 경향은 동일하였다. Fig. 18(a)에서 Freundlich 등온식의 지수 $1/n$ 은 10℃, 20℃, 30℃에서 각각 1.13, 1.12, 1.13으로 온도에 관계없이 약 1.13의 일정한 제거 값을 가지고 있었다. k값은 0.031, 0.036, 0.041로 온도의 변화와 동일하게 증가하였다. Fig. 18(a)에서 알 수 있듯이 온도의 증가에 따라 제올라이트와 이온교환에 의해 제거되는 K^+ 이온 양이 증가되는 것을 볼 수 있다. 이러한 변화에서 제올라이트는 온도의 증가에 의해 제올라이트 내에 존재하는 반응점이 활성화되는 것을 알 수 있다. Freundlich 등온식으로 제올라이트에 의한 NH_4^+-N 와 K^+ 이온의 제거를 비교하여 보면 K^+ 이온의 $1/n$ 값이 0.3증가되었고 k값은 차이를 보이지 않고 있다. 따라서 K^+ 이온이 NH_4^+ 이온보다 고농도에서 반응성이 큰 것으로 나타났다.

Fig. 18(b)는 8 mmol NH_4^+-N/ℓ 일 때 온도에 따른 K^+ 이온의 흡착 평형 도

표이다. Fig. 18(b)에서의 Freundlich 등온식의 $1/n$ 값은 10℃, 20℃, 30℃에서 각각 1.31, 1.43, 1.64로 온도의 변화에 따라 증가되는 모습을 보이고 있다. k 값은 0.019, 0.016, 0.015로 온도의 증가와 반비례 관계를 보이고 있다. 이러한 온도 조건에 따른 Freundlich 상수 k 의 변화 경향은 12 mmol $\text{NH}_4^+\text{-N}/\ell$ 일 때와 반대 현상을 보이고 있다. 그러나 K^+ 이온의 제거량은 12 mmol $\text{NH}_4^+\text{-N}/\ell$ 일 때 K^+ 제거 결과와 동일하게 온도 증가에 비례하고 있다.

Fig. 18(c)는 5 mmol $\text{NH}_4^+\text{-N}/\ell$ 일 때 온도에 따른 K^+ 이온의 흡착 평형 도표이다. Fig. 18(c)에서의 Freundlich 등온식의 $1/n$ 값은 10℃, 20℃, 30℃에서 각각 1.80, 1.98, 2.27로 온도에 따라 증가되고 있다. k 값은 0.006, 0.005, 0.003으로 온도의 증가에 따라 k 값의 감소하고 있다. 이러한 온도 조건에 따른 Freundlich 상수의 변화 경향은 8 mmol $\text{NH}_4^+\text{-N}/\ell$ 일 때 K^+ 이온의 변화와 동일하게 나타났다. 온도에 따른 K^+ 이온의 제거량은 12, 8 mmol $\text{NH}_4^+\text{-N}/\ell$ 일 때 K^+ 제거 결과와 동일하게 온도의 증가에 따라 제거되는 K^+ 이온양이 증가되는 것을 볼 수 있다.

위의 결과를 살펴보면, 해수 중에 존재하는 초기 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 의 농도가 12mmol 일 경우와 8, 5mmol일 경우에 K^+ 이온의 Freundlich 상수 $1/n$ 과 k 값은 서로 반대의 경향으로 나타났다. 이러한 현상은 해수 중에 존재하는 K^+ 이온의 농도에서 원인을 찾을 수 있다. 해수 중에 존재하는 K^+ 이온의 농도는 9.4 mmol/ ℓ 로 실험에 적용된 초기 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 농도 12mmol/ ℓ 와 8mmol/ ℓ 사이에 존재하고 있다. 일반적으로 제올라이트의 양이온 선택도는 K^+ 이온이 NH_4^+ 이온보다 큰 것으로 알려져 있다[67, 69]. 해수의 경우 공존하는 양이온중 Na^+ 이온의 농도가 400 mmol/ ℓ 로 실험의 대상이 되는 K^+ 이온과 NH_4^+ 이온의 농도보다 40배 가까이 높다. 이로 인해 K^+ 이온과 NH_4^+ 이

온은 양이온 선택도에 준하는 거동을 할 수 없다. 따라서 K^+ 이온과 NH_4^+ 이온은 서로간의 농도의 우위에 따라 이온의 선택도가 결정된 것으로 생각된다.

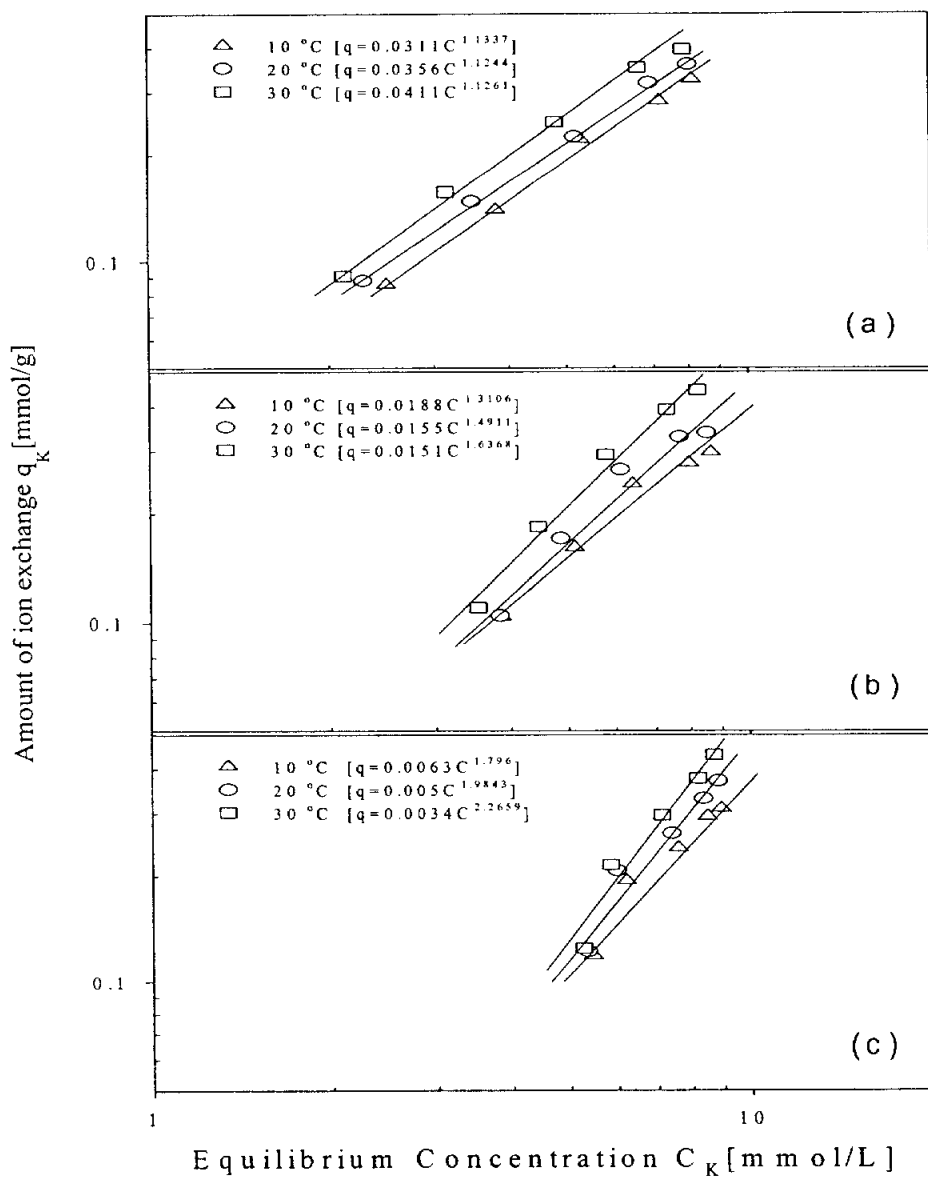


Fig. 18. Freundlich isotherm for K^+ ion exchange on zeolite at various temperature. (seawater, initial NH_4^+ ion concentration; (a) 8 (b) 5 (c) 3 mmol NH_4^+-N/l)

나. 초기 농도 변화에 따른 K^+ 의 제거

Fig. 19는 해수의 온도를 10, 20, 30℃로 고정시키고 NH_4^+-N 의 농도를 각각 12, 8, 5 mmol NH_4^+-N/ℓ 로 변화시켰을 때 제올라이트 주입에 따른 해수 중에 존재하는 K^+ 이온의 제거 결과를 흡착등온식 형태로 도시한 것이다. 해수 중에 존재하는 초기 NH_4^+-N/ℓ 농도가 5, 8, 12 mmol 일 때 제올라이트와 반응하는 K^+ 이온의 Freundlich 등온식 $1/n$ 값은 10℃에서 1.8, 1.31, 0.13, 20℃에서 1.98, 1.43, 1.12, 30℃에서 2.27, 1.64, 1.13으로 나타났다. K^+ 이온의 $1/n$ 값은 반응 온도와 무관하게 초기 NH_4^+-N 의 농도와 반비례 관계를 보였다. 이러한 현상은 해수에 존재하는 NH_4^+-N 의 농도가 감소할수록 해수 중에 존재하는 K^+ 이온의 존재 비율이 상대적으로 증가하여 $1/n$ 값이 증가되는 결과를 보였다. 한편 제올라이트와 반응하는 K^+ 이온의 Freundlich 등온식 k 값은 10℃에서는 0.006, 0.019, 0.031, 20℃에서는 0.005, 0.016, 0.036, 30℃에서는 0.003, 0.015, 0.041로 해수 중 존재하는 초기 NH_4^+-N 의 농도가 증가할수록 동시에 k 값이 증가하는 비례 관계를 보였다.

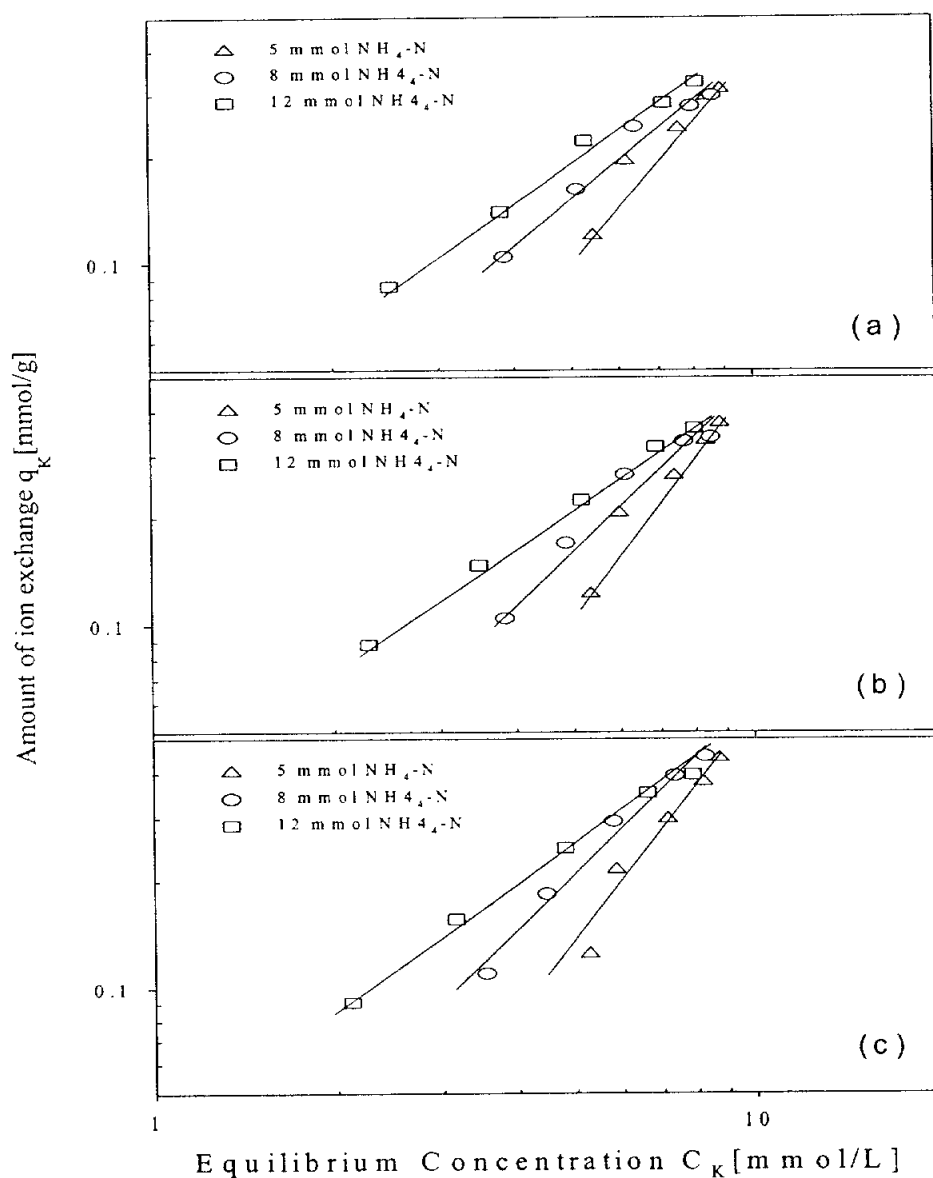


Fig. 19. Freundlich isotherm for K^+ ion exchange on zeolite at various concentration of NH_4^+ ion (seawater, initial temperature ; (a) 10°C (b) 20°C (c) 30°C)

Table 3. Coefficients of Freundlich adsorption isotherms for K^+ ion vs. zeolite

K^+	12(mmol)		8(mmol)		5(mmol)	
temp.(°C)	k	1/n	k	1/n	k	1/n
10	0.031	1.134	0.019	1.311	0.006	1.796
20	0.036	1.124	0.016	1.431	0.005	1.984
30	0.041	1.126	0.015	1.637	0.003	2.266

