

축산현장에서 발생된 암모니아 기체의 흡착기반 회수 동향 및 향후 전략

채상엽 · 류광민 · §이상훈

계명대학교 환경학부 환경과학전공

Trend and Future Strategy of Ammonia Gas Recovery based on Adsorption from Livestock Fields

Sangyeop Chae, Kwangmin Ryu and §Sang-hun Lee

Dept. of Environmental Science, Keimyung University, 1095 Dalgubeol-daero, Daegu 42601, Korea

요 약

본 연구에서는 축산분야에서 배출되는 암모니아를 효과적으로 회수할 수 있는 흡착기술의 연구개발 동향 및 향후 전략에 대해 논의하였다. 적절한 암모니아 흡착제는 표면의 산성기나 수소결합기를 가지며 높은 비표면적과 암모니아 흡착에 적절한 표면구조를 지니어야 한다. 일반적인 암모니아 흡착제로는 활성탄이나 제올라이트 등의 광물질이 널리 쓰이나 대체로 흡착효과가 낮아 표면 개질 등을 통한 개선이 필요하다. 일례로 금속염화물이 다공성 흡착제에 포함되었을 때, 활성탄이나 제올라이트의 표면에 흡착 시보다 암모니아 흡착량이 더 증가하는 것으로 알려져 있다. 최근에는 MOFs (Metal-Organic Frameworks)나 POPs (Porous Organic Polymers) 같은 새로운 종류의 흡착제가 개발 및 적용되고 있으며 조절가능한 높은 비표면적과 다공성으로 매우 높은 암모니아 흡착용량을 보였다. 그 외에 프러시안 블루가 높은 암모니아 흡탈착성능 및 선택성을 보였는데, 이는 축산폐기물 배출 암모니아 회수에 관련하여 상대적으로 유리한 측면으로 보인다. 향후 다양한 흡착제를 이용, 축산현장에 맞는 조건에서 암모니아 흡탈착 효율 및 순도를 평가하는 연구가 더 활발히 진행되어야 할 것이다. 아울러 암모니아 회수를 극대화하기 위한 효과적인 전/후처리 공정도 병행되어야 한다.

주제어 : 폐기물, 암모니아, 회수, 흡착, 탈착, 축산

Abstract

This study discussed the trend and future strategy of adsorption technology R&D to effectively recover ammonia emitted from the livestock fields. A proper ammonia adsorbent should incorporate acidic or hydrogen bonding functional groups on the surface, as well as a high specific surface area and a good surface structure appropriate for ammonia adsorption. Activated carbon and minerals such as zeolite have widely been used as ammonia adsorbents, but their adsorption effects are generally low, so any improvement through surface modification should be necessary. For example, incorporation of metal chloride included in a porous adsorbent can promote ammonia adsorption effectiveness. Recently, new types of adsorbents such as MOFs (Metal-Organic Frameworks) and POPs (Porous Organic Polymers) have been developed and utilized. They have shown very high ammonia adsorption capacity because of adjustable and high specific surface area and porosity. In addition, Prussian Blue exhibited high ammonia adsorption and desorption performance and selectivity. This looks relatively advantageous in relation to the recovery of ammonia from livestock waste discharge. In the future, further research should be made to evaluate

· Received : December 11, 2023 · Revised : December 20, 2023 · Accepted : December 21, 2023

§ Corresponding Author : Sang-hun Lee (E-mail : shlee73@kmu.ac.kr)

Department of Environmental Science, Keimyung University, 1095 Dalgubeol-daero, Dalseo-gu, Daegu 42601, Korea

©The Korean Institute of Resources Recycling. All rights reserved. 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.

ammonia adsorption/desorption efficiency and purity using various adsorbents under conditions suitable for livestock sites. Also, effective pre- and/or post-treatment processes should be integrated to maximize ammonia recovery.

Key words : Waste, Ammonia, recovery, adsorption, desorption, livestock

1. 서 론

지난 세기 동안 산업 및 농업 폐기물의 부적절한 처리로 인해 심각한 사회적, 경제적 및 환경적 문제가 발생하였다¹⁾. 강한 염기성 및 부식성 오염 물질인 암모니아 가스는 상온에서 휘발성 기체로 존재한다. 불쾌한 악취를 유발할 수 있으며 저농도 암모니아 범위에서 장시간 인체내 노출될 경우 만성 폐자극, 만성 기관지염 등을 초래하며 고농도일 경우에는 질식, 폐부종 등을 초래한다. 약 500 ppm 이상에서는 1시간 이상 노출 시 매우 위험하다²⁾. 또한 SOx 또는 NOx와 같은 다른 대기 오염 물질과 반응하여 암모늄 염을 형성하여 대기 환경에서 미세 입자상 물질 (PM_{2.5}) 농도증가에 기여한다^{3,4)}. 매년 전 세계적으로 200 Mt 이상의 암모니아가 생성되는 것으로 추정된다⁵⁻⁷⁾. 주요 인위적 배출원에는 질소 비료 합성, 축사, 화학 섬유 공장, 농업 폐수, 양식업 등이 포함된다^{8,9)}. 특히 집약적 축산시설에서 축산분뇨 내 요소의 상당량이 암모니아로 전환되기 때문에, 주요 암모니아 배출원으로 간주된다¹⁰⁾. 이렇게 대기로 확산된 암모니아는 악취 뿐 만 아니라, 황산 혹은 질산가스와 결합하여 (초)미세먼지 생성에 기여한다²⁾. 또한 암모니아는 생물학적 질산화 반응을 통해 질산염으로 산화되는데, 이때 질산화 반응에 연관된 미생물 중 암모니아 산화균은 암모니아를 산화시키고 이산화탄소나 유기탄소를 탄소원으로 하여 증식한다. 그런데 이러한 생물학적 질산화과정에서 암모니아성 질소의 일부가 질산염이 아닌 아산화질소로 전환되어 온실효과를 가중시키기도 한다¹⁾.

