

Research Article



CrossMark

Open Access

전기방사로 제작된 재이용 가능한 PAN/제올라이트 섬유의 암모니아 흡착 특성

노연희¹, 정우진², 장순웅^{2*}

¹경기대학교 일반대학원 환경에너지공학과, ²경기대학교 창의공과대학 환경에너지공학과

Ammonia Adsorption Characteristic of Reusable PAN/zeolite Fibers Made by Electrospinning

Yeon Hee Ro¹, Woo Jin Chung² and Soon Woong Chang^{2*} (¹Department of Environmental Energy Engineering, Graduate School, Kyonggi University, Suwon 16227, Korea, ²Department of Environmental Energy Engineering, College of Creative Engineering, Kyonggi University, Suwon 16227, Korea)

Received: 19 August 2020/ Revised: 8 September 2020/ Accepted: 22 September 2020

Copyright © 2020 The Korean Society of Environmental Agriculture

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

ORCID

Yeon Hee Ro

<https://orcid.org/0000-0002-5572-2508>

Woo Jin Chung

<https://orcid.org/0000-0003-2699-9361>

Soon Woong Chang

<https://orcid.org/0000-0002-6005-1796>

Abstract

BACKGROUND: Generally, ammonia occurs from agricultural waste disposal. Ammonia is known as a harmful substance to the human body and has a bad influence such as eutrophication on the ecosystem. It is possible to remove the ammonia by ammonia adsorption method using natural zeolite, without external influence. However, due to the natural zeolite shape, it is hard to reuse.

METHODS AND RESULTS: Electrospinning method can produce fiber with constant diameter. Moreover, electrospinning method has no limitation for selecting the material to make the fiber, and thus, it is valuable to reform the surface of adsorbent. In this study, reusable membrane was made by electrospinning method. The highest removal efficiency was shown from the membrane with 20% of zeolite included, and it has been verified that it is possible to reuse the membrane through chemical treatment. The highest ammonia removal efficiency was about 80%.

CONCLUSION: In this study, ammonia adsorption characteristics of zeolite fibers were studied. Electrospinning method can produce zeolite fiber with even distribution. Ammonia can be removed efficiently from ion exchange ability of the natural zeolite. The result of adsorption isotherm indicated that both Freundlich model and Langmuir model provided the best fit for equilibrium data. And study on desorption has demonstrated that the ion exchange from zeolite was reversible when 0.01 M NaCl and KCl solution were used.

Key words: Ammonia Adsorption, Electrospinning, Membrane Reuse, Natural Zeolite

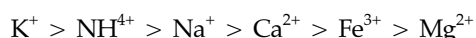
서론

국내에서 발생하는 암모니아의 양은 2015년 기준 297,167 ton이며, 이 중 78%인 231,263 ton은 농업부문에서 배출되고 있다[1]. 농업부문에서 발생하는 암모니아는 농경지 비료 사용에 의한 발생 8%와 분뇨처리 91.6% 두 부문으로 나뉘어진다. 국내 가축분뇨 발생량은 2017년 기준 1,764 ton/일이며 2012년부터 꾸준히 1,700 ton/일 이상 발생되고 있다. 국내 분뇨처리시설은 대부분 고액분리를 위한 전처리를 거친

*Corresponding author: Soon Woong Chang
Phone: +82-31-249-9755; Fax: +82-31-249-9744;
E-mail: swchang@kyonggi.ac.kr

후 고도처리를 하는 방식이다[2]. 하지만 고도처리 후에도 농업용수 수질환경기준인 T-N 1.0 ppm 이하를 충족시키지 못하는 경우가 발생되며 고농도의 T-N 방류 시 호소의 부영양화를 초래시켜 어류의 아가미에 염증을 일으켜 폐사를 일으킨다[3-5]. 또한 악취를 발생시키고, 질산성질소가 산화되는 과정에서 수중의 산소를 소모하여 수중의 용존산소를 감소시켜 수 생태계에 악영향을 미친다. 따라서 지속적으로 T-N의 방류수수질기준은 강화되고 있으며 이에 따라 질소성분 제거의 필요성이 대두되고 있다.

암모니아를 제거하기 위한 일반적인 방법으로는 공기스트리핑에 의한 물리적 제거방법, 질화균과 같은 미생물을 이용한 생물학적 방법, 일정 온도, 압력, 촉매 조건에서 공기산화물을 통해 암모니아를 산화분해하는 촉매 습식 산화법 및 이온교환매체를 활용하여 암모니아를 선택적으로 흡착하는 이온교환법 등이 존재한다. 그러나 공기스트리핑에 의한 물리적 제거방법은 원수의 pH를 알칼리성으로 만들고 공기를 투입시켜 대기로 방출하며, 방출 후 산을 통해 pH를 조정해 추가적인 약품 사용으로 후처리가 필요하다. 또한 생물학적 방법은 계절변화에 따른 수온의 영향과 외부의 영향에 의해 효율이 결정되어 운전이 어려운 문제점이 있다[6,7]. 이온교환매체의 흡착제 중 천연 제올라이트를 이용한 수중 암모니아 제거 공정은 널리 사용되고 있는 방법이다. 다른 공정에 비하여 제거 속도가 빠르고 제거 후 약품 투입과 같은 후처리가 불필요하며 외부의 영향에 민감하지 않다. 제올라이트는 3차원 구조로 이루어져 있으며 알루미늄과 실리콘 원자가 산소 원자와 함께 공유되면서 망상규산염 광물의 형태를 이룬다[8]. 알루미늄은 +3 형식의 전하를 갖는데 반면 실리콘은 +4 형식의 전하를 갖기 때문에 알루미늄이 존재하는 곳에 음전하를 하나씩 수용하게 된다. 따라서 음전하를 상쇄하기 위해 추가적인 양이온들이 골격이 아닌 세공에 존재하게 된다[9]. 세공 내부에 존재하는 양이온들은 비교적 자유롭게 움직일 수 있으며 이에 따라 탁월한 이온교환능력을 가지고 있다. 제올라이트는 양이온교환능력을 통해 오염물질 내 양이온을 제거하는 탁월한 능력을 가지고 있다. 제올라이트의 양이온 선택능력은 다음과 같다[10].



