

견운모와 규조토에 대한 암모니아 기체의 흡착특성

이수승, 김진수, 윤창연, 이종협*

서울대학교 공과대학 화학생물공학부
151-742 서울특별시 관악구 신림2동 산56-1번지
(2006년 6월 12일 접수; 2006년 9월 11일 채택)

Adsorption characteristics of the sericite and diatomite for ammonia gas

Suseung Lee, Jinsoo Kim, Chang Yeon Yun and Jongheop Yi*

School of Chemical and Biological Engineering, Seoul National University
San 56-1, Shilim-dong, Gwanak-gu, Seoul 151-742, Korea

(Received for review June 12, 2006; Revision accepted September 11, 2006)

요 약

실내 공기오염 방지를 위하여 견운모와 규조토를 건축내장재로 사용하기 위한 물리·화학적 특성을 조사 하였다. 특히 규조토의 경우 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope: SEM)으로 표면에 분포하는 규조화석의 존재를 확인하였으며, 질소흡탈착법(Brunauer-Emmett-Teller (BET) method)을 통해 5 nm 이하의 기공이 고르게 분포하고 비교적 넓은 비표면적을 가지는 것을 알 수 있었다. 이러한 규조토와 비교하여 견운모는 기공특성이 보이지 않았으며 비표면적 역시 상대적으로 작은 것으로 나타났다. 따라서, 다공질 구조와 넓은 비표면적으로 인해 규조토가 견운모보다 상대적으로 높은 흡착특성을 가지고 있음을 예상 하였으며, 이를 실험적으로 확인 하였다. 하지만 950°C 이상으로 열처리한 결과 규조토는 다공질 규조화석의 연소 및 무기성분의 고온 소결로 인해 더 이상 기공 구조를 보이지 않고 비표면적이 감소하였으며, 그 결과 흡착성능 또한 크게 감소하는 경향을 보였다. 결론적으로, 열처리 하지 않은 규조토의 경우 규조화석의 존재로 인해 다공질 구조를 가지며, 넓은 비표면적에 의해 보다 높은 암모니아 흡착특성을 보여 실제로 이와 같은 유해 화합물을 효과적으로 제거할 수 있는 능력이 있음을 보였다.

주제어 : 견운모와 규조토, 다공질 규조화석, 암모니아 흡착

Abstract – The feasibility of the use of porous fossil diatoms for indoor air pollution control was investigated via the characterization of physical and chemical properties. The fossil diatoms were observed by SEM(Scanning Electron Microscope). Diatomite had well-distributed pores below 5 nm and relatively large surface area compare to sericite. However, no porosity in sericite was found. Results showed that diatomite had better performance than sericite in respect to porosity and large surface area. But diatomite which is thermally treated at 950°C has no porosity and low surface area because of combustion of fossil diatoms or calcination of inorganic oxide at high temperature, and has poor adsorption capability of ammonia gas. In conclusion, porous diatomite has relatively high performance to adsorb noxious chemical compounds, such as ammonia gas and VOCs.

Key Words : sericite and diatomite, porous fossil diatom, ammonia adsorption

* To whom correspondence should be addressed.
E-mail: jyi@snu.ac.kr

1. 서 론

최근 실내 공기오염에 의해 발생하는 새집증후군(Sick house syndrome) 등과 같은 질병 발생률 증가로 인해 환경 친화적 건축자재에 대한 관심이 높아지고 있다. 특히, 독성이 있는 건축소재를 사용할 경우 천식, 비염, 아토피성 피부염 등의 알레르기 질환을 유발할 수 있어 친환경 건축소재의 사용이 요구되고 있다. 뿐만 아니라 실내의 유해성 화합물인 포름알데히드나 휘발성유기화합물(VOCs) 등이 인체 건강에 미치는 부정적인 영향도 보고되고 있다[1, 2]. 이러한 휘발성유기화합물은 실내에서 그 방출정도가 심하며, 대부분의 방출은 실내공간에 상주하는 동안 이루어진다고 알려져 있다[3, 4].