따라서 적절한 방안을 통해 암모니아를 처리하는 것이 중요하다. 주요 처리 기술에는 생물학적 처리방법, 산화, 침전, 광촉매 및 화학적 응고 등이 있다¹¹⁻¹⁷⁾. 이러한 처리기술은 대개 암모니아를 다른 물질로 변환시켜 제거 및 무해화시키는 것이다. 한편, 암모니아는 유해물질이지만 동시에 유기물질이기도 하다. 암모니아성 질소는 통상적으로 비료성분에 포함되어 있다. 또한 최근에는 비료 이외에도 수소운반체 혹은 친환경 연료로 각광받고 있다¹⁸⁾. 이에, 다양한 연구를 통해 암모니아를 효과적이며 친환경적으로 제

작하는데 관심을 기울이고 있다. 전통적으로 암모니아는 주로 비료합성 등을 위한 원료로 이용되는데^{1,19)} 인공적인 합성은 환경오염과 에너지소모가 커서 최근에는 폐수나 폐기물에서 암모니아를 회수하는 방법이 대두되고 있다²⁰⁾. 사실 암모니아는 축산업에서 가장 많이 발생하지만, 축산시설에서의 암모니아 배출원은 여러 지역에 분산되어 있으면서 비교적 저농도로 배출되고 황화수소나 먼지 같은 여타 대기오염물질을 동반하기 때문에 회수가 쉽지 않다. 하지만 최근에 폐수나 폐기물에서 암모니아 회수가 성공하면서 당연히 암모니아가 가장 많이 배출되는 가축분뇨 등 축산분야에서의 암모니아 회수에 관심이 증대되고 있다²⁰⁾.

2. 축산분야에서의 암모니아 발생

국내 축산 부문에서의 암모니아 배출은 가축분뇨에 함유된 상당 수준의 질소로 인하여 가축분뇨를 관리하는 과정 중에 발생하는 암모니아로 인한 것이다. 세부적인 배출원으로는 축사내 배설 분뇨, 분뇨 저장시설, 비료화된 가축분뇨의 시비, 방목된 가축의 분뇨 등이 알려져 있다²⁾. 국내에서 사육되는 가축 종류와 활동도(사육두수) 등의 정보를 통해 배출량을 산정하고 있다²¹⁻²³⁾.

물리/화학 및 생물학적 측면에서 축산에서의 암모니아 발생 과정은 크게 2가지로 나눌 수 있다. 첫째, 가축 체내 암모니아(소화과정) → 요소 → 뇨로 배출 → 암모니아성 질소 생성(분 내부의 미생물) 순으로 생성된다. 둘째, 사료나 분뇨에 있는 질소성분이 미생물에 의해 분해되어 암모니아를 발생시킨다. 돈사 작업장 내부의 암모니아 평균 농도는 0.0075 mg/g이며, 돼지 한 마리당 약 250 mg/h/pig로 분석되었다. 2015년에 우리나라에서 발생한 총 암모니아량 29만 7천 톤 중 70%인 21만 1천톤은 축산분뇨 관련 시설에서 발생하였으며, 이 중 돈분 관련 암모니아가 약 50%를 차지하였다. 특히 퇴비화 단계에서의 암모니아 배출이 상당하였다^{24,25)}.

이러한 암모니아를 처리하는 전통적인 방법에는 암모니아 및 악취 물질의 외부 확산을 막는 바이오커튼기술이

나 나무를 심어 암모니아를 묘사기에 흡착시키거나 난류 확산을 강화하는 방안이 있는데 이들은 암모니아 제거효과가 크지 않다. 바이오필터는 질산화 미생물을 이용하여 암모니아를 질산염으로 전환시키는 기술로 암모니아 처리에 효과적이지만 pH 및 온도 조절 등 운영이 어렵고 암모니아 회수가 불가하다^{1,26)}. 축산 현장에서 배출된 암모니아 회수에 적용가능한 전통기술은 액체 흡수(혹은 스크러버) 및 흡착기술 등이 있으며, 산업전반에서 최근까지 NH₃의 분리 및 회수에는 응축, 액체흡수, 고체흡착, 막분리 등 다양한 기술이 적용되었다⁸⁾. 본 연구에서는 이들 기술의 특징 및 장단점 등을 소개하고 축산폐기물 내 암모니아 회수로의 적용성을 논의하겠다.

3. 암모니아 회수 기술

3.1. 응축 및 흡수

응축은 가스의 다양한 끓는점을 활용하여 암모니아를 분리하는 가장 보편적인 물리적 기술로 Haber-Bosch 공정에서 주로 사용된다. 암모니아는 질소와 수소가 만나 발생되는데 이중 암모니아만 분리하기 위하여 휘발점을 이용하여 분리한다(Fig. 1 참조). 대기압 하에서 암모니아나 질소 및 수소의 휘발점 차이는 각각 -34, -196, -253°C이다. 따라서 암모니아의 액화는 상대적으로 다른 기체의 액화보다 훨씬 원활하다^{27,28)}. 이러한 기술은 널리 사용되었고 특히 대용량에서 유리하다는 장점이 있다. 그러나 온도 압력 변화에 따라 에너지 소모가 크기 때문에 축산 시설에서의 암모니아 회수에 쓰이기에는 문제가 있다. 그 외 응축 분리 효율이 운전조건에 따라 까다롭게 변동한다는 단점도 있다¹⁸⁾.