4-3-2. 제올라이트에 의한 Ca^{2+} 의 거동

가. 온도 변화에 따른 Ca^{2+} 의 제거

Fig. 20은 해수내 존재하는 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 의 초기 농도를 각각 5, 8, 12 mmol $\text{NH}_4^+\text{-N}/\ell$ 로 고정하고, 온도를 10, 20, 30℃로 변화시켰을 때 제올라이트 주입에 따른 해수 중에 존재하는 Ca^{2+} 이온 제거 효과이다. Fig. 20(a)은 해수 중에 존재하는 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 의 초기 농도가 12 mmol $\text{NH}_4^+\text{-N}/\ell$ 일 때 각각의 온도에 제올라이트와 반응하는 Ca^{2+} 이온의 흡착 평형 도표이다. Freundlich 등온식의 지수 $1/n$ 값은 10℃, 20℃, 30℃에서 각각 0.52, 0.48, 0.41로 온도 증가에 따라 감소하고 있으며, k 값 또한 0.39, 0.31, 0.24로 온도의 증가에 따라 k 값이 감소되고 있다. Fig. 20(b)은 해수 중에 존재하는 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 의 초기 농도가 8 mmol $\text{NH}_4^+\text{-N}/\ell$ 일 때 제올라이트와 반응하는 Ca^{2+} 이온의 흡착 평형 도표이다. Freundlich 등온식의 지수 $1/n$ 값은 10℃, 20℃, 30℃에서 각각 0.49, 0.5, 0.46으로 온도에 따라 증가되는 모습을 보이고 있다. k 값은 0.43, 0.33, 0.22로 온도의 증가에 따라 k 값이 감소하고 있다. Fig. 20(c)은 해수 중에 존재하는 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 의 초기 농도가 5 mmol $\text{NH}_4^+\text{-N}/\ell$ 일 때 제올라이트와 반응하는 Ca^{2+} 이온의 흡착 평형 도표이다. Freundlich 등온식의 $1/n$ 값은 10℃, 20℃, 30℃에서 각각 0.46, 0.47, 0.46 차이를 보이지 않고 있다. k 값은 0.43, 0.32, 0.23으로 온도의 증가에 따라 k 값이 감소하고 있다. 해수 중에 NH_4^+ 가 존재하는 경우 제올라이트와 Ca^{2+} 이온과의 관계는 전반적으로 반응 온도가 증가할수록 $1/n$ 값의 증가를 보이고 있다. 이 경우 K^+ 이온의 경향과 반대였으며, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 의 경향과 동일하게 나타났다. 일반적으로 알려진 제올라이트에 대한 이온 선택성[67]은

$K^+ > NH_4^+ > Na^+ > Ca^{2+} > Mg^{2+}$ 로 알려져 있다. Ca^{2+} 이온의 경우 NH_4^+ 과 같이 K^+ 이온보다 선택성이 낮아 NH_4^+ 과 동일한 결과를 보이고 있는 것으로 여겨진다. 이렇게 Ca^{2+} 가 선택성이 낮은 이유는 제올라이트의 내부공간을 이루는 링보다 큰이온이나 분자는 제올라이트 내부로 들어오지 못하게 되는데 제올라이트 안에 들어있는 물분자는 양이온을 쉽게 수화시키므로 양이온의 실제반경은 더욱 커지게 되며, 따라서 그만큼 교환될 양이온과 제올라이트상의 음이온과 거리가 멀어지므로 정전기적 결합력이 작아진다[68]. 이 때문에 Ca^{2+} 이온의 경우 NH_4^+ 와 K^+ 이온보다 선택성이 낮다.

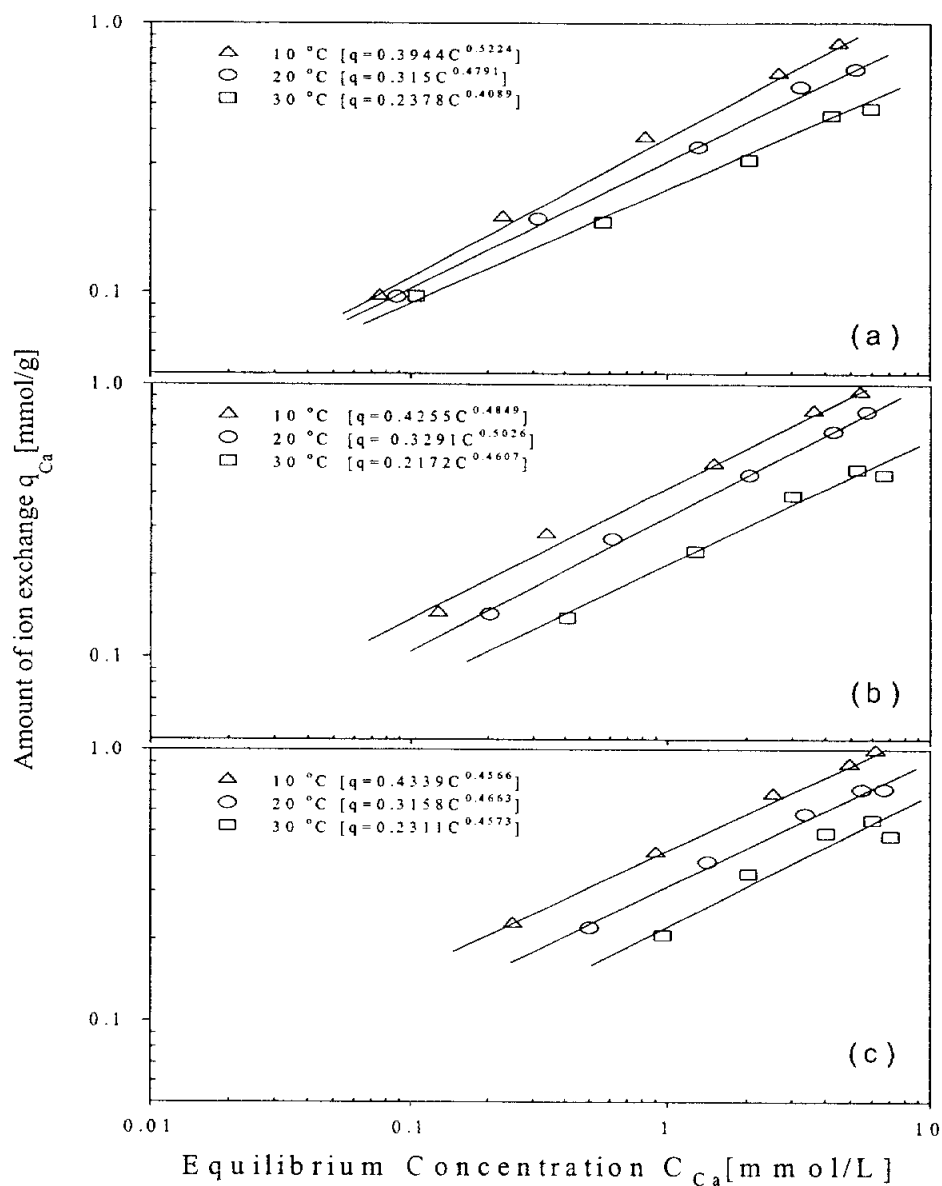


Fig. 20. Freundlich isotherm for Ca^{2+} ion exchange on zeolite at various temperature (seawater, initial NH_4^+ ion concentration; (a) 8 (b) 5 (c) 3 mmol $\text{NH}_4^+\text{-N/l}$)

나. 초기 농도 변화에 따른 Ca^{2+} 의 제거

Fig. 21는 해수의 온도를 10, 20, 30℃로 고정시키고 해수 중에 존재하는 초기 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 의 농도를 각각 5, 8, 12 mmol $\text{NH}_4^+\text{-N}/\ell$ 로 변화시켰을 때 제올라이트 주입에 따른 Ca^{2+} 이온의 제거 결과를 흡착등온식 형태로 도시한 것이다. 해수 중에 존재하는 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 농도가 5, 8, 12 mmol 일 때 제올라이트와 반응하는 Ca^{2+} 이온의 Freundlich 등온식 $1/n$ 값은 10℃에서 0.46, 0.49, 0.52, 20℃에서 0.47, 0.50, 0.48, 30℃에서 0.46, 0.46, 0.41로 나타났다. Ca^{2+} 이온의 경우 초기 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 의 농도 변화에 따라 $1/n$ 값의 변화는 보이지 않고 있다. 한편 Ca^{2+} 이온의 k 값은 10℃에서 0.43, 0.43, 0.39, 20℃에서 0.32, 0.31, 0.31, 30℃에서 0.23, 0.22, 0.24로 초기 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 농도에 따른 k 값의 변화는 보이지 않았다.

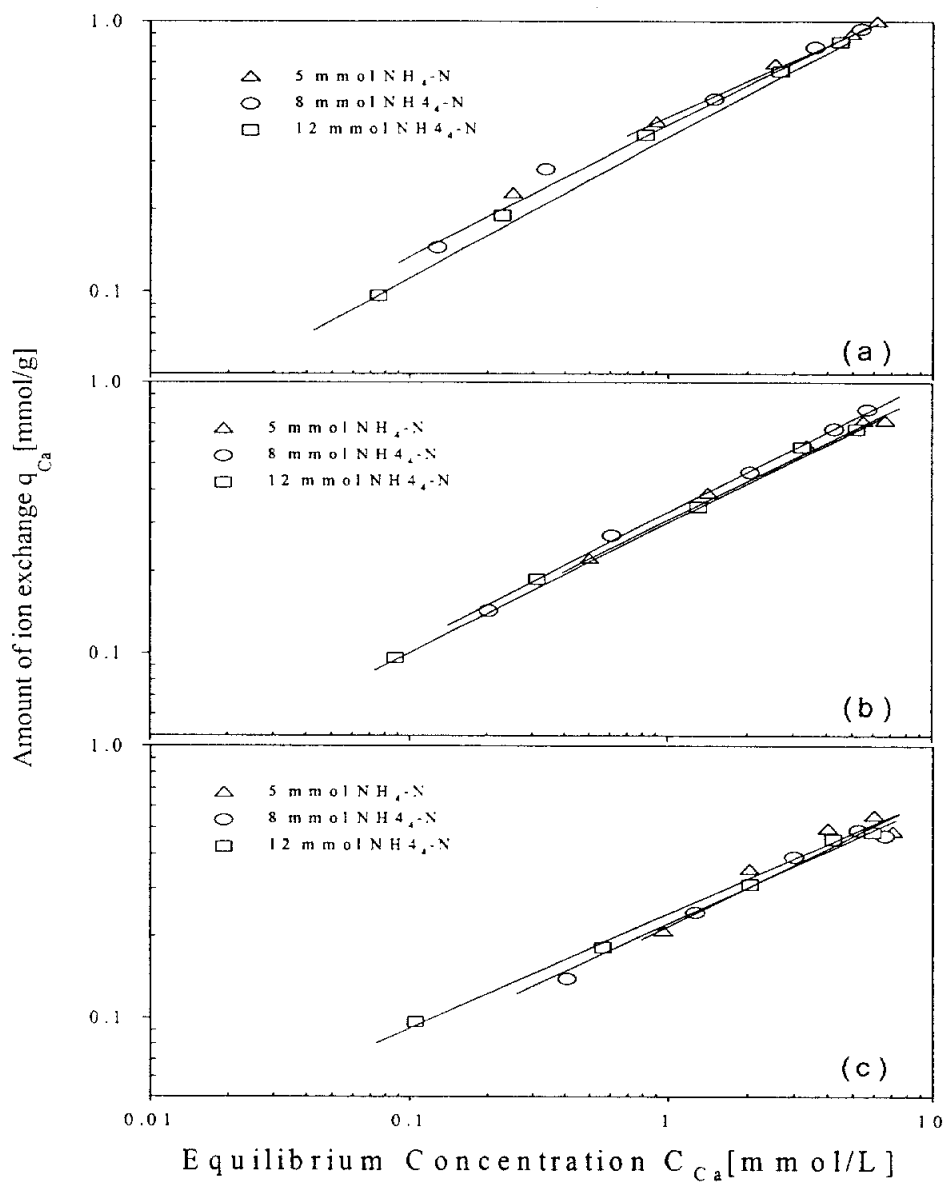


Fig. 21. Freundlich isotherm for Ca^{2+} ion exchange on zeolite at various concentration of NH_4^+ ion (seawater, initial temperature ; (a) 10°C (b) 20°C (c) 30°C)

Table 4. Coefficients of Freundlich adsorption isotherms for Ca^{2+} ion vs. zeolite

Ca^{2+}	12(mmol)		8(mmol)		5(mmol)	
temp.(°C)	k	1/n	k	1/n	k	1/n
10	0.394	0.522	0.426	0.485	0.434	0.457
20	0.315	0.479	0.329	0.503	0.316	0.466
30	0.238	0.409	0.217	0.461	0.231	0.457

4-3-3. 제올라이트에 의한 Mg^{2+} 의 거동

가. 온도 변화에 따른 Mg^{2+} 의 제거

Fig. 22은 해수내 존재하는 NH_4^+ -N의 초기 농도를 각각 5, 8, 12 mmol NH_4^+ -N/ ℓ 로 고정하고, 온도를 10, 20, 30℃로 변화시켰을 때 제올라이트 주입에 따라 해수 중에 존재하는 Mg^{2+} 이온 제거 효과를 흡착등온식 형태로 표시한 것이다.

Fig. 22(a)은 해수 중에 존재하는 NH_4^+ -N의 초기 농도가 12 mmol NH_4^+ -N/ ℓ 일 때 온도에 따른 Mg^{2+} 이온의 흡착 평형 도표이다. 제올라이트와 반응한 Mg^{2+} 이온의 Freundlich 등온식 $1/n$ 값은 10℃, 20℃, 30℃에서 각각 0.437, 0.238, 0.184로 온도 증가에 따라 감소되는 모습을 보이고 있다. 반면 k 값은 0.106, 0.302, 0.401로 온도의 증가에 비례 관계를 보이고 있다.

Fig. 22(b)은 해수 중에 존재하는 NH_4^+ -N의 초기 농도가 8 mmol NH_4^+ -N/ ℓ 일 때 온도에 따른 Mg^{2+} 이온의 흡착 평형 도표이다. Mg^{2+} 이온의 Freundlich 등온식의 $1/n$ 값은 10℃, 20℃, 30℃에서 각각 0.43, 0.23, 0.15로 온도에 따라 증가되는 모습을 보이고 있다. k 값은 0.092, 0.276, 0.470으로 온도의 증가에 따라 k 값이 증가하고 있다. Fig. 22(c)은 해수 중에 존재하는 NH_4^+ -N의 초기 농도가 5 mmol NH_4^+ -N/ ℓ 일 때 온도에 따른 Mg^{2+} 이온의 흡착 평형 도표이다. Mg^{2+} Freundlich 등온식의 $1/n$ 값은 10℃, 20℃, 30℃에서 각각 0.39, 0.22, 0.14로 차이를 보이지 않고 있다. k 값은 0.091, 0.303, 0.535로 온도의 증가에 따라 k 값이 증가하고 있다. 해수 중에 NH_4^+ -N이 존재하는 경우 전반적으로 반응 온도가 증가할수록, Mg^{2+} 이온의 Freundlich 흡착등온식 계수 k , $1/n$ 값이 증가되는 모습을 보이고 있다.

