



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](#)

공 학 석 사 학 위 논 문

전해충진탑을 이용한 하수슬러지 건조가스 중
악취 및 VOCs 저감 특성



환 경 공 학 과

서 정 현

공 학 석 사 학 위 논 문

전해충진탑을 이용한 하수슬러지 건조가스 중
악취 및 VOCs 저감 특성

지도교수 이 제 근

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함.



2010년 2월

부 경 대 학 교 대 학 원

환 경 공 학 과

서 정 현

서정현의 공학석사 학위논문을 인준함.

2010년 2월 25일



주심 공학박사 여석준



위원 공학박사 이태윤



위원 공학박사 이제근



목 차

List of Tables	iii
List of Figure	iv
Abstract	v
 제 1 장. 서 론	 1
 제 2 장. 문 헌 연 구	 3
2.1. 악취개요	3
2.1.1. 악취 유발물질의 다양성	3
2.1.2. 배출허용기준 및 엄격한 배출허용기준의 범위	4
2.2. 악취농도	8
2.2.1. 최소감지농도	8
2.2.2. 예상악취강도	14
2.3. 냄새물질의 특성	16
2.3.1. 화학물질이 냄새물질로 되기 위한 조건	16
2.3.2. 양친매성	17
2.3.3. 휘발성	17
2.3.4. 관능성	17
2.4. 악취제거기술	18
2.5. 하수슬러지 건조시설에서 발생하는 악취물질의 특성	21
 제 3 장. 연 구 방 법	 23
3.1. 실험장치 및 실험방법	23
3.1.1. 실험장치	23
3.1.2. 실험방법	25

3.2. 시료채취 및 분석방법	26
3.2.1. 시료채취	26
3.2.2. 분석방법	26
제 4 장. 결과 및 고찰	29
4.1. 하수슬러지 건조공정에서 발생하는 악취 및 VOCs 물질	29
4.2. 약품주입에 의한 황화합물 제거 특성	34
4.2.1. 알칼리 충전흡수탑에 의한 제거효율	34
4.2.2. 산성 충전흡수탑에 의한 제거효율	34
4.2.3. 알칼리/산성 혼합 충전흡수탑에 의한 제거효율	35
4.2.4. 알칼리/산성 연속 충전흡수탑에 의한 제거효율	35
4.3. 약품주입에 의한 알데히드류 제거 특성	41
4.3.1. 알칼리 충전흡수탑에 의한 제거효율	41
4.3.2. 산성 충전흡수탑에 의한 제거효율	41
4.3.3. 알칼리/산성 혼합 충전흡수탑에 의한 제거효율	41
4.3.4. 알칼리/산성 연속 충전흡수탑에 의한 제거효율	41
4.4. 전해충전흡수탑에 의한 오염물질 제거능 평가	47
4.4.1. 전해충전흡수탑에 의한 황화합물 제거효율	47
4.4.2. 전해충전흡수탑에 의한 알데히드류 제거효율	50
제 5 장. 결 론	53
Reference	56

List of Tables

Table 2.1.	Characteristics of each odors pollutants	4
Table 2.2.	Regulation of multiple odors (from Feb., 2005)	5
Table 2.3.	Regulation of 22 odor compounds	6
Table 2.4.	The physicochemical properties of odorous compounds(Hong, 2005; Ramel and Nomine, 2000; Weast, 1976)	7
Table 2.5.	Odor thresholds measured by the triangle odor bag method (ppmv) (Nagata, Y. and Takeuchi, N., 1990)	10
Table 2.6.	Removal mechanisms of odor compounds	20
Table 2.7.	Concentration of gases before wet scrubber (B-WS) and after wet scrubber (A-WS) in sewage sludge drying process	22
Table 3.1.	Characteristics of effluent (site B)	26
Table 3.2.	Analytical conditions of GC-FPD (Sulfur compounds)	27
Table 3.3.	Analytical conditions of ATD & GC-MS (Aldehydes)	28
Table 4.1.	Concentration of odorous and VOCs from sewage sludge drying process (site A, 2008.12.1)	30
Table 4.2.	Concentration of odorous and VOCs from sewage sludge drying process (site B, 2009.07.14)	31
Table 4.3.	Concentration of odorous and VOCs from sewage sludge drying process (site B, 2009.07.31)	32
Table 4.4.	Concentration of odorous and VOCs from sewage sludge drying process (site B, 2009.08.05)	33

List of Figure

Fig. 2.1.	Classification of deodorization technique.	19
Fig. 3.1.	Schematic diagram of lab-test.	24
Fig. 4.1.	Removal efficiency of sulfur compounds (absorbent : NaOH solution only).	37
Fig. 4.2.	Removal efficiency of sulfur compounds (absorbent : NaOCl solution only).	38
Fig. 4.3.	Removal efficiency of sulfur compounds (absorbent : NaOH 10 ppm and NaOCl solution).	39
Fig. 4.4.	Removal efficiency of sulfur compounds (absorbent : NaOCl 20 ppm after NaOH solution).	40
Fig. 4.5.	Removal efficiency of aldehydes (absorbent : NaOH solution only).	43
Fig. 4.6.	Removal efficiency of aldehydes (absorbent : NaOCl solution only).	44
Fig. 4.7.	Removal efficiency of sulfur compounds (absorbent : NaOH 10 ppm and NaOCl solution).	45
Fig. 4.8.	Removal efficiency of sulfur compounds (absorbent : NaOCl 20 ppm after NaOH solution).	46
Fig. 4.9.	Removal efficiency of sulfur compounds (absorbent : electrolysis water only).	48
Fig. 4.10.	Removal efficiency of sulfur compounds (absorbent : electrolysis water and NaOH solution).	49
Fig. 4.11.	Removal efficiency of aldehydes (absorbent : electrolysis water only).	51
Fig. 4.12.	Removal efficiency of sulfur compounds (absorbent : electrolysis water and NaOH solution).	52

Removal Characteristics of Odor and Volatile Organic Compounds from Sewage Sludge Drying Process in a Electro-Packed Bed

Jeong Hyeon Seo

*Department of Environmental Engineering, The Graduate School,
Pukyong National University*

Abstract

Recently, most of organic sewage sludge depends on ocean dumping due to government's prohibition of direct dumping and landfill. But ocean discharge will be prohibited in the near future based on London Dumping Convention/protocol. Therefore, the government is considering the policy of sewage sludge to substitute the ocean dumping.

The sewage sludge is high moisture content, so it can be a reason of inefficient incineration. Drying is very important process in the sewage sludge treatment and the recycling process. However, odor and volatile organic compounds are emitted from the sludge drying process. The odor was the reason of the discontent about the sewage sludge treatment plants.

In this study, it used packed-bed which is filled with zeolite media and it can expand specific surface area and electrolysis water for removing odor and volatile organic compounds. Electrolysis water (acid and alkali) was produced by electrolysis technology.

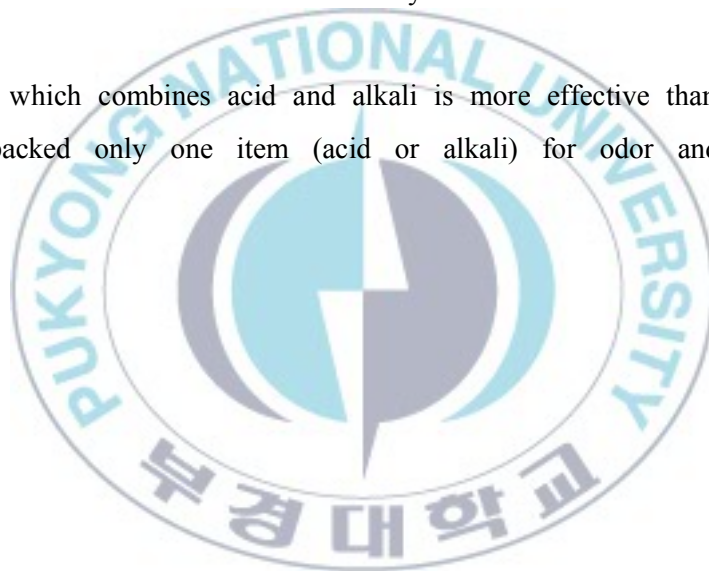
The experimental device is setup consists of alkali packed-bed, acid

packed-bed, flow meter, pump and a bag of mixed gas. Mixture of gases made of standard gases: acetaldehyde, propionaldehyde, valeraldehyde, isovaleraldehyde, butyraldehyde, isobutyraldehyde, hydrogen sulfide, methylmercaptan, dimethyl sulfide and dimethyl disulfide.

This study used polyester aluminum sampling bag and Teflon tube. Device driving condition is as the following; gas flow rate: 0.4 L/min, the ratio of liquid and gas: 4 L/m³. The empty bed retention time is 10 min. An absorbent is used by NaOH solution, NaOCl solution and electrolysis water.

The findings from this study are as follows;

- When using a NaOCl solution, the sulfur compounds removal efficiency was higher than NaOH solution.
- The electrolysis water showed more efficiency than the chemicals' to remove odor and VOCs.
- Dual system which combines acid and alkali is more effective than packed tower which is packed only one item (acid or alkali) for odor and VOCs treatment.



제 1 장. 서 론

하수슬러지의 처리는 '96 런던협약의정서 발효에 따라 2006년 기준 71%의 비율을 차지하고 있는 해양배출이 2012년부터는 전면 금지된다. 2007년 환경부에서 발표한 '하수슬러지관리 종합대책'에 따르면 2011년 말까지 하수슬러지의 육상처리 시설을 완비하여 재활용을 2006년 기준 15%에서 57%로, 소각의 경우 13%에서 34%로 높이는 방향으로 하수슬러지의 재활용 및 소각 비율을 높이는 대책이 마련되고 있다.

국내 하수슬러지의 성상은 평균 함수율이 75 - 80%정도, 유기물 함량이 20-25% 정도로 선진외국에 비하여 함수율이 높고 유기물 함량은 낮아 직접소각방식을 적용할 경우 비효율적인 에너지 사용이 우려된다. 슬러지 건조 공정은 하수슬러지 처리 및 재활용 공정에서 공정 전체의 에너지 절약과 효율화에 있어 매우 필수적인 공정이다. 그러나 하수슬러지와 같은 유기성 고함수 폐기물의 경우 건조시 악취 및 휘발성 유기화합물(Volatile Organic Compounds)이 배출되고, 이로 인한 민원 발생 등의 이유로 공정운전에 어려움을 겪고 있다.

악취는 발생물질의 종류와 배출원이 다양하고, 여러 물질이 복합적으로 작용하며, 생활환경과 사람의 심리상태에 따라서 오염도에 대한 인식이 달라지는 특성이 있어 다른 대기오염물질과는 달리 발생원을 효과적으로 관리하고 저감대책을 수립하는 데에 어려움이 있다.

황화수소·메르캅탄류·아민류 등 기타 자극성이 있는 기체상태의 물질이 사람의 후각을 자극하여 불쾌감과 혐오감을 주는 냄새로 정의 되는 악취는 다른 오염현상과 달리 여러 가지 성분이 혼합된 상태로 존재하면서 인간의 감각기관을 자극한다. 악취는 인체에 대한 유해성 보다는 정신적, 심리적 피해를 야기하는 감각공해의 하나로 최근 삶의 질과 환경의식 향상으로 민원이 급증하고 있다. 악취로 인한 피해는 주로 발생원 인근지역으로 한정되나 풍향, 풍속, 기온, 역전, 지형지물 등 미기상학적 조건에 따라 보다 먼 거리까지도 영향을 미칠 수 있다.

악취 원인물질을 제거하기 위한 방법은 활성탄흡착법, 습식세정법, 토양탈취상 및 악취처리 미생물을 고정화시킨 Biofilter 등이 이용되고 있다. 이상 방법들은 각각 장·단점이 있으며, 대체로 악취처리 미생물을 고정시킨 Biofilter 및 활성탄 흡착법이 악취처리공법으로 선호되고 있다. 초기의 Biofilter는 고농도에서의 제거능 한계, clogging 현상 등의 문제를 가지고 있다. 흡착법의 경우 흡착제의 종류와 조합에 따라 다양한 취기에 적용이 가능하고 탈취효과가 높기 때문에 다른 방식과 조합처리시 1차 처리된 잔존취기의 제거 방법으로 많이 사용되지만 처리대상 가스에 따라 전처리가 필요하며 고농도에서는 흡착력의 한계로 인해 흡착제의 이용기간이 단축되는 문제점이 있다. 이상과 같은 문제점으로 현재 가동 되는 탈취설비는 제거효율이 낮고 운전효과가 높지 않은 것으로 알려져 있다.

본 연구에서는 위와 같은 기존 악취제어기술의 문제점을 고려하여, 저농도의 복합 악취물질에 대한 제거효율이 높을 것으로 기대되는 전해충진탑을 이용하여 악취 및 VOCs 제거에 대한 연구를 진행하고자 한다. 전해충진탑은 반응기 내 media를 충전하여 접촉 면적을 넓힘으로서 장치규모를 줄일 수 있으며, 물의 전기분해에 의해 생성된 산성전해수 및 알칼리 전해수에 의해 저농도의 악취/VOCs 물질을 효과적으로 제어할 수 있다. 또한 전해충진탑에 의해 기존 습식세정에서 문제가 되었던 수용성/비수용성 물질을 함께 처리함으로써 높은 악취 및 VOCs 제거 효율을 얻을 수 있을 것으로 기대된다.

본 연구에서는 하수슬러지 건조공정에서 배출되는 가스 중의 악취 및 VOCs의 발생패턴을 파악하였으며 기존 습식세정의 단점을 보완한 전해충진탑을 이용하여 악취/VOCs 제거효율을 검토, 최적 운전조건을 도출하고자 하였다.

제 2 장. 문 헌 연 구

2.1. 악취개요

악취공해는 감각공해이며, 대부분은 저농도 다성분의 혼합체이다. 악취는 국지적·순간적으로 발생하였다가 이내 사라지는 특성을 가지고 있어서 광역적이고 지속적인 일반 대기오염물질과는 그 성격이 다르다. 따라서 환경부는 대기배출시설 관리위주의 대기환경보전법으로는 악취 민원 발생 저감에 근본적으로 한계가 있음을 인식하고 악취방지법을 제정하여 시행하였다.

악취방지법은 '사업활동 등으로 인하여 발생하는 악취를 방지함으로써 국민이 건강하고 쾌적한 환경에서 생활할 수 있게 함'을 목적으로 하고 있다. 악취방지법에서 정의하고 있는 "악취"라 함은 황화수소 · 메르캅탄류 · 아민류 그 밖에 자극성이 있는 기체상태의 물질이 사람의 후각을 자극하여 불쾌감과 혐오감을 주는 냄새를 말한다.

2.1.1. 악취 유발물질의 다양성

냄새를 유발하는 물질의 종류는 매우 다양하며 유기산류, 알코올류, 아민류, 방향족화합물류, 알데하이드류, 에스테르류, 황화수소류 등이 있다. 현재 알려져 있는 화합물은 약 200만종 정도이며 냄새를 가진 화합물은 40만종이 있다고 한다. 하지만 일상에서 사용되는 것은 800종에서 1,000여종이다. 냄새는 물질의 종류에 따라 차이가 있으며 이러한 물질 일부가 악취로 인식되게 된다. 악취종류를 모두 나타낼 수는 없으나, 주요 형태로는 계란 · 생선 등이 썩는 것과 같은 부패성 냄새, 암모니아성 냄새, 땀 냄새, 강한 자극을 주는 냄새 등으로 구분하여 볼 수 있다.

