

2021년도 연구시책사업 최종보고

**대기 배출가스 중
암모니아 분석방법 개선 방안 연구**



대기 배출가스 중 암모니아 분석방법 개선 방안 연구

I 목적 및 필요성

- 2020년 대기오염물질(암모니아) 배출허용기준 강화
 - 폐수·폐기물·폐가스 소각처리시설(30 ppm → 20 ppm)
 - 고회전연료제품 사용시설(30 ppm → 15 ppm)
- 대기오염물질 배출사업장에서 자가측정, 환경감시 등 지도점검 결과 암모니아 측정 DATA에 대한 불신으로 행정소송 등 발생
- 최근에는 암모니아가 화력발전소 등 대형 보일러에서 발생하는 질소산화물(NOx) 제거를 위한 선택적촉매환원법 혹은 선택적무촉매환원법의 환원제로 사용하는 De-NOx시설에서도 배출되고 있는 것으로 조사되고 있다. 이외에도 분뇨 및 하수처리장, 쓰레기처리시설과 같이 처리물질에 암모니아가 포함되어 있는 시설들도 암모니아 주요 배출원이라 할 수 있는데, 우리나라의 경우 일반적으로 이들 시설은 도시 인근에 산재 되어 있어 대도시의 대기질에 영향을 미치고 있다(전의찬 등 2005, 2006).
- 국내 대기 배출가스 중 암모니아에 관한 연구는 수계 암모니아 연구에 비해 저조한 실정
- 우리나라에서는 가스상 물질인 암모니아의 세부적인 시험방법을 대기오염공정시험기준에 정하여 활용토록 하였는데, 배출가스 중 암모니아 분석에 관한 주 시험법으로 「자외선가시선분광법-인도페놀법」을 채택하고 있다. 인도페놀법은 배출가스 흡수 시 산성가스의 유무에 따라 다른 흡수액을 사용하여 시료를 채취하도록 규정하고 있다. 그러나 산성가스 유무에 관한 사항만 언급되었을 뿐 어느 정도 농도에서 사용하라는 내용이 별도로 없어 흡수액 선정 시 혼란을 야기
- 이 연구의 목표는 산성가스 존재 농도에 따른 명확한 기준을 설정하고자 하였으며 더불어 우리나라 공정시험기준 인도페놀법(UV-Vis), 일본의 JIS(Japanese Industrial Standard) 이온크로마토그래피법, 미국의 EPA(Environmental Protection Agency) 이온크로마토그래피법 등 3국에서 선택하고 있는 시험방법을 적용하여 각 시험방법별 흡수율을 비교하고 향후 공정시험법 개정에 기초자료로 제공

II 연구대상

- 대기오염물질 배출시설 중 암모니아 배출사업장
- 폐수·폐기물·폐가스 소각처리시설, 고형연료제품 사용시설

III 연구내용

- 시험법별 암모니아 흡수율 비교 및 산성가스 주입량에 따른 중성 정제수 pH 변화
 - 인도페놀법과 JIS IC, EPA IC와의 비교를 위해 고농도 암모니아 표준가스(50 ppm)를 10 L Tedlar Bag에 3 L 주입(암모니아 농도 30 ppm)하여 샘플시료를 만든 후(Table 1.), NH₃ 흡수율 및 산성가스 주입량에 따른 pH 변화를 비교

Table 1. Ammonia analysis method

Analysis method	Indophenol	JIS IC	EPA IC
Analysis equipment	UV-Vis	Ion chromatography	Ion chromatography
Absorption liquid	0.5 % H ₃ BO ₃ 50 mL × 2 (1 + 9) H ₂ O ₂ 50 mL × 2	0.5 % H ₃ BO ₃ 50 mL × 2	0.1 N H ₂ SO ₄ 100 mL × 2
Absorption rate	(1 ~ 2) L/min	(1 ~ 2) L/min	(1 ~ 2) L/min
Absorption amount	10 L	10 L	10 L