이온교환 능력을 통해 NaCl용액, KCl용액 등을 이용하여 제올라이트 재사용에 관한 연구가 이루어지고 있다[11,12]. 또한 미세기공을 가지므로 비표면적이 크고 안정적 구조로 인해 수온이나 농도의 변화에서도 안정적인 처리 효율을 보인다고 보고되고 있다. 그러나 분말 형태의 천연 제올라이트는 나노미터에서 마이크로미터 크기를 가지며 천연 제올라이트를 사용하여 수중 오염물질 흡착 시 고액분리가 힘들다. 이로 인해 회수가 힘들며 재사용의 문제가 있다. 또한 충전층 공정에서도 압력강하를 일으켜 분말 형태의 제올라이트를 성형하는 연구가 진행되고 있다[13,14].

전기방사방법은 섬유를 제작할 수 있는 방법으로, 바이오

센서, 조직공학 지지체, 약물전달시스템, 에너지 저장 및 변화소자 등의 분야에 활용되고 있다. 전기방사방법은 균일한 직경의 섬유 제작이 가능하며 높은 인장강도와 비표면적을 가진다[15]. 고분자 용액에 고전압을 가하여 나들을 통해 방사하는 방법으로 간단하며 재료 선택에 제한이 없어 흡착제의 표면 개질에 유용하다. 다양한 매개변수의 조정을 통해 섬유의 굵기, 투과성, 표면적의 조절이 가능하여 수중의 오염물질 제거에 관한 다양한 연구가 진행되고 있다[16,17].

전기방사에 사용되는 고분자는 다양하며 그 중에서 Polyacrylonitrile (PAN)은 고강도, 고탄성 탄소섬유를 제조할 수 있다. PAN은 아크릴로니트릴($CH_2=CHCN$)의 중합체로 나이트릴기는 강한 쌍극자 모멘트 값을 가지고 있기 때문에 강한 쌍극자 상호작용을 일으킨다[18]. PAN의 녹는점은 다른 합성 섬유보다 높은 약 $320^\circ C$ 이며 타 고분자로 제조된 섬유와 비교하여 열적, 화학적으로 안정하다[19]. 또한 탄성률이 높아 회복이 빠르며 구김이 잘 생기지 않아 구조적으로 안정적인 섬유를 제작할 수 있다.

전기방사법을 이용한 제올라이트 섬유제작 및 오염물질 제거에 관련된 연구 또는 제올라이트 파우더 재이용에 관한 연구 진행되고 있지만 제올라이트 섬유의 재사용에 관한 연구는 미흡한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 전기방사법을 통해 재사용 가능한 제올라이트 섬유를 제작하였고 NaCl, KCl용액을 사용해 제올라이트 섬유의 재사용평가를 진행하였다. 제작된 제올라이트 섬유의 막의 물리·화학적 특성 및 암모니아 흡착 특성을 조사하였다.

재료 및 방법

기기 및 시약

본 실험에서는 경북 구룡포에서 산출된 제올라이트를 이용하였다. XRD 분석 결과를 통해 실험에서 사용된 천연 제올라이트는 양이온 교환 능력이 뛰어나고 국내에서 가장 많이 산출되는 Clinoptilolite를 주성분으로 하고 Mordenite와 Heulandite 구조를 일부 포함하는 것을 확인하였다. 사용된 제올라이트의 성분은 Table 1과 같이 알려져 있다[20,21]. 사용된 제올라이트 파우더의 Brunauer-Emmett-Teller (BET)는 $82.84 \text{ m}^3/\text{g}$ 으로 측정되었다. 제올라이트 파우더를 제작하기 위해 Korea Material Development Co.의 KDM-1B model attraction mill을 사용하였고, Sieve는 ChungGye Sieve Co.의 $38 \mu\text{m}$ 표준체를 사용하였다. PAN (MW = 150,000)과 N, N-Dimethylformamide (DMF)는 Sigma Aldrich Co.에서 구입하였다.

