

NH₃ 가스 제거를 위한 천연 지오라이트의 이용

이동훈, 최 정, 박명섭
경북대학교 농과대학 농화학과

Utilization of Natural Zeolite for Removal of NH₃ Gas

Dong-Hoon Lee*, Jyung Choi*, Mounng-Sub Park* (Department of Agricultural Chemistry, College of Agriculture, Kyungpook National University, Taegu, 702-701, Korea)

Abstract: This study was conducted to find out the effect of natural zeolite addition for removal of NH₃ gas, one of the offensive odor.

The removal efficiencies of NH₃ gas through zeolite column increased with the decreased percolation velocity. The effect of zeolite column in removing NH₃ gas was influenced by the water content of zeolite and the added amount of zeolite, but was not influenced by the setting method of zeolite. The NH₃ gas removing sequence of saturated cation species on zeolite was in order of Ca²⁺->Na⁺->NH₄⁺->Natural->K⁺-zeolite. Consequently the effect of zeolite on NH₃ gas removal efficiency is considered by the water content, added amount and saturated cation of the zeolite.

서 론

최근 산업사회의 발전으로 생활수준이 향상됨에 따라 삶의 질에 있어 평온한 환경을 추구하려는 경향 때문에 환경문제들 중에서 과거에는 대수롭지 않게 생각했던 악취문제가 심각하게 대두되고 있다. 악취의 피해는 심리적인 경우가 많으며, 식욕감퇴, 구토, 불면 및 알레르기 증상 등을 들 수 있으며^{1),2)}, 고농도의 경우에는 더욱 심한 피해를 야기시키고 있다. 악취가 심한 지역을 쾌적한 생활환경이라 할 수 없으며 심리적으로 짜증이 자주 일어날 정도가 되면 노이로제에 빠질 위험성이 있다.

가축분뇨 및 축산폐수의 악취성분중 주요 성분인 암모니아는 취기역치가 0.03~37.8mg/m³이며³⁾, 우리나라의 악취분석방법 및 규제기준에도 기기분석법으로 2~5ppm이하로 다른 취기성분에 비해 비교적 높은 값을 가진다⁴⁾.

악취에 대한 처리방법으로는 활성탄이나 zeolite처럼 일반적으로 모세관작용이 크고, 넓은 내부표면적을 갖는 다공질의 흡착제를 사용하여 오염물질을 대량으로 흡착하여 제거시키는 흡착법이 주로 이용되고 있다^{5),6)}.

천연광물인 zeolite는 영일만 일대에 대량으로 매장되어 있는 것이 확인되고 있으며⁷⁾, Na⁺, Ca²⁺ 등 양이온을 함유하는 Alumino Silicate의 사면체가 산소원자를 공유하며⁸⁾, 산소환의 입경이 3~11 정도

인 입체망상구조로 되어있으며, 탈착이 자유로운 수분을 함유하고 있다.

또한, Zeolite는 30~40여종이 되는 것으로 밝혀져 있으며, 그 중에서도 우리나라에서 가장 많이 산출되는 광물로는 mordenite, clinoptilolite로서⁹⁾ Cs²⁺, NH₄⁺, K⁺에 대한 선택적 흡착능이 현저히 큰 광물로 폐수처리제, 토양개량제, 건조제 및 CO기체흡착제로서 연구 보고되고 있다.^{10),11),12),13)}

NH₃ gas는 zeolite의 acid site에 대한 특성과 성질에 대한 조사를 위한 molecular probe로서 사용되므로¹⁴⁾, Kyrlidis등¹⁵⁾은 NH₃ gas를 이용하여 zeolite의 acid site의 구조와 전기적인 성질을 조사하였으며, Earl등¹⁶⁾은 NH₃ gas를 이용하여 zeolite Y의 acid site를 연구하였다.

그러나, 악취성분의 하나인 NH₃ gas의 흡착·제거제로써 천연 zeolite를 이용하고자 할 때, 천연 zeolite의 NH₃ gas 흡착제거율을 높이기 위한 물리적·화학적인자에 대한 연구가 거의 없는 실정이다.