■ 분석법별 흡수율 비교

- 암모니아(30 ppm)을 조제하여 산성가스가 없는 상태에서 흡수율 차이를 분석한 결과는 Table 2.과 같고, 산성가스가 없는 상태에서 인도페놀법-붕산 흡수액은 28.73 ppm으로 약 95.8 %의 흡수율을 보인 반면, 인도페놀법-과산화수소 흡수액은 21.69 ppm으로 약 72.3 % 였으며, 이온크로마토그래피법 적용 시는 붕산 흡수액을 사용한 경우는 8.50 ppm으로 약 28.4 %, 황산 흡수액을 사용한 경우는 14.11 ppm으로 약 47.0 %의 흡수율을 보임(Fig. 1)

Table 2. Comparison of NH₃ absorption rate by method

Analysis method	1st	2nd	Average
UV (H ₃ BO ₃)	29.79 ppm	27.67 ppm	28.73 ppm
UV (H ₂ O ₂)	24.26 ppm	19.14 ppm	21.70 ppm
IC (H ₃ BO ₃)	8.51 ppm	8.49 ppm	8.50 ppm
IC (H ₂ SO ₄)	13.90 ppm	14.32 ppm	14.11 ppm

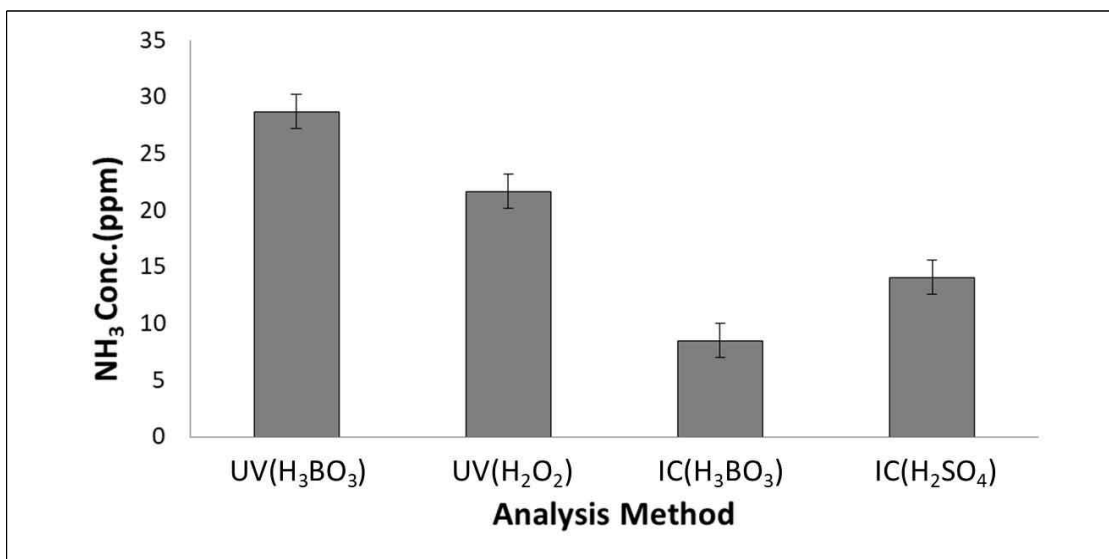


Fig. 1. Comparison of NH₃ absorption rate.

■ 산성가스 주입량에 따른 중성 정제수의 pH 변화

- 산성가스를 농도별로 주입을 한 뒤, 흡수액 대신 정제수에 시료를 흡수하여 pH를 확인해 본 결과는 Table 3.와 같으며, SO_x만 있는 경우 5 ppm까지 일정하게 감소를 보이다가, 10 ppm부터 크게 감소하여 10 ppm에서 4.95, 30 ppm에서 4.65, 50 ppm에서 4.19를 보임. NO_x만 있는 경우 고농도(50 ppm)를 주입했을 때 pH가 6.54였으며 농도에 따른 pH 변화는 크게 보이지 않음. SO_x, NO_x 혼합가스의 경우 SO_x만 있는 경우와 비슷한 경향을 보이나, 감소폭이 조금 더 큰 경향을 나타냈으며, 10 ppm에서 4.34, 30 ppm에서 4.05, 50 ppm에서 3.77로 pH 감소량이 눈에 띈(Fig. 2). pH 감소량은 SO_x + NO_x > SO_x > NO_x 순으로 나타남

