creative commons

COMMONS DEED

저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:

저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.

비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.

변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 이용허락규약(Legal Code)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

Disclaimer

dCollection

공학석사 학위논문

분리막 접촉기를 이용한 지속가능한 암모니아 회수 시스템 개발

pH 최적화 및 후처리 개선

2023년 2월

서울대학교 대학원

건설환경공학부

박 재 범

분리막 접촉기를 이용한 지속가능한 암모니아 회수 시스템 개발

pH 최적화 및 후처리 개선

지도 교수 최 용 주

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함

2023년 2월

서울대학교 대학원

건설환경공학부

박 재 범

박재범의 공학석사 학위논문을 인준함

2023년 2월

위 원 장 남 경 필 (인)

부위원장 최 용 주 (인)

위 원 최 정 권 (인)

초 록

암모니아는 질소계 비료와 의약품의 원료로 현대사회에서 필수적인 화합물이다. 현재의 암모니아 관리체계는 생산과 처리 모두에 많은 에너지를 소모해, 지속가능한 질소 관리체계에 기여하지 못하고 있다. 이 때문에, 암모니아 처리와 생산을 동시에 수행하는 암모니아 회수에 대한 관심이 높아졌다. 분리막 접촉기는 암모니아 회수 기술 중 하나로, 높은 효율, 적은 에너지 소모, 적은 공간 소모의 장점으로 지속가능한 질소 관리체계에 기여할 수 있는 효과적인 기술 중 하나이다. 하지만 막 접촉기는 높은 잠재성에 비해, 운영 과정에서 발생하는 여러 문제점으로 인해 실제 적용에 큰 어려움을 겪고 있다, 첫째로, 막 접촉기는 높은 성능을 유지하기 위해 pH 11이상의 높은 pH 조건의 운전이 필수적이라, 많은 화학약품 투입이 필요하다는 한계가 있다. 둘째로, 막 접촉기에서 회수되는 암모니아의 형태는 용존 황산암모늄 용액으로, 실제 비료로 사용하기 위해서는 고체 형태의 비료로 변환하는 후처리 공정이 강제된다. 본 연구에서는 두 한계에 초점을 맞춰 암모니아 회수 막 접촉기의 지속가능성을 향상시키고자 하였다,

암모니아 종은 유리 암모니아(free ammonia; NH_3)와 암모늄 이온(ammonium ion; NH_4^+)으로 이루어져 있다. 암모니아 회수 막 접촉기는 기상으로 이동 가능한 유리 암모니아의 농도 기울기로 인한 확산의 원리로 운영되는 기술이기에, 공급 용액에서의 암모니아 종 구성이 매우 중요하다. 하지만 지금까지의 연구는 벌크 공급용액에서의 암모니아 종 구성에만 집중하고, 암모니아 물질 전달 저항에 많은 영향을 끼치는 공급용액 경계층에서의 암모니아 종 구성에 대한 연구는 많이 이루어지지 않았다. 우리는 공급용액 경계층 내 암모니아 종 구성을 확인할 수 있는 새로운 시뮬레이션 모델을 개발했다. 해당 모델은 실험 결과를 잘 모사했고, 실험 및 시뮬레이션 결과에서 암모니아 물질 전달이 두 경로로 이루어짐을 확인했다. 유리 암모니아의

이동에 의한 직접 경로와 경계층 내에서 암모늄 이온의 탈양자화로 인해 막으로 이동한 유리 암모니아를 보충해주는 간접 경로가 존재했다. 암모늄 이온에 의한 간접 경로는 경계층 내 pH가 유지되는 완충 조건에서 나타나, 경계층의 두께가 두꺼울수록(i.e., 공급용액 유속이 느릴수록), 암모늄 이온이 지배적으로 존재할수록(i.e., pH가 낮을수록) 암모니아 회수 성능 효과가 증가하는 것으로 나타났다. 그 효과는 가장 느린 유속, 낮은 pH 조건에서 최대로 성능을 3.75배 향상시켰다. 본 연구는 처음으로 암모니아 회수 막 접촉기에서 경계층 내 암모니아 종 구성의 영향을 확인한 연구로, pH를 높이는 것만이 아닌 완충 용량을 고려한 다양한 방향의 접근이 필요함을 확인했다.

두 단계(1 - 암모니아 회수, 2 - 결정화 후처리)로 이루어진 기존 암모니아 회수 공정을 막 접촉기와 비용매결정화법을 연계해 단일 공정으로 줄이는 기술을 개발하였다. 액체-기체 막 접촉기를 이용해 분리막의 젖음 현상을 유발하는 비용매와의 접촉없이 용존 암모니아를 기체로 운반하고, 비용매/황산 혼합용액에 투입해 회수와 동시에 즉시 사용가능한 질소계 비료(i.e., 고체 황산암모늄)를 생산하는 시스템이다. 개발된 시스템은 성공적으로 고순도의 황산암모늄 결정을 생산하는 것을 확인했으며, 결정화 효율은 93.37%로 나타났다. 기존의 직육면체 구조 결정과 함께 에피택시 구조의 결정도 함께 결정화되는 것으로 나타났다. 해당 시스템은 다른 결정화법에서 불순물의 원인이 되는 황산수소 이온을 배제하고 황산 이온만을 반응에 참여시켜 황산암모늄만을 선택적으로 결정화 한다. 또한, 본 시스템에서 사용되는 비용매인 에탄올은 결정화 환경만 조성하고 실제 반응에 참여해 소모되지 않기에 계속해서 재사용 될 수 있고, 재사용 환경에서도 80% 이상의 높은 결정화 효율을 나타내는 것으로 나타났다.

본 연구에서는 암모니아 회수 막 접촉기의 지속가능성을 높이기 위해 해당 기술의 사용성을 떨어뜨리는 높은 pH 조건 및 후처리가 강제되는 한계를 극복하기 위한 연구를 진행했다. 본 연구는 경계층 내 암모니아 종 구성이 암모니아 회수 성능에 끼치는 영향을 파악하고 막

접촉기와 비용매결정화를 결합한 고순도 황산암모늄 결정 즉시 회수 시스템 개발해 해당 한계를 극복할 수 있는 기반 연구를 진행했으며, 본 연구의 결과물을 이용해 지속가능한 질소 관리 체계에 기여할 수 있을 것으로 기대된다.

주요어 : 모델링, 분리막 접촉기, 비용매 결정화, 암모니아 회수, 지속가능 시스템

학 번 : 2021-23426

목 차

초 록 i
목 차 iv
표 목차 vi
그림 목차 vi

1. 서 론 1
1.1. 연구의 배경 1
1.2. 연구의 목적 4
1.3. 연구의 범위 5

2. 경계층에서 암모니아 종 구성이 암모니아 회수 분리막 접촉기 성능에 끼치는 영향 평가 7
2.1. 연구 배경 7
2.2. 실험 재료 및 방법 9
2.2.1. 시뮬레이션 모델 9
2.2.2. 암모니아 회수 실험 10
2.2.3. 암모니아 회수 성능 평가 12
2.2.4. 물질 전달 매개변수 13
2.3. 연구 결과 14
2.3.1. 암모니아 물질 전달 매개변수 14
2.3.2. 암모니아 물질 전달 메커니즘 15
2.3.3. 암모니아 간접 경로의 영향 20

2.3.4. 탄산 완충 시스템 모사 실험 24
2.4. 결론 26
3. 분리막 접촉기와 비용매결정화를 결합한 고순도 황산암모늄 결정 즉시 회수 시스템 개발 27
3.1. 연구 배경 27
3.2. 실험 재료 및 방법 30
3.2.1. 비용매 30
3.2.2. 결정분석 31
3.2.3. 물질 분석 34
3.2.4. 실험 35
3.3. 연구 결과 39
3.3.1. 암모니아 후 투입 비용매결정화 39
3.3.2. 황산암모늄 선택적 결정화 40
3.3.3. 분리막 접촉기 - 비용매결정화 연계 시스템 42
3.3.4. 비용매 재사용성 확인 48
3.4. 결론 50
4. 결론 51
참고 문헌 53
Abstract 57

표 목차

표 1. 공급용액 속도에 따른 경계층 두께 변화.....14
표 2. 연계 시스템 수득 결정 EA 결과.....43
표 3. 연계 시스템 에탄올 재활용 횟수에 따른 에탄올 비율.....49

그림 목차

그림 1. 분리막 접촉기 원리.....2
그림 2. 암모니아 회수 실험 모식도.....11
그림 3. 공급용액 유속과 암모니아 물질 전달 계수의 관계.....14
그림 4. 공급용액 경계층/막의 물질 전달 저항.....15
그림 5. 시뮬레이션/실험 결과 비교.....16
그림 6. PH9 비완충 조건에서 암모니아 이동 경로 및 농도 분포.....18
그림 7. PH9 완충 조건에서 암모니아 이동 경로 및 농도 분포.....19
그림 8. 빠른 유속조건에서 PH 따른 완충 조건 별 암모니아 물질 전달 계수. 21
그림 9. 느린 유속조건에서 PH 따른 완충 조건 별 암모니아 물질 전달 계수. 22
그림 10. 탄산염 완충 시스템에서의 암모니아 회수 속도.....25
그림 11. 비용매결정화의 원리.....28
그림 12. 물과 유기용매 간의 섞임.....30
그림 13. 이전 연구에서 진행한 비용매에 따른 결정화 효율.....31
그림 14. 브래그의 법칙.....32
그림 15. 밀러 지수.....32
그림 16. FT-IR 원리.....33
그림 17. 분리막 접촉기 - 비용매결정화 연계 시스템 모식도.....37
그림 18. 암모니아 후 투입 비용매결정화 결정 분말XRD.....39
그림 19. 암모니아 후 투입 비용매결정화 효율.....40

그림 20. 증발결정화법으로 얻은 결정 분말XRD.....41
그림 21. 비용매결정화법으로 얻은 결정 분말XRD 41
그림 22. 실제 구축한 분리막 접촉기 - 비용매결정화 연계 시스템.....42
그림 23. 연계 시스템을 통해 얻은 결정 사진.....42
그림 24. 연계 시스템 수득 결정 FT-IR 결과.....43
그림 25. 연계 시스템 수득 결정 분말XRD 결과.....44
그림 26. 보고된 에피택시 황산암모늄.....45
그림 27. 시간에 따른 결정 분말XRD 패턴 변화.....46
그림 28. 황산암모늄 결정 SEM 사진.....47
그림 29. 재활용 횟수에 따른 결정화 효율.....48

1. 서 론

1.1. 연구의 배경

암모니아는 식품 생산에 필수재인 비료와 여러 질소계 약물의 원료로 현대 산업사회에서 필수적인 화합물이다(Erisman et. al., 2008; MacFarlane et.al., 2020). 현재 대부분의 암모니아 생산은 많은 에너지가 소모되는 '하버-보쉬(Haber-Bosch) 공정'에 기대고 있어, 지속적인 인구 증가에 따라 늘어나는 수요를 감당하기 위해 전세계 에너지 소비의 1%에 이를 정도로 많은 에너지가 소모되고 있다 (Pattabathula and Richardson, 2016; McEnaney et. al., 2017). 한편으로, 암모니아는 유용자원임과 동시에 생태 독성, 부영양화 유발 등으로 수계로 흘러가지 않도록 처리가 필요한 물질이다 (Randall and Tsui, 2002). 30%의 질소계 비료가 대부분 하수처리장으로 흘러 들어오기에 암모니아 처리를 위한 공정을 도입하고 있다(Verstraete et. al., 2009). 하지만, 대부분의 하수처리장에 도입된 생물학적 질소 처리 공정은 유용자원인 암모니아를 가치 없는 질소 기체로 변환하는 에너지 소모적인 공정이다 (Cruz et. al., 2019). 암모니아 생산과 처리 모두에 에너지가 소모되는 것을 고려하면, 현행 암모니아 관리 체계는 지속적인 관점에서 많은 한계를 지니고 있다.

암모니아 관리의 지속성을 확보하기 위해 스트루바이트 침전법(struvite precipitation), 이온 교환(ion exchange), 공기 탈기법(air stripping) 등의 암모니아 회수 기술이 그 대안으로 떠오르고 있다. 스트루바이트 침전법은 하수 내의 질소와 인을 포함한 비료의 일종인 스트루바이트($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$)를 생산하는 효과적인 방법이지만, 하수내 낮은 질소/인 농도로 적용성이 떨어진다는 단점을 가지고 있다(Siciliano and Rosa, 2014). 이온 교환은 제올라이트(zeolite), 개질 활성탄(modified activated carbon),

폴리머(polymer) 등을 이용해 선택적으로 암모니아를 흡착하는 기술이다 (Cruz et. al., 2018; Lee et. al., 2018). 하지만 암모니아 회수 과정에서 재생공정이 추가로 필요하고, 그 과정에서 암모니아의 순도가 낮아지는 한계를 가지고 있다(Tarpeh et. al., 2017). 공기 탈기법은 암모니아 회수 효율은 뛰어나지만 많은 공간을 차지하는 설비를 필요로 하고, 스케일링 등의 문제가 발생해 사용성이 떨어진다(Santos et. al., 2020).

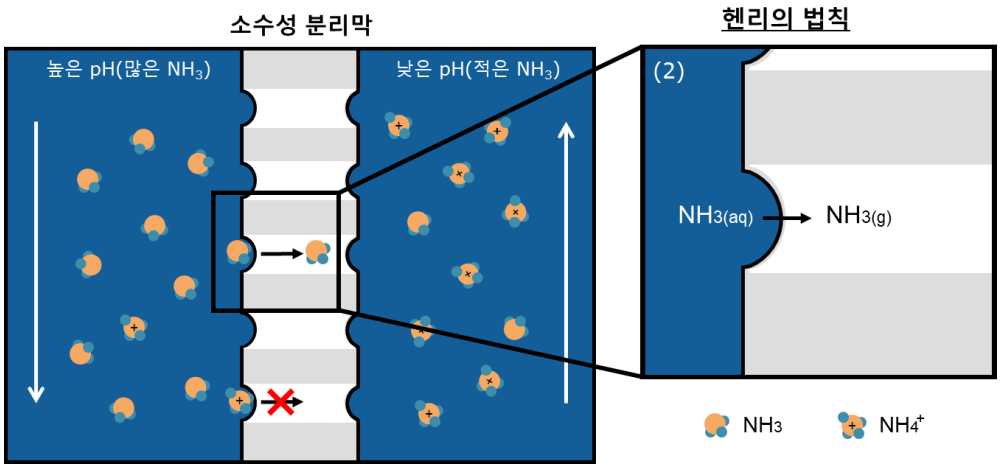


그림 1. 분리막 접촉기 원리

분리막 접촉기(membrane contactor)는 기체 상의 물질만 통과시킬 수 있는 소수성 막(hydrophobic membrane)을 이용해 하수내 용존 암모니아를 선택적으로 분리하여 황산암모늄, 질산암모늄 등의 산성계 비료 형태로 회수하는 기술이다(Hou et. al., 2019) (그림 1). 해당 기술은 높은 에너지 효율, 운전 용이성, 적은 공간 소모의 이점을 가져 하수, 산업폐수, 축산폐수 등 다양한 암모니아 폐수에 적용되고, 지속적인 암모니아 체계에 기여할 수 있는 효율적인 암모니아 기술로 최근 각광받고 있다(Pandey and Chen, 2021).

하지만, 암모니아 회수 분리막 접촉기에는 기술의 사용성을 떨어뜨리는 강제되는 공정이 존재한다는 한계를 가지고 있다. 첫째로,

암모니아의 높은 pK_a(20℃에서 9.25)로 인해 기체상 이동을 위해서는 pH 11 이상의 높은 pH를 유지해주어야 한다. 이로 인해 수산화나트륨(NaOH) 등의 많은 염기 시약을 소모하게 하고, 회수 후 남은 처리수의 높은 pH로 인해 추가 처리를 강제한다. 둘째로, 회수된 용존 암모니아는 액체 상(phase)으로 운반의 어려움, 낮은 농도 등의 이유로 산업상 사용성이 떨어져, 고체 비료 결정으로 변환하는 후처리 공정이 필수적이다. 가장 일반화된 공정은 대만의 반도체 회사인 TSMC에서도 사용하는 증발 결정화(evaporation crystallization)이다. 하지만 해당 공정은 고 에너지 소모, 낮은 순도, 많은 시설 장비 및 추가 공정에 대한 필요성으로 TSMC와 같은 큰 규모의 회사를 제외하고는 실제 적용성이 떨어진다는 한계가 있다. 이에 대한 대안으로 비용매결정화를 이용한 용존 암모늄 용액 결정화 공정을 개발하였지만, 해당 공정 또한 여전히 추가적인 장비 및 공정을 필요로 한다는 한계가 존재한다.

1.2. 연구의 목적

본 연구에서는 암모니아 회수 분리막 접촉기의 사용성을 떨어뜨리는 두가지 한계(1 – 높은 pH 유지, 2 – 비효율적인 후처리 공정)를 해결하기 위한 대책으로 1) 경계층에서 암모니아 종 구성이 암모니아 회수 분리막 접촉기 성능에 끼치는 영향 평가 및 2) 분리막 접촉기와 비용매결정화를 결합한 고순도 황산암모늄 결정 즉시 회수 시스템 개발하는 것이다. 본 연구의 세부적인 목표는 다음과 같다.

(1) 경계층에서 암모니아 종(NH_3, NH_4^+)의 구성 및 상호작용을 확인할 수 있는 시뮬레이션 모델을 개발하고, 실험 결과와 비교 분석해 암모니아 회수 분리막 접촉기 성능에 끼치는 영향을 확인하고자 하였다.

(2) 암모니아 회수 성능에 가장 큰 영향을 끼치는 pH를 달리하며 경계층에서 pH가 유지되는 상황과 유지되지 않는 상황을 모사해 경계층에서의 pH가 암모니아 회수 성능에 미치는 영향을 확인하고, 그에 따라 낮은 pH에서도 충분한 성능을 나타낼 수 있음을 확인하고자 하였다.

(3) 이전 연구에서 개발한 비용매결정화법을 분리막 접촉기와 연계할 수 있는 방안을 고안해 기존의 두 단계 암모니아 회수 공정을 단일 공정을 줄이는 시스템을 개발하고자 하였다.