따라서, 본 연구에서는 천연 zeolite에 대한 물리적·화학적인자의 변화에 따른 NH₃ gas의 흡착·제거능력을 조사하였다.

재 료 및 방 법

실험재료

본 실험에 사용한 천연 zeolite는 왕표화학에서 분양받은 원광을 분쇄 후 2~1mm 크기의 입자로

선별하여, 수세후 풍건하여 공시재료로 사용하였다. 시료로 사용한 천연 zeolite의 이화학적 성질을 조사한 결과는 Table 1 과 같다.

Table1 Physico-chemical properties of natural zeolite.

Sample	Partic size (mm)	pH (1:5)	CEC (cmol/kg)	Exchangeable cations (cmol/kg)			
				K	Ca	Mg	Na
Zeolite	22	8.5	100	9.4	12.7	1.9	25.1

양이온 치환용량(CEC)은 100cmol/kg으로서 양질의 zeolite로 판명되었으며, Na와 Ca가 많이 함유되어 있어 pH는 8.5정도로 알칼리성을 나타냈다.

흡착실험

흡착실험을 위해 Fig.1과 같은 장치를 제작하여 사용하였다.

흡착column은 내경 5cm, 길이 50cm의 유리 column 하부에 0.5cm크기의 glass ball을 1cm두

께로 깔고, 그 위에 일정량의 흡착시료를 충전한 다음 일정한 농도의 NH₃ gas를 일정한 유속으로 통과시켰다. 일정한 유속을 위해 외부공기 유입부에 유량계(Dry test gas meter)를 설치 했다.

NH₃ gas는 암모니아수(NH₃ 28%)를 증류수로 희석하여 2l 삼각플라스크 (암모니아수 저장조)에 넣은후 일정한 NH₃의 농도유지를 위해서 Peristaltic 펌프를 이용하여 암모니아수 일정액을 2l 삼각플라스크(NH₃ 발생조)에 연속적으로 공급하여 진공 펌프를 이용해 공기를 흡인하여 플라스크를 통과시킴으로써 발생되어 나오는 가스를 이용하였다.

통과된 가스를 일정한 시간별로 시료를 연속채취하여 NH₃의 함량을 측정하였다. 흡착column 통과 전·후의 NH₃ gas 시료포집은 대기오염공정시험방법¹⁷⁾에 준하여 가스채집기(NAPP Model-63)를 이용하여 0.5% 붕산용액에 포집하였다.

제거율은 통과전 농도와 통과후 농도와의 차이를 통과전 농도에 대한 백분율로 나타내었다.

$$\text{제거율(\%)} = \frac{\text{통과전 농도} - \text{통과후 농도}}{\text{통과전 농도}} \times 100$$