이런 경향은 K^+ 이온의 경향과 반대 현상을 보이고 있으며, NH_4^+-N , Ca^{2+} 의 경향과 동일하게 나타났다. 이 역시 일반적으로 알려진 제올라이트에 대한 이온 선택성 $K^+ > NH_4^+ > Na^+ > Ca^{2+} > Mg^{2+}$ 와 동일하게 나타났다[67]. Mg^{2+} 이온의 경우 NH_4^+ , Ca^{2+} 와 같이 K^+ 이온보다 선택성이 낮아 NH_4^+ , Ca^{2+} 과 동일한 결과를 보이고 있다. 또한 양이온이 공존할 때 선택도에 관한 EPA[69]의 연구결과에 의하면 NH_4^+ 의 선택도에 Mg^{2+} 의 영향은 비교적 적게 나타난 것으로 알려져 있어 Mg^{2+} 의 이온화 경향을 뒷받침하고 있다.

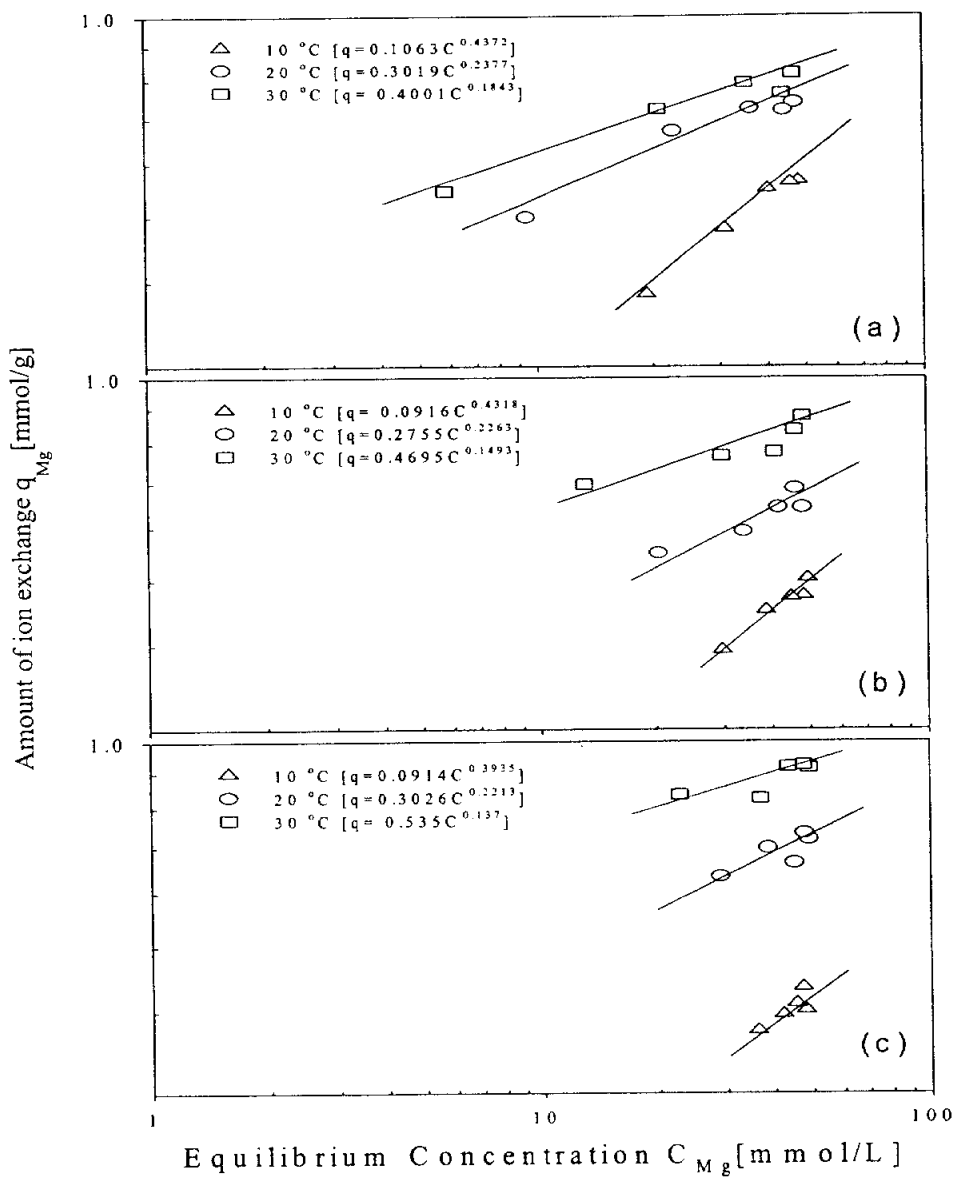


Fig. 22. Freundlich isotherm for Mg^{2+} ion exchange on zeolite at various temperature (seawater, initial NH_4^+ ion concentration; (a) 8 (b) 5 (c) 3 mmol NH_4^+-N/ℓ)

나. 초기 농도 변화에 따른 Mg^{2+} 의 제거

Fig. 23는 해수의 온도를 10, 20, 30℃로 고정시키고 NH_4^+-N 의 농도를 각각 5, 8, 12 mmol NH_4^+-N/ℓ 로 변화시켰을 때 제올라이트 주입에 따라 해수 중에 존재하는 Mg^{2+} 이온의 제거 결과를 흡착등온식 형태로 도시한 것이다. 해수 중에 존재하는 NH_4^+-N 의 농도가 5, 8, 12 mmol NH_4^+-N/ℓ 일 때 제올라이트와 반응하는 Mg^{2+} 이온의 Freundlich 등온식 지수 $1/n$ 값을 비교하여 보면 10℃에서 0.39, 0.43, 0.44, 20℃에서 0.22, 0.23, 0.24, 30℃에서 0.14, 0.15, 0.18로 나타났다. $1/n$ 값은 초기 NH_4^+-N 의 농도가 증가와 비례하여 증가하였다. 하는 것으로 나타났다. 한편 제올라이트와 반응하는 Mg^{2+} 이온의 Freundlich 등온식 k 값은 10℃에서 0.09, 0.09, 0.11, 20℃에서 0.30, 0.28, 0.30, 30℃에서 0.54, 0.47, 0.40으로 초기 NH_4^+-N 농도와 상관관계는 보이지 않았다.

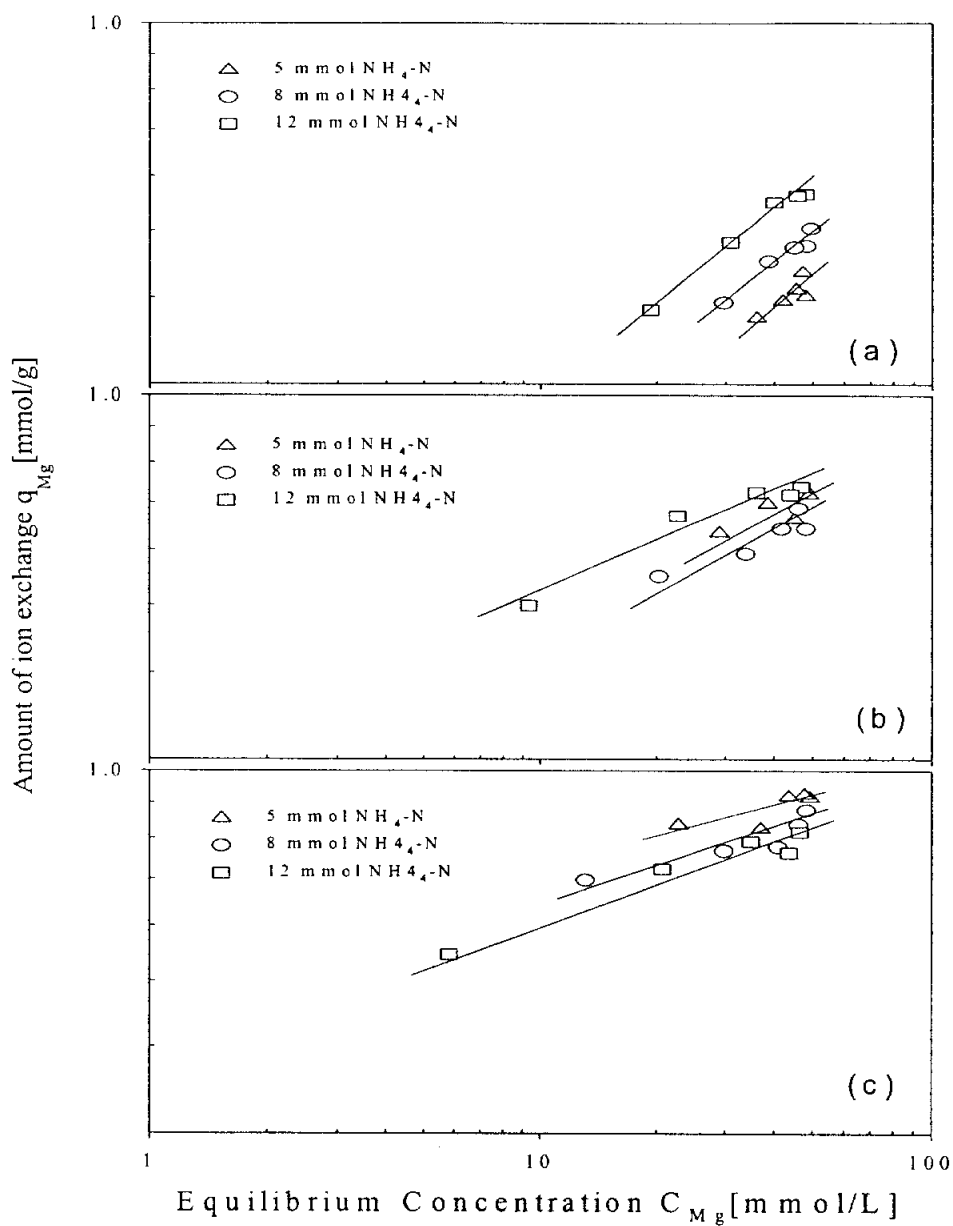


Fig. 23. Freundlich isotherm for Mg^{2+} ion exchange on zeolite at various concentration of NH_4^+ ion (seawater, initial temperature ; (a) 10°C (b) 20°C (c) 30°C)

Table 5. Coefficients of Freundlich adsorption isotherms for Mg^{2+} ion vs. zeolite

Mg^{2+}	12(mmol)		8(mmol)		5(mmol)	
temp.($^{\circ}\text{C}$)	k	1/n	k	1/n	k	1/n
10	0.106	0.437	0.092	0.432	0.091	0.394
20	0.302	0.238	0.276	0.226	0.303	0.221
30	0.401	0.184	0.470	0.149	0.535	0.137

4-3-4. 양이온 교환 당량

Fig. 24는 10℃, 해수 중에 존재하는 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 의 초기 농도가 각각 5, 8, 12 mmol $\text{NH}_4^+\text{-N}/\ell$ 일 때, 제올라이트와 반응하는 해수 중에 존재하는 대표적인 양이온인 Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} 와 NH_4^+ 이온의 당량변화를 나타낸 그림이다. 그리도 x-축은 조제 폐수 1ℓ 당 주입된 제올라이트의 질량이다. y-축은 제올라이트에 의해 변화되는 각 이온의 당량이며, 제올라이트에 의해 제거되는 K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , NH_4^+ 이온과 이들의 총 당량은 왼쪽 축에 표시하였다. 그리고 이온교환 반응 후 증가되는 Na^+ 의 당량은 오른쪽 축에 나타내었다. 그림에서 나타난 각 이온들의 전반적인 경향은 조제 폐수내 제올라이트 주입량 증가에 따라 K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , NH_4^+ 이온들이 지수 함수적인 경향으로 제거가 이루어지고 있다. 반면 Na^+ 이온은 지수함수 경향으로 증가하고 있다. 해수 중에 존재하는 초기 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 농도가 5, 8, 12 mmol $\text{NH}_4^+\text{-N}/\ell$ 일 때, 제올라이트에 의해 제거된 양이온의 총당량은 46.9, 67.8, 91.9 meq로 나타났다. 이에 반해 증가된 Na^+ 이온의 당량은 56.9, 83.8, 105.6meq로 나타났다. 이 결과 제올라이트에 의해 이온교환 반응으로 제거되는 양이온의 총당량과 증가되는 Na^+ 이온의 당량이 10% 이내의 오차로서로 일치함을 확인할 수 있었다. 따라서 해수 중 제올라이트에 의한 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 의 제거 능력이 담수에 비해 낮은 이유는 해수 중에 존재하는 K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} 등의 양이온들이 주요한 원인임을 확인할 수 있었다.

제올라이트 주입 후 해수 중에 존재하는 K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , NH_4^+ 이온의 변화를 각 이온별로 살펴보면, K^+ , Ca^{2+} , NH_4^+ 이온은 20g/ℓ 이하의 제올라이트 주입량에서 반응이 완만해지는 변곡점을 발견할 수 있다. 반면 Mg^{2+} 의 경

우 과량의 제올라이트 주입에도 불구하고 지속적인 제거가 이루어지고 있다. 이러한 각 양이온에 따른 제거 경향의 차이는 해수 중에 존재하는 양이온의 농도에 원인이 있다. 해수 중에 존재하는 K^+ 이온의 경우 약 9.5 mmol/ℓ, Ca^{2+} 이온의 경우 약 7.9 mmol/ℓ 이며, 이때 실험이 이루어진 NH_4^+ 의 초기 농도는 5, 8, 12mmol/ℓ 로 K^+ , Ca^{2+} , NH_4^+ 이온은 농도 범위 5~12 mmol/ℓ 사이에 존재하고 있다. 그러나 Mg^{2+} 의 경우 48.6mmol/ℓ 로 K^+ , Ca^{2+} , NH_4^+ 이온 보다 약 5배 높으며, 제올라이트와 해수 중에 존재하는 양이온들의 변화가 당량단위로 반응되는 것을 감안하면, Mg^{2+} 이온은 다른 양이온보다 약 10배 높은 상태로 있는 것과 같다. 따라서 Mg^{2+} 이온의 과량 존재로 인해 제올라이트 주입량 증가에도 불구하고 Mg^{2+} 이온은 제올라이트와 반응이 지속적으로 일어나고 있다.