(4) 분리막 접촉기 – 비용매결정화 연계 시스템의 성능을 평가하고, 비용매 재사용성을 탐구해 기존 시스템 대비 개선점을 평가하고자 하였다.

1.3. 연구의 범위

본 연구에서 암모니아 회수 분리막 접촉기 시스템 개선을 위해 PVDF 소수성 분리막을 이용한 분리막 접촉기 시스템을 이용했으며, 황산 흡수용액을 이용해 암모니아를 회수했다. 본 연구의 범위는 다음과 같다.

(1) 경계층 반영 시뮬레이션 모델 개발

- 유속(1.07, 2.14, 4.28, 6.42, 8.56 $cm \cdot s^{-1}$)에 따른 겉보기 암모니아 물질 전달 계수(apparent ammonia mass transfer coefficient) 변화 실험
- 실험 데이터를 이용해 유속에 따른 경계층 두께를 산정하고, 이를 이용해 암모니아의 확산 및 산-염기 평형을 고려한 1D 모델 개발

(2) 경계층 내에서 암모니아 종 변화의 성능 영향 평가

- 빠른 유속 조건(8.56$cm \cdot s^{-1}$)에서 pH(8, 9, 10, 11)에 따른 겉보기 암모니아 물질 전달 계수 확인 실험을 진행, 시뮬레이션 결과 비교 검증
- 경계층에서의 pH 유지되는 완충(buffered) 조건과 pH 유지되지 않는 비완충(unbuffered) 조건을 구현해 경계층에서의 암모늄 이온의 암모니아 분자로의 변환이 물질 전달 계수에 기여하는 바를 확인
- 탄산 완충 시스템(carbonate buffer system)에서 암모니아 회수 성능 변화를 확인하고, 실제 환경에서 경계층 내 암모니아 종 변화가 영향을 끼칠 가능성 검증

(3) 분리막 접촉기-비용매결정화 연계 기술 개발

- 비용매(i.e., 에탄올) 결정화 기술 영향인자 파악

- 액체/액체 분리막 접촉기(Liquid-gas membrane contactor)를 이용한 비용매에 의한 젖음 방지 연계 시스템 설비 구축

(4) 분리막 접촉기-비용매결정화 연계 기술 사용성 평가

- 수득한 황산암모늄 결정 순도 평가를 위해 분말 X-선 회절 분석 (Powder X-ray Diffraction), FT-IR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy), 원소분석 (EA; Elemental Analysis), SEM(Scanning Electron Microscope) 분석 실시
- 비용매 재사용성 평가 진행

``

2. 경계층에서 암모니아 종 구성이 암모니아 회수 분리막 접촉기 성능에 끼치는 영향 평가

2.1. 연구 배경

암모니아 회수 분리막 접촉기의 암모니아 회수 성능이 pH를 높일수록, 공급 용액의 속도가 높아질수록 향상되는 것으로 알려져 있다 (Qu et.al., 2013). 높은 pH를 유지하면 막을 통해 기상으로 이동할 수 없는 암모늄 이온(NH_4^+)에 비해, 기상으로 이동 가능한 유리 암모니아 (free ammonia; NH_3)의 양이 증가하게 되어 암모니아 회수 성능이 향상된다. 또한, 공급 용액의 속도를 높이면 공급용액 경계층이 얇아져, 암모니아 물질 전달이 용이하게 한다 (Agrahari et.al., 2012; Ashrafizadeh and Khorasani, 2010). 유리 암모니아는 용존 된 상태로 확산을 통해 공급 용액 경계층을 통과하고, 기체 상태 확산을 통해 막의 기공을 통과해 최종적으로 황산용액으로 흡수된다.

지금까지 대부분의 암모니아 회수 분리막 접촉기 연구는 벌크 공급용액(feed bulk solution)에서의 유리 암모니아/암모늄 이온 암모니아 종 구성만 고려하고, 경계층에서의 암모니아 종 구성의 영향을 고려하지 않았다. 문헌 조사를 진행했을 때, 경계층에서의 암모니아 종 구성의 영향에 대해 연구한 연구는 오직 하나 존재했다. 진공 막 증류법 (vacuum membrane distillation)을 통한 암모니아 회수 연구에서 공급 용액 경계층에서의 이산화탄소(CO_2)가 암모니아 회수에 끼치는 영향을 확인한 연구였다(Yang et.al., 2017). 진공을 이용해 암모니아를 회수하면, 용존 된 이산화탄소가 함께 공급용액에서 추출되게 되고, 경계층에서 이산화탄소가 사라지면서 국소적으로 pH가 증가해 경계층에서의 유리 암모니아 비율을 늘리고, 궁극적으로 암모니아 회수 성능이 향상하게 된다. 하지만 해당 연구는 진공 및 낮은 pH 조건(≈6.3)의 지엽적인 상

황만을 모사했다는 한계를 가지고 있다. 경계층에서의 암모니아 종 구성이 암모니아 회수 성능에 충분한 영향을 끼칠 수 있다는 점을 고려하면, 보다 일반적인 상황에서 이를 확인하는 연구가 필요하다.

본 연구의 목적은 경계층에서의 암모니아 종 구성이 암모니아 회수 분리막 접촉기의 성능에 어떠한 영향을 끼치는지 확인하는 것이다. 이를 위해 암모니아가 이동하는 상황에서 경계층에서의 암모니아 종 변화를 반영할 수 있는 1D 시뮬레이션 모델을 만들었다. 그리고 시뮬레이션과 및 실험을 통해 공급 용액의 pH, 유속, 그리고 완충 용량(buffering capacity)에 따른 암모니아 회수 성능을 확인하고, 이에 대한 메커니즘을 밝히고자 했다.

2.2. 실험 재료 및 방법

2.2.1. 시뮬레이션 모델

1D 시뮬레이션 모델은 벌크 공급용액(feed bulk solution), 공급용액 경계층(feed boundary layer), 막(membrane), 회수용액(permeate solution)의 총 4개의 층(layer)로 구성되어 있다. 공급용액 경계층에서의 물질 이동(용존 유리 암모니아) 및 막에서의 물질 이동(기상 암모니아)은 픽의 확산 제2법칙(Fick's second law of diffusion)에 따라 다음 식(1), (2)로 나타난다.

$$\frac{\partial C_i^L}{\partial t} = D_i^L \frac{\partial^2 C_i^L}{\partial x^2} \qquad (0 < x \leq \delta_f,\ i = NH_3, NH_4^+) \qquad (1)$$

$$\frac{\partial C_i^G}{\partial t} = D_i^{eff} \frac{\partial^2 C_i^G}{\partial x^2} \qquad (\delta_f \leq x < \delta_f + \delta_m,\ i = NH_3) \qquad (2)$$

이 때, δ_f는 공급용액 경계층의 두께이고 δ_m은 막의 두께이다. 또한, C_i^L과 C_i^G은 각각 물질 i의 용존, 기상 농도이다. D_i^L은 물질 i의 물에서의 확산 계수, D_i^{eff}은 물질 i의 막에서의 유효 확산 계수이다.

공급용액 경계층과 막 사이의 경계면에서의 평형은 헨리의 법칙(Henry's law)을 통해 다음과 같이 정의된다.

$$C_i^L = H_i C_i^G \qquad (x = \delta_f,\ i = NH_3, NH_4^+) \qquad (3)$$

H_i는 물질 i의 헨리 상수이다. 암모늄 이온이 아닌 유리 암모니아만이 기체상으로 막을 통과할 수 있기에, $H_{NH_4^+}$는 0이고, H_{NH_3}는 0이 아닌 문헌 값을 기준으로 한다. 벌크 공급용액-공급용액 경계층의 경계면과 막-흡수용액의 경계면은 시뮬레이션 모델의 경계(system boundary)로 표현한다.

$$\frac{\partial C_i^L}{\partial t} = -\frac{AD_i^L}{V}\frac{\partial C_i^L}{\partial x} \qquad (x = 0,\ i = NH_3,\ NH_4^+) \tag{4}$$

$$C_i^G = C_i^L = 0 \qquad (x = \delta_f + \delta_m,\ i = NH_3) \tag{5}$$

A는 막의 유효 표면적, V는 공급용액의 부피이다. 암모니아 회수 분리막 접촉기에서 회수 용액의 pH가 낮아(본 연구에서 pH=1) 막을 통과한 암모니아가 즉시 암모늄 이온으로 변환되기에, 암모니아 물질 전달에서 회수 용액의 영향은 무시할 수 있다. 따라서, 식(5)와 같이 막-회수용액 경계면은 항상 0이 유지되는 것으로 가정했다.

공급용액의 벌크 부분과 경계층에서의 암모니아 종 구성을 표현하기 위해 아래 식(6)-(8)과 같은 평형 방정식을 이용했다.

$$C_{H^+}^L + C_{NH_4^+}^L - C_{OH^-}^L = \sum_{i \in AA} C_i^L - \sum_{i \in BC} C_i^L \tag{6}$$

$$\frac{C_{H^+}^L \cdot C_{NH_3}^L}{C_{NH_4^+}^L} = K_{NH_3} \tag{7}$$

$$C_{H^+}^L \cdot C_{OH^-}^L = K_w \tag{8}$$

이 때, AA(acid anion)는 Cl^-와 같은 음이온, BC(base cation)은 Na^+와 같은 양이온을 의미한다. K_{NH_3}은 암모니아의 이온화 상수, K_w는 물의 이온화 상수이다.

2.2.2. 암모니아 회수 실험

전체 실험은 [그림 2]와 같이 액체/액체 분리막 접촉기(LLMC; liquid-liquid membrane contactor)를 이용해 진행되었다. 실험에 이용된 막 모듈(membrane module) 두 아크릴 판 사이에 소수성 막의 일종인 PVDF를 두고 진행되었다. 모든 물질은 PVDF 막(GVHP-14250, Millipore, USA)을 통해 기상으로만 이동할 수 있는 상황을 조성했다.

각 판에 위치한 셀(cell)은 77mm × 26mm × 3mm 사이즈로 제작되어, PVDF 막의 유효 표면적은 20.0 cm^2이다. PVDF 막은 0.22μm의 기공 크기, 75%의 공극률(porosity)를 가지며 두께는 125μm이다. 흡수용액은 황산용액을 이용하고, pH는 1에서 시작하도록 설정하였다. 공급용액과 흡수용액의 부피는 모두 250mL이고, 온도는 항온 수조(circulating tank)를 이용해 20℃를 유지해주었다. 이 때의 암모니아 pKa는 9.40이다(Olofsson, 1975).

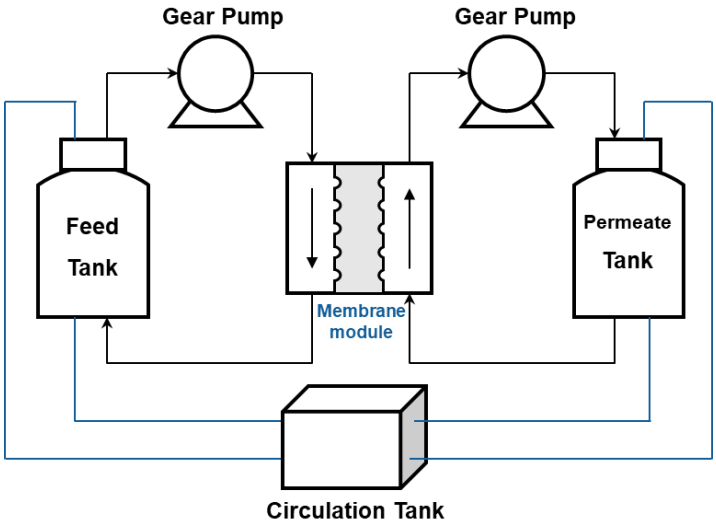


그림 2. 암모니아 회수 실험 모식도

공급용액의 총 암모니아 농도(TAN; total ammoniacal nitrogen)는 염화암모늄(ammonium chloride)을 이용해 100 $mg \cdot L^{-1}$를 조성해주었다. 모델링에 필요한 물질 전달 매개변수를 구하기 위한 실험은 pH 11에서 공급 속도 조건을 (1.07, 2.14, 4.28, 6.42, 8.56 $cm \cdot s^{-1}$)으로 변화시키며 8시간동안 진행되었다. 2시간마다 공급용액에서 1mL를 샘플링 했다.

pH에 따른 영향을 파악하기 위한 실험은 총 6시간 진행했고, 1.5시간마다 1mL씩 샘플링을 진행했다. 이 때, pH 8, 9, 10, 11의 조건에서 진행했고, 수산화 나트륨(NaOH)을 이용해 pH를 조정했다. 경계층

에서의 암모니아 종 변화의 영향을 보기 위해 경계층에서 pH에서 유지가 되는 상황(완충 조건; buffered condition), 유지가 되지 않는 상황(비완충 조건; unbuffered condition)을 구현했다. 비완충 조건의 경우 벌크 공급용액의 pH를 유지해주기 위해 1.5시간의 샘플링마다 pH를 조정해주었고, 완충 조건은 pH 10, 11에서는 탄산수소나트륨($NaHCO_3$), pH 8, 9에서는 트리스아미노메테인($C_4H_{11}NO_3$)을 각각 0.1M로 만들어 조성해주었다. pH 조정 실험에서는 빠른 공급 속도($8.56 cm \cdot s^{-1}$), 느린 공급 속도($1.07 cm \cdot s^{-1}$) 두 조건에서 실험을 수행했다.

또한, 수 환경에 자연적으로 생길 수 있는 버퍼인 탄산의 영향을 보기 위해, 탄산염 완충 시스템(carbonate buffer system)을 조성해 암모니아 회수 영향을 확인하고자 한다. 해당 실험은 총 4시간 진행했고, 1시간마다 1mL씩 샘플링을 진행했다. pH 9 조건에서 암모니아와 탄산의 비를 달리했다. 염화암모늄과 탄산수소나트륨을 이용했으며, 암모니아와 탄산 비는 1:0, 1:0.5, 1:1, 1:2, 1:3의 몰 비율을 달리하며 실험을 진행했다.

용존 암모니아의 농도는 네슬러(Nessler) 법을 기반으로 UV-Spectroscopy를 이용해 측정하였다. 모든 실험은 세 번씩 진행되었다.

2.2.3. 암모니아 회수 성능 평가

총 암모니아 제거 속도는 총 암모니아 농도에 대한 일차식으로 식(9)와 같이 표현된다. 실험과 시뮬레이션에서 시간에 따른 총 암모니아 농도를 측정하고, 아래 관계식을 통해 겉보기 물질 전달 계수(K_a)를 구할 수 있게 된다. K_a를 비교하며 서로 다른 조건에서의 회수 성능을 평가했다.

$$\frac{dC_{TAN}^{L}}{dt} = -\left(K_a \frac{A}{V}\right) C_{TAN}^{L} \tag{9}$$

2.2.4. 물질 전달 매개변수

모델링을 구현하기 위해 식(1), (2)에서 나타난 D_{eff} 와 δ_f은 실험을 통해 구해야 하는 물질 전달 매개변수이다. 두 매개변수를 구하기 위해 pH 11의 다섯 속도 조건에서 실험을 진행했다. pH 11 및 20℃ 조건에서는 대부분의 암모니아가 유리 암모니아(>97.5%)로 존재하기 때문에, 총 암모니아 농도를 유리 암모니아 농도로 가정할 수 있다. 그에 따른 물질 전달계수는 아래 식(10)와 같이 표현될 수 있다(Drioli et.al., 2011).

$$\frac{1}{K_a} = \frac{\delta_f}{D_{NH_3}^{aq}} + \frac{\delta_m}{H_{NH_3} D_{NH_3}^{eff}} \tag{10}$$

그리고 이 식에 대류 확산 모델을 적용하면 식(11)로 표현 할 수 있다(Crittenden et.al., 2012; Welty et.al., 2020).

$$\frac{1}{K_a} = \alpha \frac{1}{u_f^{0.5}} + \frac{\delta_m}{H_{NH_3} D_{NH_3}^{eff}} \tag{11}$$

u_f는 공급 용액 속도이다. 식(11)에서 나타난 α와 상수에 해당하는 값은 K_a^{-1} 와 $u_f^{-0.5}$의 선형 회귀를 통해 구할 수 있다. 식(10), (11)을 통해 유속에 따른 공급용액 경계층 두께(δ_f) 암모니아 기체 유효 확산계수($D_{NH_3}^{eff}$)를 구해 시뮬레이션 모델에 적용할 수 있다.

2.3. 연구 결과

2.3.1. 암모니아 물질 전달 매개변수

물질 전달 매개변수를 측정하기 위한 실험에서 K_a^{-1}와 $u_f^{-0.5}$는 높은 선형 관계(R^2 =0.9504)를 나타냈다(그림 3). 공급용액 유속이 1.07 cm · s^{-1}에서 8.56cm · s^{-1}으로 증가할 때 공급용액 경계층 두께는 261.6 μm에서 92.5 μm으로 감소하는 것을 관찰했다(표 1). 이에 따라, 공급용액 경계층의 물질 전달 저항(resistance))은 79.2%에서 55.2%로 감소하는 것을 확인했다(그림 4). 기술적 편의를 위해 경계층의 두께는 시뮬레이션 모델에 적용시 각각 260 μm와 90 μm로 근사해서 사용했다. 또한, 암모니아 기체 유효 확산계수($D_{NH_3}^{eff}$)는 4.489×10^{-2} cm^2 · s^{-1}로 나타났다.