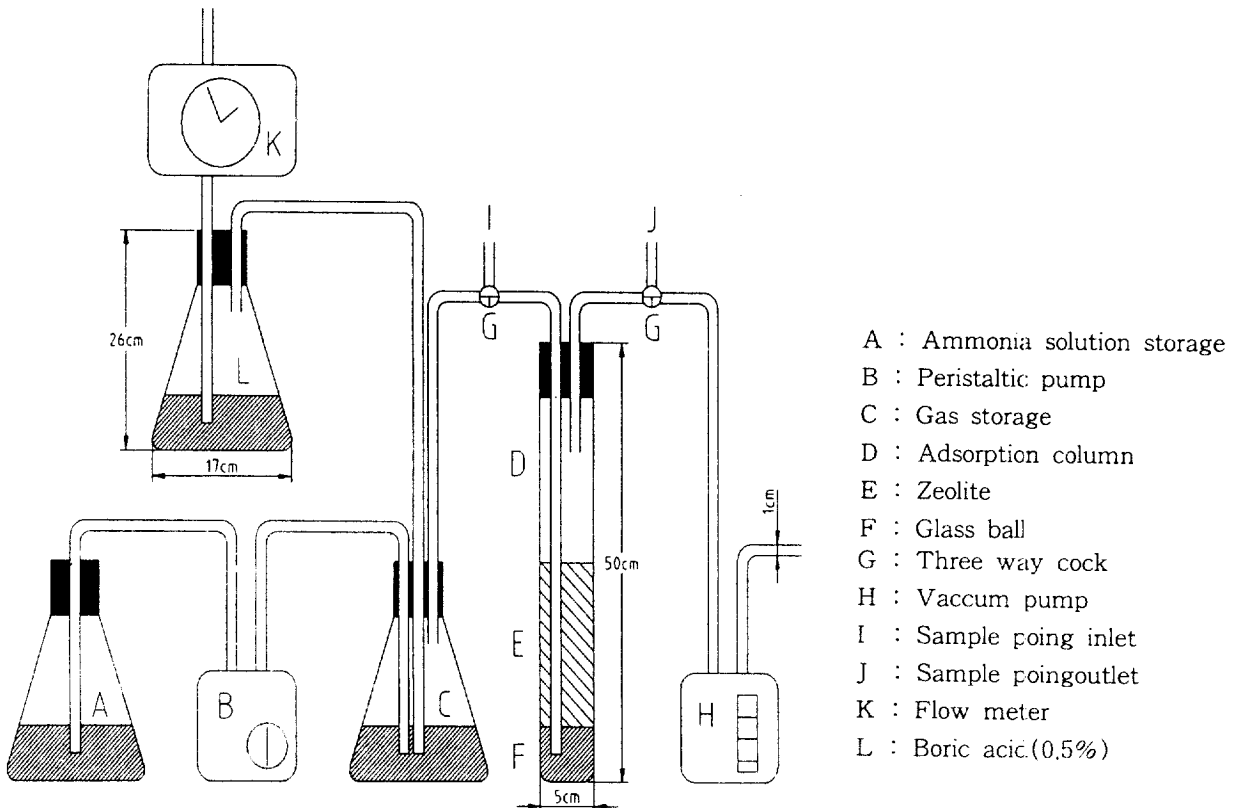


Fig.1. Schematic of experimental apparatus for NH₃ gas permeation experiment of zeolite.

이화학성 분석

공시재료로 사용한 천연 zeolite의 이화학적성질은 토양학실험¹⁸⁾에 준하여 분석하였으며, NH₃ gas는 대기오염공정시험방법¹⁷⁾과 약취의 성분분석¹⁹⁾에 준하여 분석하였다.

치환성 NH₄-N은 토양화학분석법²⁰⁾에 준하여 2N-KCl용액으로 침출하여 인도페놀블루법으로 정량하였으며, 1N-CH₃COONH₄용액으로 치환되는 치환성 양이온함량은 원자흡광분석기(PERKIN ELMER 3300)을 사용하여 정량하였다.

양이온치환용량(CEC)은 시료를 1N-CH₃COONH₄(pH7.0)로 포화시킨후 과잉의 염을 제거하고, 1N-NaCl(pH7.0)로 치환침출하여 정량하였고, NH₃는 봉산용액에 흡수시킨후 인도페놀법으로 분석하였다.

풍건한 천연 zeolite의 함수율은 1%이며, 5%, 10%, 15%, 20% 함수율의 zeolite제조는 5%, 10%, 15%, 20%에 해당하는 증류수를 증기화시켜서 천연 zeolite에 흡착시켜서 제조하였다.

양이온 포화zeolite는 천연 zeolite를 CaCl₂, NaCl, KCl, NH₄Cl 포화용액에 침적하여 1夜 방치후, Cl이온이 검출되지 않을때까지 zeolite를 수세한 다음 풍건하여 Ca-, Na-, K-, NH₄-zeolite로 하였다.

