공학석사학위논문

이산화염소를 이용한 황화수소와 메틸메르캅탄의 제거

Removal of Hydrogen Sulfide and Methyl Mercaptan using Chlorine Dioxide

2010년 2월

서울시립대학교 대학원

환경공학과

이 정 훈

공학석사학위논문

이산화염소를 이용한 황화수소와 메틸메르캅탄의 제거

Removal of Hydrogen Sulfide and Methyl Mercaptan using Chlorine Dioxide

2010년 2월

서울시립대학교 대학원

환경공학과

이정훈

이산화염소를 이용한
황화수소와 메틸메르캅탄의 제거

Removal of Hydrogen Sulfide and Methyl Mercaptan using Chlorine Dioxide

지도교수 한 인 섭

이 논문을 공학석사학위 논문으로 제출함

2009년 12월

서울시립대학교 대학원

환 경 공 학 과

이 정 훈

Collection @ uos

이정훈의 공학석사학위 논문을 인준함.

심사위원장 인

심 사 위 원 인

심 사 위 원 인

2009년 12월

서울시립대학교 대학원

Collection @ uos

이산화염소를 이용한
황화수소와 메틸메르캅탄의 제거

이 정 훈

서울시립대학교 대학원 환경공학과

지도교수 한 인 섭

요 약 문

국민의 생활수준 향상과 쾌적한 환경에 대한 욕구가 증대되면서 각종 환경기초시설 및 산업시설 등에서 발생하는 악취가 심각한 사회문제로 인식되고 있다. 그 중 황화수소와 메틸메르캅탄은 대표적인 악취물질로써 매우 강한 취기, 독성, 위험성을 갖는 물질이다.

본 연구에서는 장치가 비교적 간단하여 유지보수가 용이하고, 운전비가 저렴하며, 제거대상물질의 농도에 크게 영향을 받지 않는 세정법을 주 기작으로 하는 물 세정, 산·알칼리세정, 이산화염소수세정을 이용하여 황화수소와 메틸메르캅탄의 제거효율 및 제거특성을 살펴보았다. 또한 이산화염소수의 주입 농도와 pH변화에 따른 제거 효율을 측정하여 최적의 운전조건을 도출하였다.

황화수소와 메틸메르캅탄이 약 5~6 ppm 농도 수준에서 세정수 종류에 따른 악취제거 실험결과, 세정수로 물과 산·알칼리용액을 이용한 경우

Collection @ uos

황화수소와 메틸메르캅탄의 동시 제거가 불가능한 것으로 나타났으며, 이산화염소수를 세정수로 이용한 경우 세정수의 ClO_2 농도가 3~4 ppm일 때 황화수소와 메틸메르캅탄의 제거효율이 99.0~99.9 %로 나타났다.

이산화염소수의 pH변화에 따른 황화수소와 메틸메르캅탄의 제거실험 결과 pH 2~7 범위일 때 약 60 %의 제거효율을 보였고, pH 12에서는 99 % 이상의 제거효율을 보였다. 이는 이산화염소수와 pH를 12로 만들기 위해 주입한 NaOH의 영향이 동시에 나타난 것으로 판단되었다. 또한 이산화염소의 특성상 높은 pH에서는 ClO_2로 존재하지 않고 ClO_2^-, ClO_3^-, Cl^- 등으로 변화되어 ClO_2 농도를 일정하게 유지하기 위해서는 pH 2~7의 조건 보다 더 많은 양의 이산화염소수를 주입해야 하였다. 따라서 pH 2~4를 유지하기 위해서는 황산과 같은 약품을 사용해야 하므로 비경제적으로 판단되어 이산화염소수를 이용한 황화수소와 메틸메르캅탄의 제거 시 최적의 운전조건은 ClO_2 농도 4 ppm, pH 7로 나타났다.

악취에 대한 민원과 관심이 증대되는 시점에서 이산화염소를 이용한 악취물질의 제거공정은 각종 사업장에서 발생하는 악취물질의 제거에 효과적이라 판단되며, 악취로 인한 민원문제를 해결할 수 있는 일정 부분을 제공할 수 있을 것으로 판단된다.

주요어 : 이산화염소, 악취, 황화수소, 메틸메르캅탄, 세정탑

Collection @ uos

공학석사 학위 논문

이산화염소를 이용한 황화수소와 메틸메르캅탄의 제거

Removal of Hydrogen Sulfide and Methyl Mercaptan using Chlorine Dioxide

2010년 2월

서울시립대학교 대학원

환경공학과

이정훈

Collection @ uos

목 차

목차 ····· i
List of Tables ····· iii
List of Figures ····· iv

제 1 장 서 론 ····· 1

제 2 장 이론적 배경 ····· 4
제 1 절 악취의 개요 ····· 4
1. 악취의 정의 ····· 4
2. 악취의 감각적 특성 ····· 7
제 2 절 악취 처리 기술 ····· 10
1. 세정법(Scrubbing) ····· 10
2. 흡착법(Adsorption) ····· 12
3. 연소법(Incineration) ····· 13
4. 응축법(Condensation) ····· 14
5. 산화법(Oxidation) ····· 14
6. 생물학적 처리방법 ····· 16
제 3 절 이산화염소(Chlorine dioxide) ····· 20
1. 이산화염소의 물리·화학적 특성 ····· 20
2. 이산화염소의 사용유래 ····· 21
3. 이산화염소의 제조방법 ····· 22

제 3 장 실험장치 및 방법 ····· 24
제 1 절 실험장치의 구성 ····· 24
1. 이산화염소수 발생장치 ····· 24
2. 습식 Scrubber의 구성 ····· 26
제 2 절 시료의 채취 및 분석방법 ····· 29
1. 시료의 채취방법 ····· 29

Collection @ uos

2. 시료의 분석방법 ····· 29
제 3 절 실험방법 ····· 31
1. 이산화염소와 악취물질의 반응속도 ····· 31
2. 세정수에 따른 악취제거 실험 ····· 31
3. ClO_2 농도에 따른 악취제거 실험 ····· 32
4. 이산화염소수의 pH변화에 따른 악취제거 실험 ····· 33

제 4 장 실험결과 및 고찰 ····· 34
제 1 절 이산화염소와 악취물질의 반응속도 ····· 34
제 2 절 세정수에 따른 악취제거 실험 결과 ····· 36
1. 물 세정에 의한 악취제거 ····· 36
2. 산·알칼리 세정에 의한 악취제거 ····· 38
3. 이산화염소수 세정에 의한 악취제거 ····· 40
제 3 절 ClO_2 농도에 따른 악취 제거 실험 결과 ····· 42
제 4 절 이산화염소수의 pH변화에 따른 악취제거 실험 결과 ····· 44

제 5 장 결 론 ····· 47

참 고 문 헌 ····· 49
Abstract ····· 53

Collection @ uos

List of Tables

Table 2.1 Designated odorous substances ····· 6
Table 2.2 Odor characteristics and threshold of odor regulation materials ····· 8
Table 2.3 Classification of deodorization techniques ····· 10
Table 2.4 A kinds of washing agent and applications ····· 11
Table 2.5 Physical properties of chlorine dioxide ····· 20
Table 3.1 Experimental conditions of GC/FPD ····· 30

Collection @ uos

List of Figures

Figure 2.1 Principal feature of a Bioscrubber ····· 17
Figure 2.2 Principal feature of a Biofilter ····· 18
Figure 2.3 Principal feature of a Biotrickling filter ····· 19
Figure 3.1 Photograph of ClO_2 generator ····· 24
Figure 3.2 A theory of ClO_2 generation ····· 25
Figure 3.3 Schematic diagram of wet scrubber ····· 26
Figure 3.4 Photograph of the wet scrubber ····· 28
Figure 3.5 Photograph of Thermal Desorber and GC/FPD ····· 30
Figure 4.1 Reaction velocity of ClO_2 concentration change based on indraft odor gas ····· 35
Figure 4.2 Removal patterns of H_2S in water washing ····· 37
Figure 4.3 Removal patterns of CH_3SH in water washing ····· 37
Figure 4.4 Removal patterns of H_2S in Acid-base solution washing 39
Figure 4.5 Removal patterns of CH_3SH in Acid-base solution washing ····· 39
Figure 4.6 Removal patterns of H_2S in aqueous chlorine dioxide solution washing ····· 40
Figure 4.7 Removal patterns of CH_3SH in aqueous chlorine dioxide solution washing ····· 41
Figure 4.8 Removal patterns of H_2S based on the change in ClO_2 concentration ····· 43
Figure 4.9 Removal patterns of CH_3SH based on the change in ClO_2 concentration ····· 43
Figure 4.10 Removal patterns of H_2S based on the change in pH of aqueous chlorine dioxide ····· 45
Figure 4.11 Removal patterns of CH_3SH based on the change in pH of aqueous chlorine dioxide ····· 46

Collection @ uos

제 1 장 서 론

국민의 생활수준 향상과 쾌적한 환경에 대한 욕구가 증대되면서 각종 환경기초시설 및 산업시설 등 에서 발생하는 악취가 심각한 사회문제로 인식되고 있다. 악취는 자극성 냄새가 있는 기체상태의 물질이며, 사람의 후각을 자극하여 불쾌감과 혐오감을 주는 냄새로, 주로 인체 위해성보다는 정신적, 심리적 피해를 끼치는 감각적 공해 물질이다(최성우 외, 2005).

악취는 발생물질의 종류와 발생원이 다양하고 여러 물질이 복합적으로 작용하여 국지적, 순간적으로 발생하였다가 이내 사라지기도하고 생활환경과 개인별 심리상태에 따라 오염도에 대한 인식이 달라지는 특성이 있어 다른 대기오염물질과는 달리 효과적으로 발생원을 관리하고 저감대책을 수립하는데 어려움이 있다. 따라서 정부는 1995년 대기환경보전법상에 “휘발성유기화합물질 규제”를 신설하였고, 1996년에 시화, 반월, 여천 지역 등, 1997년에는 울산, 미포, 온산 지역 등을 “환경오염으로 인한 특별대책지역”으로 지정하였다. 또한 1999년 대기환경보전법상에 “악취규제물질에 대한 규제”규정을 신설하였고, 대기환경보전법에 따른 대기오염 관리차원에서 관리하고 있던 악취를 그 특성에 맞게 체계적으로 관리하기 위해 “악취방지법”을 2005년 2월부터 시행함으로써 체계적인 악취관리 제도를 정립하게 되었다. 현재 악취방지법에 의하면 2008년 1월 1일부터 대표적인 악취물질인 암모니아, 황화수소, 메틸메르캅탄 등 17개 물질이 지정악취물질로 지정되어 있고, 이 또한 2010년 까지 22개 항목으로 점차 확대될 것이다(환경부, 2007a).

황화수소와 메틸메르캅탄은 축산, 제지공장, 화학공장, 정유공장, 쓰레기매립지, 분뇨·하수처리장 등 많은 사업장에서 발생되는 대표적인 악취물

Collection @ uos

질이다. 황화수소는 무색, 가연성의 계란 썩는 냄새가 나는 유독성 가스로 저농도에서는 특이한 냄새가 나지만, 고농도에서는 후각을 마비시켜 폭로되는 것을 인지하지 못할 수 있어 심한 중독에 이를 수 있다. 메틸메르캅탄은 양배추 썩는 냄새가 나는 물질로 메탄티올(Metanethiol)이라고도 불린다(최성우 외, 2005).

악취물질에 대한 탈취방법은 크게 물리·화학적 처리방법과 생물학적 처리방법으로 구분할 수 있다. 물리·화학적 처리방법은 약액이나 물에 의한 세정법, 활성탄에 의한 흡착법, 연소법 등이 있다. 약액이나 물에 의한 세정법은 장치가 비교적 간단하여 유지보수가 용이하고, 운전비가 저렴하며, 제거 대상 물질의 농도에 크게 영향을 받지 않는 장점이 있지만, 경우에 따라 세정 후 폐액의 처리가 요구된다(Turpin et. al., 2008). 흡착법은 흡착제로 사용되고 있는 활성탄이 유입가스의 농도가 상승되면 단기간에 흡착능이 떨어져 이를 교체하는데 많은 비용이 드는 단점이 있으며, 연소법은 연료비가 많이 들고 다이옥신과 NOx 등의 대기오염물질이 발생되는 문제가 있다. 생물학적 처리방법은 미생물의 활동에 의한 산화작용으로 악취를 제거하는 방법으로 토양 탈취법, 포기조 탈취법, Biofilter법 등이 있으며, 토양 탈취법과 포기조 탈취법의 경우 넓은 설치면적을 필요로 하고, 압력손실이 높아 동력비가 많이 소요되기 때문에 상대적으로 운영비가 적게 소요되고, 폐수가 발생되지 않으며, 처리효율이 비교적 높은 Biofilter법의 사용이 증가하고 있는 추세이다. 하지만 미생물에 의한 분해가 주된 기작이기 때문에 처리대상 악취성분이 미생물에 분해 가능한 성분이어야 하고, 미생물의 생장에 필요한 조건을 충족시켜야만 한다. 또한 악취물질의 부하량에 따라 제거효율이 안정적이지 못한 문제점도 있다.