액상 흡수는 액체 용매에서 가스의 다양한 용해도를 활용하여 암모니아를 분리하는 기술이다¹⁸⁾. 그리고 가장 일반적으로 사용되는 액체 흡수매체는 물이다²⁹⁾. 그러나 물만을 이용하여 암모니아를 흡수할 경우에 탈기과정에서 에너지 및 매체가 소모되는 문제가 있다. 이는 흡수 후단에서 가운을 하여 암모니아를 탈기 회수하게 되는데 이때 열용량이 높은 물을 가온하는 데 에너지가 소모되며 물을 암모니아의 휘발 및 탈기와 더불어 물도 같이 증발하는 경우가 많기 때문이다^{18,20)}. 또한 순수한 물에 암모니아를 흡수시키면 pH가 상승하면서 암모니아의 흡수가 지체되는데 이를 해결하기 위해 물에 황산 등을 투입하여 흡수를

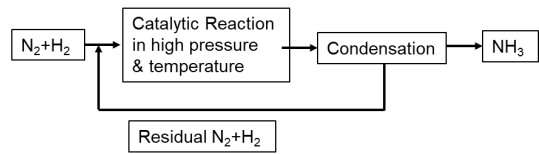


Fig. 1. A schematic demonstration of ammonia production with condensation.

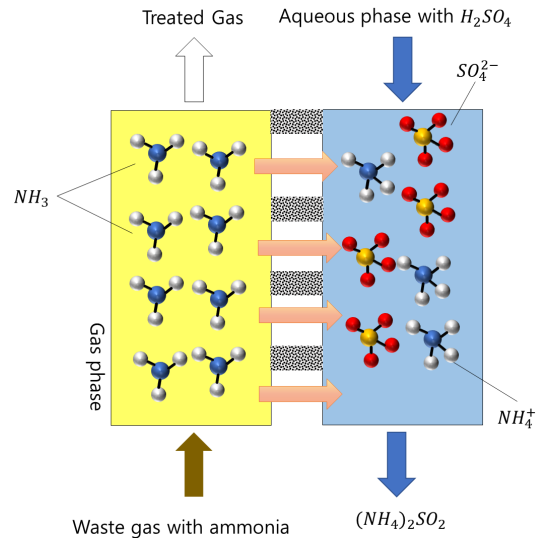


Fig. 2. A schematic demonstration of ammonia scrubbing with sulfuric acid.

증진시키는 방안이 널리 쓰인다(Fig. 2 참조)^{1,30)}. 하지만 이 또한 산의 높은 부식성/유해성 및 추가비용 투입, 그리고 반응의 비가역성으로 인한 암모니아 회수의 어려움이라는 문제를 지니고 있다⁸⁾. 황산 같은 유기산 외에도 유기용매도 연구되고 있지만 고비용이나 분자 구조의 불안정성 등 아직 단점이 많은 실정이다. 다른 대안 흡수제로 이온성 액체도 제안되는데, 이는 유기성 양이온 또는 음이온으로 구성된 물질이다. 이온성 액체는 전술된 무기산이나 유기용매 대비 액상의 안정성, 낮은 휘발성, 용이한 구조/기능 조절 가능성과 같은 많은 장점을 지녔지만, 이 역시 고비용이라는 문제 외에 액상의 점도가 높아 펌프로 운반시 실용성이 제한되는 단점이 있다¹⁸⁾.

3.2. 흡착

흡착은 고체 표면에 암모니아가 부착되는 현상으로 일반적으로 흡수 등 유사기술에 비해 저농도에서의 암모니

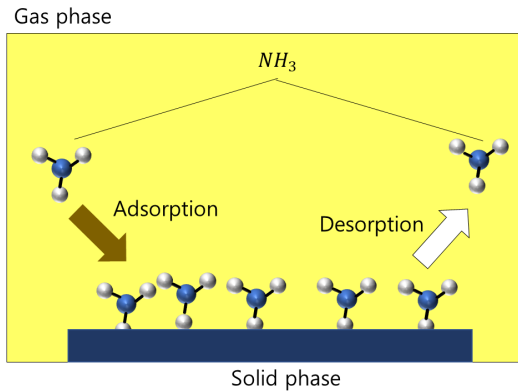


Fig. 3. A schematic demonstration of ammonia adsorption/desorption on solid adsorbent.

아 제거 효과가 탁월하다(Fig. 3 참조)^{6,18,20}. 이는 축산 현장에서 배출되는 암모니아의 농도 수준에 적합하다고 판단되어, 본 연구에서는 고상 흡착제를 이용한 암모니아 흡/탈착을 통한 회수에 중점을 두었다. 암모니아의 흡착 메커니즘에 관해서는, 통상적으로는 암모니아가 염기성을 띠기 때문에 흡착체의 산성 작용기가 풍부하면 암모니아 흡착이 증진된다고 알려져 있다^{31,32}. Nijem et al.은 암모니아가 흡착제 표면에 존재하는 구리이온에도 활발히 흡착된다고 보고하였는데 이는 구리이온과 암모니아 간의 루이스 산염기 작용이 원인인 것으로 보인다³³. 그리고 당연히 암모니아가 다수 흡착할 수 있도록 넓은 비표면적과 흡/탈착에 원활한 표면기 및 구조를 지니고 있어야 한다. 대표적인 흡착제로는 활성탄, 제올라이트, 금속 유기 골격(MOF) 등이 있으며 이후 탈착은 온도 또는 압력의 변화에 의해 수행된다^{6,18,20}. 흡착제의 암모니아 흡착 성능에 대해서 아래에 상세히 논의하였다.