결과 및 고찰

1. 유속에 따른 흡착

NH₃ gas의 column통과속도에 따른 영향을 조사하기 위해서 2~1mm입경의 천연 zeolite를 각각 40g씩 column에 충전시킨후, 토양탈취에서의 최대 유속한계인 0.05m/sec 및 일반적으로 활성탄이나 이온교환수지등에 따르는 최대유속한계인 0.3m/sec 범위²¹⁾내에서 0.05m/sec, 0.1m/sec, 0.2m/sec 및

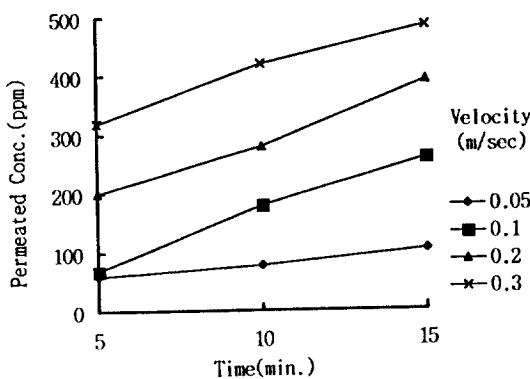


Fig. 2. Effect of percolation velocity on NH₃ gas permeated concentrations through zeolite column (particle size 2~1mm).

0.3m/sec로 유속을 조절하였으며, NH₃ gas의 농도는 500±10ppm으로 조절하여 column을 통과시켰다.

천연 zeolite입경이 2~1mm일때 각기 다른 유속에 따른 NH₃ gas의 column 통과후 농도를 조사한 결과는 Fig.2와 같았다.

유속에 따른 시간별 통과농도를 비교해 보면, 5분간 통과시켰을때 유속별로 column을 통과한 농도는 60ppm, 70ppm, 200ppm 및 320ppm이며, 15분간 통과시켰을때 유속별로 통과한 농도는 105ppm, 260ppm, 390ppm 및 485ppm으로 column을 통과한 NH₃ gas의 농도가 유속이 빠를수록 높게 나타나, 유속이 느릴수록 천연 zeolite에 대한 NH₃ gas의 제거율이 높은 것으로 나타났다.

유속별로 통과농도의 차이를 나타내는것은 유속이 빠를수록 NH₃ gas와 천연 zeolite의 접촉반응 시간이 짧으며, NH₃ gas의 zeolite에 대한 부하량의 차이 때문이라 판단된다.

2. 연속주입의 흡착량에 대한 조사

동일농도의 NH₃ gas를 연속으로 계속 첨가할 경우 천연 zeolite column에 의한 NH₃ gas의 흡착량을 조사하기 위해 2~1mm입경의 천연 zeolite 40g을 column에 충전시킨후 NH₃ gas의 농도는 500 ±10ppm으로 조절하여 0.1m/sec의 유속으로 계속 column에 통과시킨후 제거율과 흡착량을 조사한 결과는 Fig.3과 같았다.

20분간 통과시에는 통과농도가 350ppm으로 제거율이 30%, 흡착량은 103cmol/kg였고, 40분간 통과시에는 제거율이 13%, 흡착량은 166cmol/kg, 60분간 통과시에는 3%, 186cmol/kg, 80분간 통과시에는 천연 zeolite에 대한 제거율은 0%였으나, 흡착

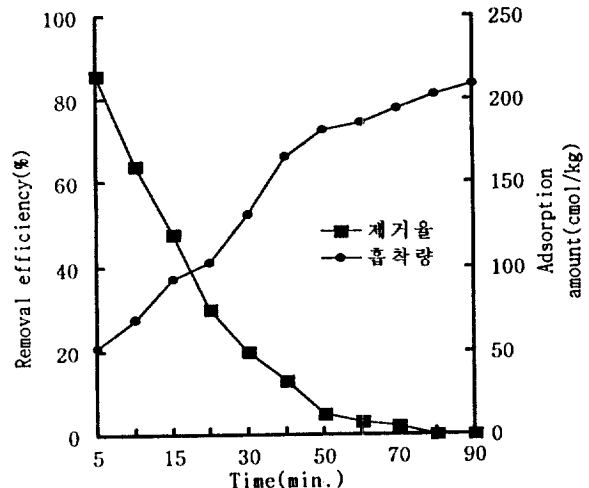


Fig. 3. Effect of successive iajection on NH₃ gas permeated concentrations through zeolite column (particle size 2~1mm).