이러한 실내의 휘발성유기화합물은 주로 건축소재나 가구 등의 도료, 접착제 및 방수제 등으로부터 방출되며, 특히 넓은 면적의 벽, 천장, 마루 등으로부터 많은 양이 방출된다[5-7]. 그러나, 현재 건축소재에 대한 오염물질 방출농도의 평가는 매우 미흡한 실정이기 때문에, 쾌적한 실내환경 창출을 위해서 보다 친환경적인 건축소재 생산관련 기술의 정립이 필요하다. 이러한 실내공기 오염문제를 해결하기 위해 근원적으로 실내 대기오염 원인을 제거하거나, 오염물질 배출을 최소화 할 수 있는 청정기술(Clean technology) 개발이 필요하다. 이러한 실내공기오염을 처리하는 기존의 처리법으로는 이산화티타늄(TiO₂) 광촉매를 이용한 유해성 유기물 분해방법이 많이 활용되고 있다[8, 9]. 그러나, 이산화티타늄 광촉매는 전체 태양광의 약 2.7%에 해당하는 자외선 영역에 의해서만 활성을 가지기 때문에 자외선이 거의없는 실내에 적용하기는 어렵다. 따라서, 최근에 가시광선에서도 활성을 띄는 이산화티타늄 광촉매를 개발하려는 시도가 이루어지고 있다[10]. 또 다른 연구방향으로써 기존의 유기화합물이 아닌 무기재료를 소재로 하여 새로운 건축소재를 개발하려는 연구가 진행되고 있으며 이와 더불어, 이러한 친환경적 천연 무기광물의 특성을 활용해 유해물질을 제거하려는 시도가 이루어지고 있다[11, 12]. 이러한 친환경 무기광물중에 규조토는 여과, 흡수, 첨가제, 및 단열체 등의 여러 산업에서 수요가 증가하고 있으며, 추정 세계 총 매장량이 800 만 톤으로 알려져 있어 생산량도 계속적으로 증가하고 있는 추세이다[13-15]. 이와 마찬가지로 견운모 또한 전기제품의 절연재를 비롯하여 페인트, 화장품, 플라스틱, 고무 등의 제조시 충전제 등으로 다양한 분야에서 사용되고 있으며, 선진국의 경우 수요가 계속적으로 증가

하고 있는 추세이다[16, 17].

본 연구에서는 산업에서 다양하게 응용되고 있는 견운모 및 규조토의 물리적, 화학적 특성 분석을 통해 건축소재로의 가능성을 검토하고, 실제로 열적 처리조건에 따른 암모니아 가스의 흡착성능을 평가하여 보다 친환경적인 건축소재로의 활용을 위한 효과적인 원재료 처리조건을 제시하고자 한다.

2. 실 험

2.1. 분석장치

규조토와 견운모의 표면형상은 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope; JSM-5600, JEOL)을 통해 분석하였다. 열중량 분석(Thermal Gravity Analysis)은 DSC-TGA 동시측정 열분석기(Simultaneous DSC-TGA(DTA) Analyzer; SDT 2960, TA Instrument)를 사용하였으며, 질소 분위기에서 0~1000 °C까지 5.0 °C/min의 온도변화를 주어 측정하였다. X 선 회절분석기(X-ray diffractometer; D/Max-3C, Rigaku)로 결정구조를 분석하였으며, BET분석(ASAP2010, Micromeritics)을 통하여 시료의 비표면적 및 기공특성에 대한 분석을 수행하였다. 또한 형광 X-선 분석장치(X-ray Fluorescence Spectrometer; XRF-1700, Shimadzu)로 광물 구성성분을 정량적, 정성적으로 분석하였으며, CHNS 원소분석(CHNS Elemental Analyzer; CHNS-932, Leco)을 통해 광물에 포함되어 있는 유기물의 구성성분의 양을 측정하였다.

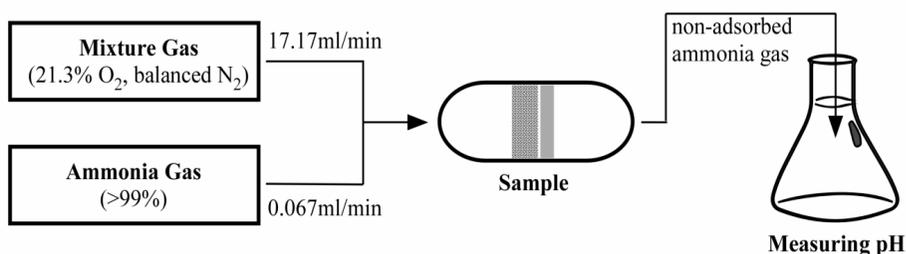
2.2. 견운모와 규조토의 흡착성능 평가 실험

각 시료의 흡착성능을 평가하기 위해 암모니아 기체(> 99%)의 흡착 실험을 수행하였다.

이 실험은 시료에 과흡착 되어 통과하는 기체의 양에 따른 pH변화로서 흡착량을 알아보는 원리이기에, pH변화가 민감한 암모니아 기체를 흡착물질로 사용하였다. 모든 시료는 진공 상태에서 120°C(또는 100°C) 조건으로 1시간 이상 전처리하였으며, 실험방법은 다음과 같다 (Scheme 1).

