

제올라이트를 이용한 해수중의 N, P 제거

정진영, 이성우, 김경희*, 임준혁, 이제근*
부경대학교 화학공학과, *부경대학교 환경공학과*

Removal of N,P in seawater by zeolite

Jin-Young Jung, Sung-Woo Lee, Kyoung-Hee Kim*, Jun-Heok Lim, Jea-Keun Lee*

Department of chemical engineering, Pukyong National University, Busan, 608-737, Korea

*Department of Environ. engineering, Pukyong National University, Busan, 608-737, Korea

서론

최근 수질오염을 비롯한 환경오염은 사회적으로 큰 관심이 되고 있으며 특히 산업이 고도화되고 인구 집중 현상이 증가됨에 따라 필연적으로 생활하수 및 산업폐수의 용량은 급격히 증가되고 있다. 이러한 오염물질은 대기, 수질, 토양 등 다양한 경로를 통하여 환경을 오염시키고 있으며 인간의 삶까지도 위협하고 있는 실정이다. 몇 년전에 일어난 낙동강 페놀 사건은 이러한 사실이 현실화 되고 있음을 보여주고 있다. 따라서 오염물질의 효과적인 처리는 인간과 자연이 공존하기 위한 중요한 문제라 할 수 있다. 현재 많은 종류의 오염물질 중 특히, 폐하수중의 질소와 인 등의 영양염류 등이 미처리된 상태에서 호수 및 하천 등의 상류원에 배출됨으로써 하천의 자정작용에 악영향을 미치고 있으며 조류의 이상증식을 조장하여 부영양화의 원인이 제공되고 있다.[1,2] 이와 같은 질소와 인의 유입원은 생활폐수를 포함하여 농축산 폐수와 산업폐수를 들 수 있으며 특히 비료공업폐수, 식품폐수 및 각종 유기화학 폐수등에는 많은 양의 질소와 인을 함유하고 있다. 이외에도 양식업의 발달과 더불어 수산동물의 가공으로부터 발생한 오염물로 인하여 연근해역의 오염은 갈수록 심화되고 있다. 현재 수산용수로 이용하기 위해서는 현행법규상 암모니아성 질소는 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*에 의한 유해성 적조가 장기간에 걸쳐 대규모로 발생되어 남,동해안의 양식어장에 많은 피해를 야기 시킴에 따라 매년 여름철만 되면 온 국민의 시선을 모으고 있다.

이러한 암모니아 제거법으로는 (1)Nitrification-dinitrification[3], (2) pH를 알칼리 상태로 조정하여 암모니아 가스를 탈기시키는 Air-stripping법[4], (3)이온교환법[5], (4)정수처리장에서 염소의 불연속점 주입을 통하여 암모니아성 질소를 제거하는 염소처리법, (5)생물학적 처리방법으로 회전원판에 부착미생물을 이용한 RBC법, 호기-혐기공정의 SBR법과 활성슬러지 변법 등의 여러 가지 방법 등이 사용되고 있으나 각기 단점들을 갖고 있다. 즉, (1)의 방법은 잔류농도를 5ppm 이하로 제거하는데 어려움이 있으며 (2)의 방법은 잔류농

도를 1ppm까지 가능하나 (5)의 방법과 마찬가지로 계절변화에 따른 수온저하에 의하여 제거효율이 떨어진다. 방법 (4)는 질소농도의 증가에 따라 염소가스의 사용량이 증가하여 처리비용이 비싸며 활성탄 등에 의한 후처리가 뒤따라야 하고, 방법 (3)은 처리수중에 양이온이 존재하게 되면 암모니아 이온에 대한 선택적 이온교환능이 떨어지는 것으로 알려져 있다.[5]

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, 사후 슬러지를 처리하는 단계를 거쳐야 하는 등의 문제점이 뿐만 아니라 발생하는 슬러지의 처리에도 그 문제점을 보이고 있다[6-7]. 하지만 이러한 질소와 인의 제거 방법은 주로 하폐수 및 정수 처리공정에 이용되고 있으며 해수를 이용하고 있는 양식장과 그 외 많은 사업장에 적용하기에는 아직까지는 부족한 실정이다.