제올라이트 섬유를 제조하기 위해 전기방사 시 사용된 power supply는 NanoNC Co. HV30 model을 사용하였고 시린지 펌프는 NEWERA Co.의 제품을 사용하였다. 또한, 컬렉터는 NanoNC Co.의 DC90 model을 사용하였다. 암모니아수를 제작하기 위해 순도 99% 이상의 NH_4Cl 을 SHAMCHUN Co.에서 구입하였으며, 암모니아 분석 용액은 Hach Co.에서 제조한 Nessler Regent 시약을 사용하여 DR 5000 (HACH,

Table 1. Chemical composition of Natural zeolite

Component	Content (%)
SiO ₂	66.98 ± 0.18
Al ₂ O ₃	13.59 ± 0.39
Fe ₂ O ₃	2.525 ± 0.545
K ₂ O	4.855 ± 0.1845
Na ₂ O	1.745 ± 0.585
MgO	1.06
CaO	4.87
P ₂ O	0.55

Table 2. The concentration (wt%) and name of each solution used in the experiments

DMF	Zeolite	PAN	Name
90	0	10	0 wt% (z/DMF)
89	1	10	1 wt% (z/DMF)
85	5	10	5 wt% (z/DMF)
80	10	10	10 wt% (z/DMF)
75	15	10	20 wt% (z/DMF)

USA)를 이용해 측정하였다.

제작된 제올라이트 섬유막의 내구성 평가 및 재사용 평가를 위한 H₂SO₄, NaCl은 SAMCHUN Co.에서 구입하였으며, KCl은 Sigma Aldrich Co.에서 구입하였다.

제올라이트 섬유의 제조

제올라이트 섬유를 제작하기 위해 먼저 제올라이트 파우더를 제작하였다. 제올라이트 파우더는 천연 제올라이트와 금속 ball을 1:16 비율로 맞추어 용기에 넣었다. 약 4시간 동안 300 rpm으로 돌린 후 파우더의 입자 크기를 일정하게 하기 위해 38 µm sieve를 통해 체를 쳐 사용하였다.

전기방사를 용액제조를 위해 DMF에 38 µm 제올라이트 파우더를 농도별로 첨가하였다. 제올라이트 파우더가 용질에 고르게 분포되기 위해서 20분간 sonicator를 돌렸다. 그 후 각 용액에 10 wt%로 PAN을 첨가한 후 PAN의 용해를 위해 90°C에서 20분간 중탕한 후 충분한 용해를 위해 12시간동안 교반하였다. 각 용액의 첨가비 및 명칭을 Table 2에 나타냈다.

전기방사를 하기 전 12 mL 플라스틱 시린지에 zeolite/DMF 용액을 10 mL 채웠으며, 방사를 위해 20 Gauge 니들을 사용하였다. zeolite/DMF 방사 용액은 탐-컬렉터까지의 거리는 15 cm로 설정하였고, 방사 시 15 kV 고전압을 가하였다. 용액의 주입 속도는 0.2 mL/min으로 하였으며, 컬렉터 위에 알루미늄 호일을 덮어 그 위에 섬유를 모았다. 전기방사 된 섬유는 용매가 완전히 휘발되도록 약 12시간동안 상온에서 건조시킨 후 105°C에서 12시간 건조시켰다. 완전히 건조 된 제올라이트 섬유를 GF/C filter 크기로 사용하였다.

암모니아수 흡착 실험

암모니아수 흡착 실험은 1 ppm의 암모니아수를 제조하여 1회 실험 시 50 mL를 흘려 투과법으로 실험하였다. 암모니아의 제거량은 다음 Eq. (1)을 이용하여 계산하였다.

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)}{m} V \quad (1)$$

C₀은 초기 암모니아수의 농도를 나타내며, C_t는 실험 후 암모니아수의 농도를 나타낸다. V는 실험에 사용된 용액의 양을 나타내며, m은 실험된 사용된 제올라이트 섬유막의 무게이다. 실험은 상온에서 수행하였으며 제올라이트 섬유를 투과 한 용액을 일정량을 HACH mannural Nessler 법에 준하여 흡광도계를 사용하여 흡착된 암모니아양을 계산하였다.

제올라이트 파우더를 통한 암모니아 흡착실험은 20% 제올라이트 섬유와 비교하기 위해 실시하였다. 20% 제올라이트 섬유 제작을 위해 사용된 파우더 제올라이트의 양은 방사된 면적과 흡착 유효면적을 통해 산출하였다.

제올라이트 섬유의 내구성 평가

제올라이트 섬유의 내구성 실험을 위해 0.1 M의 H₂SO₄에 1시간 침지 후의 무게와 건조 된 제올라이트 섬유의 무게를 측정한 후 증가된 무게를 평가하였다. 또한 안정성 실험을 위해 0.1 M의 H₂SO₄에 1시간 침지 한 제올라이트 섬유를 세척수가 pH 6.5 이상 될 때까지 증류수로 세척 하였다. 침지시킨 섬유 막의 암모니아흡착 효율 평가하였다.

암모니아 재사용 실험

제올라이트 멤브레인의 재사용 평가를 위한 암모니아 탈착 실험을 진행하였다. 암모니아 흡착실험을 진행한 시료를 흡착실험 시 통과시킨 용액의 역방향으로 100 mL 증류수를 통과시켜 세척한 후 암모니아 흡착실험을 반복하였다. 위 방법을 5회 반복한 후 재사용을 위한 화학적 처리를 위해 0.01 M의 KCl 용액과 NaCl의 용액 100 mL에 10분 동안 침지시킨 후 증류수로 세척 후 건조시켰다. 건조된 제올라이트 멤브레인의 암모니아 흡착 재사용 평가를 위해 위의 실험을 총 5회 반복하였다.