질량유량계(Mass flow controller)를 사용하여 혼합기체(21.3% O₂, balanced N₂)를 17.17 ml/min 으로 흘려주면서, 동시에 주사기 펌프(Syringe pump)로 암모니아 기체를 0.067 ml/min 흘려주어 일정농도의 암모니아 기체가 흐르도록 하였다.

Scheme 1. Adsorption experiments of the ammonia gas using the sericite and the diatomite.



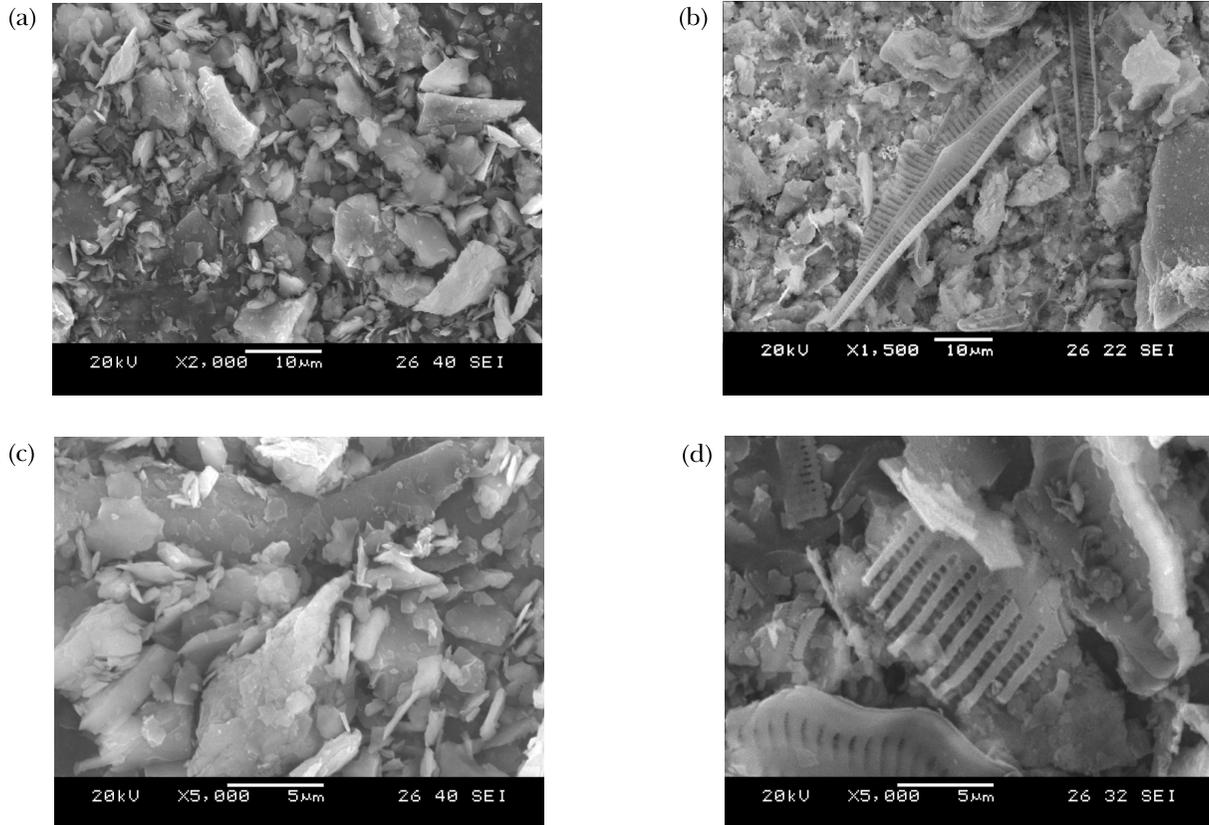


Figure 1. The surface analysis of the refined sericite and diatomite from Scanning Electron Microscopy (a) SEM image of the sericite (2000) (b) SEM image of the diatomite (1500) (c) SEM image of the sericite (5000) (d) SEM image of the diatomite (5000).

일정농도의 암모니아 기체가 0.20 g의 시료가 있는 반응기 내부를 연속적으로 통과하면서 비흡착된 암모니아 기체가 물에 용해되며 이에 따른 pH의 변화를 관찰하여 시료별 흡착성능을 분석하였다. (상온 (27.8℃) 및 상압 조건 하에서 실험을 수행하였다.)

3. 결과 및 토론

3.1. 원재료의 표면특성 분석

견운모(Sericite)는 단사정계에 속하며 방향성을 가지고 있기 때문에 얇은 판으로 쪼개어지며[18], SEM 이미지로 표면을 직접 확인한 결과 매끄럽고 모서리가 날카롭게 쪼개어져 있는 것을 확인할 수 있다(Figure 1(a), (c)). 반면, 규조토(Diatomite)는 수중의 단세포식물인 규조의 잔해가 해저나 호저에 퇴적된 것으로서, SEM 분석 결과 암석 표면에서 이러한 규조화석의 흔적을 확인할 수 있다 (Figure 1(b), (d)).