표 1. 공급용액 속도에 따른 경계층 두께 변화

공급용액 속도 (cm · s^{-1})	1.07	2.14	4.28	6.42	8.56
공급용액 경계층 두께 (μm)	261.6	185.0	130.8	106.8	92.5

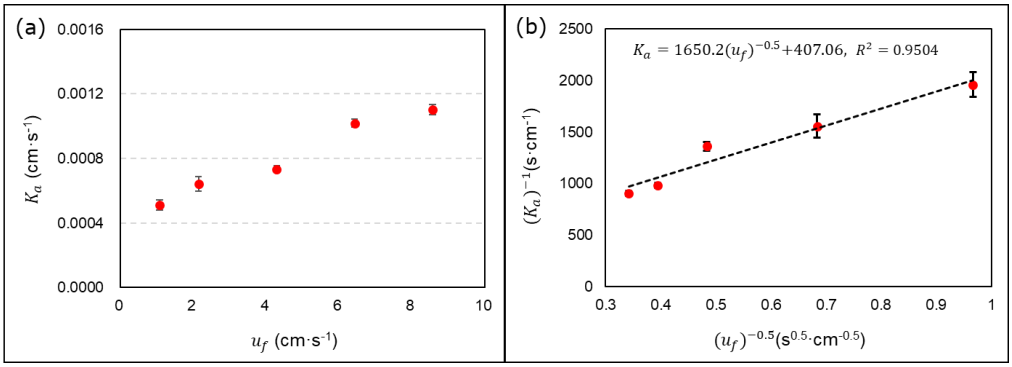


그림 3. 공급용액 유속(u_f)와 암모니아 물질 전달 계수(K_a)의 관계

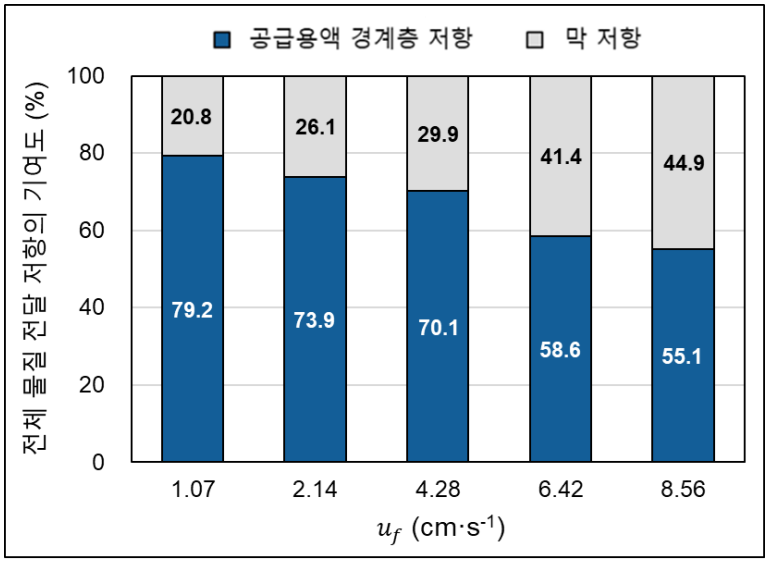


그림 4. 공급용액 경계층/막의 물질 전달 저항

2.3.2. 암모니아 물질 전달 메커니즘

먼저, 시뮬레이션 검증을 위해 같은 조건에서 실험으로 구한 겉보기 물질 전달 계수(K_a)와 시뮬레이션 값을 비교해 보았다. 조건은 비완충조건에서 pH를 8에서 11까지 변화시키고, 1.07cm · s^{-1}, 8.56cm · s^{-1}의 두 공급용액 유속 조건과 같다. 시뮬레이션에서 예상했던 것과 같이 pH가 높을수록, 유속이 빠를수록 겉보기 암모니아 물질 전달 계수(K_a)가 증가하는 것을 확인했다. 또한, 실험 결과와 비교했을 때, 빠른 유속에서는 결정계수(R^2) 0.9832, 느린 유속에서는 결정계수(R^2) 0.9688로 높은 정확도로 실험 결과와 비슷한 겉보기 암모니아 물질 전달 계수(K_a)를 나타내는 것으로 확인됐다(그림 5). 빠른 유속과 느린 유속에서 모두 pH에 따른 유리 암모니아 비율과 암모니아 물질 전달 계수가 높은 상관관계를 보이는 것을 확인했다.

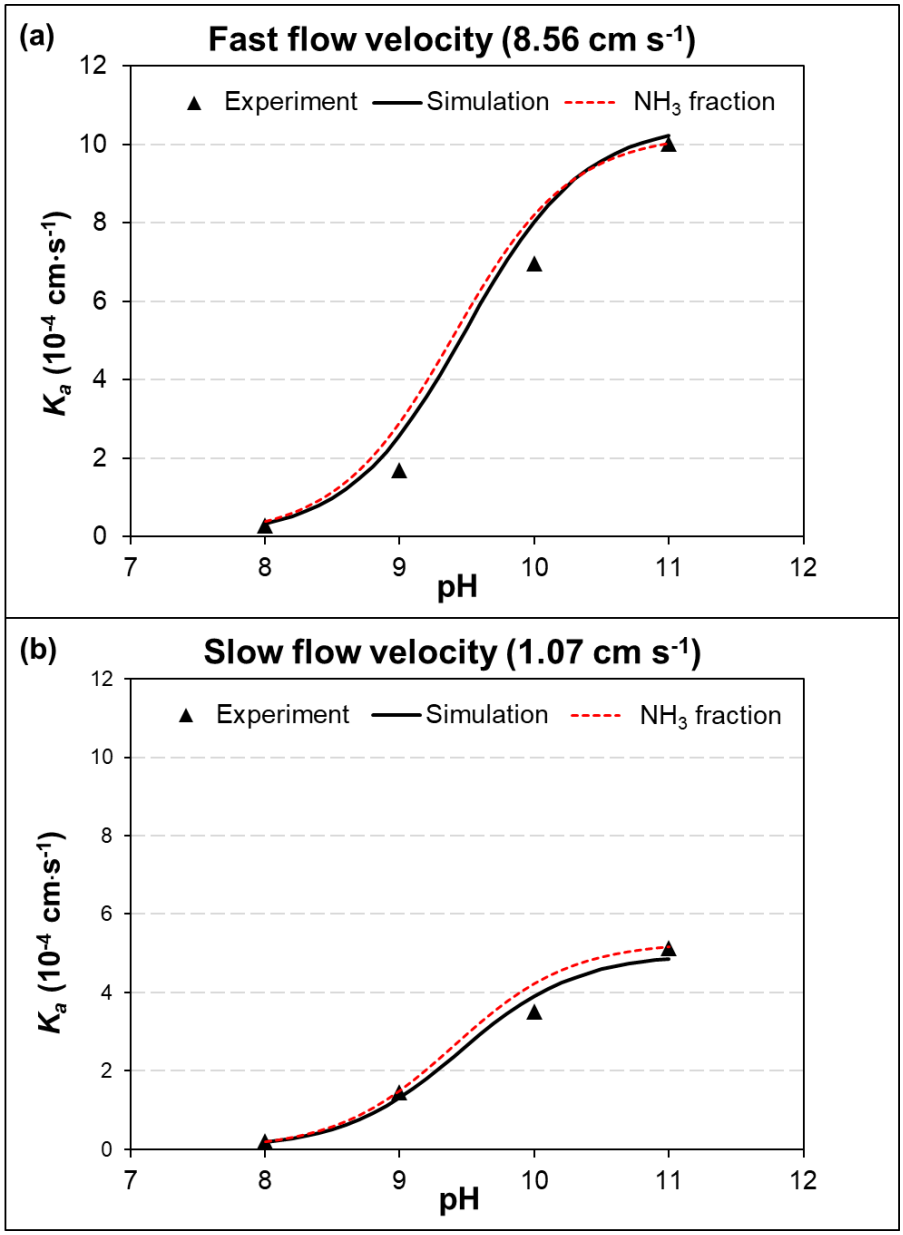


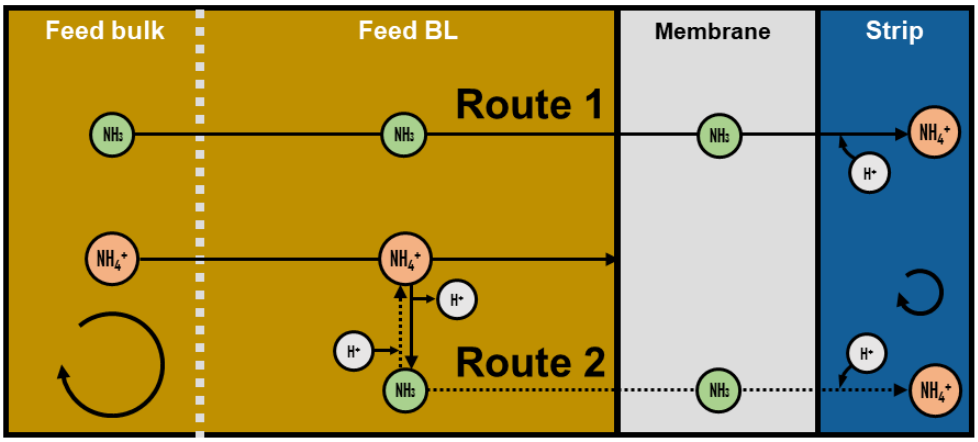
그림 5. 시뮬레이션/실험 결과 비교 검증; (a) 빠른 공급용액 유속 (8.56cm · s^{-1}), (b) 느린 공급용액 유속 (1.07cm · s^{-1}). 이 때, 유리 암모니아 비율 그래프(NH_3 fraction($\boldsymbol{\alpha_{NH_3}}$); 빨간 선)는 해당 pH에서 예상되는 겉보기 물질 전달 계수를 나타낸다. pH 11에서의 물질 전달 계수에 해당 pH의 유리 암모니아 비율을 구해 결정한다. (i.e.,

$$\frac{\alpha_{NH_3}(given\ pH)}{\alpha_{NH_3}(pH\ 11)} \times K_a(pH\ 11)).$$

암모니아 물질 전달의 원리를 고려해, 우리는 암모니아 회수 분리막 접촉기에서 암모니아가 두가지 경로를 통해 이동할 것이라 가정했다. 첫째로, 일반적으로 알려진 유리 암모니아가 농도 기울기(concentration gradient)에 의해 분리막을 통과하는 직접 경로(direct pathway)이다 (경로 1; Route 1). 유리 암모니아의 직접 이동만이 소수성 분리막을 통과할 수 있기에 유일한 경로로 알려져 왔다. 우리가 추가로 가정한 것은, 유리 암모니아가 경계층-막 경계면에서 기체 상태로 변화하게 되면 사라진 유리 암모니아를 암모늄 이온이 보충해주게 되고, 유리 암모니아 직접 이동에 기여하는 간접 경로(indirect pathway)가 있을 수 있다는 것이다(경로 2; Route 2).

하지만 [그림 5]의 결과를 보면 겉보기 물질 전달 계수는 유리 암모니아 비율과 높은 상관관계를 나타내고, 이는 암모늄 이온이 유리 암모니아를 보충한다고 생각한 '경로 2'가 관찰되지 않았다는 것을 나타낸다. 이를 보다 미시적인 상황에서 확인하기 위해 같은 조건에서 시뮬레이션 결과를 자세히 확인해보았다. [그림 6]의 시뮬레이션 결과(simulated results)에 회수 과정에서의 위치에 따른 유리 암모니아, 암모늄 이온의 농도 및 pH가 나타나 있다. 암모늄 이온의 탈양자화(deprotonation)로 유리 암모니아가 보충되지만, 동시에 탈양자화 된 수소 이온이 경계층에서 pH를 감소시키는 것이 확인되었다. 즉, 암모니아 회수 공정에서는 암모니아 종이 전체 pH를 결정하는 중요 종이기에, 유리 암모니아와 암모늄 이온 간의 종 변화 과정에서 국소적인 pH 분극화 (polarization)가 관찰되었다. 따라서, 본 실험 조건에서는 당연하게도 우리가 예상했던 '경로 2'에 의한 유리 암모니아 이동 향상 효과는 관찰되지 않고, 유리 암모니아의 직접 이동인 '경로 1'만 관찰될 수밖에 없었다. '경로 2'를 확인하기 위해서는 기존의 일반적인 실험 조건이 아닌, 암모늄 이온이 보충될 수 있는 환경을 조성해주어야 한다.

< Conceptual diagram >



< Simulated results >

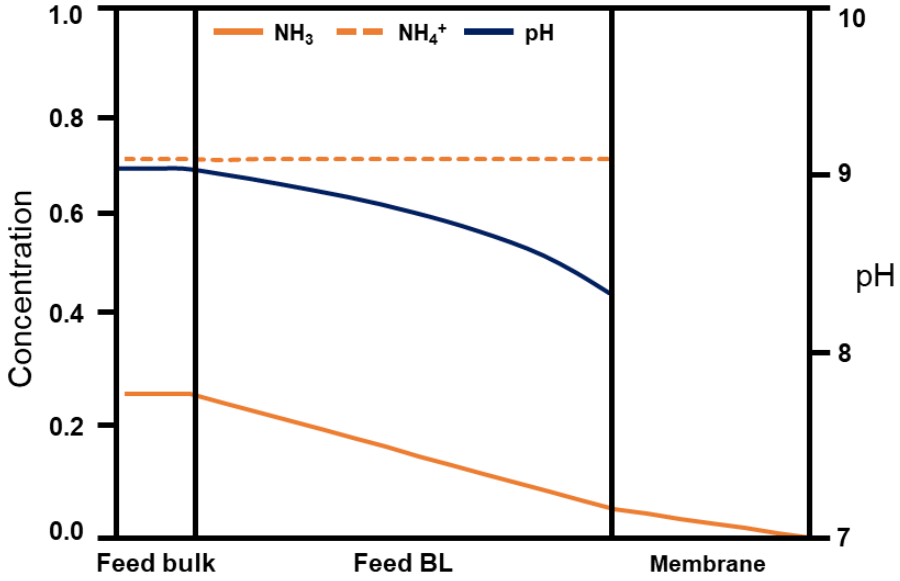
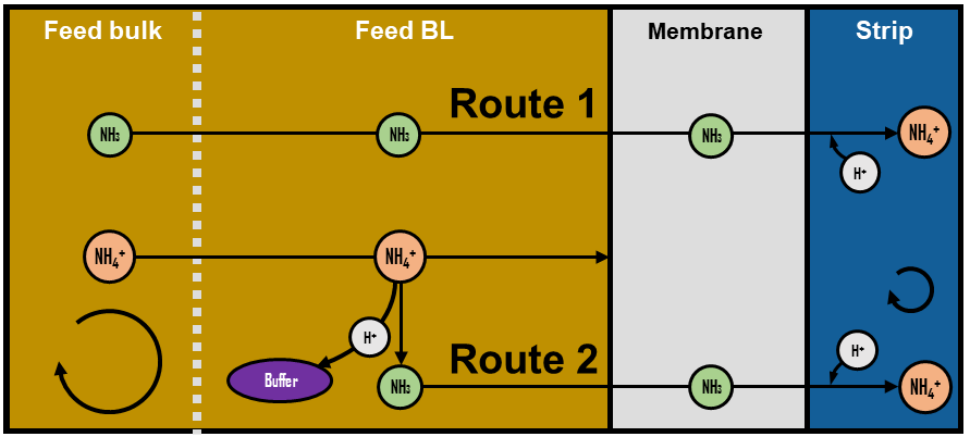


그림 6. pH 9의 비완충 조건에서 암모니아 이동 경로 및 농도 분포; '경로 1(Route 1)'은 유리 암모니아의 이동에 의한 직접 경로, '경로 2(Route 2)'는 암모늄 이온의 보충효과로 인한 유리 암모니아 이동에 기여하는 간접 경로이다.

< Conceptual diagram >



< Simulated results >

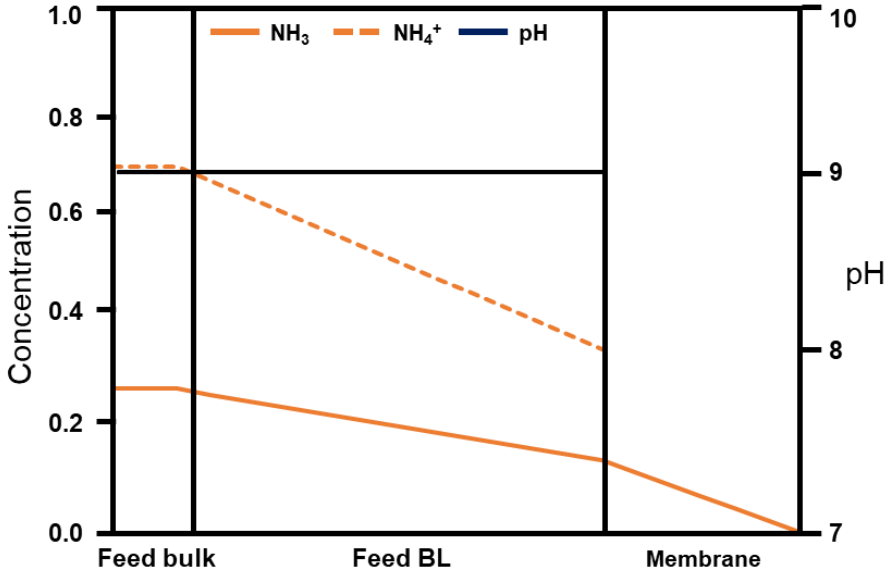


그림 7. pH 9의 완충 조건에서 암모니아 이동 경로 및 농도 분포; ‘경로 1(Route 1)’은 유리 암모니아의 이동에 의한 직접 경로, ‘경로 2(Route 2)’는 암모늄 이온의 보충효과로 인한 유리 암모니아 이동에 기여하는 간접 경로이다.

2.3.3. 암모니아 간접 경로의 영향

경계층에서의 암모늄 이온의 탈양자화에 의한 국소적인 pH 변화로 간접 경로 '경로 2'가 관찰되지 않았다. 반대로 같이 암모늄 이온의 탈양자화에 의한 pH 변화를 방지할 수 있는 환경을 조성해준다면, '경로 2'를 활성화할 수 있을 것이다. [그림 7]과 같이 경계층에 pH변화를 방지하는 버퍼가 존재한다면, 암모늄 이온 변환 과정에서 발생하는 수소 이온을 버퍼가 흡수하고, 암모늄 이온은 경계층에서 지속적으로 유리 암모니아를 보충해줄 수 있을 것이다. 그렇게 되면 [그림 7]의 시뮬레이션 결과와 같이, 유리 암모니아와 암모늄 이온이 마치 함께 확산하는 것과 같은 현상이 관찰되고, 궁극적으로 암모니아 물질 전달 속도가 빨라질 것이다. 이를 확인하기 위해 완충 조건과 비완충 조건에서 실험을 진행하고, 해당 데이터를 시뮬레이션 결과와 비교했다.