최근 연근해안에 발생하는 적조제거에 제올라이트를 주성분으로 한 물질이 사용되고 있으며 적조제거에 효과가 있는 것으로 알려져 있다.[8] 제올라이트의 경우 이온교환능력과 일정수준의 흡착능력이 있는 것으로 알려져있으나, 해수중에 존재하는 부영양화 물질로서 질소와 인에 대한 제거 효과에 대한 연구는 미미한 상태이다. 따라서 본 연구는 제올라이트를 이용하여 해수중에 존재하는 질소와 인의 제거효과를 살펴보고자 한다.

실험

시약 및 재료

실험에 사용된 해수는 Instant Ocean사의 인공해수염을 이용하여 제조하였으며, 이 인공해수의 비중은 20℃에서 1.022가 유지되도록 하였다. 또한 N과 P 제거에 사용된 제올라이트는 4A type이며 순도 99.9%이다, 실험전 전처리로서 0.1N NaCl 용액으로 12시간동안 접촉시켜 제올라이트 양이온을 Na형태로 확실하게 하였으며, 탈이온수로 인성분과 NaCl 성분을 세척후 105℃에서 24시간 건조시킨 후 deccicator 속에 보관시켰다.

N, P제거 평형실험

해수내에서의 N, P제거실험은 회분식방법에 의해 이루어졌으며, 암모니아성 질소이온의 이온교환 실험은 NH_4Cl 시약을 이용하여 초기농도를 8 mmol $\text{NH}_4^+\text{-N/L}$ 인 용액 200ml에 인공해수의 수온을 20℃로 하여 건조 보관된 제올라이트의 주입량을 각각 변화시켜 넣고 200 rpm으로 24시간 교반하여 이온교환시켰다. 24시간 교반후 시료수는 GFC여과지로 여과하여 각각의 암모니아성 질소의 잔류농도를 측정하였다. 인의 흡착능력 실험은 KH_2PO_4 시약으로 초기농도를 3, 5ppm $\text{PO}_4^{3-}\text{-P/L}$ 로 하였으며 암모니아성 질소이온의 실험방법에 준하여 실험하였다. 초기 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 이온과 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 이온 및 잔류 이온의 농도는 Standard Method에 의하여 Phenate method와 Ascorbic acid method를 이용하여 측정하였다.[9]

결과 및 고찰

해수중의 암모니아성 질소제거

해수내에서 암모니아성 질소의 제거율에 관한 실험결과를 fig.1에 나타내었다. 전반적으로 제올라이트의 양이 증가할수록 암모니아성질소의 제거가 이루어지고 있지만 제올라이트의 주입량이 약 5~10g/L사이에서 약 50%에서 제거 평형에 도달한 것을 볼 수 있다. Na형 제올라이트의 경우 암모니아성 질소에 대한 선택성이 우수한 것으로 알려져 있으나 이와 같이 제올라이트 주입량에 관계없이 일정수준이상의 암모니아성 질소의 제거가 이루어지

지 않는 현상은 해수중에 포함된 다성분 양이온과 암모니아성 질소이온사이의 선택도에 의한 결과로 여겨진다. 해수내에서의 암모니아성 질소이온에 대한 이온교환능력에 대한 결과는 Fig. 2에 나타내었다. 이온교환능력은 약 1.64mmol/g으로써 이는 담수에서 얻을 수 있는 결과에 비해 암모니아성 질소에 대한 이온교환능력이 저하됨을 알 수 있다.

해수중의 인 제거

해수내에서 인의 제거율에 관한 실험결과를 fig.3에 나타내었다. 전반적으로 제올라이트의 양이 증가할수록 인의 제거가 이루어지고 있다. 해수중의 인 제거율은 41~48% 사이로서 인의 초기농도에 차이 없이 비슷한 제거율을 나타냈다. 또한 해수내에서의 인에 대한 흡착능력은 Fig. 4에 나타내었으며 약 0.32mg/g으로 나타났다.

사사

본 연구는 산업폐기물 재활용 기술개발센터 연구비(과제명: 소각재 용융슬래그를 이용한 제올라이트 제조법 개발 및 상용화연구)를 지원받아 수행한 일부이며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

- [1] Jones, P.H., *Water Research*, **7**, 211(1973)
- [2] Hall, K.L., *Water Research*, **20**, 1511(1986)
- [3] Johnson, W.K. and Schroepfer, "Nitrogen Removal by nitrification and Dinitrification", *J. Water Poll Control Fed.*, Vol. 36, No.8, 1015(1964)
- [4] 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)
- [5] 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)
- [6] Kim, W.K., *J. of Kor. Envir. Sci. Soc.*, **2**, 227(1993)
- [7] Gumaste, J.L., Swain, B.C., and Mohanty, B.C., *J. of Materials Science Letters*, **15**, 1667(1997)
- [8] 김경희, 이제근, 홍봉기, "적조제거를 위한 제오플록(Zeofloc)의 현장 적용 연구", 2002년도 한국수산해양교육학회 춘계학술대회
- [9] American Public Heath Association "Standard methods for the examination of water and waste water" .20th ed, N.Y.,(1998)