3.2. 열분석을 통한 원재료에 존재하는 유기물의 존재 및 양 확인

규조토는 평균 50 m 에서 100 m 크기의 규조류라고 불리는 부유성 조류 껍데기를 많이 포함하고 있다. 이 규조는 실리카를 흡수해 세포벽을 만들기 때문에, 대부분 비정질 실리카로 구성

되어 있으며, 여기에 약간의 결정질 실리카가 존재한다. 또한 구조 자체의 복잡한 구조와 그 껍데기의 일차 및 이차 공극 때문에 매우 낮은 밀도를 갖는다[13-15].

규조토에 포함되어 있는 유기물의 존재를 확인하기 위해 10 5℃에서 열처리한 규조토와 견운모에 대해 열중량 분석 (Thermal gravity analysis)을 수행하였다. 그 결과 규조토는 700℃에서 18%의 무게 감량이 있지만, 이와 다르게 견운모의 경우는 700℃에서 단지 2%의 무게 감량이 일어났다 (Figure 2). 이러한 결과로 보아 광물들의 녹는점(Melting point)이 일반적으로 1000℃ 이상인 것을 감안 하였을 때, 규조토에는 유기물이 다소 포함되어 있는데 비해 견운모에는 유기물이 거의 포함되어 있지 않음을 확인할 수 있다.

3.3. 견운모와 규조토의 구성 성분 및 결정성

XRF 분석 결과 규조토와 견운모는 대부분 실리카 (SiO_2)로 이루어져 있으며, 그 외에 알루미늄 (Al_2O_3)와 소량의 다른 금속 성분들이 포함되어 있음을 알 수 있다 (Table 1). 또한, 분말 엑스레이 회절 분석 (Powder X-ray diffraction analysis) 결과 규조토나 견운모 모두 결정성을 지니고 있는 것도 확인할 수 있다. 그러나, 두 광물이 결정질 실리카를 포함하고 있지만, 결정 구조는 서로 다른 형태를 지니고 있음을 알 수 있다 (Figure 3).

Table 1. Quantitative and qualitative analysis of the sericite and diatomite (XRF analysis).

Material	Metal Oxide Content (wt %)											Total
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	MnO	P ₂ O ₅	*LOI	
Sericite	60.45	13.39	0.63	4.63	1.54	0.92	1.20	2.15	0.03	0.10	15.28	100.33
Diatomite	60.61	25.26	0.15	1.17	0.74	0.42	-	8.18	0.01	0.24	3.30	100.09

* LOI (Loss On Ignition) : 작열감량. 강열에 의한 휘발성물질(주로 결정수)의 감소에 대한 함량.

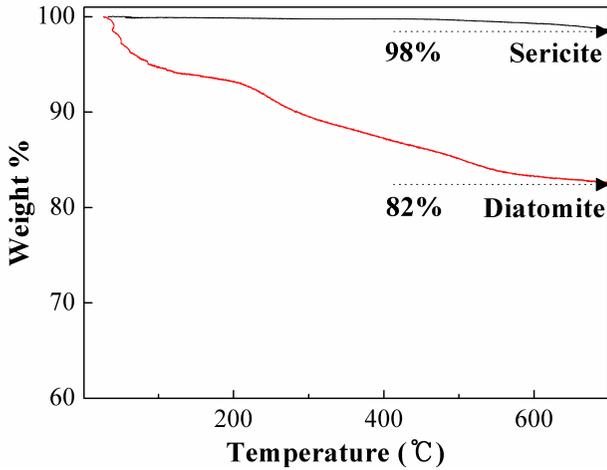


Figure 2. TGA data of sericite and diatomite.

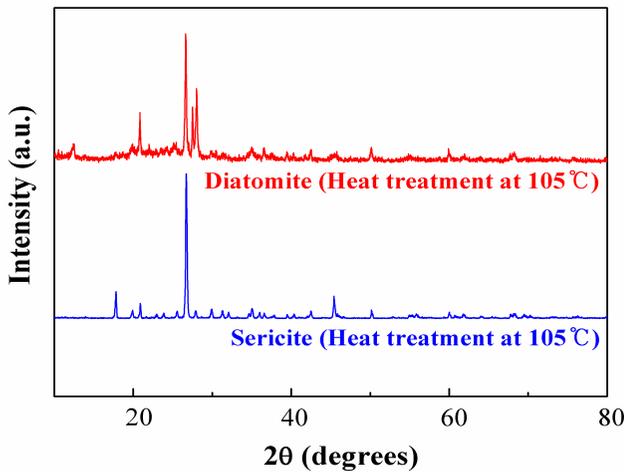


Figure 3. Powder X-ray diffraction patterns of the sericite and diatomite (heat treatment at 105°C).