활성탄 및 유사 탄소화합물: 활성탄은 높은 표면적, 다공성 구조 및 다양한 표면 화학적 특성으로 인해 흡착제로 널리 쓰이고 있다³⁴. Mochizuki et al.은 일반적인 활성탄(1-2 nm)의 평균 기공 크기가 암모니아 분자(0.3 nm)의 크기보다 훨씬 크기 때문에 암모니아를 흡착시키기에는 비효율적이다³⁵. 그러므로 활성탄 표면을 개선시켜 암모니아 흡착 성능을 증진시키기 위하여 다양한 연구가 수행되었다. 예를 들면, Zhang et al.의 연구에서는 구리화합물을 이용, 활성탄 표면을 개질시켜 암모니아와 황화수소의 흡착효과를 평가하였다³⁶. 그 결과 반응 온도 50°C 및 유입 농도가 550-650 mg/m³인 경우 개질 활성탄의 암모니아

및 황화수소 흡착 용량이 각각 24.17 mg/g 및 26.20 mg/g 이었다. 개질활성탄에 의한 암모니아와 황화수소의 흡착은 물리 및 화학적 흡착 메커니즘이 모두 거론되었다³⁶. 또한 활성탄은 아니지만 인조 탄소화합물을 흡착제로 이용하는 경우도 있는데, 일례로 Qajar et al.는 비다공성 탄소 재료를 흡착제로 하여 180~306 mg/g-HNO₃의 암모니아 흡착량을 관찰하였다³⁷.

기타 광물질 및 금속화합물: 활성탄 및 탄소화합물을 제외한 천연 흡착제 중에는 제올라이트와 벤토나이트 같은 광물질을 고려할 수 있다. 이 중 제올라이트는 표면에 Si나 Al 함유량을 변화시켜 표면 특성 조절이 가능하다³⁸. Luceroet et al.은 알루미늄 화합물을 통해 고결정도를 지닌 제올라이트 흡착제를 제조/사용하여 0°C, 100 kPa에서 143.99 mg/g의 높은 암모니아 흡착 Test 결과를 얻었다³⁹. 벤토나이트도 저비용 및 높은 가용성으로 널리 활용되는 흡착제이다. Seredych et al은 페놀성 포름알데히드 수지와 벤토나이트를 혼합한 흡착제를 이용한 결과 건조 상태에서는 38.0 mg/g 습한 상태에서는 12.4 mg/g의 암모니아의 흡착 용량을 보였다⁴⁰.

Helminen et al.은 암모니아 가스의 흡착 평형 등온선을 작성하였는데 이때 흡착제로는 13X 제올라이트, 4A 제올라이트, 알루미늄, 실리카겔 및 활성탄을 이용하였다⁴¹. 절대 온도 298~393도의 온도 범위 및 1~100 kPa의 압력 범위에서 활성탄은 298도에서 가장 높은 흡착 용량(93.5 mg/g)을 보였지만 393도에서는 가장 낮았다. 반면 두 종류의 제올라이트의 그러한 차이가 적었으며, 전반적인 흡착 용량은 51~59.5 mg/g이었다. 실리카겔과 알루미늄은 상기 두 흡착제에 비해 흡착능이 저조하였다.

금속 염화물 기반 암모니아 흡착은 대체로 활성탄과 제올라이트보다 더 우수하며 저비용 및 수월한 공급망 구축이라는 추가적인 장점이 있다고 보고되었다. 물론 순수한 금속 염화물은 흡착제로의 기계적 문제 및 취급의 어려움 등으로 문제가 있기 때문에, 금속 염화물을 다공성 지지체에 결합하는 방식이 바람직하다. 이러한 금속 염화물 기반 흡착제로 암모니아를 회수할 경우 특히 소규모 공정에서 기존 기술 대비 운영비용이 절감될 수 있다는 장점이 있다고 보고되었다^{18,42,43}.

MOF 및 POP: MOF는 금속이온과 유기화합물로 형성된 다공성 구조물질로 높은 비표면적과 조절 가능한 기공구조 등의 장점으로 인해 최근 많은 흥미를 끄는 첨단

Table 1. Characteristics of gaseous ammonia adsorbents

Adsorbents	Key materials	Advantages	Disadvantages
Activated Carbon, etc.		<ul style="list-style-type: none"> - Wide application as adsorbents for highly porous structures and established supply chain. - Highly developed porous structures with various functional groups. 	<ul style="list-style-type: none"> - Low ammonia adsorption performance due to improper pore size ranges for ammonia adsorption. ⇒ surface modification required.
Natural minerals	Zeolite or bentonite	<ul style="list-style-type: none"> - Higher adsorption capacity than activated carbon at unmodified state. - Controllable surface chemical properties. - High feasibility for low costs and established supply chain. 	<ul style="list-style-type: none"> - Lower adsorption capacity than emerging adsorbents due to limited controllability for porous structures.
Emerging adsorbents	MOFs or POPs	<ul style="list-style-type: none"> - Excellent ammonia adsorption capacity. - High specific surface areas. - High controllability. - Enhanced robustness (POPs). 	<ul style="list-style-type: none"> - Limited field applicability for unverified test records, high costs and lacks of supply chain. - Poor robustness of MOF with (i.e.) increasing porosity, etc.
Others	Prussian blue	<ul style="list-style-type: none"> - Good adsorption performances at low ammonia loading with high selectivity. - Facilitated desorption with water washing. - Potentially good technical and economical effectiveness expected for low level ammonia gases from livestock facilities. 	<ul style="list-style-type: none"> - More field tests required for verification and comparative estimation with other adsorbents.

흡착제이다⁴⁴). 다양한 기체의 분리와 함께 암모니아의 고효율 흡착을 위해 다양한 MOF가 연구되었다⁴⁵). 예를 들어, Rieth et al.은 mesoporous MOF의 흡착 테스트 결과를 보고하였는데 몇몇 종류의 금속이온 site를 함유한 MOF의 암모니아 흡착 용량은 표준 온도 및 압력에서 204~263 mg/g 정도였다⁴⁶). 또한 이들은 개방형 금속 site와 미세기공을 지닌 트리아졸레이트 MOF의 흡착성능도 보고하였는데, 섭씨 25도 및 100 kPa에서 표준 활성탄 암모니아 흡착성능의 2배가 넘는 최대 337 mg/g의 흡착량을 보고하였다. Kim et al.의 연구에서는 MOF를 이용, 25°C 및 100 kPa에서 무려 406 mg/g의 암모니아 흡착량을 보였다⁴⁷). 기공 조절을 통해 MOF의 암모니아 흡착을 극대화시킬 수 있다는 점은 매우 큰 장점이다⁴⁸). 그러나 기공의 크기나 공극률을 과하게 늘리면 다공성 재질 및 구조의 안정성을 오히려 약화되어 흡착성능에 악영향을 끼치게 된다^{49,50}).