10℃, 해수 중에 존재하는 NH_4^+ -N의 초기 농도가 각각 5, 8, 12 mmol NH_4^+ -N/ℓ 일 때, 제올라이트와 반응하는 해수 중에 존재하는 대표적인 양이온인 Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} 와 NH_4^+ 이온의 당량변화를 나타낸 그림이다. Fig. 25, 26은 제올라이트와 양이온의 반응 온도가 각각 20℃, 30℃일 때의 변화되는 각각 양이온의 당량변화 나타낸 그림이다. 전반적인 경향은 10℃의 결과와 동일하였다. 제올라이트와 양이온간의 반응 온도에 따른 영향에 대해 관찰해보면, 반응 온도가 증가될수록 제올라이트와 이온교환 되는 양이온의 양이 증가하였다. 따라서 온도와 이온교환량은 서로 비례 관계를 보이고 있으며, 이러한 결과는 앞 절에 기술된 이온교환 평형 실험 결과와 동일하게 나타나고 있다.

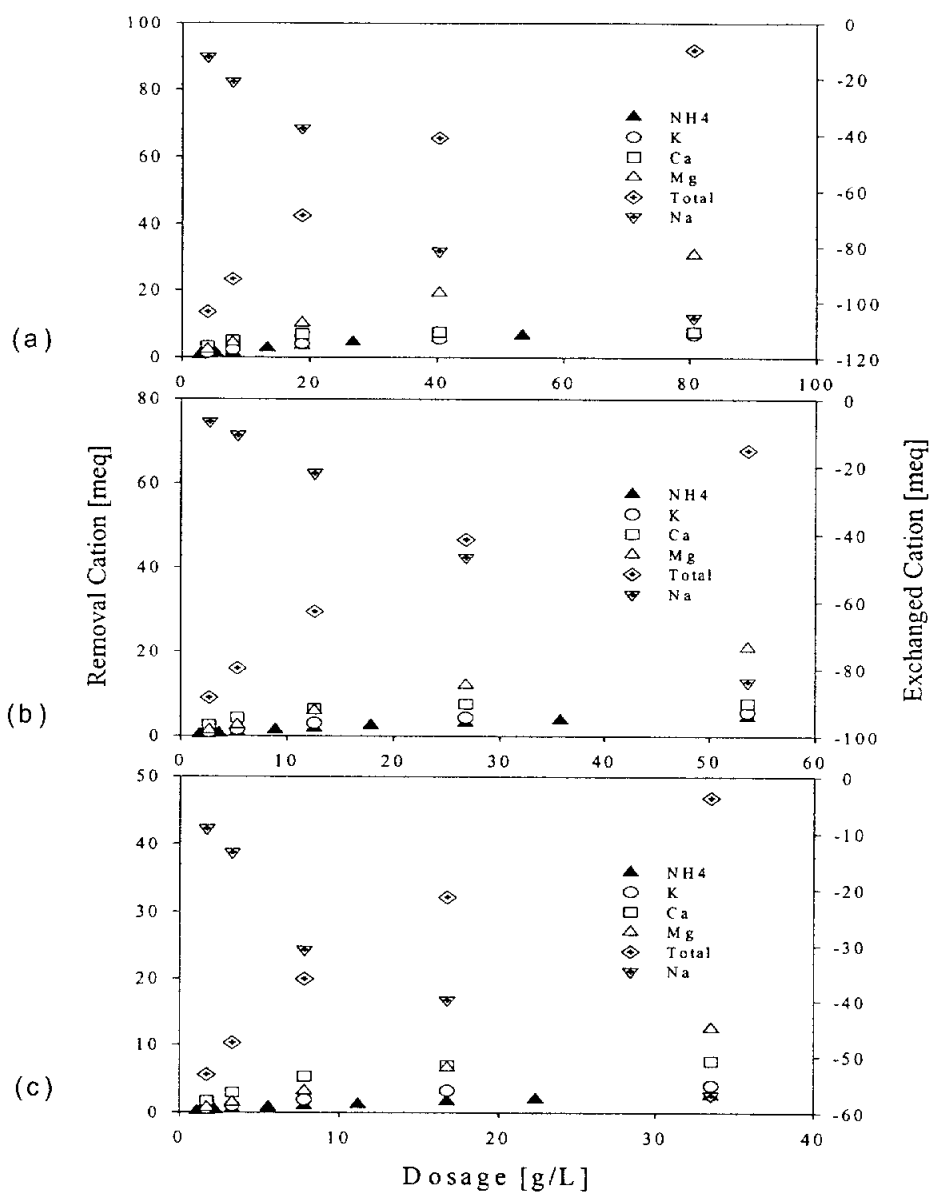


Fig. 24. Ion exchange characteristics of zeolite with ammonium ion in sea water.

(10°C, $\text{NH}_4^+\text{-N}$:a) 12, b) 8 c) 5 mmol/ℓ)

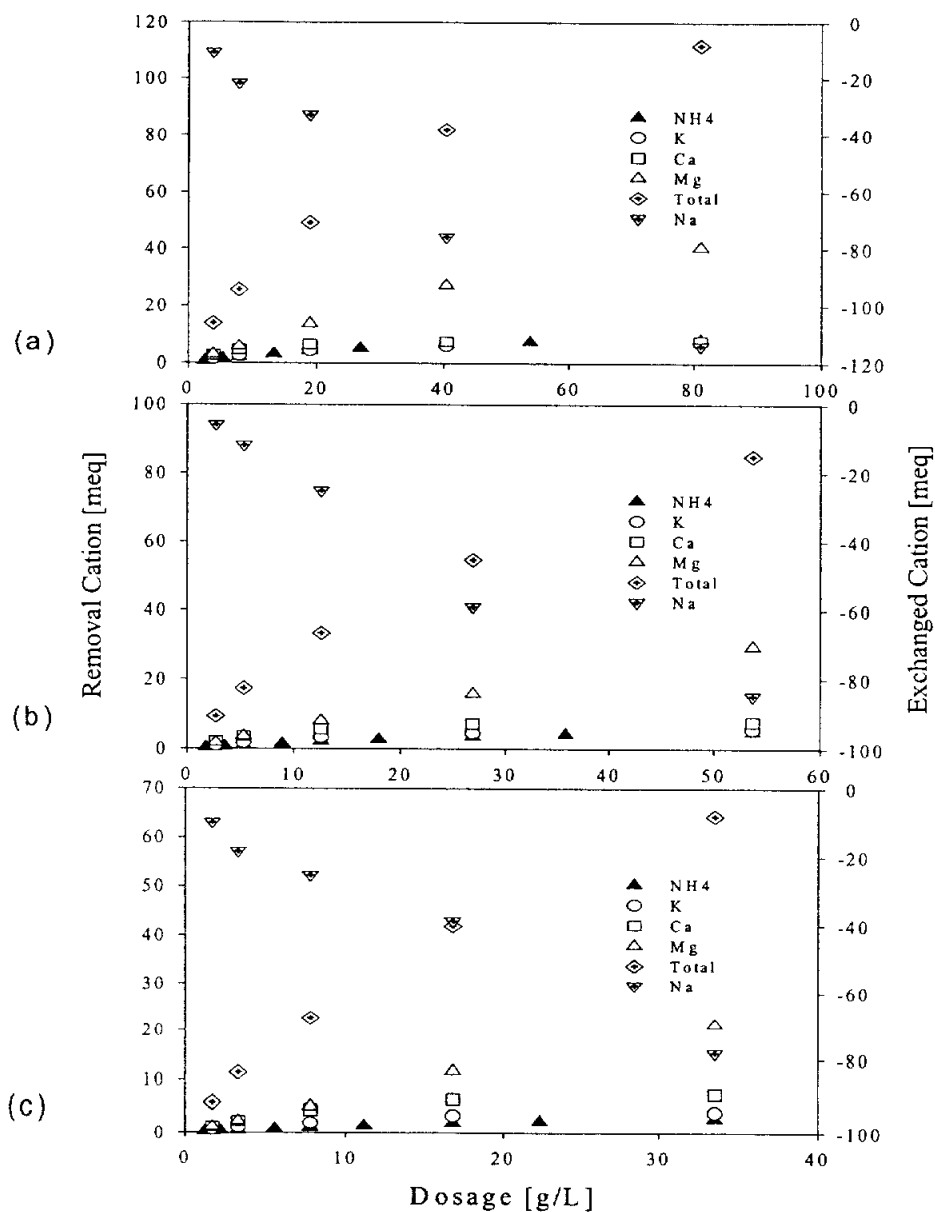


Fig. 25. Ion exchange characteristics of zeolite with ammonium ion in sea water.

(20°C, $\text{NH}_4^+\text{-N}$:a) 12, b) 8 c) 5 mmol/ℓ)

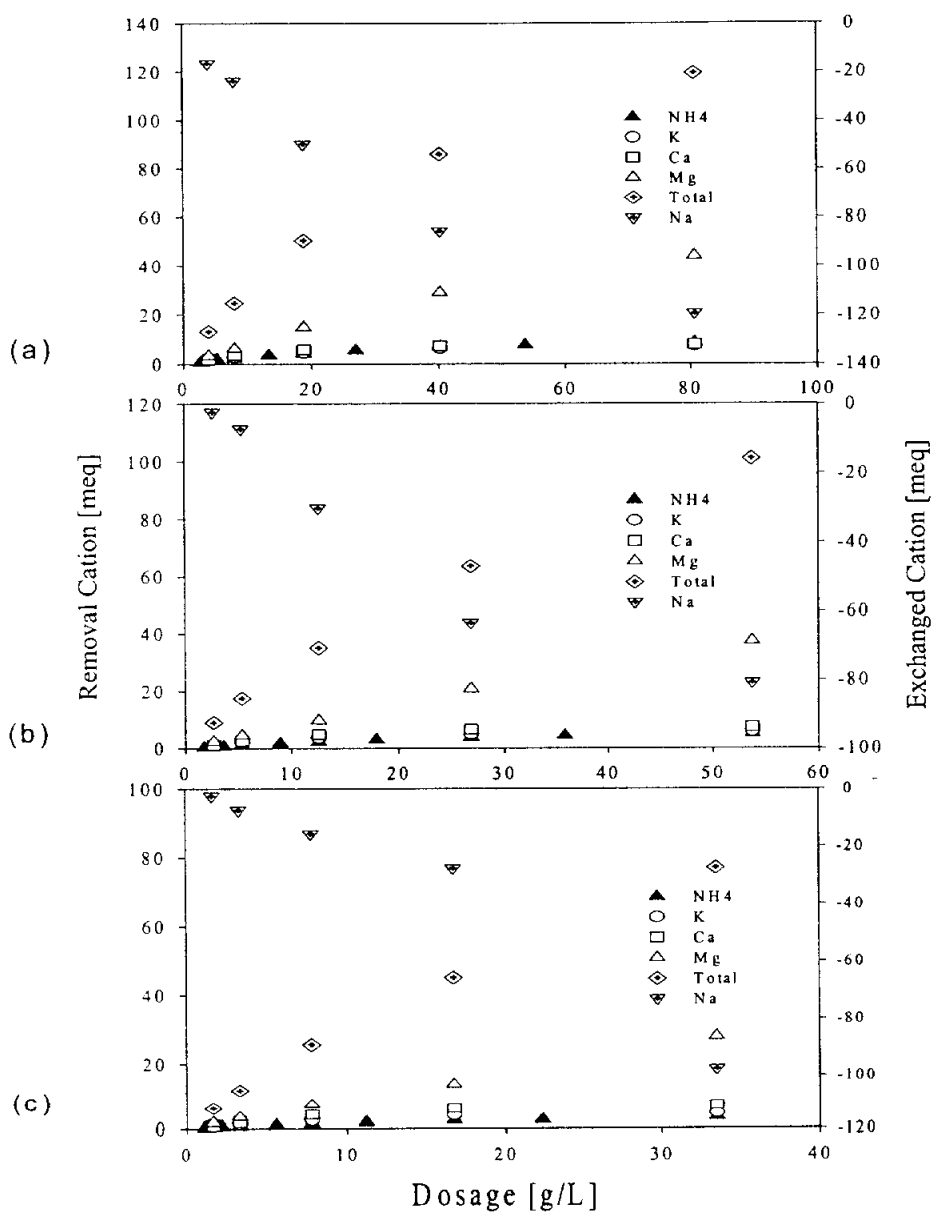


Fig. 26. Ion exchange characteristics of zeolite with ammonium ion in sea water.

(30°C, $\text{NH}_4^+\text{-N}$:a) 12, b) 8 c) 5 mmol/ℓ)

Table 6. Ion exchange of zeolite with ammonium ion in sea water

NH ₄ ⁺ -N	12 mmol, (Zeolite 80g/ ℓ)		8 mmol, (Zeolite 53.6g/ ℓ)		5 mmol, (Zeolite 33.5g/ ℓ)	
temp.(°C)	Na ⁺ (meq)	Ion total (meq)	Na ⁺ (meq)	Ion total (meq)	Na ⁺ (meq)	Ion total (meq)
10	-105.57	91.92	-83.82	67.82	-56.86	46.91
20	-113.84	111.95	-84.69	84.98	-78.17	64.31
30	-119.49	119.36	-80.78	101.05	-97.74	77.08

4-4. 시간 변화에 따른 양이온의 거동

4-4-1. 양이온 교환 속도

해수 중 NH_4^+ 이온의 제거를 목적으로 제올라이트를 이용할 경우 제올라이트와 반응하는 NH_4^+ 이온 및 해수 중에 존재하는 K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} 이온의 변화를 살펴보았다.