3.4. 열처리 조건에 따른 원재료의 기공특성 분석

견운모와 규조토의 질소흡탈착 분석결과, 견운모의 경우 질소 흡탈착 등온선으로부터 기공이 없는것을 확인할 수 있지만 (Figure 4(a)), 이와 다르게 규조토의 경우는 질소흡탈착 등온선이 서로 일치하지 않는 IV형 히스테리시스를 보였다. 이러한 IV형 히스테리시스는 흡착제에 미세한 세공이 있어 모세관 응축이 일어나는 경우에 나타나는 현상으로, 규조토 입자내에 기공

이 형성되어 있음을 확인할 수 있다 (Figure 4(b), (c), (d)). 이러한 기공특성은 암모니아 기체흡착에 물리적 흡착점을 증가시켜주는 역할을 하기 때문에 암모니아 흡착성능을 향상시킨다.

3.5. 열처리 조건에 따른 원재료에 포함되어 있는 C, H, N, S 분석

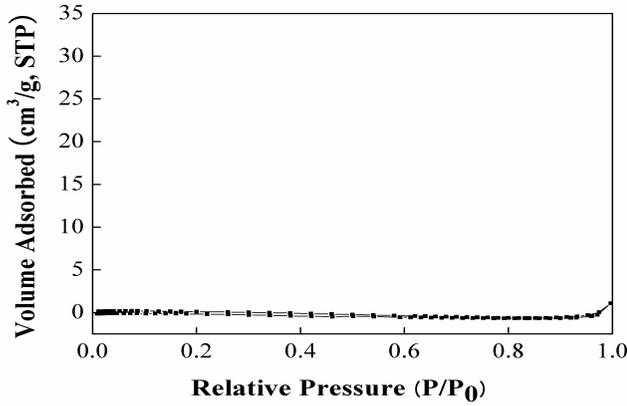
열중량 분석 결과 견운모에는 2%정도의 유기물이 포함되어 있음을 확인할 수 있었다 (Figure 2). 포함된 유기물의 정량분석을 위해서 원소분석(Elemental analysis)을 시행한 결과 (Table 2), 105°C 처리한 견운모의 경우, 광물의 전체 원소 질량 중 탄소가 0.13%, 그리고 수소는 0.22%로 매우 소량 포함되어 있음을 알 수 있다. 또한, 질소와 황은 포함되어 있지 않음을 확인할 수 있다. 여기서 감량된 2% 중 탄소 및 수소의 분율을 제외한 나머지 부분은, 원소분석에 포함되어 있지 않는 산소와 같은 다른 유기원소에 의한 것으로 생각된다.

Table 2. Elemental composition(wt%) of C, H, N, S according heat treatment.

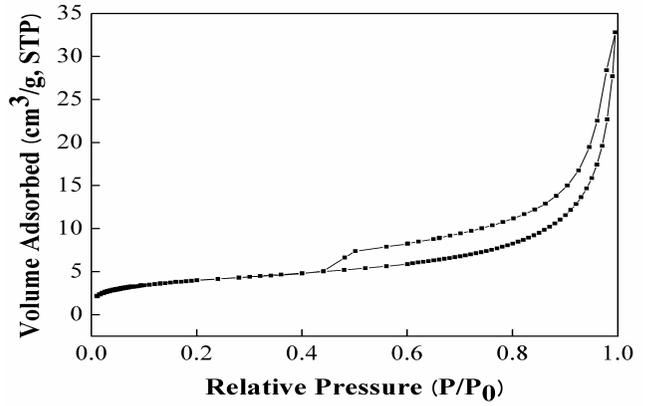
Elements	C	H	N	S
Sericite (105°C)	0.13	0.22	-	-
Sericite (950°C)	0.19	0.06	-	-
Diatomite (105°C)	3.22	1.24	0.03	0.29
Diatomite (950°C)	0.11	0.06	-	0.04