일반적으로 냄새를 유발하는 물질은 쉽게 휘발될 수 있는 분자량이 300보다 작고, 비이온성인 화합물질로 분자구조 및 작용기에 따라 냄새특성이 각기 다르다.

주요 물질별 냄새의 형태를 예시하면 다음과 같다.

Table 2.1. Characteristics of each odors pollutants

화합물	냄새의 특성	원 인 물 질 명
황화합물	양파, 양배추 썩는 냄새	메틸메르캅탄, 황화메틸, 이황화메틸 등
	계란 썩는 냄새	황화수소 등
질소화합물	분뇨 냄새	암모니아, 에틸아민 등
	생선 썩는 냄새	메틸아민, 트라이메틸아민 등
알데히드류	자극적이며, 새콤하고 타는 냄새	아세트알데하이드, 프로피온알데하이드, n-뷰티르알데하이드, i-뷰티르알데하이드, n-발레르알데하이드, i-발레르알데하이드 등
탄화수소류	자극적인 신나 냄새	아세트산 에틸, 메틸아이소뷰티르케톤 등
	가솔린 냄새	톨루엔, 스티렌, 자일렌 등
지방산류	자극적인 신 냄새	프로피온산 등
	땀 냄새	노말부티르산 등
	젖은 구두에서 나는 냄새	노말발레르산, 이소발레르산 등
할로젠원소	자극적인 냄새	염소, 불소 등

2.1.2. 배출허용기준 및 엄격한 배출허용기준의 범위

일본에서는 22가지 악취물질을 악취원인물질로 규정하고 있으며, 이들 성분에 대해서는 부지경계선에서의 농도규제를 실시하고 있다. 우리나라에서는 2005년 대기오염환경보전법에서 악취분야가 악취방지법으로 분리되어 규제기

준이 더욱 강화되었다. 그 배출허용기준을 Table 2.2 와 Table 2.3에 나타내었다.

Table 2.2. Regulation of multiple odors (from Feb., 2005)

구분	지 역			
	기타지역의 사업장(희석배율)		공업지역의 사업장(희석배율)	
	배출허용기준	엄격한 배출허용기준	배출허용기준	엄격한 배출허용기준
배출구	500이하	300 - 500	1000이하	500 - 1000
부지경계선	15이하	10 - 15	20이하	15 - 20



Table 2.3. Regulation of 22 odor compounds

구분	악취물질	기타지역의 사업장 (ppm)	공업지역의 사업장 (ppm)	엄격한 배출허용 기준의 범위 (ppm)
2005년 2월10일 부터	1 암모니아	1	2	1-2
	2 메틸메르캅탄	0.002	0.004	0.002-0.004
	3 황화수소	0.02	0.06	0.02-0.06
	4 황화메틸	0.01	0.05	0.01-0.05
	5 이황화메틸	0.009	0.03	0.009-0.03
	6 트라이메틸아민	0.005	0.02	0.005-0.02
	7 아세트알데히드	0.05	0.1	0.05-0.1
	8 스티렌	0.4	0.8	0.4-0.8
	9 프로피온알데히드	0.05	0.1	0.05-0.1
	10 n-부티르알데히드	0.009	0.03	0.009-0.03
	11 n-발레르알데히드	0.009	0.02	0.009-0.02
	12 i-발레르알데히드	0.003	0.006	0.003-0.006
2008년 1월1일 부터	13 톨루엔	10	30	10-30
	14 자일렌	1	2	1-2
	15 메틸에틸케톤	13	35	13-35
	16 메틸아이소부틸케톤	1	3	1-3
	17 부틸아세테이트	1	4	1-4
2010년 1월1일 부터	18 프로피온산	0.03	0.07	0.03-0.07
	19 n-부티르산	0.001	0.002	0.001-0.002
	20 n-발레르산	0.0009	0.002	0.0009-0.002
	21 i-발레르산	0.001	0.004	0.001-0.004
	22 i-부틸알코올	0.9	4.0	0.9-4.0

Table 2.4. The physicochemical properties of odorous compounds(Hong, 2005; Ramel and Nomine, 2000; Weast, 1976)

Name	Formula	M·W ¹⁾	Specific gravity	M·P ²⁾ (°C)	B·P ³⁾ (°C)	Solubility ⁴⁾
Ammonia	NH ₃	17.03	-	-77.7	-33.4	89.8g
Methyl mercaptan	CH ₃ SH	48.11	0.896	-121	6	sl.s
Hydrogen sulfide	H ₂ S	34.08	-	-82.9	-60.4	437cc
Dimethyl sulfide	C ₂ H ₆ S	62.14	0.845	-83.2	37.5	i.
Dimethyl disulfide	CH ₃ SSCH ₃	92.14	1.057	Liquid	116	i.
Trimethylamine	(CH ₃) ₃ N	59.11	0.662	-124	3	v.sl.s
Acetaldehyde	CH ₃ CHO	44.05	0.784	-123.3	20.8	∞
Propionaldehyde	CH ₃ CH ₂ CHO	58.08	0.8058	-80.05	47.93	16.5g
n-Butyraldehyde	CH ₃ (CH ₂) ₂ CHO	72.11	0.8049	-99	75.7	3.7g
i-Butyraldehyde	(CH ₃) ₂ CHCHO	72.11	0.7904	-65.9	64.2	8.8g
n-Valeraldehyde	(CH ₃)(CH ₂) ₃ CHO	86.14	0.8105	-91.5	102.5	sl.s
i-Valeraldehyde	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ CHO	86.14	0.8004	Liquid	92.5	sl.s
Isobutanol	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ OH	74.12	0.8018	-108	108	9.5g
Ethyl acetate	CH ₃ CO ₂ C ₂ H ₅	88.11	0.9005	-83.6	76.82	7.87g
Methyl isobutyl ketone	CH ₃ COCH ₂ CH(CH ₃) ₂	100.16	0.7960	-84.7	115.9	1.7g
Toluene	C ₆ H ₅ CH ₃	92.14	0.8716	-95	110.8	i.
Styrene	C ₆ H ₅ CH=CH ₂	104.15	0.907	-31	145.8	v.sl.s
Xylene	C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂	106.17	0.861	-47.4	138.4	i.
Propionic acid	CH ₃ CH ₂ COOH	74.08	0.999	-22	141	∞
n-Butyric acid	CH ₃ (CH ₂) ₂ COOH	88.11	0.959	-5.7	163.5	∞
n-Valeric acid	CH ₃ (CH ₂) ₃ COOH	102.14	0.939	-34.5	187.0	3.7g
i-Valeric acid	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ COOH	102.14	0.928	-37.6	176.5	4.2g

¹⁾ Molecular Weight

²⁾ Melting point

³⁾ Boiling point

⁴⁾ Solubility is given in parts by weight per 100 parts by weight of the water.

v. sl. v : very slightly soluble, sl. s : slightly soluble, i. : insoluble.

악취물질의 물리화학적 특성을 Table 2.4에 나타내었다. 악취물질의 분자량은 17 - 106 g/mole 정도이고, 녹는점이 대부분 물보다 낮고 끓는점이 낮은 편이다. 물에 대한 용해도는 물질별로 다양하게 나타난다.

2.2. 악취농도

2.2.1. 최소감지농도

현재까지 알려진 냄새유발물질은 수십만 종에 이르는 것으로 추정되며, 그 종류가 다양할 뿐만 아니라 물질간의 상호·복합적인 작용이나 후각의 개인적인 특성 등에 따라 피해를 느끼는 정도는 개인마다 상이하다. 어떤 물질이 사람에게 냄새로 느껴지기 시작되는 최소의 농도를 최소감지농도(최소감지값, 역치(閾値) 또는 threshold이라 한다.

최소감지농도는 탄소와 수소만으로 된 화합물보다 산소, 황, 질소 등의 물질이 포함되어 있는 화합물이 대체로 작은 값 즉 낮은 농도에서도 냄새가 발생되고 있다. 최소감지농도가 작을수록 낮은 농도에서 냄새를 유발하므로, 강한 냄새를 낸다고 할 수 있다. 단일성분의 냄새물질은 일정한 최소감지농도를 갖지만, 두 가지 이상의 물질이 혼합되어 있을 때에는 상승(相乘) 또는 상쇄작용(相殺作用)에 의해 각 성분의 최소감지농도보다 더 높아지거나 혹은 낮아지는 경우도 있다.

최소감지농도는 다음과 같이 두 종류로 분류할 수 있다. 우선, 일반적으로 최소감지농도(detection threshold)라 표현하는 것은 매우 낮은 농도의 물질에서 냄새의 존재를 느끼지 못하다가 그 농도를 서서히 진하게 하여 냄새를 느낄 수 있는 최소의 농도를 말한다. 또한 농도를 서서히 더 진하게 하여 냄새의 질을 느낄 수 있는 최소농도, 즉 냄새의 종류를 표현할 수 있는 최소농도를 최소인지농도(recognition threshold)라 한다.

최소감지농도는 측정방법이나 측정기관에 따라 약간씩 차이를 보인다. 각 물질별 최소감지농도값은 지역별, 성별, 생활습관 등에 의하여 사람마다 개인

차를 보이고, 인종이 다른 국가간에도 차이가 있으며, 특히 다른 물질에 비하여 암모니아나 지방산 등에는 많은 차이를 보이는 것으로 보고하고 있다.

Table 2.5에서는 일본에서 측정한 최소감지농도값을 나타내고 있다(Nagata et al., 1990).



Table 2.5. Odor thresholds measured by the triangle odor bag method (ppmv) (Nagata, Y. and Takeuchi, N., 1990)

Substance	Odor threshold	Substance	Odor threshold
Formaldehyde	0.5	Hydrogensulfide	0.00041
Acetaldehyde	0.0015	Dimethylsulfide	0.003
Propionaldehyde	0.001	Methylallylsulfide	0.00014
n-Butylaldehyde	0.00067	Diethylsulfide	0.000033
Isobutylaldehyde	0.00035	Allylsulfide	0.00022
n-Valeraldehyde	0.00041	Carbondisulfide	0.21
Isovaleraldehyde	0.0001	Dimethyldisulfide	0.0022
n-Hexylaldehyde	0.00028	Diethyldisulfide	20.
n-Heptylaldehyde	0.00018	Diallyldisulfide	0.00022
n-Octylaldehyde	0.00001	Methylmercaptane	0.00007
n-Nonylaldehyde	0.00034	Ethylmercaptane	0.0000087
n-Decylaldehyde	0.0004	n-Propylmercaptane	0.000013
Acrolein	0.0036	Isopropylmercaptane	0.000006
Methacrolein	0.0085	n-Butylmercaptane	0.0000028
Crotonaldehyde	0.023	Isobutylmercaptane	0.0000068
Methanol	33.	sec. Butylmercaptane	0.00003
Ethanol	0.52	tert. Butylmercaptane	0.000029
n-Propanol	0.094	n-Amylmercaptane	0.00000078
Isopropanol	26.	Isoamylmercaptane	0.00000077
n-Butanol	0.038	n-Hexylmercaptane	0.000015
Isobutanol	0.011	Thiophene	0.00056

Table 2.5. Odor thresholds measured by the triangle odor bag method (continued)

Substance	Odor threshold	Substance	Odor threshold
sec.Butanol	0.22	Tetrahydrothiophene	0.00062
tert.Butanol	4.5	Nitrogendioxide	0.12
n-Hexanol	0.006	Isopropylamine	0.025
n-Heptanol	0.0048	n-Butylamine	0.17
n-Octanol	0.0027	Isobutylamine	0.0015
Isooctanol	0.0093	sec.Butylamine	0.17
n-Nonanol	0.0009	tert.Butylamine	0.17
n-Decanol	0.00077	Dimethylamine	0.033
2-Ethoxyethanol	0.58	Diethylamine	0.048
2-n-Buthoxyethanol	0.043	Trimethylamine	0.000032
1-Butoxy-2-propanol	0.16	Triethylamine	0.0054
Phenol	0.0056	Acetonitrile	13.
o-Cresol	0.00028	Acrylonitrile	8.8
m-Cresol	0.0001	Methacrylonitrile	3.
p-Cresol	0.000054	Pyridine	0.063
Geosmin	0.0000065	Indole	0.0003
Aceticacid	0.006	Skatole	0.0000056
Propionicacid	0.0057	Ethyl-o-toluidine	0.026
n-Butyricacid	0.00019	Propane	1500.
Isobutyricacid	0.0015	n-Butane	1200.
n-Valericacid	0.000037	n-Pentane	1.4
Isovalericacid	0.000078	Isopentane	1.3
n-Hexanoicacid	0.0006	n-Hexane	1.5
Isohexanoicacid	0.0004	2-Methylpentane	7.

