서울特別市 保健環境硏究院報 第46號 (2010)
Report of S.I.H.E., 46:108~116 (2010)

천연 제올라이트와 Fe(Ⅲ)-첨착활성탄을 이용한 NH_4^+ 및 NO_3^-의 흡착제거 평가

수질화학팀

김영두 · 김홍제 · 이호찬 · 장미희 · 이민환 · 엄석원

Evaluation of the Adsorption Removal of Ammonium and Nitrate by Natural Zeolite and $FeCl_3$-Impregnated Activated Carbon

Water Chemistry Team

Young-doo Kim, Hong-jae Kim, Ho-chan Lee, Mi-hee Jang, Min-hwan Lee and Seok-won Eom

Abstract

Adsorption experiments were performed for the removals of nitrate and ammonium nitrogen using $FeCl_3$-impregnated activated carbon(Fe-AC) and natural zeolite. In this study, the Fe-AC was activated carbon coated with iron chloride($FeCl_3$) on the surface; its performance for the removal of nitrate investigated. The adsorption removals of nitrate and ammonium from water by Fe-AC and zeolite were studied via a batch test. The removal efficiency of nitrate was increased with the Fe-AC compared with general activated carbon. The removal efficiency of nitrate of coal activated carbon impregnated with $FeCl_3$ was higher than that of coconut activated carbon impregnated with $FeCl_3$. The removal efficiency of ammonium by the natural zeolite was sufficient. The removals of nitrate and ammonium were not affected by pH or temperature. The adsorption data obtained for the Fe-AC and zeolite adsorbents were fitted well with the Freundlich Isotherm. For nitrate adsorption, The Freundlich constant(1/n) and correlation coefficient(r^2) for ammonium adsorption were 0.374 and 0.9894, respectively. The results of the present study indicate that Fe-AC and zeolite adsorbents have great potential as adsorbents for the removals of both nitrate and ammonium from water.

Key words : $FeCl_3$-impregnated activated carbon(Fe-AC), zeolite, Freundlich Isotherm

서 론

급속한 산업의 발달과 도시화에 따른 인구집중으로 인해 발생되는 다양한 수질오염물질은 폐수처리에 어려움이 가중되어 이를 처리하기 위한 효과적인 공정 개발의 필요성이 증가하고 있다. 특히, 질소와 인 등과 같은 영양염류는 부영양화를 일으키는 주 원인물질로써 관리의 중요성이 요구된다. 국내에 적용되고 있는 하・폐수 처리공정이 대부분 생물학적 처리로 BOD, COD 등은 효율적으로 처리되어 왔으나 질소와 인과 같은 영양염류의 완전한 처리를 위해서는 경제적이고 효율적인 다른 처리방법의 개발이 시급한 실정이다. 이러한 질소 성분이 하천으로 유입될 경우 연안의 적조현상, 암모니아의 어류독소, 수중의 용존산소 결핍 등을 유발하기도 한다(1). 수중의 암모니아성질소는 부영양화의 원인과 용존산소 소비 등의 문제를 야기시키는 수질오염의 지표로써 농도가 증가하면 정수공정에서 염소요구량이 증가되어 발암물질인 THM(trihalomethane)과 같은 유독성 염소화합물을 발생시키는 등 부작용이 매우 크다(2). 따라서 환경부는 1996년부터 영양염류에 대한 방류수 규제기준을 강화한 이래로 2008년에는 공공하수처리시설의 총질소와 총인에 대한 방류수 수질기준을 더욱 강화함으로써 하・폐수 처리의 고도처리를 유도하고 있다.

폐수 중의 질소화합물은 요소와 아미노산과 같은 유기성질소(organic nitrogen) 및 암모니아성질소(ammonium), 아질산성질소(nitrite), 질산성질소(nitrate)의 상태로 존재한다(1, 3). 그 중 유기성질소와 아질산성질소는 매우 낮은 농도로 알려져 있으며, 대부분 총질소는 암모니아성질소와 질산성질소로 구성되며 심각한 수질오염을 초래하여 그 농도가 규제되어 왔다. 따라서 암모늄이온과 질산이온 두가지 성분을 동시에 제거하는데 어려움이 있어 최근에는 물리적인 방법을 이용한 처리방법과 함께 여러 단계의 공정을 거치는 다단처리 방법이 채택되고 있다.

폐수 중의 총질소 제거를 위한 처리방법에는 미생물을 이용하는 방법, 산・알칼리를 이용하는 화학적 처리법, 중화침전법, 응결침전법, 이온교환법, 전기분해법 및 흡착법 등이 있다(4). 그 중 흡착법은 활성탄, 제올라이트, 벤토나이트, 점토류, 패각류, 킬레이트 수지 등 여러 가지 매질이 이용되고 있으며 다른 처리방법에 비하여 처리효율이 우수하고 경제적인 것으로 알려져 있다.