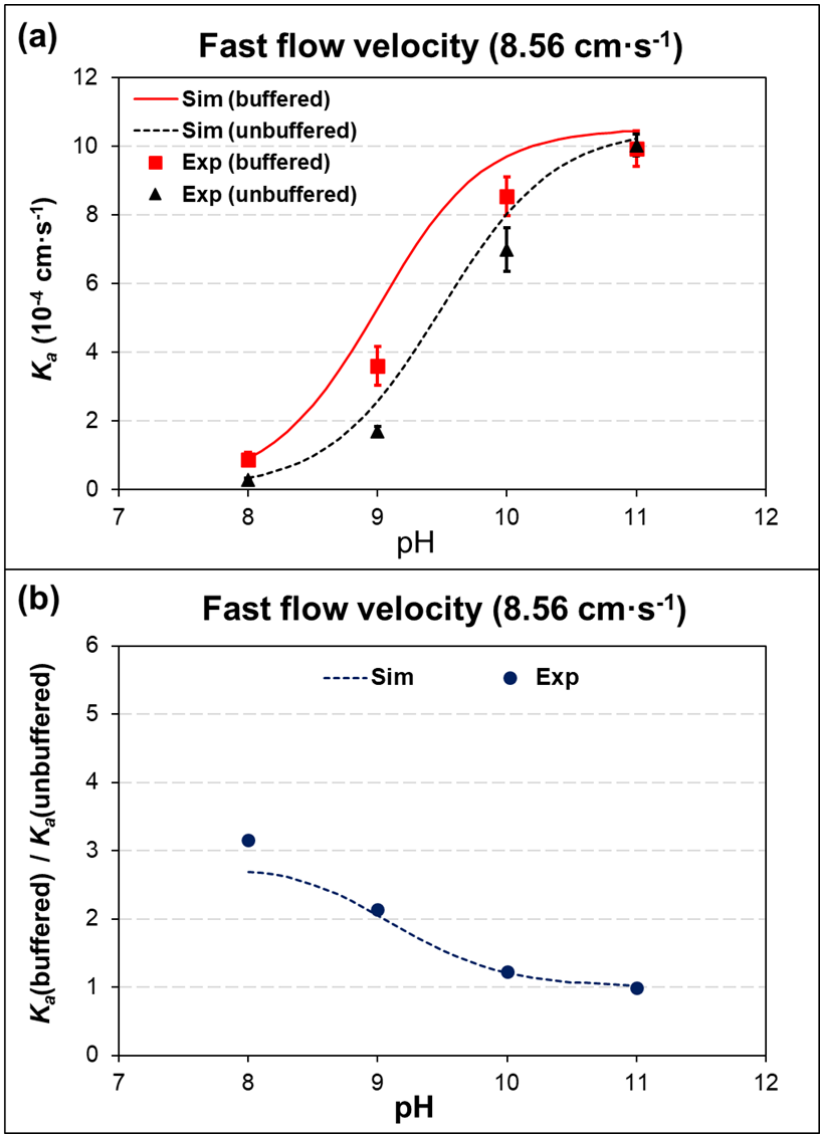


그림 8. 빠른 유속조건에서 pH 따른 완충 조건 별 암모니아 물질 전달 계수; (a)는 실험 결과(점)와 시뮬레이션 결과(선)을 비교한 결과, (b)는 완충(buffered) 조건에서의 암모니아 물질 전달 계수와 비완충(unbuffered) 조건에서의 암모니아 물질 전달 계수의 비를 나타낸 것이다 [i.e., $\boldsymbol{K_a}$(buffered)/$\boldsymbol{K_a}$(unbuffered)].

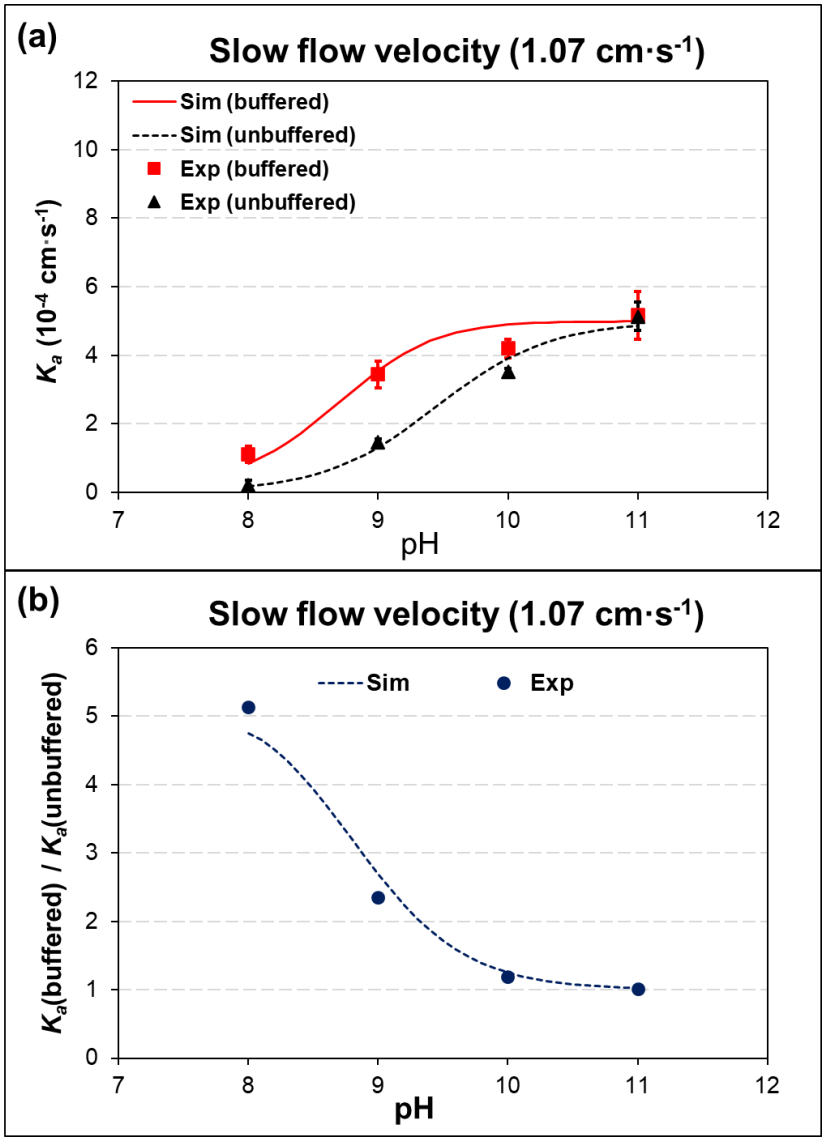


그림 9. 느린 유속조건에서 pH 따른 완충 조건 별 암모니아 물질 전달 계수; (a)는 실험 결과(점)와 시뮬레이션 결과(선)을 비교한 결과, (b)는 완충(buffered) 조건에서의 암모니아 물질 전달 계수와 비완충(unbuffered) 조건에서의 암모니아 물질 전달 계수의 비를 나타낸 것이다 [i.e., $\boldsymbol{K_a}$(buffered)/$\boldsymbol{K_a}$(unbuffered)].

시뮬레이션과 실험 결과 모두 비완충 조건보다 완충 조건에서 높은 암모니아 물질 전달 계수를 나타냈다[그림 8-9]. 비완충 조건에 비해 완충 조건에서 얼마나 암모니아 회수 성능이 향상되었는지 확인하기 위해, 각 조건에서 물질 전달 계수 비를 측정해 [그림 8b]와 [그림 9b]에 표현하였다.

먼저, 시뮬레이션 결과는 실험 결과와 유속에 관계없이 높은 상관관계(빠른 유속에서 $R^2 =$ 0.9241, 느린 유속에서 $R^2 =$ 0.9757)을 나타내 실험 결과를 잘 모사한 것으로 나타났다. 빠른 유속 조건에서 pH가 11, 10, 9, 8로 낮아질 때, 완충 조건 별 물질 전달 계수 비는 1.02, 1.21, 2.05, 2.69배로 증가하는 것으로 나타났다[그림 8a]. 낮은 유속 조건에서는 증가율이 더 크게 나타났으며, pH가 11에서 8로 줄 때, 물질 전달계수 비는 1.03, 1.25, 2.65, 4.75로 증가하는 것으로 나타났다[그림 9a].

완충 조건에서 비완충 조건보다 물질 전달 계수가 크게 나타난 것은 '경로 2'가 완충조건에서 물질 전달에 많은 기여를 한다는 것을 의미한다. '경로 1'만 존재한다면, 완충 조건과 비완충 조건에서 물질 전달 계수가 다르지 않고, pH 11대비 실험 pH에서의 유리 암모니아 비율에 비례한 계수 값을 가져야 한다. 즉, 완충 조건에서 증가한 물질 전달 계수의 값은 '경로 2'의 기여로 생각해야 한다. 또한, 이 효과가 유속이 느릴수록, pH가 낮을수록 심화되는 것도 관찰되었다. 이는 '경로 2'에 의한 효과가 암모늄 이온 농도가 높을 때, 그리고 경계층의 두께가 두꺼울 때 강해지는 것을 의미한다. '경로 2'가 경계층에서 암모늄 이온의 탈양자화에 의해 유리 암모니아 전달 속도를 향상시키는 경로라는 점을 고려하면, 낮은 pH 조건 및 느린 유속 조건에서 암모니아 회수 속도 향상되는 것이 충분히 설명된다. 가장 낮은 pH 조건(pH=8) 및 느린 유속 조건(1.07 $cm \cdot s^{-1}$)의 완충조건에서 비완충조건 대비 최대 4.75배 높은 물질 전달 계수를 갖는 것으로 나타났다. 즉, 해당 조건에서 '경로 2'가 '경로 1'대비 암모니아 전달에 최대 3.75배 더 기여하는 것으로 나타났다. 이는 '경로 2'도 특정한 조건에서 암모니아 이동에 기여할 수 있는

무시할 수 없는 주요 경로임을 의미한다.

2.3.4. 탄산 완충 시스템 모사 실험

대부분의 자연 수 환경에는 25℃에서 pKa = 10.3을 가지는 탄산염 완충 시스템(carbonate buffer system)이 형성되어 있다(El-Bourawi et.al., 2007; Masten and Davis, 2020). 암모니아 회수 분리막 접촉기는 pH 8-11 정도의 조건에서 운영되기에 탄산염 완충 시스템에 충분히 영향받을 수 있고, 이는 본 연구에서 실험한 완충 조건과 유사한 상황이 실제 수 환경에서 나타날 수 있음을 나타낸다. 실제로, 실제 수 환경에서는 총 무기 탄소(TIC; Total Organic Carbon)과 총 암모니아(TAN)의 비가 유입수(influent) 조건에 따라 수십배에서 수백배까지 차이나는 것으로 나타났다(Charnier et.al., 2016). 본 연구의 결론에 따르면, TIC/TAN 비가 크면 탄산염 완충 조건으로 낮은 pH에서도 충분한 성능의 암모니아 회수 분리막 접촉기 운전이 가능할 수 있다. 이를 간단한 자연 수 환경 모사 실험을 통해 확인했다.

pH 9의 조건에서 암모니아와 탄산의 몰 비를 1:0, 1:0.5, 1:1, 1:2, 1:3으로 달리하며 실험을 진행했다. 몰 비가 1:0에서 1:3로 변화하면서, 암모니아 물질 전달 계수는 1.945×10^{-4}, 2.412×10^{-4}, 2.764×10^{-4}, 3.321×10^{-4}, 3.202×10^{-4} $cm \cdot s^{-1}$로 증가했다[그림 10]. 즉, 0.1M의 높은 완충용액 농도가 아닌, 자연 수 환경의 환경에서도 충분히 탄산 완충 용액으로 인한 '경로 2'의 암모늄 이온 탈양자화에 의한 암모니아 회수 성능 향상이 나타날 수 있음을 확인했다.

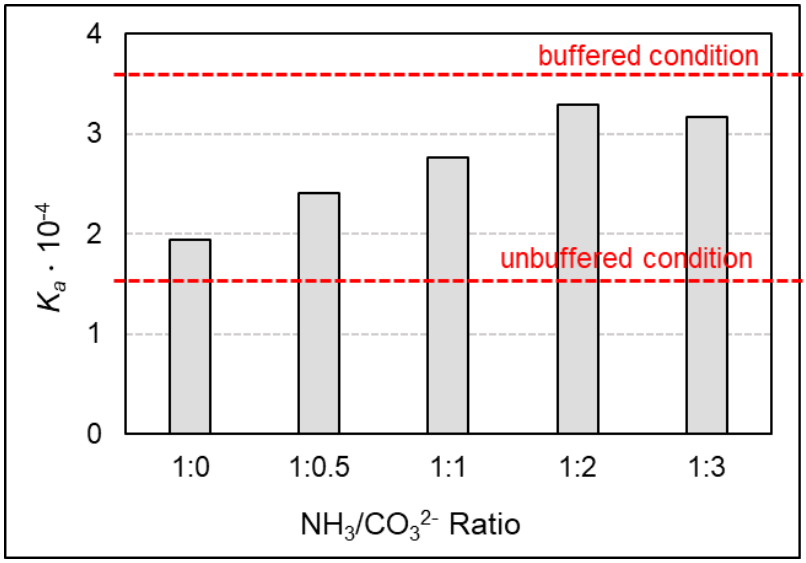


그림 10. 탄산염 완충 시스템에서의 암모니아 회수 속도

2.4. 결론

본 연구는 암모니아 회수 분리막 접촉기에서 두 주요 경로로 암모니아 물질 전달이 일어나는 것을 확인했다; 1) 유리 암모니아의 직접 이동 경로와 2) 암모늄 이온 탈양자화에 의한 간접 경로. 우리가 밝혀낸 두 번째 간접 경로는 실험과 시뮬레이션 모델에서 모두 pH가 낮을수록, 유속이 느릴수록 심화되는 것으로 나타났다. 이는 해당 경로가 경계층에서의 암모늄 이온의 영향 때문에 일어난다는 기존 가정을 뒷받침하는 것이다. 실험 및 시뮬레이션 결과에서 두 경로 모두 주요하게 암모니아 물질 이동에 기여함을 확인했다. 본 연구에서 밝혀낸 물질 이동 메커니즘은 암모니아 회수 분리막 접촉기에서 관찰되는 현상을 확인함과 동시에, 경계층에서의 암모니아 종 구성이 분리막 접촉기에 큰 영향을 끼치는 것도 확인했다. 향후 연구는 다양한 수 환경을 고려한 실험을 통해 본 메커니즘을 정확하게 규명하는 연구가 이루어져야 할 것이다.

3. 분리막 접촉기와 비용매결정화를 결합한 고순도 황산암모늄 결정 즉시 회수 시스템 개발

3.1. 연구 배경

본 연구 포함, 대부분의 암모니아 회수 공정은 황산을 흡수용액으로 사용해 황산암모늄 형태로 암모니아를 회수한다. 황산암모늄은 유안(硫安)이라고도 불리는 비료로, 흡수가 빠르고 황을 함께 공급할 수 있어, 가치 높은 비료로 인정받고 있다. 하지만 일반적인 암모니아 회수 공정은 용존 황산암모늄 용액의 액체 비료 형태로 회수해, 운반이 어렵고 낮은 농도로 인해 적용성이 떨어진다는 결점을 가지고 있다. 따라서, 실제 산업 등지에서는 고부가가치의 산물인 고체 형태의 황산암모늄으로 변환하는 시도가 있었다.

대표적으로 대만의 반도체 회사인 TSMC는 반도체 세척용으로 사용된 암모니아를 회수해 고체 형태의 비료로 판매, 연간 480만달러의 경제적 이익을 창출하고 있다. 그런데 대부분의 고체 비료 변환에 사용되는 증발 결정화는 고 에너지 소모, 낮은 순도, 많은 시설 장비 및 추가적인 공정의 필요성 인해 TSMC와 같은 큰 규모의 회사를 제외하고는 실제 적용성이 떨어진다는 한계가 있다. 또한, 적용되고 있는 암모니아 회수-증발 결정화 방법은 많은 에너지를 소모하지만, 최종 산물의 순도를 높은 수준으로 유지하기 힘들다는 큰 한계를 가지고 있다. 이 때문에, 본 연구에서는 암모니아 회수 공정의 경제적 부가가치를 높일 수 있는 하수내 암모니아를 바로 적용 가능한 고순도의 황산암모늄 비료, 즉 고체 비료 형태로 직접 회수할 수 있는 기술이 필요하다.

이 때문에, 본 연구실에서 이전 연구로 증발 결정화를 대체할 수 있는 기술로 비용매결정화 방법을 개발했다. 물과 섞이는 비용매(본 연구에서는 메탄올/에탄올)를 황산암모늄 용액에 추가해 용존 황산암모늄을 결정화 하는 방법으로, 황산암모늄을 수화 시키고 있던 물이 더 친화

도가 높은 비용매를 만나 더 이상 다른 분자를 수화하지 못하게 해 이온들이 결정화 되는 현상이다. 기존 증발결정화 방법에 비해 5분 이내의 빠른 속도로 결정화를 달성할 수 있으며, 많은 열과 에너지를 소모하던 기존 방법 대비 에너지 친화적인 방법이라는 장점을 가지고 있다. 하지만 비용매결정화는 회수된 황산암모늄 용액에 대한 비용매 처리를 필요하게 해, 추가적인 후처리 공정을 강제한다는 한계가 있다. 비용매 사용량이 많기에 많은 비용이 소모되고, 해당 비용매를 재사용하기 위해서는 분별 증류를 통해 비용매를 추가적으로 분리하는 공정이 필요해 실제 적용성이 떨어질 수 있다.