Table 2.5. Odor thresholds measured by the triangle odor bag method (continued)

Substance	Odor threshold	Substance	Odor threshold
Sulfurdioxide	0.87	3-Methylpentane	8.9
Carbonylsulfide	0.055	2,2-Dimethylbutane	20.
2,3-Dimethylbutane	0.42	Ethylacetate	0.87
n-Heptane	0.67	n-Propylacetate	0.24
2-Methylhexane	0.42	Isopropylacetate	0.16
3-Methylhexane	0.84	n-Butylacetate	0.016
3-Ethylpentane	0.37	Isobutylacetate	0.008
2,2-Dimethylpentane	38.	sec.Butylacetate	0.0024
2,3-Dimethylpentane	4.5	tert.Butylacetate	0.071
2,4-Dimethylpentane	0.94	n-Hexylacetate	0.0018
n-Octane	1.7	Methylpropionate	0.098
2-Methylheptane	0.11	Ethylpropionate	0.007
3-Methylheptane	1.5	n-Propylpropionate	0.058
4-Methylheptane	1.7	Isopropylpropionate	0.0041
2,2,4-Trimethylpentane	0.67	n-Butylpropionate	0.036
n-Nonane	2.2	Isobutylpropionate	0.02
2,2,5-Trimethylhexane	0.9	Methyln-butyrate	0.0071
n-Undecane	0.87	Methylisobutyrate	0.0019
n-Decane	0.62	Ethyln-butyrate	0.00004
n-Dodecane	0.11	Ethylisobutyrate	0.000022
Propylene	13.	n-Propyn-butyrate	0.011
1-Butene	0.36	Isopropyln-butyrate	0.0062
Isobutene	10.	n-propylisobutyrate	0.002
1-Pentene	0.1	Isopropylisobutyrate	0.035

Table 2.5. Odor thresholds measured by the triangle odor bag method (continued)

Substance	Odor threshold	Substance	Odor threshold
1-Hexene	0.14	n-Butyl n-butyrate	0.0048
1-Heptene	0.37	Isobutyl n-butyrate	0.0016
1-Octene	0.001	n-Butyl isobutyrate	0.022
1-Nonene	0.00054	Isobutyl isobutyrate	0.075
1,3-Butadiene	0.23	Methyl n-valerate	0.0022
Isoprene	0.048	Methyl isovalerate	0.0022
Benzene	2.7	Ethyl n-valerate	0.00011
Toluene	0.33	Ethyl isovalerate	0.000013
Styrene	0.035	n-Propyl n-valerate	0.0033
Ethylbenzene	0.17	n-Propyl isovalerate	0.000056
o-Xylene	0.38	n-Butyl isovalerate	0.012
m-Xylene	0.041	Isobutyl isovalerate	0.0052
p-Xylene	0.058	Methyl acrylate	0.0035
n-Propylbenzene	0.0038	Ethyl acrylate	0.00026
Isopropylbenzene	0.0084	n-Butyl acrylate	0.00055
1,2,4-Trimethylbenzene	0.12	Isobutyl acrylate	0.0009
1,3,5-Trimethylbenzene	0.17	Methyl methacrylate	0.21
o-Ethyltoluene	0.074	2-Ethoxyethyl acetate	0.049
m-Ethyltoluene	0.018	Acetone	42.
p-Ethyltoluene	0.0083	Methyl ethyl ketone	0.44
o-Diethylbenzene	0.0094	Methyl n-propyl ketone	0.028
m-Diethylbenzene	0.07	Methyl isopropyl ketone	0.5
p-Diethylbenzene	0.00039	Methyl n-butyl ketone	0.024
n-Butylbenzene	0.0085	Methyl isobutyl ketone	0.17

Table 2.5. Odor thresholds measured by the triangle odor bag method (continued)

Substance	Odor threshold	Substance	Odor threshold
1,2,3,4-Tetramethylbenzen	0.011	Methylsec.butylketone	0.024
1,2,3,4-Tetrahydronaphthalene	0.0093	Methyltert.butylketone	0.043
α -Pinene	0.018	Methyln-amylketone	0.0068
β -Pinene	0.033	Methylisoamylketone	0.0021
Limonene	0.038	Diacetyl	0.00005
Methylcyclopentane	1.7	Ozone	0.0032
Cyclohexane	2.5	Furane	9.9
Methylcyclohexane	0.15	2,5-Dihydrofurane	0.093
Methylformate	130.	Chlorine	0.049
Ethylformate	2.7	Dichloromethane	160.
n-Propylformate	0.96	Chloroform	3.8
Isopropylformate	0.29	Trichloroethylene	3.9
n-Butylformate	0.087	Carbontetrachloride	4.6
Isobutylformate	0.49	Tetrachloroethylene	0.77
Methylacetate	1.7		

2.2.2. 예상악취강도

예상악취강도는 그 냄새가 최소감지농도값에 이를 때까지 무취공기로 희석시킬 때 필요한 희석배율로 나타나므로 냄새가 단일 물질로 구성된 경우, 예상악취농도는 다음과 같이 구할 수 있다.

$$O_{CT} = \frac{C_i}{T_{hi}}$$

O_{CT} = 예상 악취 강도

C_i = 측정된 악취 농도

T_{hi} = 측정된 악취성분의 최소감지농도값

여러 성분으로 구성된 악취에 대해서는 성분사이의 냄새세기에 대한 상호작용의 영향을 고려해야 한다. 혼합물의 냄새 세기는 각 성분에 대해 독립(獨立)적인 것, 중화(中和)적인 것, 혹은 상가(相加)적이거나 상승(相乘)적인 것도 있다. 예를 들면 A, B의 두 종류의 냄새물질이 혼합되면 악취의 세기는 다음처럼 될 수 있다.

독립 $I_{AB} = k \log(C_A \text{ 또는 } C_B)$

중화 $I_{AB} < k \log(C_A \text{ 또는 } C_B)$

상가 $I_{AB} = k \log(C_A + C_B)$

상승 $I_{AB} > k \log(C_A + C_B)$

I_{AB} = 혼합냄새의 세기

K = 계수

C_A, C_B = 물질농도

현재의 기술수준으로는 상승·상쇄 작용 등 성분 상호작용의 관계를 정확하게 파악하기에는 어려움이 있다. 그러나 각 성분에 의한 예상악취강도 값이 큰 성분일수록 냄새의 세기에 크게 기여하고 있는 것은 확실하며, 그 성분이 냄새의 주된 역할을 하는 성분 중 하나임에는 틀림없다고 말할 수 있다.

그리고 각종 현장에서 냄새의 원인이 될 수 있는 모든 물질을 정량하고, 해당 악취물질의 최소감지농도값으로부터 각각의 예상악취강도를 구한 다음 악취강도 순으로 나열하는 방법으로 악취원인물질을 확인할 수 있다.

2.3. 냄새물질의 특성

지구상에 존재하는 유기화합물질은 약 200만종으로 그 중 1/5인 약 40만 종이 냄새가 있다고 알려져 있다.

냄새물질 중 분자량이 가장 작은 것은 암모니아인데 분자량이 큰 물질은 냄새강도가 분자량에 반비례하여 단계적으로 약해지는 경향이 있으나 특정한 물질은 냄새가 거의 없다. 냄새를 유발하는 물질들은 비교적 저분자량의 유기화합물로 가연성, 휘발성, 화학반응성이 높다. 냄새물질은 탄소, 수소, 산소, 질소, 유황, 염소 등의 원소로 구성되어 있으며 실온에서 대다수는 액상이나 기체나 고체로 존재하는 경우도 있다.

2.3.1. 화학물질이 냄새물질로 되기 위한 조건

화학물질이 냄새로 되기 위해서는 다음의 3가지 성질을 갖는 것이 필수조건이다.

- 1) 친유성기와 친수성기의 양기를 가지고 있다.
- 2) 휘발성을 가진다.
- 3) 관능기(발향기)를 가진다.

2.3.2. 양친매성

냄새물질의 용해성은 대다수가 지용성을 나타내지만 저분자물질은 수용성을 나타내는 것도 있다. 대부분은 분자 내에 친지성기(親脂性基)와 친수성기(親水性基)의 양기를 가지고 있고 그 때문에 계면활성제와 같은 성질을 나타내는 물질이 많다.

냄새물질이 후각으로 들어가 냄새를 인식하는 것은 냄새를 수용하는 후세포가 점액에 흡착되어 점액에 분산해서 후세포에 도달된다. 점액에 분산하기 위해서는 친수성과 같은 성질이 필요하다.

2.3.3. 휘발성

냄새물질이 비교적 저분자인 것은 휘발성이 높은 것을 의미한다.

냄새가 지각되는 것은 먼저 냄새물질이 휘발해야 하는데 이것이 확산되어 비공(鼻孔)내에 들어와서 후세포에 수용된다. 최종적으로 후세포에 수용되는 단계로 mechanism이 형성된다.

이 수용메커니즘에 대한 학설은 많으나 현재도 많은 연구가 진행되고 있으나 명확하게 그를 밝혀낸 사례는 없다. 즉 저분자화합물이 기체상태에서 기화되는 것은 미립자상태로 존재하는 것이 수용조근으로 유추할 수 있다.

2.3.4. 관능성

냄새물질은 화학반응성이 풍부하므로 예를 들어 불포화결합, 알데히드기, 에스테르기, 아미노기, 티올기, 설파이드기 등과 같이 반응성이 풍부한 관능기가 분자내에 있기 때문이다. 냄새물질은 많은 화합물질의 집합체로서 모든 화학반응이 일어날 수 있으나 산화·환원반응, 중합·분해반응, 에스테르화·가수분해반응이 잘 일어난다.

이런 반응은 온도와 빛, 산소, 이온, pH 등에 가속화되므로 이들을 불안정인자라한다. 한편 이런 관능기는 냄새와 밀접한 관계를 하고 있어서 냄새영역에서는 발향기나 발향단이라 불려지고 관능기가 있으면 냄새의 강도가 높은 냄새의 질로 변화하는 등, 냄새후각특성과 밀접한 관계가 있는 것으로 알려져

있다.

2.4. 악취제거기술

탈취방법은 다음과 같은 것이 있다.

- 1) 악취물질을 물에 씻어 흘려보내거나, 산·알칼리 등의 약액을 이용하여 악취물질을 고정 또는 산화·분해하는 방법.
- 2) 악취물질을 활성탄, 실리카겔, 이온교환수지 등의 흡착제에 흡수시키는 방법.
- 3) 악취물질을 연소 화로에서 연소시키는 방법.
- 4) 백금, 팔라듐 등의 촉매를 사용하여 악취물질을 산화·분해시키는 방법
- 5) 미생물에 의한 악취성분을 흡수, 분해시키는 방법.
- 6) 악취물질을 수증기와 함께 응축·제거하는 방법.
- 7) 향이 좋은 것을 산포하여 악취를 지우는 방법.

민원의 원인이 되는 악취는 공장 또는 사업장의 종류, 작업내용 등에 의해 그 원인물질, 농도, 배출량, 설질 등이 여러 가지가 있으며, 또 그 지역의 기상 등의 영향도 받는다. 악취방지대책은 통상 하나의 방법만으로는 부족하며, 몇 개의 방법을 조합하여 행해진다.



Fig. 2.1. Classification of deodorization technique.

Table 2.6. Removal mechanisms of odor compounds

구분	오염물질	흡수액	화학 반응식
염기성	암모니아 (NH ₃)	H ₂ SO ₄	2NH ₃ + H ₂ SO ₄ → (NH ₄) ₂ SO ₄
		HCL	NH ₃ + HCL → NH ₄ CL
		NaOCl	2NH ₃ + 3NaOCl → N ₂ + 3NaCl + 3HO
	트리메틸아민 [(CH ₃) ₃ N]	H ₂ SO ₄	(CH ₃) ₃ N + H ₂ SO ₄ → (CH ₃) ₃ N·H ₂ SO ₄
		HCL	(CH ₃) ₃ N + HCL → (CH ₃) ₃ N·HCL
		NaOCl	(CH ₃) ₃ N + NaOCl → (CH ₃) ₃ NO·NaCl
산성	황화수소 (H ₂ S)		H ₂ S + NaOH → Na ₂ S + H ₂ O
		H ₂ SO ₄	Na ₂ S + H ₂ S → 2NaSH
		HCL	H ₂ S + 2NaOH → Na ₂ S + 2H ₂ O
		NaOCl	Na ₂ S + 4NaOCl → Na ₂ SO ₄ + 4NaCl
			Na ₂ S + NaOCl + H ₂ O → S + NaCl + 2NaOH
	메틸메르캡탄 (CH ₃ SH)	NaOH	CH ₃ SH + NaOH → CH ₃ SNa + H ₂ O
중성		NaOCl	2CH ₃ SH + 6NaOCl → 2CH ₃ SO ₃ + 6NaCl + H ₂ ↑
	황화메틸 [(CH ₃) ₂ S]	NaOCl	(CH ₃) ₂ S + 3NaOCl → (CH ₃) ₂ SO ₃ + 3NaCl
	이황화디메틸 [(CH ₃) ₂ S ₂]	NaOCl	(CH ₃) ₂ S + 2NaOCl → (CH ₃) ₂ SO ₂ + 2NaCl
	아세트알데히드 (CH ₃ CHO)	NaOCl	CH ₃ CHO + NaOCl + NaOH → CH ₃ COONa + NaCl + H ₂ O
	스틸렌 (C ₆ H ₅)	HClO	C ₆ H ₅ CHCH ₂ + HClO → C ₆ H ₅ CHOHCH ₂ Cl

2.5. 하수슬러지 건조시설에서 발생하는 악취물질의 특성

하수슬러지 건조공정에서 발생하는 악취물질은 슬러지의 원소조성, 함수율, 계절변화 등에 따라 발생패턴이 달라진다.

Table 2.7은 하수슬러지 건조공정의 습식세정장치의 전단과 습식세정장치의 후단의 가스를 총 58종의 복합물질을 정량 분석한 결과이다. Table 2.7에 나타난 각 물질들의 농도의 합은 습식세정장치 통과 전에는 301.6 ppmv, 습식세정장치 통과 후에는 98.6 ppmv 농도로 나타나, 67.3%의 수준의 제거효율을 보여준다(Seo, 2007).



Table 2.7. Concentration of gases before wet scrubber (B-WS) and after wet scrubber (A-WS) in sewage sludge drying process

No	Compounds	Conc. (ppmv)		No	Compounds	Conc. (ppmv)	
		B-WS	A-WS			B-WS	A-WS
1	Hydrogen sulfide	188.12	61.86	31	Isovaleraldehyde	3.70	1.27
2	Methylmercaptan	9.52	2.16	32	3-Methyl-2-butanone	0.09	0.02
3	Trimethylamine	1.08	0.43	33	2-Methylbutanal	1.38	0.52
4	Methanol	1.35	0.35	34	2-Butenal, 2-methyl	0.36	ND
5	Acetaldehyde	35.94	12.86	35	n-Butanol	0.13	ND
6	Isobutene	1.27	0.98	36	2-Pentanone	0.48	0.07
7	Ethanol	0.63	0.08	37	n-Valeraldehyde	0.22	0.06
8	Acetonitrile	0.16	0.02	38	Diethyl ketone	0.35	0.04
9	Acetone	4.92	0.68	39	2-Hexanol, 5-methyl	0.06	ND
10	Propionaldehyde	10.34	2.12	40	Furan, 2-ethyl	0.03	ND
11	Isopropyl Alcohol	1.61	0.10	41	Propargyl alcohol	ND	ND
12	Isopentane	0.03	ND	42	2,5-Dimethylfuran	ND	ND
13	Dimethyl sulfide	1.51	0.49	43	Heptane	0.05	0.02
14	Methyl acetate	0.09	0.12	44	Methyl Isobutyl Ketone	ND	ND
15	Carbon disulfide	2.11	1.08	45	Dimethyldisulfide	1.31	0.56
16	Isobutanol	4.62	1.55	46	Toluene	0.54	0.16
17	Propanol	0.13	ND	47	Hexanal	0.04	ND
18	Methacrolein	0.09	0.02	48	Dianon	0.04	ND
19	Trimethylsilanol	0.58	0.14	49	Octane	0.03	ND
20	3-Methyl-2-butanone	0.82	0.09	50	Polysiloxane compounds	0.54	0.08
21	Butanal	0.48	0.12	51	Ethylbenzene	0.03	0.08
22	Methyl ethyl ketone	4.90	0.62	52	m,p-Xylene	0.06	0.08
23	Epoxyethane	ND	ND	53	Nonane	0.02	ND
24	2-Butanol	1.13	0.08	54	Trisulfide, dimethyl	0.28	0.13
25	Furan, 2-methyl	0.11	0.04	55	Siloxane compounds	7.36	3.63
26	Propyl mercaptan	0.02	0.01	56	n-Decane	0.05	ND
27	n-Hexane	0.03	0.02	57	Siloxane compounds	5.97	3.31
28	Furan, 2-methyl	ND	ND	58	Siloxane compounds	4.54	1.35
29	Isobutyl alcohol	0.07	0.04	Sum		301.6	98.6
30	Thiirane, methyl	0.02	ND	Total removal efficiency		67.3 %	

ND : Not detected.