수중의 오염물질인 중금속, 암모니아성질소, 질산성질소, 인 등과 같은 다양한 수질오염 물질은 종류마다 다양한 작용기를 포함하고 있어 음이온성 또는 양이온성을 띠게 되므로 흡착제에 의한 흡착능이 저하되는 문제점이 있다. 흡착제 중 활성탄은 큰 비표면적과 다양한 기공분포를 가지는 것은 물론 산성 및 염기성 산화물을 함유하여 이온교환 용량이 가능하다. 이러한 활성탄의 특성을 이용하여 여러 종류의 유기물을 제거하는 광범위한 연구가 진행되어 왔다(5~6). 최근에는 활성탄을 다기능성을 가진 여과재질로 활용하기 위해 기존의 활성탄에 금속 또는 금속촉매가 처리된 활성탄을 개발하고 이를 중금속 및 유기물이 복합적으로 오염된 지역의 수처리용 흡착제로 적용하는 기술이 다양하게 연구되고 있다(4, 7~9).

한편 암모니아성질소의 흡착제거에 효과적인 것으로 알려진 천연 제올라이트는 산화규소와 산화알루미늄의 사면체가 골격 형태를 이루는 결정을 가지는 이온교환체로 여러 가지 크기의 동공(cavity), 채널(channel) 등으로 이루어진 다공성 물질로써 높은 열적 안정성과 구조적 및 물리 화학적 특성으로 인하여 분자체, 이온교환제, 흡착제, 탈수제 및 촉매제로써 널리 쓰이고 있다(13). 그러나 활성탄과 제올라이트를 이용한 총질소 흡착 제거에 대한 체계적인 연구는 아직 미흡한 실정이다.

본 연구에서는 수중에 존재하는 질산성질소(NO_3^-)와 암모니아성질소(NH_4^+)를 제거하기 위한 흡착제로 천연 제올라이트 및 염화철($FeCl_3$)을 활성탄에 흡착 처리시킨 Fe(Ⅲ)-첨착활성탄을 제조하였다. 천연 제올라이트와 Fe(Ⅲ)-첨착활성탄을 이용하여 질산성질소 및 암모니아성질소의 흡착 특성과 제거효율을 비교・평가하였다. 또한 Freundlich 등온흡착식에 적용하여 흡착제의 양과 총질소의 흡착 제거에 미치는 영향을 평가한 후 흡착제로써의 활용 가능성을 검토하였다.

재료 및 방법

1. 실험 재료

본 실험에서 사용된 입상 활성탄(Granular Activated Carbon, GAC)은 체로 분리하여 14~16 mesh를 사용하였으며, 원석의 천연제올라이트는 분말 형태로 잘게 분쇄하여 사용하였다. 사용된 흡착제는 증류수로 세공내의 미세분진 등의 이물질을 제거한 후 dry oven에 넣고 105±5℃에서 건조하여 사용하였다. 흡착질의 질산성질소와 암모니아성질소의 표준용액은 1,000 mg/L으로 각 흡착 실험 시 농도에 맞게 증류수로 희석하여 사용하였다. 흡착제인 원석의 천연제올라이트와 야자(coconut)계 및 석탄(coal)계의 입상 활성탄은 시중에서 구입하였다.

2. 염화철($FeCl_3$)을 이용한 첨착활성탄 제조

활성탄 표면을 활성화시키기 위한 방법에는 크게 두 가지로 나눌 수 있다. 첫 번째 방법은 활성화 가스(CO_2, H_2O 등)를 이용하는 물리적 활성화 방법(physical activation)이고, 두 번째 방법은 탈수성 및 산화성이 강한 활성화제(KOH, NaOH, $ZnCl_2$, $MgCl_2$, H_2SO_4, H_3PO_4)를 이용하는 화학적 활성화법(chemical activation)이다. 본 실험에서는 입상 활성탄 표면을 활성화시키는 방법으로 주로 용액 중에서 화학반응을 이용하는 것으로 개질하고자 하는 시료를 첨착용액에 함침시킴으로써 첨착하였다. 염화철을 이용한 Fe(Ⅲ)-첨착활성탄의 제조과정을 그림 1에 나타내었다. 우선 기존의 입상 활성탄에 불순물을 제거하기 위하여 표면을 증류수로 수차례 세척한 후 수분제거를 위하여 110℃ 오븐에서 2시간 건조하였다. 건조한 입상활성탄 50 g에 10 mM $FeCl_3.6H_2O$ 첨착용액 250 mL를 첨가하여 유리봉으로 서서히 저어주면서 70℃에서 약 2시간동안 침적시켰다. 이것을 여과한 후에 증류수로 세정한 후 110℃에서 약 2시간 건조하여 10 mM $FeCl_3$을 이용한 Fe(Ⅲ)-첨착활성탄을 제조하였다.