량은 203cmol/kg이었다.

Column 통과시간이 80분 이상이 되면 천연 zeolite에 대한 NH₃ gas의 제거율의 변화는 거의 없으나, 흡착량은 계속적으로 증가하며, 90분간 통과 시에는 흡착량이 209cmol/kg이었다.

NH₃ gas의 반응시간이 경과함에 따라 천연 zeolite에 의한 NH₃의 제거율이 떨어지는 것은 천연 zeolite 표면에 NH₃의 흡착량이 계속 증가하여 천연 zeolite가 흡착할수 있는 한계에 도달하기 때문에 제거율이 감소되는 것으로 판단된다.

3. 수분함량의 변화에 따른 영향

천연 zeolite에 대한 수분함량의 변화에 따른 NH₃ gas의 통과농도를 조사하기 위해서, 천연 zeolite의 수분함량을 1%, 5%, 10%, 15%, 20%로 조절하여 건물중으로 각 40g씩을 column에 충전시킨후 NH₃ gas의 농도 500±10ppm, 유속0.1m/sec으로 column을 통과시켜 통과되는 NH₃ gas의 농도를 조사한 결과는 Fig.4와 같았다.

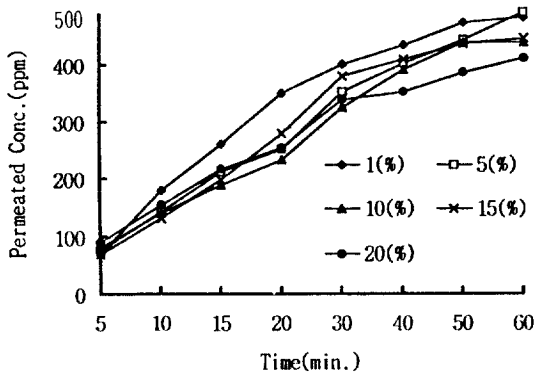


Fig. 4. Effect of water content of zeolite on NH₃ gas permeated concentrations through zeolite column(particle size 2~1mm).

통과시간이 10분까지는 15%-zeolite에서 통과농도가 가장 낮았고, 통과시간이 15분에서 30분까지는 10%-zeolite가 가장 낮았으며, 통과시간이 40분에서 60분까지는 20%-zeolite에서 통과농도가 가장 낮았다.

따라서, 천연 zeolite의 함수율이 10% 이상에서는 함수율의 증가에 의한 천연 zeolite의 NH₃ gas에 대한 제거율의 뚜렷한 변화를 판단하기는 어려우나, 천연 zeolite에 흡착된 수분이 전체적으로 NH₃ gas의 흡착에 영향을 주는 것으로 나타났다.

4. 천연 zeolite 첨가에 따른 흡착

(1) 천연 zeolite 첨가량의 영향

Column에 충전할 천연 zeolite의 양을 달리하였을 경우 NH₃ gas의 통과농도를 조사하기 위하여 2~1mm입径의 천연 zeolite 40g, 80g, 120g을 각각 column에 충전시키고 NH₃ gas의 농도는 500±10ppm으로 조절하여 0.1m/sec의 유속으로 column을 통과시킨후 통과된 NH₃의 농도를 조사한 결과는 Fig.5와 같았다.

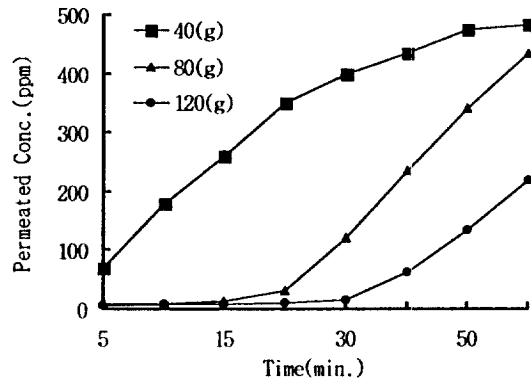


Fig. 5. Effect of the packed amount of zeolite on NH₃ gas permeated concentrations through zeolite column(particle size 2~1mm).