실험은 인공 해수를 이용하여 제조한 $8\text{mmol NH}_4^+\text{-N/l}$ 수용액 2 l 를 10 , 20 , 30°C 각각의 온도에서 100g 의 건조된 제올라이트를 주입후 반응시켰다. 반응 개시 후 일정 시간 간격으로 반응물을 소량(10ml) 채취하였다. 각각의 시료에 대해 K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , NH_4^+ 이온 농도를 분석하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

Fig. 27은 해수 중 존재하는 NH_4^+ 에 대해 제올라이트 주입 후 시간에 따른 제거 효과를 도시한 그림이다. 그림에서 보는 바와 같이 제올라이트에 의해 이온교환 되는 NH_4^+ 의 양은 반응이 시작된 후 약 30 min 이내에 급격히 증가하였으며, 그 후에는 반응이 완만히 증가하여 약 180 min 에 평형에 도달하였다. 제올라이트 주입 후 온도의 영향에 따른 NH_4^+ 의 변화를 살펴보면 온도가 높을수록 NH_4^+ 의 제거 효율이 높았다. 또한 온도 특성은 반응시간의 영향에 관계없이 거동하였다. 이것은 앞서 설명되어진 제올라이트와 NH_4^+ 의 평형 실험 결과와 동일하며, 따라서 화학적 흡착에 의한 NH_4^+ 의 제거가 일어나고 있음을 재차 확인할 수 있었다. 제올라이트와 NH_4^+ 의 반응시 제거율이 완만해져 반응 평형에 도달하는 시간인 180min 에서 온도에 따른 제거율을 살펴보면 10°C , 20°C , 30°C 에서 각각 63 , 67 , 70% 으로 나타났다. 반응 온도가 10°C 증가할 때 NH_4^+ 이온의 제거 효과는

약 3~4% 상승하였다. 300min 경과 후 각각의 제거율은 67%, 70%, 72%로 평균 70%의 제거 효과를 보였다.

Fig. 28는 해수 중 NH_4^+ 이온이 초기 농도 $8\text{mmol}/\ell$ 로 존재하고 있을 때 제올라이트 주입 후 시간에 따른 K^+ 이온의 제거 효과를 도시한 그림이다. 그림에서 보는 바와 같이 제올라이트 주입 후 이온교환 되는 K^+ 이온의 양은 반응이 시작된 후 약 10 min이내에 급격히 증가하였으며, 또한 약 30min 경과 후 반응이 완만해져 반응평형점에 도달하였다. 제올라이트에 의한 양이온 교환반응시 해수 중에 존재하는 K^+ 이온은 NH_4^+ 이온보다 약 3~4배 빠른 시간 내에 반응이 완만해지는 반응평형점에 도달하였다. 이것은 해수 중에 존재하는 K^+ 이온과 NH_4^+ 이온의 농도 차가 크지 않을 때 K^+ 이온이 NH_4^+ -N이온보다 제올라이트에 대한 반응성이 앞서고 있다는 것을 보여주고 있다[67, 69]. 제올라이트 주입 후 온도의 영향에 따른 K^+ 의 변화를 살펴보면 온도가 높을수록 K^+ 의 제거 효율이 높게 나타났으며, 앞서 살펴본 Fig. 27의 NH_4^+ 경우와 동일하였다. 온도 특성 또한 앞서 설명되어진 제올라이트와 K^+ 이온과의 평형 실험 결과와 동일하며, K^+ 이온 역시 화학적 흡착에 제거가 일어나고 있음을 확인하였다.

300min 경과 후 온도에 따른 K^+ 이온의 제거 효과를 살펴보면 10°C , 20°C , 30°C 에서 각각 73, 76, 74%으로 평균 74%의 제거 효과를 보였다. 동일한 시간대에서 NH_4^+ 이온과 K^+ 이온의 제거 효과를 비교하면, K^+ 이온이 단지 약 4% 정도 높았다. 따라서 제올라이트에 의한 K^+ 이온과 NH_4^+ 이온의 제거 효과는 비슷하나, 제거되는 속도에서 K^+ 이온이 약 3~4배 빠르게 나타났다.

Fig. 29는 해수 중 NH_4^+ 이온이 초기 농도 $8\text{mmol}/\ell$ 로 존재하고 있을 때

제올라이트 주입 후 시간에 따른 Ca^{2+} 이온의 제거 효과이다. Ca^{2+} 이온의 경우 제올라이트 주입 직후 급격하게 반응이 일어났으며 또한 3 min 경과 후에는 반응 평형에 도달하였다. 이때의 제거율은 96% 이상으로 나타났다. Fig. 30은 해수 중 NH_4^+ 이온이 초기 농도 $8\text{mmol}/\ell$ 로 존재하고 있을 때 제올라이트 주입 후 시간에 따른 Mg^{2+} 이온의 제거 효과이다. 그림에서 보는 바와 같이 제올라이트에 의해 이온교환 되는 Mg^{2+} 이온의 양은 지수함수의 관계로 반응이 일어났다. 시작된 후 약 30 min 이내에 급격히 증가하였으며, 그 후에는 반응이 완만히 증가하여 약 300 min에 도달해서는 반응 평형이 시작되는 것으로 추측된다. 제올라이트 주입 후 온도의 영향에 따른 Mg^{2+} 이온의 변화를 살펴보면 온도가 높을수록 Mg^{2+} 이온의 제거 효과 차이는 크게 나타났다. 300min 경과후 반응 온도에 따른 제거 효과를 살펴보면 10°C , 20°C , 30°C 에서 각각 26, 51, 63%으로 나타났다. 반응 온도에 따른 영향을 살펴보면 온도 증가에 따라 약 12~25%의 제거 효과 증가를 보이고 있다.

해수 중에 존재하는 K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , NH_4^+ 이온에 대해 제올라이트 주입 후 반응이 완만해져 반응 평형이 시작되는 이온의 순서는 $\text{Ca}^{2+} \gg \text{K}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{Mg}^{2+}$ 으로 나타났다. 이러한 이온 제거의 순서는 일반적으로 알려진 제올라이트에 대한 양이온 선택성인[67] $\text{K}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$ 와 동일하게 나타났다. Ca^{2+} 이온의 경우는 예외로 가장 빨리 제올라이트와 반응하였다. 이러한 결과는 해수 중의 Na^+ 와 Ca^{2+} 의 농도가 주요한 원인으로 여겨진다. 해수 중에 존재하는 Na^+ 이온의 농도는 약 $400\text{ mmol}/\ell$ 로 K^+ , NH_4^+ 이온 농도의 약 40 배에 해당하며, 또한 Ca^{2+} 이온은 K^+ , NH_4^+ 이온의 약 2배의 당량을 가진다. 이로 인해 K^+ , NH_4^+ 이온의 선택도 저하가 나타

난 것으로 판단된다.

Fig. 31는 해수 중 NH_4^+ 이온이 초기 농도 $8\text{mmol}/\ell$ 로 존재하고 있을 때 제올라이트 주입 후 시간에 따라 제거되어지는 각 양이온의 총당량을 도시한 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 제올라이트에 의해 이온교환 되는 양이온의 총당량은 지수함수의 관계로 반응이 일어났다. 300min 경과후 온도에 따른 제거율을 살펴보면 10°C , 20°C , 30°C 에서 각각 40, 59, 68%으로 나타났다. 제올라이트에 의해 이온교환 되는 양이온의 총당량은 반응 온도에 따라 약 10~20%의 차이를 보이고 있다. 각 이온의 결과에서 살펴 보았듯이 Mg^{2+} 이온의 과량 존재로 인해 총 양이온의 제거는 Mg^{2+} 의 경향을 따르고 있다.

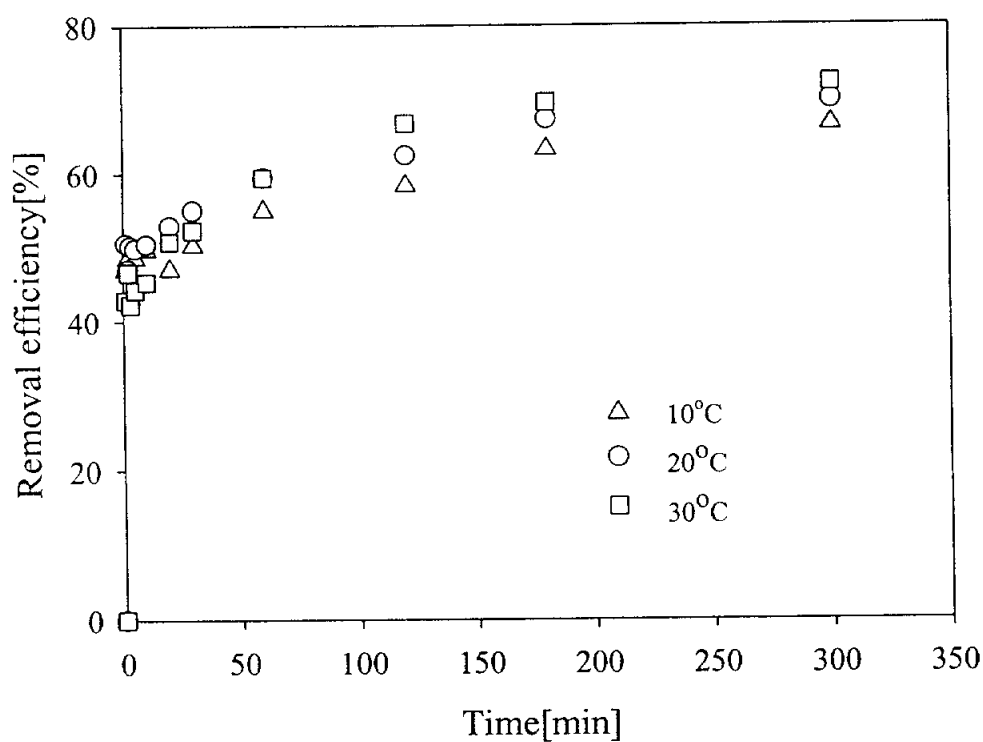


Fig. 27. $\text{NH}_4^+\text{-N}$ ion removal efficiency according to reaction time at various temperature. (initial concentration of $\text{NH}_4^+\text{-N}$; $8\text{mmol}/\ell$)

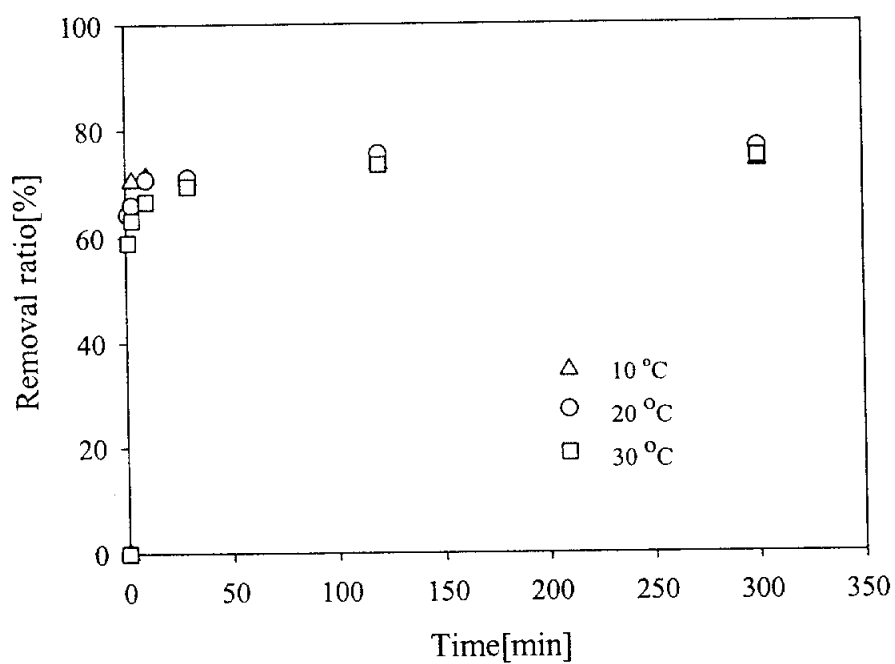


Fig. 28. K^+ ion removal efficiency according to reaction time at various temperature. (initial concentration of NH_4^+-N ; $8\text{mmol}/\ell$)

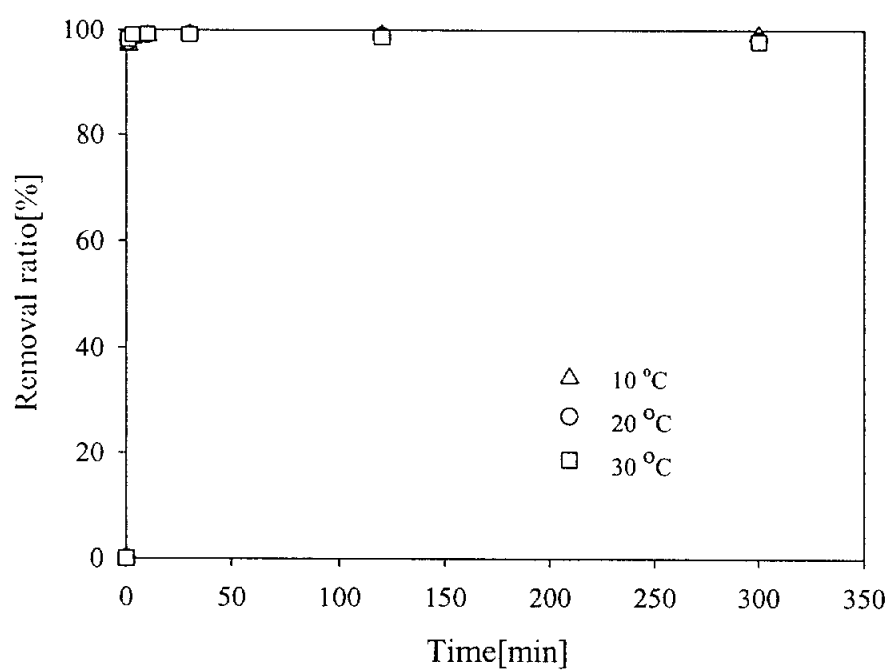


Fig. 29. Ca^{2+} ion removal efficiency according to reaction time at various temperature. (initial concentration of $\text{NH}_4^+\text{-N}$; $8\text{mmol}/\ell$)