분석방법

제올라이트 섬유의 형태학적 특성분석을 위하여 전계방출 주사전자현미경(Field Emission Scanning Electron Microscope, FE-SEM, JEOL Model JSM-6500F)을 사용하였으며, 에너지 분산형 분광분석법(Energy Dispersive Spectrometry, EDS, EOL Model JSM-6500F)을 통해 제올라이트 섬유의 성분을 분석하였다. 푸리에 변환 적외선 분광학(Fourier transform infrared, FT-IR, Nicolet iS50)을 통하여 제올라이트 섬유의 물성변화를 확인하였다. 또한 다공성재료 기공률 측정기(Capillary Flow Porometer, CFP, CFP-1500AEL)를 사용하여 섬유막의 기공 크기를 확인하였다.

흡착 등온식 평가

평형 흡착실험 결과는 Freundlich model과 Langmuir model을 이용하여 분석하였으며, Eq. (2)와 Eq. (3)을 통해 도출하였다.

$$Q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (2)$$

$$Q_e = \frac{Q_{\max} b C_e}{1 + b C_e} \quad (3)$$

이 때 Freundlich model에서 C_e 는 흡착 후 평형 상태에서 수중 암모니아의 농도이며, K_f 는 흡착 능력과 관련된 상수이며, n 은 Freundlich 상수로 흡착 강도와 관련된 값이다. Q_e 는 흡착제 단위 질량당 흡착된 양(mg/g)이다. Langmuir model에서 b 는 결합 에너지와 관련된 Langmuir 흡착상수이며, Q_{\max} 는 단위질량흡착제 당 흡착된 암모니아의 최대 흡착량이다.

결과 고찰

제올라이트 섬유막의 특성

제조된 제올라이트 막은 제올라이트가 막의 표면에 고르게 분포되어 있음을 확인하기 위해 SEM 및 EDS 분석을

시행하였다. Fig. 1을 통해 제올라이트 분말이 전기방사된 섬유 위에 고르게 분포되어 있으며, 섬유의 직경이 균일하다는 것을 확인하였다. Fig. 2에 20 wt% (z/DMF) 섬유 mapping 분석 결과를 나타냈다. 제올라이트 입자들이 섬유에 일정하게 분포되어 있었다.

Fig. 3은 FT-IR 분석을 이용하여 20 wt% (z/DMF) 섬유의 특성을 나타냈다. 천연 제올라이트 clinoptilolite에서 Si(Al)-O 구조에서 기인하는 특성 피크가 950-1250 cm^{-1} 에서 관찰되었다[22]. 또한 PAN에서 기인하는 고분자 피크인 nitrile group인 ($-\text{CH}_2-$)와 ($\text{C}\equiv\text{N}$)와 methylene group인 ($-\text{CH}_2-$) 피크가 각각 1435 cm^{-1} , 2243 cm^{-1} , 2925 cm^{-1} 에서 관찰되었다[23-25]. 이는 제올라이트를 PAN에 고정화가 성공적으로 이루어졌음을 확인하였고 유사한 연구 결과를 확인하였다[26]. CFP분석을 통해 제올라이트 섬유막의 기공크기를 측정하였으며 그 결과를 Fig. 4에 나타냈다. 결과이다. 막의 기공크기는 약 0.5-8.6 μm 사이에 분포하고 있으며, 가장 작은 기공 크기는 0.69 μm 이며 가장 큰 기공의 크기는 8.66 μm 로 나타났다. 평균 기공 크기는 약 4.1 μm 로 나타났다. 이에 따라 제올라이트 섬유막은 암모니아 흡착 뿐 아니라 부유 물질과 박테리아 등을 여과 가능할 것이라고 판단된다.

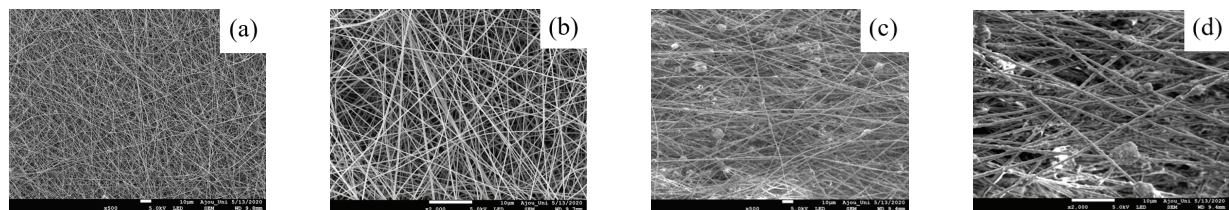


Fig. 1. FE-SEM image of electro-radiated nanofiber according to the addition of zeolite.