본 연구에서는 장치가 비교적 간단하여 유지보수가 용이하고, 운전비가 저렴하며 제거 대상 물질의 농도에 크게 영향을 받지 않는 세정법을 주

Collection @ uos

기작으로 하여 물 세정, 산·알칼리 세정, 이산화염소수 세정에서의 황화수소와 메틸메르캅탄의 제거 효율 및 제거 특성을 살펴보고, 이산화염소수의 주입 농도와 pH변화에 따른 제거 효율을 살펴보았다. 이러한 결과를 토대로 각종 사업장에서 발생하는 악취물질에 대한 제거 방법과 악취로 인한 민원문제를 해결할 수 있는 한 부분을 제공할 수 있을 것으로 판단된다.

Collection @ uos

제 2 장 이론적 배경

제 1 절 악취의 개요

1. 악취의 정의

지구상에는 약 200만 여종의 화합물이 있는데, 이 중에서 냄새를 유발하는 물질은 약 40만 여종으로 알려져 있다(환경부, 1999). 냄새의 감지는 코 속에서 일어나는 일련의 물리적·화학적 반응의 결과로서, 냄새물질이 후각의 상피세포에 흡수되어 에너지 변화가 생기며, 이 에너지 변화가 전기적 자극을 일으켜서 후각신경을 통해 뇌에 전달되어 냄새를 감지하게 된다(Duchamp, 1994).

이러한 관점에서 대기 중에 기체상태로 존재할 수 있는 화학물질은 냄새를 유발할 수 있는 개연성을 갖는 물질이라고 할 수 있는데, 일반적으로 유기화합물의 상당수가 끓는점이 낮기 때문에 쉽게 휘발되어 대기 중에서 기체상태로 존재할 수 있으므로 유기화합물 수십만 종이 냄새유발물질로 구분될 수 있을 것으로 판단된다(정구회, 2005). 그러나 단순하게 화합물이 대기 중에서 기체상태로 존재한다는 사실만으로는 냄새유발물질임을 증명하는 충분조건이 아니므로 냄새유발물질은 휘발성이 강한 유기화합물질 중의 하나라는 사실로 판단될 수 있을 것이다. 이러한 이유로 어떠한 물질이 냄새를 갖기 위해서는 휘발성 이외에 또 다른 성질을 갖고 있어야 함을 주목하여 냄새유발물질의 화학적 조성과 분자구조를 냄새와 관련지으려는 많은 노력이 진행되었으나, 아직까지 만족스러운 수준의 연관성은 밝혀지고 있지 않다.

Collection @ uos

이처럼 냄새유발물질은 그 구분이 명확하지 않고, 비록 큰 차이는 아니지만 냄새에 대한 감각이 남자보다는 여자가 민감하며, 연령이 높아질수록 취기감지 능력이 낮아지는 생리학적 특성을 갖고 있다(국부진, 1994).

국내 대기환경보전법에서는 "악취라 함은 황화수소, 메르캅탄류, 아민류, 기타 자극성 있는 기체상 물질이 후각을 자극하여 불쾌감과 혐오감을 주는 냄새" 라고 정의하고 있으며, 소음이나 진동과 함께 감각오염이라 불리는 대기환경오염의 한 형태로 인식되고 있다(환경부, 2007a). 또한 악취는 그 종류와 배출원이 다양하고, 여러 물질이 복합적으로 작용하며 생활환경과 사람의 심리 상태에 따라서 오염도에 대한 인식이 달라지는 특성이 있어 다른 대기오염물질과는 달리 효과적으로 발생원을 관리하고 저감대책을 수립하는데 많은 어려움이 있다. 또한 인간에게 정신적·심리적 스트레스를 유발시켜 두통, 식욕감퇴, 호흡곤란 및 알레르기 현상 등 인체의 자각반응을 나타나게 한다(양성봉, 1998).

Table 2.1은 지정악취물질의 배출허용기준 및 엄격한 배출허용기준을 나타낸 것이다(환경부, 2007a).

Collection @ uos

Table 2.1 Designated odorous substances (환경부, 2007a)

구 분	배출허용기준(ppm)		엄격한 배출허용 기준의 범위(ppm)	적용시기
	공업지역	기타지역	공업지역	
암모니아	2 이하	1 이하	1~2	2005년 2월10일 부터
메틸머캅탄	0.004 이하	0.002 이하	0.002~0.004	
황화수소	0.06 이하	0.02 이하	0.02~0.06	
다이메틸설파이드	0.05 이하	0.01 이하	0.01~0.05	
다이메틸다이설파이드	0.03 이하	0.009 이하	0.009~0.03	
트라이메틸아민	0.02 이하	0.005 이하	0.005~0.02	
아세트알데하이드	0.1 이하	0.05 이하	0.05~0.1	
스타이렌	0.8 이하	0.4 이하	0.4~0.8	
프로피온알데하이드	0.1 이하	0.05 이하	0.05~0.1	
뷰티르알데하이드	0.1 이하	0.029 이하	0.029~0.1	
n-발레르알데하이드	0.02 이하	0.009 이하	0.009~0.02	
I-발레르알데하이드	0.006 이하	0.003 이하	0.003~0.006	
톨루엔	30 이하	10 이하	10~30	2008년 1월 1일 부터
자일렌	2 이하	1 이하	1~2	
메틸에틸케톤	35 이하	13 이하	13~35	
메틸아이소뷰티르케톤	3 이하	1 이하	1~3	
뷰티르아세테이트	4 이하	1 이하	1~4	
프로피온산	0.07 이하	0.03 이하	0.03~0.07	2010년 1월 1일 부터
n-부티르산	0.002	0.001	0.001~0.002	
n-발레르산	0.002	0.0009	0.0009~0.002	
i-발레르산	0.004	0.001	0.001~0.004	
I-부틸알코올	4.0	0.9	0.9~4.0	

Collection @ uos

2. 악취의 감각적 특성

1) 악취물질의 감지

일정한 냄새를 악취로 인식하는 데에는 지역특성, 생활수준 등 사회·문화적인 특성과 성별, 연령, 건강상태, 흡연습관, 선호 음식 등 개인적인 특성이 중요하게 작용한다. 민감한 사람과 둔감한 사람이 악취를 느끼는 정도의 차이는 최소감지농도에서 냄새물질에 따라 10배 이상의 차이가 날 수도 있다. 또한 동일한 악취물질에 있어서도 개인별로 쾌·불쾌를 느끼는 정도에 차이가 있으며, 동일인의 경우에도 냄새를 맡는 빈도에 따라 감지도에 차이가 있어 단기적으로는 좋은 냄새로 인식될지라도 장기적으로 노출되는 경우에는 악취로 여길 수 있다(환경부, 2007b).

이와 같이 냄새를 감지하고, 이에 대한 쾌·불쾌도를 인식하는데 있어 사람마다 느끼는 정도가 다르므로 대기 중의 악취오염도를 단순히 농도만으로 표시하기에는 어려운 점이 있다.

2) 악취물질의 다양성

냄새를 유발하는 물질의 종류는 매우 다양하여 유기산류, 알코올류, 아민류, 방향족화합물류, 알데하이드류, 에스테르류, 황화합물류 등이 있다. 냄새는 물질의 종류에 따라 차이가 있으며, 이러한 물질의 일부가 악취로 인식되게 된다. 일반적으로 냄새를 유발하는 물질은 쉽게 휘발될 수 있는 물질로 분자량이 300이하이고, 비이온성인 화합물질로 분자구조 및 작용기에 따라 냄새 특성이 각기 다르다(환경부, 2007b).

악취물질은 매우 낮은 농도에서 감지되며, 이러한 농도를 최소감지농도(Odor threshold)라고 한다. Table 2.2는 지정악취 물질의 특징과 최소감지농도를 나타낸 것이다.

Collection @ uos

Table 2.2 Odor characteristics and threshold of odor regulation materials(최성우 외, 2005; Abbott, 1993; Bonnin et al., 1990; Brennan, 1993; Cheremisinoff, 1988; Koe, 1989; Metcalf and Eddy, 1991; Vincent & Hobson, 1998)

Odor compound	Odor characteristics	Threshold(ppm)
Ammonia	sharp pungent	1.5
Methyl mercaptan	decayed cabbage, garlic	0.00007
Hydrogen sulfide	rotten egg	0.00041
Trimethylamine	ammonical, fishy	0.000032
Dimethyl sulfide	rotten vegetables	0.0030
Dimethyl disulfide	vegetable, sulfide	0.0022
Styrene	solvent, rubbery	0.035
Acetaldehyde	pungent fruity	0.0015
Propionaldehyde	irritating, pungent	0.0010
n-Butyraldehyde	irritating, pungent taste	0.00067
n-valeraldehyde	irritating, pungent odor	0.00041
i-valeraldehyde	pungent odor, apple-like	0.0001
Toluene	benzene like, paint	0.33
Xylene	sweet, benzene like	0.041
Methyl ethyl ketone	sweet, minty	0.44
Methyl isobutyl ketone	sweet, pleasant odor	0.017
Butyl acetate	fruity odor, irritant	0.016
Propionic acid	pungent, irritating odor	0.0057
n-Butyric acid	unpleasant, putrid odor	0.00019
n-Valeric acid	unpleasant, putrid odor	0.000037
Isovaleric acid	unpleasant odor, cheese	0.000078
Isobutyl alcohol	irritating, slighty musty	0.011

Collection @ uos

3) 악취의 세기와 농도와의 관계

악취의 세기와 대기 중 악취물질의 농도사이에는 식 (2.1)과 같은 대수 관계가 성립하는데, 이를 Weber-Fechner 법칙이라 한다.

$$I = k \log C + b \qquad (2.1)$$

where,

I : 냄새(악취)의 세기

k : 냄새물질별 상수

C : 냄새물질의 농도

b : 상수(무취농도의 가상대수치)

이는 악취물질 농도가 감소하여도 악취세기는 농도의 대수에 비례하기 때문에 농도감소에 상응하는 양만큼의 세기로 감소하지 않음을 뜻하며, k 값은 물질에 따라서 다르기 때문에 동일한 농도감소에서도 물질별로 체감되는 악취의 세기는 다를 수 있음을 의미한다.

Collection @ uos

제 2 절 악취 처리 기술

악취의 처리 기술은 Table 2.3에 나타낸 바와 같이 크게 물리·화학적 처리방법과 생물학적 처리방법으로 구분할 수 있다.

Table 2.3 Classification of deodorization techniques

Classification	Detail technique
Physicochemical	Adsorption (Activated carbon, Ion-exchange resin) Absorption (Water, Acid/Alkali) Dilution (Atmosphere diffusion) Condensation (Cryogenic, Cooling) Incineration (Thermal, Catalytic) Oxidation (Ozone, UV, Plasma) Deodorant (Masking)
Biological	Soil deodorization Aeration activated sludge Biofiltration (Biofilter, Biotrickling filter, Bioscrubber)

1. 세정법(Scrubbing)

세정 장치의 대표적 형태는 입형과 종형이 있으며, 수세정과 산·알칼리 세정이 대표적이다. 수세정은 주로 암모니아가스의 제거에 효과적이며, 산·알칼리 세정은 고농도의 악취가스제거에는 적합하나, 중·저농도의 가스에는 적합하지 않은 것으로 알려져 왔다. 하지만 최근에 다양한 세정탑의 형상과 다양한 종류의 세정액이 나오고 있다. 특히 차아염소산소다,

Collection @ uos

이산화염소, 화학반응계 소탈취제 등을 이용해서 탈취성능을 크게 향상시키고 있다. 세정법은 장치가 비교적 간단하여 설치비가 저렴하고, 경제적으로 악취를 제거할 수 있으며, 가스의 냉각 및 집진 효과 등 많은 장점을 갖고 있다. Table 2.4는 세정제의 종류와 대상가스를 나타낸 것이다 (한국공업화학회, 2000).

Table 2.4 A kinds of washing agent and applications

Washing Agent	Additives	Applications
Water		ammonia, formaldehyde, methanol, ethanol, acetone etc.
Neutralizing Agent	H_2SO_4, HCl NaOH, KOH	ammonia, amines etc. hydrogen sulfide, mercaptans, fatty acids etc.
Oxidizing Agent	NaClO, ClO_2, $KMnO_4$	ammonia, hydrogen sulfide, mercaptans, methyl sulfide, aldehydes, amines etc.
The others	Reducing Agent(Na_2SO_3, $NaHSO_3$, $Na_2S_2O_3$ solution) Liquid Deodorant(solution of chemical deodorant) Organic Solvent Activated carbon suspension Activated sludge(Biofiltration)	

1) 물에 의한 탈취

수용성의 악취 성분을 물에 용해시켜 흡수하는 방법으로 수세방식에 의해 가스의 냉각과 집진 효과를 기대할 수 있고, 탈취의 전처리 장치로 이용되는 경우가 많다.