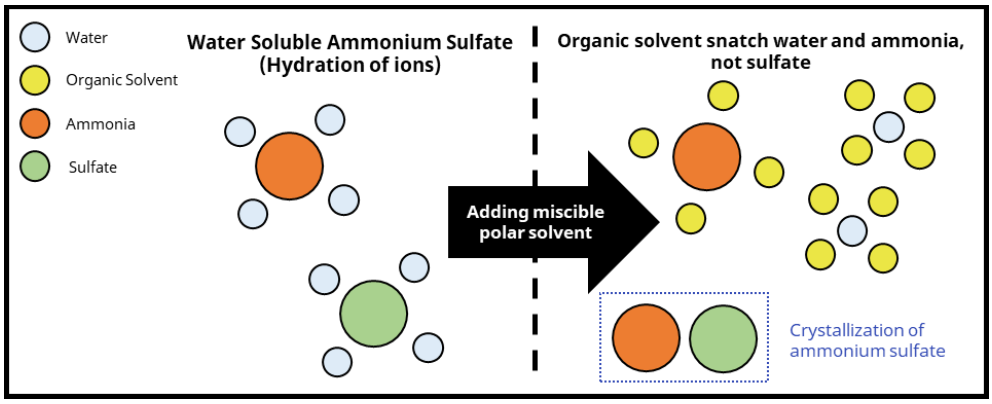


그림 11. 비용매결정화의 원리

이를 극복하기 위해 분리막 접촉기와 비용매결정화를 연계해 기존 두 단계 공정(1-암모니아 회수, 2-결정화)을 즉시 황산암모늄 결정을 수득할 수 있는 단일 공정을 개발하고자 한다. 황산암모늄 용액에 비용매가 추가되던 기존의 비용매결정화 시스템과는 달리, 암모니아 회수와 동시에 결정화가 이루어지기 위해서는 비용매와 황산 혼합 용액에 암모니아 유입되는 상황을 고려해야한다. 이를 실험을 통해 확인하고자 한다. 또한, 비용매결정화에 이용되는 알코올성 비용매를 기존에 사용되던 액체/액체 분리막 접촉기(LLMC; liquid-liquid membrane contactor) 적용하게 되면, 낮은 표면에너지로 인해 분리막 접촉기에 이용되는 소수성 분리막에 젖음 현상(wetting)을 일으켜 암모니아 회수를 불가능하게

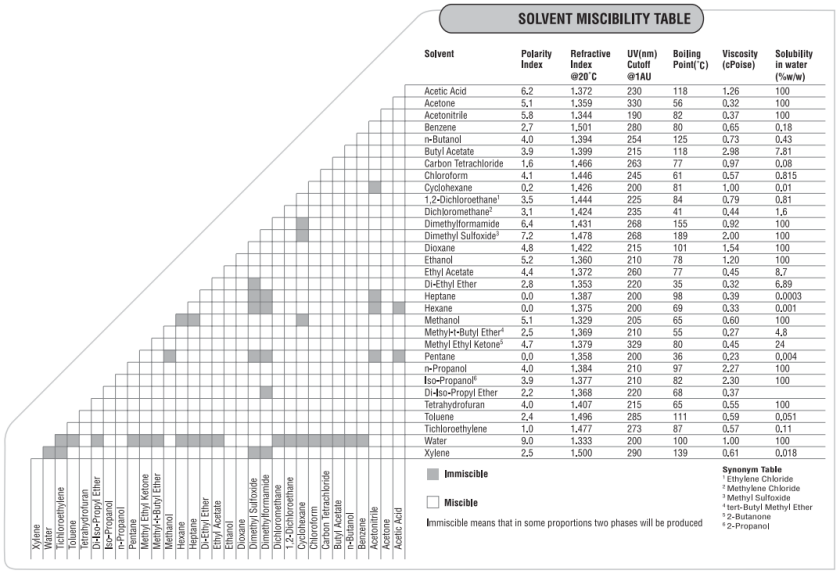
한다. 따라서, 막탈기공법(SGMD; sweep gas membrane distillation) 방법을 결합한 액체/기체 분리막 접촉기(LGMC; liquid-gas membrane contactor)를 이용해 비용매 직접 접촉 없이 용존 암모니아를 기체로 운반하고, 비용/황산 혼합용액에 투입되어 즉시 결정화되게 하는 환경을 조성하고자 했다.

본 연구에서는 분리막 접촉기와 비용매결정화를 연계한 황산암모늄 결정 즉시 회수 시스템을 개발하고 영향인자를 파악해 시스템을 최적화하고자 한다. 수득한 결정을 분말 X-선 회절 분석, FT-IR, EA, SEM 등의 기기 분석을 통해 순도를 분석하고, 비료로써 사용성을 확인했다. 마지막으로 해당 시스템에서 비용매의 재사용성을 검토하고, 이를 토대로 기존 시스템과 비교 분석을 통해 해당 시스템의 이점을 검증하고자 한다.

3.2. 실험 재료 및 방법

3.2.1. 비용매

물과 잘 섞이는 유기 용매(water-miscible organic solvent)에는 많은 종류가 있다. [그림 12]를 참고하면, 물과 잘 섞이는 유기 용매에는 아세트 산(acetic acid), 아세톤(acetone), 아세토나이트릴(acetonitrile), 다이메틸포름아마이드(dimethylformamide), 다이메틸설폭사이트(Dimethyl sulfoxide), 다이옥산(Dioxane), 에탄올(ethanol), 메탄올(methanol), 1-프로판올(n-propanol), 아이소프로필 알코올(iso-propanol), 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran) 등이 있다. 이 중, 황산염(sulfate; SO_4^{2-}) 혹은 암모늄 이온(ammonium ion; NH_4^+)이 녹지 않는 유기 용매를 찾아야 황산암모늄을 결정화하는 비용매를 찾을 수 있다.



Solvent	Polarity Index	Refractive Index @20°C	UV(nm) Cutoff @1AU	Boiling Point(°C)	Viscosity (cPoise)	Solubility in water (%w/w)
Acetic Acid	6.2	1.372	230	118	1.26	100
Acetone	5.1	1.359	330	56	0.32	100
Acetonitrile	5.8	1.344	190	82	0.37	100
Benzene	2.7	1.501	280	80	0.65	0.18
n-Butanol	4.0	1.394	254	125	0.73	0.43
Butyl Acetate	3.9	1.399	215	118	2.98	7.81
Carbon Tetrachloride	1.6	1.466	263	77	0.97	0.08
Chloroform	4.1	1.446	245	61	0.57	0.815
Cyclohexane	0.2	1.426	200	81	1.00	0.01
1,2-Dichloroethane[1]	3.5	1.444	225	84	0.79	0.81
Dichloromethane[2]	3.1	1.424	235	41	0.44	1.6
Dimethylformamide	6.4	1.431	268	155	0.92	100
Dimethyl Sulfoxide[3]	7.2	1.478	268	189	2.00	100
Dioxane	4.8	1.422	215	101	1.54	100
Ethanol	5.2	1.360	210	78	1.20	100
Ethyl Acetate	4.4	1.372	260	77	0.45	8.7
Di-Ethyl Ether	2.8	1.353	220	35	0.32	6.89
Heptane	0.0	1.387	200	98	0.39	0.0003
Hexane	0.0	1.375	200	69	0.33	0.001
Methanol	5.1	1.329	205	65	0.60	100
Methyl-t-Butyl Ether[4]	2.5	1.369	210	55	0.27	4.8
Methyl Ethyl Ketone[5]	4.7	1.379	329	80	0.45	24
Pentane	0.0	1.358	200	36	0.23	0.004
n-Propanol	4.0	1.384	210	97	2.27	100
Iso-Propanol[6]	3.9	1.377	210	82	2.30	100
Di-Iso-Propyl Ether	2.2	1.368	220	68	0.37	
Tetrahydrofuran	4.0	1.407	215	65	0.55	100
Toluene	2.4	1.496	285	111	0.59	0.051
Tichloroethylene	1.0	1.477	273	87	0.57	0.11
Water	9.0	1.333	200	100	1.00	100
Xylene	2.5	1.500	290	139	0.61	0.018

그림 12. 물과 유기용매 간의 섞임 (Phenomenex)

이전 연구에서 활용했던 유기용매는 메탄올과 에탄올로 두 용매 모두 성공적으로 비용매의 역할을 하며, 황산암모늄 결정을 만들어 냈다.

이 중, 더 나은 효율을 나타낸 비용매는 에탄올이었다[그림 13]. 따라서, 본 연구에서도 에탄올을 이용한 비용매결정화를 활용하도록 한다.

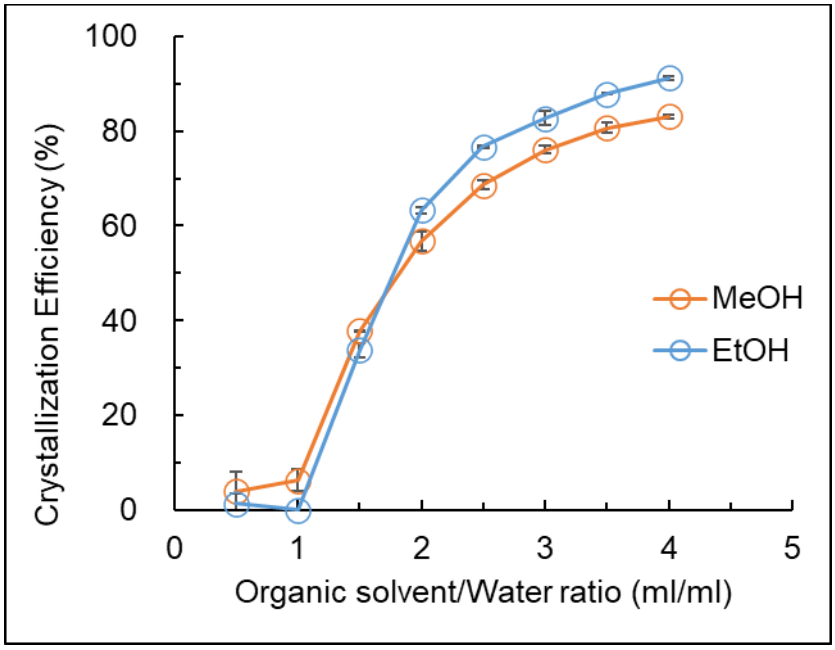


그림 13. 이전 연구에서 진행한 비용매에 따른 결정화 효율

3.2.2. 결정분석

(1) X-선 회절 분석 (XRD; X-ray Diffraction)

X-선 회절 분석은 결정형 구조를 가진 물질의 결정면에 위치한 원자가 X선을 반사하는 원리를 이용하는 것으로, 특정 물질의 결정 구조를 파악하기 위한 기기이다. [그림 14]에서 보이는 것과 같이 θ로 입사한 파장 λ를 가지는 X선이 회절(diffraction) 되는 패턴을 보고 브래그의 법칙(Bragg's Law; 식(12))을 이용해 결정면 사이의 거리를 파악하는 것이다. [그림 15]에 나온 것과 같이, 한 구조에서도 여러 결정면을 가질 수 있으며 각 결정면들의 (100), (110)과 같은 표기법을 결정격자

의 면과 방향을 나타내기 위한 밀러 지수(Miller indices)라고 한다. 각 결정면이 발견되는 각도(θ)와 반사되는 빛의 세기(intensity)가 물질마다 다르기 때문에, XRD 패턴은 결정형 물질을 구분할 수 있는 지문(fingerprint)과 같은 역할을 한다.

$$2d' \, sin\theta = n\lambda \tag{12}$$

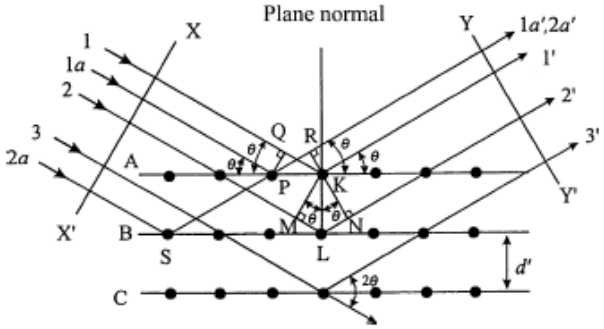


그림 14. 브래그의 법칙

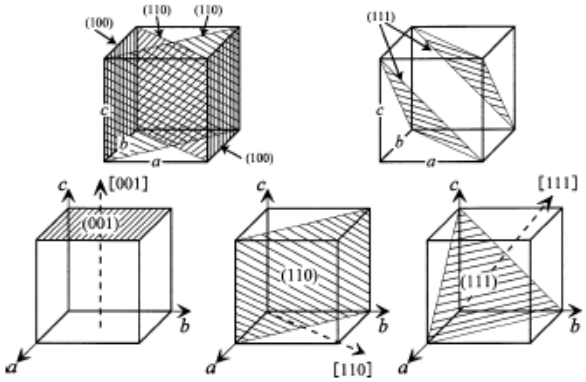


그림 15. 밀러 지수

X-선 회절 분석에는 파우더 형태의 많은 결정을 모아 한 번에 측정하는 분말 X-선 회절 분석(Powder XRD)이 있고, 하나의 결정을 고정시킨 후 측정하는 단결정 X-선 회절 분석(Single Crystal XRD)이 있다. 본 연구에서는 필요에 따라 분말 XRD를 사용한다. 분말 XRD 분석은 서울대학교 기초과학공동기기원의 SmartLab(Rigaku, Japan) 분말

X-선 회절 분석기를 이용했다.

(2) 푸리에 변환 적외선 분광기(FT-IR; Fourier Transform Infrared Spectrometer)

푸리에 변환 적외선 분광기(이하 FT-IR)는 적외선 이상의 에너지를 가지는 전자기파가 분자의 전자 상태를 변화시키는 성질을 이용해 분자의 구조를 알아내기 위한 방법이다. 적외선은 분자 결합의 회전/진동 운동을 일으킬 수 있으며, 분자 결합들은 그들의 고유의 주파수에 해당하는 적외선을 흡수한다. [그림 16]와 같이 적외선의 파장을 달리하며 계속해서 쏘아주고, 샘플을 통과한 후 빛이 얼마나 투과되었는지 측정해 특정 주파수에 해당하는 분자 결합이 존재하는지 확인하는 방법이다. FT-IR은 미지의 분자 구조를 파악하는데 뛰어난 방법이기에 이를 이용해 얻은 결정을 분석하고 한다. FT-IR 분석에는 서울대학교 기초과학공동기기원의 TENSOR27(Bruker, Germany)를 이용했다.

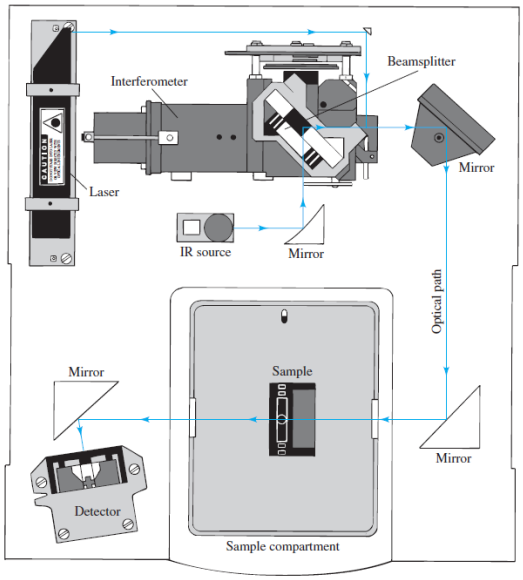


그림 16. FT-IR 원리

(3) 원소분석(EA; Elemental Analysis)

원소분석은 미지 시료에서 어떤 원소가 어떤 비율로 있는지 평가하기 위한 방법으로, 황을 포함한 CHNS 분석에서는 연소 분석을 통해 CHNS의 질량비를 파악할 수 있다. 수득 될 것으로 예상되는 결정은 황산암모늄($(NH_4)_2SO_4$)으로 C/H/N/S/O로 이루어진 물질이다. CHNS 분석에 더해 oxy 분석까지 진행하고, C/H/N/S/O의 질량비를 분석해 해당 결정의 순도를 분석할 것이다. 본 연구에서 사용한 기기는 서울대학교 기초과학공동기기원의 Flash2000(Thermo Fisher Scientific, Germany)이다.

(4) 전계방사 주사전자현미경(FE-SEM; Field Emission Scanning Electron Microscope)

주사전자현미경은 전자 현미경의 한 종류로, 전자 빔을 물질 표면에 주사하여 표면과 전자 사이에서 발생하는 상호작용을 통해 물질의 표면 구조를 파악하는 방식이다. 판매되는 결정과 수득한 결정을 비교 분석하기 위해 SEM을 이용했으며, 본 연구에서는 서울대학교 기초과학공동기기원의 JSM-7800F Prime (JEOL Ltd, Japan)을 사용했다.

3.2.3. 물질 분석

본 연구에서 측정해야 하는 용존 시료는 암모니아와 에탄올이다. 암모니아는 2장의 방법과 마찬가지로 네슬러(Nessler) 법을 적용해 UV-Spectroscopy로 측정한다. 에탄올의 경우 알코올이 6가 크롬을 3가 크롬으로 변환시키는 반응을 이용해, 3가 크롬에서만 관찰되는 580nm의 파장 빛을 측정해 정량 분석을 진행했다. 마찬가지로, UV-Spectroscopy를 이용했다.

3.2.4. 실험

(1) 암모니아 후 투입 비용매결정화

비용매결정화를 분리막 접촉기와 연계하기 위해서는 이전 연구에서 확인되지 않은 비용매결정화의 특성을 파악해야 한다. 먼저, 기존에 실험했던 시스템은 용존 황산암모늄 용액에 비용매를 투입하는 시스템으로, 본 연구에서 구현하고자 하는 비용매/황산 혼합용액에 암모니아가 투입되는 시스템과 다르다. 암모니아가 후에 투입되는 시스템에서는 암모니아가 다른 물질과 반응해 황산암모늄이 아닌 다른 부산물이 생길 가능성도 있고, 결정 수득률이 더 낮을 가능성 또한 존재한다. 따라서, 이를 확인하기 위한 실험을 진행했다.

황산/에탄올 혼합용액은 1M 황산용액 5mL에 에탄올을 5mL에서 45mL까지 5mL 간격으로 투입해준 방식으로 준비했다. 추후 2M 암모니아수를 5mL 주입해주어 최종 비용매/수용액 비율이 0.5:1, 1:1, 1.5:1, **…,** 4.5:1이 되도록 설정했다. 수득한 결정이 황산암모늄임을 확인하고, 결정화 효율(crystallization efficiency)을 평가하였다. 결정화 효율은 식(13)을 기준으로 평가한다.

$$\text{결정화 효율}(\%) = \frac{\text{수득한 결정량}(g)}{\text{초기 용존 황산암모늄 양}(g)} \times 100 \qquad (13)$$

(2) 황산암모늄 선택적 결정화

비용매결정화는 물에는 잘 녹지만 비용매에 녹지 않는 물질이 있는 수용액에 비용매를 투입함으로써 해당 물질의 용해도를 떨어뜨려 결정화를 유발하는 방법이다. 황산암모늄이 에탄올에 의해 결정화되는

것은 황산 이온(SO_4^{2-})이 에탄올에 대한 용해도가 매우 낮기 때문이다. 반면에 황산수소 이온(HSO_4^-)은 에탄올에 용해가 잘되어, 황산수소 이온으로부터 발생할 수 있는 기타 부산물(Letovicite; $(NH_4)_3H(SO_4)_2$, Ammonium bisulfate; NH_4HSO_4)을 방지할 수 있는 가능성이 있다. 가능하다면, letovicite나 ammonium bisulfate와 같은 다른 부산물을 함께 만들 수 있는 기존의 증발결정화 방법 대비 우수한 방법으로, 질소 공급률이 낮은 기타 부산물에 의한 순도 저하를 걱정하지 않을 수 있다. 이를 실험을 통해 검증하고자 했다.