(a) SEM image of 0 wt% (z/DMF) at 500X, (b) SEM image of 0 wt% (z/DMF) at 2000X, (c) SEM image of 20 wt% (z/DMF) at 500X, (d) SEM image of 20 wt% (z/DMF) at 2000X

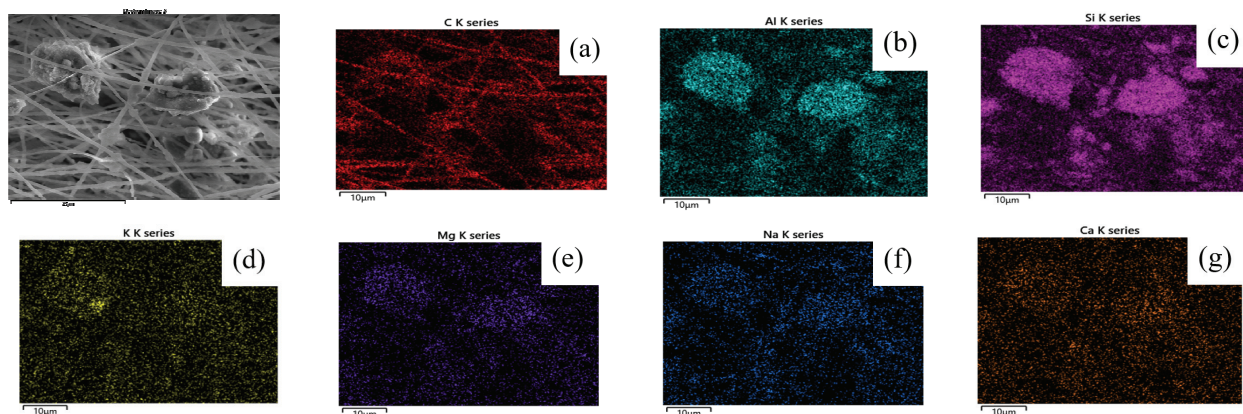


Fig. 2. Mapping analysis of 20 wt% (z/DMF).

(a) image of C mapping, (b) image of Al mapping, (c) image of Si mapping, (d) image of K mapping, (e) image of Mg mapping, (f) image of Na mapping, (g) image of Ca mapping

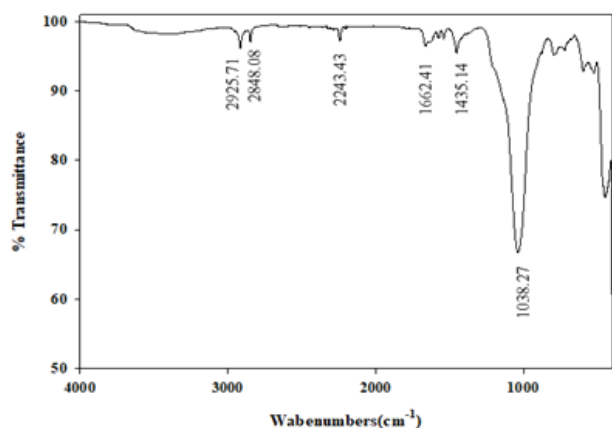


Fig. 3. FT-IR analysis of 20 wt% (z/DMF).

Table 3. EDS analysis of 20 wt% (z/DMF)

Element	wt%
C	46.51 ± 0.89
N	13.58 ± 0.53
O	24.73 ± 0.04
Na	0.25 ± 0.01
Mg	0.19 ± 0.01
Al	2.47 ± 0.07
Si	10.53 ± 0.22
K	1.06 ± 0.05
Ca	0.68 ± 0.04

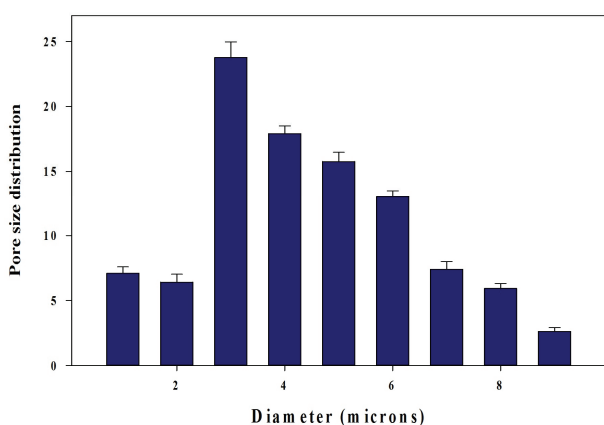


Fig. 4. Measuring pore size of 20 wt% (z/DMF) fiber.

제올라이트 함량 별 섬유막의 오염물질 저감 특성

1 ppm의 암모니아 용액을 농도 별 제올라이트 섬유막의 내면으로부터 외면까지 투과시킨 다음 암모니아 흡착량을 측정하였으며 이 결과는 Table 4에 나타내었다. 제올라이트의 함량이 높아질수록 암모니아의 제거효율이 높아짐을 확인하였다. 20% 제올라이트 섬유막의 막이 가장 높은 암모니아 흡착량을 보였으며, GF/C 필터와 0 wt% (z/DMF)는 암모니아

흡착을 하지 못하는 것으로 나타났다. 이에 따라 PAN은 암모니아를 흡착하지 못하며, 제올라이트를 고르게 분산시켜주는 구조역할만 한다는 것으로 판단하였다. 제올라이트 파우더와 20 wt% (z/DMF) 섬유막의 암모니아 흡착효율이 크게 상이하지 않은 것으로 판단하였다. 이는 제올라이트가 방사를 통해 구조의 변화가 일어나지 않았으며, 제올라이트의 특성이 변화되지 않았다.