Collection @ uos

2) 중화제에 의한 탈취

알칼리성 악취 성분의 경우 황산 또는 염산의 수용액으로 중화하고, 황화수소 등 산성 악취 성분의 경우는 가성소다 등의 알칼리성분으로 중화해서 처리하는 방법이다. 약액을 사용하므로 장치의 배관 재질에 특히 유의해야하며, 폐액의 처리방법 등을 충분히 검토해야 한다.

3) 산화제에 의한 탈취

물과 중화제로 제거가 어려운 악취물질의 경우 산화제에 의해 제거될 수 있다. 세정액 중에 함유된 산소 및 염소와 악취성분의 산화반응에 의해 무취 물질이 되어 세정액 중에 고정된다. 저 농도 악취물질의 제거 시 약액의 농도가 높아지게 되면 장치 출구에서 약액의 냄새가 문제가 될 수 있으므로 농도관리가 매우 중요하다. 또한 장치의 재질에 관해서도 내식성 재료를 선정해야 한다.

2. 흡착법(Adsorption)

흡착(adsorption)이란 가스나 증기형태의 성분 즉 흡착대상물을 활성화된 고체(흡착제)의 경계면 표면에 축적하는 것이다. 흡착제로는 넓은 비표면적을 가진 활성탄, 제올라이트, 이온교환수지 등이 사용된다 (Schlegelmilch et al., 2005).

흡착법은 자재 구입이 쉬워 어느 장소에서나 사용이 용이하고, 복합악취도 탈취시킬 수 있으며, 약간의 수분이 존재하더라도 악취제거가 가능한 장점이 있지만 시간이 경과할수록 제거 효율이 떨어지고, 일정한 주기로 흡착제를 교환해야 하며 필요에 따라 재생장치 및 많은 인력이 필요한 단점이 있다.

Collection @ uos

3. 연소법(Incineration)

1) 직접연소법

직접연소법은 일정이상의 고온에서 악취가스를 연소하여 처리하는 방법으로 광범위한 가스성분의 제거가 가능하며, 고농도의 가스에도 적합하다. 하지만 연료비 소모가 크고, NOx 발생 등의 문제점이 있다. 가동 온도는 악취성분에 따라 다르지만 보통 700~900 ℃ 정도이며, 체류시간은 0.3~1.0초이다.

2) 축열식연소법

VOCs 오염물질의 총량규제에 의해 규제대상에 들지 않았던 저·중 농도 범위의 오염물질의 처리가 필요하게 되어 최근에 급격히 확대되고 있는 방법 중 하나이다. 특히, 300~800 ppm 정도의 유기용제 처리용으로 급격히 확대되고 있다.

3) 촉매연소법

촉매연소법은 설계와 운전 부분에서 직접연소법과 유사하지만 연소장치 내에 촉매를 삽입하여 200~350 ℃ 범위의 온도에서 반응이 일어나도록 하기 때문에 NOx 및 다이옥신류와 같은 이차적 오염물질의 발생을 줄일 수 있는 장점이 있다.

Collection @ uos

4. 응축법(Condensation)

어떤 물질의 증기압은 압력과 온도에 비례한다. 예를 들어서 어떤 가스를 그 융해점 아래로 냉각시키면 응축(condensation)한다. 이러한 액화는 필요한 기체상과 액상 사이의 특정 환경이 지속되는 동안 유지된다. 응축시키기 위해서는 그 물질 고유의 이슬점 밑으로 냉각시키는 과정이 필요하다. 이러한 냉각과정이 냉각 매체와 직접 접촉하여 일어나면 이를 직접응축이라고 부르고, 가스 성분들이 냉각된 열교환기의 표면에서 액화되면 간접응축이라고 한다. 이 공정은 물리적인 작용원리에 그 기반을 두고 있으므로 응축설비는 필요에 따라 켜고, 끌 수 있다. 그러나 가스의 조성은 큰 변동이 없어야 한다. 또한 특정 공기오염물질을 법적 허용 한계 값까지 맞추어 유지하는 것은 응축으로는 어렵다. 충분히 낮은 응축 온도를 생성하면서 운영상의 경제성을 확보할 수 있도록 하는 것이 거의 불가능하다는 단점이 있다(Lines et al., 2000; Lin et al., 2005).

5. 산화법(Oxidation)

산화법을 이용한 악취처리기술은 대상 오염기체를 오존, 자외선(UV), 플라즈마(Plasma) 등의 반응기에 투입하여 분해시키는 처리방법으로 상온, 상압에서 충분한 만큼 radical을 중간물질로 생성하여 오염물질을 산화시켜 처리하는 방법이다. 최근에는 처리시스템의 효율성이 많이 개선되면서 직접 연소법의 대안 기술로 대두되고 있다.

Collection @ uos

1) 오존산화법

오존산화 방법이 광범위하게 오염물질의 처리에 응용되기 시작한 것은 약 80년 전이었고, 다른 산화제보다 월등한 산화력으로 강한 산화제, 혹은 살균제로 알려져 왔다. THM 생성의 억제, 맛, 응집침전 개선효과, 생물학적 활성도 증대 효과 등의 장점으로 크게 각광 받고 있다. 그러나 오존의 강한 산화력에 대해 모든 유기물을 CO_2와 H_2O로 완전히 분해할 수 있는 이론적 특성에도 불과하고 실제 응용 중에서 오존은 대다수의 유기물과 반응이 느리거나 혹은 어떤 유기물과는 전혀 반응을 하지 않는 등의 결점이 있다.

2) 자외선(UV)산화법

자외선(UV)산화법은 자외선 하에서 오존, 과산화물, OH, O 라디칼과 같은 산화제를 이용하여 휘발성 유기물질을 비활성 가스인 이산화탄소와 수분으로 만드는 기술로서 최근에 상용화 되었다(Rafson, 1998). 자외선 산화법은 크게 광분해(photolysis) 반응과 광산화(photo-oxidation)반응에 의해 휘발성 유기물질을 제거한다.

3) 플라즈마(Plasma) 공정

플라즈마를 이용하는 악취처리 공정은 대상 오염기체를 플라즈마 반응기에 투입하여 분해 처리하는 방식으로 반응기에 투입되는 에너지의 밀도를 조절하기가 간편하고 규모를 소형화할 수 있기 때문에 가정용 공기청정기나 소규모 사업장에서도 많이 적용되고 있다.

그 중 저온플라즈마(non-thermal plasma)는 전기장 내에서 전자가 강력한 에너지를 가지고 가속되어 물리·화학적 반응을 일으키는 상태를 말하며, 모든 물질이 열적 평형 상태에 있는 고온플라즈마와 구별된다. 따라서

Collection @ uos

고온플라즈마에 비해 에너지 투입량과 온도 변화가 작은 편이다. 저온플라즈마에서 악취물질의 분해 작용은 활성화된 전자에 의한 직접반응과 부차적으로 생성되는 라디칼에 의한 2차 반응에 의해 발생하게 된다. 따라서 일반적으로 상대 농도가 낮은 악취물질은 플라즈마와 직접 반응하기보다는 산소나 수증기에서 생성된 라디칼에 의한 2차 반응에 의해 산화된다.

활성 라디칼에 의한 악취물질 산화는 매우 짧은 시간 내에(10^{-2}초) 반응이 일어나기 때문에 반응기 내의 오염기체 접촉시간 조건에는 큰 영향을 받지 않으며, 다른 물리·화학적 요인에 의해 플라즈마 산화반응 효율이 결정되게 된다.

저온플라즈마 적용 공정에서 발생할 수 있는 문제점으로는 낮은 에너지 효율, CO 및 기타 산화 부산물의 발생, 입자상 물질의 생성 등이 있다(안춘화, 2008).

6. 생물학적 처리방법

1) 토양 탈취법

토양 탈취법은 악취가스를 토양층으로 통과시켜 토양 중의 미생물에 의해 탈취하는 방법이다. 악취물질이 토양 미생물에 의해 산화 분해되므로 분해 반응이 늦고, 고농도 악취나 유기계 악취가스에 효과적이지 못하다.

2) Bioscrubber

오염가스를 세정탑으로 통과시켜 물 또는 nutrient solution에 흡수시킨 후 용해된 오염물질을 포함하는 포기조에서 미생물에 의해 악취물질을 제거하는 방법으로 기본 구조는 Figure 2.1과 같다.

Collection @ uos

온도, 습도, pH 등의 각종 운전조건에 따라 악취물질의 처리 효율이 결정되고, 오염물질 분해 산물의 세척 제거가 용이한 장점이 있다(Johan et al., 1993). 하지만 미생물에 의한 분해가 불충분한 문제가 발생할 수 있고, 미생물 반응조 내 영양물질 조절 등이 필요하다.

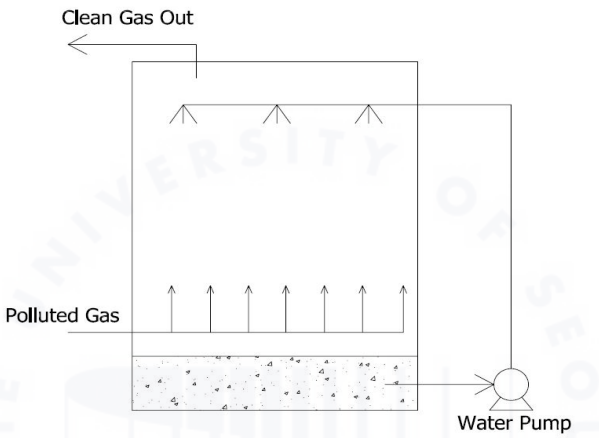

Figure 2.1 Principal feature of a Bioscrubber

3) Biofilter

가장 일반적으로 사용되고 있는 생물학적 악취제거 방법으로 미생물 막이 형성되어 있는 담체를 충전탑에 충전시킨 형태이다. 기본 구조는 Figure 2.2와 같다. 악취물질이 담체가 충전되어 있는 필터를 지나가면 담체에 접종되어 있는 미생물에 의해 분해가 된다. 따라서 Biofilter의 성능을 좌우하는 주요인자는 우수한 담체와 우수한 미생물의 선정에 달려있다.

최근에는 바이오필터 기술을 악취물질 및 VOCs 제거를 위한 BACT(Best Available Control Technology)로 지정하여, 광범위하게 이용되고 있다. 하지만 미생물의 최적 기능을 유지 관리하는데 어려움이 많아

Collection @ uos

악취 제거효율이 안정적이지 못하고, 실제 현장에 설치할 경우 큰 부피와 무게 때문에 어려움을 겪고 있다. 또한 담체 사이에 과잉의 미생물이 증식되면 공기의 흐름을 방해하는 막힘현상(Clogging)이 발생하거나 담체에 부착된 미생물이 물리적인 힘에 의해 떨어져 악취물질의 제거효율이 급감하는 문제점이 있다.

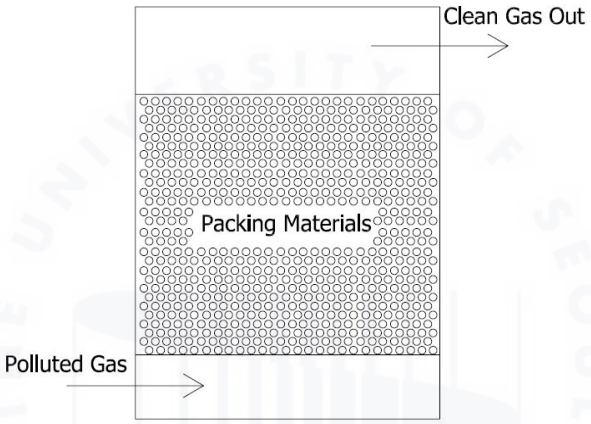

Figure 2.2 Principal feature of a Biofilter

4) Biotrickling filter

Biofilter와 Bioscrubber의 중간 형태로 1차적으로 악취물질은 미생물이 접종된 담체를 통과하면서 분해되며, 2차적으로 물을 담체에 뿌려주면 담체를 통과한 후 물에 녹은 악취 물질이 활성슬러지 반응조에서 처리 후 배출되는 방식이다(Johan et al., 1993). 기본 구조는 Figure 2.3과 같다.