3.7. 원재료 처리조건에 따른 암모니아 기체의 흡착 특성

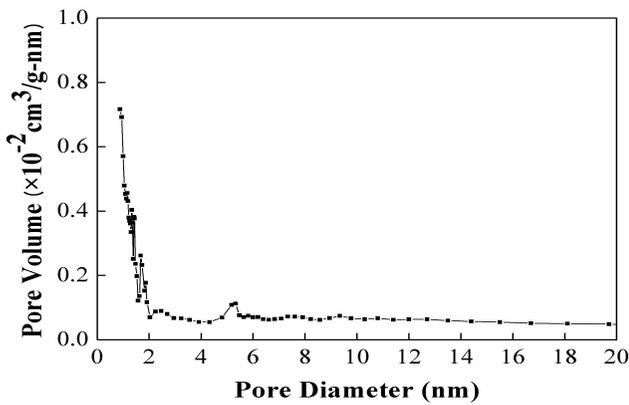
Figure 7은 동일한 질량의 각 시료에 암모니아 가스가 흡착되는 결과를 보여주는 그래프이다. 흡착실험은 열적으로 처리한 시료에 일정 유속의 암모니아 가스를 흘려준 다음, 흡착하지 않고 통과한 비흡착된 암모니아 기체를 물에 용해시킨 후 pH변화를 측정함으로써 흡착 정도를 역으로 계산하였다. 그래프 상에서 pH값이 급격하게 증가하는 지점이 흡착이 포화된 부분을 의미한다. 흡착실험 결과, 견운모나 950°C 열처리한 규조토에 비하여 105°C 열처리한 규조토가 상대적으로 많은 양의 암모니아 기체를 흡착하였으며, 이로써 열처리 온도가 낮은 규조토가 더 높은 흡착성능을 보임을 확인할 수 있다. 이러한 현상은 105°C에서 열처리한 규조토의 경우에 물리적, 화학적 흡착점을 증가시켜 주는 다공질 구조화석이 온전히 그 구조를 유지하고 있는 것과 다르게, 950°C에서 열처리한 규조토의 경우는 구조화석의



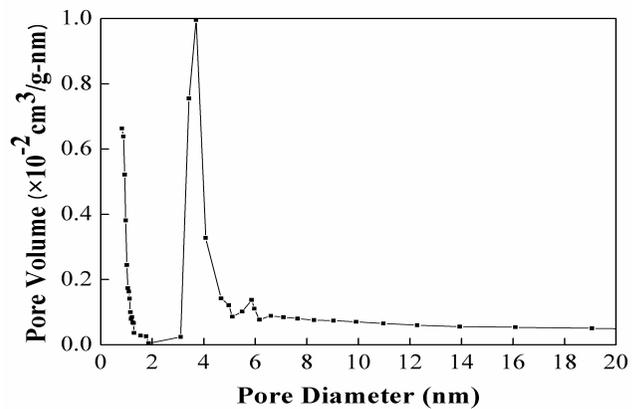
(a) Adsorption-Desorption isotherms of the sericite



(b) Adsorption-Desorption isotherms of the diatomite



(c) Pore size distribution of the diatomite in adsorption



(d) Pore size distribution of the diatomite in desorption

Figure 4. BET analysis of the sericite and diatomite (heat treatment at 105°C).

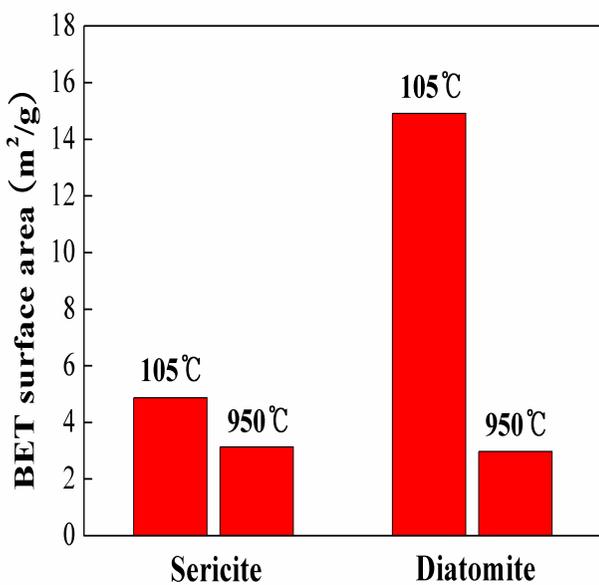


Figure 5. BET surface area of the sericite and diatomite according to particle size and thermal treatment.

파괴 및 고온에서의 소결현상에 의한 비표면적 감소로 인해 흡착 효과가 줄어들기 때문이다.

일반적으로 흡착제의 흡착성능은 비표면적에 비례해서 증가한다. 실험 결과 각 시료의 흡착성능은 구조도가 건운모보다 높고, 비표면적이 작은 950°C로 열 처리한 구조도는 흡착성능이 낮았다. 또한, 질소와 황 처럼 화학적 흡착을 할 수 있는 원소가 들어 있는 경우에 암모니아 가스 흡착 가능성을 높여줄 수 있다. 따라서, 질소와 황을 포함하고 있는 105°C에서 열처리한 구조도가 950°C에서 열처리한 구조도나, 건운모보다 화학적 흡착에 유리함을 알 수 있다.