제 3 장. 연 구 방 법

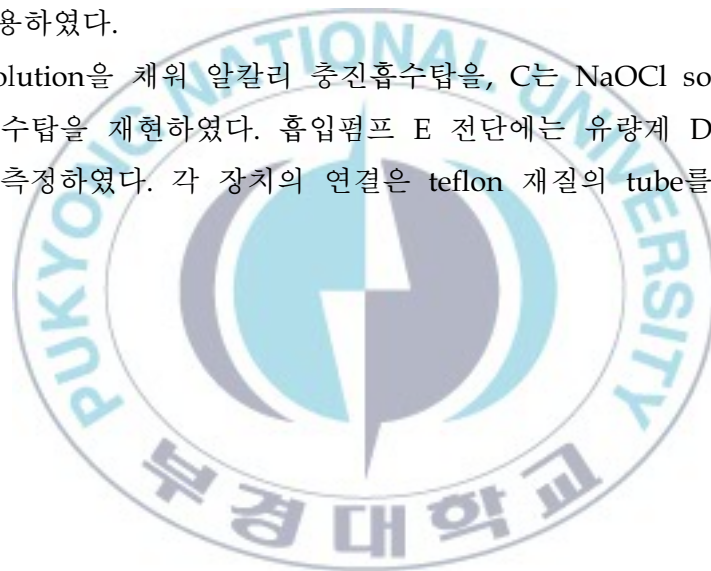
3.1. 실험장치 및 실험방법

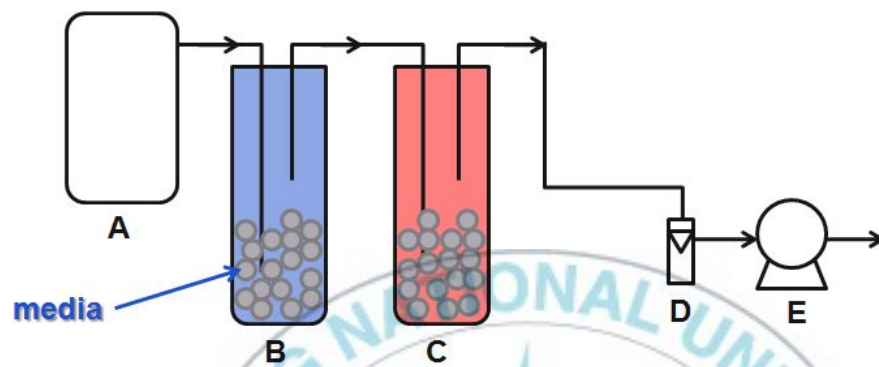
3.1.1. 실험장치

Pilot-plant에 적용 가능한 전해충진탑 설계 및 최적조업조건 도출을 위해 lab-test를 수행하였으며 Fig. 3.1에 lab-test 장치 모식도를 나타내었다.

혼합 악취 가스 A는 황화합물 4종 표준가스와 알데히드 6종 표준가스를 캐니스터(15L, Restek, USA)에 주입한 후 질소가스를 채워 압축하였고, 실험·분석시 필요량만큼 Polyester aluminum sampling bag(Top trading ENG., Korea)에 담아 사용하였다.

B는 NaOH solution을 채워 알칼리 충전흡수탑을, C는 NaOCl solution을 채워 산성 충전흡수탑을 재현하였다. 흡입펌프 E 전단에는 유량계 D를 설치하여 가스유량을 측정하였다. 각 장치의 연결은 teflon 재질의 tube를 이용하였다.





- A : 혼합 약취 가스
- B : 알칼리 충전흡수탑
- C : 산성 충전흡수탑
- D : 유량계
- E : 흡입 펌프

Fig. 3.1. Schematic diagram of lab-test.

3.1.2. 실험방법

현장에서 채취한 시료를 분석한 결과 악취유발물질들 중 가장 높은 비율을 차지하고 있는 황화합물과 알데히드류 물질로 실험을 진행하였다.

실험용 혼합 악취 가스 제조를 위하여 진공상태인 15L 캐니스터에 황화합물 4종 표준가스(10 ppm) 약 9L와 알데히드 6종(10 ppm) 표준가스 약 5L를 먼저 주입한 후 질소가스를 추가로 주입하여 30 psi까지 압축하였다. 실험시마다 Polyester aluminum 재질의 sampling bag에 필요량만큼 매번 새로이 채취하여 사용하였다.

장치 운전은 가스 유량이 0.4 L/min, 액가스비는 4 L/m³인 조건에서 운전하였다. 전체 운전시간은 10 min이 되도록 하였다.

흡수액으로는 NaOH, NaOCl 등의 약품을 주입한 수용액 두 가지와 방류수를 전기분해한 전기분해수를 사용하였다. NaOH 농도는 0 - 30 ppm, NaOCl 농도는 0 - 100 ppm의 범위에서 실험하였다.

각각의 충전흡수탑을 거친 후의 시료는 gas tight syringe 를 이용하여 황화합물 분석과 알데히드 분석에 사용하였다. 알데히드의 경우 농도가 ppb 수준이어서 흡착튜브에 흡착시킨 후 자동 열탈착 장치를 이용한 분석을 하였다.

본 연구에서는 하수슬러지 건조시 발생하는 악취처리를 위해 전해충진탑을 이용하였는데 이 때 살수되는 물은 방류수를 사용한다.

악취제거에 사용되는 HOCl은 방류수 내의 Cl 이온과 전기분해를 통한 반응에 의하여 생성되고, 이렇게 방류수를 전기분해하여 생성된 HOCl은 1차적으로 방류수 내 TN 및 COD 제거에 이용하게 되고 남은 HOCl은 악취물질 제거를 위해 이용된다.

따라서 본 연구에서는 악취제거에 필요한 정확한 HOCl량의 산정을 위해 방류수를 이용하여 모든 실험을 진행하였으며, 실험에 이용된 방류수의 일반적 성상을 Table 3.1 에 나타내었다.

Table 3.1. Characteristics of effluent (site B)

Contents	Unit	Concentration	Method
TN	mg/L	9.4	Ultraviolet method
COD	mg/L	9.0	Acid potassium permanganate method
pH	-	7.78	Orion 4 star pH · DO benchtop
Conductivity	ms/cm	1.293	Horiba conductivity model DS51
Free chlorine	mg/L	N.D.	DPD ferrous titrimetric method
Suspended solids	mg/L	1.7	Glass fiber filter method

3.2. 시료채취 및 분석방법

3.2.1. 시료채취

Pilot-plant 현장에서 발생하는 악취가스는 악취오염공정시험방법(국립환경과학원, 2007)에 명시된 흡인상자법으로 간접채취하였다. 시료 채취 주머니는 Polyester aluminium sampling bag(Top trading ENG., Korea)을 이용하였다. 샘플링 백으로 시료채취를 한 경우 시간경과에 따른 악취물질의 농도변화가 있을 수 있으므로 빠른 시간 내에 분석이 이루어져야 한다.

Lab-test의 경우에는 분석기기가 있는 공간에서 실험을 진행하며 gas tight syringe로 채취하여 즉시 분석을 행하였다.

3.2.2. 분석방법

황화수소, 메틸메르캅탄, 황화메틸, 이황화메틸과 같은 황화합물의 경우

GC-FPD(GC-17A, Shimadzu, Japan)를 이용한 기기분석을 행하였다.

GC-FPD의 검출특성은 물질농도와 peak area와의 관계에 있어서 물질농도가 증가할수록 peak area는 지수 함수적(exponential function)으로 증가하는 특성을 가지고 있다. 따라서 검량곡선특성 그래프의 작성은 일반적으로 peak area와 물질농도를 각각 대수화 하여 검량곡선을 작성한다. Table 3.2에 황화합물 분석을 위한 GC-FPD의 분석조건을 나타내었다.

악취가스 중 황화합물을 제외한 기타 알데히드류 및 VOCs, BTEX 은 ppb 농도의 극미량 물질들이기 때문에 흡착튜브에 시료를 흡착시킨 후, 시료 채취 및 농축주입을 위해 흡착-채취 열탈착 시스템(ATD 400, Perkin Elmer, USA)을 이용하였고 물질을 분리 검출하기 위하여 GC-MS(GC-2010/GCMS-QP2010, Shimadzu, Japan)을 이용하였다. 본 연구에서 사용된 자동 열탈착 장비와 GC-MS의 세부 분석조건을 Table 3.3에 나타내었다.

Table 3.2. Analytical conditions of GC-FPD (Sulfur compounds)

Item	Conditions
Gas chromatography	GC-17A, Shimadzu, Japan
Column	Packed glass column : 2.6mm ID, 3m length
Injection type	On-column
Oven temperature	85℃ constant
Column flow	50 mL/min
Injector temperature	200℃
Detector temperature	200℃
Column pressure	220KPA
Carrier gas	Nitrogen

Table 3.3. Analytical conditions of ATD & GC-MS (Aldehydes)

Item		Conditions
ATD400 (Perkin Elmer, UK)	Primary tube type	Tenax-TA, Triple-bed
	Cold trap type	Tenax-TA 20 mg
	1st Desorption	350°C - 4min
	2nd Cryo temperature	-30°C
	2nd Desorption	350°C - 1min
	Desorb flow	50.2 mL/min
	Inlet split	No
	Outlet split	11.5 mL/min
GC-MS (Shimadzu, Japan)	35°C - 10 min	
	Oven temperature	8°C/min - 120°C - 10 min
		12°C/min - 80°C - 7 min
		15°C/min - 230°C - 10 min
	Column	AT1 - 60 m × 0.32 mm × 1.0 μm
	Interface temperature	230°C
	Mass range	20 ~ 350 m/z
	Column pressure	15.9 psi
	Ms Det. temperature	250°C
	Carrier gas	He (99.9999%)
	Mass filter type	Quadrupole

제 4 장. 결과 및 고찰

4.1. 하수슬러지 건조공정에서 발생하는 악취 및 VOCs 물질

P시의 하수처리장에서 하수슬러지 건조 시에 발생하는 가스를 채취하여 황화수소, 메틸메르캅탄, 황화메틸, 이황화메틸 등과 같은 황화합물은 GC-FPD를 이용하였고, 그 외 알데히드류 및 VOCs 물질들은 GC/MS-NPD를 이용하여 악취 물질을 분석하였다.

Table 4.1 - Table 4.4에서는 각 사업소별 측정결과 농도가 높은 순서대로 악취물질들을 나열하였으며, 측정농도를 최소감지농도값으로 나누어 예상악취농도를 구하였다. m,p-자일렌은 retention time의 차이가 없어 함께 검출되는데 m-자일렌의 최소감지농도값이 더 낮아 그 값을 기준으로 예상악취농도를 계산하였다.

Table 4.1에 A 사업소의 슬러지 건조 시 발생하는 악취 및 VOCs 물질을 측정농도가 높은 순으로 나열하였다. 아세트알데히드, 이소발레르알데히드, 프로피온알데히드, 메틸에틸케톤, 이황화메틸의 순으로 높게 측정되었으나 예상악취강도값이 높은 주요물질 5종은 이소발레르알데히드, 아세트알데히드, 프로피온알데히드, 이소부틸알데히드, 이황화메틸로 나타났다.

Table 4.2 - Table 4.4에 나타난 B 사업소의 경우 측정회차별로 악취 및 VOCs 물질들의 농도가 다양하게 나타났으나 측정농도가 가장 높은 다섯 가지 물질 중 황화수소, 메틸메르캅탄, 이소부틸알데히드, 아세트알데히드 등이 중복되어 나타났다.

하수슬러지 건조현장에서 발생하는 악취가스를 분석한 결과 특정 악취성분이 원인이 되기보다는 다양한 악취물질이 원인이 될 수 있음을 확인하였다. 분석결과 하수슬러지 건조 시에 발생하는 가스중의 악취 및 VOCs 농도는 회차별로 다양하게 나타났는데 슬러지 건조기의 운전조건 변화, 하수슬러지 조성의 차이, 계절변화 등을 그 원인으로 들 수 있다.

Table 4.1. Concentration of odorous and VOCs from sewage sludge drying process (site A, 2008.12.1)

No	Compounds	TLV (ppm)	Concentration (ppm)	Odor intensity
1	Acetaldehyde	0.0015	3.164	2109.333
2	Isovaleraldehyde	0.0001	1.368	13680.
3	Propionaldehyde	0.001	0.589	589.
4	Methyl ethyl ketone	0.44	0.092	0.209
5	Disulfide, dimethyl	0.0022	0.09	40.909
6	Dimethylsulfide	0.003	0.053	17.667
7	Isobutyraldehyde	0.00035	0.038	108.857
8	Butyraldehyde	0.00067	0.025	37.313
9	Hydrogen sulfide	0.00041	0.025	60.976
10	Toluene	0.33	0.021	0.064
11	Styrene	0.035	0.02	0.571
12	m,p-Xylene	0.041	0.019	0.463
13	Valeraldehyde	0.00041	0.018	0.328
14	o-Xylene	0.38	0.011	43.902
15	Methyl isobutyl ketone	0.17	N.D.	-
16	Buthylacetate	0.016	N.D.	-
17	Methylmercaptane	0.00007	N.D.	-

N.D. : Not detected.

Table 4.2. Concentration of odorous and VOCs from sewage sludge drying process (site B, 2009.07.14)

No	Compounds	TLV (ppm)	Concentration (ppm)	Odor intensity
1	Hydrogen Sulfide	0.00041	1.6	3902.439
2	Methyl mercaptane	0.00007	0.98	14000.
3	Isobutyraldehyde	0.00035	0.512	1462.857
4	Acetaldehyde	0.0015	0.368	245.333
5	Isovaleraldehyde	0.0001	0.292	2920.
6	Disulfide, dimethyl	0.0022	0.061	27.727
7	Propionaldehyde	0.001	0.049	49.
8	Butyraldehyde	0.00067	0.015	22.388
9	m,p-Xylene	0.041	0.01	0.244
10	Valeraldehyde	0.00041	0.009	21.951
11	Dimethylsulfide	0.003	0.006	2.
12	Methyl acetate	1.7	0.003	0.002
13	Styrene	0.035	0.003	0.086
14	Toluene	0.33	0.003	0.009
15	Ethylbenzene	0.17	0.001	0.006
16	o-Xylene	0.38	0.001	0.003
17	Benzene	2.7	N.D.	-
18	Buthylacetate	0.016	N.D.	-
19	Ethyl acetate	0.87	N.D.	-
20	Isobutanol	0.011	N.D.	-
21	Methyl ethyl ketone	0.44	N.D.	-
22	Methyl isobutyl ketone	0.17	N.D.	-

N.D. : Not detected.