2M의 암모니아수와 1M의 황산 용액을 이용해 용존 황산 및 암모니아의 몰 비율이 각각 1:8, 1:4, 1:2, 1.5:2, 1:1이 되도록 조성했다. 코니컬 튜브에 각 비율의 혼합용액 10mL를 넣고, 40mL의 에탄올을 넣어 결정을 얻었다. 또한, 같은 혼합용액 10mL에 증발결정화를 적용해 얻은 결정과 비교했다.

(3) 분리막 접촉기 – 비용매결정화 연계 시스템

분리막 접촉기를 운전하기 위한 시스템은 크게 세 종류로 나눌 수 있다. 액체/액체 분리막 접촉기(i.e., 직접 접촉 분리막 증류법; direct contact membrane distillation), 액체/기체 분리막 접촉기(i.e., 스윕 가스 분리막 증류법; sweep gas membrane distillation), 액체/진공 분리막 접촉기(i.e, 진공 분리막 증류법; vacuum membrane distillation)이 있다. 가장 많이 이용되고, 효율 높은 시스템은 액체/액체 분리막 접촉기이나 비용매결정화를 연계하는 본 연구에서는, 비용매 적용시 막의 젖음 현상을 일으킬 수 있다. 따라서, 본 시스템에서는 액체/기체 분리막 접촉기 시스템을 활용해 시스템을 구현하였다[그림 17]. 이 때, ①은 기존의 액체/기체 분리막 접촉기 시스템과 동일하나, ②에 비용매와 황산용액이 섞인 혼합 용액을 두어 암모니아가 이송되는 즉시 결정화 될 수 있는 상황을 조성했다.

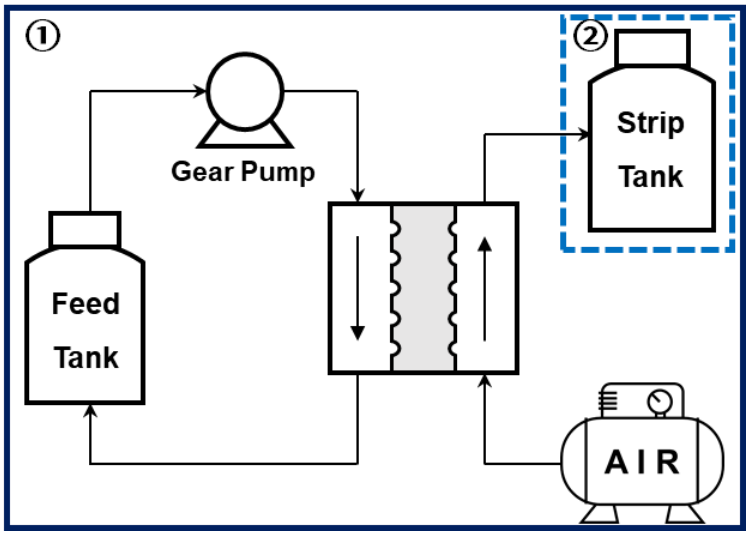


그림 17. 분리막 접촉기 – 비용매결정화 연계 시스템 모식도

분리막 접촉기에 사용된 모듈 및 분리막은 2.2.2. 에서 제시된 것과 같은 아크릴 모듈, PVDF 막을 이용했다. 공급 탱크(Feed tank)는 염화암모늄(NH_4Cl)으로 만든 암모니아 1M 500mL 용액, 회수 탱크(Strip tank)는 0.5M 황산 용액 50mL와 에탄올 200mL를 섞은 황산용액/에탄올 1:4 (v/v) 혼합용액으로 구성된다. 공급 탱크의 유속은 400 $mL \cdot min^{-1}$. 회수 탱크로 유입되는 공기의 유량은 $2L \cdot min^{-1}$으로 설정했다. 실험은 온도를 20℃로 유지하며 총 2시간동안 진행되었다. 공급 탱크실험에서 얻은 결정은 0.45μm 필터를 통해 거른 후, 90℃에서 12시간 건조 후 추가 분석에 이용하였다.

(4) 비용매 재사용성 평가

분리막 접촉기 – 비용매결정화 연계 시스템에서 사용되는 에탄올은 반응에 직접 참여하지 않고, 황산암모늄이 결정화가 될 수 있는 상황을 조성하는 역할을 한다. 즉, 에탄올이 소모되는 반응이 아니기에 에

탄올을 계속해서 재사용할 수 있는 가능성이 있다. 이를 확인하기 위해 비용매 재사용 실험을 진행했다.

앞서 언급한 조건으로 분리막 접촉기 – 비용매결정화 연계 시스템을 2시간 운영하면, 모든 황산이 반응할 정도로 많은 암모니아가 회수 탱크로 회수된다. 결정이 추출된 혼합용액에서 결정을 필터링하고 남은 혼합용액은 황산이 모두 반응한 물/에탄올 혼합용액 일 것이다. 이를 회수 탱크로 옮긴 후, 고농도의 황산 용액(5M) 5mL 투입한다. 해당 용액은 5mL의 물이 추가된, 같은 질량의 황산을 가지고 있는 황산/에탄올 혼합용액 일 것이다. 여기에 다시 기존과 같은 조건에서 분리막 접촉기 – 비용매결정화 연계시스템을 운전한다.

이와 같은 방식으로 결정이 더 이상 검출되지 않을 때까지 실험을 진행해, 비용매(에탄올)의 재사용성을 확인한다. 본 시스템은 회수탱크에 지속적으로 공기가 주입되는 시스템이기에 회수 용액이 증발할 가능성이 있고, 이로 인해 황산용액과 에탄올의 부피비가 낮아질 가능성이 있다. 따라서, 재사용 전/후로 회수 탱크내 용액의 부피와, 용액에 포함된 에탄올 부피비를 측정했다.

3.3. 연구 결과

3.3.1. 암모니아 후 투입 비용매결정화

이전 연구에서 진행한 비용매 후 투입 조건과 다른, 황산/에탄올 혼합용액에 암모니아가 후 투입되는 조건에서도 성공적으로 황산암모늄을 결정화하는 것으로 확인되었다[그림 19-20]. [그림 18]에서 수득한 결정(ASC crystal)이 참조(reference)데이터와 크게 다르지 않은 XRD 패턴을 나타내는 것을 확인했다. 또한, [그림 19]에서 에탄올의 비율이 높아질수록 결정화 효율이 높아지는 것을 확인했으며, 이는 선행 연구에서 나온 결과와 유사했다. 따라서, 마찬가지로 최적 비율을 에탄올/황산 용액 4:1 부피비로 산정하고 이후 실험을 진행했다.

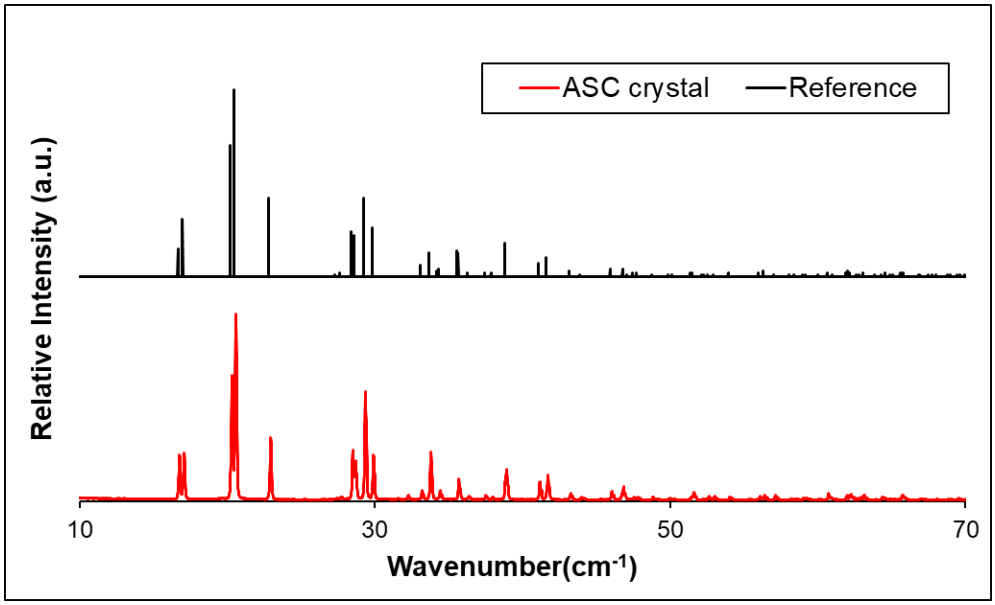


그림 18. 암모니아 후 투입 비용매결정화 결정 분말XRD

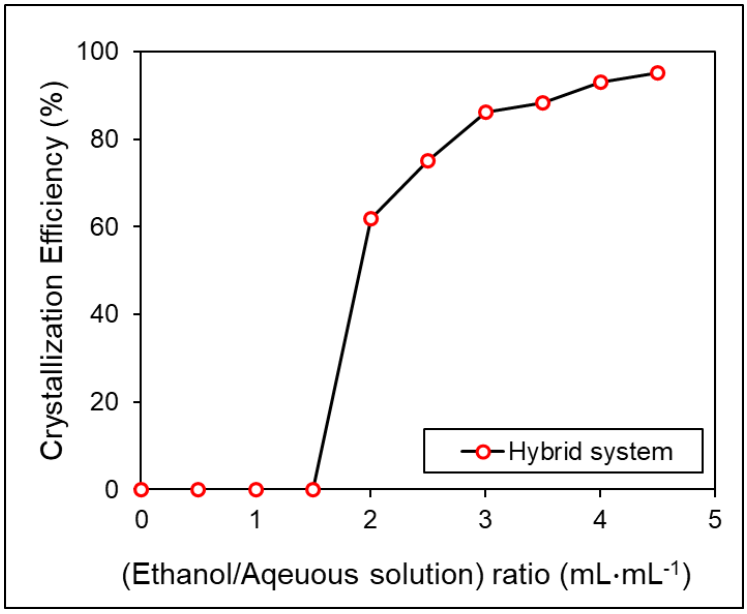


그림 19. 암모니아 후 투입 비용매결정화 효율

3.3.2. 황산암모늄 선택적 결정화

황산과 암모니아의 몰 비율(1:8, 1:4, 1:2, 1.5:2, 1:1)을 달리하며 증발 결정화와 비용매결정화를 수행했다. 각 결정화 방법을 통해 얻은 결정의 XRD 분석 결과는 [그림 20-21]에 나타냈다. 증발결정화법은 암모니아 비율이 높을 때는 황산암모늄을 성공적으로 결정화 하지만, 황산 비율이 높을 때는 황산암모늄이 아닌 다른 결정이 생성되는 것을 확인했다[그림 20]. 반면에, 비용매결정화법으로 얻은 결정은 모두 비율에 상관없이 황산암모늄 결정만을 생성하는 것을 확인했다[그림 21]. 이는 앞서 예상한대로, 비용매결정화법은 황산수소이온을 배제하고 황산이온 만을 선택적으로 결정화 할 수 있기 때문이다. 회수 용액에서 황산과 암모니아 비율을 정확한 비율로 조정하지 않으면 불순물이 포함될 수 있는 증발결정화법과 달리, 추가적인 조정 작업 없이도 비용매결정화법은 선택적으로 황산암모늄만을 결정화하고, 이는 운영상 큰 이점이 있을 것이다. 또한, 암모니아가 비교적 천천히 유입되는 분리막 접촉기 –

비용매결정화 연계 시스템에서도 효과적으로 황산암모늄 만을 결정화 할 것으로 예상할 수 있다.

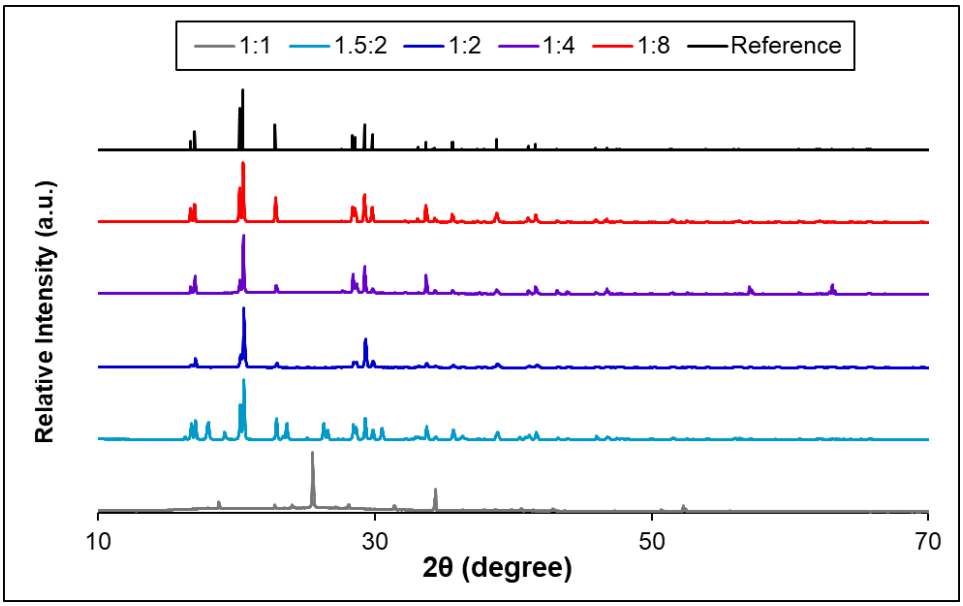


그림 20. 증발결정화법으로 얻은 결정 분말XRD

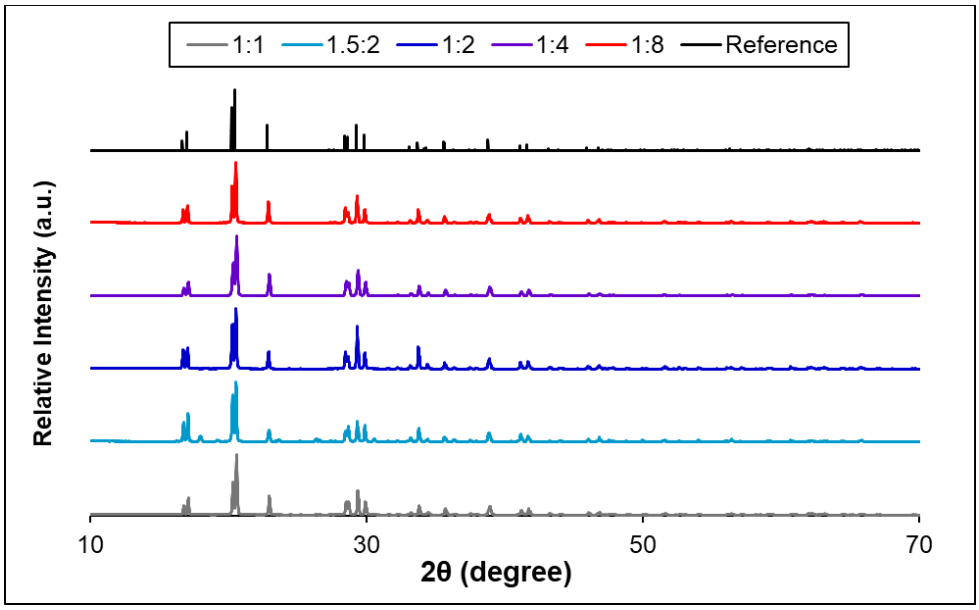


그림 21. 비용매결정화법으로 얻은 결정 분말XRD

3.3.3. 분리막 접촉기 – 비용매결정화 연계 시스템

[그림 22]와 같이 분리막 접촉기 – 비용매결정화 연계 시스템을 구축했다. 구축한 설비를 기반으로 진행한 3회 반복 실험을 진행하였고, 하얀 분말의 형태의 결정을 얻을 수 있었다[그림 23]. 그리고 해당 결정이 어떤 결정인지 파악하고자 FT-IR, EA를 진행했다.

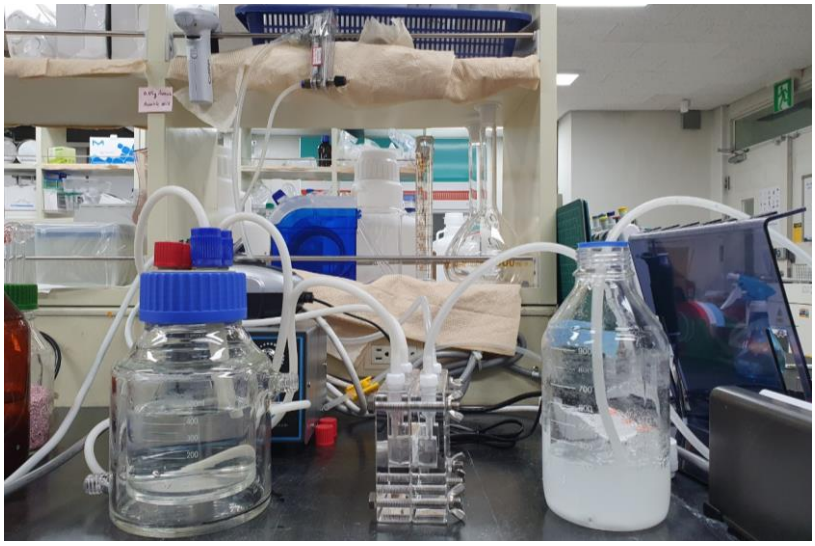


그림 22. 실제 구축한 분리막 접촉기 – 비용매결정화 연계 시스템

그림 23. 연계 시스템을 통해 얻은 결정 사진

FT-IR 분석 결과, 세번의 실험에서 얻은 결정(Ex1, Ex2, Ex3) 모두 Reference 시료와 같은 패턴을 보였고, 황산암모늄에서 나타나는 황산 구간과 암모늄 구간이 모두 관찰되었다[그림 24]. 또한, EA 분석 결과, reference 시료와 실험 결정들의 원소 비율이 유사하게 나타났으며, 모든 결정이 황산암모늄임을 확인했다[표 2]. 모든 결정이 황산암모늄이었고, 세번의 실험동안 얻어진 용존 황산대비 결정화 효율은 평균적으로 93.37%로 나타나 뛰어난 결정 수득률을 얻을 수 있었다.