Table 3. pH variation to acid gas concentration

Gas Injection Conc.		1st	2nd	Average
SOx	0 ppm	8.28	8.26	8.27
	1 ppm	8.05	8.02	8.04
	2 ppm	7.92	7.94	7.93
	3 ppm	7.47	7.45	7.46
	4 ppm	7.01	7.09	7.05
	5 ppm	6.79	6.81	6.80
	10 ppm	4.88	4.95	4.92
	30 ppm	4.50	4.65	4.58
	50 ppm	4.28	4.19	4.24
NOx	0 ppm	8.28	8.26	8.27
	1 ppm	7.03	7.09	7.06
	2 ppm	7.06	7.08	7.07
	3 ppm	7.04	7.05	7.05
	4 ppm	6.92	6.98	6.95
	5 ppm	7.18	7.23	7.21
	10 ppm	6.95	6.91	6.93
	30 ppm	6.90	6.93	6.92
	50 ppm	6.57	6.54	6.56
SOx + NOx	0 ppm	8.28	8.26	8.27
	1 ppm	7.77	7.70	7.74
	2 ppm	7.75	7.78	7.77
	3 ppm	7.48	7.34	7.41
	4 ppm	6.90	6.84	6.87
	5 ppm	6.70	6.75	6.73
	10 ppm	4.34	4.38	4.36
	30 ppm	4.05	4.03	4.04
	50 ppm	3.77	3.75	3.76