Table 4.3. Concentration of odorous and VOCs from sewage sludge drying process (site B, 2009.07.31)

No	Compounds	TLV (ppm)	Concentration (ppm)	Odor intensity
1	Acetaldehyde	0.0015	6.651	4434.
2	Isobutyraldehyde	0.00035	3.166	9045.714
3	Isovaleraldehyde	0.0001	2.342	23420.
4	Hydrogen Sulfide	0.00041	2.025	4939.024
5	Methyl mercaptane	0.00007	1.14	16285.714
6	Propionaldehyde	0.001	0.79	790.
7	Disulfide, dimethyl	0.0022	0.444	201.818
8	Methyl ethyl ketone	0.44	0.375	0.852
9	Dimethylsulfide	0.003	0.311	103.667
10	Toluene	0.33	0.232	0.703
11	Styrene	0.035	0.184	5.257
12	Butyraldehyde	0.00067	0.175	261.194
13	Valeraldehyde	0.00041	0.165	402.439
14	o-Xylene	0.38	0.108	0.284
15	Ethylbenzene	0.17	0.052	0.306
16	m,p-Xylene	0.041	0.04	0.976
17	Benzene	2.7	N.D.	-
18	Buthylacetate	0.016	N.D.	-
19	Ethyl acetate	0.87	N.D.	-
20	Isobutanol	0.011	N.D.	-
21	Methyl acetate	1.7	N.D.	-
22	Methyl isobutyl ketone	0.17	N.D.	-

N.D. : Not detected.

Table 4.4. Concentration of odorous and VOCs from sewage sludge drying process (site B, 2009.08.05)

No	Compounds	TLV (ppm)	Concentration (ppm)	Odor intensity
1	Hydrogen Sulfide	0.00041	1.862	4541.463
2	Disulfide, dimethyl	0.0022	1.32	600.
3	Acetaldehyde	0.0015	1.215	810.
4	Isobutyraldehyde	0.00035	1.14	3257.143
5	Methyl mercaptane	0.00007	0.984	14057.143
6	Isovaleraldehyde	0.0001	0.774	7740.
7	Dimethylsulfide	0.003	0.15	50.
8	Propionaldehyde	0.001	0.136	136.
9	Methyl ethyl ketone	0.44	0.079	0.18
10	Styrene	0.035	0.039	1.114
11	Butyraldehyde	0.00067	0.038	56.716
12	Valeraldehyde	0.00041	0.034	82.927
13	o-Xylene	0.38	0.022	0.058
14	Toluene	0.33	0.016	0.048
15	Ethylbenzene	0.17	0.011	0.065
16	m,p-Xylene	0.041	0.007	0.171
17	Benzene	2.7	N.D.	-
18	Buthylacetate	0.016	N.D.	-
19	Ethyl acetate	0.87	N.D.	-
20	Isobutanol	0.011	N.D.	-
21	Methyl acetate	1.7	N.D.	-
22	Methyl isobutyl ketone	0.17	N.D.	-

N.D. : Not detected.

4.2. 약품주입에 의한 황화합물 제거 특성

4.2.1. 알칼리 충전흡수탑에 의한 제거효율

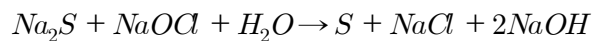
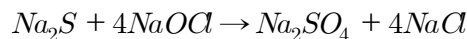
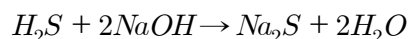
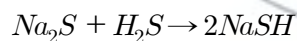
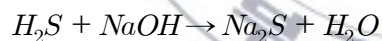
황화합물 4종을 알칼리충진흡수탑(NaOH 흡수액)에 통과시킨 결과, 황화수소의 경우에는 99% 이상의 제거 효율을 보여주고 있다. 반면 황화수소를 제외한 메틸메르captan, 황화메틸, 이황화메틸의 경우는 NaOH 수용액의 농도가 높아짐에 따라 대부분 제거율이 감소하는 경향을 보였다.

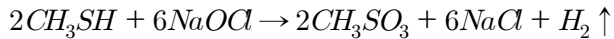
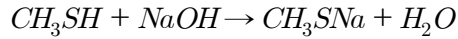
4.2.2. 산성 충전흡수탑에 의한 제거효율

황화합물 4종을 산성 충전흡수탑(NaOCl 흡수액)에 통과시킨 결과, 황화수소는 NaOH 수용액에 의해 높은 제거율을 보였던 것에 비해 NaOCl 농도가 최대 50 ppm 인 경우에도 그 제거율은 90%를 넘지 않았다. 메틸메르captan, 황화메틸, 이황화메틸의 경우에는 NaOH 보다 NaOCl을 이용한 경우의 제거율이 더 높게 나타났다.

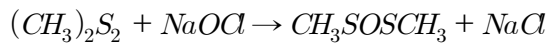
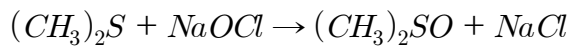
NaOCl 농도가 높아질수록 이황화메틸의 제거율은 다소 감소하는 편이지만 그 외에 황화수소, 메틸메르captan 및 황화메틸의 제거효율은 증가하는 경향을 보이고 있다.

NaOH와 NaOCl에 의한 황화수소와 메틸메르captan의 제거는 다음과 같이 이루어진다.





산성가스인 황화수소(H_2S)와 메틸메르캅탄(CH_3SH)의 경우에는 $NaOH$ 를 흡수액으로 사용해도 제거가 가능하지만 중성인 황화메틸($(CH_3)_2S$)과 이황화메틸($(CH_3)_2S_2$)은 중성가스이기 때문에 알칼리성인 $NaOH$ 보다는 산성인 $NaOCl$ 과의 반응성이 더 높다. 황화메틸과 이황화메틸은 다음과 같은 반응식에 의해 제거된다.



4.2.3. 알칼리/산성 혼합 충전흡수탑에 의한 제거효율

방류수 내 $NaOH$ 농도를 10 ppm으로 하여 추가적으로 $NaOCl$ 을 주입하여 흡수액을 만든 후 황화합물 제거 실험을 수행하였다.

황화수소의 경우 $NaOCl$ 농도가 0 ppm 일 때부터 99% 이상의 제거율을 보이고 있고, 메틸메르캅탄, 황화메틸, 이황화메틸 모두 $NaOCl$ 농도가 높아짐에 따라 제거율이 증가하고 있다. $NaOCl$ 농도가 100 ppm에 달하면 황화합물 4종 전체의 제거효율이 95% 이상인 것으로 나타났다.

4.2.4. 알칼리/산성 연속 충전흡수탑에 의한 제거효율

방류수 내 $NaOCl$ 농도를 20 ppm으로 하고 $NaOCl$ 흡수병 전단에 설치한 $NaOH$ 흡수액의 농도를 변화시켜 dual type의 실험을 수행하였다.

$NaOH$ 와 $NaOCl$ 을 혼합한 경우보다는 초기의 제거율이 높은 편이고 $NaOH$ 수용액의 농도가 20 ppm인 경우부터는 황화수소와 황화메틸의 제거율이 99% 이상으로 나타났다.

$NaOH$ 와 $NaOCl$ 을 혼합하여 이용한 경우와 $NaOH$ 및 $NaOCl$ 을 순차적으

로 통과시킨 실험결과 모두, 단일 충전흡수탑을 사용한 경우보다 제거율이 높은 것으로 나타났다.



Compounds	Inlet Concentration (ppmv)
Hydrogen sulfide	0.84
Methylmercaptan	1.22
Dimethyl sulfide	1.27
Dimethyl disulfide	1.50

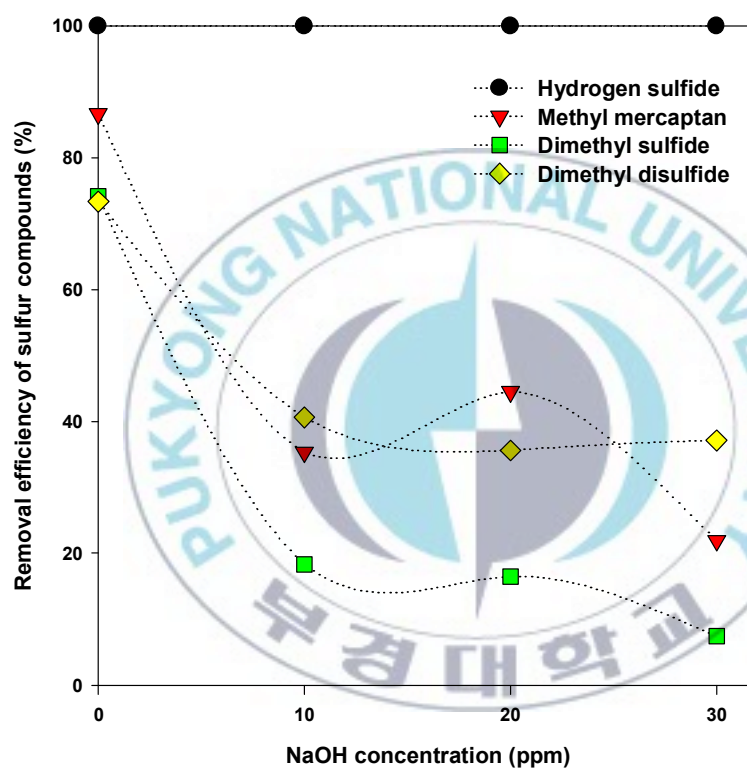


Fig. 4.1. Removal efficiency of sulfur compounds (absorbent : NaOH solution only).

Compounds	Inlet Concentration (ppmv)
Hydrogen sulfide	5.51
Methylmercaptan	10.68
Dimethyl sulfide	6.72
Dimethyl disulfide	4.98

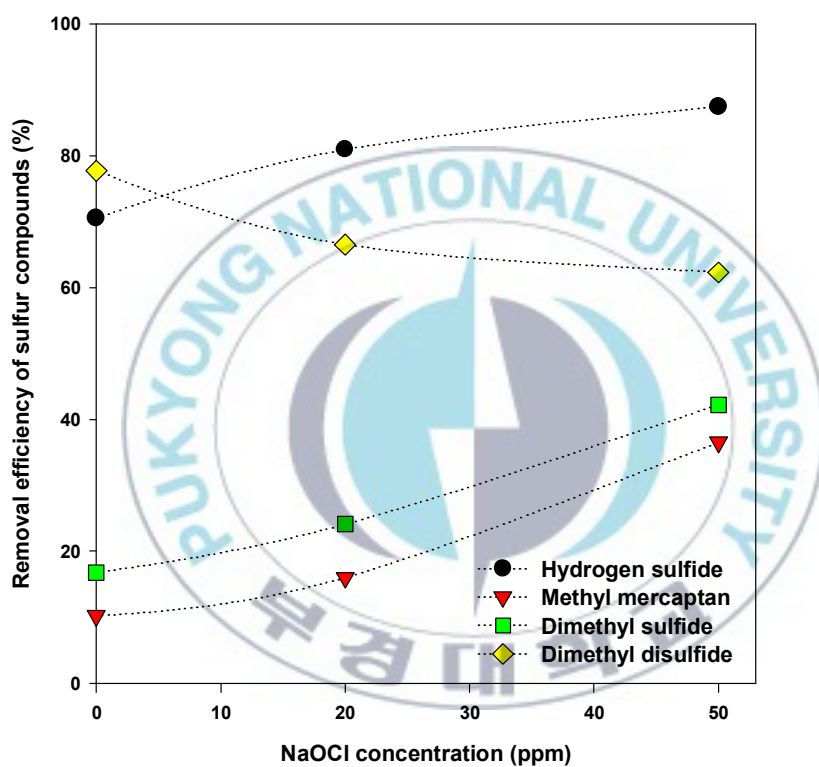


Fig. 4.2. Removal efficiency of sulfur compounds (absorbent : NaOCl solution only).

Compounds	Inlet Concentration (ppmv)
Hydrogen sulfide	1.06
Methylmercaptan	1.30
Dimethyl sulfide	1.45
Dimethyl disulfide	1.68

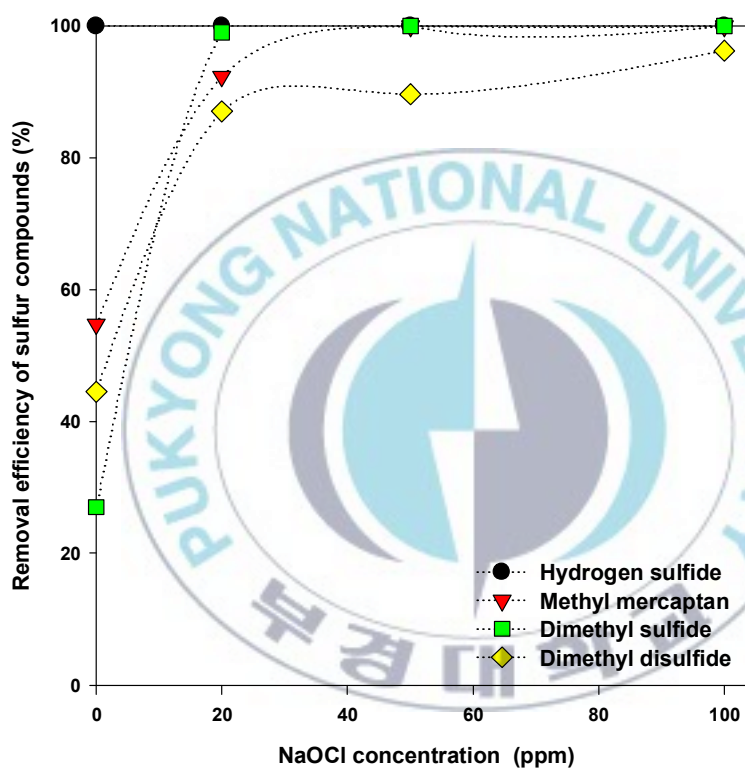


Fig. 4.3. Removal efficiency of sulfur compounds (absorbent : NaOH 10 ppm and NaOCl solution).

Compounds	Inlet Concentration (ppmv)
Hydrogen sulfide	0.84
Methylmercaptan	1.22
Dimethyl sulfide	1.27
Dimethyl disulfide	1.50

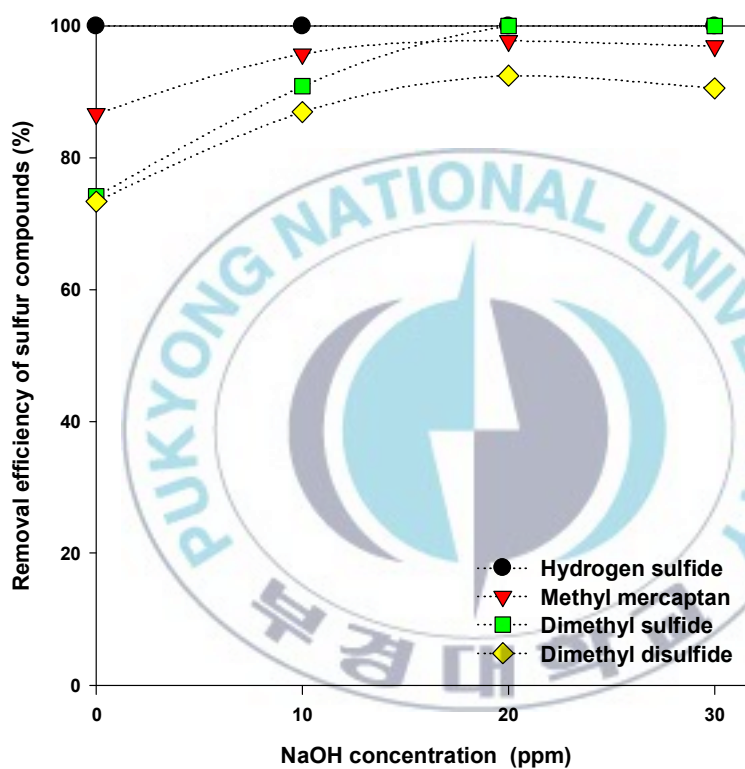


Fig. 4.4. Removal efficiency of sulfur compounds (absorbent : NaOCl 20 ppm after NaOH solution).