첨가된 천연 zeolite의 양이 증가할수록 NH₃ gas의 통과농도는 감소하였다. 120g의 천연 zeolite를 충전시키고 column 통과시간을 30분동안 지속하여도 통과농도가 15ppm으로 NH₃ gas에 대한 제거율은 97%를 보였으나, 40분간 지속하면 통과농도는 63ppm으로 증가되어 제거율은 87%를 보였다.

80g을 충전하였을시 column 통과시간이 20분일때 32ppm으로 제거율이 94%, 30분일때 120ppm으로 제거율이 76%로 column 통과시간 20분이 지나면서 통과농도가 급격히 증가함으로써 NH₃ gas에 대한 천연 zeolite의 제거율이 상당히 감소함을 나타내었다.

Column 통과시간이 40분일때 첨가량 별로 통과농도를 비교해 보면, 40g충진시 435ppm으로 제거율이 13%, 80g충진시 235ppm으로 제거율이 53%, 120g충진시 63ppm으로 제거율이 87%로, 충전제의 첨가량이 증가할수록 제거율이 증가함을 나타냈다.

충진제의 첨가량이 증가함에 따라 통과농도가 감소하는 것은 충전제의 반응표면적이 증가한 것과 column에 충전된 충전제의 높이가 증가함으로써 천연 zeolite 표면과 기체간의 접촉시간이 길어지기 때문으로 판단된다.

(2) 천연 zeolite 첨가 방법의 영향

천연 zeolite의 첨가방법에 대한 NH₃ gas의 통과

농도를 조사하기 위해 2~1mm입경의 천연 zeolite 120g을 하나의 column에, 60g씩을 두개의 column에, 40g씩을 세개의 column에 각각 충전시키고 NH₃ gas의 농도는 500±10ppm으로 조절하여 0.1m/sec의 유속으로 column을 통과시킨후 통과한 NH₃ gas의 농도를 측정 한 결과는 Fig.6과 같았다.

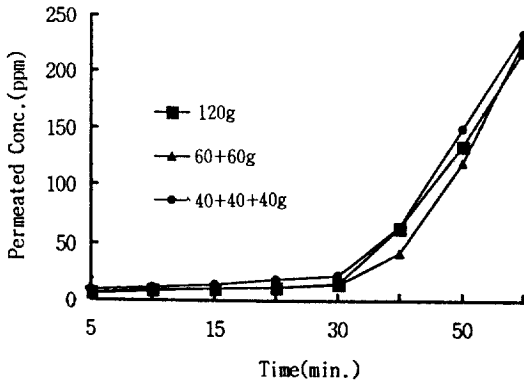


Fig. 6. Effect of the setting method on NH₃ gas permeated concentrations through zeolite column (particle size 2~1mm).

두개의 column에 충전한 것이 40분 통과시 통과 농도는 42ppm으로 제거율은 92%, 한개의 column에 충전한것은 통과농도가 63ppm으로 제거율은 87%, 세개의 column에 충전한것은 통과농도가 65ppm으로 제거율은 87%로 두개의 column에 충전한것이 제거율이 높게 나타났다.

NH₃ gas를 60분간 통과시키면서 시료를 8회 분취하여 분석한 결과 전체적으로 두개의 column을 사용한 것이 다른 column들보다 통과농도는 낮게 나타났으나 다른 column들과 비교해 볼때, 통과농도의 차이는 크지않았다.

따라서, 천연 zeolite에 대한 NH₃ gas의 제거에서 시료를 충전하는 방법에 의한 차이는 영향이 적은 것으로 나타났다.

5. 양이온 포화 zeolite와 흡착

천연 zeolite에 포화된 치환성 양이온들이 NH₃ gas의 제거율에 미치는 영향을 알아보기 위해 K⁺, Na⁺, Ca²⁺, NH₄⁺이온으로 각각 포화시킨 zeolite와 천연 zeolite 40g을 각각의 column에 충전시킨후 NH₃ gas의 농도를 500±10ppm을 0.1m/sec 유속으로 column을 통과시킨후 통과한 NH₃ gas농도를 측정 한 결과는 Fig.7과 같았다.