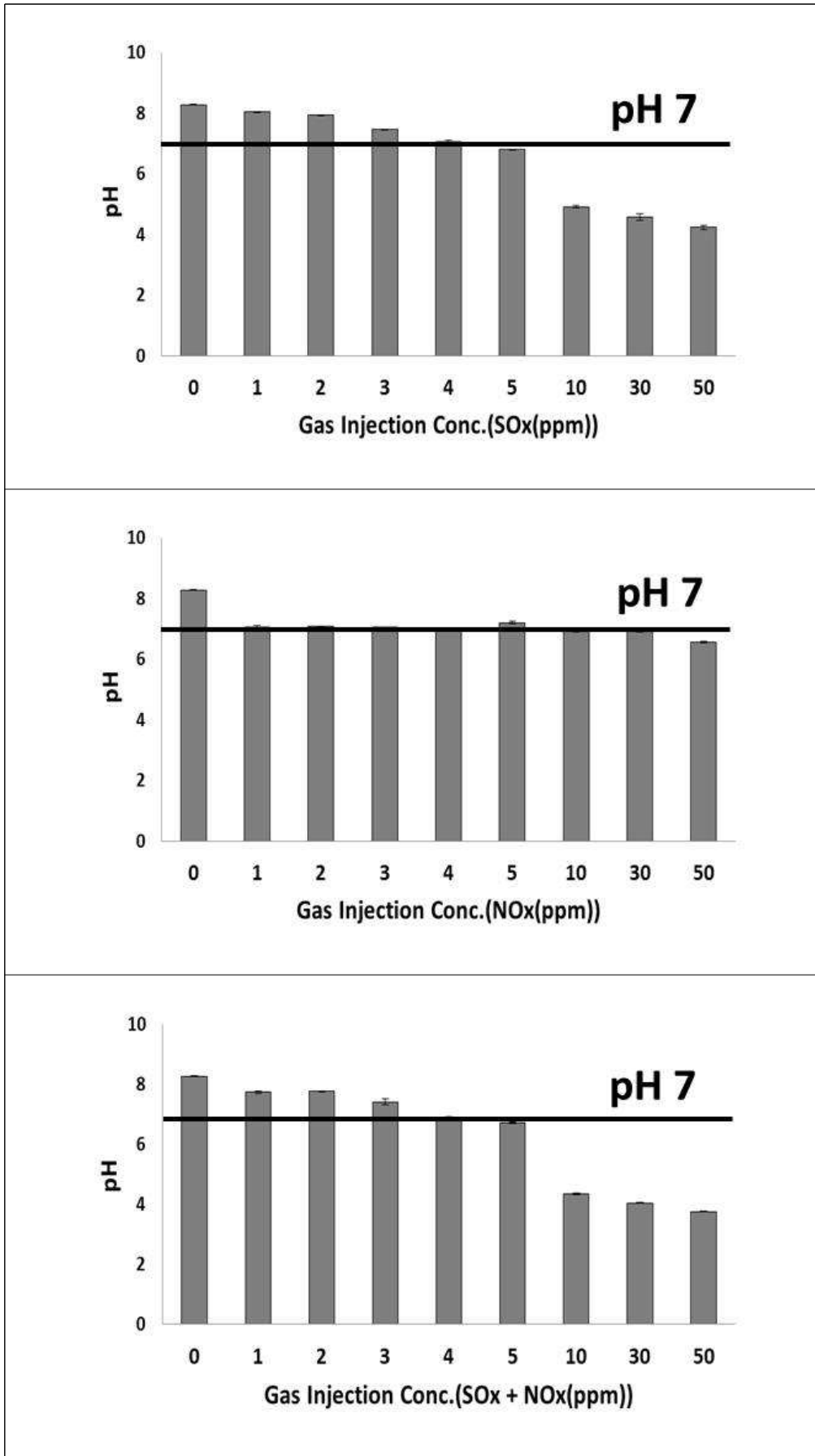


Fig. 2. pH variation

○ 인도페놀법의 암모니아 흡수율 비교

- 인도페놀법에서 산성가스 중 고농도와 저농도에서 SOx, NOx, SOx와 NOx 혼합가스의 영향에 따른 암모니아 흡수율을 비교하기 위해 고농도 암모니아 표준가스(50 ppm)를 10 L Tedlar Bag에 3 L 주입(암모니아 농도 30 ppm)하였고, SOx 표준가스(100 ppm), NOx 표준가스(100 ppm), SOx와 NOx 혼합가스를 각각 0.1 L, 0.2 L, 0.3 L, 0.4 L, 0.5 L, 1 L, 3 L, 5 L 주입(산성가스 농도 1 ppm, 2 ppm, 3 ppm, 4 ppm, 5 ppm, 10 ppm, 30 ppm, 50 ppm)하여 샘플시료를 제조함. 각 실험법에 해당되는 흡수액을 이용하여 흡수유량을 1 L/min으로 유지하면서 시료채취를 하였고, 이 때 모든 실험은 반복실험(duplicate)을 실시함(Table 4).

Table 4. Comparison of ammonia recovery rate according to acid gas effect

Sample	NH ₃	SO _x	NO _x			
S1	30 ppm	1 ppm	-			
S2		2 ppm				
S3		3 ppm				
S4		4 ppm				
S5		5 ppm				
S10		10 ppm				
S30		30 ppm				
S50		50 ppm				
N1		-			1 ppm	
N2					2 ppm	
N3			3 ppm			
N4			4 ppm			
N5			5 ppm			
N10			10 ppm			
N30			30 ppm			
N50			50 ppm			
SN1						1 ppm
SN2						2 ppm
SN3		3 ppm				
SN4		4 ppm				
SN5	5 ppm					
SN10	10 ppm					
SN30	30 ppm					
SN50	50 ppm					

S : SO_x, N : NO_x, SN : SO_x + NO_x

Table 5. NH₃ absorption rate comparison of Indophenol method(unit : ppm)