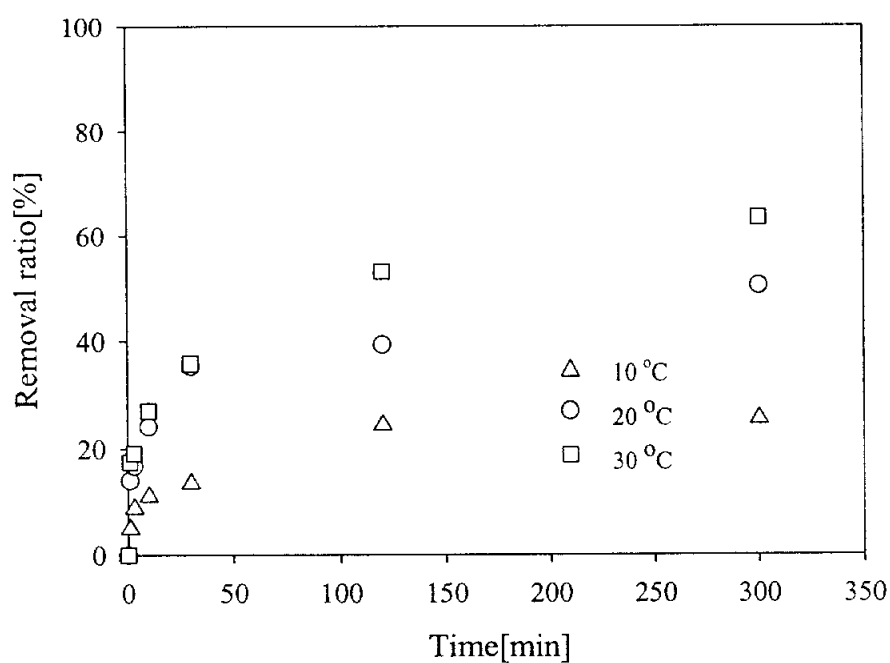


Fig. 30. Mg^{2+} ion removal efficiency according to reaction time at various temperature. (initial concentration of NH_4^+-N ; $8\text{mmol}/\ell$)

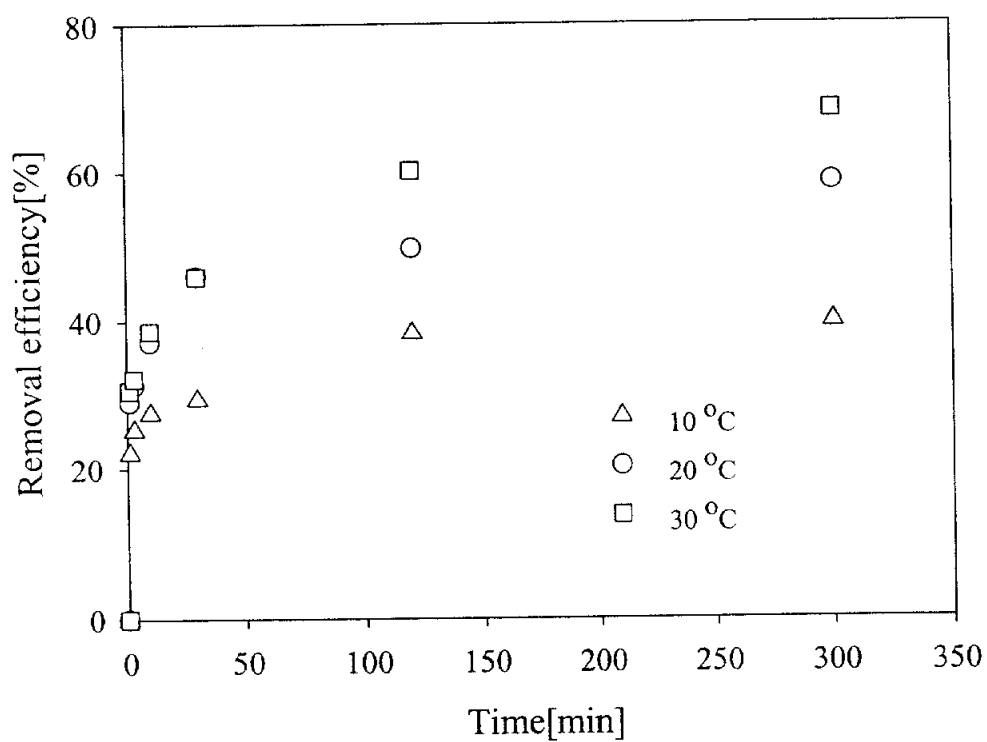


Fig. 31. Total cation removal efficiency according to reaction time at various temperature. (initial concentration of $\text{NH}_4^+\text{-N}$; $8\text{mmol}/\ell$)

4-4-2. 시간에 따른 양이온의 당량변화

Fig. 32 은 10℃, 20℃, 30℃ 조건에서 초기 농도를 8 mmol $\text{NH}_4^+\text{-N}/\ell$ 으로 할 때 제올라이트 주입후 시간에 따른 각 양이온의 당량 변화를 나타낸 그림이다. x-축은 제올라이트와 양이온이 반응시간이며, y축은 제올라이트에 의해 변화되는 각 이온의 당량이다. 왼쪽 축은 제올라이트에 의해 제거되는 K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , NH_4^+ 이온과 이들의 총 당량이며, 오른쪽 축은 이온교환 반응 후 증가되는 Na^+ 의 당량이다. 그림에서 나타난 각 이온들의 전반적인 경향은 조제 폐수내 제올라이트 주입 후 시간의 경과에 따라 K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , NH_4^+ 이온들의 제거 경향과 Na^+ 이온의 증가 경향은 지수 함수적으로 이루어지고 있다. 300min 경과 후 10℃, 20℃, 30℃ 조건에서 각각의 양이온의 총당량은 43.3, 64.2, 75.5 meq일 때 증가된 Na^+ 의 당량은 51.5, 72.8, 84.5meq로 이때 제올라이트에서 교환되는 양이온의 당량은 10% 이내의 오차로 서로 일치하고 있다. 또한 온도가 증가될수록 교환되는 양이온의 당량이 증가되는 것을 다시 확인할 수 있다.

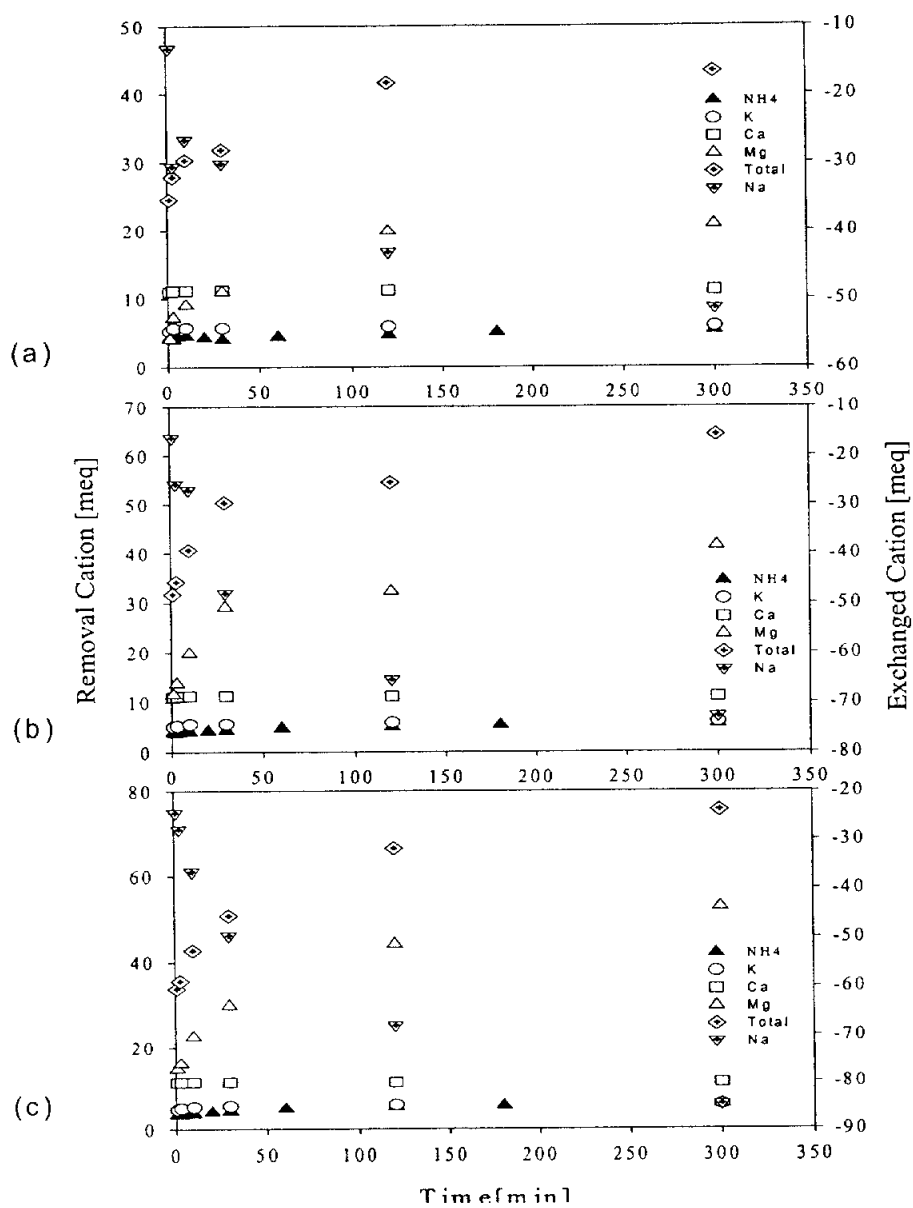


Fig. 32. Cation exchanged efficiency according to reaction time.

(a) 10°C, (b) 20°C, (c) 30°C

4-5. 제올라이트 4A를 이용한 해수 중 P 제거

제올라이트 (4A type)를 이용하여 해수(sea water)중의 인을 제거할 경우, 온도와 농도에 따른 영향을 실험하였다. 실험은 회분식 반응기를 이용하였으며, 사용된 해수는 실험의 균일성을 위해 인공 해수를 이용하였다. 해수 내에 인의 초기 농도는 Na_2HPO_4 을 이용하여 3, 5, 8 mg $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}/\ell$ 의 세 가지로 하였다. 조제 폐수 용액 200ml에 건조 보관된 제올라이트를 0~12g 까지 log 간격으로 각각 변화시켜 주입하였다. 200 rpm으로 24시간 교반 후 시료수는 GF/C여과지로 GF/C여과지로 여과하여 각각의 인산인의 잔류 농도를 측정하였다.

4-5-1. 온도 변화에 따른 인산인($\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$)의 제거

Fig. 33는 해수내 존재하는 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 의 초기 농도를 각각 3, 5, 8 mg $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}/\ell$ 로 고정하고, 온도를 10, 20, 30℃로 변화시켰을 때 제올라이트 주입에 따른 제거 효과를 살펴보았다.

Fig. 33(a)은 초기 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 의 농도가 8 mg/ ℓ 일 때 온도에 따른 흡착 평형 도표이다. x-축은 제올라이트와 해수내 존재하는 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 사이의 상호작용으로 평형에 도달한 평형 농도이다. y-축은 평형 농도에 대응하는 제올라이트의 단위 질량당 제올라이트와 흡착한 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 량이다. 실험 data는 Freundlich 등온선으로 제올라이트와 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 사이의 상호 연관성을 살펴보았다. 전반적으로 동일한 초기 농도에서 온도 변화에 따른 Freundlich 등온식의 경향은 일정하였다. 초기 농도가 8 mg $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}/\ell$ 인 Fig. 33(a)에서

의 Freundlich 등온식의 $1/n$ 값은 10℃, 20℃, 30℃에서 각각 0.67, 0.69, 0.78로 온도의 증가에 따라 증가되고 있다. k 값은 0.054, 0.049, 0.037로 온도의 증가에 따라 감소하고 있다. 또한 그림에서 알 수 있듯이 온도의 증가에 따라 흡착에 의해 제거되는 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 의 양이 감소되는 것을 볼 수 있다. 따라서 제올라이트에 의한 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 의 제거는 물리적 결합 현상으로 일어난다고 볼 수 있다.

Fig. 33(b)는 5 mg $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}/\ell$ 일 때 온도에 따른 흡착 평형 도표이다. Freundlich 등온식의 $1/n$ 값은 10℃, 20℃, 30℃에서 각각 0.49, 0.69, 0.60으로 나타났으며, k 값은 0.071, 0.052, 0.052로 온도의 증가에 따라 k 값이 감소하고 있다. 온도에 따른 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 의 제거는 8 mg $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}/\ell$ 의 결과와 동일하게 온도의 증가에 따라 흡착(이온교환)에 의해 제거되는 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 양이 감소되는 것을 볼 수 있다.

Fig. 33(c)는 3 mg $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}/\ell$ 일 때 온도에 따른 흡착 평형 도표이다. Freundlich 등온식의 $1/n$ 값은 10℃, 20℃, 30℃에서 각각 0.77, 0.80, 0.75로 거의 일정한 제거 기울기 값을 가지고 있다. k 값은 0.075, 0.065, 0.062로 온도의 증가에 따라 k 값이 감소하고 있다.

해수 중의 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 와 제올라이트에 의한 해수 중의 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 제거는 온도 증가에 따라 전반적으로 $1/n$ 이 값의 증가되었고, k 값은 감소되었다. 또한 흡착량에 있어서는 온도 증가에 따라 감소되었다. 따라서 제올라이트와 해수 중의 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 의 제거 관계는 물리적 흡착이 주요 반응이라고 볼 수 있다.