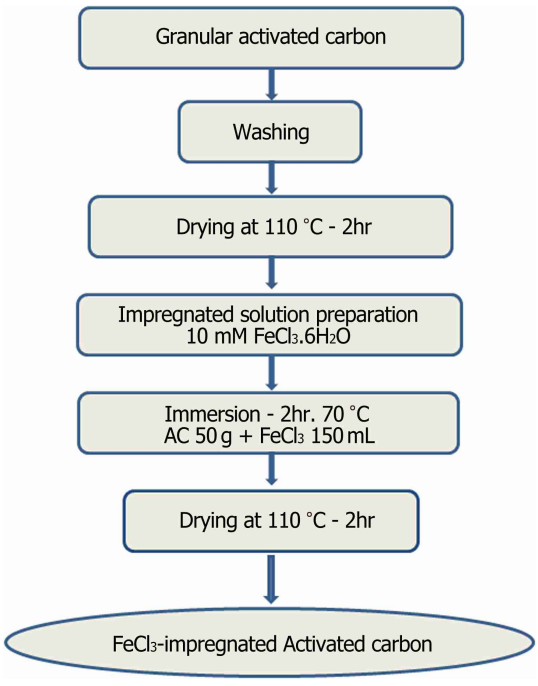

Fig. 1. Preparation of $FeCl_3$-impregnated activated carbon.

3. 실험방법

흡착제에 의한 흡착실험은 암모니아성질소와 질산성질소 1,000 mg/L 표준용액을 증류수로 희석하여 20~30 mg/L 농도의 용액으로 제조하여 사용하였다. 회분식 실험은 100 mL 삼각플라스크에 각각의 암모니아성 및 질산성질소의 표준용액에 일정량의 흡착제인 염화철 첨착활성탄 및 제올라이트를 넣고 Multi Shaker(EYELA MMS-3010, Japan)를 이용하여 230 rpm으로 30분 동안 교반하였다. 교반한 후 1시간 동안 정치시킨 다음 상등액을 취하여 GF/C 여과지로 여과한 후 총질소 자동분석기(BRAN+LUEBBE)를 이용하여 분석하였다. 표준용액의 pH의 조절은 0.1 N-HCl과 0.1 N-NaOH를 이용하여 pH를 조절하였으며, 희석용액에 일정량의 염화철 첨착 활성탄과 천연제올라이트 원석 분말을 첨가하여 반응시간에 따른 암모니아성질소와 질산성질소의 흡착 제거효율과 온도 및 pH의 영향 등을 고찰하였다. 또한 등온흡착실험은 암모니아성질소 및 질산성질소 20 mg/L로 제조된 농도에 Fe(Ⅲ)-첨착활성탄 및 천연제올라이트 흡착제를 일정량 주입하여 Freundlich 등온흡착식에 적용하였다.

결과 및 고찰

1. 염화철 첨착 활성탄과 제올라이트를 이용한 흡착실험

제조된 염화철 첨착 coal계 활성탄과 천연 제올라이트의 흡착제 종류에 따른 흡착 성능을 평가하기 위하여 암모니아성질소와 질산성질소의 제거효율을 비교 평가하였다. 표준용액의 암모니아성질소 및 질산성질소 농도 20 mg/L인 용액 100 mL에 흡착제 각 1.0 g을 넣고 30분 동안 교반한 후 흡착 제거율을 비교・평가한 결과를 그림 2와 3에 나타내었다. 그림 2에 나타난 바와 같이 암모니아성질소의 제거율은 제올라이트가 85.9%, Fe(Ⅲ)-첨착활성탄이 1.1%로 나타나 천연 제올라이트에 의한 제거효율이 우수한 흡착성능을 보여주었다.

반면, 그림 3의 질산성질소의 제거율은 염화철 첨착활성탄이 81.9%, 제올라이트 1.9%로 나타나 염화철 첨착활성탄에 우수한 흡착효과가 있음을 보여주고 있다. 이는 흡착제의 표면이온과 용해상태의 암모니아성 및 질산성질소와의 이온교환에 의한 것으로 사료된다.

따라서 흡착제에 의한 총질소의 제거를 위해서는 음이온성 질산성질소(NO_3^-)의 경우에는 흡착제 표면이 염화철을 이용하여 3가철의 양이온으로 처리된 첨착활성탄을 이용하고, 양이온성 암모니아성질소(NH_4^+)는 표면전하가 음이온인 제올라이트를 이용해야만 효과적인 처리가 될 것으로 판단한다.

2. 활성탄 종류에 따른 질산성질소 제거율

입상 활성탄과 염화철($FeCl_3$)처리에 따른 석탄계 및 야자계의 Fe(Ⅲ)-첨착활성탄 종류별 흡착제의 질산성질소 제거율을 비교・평가하였다. 질산성질소의 흡착실험을 위하여 초기 질산성 질소농도가 30 mg/L인 용액 50 mL에 일반 활성탄 및 Fe(Ⅲ)-첨착활성탄 각 1.0 g을 넣고 30분 동안 교반한 후 1시간 정체 후 질산성질소 제거율을 비교・측정한 결과를 그림 4에 나타내었다. 이 그림에 나타난 바와 같이 질산성질소의 흡착 제거율은 활성탄의 종류에 따라서 큰 차이를 나타냈다.