Method & Gas		Gas Injection Conc.	1st	2nd	Average
UV (H ₃ BO ₃)	SOx	0	29.79	27.67	28.73
		1	24.26	24.29	24.28
		2	29.45	24.23	26.84
		3	20.36	19.94	20.15
		4	23.71	24.04	23.87
		5	24.88	24.07	24.47
		10	25.41	25.13	25.27
		30	25.14	24.23	24.68
		50	22.95	22.06	22.51
UV (H ₂ O ₂)	SOx	0	24.26	19.14	21.70
		1	19.38	18.24	18.81
		2	13.92	12.65	13.29
		3	15.37	14.67	15.02
		4	20.31	19.50	19.90
		5	18.36	17.71	18.03
		10	16.59	15.99	16.29
		30	15.47	15.60	15.53
		50	12.90	12.63	12.77
UV (H ₃ BO ₃)	NOx	0	29.79	27.67	28.73
		1	17.28	15.91	16.59
		2	20.87	18.08	19.48
		3	21.23	19.03	20.13
		4	19.31	18.20	18.76
		5	20.63	20.39	20.51
		10	23.79	22.75	23.27
		30	23.39	22.49	22.94
		50	21.71	21.60	21.65
UV (H ₂ O ₂)	NOx	0	24.26	19.14	21.70
		1	12.32	11.67	11.99
		2	13.68	12.33	13.00
		3	16.00	13.18	14.59
		4	13.90	13.08	13.49
		5	16.17	15.76	15.97
		10	15.22	15.12	15.17
		30	20.75	20.12	20.44
		50	16.03	5.76	10.89

Method & Gas		Gas Injection Conc.	1st	2nd	Average
UV (H ₃ BO ₃)	SO _x +	0	29.79	27.67	28.73
		1	24.41	21.91	23.16
		2	25.11	22.18	23.65
		3	25.96	23.86	24.91
		4	29.44	29.03	29.24
		5	22.42	21.19	21.80
		10	8.94	7.98	8.46
		30	9.82	9.19	9.50
		50	12.10	12.17	12.14
UV (H ₂ O ₂)	NO _x	0	24.26	19.14	21.70
		1	18.39	17.81	18.10
		2	13.49	12.59	13.04
		3	14.69	13.66	14.18
		4	14.88	11.76	13.32
		5	16.03	15.00	15.52
		10	16.79	16.31	16.55
		30	21.28	17.68	19.48
		50	15.21	14.41	14.81

■ 산성가스 유무에 따른 인도페놀법의 암모니아 흡수율 비교

- 산성가스를 주입하고 붕산, 과산화수소 흡수액을 이용하여 암모니아 흡수율을 비교한 결과는 Table 5와 같으며, SO_x, NO_x 단일 산성가스만 주입했을 경우 붕산, 과산화수소 흡수액의 암모니아 흡수율은 저농도보다 고농도에서 차이를 보였으며, 전체적으로 산성가스 농도에 관계없이 붕산 흡수액에서 더 높은 암모니아 회수율을 보임
- SO_x와 NO_x 혼합가스상 중 고농도에서는 과산화수소 흡수액이 더 높은 암모니아 흡수율을 보였으나, 5 ppm 이하의 저농도에서는 붕산 흡수액이 더 높은 흡수율을 보임(Fig. 3)