Collection @ uos

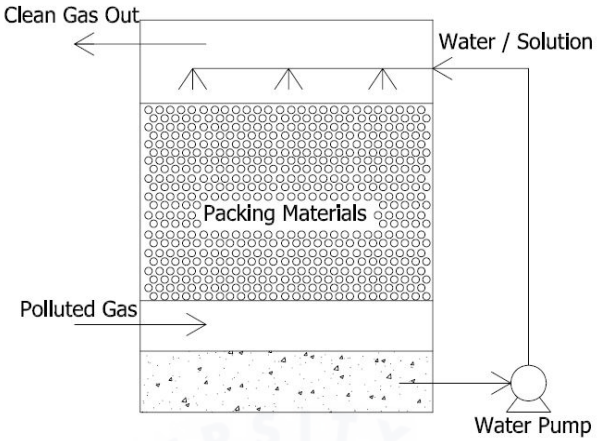

Figure 2.3 Principal feature of a Biotrickling filter

Collection @ uos

제 3 절 이산화염소(Chlorine dioxide)

1. 이산화염소의 물리·화학적 특성

이산화염소는 염소산족의 하나로 휘발성이 있는 매우 활동적인 분자상의 자유라디칼 형태의 화합물이다. 액상의 이산화염소는 진한 녹황색을 나타내며, 그 형태나 냄새 측면에서 염소와 유사하다. 하지만 액상에대한 용해도는 20℃, 대기압에서 염소가스보다 약 10배 이상 높다(전건, 2005). 이산화염소의 물리적 특성은 Table 2.5와 같다(Aieta et al., 1986).

Table 2.5 Physical properties of chlorine dioxide

Molecular weight	67.452 g/mol
Melting point	-59℃
Boiling point	11℃
Vapor pressure, 0℃	490mm Hg
Solubility limit, aqueous, 25℃, 34.5mm Hg	~ 3 g/L
Solubility limit, aqueous, 0~5℃, 70~100mm Hg	~ 20 g/L
Solubility limit, hexane, 22℃	~ 60 g/L
Miscibility limit, liquid-aqueous	~ 60 g/L
Heat of formation	25 kcal/mol
Heat of vaporization	6.52 kcal/mol
Heat of solution	6.6 kcal/mol
Molar absorptivity, E(360nm)	$1250㎝^{-1}M^{-1}$

Collection @ uos

이산화염소의 농도가 공기중에 0.3 ppm으로 존재할 때 후각에 의해 감지될 수 있으며, 45 ppm에서는 호흡기에 자극을 주며, 고농도로 노출시에는 폐부종을 일으키기도 한다. 이산화염소 가스는 -40℃, 300.5 mmHg 이상에서 매우 불안정하여 폭발의 위험이 있으므로 저장이 곤란하다. 액상의 이산화염소 또한 10 g/L 이상의 농도에서는 폭발성이 있어 보관 및 운반이 어렵기 때문에 반드시 현장에서 제조해야 한다(유명진 외, 1987).

또한 액상의 이산화염소는 매우 휘발성이 강하여 개방된 용기에서 불안정하기 때문에 공기와의 접촉 시 빠르게 제거될 수 있으며, 광원의 UV파장에 의해서도 쉽게 분해 된다(EPA, 1999; Gates, 1998).

2. 이산화염소의 사용유래

이산화염소는 1811년 Humphrey Davy에 의해 최초로 발견되었다. 그는 $NaClO_2$와 염산에 의해서 만들어진 최초의 이 기체를 "euchlorine"이라 칭하였다. 1834년 Watt와 Burgress는 이 화합물이 표백작용이 있음을 발견하였으며, 1843년 Millon은 염산과 $KClO_2$와의 반응에서 최초로 chlorite를 제조하였다.

1900년대 초반 이산화염소는 종이제조업의 표백제로 사용되었으나, 안정성과 경제성 때문에 많이 이용되지는 않았다. 1993년 Metheison Alkali Works에서 $NaClO_2$로부터 처음으로 상업적인 목적으로 이산화염소를 만들어 냈다(지재성, 1994). 이러한 상업적인 이산화염소류의 출현으로 정수장에서 이산화염소를 적용하여 소독할 수 있게 되었다. 1940년 초 뉴욕의 나이아가라 폭포 정수장에서 이산화염소를 음용수 처리에 최초로 적용하였으며, 현재 미국에서는 약 500~900개의 시설에서, 유럽에서는 수천 곳의 시설에서 사용되고 있다. 음용수 처리에 이산화염소가 사용되면서 조

Collection @ uos

류나 부패한 식물, 페놀화합물에서 발생하는 맛과 냄새의 제거에 효과적임이 증명되었고, 철과 망간의 제거에도 염소보다 뛰어난 것이 입증되었다. 1970년 초에는 이산화염소가 염소와는 달리 소독 부산물인 THMs나 HAAs등을 형성하지 않는 것이 발견되었고, 박테리아나 바이러스의 사멸에도 염소보다 효과적임이 입증되었다(White, 1982; Gates, 1998). 그러나 이산화염소 발생장치의 특성 및 발생 조건에 따라 Chlorite(ClO_2^-), Chlorate(ClO_3^-)등의 반응 부산물이 생성되며, 이 부산물들은 사람의 건강에 좋지 않은 영향을 주는 것으로 알려져 있다(신호상 외, 2000; 이윤진 외, 2001).

3. 이산화염소의 제조방법

이산화염소의 제조 방법은 이미 오래전부터 잘 알려져 있다. 그 방법을 크게 나누면 $NaClO_3$를 환원하여 생산하는 방법과 $NaClO_2$를 산화하여 제조하는 방법으로 구분되는데, 전자는 일일 수 백톤의 이산화염소가 필요한 경우에 사용하는 산업적 제조방법이다. 반면에 후자의 경우는 소량의 이산화염소를 생산할 경우에 사용하는 방법이다. $NaClO_2$를 산화하여 제조하는 방법은 간단한 시설과 적은 투자비용으로도 생산이 가능해 $NaClO_3$를 환원하여 생산하는 방법보다 경제적이며 안전하다.

$NaClO_2$를 이용해 이산화염소를 제조하는 방법은 생산에 사용되는 화학물질과 feed system의 형식에 따라 Direct Acid-Based system, Tow-Chemical(Component) system, Three-Chemical(Component) system, One-Chemical(Electrochemical) system으로 나눌 수 있다.

$NaClO_2$의 산화 방법은 아래와 같이 분류할 수 있다.

Collection @ uos

1) 무기산(H_2SO_4, HCl)으로 산화하는 방법

$5NaClO_2 + 4HCl \rightarrow 4ClO_2 + 5NaCl + 2H_2O$

$10NaClO_2 + 5H_2SO_4 \rightarrow 8ClO_2 + 5Na_2SO_4 + 2HCl + 4H_2O$

2) 차아염소산나트륨 및 무기산으로 산화하는 방법

$2NaClO_2 + NaOCl + 2HCl \rightarrow 2ClO_2 + 3NaCl + H_2O$

3) 염소로 산화하는 방법

$2NaClO_2 + Cl_2 \rightarrow 2ClO_2 + 2NaCl$

위의 세가지 방법에 있어서도 사용하는 방법과 feed system, generator design에 따라 반응물과 부산물인 ClO_2^-, ClO_3^-, Cl^-, Cl_2 등의 생성되는 정도가 상이하고, 또 이들 부산물들이 용액에 함유되어있는 양에 따라 생산된 이산화염소의 수율과 순도에 큰 영향을 미치게 된다.

그러나 최근 제조 공정의 편리성과 안전성 그리고 경제적 관점에서 기존 화학적 제조방법 대신 전기화학적 방법에 의한 이산화염소수의 제조 기술이 새롭게 주목을 끌고 있다. 현재 개발 또는 상업화되고 있는 전기화학적 방법에 의한 이산화염소수 제조 공정은 주로 격막 전해셀을 이용한 아염소산나트륨의 양극 산화 반응이 이용되고 있다. 격막 전해셀의 내부는 아염소산나트륨이 산화되는 양전극(anode)과 염화나트륨이 순환되는 음전극(cathode)이 별도로 구성되어 있다.

Collection @ uos

제 3 장 실험장치 및 방법

제 1 절 실험장치의 구성

1. 이산화염소수 발생장치

본 연구에 사용된 이산화염소수 발생 장치는 전기화학적 방법을 이용한 것으로 Figure 3.1은 이산화염소수 발생 장치의 사진을 나타낸 것이다.

Figure 3.1 Photograph of ClO_2 generator

이산화염소수 발생장치는 크게 양극탱크, 음극탱크, 본체로 구성되어있다. 양극탱크에는 연수와 0.5%-아염소산나트륨용액, 포화염수를 채우고, 음극탱크에는 연수와 포화염수를 일정 비율로 채운다. 본체 내부에 있는 양극판에서는 아염소산나트륨이 산화되어 이산화염소수를 발생시키며, 음극판에서는 염화나트륨이 순환되어 수산화나트륨용액과 수소가스를 발생

Collection @ uos

시킨다. 이렇게 발생된 이산화염소수의 농도는 약 3000 ppm이하이며, 빛에 의해 쉽게 분해 및 대기 중으로 확산되기 때문에 적정량의 이산화염소수를 발생시켜 실험에 사용하였다. 이산화염소수의 발생 원리를 Figure 3.2에 나타내었다.

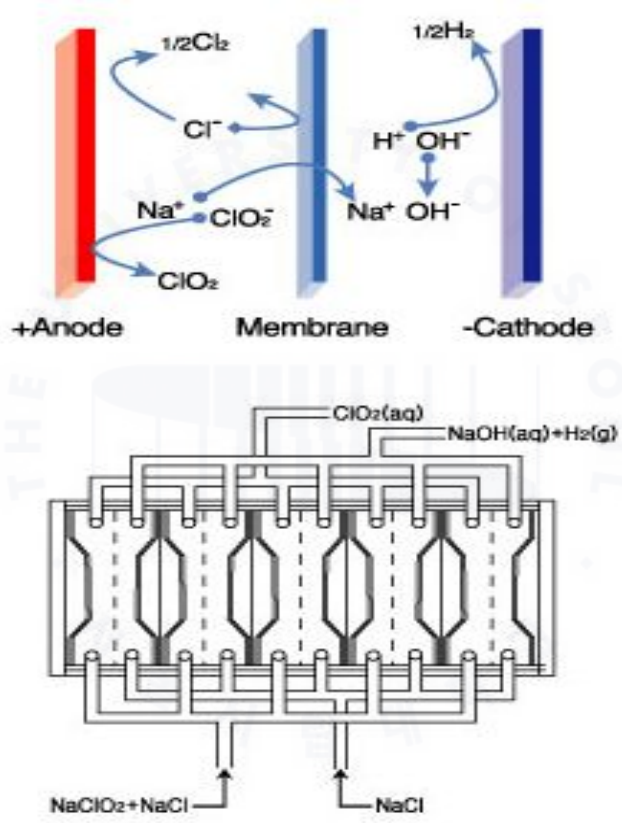

Figure 3.2 A theory of ClO_2 generation

Collection @ uos

2. 습식 Scrubber의 구성

Figure 3.3은 본 연구에 사용된 Scrubber의 모식도를 나타낸 것으로, 순환수 탱크 A, 순환수 탱크 B, 급속혼화조, 분무탑 A, 분무탑B, ClO_2 저장탱크, 송풍기, 에어 컴프레서, 순환펌프 등으로 구성되어 있다. 기액비($L_{(aq)}/m^3_{(g)}$)는 3.0으로 고정하여 동일한 조건에서 실험이 진행되도록 하였다.