4.3. 약품주입에 의한 알데히드류 제거 특성

4.3.1. 알칼리 충전흡수탑에 의한 제거효율

알데히드 6종을 알칼리 충전흡수탑(NaOH 흡수액)에 통과시킨 결과, NaOH 흡수액의 농도가 증가함에 따라 제거율은 증가하고 그 농도가 20 ppm 일 때 가장 높은 제거율을 얻을 수 있었다.

4.3.2. 산성 충전흡수탑에 의한 제거효율

알데히드 6종을 산성 충전흡수탑(NaOCl 흡수액)에 통과시킨 결과, NaOH 보다는 제거율이 다소 높은 편이지만 NaOCl 농도에 변화를 주어도 제거율은 크게 달라지지 않는다.

물질별 제거율의 차이가 큰 것은 각 물질별 용해도가 다르기 때문이다. 제거효율이 낮은 발레르알데히드와 이소발레르알데히드는 용해도가 아주 낮은 물질들이다.

4.3.3. 알칼리/산성 혼합 충전흡수탑에 의한 제거효율

방류수 내 NaOH 농도를 10 ppm으로 하여 추가적으로 NaOCl을 주입하여 흡수액을 만든 후 알데히드류 제거 실험을 수행하였다.

NaOCl 농도가 100 ppm 일 때, 20 ppm인 경우보다 높은 제거율을 보이지만 0 ppm인 경우와는 제거효율의 차이가 없거나 오히려 더 낮게 나타났다.

4.3.4. 알칼리/산성 연속 충전흡수탑에 의한 제거효율

방류수 내 NaOCl 농도를 20 ppm으로 하고 NaOCl 충전흡수탑 전단에 설치한 NaOH 흡수액의 농도를 변화시켜 실험을 수행하였다.

알데히드류의 경우, 황화합물과는 달리 높은 제거효율을 찾아볼 수는 없지만 NaOH 농도가 증가함에 따라 알데히드류 물질들의 제거율은 조금씩 증가하였다.

NaOH 흡수병과 NaOCl 흡수병을 순차적으로 연결하면 알데히드 물질들

의 제거율이 NaOCl 로 인해 감소하는 것을 방지할 수 있었다.



Compounds	Inlet Concentration (ppbv)
Acetaldehyde	1487.804
Propionaldehyde	1523.841
Isobutyraldehyde	1213.850
Butyraldehyde	1228.010
Isovaleraldehyde	1103.436
Valeraldehyde	1174.665

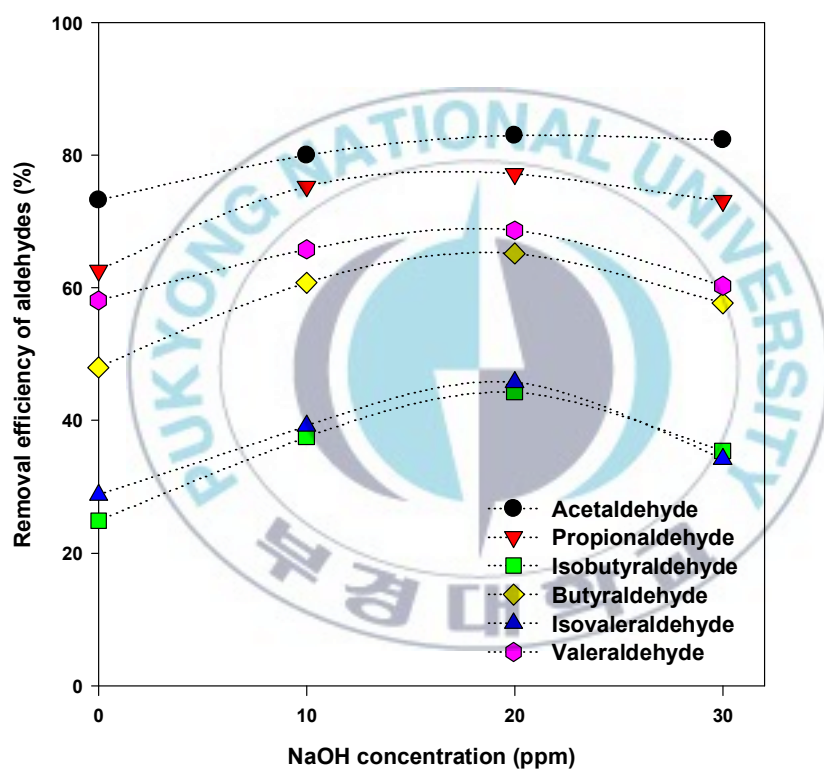


Fig. 4.5. Removal efficiency of aldehydes (absorbent : NaOH solution only).

Compounds	Inlet Concentration (ppbv)
Acetaldehyde	4366
Propionaldehyde	1489
Isobutyraldehyde	1351
Butyraldehyde	1013
Isovaleraldehyde	561
Valeraldehyde	399

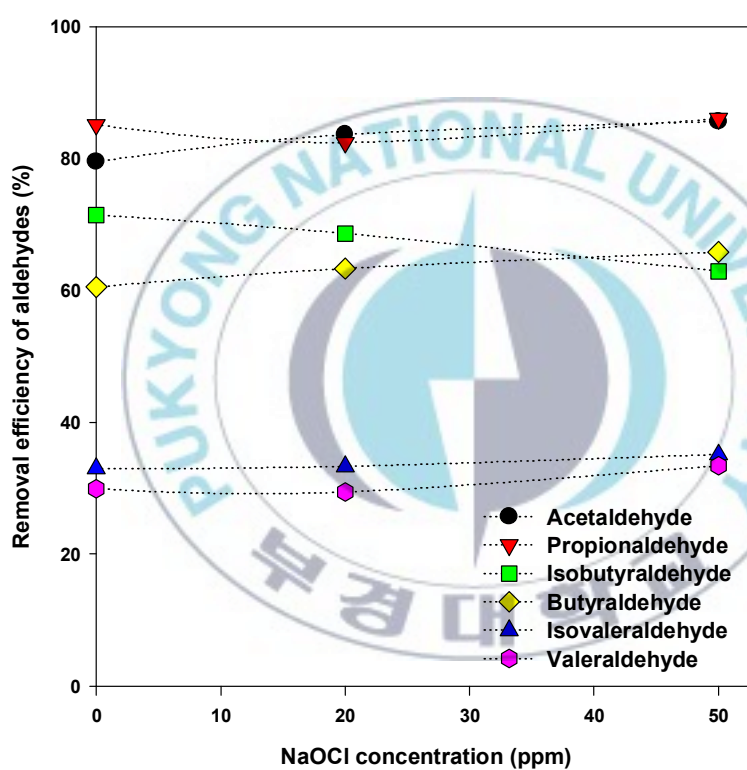


Fig.4.6. Removal efficiency of aldehydes (absorbent : NaOCl solution only).

Compounds	Inlet Concentration (ppbv)
Acetaldehyde	748
Propionaldehyde	637
Isobutyraldehyde	619
Butyraldehyde	626
Isovaleraldehyde	596
Valeraldehyde	635

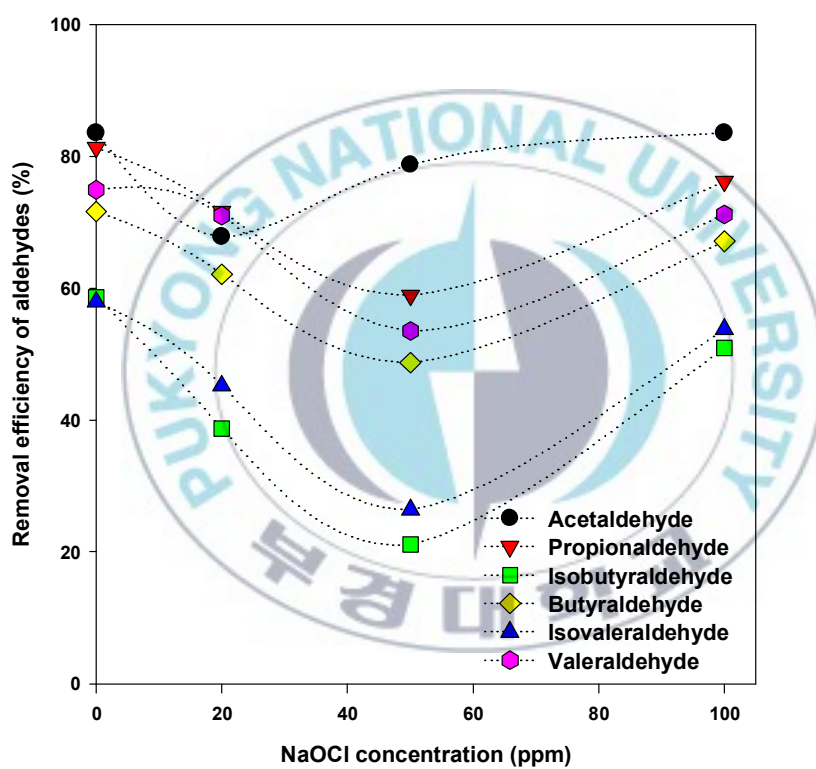


Fig. 4.7. Removal efficiency of sulfur compounds (absorbent : NaOH 10 ppm and NaOCl solution).

Compounds	Inlet Concentration (ppbv)
Acetaldehyde	846
Propionaldehyde	803
Isobutyraldehyde	812
Butyraldehyde	769
Isovaleraldehyde	725
Valeraldehyde	616

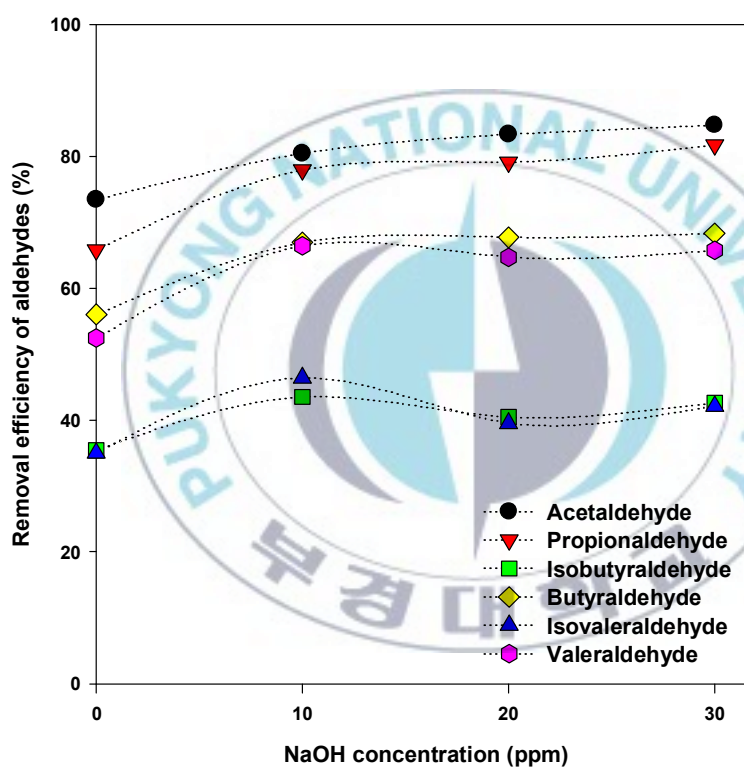


Fig. 4.8. Removal efficiency of sulfur compounds (absorbent : NaOCl 20 ppm after NaOH solution).

4.4. 전해충진흡수탑에 의한 오염물질 제거능 평가

4.4.1. 전해충진흡수탑에 의한 황화합물 제거효율

방류수를 전기분해하면 HOCl이 생성되고 이 때 생성된 HOCl은 악취제거 뿐만 아니라 방류수내 COD, TN, SS 등의 오염물질 제거에 이용될 수 있다.

전기분해를 통하여 생성된 전해수를 단일흡수액으로 하여 실험을 진행한 결과 NaOCl 약품을 주입한 흡수액을 이용한 경우보다 더 높은 제거율을 얻을 수 있었으며 알칼리/산성충진흡수탑을 이용한 dual type 형태보다도 더 높게 나타났다.

약품을 주입한 실험시 NaOCl 20 ppm과 NaOH 농도에 변화를 주어 dual type 실험을 진행하였던 결과를 토대로 전해수내 잔류염소가 20 ppm인 흡수액과 NaOH를 이용한 알칼리 흡수액을 조제하여 실험을 진행하였다. 그 결과 약품을 주입한 경우보다 효율이 낮은 경우도 일부 찾아볼 수 있었는데 이는 오염물질의 초기 농도에 따라 황화합물의 제거율이 달라진다고 볼 수 있다.

HOCl이나 NaOCl이 잔존하는 농도가 오염물질과 반응하는 적정농도일 경우에는 높은 제거율을 보여주지만 그 농도가 필요이상으로 존재할 경우에는 제거효율이 떨어지는 경우가 발생할 수도 있다.

Compounds	Inlet Concentration (ppmv)
Hydrogen sulfide	0.4954
Methylmercaptan	0.7268
Dimethyl sulfide	0.8012
Dimethyl disulfide	0.9576

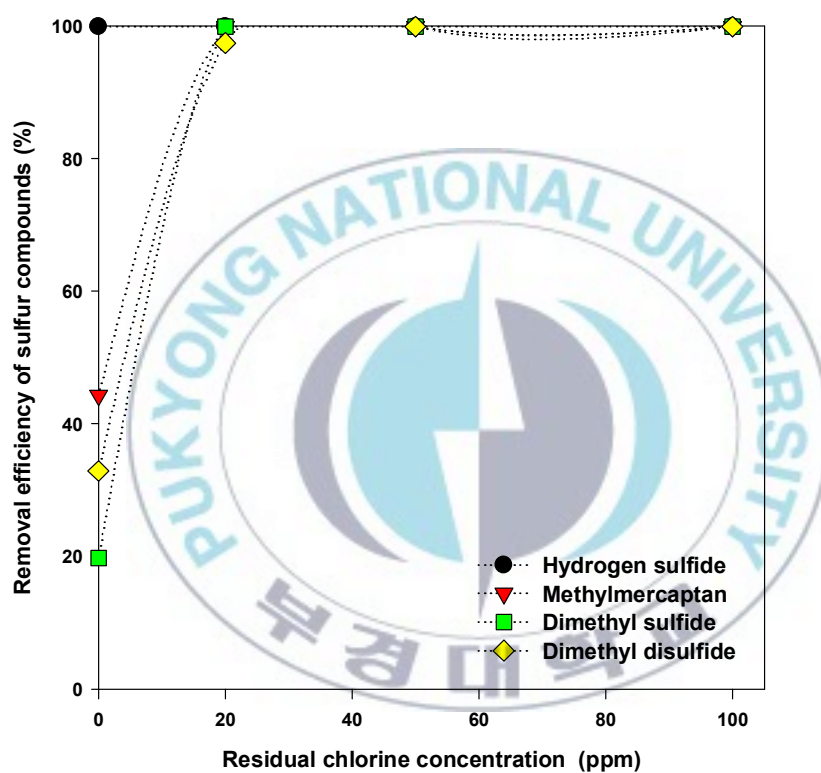


Fig. 4.9. Removal efficiency of sulfur compounds (absorbent : electrolysis water only).