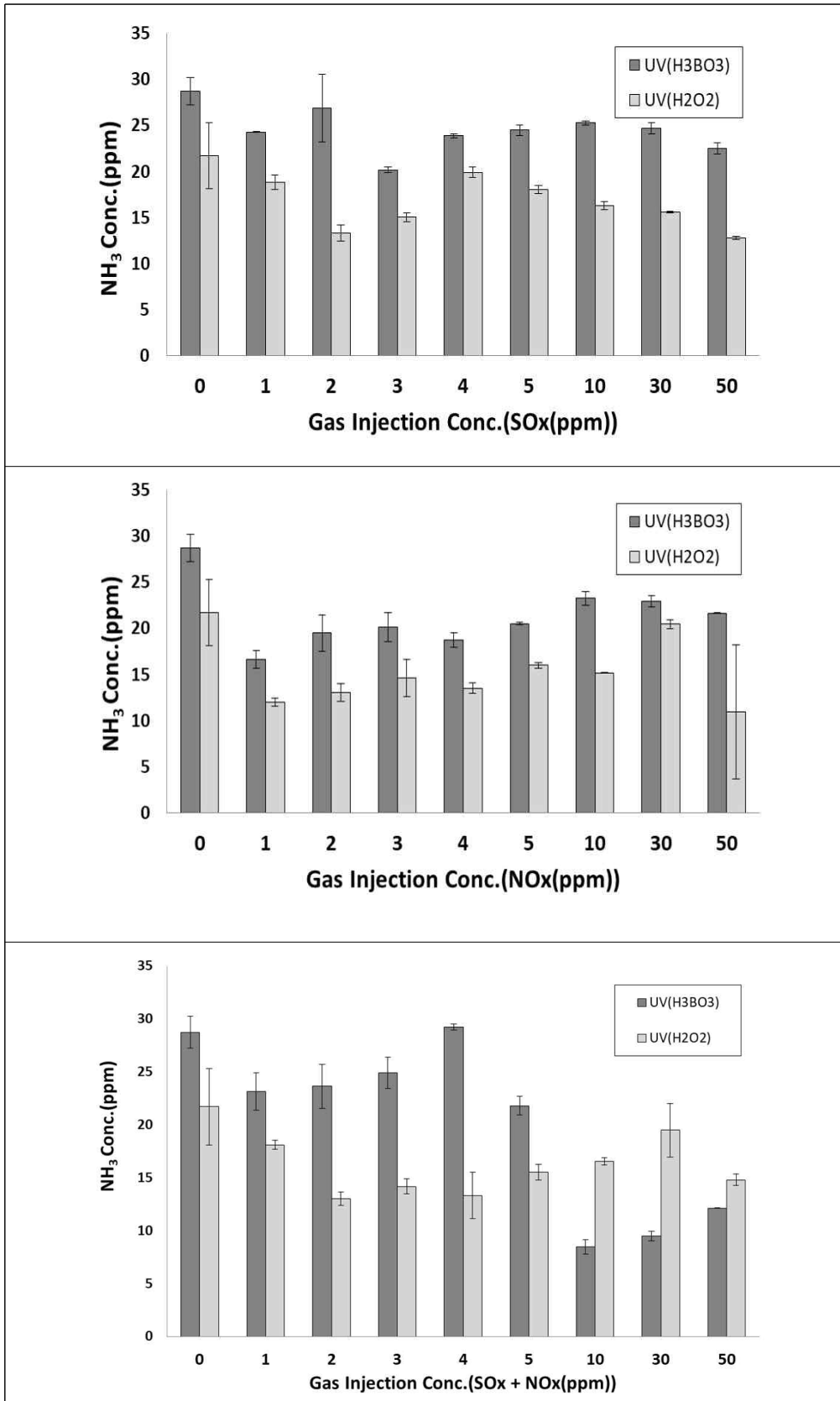


Fig. 3. NH_3 absorption rate

IV 결 론

대기배출가스 중 암모니아 분석방법 개선방안 연구 결과는 아래와 같다.

