

천연 제올라이트를 이용한 암모늄 제거의 흡착평형과 고정층흡착

최승필, 이종원*, 이현석*, 정홍조, 이재욱

서남대학교 화학공학과
 *전북대학교 토목환경공학부
 **한국수자원공사 정읍권관리단 부안댐관리소

Adsorption Equilibrium and Column Dynamics for the Removal of Ammonium Using Natural Zeolite

Seung phil choi, Jong Won Lee**, Hyun Suk Lee*, Heung Joe Jung, Jae Wook Lee

Dept. of Chemical Engineering, Seonam University, Namwon

*Faculty of Civil and Environmental, Chonbuk National University

**Buan Dam Office, Korea Water Resource Corporation

서론

최근 산업화의 발달로 인하여 수질오염을 비롯한 환경오염이 사회적으로 큰 문제로 대두 되면서 환경오염 문제를 해결하기 위한 수 많은 연구들이 수행되고 있다. 특히 인간의 생활과 밀접한 관계를 유지하고 있는 수자원은 가정에서 사용되어지는 세제 및 산업 단지 내에서 배출되어지는 공장폐수 그리고 축산농가에서 배출되어지는 축산폐수등의 오염원으로 인해 크게 오염 되고있다. 특히 축산폐수는 배출량과 고농도의 암모늄 및 유해 물질농도가 높아 적절한 여과 없이 수계에 유입되면 유기물의 양이 증가함으로써 녹조나 적조가 대량 번식하게 되고 이로 인하여 부영양화가 발생되며 그로 인해 생태계가 파괴 되고 더 심각한 문제는 상수원으로 쓰여지는 수계에 유입되면 우리가 먹는 물에도 영향을 미칠 수 있다. 따라서 많은 연구팀에서 축산폐수를 재활용 또는 오염물질 제거에 관한 연구를 수행하고 있다. 일반적인 처리방법으로는 암모니아 탈기법, 과과점 염소 주입법, 흡착을 이용한 선택적 이온교환, 여과, 전기투석, 흡착법, 미생물을 이용한 제거방법 등 여러 가지 방법이 있다. 최근에는 탄소 흡착제와 천연 제올라이트를 이용한 폐수의 물리화학적처리법이 연구되고 있다. 천연제올라이트를 이용한 폐수처리에는 이온교환과 소량의 흡착에 의해 이루어진다.

본 연구에서는 흡착제인 천연제올라이트와 전처리 된 천연제올라이트의 물성을 조사하였고, 이들 흡착제와 상용화된 흡착제인 제올라이트 13X를 이용하여 암모늄이온 제거에 대한 흡착평형 및 회분식, 고정층 흡착특성을 비교 연구하였다.

이론

평형흡착

단일성분에 대한 흡착 평형등온식은 일반적으로 Langmuir, Freundlich, Sips 흡착등온식이 사용되어지고 있다. Langmuir 등온식은 흡착표면의 에너지 분포가 비교적 균일한 비기능성 고분자 흡착제에 의한 흡착이 가장 적절하다고 보고되고 있으며, 반면에 활성탄과 같이 흡착표면의 에너지가 불 균일하게 분포되었을 경우 Freundlich등온식이 적합한 것으로 알려져 있다. Freundlich등온식은 간단하고 편리하지만 폭 넓은 농도 범위에서 항

상 정확하지는 않다. Sips 등온식은 Langmuir와 Freundlich식을 조합한 흡착 등온식으로, 비교적 넓은 농도범위에 걸쳐 흡착평형을 잘 예측할 수 있다. Langmuir, Freundlich, Sips 등온식을 아래에 표현하였다.

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

$$\text{Freundlich} \quad q = k C^{\frac{1}{n}} \quad (2)$$

$$\text{Sips} \quad q = \frac{q_m b C^{\frac{1}{n}}}{1 + b C^{\frac{1}{n}}} \quad (3)$$

흡착속도론

다공성 물질에 의한 흡착은 3단계, 즉 입자의외부표면의 유체경막에서의 물질전달, 입자내부확산, 입자내부표면에서의 흡착 순으로 이루어진다. 확산모델에 의해 제시된 농도곡선과 실험에 의해 구한 농도곡선을 비교하여 결정한다. 그러므로 확산계수는 흡착제가 갖는 고유한 확산계수라기보다는 여러 가지 요인 즉, 입자내부에서의 물질의 이동에 관여하는 세공확산, 표면확산 등 종합적인 저항을 나타내는 유효확산계수가 된다.