막의 암모니아 흡착 메커니즘

20 wt% (z/DMF) 섬유막의 흡착특성을 알아보기 위하여 Langmuir와 Freundlich 흡착 등온식에 적용하였으며, 그 값은 Table 5와 Fig. 5에 나타내었다. 통상적으로 Freundlich model에서 $1/n$ 값이 2 이상일 시 흡착력이 낮으며, 0.3-0.7 정도의 값을 가졌을 때 흡착반응에 안정성이 있어 흡착력이 높은 것으로 보고되었다[27]. 본 흡착제의 경우 $1/n$ 값이 약 0.43으로 흡착 반응에 안정함을 확인하였다. Langmuir와 Freundlich 흡착 등온식을 비교해 보았을 때, R^2 값은 각각 0.9569, 0.9726로 도출되었다. Langmuir model은 흡착질이 흡착제의 두께에 영향을 받아 단층 흡착을 하는 가정에 성립하는 모델이며, Freundlich model은 다층 흡착을 하는 가정하에 성립하는 모델이다[28]. 각 R^2 값이 값이 크게 상이하지 않다고 판단했으며, 이에 따라 20 wt% (z/DMF) 섬유막은 두 모델을 통해 흡착제의 성능을 설명하기 적절하며 단층 또는 다층 흡착 등 복수의 흡착메커니즘에 영향을 받는다고 판단하였다.

막의 내구성 특성

막의 내구성평가를 위해 산성 용액에 침지시켰으며 1시간 후 무게 변화를 Table 6에 나타냈다. 1시간 침지 후 제올라이트 멤브레인의 무게차이는 크게 나타나지 않았으며, 외관상에도 변화를 관찰하지 못했다. 이는 PAN과 제올라이트의 구

Table 4. Adsorption efficiency by zeolite content

Sample	efficiency(%)
GF/C	0.00 ± 0
0 wt% (z/DMF)	0.00 ± 0.01
1 wt% (z/DMF)	63.6 ± 1.3
5 wt% (z/DMF)	72.3 ± 1.2
10 wt% (z/DMF)	87.6 ± 0.8
20 wt% (z/DMF)	92.4 ± 0.6
zeolite powder	90.3 ± 1.2

Table 5. Model parameters for Freundlich model and Langmuir model obtained from equilibrium adsorption experiment for 20 wt% (z/DMF)

Freundlich model			Langmuir model		
K_f (L/g)	$1/n$	R^2	Q_m (mg/g)	b	R^2
0.8796	0.4347	0.9726	2.34	0.580	0.9569

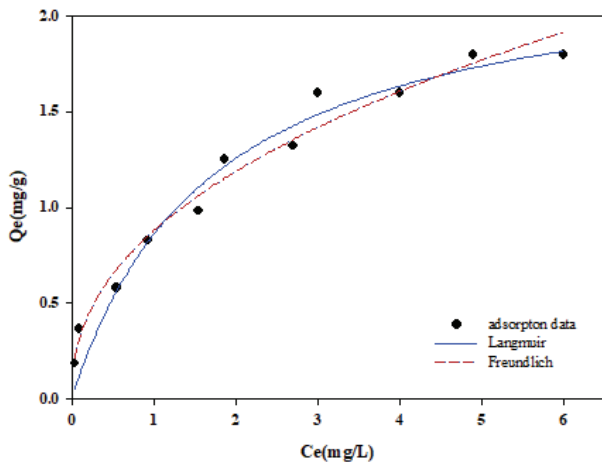


Fig. 5. Langmuir and Freundlich isotherm adsorption data model fit of 20 wt% (z/DMF).

Table 6. 20 wt% (z/DMF) weight change after acid immersion

Time (min)	0	60
Weight (g)	0.088 ± 0.03	0.089 ± 0.06

Table 7. 20 wt% (z/DMF) ammonia adsorption efficiency after acid immersion

Reuse time	Efficiency (%)
0	58.5
1	56.4
2	52.6
3	44.5
4	42.5

조적 안정성에서 기인한다고 판단하였다. Table 5를 통해 산 침지 후 암모니아 흡착 실험에서 흡착 효율은 침지 전보다 저

감 되어진 것을 확인하였다. 이는 산에 의한 dealumination으로 제올라이트 내에 존재하는 Al가 감소되었으며 Al 감소로 인해 제올라이트의 Si-Al 구조가 파괴되었고 양이온이 제거되어 이온교환능력이 떨어진 것으로 판단된다[29-31].

제올라이트 섬유용 재사용실험

제올라이트 섬유용 재사용 여부 평가를 위한 실험을 진행하였으며 그 결과를 Fig. 6에 나타냈다. KCl, NaCl 용액에 침지 및 세척 후 재사용 평가를 수행하였을 때 초기 제거효율은 각각 90%, 91%로 확인되었으며, 5회 재사용 후의 효율은 각각 54.45%, 57.4%였다. 각 용액에 침지 후 재사용 평가를 진행하였을 때 암모니아 제거 효율은 90.2%, 91.3%임을 확인하였다. 따라서 두 용액 모두 재사용 용액으로 적합 가능한 것으로 판단하였다. 이는 제올라이트의 이온 선택도에 기인하여 흡착되어있던 암모니아가 K^+ 또는 Na^+ 이온과 교환되어 재사용이 가능한 것으로 판단된다[33].