암모니아의 통과농도는 K->Natural->NH₄-> Na->Ca-zeolite 순으로, zeolite에 대한 NH₃의 제거율에

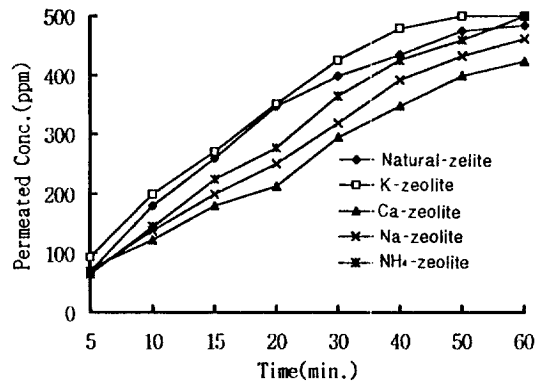


Fig. 7. Effect of the saturated cations on NH₃ permeated concentrations through zeolite column (particle size 2~1mm).

대한 순서는 Ca-> Na->NH₄ ->Natural->K-zeolite순으로 높게 나타났다.

이 결과는 이¹⁰⁾의 포화 zeolite에 대한 NH₄⁺-N의 제거율실험에서 Na->Natural->K->Mg->Ca-zeolite 순으로 NH₃ gas의 제거율과는 차이를 보이며, Lieu등²²⁾은 Clinoptilolite의 이온선택성의 순서는 K⁺>NH₄⁺>Na⁺>Ca²⁺라고 했는데, 이 순서와는 반대의 경향을 보인다.

각 이온에 대한 이온반경은 Ca²⁺가 0.99, Na⁺가 0.95, K⁺가 1.33, NH₄⁺는 1.50 Å이다.²³⁾ 따라서, 이온반경이 K⁺나 NH₄⁺보다 Ca²⁺나 Na⁺가 작기 때문에 NH₃ gas가 zeolite내의 공극을 통과하기가 용이하기 때문에 Na나 Ca-zeolite가 K나 NH₄-zeolite보다 NH₃ gas의 제거율이 높은 것으로 판단된다.

천연 zeolite에²⁴⁾ Na⁺가 Ca²⁺를 양이온 교환에 의해 치환할 때 Ca²⁺가 차지한 부위의 2배가 소요되므로, Ca-zeolite가 Na-zeolite보다 공극확대에 유리하다고 판단된다. 그리고, 박²⁵⁾의 양이온 교환된 몬모리로나이트의 표면 OH⁻성질에서 교환된 양이온의 전하가 증가할수록 흡착수의 OH⁻띠가 넓어지며, 흡수강도는 증가하고 그 경향은 Al->Ca->Na->K-Montmorillonite순이라 하였으며, 김¹³⁾의 양이온 교환된 zeolite의 I·R spectra에서도 수분흡착에 의한 흡수띠가 Na-zeolite보다 Ca-zeolite가 강하게 나타났다고 하였다.

따라서, Ca-zeolite가 Na-zeolite보다 수분흡착력이 높고, Fig.4의 결과에서 일정한 함수량을 가지는 zeolite가 NH₃ gas의 제거율이 높기 때문에 Na-zeolite보다는 Ca-zeolite가 NH₃ gas의 제거율이 높은것으로 판단된다.

요 약

천연 zeolite를 이용하여 악취성분의 하나인 NH_3 gas를 제거하기 위해서 NH_3 gas를 zeolite column에 통과시켜 그 제거율을 조사하였다.

Zeolite column에서 NH_3 gas의 유속이 느릴수록 column 통과농도가 낮게 나타났다.

천연 zeolite에 흡수된 수분함량은 전체적으로 NH_3 gas의 흡착에 영향을 주며, 동일량의 천연 zeolite를 column에 나누어 설치하는 방법에 따라서는 통과농도에 거의 영향이 없으나, 첨가량이 많으면 통과농도가 감소하였다.