결론적으로, 다공질 구조화석이 존재하는 구조도가 건운모에 비해 상대적으로 높은 흡착성능을 보이지만, 고온 열처리한 구조도의 경우는 무기성분의 고온소결현상과 다공질 구조화석의 파괴로 인해 화학적, 물리적 흡착성능이 떨어짐을 확인할 수 있다. 따라서, 낮은 온도에서 열처리한 구조도를 사용하면 건축소재 등으로부터 발생하는 암모니아 등과 같은 유해성 화합물을 효과적으로 제거할 수 있을 것이다.

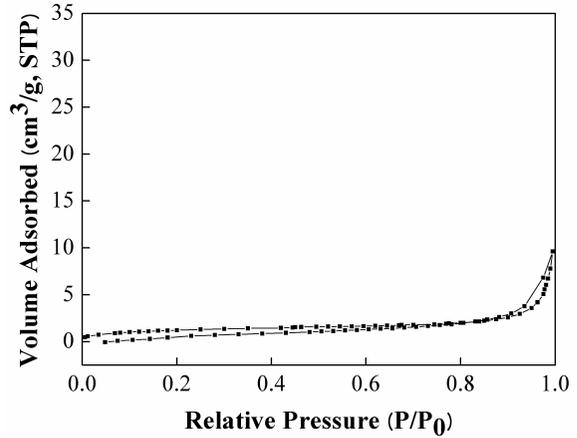
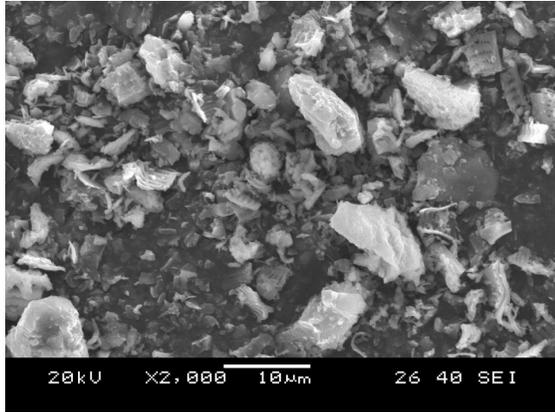


Figure 6. SEM image and adsorption-desorption isotherms of thermally treated sericite (950°C).

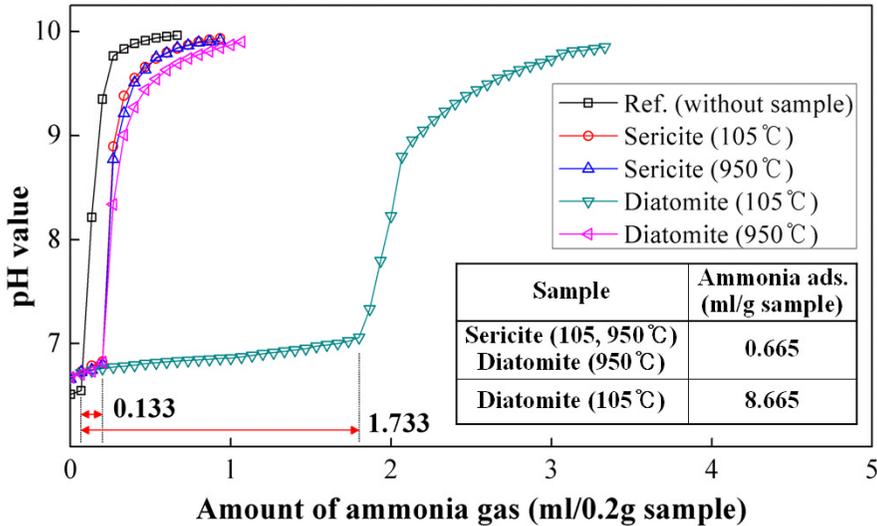


Figure 7. pH change of the water according to ammonia gas adsorption.