Note

The authors declare no conflict of interest.

Acknowledgement

This work was supported by Kyonggi University's Graduate Research Assistantship 2020.

References

- Choi HM, Hyun JG, Kim YJ, Yoo GY (2019) Improvement of ammonia emission inventory estimation methodology for fertilizer application in the agricultural sector. *Journal of Climate Change Research*, 10(3), 237-242.
<https://doi.org/10.15531/KSCCR.2019.10.3.237>.

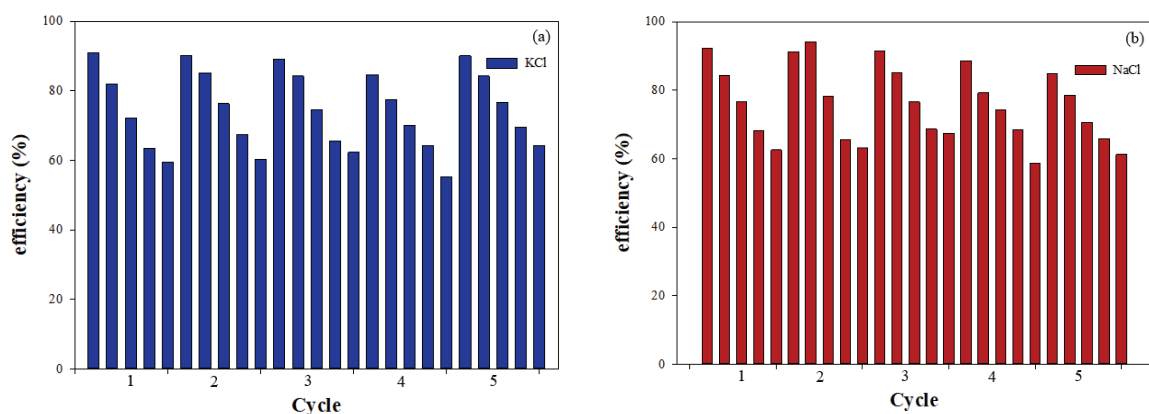


Fig. 6. 20 wt% (z/DMF) reuse efficiency according to solution. (a) Using KCl solution for reuse, (b) Using NaCl solution for reuse.

2. Jeong KH, Kim JK, Khan MA, Han DW, Kwang JH (2014) A study on the characteristics of livestock manure treatment facility in Korea. *Journal of Korea Organic Resource Recycling Association*, 22(4), 28-44. <https://doi.org/10.17137/Korrae.2014.22.4.028>.
3. Jang JK, Sung JH, Kang YK, Kim YH (2015) The effect of the reaction time increases of microbubbles with catalyst on the nitrogen reduction of livestock wastewater. *Journal of Korean Society of Environmental Engineers*, 37(10), 578-582. <https://doi.org/10.4491/KSEE.2015.37.10.578>.
4. Jang JK, Jin YJ, Kang SK, Kim TY, Paek Y, Sung JH, Kim YH (2017) Simultaneous removal of organic pollutants, nitrogen, and phosphorus from livestock wastewater by microbubble-oxygen in a single reactor. *Journal of Korean Society of Environmental Engineers*, 39(11), 599-606. <https://doi.org/10.4491/KSEE.2017.39.11.599>.
5. Paek JH, Kim KY, Ryu HK, Lee SI (2010) Development of la(III)-zeolite composite for the simultaneous removal of ammonium nitrogen and phosphate in confined water bodies. *Journal of Korean Society of Environmental Engineers*, 32(8), 761-766.
6. Seo JB, An KH (2006) Effect of operational parameters on the ammonia stripping. *Journal of Korean Society of Environmental Engineers*, 28(9), 935-939.
7. Kim JS, Shin DC, Park JT, Jeong HM, Ren XY, Park CH (2019) Treatment of nitrogen in recycle water using immobilized microbial media. *Journal of Korean Society of Environmental Engineers*, 41(4), 191-195. <https://doi.org/10.4491/KSEE.2019.41.4.191>.
8. Widiastuti N, Wu H, Ang HM, Zhang D (2011) Removal of ammonium from greywater using natural zeolite. *Journal of Desalination*, 277(1), 15-23. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.03.030>.
9. Choi HJ (2015) Performance evaluation of modified zeolite with Mg for the treatment of dyeing wastewater. *Journal of Korean Society on Water Environment*, 31(4), 392-398. <http://dx.doi.org/10.15681/KSWE.2015.31.4.392>.
10. Sarioglu M (2005) Removal of ammonium from municipal wastewater using natural Turkish (Dogantepe) zeolite. *Separation and Purification Technology*, 41(1), 1-11. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2004.03.008>.
11. Koon JH, Kaufman WJ (1975) Ammonia removal from municipal wastewaters by ion exchange. *Journal (Water Pollution Control Federation)*, 47(3), 448-465.
12. Kallo D (2001) Applications of natural zeolites in water and wastewater treatment. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 45(1), 519-550. <https://doi.org/10.2138/rmg.2001.45.15>.
13. Kang DH, Kang HW (2016) Surface energy characteristics of zeolite embedded PVDF nanofiber films with electrospinning process. *Applied Surface Science*, 387, 82-88. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.06.096>.
14. Feng CY, Khulbe KC, Tabe SH (2012) Volatile organic compound removal by membrane gas stripping using electro-spun nanofiber membrane. *Desalination*, 287, 98-102. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.04.074>.
15. He W, Lu R, Fang K, San E, Gong H, Wang K (2020) Fabrication of zeolite NaX-doped electrospun porous fiber membrane for simultaneous ammonium recovery and organic carbon enrichment. *Journal of Membrane Science*, 603, 118030. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.118030>.
16. Feng C, Khulbe KC, Matsuura T, Tabe S, Ismail AF (2013) Preparation and characterization of electro-spun nanofiber membranes and their possible applications in water treatment. *Separation and Purification Technology*, 102, 118-135. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2012.09.037>.
17. Kaur S, Sundarajan S, Rana D, Matsuura T, Ramakrishna S (2012) Influence of electrospun fiber size on the separation efficiency of thin film nanofiltration composite membrane. *Journal of Membrane Science*, 392-393, 101-111. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.12.005>.
18. Jing L, Shim K, Toe CY, Fang T, Zhao C, Amal R, Sun KN, Kin JH, Ng YH (2016) Electrospun polyacrylonitrile-ionic liquid nanofibers for superior PM_{2.5} capture capacity. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8(11), 7030-7036. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b12313>.
19. Li Y, Wang H, Lu J, Chu A, Zhang L, Ding Z, Xu S, Gu Z, Shi G (2019) Preparation of immobilized lipase by modified polyacrylonitrile hollow membrane using nitrile-click chemistry. *Bioresource Technology*, 274, 9-17. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.11.075>.
20. Lee HJ, Lee HK, Park GI, Ro SG, Choi HS, Lee YT (1999) Adsorption Property of Water Vapor on the Modified Natural Zeolite. *Journal of Korean Society of Environmental Engineers*, 21(4), 643-651.
21. Yoon CB, Lee HS (2020) Study on the Effect of Fineness and Substitution Rate of Natural Zeolites on Chemical Reaction and Physical Properties of Cement Mortar. *Journal of the Korea Institute for Structural Maintenance and Inspection*, 24(3), 96-103. <https://doi.org/10.11112/jksmi.2020.24.3.96>.
22. Zendelska A, Golomeova M, Jakupi Š, Lisičkov K,