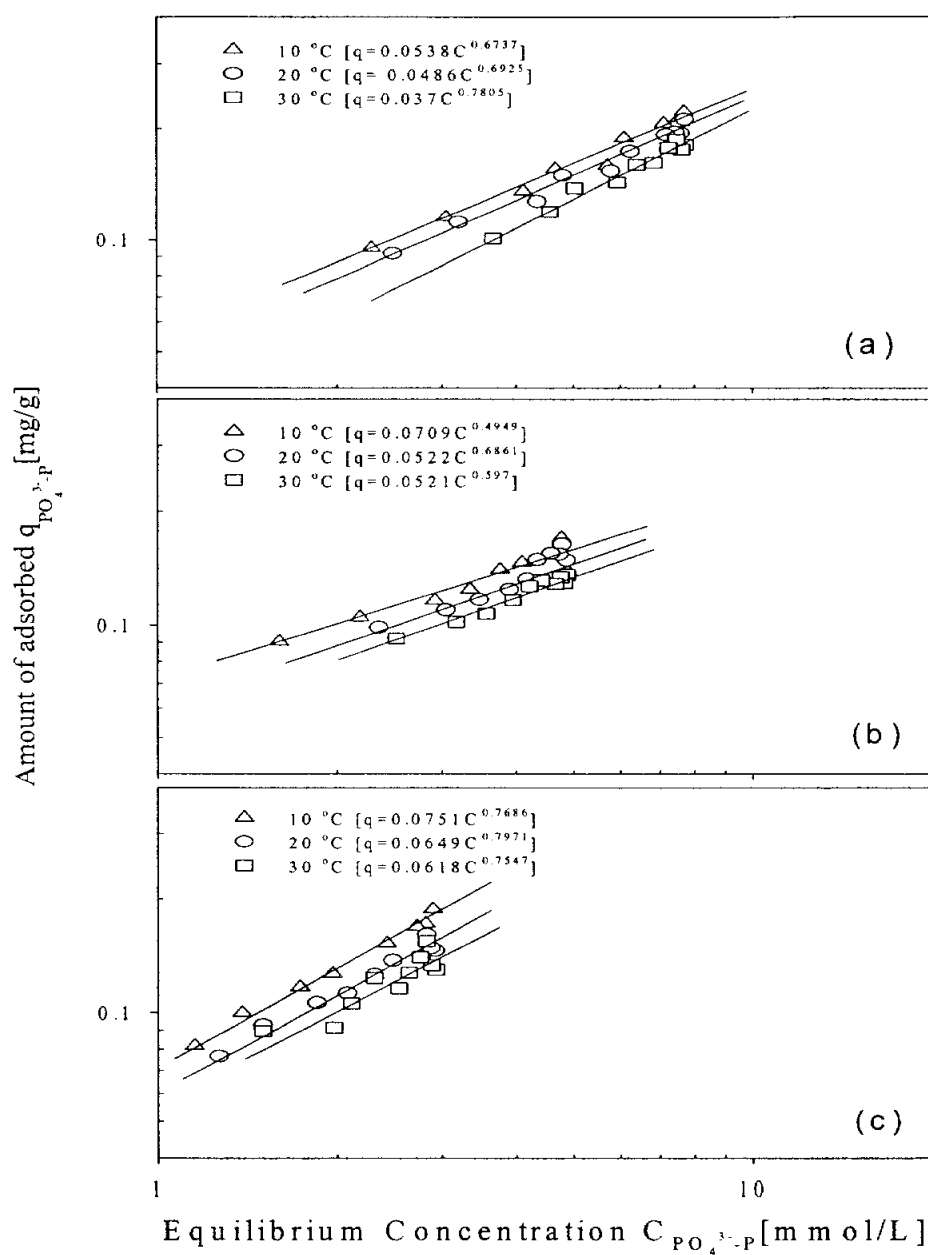


Fig. 33. Freundlich isotherm for $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ ion adsorption on zeolite at various adsorption temperature. (a) 8, (b) 5, (c) 3 mg $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}/\ell$

4-5-2. 초기농도 변화에 따른 인산인의 제거

Fig. 34는 해수의 온도를 10, 20, 30℃로 고정시키고 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 농도를 각각 8, 5, 3 mg $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}/\ell$ 로 변화시켰을 때 제올라이트 주입에 따른 제거 결과를 흡착등온식 형태로 도시한 것이다. 3, 5, 8 mg $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}/\ell$ 에서 Freundlich 등온식의 $1/n$ 값을 비교하여 보면 10℃에서는 0.77, 0.49, 0.67, 20℃에서는 0.80, 0.69, 0.69, 30℃에서는 0.76, 0.60, 0.78로 나타났다. 결과에서 보여지는 $1/n$ 값은 0.6~0.8 사이로 다소 일정한 제거 값을 가지고 있다. 또한 전반적으로 초기 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 농도의 감소에 따라 $1/n$ 의 값은 감소하였다. 따라서 초기 농도가 높을수록 넓은 농도 범위에서 제거가 잘 이루어짐을 알 수 있다.[66]

한편 k 값은 10℃에서는 0.08, 0.07, 0.05, 20℃에서는 0.07, 0.05, 0.05, 30℃에서는 0.06, 0.05, 0.04로 초기 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 농도의 증가에 따라 다소 감소하는 경향을 보이고 있다.

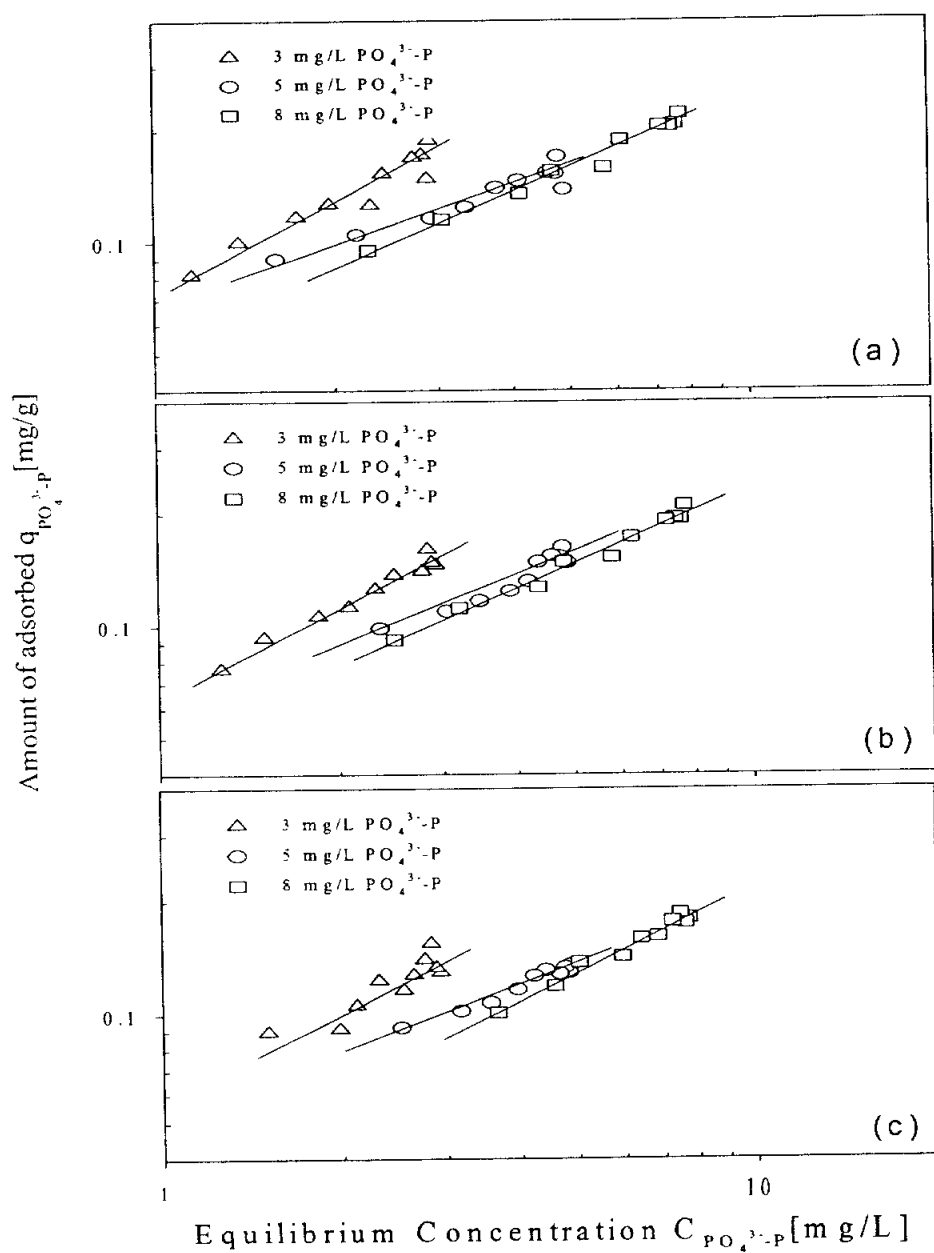


Fig. 34. Freundlich isotherm for $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ ion adsorption on zeolite at various initial concentration. (a) 10°C (b) 20°C (c) 30°C

$y = \text{mg/g}$, $x = C_e$ (1: 25oc, 2: 35oc, 3: 45oc),(102)

(temp.: a) 10°C, b) 20°C, c) 30°C) - 107 -

Table 7. Coefficients of Freundlich adsorption isotherms for $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ ion vs. zeolite

$\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$	8(mg/ ℓ)		5(mg/ ℓ)		3(mg/ ℓ)	
	k	1/n	k	1/n	k	1/n
temp.($^{\circ}\text{C}$)						
10	0.054	0.674	0.071	0.495	0.075	0.769
20	0.049	0.693	0.052	0.686	0.065	0.797
30	0.037	0.781	0.052	0.597	0.062	0.755

4-5-3. 해수 중 P 제거 속도 실험

해수 중 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 이온의 제거를 목적으로 제올라이트를 이용할 경우, 제올라이트와 반응하는 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 이온의 속도 변화를 살펴보았다. 실험은 인공 해수를 이용하여 $8 \text{ mg } \text{PO}_4^{3-}\text{-P}/\ell$ 수용액 2ℓ 을 제조하였다. 20°C 조제 폐수에 건조된 제올라이트 40, 80g를 주입후 400rpm으로 교반하여 반응을 개시하였다. 반응후 일정시간 간격으로 시료를 채취하여 GF/C여과지로 여과하여 반응을 중지시킨 다음 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 를 분석하였다.

Fig 35는 해수 중 존재하는 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 에 대해 제올라이트 주입 후 시간에 따른 제거 효과를 도시한 그림이다. 그림에서 보는 바와 같이 제올라이트에 의해 흡착되는 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 는 지수함수의 경향으로 반응이 일어났으며 제올라이트 주입 후 약 5시간 경과 후 반응이 완만해지는 변곡점에 도달하였다. 앞서 양이온의 경우와 비교하여 보면 K^+ 에 비해 10배, NH_4^+ 에 비해 약 5배의 시간이 소요되었다. 이렇게 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 의 제거 속도가 늦은 현상은 2가지 이유 때문으로 볼 수 있다. 첫째 제올라이트와 양이온의 결합 속도가 매우 빨라, 상대적으로 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 이온이 제올라이트와의 접촉 기회가 적어졌으며, 둘째 물리적 흡착에 의한 제거가 원인으로 생각된다. 또한 슬래그를 이용하여 해수중에 존재하는 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 를 제거한 기존의 연구[70]에서도 약 5시간 경과후 반응 평형에 도달한 점은 본 연구와도 일치하였다.

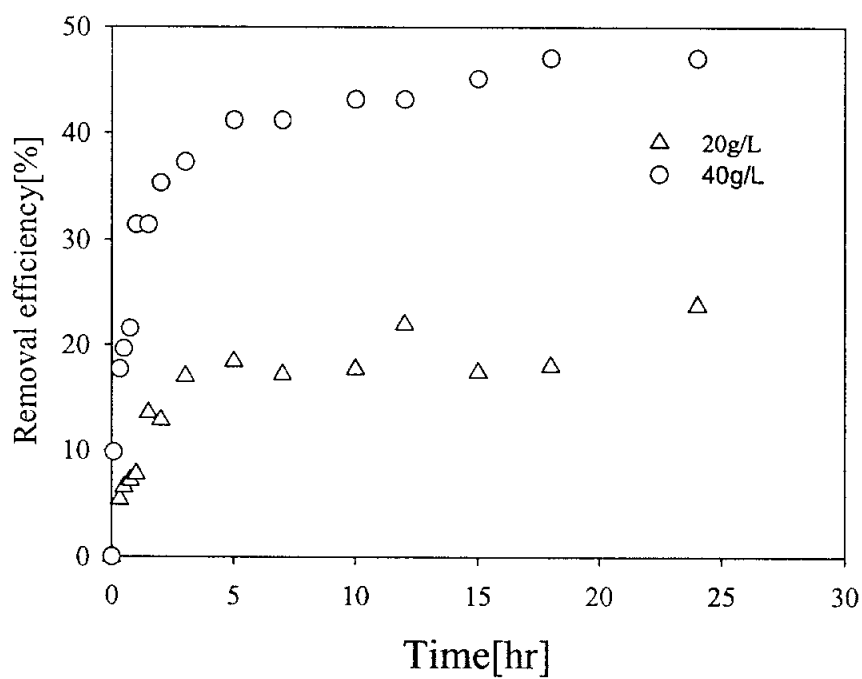


Fig. 35. Removal efficiency of $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ according to reaction time.
 (initial concentration of $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$; $8\text{mg}/\ell$)

5. 결론

본 연구는 도시폐기물을 고온소각후 용융시켜 만든 슬래그로부터 제올라이트를 합성하였으며, 제조된 제올라이트를 이용할 수 있는 방안으로 연근해에 발생하는 부영양화의 원인 물질인 암모니아성 질소와 인의 제거에 대한 효과를 살펴보았다. 실험은 용융슬래그로부터 제올라이트의 합성과 제올라이트를 이용하여 해수 중 존재하는 질소와 인에 대해 흡착평형 실험과 제거속도 실험을 수행하였다. 그 결과 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

- 1) 용융슬래그에 존재하는 Al/Si(mol/mol)의 비율을 0.5, 1.0, 1.5으로 변화시켜 수열 합성반응을 하였때, Al/Si 비율이 1.0에서 제올라이트의 합성이 일어났으며, 과량의 Al첨가는 Sodium Aluminum Carbonate 또는 Katoite와 같은 부 반응물을 생성시켰다.
- 2) 제올라이트는 약 4시간 전후에서 실질적인 반응이 완료되었고 반응시간이 4시간 이상 증가할수록 hydroxysodalite와 같은 부반응물이 생성되어 반응시간의 제어가 필요하였다.
- 3) 용융슬래그로부터 합성된 제올라이트의 이온교환능력은 $1.09[\text{meq NH}_4^+-\text{N/g-zeolite}]$ 으로 고순도 합성제올라이트의 45%, 천연제올라이트의 약 60% 이온교환능력을 가지는 것으로 나타났다.
- 4) 해수 중 존재하는 NH_4^+-N 제거에 제올라이트를 이용하였을 경우 반응온도와 NH_4^+-N 이온의 제거능력은 비례하였으며 등온흡착식($q=k C^{1/n}$)의 $1/n$ 값은 0.7~0.9로 나타났다. 초기 NH_4^+-N 농도와 $1/n$ 값은 반비례 관계

를 보였다. 동일조건에서 담수에 비해 해수의 $1/n$ 값은 약 3배 높았다.