1. 암모니아 농도를 30 ppm을 조제하여 각 시험방법별 흡수액의 암모니아 흡수율을 조사한 결과 인도페놀법-붕산 흡수액은 약 95.8 %(28.73 ppm), 인도페놀법-과산화수소 흡수액은 약 72.3 %(21.69 ppm), IC-붕산 흡수액은 약 28.4 %(8.50 ppm), IC-황산 흡수액은 약 47.0 %(14.10 ppm)으로 나타남
2. SOx와 NOx 혼합가스의 함량을 각각 50 ppm, 30 ppm, 10 ppm, 5 ppm, 4 ppm, 3 ppm, 2 ppm, 1 ppm되도록 조제하여 초순수에 흡수시켜 pH를 측정한 결과 각각 3.76, 4.04, 4.36, 6.73, 6.87, 7.41, 7.77, 7.74으로 나타남
3. SOx, NOx를 각각 한가지 만 암모니아와 혼합하여 흡수율을 측정한 결과는 유의미한 결과를 나타내지 않음
4. SOx와 NOx 혼합가스의 경우 인도페놀법에서 사용하는 붕산과 과산화수소 흡수액 각각에 대하여 30 ppm으로 암모니아 혼합가스를 조제하여 측정한 결과 암모니아 흡수량은 붕산흡수액을 사용했을 경우 12.14 ppm ~ 29.24 ppm, 과산화수소 흡수액의 경우 14.81 ppm ~ 19.48 ppm이었으며, 대부분 완만한 상승곡선을 그렸는데 SOx와 NOx를 각각 5 ppm이 되도록 조제한 경우 72.7 %의 회수율을 보였으며, 가장 높은 수치인 29.24 ppm은 SOx와 NOx를 각각 4 ppm이 되도록 조제한 경우
5. 5 ppm 이하의 저농도 산성가스 상태에서는 과산화수소 흡수액보다 붕산 흡수액을 사용할 때 암모니아 흡수에 있어서 더 높은 효율을 나타내 5 ppm을 흡수액 선택의 가이드라인으로 제시하는 것이 타당하다는 것을 알 수 있었음

본 연구 결과, 암모니아 분석법 중 JIS IC와 EPA IC법 보다는 인도페놀법이 NH₃ 흡수에 좋은 효율을 보였다. 인도페놀법 중 산성가스가 없을 시 붕산 흡수액을 사용하고, 산성가스가 있을 시 과산화수소 흡수액을 사용하지만, 실험 결과 약 5 ppm 이하의 낮은 산성가스 존재할 때는 과산화수소 흡수액에 비해 붕산 흡수액에서 높은 NH₃ 흡수율을 보였으며, 추후 추가 실험을 통하여 암모니아 공정오염 시험기준 개정 자료로 활용 할 계획이다.

1. 대기오염공정시험기준, ES01303.1c 배출가스 중 암모니아 - 자외선가시선분광법 - 인도폐놀법, 2021
2. 맹주향, 한상길, 김해성, 김유정, 이아름, 하주연, 2011, Essential oil을 이용한 Ammonia의 소취효과, 순천향 자연과학연구 논문집, 17(2), p. 107-116
3. Irwin J. G., Williams M. L., 1988, Elsevier Applied Science Publishers, Environmental pollution, 50(1-2)
4. 사재환, 윤석경, 노기환, 전의찬, 2008, 가스상 암모니아 측정을 위한 분석방법 별 특성 연구, 한국대기환경학회지, 24(1), p. 43-54
5. Adams, P.J., 2001, Deneral circulation model assessment of direct radiative forcing by the sulphate nitrate ammonium water inorganic aerosol system, J. Geophys. Res. Atmos, 106, p. 1097-1111
6. 전의찬, 사재환, 박종호, 2005, 부유형 챔버를 이용한 하수처리장에서의 암모니아 배출 특성 연구, 환경영향평가학회지, 14(5), p. 263-273
7. 전의찬, 사재환, 김선태, 홍지형, 김기현, 2006, 생활악취 배출원의 악취 배출 특성 연구: 하수처리장을 중심으로, 한국대기환경학회지, 22(3), p. 337-351
8. JIS K 0099, 2020, Method for determination of ammonia in flue gas, Japanese industrial standards committee
9. EPA Method CTM-027, 1997, Procedure for collection and analysis of ammonia in stationary sources, United states environmental protection agency
10. 배명수, 2016, 탱크컨테이너에서의 암모니아 누출 영향평가 및 안전성 확보 방안, 충북대학교, p.5
11. 환경부/화학물질안전원, 2015, 2013년도 화학물질 배출·이동량 조사결과 보고서, p. 12-17
12. Norio Katoh, 2001, Elimination of interference from sulfur dioxide in the determination of ammonia by indophenol blue absorptiometry, Bunseki Kagaku, 50(9), p. 627-630
13. Weatherburn, M.W., 1967, Phenol-hypochlorite reaction for determination of ammonia, Anal. Chem., 39, p. 971-974