- Kuvendžiev S, Marinkovski M (2018) Characterization and application of clinoptilolite for removal of heavy metal ions from water resource. *Geologica Macedonica*, 32(1), 21-32.
23. Zhang D, Karki AB, Rutman D, Young DP, Wang A, Cocke D, Ho TH, Guo Z (2009) Electrospun polyacrylonitrile nanocomposite fibers reinforced with Fe₃O₄ nanoparticles: Fabrication and property analysis. *Polymer*, 50(17), 4189-4198.
<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2009.06.062>.
24. Shakura HR, Saraee KRE, Abid MR, Azimi G (2016) Highly selective and effective removal of uranium from contaminated drinking water using a novel PAN/AgX/ZnO nanocomposite. *Microporous and Mesoporous Materials*, 234, 257-266.
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.07.034>.
25. Eslami Farsani R, Raissi S, Shokuhfar A, Sedghi A (2009) FT-IR study of stabilized PAN fibers for fabrication of carbon fibers. *World Academy of Science, Engineering and Technology*, 50, 430-433.
26. Lee CH, Lee MG (2018) Removal of Cu and Sr ions using adsorbent obtained by immobilizing zeolite synthesized from Jeju volcanic rocks in polyacrylonitrile. *Journal of Environmental Science International*, 27(12), 1215-1226.
<https://doi.org/10.5322/JESI.2018.27.12.1215>.
27. Kweon BY, Cui MC, Lim JH, Jang M, Shim YS, Khim JY (2008) Adsorption of copper(II) by ferric hydroxide in coal mine drainage sludge: equilibrium and kinetics modeling. *Journal of Korea Society of Waste Management*, 25(8), 709-715.
28. Chung WJ, Lee SJ (2012) The sorption kinetic studies and development of mixed culture for removal of nonpoint pollution source. *Journal of the Korean Geoenvironmental Society*, 13(4), 37-44.
29. Moon JM, Chung JS, Sun DS (2000) A study on ammonia removal properties using clinoptilolite Part 1: characterization of clinoptilolite and ammonia removal properties in batch reactor. *Journal of the Korean Institute of Chemical Engineers*, 38(2), 282-287.
30. Yunier GB, Incovente RI, Louis CDM, Philip L, Guillaum M, Dewil WL, Russell Bi, Miguel A, F Abdel RS (2010) Step-wise dealumination of natural clinoptilolite: Structural and physicochemical characterization. *Microporous and Mesoporous Materials*, 135(1-3), 187-196.
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2010.07.008>.
31. Wang S, Peng Y (2010) Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal*, 156(1), 11-24,
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.10.029>.
32. Roberto LR, Gelacio AA, Linda V GG, Rosa MGC, Jovita MB (2004) Ammonia exchange on clinoptilolite from mineral deposits located in Mexico. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 79(6), 651-657.
<https://doi.org/10.1002/jctb.1035>.