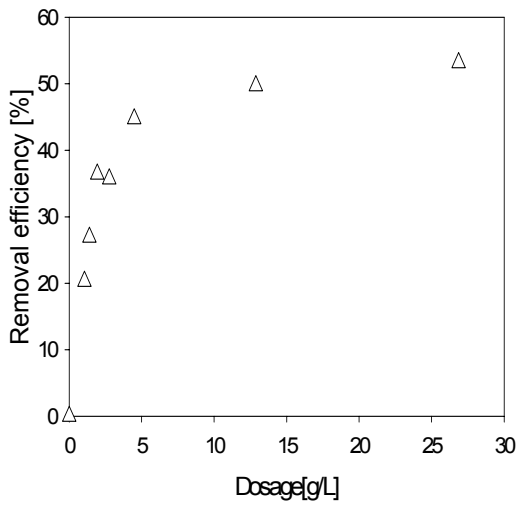


Fig.1. The removal of NH₄-N ion by Zeolite. (itial Conc: 8mmol NH₄-N/L, 20°C)

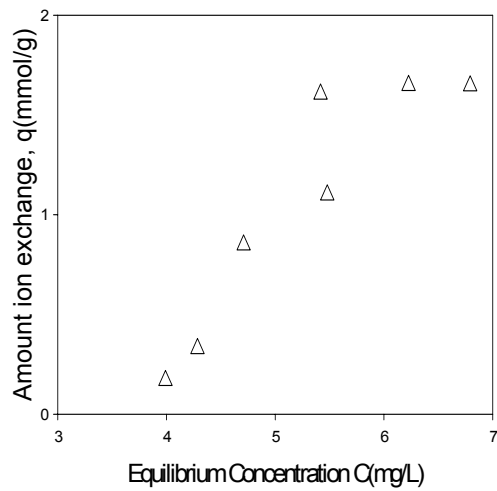


Fig.2. Equilibrium relation NH₄-N ion exchange by Zeolite. (itial Conc: 8mmol NH₄-N/L, 20°C)

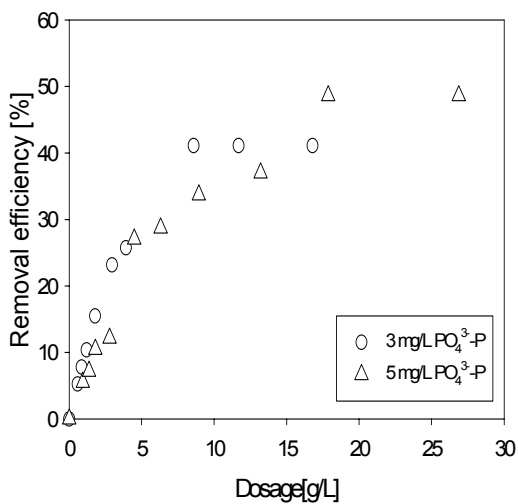


Fig.3. The removal PO₄³⁻-P ion by Zeolite. (20°C)

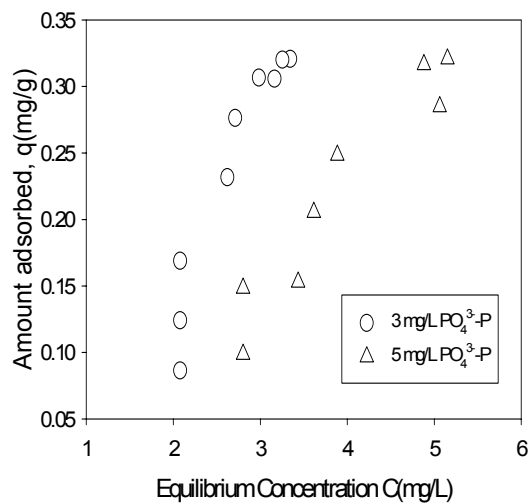


Fig.4. Equilibrium relation PO₄³⁻-P adsorption by Zeolite. (20°C)