염화철에 첨착하지 않은 일반 석탄계 및 야자계의 입상 활성탄이 각각 47.7%, 15.2%로 나타나 야자계 활성탄이 가장 낮은 흡착 제거율을 보였다. 반면 염화철로 표면 개질한 석탄계 및 야자계 Fe(Ⅲ)-첨착활성탄이 각각 92.9%, 85.4%로 높은 흡착 제거율을 보였으며, 석탄계 Fe(Ⅲ)-첨착활성탄이 약 93%로 가장 우수한 흡착성능을 보여주었다. 이는 염화철이 활성탄 내 미세공극을 활성화시키기 때문에 염화철에 의한 처리 후에 더 많은 미세기공의 형성과 활성탄 표면전하의 양이온(Fe^{3+})이 질산성질소(NO_3^--N) 음이온의 흡착에 영향을 준 것으로 생각한다. 박 등(10)은 sea sand에 $FeCl_3$(Ⅲ)로 처리하였을 때 sea sand의 표면이 $Fe(OH)_3$의 형태로 표면 처리됨을 밝혔으며, 본 실험에서도 $FeCl_3$로 활성탄을 처리하였을 때 활성탄 표면에 $Fe(OH)_3$의 형태로 처리되어

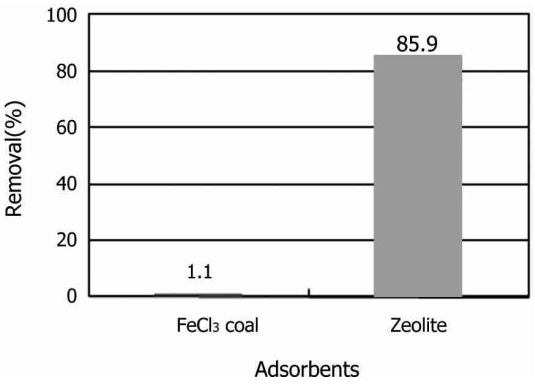

Fig. 2. Removal efficiency of NH_4^+-N by adsorbents.

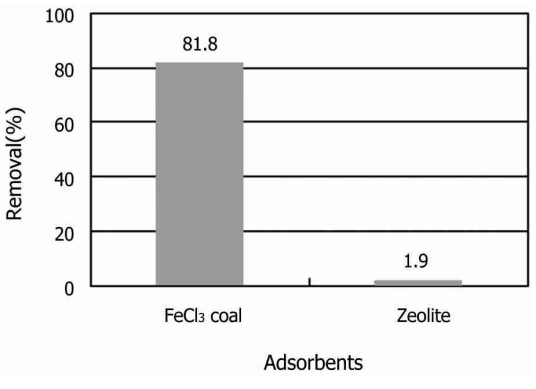

Fig. 3. Removal efficiency of NO_3^--N by adsorbents.

표면전하가 양전하를 띄기 때문에 NO_3^- 이온이 염화철 처리 활성탄에 용이하게 흡착 제거되는 것으로 생각된다.

따라서 폐수 중의 질산성질소 제거를 위한 활성탄은 석탄계의 활성탄이 더 효과적인 것으로 나타났으며, 질산성질소 제거를 위한 흡착제로서의 활용 가능성이 충분히 있는 것으로 확인되었다. 본 결과를 토대로 활성탄을 이용한 이후의 질산성질소 제거 실험에서는 염화철로 처리한 석탄계 Fe(Ⅲ)-첨착활성탄을 이용하여 평가하였다.

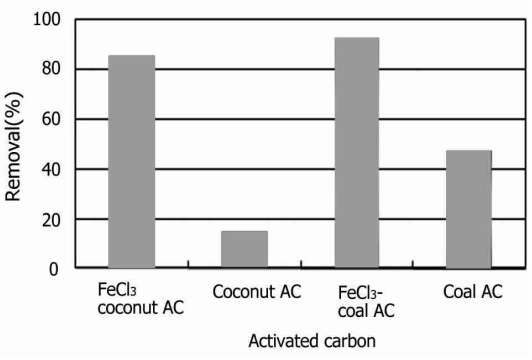

Fig. 4. Removal efficiency of NO_3^--N by activated carbon.

3. 제올라이트를 이용한 암모니아성질소 제거율

제올라이트 흡착제를 이용한 암모니아성질소 흡착 실험을 위하여 제올라이트의 종류별 흡착성능을 비교 평가하였다. 흡착제로는 천연 제올라이트와 상업용 제올라이트인 합성 제올라이트 3A형(Wako), 그리고 제올라이트 분자체(Molecular sieve 10Å, DAEJUNG)를 사용하였다. 100 mL 삼각플라스크에 암모니아성 질소 30 mg/L 용액 50 mL를 취하여 각 제올라이트의 흡착제 1 g을 넣고 230 rpm으로 30분 동안 교반한 다음 여과하여 흡착실험 한 결과를 그림 5에 나타내었다. 이 그림에 나타난 바와 같이 암모니아성질소에 대한 흡착효율이 가장 좋은 것은 천연 제올라이트와 상업용 제올라이트 3A형의 합성 제올라이트로 약 90%의 우수한 흡착능을 보여주고 있다. 이때 반응 후의 pH는 6.0를 유지하였다. 반면 합성 제올라이트 분자체(Molecular sieve)는 약 58%의 흡착효율로 가장 낮은 흡착능을 보였으며, 이때의 pH는 8.5를 나타내었다. pH가 8.5이상의 약알칼리 영역에서 NH_4^+-N 흡착율이 감소하는 것은 NH_4^+이온이 일부 NH_3의 분자형태로 변화되어지기 때문으로 판단한다. 일반적으로 수용액에서 암모니아성질소는 수용액의 pH에 따라 화학평형 반응으로 암모늄이온(NH_4^+)과 암모니아 가스(NH_3)로 존재한다. 즉, pH가 높은 영역에서는 NH_4^+이온의 농도가 감소하게 되고 원활한 이온교환이 되기 어렵기 때문에 그만큼의 NH_4^+-N 흡착율이 감소한 것으로 생각한다.