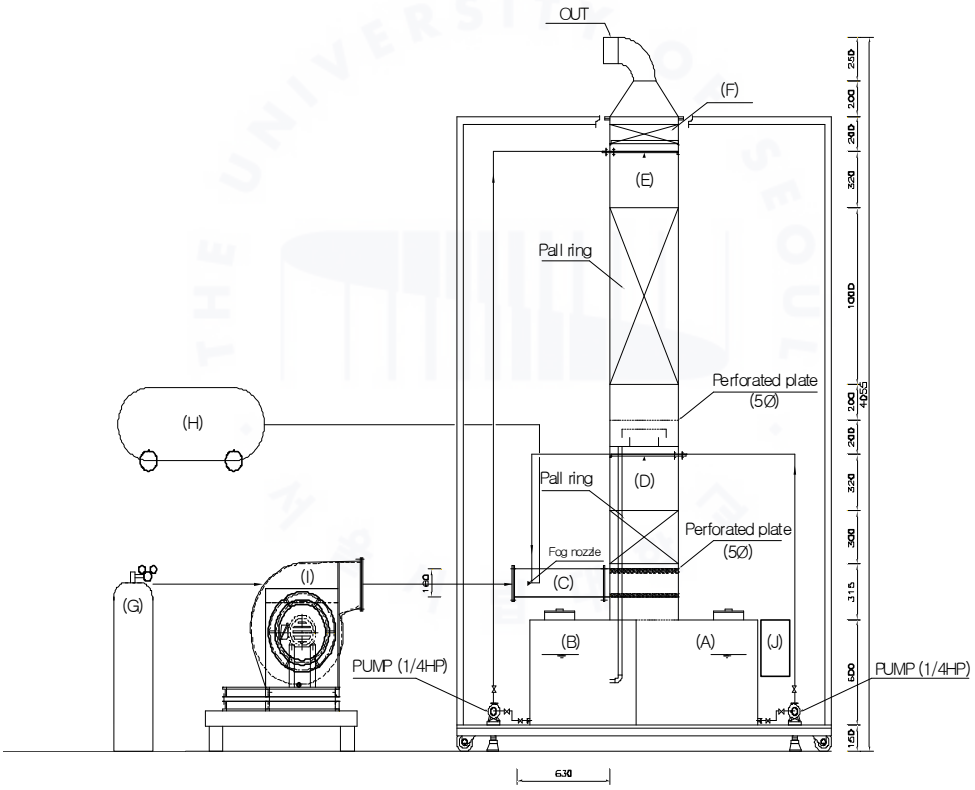

Figure 3.3 Schematic diagram of wet scrubber; (A) water circulation tank A (B) water circulation tank B (C) rapid mixer (D) spray tower A (E) spray tower B (F) demister (G) H_2S, CH_3SH bombe (H) air compressor (I) blower (J) ClO_2 storage tank

Collection @ uos

악취 가스는 황화수소와 메틸메르캅탄이 각 각 5,000 ppm의 농도로 혼합되어 있는 Rigas(Korea)사의 표준가스를 사용하였다. Scrubber로의 악취가스 유입은 10 ㎥/min의 용량을 가진 송풍기를 이용하여 황화수소와 메틸메르캅탄을 적정 농도로 대기 중의 공기와 희석하였다.

순환수 탱크 A와 B에는 pH meter가 장착되어 있으며, 실험 조건에 따라 물, 산·알칼리용액, 이산화염소수를 주입하였다. 순환수 탱크 A와 B의 용액은 마그네틱 펌프(1/4 HP)를 이용해 분무탑 A 및 B에 분사되며, 분무탑A에 설치된 노즐은 약 17 L/min의 유량으로, 분무탑B에 설치된 노즐은 약 13 L/min의 유량으로 각 각의 탑에 용액을 분사한다. 또한 각 각의 분무탑에는 폴링층을 두어 악취물질과 분사 액의 접촉을 유도하였다.

급속혼화조에는 순환수 탱크 A의 용액이 에어 컴프레서와 연결된 안개분무노즐(noikeuchi사)을 통해 4 L/hr의 유량으로 안개처럼 분무되어, 유입되는 악취 물질과 분사 액의 반응성을 높이고자 하였다. 가스 출구 쪽에는 데미스터를 설치하여 미스트가 후단으로 배출되는 것을 방지하였다. Figure 3.4는 본 실험에 사용된 실험장치의 모습이다.

Collection @ uos

Figure 3.4 Photograph of the wet scrubber

Collection @ uos

제 2 절 시료의 채취 및 분석방법

1. 시료의 채취방법

분석을 위한 시료의 포집은 내부 부피가 10 L인 폴리에스테르 재질의 시료채취용 bag을 이용하였으며, 시료 포집 시 외부 공기와의 차단 및 신속한 포집을 위해 진공상자를 이용하였다. 시료의 채취는 송풍기와 급속 혼화조 사이에서 유입시료를 채취하였고, 데미스터 후단에서 유출시료를 채취하였다.

2. 시료의 분석방법

포집된 시료의 분석은 가능한 한 빠른 시간 내에 실험실에 운반하여 농축, 분석하였다. 시료의 농축은 전자 냉각장치(Peltier cooling)를 사용하는 저온 트랩 방식과 농축된 시료를 탈착하면서 시린지 펌프로 저장하여 루프를 통하여 분석장치로 주입하는 DONAM 사의 저온농축장치(Thermal Desorber)를 이용하였다. 시료의 흡착은 실리카겔을 충전한 흡착관을 사용하였고, -20℃에서 50 mL/min의 유량으로 5분 동안 실시하였다. 흡착된 시료의 분석은 황화합물 분석에 높은 감도를 보이는 FPD (Flame Photometric Detector)가 장착된 Gas Chromatograph(GC-1000, DANI, Italy)를 이용하여 분석하였으며, 분석 조건을 Table 3.1에 나타내었다.

Figure 3.5는 본 실험에 사용된 저온농축장치와 GC/FPD의 모습이다.

Collection @ uos

Table 3.1 Analytical conditions of GC/FPD

Parameter	Conditions
Gas Chromatograph	DANI GC-1000
Column	DB-1, 30m×0.32mm×1micron
Oven temperature	40℃ → 10℃/min → 230℃
Injector temperature	70℃
Carrier gas	N_2
Fuel gas	H_2 : 0.29bar
	Air1 : 0.19bar, Air2 : 0.61bar

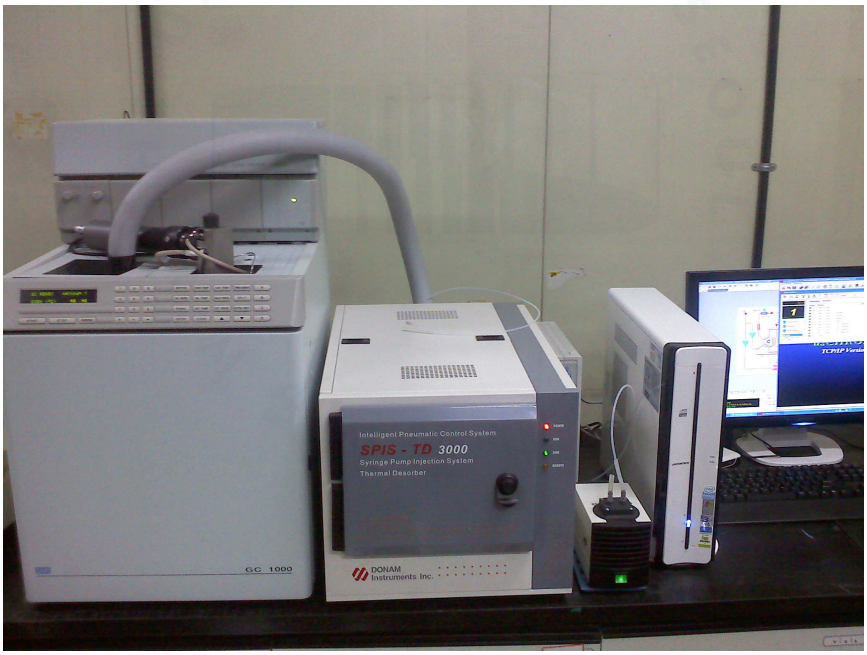

Figure 3.5 Photograph of Thermal Desorber and GC/FPD

Collection @ uos

제 3 절 실험방법

1. 이산화염소와 악취물질의 반응속도

액상의 이산화염소는 휘발성이 강해 공기와 접촉 시 빠르게 제거되고, 광원의 UV 파장에 의해 쉽게 분해되는 특성이 있어 순환수 탱크에 계속적으로 이산화염소수를 주입해야만 ClO_2 농도를 일정하게 유지할 수 있다. 따라서 순환수 탱크 A의 ClO_2 농도를 4 ppm 으로 맞춘 후 악취물질을 유입시킨 경우와 유입시키지 않은 경우의 시간에 따른 ClO_2 농도변화를 측정하여 반응속도를 산출하여, 공기와의 접촉 및 광원에 의한 ClO_2 농도변화와 악취물질의 유입에 의한 ClO_2 농도변화를 비교하였다. 악취물질의 유입 농도는 5,000 ppm으로 제조된 황화수소와 메틸메르캅탄 혼합가스를 10 L/min의 유량으로 송풍기를 통해 대기 중의 공기와 희석하여 5 ppm 수준으로 설정하였다.

2. 세정수에 따른 악취제거 실험

세정수에 따른 악취제거능을 살펴보기 위해 물, 산·알칼리용액, 이산화염소수를 사용하였다. 유입되는 악취의 농도는 5,000 ppm으로 제조된 황화수소와 메틸메르캅탄 혼합가스를 0.4 L/min, 4 L/min, 10 L/min의 유량으로 송풍기를 통해 대기 중의 공기와 희석하여 0.2 ppm, 2 ppm, 5 ppm 수준으로 설정하였다. 물 세정은 순환수 탱크 A, B에 물을 넣고 물을 분무 하였으며, 산·알칼리세정은 순환수 탱크 A에는 황산을 이용해 pH를 2로 맞추고, 순환수 탱크 B에는 NaOH를 이용해 pH를 12로 맞추어 각각

Collection @ uos

의 분무탑에 약액을 분사하였다. 이산화염소수세정은 전기분해형 이산화염소수 발생 장치에서 발생시킨 고농도의 이산화염소수를 ClO_2 저장 탱크에 채우고, 정량펌프를 이용해 순환수 탱크 A의 이산화염소수 농도가 4 ppm을 유지할 수 있게 조절한 후 분무탑 A에 분무하였다. 순환수 탱크 B에는 물을 넣고 분무탑 B에 분무하여 악취물질과 반응 후 배출되는 ClO_2를 제거하고자 하였다.

3. ClO_2 농도에 따른 악취제거 실험

비교적 저농도의 황화수소와 메틸메르캅탄은 물 세정 또는 산·알칼리세정에 의해 제거되는 경향을 나타낸다. 따라서 ClO_2 농도에 따른 황화수소와 메틸메르캅탄의 제거효율 및 최적의 약품 주입 농도를 살펴보기 위하여 5,000 ppm의 황화수소와 메틸메르캅탄 혼합가스 농도를 5 ppm 수준으로 송풍기를 이용하여 대기 중의 공기와 희석하여 유입시켰다.

ClO_2 농도는 1 ppm, 2 ppm, 3 ppm, 4 ppm 으로 변화를 주어 순환수 탱크 A를 통해 분무탑 A에서 분무되고, 순환수 탱크 B에는 물을 넣어 악취물질과 반응하지 않고 배출되는 ClO_2를 제거하고자 하였다. 이산화염소수의 농도를 유지하기 위하여 ClO_2 저장 탱크에 저장된 이산화염소수를 정량펌프를 이용해 순환수 탱크 A에 주입해주었다. ClO_2의 농도는 0.1~10 ppm까지 측정이 가능한 Prominent 사의 ClO_2 농도 측정 장치를 사용하였다.

Collection @ uos

4. 이산화염소수의 pH변화에 따른 악취제거 실험

최적의 이산화염소수 주입농도를 산출한 후 순환수 탱크 A의 ClO_2농도를 일정하게 유지하였다. ClO_2농도 변화에 따른 악취제거 실험에서 ClO_2농도가 3 ppm, 4 ppm일 경우 황화수소와 메틸메르캅탄이 99%이상제거되어 pH변화에 따른 악취제거 실험은 ClO_2농도를 2 ppm으로 설정한 후 진행하였다. 유입되는 황화수소와 메틸메르캅탄의 농도는 5 ppm정도로 설정한 후 순환수 탱크 A의 pH를 2, 4, 7, 12로 변화를 주어 악취제거 효율을 비교해 이산화염소수세정시 최적의 pH를 찾고자 실험을 진행하였다. 순환수 탱크 B에는 물을 넣어 분무탑 B에서 분무 하여 반응 후 배출되는 ClO_2를 제거하였다.

Collection @ uos

제 4 장 실험결과 및 고찰

제 1 절 이산화염소와 악취물질의 반응속도

공기와의 접촉 및 광원에 의한 ClO_2 농도변화와 악취물질의 유입에 의한 ClO_2 농도변화를 관찰하여 이산화염소와 악취물질의 반응속도를 산출하였다. 시간에 따른 농도 변화는 아래의 식 (4.1)과 같이 1차 반응식을 이용하여 나타내었다.

$$\ln(\frac{C}{C_0}) = -kt \qquad (4.1)$$

Figure 4.1은 악취가스 유입에 따른 ClO_2 농도변화의 반응속도를 나타낸 것으로 초기 ClO_2 농도는 4 ppm으로 설정하였고, 이산화염소수를 ClO_2 저장탱크에서 순환수 탱크 A로 주입하지 않았다. 악취가스의 유입이 없는 상태에서는 R^2값은 0.98, 반응속도상수(k)값은 0.130 min^{-1}로 나타났으며, 악취가스를 유입한 경우 R^2값은 0.99, 반응속도상수(k)값은 0.153 min^{-1}로 나타났다.

실험결과에서 볼 수 있듯이 악취물질의 유입 여부에 따라 반응속도에 차이가 나는 것으로 보아 이산화염소와 악취물질이 반응하는 것으로 판단된다.