Compounds	Inlet Concentration (ppmv)
Hydrogen sulfide	0.5868
Methylmercaptan	0.8752
Dimethyl sulfide	0.9124
Dimethyl disulfide	1.2041

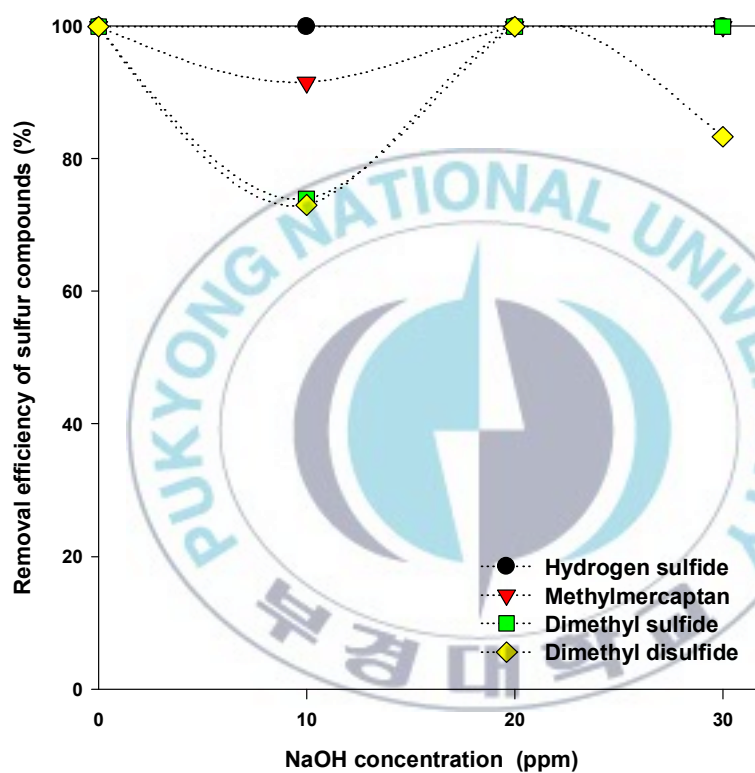


Fig. 4.10. Removal efficiency of sulfur compounds (absorbent : electrolysis water and NaOH solution).

4.4.2. 전해충진흡수탑에 의한 알데히드류 제거효율

알데히드류 물질 제거 실험의 경우에는 황화합물과는 달리 전해수내의 잔류염소농도가 증가함에 따라 제거효율이 감소하는 경향을 나타내었는데 이는 높은 농도로 잔존하는 잔류염소가 알데히드 물질의 제거효율을 떨어뜨리기 때문인 것으로 추정된다. 전기분해 조건을 낮추어 HOCl 발생량을 감소시키거나 알칼리 흡수탑을 연결하여 사용할 경우 이 문제점은 충분히 개선될 수 있을 것이다.

전해충진흡수탑과 알칼리 흡수탑을 연결하여 NaOCl 20 ppm과 NaOH 흡수액을 사용한 dual type의 실험을 재현한 결과 약품 주입시보다 알데히드 제거율이 높게 나타났다.



Compounds	Inlet Concentration (ppbv)
Acetaldehyde	1408.871
Propionaldehyde	2271.026
Isobutyraldehyde	1702.129
Butyraldehyde	1851.208
Isovaleraldehyde	1676.381
Valeraldehyde	1496.091

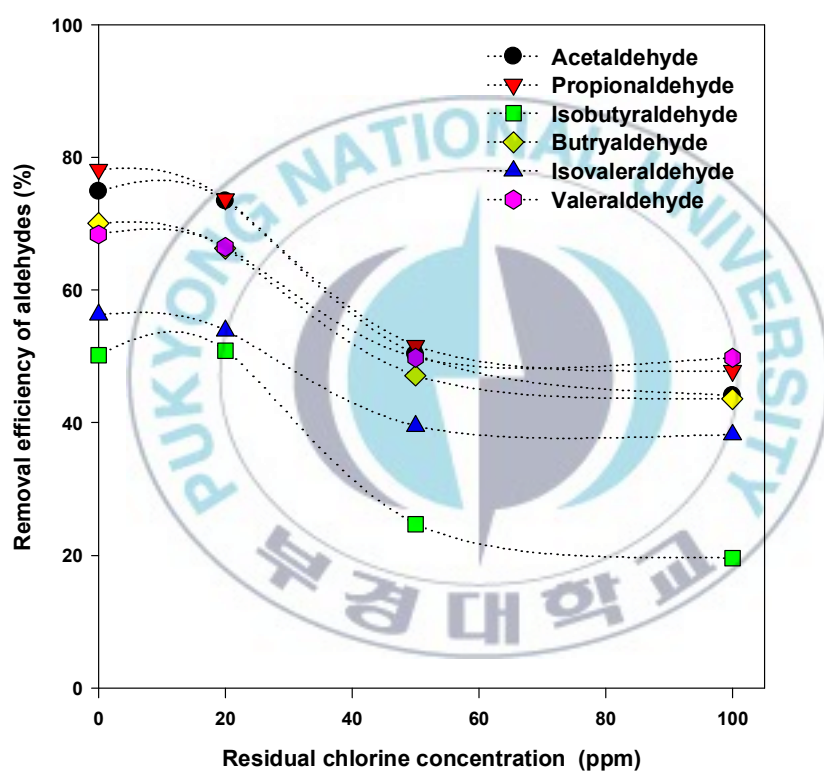


Fig. 4.11. Removal efficiency of aldehydes (absorbent : electrolysis water only).

Compounds	Inlet Concentration (ppbv)
Acetaldehyde	1487.804
Propionaldehyde	1523.841
Isobutyraldehyde	1213.850
Butyraldehyde	1228.010
Isovaleraldehyde	1103.436
Valeraldehyde	1174.665

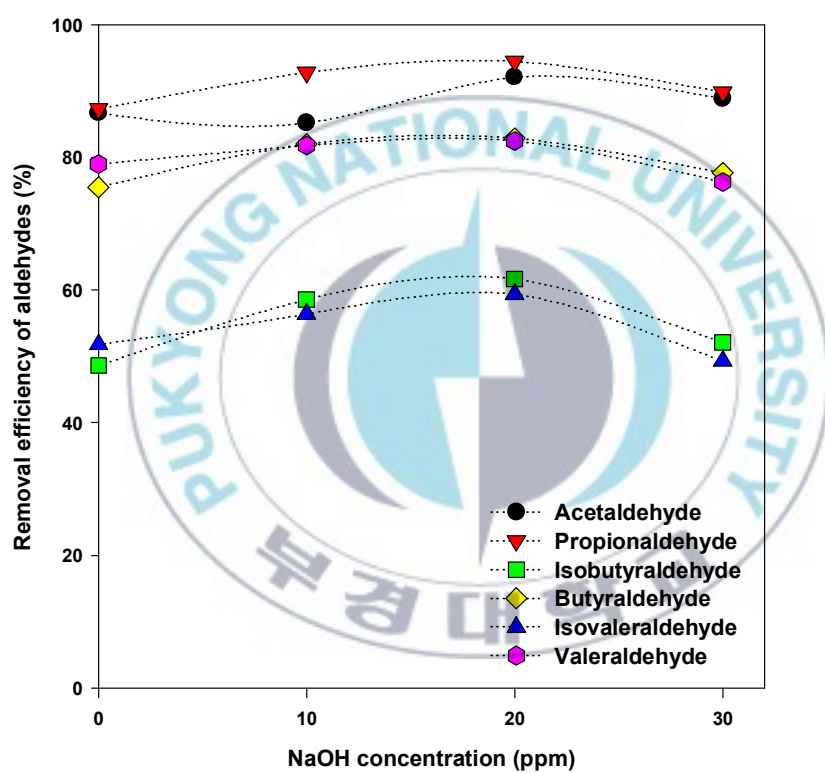


Fig. 4.12. Removal efficiency of sulfur compounds (absorbent : electrolysis water and NaOH solution).

제 5 장. 결 론

본 연구에서는 하수슬러지 건조시 발생하는 악취 및 VOCs 제거를 위해 전해충진탑을 이용한 실험을 수행하였다. Pilot-plant 에 실적용 가능한 장치운전을 위하여 수차례에 걸친 lab-test 를 통하여 대상물질들의 제거경향을 파악하였다.

1. P시의 도시 하수슬러지 건조가스 배출 특성을 살펴보면, 악취 및 휘발성유기화합물질들 중에서도 특히 황화합물과 알데히드계 물질이 악취발생의 주원인이었다. 이 물질들은 측정 농도는 낮다 하더라도 예상악취농도 값이 높아 이 물질들의 악취기여율이 높은 것으로 나타났다.
2. 황화합물 중 황화수소(hydrogen sulfide)의 경우에는 알칼리 흡수탑에서의 제거율이 높았으나 메틸메르캡탄(methylmercaptan), 황화메틸(dimethyl sulfide), 이황화메틸(dimethyl disulfide)은 NaOH 농도가 증가함에 따라 제거효율이 감소하였다. 알칼리 충전흡수탑만을 사용한 경우 황화합물의 제거율은 NaOH 농도가 30 ppm 일 때 HS, MS, DMS, DMDS의 순으로 각각 99.9%, 21.9%, 7.4%, 37.1%로 나타났다. 산성 충전흡수탑만을 사용한 경우에 황화합물의 제거율은 NaOCl 농도가 50 ppm 일 때 HS, MS, DMS, DMDS의 순으로 각각 87.4%, 36.5%, 42.2%, 62.3%로 나타났다. 산성탑내 NaOCl 농도를 20 ppm으로 고정하고 알칼리탑내의 NaOH 농도를 10, 20, 30 ppm으로 변화를 주어 실험한 결과 알칼리충진흡수탑과 산성충진흡수탑을 연결하여 연속식으로 운전한 경우 NaOH 농도가 30 ppm 일 때 HS, MS, DMS, DMDS의 순으로 각각 99.9%, 96.9%, 99.9%, 90.5%의 제거효율을 보여 주었다. 이와 같이 알칼리탑을 사용한 경우보다 산성탑을 사용한 경우에 황화합물의 제거효율이 더 높게 나타났으며, 알칼리 흡수탑과 산성

흡수탑을 단일형태로 사용하는 것보다는 두 탑을 연결하여 dual type의 체계를 구축한 시스템에서 황화합물의 더 높은 제거효율을 얻을 수 있다.

3. 알데히드류 물질들은 물에 대한 용해도가 낮은 물질들이 많고 휘발성이 크기 때문에 황화합물에 비해 제거율이 낮은 편이다. 흡수탑을 하나만 사용한 단일탑 실험의 경우 알칼리/산성 충전흡수탑 모두 제거율이 높지 않은 편이었다. 알칼리 충전 흡수탑 후단에 산성 충전 흡수탑을 연결한 결과 NaOH 농도가 높아질수록 알데히드 물질의 제거효율이 높아지는 것을 알 수 있었다.
4. 하수슬러지 건조시 발생되는 가스의 경우 단일물질이 아닌 여러가지의 복합물질들의 형태로 존재한다. 황화합물과 알데히드가 공존하는 복합악취의 형태로 보았을 때, 알칼리 충전흡수탑이나 산성 충전흡수탑을 단일형태로 사용하는 것 보다 dual type의 연속식 형태로 사용하는 것이 가장 높은 제거율을 얻을 수 있었다.
5. 전기분해를 통하여 생성된 전해수로 실험을 진행한 경우 산성흡수액내의 잔류염소 농도가 20 ppm에 도달하면 HS, MM, DMS의 제거율이 99.9%에 달하고 잔류염소 농도가 50 ppm이 되면 DMDS의 제거율 또한 99.9%로 나타났다. 알데히드류 물질의 경우에는 잔류염소 농도가 높아질수록 제거율이 감소하는 경향을 보였으며 이는 악취제거에 사용되고 잔존하는 잔류염소의 양이 많아 알데히드류 물질의 제거율을 저하시키기 때문인 것으로 추정된다. 결과적으로 NaOCl 약품을 주입법보다는 전해수를 이용하는 것이 황화합물 제거에는 더욱 효과적이며 이와 함께 보다 높은 알데히드 제거효율을 얻기 위해서는 알칼리탑과 산성탑을 함께 사용하는 dual type의 시스템이 악취제거를 위한 가장 효과적인 공정임을 확인할 수 있었다.

이와 같이 악취 및 휘발성유기화합물 제거에는 알칼리 혹은 산성충진흡수탑을 단일 형태로 사용하는 것보다 두 탑을 직렬로 연결하여 연속식 공정을 채택하는 것이 효과적이라는 결론을 얻을 수 있었다. 또한 전기분해기술을 이용하여 생성된 HOCl을 이용하여 실험에 적용한 결과 약품주입법보다 높은 제거효율을 얻을 수 있었다.

향후 연구에서는 본 논문에서 밝힌 lab-test 결과를 토대로 pilot-test를 통하여 본 기술의 현장적용 가능성을 파악하는 것이 필요할 것이다.



Reference

- 국립환경연구원, 2004. 유기성폐기물 종합관리기술 구축 (1)-유기성폐기물 처리 실태 및 특성 조사, 최종 과제보고서, 3-21.
- 국립환경연구원고시 제 2005-4호, 악취공정시험방법, 81-102, 2005.
- 국립환경과학원, 2007. 악취공정시험방법.
- 김노중, 2003. 전기분해수를 이용한 악취 및 VOCs 제거기술에 관한 연구, 서울대학교 석사학위 논문.
- 박귀환, 2007. 환경기초시설의 악취 배출 특성 및 관리방안, 전남대학교 박사학위논문.
- 부산발전연구원, 2003. 하수슬러지 적정처리 및 재활용 방안.
- 서용수, 2007. 미량 다성분 복합 악취물질 정량분석을 통한 악취특성 평가, 부경대학교 박사학위논문.
- 송정환, 백성욱, 2007. 악취분석의 이론과 실무, 신평문화사.
- 유미선, 2002. 냄새의 성분분석과 평가기법에 관한 연구, 울산대학교 박사학위 논문.
- 이규성, 2008. 악취판정인 선정방법 검토 및 최소감지농도 산정에 관한 연구, 대전대학교 석사학위논문.
- 이민도, 2007. 악취의 측정방법, 대한환경공학회지, 29(7), .761-767, 대한환경공학회.
- 장성일, 2006. 전해수를 이용한 악취 저감 대책에 관한 연구, 한양대학교 석사학위논문.

장철현, 1992. 환경인을 위한 유해가스 처리공학, 동화기술.

정구희, 김선태, 박민후, 정재호, 2004. 하수처리장에서의 악취 배출 성상 조사, 한국냄새환경학회지, 3(4), 225-233.

최성우, 안상영, 2005. 악취오염개론, 동화기술.

최윤찬, 김정권, 2003. 하수슬러지 적정처리 및 재활용 방안, 부산발전연구원.