본 실험을 통하여 천연 제올라이트는 합성 제올라이트와 비교하여 암모니아성질소(NH_4^+-N) 흡착효율에서 비슷한 효율을 보였으며, 천연 제올라이트를 NH_4^+-N 제거용 흡착제로 사용할 경우 높은 처리효율과 낮은 비용으로 매우 효과적인 흡착제로서의 이용 가능성이 충분한 것을 확인하였다.

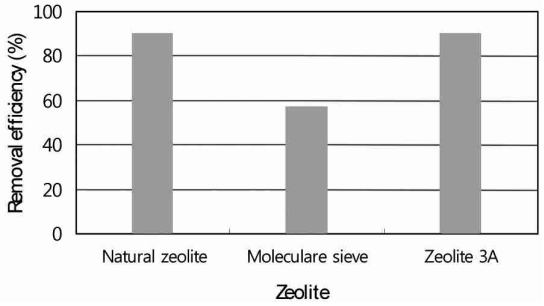

Fig. 5. Removal efficiency of NH_4^+-N by zeolite.

5. pH 변화에 따른 흡착실험

pH가 암모니아성질소와 질산성질소의 흡착에 미치는 영향을 살펴보기 위하여 pH변화에 따른 흡착제의 흡착실험을 실시하였다. 각각의 흡착제 1 g을 암모니아성 및 질산성질소 30 mg/L 용액 50 mL에 넣고 삼각플라스크 내에서 30분 동안 230 rpm으로 shaking한 후 분석하였다. 각 암모니아성질소와 질산성질소의 표준용액을 각각 pH 5.7~5.8, pH 8.5~8.7, pH 11.0으로 구분하여 분석 결과를 그림 6, 7에 나타내었다. 흡착반응 후의 최종 pH를 측정하였다. 그림 6을 검토하여 보

면 천연 제올라이트에 의한 암모니아성질소의 흡착 제거량은 pH 5.8의 약산성 및 중성 영역에서는 93.1%로 가장 높은 제거율을 보였으며, 약알칼리성 영역인 pH 8.7에서는 92.1%로 약간 감소하였으나 pH 5.8의 약산성과 비교해서 거의 변화는 없었다. 반면, 강알칼리성 영역인 pH 11.0에서는 암모니아성 질소의 제거율이 66.4%로 급격히 감소하여 가장 낮은 흡착 제거율을 보여주고 있다. 이때 반응 후의 pH은 각각 7.2, 8.0, 9.6을 나타냈다. 이는 pH를 10 이상으로 높이면 수중의 암모니아성 질소(NH_4^+)가 암모니아 분자(NH_3)형태로 존재하게 되며, 이때 수중의 유리 암모니아와 암모늄 이온은 다음과 같이 평행관계를 유지한다(11).

$$NH_4^+ + OH^- \rightleftarrows NH_3\uparrow + H_2O$$

이 반응은 pH를 높이면(pH 7이상) 평형은 좌에서 우로 이동하며, 유리 암모니아(NH_3)가 점하는 비율이 커진다. 본 결과를 볼 때 NH_3가 물속에서 H_2O와 결합하면 NH_4^+와 OH^-형태로 존재하게 된다. 그런데 만약 산성상태이면 H+이온이 많아 쉽게 NH_4^+와 OH^-로 존재하게 되어 이온교환이 가능하나 pH가 높으면 NH_3형태로 존재하게 되어 천연 제올라이트에 의한 NH_3의 이온교환이 어려워 암모니아성질소의 제거율이 크게 감소한 것으로 생각한다.

또한 그림 7의 pH 변화에 따른 Fe(Ⅲ)-첨착활성탄에 의한 질산성질소의 흡착 제거율은 천연 제올라이트의 암모니아성질소 제거와는 약간 다른 양상을 보이고 있는데, pH 5.7 일때 61.3%, pH 8.5에서 63.2%, 그리고 pH 11.0에서 56.4%의 제거율을 보여 pH 8.5의 약알칼리성 부근에서의 흡착 제거율이 가장 높았으나 pH에 대한 영향은 미미한 것으로 확인되었다. 이것은 최 등(12)이 염화아연으로 코팅한 활성탄을 이용한 질산성질소의 흡착량 실험에서 pH에 대한 영향이 거의 없었다는 연구 결과와도 동일한 양상을 나타내었다. 이때 반응 후의 pH는 각각 8.7, 8.9, 9.6으로 초기용액의 pH에 관계없이 반응시간이 경과함에 따라 모두 pH 8.7~9.6 정도의 범위를 나타냈다. 이는 활성탄 흡착제에 의한 완충작용에 기인하는 것으로 보인다. 따라서 흡착제에 의한 총질소의 흡착성능은 강산 및 강알칼리 영역보다는 중성 영역과 약 알칼리성 영역에서 우수한 흡착능을 보여주고 있다.