Collection @ uos

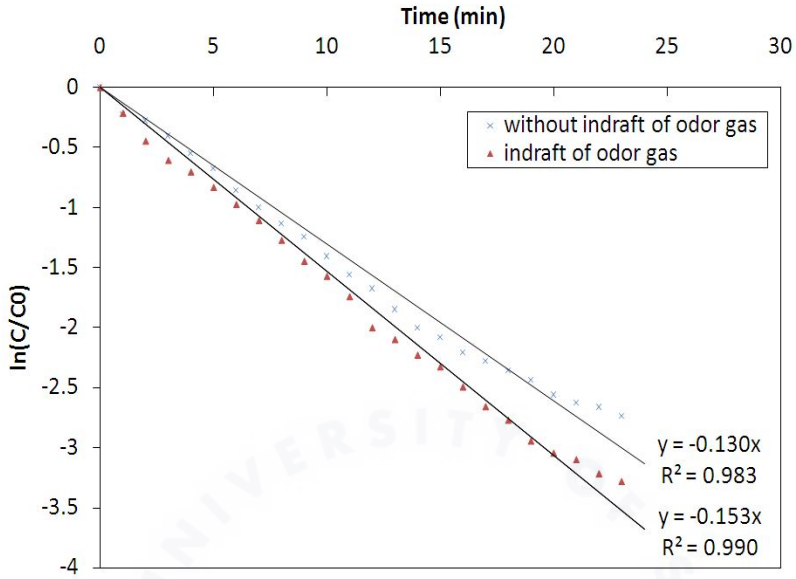

Figure 4.1 Reaction velocity of ClO_2 concentration change based on indraft odor gas

Collection @ uos

제 2 절 세정수에 따른 악취제거 실험 결과

1. 물 세정에 의한 악취제거

Figure 4.2와 Figure 4.3은 물 세정에 의한 황화수소와 메틸메르캅탄의 유입 및 유출농도와 제거 효율을 악취 가스의 유입 유량에 따라 나타낸 것이다. 물 세정에 의한 황화수소의 제거 실험에서는 황화수소의 농도가 0.2 ppm 수준에서는 99.9 %의 제거 효율을 보였고, 2 ppm 수준에서는 50 %, 5 ppm 정도의 농도에서는 34 %의 제거 효율을 나타내었다. 실험 결과에서 볼 수 있듯이 저농도의 황화수소는 물 세정 만으로도 충분히 제거될 것으로 판단된다. 하지만 메틸메르캅탄의 제거 실험에서는 유입농도의 변화에 관계없이 약 7 %의 제거 효율을 나타내어 물 세정에 의한 황화수소와 메틸메르캅탄의 동시 제거는 불가능할 것으로 판단된다.

Collection @ uos

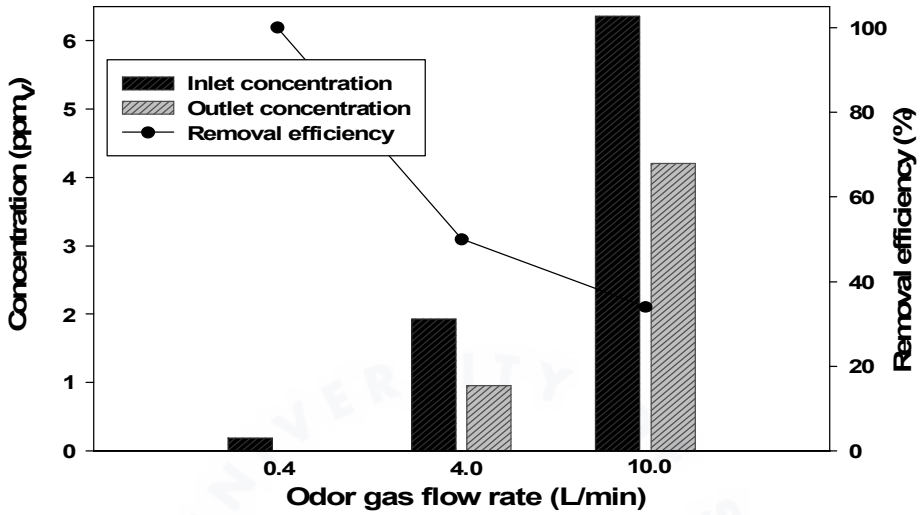

Figure 4.2 Removal patterns of H_2S in water washing

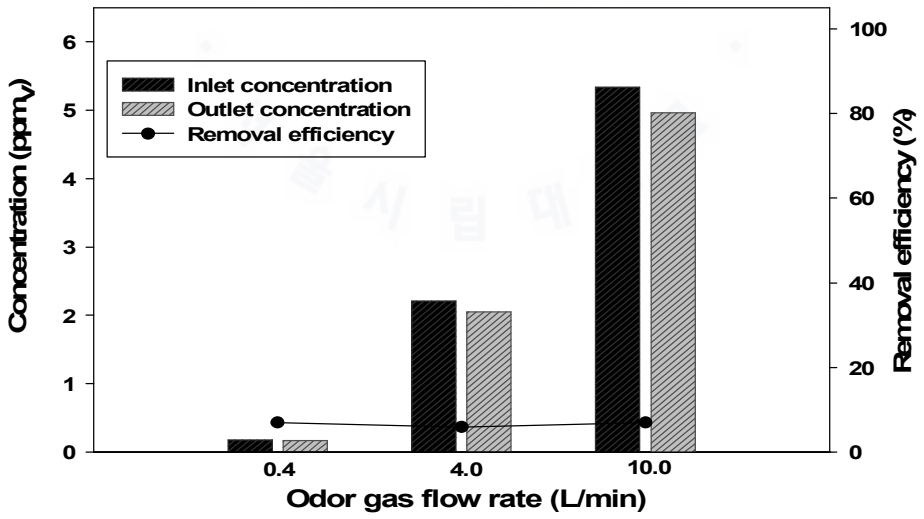

Figure 4.3 Removal patterns of CH_3SH in water washing

Collection @ uos

2. 산·알칼리 세정에 의한 악취제거

악취가스의 유입 유량에 따른 산·알칼리 세정에 의한 황화수소와 메틸메르캅탄의 유입·유출농도와 제거효율을 Figure 4.4와 Figure 4.5에 나타내었다. 황화수소의 제거 실험 결과 황화수소의 농도가 0.2 ppm 수준에서는 99.9 %의 제거 효율을 보였고, 2 ppm 수준에서는 99 %, 5 ppm 정도의 농도에서는 98 %의 제거 효율을 나타내었다. 메틸메르캅탄의 제거 실험에서는 유입농도에 따라 약 10~30 %의 제거 효율을 나타내었다.

황화수소, 메틸메르캅탄 등의 산성계 가스는 식 (4.2), (4.3)에 나타난 바와 같이 NaOH와 반응하여 제거 되는 특성을 보인다(최성우, 2005). 하지만 본 실험의 결과에서는 황화수소의 경우만 높은 제거효율을 보였다. 이는 황화수소와 메틸메르캅탄이 동시에 유입되면 황화수소와 NaOH의 반응성이 더 높아 선택적으로 반응이 일어난 것으로 판단된다.

$$H_2S + 2NaOH \rightarrow Na_2S + 2H_2O$$
$$H_2S + Na_2S \rightarrow 2NaHS \quad (4.2)$$

$$CH_3SH + NaOH \rightarrow CH_3SNa + H_2O \quad (4.3)$$

Collection @ uos

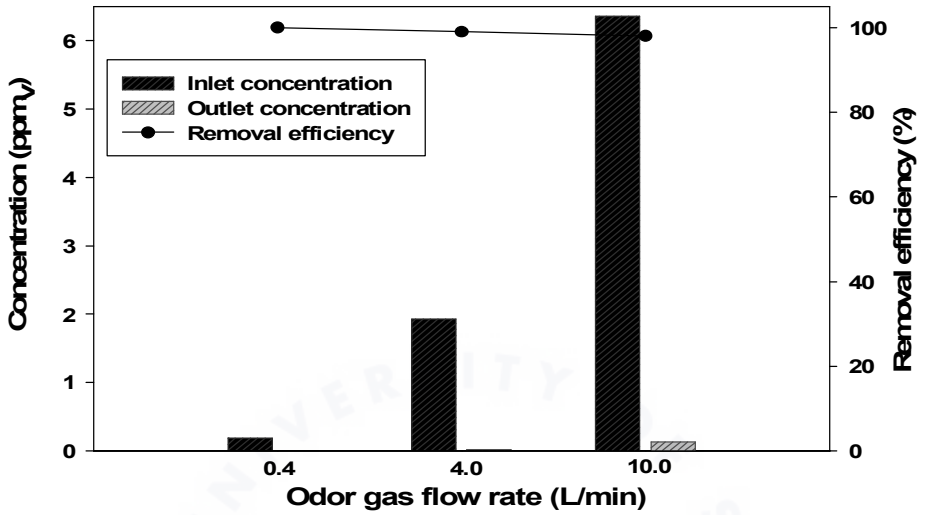

Figure 4.4 Removal patterns of H_2S in Acid-base solution washing

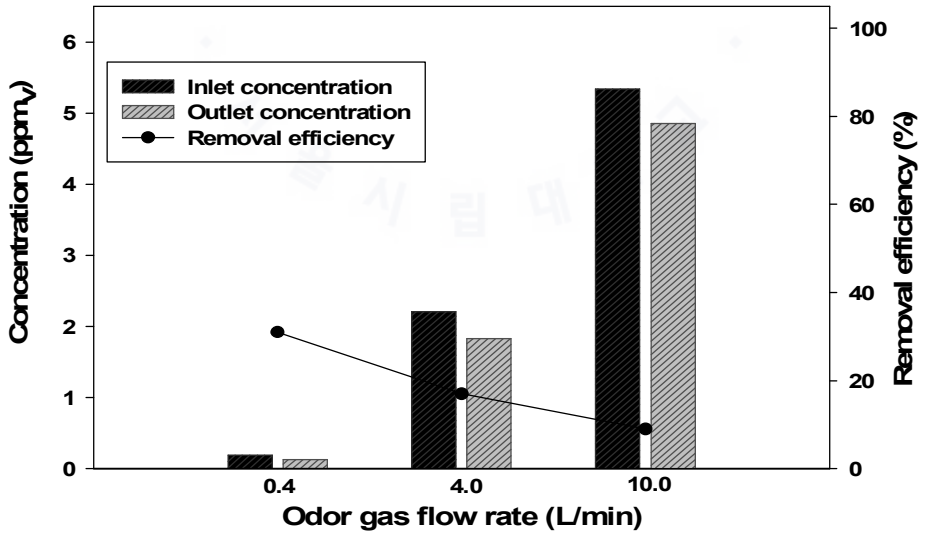

Figure 4.5 Removal patterns of CH_3SH in Acid-base solution washing

Collection @ uos

3. 이산화염소수 세정에 의한 악취제거

Figure 4.6과 Figure 4.7은 이산화염소수 세정에 의한 황화수소와 메틸메르캅탄의 유입·유출농도와 제거효율을 악취가스의 유입 유량에 따라 나타낸 것이다. 순환수 탱크 A의 ClO_2 농도는 4 ppm으로 유지하였다. 그림에서 볼 수 있듯이 이산화염소수 세정 실험 결과 황화수소와 메틸메르캅탄 모두 유입농도에 관계없이 99.9 %의 제거효율을 나타내었다. 따라서 이산화염소수를 이용한 세정탑 운영시 황화수소와 메틸메르캅탄의 동시제거가 가능할 것으로 판단되며, 다양한 악취성분의 제거 또한 가능할 것으로 판단된다.