- 5) 해수 중 존재하는 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 이온이 존재할 경우 K^+ 의 제거능력은 반응온도와 비례하였으며, K^+ 이온의 등온흡착식($q=k C^{1/n}$)의 $1/n$ 값은 1.1~2.1사이로 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 의 경우보다 높았다. 해수중에 존재하는 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 의 초기농도가 낮을수록 K^+ 이온의 $1/n$ 값은 증가하였다.
- 6) 해수 중 존재하는 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 이온이 존재할 경우 Ca^{2+} , Mg^{2+} 의 $1/n$ 값은 $\text{Ca}^{2+} = 0.45$, $\text{Mg}^{2+} = 0.1\sim 0.4$ 로 $\text{NH}_4^+\text{-N}$, K^+ 에 비해 낮은 값을 가지고 있다. 제올라이트와 반응한 양이온들의 $1/n$ 값은 $\text{K}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$ 순서로 나타났다. Ca^{2+} , Mg^{2+} 의 $1/n$ 값은 온도와 반비례하였으며, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 의 초기농도에 따른 효과에서 Ca^{2+} , Mg^{2+} 는 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 의 초기농도가 감소할수록 $1/n$ 도 감소하였다.
- 7) 해수에서 양이온들과 제올라이트와의 반응은 당량단위로 이루어졌으며, Na^+ 이온과 제거되는 K^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} 이온의 당량합은 일치하였다. 시간 변화에 따른 제올라이트와 양이온의 사이의 반응은 대부분 100min 이내에 반응 평형에 도달하였다.
- 8) 제올라이트에 의한 해수중의 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 제거는 온도증가에 따라 $1/n$ 의 값은 증가되었고, k 값은 감소되는 현상을 보였다. 해수중의 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 제거는 물리적 흡착에 의한 제거로 일어나고 있었으며 초기 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 농도와 $1/n$ 의 값은 비례관계를 보였다. 시간변화에 따른 P의 제거는 제거 평형에 도달하는데 약 5시간을 소요하였다. $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 이온은 양이온에 비해 약 5배의 반응시간이 요구되었다.

Nomenclature

- a : Adjustable curve-fitting constant, [ml/g]
- b : Adjustable curve-fitting constant, [ml/g]
- b : Constant of Langmuir isotherm, [-]
- C : Concentration of solute in bulk solution at equilibrium, [mg/m]
- C_{Ar} : Concentration of solution in the pore volume at a distance r, [mg/ml]
- K : Constant at Freundlich equation, [-]
- n : Freundlich constant
- q : Mass of solute adsorbed per weight of adsorbent at C, [mg/g]
- q_m : Langmuir constant, [-]
- R : Universal gas law constant, [cal/g · mol · ° K]
- β : Adjustable curve-fitting constant

참고문헌

- 1) Jones, P. H., Water Research, 7, 211(1973)
- 2) Hall, K. L., Water Research, 20, 1511(1986)
- 3) Reyes-vasques, G., E. Ferrax-Reyes and E. Vasquez, " Toxic dinoflagellates blooms in northeastern Venezuela during 1977" In Toxic dinoflagellates blooms. eds. by D. L. Taylor and H. H. Seliger, Elsevier, North Holland, New York, pp. 191~194 (1979)
- 4) Taylor, F. J. R., "The taxonomy and relationships of red tide flagellat", In Toxic dinoflagellates. eds. by D. M. Anderson, A. W. White and D. G. Baden, Elsevier, North Holland, New York, pp.11~26. (1985)
- 5) Yuki, K. and S. Yoshimutsu, " Two fish killing species of *cochlodinium* from Harima-Nada, Seto Inland Sea, Japan", In Red tide, Biology, environmental science and toxicology. eds. by T. Okaichi, D. M. Anderson and T. Nemoto, Elsevier, New York, pp. 451~454. (1989)
- 6) Johnson, W.K. and Schroepfer, "Nitrogen Removal by nitrification and Dinitrification", J. Water Poll Control Fed., Vol. 36, No.8, 1015(1964)
- 7) 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(1964)
- 8) Koon, J.H. and Kaufman, W.J., "Ammonia Removal from Municipal Wastewater by Ion Exchange". J. Water Poll Control Fed., Vol. 47, No.3, 488(1975)

- 9) Grady, C. P. L. and Lim, H. C., "Biological wastewater treatment ; Theory and applications", Marcel Dekker, Inc. (1980)
- 10) B. H. Moon, H. S. Choi, and J. S. H대, Biotech Bioprocess Eng., 2, pp.136 (1997)
- 11) Kim, W.K., J. of Kor. Envir. Sci. Soc., 2, 227(1993)
- 12) Gumaste, J.L., Swain, B.C., and Mohanty, B.C., J. of Materials Science Letters, 15, 1667(1997)
- 13) Fraser, J. L. and K. R. Lum : "Availability of Elements of Environmental Importance in Incinerated Sludge Ash", Environ. Sci. Technol., 17, pp.5 2~54 (1983)
- 14) Chang, A. C., A. L. Page and F. T. Bingham : "Re-utilization of Municipal Qastewater Sludges-Metals and Nitrate", J. WPCF, 53, pp.23 7~245 (1981)
- 15) Buchnioz, B. A. : "Trace Metal Analysis of Size-Fractioned Municipal Solid Waste Incinerator Fly Ash and Its Leachate", Journal Environ. Sci. Health, 28A(2). pp.423~441 (1993)
- 16) 小島 昭, 柳泥 琳江 : 一般廢棄物焼却フライアツシユの 焼成磁性化と再利用, 資源環境對策 Vol. 30 No. 8(1994)
- 17) G. Schleger :Proc. of the Conf. on Incineration-The Great Debate, IBC Technical Services Limited, Manchester(1992)
- 18) H. Hagenmair, K. H. Tichaczek, M. Krafr, R. Haag and H. Brunner : European Patent No. 0252521(1987)
- 19) H. Hagenmair, K. H. Gichaczek, H. Brunner and G. Mittelbach :

- "Catalytic Oxidation a Technology for the Reduction of PCDD/ PCDF Emission from Waste Incineration Facilities to below 0.1ng TEQ/m³", Dioxin 1990, Bayreuth. 10/14.09 (1990)
- 20) Ciambelli, P., Corbo, P. Porcelli C. and Rimoli, A., Zeolite, 5, pp.184 (1985)
 - 21) H. Eichhorn and Poggendorf, Ann Phys. Chem., 105(1958)
 - 22) Semmens, M. J., Tuuxe, G. W., and Booth, A. C., "Clinoptilolite Column Ammonia Removal Model", ASCE, 104(E2), pp.231~244(1987)
 - 23) Fanor Monderagon et al., "New Perspectives for Coal Ash Utilization Synthesis of Zeolitic Materials", Fuel. Vol. 69, February, pp. 263~266 (1990)
 - 24) Sersale, R., "Natural Zeolite, Processing, Present and Possible Application Zeolite", Elsevir Science Pub., Amserdam, pp.503~512(1985)
 - 25) Cheng-Fang Lin et al. "Synthesis of Zeolite-like Material", Sci. Technol., Vol.29, pp.1109~1117 (1995)
 - 26) Xavier Querol, "Synthesis of Na-Zeolites from Fly Ash", Fuel, Vol.76, No.8, pp.793~799(1997)
 - 27) Christopher Amrhein, "Synthesis and Properties of Zeolites from Coal Fly Ash", Environ. Sci. Technol. Vol.30, No.3, pp.735~742(1996)
 - 28) Ban-Sup Shin et al., "Preparation of Zeolitic Absorbents from Waste Coal Fly Ash", Chem. Eng., Vol.12, No.3, pp.352~357(1995)
 - 29) Arie Singer et al., "Cation Exchange Properties of Hydrothermally Treated Coal Fly Ash", Environ, Sci. Technol., Vol.29, No.7,

pp1748~1753(1995)

- 30) Xavier Querol et al., "Synthesis of Zeolites by Alkaline Activation of Ferro-Aluminous Fly Ash", *Fuel*, Vol.74, No.8, pp.1226~1231(1995)
- 31) Xavier Querol et al., "A Fast Method for Recycling Fly Ash : Microwave-Assist Zeolite Synthesis", *Environmental Technol.*, Vol.31, No.9, pp.2527~2532(1997)
- 32) Berk, K. H. et al., "Zur Umwandlung Fester Primar und Sekundarrohstoffe in Zeolithaltige Produkte", *Chem. Thech.*, Vol.37 Jg., Heft6, Juni(1985)
- 33) Naoya, Shigemoto et al., *日本化學學會*, 5, pp. 484~492(1992)
- 34) Shih, W.H., Chang, H. L., "Conversion of Fly Ash into Zeolite for Ion Exchange Application", *Material Letters*, Vol.28, pp263~268(1996)
- 35) 장영남, et al "소각재 혹은 용융슬래그를 이용한 제올라이트 Na-A 열수합성방법" 특허출원 10-2000-0038052
- 36) 김경희, 이재근, 홍봉기, "적조제거를 위한 제오폐력(Zeofloc)의 현장 적용 연구", 2002년도 한국수산해양교육학회 춘계학술대회
- 37) Breck, D. W.: "Zeolite, Molecular Sives", John Wiley and Sons (1974)
- 38) Bolton, A. P.: *ACS Monograph*, **171**, 714(1976).
- 39) Meier, W. M.: *Proc. 7th Intern. Zeolite Conf.*, 13(1986)
- 40) Thomas, J. M., Klinowsky, J., Ramadas, S., Anderson, M. W., Fyfe, C. A., and Gobbi, G. C.: *ACS Symp. Ser.*, **218**, 243(1983)
- 41) Vaughan, D. E. W., Melchior, M. T., and Jacobson, A. J.: *ACS Symp. Ser.*, **218**, 231(1983)

- 42) Melchior, M. T.: *ACS Symp. Ser.*, **218**, 243(1983)
- 43) Ripmeester, J.A.: *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 2925(1983)
- 44) Zi G., Dake T. and Ruiming Z., "Hydrothermal Crystallization of Zeolite Y from $\text{Na}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ System" *Zeolite*, **8**, 453(1988)
- 45) Barrer R. M., "Molecular Sieve", Soc. of the Chem. Ind., London (1968)
- 46) Barrer R. M., "Zeolite and their Synthesis" *Zeolite* **1**, 130(1981)
- 47) Lee Y. H., Dissertation M. E., Yunsel Univ. Korea, (1983)
- 48) Flanigen M., "Molecular Sieve", *ACS Ser.*, **101**, pp20~42,(1971)
- 49) Szostak R., "Molecular Sieves - Principles of Synthesis and Identification", Van Nostrand Reinhold, New York, pp.2~27(1989)
- 50) Guth J. L., "Guidelines for Mastering the Properties of Molecular Sieves", Plenum Press, New York, pp.69(1990)
- 51) Kerr G. T., *J. Phys. Chem.*, **70**, pp.1047~1051(1977)
- 52) McCormick A. V. and A. T. Bell, *Catal. Rev-Sci. Eng.*, **31**, 97,(1989)
- 53) Brunauer S., Emmett, P. H., Teller, E., *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 309(1988)
- 54) C. J. Radke and J. M. Prausnitz : "Adsorption of organic solutes from dilute aqueous solution on activated carbon", *I&EC Fund.* **11**, 445 (1972)
- 55) C. J. Radke and J. M. Prausnitz : "Thermodynamics of multisolute adsorption from dilute liquid solution ", *AIChE J.* **18**, 761 (1972)
- 56) Dyer, A. "An Introduction to Zeolite Molecular Sieves", 1st ed., John Wiley & Sons Ltd.(1988)
- 57) Jin, J. Y., Moon, Hoon, H. S., and Jang, Y. N., "Synthesis of Zeolite from Fly Ash", *Econ. Environ. Geol.*, Vol. **32**, No. **6**, pp. 575-584(1999)

- 58) Suzuki M. and K. Kawazoe: J. Chem. Eng, Japan, 8, 1, 79(1975)
- 59) L. Solorzano, 1969, Determination of Ammonia in Natural Waters by the Phenol - Hypochlorite Method, Limnology and Oceanography 14, 799~801
- 60) APHA AWWA WEF, 1995. "Standard methods for the examination of water and wastewater", 19th Ed., American Public Health Association, Washington, DC
- 61) 장영남·채수천·배인국·류경원, "유리 폐기물을 이용한 제올라이트 Na-A 및 Na-P의 합성", 한국폐기물학회지, 17(7) pp. 833(2000)
- 62) Schwuger, M. J. and Smolka, H. G. "Colloid and Polymer Sci. 254, pp. 1062~1069(1976)
- 63) Drag, E. B. et al. "Synthesis of A, X and Y zeolite from clay materials", zeolite, Elsevir Science Publisher, pp. 147~153(1985)
- 64) Donald W. Breck, "Zeolite Molecular Sieves", 1st ed., John Wiley & Sons Ltd.(1974)
- 65) H.T. Dryden and L. R. Weatherley, Aquacultural Engineering, 6, 339(1987)
- 66) I. Neretnieks, "adsorption in finite batch and counter current flow with system having a nonlinear isotherm", Chem. eng. Sci. 31, 107 (1976a)
- 67) Ames. L. I., "Zeolite Removal of Ammonium I on from Agricultural Waste Water", Proceeding of the 13th Pacific Nortywest Ind. Waste Conf., Washington State Univ., Pullman Wash., p135(1967)
- 68) Ames, L. I., " Cation Sieve Properties of the Open Zeolite, Chabazite,

Mordenite, Erionite and Clinoptilolite", American Mineralogist, Vol.46,
Sep.-Oct., pp 1120(1961)

69) EPA, U. S. " Process Design Manual for Nitrogen Control", (1975)

70) Olfa Khelifi, et. al, "Nutrients adsorption from seawater by new porous
carrier made from zeolitized fly ash slag", Marine pollution Bulletin, 45,
pp.311-315(2002)