POP은 나노 기공을 지닌 다공성 유기 고분자이며, MOF와 마찬가지로 높은 비표면적, 용이한 다공성/기능성 조절성 및 안정성을 지닌다¹⁸). Yang et al.은 보다 기능성이 향상된 POP를 합성하여 암모니아 흡착을 테스트하였는데 그 결과 섭씨 25도 및 100 kPa 압력에서 243.1 mg/g의 흡착 용량을 보고하였다⁵¹). Luo et al.는 암모니아 흡착 관련 POP 내 다양한 화합물이나 금속 이온의 영향을 고려

하였으며, 그 결과 표준 온도/압력 조건에서 최고 341.7 mg/g까지의 높은 암모니아의 흡착 용량을 얻어내었다⁵²).

기타 흡착제: MOF나 POP외에 최근에 연구된 첨단 흡착제로는 우선 그래핀이나 나노시트를 들 수 있다. Yang et al.은 붕소를 도핑한 그래핀 산화물을 흡착제로 사용하였는데 붕소의 농도가 증가할 수록 암모니아 흡착이 증가함을 관찰하였다⁵³). 또 Yang et al.은 질화붕소 나노시트를 이용하여 100 kPa에서 최대 91 mg/g의 암모니아를 흡착시켰다⁵⁴). 이외에 흥미롭게도 Takahashi et al.은 전통 염료 중 하나인 프러시안 블루(PB)가 100 kPa에서 212.5 mg/g의 암모니아 흡착용량을 나타냄을 발견하였다⁵⁵). 이어서 Takahashi et al.은 PBA (Prussian Blue Analogues) 기반 흡착제를 이용하여 유입농도 10 ppm,의 저농도 암모니아를 99% 이상 제거하였다. 반면, 비교군인 이온교환수지, 제올라이트 13X, 활성탄의 암모니아 흡착성능은 상대적으로 저조하였다. 참고로 프러시안 블루는 금속이온이 함유된 일종의 다공성 무기고분자로서 결정 내부에 미세 빈공간(vacancy)가 많아 비표면적이 높고 흡착이 원활하다. 구체적으로 PB와 PBA 중 하나인 CoPBA의 암모니아 흡착용량은 각각 52.7과 32.3 mg/g이었으나, 동일조건에서 이온교환수지, 제올라이트 및 활성탄의 흡착 용량은 각각 6.46, 4.76, 0.34 mg/g에 불과하였다. 게다가 PB

와 CoPBA에 흡착된 암모니아 중 각각 84%와 100%는 물로 추출이 가능하였다. 탈착이 우수한 CoPBA를 사용하여 흡착 테스트를 수행한 결과 유입/유출 암모니아 농도의 차이가 각각 300 및 22 ppm_v였으며, 여기에는 다른 가스 및 습도도 포함된 것이다. 이는 축산현장 혼합 기체에서도 암모니아 제거율이 이에 근사하게 도출될 수도 있음을 암시한다. 실제 혼합기체에서도 암모니아의 탈착이 성공적으로 이루어져 물 세척을 통해 40.46 mg/g의 흡착 암모니아가 탈착되었다⁴⁾. 본 논문에서 언급한 주요 흡착제의 장단점을 Table 1에 정리하였다.

4. 시사점 및 향후 전략

현재 많은 연구 및 기술개발을 통해 다양한 흡착제가 개발되어 암모니아 흡착 성능 테스트에 적용되고 있으며 MOF 등 표면개질된 기능성 흡착제는 상당히 우수한 암모니아 흡착량을 보이고 있다¹⁸⁾, 다만 이들 테스트는 상당수 순수 암모니아 흡착을 대상으로 하고 있다. 즉 흡착제가 포함된 반응기에 주입된 암모니아 기체압으로 농도를 조절하여 이에 다른 흡착량을 평가하는 방식이 보편적이다⁴¹⁾. 그런데 이러한 평가방식은 축산 현장에서 배출되는 암모니아를 흡착회수하는 상황과 다음과 같은 차이가 있다. 이는 (1) 축산현장에서의 암모니아는 상대적으로 저농도라는 점 (2) 암모니아 배출 농도 변동 및 습도 등 관련 물리적 인자의 시공간적 변동이 심하다는 점 (3) 암모니아 외에도 황화수소 등 다양한 기체성분이 혼합되어 있다는 점 등이 존재한다^{1,56)}. 따라서 흡착성능 평가시 상기 측면을 포함한 다양한 현장 여건을 고려하는 것이 매우 중요하다. 현장 여건을 감안한 암모니아 흡착 연구를 보면 Takahashi et al.은 개질된 프러시안 블루 흡착제를 축산 현장에서 배출된 암모니아 흡/탈착에 사용하였으며 이때 높은 암모니아 흡착효율 및 선택성을 보고하였다. 특히 단순한 물세척을 통해 암모니아 탈착이 상당부분 이루어진 측면이 고무적인 것으로 보인다⁴⁾. 또한 어떤 연구에서는 축산현장에서 배출된 악취 주성분인 황화수소를 암모니아와 공흡착 시켜 관련 메커니즘을 분석하였다³⁶⁾. 이외에도 축산현장 암모니아 흡착을 대상으로 한 기존의 연구가 있으나 대부분 악취나 대기오염 방지가 목적이며 암모니아 회수를 목적으로 하는 연구는 아직 소수이다^{1,56)}. 따라서 향후 보다 다양한 고효율 흡착제를 이용, 축산현장

에서 암모니아 흡탈착 기반 회수 효율 및 순도를 평가하는 연구가 더 활발히 진행되어야 할 것이다.