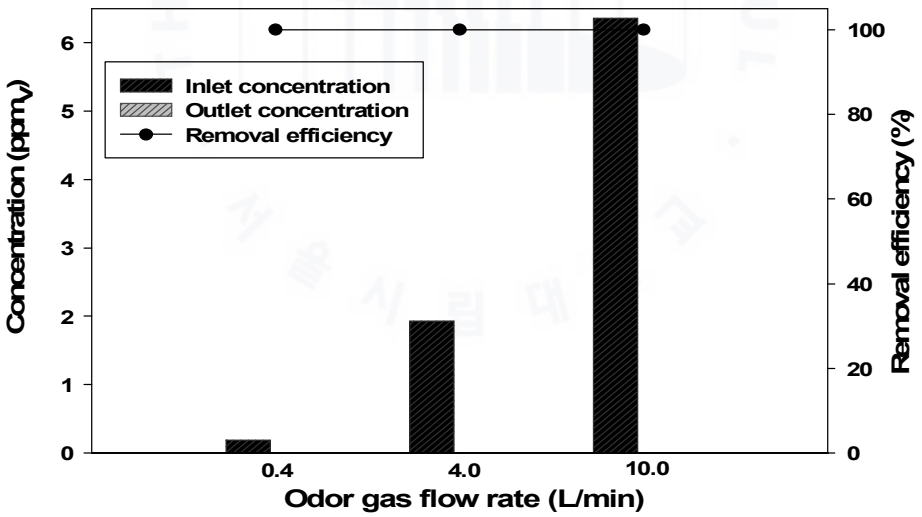

Figure 4.6 Removal patterns of H_2S in aqueous chlorine dioxide solution washing

Collection @ uos

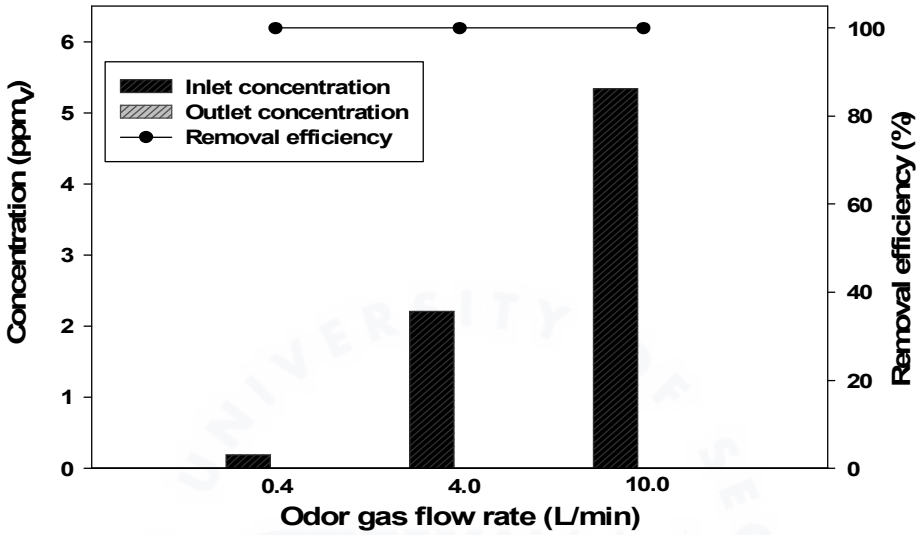

Figure 4.7 Removal patterns of CH_3SH in aqueous chlorine dioxide solution washing

Collection @ uos

제 3 절 ClO_2 농도에 따른 악취 제거 실험 결과

Figure 4.8과 Figure 4.9는 ClO_2 농도 변화에 따른 황화수소와 메틸메르캅탄의 유입·유출농도와 제거효율을 나타낸 것이다. 유입농도는 황화수소의 경우 6.3574 ppm, 메틸메르캅탄의 경우 5.3369 ppm으로 측정되었다. ClO_2 농도 변화에 따른 황화수소의 제거 실험 결과 ClO_2 농도 1 ppm에서 52 %, 2 ppm에서 81 %, 3 ppm에서 99 %, 4 ppm에서 99.9 %의 제거효율을 보였다. 메틸메르캅탄의 제거 실험에서는 ClO_2 농도 1 ppm에서 20 %, 2 ppm에서 61 %, 3 ppm, 4 ppm에서 99.9 %의 제거효율을 나타내었다.

실험결과에서 볼 수 있듯이 ClO_2 농도가 4 ppm일 때 황화수소와 메틸메르캅탄이 매우 높은 효율로 제거되었다. 따라서 황화수소와 메틸메르캅탄의 농도가 약 5~6 ppm일 때 이를 제거하기 위한 최적의 ClO_2 농도는 4 ppm으로 판단된다.

Collection @ uos

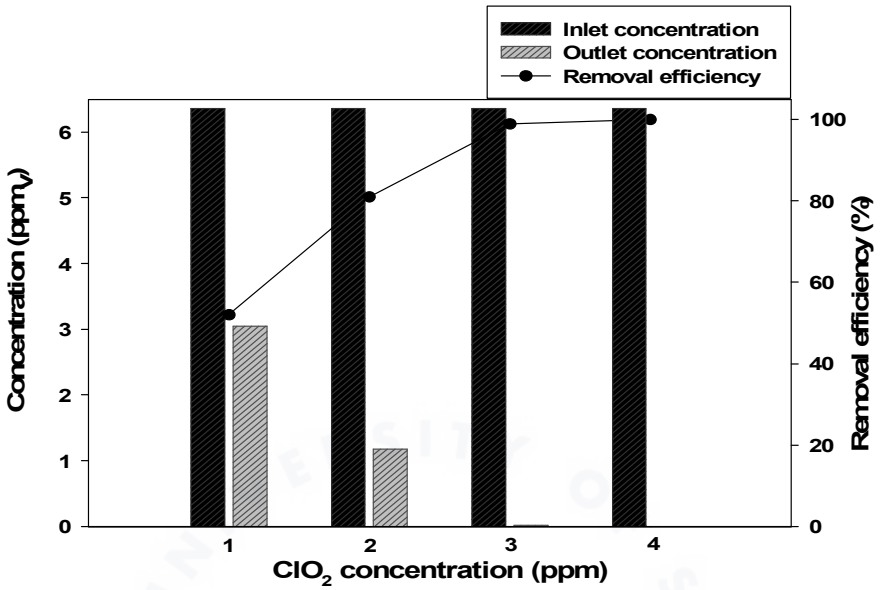

Figure 4.8 Removal patterns of H_2S based on the change in ClO_2 concentration

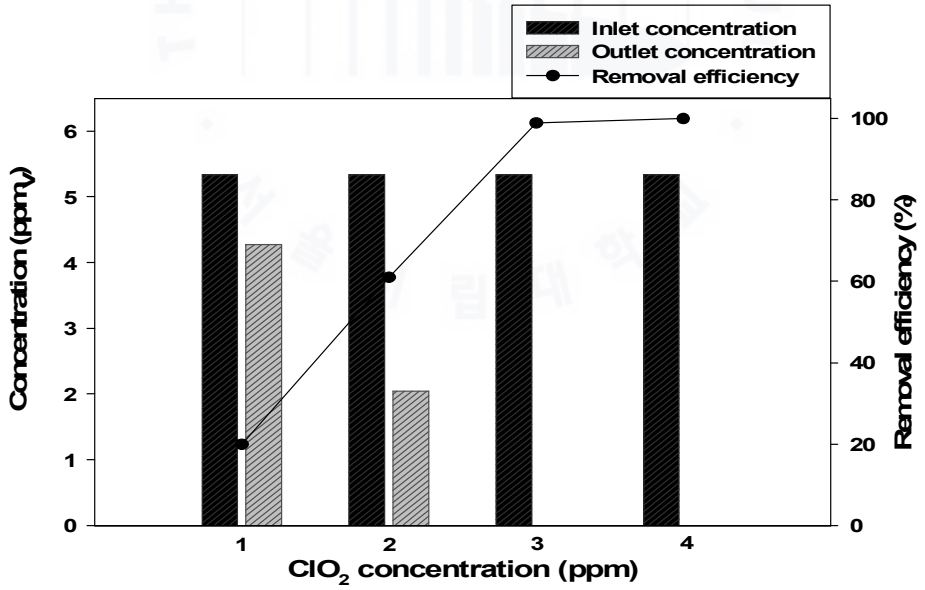

Figure 4.9 Removal patterns of CH_3SH based on the change in ClO_2 concentration

Collection @ uos

제 4 절 이산화염소수의 pH변화에 따른 악취제거 실험 결과

이산화염소수세정 시 최적의 pH 조건을 알아보기 위해 순환수 탱크 A의 ClO_2 농도를 2 ppm으로 일정하게 유지하고, 순환수 탱크 A의 pH를 2, 4, 7, 12의 4단계로 변화를 주어 실험을 실시하였다. 순환수 탱크 A의 ClO_2 농도를 일정하게 유지시키기 위해 ClO_2 저장탱크에서 순환수 탱크 A로 stroke pump를 이용하여 고농도의 이산화염소수를 보충하였다.

순환수 탱크 A에 ClO_2 농도를 2 ppm으로 유지시켰을 때 용액의 pH는 약 7.4로 나타났으며, pH 2~4의 조건을 만들기 위해 황산을 사용했고, pH를 12로 만들기 위해 NaOH를 사용하였다. 순환수 탱크 A의 ClO_2 농도를 2 ppm으로 일정하게 유지시키기 위해 필요한 고농도 이산화염소수의 주입 유량이 pH변화에 따라 다르게 나타났는데, pH 2~7의 조건에서는 주입 유량을 약 80 mL/min, pH 12에서는 약 200 mL/min으로 유지해야 했다. 유입되는 악취의 농도는 황화수소 6.5051 ppm, 메틸메르캅탄 4.9687 ppm으로 측정되었다.

Figure 4.10과 Figure 4.11은 이산화염소수의 pH변화에 따른 황화수소와 메틸메르캅탄의 유입·유출 농도와 제거효율을 나타낸 것이다. 황화수소의 제거 실험 결과 pH 2~7범위에서는 80~82 %의 제거효율을 보였고, pH 12에서는 99.9 %의 제거 효율을 보였다. 메틸메르캅탄의 경우에도 pH 12에서는 99.9 %의 제거효율을 보였고, pH 2~7범위에서는 62~64 %의 제거효율을 보였다. 실험결과 값을 비교했을 때 pH 12에서 황화수소와 메틸메르캅탄이 거의 완벽하게 제거된 것은 이산화염소에 의한 영향과 NaOH의 영향이 동시에 나타났다고 판단된다. 따라서 황화수소나 메틸메르캅탄과 같은 산성계 가스의 제거 시 이산화염소수의 최적의 pH는 12라고 할 수 있다. 하지만 이산화염소의 특성상 높은 pH에

Collection @ uos

서는 ClO_2 로 존재하지 않고 ClO_2^-, ClO_3^-, Cl^- 등으로 변화되어 pH 12를 유지하면서 ClO_2 농도를 2 ppm으로 일정하게 유지시키기 위해서는 더 많은 양의 이산화염소수가 필요하므로 비경제적이라고 판단되며, pH 2~4를 유지하기 위해 황산과 같은 약품을 사용해야 하므로 이 또한 비경제적이라고 판단된다.

앞에서 설명한 실험결과에서 알 수 있듯이 ClO_2 농도가 4 ppm일 경우 황화수소와 메틸메르캅탄이 매우 높은 제거효율로 제거되므로 약품을 이용한 pH의 변화가 필요 없을 것으로 판단되어 이산화염소수의 최적의 pH는 7이라고 할 수 있다.

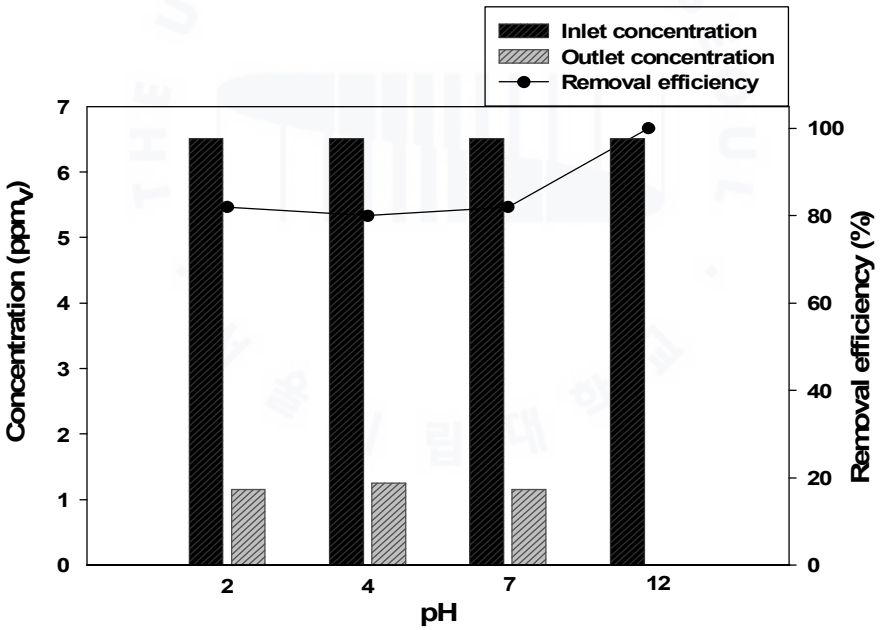

Figure 4.10 Removal patterns of H_2S based on the change in pH of aqueous chlorine dioxide