4. 결 론

전자현미경 분석 결과, 규조토에는 규조화석이 존재함을 확인할 수 있었고, 그 무게 비율도 18%로 상당한 비중을 차지하고 있음을 열중량 분석(TGA)으로부터 확인할 수 있었다. 이러한 다공질 규조화석의 존재로 인해 규조토는 5 nm 이하의 균일한 기공을 가지고 있으며 14.91 m²/g의 넓은 비표면적을 가지고 있음을 확인할 수 있었다. 그러나, 견운모는 기공 구조를 가지지 않으며 비표면적도 규조토에 비해서 매우 작았다. 규조토는 이러한 기공특성과 넓은 비표면적에 의해 암모니아 기체에 대한 높은 흡착성능을 보였으며, 기공특성이 없고 비표면적이 작은 견운모는 암모니아 기체에 대한 흡착 능력이 거의 없음을 확인하였다. 또한, 질소나 황과 같이 화학적 흡착을 할 수 있는 물질이 다량 포함되어 있는 경우(105°C에서 열처리한 규조토) 흡착 성능이 높았다. 반면 고온(950°C)에서 열처리한 규조토는, 다공

성 구조화석의 파괴 및 무기성분의 고온소결 현상으로 인해 기공특성이 사라지고 비표면적이 크게 줄어들었으며, 이에 따라 암모니아 물리적, 화학적 흡착성능도 크게 떨어지는 경향을 보였다. 따라서 천연 무기 광물인 규조토를 건축자재로 사용할 경우, 원광의 처리를 낮은 온도조건에서 수행 해야지만 원광 고유의 기공특성 및 화학적 특성을 유지하여 보다 효과적으로 그 흡착특성을 활용할 수 있음을 알 수 있다.

감 사

본 연구는 에너지관리공단 2005년도 에너지 자원기술개발사업인 [규조토, 견운모를 활용한 친환경 목모시멘트 개발 및 상용화] (2005-01-0070-000)에 관한 일련의 연구로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Godinot, N., Sicard, G., and Dubois, D., "Categories, familiarity and pleasantness of odors", *Odours and VOC's J.*, **1**(3), 202-208 (1995).
2. Maroni, M., Seifert, B., and Lindvall, T., *Indoor Air Quality - A comprehensive reference book*, Elsevier SciencePub. Co., 1995.
3. Crump, D. R., "Sources of concentrations of volatile organic compounds in the indoor air of U.K. homes", *Proceedings of the 2nd International Conference on VOCs in the Environment*, Nov. 7-9, London, 235-246 (1995).
4. World Health Organization(WHO), *Indoor Air Quality: Organic Pollutants - Report of a WHO meeting (EURO Reports and Studies No.111)*, World Health Organization Regional Office for Europe, Copenhagen, 1989.
5. Etkin, D. S., *Ceilings / Walls and IAQ: Health Impacts, Prevention and Mitigation*. Indoor Air Quality Update, Cutter Information Corp., Arlington, 1994.
6. Etkin, D. S., *Floor Coverings and IAQ: Health Impacts, Prevention and Mitigation*. Indoor Air Quality Update, Cutter Information Corp., Arlington, 1994.
7. Brown, V. M., Cockram, A. H., Crump, D. R., and Gardiner, D., "Investigations of the volatile organic compound content of indoor air in homes with an odorous damp proof membrane", *Proceedings of the 5th International Conference on Indoor Air Quality and Climate (Indoor Air '90)*, Jul. 29 Aug. 3, Toronto, 575-580 (1990).
8. Yu, J. G., Zhao, X. J., and Zhao, Q. N., "Effect of surface structure on photocatalytic activity of TiO₂ thin films prepared by sol-gel method", *Thin Solid Films*, **379**(1-2), 7-14 (2000).
9. Peral, J., Domenech, X., and Ollis, D. F., "Heterogeneous photocatalysis for purification, decontamination and deodorization of air", *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **70**(2), 117-140 (1997).
10. Anpo, M., and Takeuchi, M., "The design and development of highly reactive titanium oxide photocatalysts operation under visible light irradiation", *J. Catal.*, **216**(1-2), 505-516 (2003).
11. Waston, J. S., *Separation Methods for Waste and Environmental Applications*, Marcel Dekker, NewYork, 1999, pp. 2332.
12. Ruhl, M. J., "Recover VOCs via adsorption on activated carbon", *Chem. Eng. Prog.*, **89**(7), 37-41 (1993).
13. Sinha, R. K., *Industrial Minerals*, A. A. Balkema, Rotterdam, 1982, pp. 199-205.
14. Kuvart, M., *Industrial Minerals and Rocks*, Elsevier Science Pub. Co., 1984, pp. 297-300.
15. Johnstone, S. J., *Minerals for the Chemical and Allied Industries*, John Wiley & Sons Inc., New York, 1954, pp. 160-164.
16. Johnstone, S. J., *Minerals for the Chemical and Allied Industries*, John Wiley & Sons Inc., New York, 1954, pp. 330-336.
17. Yu, Y., and Mao, L. B. S., "Chinese mica : Supply, demand and export", *Industrial Minerals (Sep.)*, 48-51 (2002).
18. Lesure, F. G., "Mica" in Brobst, D. E., and Pratt, W. P., ed., *United States Mineral Resources : U.S. Geological Survey Professional Paper 820*, 415-423 (1973).