또한 흡착 공정이 포함된 전체적인 암모니아 회수 시스템이 성공적으로 이루어지기 위해서는 축산현장에서의 암모니아 배출원 즉 축분이나 축산폐수에서 암모니아가 가능한 일정한 고농도 및 고순도도 휘발되어 흡착공정으로 유입되는 것이 중요하며 흡착공정을 거친 이후에도 필요시 암모니아의 농축 혹은 고순도화 목적의 후처리 공정이 중요할 것이다. 특히 축산 현장에서 배출되는 암모니아의 농도는 축산 분뇨 혹은 폐기물의 간헐적 유입 및 관리 상태에 따라 시공간적으로 큰 편차를 보일 수 있기 때문에 필요하다면 흡착공정 이전에 저장조 등을 설치하여 유입농도 변화를 완화시키는 장치를 고려할 수 있을 것이다. 국내 보고서에 따르면 흡착반응기의 전단에 폐수 중 암모니아 탈기 및 응축장치를 설치하여 암모니아 유입 농도를 최대한 높인 것이 좋은 예이다²⁰⁾.

5. 결 론

현재 축산분야에서 발생된 암모니아는 대부분 흡수(산세정 혹은 스크러버)를 통해 제거되고 있는데 이는 기술적으로는 용이하나 산성물질 투입에 따른 pH 의존성, 비용투입 및 2차 오염 가능성 측면에서 문제가 있다. 또한 회수를 위해서는 암모니아를 고온 염기성 조건에서 탈기시킬 필요가 있는데, 이 때 용매인 물의 비열이 높아 고온 유지에 에너지가 소모되고 암모니아 휘발 시 동시에 물이 증발되는 문제가 존재한다. 이를 해결하기 위해 통상적인 황산 이외에 여러 용매 및 첨가제가 연구/개발되고 있다. 그 외 가용 기술로는 응축, 막분리 및 흡착 기술이 있다. 이 중 응축은 대형 암모니아 생산 산업시설에서 통상적으로 이용되는 기술로서 축산시설 같은 소규모 배출시설에서는 부적합하다. 흡착기술도 물론 아직 많은 연구개발이 필요하나 가용성이 높은 기술로 평가되고 있어 본 연구에서는 흡착기술 기반 암모니아 회수에 대해 논의하였다. 참고로 암모니아 흡착을 가능케하는 메커니즘은 암모니아 분자 자체가 보유한 염기도와 극성을 기반으로 흡착제 표면의 산성기나 금속이온 및 수소결합기와 결합하는 것으로 알려져 있다.

암모니아 흡착제로는 일반적으로 널리 쓰이는 활성탄이나 제올라이트 등의 광물질을 들 수 있다. 그런데 일반

활성탄은 기공크기가 너무 커서 암모니아 흡착효과가 낮아 표면 개질 등을 통한 흡착 효과 개선이 필요하다. 제올라이트나 벤토나이트 같은 광물질은 표면의 풍부한 산성기나 수소결합기 등을 통해 염기성 암모니아를 다량 흡착할 수 있어(인조합성 흡착제의 경우 약 144 mg/g 정도) 국내외 연구에서도 많이 고려되고 있다. 참고로 다량의 염화마그네슘 같은 금속염화물이 다공성 흡착제에 포함되었을 때, 활성탄이나 제올라이트의 표면에 흡착 시보다 암모니아 흡착량이 더 증가하는 것으로 알려져 있다. 최근에는 MOF나 POP 같은 새로운 종류의 흡착제가 개발 혹은 Test되고 있다. MOF와 POP는 비표면적과 다공성이 커서 많은 연구가 이루어지고 있으며 기존 연구에 따르면 각각 약 400 mg/g에 가까운 암모니아 흡착용량을 보였다. 그 외에 프리시안 블루가 200 mg/g이 넘는 암모니아 흡착용량을 보였는데 흥미로운 점은 이 물질이 타성분 대비 암모니아 흡착의 선택성이 높으며 탈착이 용이하다는 특징이 있다. 이는 축산폐기물에서 배출된 암모니아가 황화수소 등 다양한 기체물질과 혼합되어 있다는 측면에서 주목할 가치가 있다. 향후 보다 다양한 고효율 흡착제를 이용, 축산현장의 충분히 안전한 조건에서 암모니아 흡탈착 기반 회수 효율 및 순도를 평가하는 연구가 더 활발히 진행되어야 할 것이다. 또한 축산 폐기물에서 암모니아를 최대한 탈기시키고 흡착공정 및 암모니아 회수가 원활하게 진행되기 위한 효과적인 전/후처리 공정도 개발되어야 한다.

감사의 글

본 연구는 한국지질자원연구원 주요 사업인 '국내 부존바나듐(V) 광물자원 선광/제련/활용기술 개발(GP2020-013, 21-3212-1)' 과제의 일환으로 수행되었다.