실 험

재료 및 시약

본 연구에 사용된 흡착제는 천연 제올라이트(한두 교역) 16/30mesh을 사용하였다. 중성 염(NaCl) 으로 전처리 한 천연제올라이트를 사용하였고 150℃에서 24h동안 건조하였다. 각 흡착제에 대한 암모늄 이온의 제거 특성을 조사하기 위해 축산폐수대신 NH₄Cl (GR 급)을 이용한 합성폐수를 제조하여 실험하였다.

흡착평형 실험

300ml의 반응기에 각각의 흡착제에 대한 100 ~ 20ppm 암모늄 이온 농도의 합성폐수를 넣은 후 항온(25℃)이 유지되는 shaker (model H,B - 205SW)에서 24h 동안 교반한 후 용액중의 잔류농도를 UV (Shimadzu uv-160A) 390nm 에서 분석하여 흡착 평형량을 구하였다.

회분식 및 고정층 흡착

회분식 실험은 Carberry형 흡착조를 사용하였고 용액의 혼합을 원활히 하기 위하여 4개의 baffle을 설치하였다. 각각의 흡착제를 80mesh 스테인레스 망으로 만든 4개의 cage에 충전하였고, 암모늄이온 농도는 100ppm, 교반속도는 310~320rpm으로 교반하였다. 고정층 흡착실험은 시료원액(암모늄이온 100ppm)을 미량펌프를 이용하여 유속을 9.8ml/min로 유지하였고, 직경 2cm 컬럼에 흡착제를 충전하였다. 회분식 및 고정층 실험에 대한 농도분석은 UV(Shimadzu uv-160A, Japan)로 분석하였다.

결과 및 토의

흡착평형

천연제올라이트에 대한 암모늄이온의 흡착 평형 실험 결과를 Figure 1에 나타내었다. 세가지 흡착등온식의 매개변수는 최소자승법을 이용하여 구하였다. 평형실험결과 Langmuir 흡착등온식이 Freundlich 식과 Sips 식에 보다 실험결과를 잘 예측하였다. Table 1. 은 흡착계에 따른 평형 데이터에 대해 구한 흡착 등온식의 매개변수 값을 나타내었다.

Table 1. Langmuir and Freundlich and Sips Isotherm Parameters for Amonium ion Adsorption Equilibrium on Natural Zeolite at 298K

Parameters	Langmuir	Freundlich	Sips
q_m	10.906		13.00
b	0.123		0.140
k		2.241	
n		2.963	1.406

회분식 및 고정층 흡착

회분식 흡착실험을 통하여 흡착제의 물질전달과 입자내 확산계수를 구할 수있다. Figure 2는 농도에 따른 회분식 흡착 실험결과를 보여주고 있다. 물질전달계수는 흡착계시 후 300초 이내의 초기농도 변화로부터 구하였다. 그리고 입자내부 확산계수를 구하기 위해 표면확산모델과 세공확산모델을 이용하여 검증하였다. Figure 3, 4 에서는 고정층 흡착 및 탈착 특성을 보여주고 있다. 흡착 실험데이터를 예측한 결과 비교적 잘 예측되었으며, 1wt% NaCl용액을 이용하여 탈착실험을 수행한 결과 2시간 이내에서 거의 탈착 되는 결과를 보여주고 있다.

REFERENCES

1. Lee, S. M., et al., "A Hybrid-process of Piggery Wastewater Treatment to Enhance Nitrogen Removal Efficiency", *Journal of Korean Society of Environmental Engineers*, 23(4), 682 (2001).
2. Lee, D. H., "Adsorption of Heavy Metals Using Natural Zeolites", Chonnam National University, A Doctoral Thesis, (1999).
3. Moon, H. and Lee, W. K., "Intraparticle Diffusion in Liquid-Phase Adsorption of Phenols with Activated Carbon in Finite Batch Adsorber", *Journal of Colloid and Interface Science*, 96, 162 (1983).
4. Robinson, S. M., W. D. Arnold and C. H. Byers, "Mass Transfer Mechanisms for Zeolite Ion Exchange in Wastewater Treatment", *Environ. and Energy Eng.*, 40(12), 2045 ~ 2054 (1994).