환경부, 2001. 악취물질 발생원 관리방안 개선을 위한 조사연구, 최종보고서, 97-402.

환경부, 2009. 악취관리 업종별 개선사례집.

환경부, 2008. 악취방지법.

Arnold, J., Dufresne, R. M., Alleyne, B. C. and stuart, P. J. W., 1985. Health implication of occupational exposures to hydrogen sulfide, J. Occup. Med., 27, 373-476.

ASTM D 5466-01, 2001. Standard Test Method for Determination of Volatile Organic Chemicals in Atmospheres (Canister Sampling Methodology, ASTM International, West Conshohocken, PA, US.

ASTM D 5504, 2006. Standard Test Method for Determination of Sulfur Compounds in Natural Gas and Gaseous Fuels by Gas Chromatography and Chemiluminescence, ASTM International, West Conshohocken, PA, US.

ASTM D 6196-03, 2003. Standard practice for selection of sorbents, sampling, and thermal desorption analysis procedures for volatile organic compounds in air, PA, US.

ASTM D 6228-98, 2003. Standard Test Method for Determination of Sulfur Compounds in Natural Gas and Gaseous Fuels by Gas Chromatography and

- Flame Photometric Detection, ASTM International, West Conshohocken, PA, US.
- ASTM D 6520-06, 2006. Standard Practice for the solid phase Micro Extraction (SPME) of water and headspace for the analysis of volatile and Semi-volatile organic compounds, ASTM International, West Conshohocken, PA, US.
- ASTM E 840-95, 2005. Standard Practice for Using Flame Photometric Detectors in Gas Chromatography, ASTM International, West Conshohocken, PA, US.
- Baek, S. O., Huh, M. and Heo, G. S., 2004. A Feasibility study on the Application of Adsorbent Sampling and Thermal Desorption with GC/MS analysis for the Measurement of Volatile Organic Odorants, Korean Journal of Odor Research and Engineering, 3(4), 240-249.
- Bianchi, A. P. and Varney, M. S., 1993. Sampling and Analysis of VOCs in Estuarine Air by GC-MS, J. of Chrom., 643, 11-23.
- Broadway, G. M., 1992. An Automated System for use Without Liquid Cryogen for the Determination of VOCs in Ambient Air, Proc. 14th Int'l Symposium on Capil. Chrom. Baltimore, MD.
- Brown, F. H. and Purnell, C. J., 1979. Collection and Analysis of Trace organic Vapour Pollutants in Ambient Atmospheres: The Performance of a Tenax-GC Adsorbent Tube, J. of Chrom., 178, 79-90.
- Chang, G. H., Kim, S. T., Park, M. S. and Chung, J. H., 2004. A Survey on the emission characteristics in a sewage treatment plant, Korean J. of Research and Engineering, 3(4), 223-225.
- Choi, G. H., Kim, K. H., Choi, Y. J. and Song, J. N., 2005. Comparison of sampling materials Used in the collection of odorous sulfur compounds, Korean Journal of Odor Research and Engineering, 4(2), 112-119.

- Choi, J. O., Hwang, E. J., SO, H. Y. and Kim, B. J., 2003. An uncertainty evaluation for multiple measurements by GUM, *Accred Qual Assur*, 8, 13-15.
- Daughtrey, E. H. Jr., Oliver, K. D., Adams, J. R. Kronmiller, K. G., Lonneman, W. A. and McClenny, W. A., 2001. A comparison of sampling and analysis methods for low-ppbv levels of volatile organic compounds in ambient air, *J. Environ. Monit.*, 3, 166-174.
- Eklund, B. M. and Williams, C.J., 2004. Development and Validation of a Canister Method for C_2H_4 and Ethylene Oxide in Ambient Air, *Environ. Sci. Technol.*, 38, 4200-4205.
- Evans, J. C., Juckaby, J. L., Mitroshkov, A. V., Julya, J. L., Hayes, J. C. and Edwards, J. A., 1998. 32-Week holding-time study of SUMMA polished canisters and triple sorbent traps used to sample organic constituents in radioactive waste tank vapor headspace, *Environ. Sci. Technol.*, 32, 3410-3417.
- Gibitch, J., Ohle, L. and Radengeimer, P., 1995. Analysis of Ozone Precursor Compounds in Houston, Texas Using Automated Continuous GCs in Proceedings of the Air and Waste Management Association Conference : Measurement of Toxic and Related Air Pollutants, Air and Waste Management Association, Pittsburgh, PA.
- Hallama, A. R., Rosenber, E. and Grasserbauer, M., 1998. Development and a lication of a thermal desorption method for the analysis of polar Volatile organic compounds in workplace air, *Journal of Chromatography*, 809, 47-63.
- Harold, J. R., 1998. *Odor and VOC Control Hand Book*, Mc Graw Hill.
- Heo, G. S., You, Y. M., Shin, S. M. and Kim, Y. D., 2004. Evaluation of Measurement Uasurementies in Analysis of Trace Sulfur Compounds, *Korean Journal of Odor Research and Engineering*, 3(1), 31-40.

- Heo, G. S., You, Y. M., Shin, S. M. and Lee, J. H., 2004. Development of a measurement method for organic acids in air by SPME-GC-MS, Korea, J. of odor Res. and Eng., 3(2), 88-98.
- Hong, S.H., 2005. Removal of VOCs and odors in a biotrickling filter with zeolite/polyethylene media, Graduate School, Pukyong National University.
- Hwang, J. W., Phae, C. G., Ko, H. B. and Ko, B. S., 2002. Investigation on heat efficiency of incineration system combined with Dryer for treatment of sewage and waste water sludge, J. of Korea Society of Waste Management, 19(2), 283-291.
- Ishikawa, Y. and Nishida, K., 2000. A Review of 20 years of standardization of odor concentration measurement by dynamic olfactometry in Europe, Journal of odor reserch and engineering, 31(3), 6-13.
- Jeon, S. J. and Heo, G. S., 1999. Measurement of Volatile Organic Sulfur Compounds in Ambient Air by Canister and Tedlar-bag Sampling Method, Journal of Korean Society for Atmospheric Environment, 15(4), 417-428.
- Kelly, D. P. and Smith N. A., 1990. Organic Sulfur Compounds in the Environment", Advances in microbial Ecology, 243-385.
- Kim, H. O., Nochetto, C. and McConnell, L. L., 2002. Gas-Phase Analysis of Trimethylamine, Propionic and Butyric Acids, and Sulfur Compounds in a Fermenting Chaw-tofu Model Broth, Food Sic. Biotechnol., 11(4), 417-420.
- Kim, J.K., 2003. A study on odor control using clay mineral, Journal of korean society of environmental engineers, 25(10), 1311-1317.
- Kim, K. H., Oh, S. I. and Choi, Y. J., 2004. Studies of gas chromatographic analysis if malodorous S compounds in air, Analytical Science & Technology, 17(2), 145-152.

- Kim, N. S. and Lee, D. S., 2004. Characterization of Fragrances from Lilac Blossom by Gas Chromatography-Mass Spectrometry, *Analytical Science & Technology*, 17(1), 85-89.
- Nagata, Y. and Takeuchi, N., 1990. Measurement of odor threshold by triangle odor bag method, *Bulletin of Japan Environmental Sanitation Center*, 17, 77-89.
- Nobou, O., Shigeki D. and Daniel B. C., 2003. Long-Term measurement of volatile organic compounds in ambient air by canister-based one-week sampling method, *J. Environ. Monit.*, 5, 997-1003.
- Park, I. Y., M. R. Agustin, Park, H. M., Ryu, J. C., Lim, B. J. and Lee, K. B., 2003. Monitoring on Residual Volatile Organic Compounds Remaining in Industrial Waste Water, *J. of the Korean Society for Environmental Analysis*, 6 (3), 169-177.
- Park, S. J., 2003. A study on odor concentration of malodorous Gases Emitted form sewage treatment plants using air dilution sensory test, *Korean Journal of Odor Research and engineering*, 2(1), 32-37.
- Perkin Elmer, 1998. Gas Chromatography ATD 400 Automated Thermal Desorber User's Manual, The Perkin-Elmer Co., USA.
- Peterson, B. V., Hummerisk, M., Roberts. M. s., Kru, Ks, V., Kish, A. L., Garland, J. L., Maxwell, S. and Milles, A., 2004. Characterization of microbial and chemical composition of shuttle wet waste with permanent gas and volatile organic compound analyses, *Advances in Space Research.*, 34, 1470-1476.
- Rabaud, N. E., Ebeler, S. E., Ashbaugh L. L. and Flocchini, R. G., 2002. The Application of Thermal Desorption GC/MS with Simultaneous Olfactory Evaluation

- for the Characterization and Quantification of odor Compounds from a Dairy, J. of Agric, Food Chemi., 50, 5139-5143.
- Ramel and Nomine, 2000. Physicochemical characterization of odours, Analysis 28(3), 171-179.
- Ra ert, S. and Muller, R., 2005. Odor compounds in waste gas emissions from agricultural operations and food industries, Waste Management, 25, 887-907.
- Seo, G. S., Jung, K. H. and Jeon, J. M., 2003. Characteristics of Sulfur Compounds in Yeosu Industrial Complex, Korean Journal of Odor Research and Engineering, 2(2) 109-116.
- Shin, M, S., Kim, H. S., Jung, E, Y., Jang, D. S. and Na. E. S., 2005. Study on the development of an feeding and transfer system for the enhancement of drying efficiency of dehydrated sticky sludge, J. of Korea Society of waste management, 22(4), 381-388.
- US EPA Method TO17A, 1997. Determination of VOCs in ambient air using specially prepared canister with subsequent analysis by GC, 2nd Ed.
- US EPA QA Handbook, 1994. QA Handbook for Air Pollution Measurement System Volume I-A Field Guide to Environmental Quality Assurance, EPA/600/R-94/038a.
- Villberg, K. and Veifanen, A., 2001. Analysis of GC/MS Thermal Desorption System with Simultaneous Sniffing for Determination of off-odor Compound and VOCs in Fumes Fomed during Extrusion Coating of Low-Density polyethylene, Anal. Chem., 73, 971-977.
- Weast, R., 1976. Handbook of chemistry and physic, CRC Press, Boca Raton, FL.
- Winberry, W. T. Jr., et al., 1989. Compendium of Methods for the Determination

of Toxic Organic Compounds in Ambient Air, Method TO-14, Second Supplement, US EPA, Research Triangle Park, NC 27711, EPA 600/4-89-018.

Woelfenden, E. A. and McClenney, W. A., 1999. Determination of volatile organic compounds in ambient air using active sampling onto sorbent tubes, US EPA Method TO-17A, 2nd Ed.

Yang, S. B. and Kim, S. M., 2003. A Comparative Study for Odor Control Regulations, J. KOSAE, 16(3), 240-248.

Yang, S. B., Yu, M. S. and Hwang, H. C., 2003. A Study on the Distribution of Atmospheric Concentrations of Sulfur Compounds by GC/FPD Analytical Science&Technology, 16(3), 240-248.

Seo, Y.S., Hong, S.H., et al., 2008. Biological Treatment of Odors from Fodder Manufacturing Process Using a Biotrickling Filter, Journal of Chemical engineering of Japan, 41(7), 612-617.



감사의 글

한없이 부족하고 무지했던 저를 믿고 받아주시고, 소소한 것부터 하나씩 차근차근 가르침을 주시고 제가 길을 잃을 때마다 언제나 길잡이가 되어주셨던 이제근 교수님 감사합니다. 따뜻한 마음으로 아껴주신 사모님 감사합니다.

넓고 깊은 가르침을 주시고 아낌없는 조언으로 부족한 논문을 다듬어 주신 여석준 교수님, 이병현 교수님, 강임석 교수님, 김일규 교수님, 김상단 교수님, 이태윤 교수님 감사합니다.

처음엔 너무 어려웠던 경란 선배님, 부드러우면서도 냉철한 선배님의 조언이 저에게는 큰 도움이 되었던 것 같습니다. 카리스마 넘치는 경희 선배님, 덕분에 여러 가지 실험들을 하면서 많이 배우게 되었네요. 바쁘신데도 후배 부탁이라 거절하지 못하고 항상 도와주신 용수 선배님, 덕분에 무난히 분석 잘 끝낼 수 있었습니다. 연구실에 들를 때마다 항상 걱정해주시고 따뜻한 말씀해주시는 태일 선배님 감사합니다. 그리고 가장 죄송하고 고마운 미란 선배님, 저 때문에 마음고생 많으셨지요. 더 열심히, 더 잘하지 못해 항상 죄송한 마음뿐입니다.

연소공학 및 대기오염제어 연구실이라는 이름 아래 만났던 많은 인연들. 성호선배, 나형선배, 성일선배, 상준선배, 다지선배, 성희, 수빈이, 지훈이, 현우. 항상 고마워요. 모두들 어디서든 몸 건강히 잘 지내길 바라요. 타과에서 와서 처음엔 외로웠지만 우리 멋쟁이 '08 동기들 덕에 적응도 잘하고 즐겁게 대학원 생활 할 수 있었어요. 특히 인성선배, 재신이, 주현이 덕분이예요!

기쁠 때나 슬플 때나 즐거울 때나 우울할 때나 언제나 나의 곁에 있어주는 내사랑 윤정이와 재은이, 이제 우리 행복해지자! 바쁘다는 핑계로 연락 잘 못하는데도 잊지 않고 먼저 연락 주는 수현이하고 애리, 너무 고마워. 그리고

대학 4년 동안 가장 즐거운 추억을 함께 만든 동북대 연수팀! 주희야, 얼른 연애 좀 하고, 우리 이쁜 주연이는 올해 꼭 취업하고, 멀리 유학 간 우리 인화 몸 건강히 돌아오길. 모두들 2010년에는 모두들 부디 바라는 바 이루기를!

‘천천히, 즐기면서, 끝까지.’

포기하고 싶을 때마다 항상 저를 붙잡았던 건, 선생님과 의 약속이고 저와의 다짐이었습니다. 김동환 선생님, 항상 감사하고 또 감사해하고 있다는 거 아시죠? 멋진 제자가 되도록 열심히 노력하겠습니다.

스물 이후로는 부끄럽다는 이유로 형식적으로도 하기 어려웠던 말. 사랑하는 나의 아버지, 그리고 어머니. 못난 딸내미 여태껏 공부 시켜주시느라고 고생 많으셨어요. 당신의 뜻을 강요하기 보단 언제나 제 의견을 존중해주시고 모든 선택을 저에게 맡겨 주셔서 고마워요. 이제 혼자서도 잘할 테니까 너무 걱정하지 마세요!

미우나 고우나 항상 언니 마음 아프게 하는 내 동생 정은이. 내가 너에게 조금 더 멋진 언니가 되면 참 좋을 텐데 항상 어렵구나, 너를 이해하고 따뜻하게 보듬어주는 것이. 그렇지만 노력할게, 언제까지고.

이제는 곁에 없어 만질 수도 안을 수도 없는 우리 막내. 네가 있어 나는 너무 행복했단다. 사랑해.

내가 스쳐 지나온, 나를 스쳐 지나간 모두와 그 시간에게.

항상 감사해요. 모두들 건강하고 행복하기를.