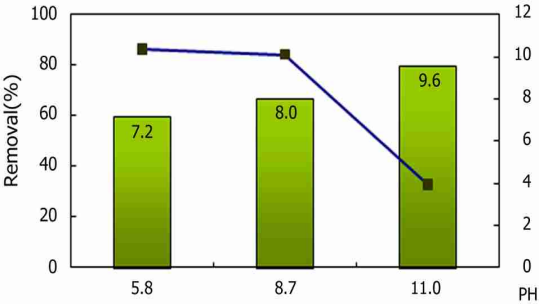

Fig. 6. Removal efficiency of NH_4^+-N according to pH on zeolite.

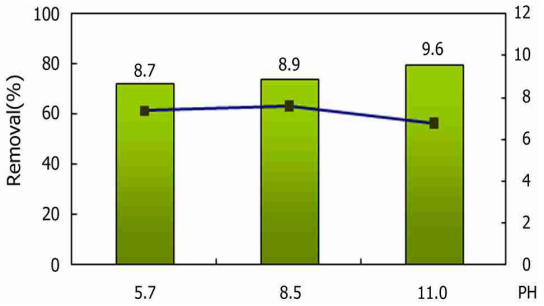

Fig. 7. Removal efficiency of NO_3^--N according to pH on $FeCl_3$-treated activated carbon.

4. 온도 변화에 따른 흡착실험

온도 변화에 따른 암모니아성 및 질산성질소의 흡착 제거율에 미치는 영향을 살펴보기 위하여 Fe(Ⅲ)-첨착활성탄과 천연 제올라이트를 이용하여 흡착 실험을 수행하였다. 각 흡착제 1 g에 온도를 30℃, 42℃, 62℃로 변화시키면서 실험한 결과를 그림 8에 보여주고 있다. 암모니아성질소와 질산성질소의 온도 변화에 따른 흡착 제거율의 차이는 거의 없었다. 제올라이트를 이용한 암모니아성질소의 흡착 실험에서는 30℃, 42℃, 62℃에서 흡착 제거율이 각각 89.7%, 92.1%, 90.3%로 높은 제거율을 보였으며 온도 변화에 따른 영향은 거의 없는 것으로 나타났다. 또한 Fe(Ⅲ)-첨착활

성탄 흡착에 의한 질산성질소 제거실험에서도 각각 63.9%, 63.8%, 60.8%로 흡착량의 차이는 미미하였다. 따라서 흡착제는 온도의 영향이 적고 계절에 상관없이 흡착효과가 유지될 것으로 판단된다.

Ames(14)의 연구에서 밝혀진 제올라이트의 양이온에 대한 선택도는 다음의 크기 순으로 나타난다. $Cs^{+}>Rb^{+}>K^{+}>NH_4^{+}>Sr^{2+}>Na^{+}>Ca^{2+}>Fe^{3+}>Al^{3}+>Mg^{2+}>Li^{+}$로써 물속에 존재하는 양이온 중에서 K^{+}를 제외하고 NH_4^{+}의 선택성이 가장 높은 것을 알 수 있다.

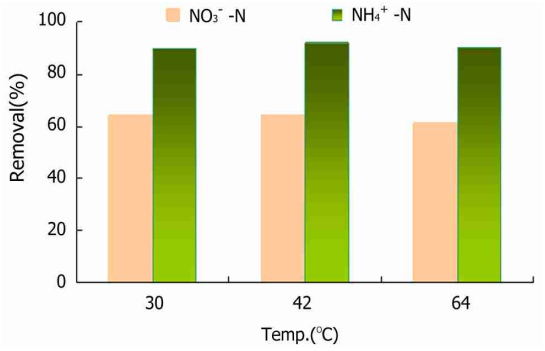

Fig. 8. Removal efficiency of NH_4^{+}-N, NO_3^{-}-N at different temperature.