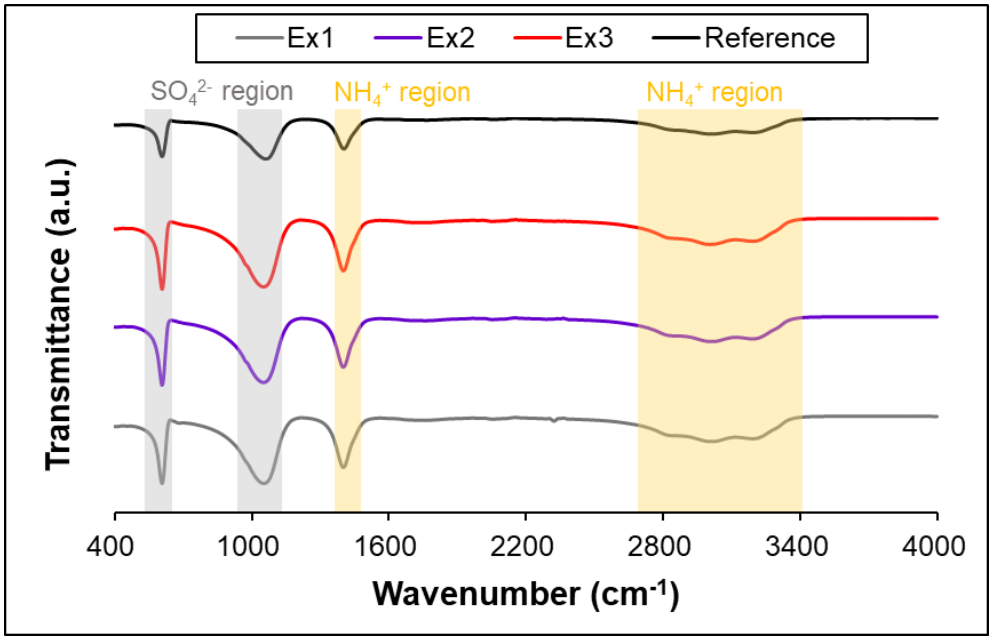


그림 24. 연계 시스템 수득 결정 FT-IR 결과

표 2. 연계 시스템 수득 결정 EA 결과

원소 종류	C (%)	H (%)	N (%)	O (%)	S (%)
Avg ±std	0.253 ±0.066	6.235 ±0.022	22.869 ±0.098	45.440 ±0.323	25.404 ±0.027
Ref	0.178	6.229	22.678	45.823	25.464

추가적인 XRD 분석을 진행했을 때, 예상과는 다른 결과를 얻었

다. [그림 25]에서 reference 시료와 실험 시료의 패턴을 비교했을 때, 피크가 나타나는 위치는 같지만 그 세기가 다른 것으로 나타났다. 기존에는 밀러 지수 (200)에 위치한 피크가 가장 높게 나타나야 하지만, 실험시료는 공통적으로 reference에 비해 (020), (040), (060) 피크가 강한 것으로 나타났다. FT-IR 및 EA를 통해 이미 검증했고, XRD 피크의 위치 분포도 같다는 것은 본 결정이 황산암모늄 결정임을 의미한다. 다만, 피크의 세부적인 세기가 다르기에 이를 설명하기 위한 논의가 필요하다.

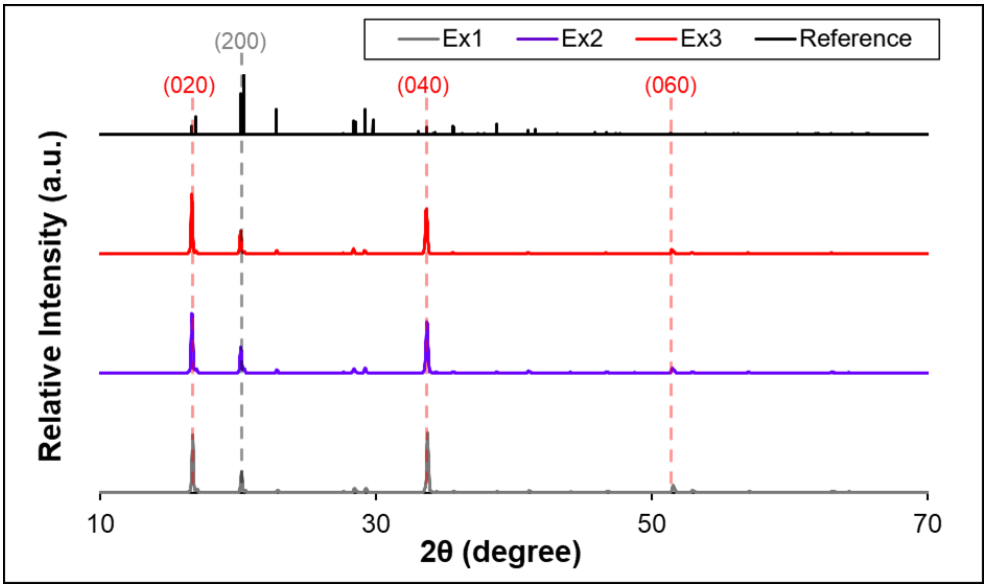


그림 25. 연계 시스템 수득 결정 분말XRD 결과

(020), (040), (060) 밀러 지수를 가지는 결정면은 n(010)으로 표현될 수 있는, 서로 평행관계에 있는 결정면이다. 즉, [그림 25]의 패턴이 의미하는 것은 평행한 결정면을 가지는 구조가 많이 생겼다는 것으로, 직육면체 구조(orthorhombic)의 기존 황산암모늄 구조와 달리 평행한 에피택시 구조(epitaxy)의 황산암모늄이 생성되었다는 것이다. 이는 과거 한 연구에서도 보고된 바 있다. (Tsujimura and Uchino, 2021)에 따르면, 질화붕소(h-BN; hexagonal boron nitride)에 황산 이온을 담지

한 상태로 기체상 암모니아를 쏘아주면, 황산 이온이 고정된 방향으로 황산암모늄 결정이 자라 생성되는 결정면이 고정되어 평행한 결정면이 많이 관찰되는, 소위 에피택시 황산암모늄이 생성되었다[그림 26].

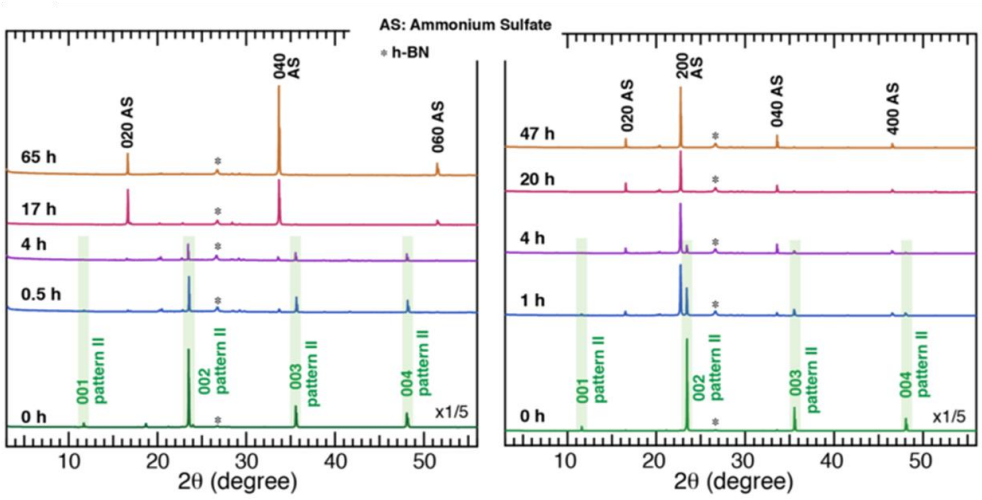


그림 26. 보고된 에피택시 황산암모늄 (Tsujimura and Uchino, 2021)

본 연구에서도 결정의 생성 방향이 고정된 상황에서 결정이 형성되었기에 에피택시 황산암모늄이 형성되었을 것으로 예상했다. 하지만 선행 연구처럼 이온을 고정시킨 경우는 아니기에, 다른 원인으로 인해 결정 생성 방향이 고정된 것으로 생각했다. 보다 결정 형성 과정을 정확하게 파악하기 위해 시간에 따른 결정의 패턴 변화를 관찰했다.

결정 생성 속도를 줄이기 위해 유입 공기 유속을 500mL · min^{-1}으로 조정하고 2시간부터 1시간 간격으로 5시간까지 운전해 결정을 수득하였다. 각 운전마다 얻은 결정의 XRD 패턴을 [그림 27]에 나타냈다. 2시간 동안의 운전에서는 기존 패턴과 유사한 패턴이 나타났지만, 더 오랜 시간 운전할수록 (020), (040), (060) 피크가 높아지는 것을 확인했다. 즉, 이는 오랜 시간 운전할수록 평행한 결정면을 가지는 결정이 증가하는 것을 의미한다.

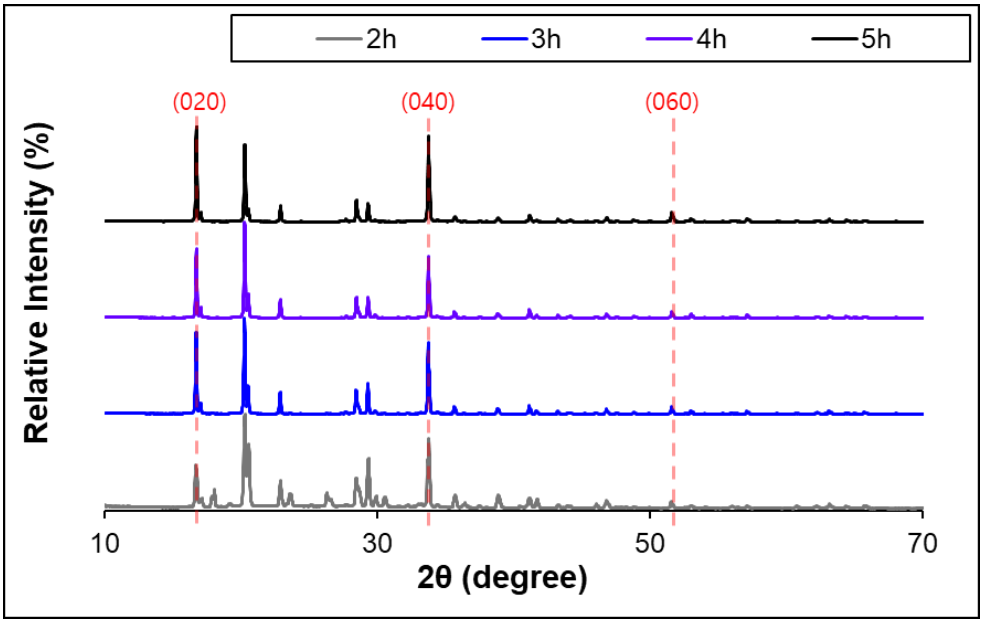


그림 27. 시간에 따른 결정 분말XRD 패턴 변화

본 연구에서 결정이 생성되는 특수한 환경때문에 [그림 25, 27]과 같은 특정 결정면을 가지는 황산암모늄 결정이 많이 형성된 것으로 생각했다. 일반적으로 결정화 시스템에서는 미리 형성된 결정핵을 기준으로 결정이 자라고, 주변의 비슷한 결정들과 결합을 형성하며 서서히 크기를 키워간다. 하지만, 본 시스템에서는 결정핵을 기준으로 결정이 자라고, 주변과 결합을 형성하기 전에 비용매에 의해 즉시 결정화가 되기에 결정핵 기준 방사형으로만 결정면이 고정되어 평행한 결정면만이 관찰되는 것으로 생각했다. 그렇다면 해당 결정은 일반적인 구나 직육면체 모양이 아닌, 비교적 길쭉한 형태로 형성되었을 것으로 예상했다. 이를 확인하기 위해 SEM 분석을 진행했다[그림 28].

예상과 마찬가지로 연계 시스템에서 얻은 결정은 대부분 길쭉한 판 모양이었고, 그 크기도 reference 결정에 비해 매우 작았다. 즉, 예상했던 대로 결정핵을 중심으로 결정이 채 자라기도 전에 순식간에 결정화가 되고, 그 때문에 주변의 결정과 결합하지 못하고 결정핵 중심으로 방사하는 방향으로 결정 생성 방향이 고정되어 길쭉한 판 모양의 결정이 형성되고, 그 결과 평행한 결정면의 세기가 센 XRD 패턴이 나타나는 것

으로 확인했다. 하지만 해당 결정은 다른 불순물이 아닌 황산암모늄이기에, 본 연구의 기존 목적대로 성공적으로 황산암모늄 결정을 얻을 수 있음을 확인했다.

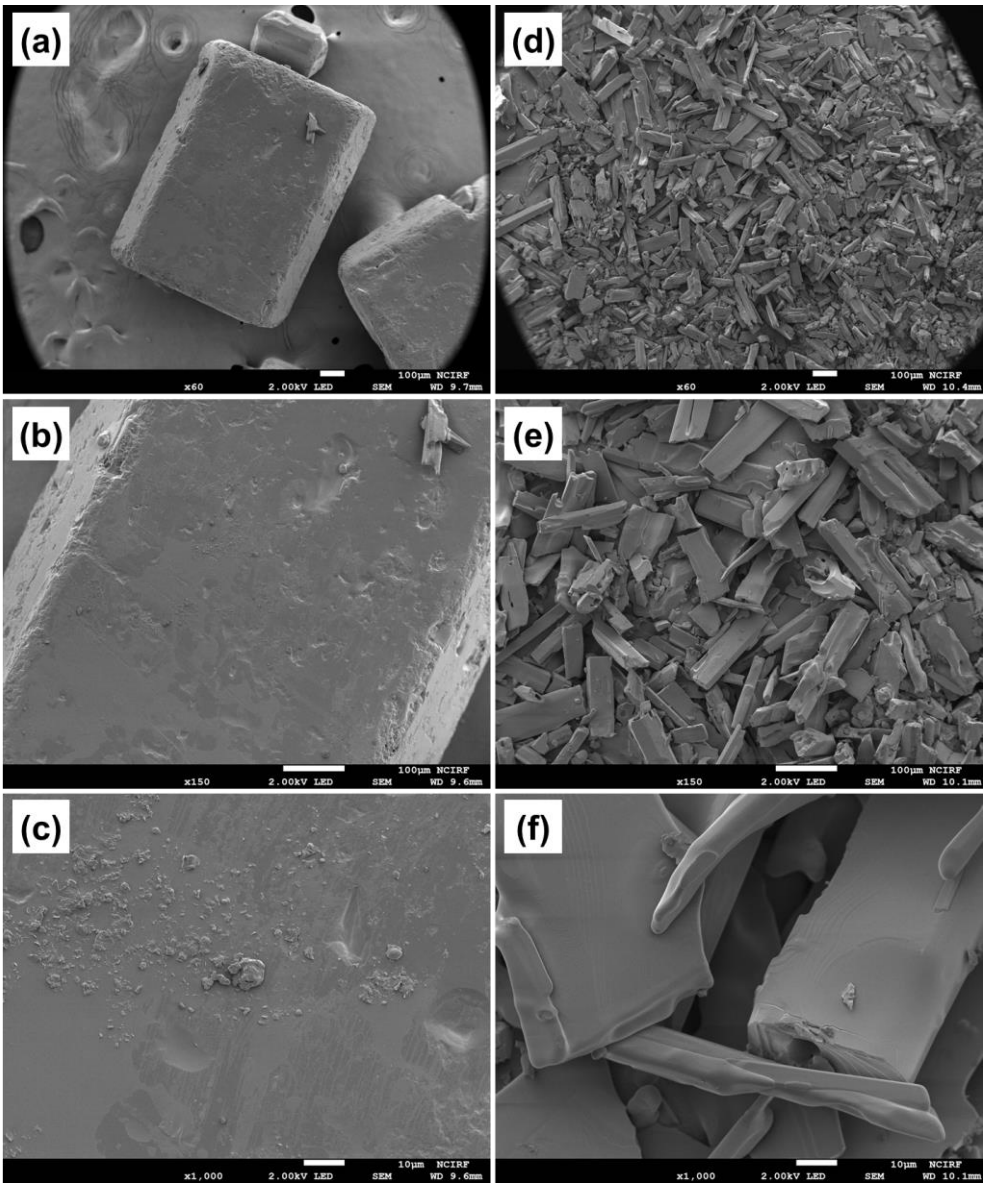


그림 28. 황산암모늄 결정 SEM 사진; (a-c)는 시중에 판매되는 황산암모늄 결정(x60, x150, x1000), (d-f)는 연계시스템에서 얻은 결정(x60, x150, x1000)

3.3.4. 비용매 재사용성 확인

비용매(에탄올)이 재사용되는 시스템을 구현해 실험을 진행했을 때, 재사용하면서 결정화 효율이 83.38%, 101.0%, 97.5%, 85.17%로 4회 동안 재사용해도 80% 이상의 결정화 효율을 보이는 것으로 나타났다[그림 29]. 1회차 때 반응하지 않고 회수 용액에 용존 되어 있던 암모니아가 2회차, 3회차에서도 반응해 100% 정도의 결정화 효율이 나타나는 것을 확인했다. 즉, 결정화되지 않았던 황산암모늄도 비용매 재활용시 반응해, 최대 효율을 이끌어낼 수 있음을 확인했다. 하지만 4회차에 들어서는 결정화 효율이 낮아지고, 5회차에서는 결정화가 명확하게 관찰되지 않았다. 재사용시 고농도 황산용액을 추가하는 과정에서 5mL의 수용액이 추가되어 에탄올/황산수용액의 비율이 낮아져 결정화 효율이 낮아지는 것으로 예상되며, 이를 확인하기 위해 추가적인 에탄올 비율을 측정했다.