Collection @ uos

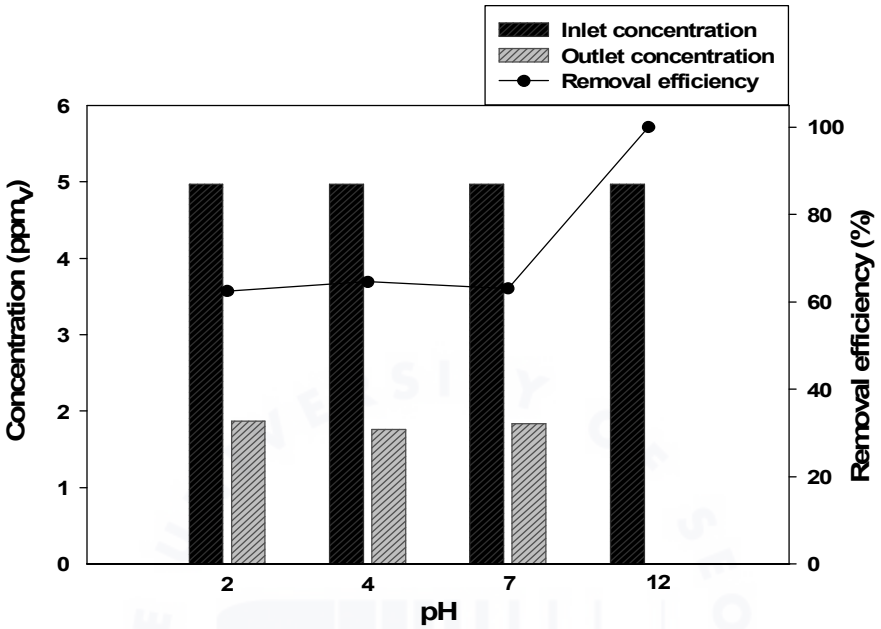

Figure 4.11 Removal patterns of CH_3SH based on the change in pH of aqueous chlorine dioxide

Collection @ uos

제 5 장 결 론

습식 세정탑에서 이산화염소수를 이용한 황화수소와 메틸메르캅탄의 제거 실험 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 공기와의 접촉 및 광원에 의한 ClO_2 농도변화와 악취물질과의 반응에 의한 ClO_2 농도변화를 관찰하여 이산화염소와 악취물질의 반응속도를 산출한 결과 악취가스의 유입이 없는 경우 R^2값은 0.98, 반응속도상수(k)값은 0.130 min^{-1}로 나타났으며, 악취가스를 유입한 경우 R^2값은 0.99, 반응속도상수(k)값은 0.153 min^{-1}로 반응속도에 차이가 나타났다. 따라서 이산화염소와 악취물질이 반응하는 것으로 판단되었다.

- 황화수소와 메틸메르캅탄의 농도가 약 5 ppm 수준에서 세정수에 따른 황화수소와 메틸메르캅탄의 제거 실험결과 세정수로 물과, 산·알칼리용액을 이용한 경우 악취물질의 제거가 불가능 한 것으로 나타났으며, 세정수로 4 ppm의 이산화염소수를 사용한 경우 황화수소와 메틸메르캅탄이 매우 높은 제거효율로 제거 되었다.

- ClO_2 농도에 따른 황화수소와 메틸메르캅탄의 제거 실험 결과 유입되는 황화수소의 농도가 6.3574 ppm, 메틸메르캅탄의 농도가 5.3369 ppm일 경우 ClO_2 농도 3~4 ppm에서 99.0~99.9 %의 제거 효율을 보였다. 따라서 황화수소와 메틸메르캅탄의 농도가 약 5~6 ppm일 때 이를 제거하기 위한 최적의 ClO_2 농도는 4 ppm으로 측정되었다.

- 이산화염소수의 pH변화에 따른 황화수소와 메틸메르캅탄의 제거 실험을 위해 ClO_2 농도를 2 ppm으로 설정하고 실험을 진행하였다. 순환수 탱크 A의 ClO_2 농도를 2 ppm으로 유지시켰을 때 용액의 pH는 7.4로 측정

Collection @ uos

되었다. 실험결과 pH 12에서 악취물질이 거의 완벽하게 제거되었지만, 이는 이산화염소와 pH를 12로 만들기 위해 주입된 NaOH의 영향이 동시에 나타난 것으로 판단된다. 또한 이산화염소의 특성상 높은 pH에서는 ClO_2로 존재하지 않고 ClO_2^-, ClO_3^-, Cl^- 등으로 변화되어 ClO_2 농도를 일정하게 유지하기 위해서는 더 많은 양의 이산화염소수를 주입해야만 했다. pH 2~7 범위에서는 악취물질의 제거효율이 비슷하게 측정되었다. 따라서 pH 2~4를 유지하기 위해서는 황산과 같은 약품을 사용해야 하므로 비경제적으로 판단되어 이산화염소수를 이용한 악취물질의 제거 시 pH 변화는 필요 없을 것으로 판단된다.

- 본 연구의 실험 결과 황화수소와 메틸메르캅탄의 농도가 5~6 ppm일 때 이산화염소수를 이용한 황화수소와 메틸메르캅탄의 제거 시 최적의 조건은 ClO_2 농도 4 ppm, pH 7로 나타났다.

따라서 악취에 대한 민원과 관심이 증대되는 시점에서 이산화염소를 이용한 악취물질의 제거공정은 장치가 비교적 간단하여 설치 및 유지보수가 용이하고, 악취물질의 농도에 크게 영향을 받지 않고 높은 제거효율을 보이므로 각종 사업장에서 발생하는 악취물질의 제거에 효과적이라 판단되며, 악취로 인한 민원문제를 해결할 수 있는 일정 부분을 제공할 수 있을 것으로 판단된다.

Collection @ uos

참 고 문 헌

국부진, 1994, 새로운 탈취기술, 화학공업조사회, 10-13쪽.

김대승, 2000, 산업현장의 악취 제거 기술과 최근 동향, 제4회 환경기술 심포지엄-환경규제 대비 유해 배가스 처리기술, 한국공업화학회.

신호상, 박치후, 2000, “이산화염소의 소독부산물 ClO_2^-, ClO_3^-의 활성탄을 이용한 제거법”, 한국물화경학회지 제 16권.

안춘화, 2008, “ 악취물질 제거를 위한 고도산화와 생분해 결합 공정의 적용”, 세종대 대학원, 석사학위논문, 10-12쪽.

양성봉, 1998, 악취의 관능측정, 도서출판 복, 4-5쪽.

유명진, 손은주, 1987, “조류제거를 위한 염소와 이산화염소처리의 비교연구”, 대한토목학회, vol. 7(3), 61-69쪽.

이윤진, 이환, 남상호, 2001, “정수처리에 있어서 이산화염소 사용시 chlorite 및 chlorate의 생성인자에 관한 고찰”, 대한환경공학회, vol. 23, 153-161쪽.

정구회, 2005, “하수처리장 공정별 주요 악취발생 특성에 관한 연구”, 대전대 대학원, 석사학위논문, 2-3쪽.

Collection @ uos

전건, 2005, “공공수역의 수질관리를 위한 방류수의 이산화염소 적용시 살균능과 고도처리 효과에 관한 연구”, 서울산업대 대학원, 석사학위논문.

지재성, 1994, “이산화염소와 오존을 이용한 정수처리공정 개발”, 건설기술연구원보, 259-266쪽.

최성우, 안상영, 2005, 악취오염개론, 동화기술.

환경부, 2007a, 대기환경보전법.

환경부, 2007b, 악취관리 업무편람.

환경부, 1999, 악취배출시설관리업무 편람.

Abbott J., 1993, "Enclosed wastewater treatment plants-health and safety considerations", Foundation for Water Research Report FR/W0001.

Aieta, E. M. and James, D. B., 1986, "A Review of Chlorine Dioxide in Drinking Water Treatment", J. AWWA, vol. 78, No. 6, pp.62-72.

Bonnin C., Laborie A. and Paillard H., 1990, "Odor nuisances created by sludge treatment: problems and solutions", Water Sci. Technol. vol. 22, pp.65-74.

Collection @ uos

Brennan B., 1993, "Odour nuisance". Water and Waste Treatment 36, pp.30-33.

Cheremisinoff P. N., 1988, "Industrial Odour Control". Butterworth-Heinemann Ltd, Oxford.

Duchamp, A., 1994, "Anatomy/physiology and mechanisms of olfaction", Odors and deodorization in the environmental, Guy Martin(ED.), VCH publish, New York, pp.3-7.

EPA, 1999, Alternative Disinfection and Oxidants Guidance Manual, Office of water, EPA 815-R-99-014.

Gates, B., 1998, Handbook of Chlorination, AWWA.

Koe L. C. C., 1989, Sewage odors quantification. In Encyclopedia of Environmental Control Technology, Wastewater Treatment Technology, Vol. 3, cd P. N. Cheremisinoff, pp.423-446. Gulf Publishing Company, Houston.

Lines, J. R. and Smith, A. E., 2000, "Condensers control and reclaim VOCs", Reprinted from Chemical Processing.

Lin, Y. C., Chang, F. T., Baia, H., Peib, B. S., 2005, Control of VOCs emissions by condenser pre-treatment in a semiconductor fab,

Collection @ uos

Hazardous Materials, pp.9-14.

Metcalf and Eddy Inc., 1991, Wastewater Engineering Treatment, Disposal, Reuse, McGraw-Hill Inc., New York.

Rafson, H. J., 1998, Odor and VOC Control Handbook, Mc Graw-Hill Handbooks, America.

Schlegelmilch, M., Streese, J. and Stegmann, R., 2005, "Odor management and treatment technologies: An overview", Waste Management, vol. 25, pp.928-939.

Turpin, A., Couvert, A., Laplanche, A., Paillier, A., 2008, "Experimental study of mass transfer and H_2S removal efficiency in a spray tower", Chemical Engineering and Processing, vol. 47, France, pp.886-892.

Van Groenestijin, J. W. and Hesselink, P. G. M., 1993, "Biotechniques for air pollution control", Biodegradation, vol. 4, pp. 283-301.

Vincent A. and Hobson J., 1998, Odour control. CIWEM Monographs on Best Practice No. 2, Chartered Institution of Water and Environmental Management, Terence Dalton Publishing, London.

White, G. C., 1982, Handbook of chlorination, Van Nostrand Reinhold, New York.

Collection @ uos

Removal of Hydrogen Sulfide and Methyl Mercaptan using Chlorine Dioxide

by Lee, Jeong Hun

Department of Environmental Engineering
The Graduate School of the University of Seoul
Supervised by Professor Ihnsup Han

Abstract

As there has been the advancement of living standard of people and increase in demand for better environment, odor, which occurs in the basic environmental facilities and industrial facilities, is now recognized as a serious social issue. Among many others, hydrogen sulfide and methyl mercaptan are representative substances having odor with their very strong stench, toxicity and riskiness.

Taking the scrubbing that its device is relatively simple, easy to maintain and repair, its operational cost is cheap, and is not greatly affected by the concentration of target-substances as its mechanism, this study illustrates the efficiency and feature of removal of hydrogen sulfide and methyl mercaptan by means of water scrubbing, acid-alkali scrubbing, and aqueous chlorine dioxide scrubbing. It also draws out

Collection @ uos

the best operational condition for it by estimating the removal efficiency according to the input concentration of chlorine dioxide and pH variation.

The outcome of the experiment about the removal of odor using a scrubber, where the concentration of hydrogen sulfide and methyl mercaptan are around 5~6 ppm, shows that, where water and acid-alkali solution were used as cleanser, it was not effective to remove hydrogen sulfide and methyl mercaptan simultaneously, and that where aqueous chlorine dioxide was used as cleanser, the removal efficiency of hydrogen sulfide and methyl mercaptan was 99.0~99.9 % with the concentration of ClO_2 3~4 ppm.

The outcome of the experiment of removal of hydrogen sulfide and methyl mercaptan depending on the pH variation of aqueous chlorine dioxide shows that, when pH ranged from 2 to 7, there was 60% of removal efficiency and when pH was 12, there was over 99 % of removal efficiency. This was interpreted as a result caused by the influences from both aqueous chlorine dioxide and NaOH, which was input to make pH 12. Also, as aqueous chlorine dioxide is changed into ClO_2^- or ClO_3^- or Cl^-, in higher pH by its nature, it was needed to put more amount of aqueous chlorine dioxide than in the condition of pH 2~7 to maintain the concentration of ClO_2. Therefore, since the use of such substance as sulfuric acid was needed to keep pH level at 2~4, which is not economical, the best operational condition needed when removing hydrogen sulfide and methyl mercaptan using aqueous chlorine dioxide, was concentration of ClO_2 4 ppm and pH 7.

Collection @ uos

The conclusion of this study discloses that the process of odor removal using aqueous chlorine dioxide, at the time when concern and complaint about odor rise, can effectively in remove odor made in many workplaces while providing a way to settle the complaint problems produced due to odor.

Key word : chlorine dioxide, odor, hydrogen sulfide, methyl mercaptan wet-scrubber

Collection @ uos