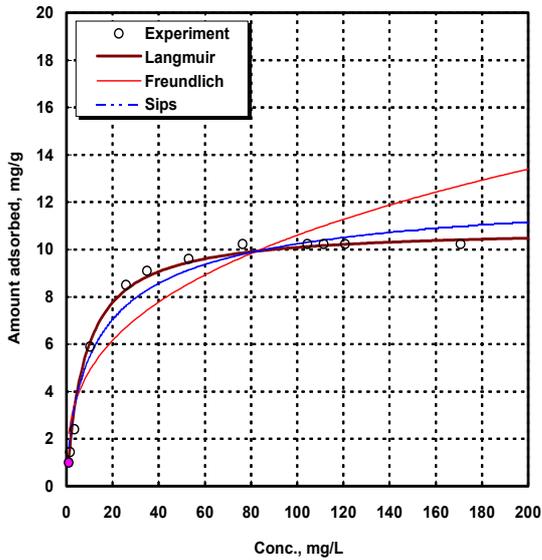


Figure 1. Adsorption Isotherm of Amonia on Natural Zeolite

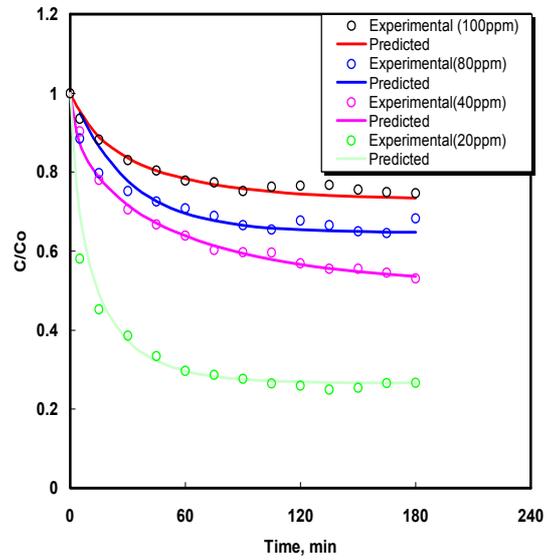


Figure 2. Batch Adsorption of Amonia on Natural Zeolites

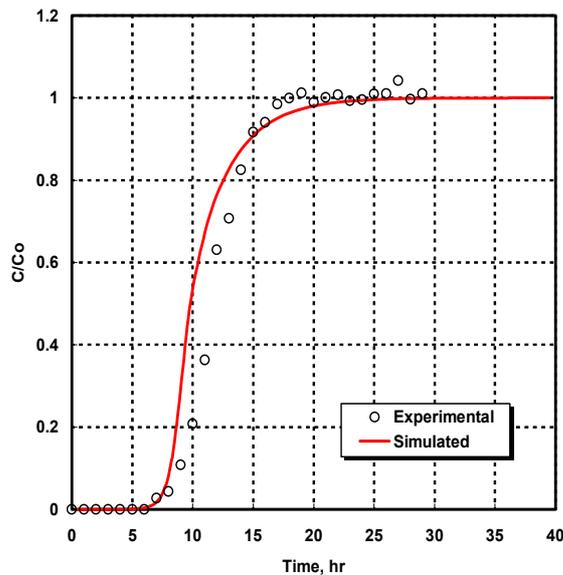


Figure 3. Adsorption Breakthrough curve of Amonia on Natural Zeolite

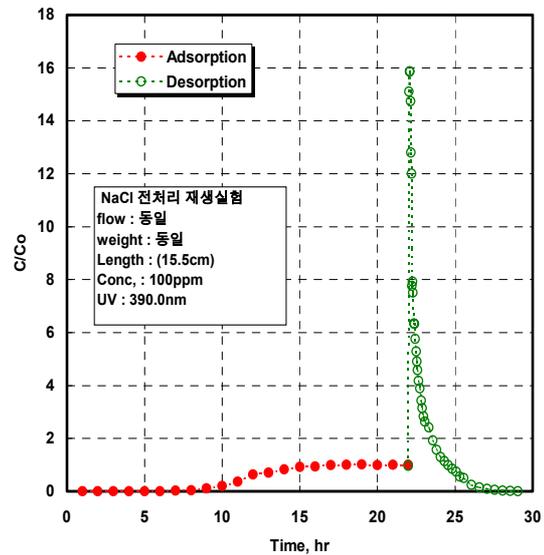


Figure 4. Adsorption and Desorption Breakthrough curves of Amonia on Natural Zeolite