References

1. Lee, S-H., Bae, S., 2022 : A strategy for ammonia odor monitoring, prediction, and reduction from livestock manure wastes in Korea, *Geosystem Engineering*, 25(1-2), pp.35-43.
2. KEI (Korea Environmental Institute), 2017 : Management Strategies to Reduce PM-2.5 Emission: Emphasis-Ammonia, KEI Fundamental Research Report (Korean), pp.1-89.
3. Jafari, M. J., Matin, A. H., Rahmati, A., et al., 2018 : Experimental optimization of a spray tower for ammonia removal. *Atmospheric Pollution Research*, 9, pp.783-790.
4. Takahashi, A., Minami, K., Noda, K., et al., 2020 : Trace Ammonia Removal from Air by Selective Adsorbents Reusable with Water, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 12(13), pp.15115-15119.
5. DeCoste, J. B., Denny, M. S., Peterson, G. W., et al., 2016 : Enhanced aging properties of HKUST-1 in hydrophobic mixed-matrix membranes for ammonia adsorption, *Chem. Sci.*, 7(4), pp.2711-2716.
6. Han, B., Butterly, C., Zhang, W., et al., 2021 : Adsorbent materials for ammonium and ammonia removal: A review, *J. Clean. Prod.*, 283, 124611.
7. Khabzina, Y., Farrusseng, D., 2018 : Unravelling ammonia adsorption mechanisms of adsorbents in humid conditions, *Microporous Mesoporous Mater.*, 265, pp.143-148.
8. Hao, J. N., Yan, B., 2016 : Simultaneous determination of indoor ammonia pollution and its biological metabolite in the human body with a recyclable nanocrystalline lanthanide functionalized MOF, *Nanoscale*, 8(5), pp.2881-2886.
9. Maia, G. D. N., Day, G. B., Gates, R. S., et al., 2012 : Ammonia biofiltration and nitrous oxide generation during the start-up of gas-phase compost biofilters, *Atmos. Environ.*, 46, pp.659-664.
10. Chen, D. L., Sun, J. L., Bai, M., et al., 2015 : A new cost-effective method to mitigate ammonia loss from intensive cattle feedlots: Application of lignite, *Sci. Rep.*, 5(1), 16689.
11. Dong, Y., Yuan, H., Zhang, R., et al., 2019 : Removal of ammonia nitrogen from wastewater: A review, *Trans. ASABE*, 62(6), pp.1767-1778.
12. Gupta, V. K., Sadegh, H., Yari, M., et al., 2015 : Removal of ammonium ions from wastewater a short review in development of efficient methods, *Glob. J. Environ. Sci. Manag.*, 1(2), pp.149-158.
13. Kinidi, L., Tan, I. A. W., Wahab, N. B. A., et al., 2018 : Recent development in ammonia stripping process for industrial wastewater treatment, *Int. J. Chem. Eng.*, pp.14.
14. Ma, Z., Jia, Q., Tao, C., et al., 2020 : Highlighting unique function of immobilized superoxide on TiO₂ for selective photocatalytic degradation, *Sep. Purif. Technol.*, 238, 116402.
15. Rada-Ariza, A. M., Lopez-Vazquez, C. M., van der Steen, N. P., et al., 2017 : Nitrification by microalgal-bacterial consortia for ammonium removal in flat panel sequencing batch photo-bioreactors, *Bioresour. Technol.*, 245, pp.81-89.
16. Tao, C., Jia, Q. P., Han, B., et al., 2020 : Tunable selectivity of radical generation over TiO₂ for photocatalysis, *Chem. Eng. Sci.* 214, p.7.
17. Ye, Y. Y., Ngo, H. H., Guo, W. S., et al., 2018 : A critical

- review on ammonium recovery from wastewater for sustainable wastewater management, *Bioresour. Technol.*, 268, pp.749-758.
18. Zhang, J., Zheng, L., Ma, Y., et al., 2022 : A mini-review on NH₃ separation technologies: recent advances and future directions, *Energy Fuels*, 36(24), pp.14516-14533.
 19. Pandey, B. and Chen, L., 2021 : Technologies to recover nitrogen from livestock manure - A review, *Sci. Total Environ.*, 784, 147098.
 20. Kim, S.-D., Kwak, J.-H., Min, K.-M., et al., 2017 : System development of ammonia deaeration and adsorption/desorption, Final report of Project(2014000150007), Korea Environmental Industry & Technology Institute, Seoul, Korea.
 21. Lee, M.-K., Kim, D., Kim, K., et al., 2019 : Policy improvement to reduce odor and environmental pollution in agricultural and livestock industry, KREI basic research report R896 Research document 1, pp.1-177, Korea Rural Economic Institute, Naju, Korea.
 22. Kim, K.-Y., Park, J.-B., Kim, C.-N., et al., 2006 : Field study of emission characteristics of ammonia and hydrogen sulfide by pig building types, *J. Korean Soc. Occup. Environ. Hyg.*, 16, pp.36-43.
 23. Kim, M.-S., Koo, N., Kim, J.-G., 2020 : A comparative study on ammonia emission inventory in livestock manure compost application through a foreign case study, *Korean J. Environ. Biol.*, 38, pp.71-81.
 24. Cho, S.-B., Hwang, O.-H., Lee, G., et al., 2015 : The study on investigation of factors and reduction for odor generating substrates from hog farm, NIAS Grant(No. PJ008606), National Institute of Animal Science, Wanju, Korea.
 25. Han, J., Park, S., Song, J.-H., et al., 2018 : A study to establish the 2nd integrated malodor prevention policy, NIER-SP2018-233, National Institute of Environmental Research, Incheon, Korea.
 26. Wang, Y. C., Han, M. F., Jia, T. P., et al., 2021 : Emissions, measurement, and control of odor in livestock farms: A review, *Sci. Total Environ.*, 776, 145735.
 27. Poling, B. E., Prausnitz, J. M., O'Connell, J. P., 2001 : The properties of gases and liquids: McGraw-Hill Education, New York.
 28. Cheema, I. I., Krewer, U., 2018 : Operating envelope of Haber-Bosch process design for power-to-ammonia, *RSC Adv.*, 8(61), pp.34926-34936.
 29. Susaya, J., Kim, K., 2010 : Removal of gaseous NH₃ by water as a sorptive medium: the role of water volume and absorption time, *Fresenius Environ. Bull.*, 19(4a), pp.745-750.
 30. Hanson, D., Kosciuch, E., 2003 : The NH₃ mass accommodation coefficient for uptake onto sulfuric acid solutions, *J. Phys. Chem. A*, 107(13), pp.2199-2208.
 31. Lee, J. W., Barin, G., Peterson, G. W., et al., 2017 : A microporous amic acid polymer for enhanced ammonia capture, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 9(39), pp.33504-33510.
 32. Moribe, S., Chen, Z., Alayoglu, S., et al., 2019 : Ammonia capture within isoreticular metal-organic frameworks with rod secondary building units, *ACS Mater. Lett.*, 1(4), pp.476-480.
 33. Nijem, N., Fursich, K., Bluhm, H., et al., 2015 : Ammonia adsorption and co-adsorption with water in HKUST-1: Spectroscopic evidence for cooperative interactions, *J. Phys. Chem. C*, 119(44), pp.24781-24788.
 34. Bandosz, T. J., 2006 : Activated carbon surfaces in environmental remediation. Elsevier. New York.
 35. Mochizuki, T., Kubota, M., Matsuda, H., et al., 2016 : Adsorption behaviors of ammonia and hydrogen sulfide on activated carbon prepared from petroleum coke by KOH chemical activation, *Fuel Process. Technol.*, 144, pp.164-169.
 36. Zhang, F., Liang, M., Ye, C., et al., 2020 : Removal of ammonia and hydrogen sulfide from livestock farm by copper modified activated carbon, *Global Nest J.*, 22(2), pp.165-172.
 37. Qajar, A., Peer, M., Andalibi, M. R., et al., 2015 : Enhanced ammonia adsorption on functionalized nanoporous carbons, *Microporous Mesoporous Mat.*, 218, pp.15-23.
 38. Matito-Martos, I., Martin-Calvo, A., Ania, C. O., et al., 2020 : Calero, S. Role of hydrogen bonding in the capture and storage of ammonia in zeolites, *Chem. Eng. J.*, 387, 124062.
 39. Lucero, J. M., Crawford, J. M., Wolden, C. A., et al., 2021 : Tunability of ammonia adsorption over NaP zeolite, *Microporous Mesoporous Mater.*, 324, 111288.
 40. Sereych, M., Ania, C., Bandosz, T. J., 2016 : Moisture insensitive adsorption of ammonia on resorcinol-formaldehyde resins, *J. Hazard. Mater.*, 305, pp.96-104.
 41. Helminen, J., Helenius, J., Paatero, E., et al., 2000 : Comparison of Sorbents and Isotherm Models for NH₃. Gas Separation by Adsorption, *AIChE J.*, 46(8), pp.1541-1555
 42. Cao, Z., Akhtar, F., 2021 : Porous strontium chloride scaffolded by graphene networks as ammonia carriers, *Adv. Funct. Mater.*, 31(30), 2008505.
 43. Tian, X., Qiu, J., Wang, Z., et al., 2022 : A record ammonia adsorption by calcium chloride confined in covalent organic frameworks, *ChemComm*, 58(8), pp.1151-1154.
 44. Zhao, X., Wang, Y. X., Li, D. S., et al., 2018 : Metal-organic frameworks for separation, *Adv. Mater.*, 30(37), 1705189.
 45. Vikrant, K., Kumar, V., Kim, K.H., et al., 2017 : Metal-organic frameworks (MOFs): potential and challenges for