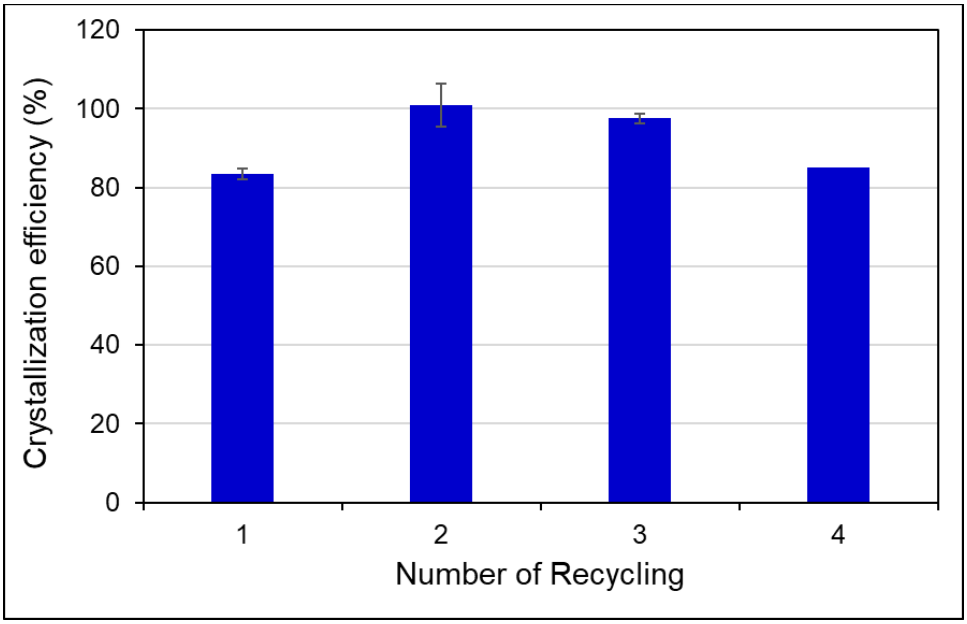


그림 29. 재활용 횟수에 따른 결정화 효율

표 3. 연계 시스템 에탄올 재활용 횟수에 따른 에탄올 비율

	1회차 전	1회차 후	2회차 전	2회차 후
에탄올 비율(%)	79.8	78.2	71.0	69.7
	3회차 전	3회차 후	4회차 전	4회차 후
에탄올 비율(%)	65.3	66.6	63.6	58.2

[표 3]을 확인했을 때, 2시간 비용매 결정화 운전과정에서 발생하는 에탄올 비율 변화는 약 2%정도로, 대부분의 에탄올 손실은 필터링 과정 및 5mL의 고농도 황산 용액을 추가해주는 과정에서 발생하는 것으로 나타났다. (OHare et.al., 1993)에 따르면, 실제로 물/에탄올 혼합용액에서 공기 유입조건에서 에탄올 비율의 변화는 크지 않았다. 본 실험에서는 정확한 비교 검증을 위해, 각 회차마다 필터링을 거치고 5mL 용액을 추가해줬으나, 실제 운영에서는 필터링을 거치지 않고 계속해서 운영하고 물 추가를 최소화하는 고농도의 황산을 넣어주면 더욱 많은 재사용이 가능할 것이다. 또한, 줄어든 에탄올 비율도 공기유입에 따른 에탄올의 증발에 의한 것이기에, 실제 운영 상에서 증발된 에탄올을 캡처할 수 있는 설비를 갖추면 비용매(에탄올)의 추가적인 투입 없이 무한으로 재사용 할 수 있는 지속가능한 암모니아 회수 시스템을 구축할 수 있을 것으로 예상된다.

3.4. 결론

암모니아 회수 분리막 접촉기와 비용매 결정화법을 연계해 두 단계(1 - 암모니아 회수, 2 - 결정화 후처리)로 이루어진 기존 암모니아 회수 공정을 단일 공정으로 줄이는 기술을 개발하였다. 액체/기체 분리막 접촉기를 이용해 분리막의 젖음 현상을 유발하는 비용매와의 접촉없이 용존 암모니아를 기체로 운반하고, 비용매/황산 혼합용액에 투입해 회수와 동시에 즉시 사용가능한 질소계 비료(고체 황산암모늄)을 생산하는 시스템이다. FT-IR, EA, XRD 분석을 통해 성공적으로 고순도의 황산암모늄 결정을 생산하는 것을 확인했으며, 결정화 효율은 93.37%로 나타났다. XRD, SEM 분석 결과 기존의 직육면체 구조 결정과 함께 에피택시 구조의 결정도 함께 결정화되는 것으로 나타났다. 해당 시스템은 다른 결정화법에서 불순물의 원인이 되는 황산수소 이온을 배제하고 황산 이온만을 반응에 참여시켜 황산암모늄만을 선택적으로 결정화해 고품질의 질소계 비료를 생산할 수 있다. 또한, 본 시스템에서 사용되는 비용매인 에탄올은 결정화 환경만 조성하고 실제 반응에 참여해 소모되지 않기에 계속해서 재사용 될 수 있고, 재사용 환경에서도 80% 이상의 높은 결정화 효율을 나타내는 것으로 나타났다. 본 연구에서 개발한 분리막 접촉기 및 비용매 결정화 연계 공정을 통해 암모니아 회수 분리막 접촉기의 사용성을 높였으며, 궁극적으로 지속가능한 질소 관리 체계에 기여할 수 있을 것으로 생각한다.

4. 결론

본 연구에서는 지속가능한 암모니아 회수 분리막 접촉기 운영을 위해 분리막 접촉기 사용성을 저하하는 공정을 개선하고자 했다. 먼저, 암모니아 회수 과정에서 암모니아 물질 전달에 기여하는 두가지 경로를 발견했다. 널리 알려진 유리 암모니아가 직접 이동하는 경로 외에 경계층 내에서 암모늄 이온의 탈양자화로 인한 유리 암모니아 보충 효과로 암모니아 물질 전달에 기여하는 경로가 존재했다. 그 기여도는 pH가 낮고 공급용액 경계층이 두꺼울수록 강하게 나타났다. 경계층 내의 암모니아 종 구성이 암모니아 물질 전달에 영향을 끼칠 수 있음을 확인해, 단순히 pH를 높이는 것이 아닌 완충 용량까지 고려한 다각도에서의 접근이 필요함을 의미한다. 또한, 분리막 접촉기와 비용매결정화법과 연계해 암모니아 회수 및 즉시결정화가 가능한 단일 공정을 개발해 해당 시스템의 이점과 특성을 밝혀냈다. 해당 시스템은 회수하고자 하는 비료 종인 황산암모늄 결정만을 선택적으로 결정화할 수 있으며, 사용된 비용매의 재사용이 가능함을 보여 지속적이고 성능이 뛰어난 암모니아 회수 시스템을 개발했음을 확인했다.

본 연구는 지속적인 암모니아 회수 분리막 접촉기 기술을 위한 기술적 배경을 성공적으로 마련했으나, 실제 적용을 고려한 다각도에서의 연구가 이루어지지 않았다. 먼저, 경계층 내 암모니아 종 구성의 영향을 평가한 연구는 경계층 내 암모늄 이온의 탈양자화에 의한 경로를 확인하기 위해, 해당 경로가 강조되는 완충 조건을 인공적으로 조성했다. 실제 환경에서도 탄산 완충 조건이 존재할 수 있어 해당 연구를 적용할 수 있음을 확인했지만, 더욱 다양한 환경에서의 연구가 이루어져야 실제 적용까지도 연결될 수 있을 것이다. 또한, 암모니아 회수와 비용매결정화 연계 공법 개발 연구에서는 비용매의 막 젖음 유발 현상을 방지하기 위해 액체/기체 분리막 접촉기를 활용했으나, 해당 접촉기 종류는 파일럿 규모의 확장이 비교적 어렵고, 기존의 액체/액체

분리막 접촉기보다 느리다는 한계를 갖고 있다. 따라서, 액체/액체 분리막 접촉기의 형태 및 파일럿 규모의 확장까지 고려한 연구가 향후 이루어져야 할 것이다

본 연구의 접근을 통해 암모니아 회수 분리막 접촉기의 사용성을 높였으며, 궁극적으로 지속가능한 질소 관리 체계에 기여할 수 있을 것이라 생각한다.

참고 문헌

Agrahari, G. K., Shukla, S. K., Verma, N., & Bhattacharya, P. K. (2012). Model prediction and experimental studies on the removal of dissolved NH3 from water applying hollow fiber membrane contactor. Journal of Membrane Science, 390, 164-174.

Ashrafizadeh, S. N., & Khorasani, Z. (2010). Ammonia removal from aqueous solutions using hollow-fiber membrane contactors. Chemical Engineering Journal, 162(1), 242-249.

Charnier, C., Latrille, E., Lardon, L., Miroux, J., & Steyer, J. P. (2016). Combining pH and electrical conductivity measurements to improve titrimetric methods to determine ammonia nitrogen, volatile fatty acids and inorganic carbon concentrations. Water research, 95, 268-279.

Crittenden, J. C., Trussell, R. R., Hand, D. W., Howe, K. J., & Tchobanoglous, G. (2012). MWH's water treatment: principles and design. John Wiley & Sons.

Cruz, H., Law, Y. Y., Guest, J. S., Rabaey, K., Batstone, D., Laycock, B., ... & Pikaar, I. (2019). Mainstream ammonium recovery to advance sustainable urban wastewater management. Environmental Science & Technology, 53(19), 11066-11079.

Cruz, H., Luckman, P., Seviour, T., Verstraete, W., Laycock, B., & Pikaar, I. (2018). Rapid removal of ammonium from domestic wastewater using polymer hydrogels. Scientific reports, 8(1), 1-6.

Dos Santos, H. A. P., de Castilhos Júnior, A. B., Nadaleti, W. C., & Lourenço, V. A. (2020). Ammonia recovery from air stripping process applied to landfill leachate treatment. Environmental science and pollution research, 27(36), 45108-45120.

Drioli, E., Criscuoli, A., & Curcio, E. (2011). Membrane contactors:

fundamentals, applications and potentialities. Elsevier.

El-Bourawi, M. S., Khayet, M., Ma, R., Ding, Z., Li, Z., & Zhang, X. (2007). Application of vacuum membrane distillation for ammonia removal. Journal of Membrane Science, 301(1-2), 200-209.

Erisman, J. W., Sutton, M. A., Galloway, J., Klimont, Z., & Winiwarter, W. (2008). How a century of ammonia synthesis changed the world. Nature geoscience, 1(10), 636-639.

Hou, D., Jassby, D., Nerenberg, R., & Ren, Z. J. (2019). Hydrophobic gas transfer membranes for wastewater treatment and resource recovery. Environmental Science & Technology, 53(20), 11618-11635.

Jang, Y., Lee, W., Park, J., & Choi, Y. (2022). Recovery of ammonia from wastewater by liquid-liquid membrane contactor: A review. *Membrane and Water Treatment*, *13*(3), 147-166.

Lee, W., An, S., & Choi, Y. (2021). Ammonia harvesting via membrane gas extraction at moderately alkaline pH: A step toward net-profitable nitrogen recovery from domestic wastewater. *Chemical Engineering Journal*, *405*, 126662.

Lee, W., Yoon, S., Choe, J. K., Lee, M., & Choi, Y. (2018). Anionic surfactant modification of activated carbon for enhancing adsorption of ammonium ion from aqueous solution. Science of the Total Environment, 639, 1432-1439.

MacFarlane, D. R., Cherepanov, P. V., Choi, J., Suryanto, B. H., Hodgetts, R. Y., Bakker, J. M., ... & Simonov, A. N. (2020). A roadmap to the ammonia economy. Joule, 4(6), 1186-1205.

Masten, S. J., & Davis, M. L. (2020). Principles of Environmental Engineering and Science. McGraw-Hill Education.

McEnaney, J. M., Singh, A. R., Schwalbe, J. A., Kibsgaard, J., Lin, J. C., Cargnello, M., ... & Nørskov, J. K. (2017). Ammonia synthesis

from N 2 and H 2 O using a lithium cycling electrification strategy at atmospheric pressure. Energy & Environmental Science, 10(7), 1621–1630.

Olofsson, G. (1975). Thermodynamic quantities for the dissociation of the ammonium ion and for the ionization of aqueous ammonia over a wide temperature range. The Journal of Chemical Thermodynamics, 7(6), 507–514.

Pandey, B., & Chen, L. (2021). Technologies to recover nitrogen from livestock manure–A review. Science of The Total Environment, 784, 147098.

Pattabathula, V., & Richardson, J. (2016). Introduction to ammonia production. Chem. Eng. Prog, 112(9), 69–75.

Qu, D., Sun, D., Wang, H., & Yun, Y. (2013). Experimental study of ammonia removal from water by modified direct contact membrane distillation. Desalination, 326, 135–140.

Randall, D. J., & Tsui, T. K. N. (2002). Ammonia toxicity in fish. Marine pollution bulletin, 45(1–12), 17–23.

Siciliano, A., & Rosa, S. D. (2014). Recovery of ammonia in digestates of calf manure through a struvite precipitation process using unconventional reagents. Environmental technology, 35(7), 841–850.

Tarpeh, W. A., Udert, K. M., & Nelson, K. L. (2017). Comparing ion exchange adsorbents for nitrogen recovery from source–separated urine. Environmental science & technology, 51(4), 2373–2381.

Tsujimura, T., & Uchino, T. (2021). Oriented Crystallization of Ammonium Sulfate from Hexagonal Boron Nitride/Sulfuric Acid Intercalation Compounds. ACS omega, 6(9), 6482–6487.

Verstraete, W., Van de Caveye, P., & Diamantis, V. (2009). Maximum use of resources present in domestic "used water". Bioresource

technology, 100(23), 5537−5545.

Welty, J., Rorrer, G. L., & Foster, D. G. (2020). Fundamentals of momentum, heat, and mass transfer. John Wiley & Sons.

Yang, X., Pang, H., Zhang, J., Liubinas, A., & Duke, M. (2017). Sustainable waste water deammonification by vacuum membrane distillation without pH adjustment: Role of water chemistry. Chemical Engineering Journal, 328, 884−893..

Abstract

Development of Sustainable Ammonia Recovery System Using Membrane Contactor:

pH optimization and Advanced Post-treatment

Jaebeom Park
Civil and Environmental Engineering
The Graduate School
Seoul National University

Ammonia is an indispensable source material for agricultural fertilizer and manifold nitrogen-containing chemicals. The current nitrogen management scheme consumes a large amount of energy both in producing ammonia and treating ammonia nitrogen in wastewater, which hinders the sustainable N-cycle. A membrane contactor for ammonia recovery has recently been highlighted to sustainably manage ammoniacal wastewater. Ammonia membrane contactor has been shown to outperform other alternatives of ammonia recovery in terms of cost-effectiveness, operational simplicity, and compactness in size. Despite its proven potential,

ammonia membrane contactor has certain limitations. First, as the technology requires a high amount of chemical use to raise pH, it disturbs the sustainable nature of ammonia recovery. Next, as the process ends up with mostly ammonium sulfate solutions which require crystallizing post-treatment and spending high energy, it is essential to arrive at a better and more sustainable alternative post-treatment system. In this regard, the study to overcome these obstacles was examined to enhance the sustainability of the ammonia membrane contactor.

Ammoniacal species have consisted of free ammonia and ammonium ion. As the concentration gradient of the volatile free ammonia is a driving force of the ammonia membrane contactor, the ammonia speciation in feed liquid is crucial for better performance. However, previous studies only addressed chemical speciation in bulk liquid, not the boundary layer, known to be substantially involved in the ammonia recovery process. We developed a novel simulation model that could track and reflect chemical speciation in the boundary layer (BL) of a membrane contactor. Simulation and experimental results, which agreed well with each other, indicated that ammonia mass transfer in a membrane contactor could occur via two significant pathways: i) direct transfer of free ammonia from feed bulk to strip side and ii) ammonium-ion supply from feed bulk to feed BL followed by deprotonating at the feed BL and passing through the membrane to the strip side. The contribution of the latter relative to the overall mass transfer rate increased when the feed was strongly buffered in pH, less basic, and flowing slower, reaching up to 78.9% for conditions tested in this study. These results demonstrate for the first time that chemical speciation in the BL plays a significant role in the performance of a membrane contactor for ammonia recovery

under typical operating conditions.

We have proposed a novel hybrid system of membrane contactor and antisolvent crystallization that can reduce conventional two-stage processes into a single stage. The liquid-gas membrane contactor that prevents direct contact with wetting-inducing organic solvent (i.e., ethyl alcohol) transfers gaseous ammonia to the binary mixture of organic solvent and aqueous sulfuric acid solution. The transferred ammonia combines with sulfate, simultaneously converting into pristine solid N-fertilizer ($(NH_4)_2SO_4$, ammonium sulfate). 93.37% of ammonia from wastewater was recovered and converted into ammonium sulfate crystal simultaneously. The recovered crystal represented the homoepitaxy crystalline structure, not the usual orthorhombic structure. The hybrid system also selectively crystallized SO_4^{2-}, not HSO_4^- the potential component of valueless byproducts such as letovicite ($(NH_4)_3H(SO_4)_2$) and ammonium bisulfate (NH_4HSO_4), producing only valuable ammonium sulfate. Likewise, since the organic solvent in the system does not participate in the crystallizing reaction, it can be recycled numerous times with the supply of concentrated sulfuric acid. The novel hybrid system that simultaneously recovers ammonia and crystallizes N-fertilizer may minimize the size and improve the sustainability of the ammonia recovery system, enhancing its feasibility of the ammonia recovery system.

To obtain a sustainable ammonia membrane contactor, this study explores the effect of chemical speciation in the boundary layer on recovery performance and developed a novel hybrid system of membrane contactor and antisolvent crystallization. This provides a scientific rationale that can aid ammonia recovery in moderate pH conditions and curtails the two-stage ammonia system into a single-

stage system, respectively. This approach might enhance the sustainability of the ammonia recovery system, thereby taking a step further toward a sustainable nitrogen management system.

Keywords : Antisolvent Crystallization, Ammonia recovery, Modeling, Membrane Contactor, Sustainable Water Treatment
Student Number : 2021-23426