천연 zeolite에 포화된 치환성양이온은 NH_3 gas의 제거율에 영향을 주며, 그 결과는 $\text{K} \rightarrow \text{Natural} \rightarrow \text{Na} \rightarrow \text{Ca}$ -zeolite순으로 나타났다.

따라서, NH_3 gas의 제거율을 높이기 위해서는 column통과유속, 천연 zeolite의 함수량 및 포화 양이온도 고려되어야 한다.

참 고 문 헌

1. 김윤신 (1991). 악취, 환경관리인, 전국환경관리인연합회, 11 : 16~17.
2. 허목(1993). 악취공해의 특성과 측정평가방법, 첨단환경기술, 11 : 9~11.
3. Oneill D.H., V.R.Phillips (1992), A Review of the Control of odour Nuisance from Livestock Buildings, J.Agric.Engng Res., 53 : 23~50.
4. 환경부(1997). 대기환경보전법, 시행규칙 12조, 별표8 배출허용기준.
5. 서광석, 이성호(1987). 대기오염 방지기술, 녹원출판사, 275~281.
6. 조광명(1985). 대기오염, 청문각, 11-1~11-20.
7. 김종환, 문희수(1978). 삼기층 퇴적암중 불석의 산출상태, 광산지질, 11 : 59~68.
8. 김종택(1978). 천연 zeolite의 특성및 특이성, Bull.Indust. and Soc. Devel., KNU., 6:49~58, 12 : 114~115.
9. 강신정, 최정(1988). 천연 zeolite의 입경별 수중기 흡착량과 비표면적 계산상의 문제점, 한국농화학회지, 31(1) : 86~91.
10. 이동훈(1994). 천연 zeolite를 이용한 축우폐수의 정화, 경북대학교 박사학위논문
11. 장남일, 최정, 장순덕 (1978). 한국산 천연비석의 개발에 관한 연구(I), 농촌과 과학, Vol 1 : 47~56.
12. 김종택, 이무섭, 박순권, 홍상표(1988). 동해지방의 천연 zeolite의 건조제로서의 흡착특성, J. Res. Insti. Indus. Tech. KNU., Vol 16 : 47~60.
13. 김종택, 박두선(1985). 양이온 교환된 천연 zeolite의 CO기체 흡착 성질, J. Kyungpook Eng., Vol 14.
14. Ohlmann G., H.Pfeifer, R.Frike(1991). Catalysis and adsorption by zeolite, Elsevier Science Publishing Co., Netherlands.
15. Kyrlidis A. S.J.Cook, A.K.Chakraborty, A.T.Bell and D.N.Theodorou (1995). Electronic Structure Calculations of Ammonia Adsorption in H-ZSM-5 zeolite, J.Phys.Chem., 99 : 1505~1515.
16. Earl, W. L., P.O.Fritz, A.V.Gibson and J.H.Lunsford (1987). A solid-state NMR study of acid sites in zeolite Y using ammonia and trimethylamine as probe molecules, J. Phys.Chem., 91 : 2091~2095.
17. 환경부(1991). 대기오염공정시험방법.
18. 최정, 김정제, 신영오(1985). 토양학실험,형설출판사 (대구).
19. 양성봉, 이성화(1994). 악취의 성분분석, 동화기술 (서울).
20. 농촌진흥청(1980). 토양화학분석법.
21. 박상진(1993). 환경악취의 제거방법 및 금후의 동향, 환경기술, 11:16~14.
22. Lieu KY., C. W. Williford and W. R. Reynolds(1988). Cation exchange characteristics of gulf coast clinoptilolite, Occurrence, Properties and Utilization of Natural Zeolites, Akademiai Kiado, Budapest, Hungary, 449~461
23. Breck, Donald W.(1974). Zeolite Molecular Sieves structure, chemistry and use, John Wiley and Sons, 29~185.
24. Barrer, R.M(1982). Hydrothermal chemistry of Zeolite, Academic press Inc., 1~42.
25. 박창원(1984). 양이온 교환한 몬모리로나이트의 표면 OH성질, 경북대학교 석사학위논문.