- capture and abatement of ammonia, *J. Mater. Chem. A*, 5(44), pp.22877-22896.
46. Rieth, A. J., Dinca, M., 2018 : Controlled gas uptake in metal-organic frameworks with record ammonia sorption, *J. Am. Chem. Soc.*, 140(9), pp.3461-3466.
 47. Kim, D.-W., Kang, D.-W., Kang, M., et al., 2020 : High ammonia uptake of a metal-organic framework adsorbent in a wide pressure range, *Angew. Chem, Int. Ed.*, 59(50), pp.22531-22536.
 48. Vikrant, K., Kumar, V., Kim, K. H., et al., 2017 : Metal-organic frameworks (MOFs): potential and challenges for capture and abatement of ammonia, *J. Mater. Chem. A*, 5(44), pp.22877-22896
 49. Rieth, A. J., Wright, A. M., Dinca, M., 2019 : Kinetic stability of metal-organic frameworks for corrosive and coordinating gas capture, *Nat. Rev. Mater.*, 4(11), pp.708-725.
 50. Jasuja, H., Peterson, G. W., Decoste, J. B., et al., 2015 : Evaluation of MOFs for air purification and air quality control applications: Ammonia removal from air, *Chem. Eng. Sci.*, 124, pp.118-124.
 51. Yang, Y., Faheem, M., Wang, L., et al., 2018 : Surface pore engineering of covalent organic frameworks for ammonia capture through synergistic multivariate and open metal site approaches, *ACS Cent. Sci.*, 4(6), pp.748-754.
 52. Luo, L., Li, J., Chen, X., et al., 2022 : Superhigh and reversible NH₃ uptake of cobaltous thiocyanate functionalized porous poly ionic liquids through competitive and cooperative interactions, *Chem. Eng. J.*, 427, 131638.
 53. Yang, H., Zuttel, A., Kim, S., et al., 2017 : Effect of boron doping on graphene oxide for ammonia adsorption, *ChemNanoMat*, 3(11), pp.794-797.
 54. Yang, C., Wang, J. F., Chen, Y., et al., 2018 : One-step template-free synthesis of 3D functionalized flower-like boron nitride nanosheets for NH₃ and CO₂ adsorption, *Nanoscale*, 10(23), pp.10979-10985.
 55. Takahashi, A., Tanaka, H., Parajuli, D., et al., 2016 : Historical pigment exhibiting ammonia gas capture beyond standard adsorbents with adsorption sites of two kinds, *J. Am. Chem. Soc.*, 138(20), pp.6376-6379.
 56. Szymula, A., Wlazlo, Ł., Sasáková, N., et al., 2021 : The Use of Natural Sorbents to Reduce Ammonia Emissions from Cattle Faeces, *Agronomy*. 11(12), 2543.

채 상 업

- 계명대학교 환경학부 이학사
- 현재 계명대학교 환경과학과 석사과정

류 광 민

- 현재 계명대학교 환경학부 학생

이 상 훈

- 현재 계명대학교 환경학부 환경과학전공 부교수
 - 당 학회지 제27권 6호 참조
-