5. 등온흡착식 적용

일반적으로 흡착평형은 일정한 온도에서 흡착량과 평형상태의 농도 사이의 관계를 나타내는 등온흡착식(adsorption isotherm)으로 표시한다. Freundlich 등온흡착식은 정수장이나 폐수처리장에서 가장 많이 이용되고 있으며, 특히 활성탄의 흡착특성을 설명하는데 많이 사용되고 있다. Freundlich 등온흡착식은 일반적으로 실험에 의해 구해지며 다음 식과 같다.

$$X/M = K \times C_e^{1/n} \qquad (가)$$

여기서, X : 흡착된 물질의 흡착량(mg/L)
M : 흡착제의 양(g)
K, 1/n : 흡착용량, 흡착강도
C_e : 흡착이 일어난 후 용액 중의 흡착질의 평형농도(mg/L)

Freundlich 등온흡착식에서 K와 1/n은 식(가)을 다음 식(나)와 같이 선형화하여 주입된 흡착제의 양 M과 C_e을 대입하여 절편과 기울기로부터 구할 수 있다.

$$\log X/M = 1/n \log C_e + \log K \qquad (나)$$

등온흡착실험은 100 mL 4개의 삼각플라스크에 각 NH_4^{+}-N 및 NO_3^{-}-N 표준용액 25 mg/L으로 제조한 용액 50 mL씩을 각각 넣고, 각 용기에 Fe(Ⅲ)-첨착활성탄과 천연 제올라이트 흡착제를 0.1 g, 0.25 g, 0.5 g, 1.0 g를 주입한 후 충분한 흡착평형에 도달되도록 30분 동안 교반한 후 2시간 동안 정치한 다음 상등액을 여과하여 실험하였다.

Freundlich 흡착식에서 흡착강도 1/n의 값이 0.1~0.5의 범위 내에서는 저농도 흡착처리에 적당하고 흡착용량 K값이 클수록 흡착효율이 양호한 반면에 1/n이 2 이상이면 난흡착성 물질로써 흡착이 불량하다고 알려져 있다(15).

Fe(Ⅲ)-첨착활성탄과 제올라이트 흡착제에 의한 질산성질소 및 암모니아성질소의 제거효율은 흡착제의 주입량이 많을수록 높은 제거율을 보였으며, 흡착반응시간 30분에서의 흡착 제거효율 결과를 Freundlich 등온흡착식에 적용하여 그림 9~10과 표 1에 나타내었다.

질산성질소 및 암모니아성질소의 Freundlich 등온흡착식에서 회귀직선의 상관계수(R^2)는 각각 0.9894, 0.9908로 높은 직선성을 보였다. 각각의 기울기 1/n은 0.374, 0.759로 나타나 비교적 흡착반응이 양호하며 K값은 0.751, 1.001로 Freundlich 흡착식에 잘 적용되는 것으로 나타났다. 특히 제올라이트는 K값이 1.001로 암모니아성질소를 제거하는데 매우 효과적임을 알 수 있었다. 본 연구에서 수행된 Fe(Ⅲ)-첨착활성탄과 천연제올라이트를 이용한 흡착제는 부영양화의 원인물질인 총

Table 1. Coefficients of Freundlich isotherm for NO_3^{-}-N and NH_4^{+}-N

Classification	R^2	1/n	K
NO_3^{-}-N	0.9894	0.374	0.751
NH_4^{+}-N	0.9908	0.759	1.001

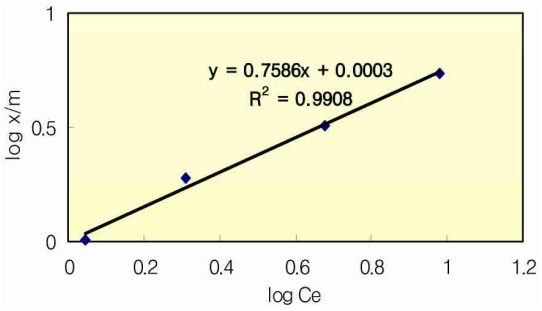

Fig. 9. Freundlich isotherm of NH_4^+-N by natural zeolite.

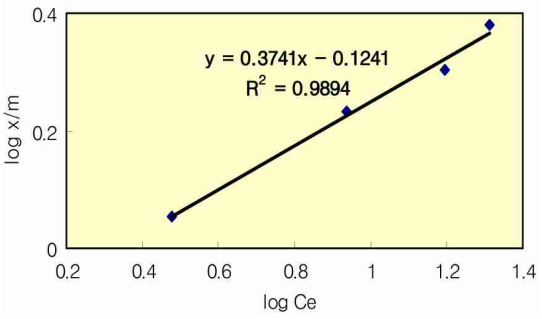

Fig. 10. Freundlich isotherm of NO_3^--N by $FeCl_3$-impregnated activated carbon.

질소(T-N) 제거에 충분히 활용이 가능하며, 경제적이고 효과적인 처리효율을 위해서는 폐수의 특성을 파악하여 질소성분의 이온성에 따른 적절한 흡착제를 선택해야 할 것으로 생각한다.

결 론

염화철로 표면 개질한 Fe(Ⅲ)-첨착활성탄과 천연 제올라이트를 이용하여 수중의 암모니아성질소 및 질산성질소 제거에 대한 회분식 흡착효율을 평가한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 입상 활성탄에 염화철($FeCl_3$)로 표면 처리를 한 경우 질산성 질소의 제거 능력이 향상됨을 알 수 있었으며, Fe(Ⅲ)-첨착활성탄을 이용한 질산성질소 흡착 제거실험에서 야자계보다 석탄계 입상 활성탄의 흡착율이 훨씬 우수하였다.

2. 제올라이트에 의한 암모니아성 질소 흡착실험에서 상업용 제올라이트(3A형)와 천연 제올라이트가 비슷한 흡착 제거율을 보였다. 반면 제올라이트 분자체는 pH가 알칼리성의 영향으로 제거율이 가장 낮게 나타났다.

3. 온도 및 pH 변화에 따른 암모니아성질소 및 질산성질소의 제거효율에는 큰 변화는 없었으나 NH_4^+의 경우에는 강알칼리성 영역에서 일부 암모니아 분자(NH_3)형태의 전환으로 제거효율이 낮게 나타났다.

4. Fe(Ⅲ)-첨착활성탄은 음이온인 질산성질소(NO_3^-)를 제거하고, 천연 제올라이트는 양이온인 암모니아성질소(NH_4^+)가 제거되는 것으로 볼 때 이온교환에 의한 흡착제거로 판단한다.

5. Freundlich 등온흡착식에 적용했을 경우 질산성질소와 암모니아성질소의 결정계수 R^2값은 각각 0.9894, 0.9908로 높은 직선성을 나타냈으며, 흡착강도 1/n은 0.374, 0.759로 Freundlich 흡착식에 잘 적용되었다.

6. 흡착제를 이용한 총질소 제거를 위해서는 양이온인 암모니아성질소는 흡착제의 표면전하가 음이온인 제올라이트를 이용하여 제거하고, 음이온인 질산성질소는 염화철($FeCl_3$)로 표면개질한 Fe(Ⅲ)-첨착활성탄을 이용하여 동시에 흡착제거해야 할 것으로 생각한다.

7. 흡착제를 이용한 총질소의 효율적인 흡착 제거를 위해서는 질소성분의 이온성에 따른 적절한 흡착제의 선택이 가장 중요할 것으로 생각한다.

참고문헌

1. Nolan BT, Ruddy BC, Hitt KJ and Helsel DR : Risk of Nitrate in Groundwaters of the United State. A National

Perspective, Environ. Sci. Technol., 31: 2229~2236, 1997.
2. 하기성 : 천연제올라이트에 의한 암모니아성질소의 제거 및 회수에 관한 연구. 한국폐기물학회지, 14(7):792~800, 1997.
3. Moorcroft MJ, Davis J and Compton RG : Detection and Determination of Nitrate and Nitrite. A Review, Talanta, 54:785~803, 2001.
4. 양재규, 이남희, 이승목 : pH를 달리하여 제조한 3가철 첨착 활성탄에 의한 구리 제거특성 평가. 대한환경공학회지, 30(30):345~351, 2008.
5. 이송우, 배상규, 권준호, 나영수, 안창덕, 윤영삼, 송승구 : 활성탄의 세공구조와 Acetone vapor 흡착특성의 상관관계. 대한환경공학회지, 27(6):620~625, 2005.
6. Nakagawa K, Namba A, Mukai SR and Tamon H : Adsorption of phenol and reactive dye from aqueous solution on activated carbons derived from solide wastes. Water Res., 38(7):1791~1798, 2004.
7. Reed BE, Vaughan RL and Jiang L : As(Ⅲ), As(Ⅴ), Hg, and Pb removal by Fe-oxide impregnated activated carbon. J. Environ. Eng., 126(9):869~873, 2000.
8. Vaughan RL and Reed BE : Modeling As(Ⅴ) removal by a iron oxide impregnated activated carbon using the surface complexation approach. Water Res., 39(6):1005~1014, 2005.
9. 유목련, 양재규, 이승목, 김근한 : 3가철 첨착 활성탄의 안정성 및 구리흡착특성 평가. 한국물환경학회지, 22(2):328~332, 2006.
10. 박상원, 강혜정 : 표면처리한 Sea sand를 이용한 Se(Ⅵ)제거-Zeta potential을 통한 Fe(Ⅲ)간의 반응메카니즘 연구. 한국환경과학회지, 8(2):205~209, 1999.
11. 고광백, 김영관, 윤주환, 임재명, 한무영, 강선홍, 김동진, 김진호, 독고석, 박철휘, 송창수, 조욱상 : 폐수처리공학, 동화기술, p65~68, 2004.
12. 최양훈, 오병수, 지민규, 전병훈, 강준원 : 염화아연 담지 활성탄을 이용한 지하수 내 Nitrate 제거. 한국물환경학회·대한상하수도학회 공동춘계학술발표회 논문집, p600~604, 2007.
13. 이선희, 이지혜, 김덕겸, 이창수, 강경석, 김인호 : 천연 zeolite와 미생물을 이용한 NH_4^+ 및 NO_3^-의 동시 제거, Korean Chem. Eng. Res., 46(5):971~976, 2008.
14. Ames, LI : Zeolite removal of ammonium Ions from agricultural waste waters. Proceedings of the 13th Pacific Northwest Ind. Waste Conf., Washington State Univ., Pullman Wash., p135, 1967.
15. 김은호, 김정권, 성낙창 : 폐콘크리트의 중화 및 중금속 제거를 위한 재활용에 관한 연구(I). 한국환경과학회지, 6(5):497~503, 1997.